

1. 目的

クロマトグラフ法とは、一般に物質の吸着力の差を用いて混合物を分離、分析する方法である。代表的なものとして、ペーパクロマトグラフ法、液体クロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ法などがある。特にガスクロマトグラフ法は沸点 300 程度以下の有機物の混合物を、少量の試料で迅速に分析できる。また、ガスクロマトグラフィーの分解能は各種クロマトグラフ法の中で最高であり、また高感度である。[1] また、固定相の物質を変えることで様々な種類の試料を分析することができる。

2. 実験原理

ガスクロマトグラフ法の実験装置を図 1 に示す。

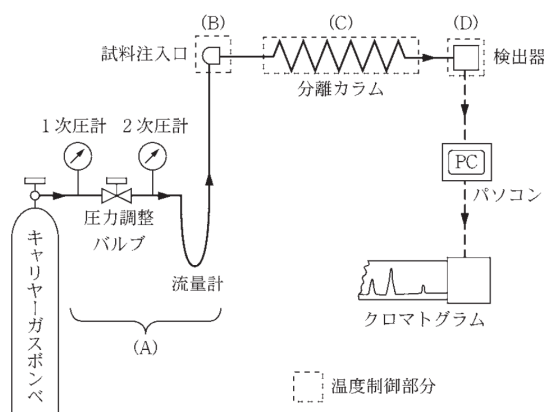


図 1 ガスクロマトグラフ法の装置 [1]

分離カラムは直径 3～6mm 程度の金属管で、試料を溶解する不揮発性液体 A を塗布した固体粒子（固定相）が詰められている。分離カラムは恒温槽に導入され試料は注入されると直ちに揮発する。分離カラムには常に一定の流速で A に溶解しないガス（移動相）が流されており、これをキャリアガスと呼ぶ。ここで試料注入口から少量の試料 B を注入すると、B の蒸気は直ちに A に溶解する。しかそ直後に B を含まないキャリアガスに接するため B は直ちに揮発し移動するが、わずかに進んだところで再び A に溶解する。B はこれを繰り返しながら分離カラムから脱出する。ここで試料に溶解度の異なる物質 B_1, B_2, B_3, \dots が含まれていたとすると、これらは異なる速度で溶解、揮発を繰り返すため次第に分離カラム内で分離していく。結果 B_1, B_2, B_3, \dots は異なる時間（保持時間）に分離カラムから脱出するため、検出器を用いてこれを検出できる。保持時間は各物質固有であり、事前に保持時間を調べておくことで未知物質の定性分析をできる。また、固定相 A として蒸気に対して溶解度の異なる物質ではなくて、吸着度の異なる物質を用いることもできる。

検出器としては熱伝導検出器 (TCD) が一般に用いられる。TCD はホイートストンブリッジ回路の 2 つの抵抗をキャリアガス、キャリアガス + 試料蒸気で冷却することにより構成され、キャリア

ガスと熱伝導率の異なる試料蒸気が流れると抵抗率が変化し、電位差が生じる。これを測定することで、試料の存在を検出できる。故にガスクロマトグラフ装置の出力は時間-電圧グラフになる。出力グラフの面積は、物質ごとに見れば物質質量に比例するため、絶対検量線などを用いてグラフから物質質量を測定できる。

3. 実験方法

3.1 装置条件

固定相物質、キャリアガス流量 (mL min^{-1})、気化温度 ($^{\circ}\text{C}$)、カラム温度 ($^{\circ}\text{C}$)、検出器のブリッジ電流 (mA) を記録した。

3.2 保持時間の測定

マイクロシリンジでエタノールを採取したのち、マイクロシリンジの針を試料注入口に差し込みすばやくプランジャーを押し込む。同時にクロマトグラムの印字を開始することでエタノールの保持時間を記録した。同様に各アルコールについて保持時間を記録した。また、マイクロシリンジで試料を採取する際にはメタノールで洗浄した後、乾燥、各アルコールで共洗いしてから用いた。

3.3 絶対検量線・補正係数の測定

各物質の容量比が異なる混合既知試料について2回ずつクロマトグラムを作成した。各物質の密度、分子量から物質質量を計算し、各物質質量でのクロマトグラムの平均ピーク面積をプロットすることで絶対検量線を作成した。また、混合既知試料のエタノールを標準物質として(1)式で各物質の補正係数 F_i を計算した。

$$F_i = \frac{\text{標準物質のピーク面積}}{\text{成分 } i \text{ のピーク面積}} \times \frac{\text{成分 } i \text{ の物質質量}}{\text{標準物質の物質質量}} \quad (1)$$

各 F_i と各成分のピーク面積 A_i から成分 i のモル比を(2)式で計算できる。

$$\text{成分 } i \text{ のモル比 } (\%) = \frac{A_i F_i}{\sum_i A_i F_i} \times 100 \quad (2)$$

3.4 未知試料の分析

未知試料についてクロマトグラムを作成した。実験2で測定した保持時間から各ピークと物質を対応させ、絶対検量線から物質質量を算出し組成モル比を計算した。また、補正係数を用いてピーク面積から直接組成モル比を計算した。

4. 実験結果

4.1 装置条件

装置条件は表 1 の通りである.

