

12. ガスクロマトグラフィ (gas chromatography)

[1] クロマトグラフィ

移動相 (mobile phase) , 固定相 (stationary phase)

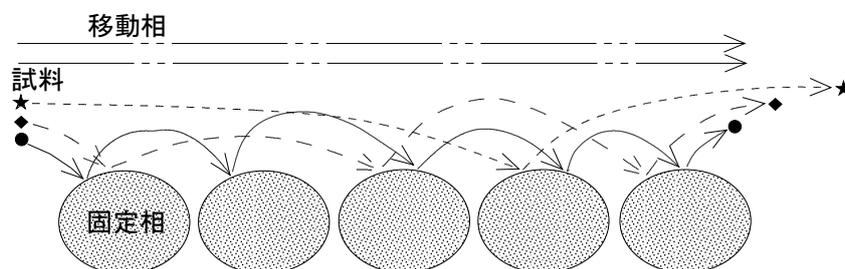


図1. 試料分子の分離

表1. 各種のクロマトグラフィ

		移動相		
		気体	液体	固体
固	気体	—	—	—
	液体	ガスクロマトグラフィ (気液クロマトグラフィ)	液体クロマトグラフィ	—
定	固体	ガスクロマトグラフィ (気固クロマトグラフィ)	液体クロマトグラフィ	—
			ゲルパーミエーションクロマトグラフィ イオン交換クロマトグラフィ 薄層クロマトグラフィ ペーパークロマトグラフィ	

[問1] このテキストでは取り上げない「イオン交換クロマトグラフィ」, 「薄層クロマトグラフィ」および「ペーパークロマトグラフィ」について, 分析法とその原理 (固定相の化学構造を基にした試料分子との相互作用) を調べよ。

[2] 気液クロマトグラフィ (gas-liquid chromatography)

カラム (column) , キャリヤーガス (carrier gas) , 担体 (support) , 固定相液体
 ヘンリーの法則, ヘンリー定数 (Henry's law constant) , ラウールの法則

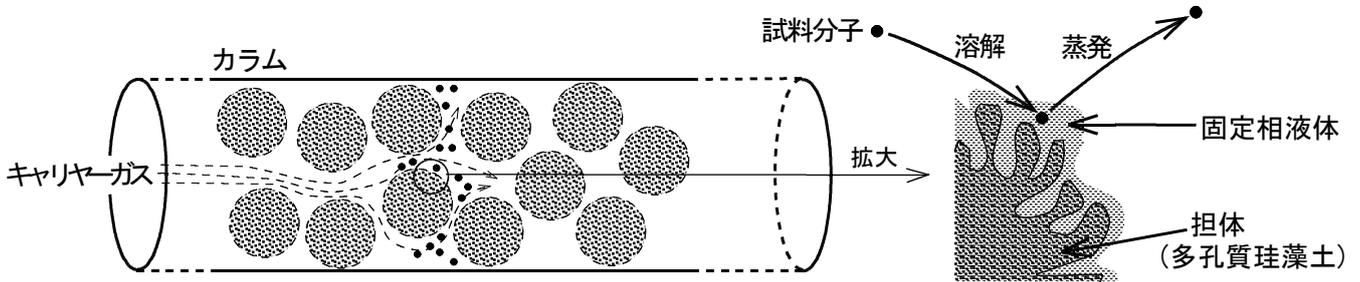
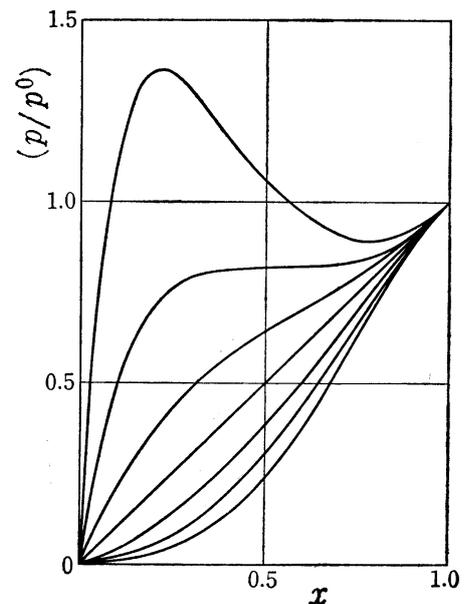
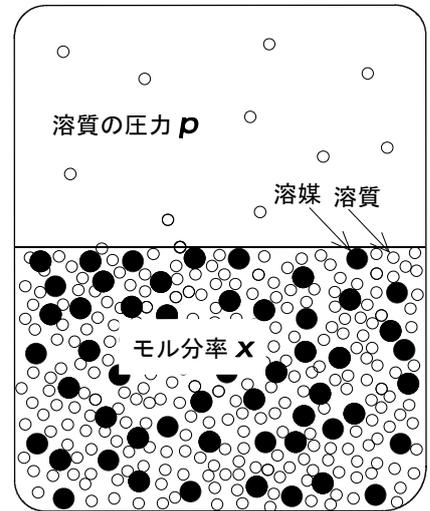


図2. カラム

[問2] 気液クロマトグラフィにおける試料の蒸発過程を見るには、平衡 (右図上) を参考にすることができる。混合溶液中の溶質のモル分率 (x) - 溶質の相対蒸気圧 (p/p^0) 曲線を、右図下に示す。ここで、 p^0 は純粋な溶質の蒸気圧である。直線は理想的な溶液の場合であり、それ以外の6本の曲線は「非理想的な溶液」の場合である。

二成分 (溶質と溶媒) の混合溶液での気液



- (a) 「非理想的な溶液」で、「ヘンリーの法則」が成立している部分を示せ。
- (b) 同様に、「非理想的な溶液」で、「ラウールの法則」が成立している部分を示せ。
- (c) 溶質濃度の低いところ ($x \approx 0$) では、溶質分子の隣りは、大部分、溶媒分子であるから、蒸発のし易さは溶媒の影響を強く受ける。溶質と溶媒との間に親和性がある場合や、極性のある溶質と無極性の溶媒の組み合わせのように親和性がない場合もある。右図において、親和性がある場合の曲線を示せ。
- (d) 溶質濃度の高いところ ($x \approx 1$) では、蒸発のし易さに、溶質と溶媒の間の親和性の違いによる影響を受けない。この影響を受けない理由を説明せよ。
- (e) ガスクロマトグラフィでは、「ヘンリーの法則」が成立している部分での現象を利用しているのか、それとも、「ラウールの法則」が成立している部分であるのかを、選んだ根拠を含めて述べよ。
- (f) 溶質の蒸発のし易さには、純粋な状態での蒸気圧とともに、もう一つの因子が関係している。その因子とは何か。
- (g) 以上のことから、ガスクロマトグラフィで、試料としてベンゼン (沸点: 80.1°C) とトルエン (沸点: 110.4°C) の混合物を使用した。シリコン系の固定相液体を使用したとき、カラムからの溶出順を記せ。
- (h) 試料としてエタノール (沸点: 78.3°C) とベンゼン (沸点: 80.1°C) の混合物を使用した。固定相液体として、ポリエチレングリコールを使用したとき、カラムからの溶出順を記せ。

