

日立ガスクロマトグラフ

Hitachi Gas Chromatograph

橋 本 武 三 郎* 中 村 亨*
Takesaburo Hashimoto Tōru Nakamura

内 容 梗 概

多成分からなる気体および液体を分離、分析する技術としてのガスクロマトグラフィーが最近急速に発展しつつある現状にかんがみ、その原理を簡単に紹介するかたわら、われわれの製作したガスクロマトグラフについて述べる。

ガスクロマトグラフィーは初め西欧で研究されていたが、実用期にはいつてから米国で発展し、市販装置も 1955 年ころから発表されている。その翌年にはわが国にも輸入された。

1. 緒 言

ガスクロマトグラフィーの要素となる事項は次のとおりである。

- (1) キャリヤガスと称する移動相を一定の流速で装置中に流通する。
- (2) 固定相を充填してあるカラムの直前で、試料を短時間に導入して移動相の流れに乗せる。
- (3) 試料がカラムを通過する間に、カラムに充填されている吸着剤、あるいは吸収剤の作用で試料中の成分が分離される。
- (4) 分離された試料成分を検知記録させ、定性および定量を行う。

第 1～3 項の方法は現在最もよく用いられている溶離ガスクロマトグラフィー (Elution Gas Chromatography) と称するもので、記録されたクロマトグラム (Chromatogram) は各成分ごとに山形の溶離曲線 (Elution Curve) を画くことになる。

2. ガスクロマトグラフィーの理論

2.1 クロマトグラフィーの定義

クロマトグラフィーとは、移動相の流れに乗せられた試料が固定相を通過する際に、移動層から固定相への吸着あるいは吸収と、固定層から移動相への溶離とを自動連続的に繰り返すことによって、混合試料成分間の吸着、吸収される強さの差を累加してそれを分離する技術である。今世紀の初期に植物色素混液をこの方法で分離

したことからクロマト (Chroma とは色の意) の名が生じたもので、現在ではこれを第 1 表に示すような各種のクロマトグラフィーがある。

クロマトグラフィーはほかの方法では分離させにくい混合試料も分離できることに利用価値があるが、特にガスクロマトグラフィーの特長は次の点である。

- (1) 気体だけでなく、液体および一部固体試料にまで広く適用できる。
- (2) 移動相がガスであるため、表面積の非常に大きな充填物を使用して能率の良い分離を行わせうる。
- (3) 比較的安価な装置を作ることができ、高度の熟練を要しない。

2.2 ガスクロマトグラフィーにおける分離理論

ガスクロマトグラフのカラムには固定相として働く吸着剤あるいは吸収剤が充填してある。吸着剤としては活性炭などが用いられ、吸収剤としては流動パラフィンなどを珪藻土煉瓦粒のような多孔質の担体ににじみ込ませたものをよく用いる。

次に吸収剤を固定相とした場合を例として、混合試料成分が分離される機構を考えよう。

容器の中に気、液両相があって、それに試料気体を入れると、ある時間後には固有の分配係数に従って試料が気、液両相に存在することになり、

$$C_S = K \cdot C_M \dots\dots\dots (1)$$

なる関係が成立する。ここに C_S , C_M はそれぞれ液相、気相に存在する試料気体濃度、 K は分配係数である。

第 1 表 ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー の 種 類

名 称		作用	移 動 相		固 定 相		試 料 例
液体クロマト	ペーパクロマト	吸着	液 体	展 開 液 (溶 離 液) (有機溶剤) (無機溶剤)	固 体	紙	蛋 白 溶 液
	吸 着 剤 (紙, 活性アルミナ)					有 機 無 機 溶 液	
	イオン交換クロマト	イオン交換				イ オ ン 交 換 樹 脂	金 属 イオン混液
ガスクロマト	吸 着 ク ロ マ ト	吸着	気 体	キャリアガス (H ₂ , He, N ₂)	液 体	吸 着 剤 (活性炭, 活性アルミナ)	天 然 ガ ス 市 ガ ス
	分 配 ク ロ マ ト	吸収				高 沸 点 溶 剤 (流動パラフィン, シリコングリース)	石 油, アルコール 脂 肪 酸

* 日立製作所多賀工場

式(1)がすみやかに成立すると仮定した充填層の厚さを一理論段高さ HETP (Height Equivalent to One Theoretical Plate) と呼ぶ。

試料気体がキャリヤガスにより運ばれて最初に到達する段を第0段とし、液相、気相に溶け込んだ成分量をそれぞれ ${}_0S_0, {}_0M_0$ とすると、その分布比 μ は次式で与えられる。

$$\mu = \frac{{}_0S_0}{{}_0M_0} = \frac{V_S \cdot C_S}{V_M \cdot C_M} \dots\dots\dots (2)$$

ここに V_S, V_M はそれぞれ1段に存在する液相、気相の容積である。したがって成分の総量は

$$Q = {}_0S_0 + {}_0M_0 = V_S \cdot C_S + V_M \cdot C_M \dots\dots (3)$$

となる。いま

$$\frac{1}{1+\mu} = P$$

とおけば両相にある成分量は次のように表わすことができる。

$${}_0S_0 = V_S \cdot C_S = (1-P)Q \quad {}_0M_0 = V_M \cdot C_M = PQ$$

次に新しい移動相が第0段に浸入し、 PQ だけの成分量を含んだ気相が第1段に移ったとすると、第0段では新しい気相中に液相中の成分が溶けて

$${}_1S_0 = (1-P)^2Q \quad {}_1M_0 = P(1-P)Q$$

第1段では新しい液相に気相中の成分が溶けて

$${}_1S_1 = P(1-P)Q \quad {}_1M_1 = P^2Q$$

となる。さらに新しい気相が第0段に浸入すると第0段では

$${}_2S_0 = (1-P)^3Q \quad {}_2M_0 = P(1-P)^2Q$$

第1段では

$${}_2S_1 = 2P(1-P)^2Q \quad {}_2M_1 = 2P^2(1-P)Q$$

第2段では

$${}_2S_2 = P^2(1-P)Q \quad {}_2M_2 = P^3Q$$

となる。一般に第 n 段まで移動相が浸透したときの第 r 段の成分量は次式で与えられる。

$${}_nS_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot P^r (1-P)^{n-r+1} Q \dots\dots (4)$$

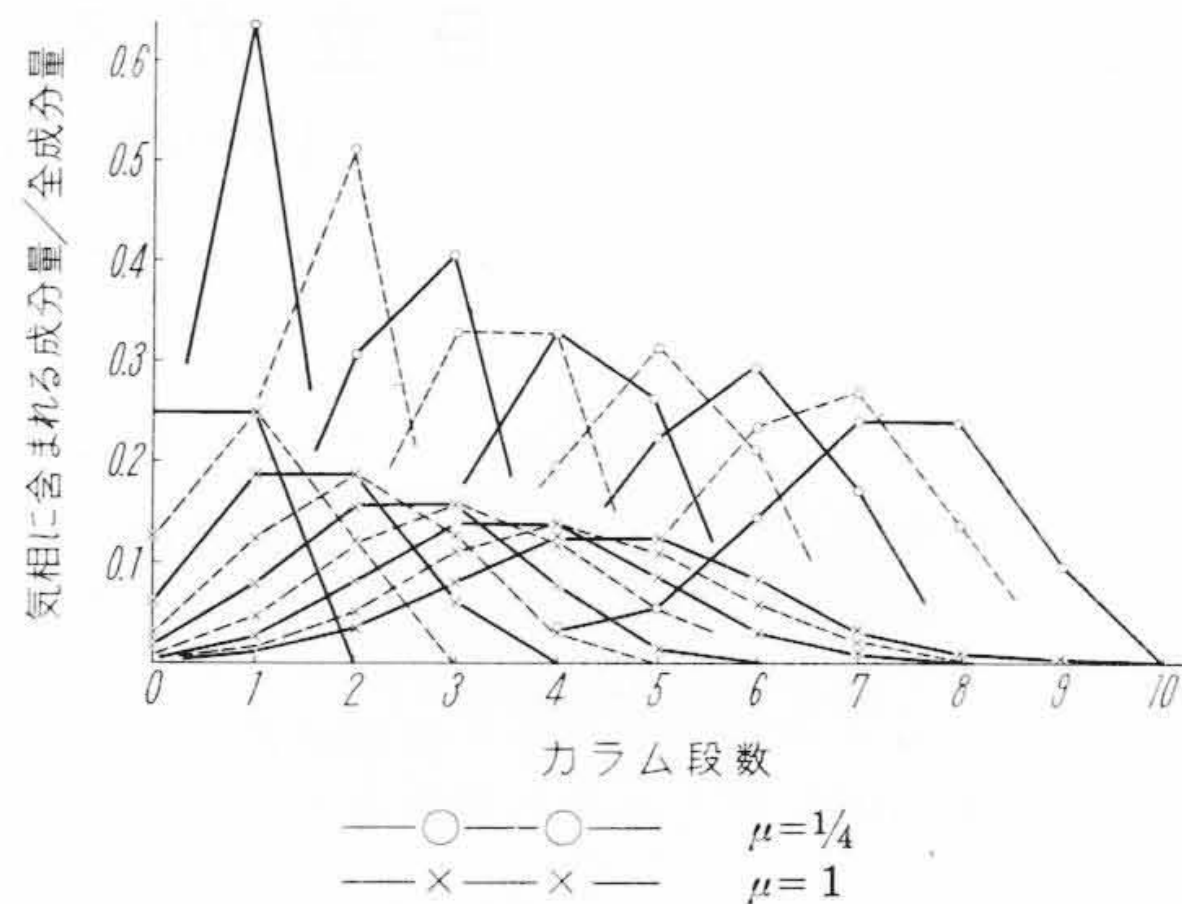
$${}_nM_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} \cdot P^{r+1} (1-P)^{n-r} Q \dots\dots (5)$$

