

入門講座



ガスクロマトグラフィー

保 母 敏 行

1 はじめに

1952年 A. T. James と A. J. P. Martin はガスクロマトグラフィー (gas chromatography, GC) を出現させた。分離法として使われていた蒸留法にとって代わったばかりでなく、それまで困難であった分離をも可能にするという画期的なものであった。GC の発展は急速であり、またたく間に広く使われるようになった。現在では高速液体クロマトグラフィーと並んで分離分析法の中心的存在となっている。

通常、GC の対象となる成分は気体あるいは加熱 (450°C くらいまで) によって気化できる成分である。我々が常に呼吸している環境大気の中に入っている成分の分析を始め、GC は身近なところで活躍している。

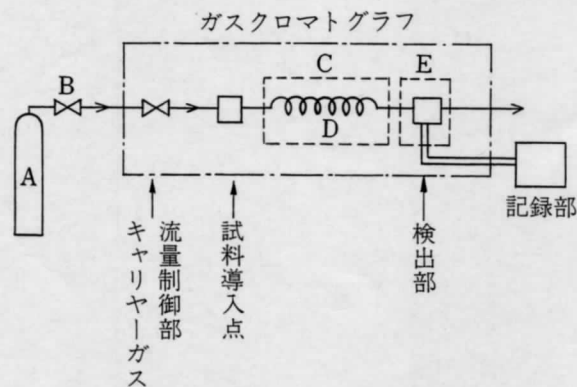
GC は大別すると、固定相として固体吸着剤を使う“気-固クロマトグラフィー (gas-solid chromatography GSC)”と、不揮発性液体を使う“気-液クロマトグラフィー (gas-liquid chromatography GLC)”となる。前者は無機ガスや低沸点炭化水素類などの分析に、後者は有機化合物一般の分析に適している。従って、利用範囲は後者のほうがずっと広いことになる。

2 ガスクロマトグラフ (装置)

ガスクロマトグラフの基本構成を図1に示す。移動相はキャリアーガスと呼ばれる。通常高圧ポンプ (~15 MPa) から減圧弁を通して 500 kPa 程度に減圧して供給される。キャリアーガス流量はガスクロマトグラフ流量調節弁を通し、精密に調整される。試料導入部から導入された試料はキャリアーガスに乗ってカラムに運ばれて分離され、検出器に導かれる。試料導入部・カラム槽、検出器槽は別々に温度制御される。

3 カラムと分離

分離に用いられるカラムは充填カラムとキャピラリーカラムの2種に大別される (図2)。充填カラムは吸着剤、又は担体に固定相液体を担



A : キャリヤーガスボンベ, B : 減圧弁, C : カラム槽, D : カラム, E : 検出器槽

図1 ガスクロマトグラフの概念図

A Grounding in Chromatography—Introduction to Gas Chromatography.

Toshiyuki Hobo 東京都立大学工学部

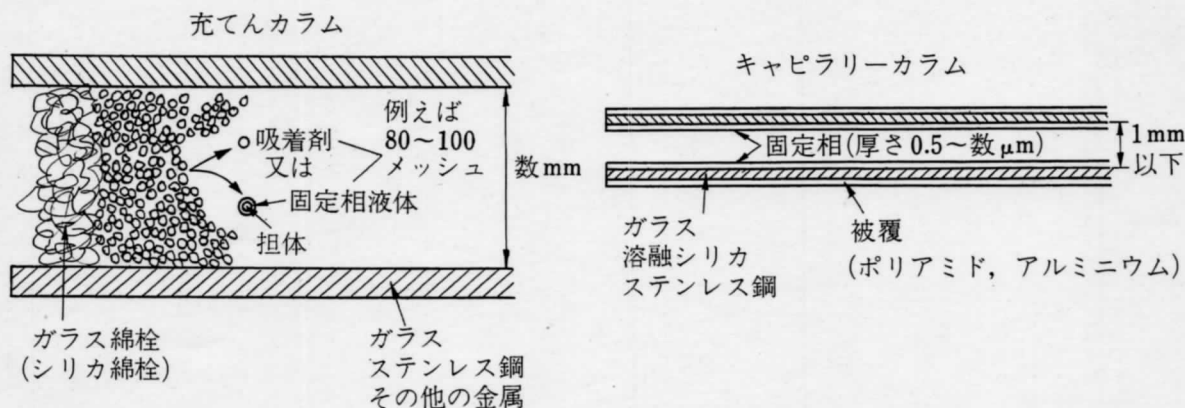


図2 充てんカラムとキャピラリーカラム

持させた充てん剤を内径数 mm の管に充てんしたもので、作りやすい。導入できる試料量もキャピラリーカラムよりずっと大きい。

一方、キャピラリーカラムは開発当初、中空のガラスキャピラリーであったがその後充てん物を入れたり、凹凸を付けて内表面積を大きくする処理をする等の工夫がされてきた。現在、中空のものがヒューズドシリカキャピラリーカラムとして発展し、広く普及している。その理由として光ファイバー製造技術を応用した純度の高い、表面の不活性な石英を材料としてキャピラリーが得られたことが挙げられる。しかもキャピラリーの外表面を耐熱性のポリイミド樹脂あるいはアルミニウムで覆ったことによりフレキシブルであり、曲げてもなかなか折れず、取り扱いも容易となった。最近ではステンレス鋼製キャピラリーの内表面を不活性化処理したものも使われている。これらの例では固定相がキャピラリー内表面に化学的に固定されていて、流れ出ず、又溶媒で洗浄さえできる。

