

1. 目的

この実験の目的はガスクロマトグラフ法を用いて未知試料の定性, 定量分析を行うことである.

2. 実験理論

2.1 ガスクロマトグラフ法の原理

試料を溶解する不揮発性液体 A を固体粒子に塗布し金属管に詰める. これを分離カラムと呼ぶ. カラムは恒温槽に導入されており, 注入された試料は直ちに揮発する. カラムには常に一定の流速で A に溶解しないガス C(キャリアガス) が流れている. A, C をそれぞれ固定相, 移動相と呼ぶ. 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. しかし直後に 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し, 検出器によって検出される.

2.2 検出器

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 つの抵抗をそれぞれキャリアガス, キャリアガス + 試料蒸気で冷却することで構成される. 2 つの抵抗の間に温度差が生じると電位差が生じ, これを測定することで試料を検出する.

2.3 定性分析

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. 保持時間は物質固有であり, 保持時間が既知なら未知物質を特定できる.

2.4 定量分析

電圧のピーク面積は成分の物質質量と物質自体に依存する. このことから絶対検量線法, 補正面積百分率法などの手法で定量分析を行える. 絶対検量線法とは, 物質質量, ピーク面積をプロットすることで検量線を作成し, これを用いて物質質量を直接算出する方法である.

補正面積百分率法とは, 組成が既知な試料を用いて, 各成分のピーク面積について標準物質のピーク面積との補正係数 F_i を (1) 式で計算し [3], (2) 式を用いて組成モル比を計算する手法である.

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

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

3. 実験方法

3.1 装置条件

固定相物質, キャリアガス流量 F [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. また用いる試料は以下の通りである.

- 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
- 混合既知試料 ~
- 未知試料

各混合既知試料の容量比は表 1 の通りである.

表 1 混合既知試料の容量比

| 試料番号 | 容量比 |
|------|---------------------------------|
| | 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 |
| | 1 : 0 : 1 : 0 |
| | 0 : 1 : 0 : 1 |
| | 1 : 1 : 4 : 4 |
| | 4 : 4 : 1 : 1 |
| | 1 : 1 : 1 : 1 |

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, 分子量から物質量を計算し, 各物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.

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

(3) 式よりキャリアガス流量 F [mL min^{-1}] を計算する.

$$F = \frac{5 \text{ mL}}{\frac{16.37}{60} \text{ min}} \quad (3)$$

装置条件は表 2 の通りである.

表 2 装置条件

| 項目 | 数値 |
|-----------------|----------------------------|
| 固定相 | PEG1500 |
| キャリアーガス (He) 流量 | 18.33 mL min^{-1} |
| 気化温度 | 150 $^{\circ}\text{C}$ |
| カラム温度 | 120 $^{\circ}\text{C}$ |
| 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 3 の通りである.

表 3 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 μL あたりの各物質の物質量を (4) 式で計算した。

$$\text{物質量} [\text{mol}] = \text{体積} [\text{cm}^3] \times \text{容量比} \times \frac{\text{密度} [\text{g cm}^{-3}]}{\text{分子量}} \quad (4)$$

