

ガスクロマトグラフィー

石田 康行

1 はじめに

移動相として気体を用いるガスクロマトグラフィー (gas chromatography, GC) は、液体クロマトグラフィー (liquid chromatography, LC) などの他の流体を移動相とする方法と比べて以下の特徴をもつ。

①高分解能：鋭利なピーク形状（後述する“高いカラム効率”）が比較的容易に得られ、高分解能測定が可能である。

②高感度、高選択性：試料と検出器の組合せによっては、フェムトグラム (10^{-15} g) 単位の微量成分を高感度に検出できる。さらに、特定の物質群に対して高い選択性をもつ多様な検出器を使用できる。

③迅速性：移動相と固定相間の分配平衡が迅速に達成されるため、比較的短時間で測定が行える。

一方で、GC では移動相が気体であるため、試料対象は気体そのもの、あるいはカラムの使用温度下で少なくとも数 torr 以上の蒸気圧をもつ揮発性化合物に限定される。しかし、上述した利点も相まって、GC は LC と分析対象の点で相補的な位置づけを維持しつつ、無機ガスや揮発性有機化合物の混合系の分析に威力を発揮する手法として利用されてきた。

なお、GC は固定相として固体と液体のいずれを使用するかによって、それぞれ気-固クロマトグラフィー (gas-solid chromatography, GSC) と気-液クロマトグラフィー (gas-liquid chromatography, GLC) に分類される。この固定相の種類によって、試料成分がかかわる相互作用の種類が異なり、固体である場合には吸着、また液体では分配が相互作用として起こる。本稿では、後者の分配を相互作用とする GLC を中心に、その原理や装置構成を、実際の測定で用いられる諸々の技術と併せて説明する。

2 分離機構とそれに関連する用語

2.1 分離機構の概要

図 1 に、GLC を例にとりて、ある溶質の一分子につ

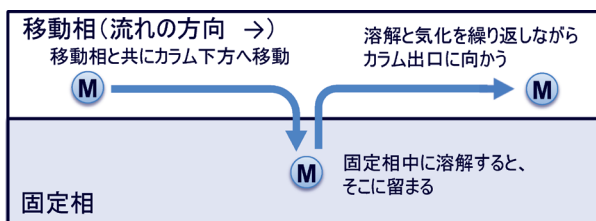


図 1 ある溶質の一分子が分離カラム内で振る舞う挙動

いての分離カラム内での挙動を示す。この図に示すように、溶質分子は固定相への溶解と移動相への気化を繰り返しながら、移動相ガスの流れに乗ってカラム下方へと運ばれる。この過程において、溶質が移動相中に存在している間は、その溶質は移動相と同じ速度でカラム出口に向かって移動する一方、固定相中に溶解している間はその場所に留まり続ける。したがって、溶質の固定相に対する親和性の程度に依存して、溶質分子が固定相に留まる（保持される）時間が変化し、ひいてはカラム出口にたどり着く時間も異なることになる。

実際には、試料成分は大量の分子群として分離カラムに導入される。このとき、図 2 に示すように、移動相と固定相間において試料成分はある一定の割合で分配し、平衡状態に達する。この平衡を分配平衡と言い、理想的には、この平衡状態を維持しながら各試料成分は移動相の流れと共にカラム下流へと移動する。ここでの平衡定数は分配係数 K (distribution coefficient) と呼ばれ、

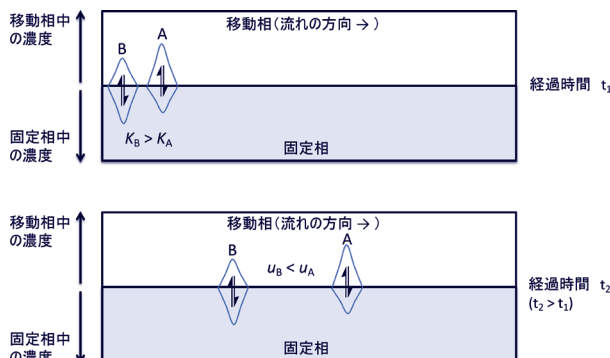


図 2 分離カラム内での成分 A および B の分配と移動の様子¹⁾

次式のように定義される。この分配係数 K は、一定の外部条件において移動相および固定相の種類が決まれば、その成分に固有の値となる。

$$K = \frac{C_s}{C_M} = \frac{\text{固定相中の試料成分の濃度}}{\text{移動相中の試料成分の濃度}} \dots\dots\dots (1)$$

この式から分かるように、分配係数が大きい試料成分ほど、固定相に対する親和性が高く、固定相により強く保持されることになる。例えば、図2に示した2成分AおよびB ($K_B > K_A$) を比較すると、分配係数を反映して成分Aは移動相側に、また成分Bは固定相側にそれぞれ分配が偏ることから、それらの成分のカラム内での平均線速度 u は $u_A > u_B$ となる。したがって、この固定相をもつ分離カラム入口にそれらを同時に導入した場合、次第に成分Aが先行する形で2成分は分離されることになる。

