

## 分離分析 —ガスクロマトグラフ— 操作法

### 実験要旨

本実験は、トルエンを含む5種類の有機溶剤を混合した未知試料を、熱伝導度検出器付きのガスクロマトグラフで極性の異なる2種類の固定液相を用いて分離検出し、保持比表から各成分を推定するとともに、ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて、5成分の質量スペクトルを測定し定性します。

次に、内部標準法によりトルエンを定量する。同様に相対モル感度表から5種類すべての未知試料の定量を行い内部標準法から得られた定量値と比較する。

本実験では、熱伝導度検出器検出器付きのガスクロマトグラフ装置として、このマニュアルを選択したグループは、以下の島津GC-8Aを用いる。



図1 島津GC-8A (左 本体、右 インテグレーター (クロマトパック))

ガスクロマトグラフ質量分析装置は島津GC17Aと日本電子製質量分析装置 Automass Sun を組み合わせた装置を用いる。

実験室が2箇所に分かれているので注意する。

熱伝導度検出器検出器付きのガスクロマトグラフ装置は241号室内北側中央測定室、ガスクロマトグラフ質量分析装置は234号室で、試料の調製と実験結果の整理も234号室で行う。

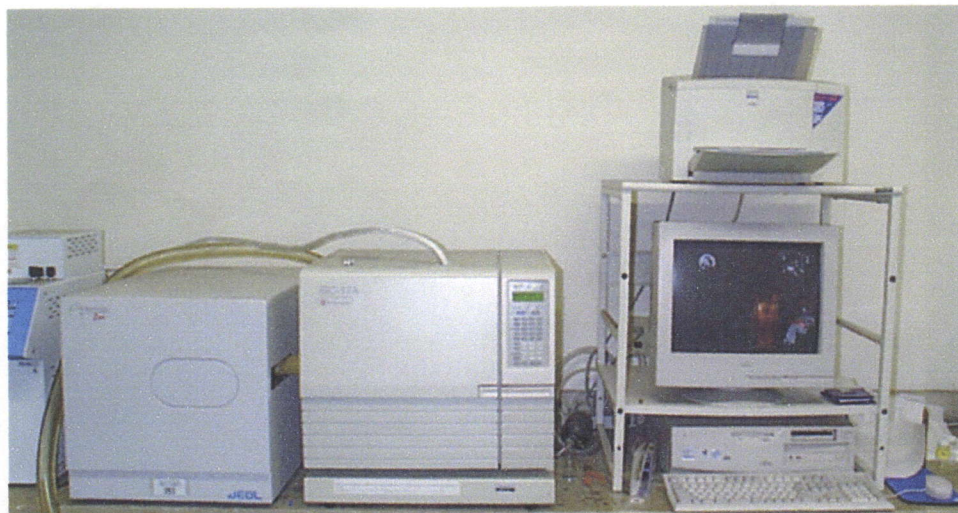


図2 ガスクロマトグラフ質量分析装置  
(左 日本電子製質量分析装置 Auto mass Sun 中央 島津GC17A)

器具は、

マイクロシリンジ 10 $\mu$ 用 (GCMS) と 50 $\mu$ 用 (TCD)  
ホールピペット 1ml、2ml 各2本と 5ml 1本  
安全ピペッター 数本 混合用ガラス瓶 数本

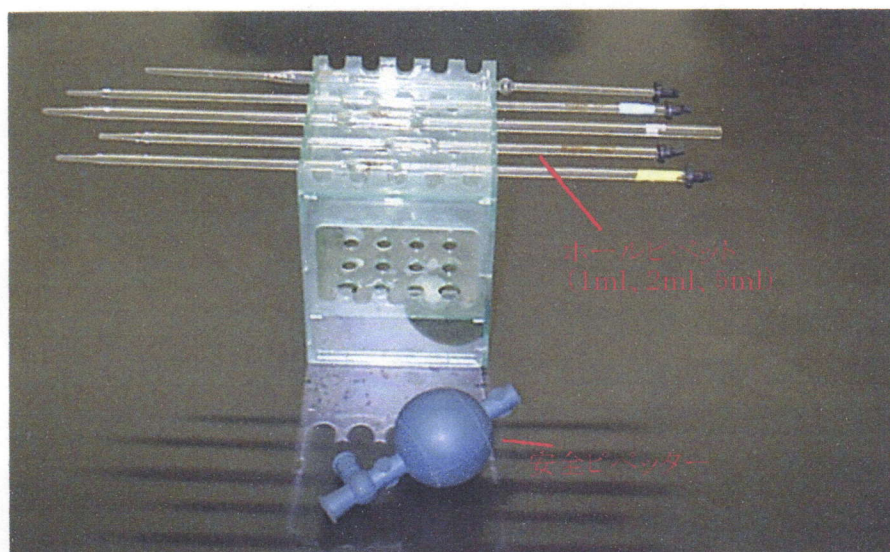


図 ホールピペットと安全ピペッター

試薬は各グループが選択した未知試料とトルエン、ベンゼン、洗浄用メタノールです。  
また、廃液ビン (本実験の廃液は全てここに捨てる。)



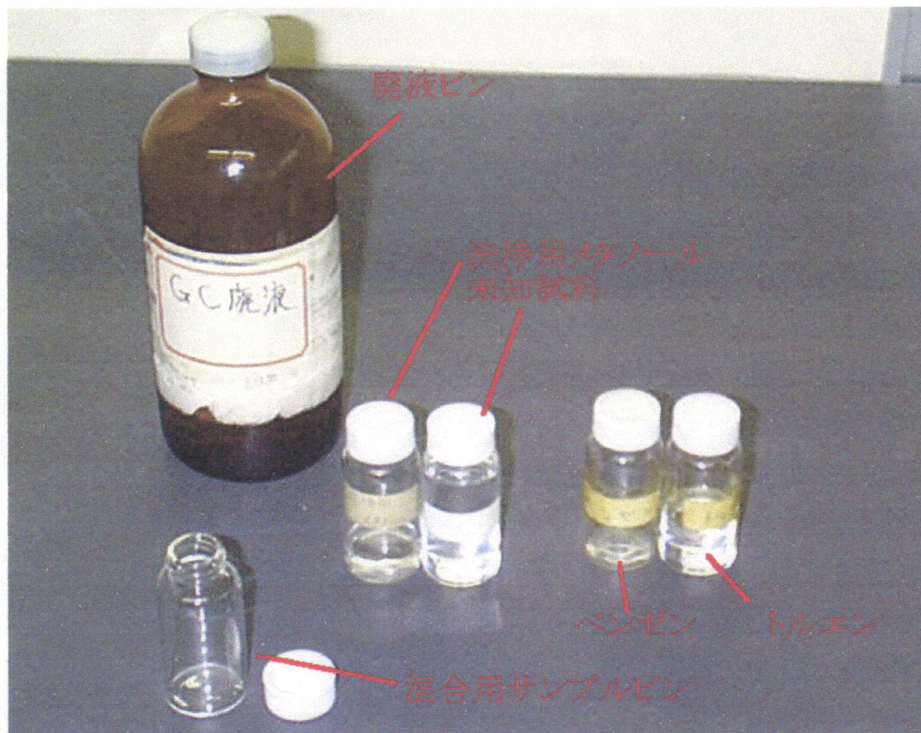


図 試薬類

操作

はじめに熱伝導度検出器検出器付きのガスクロマトグラフ装置、島津 GC8 A をもちいて、未知試料を分析する。

装置には、2種のカラム液相を使用している。

1つが無極性のシリコンオイル DC-200で、もう一つが強極性のポリエチレングリコール1500です。

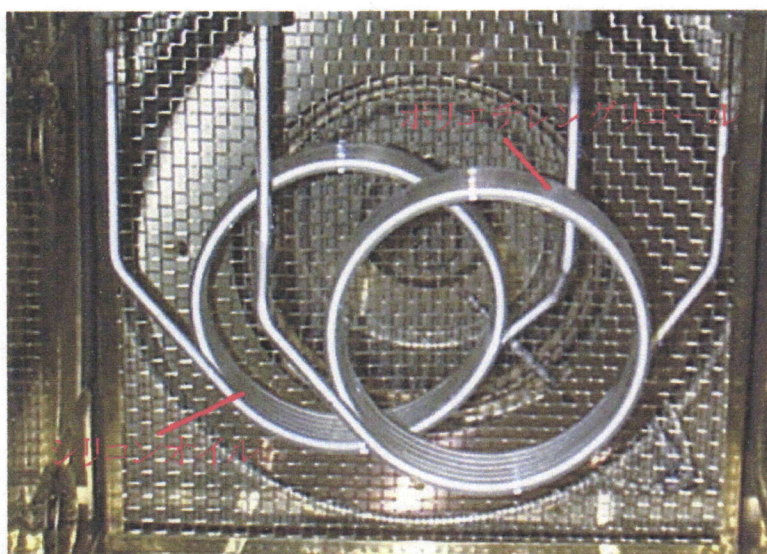


図 GC オープン内とカラム

シリコンオイルおよびポリエチレングリコールカラムへの注入口は各々装置に記載されています。

はじめに、測定するカラムを決めます。



図 GC注入口

測定するカラムの切替えは、POL（青色のボタン）で行います。

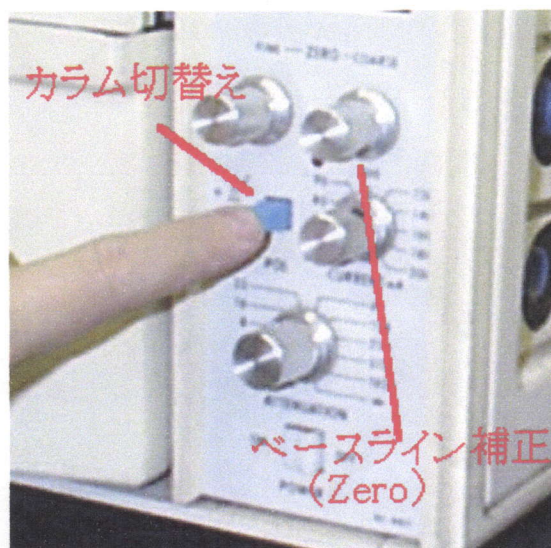


図 カラムの変更法

カラム切替えのPOLボタンを押した状態が2のポリエチレングリコールで、押さない状態がシリコンオイルです。

カラムを切替えてもベースラインは変わりませんのでベースライン補正の必要はありません。



次に、50  $\mu$  シリンジをメタノールで洗浄後、試料をとります。  
この時、5回程度とも洗いを行ってください。  
試料は1  $\mu$  1程度をとり、空気を20  $\mu$  1程度とります。

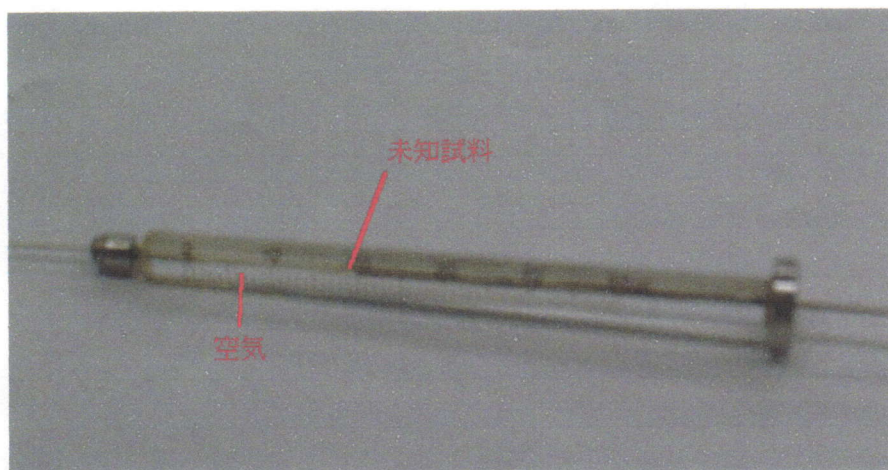


図 シリンジ

インテグレータの START1 STOP1 ボタンを押し記録をスタートさせます。  
シリンジを注入口の根元まで刺し、すばやく注入します。

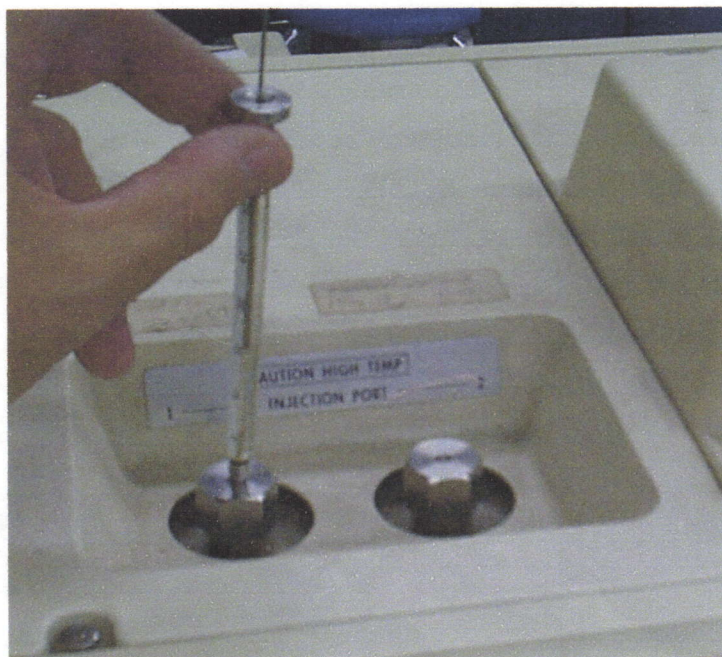


図 試料の注入

はじめに、空気のピークがあらわれます。  
次に、各成分のピークがあらわれます。

各成分を検出したらインテグレータの START1 STOP1 ボタンを押します。  
すると、次のページのような測定結果を印字します。

次に FEED ボタンを押すとクロマトが出てきます。

同様にして、基準物質のベンゼンも測定します。

これを、2つのカラムで行います。

次に、この結果を整理します。

空気のピークから基準物質のベンゼンのピークまでの距離 H を求めます。  
これを分母として、空気のピークから未知試料中の各ピーク X1, X2... の距離を測り、  
H で割ってやると各ピークの保持比が求まります。

$$\text{保持比} = (X_n / H)$$

これをテキストの保持比表と比較して、5種類の物質を推定します。

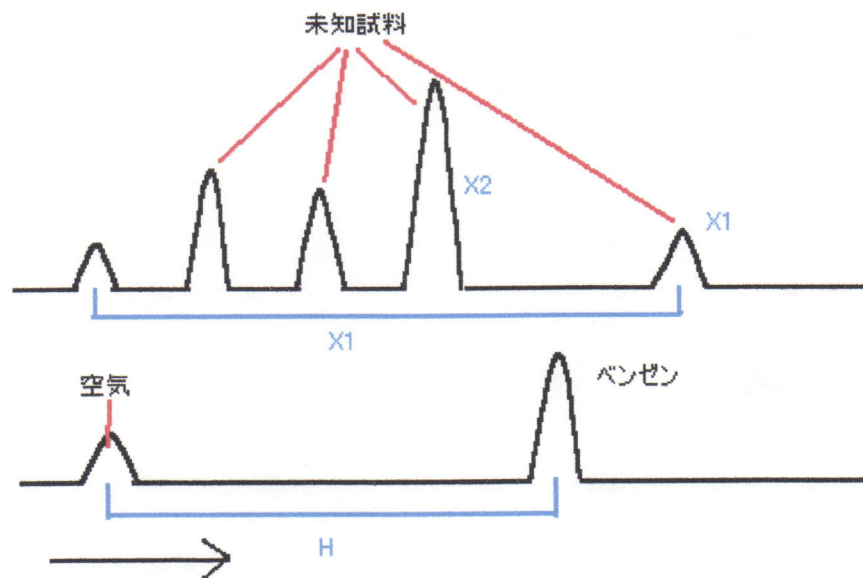
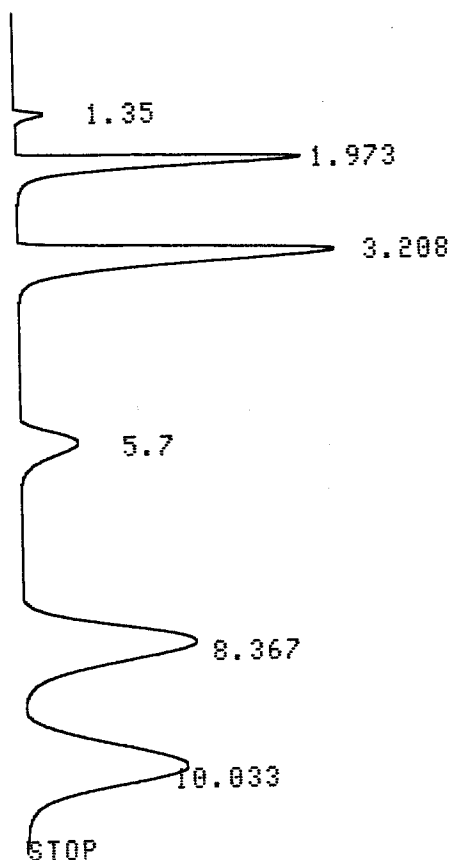