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 1 に絶対検量線を示す。

表 4 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 |

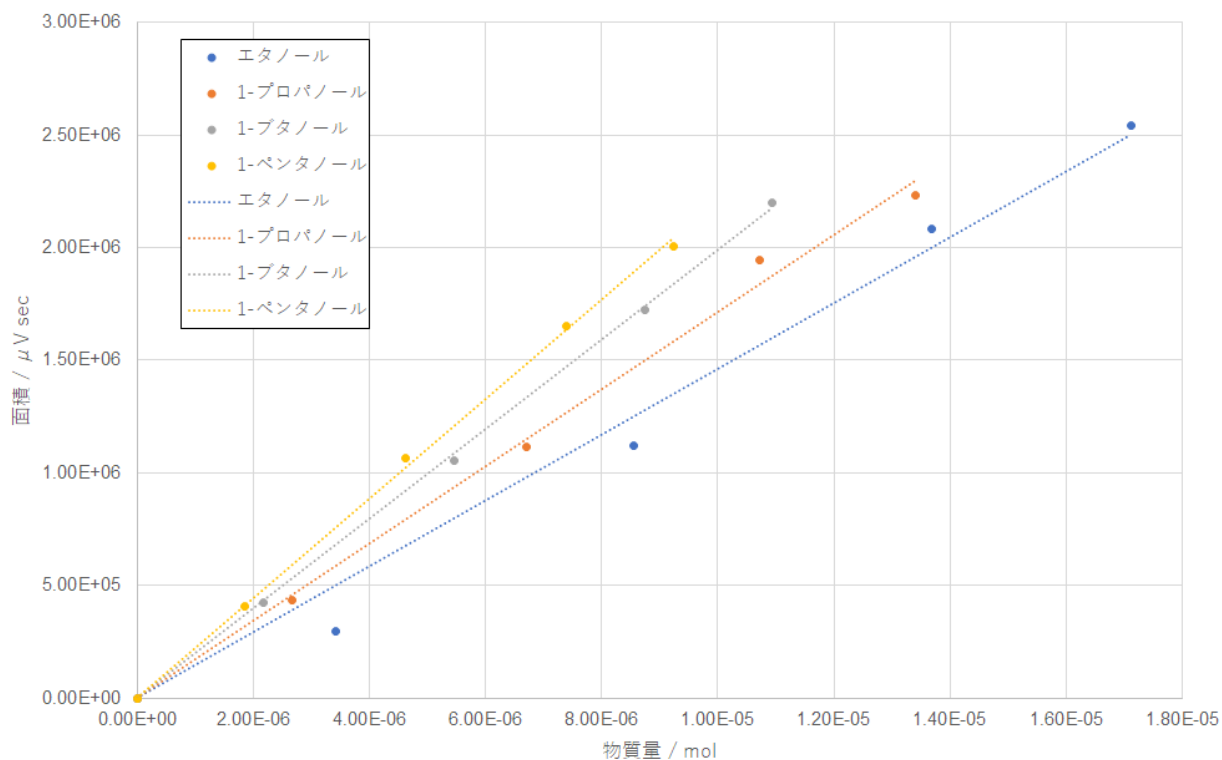


図 1 絶対検量線

最小二乗法より, 各物質に関する近似曲線は表 5 のようになった.

表 5 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 6 にこれを示す.

表 6 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 6 の補正係数と (2) 式から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 (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 5 の近似曲線を用いて物質質量, 組成モル比を算出した. 表 8 に結果を示す.

表 8 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 ($\times 10^{-6}$ 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 2, 図 3 に \log (保持時間) と炭素数, 沸点の関係を示す.