キャピラリーの内壁に固定相を保持した形のカラムは圧力降下が小さいため、数十 m あるいは

それ以上の長さに行ける。従って理論段数の非常に大きいものを得ることができる。複雑な組成の試料のように、充てんカラムでは分離が困難な試料の場合には特に有効である。

3.1 固定相とその選択

無機系吸着剤：常温で気体の成分を対象にする場合、GSC が使われる。表1にはよく使われる吸着剤をその対象成分の溶出順に示した。

なお、これらの吸着剤は使用に際し、あらかじめキャリアガスを流しながら加熱し、吸着物の脱着、活性化を行うとよい。

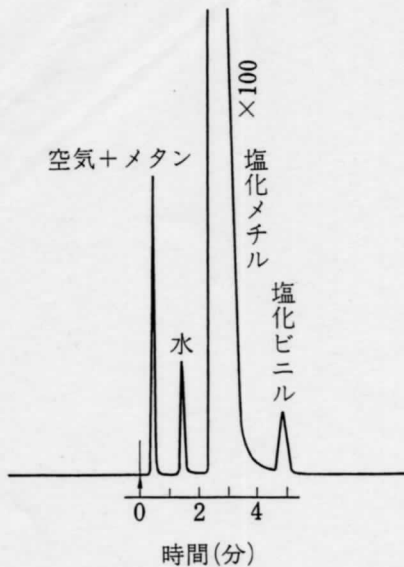
ポーラスポリマー：常温で気体のものから分子量の比較的小さい液体、特に水を含む試料を扱う際に有効な充てん剤として各種ポーラスポリマーがある。スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等各種のものが使われる。図3に適用例¹⁾を示す。

GLC の場合、充てんカラムでは担体と呼ばれる粒子上に塗布された充てん剤が使われる。一方、キャピラリーカラムではキャピラリー内面に液相が担持される。

担体は化学的に不活性で、キャリアガス、固

表1 よく使われる吸着剤とその対象成分

吸着剤	主な対象成分 (溶出順)
モレキュラーシーブ	H ₂ , O ₂ (Ar), N ₂ , Kr, CH ₄ , CO, Xe
シリカゲル	O ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂
活性炭	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
活性アルミナ	空気, CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₆



カラム : Porapak Q* (6 フィート×3/16 インチ), 温度 : 98°C, キャリヤーガス H₂ 流量 : 50 ml/min. * スチレン-ジビニルベンゼン共重合体 (ポーラスポリマー)

図3 ポーラスポリマーカラムによる塩化メチル中不純物のクロマトグラム¹⁾

定相液体あるいは試料成分などと相互作用しないものが選ばれる。又、もろいものは適さず、単位体積当たりの表面積が大きいことが必要である。通常、ケイソウ土を原料とした耐火れんがを適当な粒度に砕いたもの、これに特殊な処理を施したもの、更にはテフロン、ガラス、石英などの微粒子が用いられる。粒度は、80~100メッシュ、100~120メッシュのようにそろっているものを使う。

固定相液体はカラムの使用温度において十分低い蒸気圧を持ち、化学的に安定で、試料成分を適度に溶解し、粘性が小さいことが必要である。又、その極性を考慮することも重要である。

固定相液体量は試料成分の性質、試料量、カラム効率などを考慮して決められる。通常、充てん剤(担体+固定相液体)重量のうち、固定相液体比率は数%~数十%である。なお、各固定相液体には蒸気圧との関係から、最高使用温度の目安が与えられている。

固定相液体を選択する場合、McReynolds定数表²⁾は選択の目安を与えてくれる。表2にはよく使われる固定相液体に関する項の一部を抜粋した。この表は、極性が強くなる順に配列されている。

スクアランを固定相液体としたときの各テストプローブ化合物の保持指標(後述)を基準0に取り、他の固定相液体での保持指標変化値を求めて並べたものである。

$\Sigma\Delta I$ は最初の五つのテストプローブに関する定数を加え合わせたものである。これが100以上異なる場合、両方の固定相液体の分離挙動に差が出るとされている。又、表中二つの□で囲った数値の大小関係の逆転に見るように、固定相による保持特性を読み取ることもできる。各テストプローブは類似の性質を示す化合物を代表するものとして選ばれている。

図4にはキャピラリーカラムにおける固定相

表2 McReynoldsの定義(抜粋)

(固定相液体量20%, カラム温度120°C)

固定相(商品名, 略称)	テストプローブ化合物										$\Sigma\Delta I$	使用温度 範囲
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩		
保持指標(固定相液体:スクアラン)	653	590	627	652	699	690	818	841	654	1006		
2, 6, 10, 15, 19, 23-ヘキサメチルテトラコサン(スクアラン)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20~140
メチルシリコン(SE-30, SF-96, OV-1, DC-200, OV-101も類似)	15	53	44	64	41	31	3	22	44	-2	217	50~300
20%フェニル置換メチルシリコン(OV-7)	69	113	111	171	128	77	68	66	120	35	592	20~350
フタル酸ジノニル(DNP)	83	183	147	231	159	141	82	65	138	18	803	20~150
50%フェニル置換メチルシリコン(OV-17)	119	158	162	243	202	112	119	105	184	69	884	20~350
トリフルオロプロピルメチルシリコン(QF-1, OV-210も類似)	144	233	355	463	305	203	136	53	280	59	1500	20~250
シアノプロピルフェニルメチルシリコン(OV-225)	228	369	338	492	386	282	226	150	342	117	1813	20~250
ポリエチレングリコール20M(Carbowax 20M)	322	536	368	572	510	387	282	221	434	148	2308	60~225
コハク酸エチレングリコールポリエステル(DEGS)	499	751	593	840	860	595	422	323	725	240	3543	20~225

①:ベンゼン, ②:1-ブタノール, ③:2-ペンタノン, ④:1-ニトロプロパン, ⑤:ピリジン, ⑥:2-メチル-2-ペンタノール, ⑦:1-ヨードブタン, ⑧:2-オクチン, ⑨:1,4-ジオキサン, ⑩:シス-ヒドロインダン

