

E-learning Program

# ガスクロマトグラフ (GC)

早稲田大学 環境保全センター

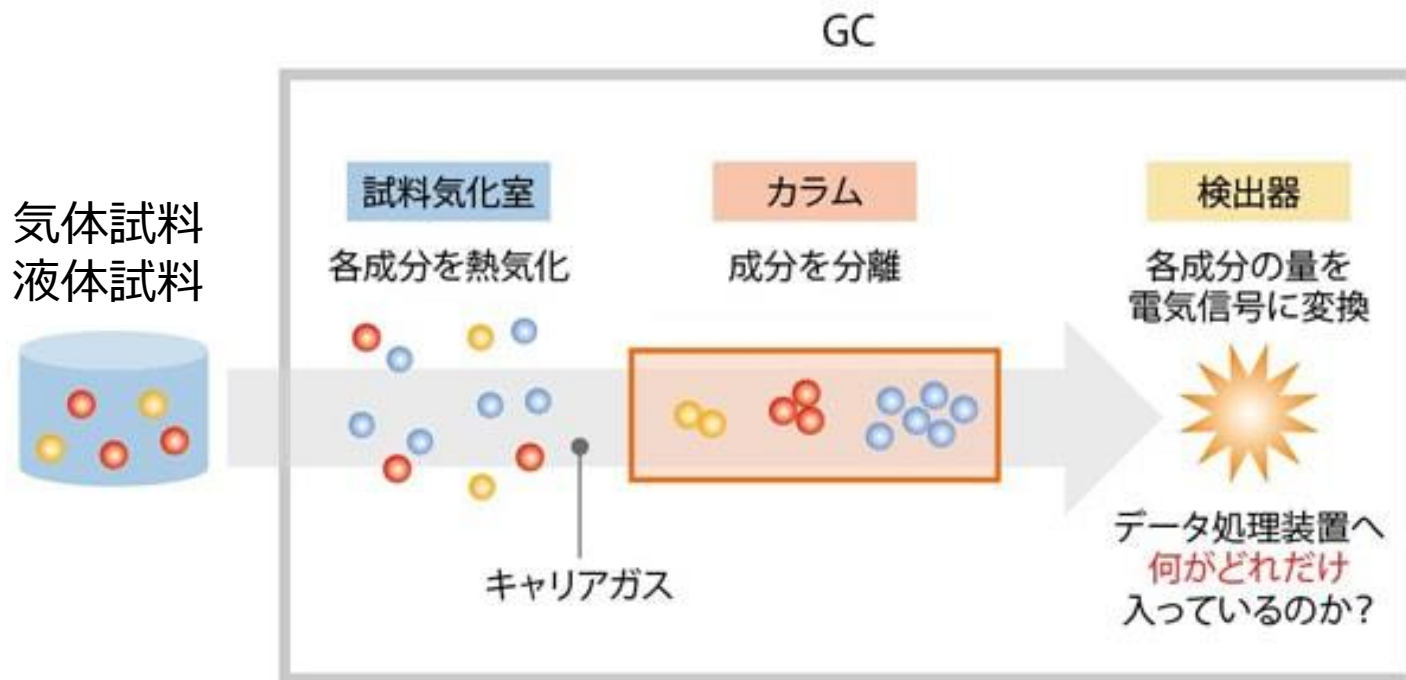


WASEDA University



# GCの基礎

1. 気体の分析手法であるガスクロマトグラフィーを行う装置
2. 分析対象は、気体および液体(試料気化室の熱で気化する成分)
3. 混合状態から各化合物ごとに分離し、定性・定量することが可能



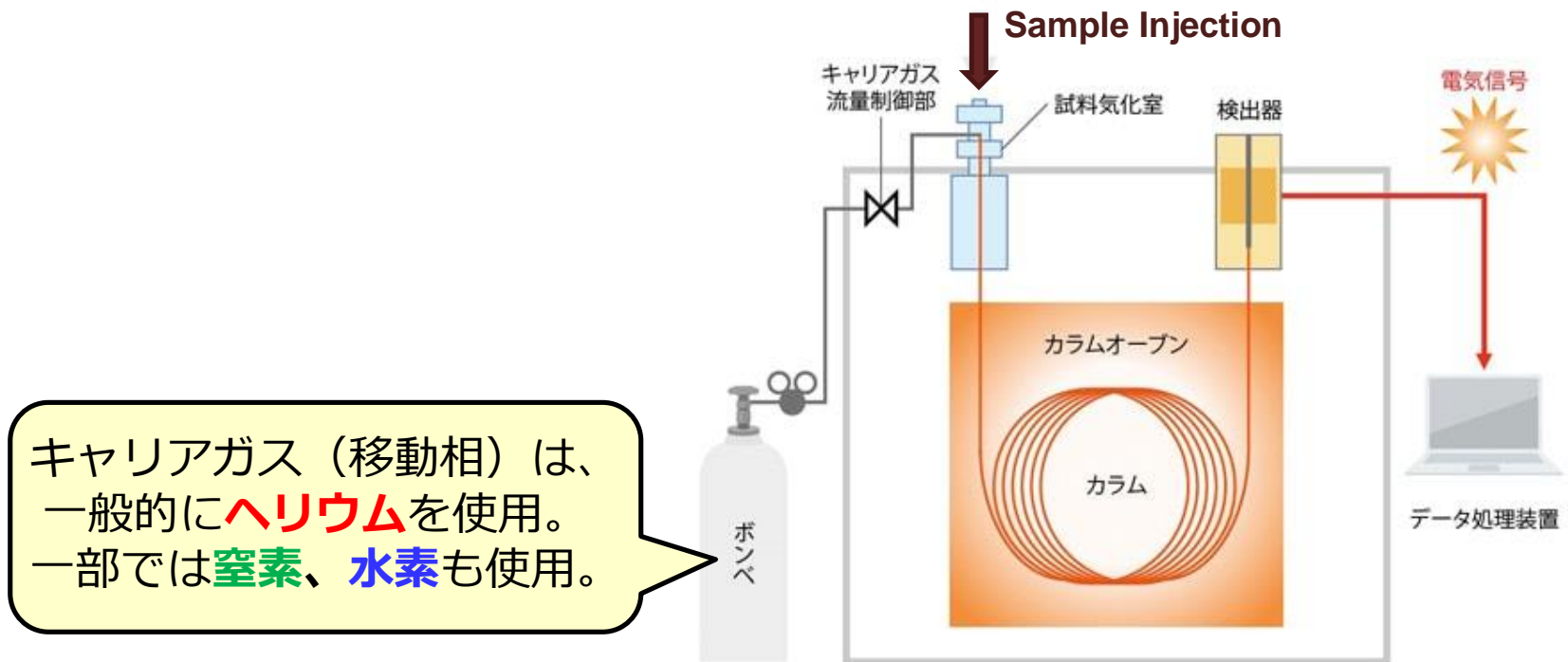
# GCで分析できる／できない化合物

適応性	化合物の特徴
○	400°C程度までで気化し、熱分解しない化合物
○	気化した時に分解しても、定量的に分解物が発生する化合物
△	吸着性の高い化合物 (カルボキシル基, 水酸基, アミノ基, イオウ等をもつ化合物は, 吸着・反応性が比較的高いので分析時には注意が必要)
△	標準品が入手困難な化合物 (ピークの確認はできても定性・定量は困難)
×	分子量が小さくても気化しない化合物 (例: 無機金属, イオン類, 塩類)
×	反応性の高い化合物や非常に不安定な化合物 (例: フッ酸, オゾン, NOx)



# GCの構成

1. 試料気化室：液体試料を加熱し、気化させ、カラムに導入
2. カラム：混合状態の試料を単成分毎に分離
3. 検出器：各化合物を検出し、その濃度を電気信号として出力