2.2 クロマトグラフィーに関する用語

ここでは、クロマトグラフィー分離に関連する用語のうち、溶質の保持、カラムの効率および分離の程度を記述する際に使われる、主なものを紹介する。

2.2.1 溶質の保持に関する用語

(1) 保持値 (retention value)

その溶質の保持の程度を表す指標であり、一般に保持時間やそれに流量を乗じた保持容量が用いられる。例えば、図3のクロマトグラムにおいて、成分AとBがカラム注入されてからそれらのピークトップが現れるまでの時間が保持時間 ($t_{R,A}$ と $t_{R,B}$) である。また、時間 t_M に現れる小さなピークは試料と一緒に導入された空気やメタンであり、それらは一般的なGLCカラムの固定相液体とは全く相互作用せずにカラム出口に到達する。したがって、 t_M は移動相がカラムを通過するのに必要とする時間に相当する。保持時間と時間 t_M の差分 ($t_R - t_M$) は調整保持時間 t_R' と呼ばれ、その成分が固定相と相互作用した真の保持時間を意味する。

(2) 保持係数 k (retention factor)

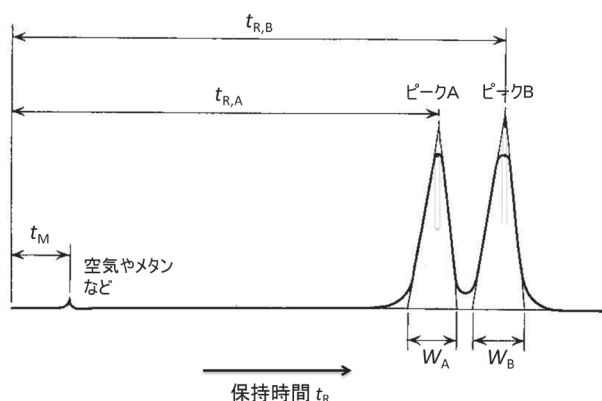


図3 成分AとBをGC分離して得られたクロマトグラム¹⁾

ある溶質の固定相および移動相中での物質量の比であり、以下のように定義される。

$$k = \frac{C_s V_s}{C_M V_M} = K \frac{V_s}{V_M} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 V_s と V_M はそれぞれ固定相および移動相の体積である。この式から分かるように、同じ分離カラムを使った場合には (V_s/V_M が一定)、 k は分配係数 K に比例し、移動相と固定相の体積が等しければ ($V_s = V_M$)、 K と同じ値になる。また、保持係数 k は保持時間 t_M と t_R を使って、次式のようにも表される。

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \dots\dots\dots (3)$$

したがって、 k の値はクロマトグラムから実験的に求められ、試料成分を定性したり、その分配平衡を記述したりする際に活用することができる。

2.2.2 カラム効率に関する用語

(1) 理論段数 N (theoretical plate number)

カラム効率 (ピークの鋭さ) を評価するために広く使われている指標である。この名称は、「互いに等しい距離の微小な領域 (段) の繋がりによって分離カラムが構成されており、各々の微小領域で順次試料成分の分配が起こっている」と仮定する段理論の考え方に由来している。この微小領域1個が有する分離能力は1理論段に相当し、大きい理論段数をもつ分離カラムほど、カラム効率は高くなる (より鋭利なピーク形状が得られる)。この理論段数 N は実験的に求めることができ、例えば図3に示したクロマトグラム上の成分Aのピークについては、その保持時間 $t_{R,A}$ とベースラインにおけるピーク幅 W_A から次式のように計算できる。

$$N = 16 \left(\frac{t_{R,A}}{W_A} \right)^2 \dots\dots\dots (4)$$

また、 N の値は半値幅 (1/2 のピーク高さにおけるピーク幅) を用いて次式からも求めることができる。

$$N = 5.545 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \dots\dots\dots (5)$$

(2) 理論段高さ (height equivalent to a theoretical plate, HETP)

カラム長さを考慮して、カラム効率を評価する際に指標として使用される。次式に示すように、カラム長さ L を理論段数で除して求められる。

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \dots\dots\dots (6)$$

このように HETP は 1 理論段あたりに必要なカラム

長さに相当し、この値が小さいほどカラム効率は高くなる。

(3) van Deemter 式

試料成分がカラム内を移動する際に、種々の要因からその成分の存在部（バンド）の拡がりが生じる。この拡がりの要因に関して、van Deemter らは速度論的な考察を基にして、HETP に関与する因子を示す以下の式を導出した。

$$\text{HETP} = A + \frac{B}{u} + Cu \dots\dots\dots (7)$$

この式は van Deemter 式と呼ばれ、式中の u は移動相の線流速、また、 A 、 B および C はそれぞれバンド拡がりの因子に由来する定数項である。この式から分るように、第 1 項の A （多流路拡散の寄与に関する項）は u に依存しない。これに対して、第 2 項の B （分子拡散の寄与に関する項）は u と反比例、また第 3 項の C （移動相および固定相での物質移動に対する抵抗に関する項）は u と比例の関係にある。