したがって第 r 段の全成分量は

$${}_nT_r = \frac{n!}{r!(n-r)!} P^r (1-P)^{n-r} Q \dots\dots\dots (6)$$

となって確率関数の形で表わされ、 ${}_nS_r, {}_nM_r, {}_nT_r$ が最大となる段、すなわち濃度分布曲線が最大となるのは $np=r$ の時である。分配係数の異なる2成分混合試料のカラム内進行状況を図示したものが第1図である。これによって液相(固定相)に溶け込む割合の少ない(μ の値が小さい)成分はカラム内をすみやかに進行することが了解されるであろう。

上記は移動相の流れを非連続として取り扱ったもので



第1図 試料成分のカラム内進行状況

あるが、連続として取り扱った場合も同じような結果が得られる。また吸着剤を固定相とした場合も同様である。

2.3 理論段数

前に述べたように一理論段高さ HETP は分配平衡が完結する充填層の厚さをいうもので、この層の薄いほど一定長カラムの理論段数が多くなり、分離能力が増大する。Van Deemter 氏たちは次式によってこれを論じている。

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2rD_g}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{K'}{(1+K')^2} \frac{d_f^2}{D_l} u \dots (7)$$

ここに H : 一理論段高さ

λ : 担体粒子の径によって定まる係数

d_p : 担体粒子の径

r : 気相流路の不規則性に対する補正係数

D_g : 気相中の成分分子の拡散係数

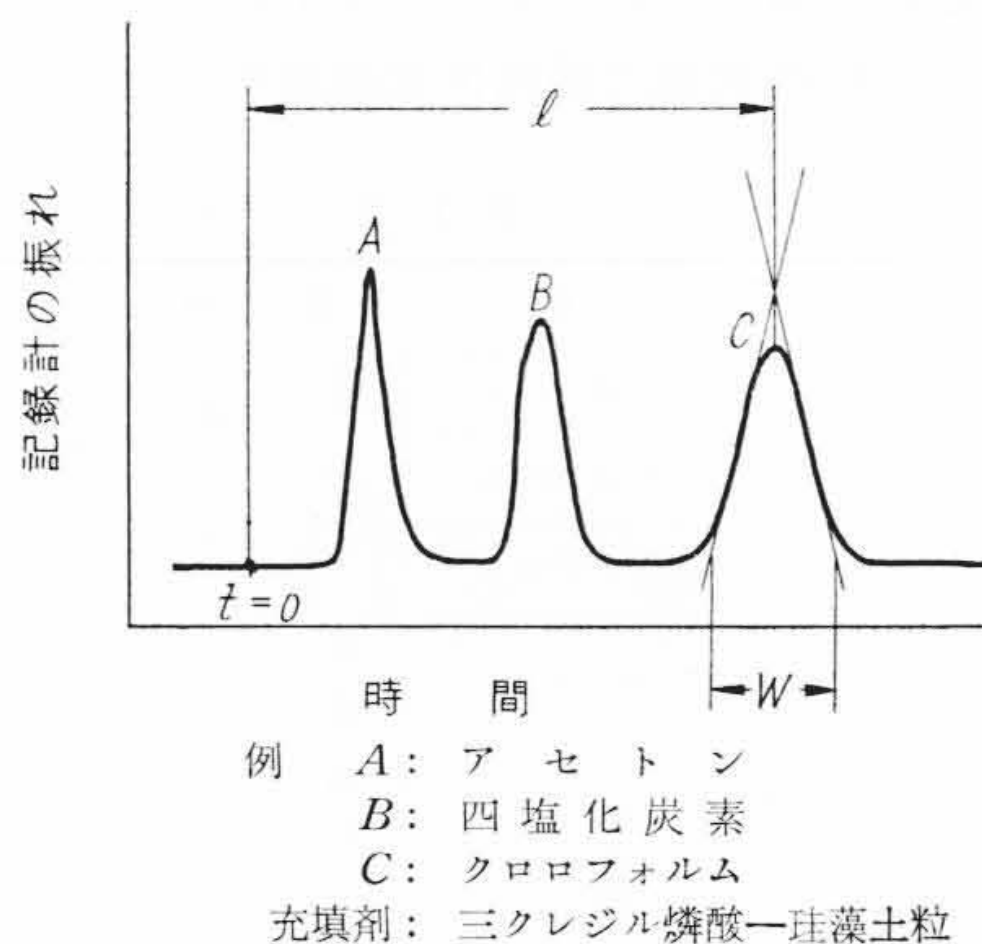
D_l : 液相中の成分分子の拡散係数

u : キャリヤガスが担体間隙を流れる平均速度

K' : 液相と気相の容積比と分配係数との積

d_f : 液相の平均層厚

クロマトグラムにおいて溶離曲線が第2図のように対称形の山を描くときは、その成分についての理論段数を



第2図 溶離クロマトグラム

次式によって算出することができる。

$$n = \left(\frac{4l}{W} \right)^2 \dots\dots\dots (8)$$

ここに n : 理論段数

l : 試料注入時より成分山の頂が出現するまでの記録紙上の間隔 (cm)

W : 溶離曲線の変曲点における両切線が横軸と交わる点間の間隔 (cm)

標準物質を用いて各種カラムの段数を求めることによって充填剤の優劣を比較することができる。

2.4 ガスクロマトグラフィーによる分析

第2図はクロマトグラムの一例である。試料注入時から各成分を示す山の頂までの時間は保持時間(Retention time)と呼ばれ、カラム充填物、移動相の流速、カラム温度など、いわゆるクロマト条件が一定であれば、その成分物質固有の値を示すものである。このことから既知物質の保持時間と比較して同定を行うことができる。

また一般に成分山の描く面積はその成分のmol%に比例するといわれている。これによって定量を行うには、既知物質の既知量によって得られた山面積と比較して定量する(検量線法)か、定量しようとする試料成分山の近くに山が出てしかも重ならないような既知の純物質を一定の割合であらかじめ試料の中に混入して得られたクロマトグラムにより、既知物質の山面積と比較して定量する(内部標準法)。

