

機器分析・分析化学

ゆっくり丁寧・これで納得

# ガス Gas Chromatography

## クロマトグラフィー

### 特徴・装置 概要の解説

何がわかる?

クロマトグラムの見方

分離分析  
必ず深くわかる

No. 11-5



1

## 目次

1. クロマトグラフィーの理論：YouTube動画の紹介
2. ガスクロマトグラフィーの特徴
3. ガスクロマトグラフィーで測定できるのは？
4. ガスクロマトグラフィーの装置概要
5. ガスクロマトグラムの見方

2

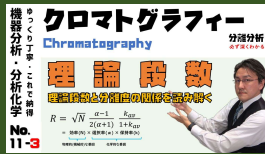
## 1. クロマトグラフィーの理論：動画の紹介



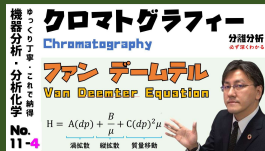
#11-1  
なぜ、クロマトグラフィーで分離できるのか？



#11-2  
なぜ、定性分析ができるのか？ クロマトの頻出用語を紹介  
(分配係数・保持係数・分離係数・分離度・シンメトリー係数)



#11-3  
理論段数と分離度Rの関係式から、クロマトを使い倒す



#11-4  
クロマトの頻出式  
ファンデームテル式を読み解く

3

## 2. ガスクロマトグラフィーの特徴①

### ガスクロマトグラフィー(GC; Gas Chromatography)

液体クロマトグラフィーと双璧をなすクロマトグラフィー手法として諸科学の分野にいて利用。気体-固体クロマト(GSC)と気体-液体クロマト(GLC)がある。

#### 1. 高分解能

比較的容易に高いカラム効率が得られ、高分解能測定が可能

#### 2. 高感度・高選択性

サンプルと検出器の組合せでは、フェトムグラム( $10^{-15}$ g)が検出可能。特定の物質に対して高い選択性をもった検出器が開発

#### 3. 迅速性

移動相と固定相の分配平衡が液体に比べて格段に速いため、短時間で測定が可能

4

### 3. ガスクロマトグラフィーで測定できるのは？

#### ガスクロマトグラフィーの大きな制約(測定できない試料)

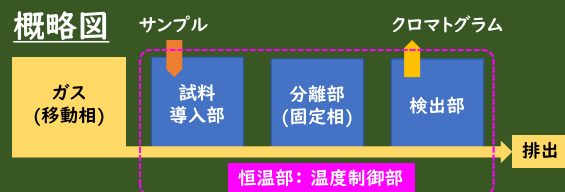
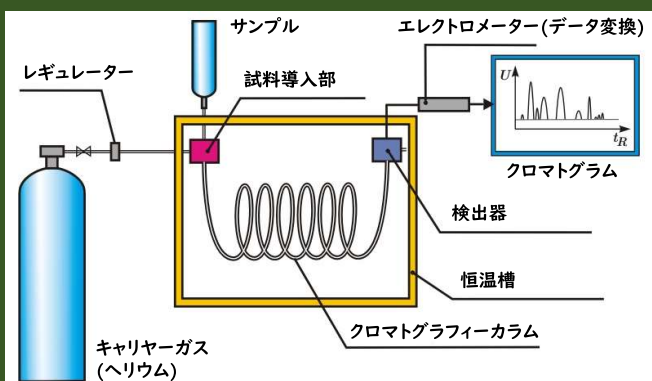
「**気体**」

カラム使用温度で「**数百Pa以上の蒸気圧をもつ化合物**」  
のみ 測定が可能

ガスクロは、液クロに対して、①高分解能・②高感度・高選択性・③迅速性という利点があるため、液クロとの分析対象に対する相補的な関係を維持しつつ、無機ガスや揮発性有機化合物等の「**複雑な混合系サンプル**」の分離分析に威力を発揮する。

5

### 4. ガスクロマトグラフィーの装置構成



#### 移動相

GCの場合、移動相とサンプル間で相互作用がない場合が多く、移動相はキャリアーガス(Carrier Gas)と称される。

#### 固定相

GSCの場合、珪藻土などの固体。GLCの場合、シリコーン系ポリマーなどの液体が使用される。

GS(気体-固体)Cの相互作用 → **吸着平衡**

GL(気体-液体)Cの相互作用 → **分配平衡**

6

#### 4. 各装置部：ガスクロマトグラフィーの装置構成

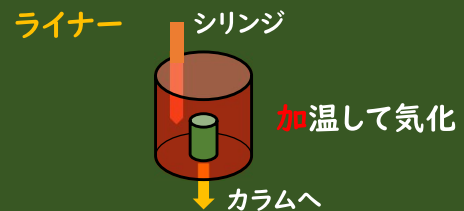


7

#### 4. 試料導入部

サンプルを装置に導入するには、**気化させる必要がある**。カラム内にサンプルを導入する場合と**ライナーと呼ばれる小部屋**でサンプルを気化させて、一部および全量を導入する方法がある。