表2. 主な固定相液体

固定相液体の種類	使用許容最高温度 [°C]		用途・備考
	熱伝導度法	イオン化法	
無機熔融塩	>350	>350	とくに高沸点試料
アスファルテン	400	330	高沸点試料
シリコンエラストマー E301	300	250	高沸点用
シリコンゴム SE-30	350	250	ステロイド類に用いられる
シリコングリース	330	300	一般高沸点試料, 沸点順に溶出の傾向あり
シリコン油 702 または 550	230	190	炭化水素類には分離が悪いが, 含酸素試料には適する. 極性きわめて小さな液体
アピエゾングリース L	300	250	一般高沸点試料, 無極性液体
アピエゾングリース M	300	250	一般高沸点試料, 無極性液体
ポリエチレン (mp 130°C 付近)	270	230	高沸点炭化水素用
カーボワックス 20M	240	220	カーボワックス 6000 とセバシン酸ジエチレングリコールポリエステルの中の傾向あり, 一般に広く用いられる. 極性は比較的大である. 含水試料を扱いやすい. 芳香族炭化水素は脂肪族系に比し著しく遅れる. 飽和, 不飽和の分離によい. イソパラフィンと <i>n</i> -パラフィンの分離, 酸素または窒素を含む試料に向く. 一般に用いられる. アミコール類の溶出は速く, エステル類の溶出は遅い. とくに C ₁₈ , C ₁₈ ^ω , C ₁₈ ^ω 脂肪酸メチルエステルの分離に賞用される. 低級有機酸の分離にも比較的良好の結果を与える. きわめて一般的液体で極性は小さい. 成分は沸点順に溶出する傾向あり.
カーボワックス 6000	230	210	
カーボワックス 1500	200	170	
カーボワックス 400	140	75	
アジピン酸ジエチレングリコール・ポリエステル	210	200	一般的液体, シクロペンタンとシクロヘキサンの分離
コハク酸ジエチレングリコール・ポリエステル	220	210	
セバシン酸ジエチレングリコール・ポリエステル	230	220	
フタル酸ジラウリル (DLP)	160	75	
フタル酸ジオクチル (DOP)	150	70	
セバシン酸ジオクチル (DOS)	170	80	
リン酸トリクレジル (TCP)	150	70	
ジベンジルエーテル	80	50	
7,8-ベンゾキノリン	120	55	
β, β'-オキシジプロピオニトリル	90	50	
ベンジルジフェニル	140	60	低級炭化水素の分離, その他一般用, 極性は中程度 o, m, p- キシレンの分離用 極性きわめて大, 飽和, 不飽和の分離. アクロレイン, アセトンの分離 炭化水素用 低級アルコール, アルデヒド用 低級アルデヒド, ケトン用 低級炭化水素用 低級炭化水素用, 極性大
グリセリン	90	50	
ジグリセリン	130	60	
トリアセチン	110	60	
マレイン酸ジ- <i>n</i> -ブチル	50	30	
ジメチルスルホラン	40	20	
ジメチルホルムアミド	10	0	
ツイーン 80 または 20	210	200	
流動パラフィン(またはジョール)	170	75	
スクアラン	140	70	
ステアリン酸亜鉛	160	80	γ-ピコリンと2,6-ルチジンの分離, 特殊用途

[3] クロマトグラム (chromatogram)

保持時間 (retention time) , 保持容量 (retention volume)

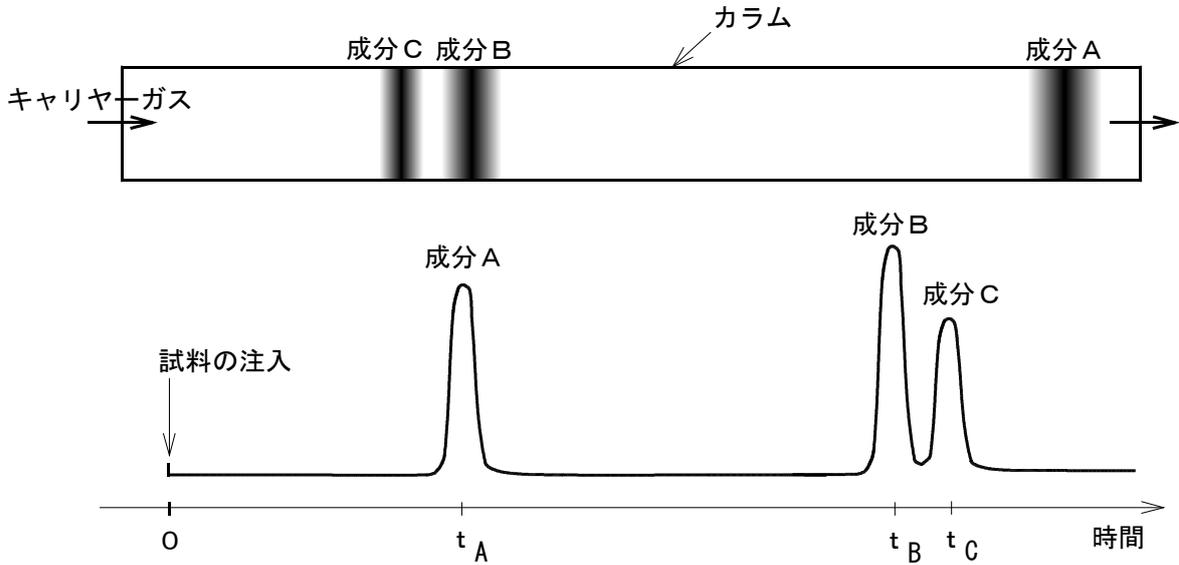


図3. カラム中の試料成分の分布とクロマトグラム

[4] 分離能と理論段数

[問3] (a) 図3で, 成分BとCについて, その分離能 R を求めよ。
 (b) 2つの成分の分離能 R が1.0 であるとき, その2成分のおおよそのクロマトグラムを示せ。
 (c) 2つの成分の分離能 R が0.5 であるとき, その2成分のおおよそのクロマトグラムを示せ。

$$n = \left(\frac{4D}{W} \right)^2$$

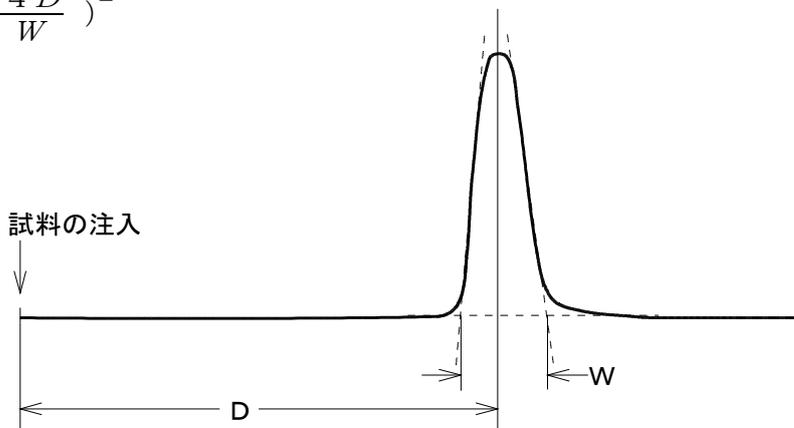


図4. クロマトグラムのピークと理論段数

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

$$HETP = \frac{L}{n} \quad (L : \text{カラムの長さ})$$

- [問4] (a) 図4に示すクロマトグラムが得られた。理論段数を求めよ。
 (b) 図4に示すクロマトグラムは、カラム長さ1mの結果である。理論段高を求めよ。