線流速 u と HETP の関係は van Deemter プロットと呼ばれ、極小をもつ曲線として表される。なお、移動相にヘリウムガスを使用した場合、その線流速を 30~40 cm/sec に設定した時に十分に小さい HETP が得られる。この線流速の領域を、後述する標準的な内径（0.25~0.3 mm）をもつ中空キャピラリーカラム使用時の流量に換算すると、おおよそ 1.5~2 mL/min の範囲に相当する。

2・2・3 分離の程度に関する用語

(1) 分離係数 α (separation factor)

隣り合うピーク同士がどの程度相互分離されているかを評価する指標である。この α は隣接するピークの保持係数 k の比であり、図 3 に示した A と B の 2 本のピークを例にとれば、それらの保持時間の値から α は以下のように表される。

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{t_{R,B} - t_M}{t_{R,A} - t_M} \dots\dots\dots (8)$$

(2) 分離度 R (resolution)

ピーク幅 W も考慮して分離の程度を評価する際には、次式に示す分離度が指標として使われる。

$$R = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B} \dots\dots\dots (9)$$

この式に示すように、注目する 2 本のピークの保持時間の差が同じである場合、ピーク幅が小さくなるほど分離度は大きくなる。さらに、成分 A と B のピーク幅と理論段数 N が等しいとき、式 9 から次式を導出できる。

$$R = \frac{N^{\frac{1}{2}}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k_B}{1 + k_B} \dots\dots\dots (10)$$

したがって、分離度を大きくするには、理論段数 N 、分離係数 α と保持係数 k を大きくすればよい。一般に GC 測定では、1) 長さや内径などのサイズ、および固定相液体の種類に注目した分離カラムの選択と、2) 適切なカラム温度の設定によって分離度の向上が達成される。

3 装置構成と各構成要素

3・1 全体の構成

図 4 に GC の装置構成を示す。まず、ガスボンベから減圧弁を介して通気されるヘリウムや窒素などの不活性気体の移動相（キャリアーガス）が装置本体内で流量制御された後、試料注入部を経て、恒温槽に搭載された分離カラム内へと流される。一般に、試料はマイクロシリンジを用いて、セプタム（隔膜）と呼ばれるシリコンゴムを通して試料気化室に導入され、液体試料の場合はそこで溶質や溶媒の気化が直ちに起きる。その後、試料成分はキャリアーガスの流れに乗って分離カラムへと送られ、そこで相互分離され、次いで、カラム出口に設置された検出器にてその質量や濃度に応じた電気信号に変換される。この電気信号がエレクトロメーターにより増幅された後、データ解析用パソコンにおいて最終的にクロマトグラムとして記録される。なお、試料注入部、恒温槽及び検出器については、それぞれ試料の気化、カラム温度の精密調整及び分離した成分の凝縮の回避を達成するため、温度制御を独立して行うことができる。これらの構成要素の中から、分離カラムと検出器について以下に説明する。

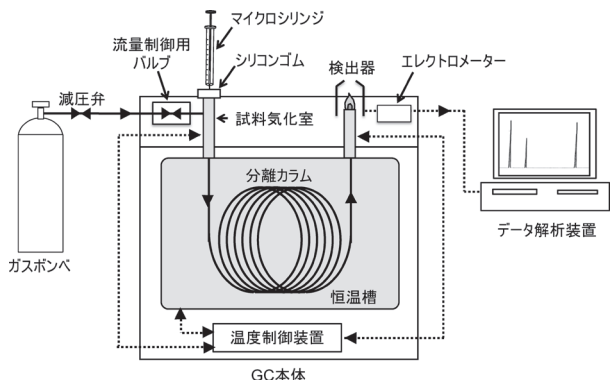


図 4 ガスクロマトグラフシステムの構成¹⁾
(実線は物質の流れ、点線は情報の流れ)

