ガスクロマトグラフィーにおける二成分混合固定相の性状*

松田 勲, 矢次 英夫**

シマライトBおよびセライト545を担体とし、A法：固定相液体の混合物を担体につける方法、およびB法：別々に作った単一固定相を混合する方法の2種の方法により、非極性および極性液体を組合せた以下のような二成分混合固定相を作った；シリコンオイル DC 703-P. E. G. 1500, スクアラン-P. E. G. 1500 および D. N. P.- β , β' -イミノジプロピオニトリル。これらの混合固定相を用い35°Cにおいてはシクロヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノールの混合物、90°Cにおいてはシクロオクタン、*p*-キシレン、メシチルオキシド、*n*-ブタノールの混合物を試料として固定相液体の混合割合による保持時間の変化を調べた。AおよびB法いずれの方法で作ってもほとんど同じ性状を示し、混合割合に比例して混合固定相の極性が変わることがわかった。またA, Bいずれの方法によっても、非極性固定相(20%)に少量(2.5%)の極性液体を加えれば、含酸素化合物のテーリングをいちじるしく低下させることを知った。

1 緒 言

著者らは先に少量のシリコンオイルあるいはスクアランで処理したケイソウ土レンガ系の担体(シマライト)を用いることにより、担体につけたポリエチレングリコール(以下P. E. G.と略す)の分解をいちじるしく減少させることを報告したり、これは混合固定相を用いてカラムの性能を改善する一つの方法に属すると考えられるが、すでに混合固定相を用いて充てん物の性能を改良するとか、あるいは分離しにくい試料の分析に使用するなどの研究はかなり報告されている²⁾。しかし、混合固定相がカラムの性状に及ぼす効果を系統的に調べた研究は少ないので、性能のよいガスクロマトグラフ用充てん物を作る試みの一つとして混合固定相の研究をとりあげ、まず非極性および極性の固定相液体を組合せた、シリコンオイル DC 703-P. E. G. 1500, スクアラン-P. E. G. 1500 および D. N. P.- β , β' -イミノジプロピオニトリルの3種の二成分混合固定相を選び、混合割合を変えると保持時間がどのような影響をうけるかを調べた。

2 実験方法

2.1 装 置

ガスクロマトグラフの装置はパーキンエルマー社のペーパーフラクトメーター154Aを用いた。カラムの性能を比較する実験においては操作条件をできるだけ一定に

保つことがとくに重要であるから、温度調節にはサーミスター型温度調節器を用いて空気浴の温度を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内で一定に保ち、キャリアガス(この実験ではすべて水素を用いた)は出口につけた石けん膜流量計により一定流量とし、くりかえして行なっても一定の保持時間が得られることを確かめ実験を行なった。

カラムは長さ2m、内径4mmのW字型の銅パイプに30~31ccの充てん物を、出口をアスピレーターで引きながらバイブレーターを用いて均一に充てんして作った。用いた担体は島津製作所製のシマライトBをふるい分け、30~60メッシュのものをとり乾燥したもの、および市販のセライト545より40~100メッシュの部分を取り、3回王水処理をくりかえしたのち、炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水で十分に洗って乾燥し、さらにふるい分け40~80メッシュにそろえたものである。

2.2 固定相、試料および操作

混合固定相を作るにはA法；固定相液体を所定の割合に混合しアセトンに溶解し、この混合溶液を常法により担体につける方法、およびB法；別々に固定相液体を担体につけて2種の固定相を作り、これを所定の割合に十分に混合する方法の2種の方法を用い、固定相液体の全量が重量百分率で担体に対して20%になるようにした。

固定相液体は非極性および極性の液体を混合することとし、シリコンオイル DC 703-P. E. G. 1500, スクアラン-P. E. G. 1500 および D. N. P.- β , β' -イミノジプロピオニトリルの3種の組合せを選び、試料としてカラ

* ガスクロマトグラフィーの研究(第2報)；合成化学教室研究報告，第30号

** 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎

ム温度 35°C においては、シクロヘキサン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、メタノールをほぼ同量含む混合物、カラム温度 90°C の場合はシクロオクタン、*p*-キシレン、メシチルオキシド、*n*-ブタノールの混合物を使用した。これらの混合物を 40 μ l から 5 μ l まで量を変えてとりガスクロマトグラムの測定を行なったが、保持時間の比較にはすべて 10 μ l の場合のピークの位置を選び、また、ピークが重なる場合あるいはピークに相当する物質が不確かな場合には必要に応じて純粋試料を用いてピークの位置を確かめた。なお、測定値の再現性を見るため、同じ組成のカラムを 2 回作って測定し、場合によっては 3 回作り直して測定値を確かめ、保持時間 10 分付近において ± 0.2 分以内で一致することを確認した。