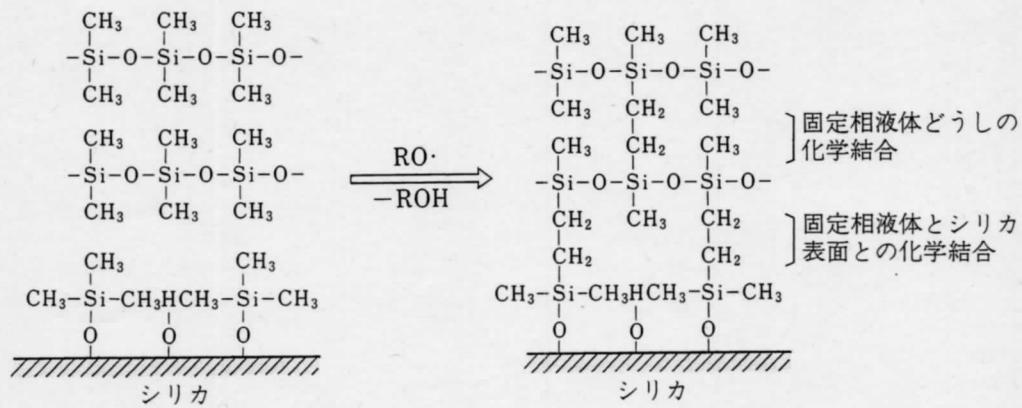


図4 化学結合型固定相の形成 (ポリメチルシロキサンの場合)

の固定化例を示す。

3・2 段理論と速度論

3・2・1 理論段数 カラムの分離効率の指標となる理論段数, N を求めるためによく使われる式として次の二つの式がある。両式の結果はピークがガウス曲線の場合一致する。

$$N = 16(t_R/\omega)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$N = 5.54(t_R/\omega_{1/2})^2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで, t_R , ω , $\omega_{1/2}$ は図5に明示されている。理論段数は, カラムの長さを倍にすれば倍になるため, 1理論段の高さ (height equivalent to a theoretical plate, HETP) を考慮することも大事なことである。HETPは, カラムの長さを L とすれば $HETP = L/N$ で与えられる。

3・2・2 速度論 分離過程を速度論的に取り扱った結果導かれた式として充てんカラムに対しては van Deemter 式と呼ぶ次式がある。

$$HETP = 2\lambda d_p + \frac{\gamma D_g}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2}{D_f} u \dots\dots\dots (3)$$

- ここで,
- d_p : 充てん剤粒子の平均直径
 - λ : 構成流路の不規則性を示す係数
 - D_g : 移動相中の相互拡散係数
 - γ : 移動相流路が曲がりくねっているための補正係数
 - u : 移動相線速度
 - D_f : 固定相中拡散係数
 - d_f : 固定相の厚み
 - k' : 保持能 $= K(1/\beta)$
 - β : 相比 $= V_g/V_1$
 - V_g, V_1 : カラム中でのキャリアーガスと固定相の体積

式(3)を簡単に書くと,

$$H = A + B/u + C \cdot u \dots\dots\dots (4)$$

ここで, A は渦拡散に関する項, B は長さ方向の拡散の項, C は分配平衡が瞬間的に成立しないために生ずる物質移動に対する抵抗の項である。

式(4)は図6に示すように双曲線となり, これから分かるように, HETPを最小にする移動相線速度, $u = \sqrt{B/C}$, がある。一方, 式(4)において, A, B, C の三つの項ができるだけ小さくなるような条件を選ぶことも大切となる。

キャピラリーカラムに対してはカラム入り口と出口の圧力差の小さいとき次の式となる。

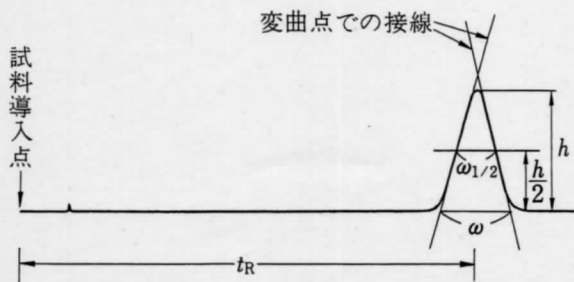


図5 理論段数を求める際の測定

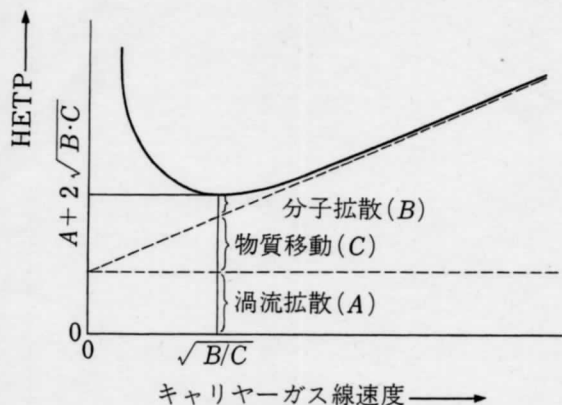


図6 HETPと移動相線速度との関係

$$H = \frac{2D_g}{u} + \frac{(1+6k'+11k'^2)r_0^2}{24(1+k')^2D_g}u + \frac{2}{3} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_f}u \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 r_0 はキャピラリーの半径である。この場合、

$$H = \frac{B}{u} + (C_1 + C_2) \cdot u \quad \dots\dots\dots (6)$$

と表せる。

式(6)を式(4)と比べると、キャピラリーカラムの場合は流路が一つであり、 A 項は存在しない。しかし、キャリアーガス中での物質移動の抵抗を考慮し、 C_1 項が付け足されている。以上の式は H を小さくするには多数の因子を考慮する必要のあることを示している。単純には充てんカラムでは粒径(d_p)及び固定相の厚さ(d_f)を小さくすること、キャピラリーカラムではキャピラリー半径(r_0)及び固定相の厚さ(d_f)を小さくすると H が小さくなる。

