

# ガスクロマトグラフィーにおける試料注入および分離手法の高機能化とその実証に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/26730">http://hdl.handle.net/2297/26730</a>

氏名	伊藤 宏
学位の種類	博士(薬学)
学位記番号	博甲第892号
学位授与の日付	平成19年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	ガスクロマトグラフィーにおける試料注入および分離手法の高機能化とその実証に関する研究
論文審査委員(主査)	早川 和一(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副主査)	鳥羽 陽(自然科学研究科・講師), 東 達也(自然科学研究科・助教授), 川西 琢也(自然科学研究科・助教授), 木津 良一(同志社大学・教授)

### Abstract

Gas chromatography (GC) is a commonly used method in the environmental analyses, and is appropriate for various purposes such as analyses of volatile compounds in air and water. GC was developed in the mid twentieth century, and its performance has been remarkably improved by the new detection and separation technologies. There are, however, several disadvantages to be improved. We developed, (1) septum-free injector, (2) modifier introduction generator, (3) quick sampling GC system.

(1) A novel apparatus with a simple structure has been developed for introducing samples into the vaporizing chamber of a gas chromatograph. It requires no septum due to the gas sealing structure over the carrier gas supply line. The septum-free injector made it possible to use injection port temperatures as high as 450°C. Repetitive injection of samples with boiling points below 300°C resulted in peak areas with a relative standard deviation of 1.25 to 3.28% ( $n = 5$ ) and good linearity ( $r^2 > 0.9942$ ) for the calibration curve. In the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and a base oil, the peak areas of components with boiling points increased as the injection port temperature was increased to 450°C.

(2) We have developed a novel generator that constantly introduces a vaporous modifier into the inert carrier gas. The effect of different modifiers on the retention times of analytes using a medium polar stationary phase and the generator was studied. When using formic acid as a modifier, the line of the van't Hoff plot of acetic acid was convexly curved. The inflection point was in the range of 100 to 120°C, which corresponds to the boiling point of formic acid under pressurized conditions. The inflection point was found to be related to the association of formic acid.

(3) To develop low emission vehicles, understanding the transit process, such as hydrocarbons variation, is very important.

The quick sampling GC system was developed to analyze specific hydrocarbons in exhaust gas during transition condition of an engine operation. The system has abilities of quick sampling of exhaust gases for as short as 0.2 sec and stable storing of the gases for 10 hr. The gases sampled were analyzed one after the other with a dual column GC, and C1 to C12 hydrocarbons of 250 components were quantitatively determined. The system was confirmed to be applicable for analyzing hydrocarbon specification in cold start transit condition.

## 1章 本研究の背景

簡便、分離性に優れたガスクロマトグラフ(GC)は、大気、室内空気を始め環境試料中の悪臭、におい分析など自然科学領域においては必須の分析装置である。GC装置は、キャピラリーカラムやマススペクトロメトリー検出器などの開発に伴う分離、同定能力の飛躍的な向上が見られ、今日では成熟した分析装置の一つと見られることが多い。しかし、注入温度に制限がある、選択できる移動相の種類が非常に少ない、短時間で分析ができないなど、GCの試料注入および分離にかかわるいくつかの課題が残っている。これら課題を解決することによりGCの新たな展開を目指して本研究を行った。

## 2章 GC用セプタムフリーインジェクターの開発と応用

### 2.1 緒言

GCでは、インジェクターのセプタムにシリコンゴムシールが使われているため、以下のような課題がある。①使用温度に上限があるため、たとえば5環から6環以上の多環芳香族炭化水素(PAH)などの高沸点成分の分析ができない、②セプタムの汚染によるバックグラウンドの上昇や妨害ピークが発生するため、フタル酸エステルなどの分析では測定精度の低下を招く、③加熱脱着、熱分解分析などには専用の装置を必要とする。

これらの課題を解決するために、様々なセプタムレスインジェクターの提案がされたが、バルブなどの汚染による妨害ピークの発生、再現性の悪化などの課題があり一般には普及していない。そこで、著者らは、この課題を解決するためにセプタムフリーインジェクターの開発を行った。

### 2.2 セプタムフリーインジェクターの原理

従来のキャリアガスライン外側にもう一層のガスラインを設け、このガスでキャリアガスシールする方法を考案した(Fig. 1)。

(1)キャリアーガス1(CG1)は、従来のセプタム型インジェクターのキャリアーガスに相当する。この流路上面に、CG1と同じ成分からなるシールガス(CG2)の流れを設け、このガスに従来のセプタムの役目を担わせる構造とした。

