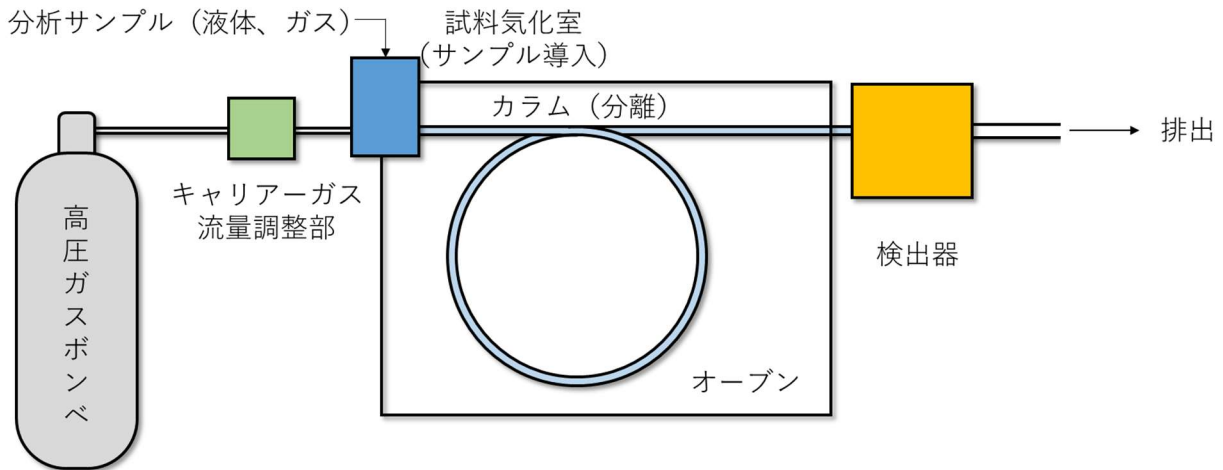
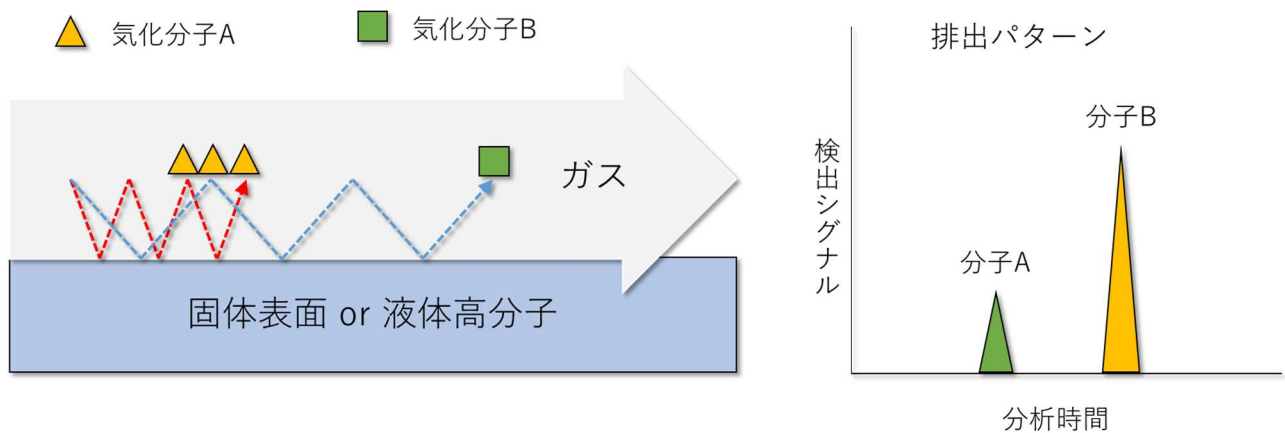


■ 分析の機器シリーズ 4) — ガスクロマトグラフ (GC : Gas Chromatograph)

GC の基本構成



分離の機構



固体表面、液体高分子による分子の分離

GC (ガスクロマトグラフ) の構成

ガスクロマトグラフは、揮発性低分子の定性・定量分析には最も広く使用されている装置です。装置の基本構成を上図に示します。高圧ガスボンベ（一般にヘリウム、窒素、アルゴンなど不活性ガスを使用）とキャリアーガス流量調節部、溶液やガスサンプル導入部+液体サンプルを気化させるための試料気化室、カラム、カラム温度をコントロールするためのカラムオーブン、および検出器が基本的な構成になります。加えて、多くの検体を終夜で分析するためのオートサンプラー、GCをコントロールしデータを処理するためのシステムなどが必要となります。

試料気化室（試料導入部）

気体試料の場合はそのままキャリアーガスの流れに乗せてカラムへ導入することが可能ですが、液体試料の場合は気化させてカラムに導入する必要があります。そのため、試料気化室は高温になっており、液体試料が一気に気化します。その全量をカラムに導入するか、一部を導入するかによって、検出感度や分離に影響を与えます。導入量はキャリアーガスに乗せた一部を導入することでコントロールすることが出来ます（スプリット法）。全量を導入する場合には、カラムへの負荷や検出器の感度を考慮する必要があります。