van Deemter式

$$HETP = A + Bv + \frac{C}{v} \quad (v: \text{キャリアーガスの流速})$$

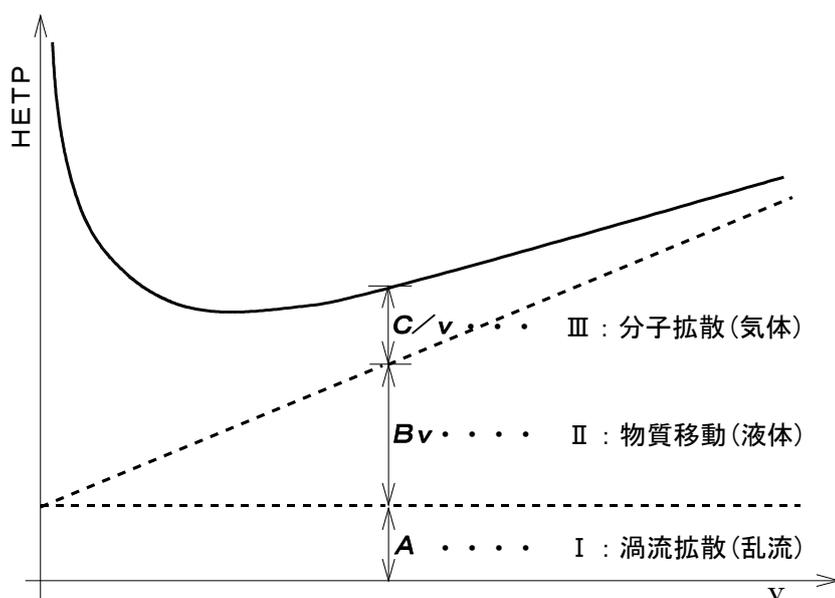


図5. 流速によるHETPの変化

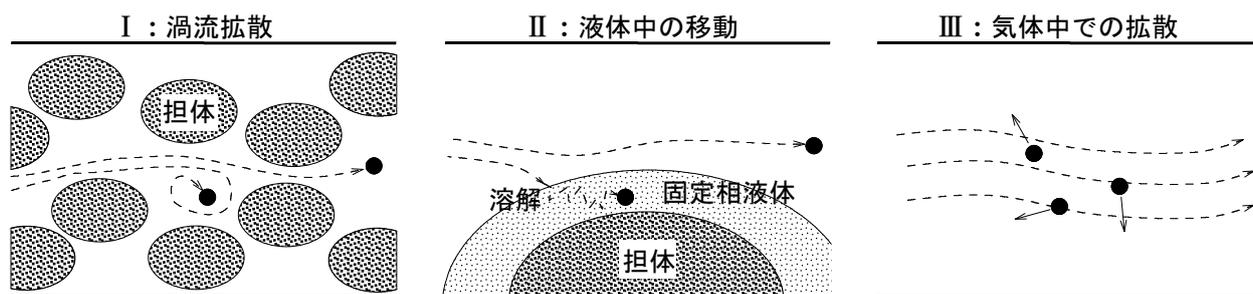
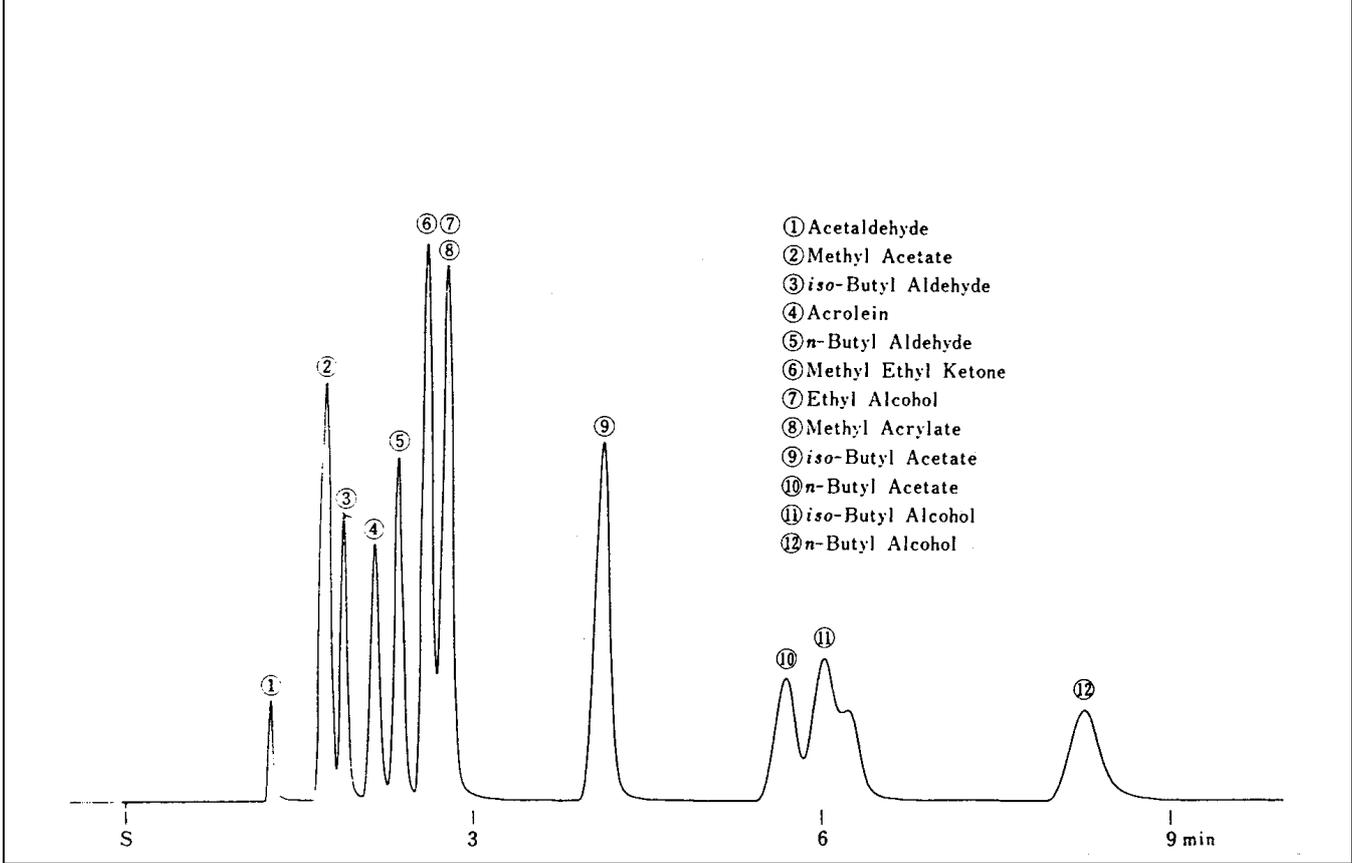


図6. 成分分子の拡散原因

- [問5] van Deemterの式で、 $A=0.1 \text{ cm}$ 、 $B=0.2 \text{ cm}^{-2} \text{ s}$ 、 $C=0.05 \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ の値を持つ長さ1.5mのガスクロマトグラフィ用のカラムがある。
 (a) $v=21.6 \text{ cm}^3/\text{min}$ のとき、HETPと理論段数を計算せよ。
 (b) このカラムを使用するときの最適流速(最小のHETPを与える流速)を求め、その時のHETPと理論段数を計算せよ。

[問6] 固定相液体：Thermon-1000+0.5%リン酸，カラム：3mmφ×3m，測定温度：70℃でのクロマトグラムである。⑨：iso-butyl acetate と ⑫：n-butyl alcohol のピークの理論段数を計算せよ。また，理論段高はどれだけか。



[5] 吸着

珪藻土担体，シラノール基，吸着 (adsorption) と脱着 (desorption) ，テーリング (tailing)

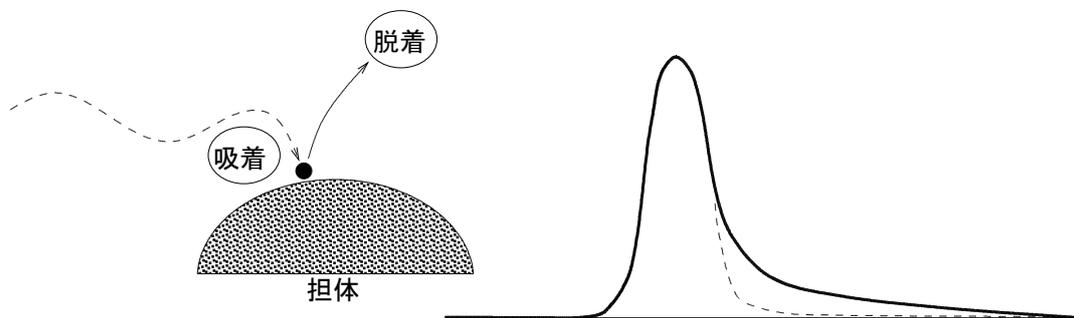


図7. 吸着とそれによるクロマトグラムのテーリング

表面(シラノール基)の不活化処理,
 dimethyldichlorosilane (DMCS, $(CH_3)_2SiCl_2$),
 hexamethyldisilazane (HMDS, $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$)

[6] 保持容量

『極性物質は極性溶媒に、無極性物質は無極性溶媒によく溶ける』

極性百分率, Rohrschneider

$$P = 100 - 100 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_x}{\epsilon_1 - \epsilon_2}$$

$$\epsilon = \log \frac{V_R(1, 3\text{-ブタジエン})}{V_R(n\text{-ブタン})}$$

固定相液体

1 : β, β' -オキシジプロピオニトリル (強極性溶媒)

2 : スクワラン (無極性)

x : 測定する固定相液体

[問7] それぞれの固定相液体でのn-ブタンと1, 3-ブタジエンの保持容量は,

	n-ブタン	1, 3-ブタジエン
β, β' -オキシジプロピオニトリル	0.063	0.33
スクワラン (無極性)	1.00	0.83
ポリエチレングリコール 1500	0.48	1.31

である。ポリエチレングリコール 1500 の極性百分率を求めよ。

表3. いくつかの固定相液体の極性百分率

固定相液体	極性100分率
β, β' -オキシジプロピオニトリル	100
ジメチルホルムアミド	80
ポリエチレングリコール 600	78
ジエチルホルムアミド	62
ジベンジルエーテル	44
ジブチルホルムアミド	43
不飽和環状炭化水素	14
1-クロロオクタデカン	13
シリコーン油	7
スクワラン	0