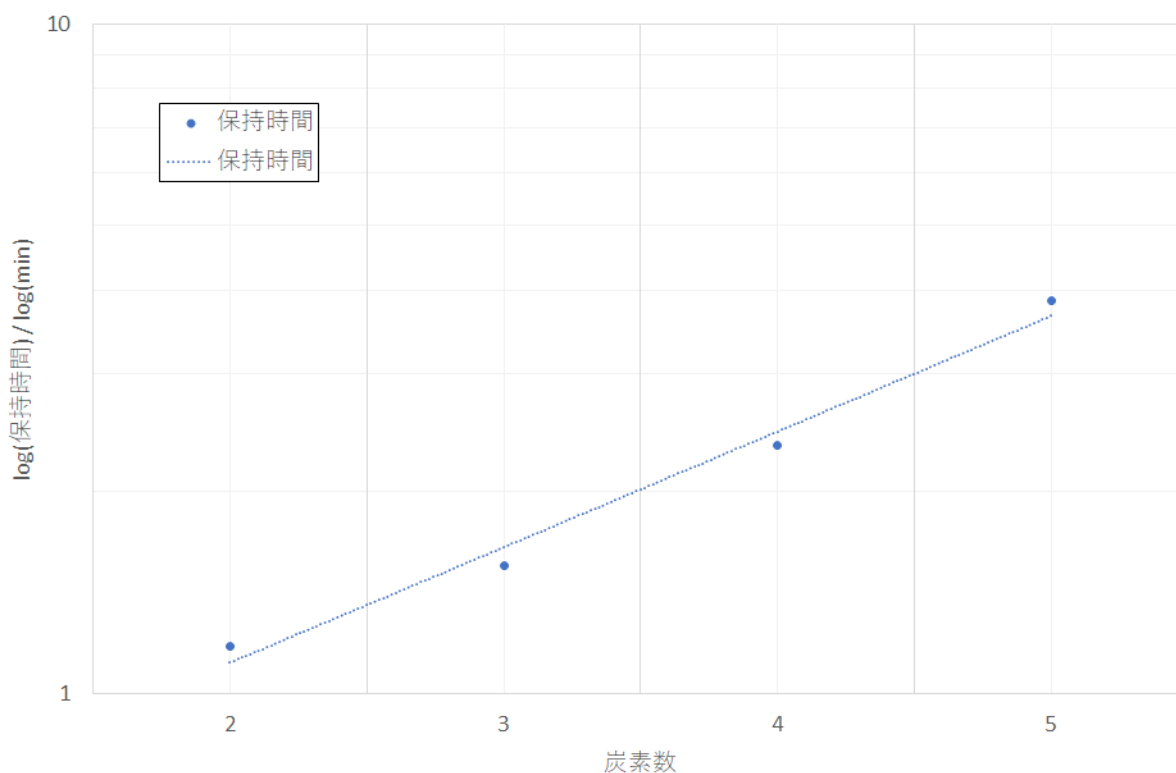


図 2 \log (保持時間) と炭素数の関係

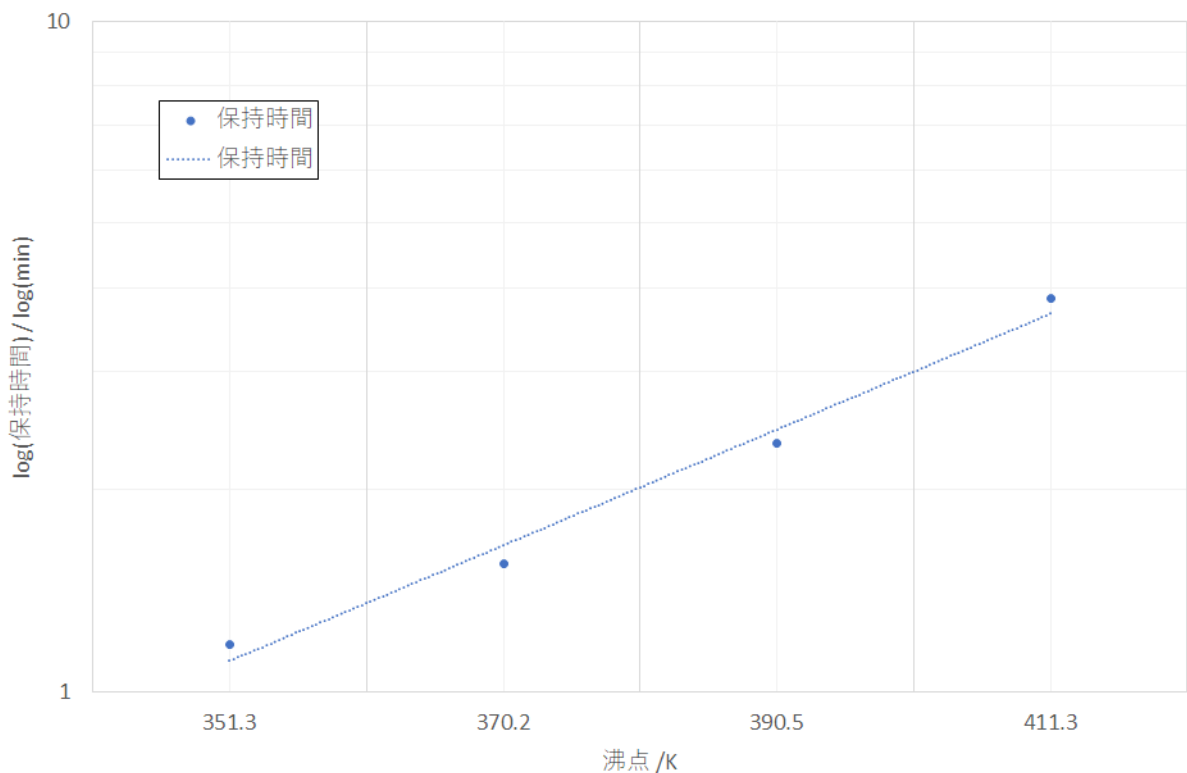


図3 log(保持時間) と沸点の関係

これらの関係には線形関係が見られる。

5. 考察

5.1 各手法の特徴

補正面積百分率法と絶対検量線法を比較すると、エタノールで 2.5%, 1-プロパノールで 0.7%, 1-ブタノールで 0.4%, 1 ペンタノールで 1.3% の差が出ている。このことから、2 つの手法に大きな差異は見られなかった。両者の精度を検討すると、補正面積百分率法は 1 つの補正係数に対して 2 個のデータが用いられているのに対して、絶対検量線法は 1 つの検量線に対して 10 個のデータが用いられている。このため、平均の実験標準偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ は (5) 式 [2] より偏差を δ_i として、絶対検量線法が 5 倍程度優れていると考えられる。

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_i \delta_i^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

その他の特徴として以下のようなものが挙げられる。

補正面積百分率法

メリット

- 単一の混合既知試料から補正係数を算出可能

デメリット