(2)試料注入時以外での漏れを極力防ぐため、逆止弁方式(チェックバルブ方式)のシール機構を設けた。また、シールガスは流量計出口と挿入口から常に一定

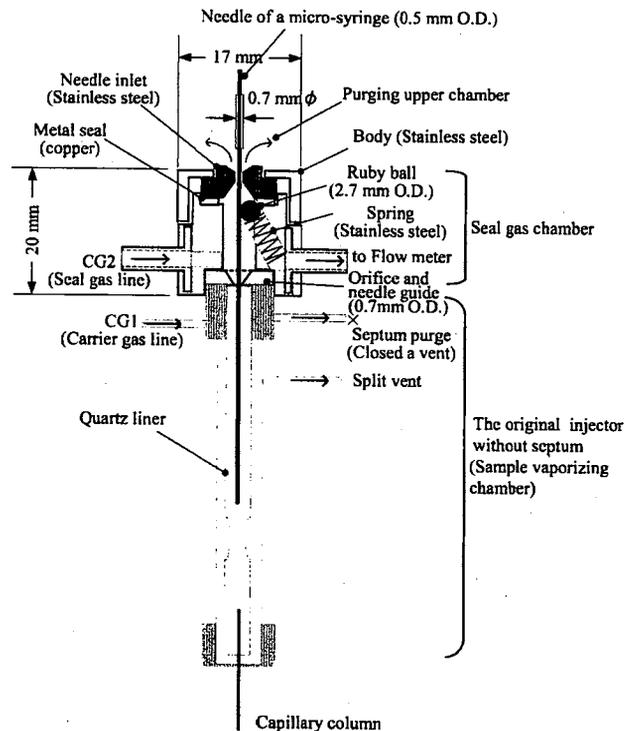


Fig.1 Cutaway view of the septum- free injector  
→ : Flow direction of carrier gas

量排出されており、これがインジェクターの内部を洗浄する役割を担っている。

### 2.3 実験

実験は、水素炎イオン化検出器付きの GC 装置 (島津製作所製, GC-17A) および GC-MS 装置 (PerkinElmer, Clarus 500 GC-MS) に試作したセプタムフリーインジェクターを取り付け実施した。

### 2.4 結果および考察

インジェクター温度を 450°C に設定し、標準溶液を 5 回注入して繰り返し再現性を求めた。Table 1 に示すように、沸点 300°C 未満の化合物では、RSD 3.2% 以下でありセプタム型 GC の場合と同じレベルであった。なお、高沸点のフタル酸ジブチルとフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)は再現性が悪く、RSD はそれぞれ 4.33%, 8.97% であった。これらは、沸点が 340°C および 390°C と高いことから気化量にバラツキが生じたためと推測される。

Table 1 Result of repeatability experiment

Compound	M.W.	B.P. (°C)	R.T. (min)	RSD, % ( $\delta n$ )
ethylbenzene	106.17	136	1.82	3.11
p+m-xylene	106.17	138,138-139	1.89	3.16
1,3,5-trimethylbenzene	120.19	163-166	3.06	3.28
p-dichlorobenzene	147.00	173	3.7	2.79
n-decane	142.29	174	3.85	3.15
n-nonanal	142.24	195	5.59	1.25
n-dodecane	170.34	216	7.65	2.66
n-tridecane	184.37	234	9.26	1.94
n-hexadecane	226.45	287	12.63	2.87
di-n-butylphthalate	278.35	340	14.79	4.33
bis (2-ethylhexyl) phthalate	390.56	384	17.51	8.97

### 2.5 実試料への適用

都市大気中の粒子状物質やミスト生成の一要因として疑われているオイルは、GC では高温での分離分析が必要な対象の一つである。そこで、ベースオイル (FBK260) を用いて本システムの有用性を検討した (Fig. 2)。