図 クロマトグラム (上: 未知試料 下: ベンゼン)

5種類の物質を推定できたら次にガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて、5成分の質量スペクトルを測定します。

装置の初期設定は担当者が行っています。  
担当者の指示および測定マニュアルにしたがって測定します。

START



CHROMATOPAC C-R6A  
 SAMPLE NO 0  
 REPORT NO 564

FILE METHOD 0  
 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.35	178			0.8477	
2	1.973	2827			13.4846	
3	3.208	4718			22.5092	
4	5.7	1310			6.2489	
5	8.367	5750			27.4286	
6	10.033	6180	V		29.4811	
TOTAL		20962			100	

測定は未知試料のみ行い約10分程度で終了します。  
ピークの出現は無極性のシリコンオイルとほぼ同様です。  
測定終了後、各ピークの質量スペクトル等の必要なデータをプリントします。

各人の得られたデータと担当が用意したチャート集を比較検討し、  
5つの成分を定性します。  
結果が判明したら、担当者に報告します。  
合っていれば、定量測定に進みます。

#### 内標準法による定量分析

ベンゼンを内部標準物質として検量線を作成し、試料中のトルエンを定量します。  
定量する際は分離の良いカラムを用います。

はじめに1ml、2mlホールピペットを用いてベンゼンとトルエンの混合試料を作成します。混合比は(1:2、1:1、2:1)とします。次に未知試料5mlとベンゼン1mlを正確に混合します。混合後は必ず、ラベルを貼り、キャップをしっかり閉めておきます。

はじめに用いた熱伝導度検出器検出器付きのガスクロマトグラフ装置で分離の良かったカラムを選択し、クロマトグラムを得ます。

4つの測定が終了したら、テキストにあるようにピーク面積比( $A_t/A_b$ )を算出し、作成した検量線によりその混合比を求める。

最後に、最終ページの相対モル感度表から5種類すべての未知試料の定量を行う。



## 1. 測定法

はじめに、オートマスを立ち上げます。パスワードは「jeol」です。

次に、図1のオートマスの“測定”をダブルクリックします。

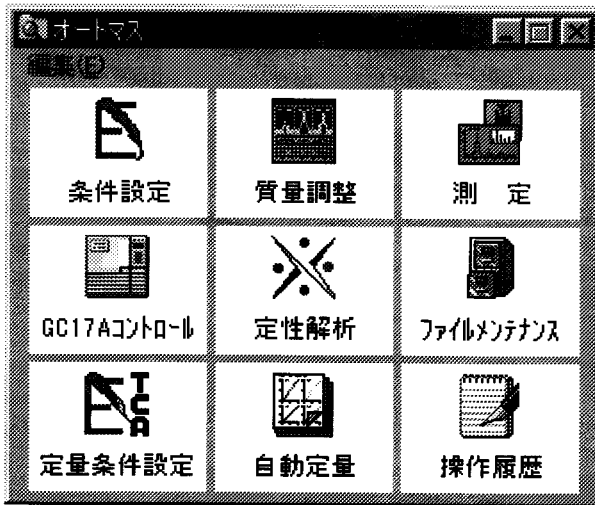


図1 オートマス

以下の図2の画面があらわれます。

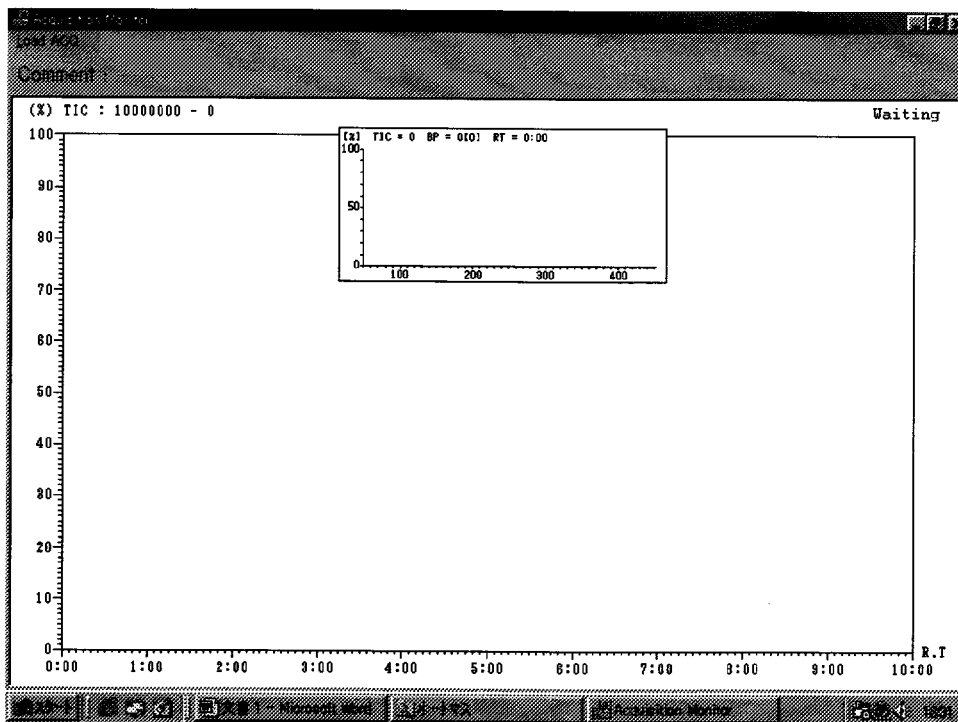


図2 測定画面

左上の「Load ACQ」をクリックし、図3のACQ (1 shot) を選択します。

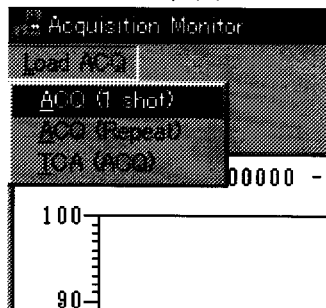


図3 測定法の選択

同時平行してシリンジを未知試料で5回以上友洗いし、1 $\mu$ l採取する。

この時は、空気は入れなくてもよい（少し入っていてもかまわない）。  
マイクロシリンジは、きわめて慎重に扱うこと！！壊れやすい！！



図4 マイクロシリンジ

ACQ (1 shot) を選択すると、図5の画面が現れます。ここで、測定データファイルを作成します。

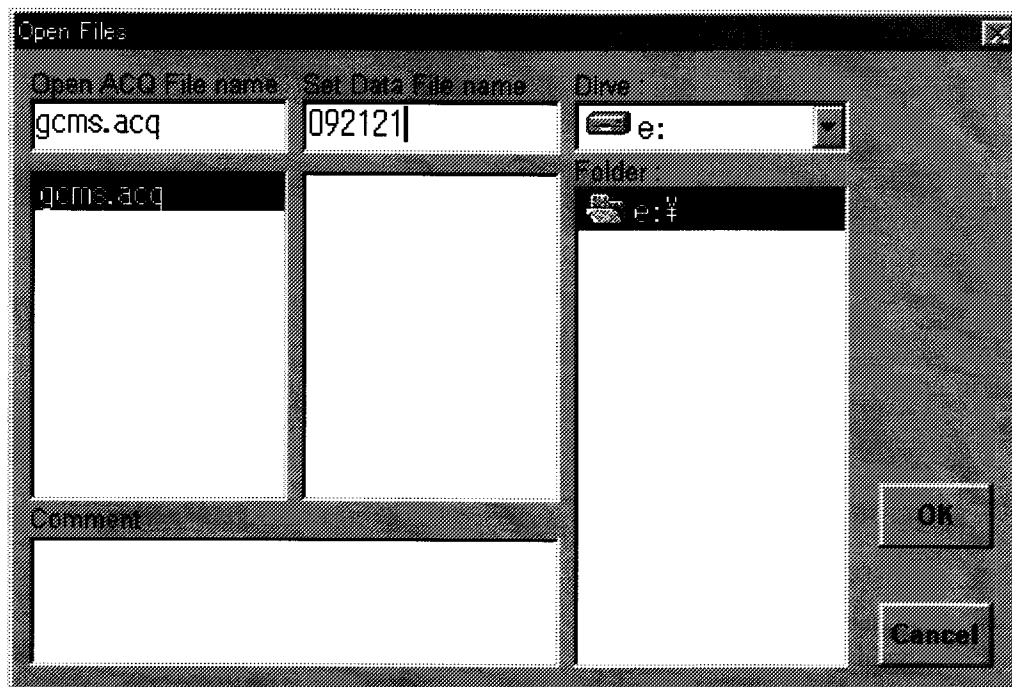


図5 測定データファイル作成画面

“Dirve” を「e」に選択しする。

“Open ACQ File name” を「g c m s . a c q」を選択する。

“Set Data File name” に、測定者がわかる「好きな名前（氏名や学籍番号等）」を入れる。

以上ができたら

“OK” を押す。

すると、以下の図6の測定コマンド画面があらわれる。

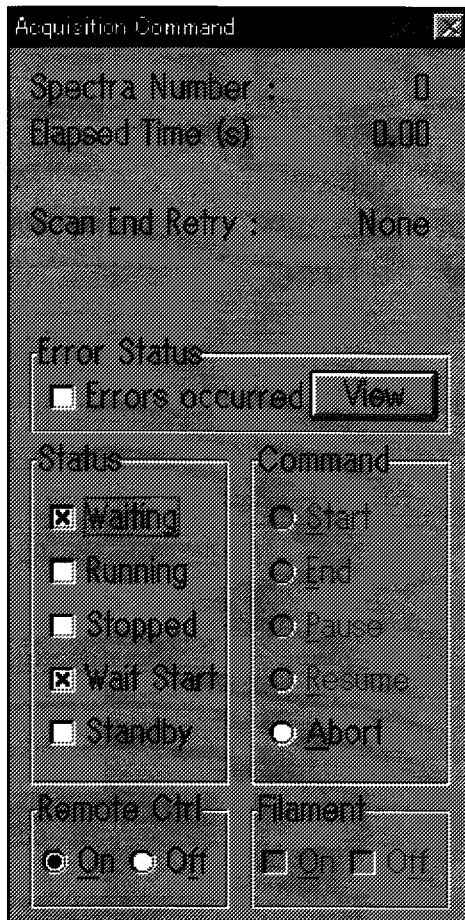


図6 測定コマンド画面

次に、下図（図7）GCの操作パネルの青い「START」ボタンを押す。



図7 GC操作パネル

次を確認する。



- ・ 図7のGC操作パネルのGC表示部の画面のTIMEの数値が上がっている。

COL	TEMP	TIME
INIT	100	0.18

- ・ 図6 測定コマンド画面のElspsed Time(s)の数値が上がっている。

Elspsed Time(s)が1:00を過ぎると測定コマンド画面が消え、図2の測定画面が再び現れる。  
図2の測定画面右上の“Waiting”が“Running”になっていることを確認する。