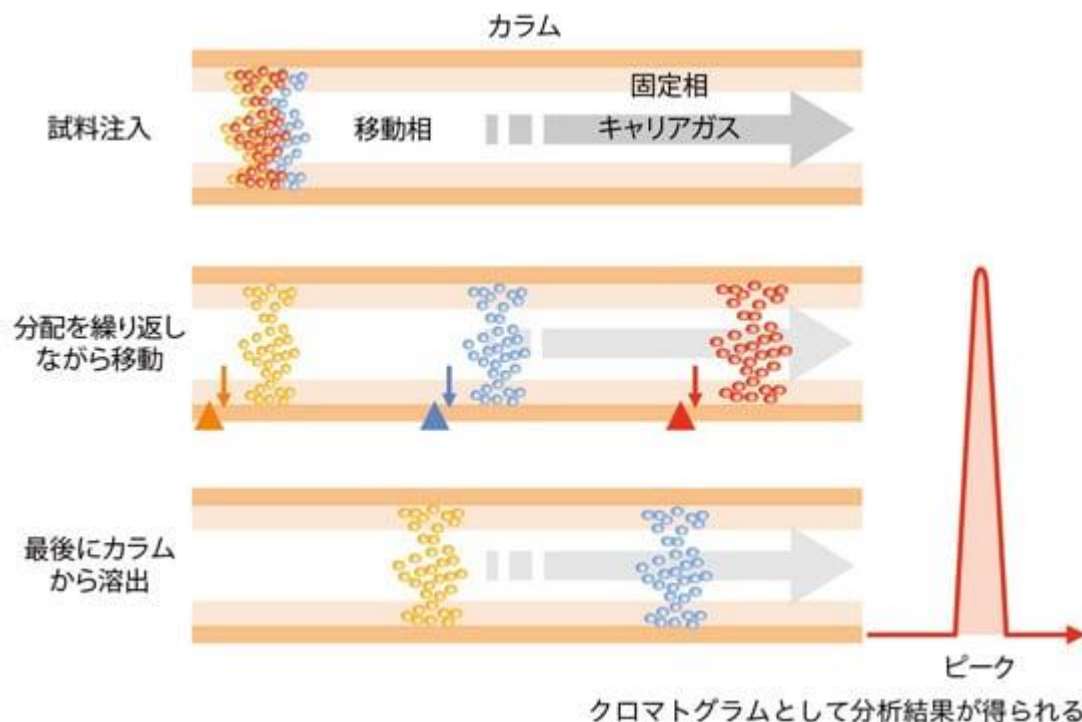


キャリアガス（移動相）は、一般的に**ヘリウム**を使用。一部では**窒素**、**水素**も使用。



# カラムの分離機構

カラムの中を進む速度は成分毎に異なるため、注入時は混合状態だとしても、カラムから出て検出器で成分が検出される時間（リテンションタイム、RT）が異なる。RTは、化合物の分子量、極性等で決まることが多い。また、カラムの種類に応じて大きく変わる。



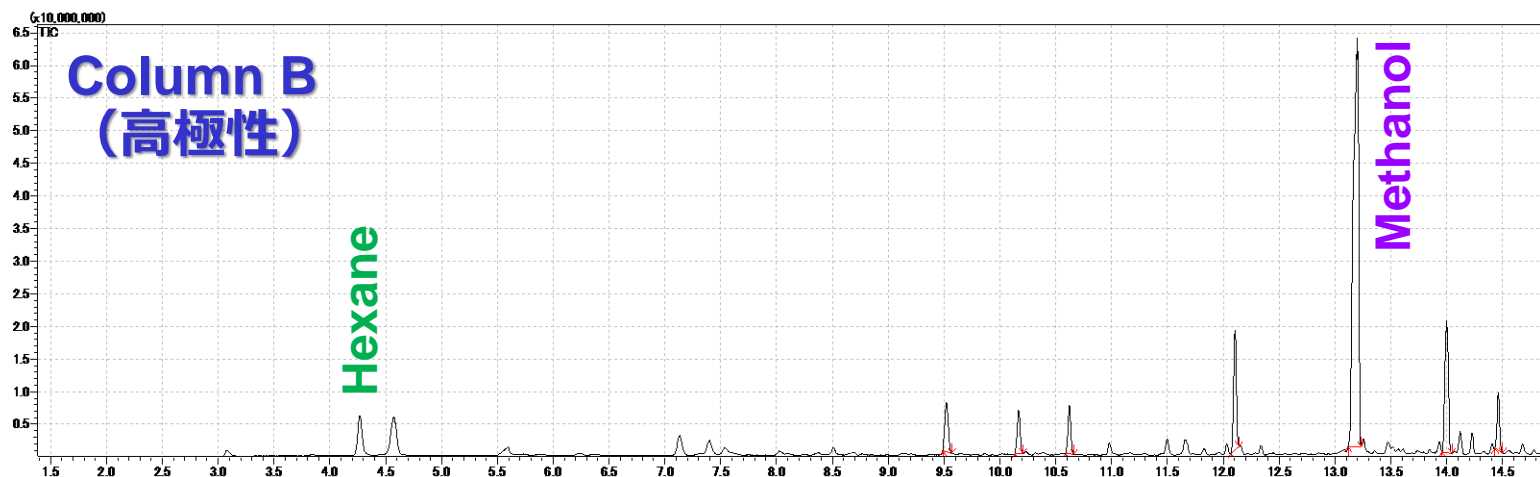
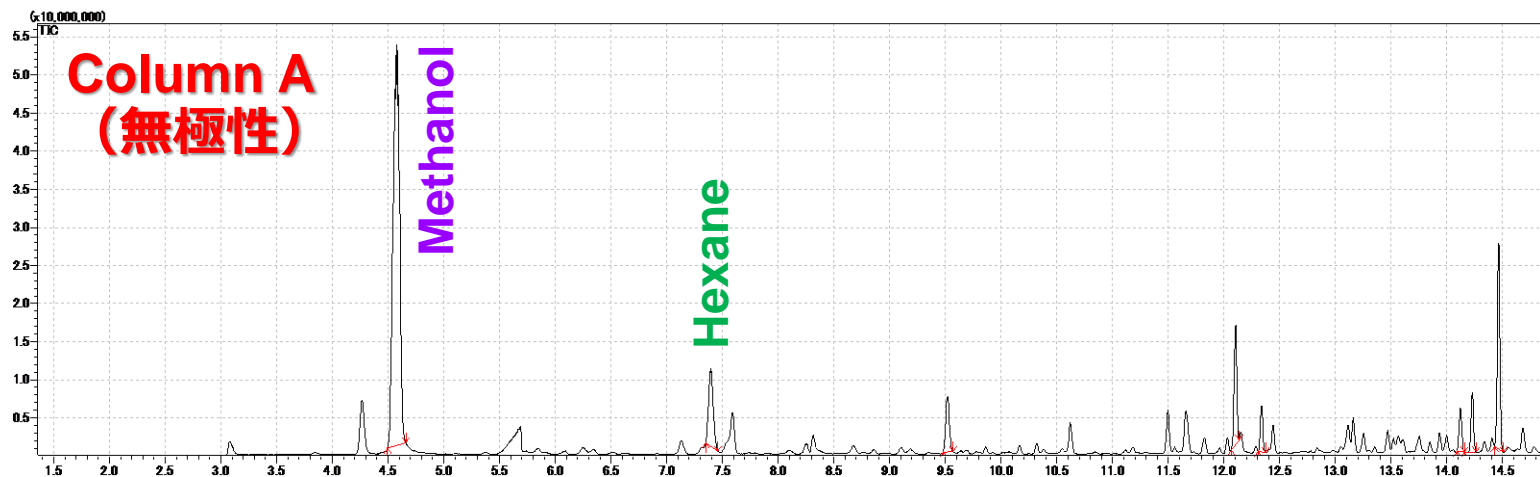
# カラムの種類

- 分析対象とする化合物に応じて適切なカラムを選択  
(微極性化合物が対象であれば、微極性カラムを選択)
- 通常、**HP-5MS**を使用することが多い
- 長さ30m, 内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu$ mが基本サイズ
- それぞれのカラムの違いは、内壁に塗布される液相（固定相）の種類

型番	極性	特徴	液相
DB-1	無極性	高耐熱性	100 % ジメチルポリシロキサン
<b>HP-5MS</b>	<b>微極性</b>	<b>最も頻繁に使用</b>	<b>(5%-フェニル)-メチルポリシロキサン</b>
Select Volatiles	微極性	VOCに特化	ジフェニル/ジメチル ポリシロキサン
DB-624	中極性	農薬向け	Crossbond™ 6% シアノプロピルフェニル 94%ジメチルポリシロキサン
WAX	高極性	アルコール、カルボン酸	ポリエチレングリコール



# カラムの種類によるRTの変化



# 試料の導入方法

1. 直接注入（液体・気体）
2. ヘッドスペース・サンプラー
3. 加熱脱着装置
4. 熱分解装置





# 直接注入（液体・気体）

最も一般的な導入法。溶液 1 $\mu$ L または気体 1mL をシリンジでインジェクターに打ち込む。溶液の場合、オートサンプラーによる連続自動分析（最大150試料）が可能。