結果、R. T. 18 min から 25 min 付近にピークが観察された。実験条件から、おおよそ炭素数 30 から 50, 沸点 500°C から 700°C の成分が揮発したものと推定した。通常のインジェクターの使用温度 280°C および 350°C では、最大ピーク高さの R. T. は 20.8 min でピークの終了点は 27.4 min であった。一方、インジェクター温度 400°C ではそれぞれ 21.8 min と 28.4 min, また、450°C ではそれぞれ 22 min と 25 min と温度が高くなるほど R. T. が長くなった。ピークの総面積も、280°C に比べ 350°C では 2 倍程度であったが、400°C では 5 倍、450°C では 10 倍と高温になるに従い大きくなり、加速度的に揮発量が増大したためと考えられる。これは、従来のインジェクターより高温で使用できるため、高沸点成分の気化が促進されたためと推測される。また、再現性も良く、インジェクター

内部の汚染に基づくキャリーオーバーも観察されなかった。

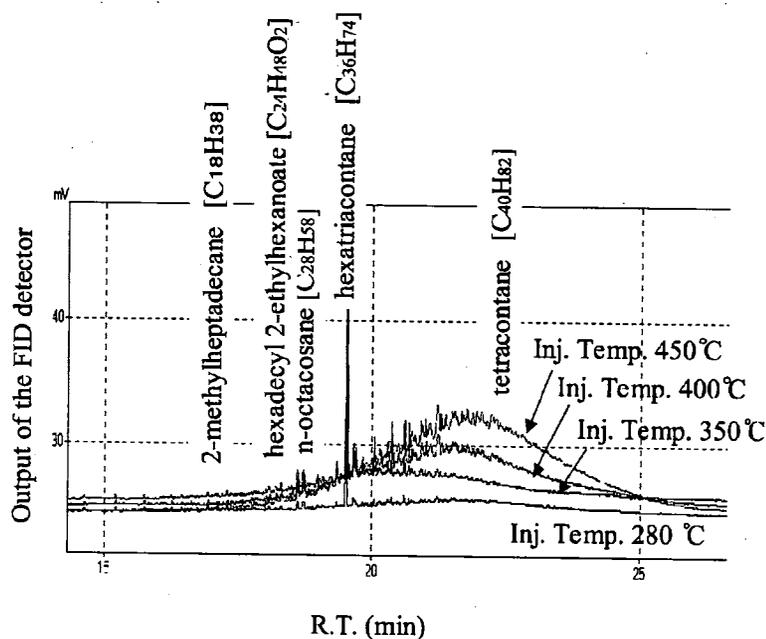


Fig. 2 GC chromatograms of base oil (FBK260) at different injection port temperatures

## 2.6 2章のまとめ

セプタムフリーインジェクターを試作し、検討した結果、

- (1) ほぼ通常のGCと同じ操作で使用可
- (2) インジェクター温度 450°C (市販装置最高使用温度) までの使用可
- (3) セプタム交換が不要なため長寿命
- (4) 常時洗浄方式のため低汚染, 低ブリード

などの利点が確認できた。また、実試料への適用した結果、インジェクター温度を高くすることにより、高沸点成分の気化が促進され、回収量が多くなり高温分析の有用性が確認できた。この現象は、従来のGCの測定限界に近い、沸点500°Cを超える辺りから顕著となることが分かった。

## 第3章 モディファイアー導入型GCの開発と応用

### 3.1 緒言

GCの移動相は、H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>などのガスが使用可能であるが、感度、安全性の面より、通常はHeが使用される。このため、液体クロマトグラフのように移動相を変えたり、他の物質を加えることにより特性を変化させることは、ほとんど不可能とされてきた。しかし、ヘリウムガス中にその物理的性質を変える物質(モディファイアー)を混入することにより、この課題が解決できるのではないかと考え、その手法を開発した。

### 3.2 モディファイアー導入型 GC の原理

スチームクロマトグラフの課題は、安定した水蒸気の供給ができずに再現性悪化の原因を招いていたことであった。著者らは、キャリアーガスに水蒸気だけを用いるのではなく、He などのキャリアーガス中にモディファイアー物質として水または他の揮発性物質を混合することにより、成分の保持挙動を任意に調節可能なシステムを開発しようと考えた。

開発したモディファイアー導入装置の基本構造をFig. 3 に示す。装置は、接触加湿方式を採用し長時間の連続運転が可能な、直結通気式の構造とした。保持部内には、保持素材（アクリル毛糸または石英ウール）を充填し、出口側に多孔性テフロン<sup>®</sup>膜（1.2  $\mu\text{m}$ ）を固定設置し、粒子の飛び出しを防ぐことにした。