図8のようにマイクロシリンジをGC導入口にねもとまで射して試料をすばやく注入する。

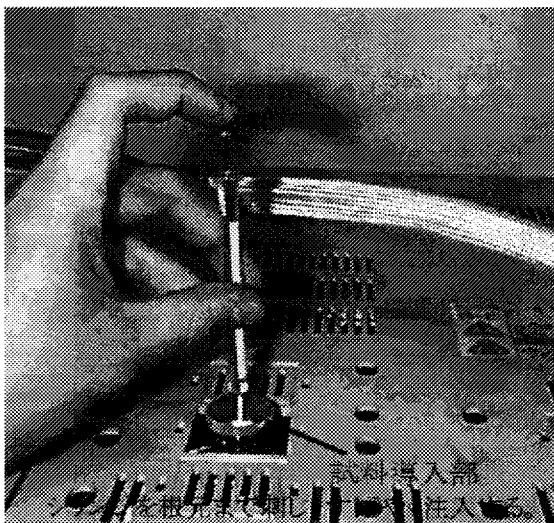


図8 試料の注入法

試料を注入したら、図9のような測定結果が得られるのを待つ。  
測定は6分で終了する。

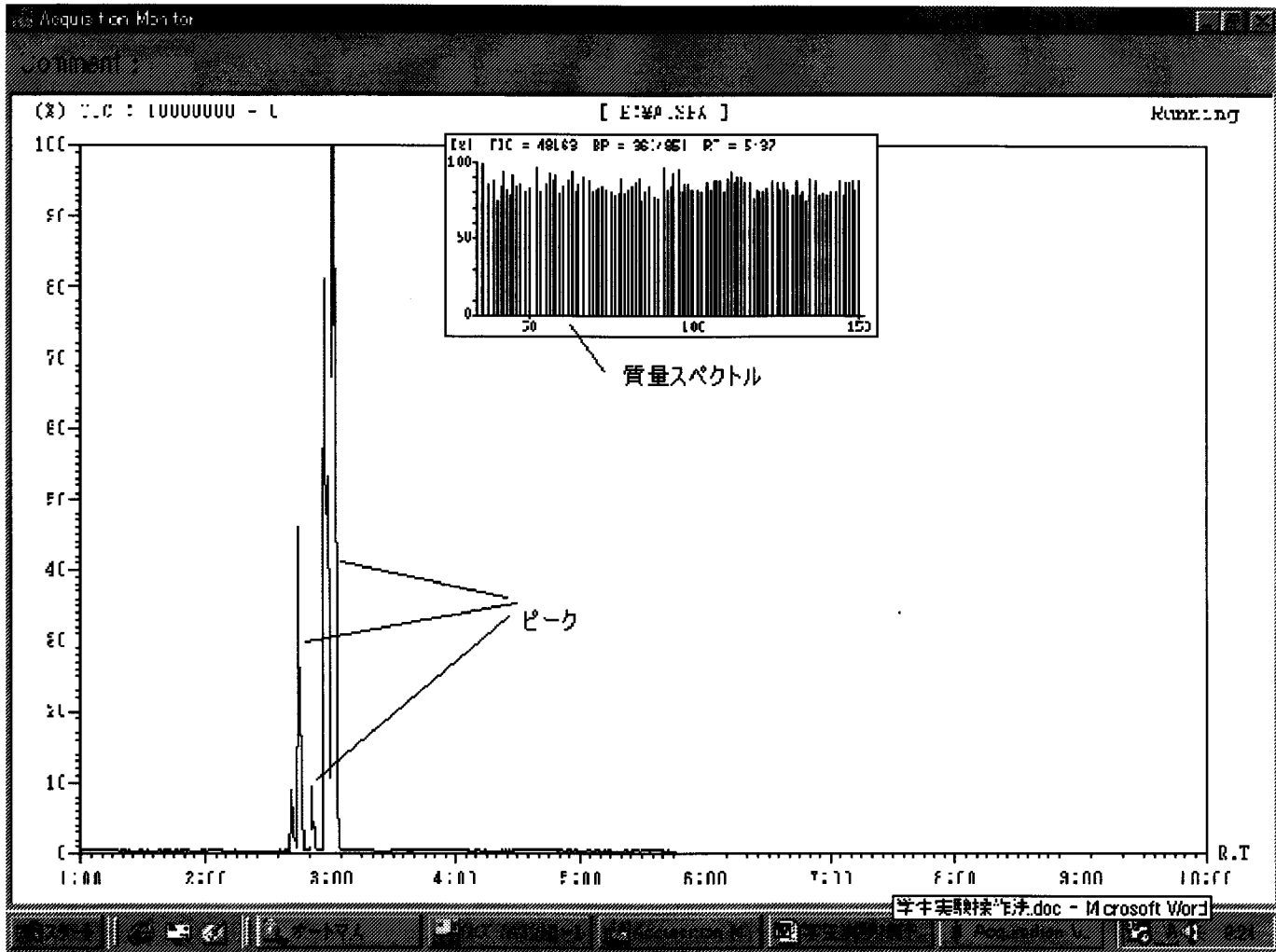


図9 測定画面（縦軸：強度（任意単位）、横軸：時間、画面中央上：質量スペクトル）

測定が終了したら図9の測定画面右上の“Running”が“Waiting”になる。  
上記を確認後、GCのコントローラ部の“STOP”を押す。

次の測定者が居れば、同様の操作を繰り返す。

## 2. GCチャートと質量スペクトルの印刷

図1のオートマスを呼び出し、“定性解析”をダブルクリックします。

図10のような LucyDis Application 画面があらわれます。

この画面の左上 File Open を行う。

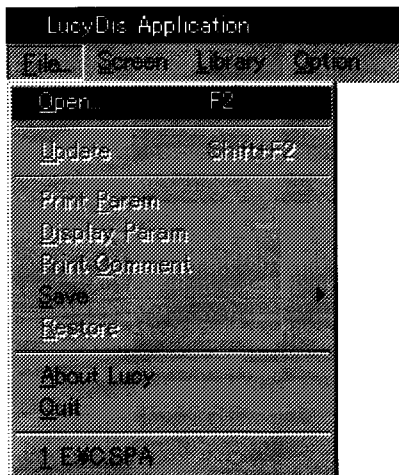


図10 定性画面の測定データの読み込み

すると、以下の画面が現れる。

ドライブ (V) を “e” に選択し、自分たちの指定したファイル名 (N) を選択する。

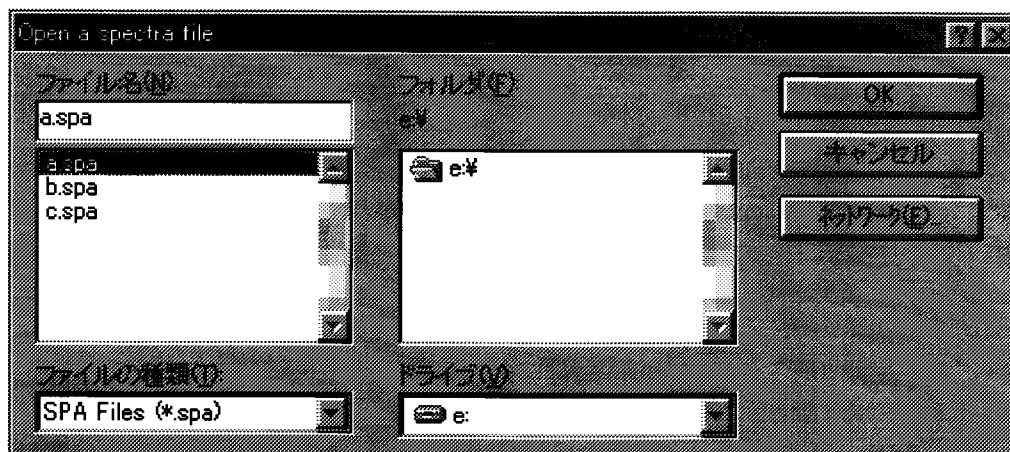


図 1 1 定性分析用ファイル選択画面

すると、下図の画面が現れる。

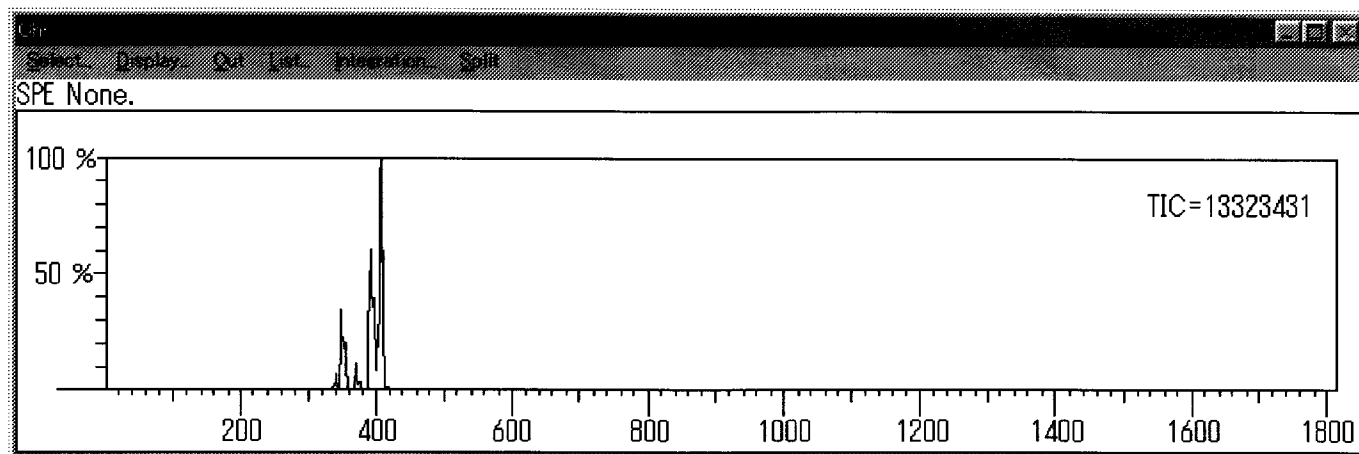


図 1 2 測定結果画面

Display の Time Scale をクリックする。 → 図 1 2 の横軸表示が時間表示になる。

Display の Label をクリックする。 → 図 1 2 のピークに時間が表示される。

上記を行った後、Out の Print で GC チャートを印刷する。

Integration の Auto Int. をクリックする。 → 図 1 3 のようにピークが着色される。