3 実験結果および考察

3-1 シリコンオイル DC 703-P. E. G. 1500 二成分混合固定相の場合

まず非極性液体としてシリコンオイル DC 703 を、極

性液体として P. E. G. 1500 を組合わせ、シマライトおよびセライト 545 に所定の割合になるよう A, B 両法によって混合してカラムを作り（混合割合は全量 20% において一つの成分を 2.5, 5.0, 10, 15, 17.5% とした）、混合割合により、保持時間がどのように変化するかを 35°C において測定し、Fig. 1-A, 1-B ならびに Fig. 2-A, 2-B の結果を得た。

これらの結果から明らかなように、混合固定相中に含まれる液体の混合割合を変えると、とくに非極性液相を多く含むものを除いて、ほぼ混合割合に比例して各物質の保持時間が変化した、たとえば、Fig. 1-A, Fig. 2-A においてシリコンオイル DC 703 の含有率が増すと極性の大きいメタノールの保持時間は減少し、他方、シクロヘキサンの値は大となり、固定液相の極性が混合割合に比例して変化するものと思われる。さらに Fig. 1-A と 1-B, Fig. 2-A と 2-B を比較して見ると、McFadden^らが指摘しているように、混合固定相の作り方が違っても、混合割合が同じであればほぼ同一の保持時間を与えることがわかる。詳しく調べると A, B の二法におい

Fig. 1-A Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Shimalite columns, prepared by the method A, at 35°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
—△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
—×— Methanol

Fig. 1-B Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Shimalite columns, prepared by the method B, at 35°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
—△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
—×— Methanol

Fig. 2-A Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Celite 545 columns, prepared by the method A, at 35°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
 —△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
 —×— Methanol

Fig. 2-B Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Celite 545 columns, prepared by the method B, at 35°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
 —△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
 —×— Methanol

Fig. 3-A Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Shimalite columns, prepared by the method A, at 90°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclooctane —●— p-Xylene
 —△— Mesityl oxide —×— n-Butanol

Fig. 3-B Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Shimalite columns, prepared by the method B, at 90°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclooctane —●— p-Xylene
 —△— Mesityl oxide —×— n-Butanol

Fig. 4-A Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Celite 545 columns, prepared by the method A, at 90°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclooctane —●— *p*-Xylene
—△— Mesityl oxide —×— *n*-Butanol

Fig. 4-B Relation between composition and retention time with 20% silicone oil DC 703-P. E. G. 1500-Celite 545 columns, prepared by the method B, at 90°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclooctane —●— *p*-Xylene
—△— Mesityl oxide —×— *n*-Butanol

て分離能に少しの差異がみられるが、一定の傾向を示すものではなく、これは充てん剤を作る際に生ずる誤差によるものと思われる。なお、セライト 545 を担体とした場合、Fig. 2-A のほうが Fig. 2-B よりも全体的に保持時間が大きくなっているが、これは別々に作った担体を用いたためである。

Fig. 3-A, 3-B ならびに Fig. 4-A, 4-B は 90°C における測定結果を示すもので、前述したと同様の性状が現われている。

3.2 その他の混合固定相の場合

以上の結果が他の混合固定相においても現われるか否かを知るため、シマライトを担体としスクアラン-P. E. G. 1500 および D. N. P, - β , β' -イミノジプロピオニルを組合せ、A法によって固定相を作って 35°C において同じように保持時間の変化を調べた結果が Fig. 5 および Fig. 6 であって、以上の 2 種の組合せにおいて

Fig. 5 Relation between composition and retention time with 20% squalane-P. E. G. 1500-Shimalite columns, prepared by the method A, at 35°C, H₂ 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
—△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
—×— Methanol

も混合割合により極性が変わる状況が明らかである。90°Cにおける測定結果は省略したが、やはり同じ性状を示した。

Fig. 6 Relation between composition and retention time with 20% D. N. P.- β , β' -iminodipropionitrile-Shimalite columns, prepared by the method A, at 35°C, H_2 100 cc/min