3・2 分離カラム

GC の心臓部ともいえる分離カラムは、その形状により充填カラムと中空キャピラリーカラムの 2 種に分類される。前者の充填カラムでは、内径が数 mm のステ

表 1 充填カラムと中空キャピラリーカラムの一般的なサイズと諸特性¹⁾

カラムの種類	内径 (mm)	長さ (m)	固定相の膜厚 (μm)	カラム流量 (mL/min)	試料負荷量 (ng)	理論段数
充填カラム	3 ~ 4	2 ~ 3	—	20 ~ 50	約 5000	数千
中空キャピラリーカラム ^{a)}	0.1 ~ 0.3 (0.5 ~ 1.0)	10 ~ 60	0.1 ~ 1.2 (0.5 ~ 5.0)	1 ~ 2	10 ~ 500 (500 ~ 3,000)	数万 ~ 数十万

a) 括弧内には内径が 0.5 mm を超える大口径 (ワイドポア) カラムのサイズを記した。このカラムでは、中空キャピラリーカラムにおける内壁の不活性さと充填カラムの大容量の双方を活かした分離が行える。

表 2 中空キャピラリー分離カラムに使用される主な固体相液体

名称	構造式	極性	使用温度範囲 ^{*)} /°C
ポリジメチルシロキサン	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	無極性	-60 ~ 350
ジフェニルジメチルポリシロキサン	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_m$	5 % フェニル：微極性 50 % フェニル：中極性	-60 ~ 350 20 ~ 330
14% シアノプロピルフェニル 86% ジメチルポリシロキサン	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{86\%} \left(\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_{14\%}$	中極性	-20 ~ 280
ポリエチレングリコール	$\left(\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---} \right)_n$	高極性	40 ~ 250

*) 金属製のキャピラリーカラムを使用する場合には、より高温まで使用が可能である。
[日本分析化学会編：分析化学便覧，改訂 6 版，p. 677 (2011)，(丸善出版) の抜粋]

ステンレス鋼やガラス製中空管に、シリコン系ポリマーやスクワランなどの固定相液体を含浸させた担体を充填したものが使用される。一方で、中空カラムでは、内径 0.1~1 mm の中空キャピラリーの内壁に、固定相液体を化学結合により固定化させたものが主に用いられる。ここでは、充填カラムと比較してカラム効率が飛躍的に向上した中空キャピラリーカラムに注目して、そのサイズ、材質および固体相液体の種類について説明する。

表 1 に、中空キャピラリーカラムにおけるサイズや諸特性を充填カラムと比較して示す。キャピラリーカラムでは、カラム長が長くなるほど、また、内径および固定相膜厚が小さくなるほど分離効率は向上する。しかし、その一方で測定時間が長くなったり、カラム内に導入できる試料量 (試料負荷量) が少なくなったりする“トレードオフ”が生じる。そのため、実際の GC 分析では、所望する測定時間、検出感度や分解能を考慮して、その目的に適した効率をもつカラムが選択される。様々なサイズがあるが、レギュラーサイズの内径 (0.25 ~ 0.3 mm) をもち、長さおよび固定相膜厚がそれぞれ 30 m および 0.25 μm 前後である分離カラムが最も広く使用されている。

次に、中空キャピラリーカラム用の管の材質として

は、現在、1) 機械的強度や加水分解耐性を増強するためにポリイミド樹脂で外側を被覆した熔融シリカと、2) 内壁を高度に不活性処理したステンレス鋼の 2 種が主流である。両者とも、内壁の吸着活性が極めて低いうえに扱いやすいという利点をもつが、後者のステンレス鋼製のものは、それらの特長に加えて 400 °C 超の温度下でも使用できる耐熱性と優れた機械的強度を併せ持つカラム素材として急速に普及しつつある。

さらに、GC 分析では固体相液体の選択も重要なパラメーターの一つである。表 2 に、キャピラリーカラムに汎用される固定相液体の構造や極性などの情報を示す。これらのうち、ポリジメチルシロキサン、およびそこにフェニル単位を 5 % 導入した固定相液体が、高い熱安定性と試料対象における汎用性から最も広く用いられる。しかし、極性のより高い物質群の保持を強め、それらの分離を向上したい場合には、さらに高極性の固定相を利用することが有効である。例えば、脂肪酸メチルの混合系を分析対象とし、それらを二重結合の数や位置によって十分に分離したい場合には、ポリエチレングリコールなどの高極性固定相の使用が必要である。ただし、一般に、固定相液体の極性が増すにつれて、使用可能な温度範囲は狭くなる。そのため、実際の測定では

GC 各部の温度設定がカラムの使用上限温度を超えないように注意が必要である。

3.3 検出器

GC の特徴として、高感度であるだけでなく、広範囲に渡る試料成分の検出に適した汎用性と、特定の物質群に対する高い選択性をそれぞれ有する、多彩な検出器を使用できることが挙げられる。まず、汎用的な検出器としては、水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector, FID) と熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector, TCD) の 2 種が双璧を為す形でもっともよく用いられている。前者の FID は、ほとんどすべての炭化水素化合物に対して高い感度を示すことから、別名、炭素検出器とも呼ばれる。この FID は、水素炎中で試料成分が燃焼した際に生じるイオン種を検出する方法であり、その成分に含まれる炭素原子の数にほぼ比例した応答を示す特徴をもつ。利点として ppb レベルの低濃度の有機物試料を高感度に検出できることや、検量線の直線範囲が 10^7 と比較的広いことが挙げられる。