Integration の Report をクリックする。 → 図 1 3 のようにピーク面積、ピーク強度が表示される。

上記を行った後、Out の Print で積分結果を印刷する。



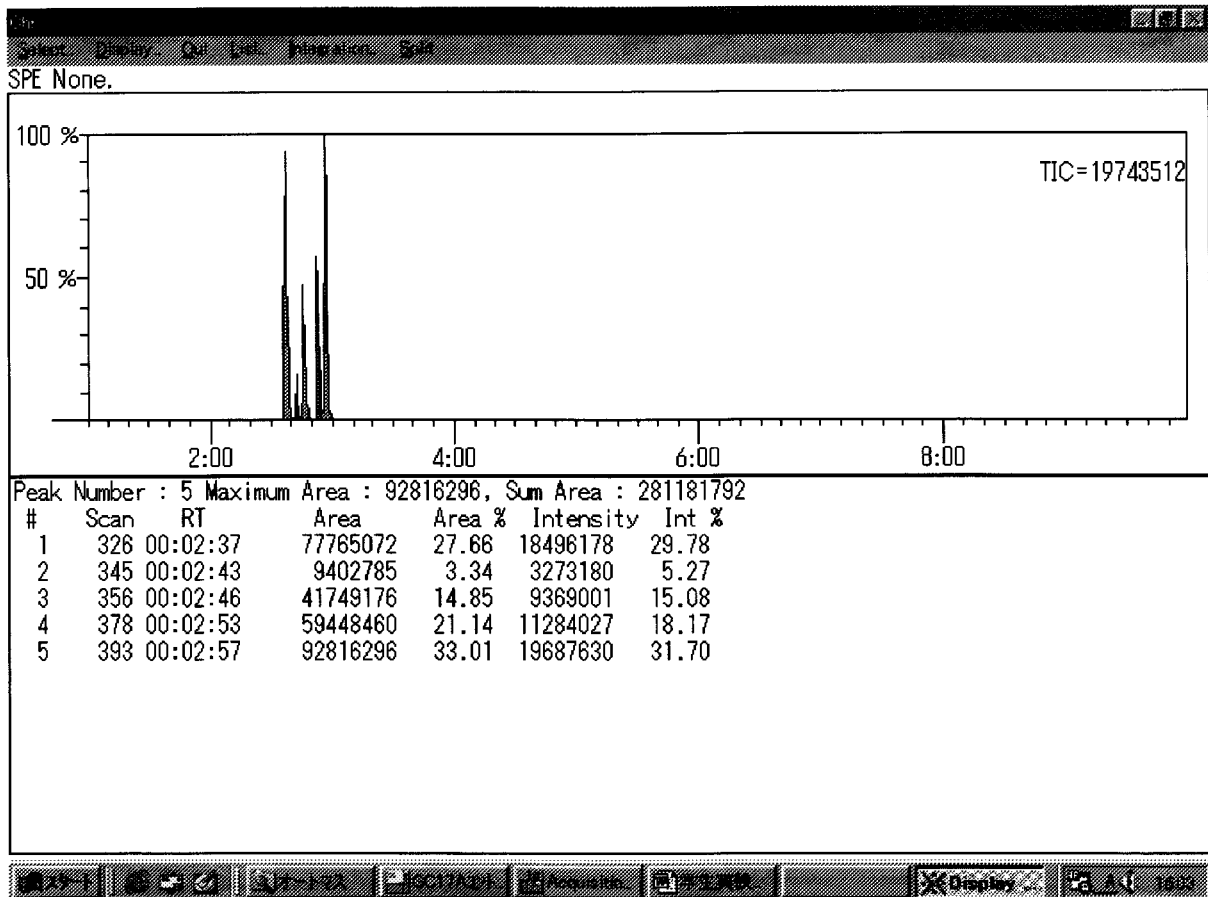


図 1 3 Integration Report 画面

下図 (図 1 4) のように Select Auto Spe を選択する。

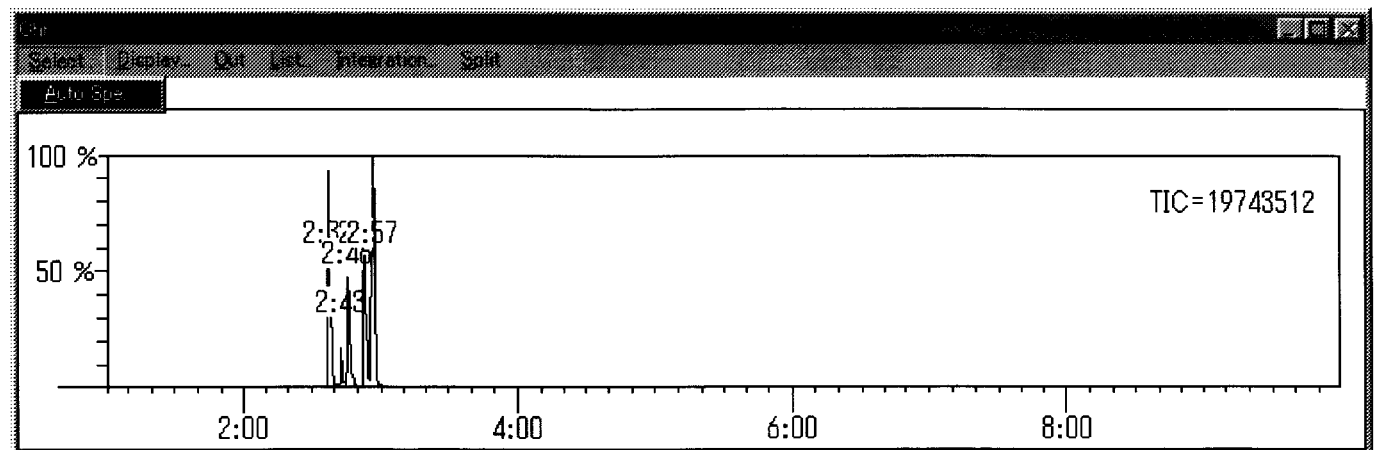


図 1 4 GC チャート

すると、以下の画面があらわれる。

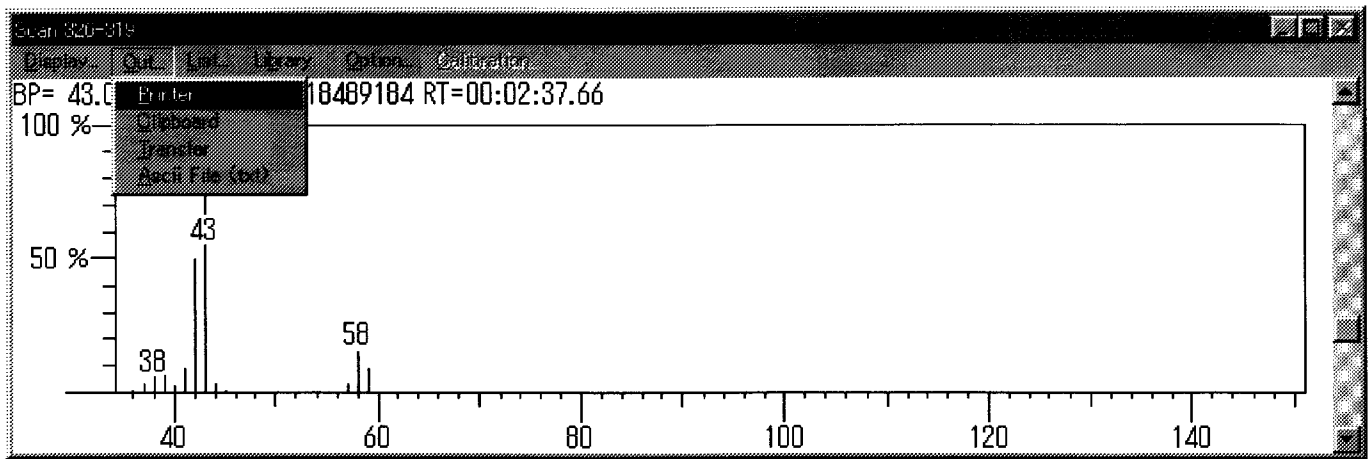


図 1 5 質量スペクトル画面

この画面の上中央の RT=00 : 02 : \*\* は図 1 4 の GC チャートにある各ピークの RT に相当する。

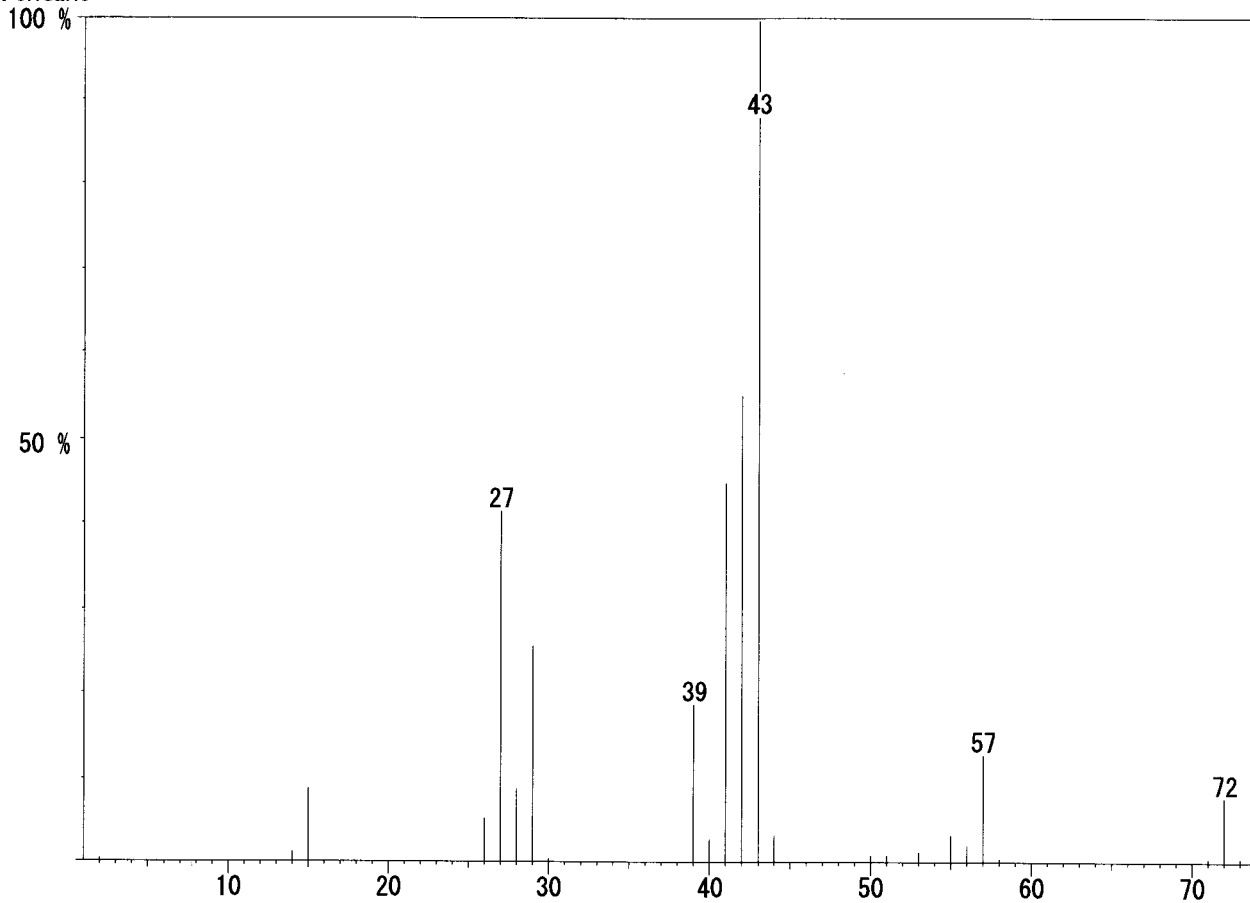
Out Printer を選択する。これを繰り返し（各ピークをダブルクリック）5つのピークの質量スペクトルを印刷する。

印刷されたものは合計で7枚である。

- GC チャート
- 積分結果
- 5つのピークの質量スペクトル

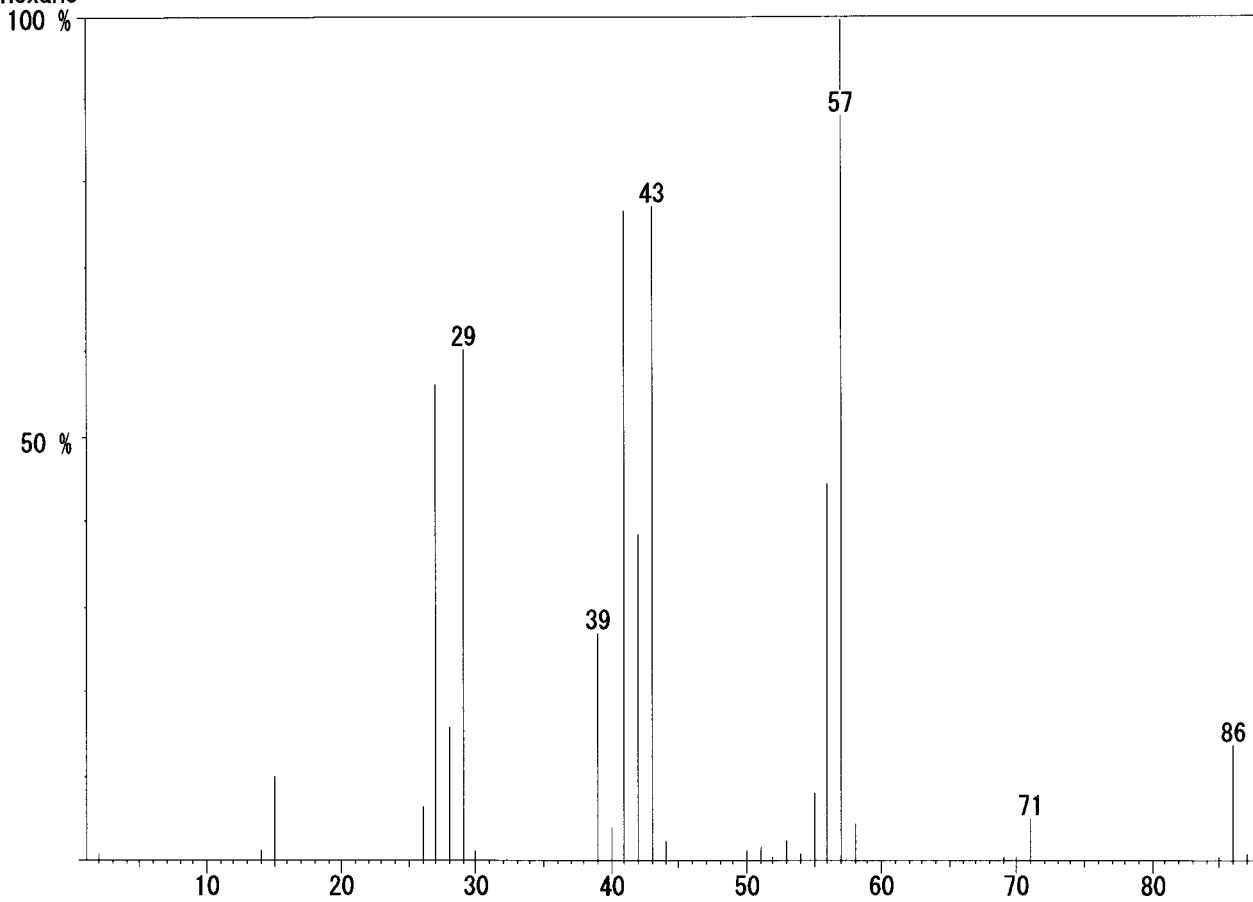
これらを用いて、備え付けの質量スペクトル集を用いて各ピークを検索する。

Display V4.02c:¥nist98¥nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 312 MW=72 CAS #109-66-0  
Pentane

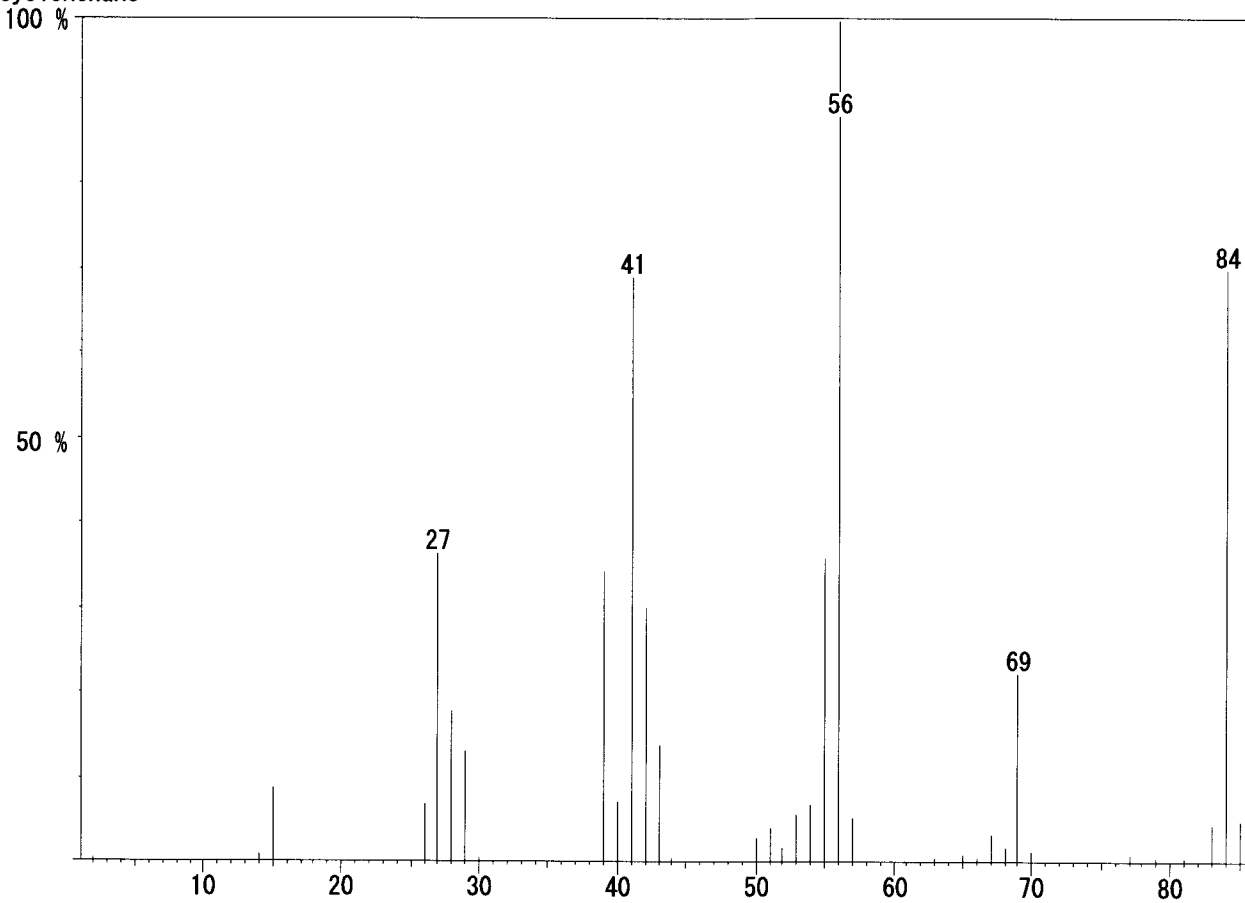




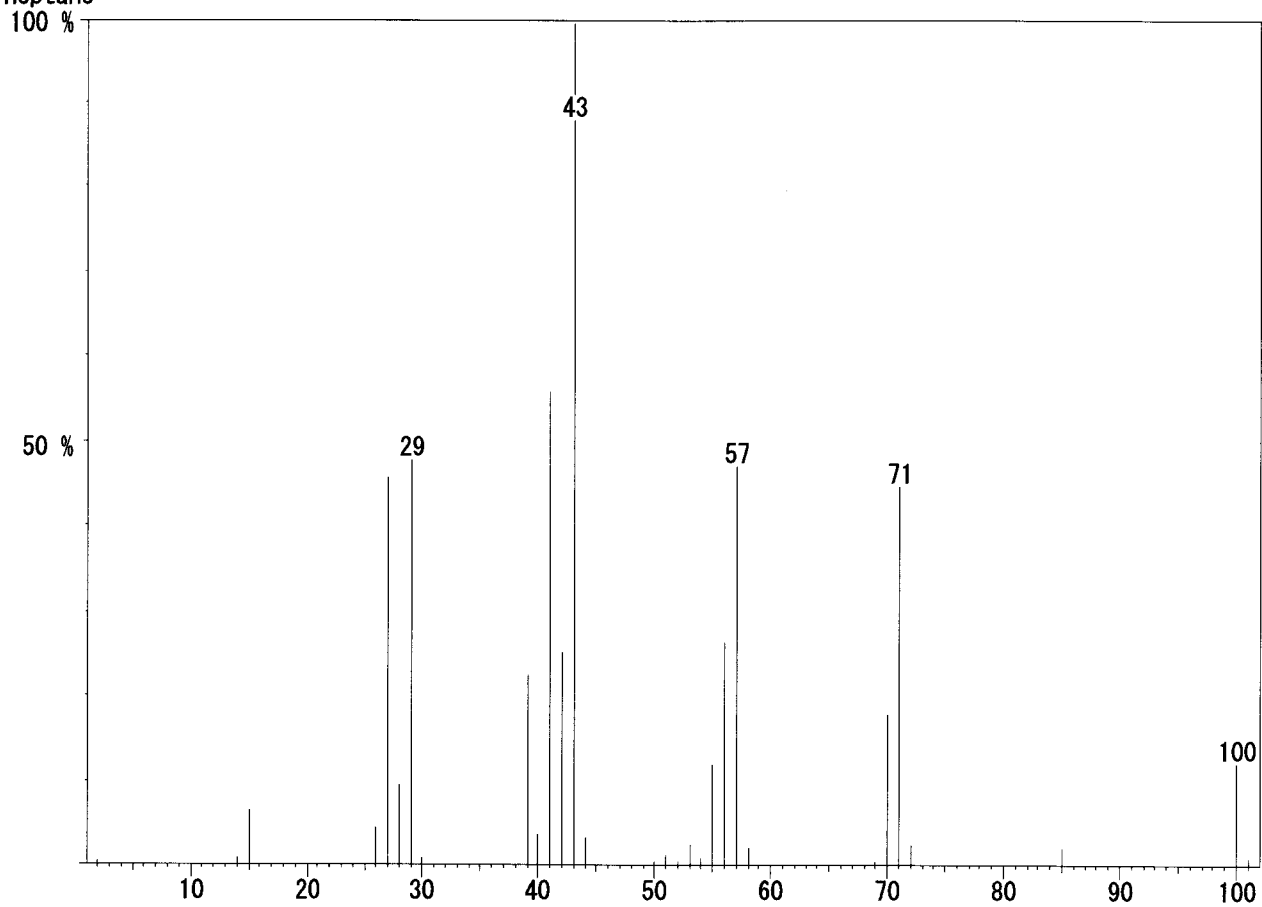
Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 844 MW=86 CAS #110-54-3  
Hexane