—○— Cyclohexane —●— Benzene
—△— Tetrahydrofuran —▲— Acetone
—×— Methanol

3.3 考察

以上の実験結果から次のことが推論される。すなわち、ガスクロマトグラフに用いる固定相としては試料の種類に応じ、あるいは分離能を改善するため数多くのものが提案され使用されているが²⁾、固定相液体を混合して用いれば、その極性の範囲内において固定相の極性を変えることができるので、他の固定相を用いずとも混合固定相によって分離の目的を達しうることが期待され、さらに興味あることは、この方法を応用するにあたって、A法すなわち混合液を担体につける方法によらずとも、すでに作ってある単一液相の固定相を適当に混合して用いることによりその目的を達しうることであって、これは実用上非常に便利ではないかと考えられる。

普通、使用されている C-22, セライトなどの担体は

わずかながら吸着性をもつので、テーリングを防ぐため固定相液体の量を多くする(30%前後)とか、あるいは極性物質の分析には非極性固定相を避けるなどの方法がとられているが、このようにすれば保持時間が大きく分析時間が長くなるとか、固定相液体の使用範囲が限定されるなどの不便を生ずる。実際に Fig. 7, 8, 9 に示すようにシリコンオイル DC 703, スクアランを 20% 含むものでは含酸素化合物のいちじるしいテーリングが起

Fig. 7 Gaschromatograms at 35°C, H_2 100 cc/min with the columns of 20% silicone oil DC 703-Celite 545(—), 17.5% silicone oil DC 703-2.5% P. E. G. 1500-Celite 545(---), prepared by method A, for the mixture of methanol ①, acetone ②, cyclohexane ③, tetrahydrofuran ④ and benzene ⑤

Fig. 8 Gaschromatograms at 35°C, H_2 100 cc/min with the columns of 20% silicone oil DC 703-Shimalite(—), 17.5% silicone oil DC 703-2.5% P. E. G. 1500-Shimalite(---), prepared by method B, for the mixture of methanol ①, acetone ②, cyclohexane ③, tetrahydrofuran ④ and benzene ⑤

Fig. 9 Gaschromatograms at 35°C, H₂ 100 cc/min with the columns of 20% D. N. P.-Shimalite (—), 17.5% D. N. P.-2.5% β, β' -iminodipropionitrile-Shimalite(---), prepared by method A, for the mixture of methanol ①, acetone ②, cyclohexane ③, tetrahydrofuran ④ and benzene ⑤

り, よく使用されるフタル酸エステル系の D. N. P. においてもかなりのテーリングが認められるが, これに担体に対し 2.5% 程度 (固定相液体全量に対して 12.5%) の極性固定相液体を A 法または B 法によって混合すれば, ほとんどテーリングを除きうるということがわかった. テーリングの原因は担体のもつ吸着性によるもので, これを防ぐため少量の極性液体を加える試みはかなり行なわれている²⁰⁾. A 法によれば, 極性液体が選択的に担体表面に吸着されてテーリング防止の役割を果すと考えられるが, B 法によって作った混合固定相においては粒子から粒子へ固定相液体が移動することは考えにくく, 事実, この方法で混合した混合固定相をくりかえして使用しても, カラム性状の変化は全く見られないにもかかわらず, しかも A 法とほとんど同じ効果が得られることから, テーリングの原因を担体表面の吸着のみに帰することはできないのではないと思われる, 現在, さらにこの点について検討をしている.

以上, 用いた試料は含酸素の極性物質であるが, このテーリング防止効果が含窒素化合物においても見られるか否かを, ピリジン, ピペリジンを用いて調べたが, P. E. G. 1500 などでも処理しても改善の効果はあまり見られず, このような試料については担体のアルカリ処理その他の方法によらねばならないと思われる⁴⁾.

4 結 論

以上の実験では使用した混合固定相の組合せが少な

く, また, 固定相液体 20% を含むものの結果のみであるが, A 法, B 法いずれの方法によっても固定相の極性をほぼ同じように, 混合割合に比例して変えうること, ならびに少量の極性固定相液体を加えることにより, A, B いずれの方法によっても, テーリング (含酸素化合物について) をいちじるしく改善できることが明らかとなり, 他の組合せにおいても同様の効果が期待できるものと思われる.