カラム

カラムにはパッキドカラム（内径 0.5～6 mm、長さ 0.5～10 m のガラス管やステンレス管に微細な粒子が充填されている。粒子にはシリカゲル、活性炭、活性アルミナ、ゼオライトなどが使用される。）と、キャピラリーカラム（内径 0.1～0.6 mm、長さ 1 ～数十 m の熔融石英チューブの内面にジメチルポリシロキサンやポリエチレングリコールなどの高沸点液体を保持させたものがある。液膜の厚みは 0.1～数 μm で、一般的に厚みが厚いほど分離能は高くなる。）があります。試料気化室で揮発したサンプルを不活性ガス（キャリアーガス）の流れに乗せて流すことにより、流れていく過程でサンプル中の成分が、固体表面や液体高分子との吸着や分配によってカラム内で分離され、カラムから排出されてきた量を検出器によりシグナルとして測定するものです。また、多成分を含む試料の分離を向上させ、また分析時間を短くするために、オープン温度を変化させる昇温プログラムが一般的に用いられます。

検出器

GC の検出器は、水素炎イオン化検出器（FID：Flame Ionization Detector）、質量分析器（MS：Mass Spectrometer）、熱伝導度検出器（TCD：Thermal Conductivity Detector）、電子捕獲検出器（ECD：Electron Capture Detector）などが目的に合わせて使用されます。

FID：FID の場合、キャリアーガスで運ばれた分子は、検出器において水素炎で空気と一緒に燃やされることによりイオン化され CHO^+ となり、燃焼によって生じた水が CHO^+ からイオンを奪って $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ を生じます。そのイオン量を検出することにより一定流量中の分子の量を求めることができます。基本的に炭素原子が多く含まれる分子は感度よく検出できますが、炭素原子が少ない分子では感度が低くなります。また、炭素原子が含まれていてもヘテロ原子が結合している場合には検出されにくくなります。例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、ホルムアルデヒド、四塩化炭素、フッ化炭素などは検出されません。FID による検出の感度は 1 pg 炭素/sec で、ガス流量によって変わります。

MS：MS 検出器では、イオン化された分子や開裂分子として検出されるため、FID に比べ検出可能な分子種は多く、また MS 分析データが充実しているため、ライブラリー検索により未知化合物の特定も可能です。検出感度は ppm レベルで FID に比べると高くはありませんが、濃縮操作によって ppb レベルまで向上させることができます。

TCD：TCD 内部には二つの熱せられたフィラメントがあり、一つのフィラメントにはキャリアーガスのみ、もう一つのフィラメントにはサンプルを含むキャリアーガスが通るようになっています。キャリアーガスにサンプル成分が含まれているとキャリアーガスの熱伝導度が変化しフィラメントの温度が変化しますので、結果的に二つのフィラメントの電気抵抗値が変化（温度低下⇒抵抗値低下）します。この抵抗値を比較することによりサンプル量を測定することができます。一般的に無機ガスの分析に用いられます。

ECD：検出器には β 線を出すニッケル放射線同位体 (^{63}Ni) が組み込まれており、カラムを通過したキャリアーガスと窒素ガス（メイクアップガス）と一緒に流れ込みます。 β 線によって窒素ガスから生じる窒素イオン (N_2^+) とキャリアーガス中の分子が反応することにより窒素イオン量が減少します。その減少量を分子量として検出します。一般に親電子性の高いハロゲンを含む分子（PCB やハロゲンを含む残留農薬など）の検出に使用されます。

分離の仕組み

カラム内で揮発性分子が分離する仕組みを図に示します。分子の性質によって充填剤若しくは液体高分子とキャリアーガスとの間で分子が行き来します（二相への吸着、分配のような状態）。充填剤に保持されやすければ充填剤への滞在時間が長くなり、カラムからの溶出速度は遅くなり

(A)、充填剤や液体高分子に保持されにくければ排出速度は速くなります (B)。キャリアーガスの流速に加え、揮発性分子の充填剤や液膜との相互作用の強さでカラムからの排出速度が変化しますが、オープン温度、充填剤の種類、充填剤のサイズ、液膜の厚さなどが影響を与えます。カラム長いほど分離が良くなりますので、キャピラリーカラムの方がパックドカラムよりも分離能が高いといえます。ガスクロマトグラフは移動相にガスを使用していることで圧力上昇を抑えることができ、カラムを長くすることが可能です。従って、多成分分析に適しており、香気成分など数多くの揮発性分子が含まれるサンプルや脂肪酸の分析には有利です。

分析対象分子

分析対象分子は検出法によって異なります。一般的に、揮発性分子を分析する場合に適用できる分子の目安として、分子量が 1000 以下で 500°C 程度までで気化し、熱分解を起こしにくい分子であることが求められます。分析事例としては、有機溶媒、農薬、毒物、脂肪酸、低分子医薬品（医薬品中間体）、臭気成分、香料、糖（単糖、二糖など）、天然物、代謝物、禁止薬物など多

岐に渡ります。脂肪酸などカルボン酸構造を含む分子や糖などの水酸基を含む分子は揮発性に乏しいためエステル化やシリル化などの前処理の実施、また、試料気化室での試料に含まれる不揮発性成分による焦げ付きを防ぐために有機溶媒による抽出操作などを組み込む必要があります。分析試料の前処理法の妥当性については前処理工程における添加回収試験によってデータの信頼性を確保することが重要です。

GC 分析のまとめ

- ・ 測定対象
FID、MS 検出器 - 有機溶媒、農薬、毒物、脂肪酸、低分子医薬品（医薬品中間体）、臭気成分、香料、糖（単糖、二糖など）、天然物、代謝物、禁止薬物など
TCD：無機ガスなど
ECD：ハロゲン含有化合物など
- ・ 検出感度：FID - ppb、MS - <ppb~、TCD - ppm~、ECD - ppt~
- ・ ダイナミックレンジ：FID - 9 桁、MS - 7 桁、TCD - 6 桁、ECD - 7 桁