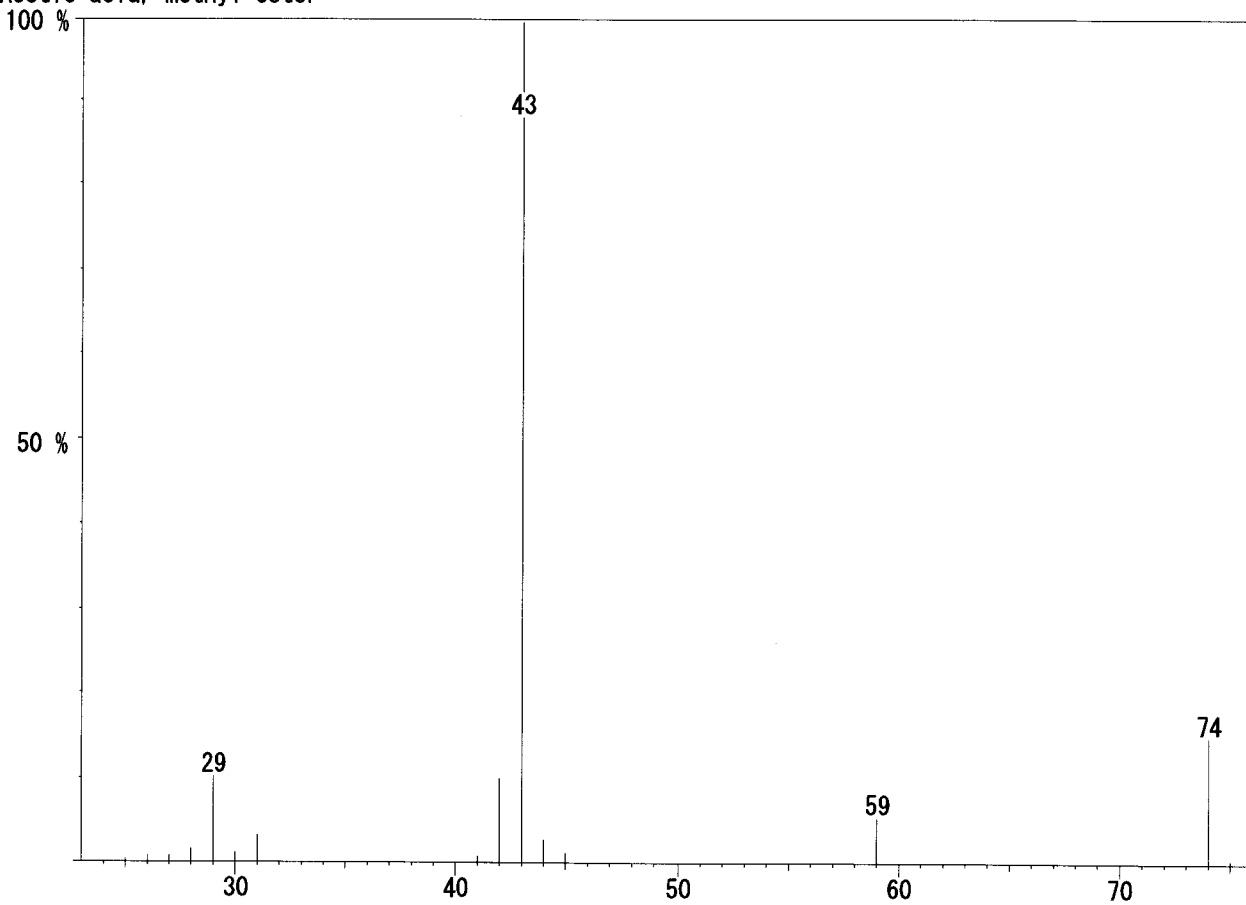
Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 692 MW=84 CAS #110-82-7  
Cyclohexane



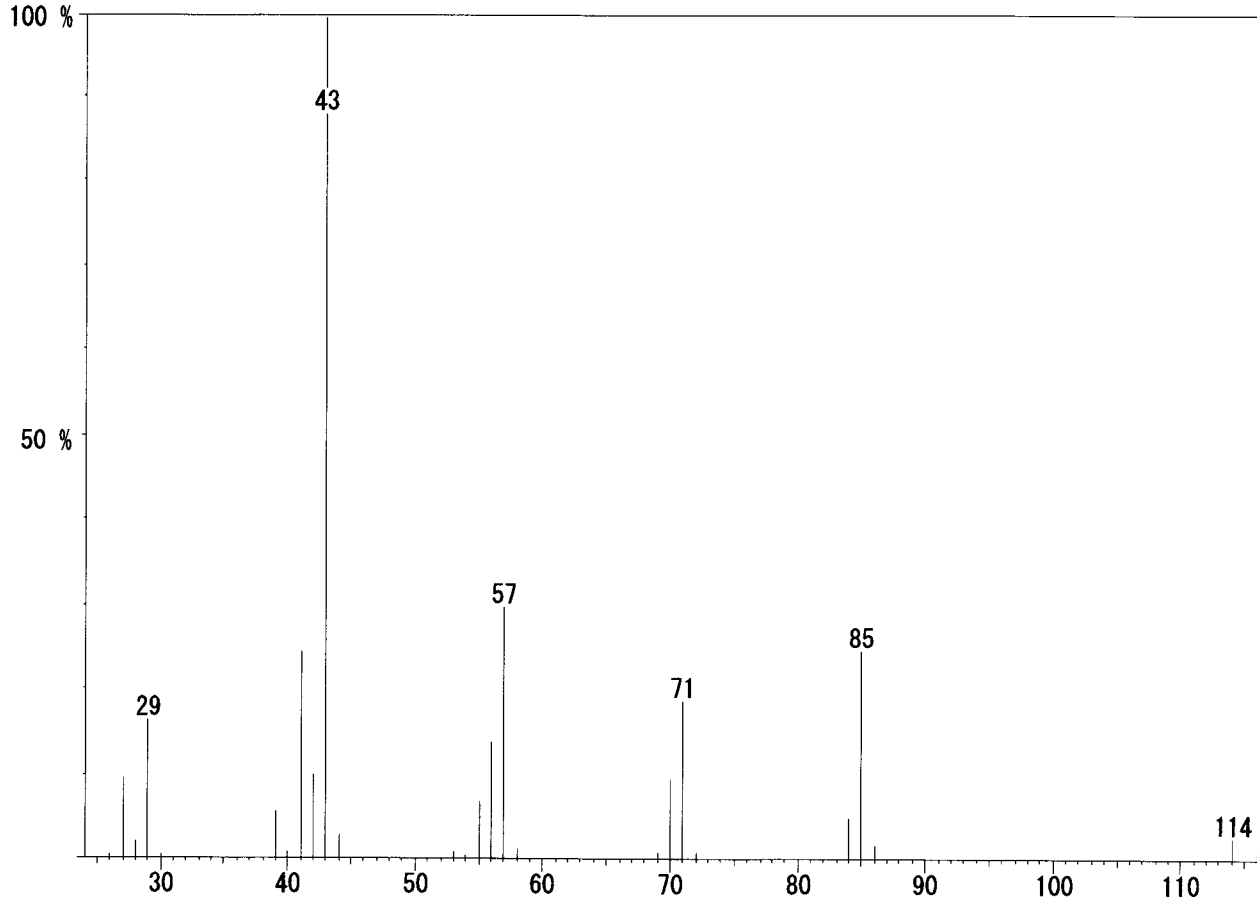
Display V4.02c:\nist98\base  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbase #n - 1920 MW=100 CAS #142-82-5  
Heptane



Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsbase #n \* 352 MW=74 CAS #79-20-9  
Acetic acid, methyl ester

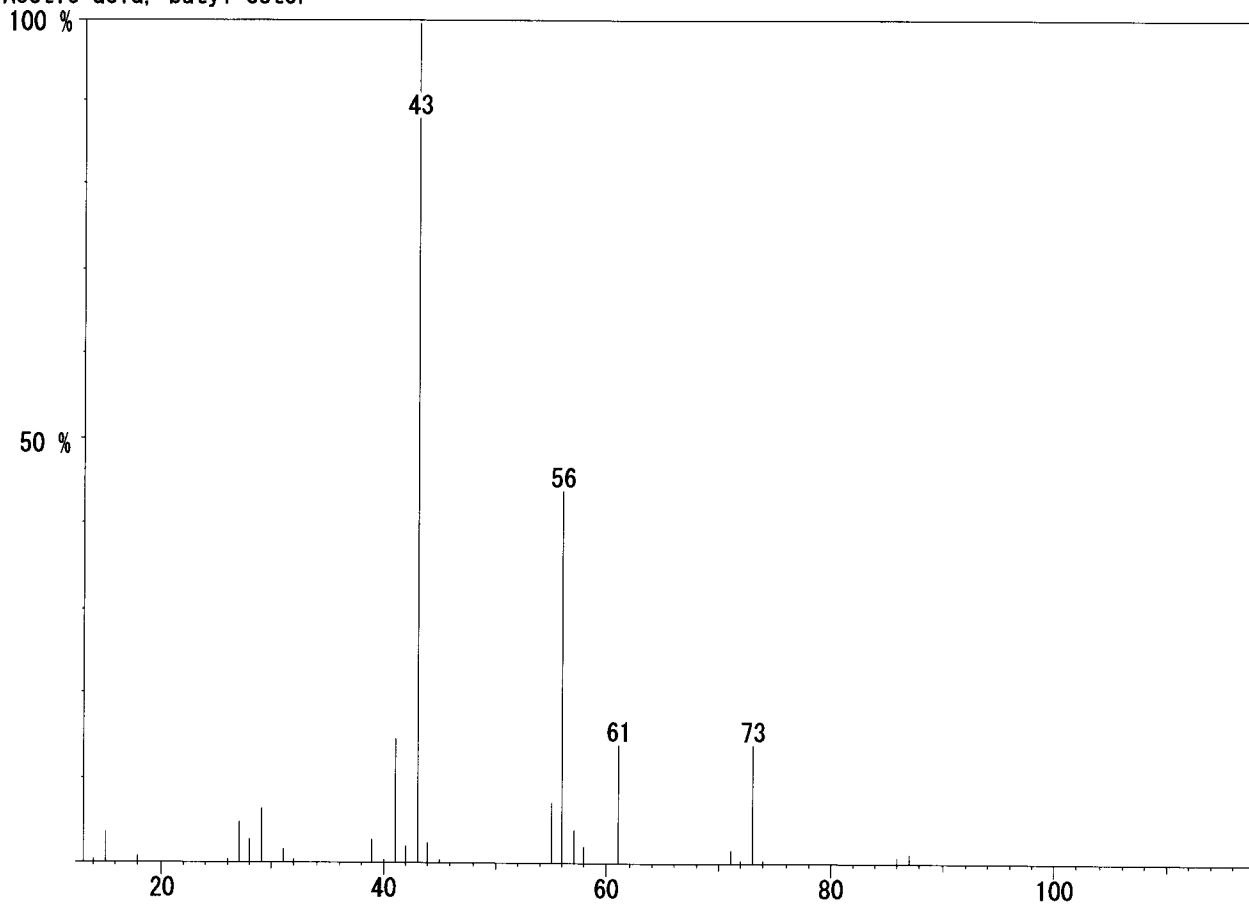


Display V4.02c:\nist98\base  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 3864 MW=114 CAS #111-65-9  
Octane

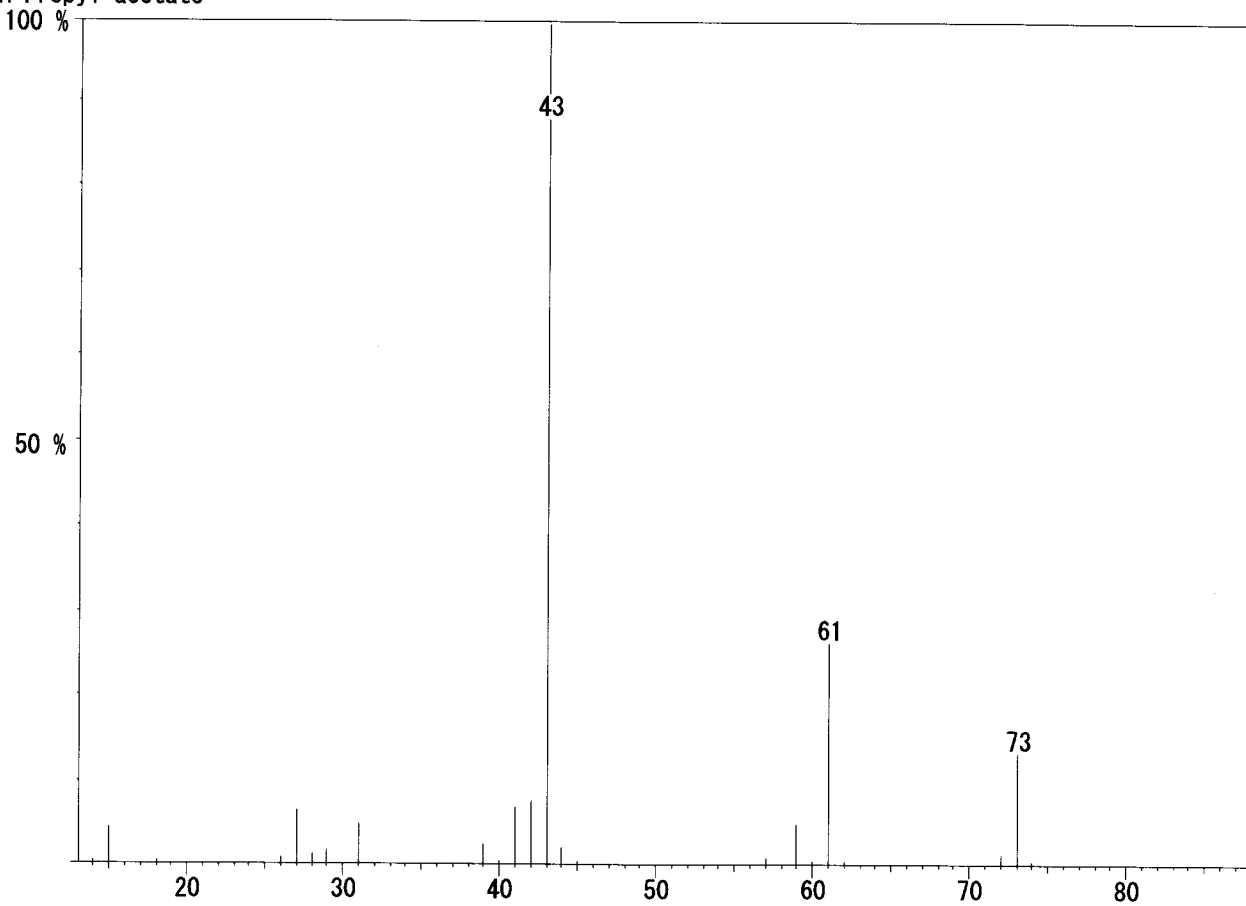




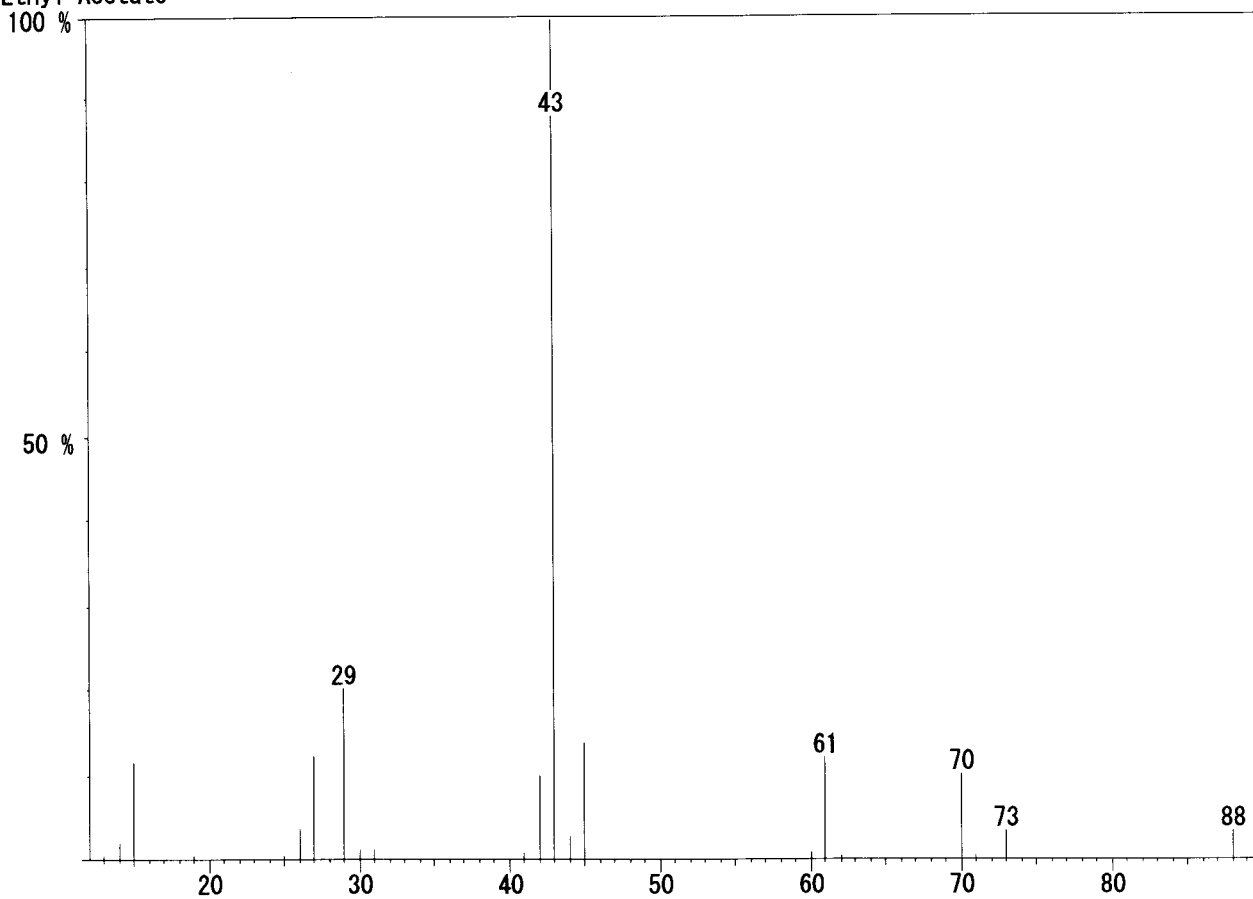
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsbase #n - 4166 MW=116 CAS #123-86-4  
Acetic acid, butyl ester