オートサンプラー用  
1.5mLバイアル瓶



マイクロシリンジ（溶液用）

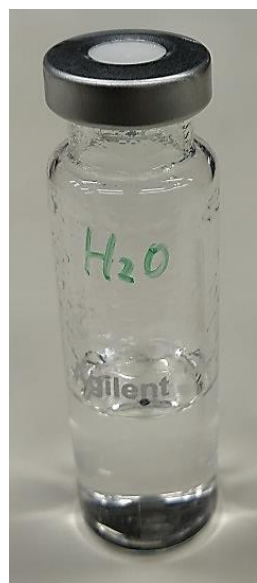


ガスタイトシリンジ（気体用）

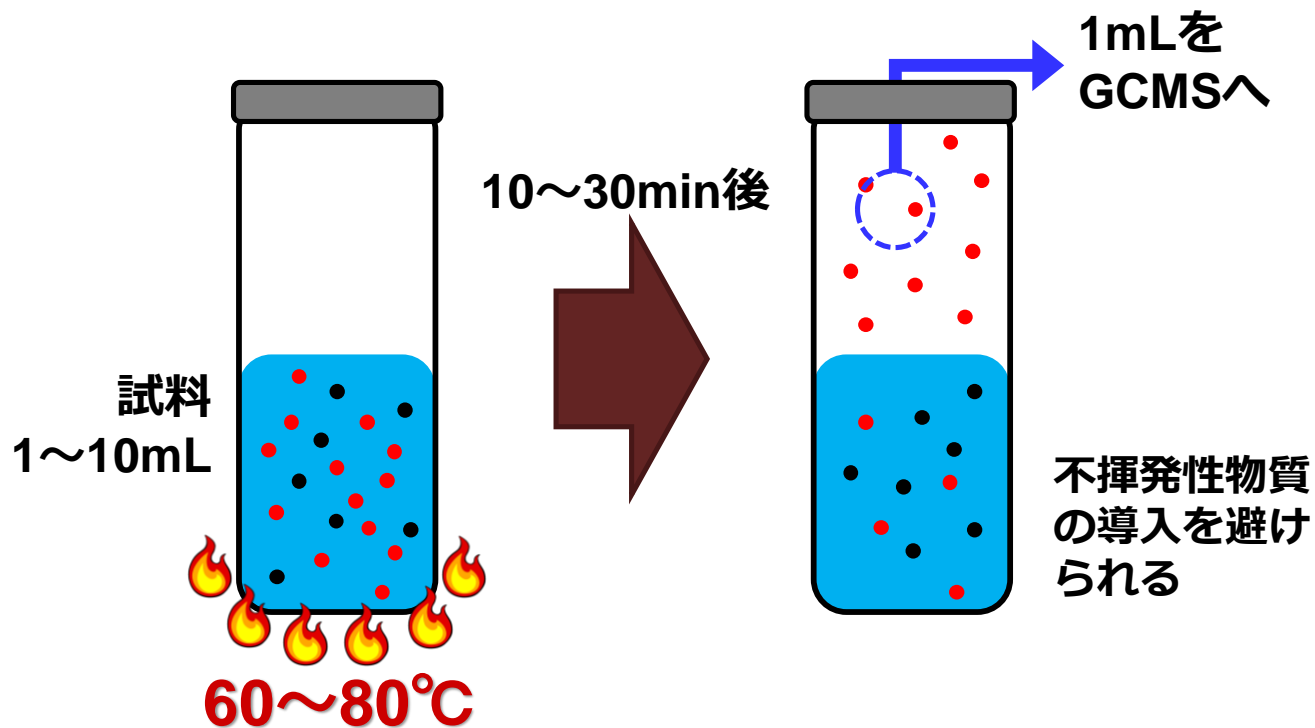


# ヘッドスペース・サンプラー

水溶液を加熱することで目的成分を気化させる。一定時間経過後、バイアル瓶の気相（ヘッドスペース）1mLをインジェクターに自動導入。固体の香気測定も可能。

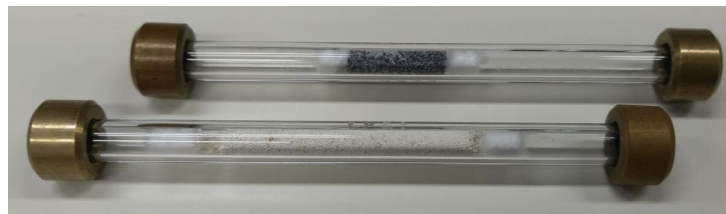
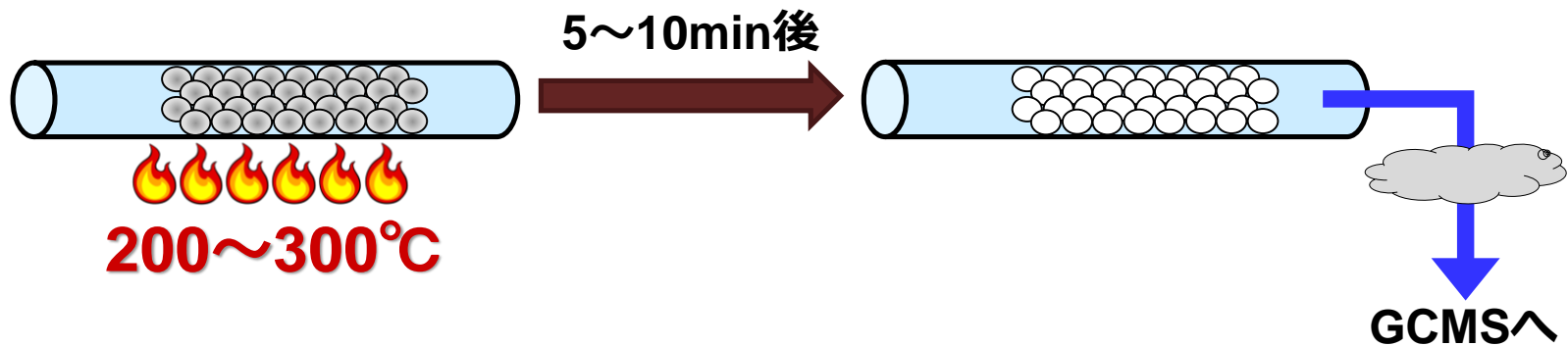