3.3 キャピラリーカラム内径の影響

式(6)をもとに H の最小値 H_{min} を求めると次

式となる。

$$H_{min} = r_0 \sqrt{(1+6k'+11k'^2)/3(1+k')^2}$$

これから H_{min} はカラム半径 r_0 に比例することが分かる。カラムの内径を小さくすれば H を小さく(理論段数を大きく)できる。一方、単位長さ当たりの固定相液体量が減少することになる。そこで、内径を小さくするのは導入できる試料量が少なくなってしまうという点では好ましくない。表3に充てんカラムとキャピラリーカラムの比較をした。

なお、上述のように、内径が小さくなると試料量を少なくしなければならなくなる。そこで、試料導入法にも工夫が必要となる。又、試料量が少なくなると、検出器も高感度なものを使う必要が生じる。

3.4 保持値

図7に示すA, B, C 3成分のクロマトグラムが得られたとする。保持容量 (retention volume) 又は保持時間 (retention time) の空間補正をし

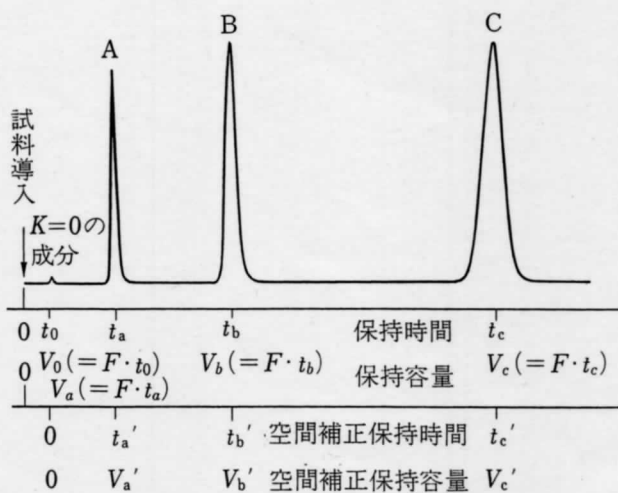


図7 保持値の測定

表3 充てんカラムとキャピラリーカラムの比較

カラム	内径 (mm)	長さ (m)	d_f (μm)	β	理論段数	相対負荷量
充てんカラム	2.2	2	5%	26	4000	100
キャピラリーカラム	0.25	25	0.25	250	138000	1.3
	0.32	25	1.0	79	83000	5.8
	0.53	25	1.0	132	56000	13.6

た後、圧力補正をしたものを全補正保持容量又は全補正保持時間と呼ぶ。ここで、 F はキャリアーガス流量である。

A, B, C 各成分の全補正保持容量を V_a^0, V_b^0, V_c^0 , 分配係数を K_a, K_b, K_c , 固定相量を V_s , 圧力補正係数を j とすると,

$$\begin{aligned} V_a^0 &= V_a' \cdot j = t_a' \cdot j \cdot F = K_a \cdot V_s \\ V_b^0 &= V_b' \cdot j = t_b' \cdot j \cdot F = K_b \cdot V_s \\ V_c^0 &= V_c' \cdot j = t_c' \cdot j \cdot F = K_c \cdot V_s \end{aligned}$$

一般式として

$$V^0 = V' \cdot j = t' \cdot j \cdot F = K \cdot V_s \quad \dots\dots\dots (7)$$

なる関係がある。

GC では通常、全補正保持容量は適当な基準物質を決めて、その全補正保持容量を 1 としたときの相対的な値である保持比 (relative retention) α , で表すことが多い。

B を基準物質としたとき、A と C の保持比 $\alpha_{a/b}, \alpha_{c/b}$ は式 (7) から

$$\begin{aligned} \alpha_{a/b} &= V_a^0 / V_b^0 = V_a' / V_b' = t_a' / t_b' = K_a / K_b \\ \alpha_{c/b} &= V_c^0 / V_b^0 = V_c' / V_b' = t_c' / t_b' = K_c / K_b \end{aligned}$$

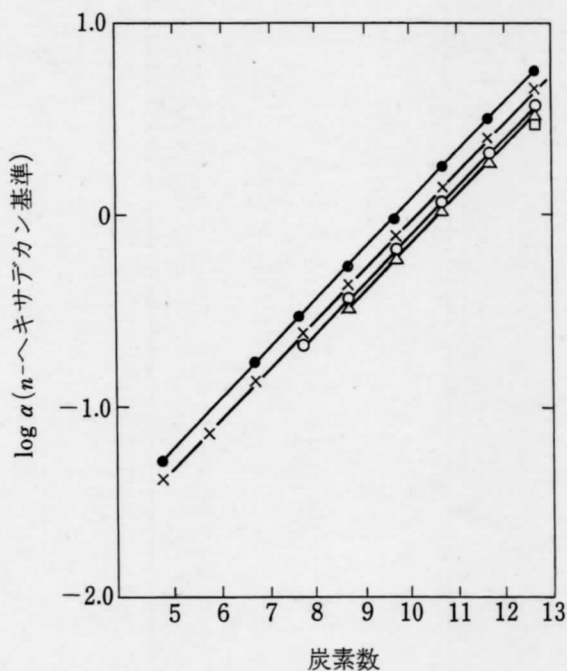
で表される。通常、各成分の V 又は t を測定し、それらの比をとれば圧力補正の必要がなくなる。

なお、 $\alpha_{a/b}$ は保持能 k'_a と k'_b の比、 $\alpha_{c/b}$ は k'_c と k'_b の比とも等しい。

3.5 保持値と炭素数あるいは沸点との関係

ガスクロマトグラフ条件を一定にし、同族列ごとにクロマトグラムをとってみると、保持値 (以下本稿では α, V^0, V' 又は t を指す) の対数と炭素数との間には図 8 に示すような直線関係が見られる。この関係を利用すると、もし、ある同族列の中の幾つかの化合物の保持値が分かれば、同族列内の他の化合物の保持値の推定が可能となる。逆に不明成分のピークがあるとき、それが既知成分の同族体ならば保持値から炭素数の推定ができる。