- 補正係数を算出するクロマトグラムで大きな誤差が生じた場合、これを修正できない
- 補正係数の算出に全成分の物質量が既知な試料が必要

絶対検量線法

メリット

- 試料の成分が判明しており、絶対検量線がすでに存在する場合、新たに絶対検量線を作成する必要がない
- 複数のサンプルから検量線を作成したため、誤差は小さくなる

デメリット

- 絶対検量線の作成には複数の物質量が既知の多数の試料が必要
- 注入量の誤差が直接定量値に反映される

以上を踏まえ、測定誤差を少なくする方法として以下のようなものが考えられる。

- 検量線、補正係数の算出に用いるデータ数を増やす
- 未知試料に対してより多くのクロマトグラムを作成する
- 検出器のブリッジ電流を増やし、ピーク面積の分解能を高める

ガスクロマトグラフィーの性能指標として理論段数、分離度などが挙げられる [1] が、今回の実験ではピーク同士が完全に分離しており理論段数、分離度は十分であると考えられる。

5.2 保持時間と炭素数・沸点の関係

図 2, 図 3 の相関係数 R はそれぞれ 0.9925, 0.9949 であり双方に強い正の相関が見られる。沸点が高い物質とは蒸気圧の低い物質そのものであり、固定相中のモル濃度が高く、移動相中のモル濃度が低くなると考えられる。すなわち、沸点が高い物質ほど保持能が高くなるため、保持時間と沸点に正の相関があると考えられる。また、図 4 のように炭素数と沸点の間にも線形関係が見られる。炭素数が大きいほど分子量が大きくなり、分子間力が大きくなるためこの関係は自然である。故に炭素数と保持時間にも正の相関があることがわかる。