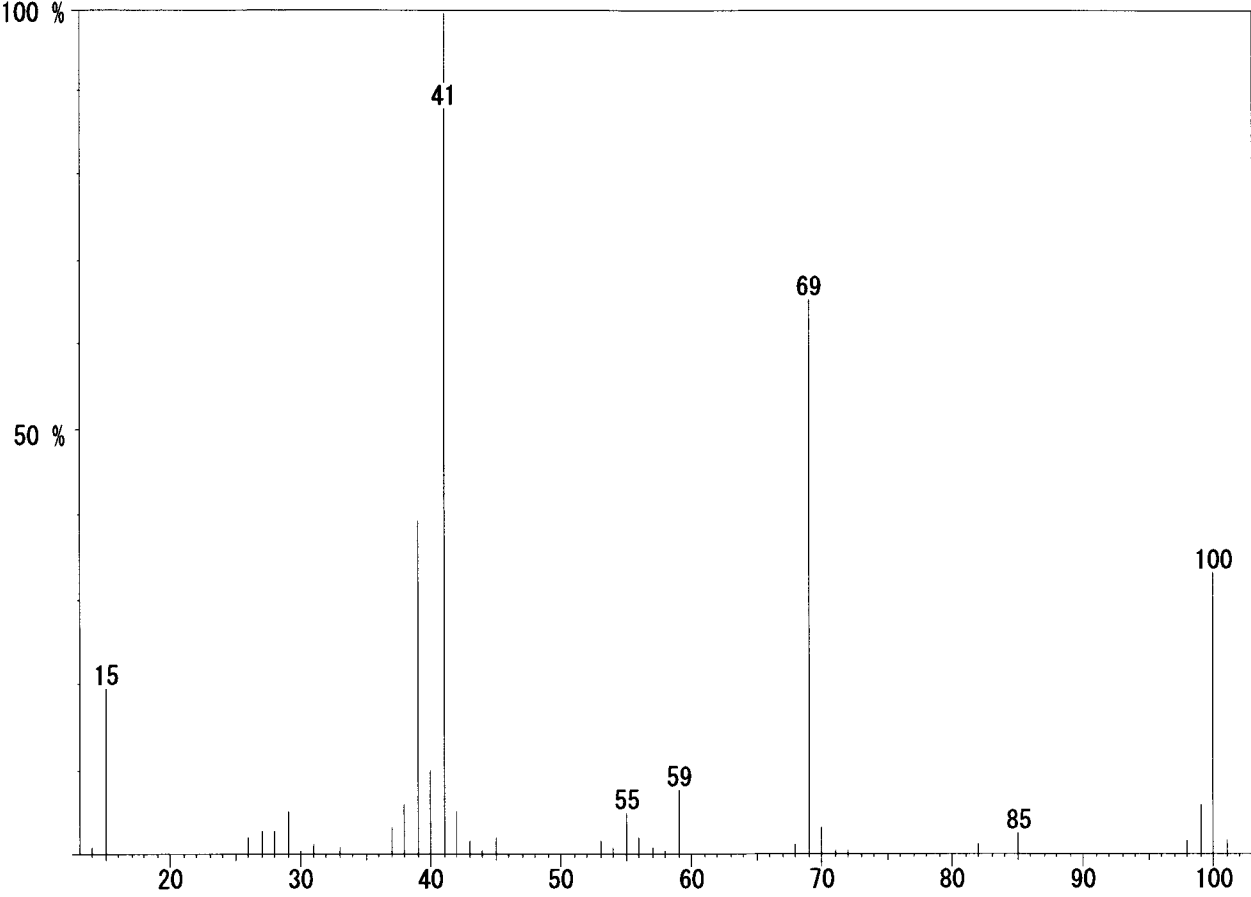
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsbase #n \* 2052 MW=102 CAS #109-60-4  
n-Propyl acetate



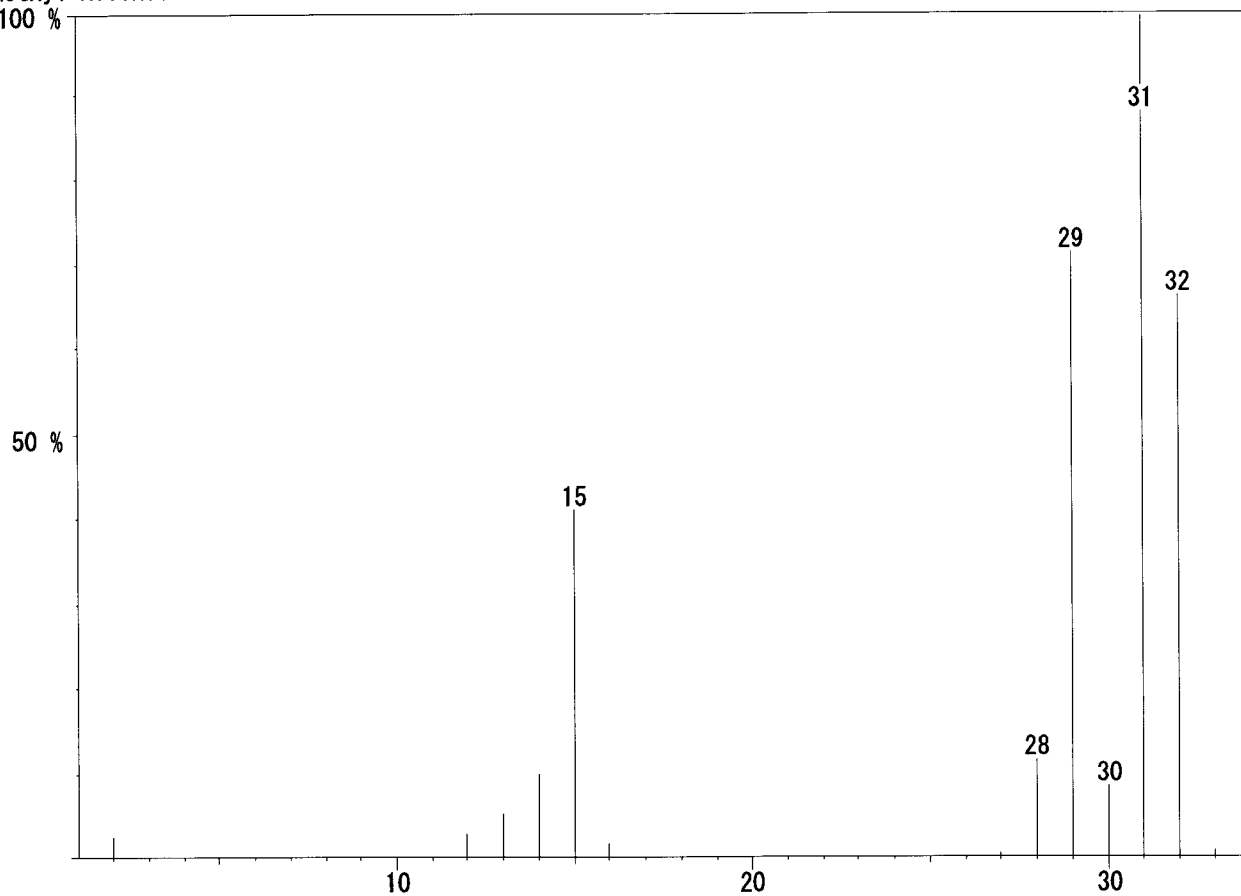
Display V4.02c:\nist98\base  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbase #n \* 934 MW=88 CAS #141-78-6  
Ethyl Acetate



Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsbase #n \* 1786 MW=100 CAS #80-62-6  
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester

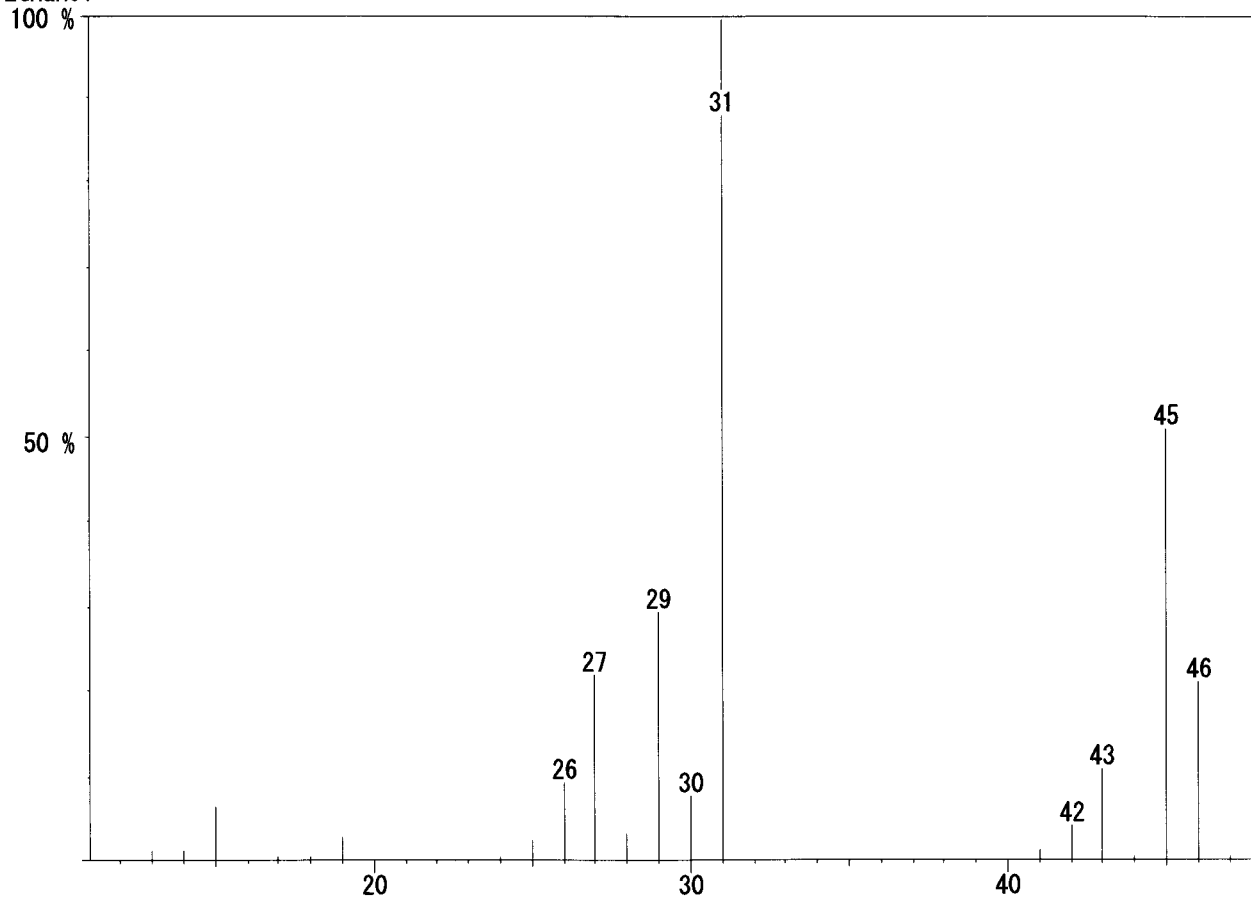


Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 15 MW=32 CAS #67-56-1  
Methyl Alcohol