その一方で、カルボニル炭素しか含まないギ酸やホルムアルデヒドに対して、FID は極めて低い感度しか示さず、さらに、水や無機ガスについては全く応答しない。こうした試料を GC 測定する際には、熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector, TCD) が相補的に用いられている。この検出器では、高い熱伝導度をもつヘリウムや水素がキャリアガスとして用いられ、それらのガスと試料間の熱伝導度の違いに基づいて試料成分の検出が為される。この検出器の検出下限や直線範囲の広さは FID と比べてかなり劣るものの、原理上、キャリアガスと熱伝導度の異なるすべての気体試料に応答を示すことから、特に無機ガス分析用の検出器として利用されている。

上述した汎用型の検出器に加えて、特定の化合物群に対して特異的な応答を示す、様々な選択的検出器も用いられている。代表的なものとして、炎光光度検出器 (flame photometric detector, FPD, 含硫黄および含リン化合物)、熱イオン化検出器 (flame thermionic detector, FTD, 含窒素および含リン化合物) および電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD, 含ハロゲンなどの電子親和性化合物) などがある。さらに、質量分析法 (mass spectrometry, MS) などの各種の分光学的手法との連結技法 (ハイフネーテッドテクノロジー) は、試料成分の検出に留まらず、その一義的な同定や異性体構造も加味した詳細な分子構造解析に有用な方法として威力を発揮している。

4 実際のガスクロマトグラフィー測定

4.1 昇温操作

カラム温度は分離物の蒸気圧を左右し、ひいては、そ

の物質の分配係数に影響するため、その温度設定によってピークの保持値は大きく変化する。そこで、広い沸点範囲をもつ混合系を測定する場合、分離に伴いカラム温度を徐々に上昇させる昇温操作を行えば、各成分の分配係数を刻々と変化させることができ、その結果、比較的短い測定時間で高効率な分離を達成できる。例として、図 5 にアルカンの混合試料を恒温測定及び昇温測定して得られたクロマトグラムを示す。この図に示すように、昇温測定では、一連の鋭いピークがほぼ等間隔で観測されるクロマトグラムが比較的短時間で得られている。

一般に、試料対象が沸点範囲の広い混合系であり、かつその詳細が不明である場合には、無極性または低極性カラムを使用し、 50°C から 300°C 前後の温度まで毎分 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ の昇温速度でもって昇温操作するとよい。あくまで目安ではあるが、試料成分の全体像についての情報が得られることが少なくない。

4.2 定性分析

GC 分析では、一般に保持値に基づいて化合物の定性がなされる。例えば、ある試料成分の保持値が、同一の

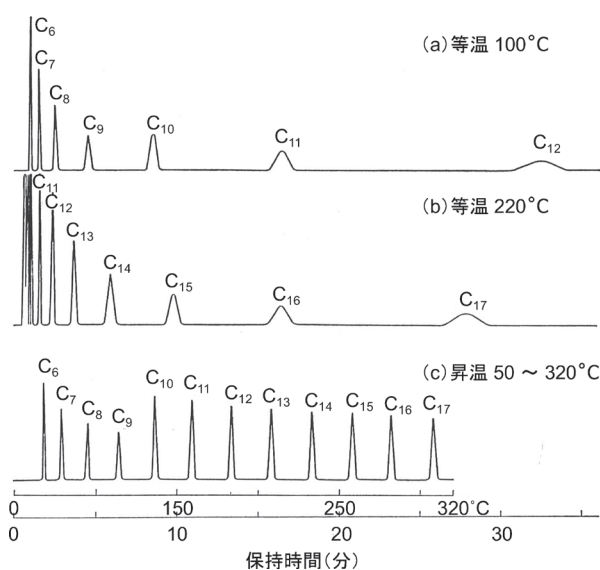


図 5 恒温および昇温ガスクロマトグラフィーの比較

(試料: 直鎖アルカン同族体 (C_n ; n は炭素数)).