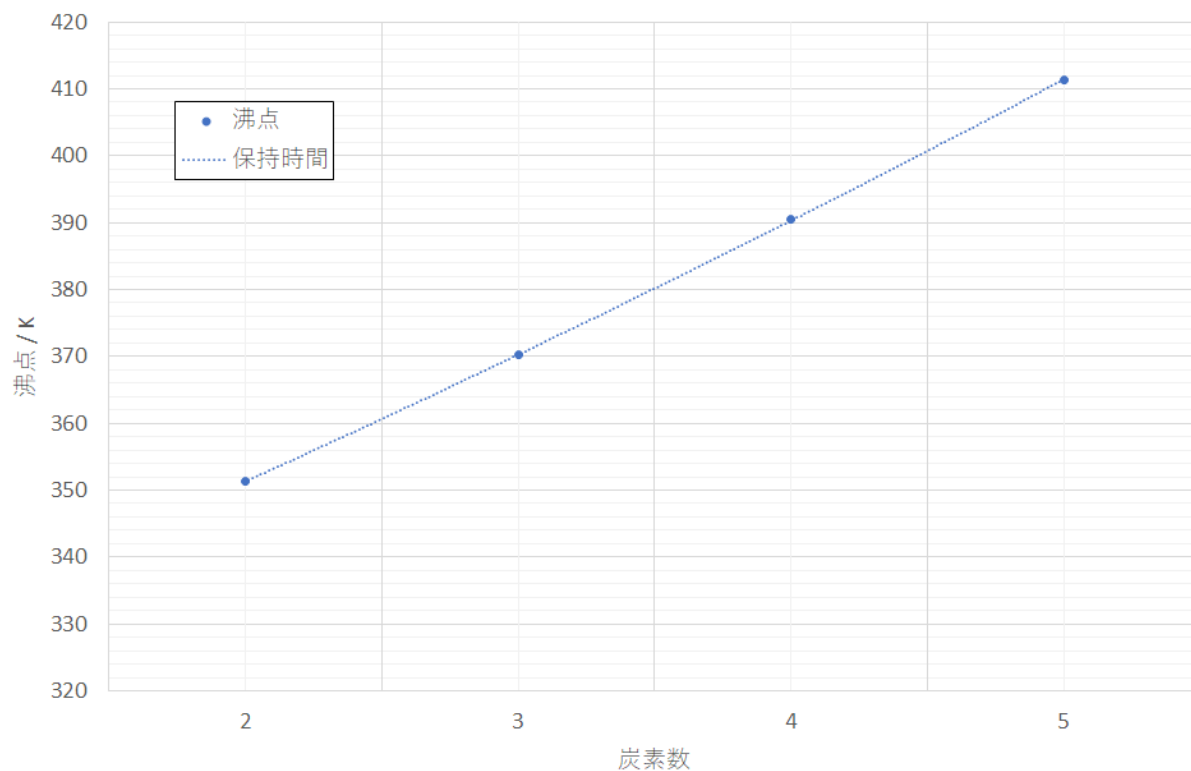


図 4 炭素数-沸点の関係

5.3 レポート課題

5.3.1 メタノール, ヘキサノールの推定保持時間

図 2 の直線を最小二乗法によりフィットすると $y = 0.1725x - 0.2988$ であった. このことから炭素数 1, 6 のとき、それぞれの保持時間は

$$10^{0.1725 \times 1 - 0.2988} = 0.7477 \text{ min}$$

$$10^{0.1725 \times 6 - 0.2988} = 5.448 \text{ min}$$

であると算出できる.

5.3.2 絶対検量線の傾き

ガスクロマトグラフ装置の出力グラフはブリッジ回路の電位差であり, これは 2 つの抵抗間の温度差により生じる. 温度差は試料の蒸気が抵抗を通過し, 熱を伝搬することにより生じるものである. 物質はそれぞれ固有の熱伝導率, 密度, 比熱などの特性を持ち, この差によって同じ物質質量でも異なる温度差を生じさせ, 絶対検量線の傾きを変えていると考えられる.

6. 結論

ガスクロマトグラフ法を用いて未知試料の定性, 定量分析に成功した.

参考文献

- [1] 日本化学会. 化学便覧：応用化学編, pp. 546–547. 丸善, 1986.
- [2] 慶應義塾大学理工学部. 自然科学実験 物理学編, pp. 10–12. 学術図書出版社, 2019.
- [3] 慶應義塾大学理工学部. 理工学基礎実験, pp. 110–115. 学術図書出版社, 2020.