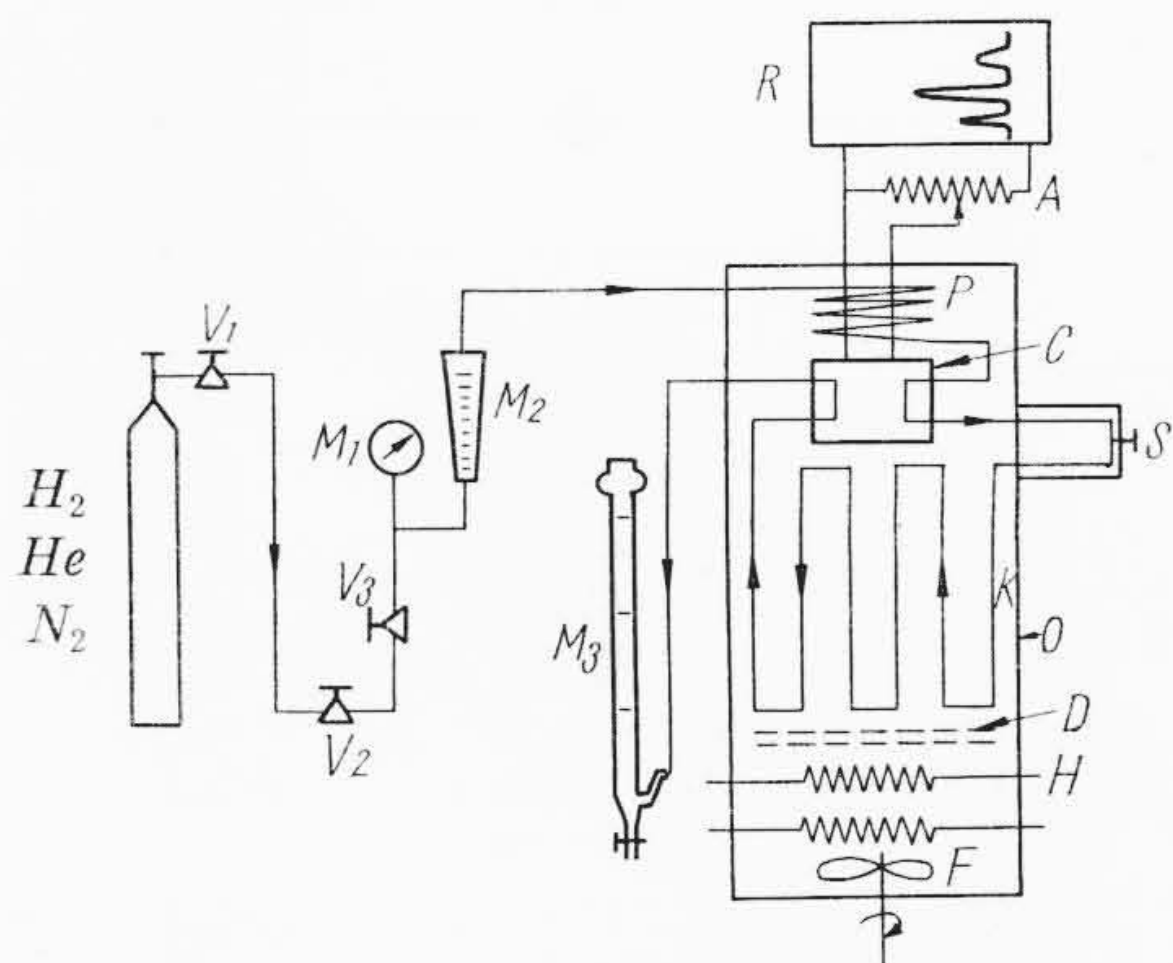
3. 日立ガスクロマトグラフ

KGL-1 形は気体および液体試料を分析できる万能形で、KGF-2 形は気体試料を主としたものであり、いずれも検知器として熱伝導セルを使用した溶離クロマトグラフである。

3.1 機構系統

第3図、KGL-1 形の説明図によってその機構を説明する。

H_2 , N_2 , He などのボンベから減圧して本体に供給されたキャリアガスは、ニードルバルブとダイヤフラム調圧器によって2段に流量制御され、次にあるロータメータ形流量計で測定される。恒温槽にはいると予熱管があり、これを通る間に槽温まで加熱されて熱伝導セルの標準側を通過し、試料室で導入された試料ガスを運んでカラムに到達する。カラムには吸着剤あるいは吸収剤が充填されており、その中で試料ガスが通過する際のクロマト現象によって試料中の各成分が分離され、カラムからでてくる時間に差を生じ、熱伝導セルの測定側を逐次に通過して器外に排出される。キャリアガス流路の最後には石鹼膜流量計(ソープメータ)があり、一定容積のガラス管内を石鹼膜が上昇する時間を測ることにより、ほぼ大



V_1 : 減圧弁 V_2 : ニードルバルブ V_3 : ダイアフラム調圧器
 M_1 : 圧力計 M_2 : ロータメータ流量計 M_3 : ソープメータ
 R : 記録計 A : 減衰器 P : 予熱管
 C : 熱伝導セル S : 試料室 K : カラム
 O : 恒温槽 D : 遮熱板 H : ヒーター
 F : ファン

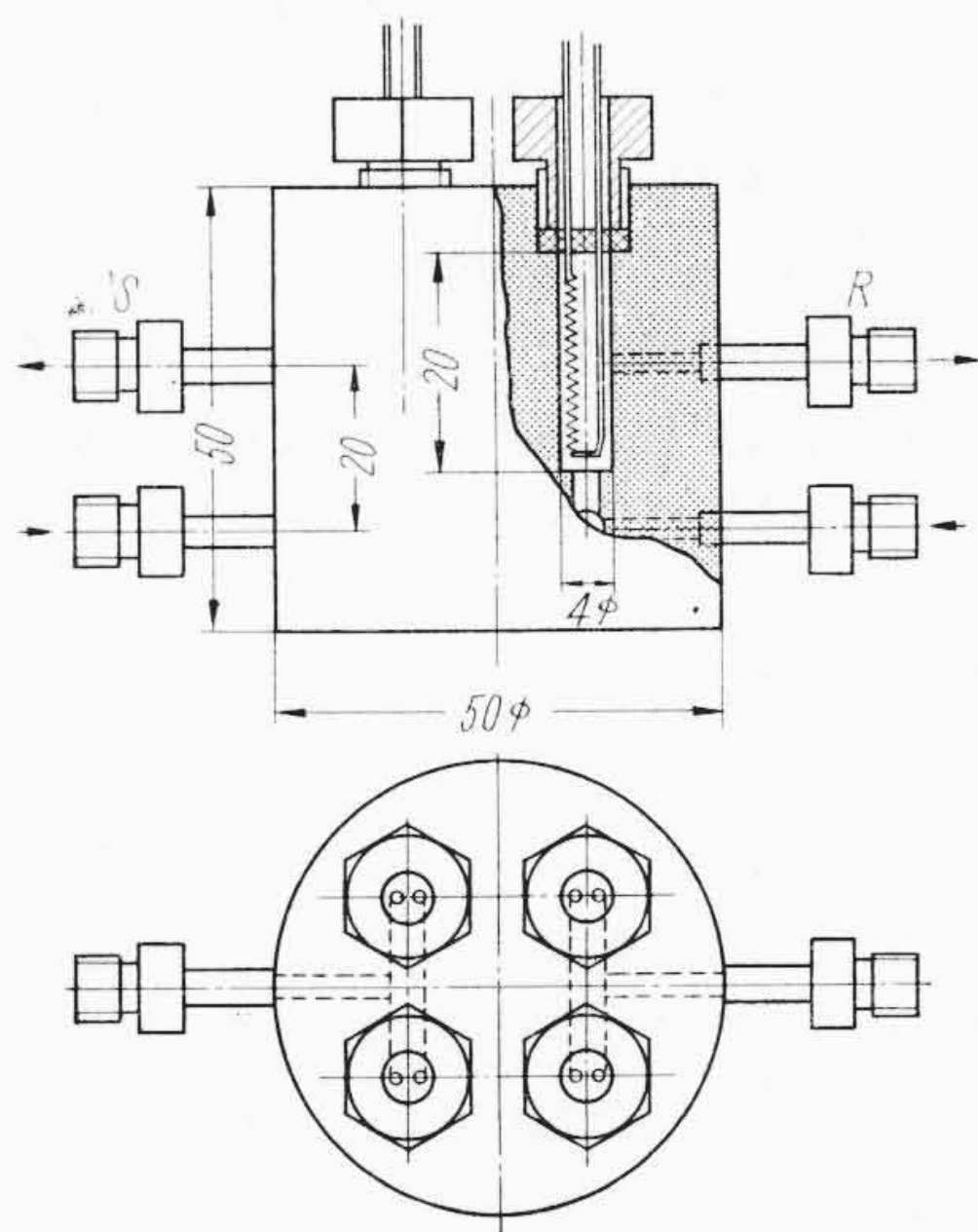
矢印はガスの流れを示す。

第3図 KGL-1 形の構造説明図

気圧における流量を直接測定する。

3.2 構造設計

熱伝導セルは第4図に示す構造で、第5図におけるブリッジ回路の4辺を構成するフィラメントを内蔵している。セル内の標準、測定側ともにキャリアガスだけが通過するとき、熱伝導によってフィラメントから奪い去る熱量が等しく、したがってフィラメントの抵抗値も平衡状態にある。カラムで分離された試料成分が順次に測定側を通過するとき、試料成分ガスの熱伝導度がキャ