表 1 装置条件

項目	数値
固定相	PEG1500
キャリアーガス (He) 流量	1.833 mL min ⁻¹
気化温度	150 °C
カラム温度	120 °C
検出器のブリッジ電流	100 mA

4.2 保持時間の測定

各物質の保持時間は表 2 の通りである.

表 2 保持時間

物質名	保持時間 (min)
エタノール	1.178
1-プロパノール	1.554
1-ブタノール	2.351
1-ペンタノール	3.857

4.3 絶対検量線・補正係数の測定

4.3.1 絶対検量線

混合既知試料 ~ について, 2 μ L あたりの各物質の物質量を (3) 式で計算した.

$$\text{物質量 (mol)} = \text{体積 (cm}^3\text{)} \times \text{容量比} \times \frac{\text{密度 (g cm}^{-3}\text{)}}{\text{分子量}} \quad (3)$$

各試料のクロマトグラムを作成し, 保持時間から各ピークと物質を対応させ, 物質ごとにピーク面積, 物質量をプロットする. これが絶対検量線である. 図 2 に絶対検量線を示す.

表 3 物質量と面積

試料	物質量 ($\times 10^{-6}$ mol)				平均ピーク面積 ($\times 10^5$ $\mu\text{V s}$)			
	エタノール	1-プロパノール	1-ブタノール	1-ペンタノール	エタノール	1-プロパノール	1-ブタノール	1-ペンタノール
	17.11	0.000	10.93	0.000	25.400	0.0000	22.013	0.0000
	0.000	13.39	0.000	9.229	0.0000	22.331	0.0000	20.058
	3.423	2.679	8.745	7.383	2.9745	4.3249	17.223	16.533
	13.69	10.72	2.186	1.846	20.858	19.434	4.2269	4.0926
	8.557	6.697	5.466	4.615	11.195	11.134	10.567	10.658