HSS専用  
20mLバイアル瓶



# 加熱脱着装置

気体成分を吸着させた固体捕集管（活性炭、TenaxTA等）を加熱し、吸着した成分を脱着させてGCに導入する手法。低濃度ガスの濃縮導入に効果を発揮。

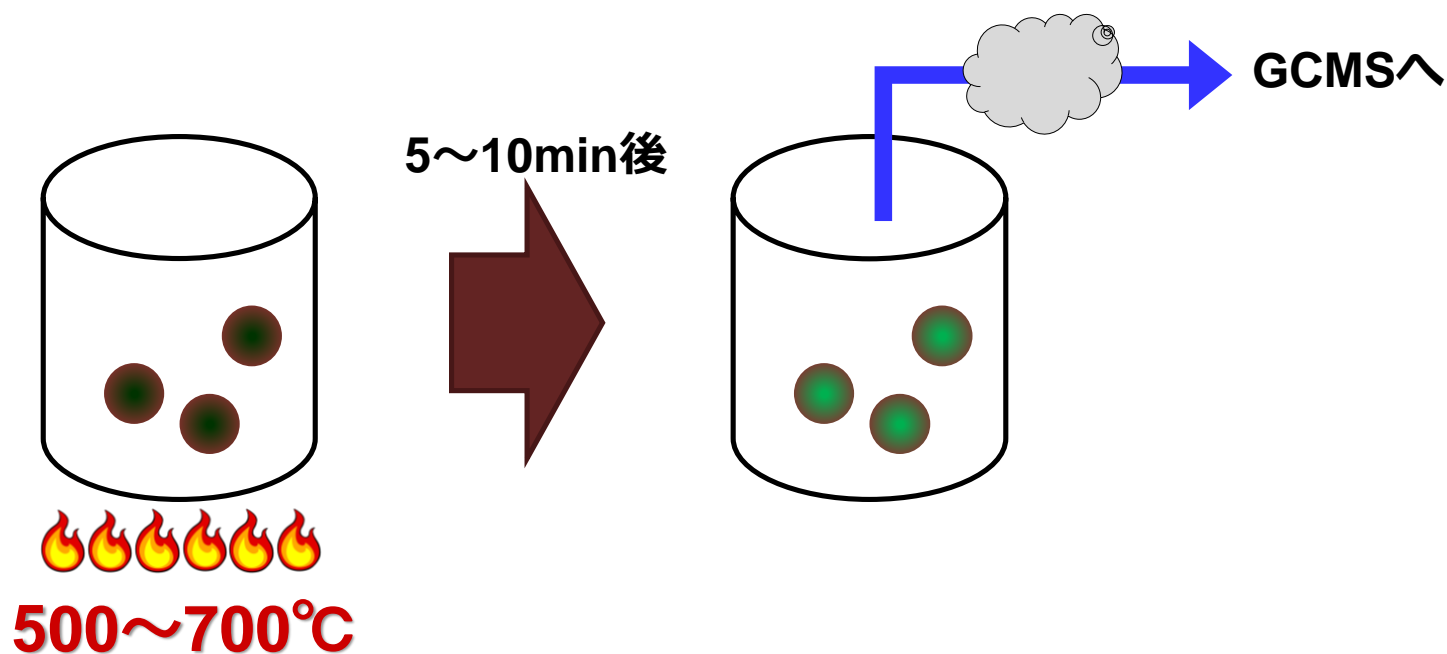


加熱脱着分析専用捕集管



# 熱分解装置（パイロライザー）

プラスチック、ゴム等の高分子材料を加熱し、材料が熱分解することで発生する気体を観測する。高分子材料のキャラクタリゼーションが可能。



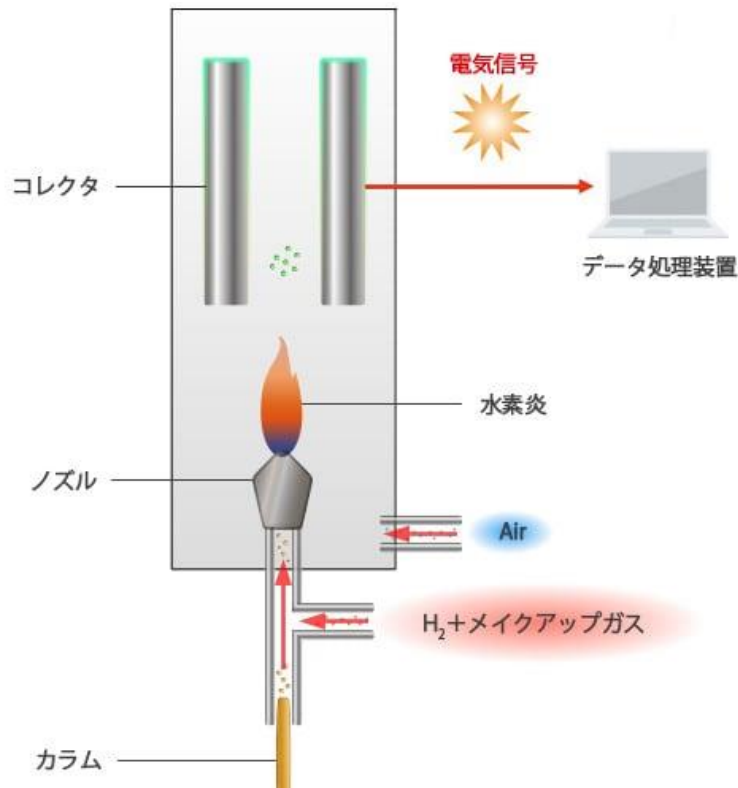
# 検出器について

検出器		特徴
FID	水素炎イオン化検出器	最も一般的な検出器。化合物の炭素の数に応じて感度が変わる。
ECD	電子補足検出器	有機ハロゲン化合物の検出に特化した検出器であり、PCB等の分析に強みを発揮。
TCD	熱伝導度検出器	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> といった無機ガスの分析が可能。検出感度は高くない。
MS	質量分析器	RTだけでなく質量電荷比 (m/z) も利用できるため選択性が高く、最も頻繁に利用される。
FTD	熱イオン化検出器	有機窒素化合物等の分析に特化。
FPD	炎光光度検出器	有機イオウ、リン化合物の分析に特化。



# FID: Flame Ionization Detector

下方から空気と水素を送り込み、水素炎を形成。キャリアガスで運ばれてきた試料中の炭素は、水素炎によって酸化、イオン化反応を引き起こす。このイオンをコレクタで静電捕集することで、成分を検出。



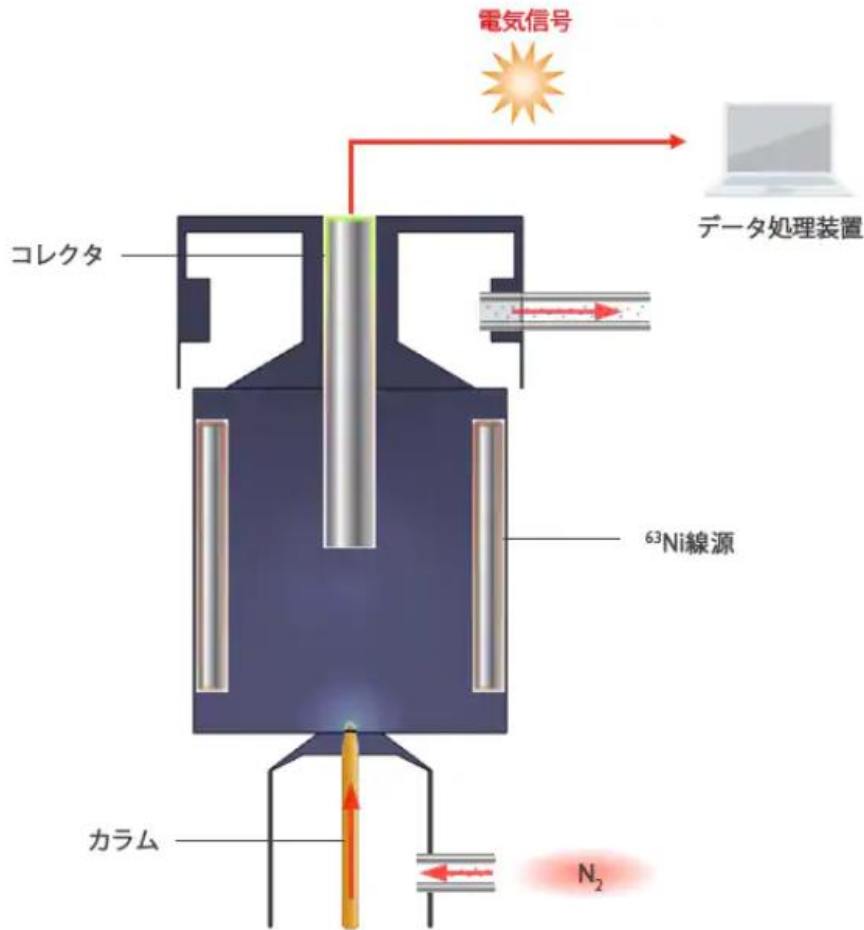
有機物が水素炎中で燃焼し、  
そのうち数ppmは下記イオンになる



➡ コレクタに捕集されると電流が流れる



# ECD: Electron Capture Detector



親電子性化合物に対する選択的高感度検出器。有機ハロゲン化合物，有機金属化合物，ジケトン類などを検出。

キャリアガスとして用いられるN<sub>2</sub>は，<sup>63</sup>Ni線源から放出されるβ線によってイオン化される



コレクタに捕集されると電流が流れる

ここに親電子化合物が入ってくると



e<sup>-</sup>に比べてM<sup>-</sup>は極めて大きく重いので，コレクタに到達するまでに時間がかかる

⇒一定のイオン電流を流すための電圧が上がる



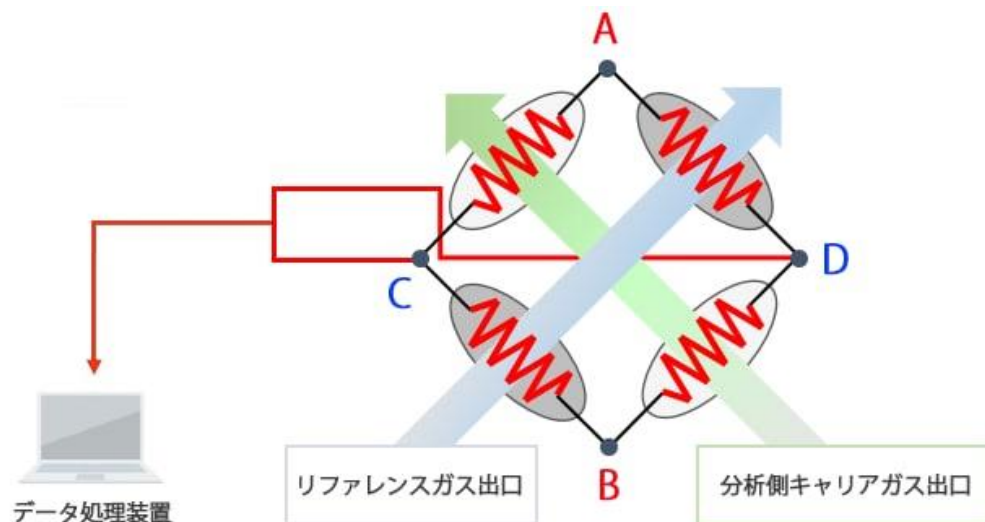
# TCD: Thermal Conductivity Detector

キャリアガスと対象成分の熱伝導度の差によるフィラメントの温度変化を検出

A・B間に直流電圧を印加

- ・キャリアガスのみが一定流量で流れている間  
⇒各フィラメントは一定の温度に保たれ, C・D間は一定の電圧を示す
- ・分析側カラムから成分が溶出  
⇒フィラメントの温度変化  
⇒抵抗値が変化  
⇒C・D間の電圧が変化