モディファイアー物質は予め保持素材に保持させておき、キャリアーガス導入に伴い、保持性素材に接触し、モディファイアー粒子として発生する。モディファイアーの発生量は、キャリアーガスを用いた希釈、モディファイアー導入装置の温度制御（ウォータージャケットを装着、冷媒を循環）、により気化量を変える方法を採用することにした。

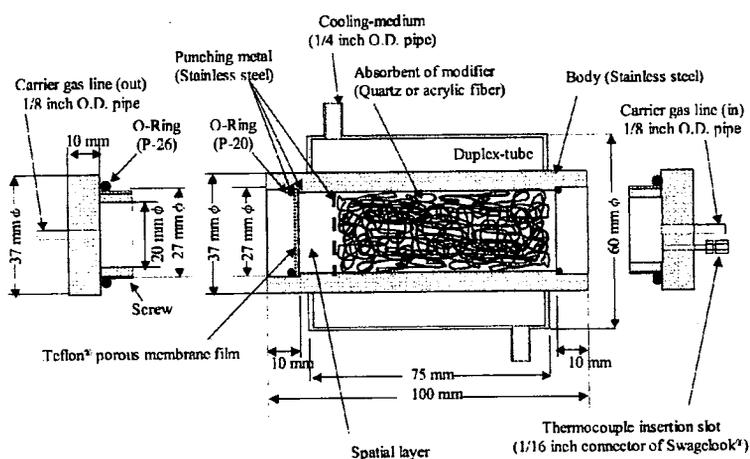


Fig. 3 Generator of modifier

### 3.3 実験

試作したモディファイアー導入装置は、検討したモディファイアー物質すべてにおいて導入開始後 30 min 以内に安定し連続供給ができた。このモディファイアー導入装置を、水素炎イオン化検出器 (FID) 付きの GC 装置 (GL Sciences 製 GC353B) とキャリアーガスボンベとの間のキャリアーガス配管に取り付けた。

### 3.4 結果と考察

中極性の Porapak R (poly[vinylpyrrolidone-divinylbenzene]) を充填したカラムを用いて、分離挙動を調べた。モディファイアー導入装置の温度は、モディファイアーが水および 1-ヘキサノールのとき 40°C、ギ酸のとき 20°C とし、カラムオープン温度を 80°C から 160°C の間で測定した。このときの van' t Hoff plot を Fig. 4 に示す。

酢酸メチルでは、モディファイアーが水、乳酸とも同じ傾きを示したが、ギ

酸と1-ヘキサノールでは傾きが緩やかになっており、カラム温度上昇に伴う保持時間の変化は小さくなる傾向を示した。酢酸では、酢酸メチルに比べモディファイアー物質の影響を強く受ける。van' t Hoff plotは、水、ギ酸モディファイアーとも、100℃ から120℃付近で湾曲した。これは、カラム入り口圧から求めた沸点（水：124℃，ギ酸：124℃）と大気圧での沸点（水：100℃，ギ酸：101℃）の間であり、カラム内でのモディファイアー沸点にほぼ相当する。このことから、カラム内でのモディファイアーの状態変化に起因していることが示唆された。即ち、水またはギ酸が沸点以下では粒子状の液体となり、極性を持った充填剤表面のメタクリル酸サイトに保持されることで試料成分の吸着・分配を阻害したと推定される。特にギ酸の場合、充填剤表面が酸で覆われるので、イオン排除効果により酢酸の保持が急激に小さくなったと推察される。ギ酸が液体として存在するカラム温度90℃では、酢酸の保持時間は20%以下に短縮した。

この結果より、ギ酸をモディファイアーとすることにより分配係数が変わり通常は、ほとんど流出しないか、強くテーリングする高沸点脂肪酸の分析が可能となると考えた。このため、n-吉草酸、ヘプタン酸、安息香酸とフェノールの測定を試みた。カラムオープン温度を200℃とし、モディファイアーの有無、各化合物の保持時間とピークの強度変化を比較した (Fig. 5)。

結果、n-吉草酸の保持時間は、約13 minから4.09 minと大幅に短くなり、ピーク形状も極端なテーリングピークからガウス分布形状に改善された。モディファイアー無添加では、吸着が強く溶出が認められなかったヘプタン酸、安息香酸もそれぞれ16.00 minおよび28.38 minに溶出し、ピーク形状も良好であった。一方、フェノールは、7.98 minが7.18 minと脂肪酸に比べて変化が少なく、n-吉草酸とフェノールの溶出順が逆転した。このように、Porapak Rの様な極性が強い固定相は強く保持されて溶出が難しかった高沸点脂肪酸を、モディファイアー導入により溶出させることができることが確認できた。