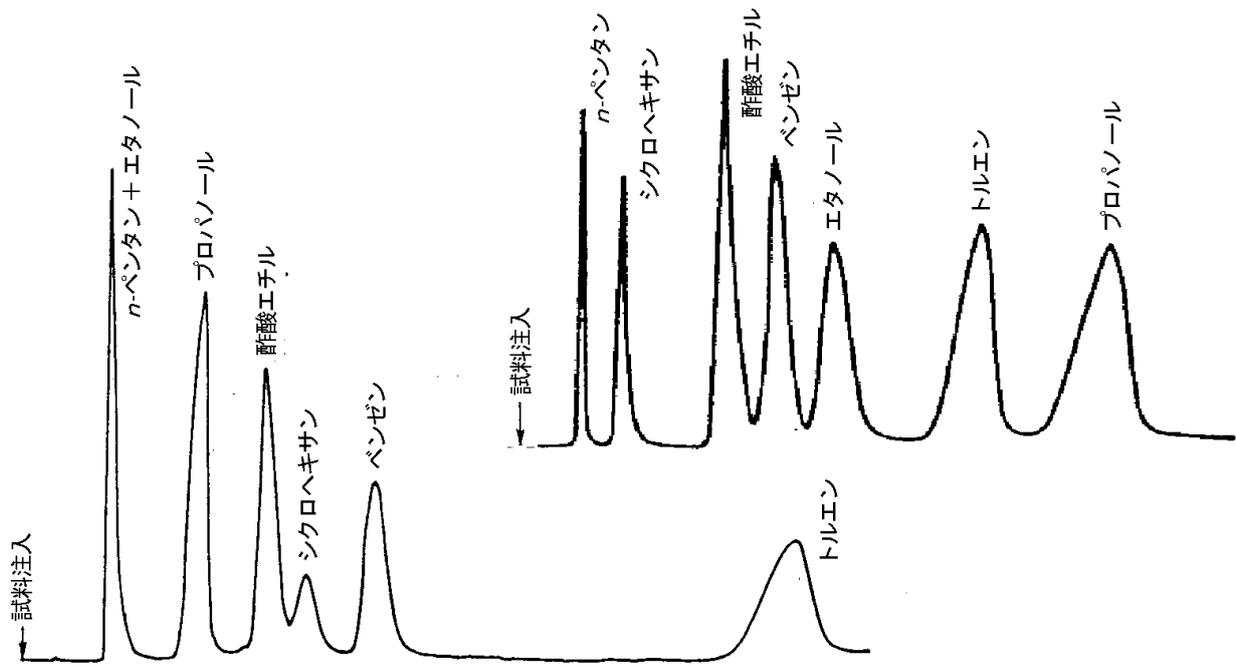


図 8. 固定相液体の極性の違いによる溶出順の変化
 (上) 固定相液体：ポリエチレングリコール (PEG) 400
 (下) 固定相液体：シリコーンDC550

[問 8] 固定相液体に Squalane および PEG 20M を使用したときのそれぞれの化合物の保持容量を示す。

成分	固定相液体	Squalane	PEG 20M
n-pentane		13.7	1.8
n-hexane		30.7	3.2
1-propanol		15.0	31.0
n-butylaldehyde		19.9	15.9
2-butanone		20.8	18.0
ethyl acetate		22.2	15.6

この 6 成分の混合物のクロマトグラムを (Squalane と PEG 20M について) 描け。

[7] 保持指標 (retention index)

$$\log(V_R(\text{アルカン})) \propto \text{炭素数}$$

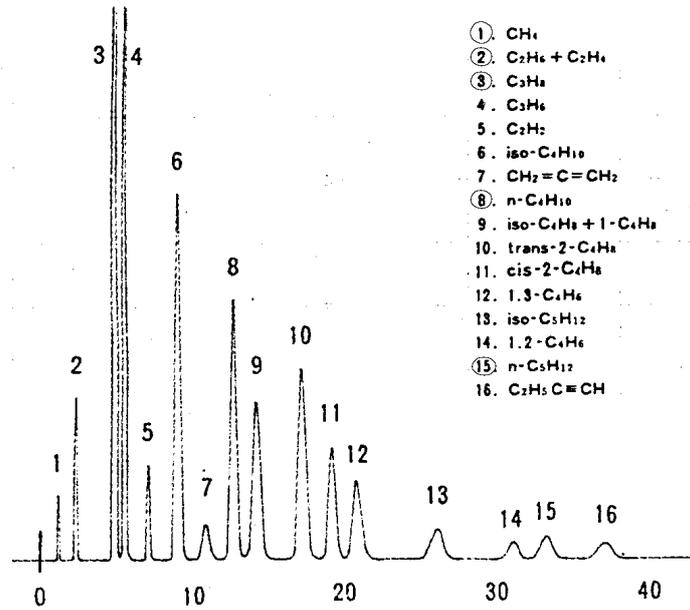


図9. C₁ ~ C₅ 異性体のクロマトグラム

Kovatsの保持指標 (retention index)

$$I = 100 \cdot \frac{\log V_R(X) - \log V_R(Z)}{\log V_R(Z+1) - \log V_R(Z)} + 100 \cdot Z$$

$V_R(X)$: 成分 X の保持容量

$V_R(Z)$: 炭素数 Z の n-アルカンの保持容量 ($V_R(Z) < V_R(X) < V_R(Z+1)$)

$V_R(Z+1)$: 炭素数 Z+1 の n-アルカンの保持容量

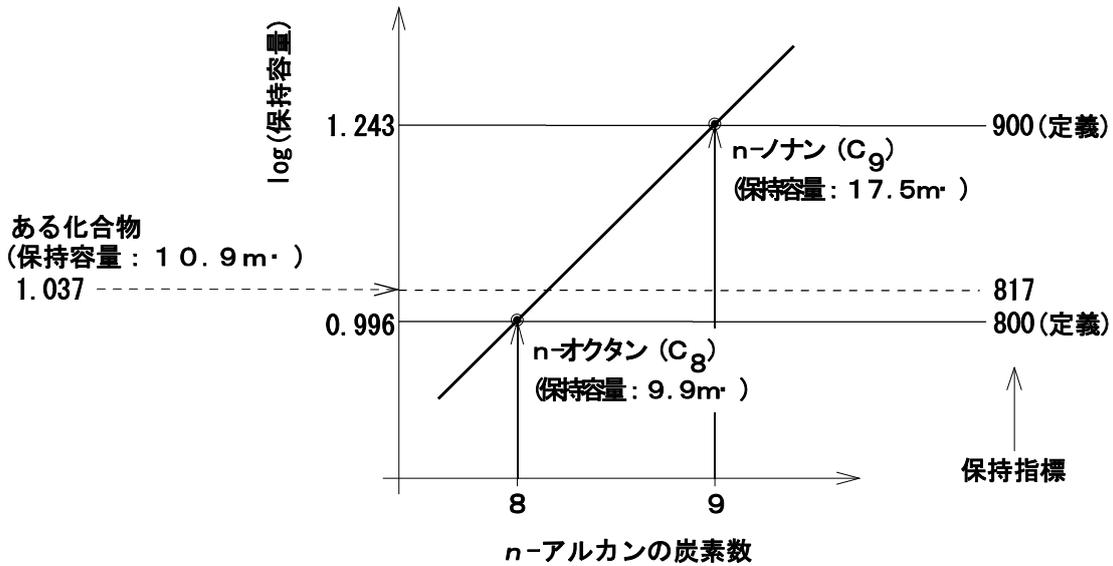


図10. 保持指標の算出

つぎの条件下でのある化合物の保持指標の計算

n-オクタンの保持容量: 9.9 mL

n-ノナンの保持容量: 17.5 mL

ある化合物の保持容量: 10.9 mL

[問9] 図9で, (3)は propane, (8)は n-butane, (15)は n-pentane のピークである。(4)~(7), (9)~(14)のピークを示す化合物の保持指標を求めよ。

[注: 保持容量の代わりに保持時間で計算しても同じ結果になる]

[問10] 2-ケトン類の保持指標を求めよ。

成分	固定相液体	Squalane	PEG 20M
methane		0.4	0.2
ethane		1.0	0.3
propane		2.5	0.5
n-butane		6.1	1.0
n-pentane		13.7	1.8
n-hexane		30.7	3.2
n-heptane		66.7	5.6
n-octane		145	9.9
n-nonane		307	17.5
n-decane		652	31.0
n-undecane		1373	52.6
n-dodecane		2891	89.4
acetone		8.3	10.9
2-butanone		20.8	18.0
2-pentanone		41.8	28.2
2-hexanone		93.2	49.3
2-heptanone		204	84.1

[8] 気固クロマトグラフィ (gas-solid chromatography)

吸着型ガスクロマトグラフィ (cf. 分配型ガスクロマトグラフィ)