炭素数との関係と同様に、保持値の対数は溶出成分の沸点との間にも図 9 に示すように直線関係が存在することが知られている。



試料：フェニルアルカン類；●：2-フェニル異性体；×：3-フェニル異性体；○：4-フェニル異性体；△：5-及び6-フェニル異性体；□：7-フェニル異性体

図 8 Apiezon-L 固定相カラム (130°C) における炭素数と \log (保持比) の関係³⁾

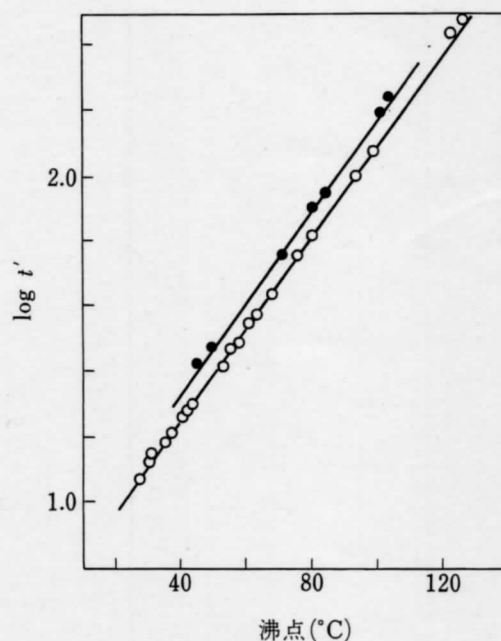


図 9 スクアラン固定相 (43°C) における脂肪族炭化水素 (○) と脂環式炭化水素 (●) の沸点と $\log t'$ との関係⁴⁾

3.6 保持容量とカラム温度との関係

固定相の密度及び質量を ρ 及び W とすると式

(7)は $V^0=K \cdot (W/\rho)$ と書ける。 V^0 を W で割り、単位質量当たりの保持容量を求めると、 $V^0/W=K/\rho$ 。更に、カラムの絶対温度を T_c 、この温度における ρ を ρ_c とおき、標準状態に換算し、これを V_g とおくと、

$$V_g = 273 \cdot \frac{K}{T_c \cdot \rho_c}$$

となり、 V_g を比保持容量 (specific retention volume) と呼ぶ。

ここで、 V_g と T_c の関係を調べてみると、 V_g の対数と $1/T_c$ との間に直線関係が各化合物について成立する。このことは、熱力学的取り扱いによっても説明される。

使用するカラムについて各試料成分の $\log V_g$ と $1/T_c$ の関係を調べると効果的な分離温度を決めることもできる。

3.7 保持指標

保持指標 (retention index) は化合物の溶出位置を表示する方法として提案されたものである。すなわち、3.5 でも述べたが、保持値の対数と直鎖アルカン ($n-C_NH_{2N+2}$) の炭素数とはほとんどすべての固定相液体の場合、直線関係が成立する。そこで、他の化合物の溶出位置を直鎖アルカンの溶出位置を使って表そうとするのが保持指標である。炭素数 Z の直鎖アルカンの保持指標を $100 \cdot Z$ と表示し、これを尺度とする (図 10 参照)。図 10 の例で成分 X は $n-C_7H_{16}$ と $n-C_8H_{18}$

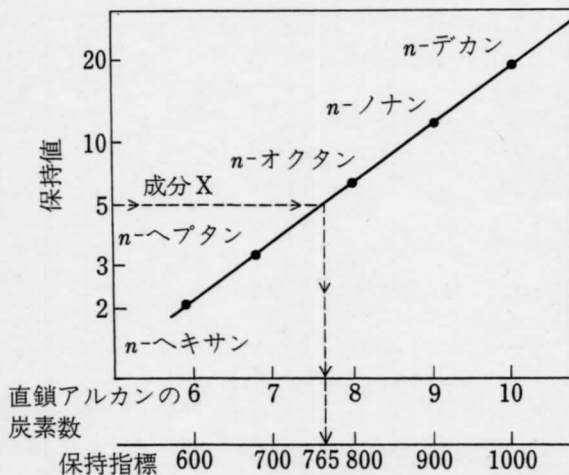


図 10 保持指標の求め方

の間に溶出しており、その保持指標は 765 となる。ここでは、グラフを用いて保持指標を求めたが、同じ結果は計算によっても求めることができる。すなわち、ある化合物 X の保持指標 I_X は次の式により計算できる。

$$I_X = 100 Z + 100 n \cdot \frac{\log V_X - \log V_Z}{\log V_{Z+n} - \log V_Z}$$

ここで V_{Z+n} 、 V_Z 及び V_X はそれぞれ炭素数 Z 及び $Z+n$ の直鎖アルカンと X の保持値である。

保持指標を用いると化合物の溶出位置が簡単明瞭に示される。又、化合物の構造変化と保持指標変化とがある程度関連づけられている。定性のための保持値の比較は保持指標によると信頼性が高く、利用されることが多い。

3.8 分離度

成分 A と B について分離度 R は次式で与えられる。

$$R = \frac{2(t_{rB} - t_{rA})}{W_A + W_B}$$

ここで、 t_{rA} 、 t_{rB} と W_A 、 W_B はそれぞれ先に溶出する成分 A と後に溶出する成分 B の保持時間とピークすそ幅 (図 5 参照) とである。

$R=1$ ではすそで 2% の重なりが生ずる。 $R=1.5$ ではほぼ完全分離ができる。 $R=2$ だとピーク 1 と 2 の間にもう一つピークが入れられることを意味する。 R は次式でも表される。

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right)$$

分離度 R で 2 成分を分離するために必要な理論段数 N_{req} は次式となる。

$$N_{req} = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2$$

4 キャリヤーガス

キャリヤーガスは化学的に不活性でなければならず、試料成分や固定相などと反応するものはいない。通常ヘリウムあるいは窒素が使用される

が、時には水素、アルゴン、二酸化炭素などが使用されることもある。HETPの式からカラム効率をよくするには D_g の小さい、密度の高いものが好ましい。しかし、キャリアガス流量を上げるには小さい密度のものの方が都合よい。更に、使用する検出器によってはキャリアガスの種類が決められている場合もある。流量はカラムによるが、カラム内径が3 mmの標準的充てんカラムの場合、40 ml/min程度、内径0.3 mmくらいのキャピラリーカラムの場合、1 ml/min程度である。