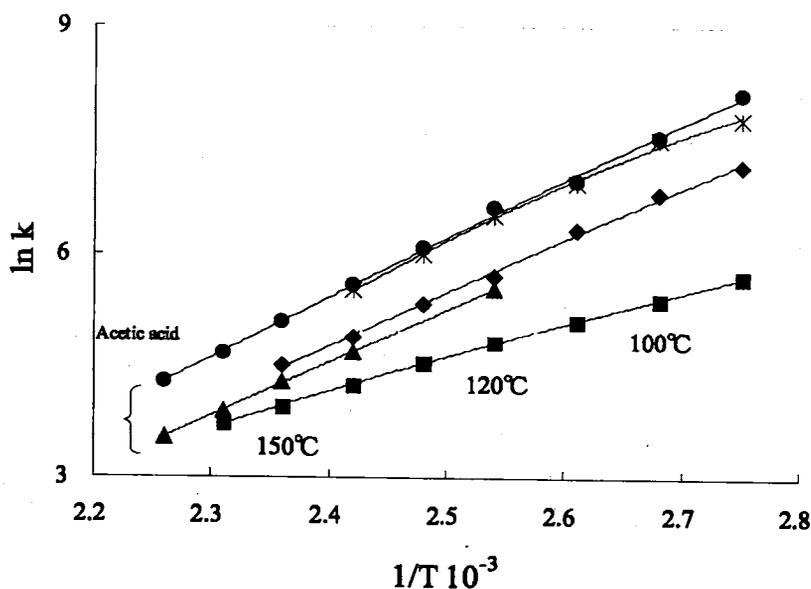


Fig. 4 van't Hoff plot of acetic acid with various modifiers (Porapak R)

Modifier:

● : Without modifier    ◆ : Lactic acid    ▲ : Propionic acid  
■ : Formic acid        \* : H<sub>2</sub>O

Analytical column: Porapak R

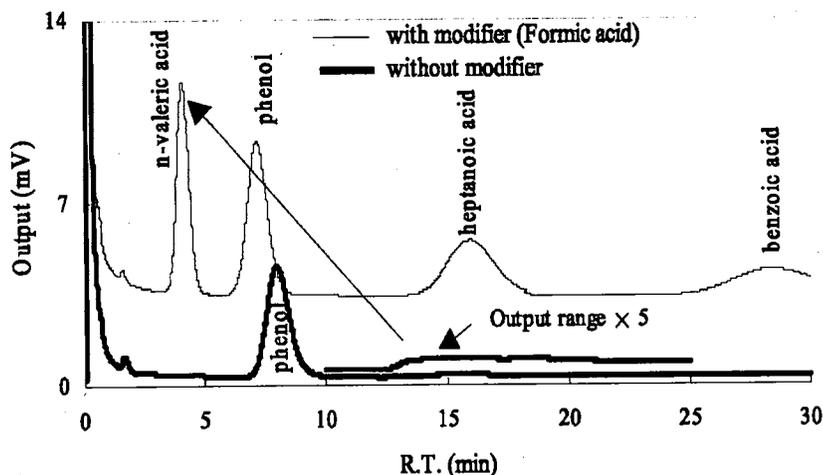


Fig. 5 Effect of modifier (formic acid) on retention of chemical having high-boiling points

### 3.5 第3章のまとめ

各種モディファイアーと充填剤および酸とそのエステル化合物で評価した結果、溶出を早める効果が確認できた。モディファイアーと固定相の組み合わせにより、分離挙動を大きく変化させることが可能であることが分かった。また、モディファイアーの沸点付近で溶出挙動が変化する組み合わせがあった。これは、沸点以下では、モディファイアーが固定相に保持されたことにより、分配しやすくなったためと推測した。これらの結果より、液体クロマトグラフと同様に移動相にモディファイアーを導入することにより分離挙動を変化させることが可能であることが分かった。今後、現在主流のキャピラリーカラムへの適用を進めることにより、より実用的なシステムとして研究を進める。

## 第4章 時分割高速サンプリング装置の開発と応用

### 4.1 緒言

自動車の排気規制などに対応した低エミッション車を開発する上で、急加速、急発進など、過渡運転時に排出される炭化水素 (HC) の組成変化を詳細に解析することが重要である。従来からのガスバッグ法では採取に時間を要するために、排気組成の急激な変化を捉えることが困難であった。そこで短時間で排出ガスを採取し、長時間安定に保存可能な“時分割採取システム”を開発した。