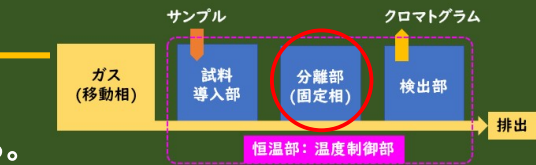
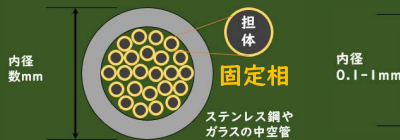
- ◆ **スプリット注入法**  
導入時の拡散を抑え、短時間に一部を注入
- ◆ **スプリットレス注入法**  
微量分析用。全量を注入
- ◆ **直接注入法**  
内径0.53mmφのカラムにのみ適用
- ◆ **コールドオンカラム法**  
熱分解・熱変化しやすい成分を注入する方法
- ◆ **温度プログラミング気化法**  
温度を制御して、サンプルのみを注入する方法



8

## 4. 分離部

分離部は、  
 充填カラムと中空キャピラリーカラムに分類される。  
 充填カラム vs 中空キャピラリーカラム



充填カラム: 各種液相を担持した担体が充填  
 キャピラリーカラム: カラム内壁に物理的・化学的に固定相を固定

中空カラムが、充填カラムに比べて分解能が飛躍的に高い理由

- 単一な液路のため、**van Deemter式**の多流路拡散(A項)を無視できる。理論段数高さを小さくできる。
- 通気性が高いためカラムを長く設計できる。長いカラムは、**分配回数を稼げる**ので、**理論段数Nを増やす**ことができる。
- **Van Deemter式**の物質移動の抵抗(C項)は、カラム内径および固定相の厚みの2乗に比例する。そのため、内径や厚みを小さく設計できる中空カラムの方が**理論段数高さを小さく**できる。

➡ 有機化合物の混合試料はGCの中空カラムが標準使用

9

## 4. 検出部

検出部は、  
 高感度であるだけでなく、**広範囲**にわた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**といった相反する特性を満たしている。

多彩な検出器の使用が可能

1. 水素炎イオン化検出器 (FID; flame ionization detector)
2. 熱伝導度検出器 (TCD; Thermal conductivity detector)
3. 電子捕獲型検出器 (ECD; Electron Capture detector)
4. 炎光光度検出器 (FPD; Flame photometric detector)
5. 熱イオン化検出器 (FTD; Flame Thermionic detector)
6. 光イオン化検出器 (PID; Photo ionization detector)
7. 質量分析計 (MS) → 別動画



10

## 4. 検出部①

検出部は、

高感度であるだけでなく、**広範囲**にわた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**といった相反する特性を満たしている。



多彩な検出器の使用が可能

1. 水素炎イオン化検出器 (FID; flame ionization detector)
2. 熱伝導度検出器 (TCD; Thermal conductivity detector)
3. 電子捕獲型検出器 (ECD; Electron Capture detector)
4. 炎光光度検出器 (FPD; Flame photometric detector)
5. 熱イオン化検出器 (FTD; Flame Thermionic detector)
6. 光イオン化検出器 (PID; Photo ionization detector)
7. 質量分析計 (MS) → 別動画

11

## 4. 検出部②

水素炎イオン化検出器 (FID; flame ionization detector)

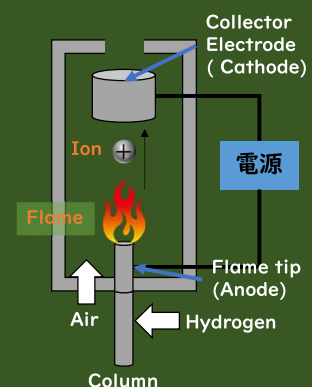
キャリアーガスに空気と水素を混ぜて、**水素炎**中で、サンプルをイオン化。

このイオンを電場をかけたコレクター電極で捕獲して、クロマトグラムを作成する機構。



**炭素原子の数**に比例した応答を示す。

- ✓ 低濃度 (ppb) も有機物資料を検出可能
- ✓ 検量線のダイナミックレンジが  $10^7$  がある
- デメリット
- ギ酸やホルムアルデヒドは低感度
- 水や無機ガスには無反応