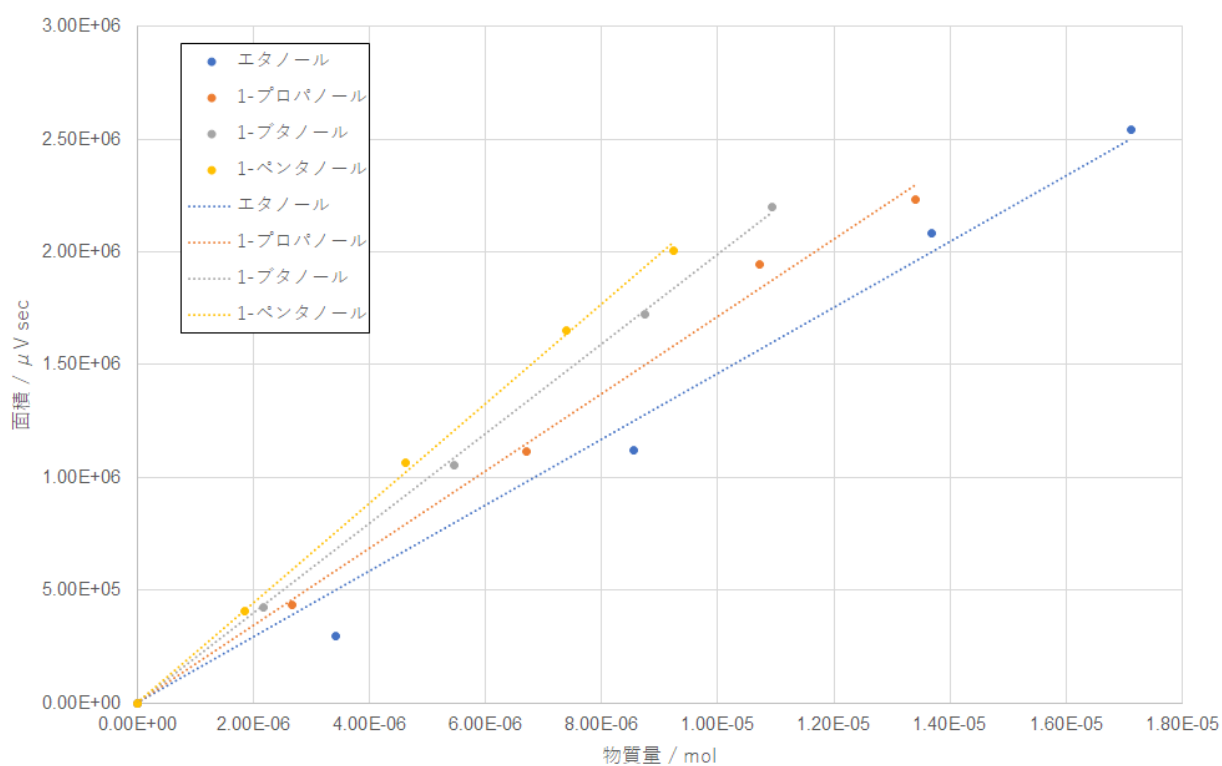


図 2 絶対検量線

最小二乗法より, 各物質に関する近似曲線は表 4 のようになった.

表 4 近似曲線

物質名	近似曲線
エタノール	$y = 1.46 \times 10^{11}x$
1-プロパノール	$y = 1.71 \times 10^{11}x$
1-ブタノール	$y = 1.99 \times 10^{11}x$
1-ペンタノール	$y = 2.21 \times 10^{11}x$

4.3.2 補正係数

4.3.1 の混合既知試料の結果と (1) 式から各物質について補正係数を計算した。表 5 にこれを示す。

表 5 補正係数

物質名	補正係数
エタノール	1.00
1-プロパノール	7.87×10^{-1}
1-ブタノール	6.77×10^{-1}
1-ペンタノール	5.66×10^{-1}

4.4 未知試料の分析

4.4.1 補正係数から算出

未知試料についてクロマトグラムを作成し、そのピーク面積、表 5 の補正係数と (2) 式から組成モル比を算出した。表 6 に結果を示す。

表 6 未知試料の組成決定 (補正係数から算出)

物質名	保持時間 (min)	平均ピーク面積 ($\times 10^5 \mu\text{V s}$)	組成モル比 (%)
エタノール	1.283	14.94	42.1
1-プロパノール	1.649	13.38	29.7
1-ブタノール	2.345	8.077	15.4
1-ペンタノール	3.542	8.021	12.8

4.4.2 絶対検量線から算出

4.4.1 のデータから表 4 の近似曲線を用いて物質質量、組成モル比を算出した。表 7 に結果を示す。

表 7 未知試料の組成決定 (絶対検量線から算出)

物質名	平均物質質量 ($\times 10^{-6} \text{ mol}$)	組成モル比 (%)
エタノール	10.2	39.6
1-プロパノール	7.79	30.4
1-ブタノール	4.07	15.8
1-ペンタノール	3.62	14.1

4.5 保持時間と炭素数・沸点の関係

図 3, 図 4 に $\log(\text{保持時間})$ と炭素数, 沸点の関係を示す.