### 4.2 原理

本システムは、サンブラとガスクロマトグラフ (GC) およびデータ処理プログ

ラムで構成した (Fig. 6)。事前に開発した“個別 HC の一斉分析法”では、エンジンからの排出ガス (約 250 成分) を採取・定性・定量までの一連の作業を自動化し 1hr での解析を可能とした。これに組み合わせるサンプラーは、高速に切り替わるバルブと保存性に優れた複数の採取管を採用し、そのバルブの切り替え間隔と通過するガスの流速を制御することにより、任意の時間、任意の間隔で排出ガスを採取し保存できるようにした。

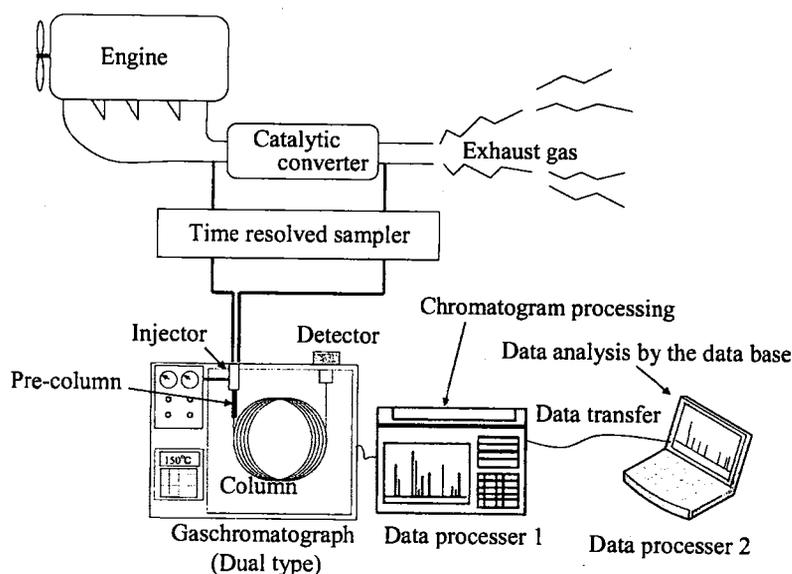


Fig. 6 Configuration of time resolved exhaust gas analysis system

#### 4.3 装置の構成

サンプラーの構成を Fig. 7 に示す。耐熱性の多方切り替えエア駆動バルブ、タイマ、ヒータおよび温度制御器で構成し、試料数の変更などにも柔軟に対応できるユニット構造とした。即ち、ガス流路の切り替えおよび GC への導入などを行うメインユニットと排出ガスを保存する採取管をまとめたサブユニットに分けた。また、サンプラーは触媒前後の 2 点同時採取などが可能なように 2 組作成し、反応解析に供した。

これらは、手動操作と外部制御による自動操作が可能で通常はソフトウェアにより制御できる。このソフトウェアは、エンジン排気を任意の時間、任意の間隔でサンプラーに採取・保存した後、試料を分析時間ごとに GC へ送り解析ができるようにした。