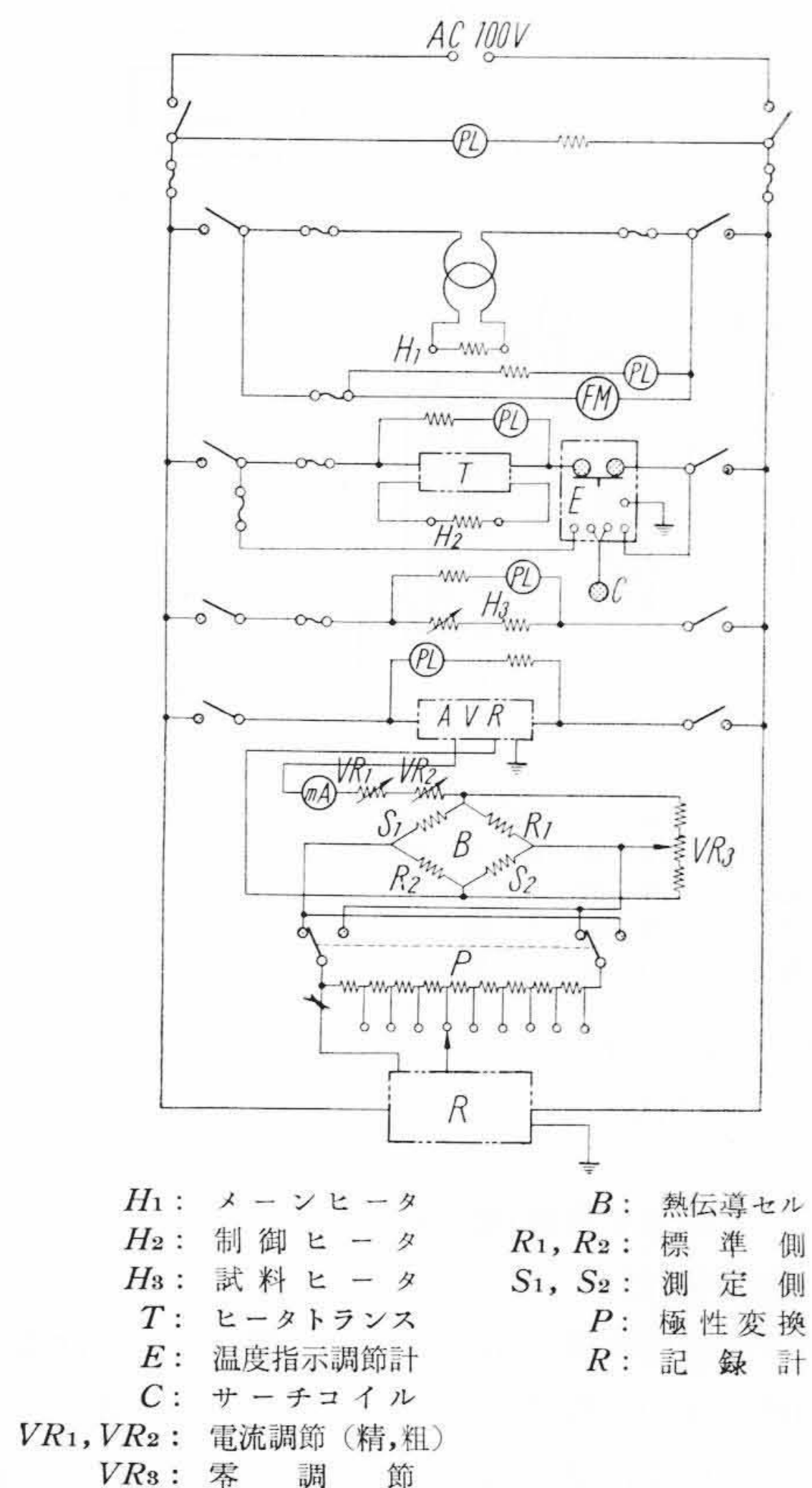


フィラメント室容積 0.25 cc

R: 標準側

S: 測定側

第4図 熱伝導セル



第5図 KGL-1形の電気系統図

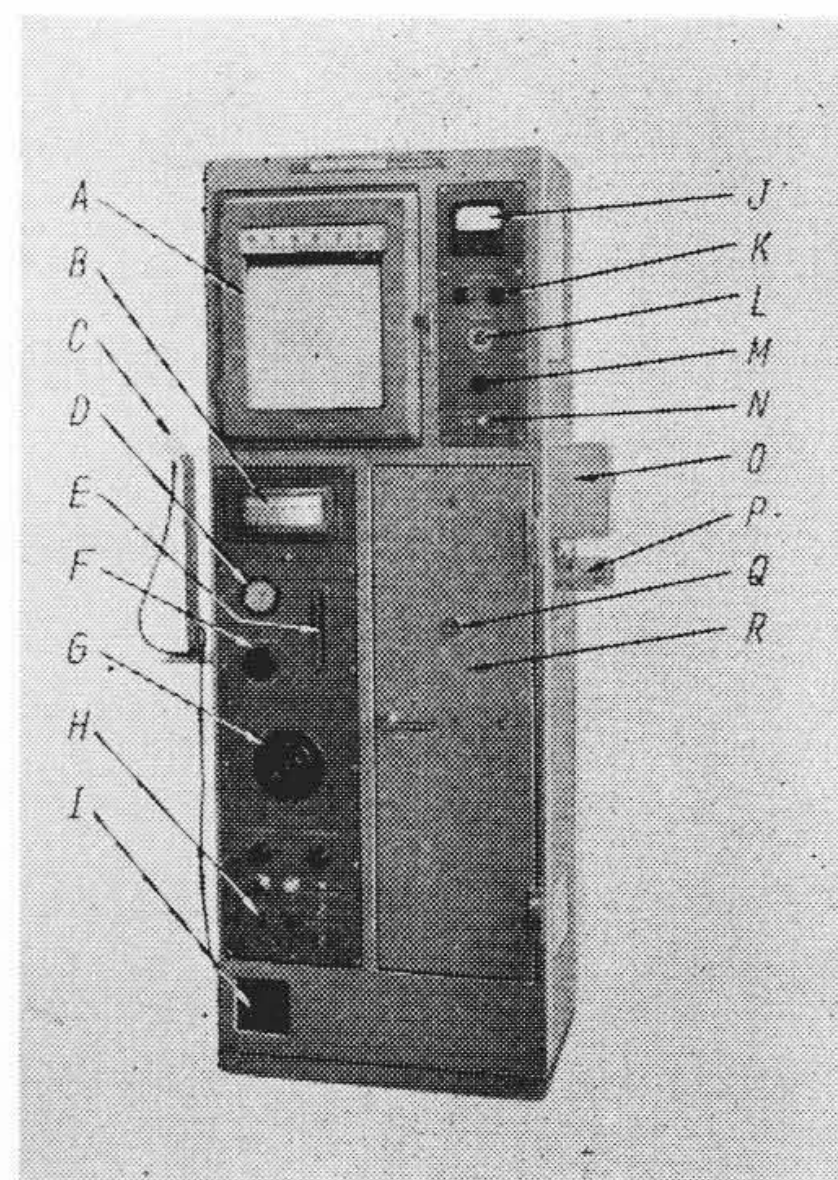
リヤガスに比べて一般に小さいから、測定側フィラメントの温度が上昇し、ブリッジの平衡が崩れる。このとき生じた電圧を記録計に与えて記録させる。