[小島次雄, 大井尚文, 森下富士夫: “ガスクロマトグラフ法”, p. 42 (1985), (共立出版), 図 3.12 より]

GC 条件下で既知化合物を測定して得られた値と一致すれば、両成分は同じ物質である可能性が高い。もちろん、他の化合物が偶然同じ保持値に溶出する可能性も十分あるが、その場合には、固定相の種類が異なるカラムを用いて同様の検討を行うことにより、より正確な定性を行える。

また、同族列 (分子式における CH_2 の数だけを異に

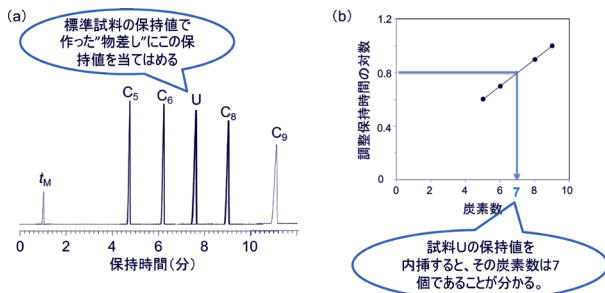


図6 同族列における保持値と炭素数間の規則性を利用した定性分析の例¹⁾

- (a) アルカン標準物質と未知のアルカン (U) の混合試料のクロマトグラム
 (b) アルカンの炭素数と保持値の対数との関係

する一群の有機化合物の系列のことに) における保持値と炭素数間の規則性を基にして、予想される物質の標準試料が無い場合でも定性を行うことができる。恒温条件下で同族列を GC 測定し、得られた保持値の対数を、対応する炭素数に対してプロットすると良好な直線関係が得られることが多い。さらに、その直線の傾きも同族列の種類に依存して変化するため、こうした規則性を定性に応用できる。図6に、この規則性を利用してピークの定性を行う方法の概要を示した。

さらに、高い信頼性をもって定性を行うための保持値として、Kovats の保持指標 (retention index) の概念が知られている。この保持指標とは、恒温測定における直鎖アルカン類の保持値を物差しとして使用し、同じ実験条件下で得られた試料成分の保持値を相対化して表わす考え方である。具体的には、この保持指標 I は次式のように定義される。

$$I = 100 \cdot \frac{\log t'_{R,X} - \log t'_{R,N}}{\log t'_{R,N+1} - \log t'_{R,N}} + 100N \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $t'_{R,X}$ は保持指標を求めたい対象物質の調整保持時間、また $t'_{R,N}$ および $t'_{R,N+1}$ はそれぞれ炭素数 N お

よび $N+1$ の直鎖アルカンの調整保持時間である (ただし、 $t'_{R,N} < t'_{R,X} < t'_{R,N+1}$)。この指標を利用することにより、GC 条件にあまり影響を受けることなく、高い精度でもって保持値を算出し、定性に使用することができる。一方で、昇温分析を行った場合には、同族列はほぼ等間隔で溶出するため (図5参照)、次式を使って保持指標の値が求められる。

$$I = 100 \cdot \frac{t'_{R,X} - t'_{R,N}}{t'_{R,N+1} - t'_{R,N}} + 100N \dots\dots\dots (12)$$

4.3 定量分析

GC 分析では、一般に積分計などを用いて算出した、ピーク面積を基にして定量分析が行われる。具体的な定量法としては、検量線法、内標準法や標準添加法などの、化学分析において汎用される解析方法が用いられている。

また、試料を構成する全成分がクロマトグラム上のピークとして定量的に観測される場合、それらの面積比から各成分の絶対量や濃度の百分率を求めることができる。この場合、検出器に対する相対感度を成分ごとに実験的に算出し、その値でもって面積データを補正する必要がある。一方で、検出器として FID を使用する際には、様々な化合物の相対感度を簡単な計算でもって算出する経験則が知られている。この経験則は有効炭素数 (effective carbon number, ECN) の概念と呼ばれ、これにより面積データを絶対量や濃度に変換するための補正值を簡単に求めることができる。

表3に、有効炭素数としてまとめられた、FID 検出における化合物の相対モル感度の算定基準値を示す。この表に示すように、これらの基準値は構成原子の種類とその結合状態に対応してまとめられている。そのため、どのような化合物であっても、その構造式さえ分かればその基準値を組み合わせて相対モル感度を算出できる。例えば、オクタンと1-オクタノールの有効炭素数はそ

表3 FID に対する相対モル感度 (有効炭素数) の算定基準値

原子	結合のタイプ	有効炭素数	原子	結合のタイプ	有効炭素数
C	飽和または芳香族	1.0	O	第三級アルコール	-0.25
C	オレフィン	0.95	O	エステル中の酸素	-0.45
C	アセチレン	1.30	Cl	パラフィンの炭素 1個に1個のCl	0
C	カルボニル	0.2	Cl	パラフィンの炭素 1個に2個以上のCl	-0.12 (各)
C	ニトリル	0.3	Cl	オレフィンの炭素と結合	0.05
O	エーテル	-0.8	N	第一級アミン	-0.6
O	第一級アルコール	-0.6	N	第二級アミン	-0.75
O	第二級アルコール	-0.75	N	第三級アミン	-0.25

[日本分析化学会編：分析化学便覧，改訂6版，p. 680 (2011)，(丸善出版) より]