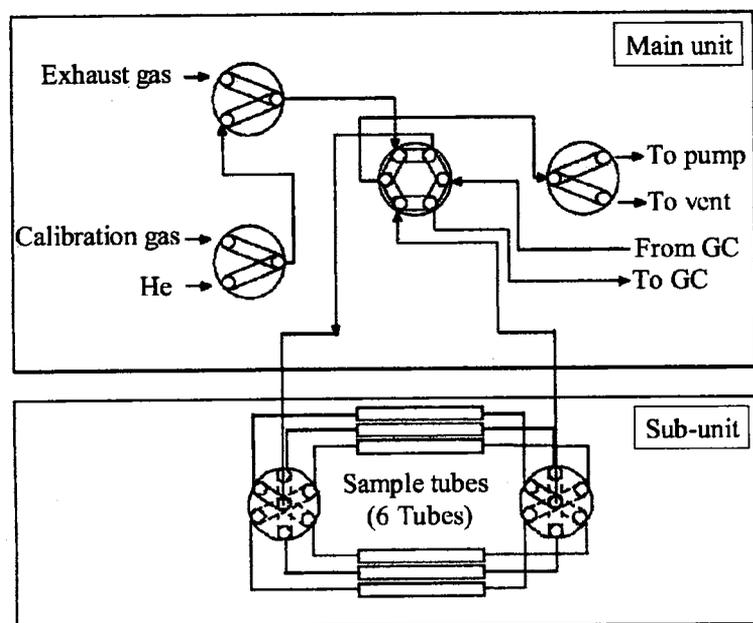


Fig. 7 Schematic diagram of time resolved sampler

#### 4.4 結果と考察

採取ガスを採取した後、GCで1試料毎に分析を行うため、採取から分析までの間に排出ガスの組成が変化しないことが重要である。そこで、採取管の種類を変えて、排出ガスの濃度変化を調べた。なお、検討には低温始動時のエンジン排出ガスを用いた。

テフロン管、ステンレス管およびガラスライニング管（ステンレス管の内面にガラスをコートしたもの）の3種類で採取管を作製し、これらを用いてガスの保存性を調べた。採取管は120°Cに保温した。Fig. 8にTHC濃度の経時変化を示す。

この結果、ステンレス管とガラスライニング管では、10 hr経過後も90%以上の保存率であった。しかし、テフロン管では、4 hr後で40%まで低下した。これは、保温温度（120°C）によりテフロン®が軟化・膨張してシール性が悪くなり、採取ガスが洩れたことによるものと考えられる。

次に、保存率がよいステンレス管とガラスライニング管について個別HCの濃度変化を調べた。その結果、時間経過に伴いスチレン、1,2,4-トリメチルベンゼンが大きく減少した。これはステンレス管の触媒作用により成分が分解したことによるものと考えられる。一方、ガラスライニング管では10 hr経過後でも、芳香族炭化水素成分の濃度はほとんど変化しなかった。この結果より、採取管にガラスライニング管を用いることにした。

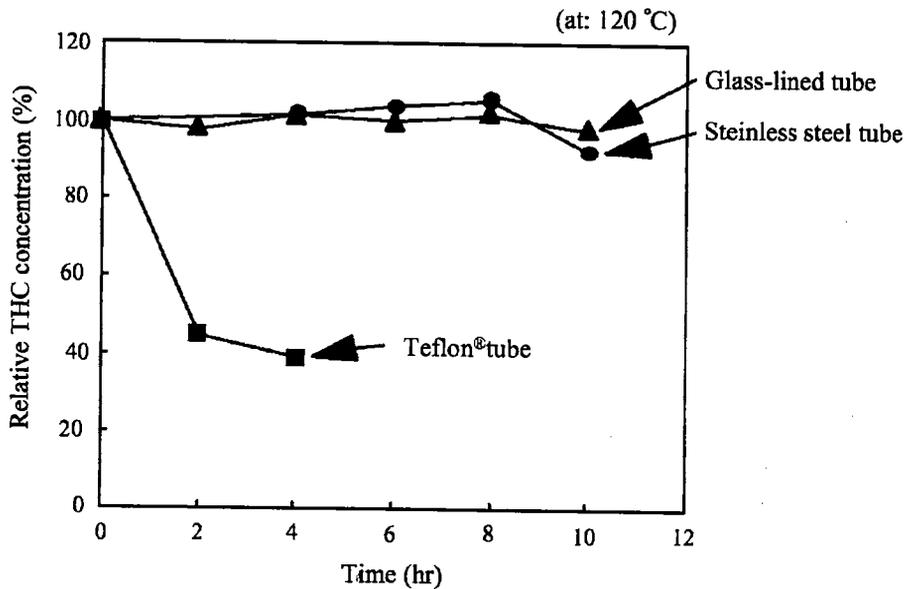


Fig. 8 Storage stability of total hydrocarbon

#### 4.5 実試料への適用

加速時の排出ガスの分析（エンジンベンチ試験）をトヨタ 5S-FE 型エンジン（2.2L，ガソリン）を用いて実施した。実験は，エンジン始動より 0.3 sec から 4.3 sec 後までの触媒前後の排出ガスを 1 sec 間隔で採取した。定常状態から加速した時の触媒前後の HC 組成変化を調べた。

その結果，加速後 1.3 sec から 4.3 sec にかけて HC 濃度の変化が認められた。特に，触媒後での HC の濃度変化が著しいことが分かった（Fig. 9）。これは，加速に伴う燃料増量により空燃比（A/F）が一時的に変化したため，触媒の浄化能（HC の分解率）が一時的に低下したためと思われる。