12

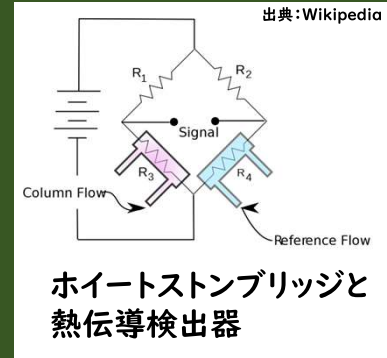
#### 4. 検出部③

##### 熱伝導度検出器 (TCD; Thermal conductivity detector)

キャリアガスに高い熱伝導度をもつヘリウムや水素が使われる。キャリアガスとサンプル入りのキャリアガスの**熱伝導度の差**を検出



原理的には、キャリアガスと異なる**すべての気体試料が測定可能**  
FIDほどの検出感度はない。



13

#### 4. 検出部④

##### 電子捕獲型検出器 (ECD; Electron Capture detector)

$\beta$ 線源( $^{63}\text{Ni}$ )とキャリアガスから陽イオンと熱電子が発生

→ 熱電子は**電気陰性度の高いサンプル**に捕獲され、その陰イオンが発生する。この陰イオンと先に生じた陽イオンが結合しイオン電流の変化を測定。

→ 超微量の**ハロゲン化物やニトロ化合物の検出**に威力を発揮

(※**PCB, ダイオキシン類**の定性・定量分析 & **ニトロ化合物の爆薬**の感知)

☑  $\beta$ 線源を使うので、放射性物質に関する管理が必要

##### 炎光光度検出器 (FPD; Flame photometric detector)

水素炎(還元炎)中で、**含硫黄(S)および含リン(P)化合物**が燃焼して $\text{S}_2$ や $\text{HPO}$ などの分解物が生じ、これらが励起された後に発光する強度を測定する。硫黄やリンの選択的検出器。

近年、**有機スズ(Sn)化合物**の定量にも利用。

14



## 4. 検出部⑤

### 熱イオン化検出器 (FTD; Flame Thermionic detector)

水素炎中に設置したアルカリビーズから生じるアルカリ金属ガスが、含窒素および含リン化合物の分解物であるCNやPOなどのラジカルに電子を供与アルカリ金属イオンの増分を検出。

→ **含窒素および含リン化合物**を高感度に検出

### 光イオン化検出器 (PID; Photo ionization detector)

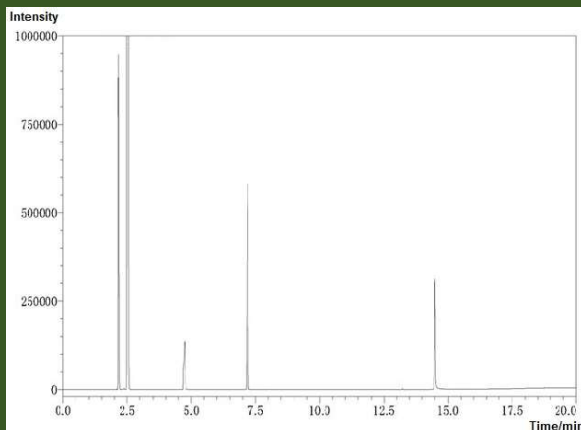
サンプルのイオン化エネルギーより大きいエネルギー光を照射することでイオン化する。紫外光により陽イオンと電子に分離し、生成した陽イオンと電子が各電極に引き寄せられ電流が発生。紫外光のエネルギーを調整することで**検出感度を調整**でき、例えば

10.03eV の Kr → 無機ガスには無反応 **有機成分のみ検出**

9.57eV の Xe → **芳香族成分のみ**を選択的に検出

15

## 5. ガスクロマトグラムの見方



Time/ 保持時間

→ 定性分析

→ 事前に各種試料の保持時間を登録

AREA/ 面積

→ 検量線から 定量分析が可能

CONC%/ 面積% ※含有率ではありません

→ 各成分の補正係数で含有率を算出

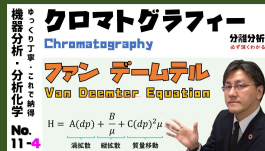
Peak No	Time (R. T.)	AREA	CONC %	HEIGHT %	
1	4.739	529387	21.030	13.365	1,4-Butanediol
2	7.192	1288059	51.168	56.585	Butylcarbitol
3	14.493	699917	27.802	30.050	Stearic acid
Sum		2517363	100.000	100.000	

16



ご視聴ありがとうございました。

- ガスクロマトグラフィーによって測定できるのは、「**気体**」および「**カラム温度で数百Pa以上の蒸気圧をもつ物質**」
- 分離機構は、GSC(気体-固体)は**吸着平衡**, GLC(液体-固体)は**分配平衡**である。
- 充填カラムに比べて、**中空カラムの方が分離能が高い**。(van Deemter式)



$$H = A(dp) + \frac{B}{\mu} + C(dp)^2\mu$$

- 多彩な検出部により、**高感度**でありながら高い**選択性**
- クロマトグラムから、**定量分析**と**定性分析**が可能

学外へのアウトプットは自己研鑽につながっています。  
皆さんと共に様々に学んでいます。