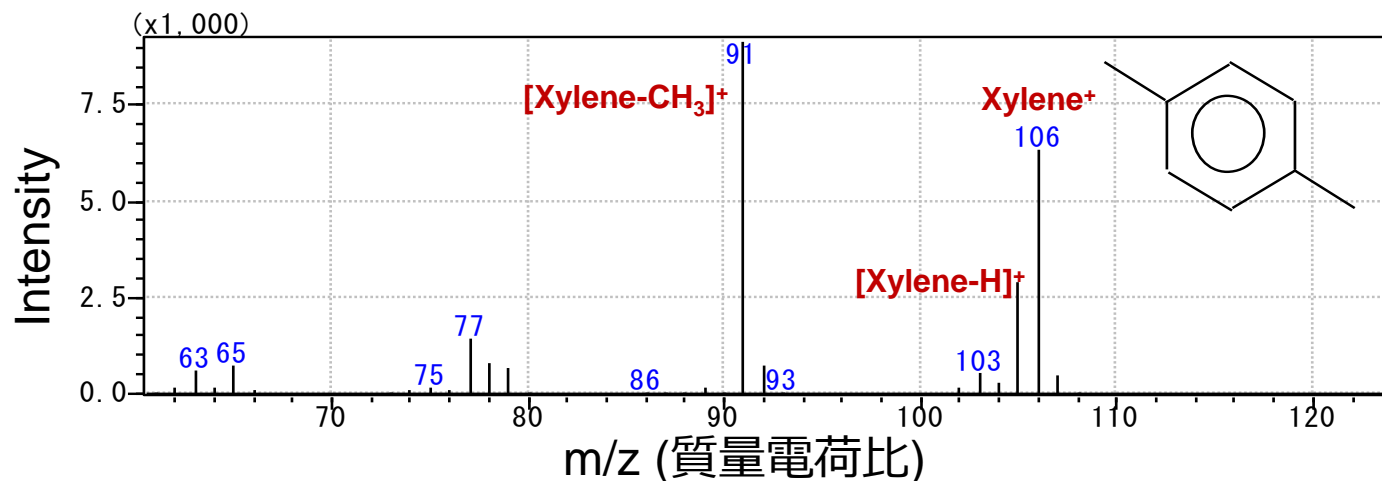
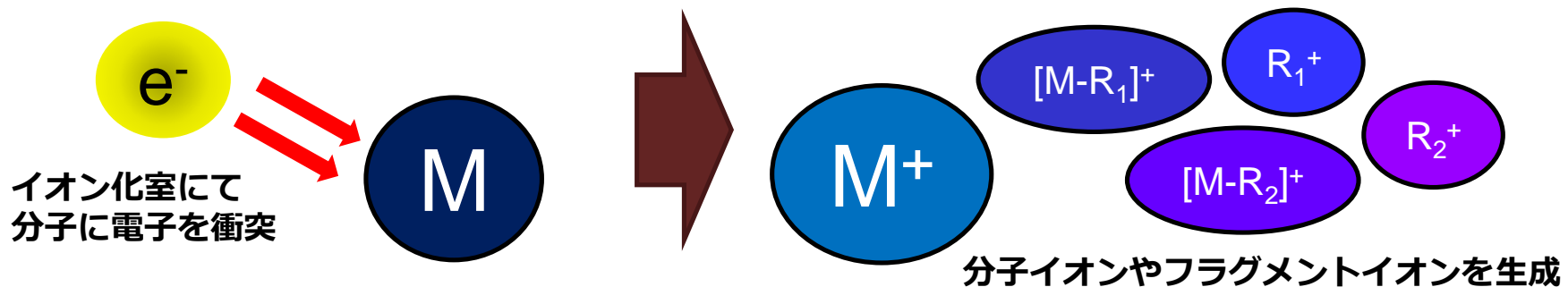
ガス	熱伝導度 (0°C) $10^{-5} \text{ cal} / \text{sec} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$
Helium (He)	34.31
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	41.81
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	5.81
Carbon monoxide (CO)	5.43
Argon (Ar)	3.88
Oxygen (O <sub>2</sub> )	5.70
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	3.39
Methane (CH <sub>4</sub> )	7.20
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	4.31
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	3.60