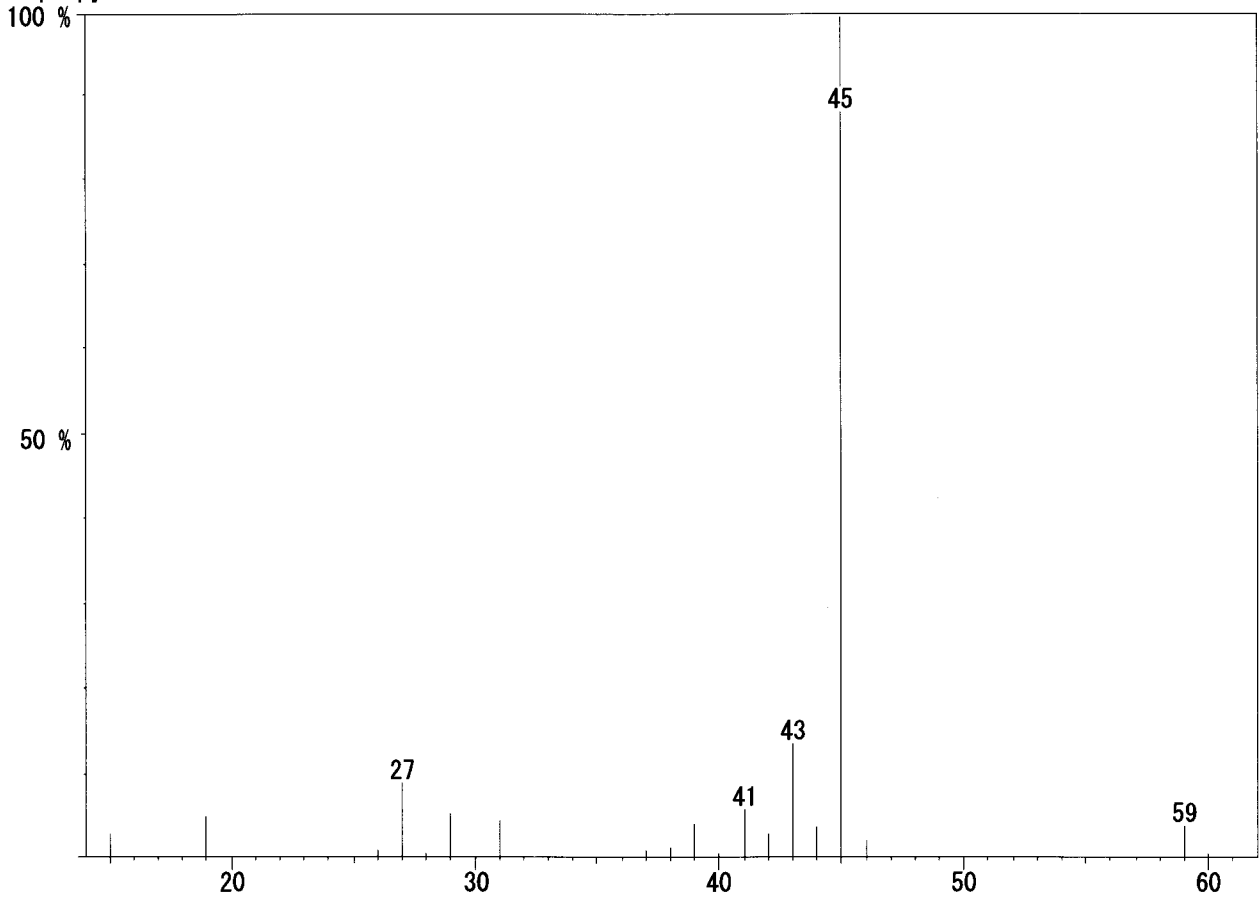




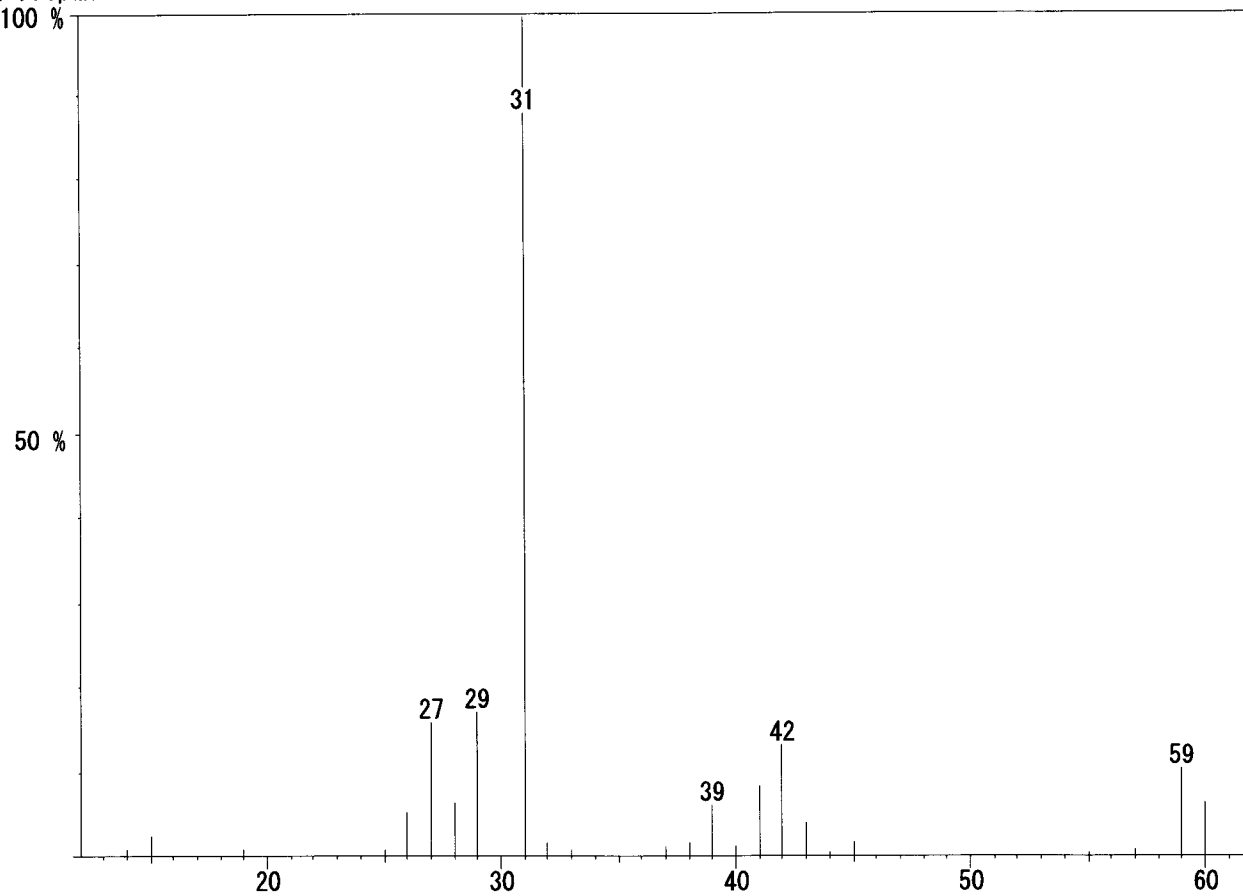
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 51 MW=46 CAS #64-17-5  
Ethanol



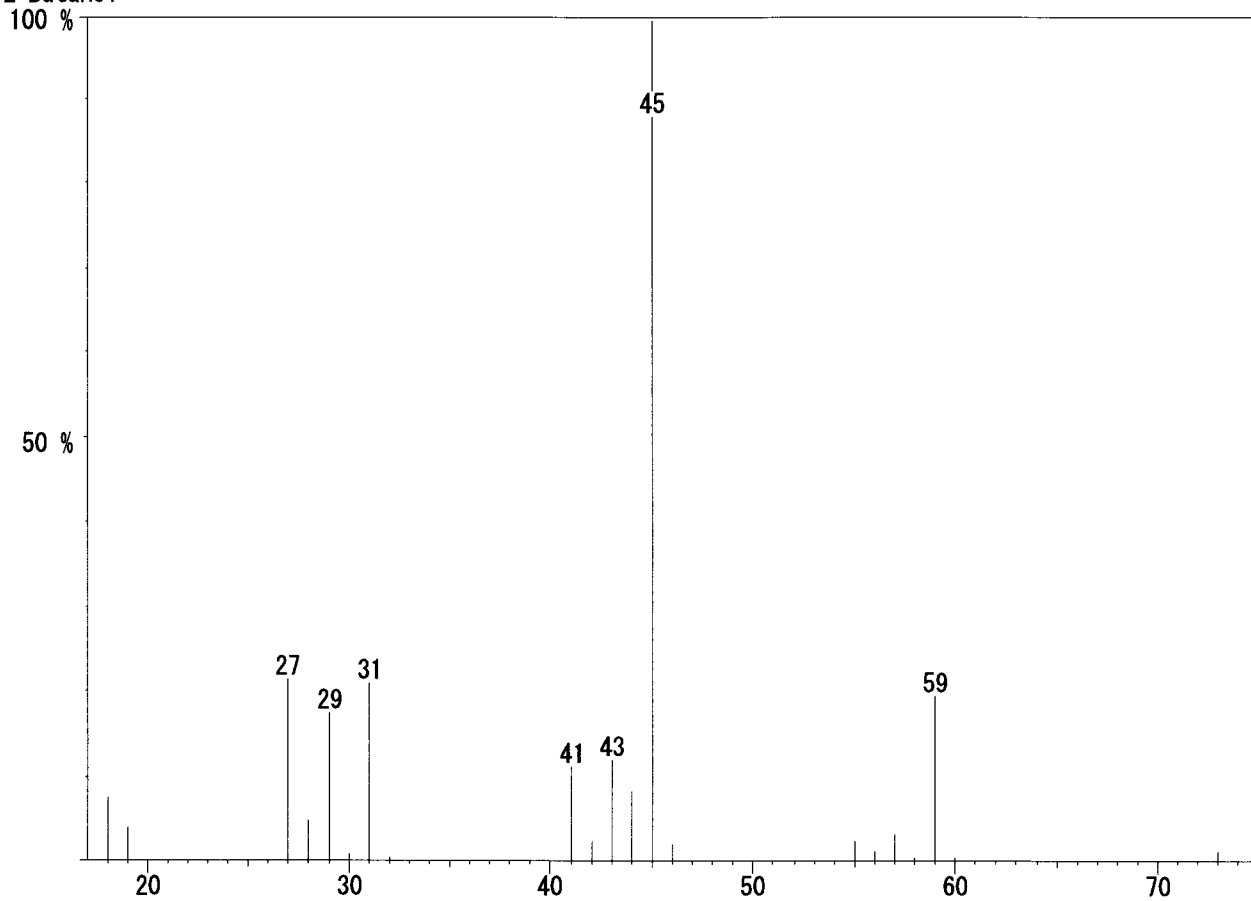
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 136 MW=60 CAS #67-63-0  
Isopropyl Alcohol



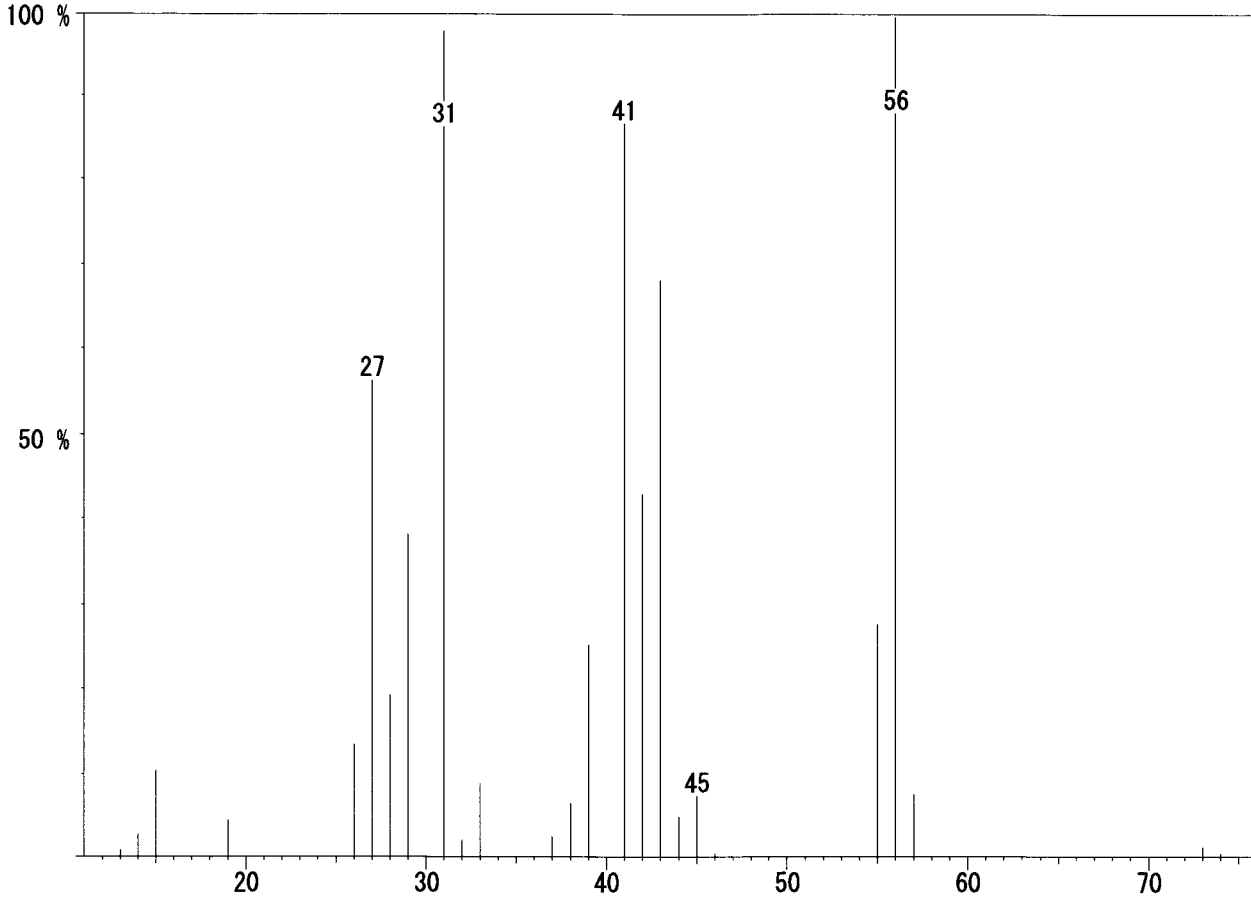
Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n = 137 MW=60 CAS #71-23-8  
1-Propanol



Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n = 373 MW=74 CAS #78-92-2  
2-Butanol

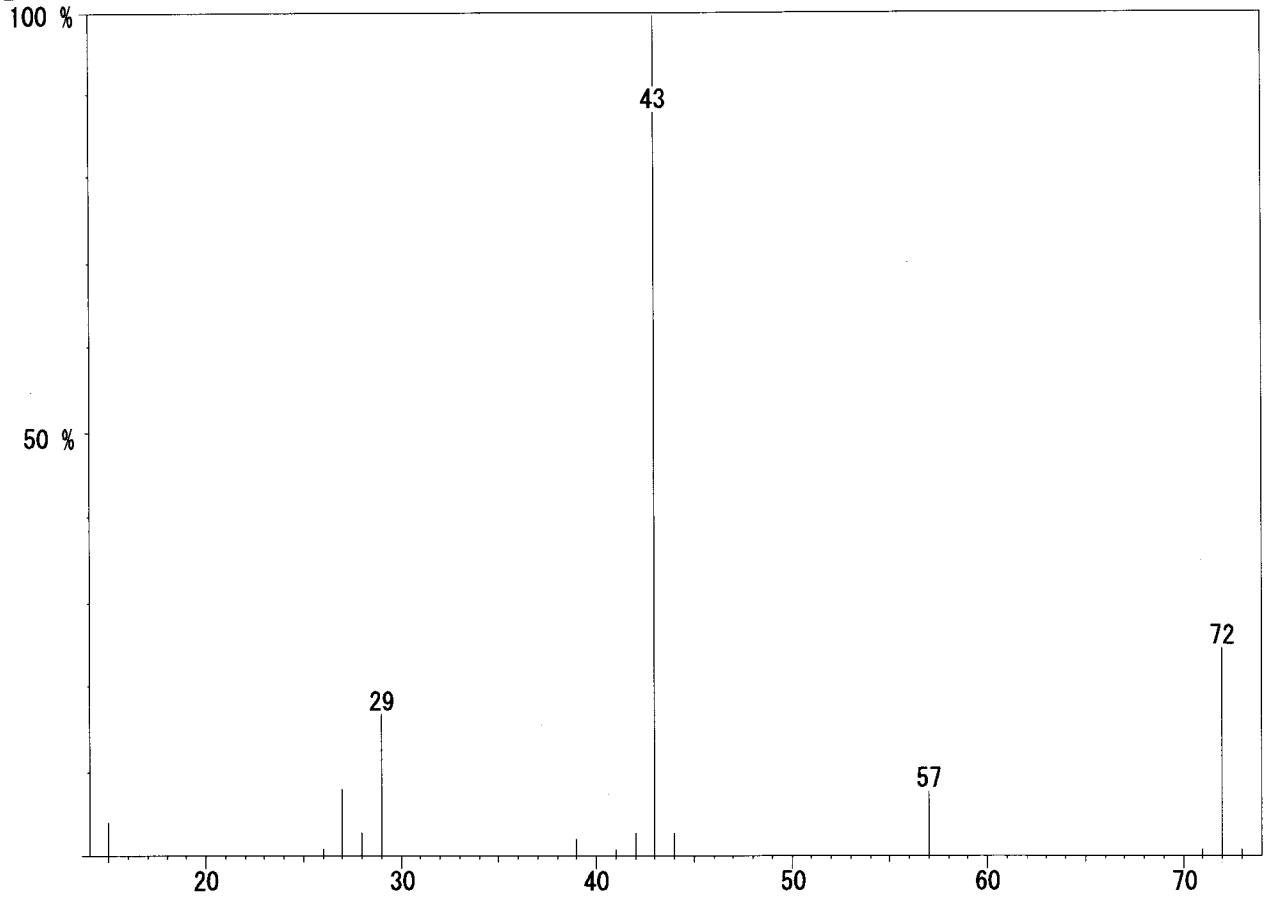


Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n = 378 MW=74 CAS #71-36-3  
1-Butanol