ガスクロマトグラフによって分析を行うには、まず試料に適当した充填剤を入れたカラムを取り付け、恒温槽の温度を試料の沸点近くまで上昇安定させ、キャリヤガスを所要の流量にして充填剤をよく洗っておく。次にブリッジ電流を通じ記録計の零点が安定したことを確認してから試料を導入する。導入された試料の全成分がカラムから排出されて一操作を完了する時間は、試料によって異なるがおおむね10分～1時間である。記録されたクロマトグラムによって定性、定量を行う方法は前に述べた。

3.3 二機種の比較

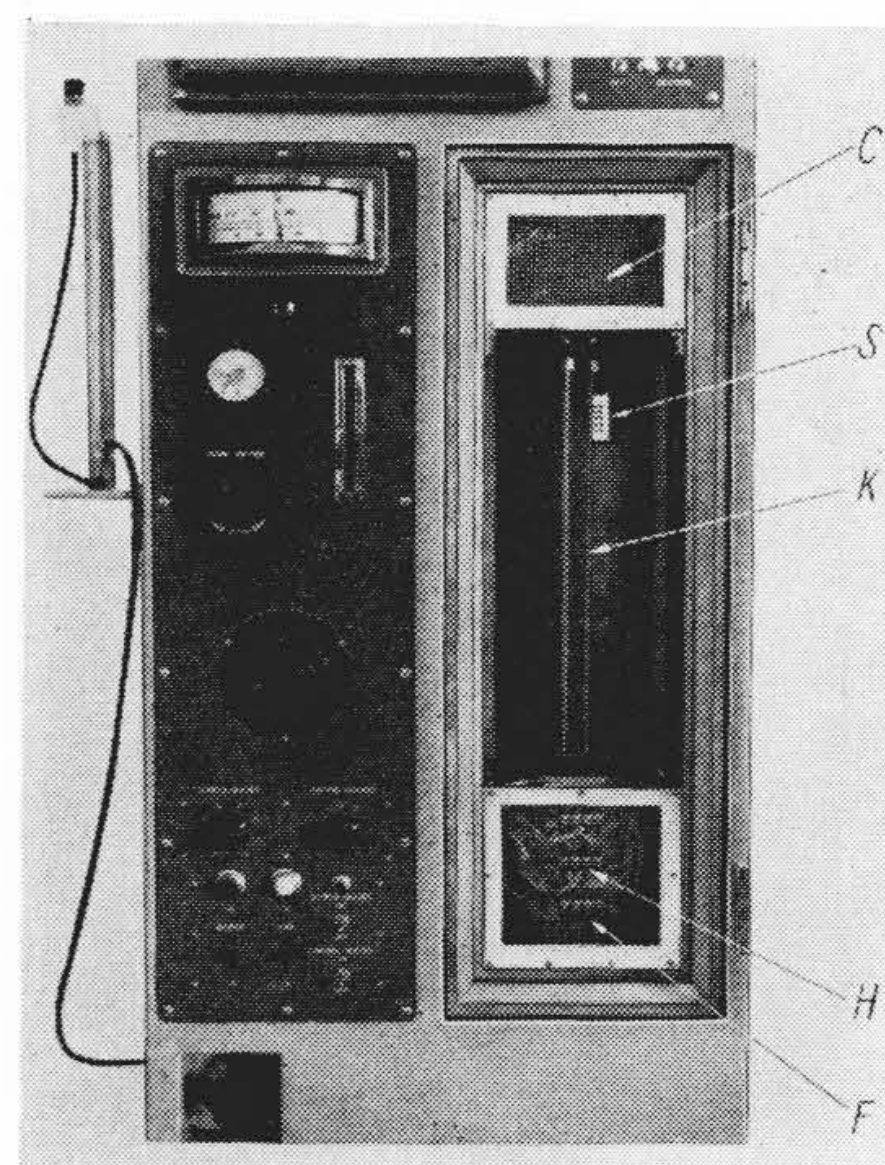
KGL-1形は記録計を最上部に取り付けた縦形で、記録計にはボール・デスク形積分記録装置をさ付属せることができ、また恒温槽を230°Cまで上昇させるうるから高沸点液体試料も分析可能である。第6～8図にその構造を示す。

KGF-2形は分析部と記録計を分離し、恒温槽に40°C一点の調節を行わせ、気体試料をおもな対象とする装置



- | | |
|--------------|--------------|
| A: 記録計 | J: ブリッジ電流計 |
| B: 温度指示調節計 | K: ブリッジ電流調節器 |
| C: ソープメータ | L: 零調節器 |
| D: 圧力計 | M: 減衰器 |
| E: 流量計 | N: 極性切換器 |
| F: ダイヤフラム調圧器 | O: 液体試料室 |
| G: メーンヒータ調節器 | P: 気体試料室 |
| H: スイッチ | Q: 温度計挿入口 |
| I: ニードルバルブ | R: 恒温槽部扉 |