シリカゲル, アルミナ, カーボンブラック

吸着サイト, 分子構造依存性

[9] 装置

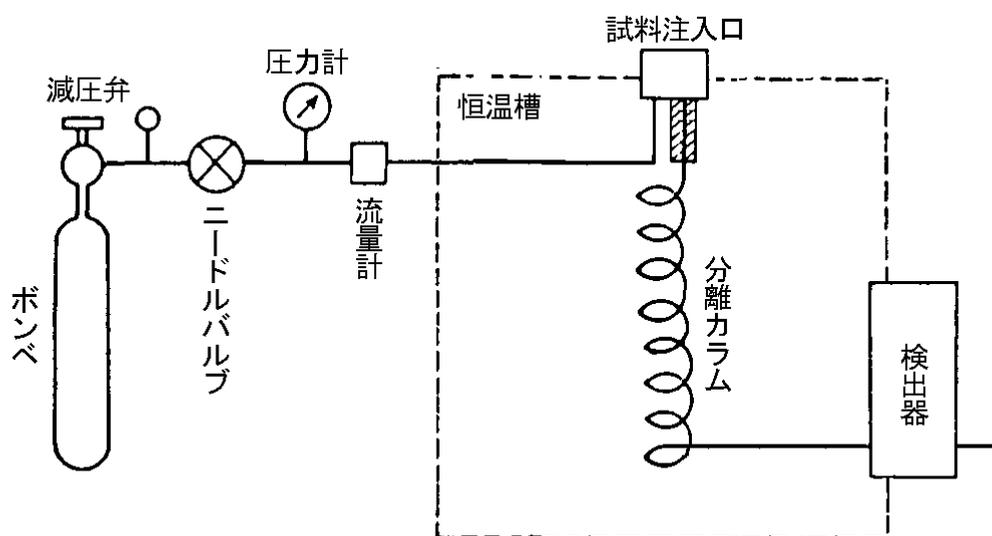


図11. ガスクロマトグラフ (gas chromatograph)

[10] 昇温ガスクロマトグラフィ

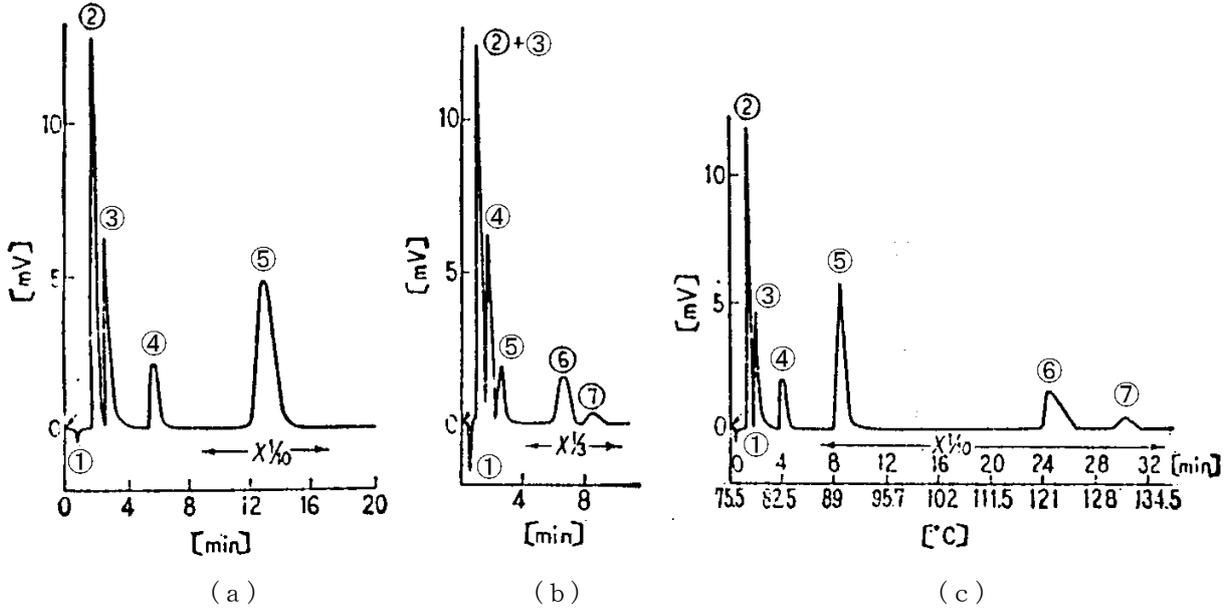


図12. 都市ガスのガスクロマトグラム

- (a) 定温 (75.5°C)
- (b) 定温 (140°C)
- (c) 昇温 (75.5~140°C)

①: H₂, ②: N₂, ③: CO, ④: CH₄, ⑤: CO₂, ⑥: C₂H₄, ⑦: C₂H₆

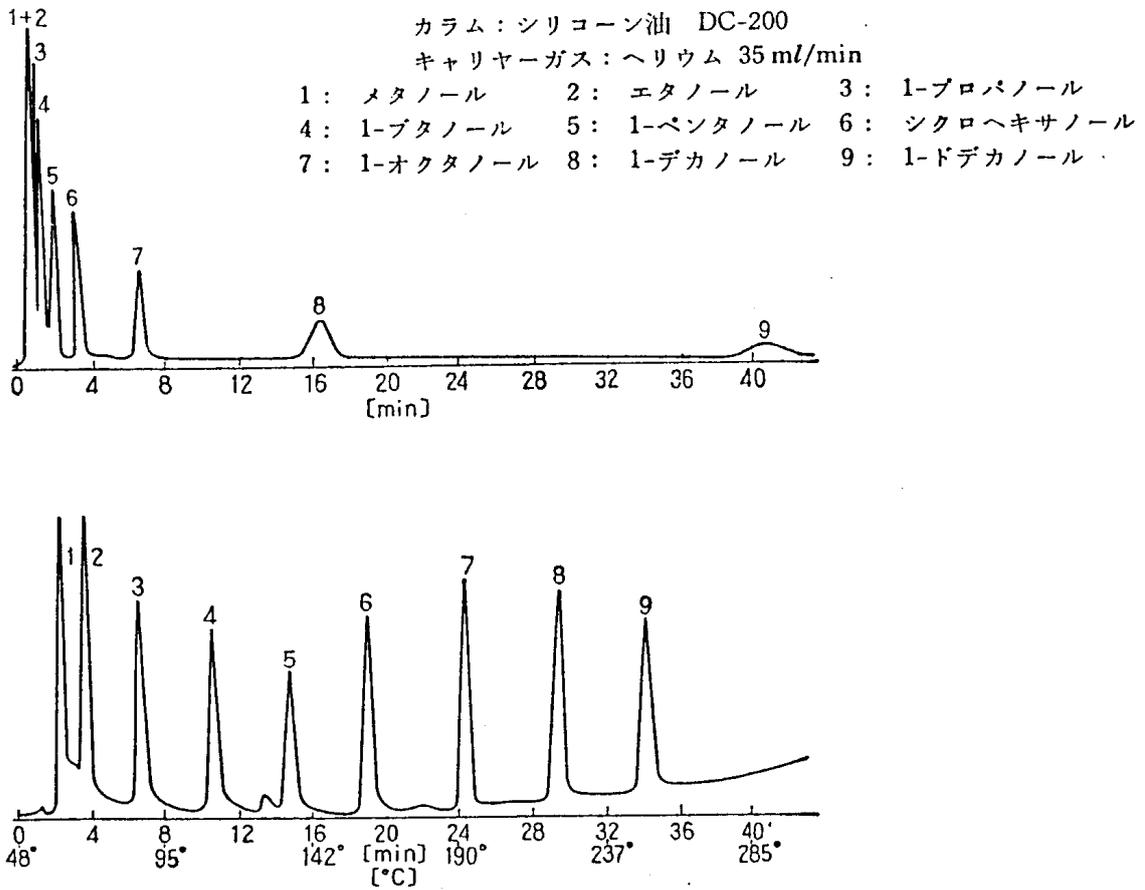


図13. アルコール類のガスクロマトグラム

[11] キャピラリーカラム (capillary column)