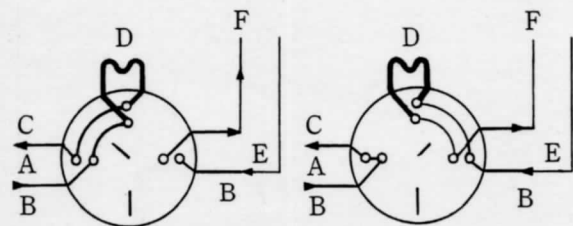
5 試料導入法

試料導入の際には、導入時間幅ができるだけ小さいこと、汚染されないこと、試料組成そのままのカラムに導かれること等が要求される。気体試料は図11に示すようなキャリアガス流路内に設けられた気体試料導入機構を利用し、サンプルループ内に気体試料を採取し、導入されることが望ましい。図12に示す液体用試料導入部から気体試料用シリンジ（容量1~10 ml）を使って導入されることもある。

液体試料は、マイクロシリンジ（1~50 μ l）を使って導入される。

固体試料の場合には、適当な溶媒を溶かしてから溶液として導入したり、薄肉のガラス容器に封入したものを導入口に差し込み、外部から押しつぶして導入するなどの工夫を必要とする。

なお、液体あるいは固体試料を充てんカラムに導入する場合には試料を瞬間的に揮発させるため、導入口は十分加熱されていなければならない



試料のループへの導入 ループからカラムへの導入

A: 試料, B: 入り口, C: 出口, D: サンプルループ, E: キャリヤーガス, F: カラムへ

図11 ガスサンプリングバルブによるガス試料の導入

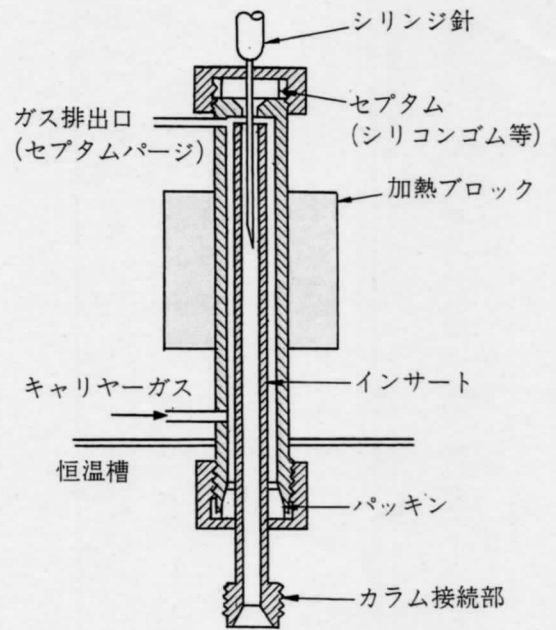


図12 液体試料導入部例

い。

一方ディスクリミネーションと呼ばれる現象がある。注射器針内での蒸留現象等により低沸点成分に比べ高沸点成分の揮発、導入率が低くなる現象である。そこで、導入法の工夫が必要になる場合も多い。コールドオンカラム導入法もその一つである。その場合、注射器から低温度にしたカラム頂点に試料を直接導入し、その後、カラム温度を上昇させ、対象成分の分離を行う。

キャピラリーカラムでは、内径が小さく、しかも相対 β が大きく、単位長さ当たりの固定相量が少ないため、試料量を少なくしなければならない。そこで、試料導入機構にも工夫が必要となる。導入された試料の一部だけをカラムへ導く方法（スプリット法）、溶媒を除いたのち全部を（スプリットレス法）カラムへ導くなどの各種方式がある。図13にはこれらの手法を含め幾つかの試料導入法の概略を図示した。

更に、最近使われることが多いが、PTV (programmed temperature vaporizing) 法と呼ばれる試料導入法では、1) 試料導入時に導入口を溶媒の沸点以下に保ち、ディスクリミネーションや急な圧力上昇による逆流を防ぎ、2) その後の昇温でカラムへスプリット又はスプリットレス導入を行ったり、3) 溶媒と溶質の沸点差が十分大きければ、溶媒だけが気化する温度に昇温して

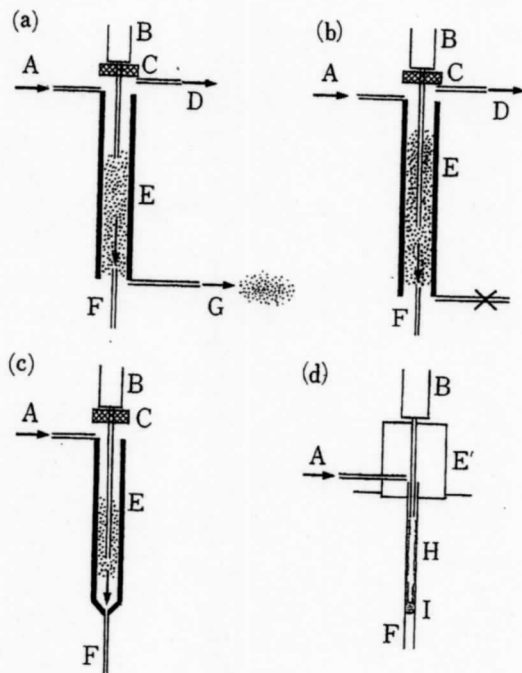


図13 キャピラリーカラムへの試料導入技術⁶⁾
 a) スプリット試料導入法, b) スプリットレス試料導入法: ほとんどすべての試料成分がカラムに導入されるまでスプリット出口を閉じておく, c) 直接試料導入法, d) オンカラム試料導入法: 試料成分は低温カラム入り口壁又はプレカラム(カラム前に接続)壁から気化する。
 A: キャリヤーガス; B: シリンジ; C: セプタム; D: セプタムパージ; E: 試料導入口インサート; E': 試料導入口; F: カラム; G: スプリット出口; H: 膜状になった液体試料; I: 栓状に集まった試料