第6図 KGL-1形ガスクロマトグラフの外観

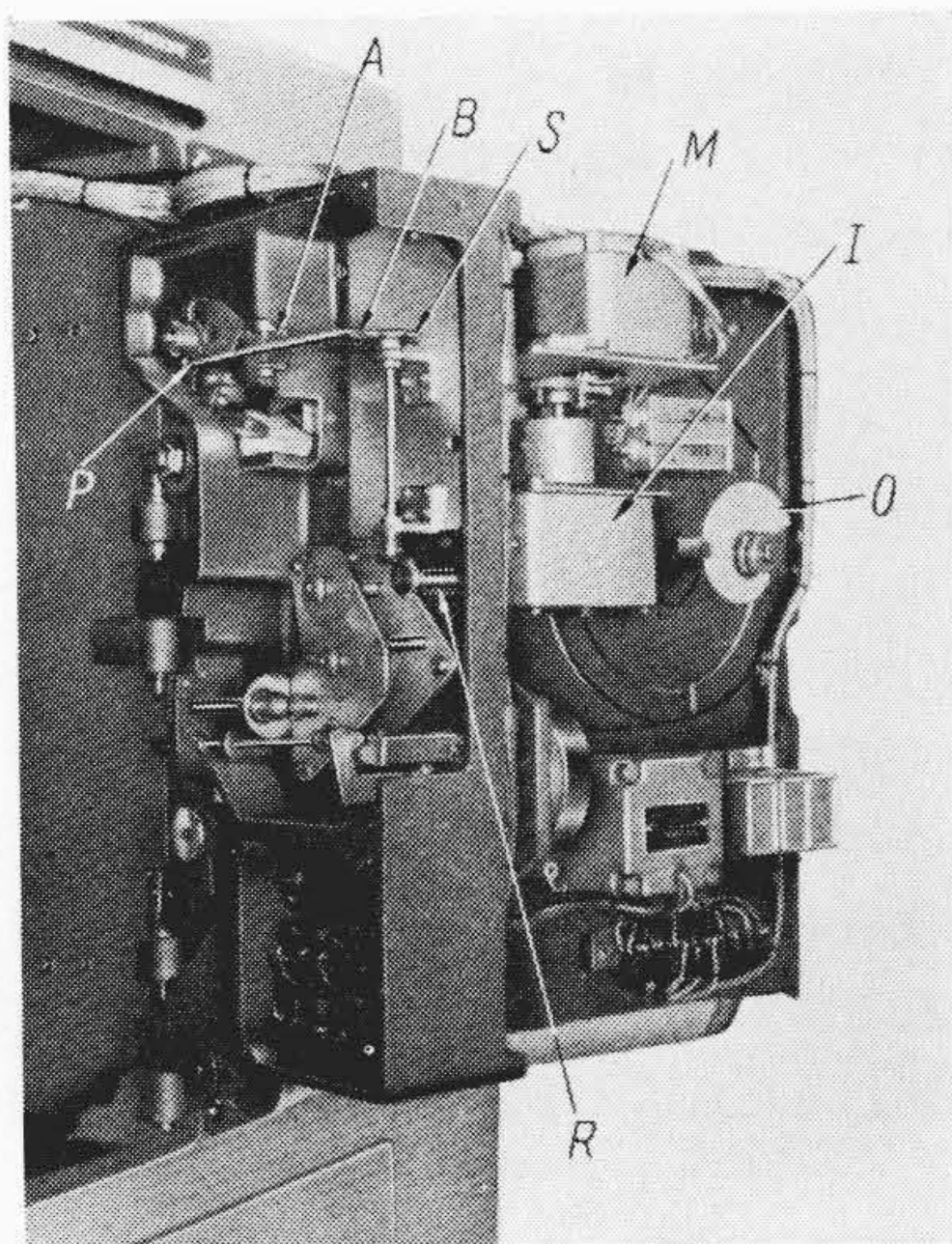


- C : 熱伝導セル
 S : サーチコイル
 K : カラム
 H : ヒータ
 F : ファン

第7図 KGL-1形の恒温槽

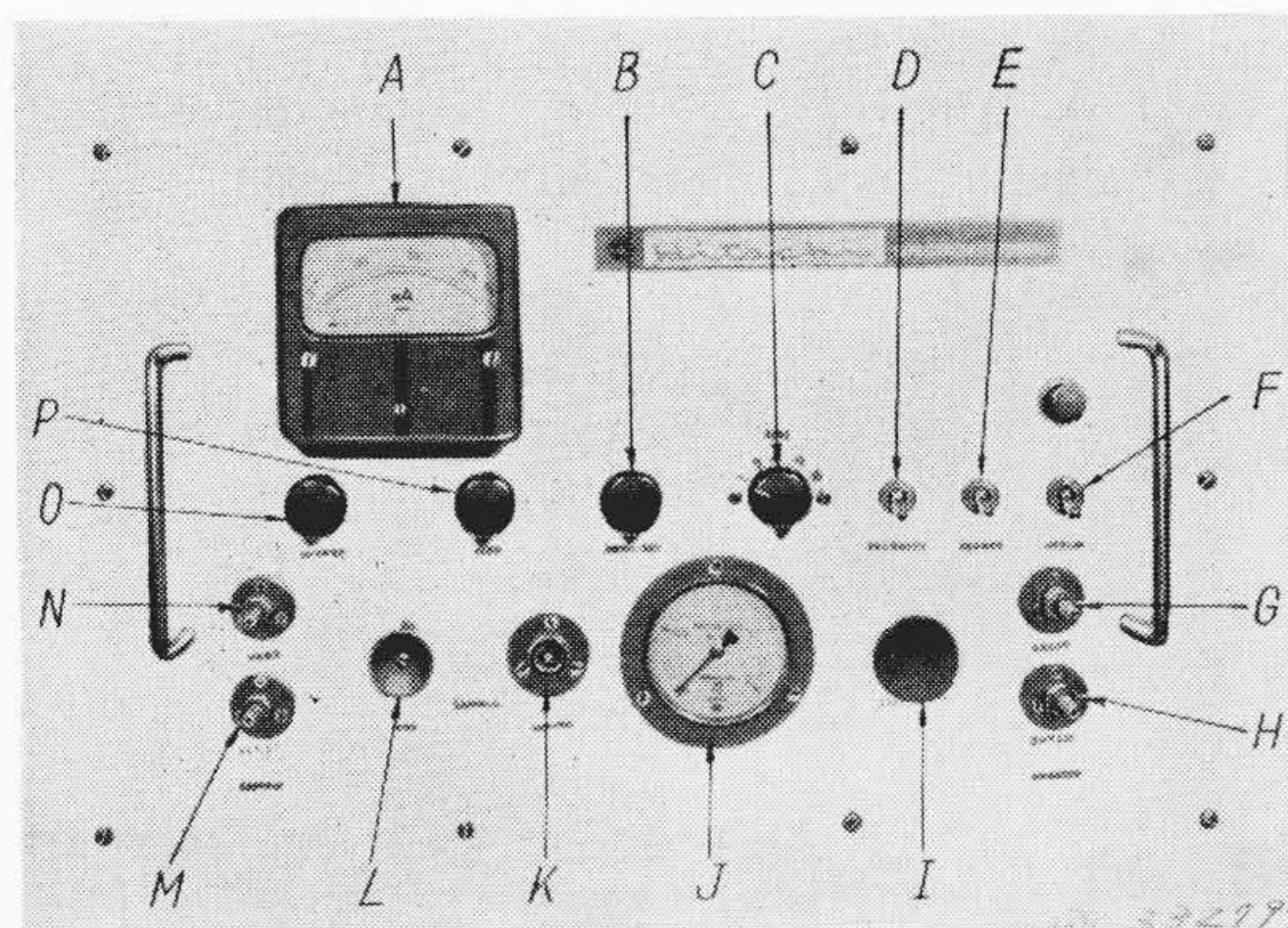
であるが、沸点80°C程度までの液体試料も分析可能である。第9～11図にその構造を示す。

第12図および第13図はそれぞれKGL-1形およびKGF-2形によって実測したクロマトグラムの一例である。なお両機種の比較的詳しい比較を第2表に示す。



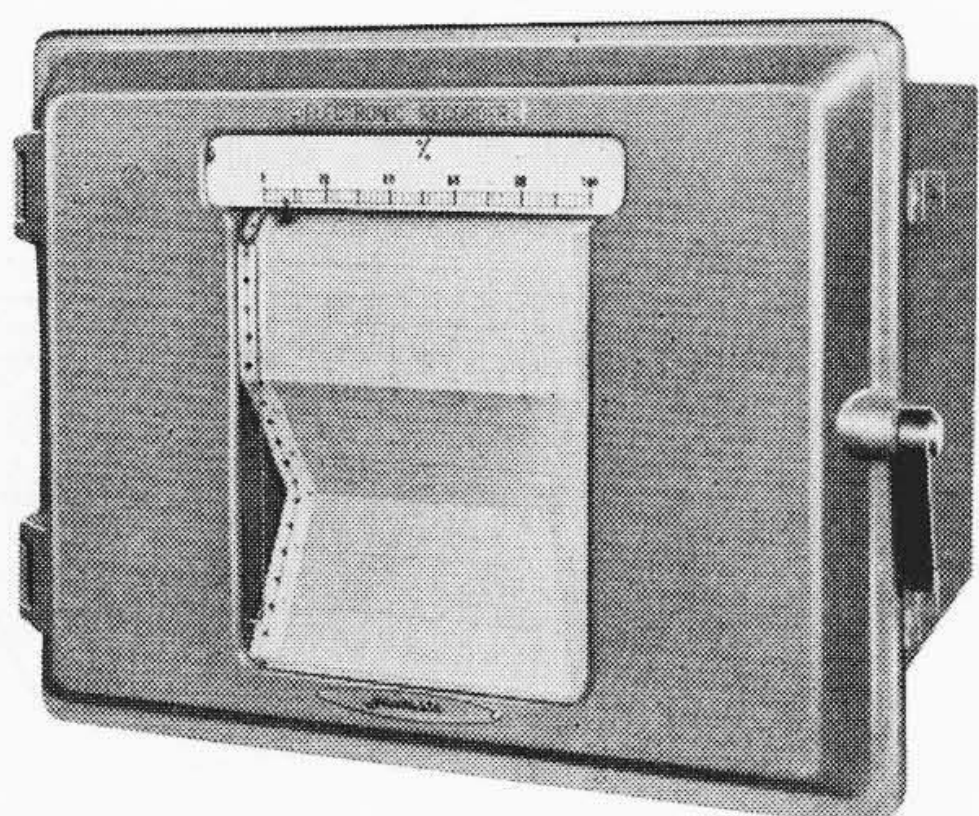
P: 記録ペン軸 M: 定速モータ
A: 支点 I: ボール&ディスク積分器
B: 爪 C: %カム
S: 鋸歯状板 R: 積分値伝導軸