ガラスキャピラリー, ステンレスキャピラリー, WCOT, SCOT

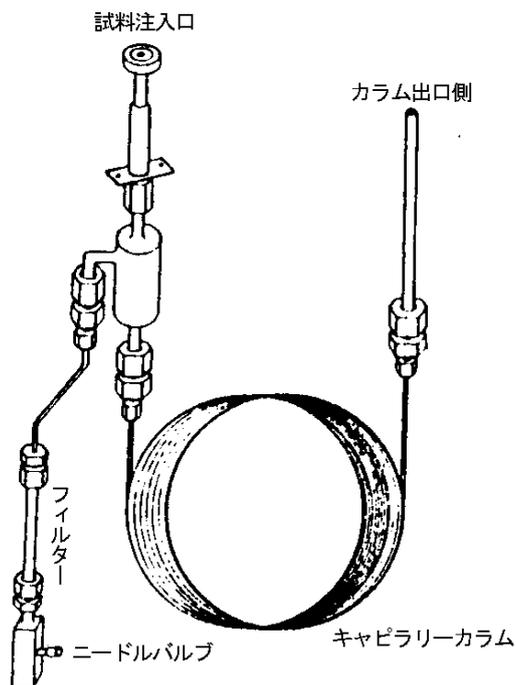


図14. キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフ

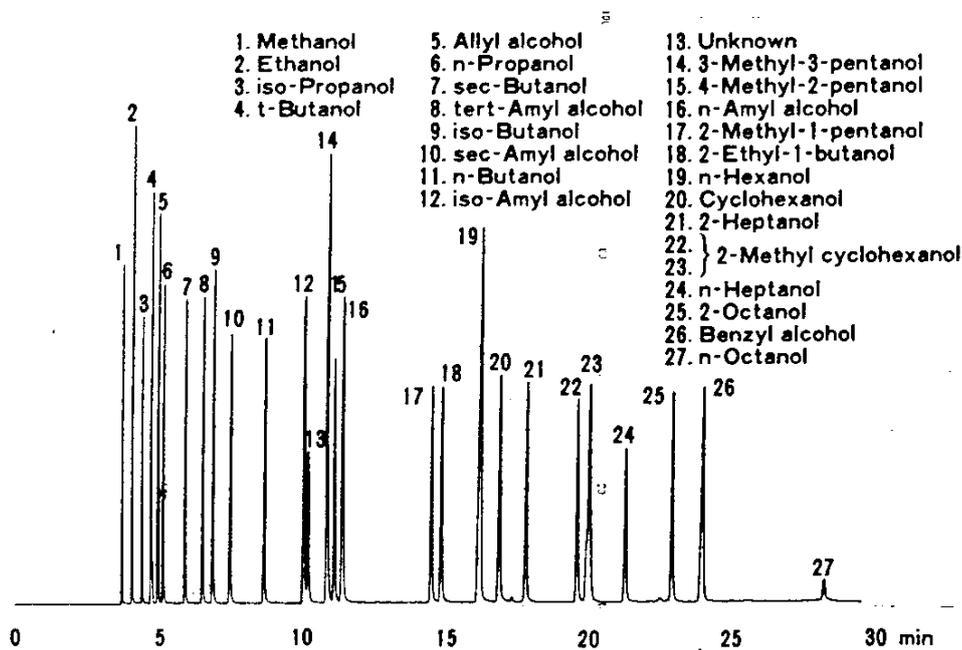


図15. キャピラリーカラムによるアルコールの分析
(WCOT OV-101 0.25mm×50m)

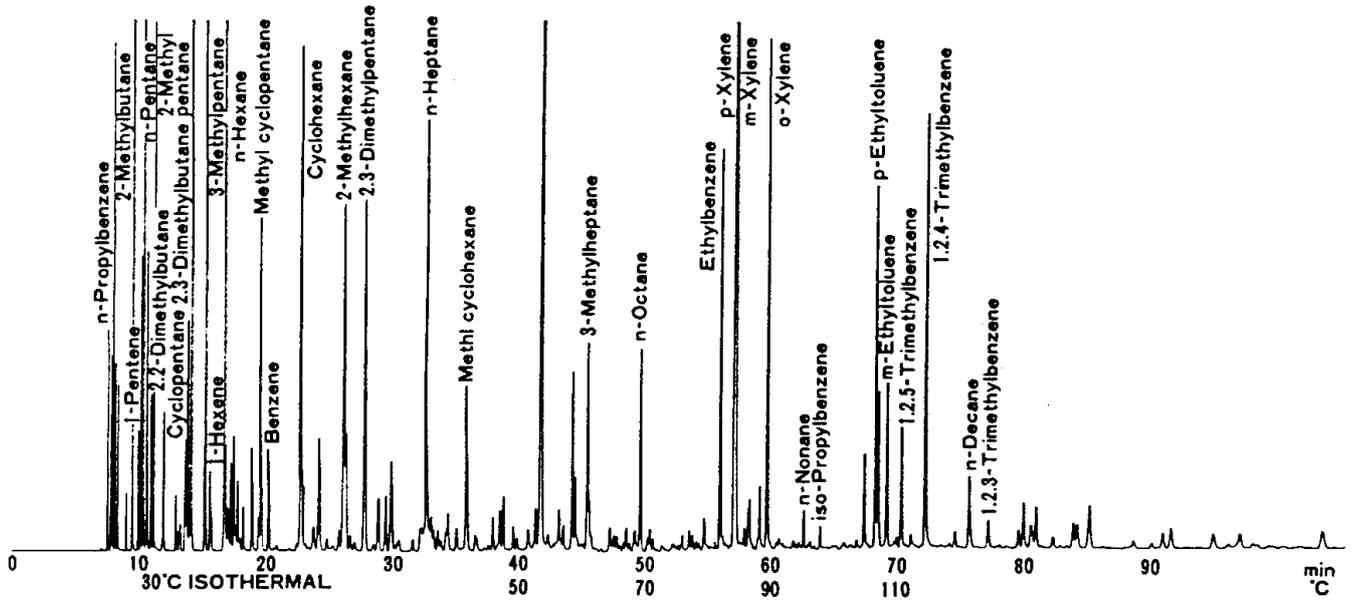


図 16. レギュラーガソリンの分析
(SCOT OV-101 0.28mm×50m)

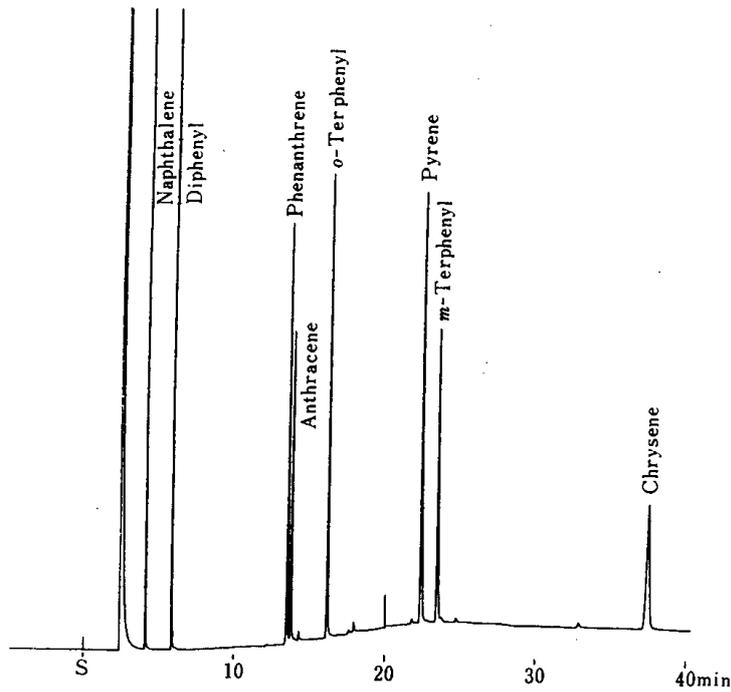


図 17. 多環芳香族の分析
(SCOT Silicone GE SF96 0.3mm×30m)

[12] 熱伝導度検出器 (thermal conductivity detector, TCD)

熱伝導度

フィラメント, 電気抵抗

汎用検出器

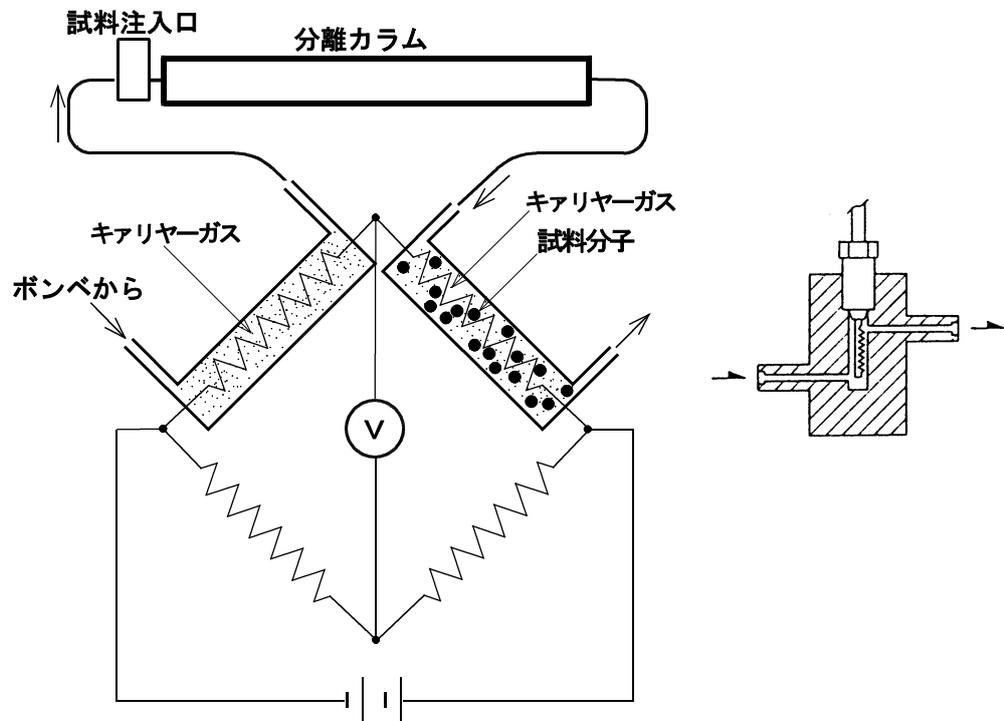
 10^{-6} g s^{-1} 

図18. 熱伝導度検出器

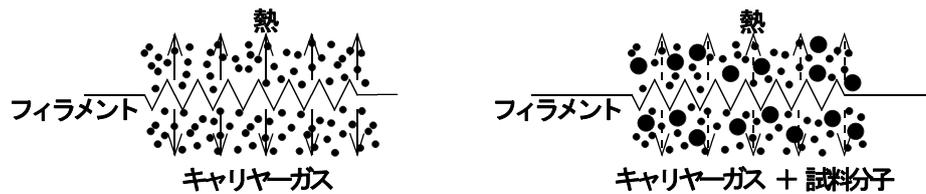
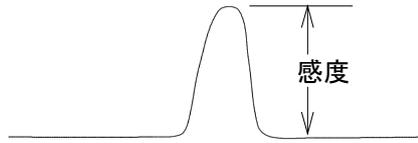