図13 キャピラリーカラムへの試料導入技術⁶⁾

溶媒だけを系外に排出, その後更に急昇温して溶質をカラムに導くなどが可能である。

現状では, 試料の性状に応じた試料導入法につ

いて, 常に最適化を図りながら実験する必要がある。

6 検出器

検出器は微量の試料成分を大量のキャリヤーガスの中から検出しなければならない。又, 広い濃度範囲にわたって濃度と比例した応答を示すことが要求される。表4に, これまでに開発された多くの検出器の中から, よく使われている幾つかのものを紹介する。

これらの検出器のほか, ハロゲンあるいは硫黄を含む化合物に対し, 感度の高い電気伝導度検出器, 光照射イオン化を利用した光イオン化検出器などが利用できる。又, マイクロ波誘導プラズマ発光検出器は元素選択的検出が可能である。

最近では, 質量分析計 (MS) や赤外吸収検出器 (IR) を直結した装置 (GC/MS, GC/IR) が広く利用されている。コンピュータとの結合により, クロマトグラムの記録, スペクトルの採取, 更には標準データとの比較が迅速, 容易に行え, 定性, 定量分析に威力を発揮している。特にMSは簡単なインターフェースを介してGCとつなげられ, ng量の測定が可能となる。図14にはジェットセパレーターと呼ばれるインターフェースの原型構造⁶⁾を示す。最近ではガラス製1段形一体構造のものが多用されている。

分子量の小さいキャリヤーガス, ヘリウムは真空排気され, 分離された成分は慣性によりMS

表4 ガスクロマトグラフィー用検出器とその特徴

検出器	特徴	タイプ [*]	検出下限	定量範囲
熱伝導度検出器 (TCD)	はん用, 感度低い	C	50 ng/ml	10 ppm-100%
水素フラームイオン化検出器 (FID)	有機物に高感度, はん用 検量線の直線範囲広い	M	10 pg/s	10 ppb-10%
電子捕獲型検出器 (ECD)	ハロゲン化合物に高感度 PAH, N ₂ O に応答	C	0.1 pg/ml	0.1 ppb-10 ppm
炎光光度検出器 (FPD)	S及びP化合物に高感度 Sの検量線に問題	M	1 ng/s(S) 10 pg/s(P)	10 ppb-100 ppm
熱イオン化検出器 (TID, NPD)	N及びP化合物に高感度	M	1 pg/s(N)	1 ppb-100 ppm
質量分析計	定性, 定量に威力	M	0.1 pg/s(P) 1 ng/s(TIM) 1 pg/s(SIM)	0.1 ppb-100 %

* C: 濃度応答型検出器, M: 質量応答型検出器

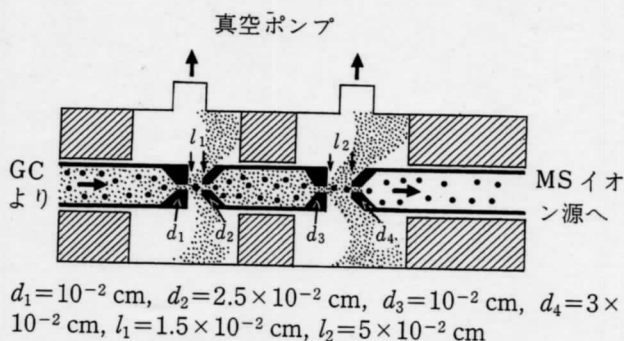


図 14 Ryhage 式 2 段ジェットセパレーター⁶⁾

側ノズルに達し、イオン源に導かれる。キャピラリーカラムの場合にはカラム出口を MS イオン源に導くだけでよい。特定イオンの選択的検出を行うと高感度測定が可能である。

7 定性分析

クロマトグラフィーにおいて、通常の検出器は入ってきた試料成分について、その濃度又は質量に対する応答は示すが、それが何であるかを指示することはできない。定性法として通常使用される手法は、1) 保持値の比較をする：実験値、文献値との一致を確認する。2) 選択的検出器を利用する、3) 特定の成分を対象とした試料前処理を行って、GC 分析する、4) GC/MS や GC/IR などでもスペクトルデータを得て標準スペクトルと比較、確認する、などである。これらのうち、4) が最も信頼性があるが、試料に関する他の情報を合わせて利用することが必要である。

8 定量分析

クロマトグラム上の各ピーク面積はそれぞれの成分量に対応する。ピーク面積の測定法としては、ピーク高さ、その半分の高さにおけるピーク幅とを測定し、掛け合わせて求める半値幅法がよく使われてきた。しかし、最近ではマイクロコンピュータを利用した測定装置が身近で、信頼性の高いものとして広く使われている。なお、時にはピーク高さをピーク面積の代わりに使うことがある。

ピーク面積と成分量との関係は、検出器の種類、操作条件、被検成分によって異なる。通常は

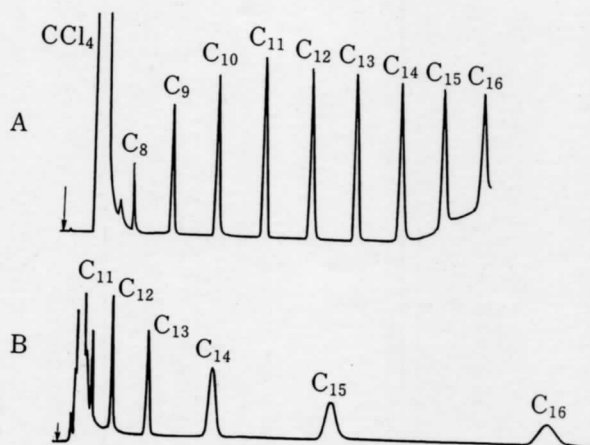
範囲の大小はあるが直線関係となる。

この直線（検量線）の傾き、すなわち、ピーク面積/成分量を感度と呼ぶ。又、この逆数、成分量/ピーク面積を補正係数と呼ぶ。ピーク面積を感度で割ったり、補正係数を掛けたりすることで成分量を求められる。