# MS: Mass Selective Detector

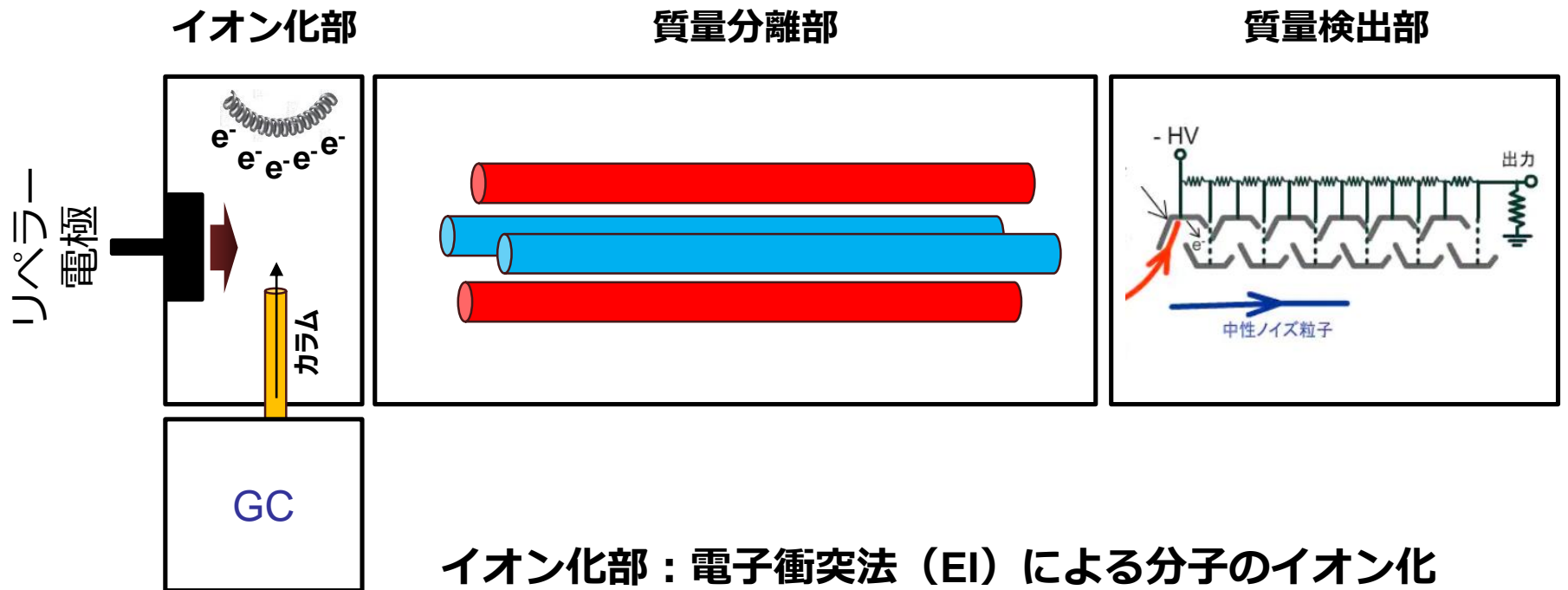
分子をイオン化・フラグメント化させ、その質量電荷比  $m/z$  を計測



質量電荷比の出現パターンは化合物毎に一定 = 定性が可能  
R.T.以外にも定性できる手段として重要な情報



# MSの構成



**イオン化部** : 電子衝突法 (EI) による分子のイオン化  
**質量分離部** : 四重極電極の電圧を制御し、質量毎に分離  
**質量検出部** : 二次電子倍増管が、質量毎に電気信号量を計測

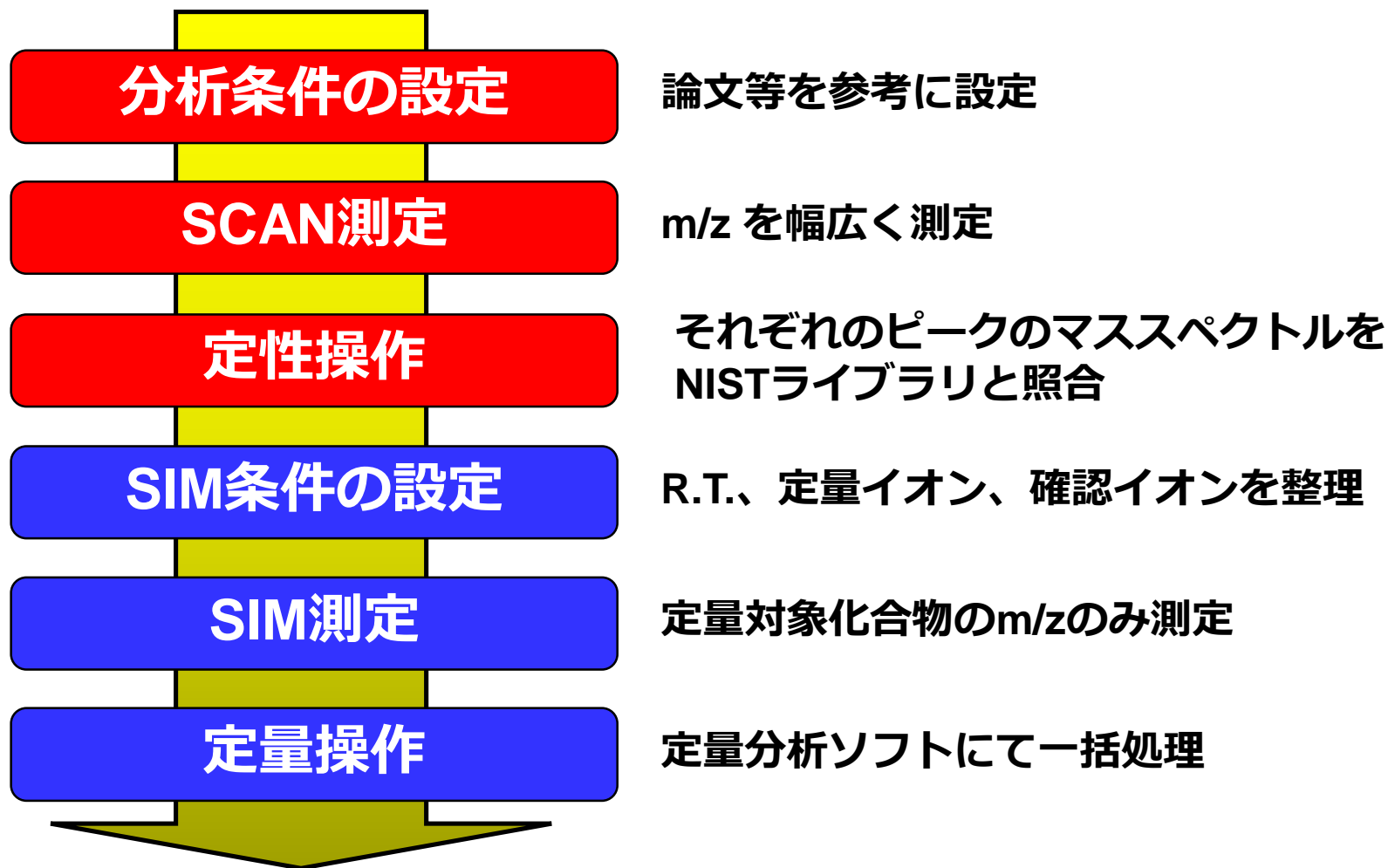
# MSの測定モード

測定モード	内容
SCAN	<p>「定性分析」に使用</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• m/z 33~400程度まで、幅広く計測</li><li>• 質量電荷比のスペクトルパターンを得ることで、化合物の定性に威力を発揮</li><li>• 各々の質量を詳細に計測するわけではないため、質量毎の定量精度は低く、ノイズも強い</li></ul>
SIM	<p>「定量分析」に使用</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• 目的化合物由来のm/zのみを計測するため、その他の夾雑物由来ピークの影響を大きく排除でき、精度良く定量が可能</li><li>• 広範なm/zを計測するわけではないため、定性分析は不可能</li></ul>

通常、SCANで試料の主成分、R.T.、m/z等を把握し、その後、目的に応じてそれらの主成分特有のm/zのみをSIMモードにて定量する流れが一般的



# <実践編> 定性・定量分析の流れ



# GCMS分析条件の一例

GC measurement condition example	
GC	7890B (Agilent Technologies)
Column	HP-5MS (30 m, 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m)
Liner	Ultra Inert Liner
Injector Temp	300 °C
Injection Volume	1 $\mu$ L or 1 mL
Split Ratio	50 : 1
Carrier Gas	Helium (1.0 mL/min)
Oven Program	40 °C (1 min) - 10 °C/min - 300 °C (3 min)

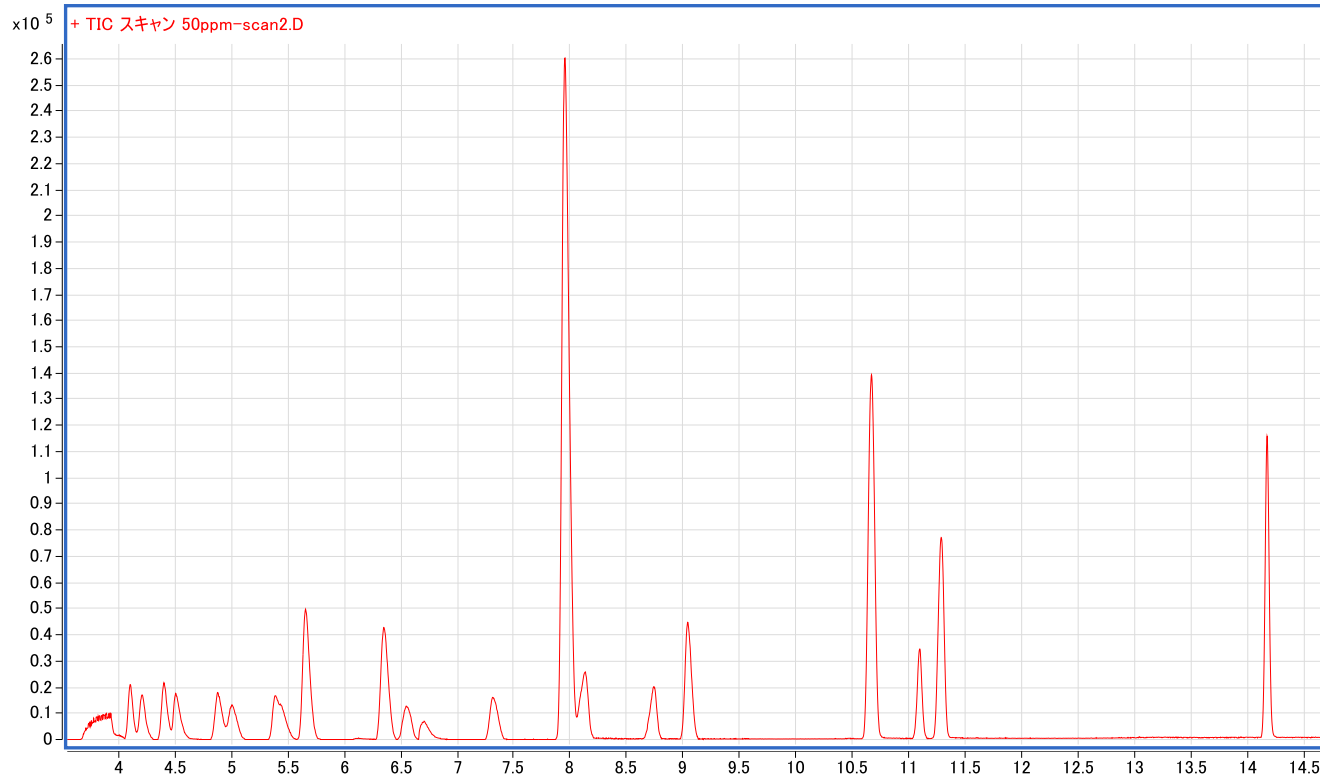
MS measurement condition example	
MS	5977B (Agilent Technologies)
Interface Temp	300 °C
Ionization Mode	Electron Impaction
Electron Energy	70 eV
Source Temp	260 °C
Quadrupole Temp	280 °C
Measuring Mode	Scan or SIM