第8図 KGL-1形の記録計積分記録機構

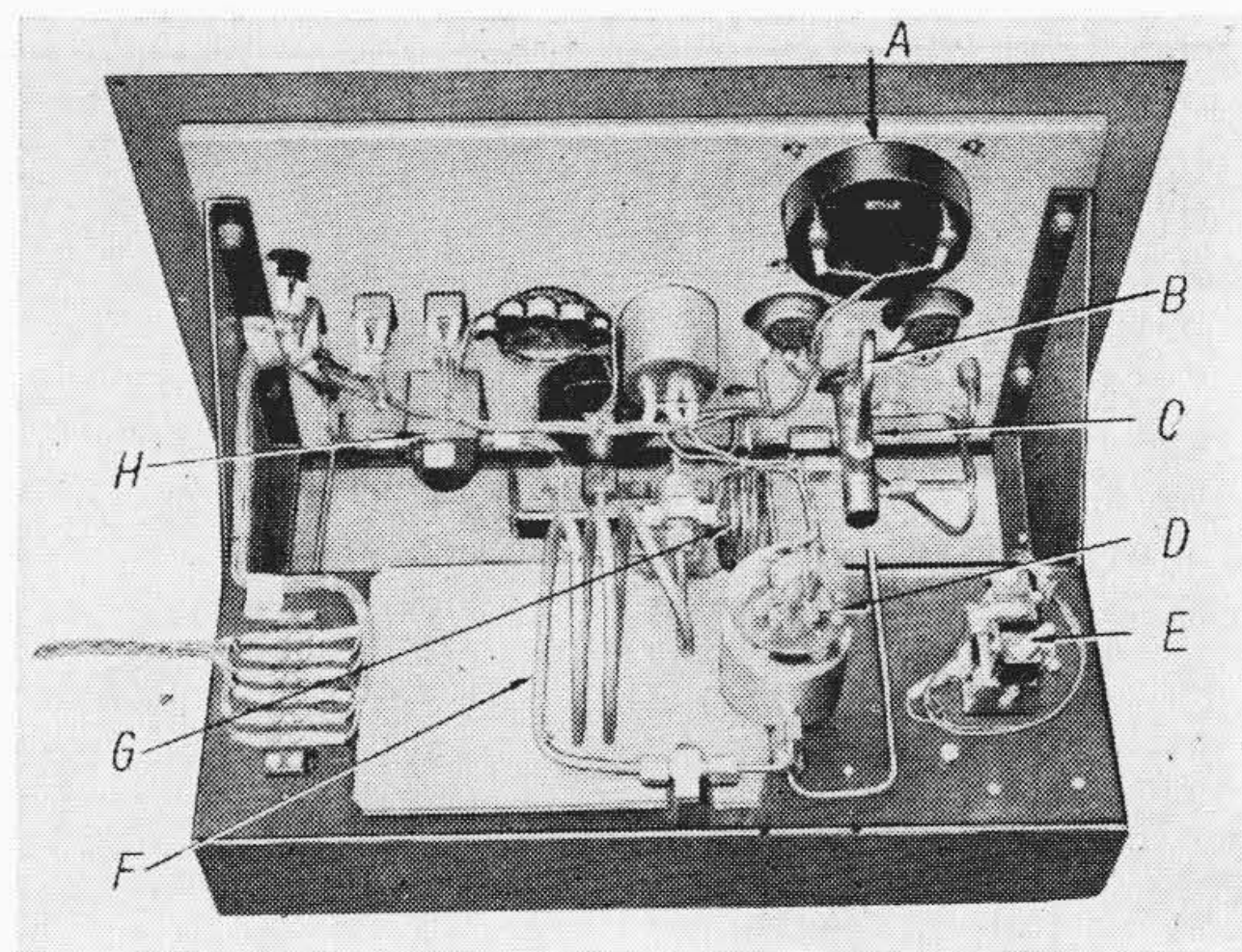


A: フィラメント電流計 B: 記録計零調整 C: 感度切換
D: 記録計ポラリテイ E: フィラメントスイッチ
F: ヒータスイッチ G: キャリヤガス入口 H: キャリヤガス出口
I: 調圧器 J: 圧力計 K: 液体試料口
L: 気体導入バルブ M: 試料ガラ出口 N: 試料ガス入口
O: フィラメント電流粗調整 P: フィラメント電流精調整