感度及び補正係数は、基準物質を決めてその物質に対する相対値で表すことが多い。成分量をモルで表せば相対モル感度、あるいはモル補正係数、重量で表せば重量感度、あるいは重量補正係数と言う。GC では検出器ごとに、相対モル感度や補正係数が既知であったり、予測できたりするので、定量の際にそれらを利用できる。

9 昇温法、昇圧法

先に述べたように、カラム温度の高低は保持値の変化をもたらす。カラム温度を一定にして分離する場合も多いが、この場合、早く溶出してくる成分ピークは幅が狭く、互いに接近している。一方、後ろに溶出するものほど幅が広がり、高さも低く、互いの間隔も離れてくる。そのため、沸点範囲の広い混合物を分離する場合、低沸点成分の分離に適した温度を使うと高沸点成分の、逆に高沸点成分に適した温度を使うと低沸点成分の分離が悪くなる。これを解決する手段が昇温法であ



固定相：メチルシリコン SE-30/Chromosorb W AW DMCS (60~80 メッシュ) (10 : 90)；カラム：2 m × 3 mm i.d.、ステンレス鋼；キャリアーガス：窒素 30 ml/min；検出器：FID；分離温度 A：70°C から 6°C/min で昇温、B：110°C

図 15 昇温法と定温法による n -C₈~C₁₅ 炭化水素の分離

る。カラム温度をしだいに上昇させて行く方法であり、どの成分についても鋭く、高いピークを得られる。このことは検出を行いやすくする効果をももたらす。図 15 に昇温法の効果を示す。

なお、昇圧法も最近の技術の進歩により利用できるようになった。溶出時間短縮の効果があり、昇温法と合わせ利用する例も増えている。

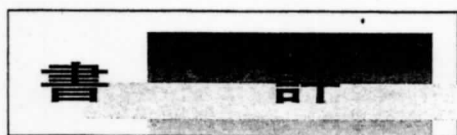
文 献

- 1) O. L. Hollis, W. V. Hayes: *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 235 (1966).
- 2) W. O. McReynolds: *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 685 (1970).
- 3) J. M. Blakeway, D. B. Thomas: *J. Chromatogr.*, **6**, 74 (1961).

- 4) H. Purnell: "*Gas Chromatography*", p. 334 (1962) (Wiley, New York).
- 5) K. Grob: *Anal. Chem.*, **66**, 1009A (1994).
- 6) R. Ryhage: *Anal. Chem.*, **36**, 759 (1964).

参考文献

- 1) 荒木 峻: "ガスクロマトグラフィー" (第3版), (1981), (東京化学同人).
- 2) "最新ガスクロマトグラフィー" [IV], 池川信夫編, (1981), (廣川書店).
- 3) 小島次雄, 大井尚文, 森下富士夫: "ガスクロマトグラフ法", 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, (1985), (共立出版).
- 4) 保母敏行: "実験化学ガイドブック", p. 218 (1984), (丸善).
- 5) 渡辺忠一, 橋本圭二, 神野清勝: ぶんせき, **1994**, 441.



分析化学反応の基礎；演習と実験 改訂版

日本分析化学会北海道支部・東北支部 共編

本書の初版は北海道支部の編集で、ひとまわり小ぶりのA5判であった。初版も良くできていたように覚えているが、改訂版の良いところとして第一に挙げられるのは、本の寸法が大きくなったことである。その分だけ字が詰まっているのかというと、そうではなく、各ページの左側四分の一程度が空いていて、適当なところに参考文献や注釈が一段小さな活字で印刷してある。読者は空白のところにメモを書き込むことができる。日本でも最近ではこのような割り付けをした教科書を見かけるようになったが、もともとは欧米の教科書によくある体裁である。こんなことを言挙げするのは気がひけるが、左ページは左側、右ページは右側が空いていたのならもっと良かったらうに、と思った。もちろん、東北大学工学部四ツ柳隆夫教授を委員長とする編集委員会と培風館の野原さんとで、そここのところは検討されたのだからうけれど、きっと何かわけがあったのだろう。

委員長を含めて6名の編集委員会と29名の執筆者

は、いずれも研究・教育の第一線にある北海道・東北各支部の方々に、分析化学の多様性を反映してか、それぞれの研究分野も多岐にわたっている。0章から始まった初版が改訂版では1章から始まるといった程度の差はあるが、化学量論、溶液内化学反応、二相間における物質の分配と移動現象のような初版のエッセンスは改訂版にも受け継がれている。初版で定量分析の基礎を扱った章は、改訂版では「高性能分析システムへの展開」と題する章に名実共に変わった。ここでは、HPLCに代表されるような分離系や、イムノアッセイ・化学増幅のような検出系の近年における進歩と実用化を重視して、新しい観点からの解説が試みられている。それは演習と実験の部にも反映され、初版ではあまり扱われていなかったバイオ関係が充実された。

一言にしていえば、up-to-date したと評することができる。欲をいうならば、物理量、単位系、誤差のような基本的問題をもう少し詳しく扱ってもよかったのではないだろうか。容量モル濃度を定義するには温度・圧力が一定でなければならないとか、SI単位で定義すれば、分析での実用性が高い当量にしても規定度にしても、利用して一向に差し支えないとか、名人芸での1回の分析値と二流が百辺繰り返して得た分析値のどちらが信用できるか、とかいった話を、である。

(ISBN 4-563-04535-7・B5判・193ページ・2,575円)

1994年刊・培風館

〔東京大学教養学部 岩本振武〕