**論文、メーカーのアプリケーションを参考にすると良い**



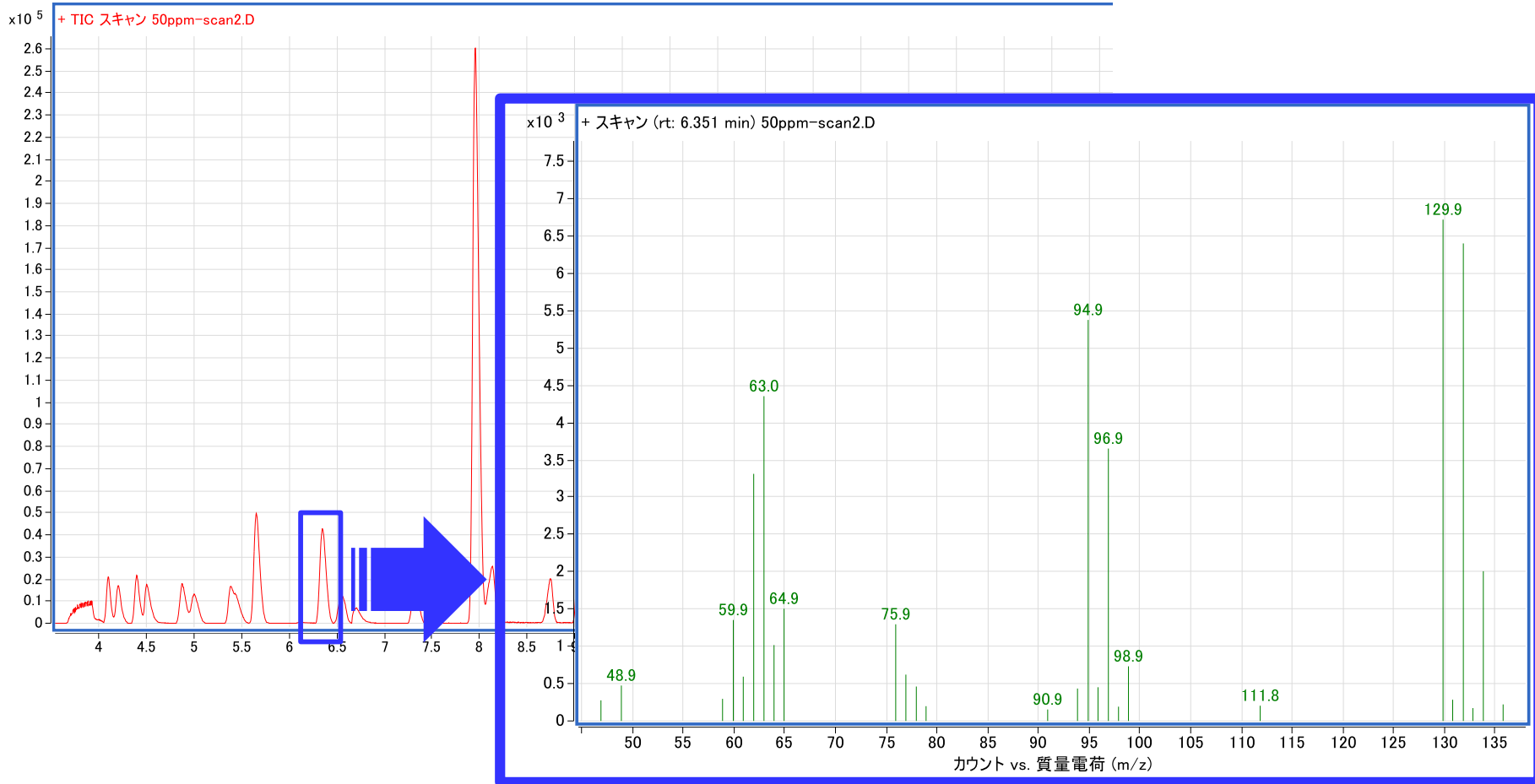
# SCAN測定と定性

分析事例：VOCs 25種類混合標準溶液（メタノール溶媒） 50mg/L



# SCAN測定と定性

分析事例：VOCs 25種類混合標準溶液（メタノール溶媒） 50mg/L

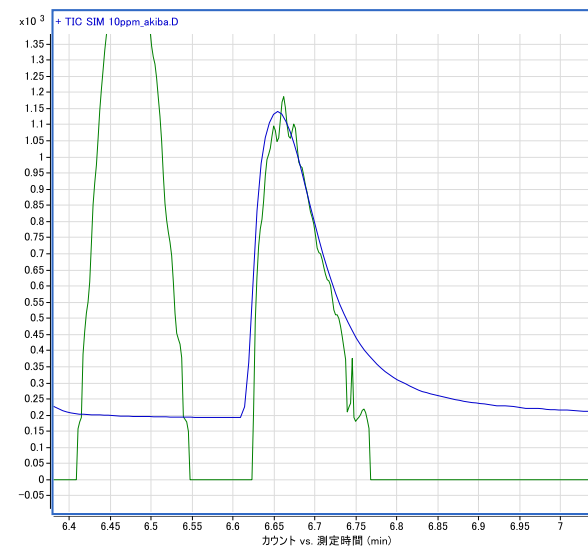
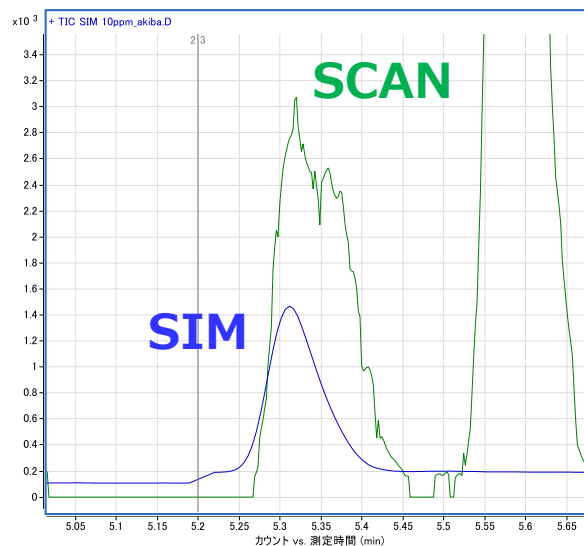
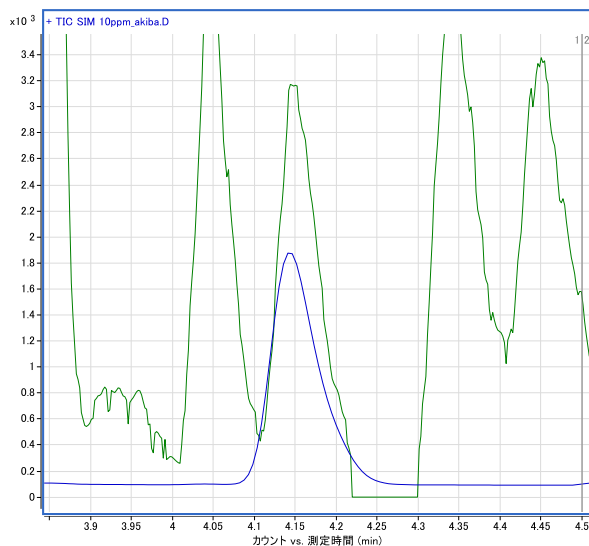