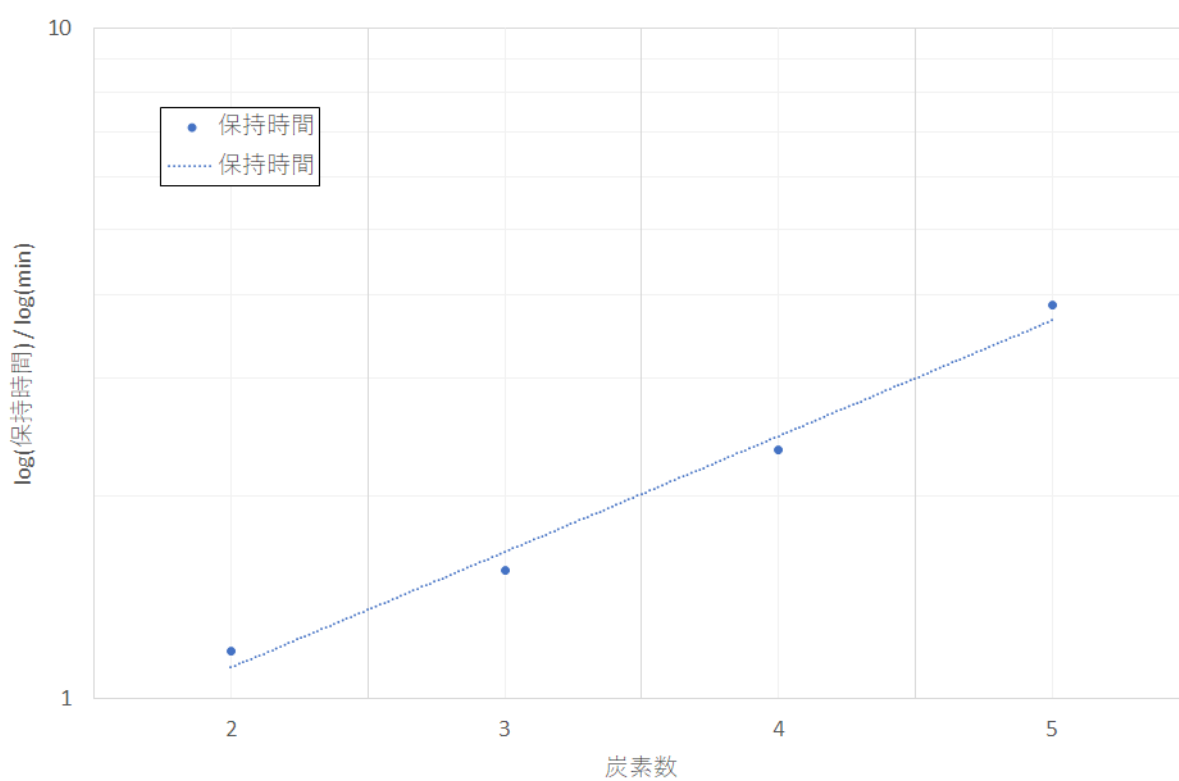


図 3 $\log(\text{保持時間})$ と炭素数の関係

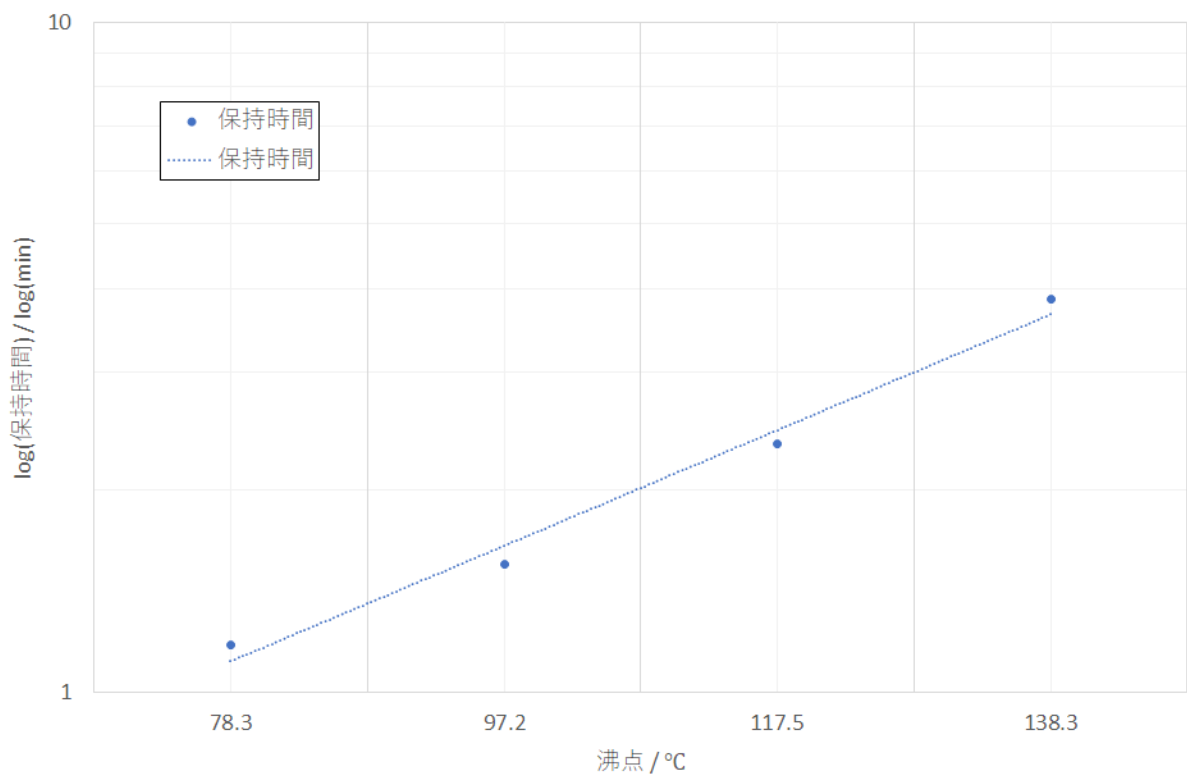


図4 $\log(\text{保持時間})$ と沸点の関係

これらの関係には線形関係が見られる。

5. 考察

参考文献

- [1] 日本化学会. 実験化学講座, 第 3.2 章, pp. 121–122. 丸善, 第 4 版, 1990.