第9図 KGF-2形の分析部正面図

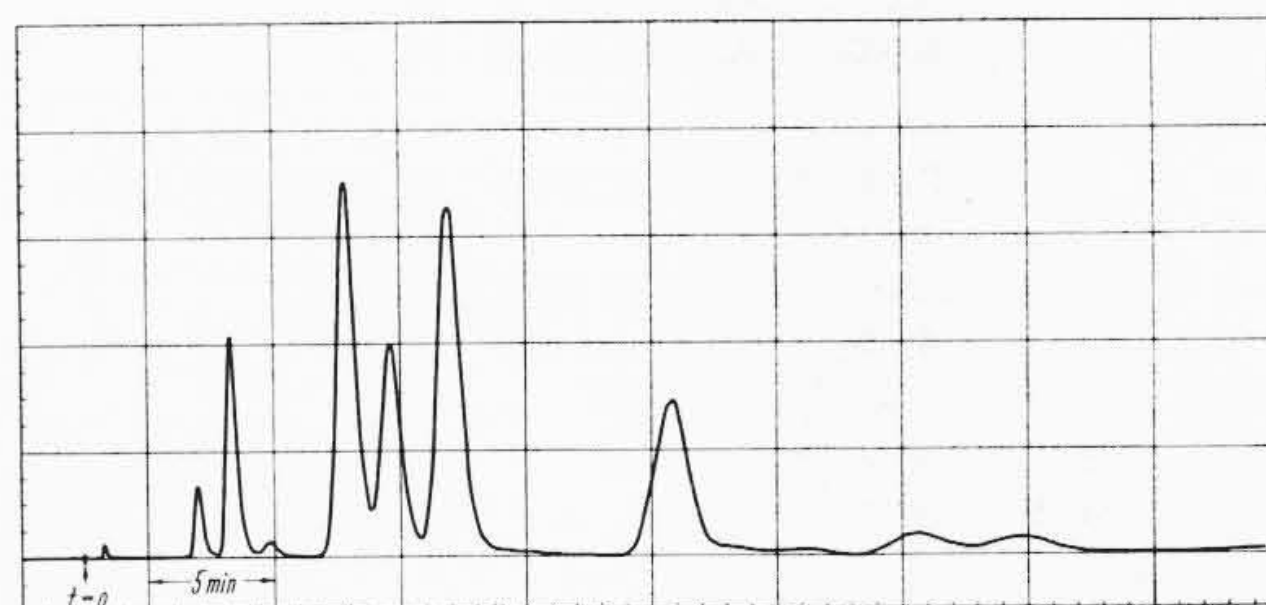


第10図 KGF-2形の記録計



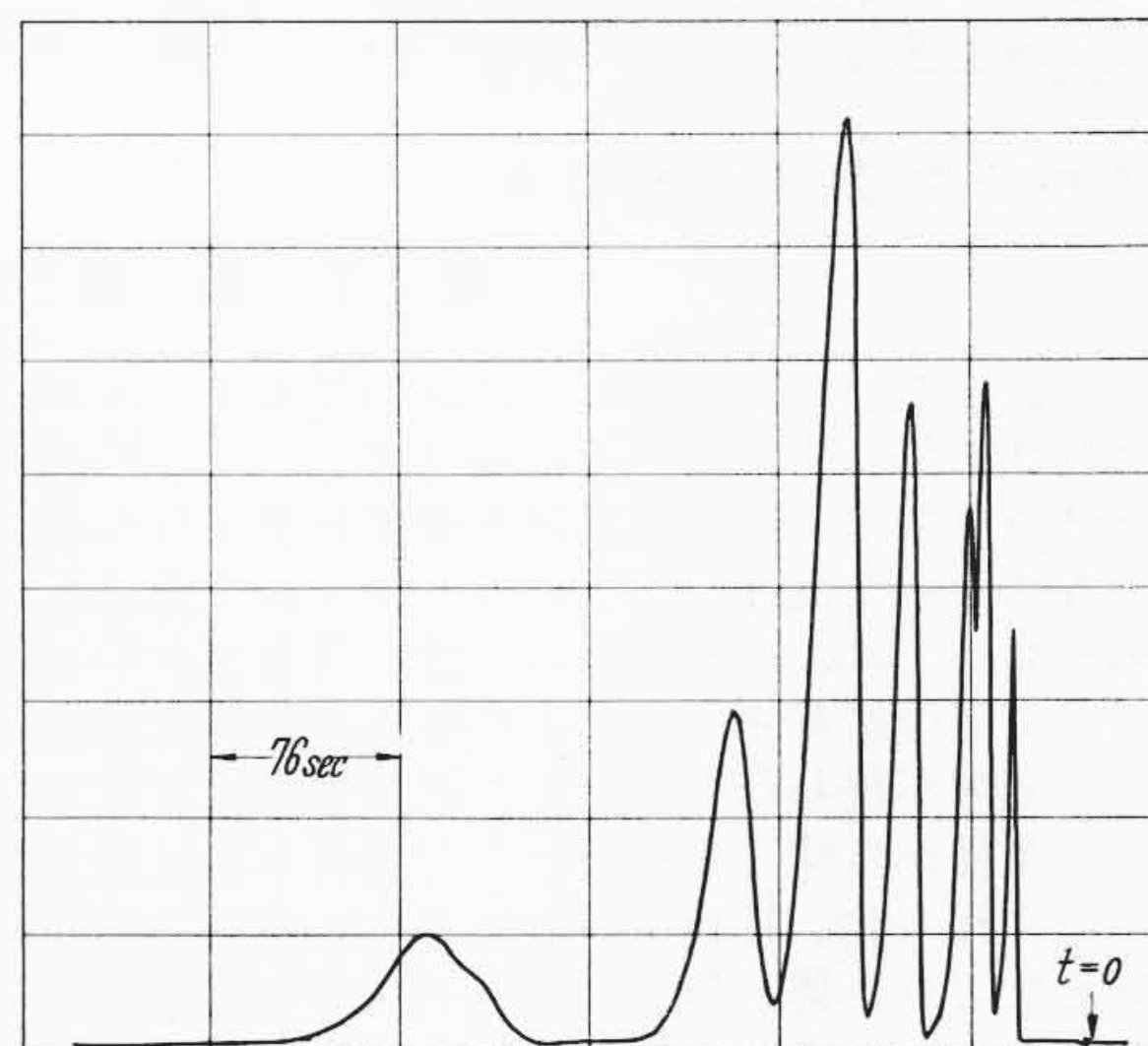
A: フィラメント電流計 B: 計量管
C: 試料導入バルブ D: 熱伝導セル
E: マイクロスイッチ F: カラム
G: 予熱管 H: 調圧器

第11図 KGF-2形の分析部内部



石油ベンジン約0.01cc
試料: 石油ベンジン、約1cc
固定相: ミクレジル燐酸-珪藻土粒, 2m
キャリアガス: N₂ 30cc/min 0.15 kg/cm²
出力信号: 10mV プルススケール
ブリッジ電流: 150mA
チャート速度: 10mm/min

第12図 KGL-1形によるクロマトグラム



試料: プロパンガス (市販ボンベ入)
固定相: 活性アルミナ 1m
キャリアガス: H₂, 30 cc/min, 0.4 kg/cm²
カラム温度: 40°C
出力信号: 15mV フルススケール
ブリッジ電流: 150mA
チャート速度: 20 mm/min

第13図 KGF-2形によるクロマトグラム

第2表 日立ガスクロマトグラフの仕様

	KGL-1 形	KGF-2 形
恒温槽 設定温度 温度検知器 制御温度 メンヒータ 制御ヒータ ファン	空気恒温槽 室温～230°C 連続可変 サーチコイル ±0.2°C 0～1.2kW 連続可変 50, 100, 150W 3段 有	同 左 40°C固定 水銀温度計 同 左 無 40W 無
流量調節 調節範囲 調節器 ソープメータ	0～3kg/cm ² G ニードルバルブ ダイヤフラムバルブ 有	0～2kg/cm ² G ダイヤフラムバルブ 有
カラム 材質 形状 長さ	SUS-7 管 6φ (内 4φ) 1～10本 1m単位長U字形 任意接続して延長可能	Cu管 6φ (内 4φ) スパイラル 全長5m まで可能
熱伝導セル 方式 セルブロック フィラメント	4 素子形 SUS-7 50φ×50 25μφ タングステン線 コイル状	同 左 黄銅 50φ×50 同 左
試料量 気体 液体	0.5, 2, 5cc 計量管付属 0.005～0.05cc 注入器付属	同 左 同 左
記録計 形式 零点位置 チャート幅 チャート速度 感度 ペン速度 積分機構	TVK-B形直流電圧記録計 右 250mm (積分値記録欄とも) 5, 10, 20mm/min 3段 フルスケール 3mV フルスケール 4sec 取付可能	Q6 形直流電圧記録計 左 150mm 同 左 同 左 同 左 無
ブリッジ電源 電源方式 電圧 電流	電子管式整流定電圧装置 DC 9V 0.1～0.2A	電池 DC 6V 0.1～0.25A
寸法, 重量 高さ, 幅, 奥行 重量	1,800, 660, 450 mm 約 150 kg	分析部 280, 450, 370mm, 25kg 記録計 300, 400, 380mm, 30kg

4. 結 言

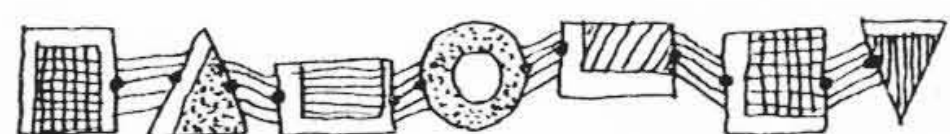
ガスクロマトグラフィーは今まで立ちおくれていた石油, ガスなどの分析法に大きな進歩を促し, 現在は石油, ガス合成化学工業をはじめ農芸, 医薬学の各分野に応用されており, したがってガスクロマトグラフは比色分析機器につぐ普及度を示すものとみられている。

本稿ではガスクロマトグラフィーの理論を紹介し, 現在日立製作所で製作中の KGL-1 形および KGF-2 形ガスクロマトグラフについて簡単に述べた。ガスクロマトグラフィーは現在急速な発達の上にある, 近い将来その発達の成果をふたたび報告する機会があると思う。

本稿を終るにあたり装置の製作および研究に御懇切なる指導を賜った京都大学佐々木教授に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography (1957. Reinhold Publishing Corporation)
- (2) D. H. Desty: Vapour Phase Chromatography (1957. Butterworths Scientific Publication)
- (3) 日本分析化学会近畿支部編: 機器分析実験法 昭-33 積書店
- (4) D. A. Ambrose, A. I. M. Keulemans & J. H. Purnell: Anal. Chem. 30, 1582 (1958)



新 案 の 紹 介



実用新案第474502号

海 野 義 昌

電 子 顕 微 鏡 試 料 微 動 装 置

図において1は磁気レンズ, 2は試料受皿でこれには試料微動杆3が接している。4は鋼球であってこの鋼球はたとえばガラスのごとき非金属高硬度物質で作られた鋼球受け5によって受けられている。電子顕微鏡の試料微動装置においては, 試料位置は円滑に調整できかついかなる所でも完全に静止することが望まれる。このために従来より鋼球が使われているが, 試料受皿2は非磁性金属という条件から燐青銅を用い一方継鉄6は純鉄で作るから, いずれも軟い材料である。さらに試料受皿2は振動や流れなどの影響を防ぐため, バネ7により継鉄6に押しつけられているから, この圧着力は鋼球の接触面において単位面積当りではかなりの大きさとなり, 平滑に仕上げられた受皿および継鉄の面が傷つけられて凹凸となり, したがって円滑な調整は困難となる。このために上記接触面には焼入れ鋼を使用することが一応考えられるが, 焼入れ鋼は励磁によって永久磁石となるので好ましくない。この新案はこれらのことを考えて, 鋼球受け

としてのたとえばガラスのごとき非金属の高硬度物質を使用したものであるから, 上述の欠点を容易に除去し円滑に微動静止することができるようにしたもので, 電子顕微鏡操作を容易ならしめた効果はきわめて大きい。

(田中)