れ ぞ れ 8.0 (C_8H_{18} : ECN=1.0×8=8.0) と 7.4 ($C_8H_{17}OH$: ECN=1.0×8-0.6=7.4) と 計算 され、これらの比が面積データを補正するための相対モル感度に対応する。

5 GCの関連技術

5・1 マトリックス成分からの目的成分の分離・濃縮

液体試料（あるいは固体試料）を容器内に入れて密閉すると、試料内の目的成分は液相（あるいは固相）と気相間に分配され、ある平衡状態に達する。この気相部分はヘッドスペース（head space, HS）と呼ばれ、その一部をガスタイトシリンジで採取してGCに導入することによって、試料成分をあらかじめマトリックス成分から分離して、分析を行うことができる。この方法は静的（スタティック）HS法と呼ばれており、簡便な操作でもって実施できる半面、蒸気圧の低い試料については十分な感度が得られないという欠点がある。そうした場合には、容器内に不活性ガス（パージガス）を連続的に通気させ、常にフレッシュな気相雰囲気下で試料成分をヘッドスペースに移動させる動的（ダイナミック）HS法や、容器内に入れた液体試料にパージガスをバブリングさせ、試料中の揮発性成分を気相中に追い出すパージ・アンド・トラップ（P&T）法などを採用することにより感度の向上をはかることができる。いずれの方法も、パージした成分をGC本体にオンライン導入する際に、吸着材を使ったり、冷却により凝縮させたりして一旦捕集し、濃縮する方策が採られている。これらの方法の概略図を図7に示した。

これらの方法以外に、固相抽出剤を用いてマトリックス中の試料成分を捕集する、固相抽出法もGCの利用者に浸透している。最近では、ニードル内部に収納したファイバーにて捕集した成分を直接GCの注入口に導入できる、固相マイクロ抽出法の手法が簡便な試料前処理方法として注目を集めている。

5・2 試料対象における適用範囲の拡張

GCでは、その試料対象が気体そのもの、あるいはカラムの使用温度下で少なくとも数 torr 以上の蒸気圧をもつ化合物に限定される。そのため、極性の大きな難揮発



図7 ヘッドスペース法およびパージ&トラップ法の概略図²⁾

性化合物、あるいは高分子化合物などは、そのままでは分析対象とすることができない。しかしながら、この限

界は、誘導体化や熱分解などの試料前処理法を併用することによって拡張され得る。例えば、極性の大きな化合物については、GC測定に先立って、試料成分中の極性基をエステル化やトリメチルシリル化などの誘導体に変換する方法がよく用いられる。この誘導体化は、試料成分の極性を弱め、揮発性を高める用途以外に、特定の検出器に対する感度を向上させたり、光学異性体の分離を可能にしたりするための方法としても使用されている。

また、高分子化合物については、600℃前後の高温下で高分子試料を瞬間的に熱分解する“熱分解装置”と、GC本体をオンラインで直結した“熱分解ガスクロマトグラフィー（熱分解GC）”の手法がその精密分析法として広く利用されている。この方法では、不溶性試料を含むあらゆる形態の試料を、通常、何の前処理操作も必要とせずに0.001から0.01 mgというごく微量用いるだけで、高分子種の同定、組成分析や分子構造解析を行うことができる。そのため、熱分解GCは、高分子および天然有機物の実用分析法として、それらの試料の構造キャラクタリゼーションの分野で近年かなり大きな比重を占めるようになってきている。

5・3 MSとの連結技法

GCと質量分析法（MS）の連結技法であるGC/MSは、クロマトグラム上のピークの同定だけでなく、その高感度な定量にも威力を発揮する。MS測定により得られるマススペクトルから、その成分の分子量や分子構造などの定性的な情報を得ることができる。特に、MSシステムには、通常、数十万に上る膨大な数の化学物質のマススペクトルを集約したライブラリーが搭載されており、このデータベースを活用して様々な試料対象の同定を簡便に行える。また、一般にMSはFIDなどの汎用検出器よりも高い感度を示すほか、特定の質量電荷比 (m/z) をもつイオン種に注目してクロマトグラムを獲得することにより、目的成分の選択的な検出も行える。

例として図8に、脂肪酸メチルの混合試料の(a)全イオン電流クロマトグラム(TIC)と(b)そのTICから特定のイオン(ここでは m/z 298)の信号を抽出して獲得したクロマトグラム(抽出イオンクロマトグラムと呼ばれる)をそれぞれ示す。(b)では混合系を構成する脂肪酸メチル類のうち、 m/z 298の分子イオンをもつステアリン酸メチルのみが選択的に検出されている。こうした技法を利用すれば、GC分離だけでは妨害ピークとの重なり合いを回避できない場合でも、その影響を受けることなく目的成分を選択的に検出して、定量することが可能である。