図19. 検出器の原理

[問 1 1] 熱伝導度検出器の感度(試料成分の量に対する出力電圧の変化量)は、検出器内でのその成分蒸気の濃度(分圧)に比例している。



この検出器の感度が成分濃度に比例することを、TCDの動作原理を基に説明せよ。

[問 1 2] 図 1 2 はヘリウムをキャリアーガスに、TCDを検出器に使用して測定したクロマトグラムである。いずれにおいても、①のピークが逆に(下向きに)出ている。これについて、TCDの動作原理をもとに、説明せよ。

[13] 水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector, FID)

荷電粒子

汎用検出器

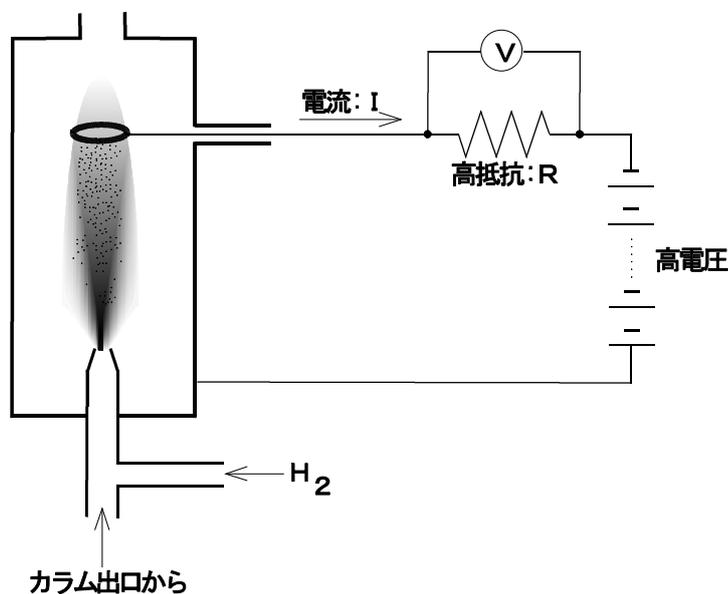
 $10^{-10} \text{ g s}^{-1}$ 

図20. 水素炎イオン化検出器

[問13] 水素炎イオン化検出器の検出限界（検出できる最低の量で、この問題では、1秒間にカラムから検出器に流出してくる化合物の重量）を、以下の仮定の下で、推定せよ。

[仮定1] 水素炎イオン化検出器の高電圧回路に0.1 pAの電流が流れれば、高抵抗Rの両端にあらわれる電圧を計ることができる。

[仮定2] 炎中にできる炭素の粒塊は、1000個の炭素原子からできている。

[仮定3] 炎中では大部分の炭素原子は燃えてしまうことと、炭素の状態であっても塊の形成に関与しないものがあるので、この炭素粒塊の形成に関与している炭素原子の割合は全炭素の0.01%である。

[仮定4] この化合物は炭素原子10個からできていて、分子量は150である。

[問14] 水素炎イオン化検出器 (FID) での炭化水素の相対重量感度 (左側) と相対モル感度 (右側) を示す。相対重量感度がほぼ一定であるのに対して、相対モル感度は化合物に含まれている炭素数とよい相関関係がある。FIDの動作原理を基に、説明せよ。

(注: 相対重量感度とは同じ重さ [g] の試料で得られる感度, 相対モル感度とは同じ物質質量 [mol] の試料で得られる感度を表している)

化合物	相 対 感 度		化合物	相 対 感 度	
	重量	モル		重量	モル
メタン		0.90	クメン	0.97	8.14
エタン		1.89	2,2-ジメチルブタン	1.04	6.20
プロパン		2.84	2,2-ジメチルペンタン	1.02	7.14
n-ブタン		3.78	2,2-ジメチルヘキサン	1.01	8.06
n-ペンタン	1.04	5.24	2,2-ジメチルヘプタン	0.97	8.69
n-ヘキサン	1.03	6.20	3,3-ジエチルペンタン	1.00	8.96
n-ヘプタン	1.00	7.00	2,2,3-トリメチルヘキサン	1.00	9.05
n-オクタン	0.97	7.74	2,4,4-トリメチルヘキサン	1.01	9.05
n-ノナン	0.98	8.78	2,2,4,5-テトラメチルヘキサン	1.00	9.94
			2,2,3,3-テトラメチルヘキサン	1.01	10.05
ベンゼン	1.12	6.11			
トルエン	1.07	6.88	p-エチルトルエン	1.00	8.40
p-キシレン	1.00	7.42	m-エチルトルエン	1.01	8.48
o-キシレン	1.02	7.56	o-エチルトルエン	1.02	8.56
エチルベンゼン	1.03	7.64	ブチルベンゼン	0.98	9.19
m-キシレン	1.04	7.71			

[14] 電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD)