従来のガスバッグ法などでは，採取に 3 sec から 5 sec 程度必要であるため，このような急激な組成変化を捉えることはできないが，本サンプラーではこの変化を捉えることができ，触媒開発などに有効な知見が得られることが確認できた。

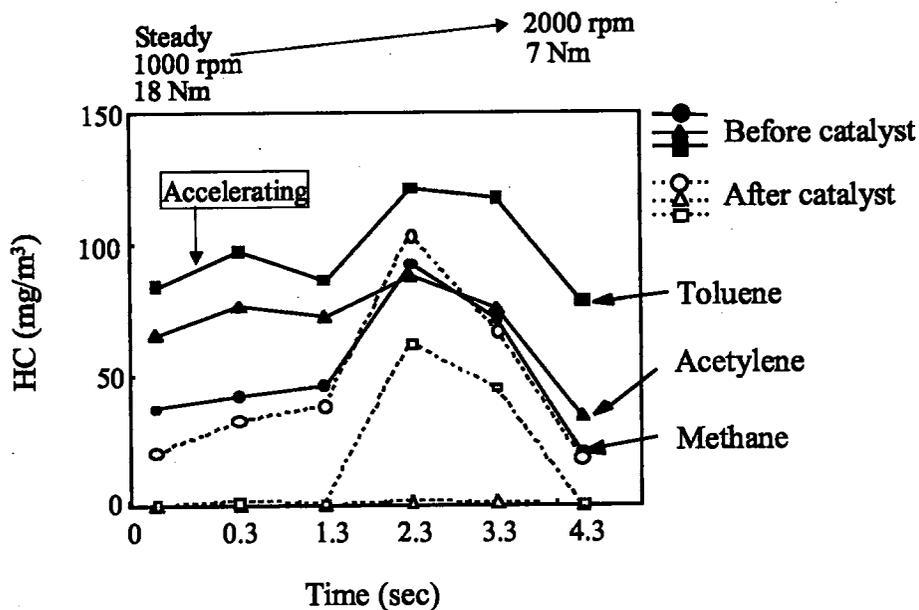


Fig. 9 Time course of hydrocarbon concentrations during the acceleration

#### 4.6 第4章まとめ

低温始動時などの過渡状態での排出ガスを短時間で採取できる，“時分割サンプラー”を開発した。以下にサンプラーの特徴を示す。

- (1) 保存安定性に優れた採取管を採用することにより，採取したガスを 10 hr まで安定に保存することができるようになった。
- (2) ソフトウェアの開発により，任意の時間，任意の間隔（最短 0.2 sec）で排出ガスを自動採取できるようになった。

本サンプラーと前報の“個別 HC の一斉分析法”を組み合わせることで，短時間内での排出ガスの急激な組成変化を捉えることができる“自動車排出ガス中の個別 HC 解析システム”を開発できた。また，本システムを低温始動時の排出ガスの組成変化解析などに適用し，その有用性を確認できた。

## 学位論文審査結果の要旨

[審査経過] 審査方針従い、基礎学力を確認し、各委員による面接と諮問を行った。1月30日に口頭発表（最終試験）を行い、終了後に開催した最終審査委員会において協議の結果、次のように判定した。

[審査結果] ガスクロマトグラフ（GC）は揮発性化合物を分離検出する装置であり、高い分離能のキャピラリーカラムと高い感度あるいは同定能力を有する検出器の開発により、殆ど完成された装置になった感がある。しかし、試料注入部の基材に起因して注入温度に制限がある、選択できる移動相がヘリウムや窒素など僅かな種類に限られて分離が一様である、短時間サンプリング分析が出来ないなどの理由から、適用が難しい対象もある。本研究はこうした従来のGCに残る課題を解決して、その適用範囲を拡大することを目的に研究を行った。その結果、まず従来装置では不可能な450℃でも注入可能なセプタムレスインジェクターを開発して、高沸点化合物の分析に有効なことを示した。次いで、水蒸気などを安定して移動相に混合できるモディファイヤーGCを開発して、新規な分離特性を発揮できることを明らかにした。そして、時分割サンプラーを開発して分析時間の短縮を達成した。これらの成果は、上述の課題を克服してGCの適用範囲を拡大するものである。よって、審査委員会は博士（薬学）に値すると判定した。