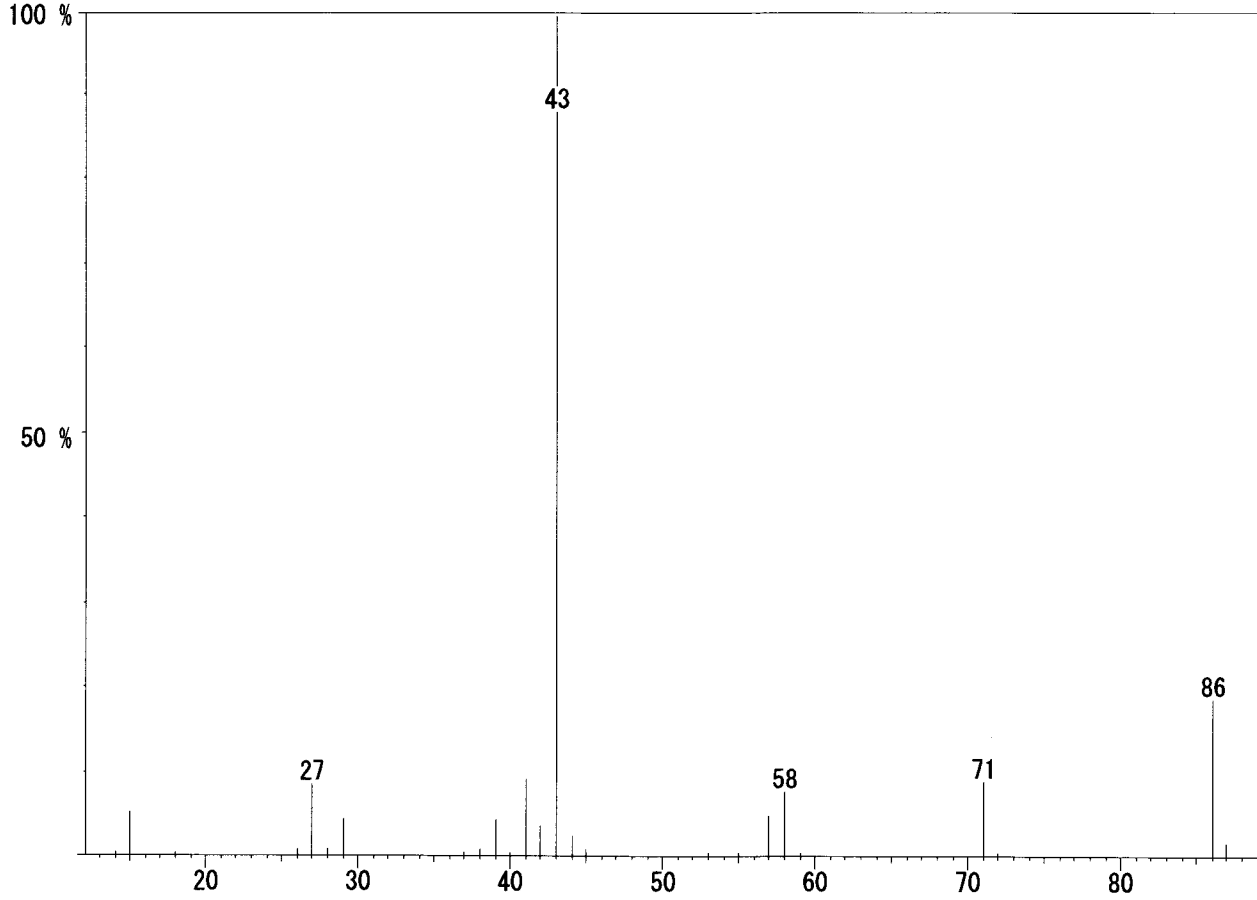




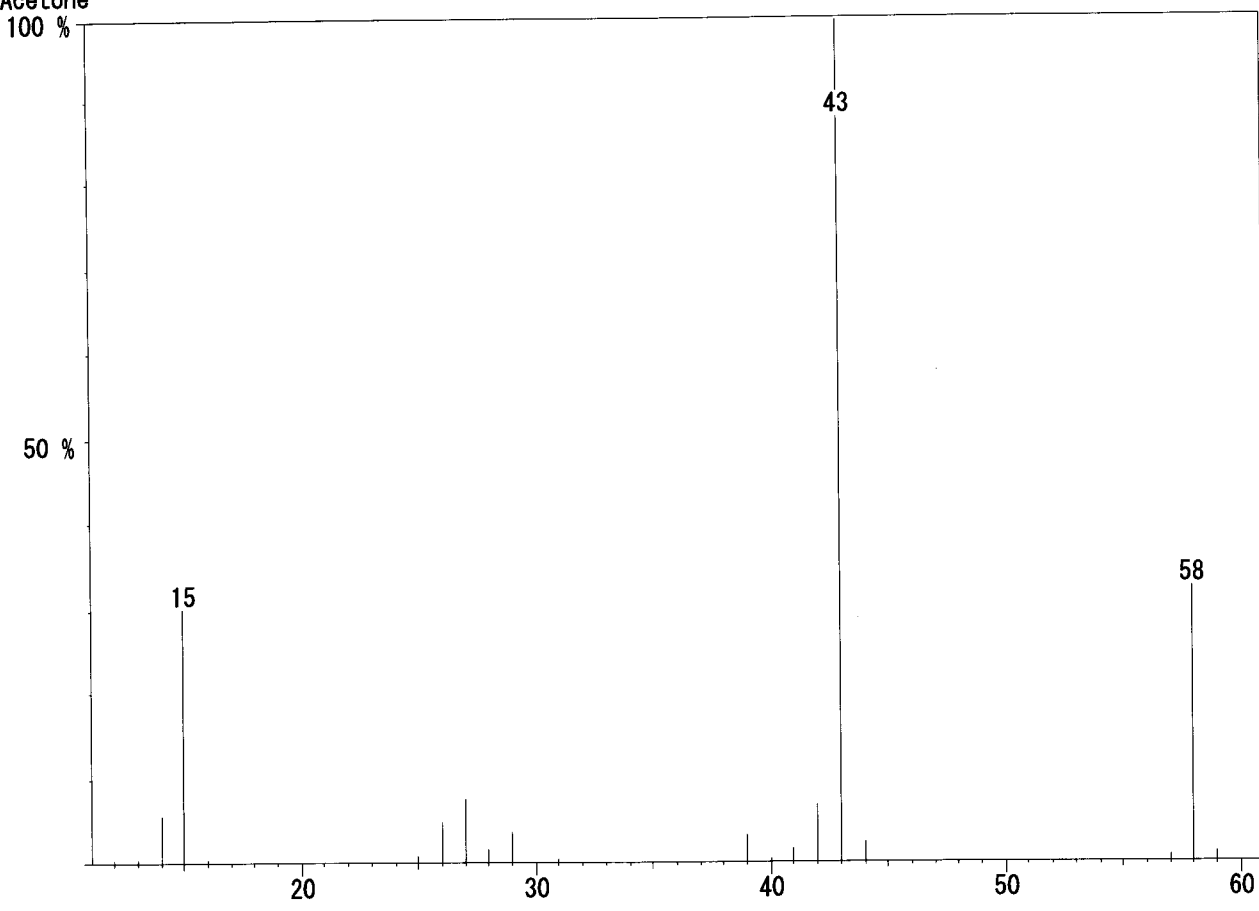
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 298 MW=72 CAS #78-93-3  
2-Butanone



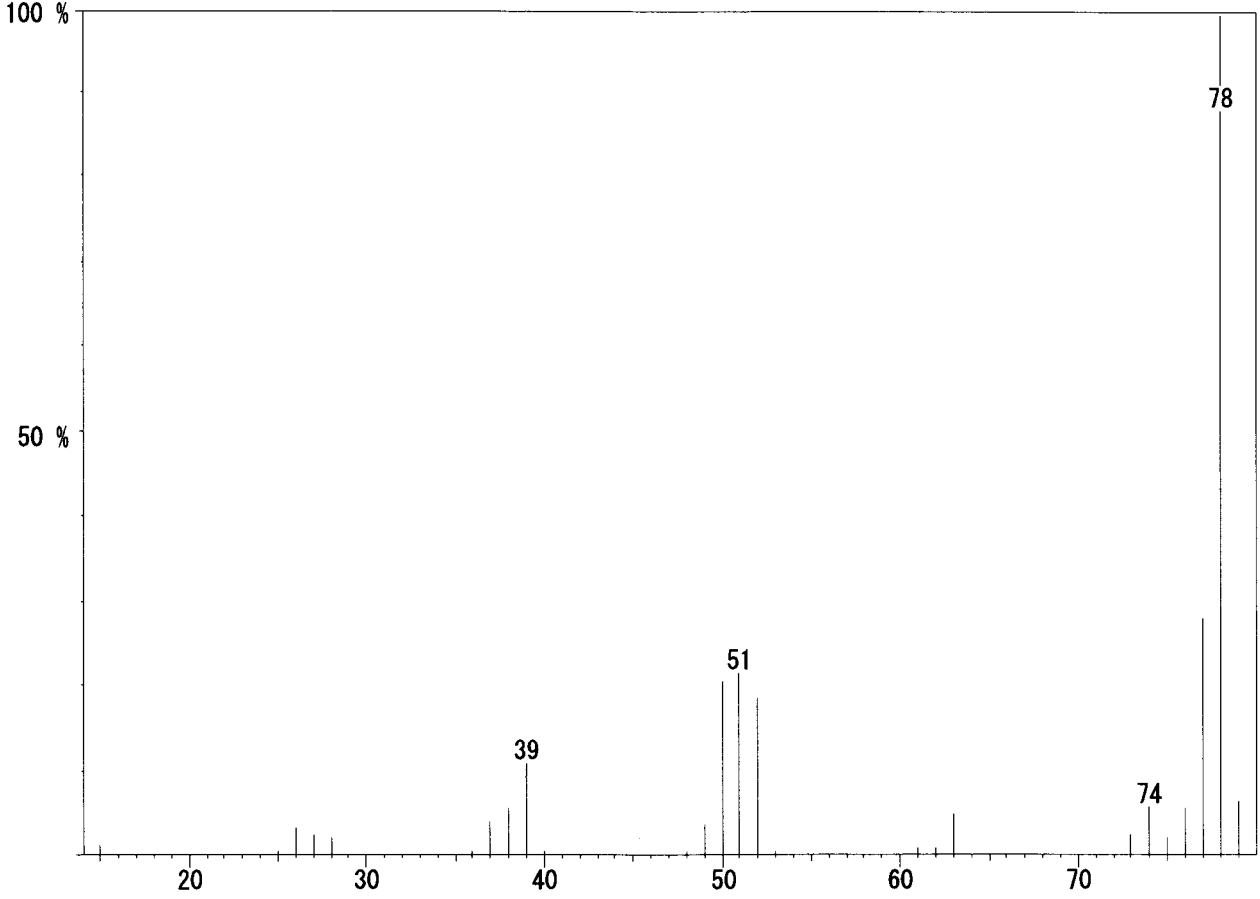
Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n = 813 MW=86 CAS #107-87-9  
2-Pentanone



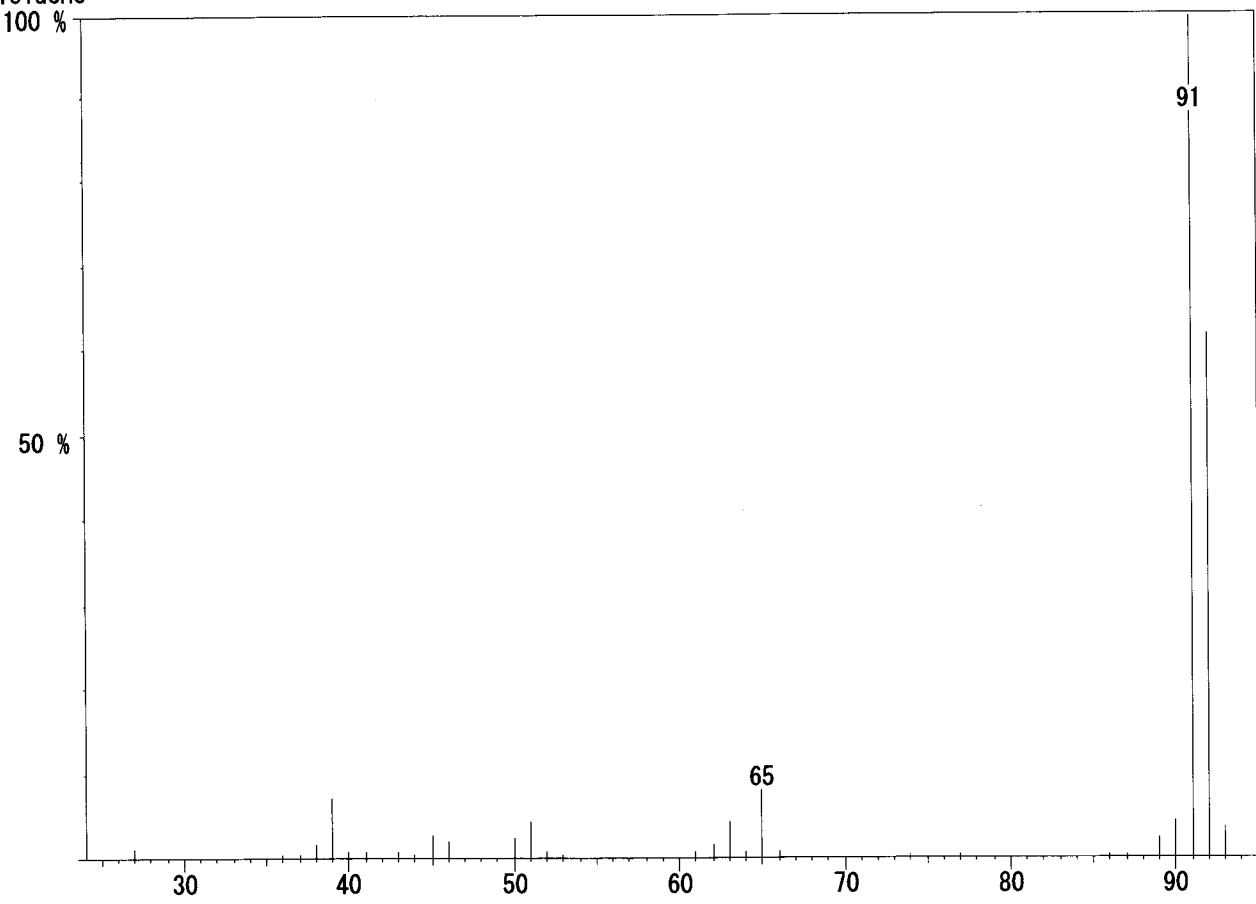
Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n - 103 MW=58 CAS #67-64-1  
Acetone



Display V4.02c:\nist98\nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n \* 452 MW=78 CAS #71-43-2  
Benzene



Display V4.02c:¥nist98¥nbsrbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsrbase #n - 1115 MW=92 CAS #108-88-3  
Toluene



Display V4.02c:\nist98\libbase  
Station : JMS-AMSUN200/300 User : 日本電子(株)  
Lib # nbsbase #n \* 2448 MW=106 CAS #100-41-4  
Ethylbenzene