GC/MSのイオン化法としては、電子イオン化(electron ionization; EI)法および化学イオン化(chemical ionization; CI)法の2種がよく使用されている。これらのイオン化技術はいずれも気相イオン化法と称される方

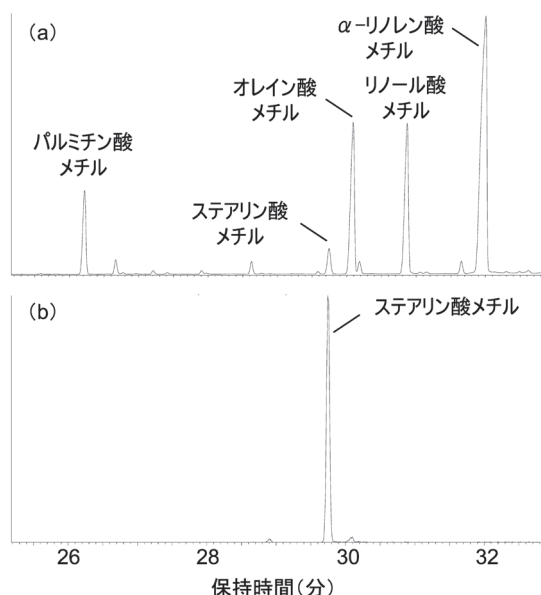


図8 脂肪酸メチル混合物のクロマトグラム

- (a) 全イオン電流クロマトグラム
 (b) 抽出イオンクロマトグラム (m/z 298 を選択)

法に分類され、イオン化に先立って、試料成分をあらかじめ気化する必要がある。そのため、もともと気体を移動相として用いる GC はこれらのイオン化法と極めて“相性”がよく、GC と MS 間の接続も容易である。例えば、中空キャピラリーカラムを使用する場合には、カラム流量が高だか数 mL/min 程度とごく僅かであり、イオン源の真空度に及ぼす悪影響がほとんど無いことから、カラム出口部分を MS 部のイオン化室に直結して両装置を接続することができる。

5.4 包括的 2 次元 GC (GC × GC)

固定相の極性が異なる 2 本の分離カラムを連結して GC 分離を行うことにより、単独の GC 測定では分離が難しい成分の高分解な相互分離が達成される。そのための方法として、前段分離された一部の成分のみを後段の分離カラムに導入する“ハートカット法”が従来より用いられてきた。この方法では、^{きょうごつ}夾雑物ピークによる妨害を回避して、特定の成分の定量を行う場合に有効である。これに対して、最近、多成分からなる未知試料の定性に適した手法として、前段分離された全成分を後段カラムに導入して分離する“包括的 2 次元 GC”が利用されている。

この方法では、まず、無極性または微極性の固定相をもつ分離カラムを使用して、試料成分の第一次元分離が

行われる。次に、分離された成分は“モジュレーター”を介して、後段に接続された第二次元の分離カラムへと導入される。このモジュレーターでは、試料成分の捕集、バンドの収束および後段カラムへの移動が数秒程度の間隔で周期的に行われる。なお、第二次元の分離は、一般に長さ 1~2 m の極性カラムを用いて比較的短時間でなされ、ここで分離された成分は検出器（主に MS が使用される）にて検出される。この方法により得られるクロマトグラムは、専用のソフトウェアを用いて第一次元と第二次元からなる二次元プロットとして描かれ、そこでは色の濃淡により等高線の形でピーク強度が示される。この包括的 2 次元 GC は、広範な沸点範囲と多様な極性をもつ、複雑な混合系の定性分析に威力を発揮している。

文 献

- 1) 大谷 肇編：“機器分析 エキスパート応用化学テキストシリーズ”，（講談社），（2015）。
- 2) 蟻川芳子，小熊幸一，角田欣一編：“ベーシックマスター分析化学”，（オーム社），（2013）。
- 3) 内山一美，小森亨一：“ガスクロマトグラフィー 分析化学実技シリーズ 機器分析編 7”，日本分析化学会編，（共立出版），（2012）。
- 4) 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会編：“ガスクロ自由自在 GC，GC/MS の基礎と実用”，（丸善出版），（2021）。
- 5) 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会編：“ガスクロ自由自在 Q&A 準備・資料導入編”，（丸善出版），（2017）。
- 6) 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会編：“ガスクロ自由自在 Q&A 分離・検出編”，（丸善出版），（2011）。



石田 康行 (Yasuyuki ISHIDA)

中部大学 (〒487-8501 春日井市松本町 1200)。名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》熱分解分析法による天然有機物やポリマーの分析。《主な著書》“エキスパート応用化学テキストシリーズ機器分析”，（講談社）。《趣味》古書店と中古レコード店巡り。

E-mail : yishida@isc.chubu.ac.jp