ヘリウム, 放射線源: ^3H , ^{63}Ni

選択的検出器, 親電子性化合物, F, Cl, S, N, 多環芳香族化合物

$10^{-14} \text{ g s}^{-1}$

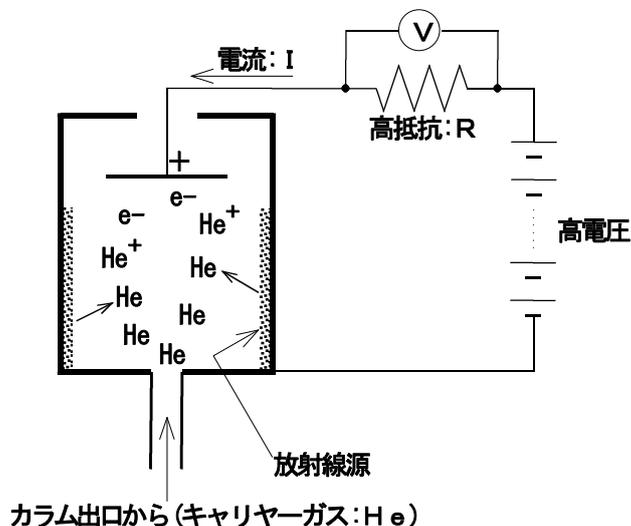


図 2.1. 電子捕獲型検出器

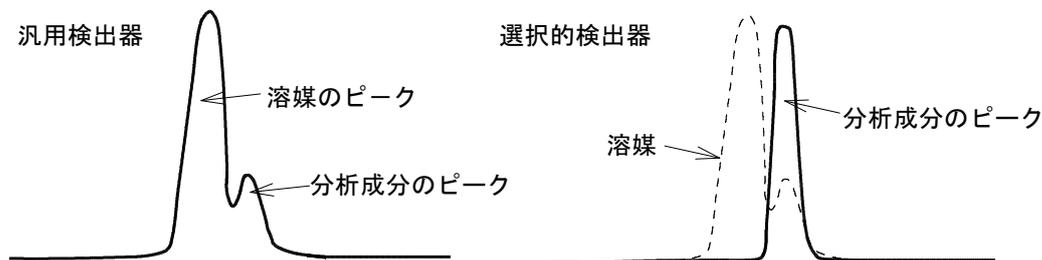


図 2.2. 選択的検出器の利点

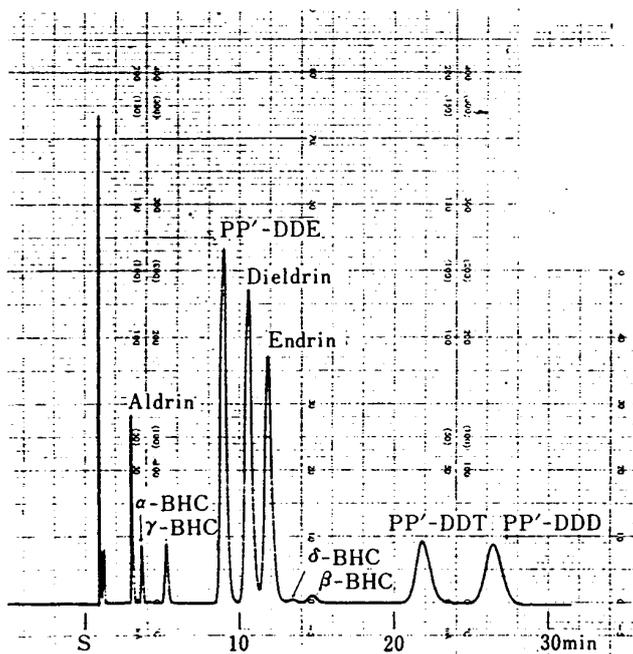


図 2.3. ECDによる殺虫剤の分析

[問15] 電子捕獲型検出器の検出限界（検出できる最低の量で，この問題では，1秒間にカラムから検出器に流出してくる化合物の重量）を，以下の仮定の下で，推定せよ。

[仮定1] 電子捕獲型検出器の高電圧回路に流れる電流が1 pA変化すれば，高抵抗Rの両端にあらわれる電圧変化を知ることができる。

[仮定2] 親電子性の化合物の1個は，検出器中で10%の確率で電子1個を捕獲する。

[仮定3] この親電子性化合物の分子量は150である。

[問16] ガスクロマトグラフィによって農薬の分析をするときに，ECDは非常に有効な検出器である。ECDによって分析できる農薬（塩素，硫黄，窒素のいずれかを含む化合物）の例を，その構造とともに書け。

[15] 炎光検出器 (flame photometric detector)

炎光, 含リン化合物, HPO , 528 nm, 含硫黄化合物, S_2 , 394 nm

選択的検出器

$10^{-12} \text{ g s}^{-1}$

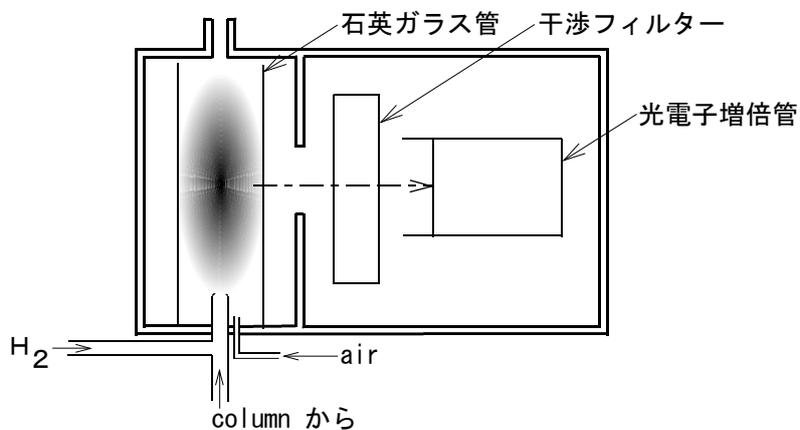


図24. 炎光検出器

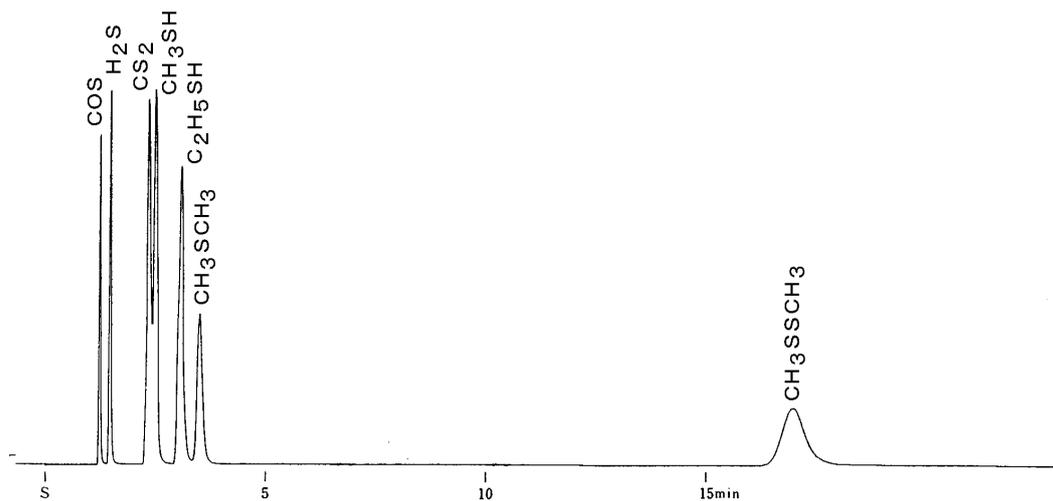


図25. FPDによる硫黄化合物の分析

[問17] 硫黄化合物をFPDによって検出すると、検出器の出力は硫黄化合物の量の2乗に比例するという。この原因を推定せよ。

(ヒント: FPDでの硫黄の発光は、二原子硫黄 (S_2) 分子によっている)

[16] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析」裳華房, 1979, p 275
- (2) J.W. ロビンソン (氏平 祐輔)「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p 329
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p 467

[17] 総合問題

[問18] * クロマトグラフィーに関する以下の間に答えよ。

(1) 「クロマトグラフィー」とはいかなる分析方法であるかを一般的に定義せよ。

(2) 気-液クロマトグラフィーにおいて二成分A, Bが分離される様子を示す図1をもとに, 分配係数などを用いて分離のメカニズムを説明せよ。

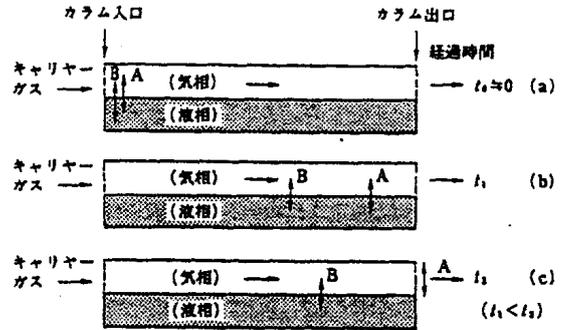


図1

(3) 二成分A, Bについて観測される典型的なクロマトグラムを図2に示す。ここで, Aの保持時間 t_{Ra} が10分で, ピークAについて理論段数10,000段が得られたとする。このとき, ベースラインにおけるAのピーク幅 w_a を求めよ。

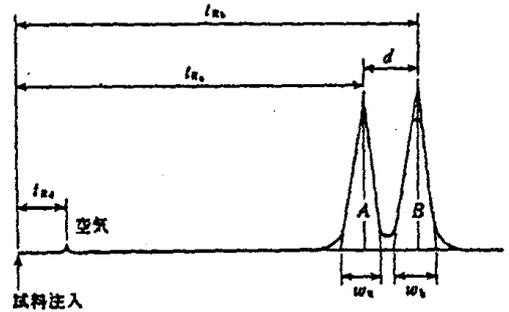


図2

(4) 上記(3)の場合に, ピークAとBとについて分離能Rを求めたところ, 1.5であった。このとき, ピークBの保持時間 t_{Rb} を求めよ。ただし, ピーク幅 $w_a = w_b$ とする。

(5) 図3は, GCで汎用されている熱伝導度検出器の構造と関係する電気回路を示したものである。この図をもとに, この検出器による試料気体成分の検出原理を説明せよ。

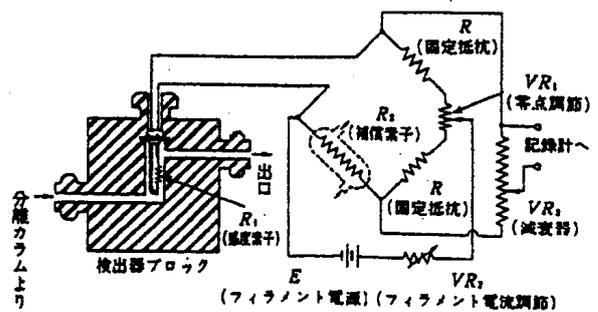


図3

[問 19] * 分析化学において化合物の分離法として利用されるクロマトグラフィーに関する以下の問に答えよ。

(1) ガスクロマトグラフィーにおける理論段高 H について、キャリアガスの流速 u および係数 A , B , C で表す簡単な理論式を書き, その意味を説明せよ。

(2) (1)の問で, 最小理論段高を与えるキャリアガスの流速を表す式を誘導せよ。

(3) クロマトグラフィーを, 固定相, 移動相, および分離の原理の違いにより, 4種類に分けて簡単に解説せよ。