# SIM測定の設定と威力

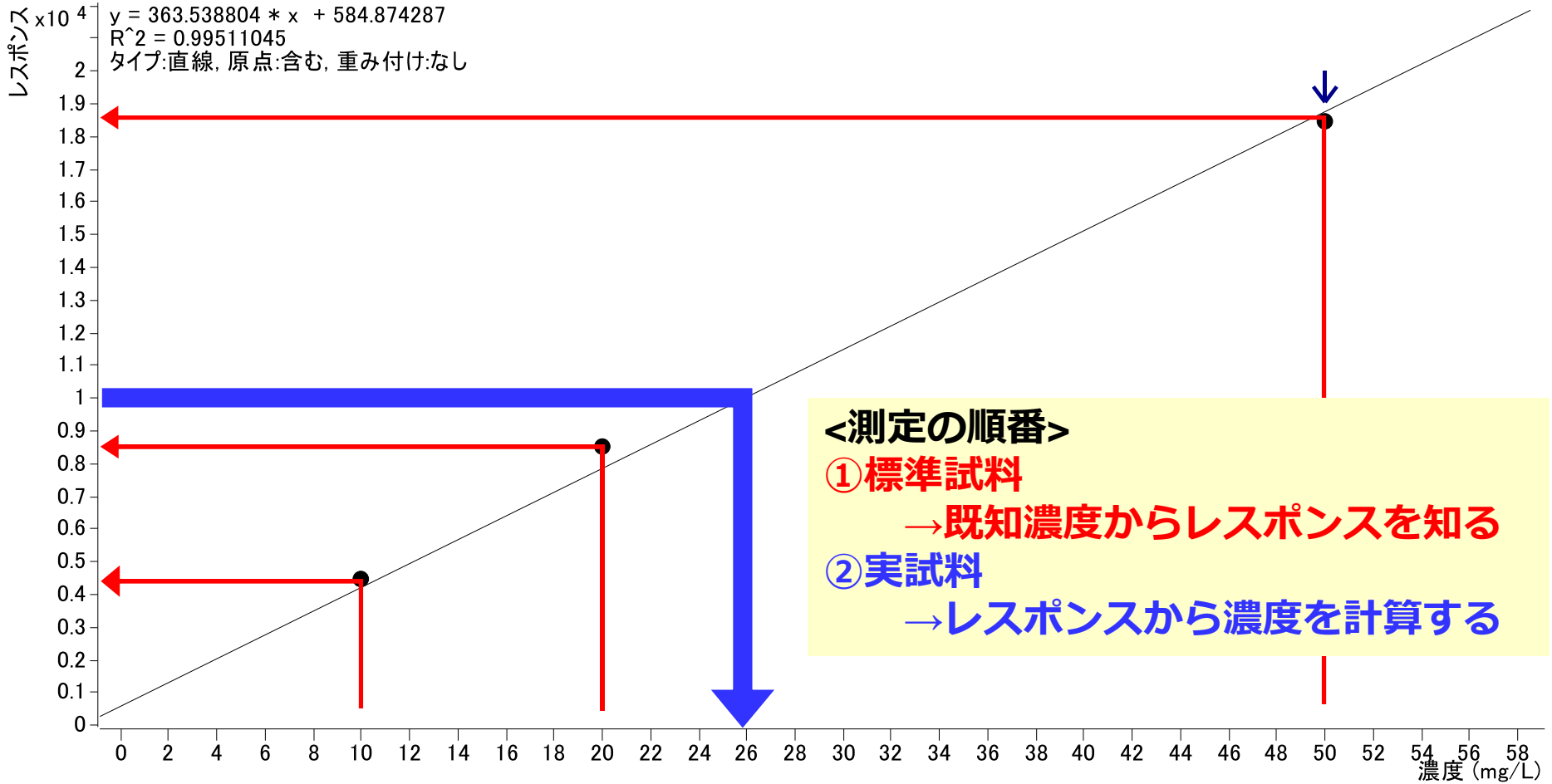
測定対象	R.T.	定量イオン	確認イオン
ジクロロメタン	4.14	86	84
1,1,1-トリクロロエタン	5.31	119	117
1,4-ジオキサン	6.65	88	58



**測定するm/zを厳選することで、定量性が格段に向上**

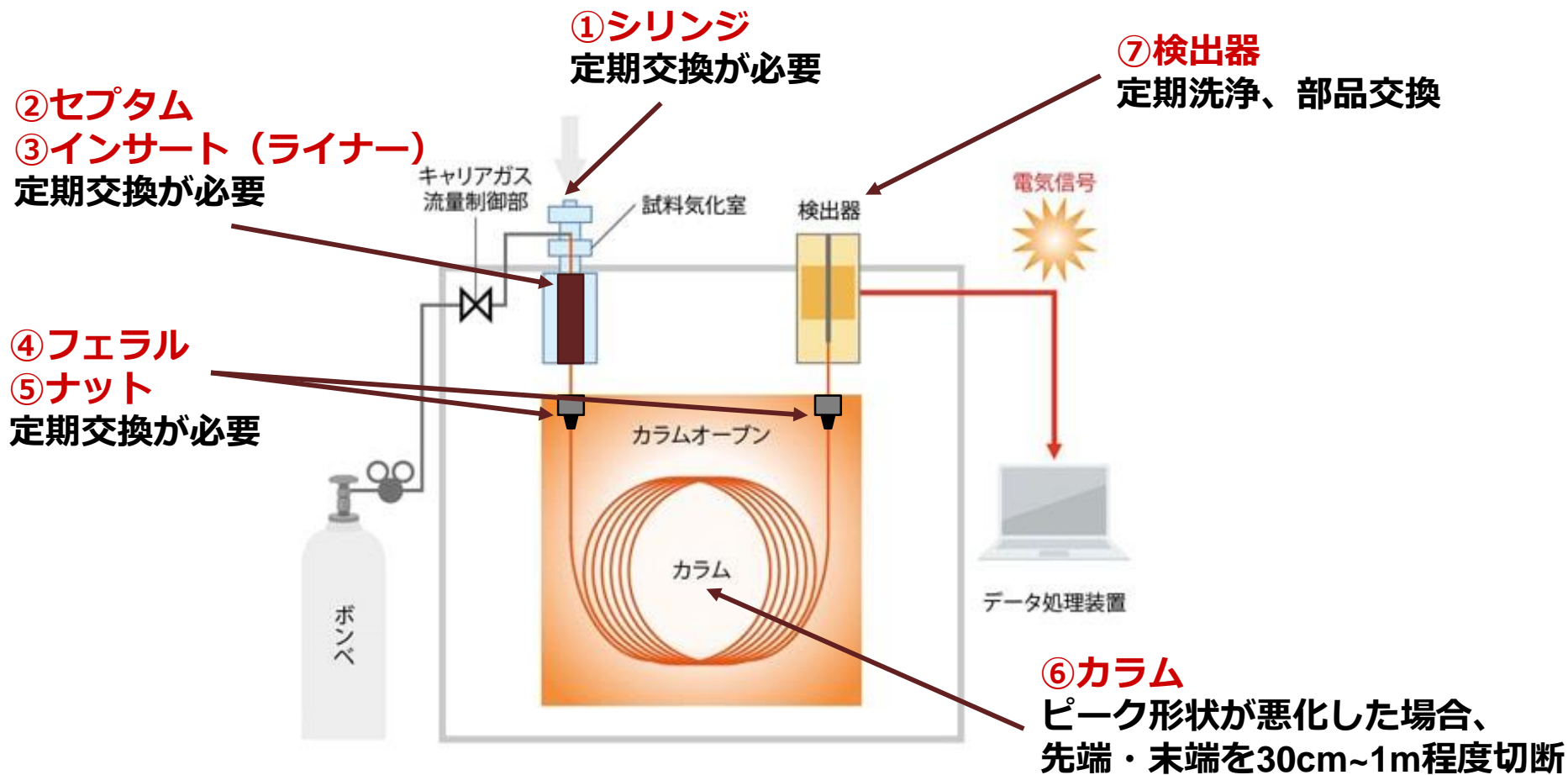
# SIM測定による定量

ジクロロメタン - 3レベル、3レベル使用、3ポイント、3ポイント使用、0 QC



- <測定の順番>
- ① 標準試料  
→ 既知濃度からレスポンスを知る
  - ② 実試料  
→ レスポンスから濃度を計算する

# <参考> メンテナンス



装置の状態（感度等）は日々変わるため、特に定量分析では測定回ごとに検量線の作成が必要



# おわりに

今回説明した内容は、GC, GCMSを利用する上で必要不可欠な情報です。きちんと理解したうえで利用するようにしてください。より深い内容を知りたい方は、専門書を閲覧することをお勧めします。ご視聴ありがとうございました。

参考資料：

1. 島津製作所HP, <https://www.an.shimadzu.co.jp/gc/support/faq/fundamentals/index.htm>
2. アジレント・テクノロジーHP, <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000138>
3. これならわかるマススペクトロメトリー（化学同人）
4. ガスクロ自由自在Q & A分離・検出編（丸善）
5. ガスクロ自由自在Q & A準備・試料導入編（丸善）