(昭和 36 年 12 月 1 日, 日本化学会中
国四国・九州支部合同常会にて発表)

文 献

- 1) 秋吉三郎, 松田 昂, 阿久根顕一: 本誌, **10**, 960 (1961).
- 2) 種々の混合固定相およびテーリング防止について
 - a) M. Singliar, A. Bobák, J. Brida, L. Lubacovic: *Z. anal. Chem.*, **177**, 161 (1960).
 - b) E. C. Horning, E. H. Moscatelli, C. C. Sweeley: *Chem. & Ind. (London)*, **1959**, 751.
 - c) 松原 功, 木下祝郎: 本誌, **10**, 29 (1961).
 - d) I. Hornstein, P. F. Crowe: *Anal. Chem.*, **33**, 310 (1961).
 - e) 後藤良造, 荒木長男: 化学の領域, **12**, 826 (1958); 化学の領域増刊, **44**, 1 (1961).
 - f) T. Johnson; in V. J. Coates, H. J. Noebels, I. S. Fagerson ed.: "Gas Chromatography", p. 31 (1958), (Academic Press, Inc., New York and London).
- 3) W. H. McFadden: *Anal. Chem.*, **30**, 479 (1958).
- 4) 高山雄二: 工化, **62**, 658 (1959).
W. E. Golding, C. A. Townsend: *Chem. & Ind., (London)*, **1960**, 1476.
E. D. Smith, R. D. Radford: *Anal. Chem.*, **33**, 1160 (1961).
舟阪 渡, 小島次雄: 化学の領域増刊, **46**, p. 24 (1961).

☆

Some behaviors of two-component stationary phases in gaschromatography. Tsutomu MATSUDA and Hideo YATSUGI (Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University)

The following two-component stationary phase composed of polar and nonpolar stationary liquids: silicon oil DC 703-P. E. G. 1500, Squalane-P. E. G. 1500 and D. N. P.- β, β' -iminodipropionitrile, were prepared by two procedures using Shimalite B (a kind of fire-brick for gas-chromatographic use) or Celite 545 as the solid support; one (method A) by coating the solid with mixtures of two stationary liquids and the other (method B) by mixing two stationary phases prepared independently.

The effects of the composition of stationary liquids upon retention times were compared with these two-component stationary phases for the

mixtures of cyclohexane, benzene, tetrahydrofuran, acetone and methanol at 35°C and cyclooctane, *p*-xylene, mesityl oxide and *n*-butanol at 90°C, respectively.

The results indicated that the mixed phases by both method A and B had nearly same characteristics and the polarity of the mixed phases

changed in parallel with the composition of stationary liquids. The addition of a small amount of the polar stationary liquids (2.5%) to 20% nonpolar phases caused an effective depression of tailing of oxygen-containing materials in either method A or B.

(Received May 24, 1962)

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いた銅の交換抽出ポーラログラフィー*

藤永 太郎, 石橋 道弘, 山下 和男**

キレート剤として、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（以後 Na-DDTC と略記）を用い、金属キレートの相互交換反応を利用した溶媒抽出分離ポーラログラフィーについて、著者らはすでにタリウム(I), タリウム(II), 鉛, カドミウム, ビスマスなどの報告をした¹⁾²⁾。今回は本試薬による銅キレートの抽出について基礎的検討を行なった。その結果、銅キレートはクエン酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム緩衝剤いずれの場合にも、pH 1~13 の領域でクロロホルム中へ定量的に抽出されることが明らかになった。この際、緩衝剤グリシン pH 9~13 の領域で、シアニ化カリウムのマスキング効果を調べた。銅は完全にマスクされ、その抽出率は 0% に下がるが、EDTA は pH 1~13 域で、銅に対してなんらマスキング効果を示さないことがわかった。クロロホルム中に抽出された銅キレートから銅を水層中に移すために、水銀を交換剤として選び検討した結果、モル比で 1.1 倍の水銀で 100% の交換が過っており、この際の過剰の水銀は 1N 硫酸酸性で硫酸ヒドラジンを作用させて金属に還元し、ろ過除去することによって銅の定量は可能となった。ビスマスと銅の波の分離にはクエン酸ナトリウム EDTA 複合支持電解質を用いた。諸条件を検討したのち、この方法を合成水銀試料中の銅の定量に適用し、0.005% の銅を ±4% の誤差で定量できた。

1 緒 言

今、一つの金属キレート $M_1(DDTC)_m$ が有機層中に存在するとき、これより更に安定なキレートを形成する他金属イオン M_2^{n+} を加えると、次式に示すような交換反応がおこる。

各種の金属イオンのつくる DDTC キレートにおけるこのような交換反応の一般的傾向*** に関しては Bode^{3)~7)}, Eckert⁸⁾ らによって経験的にその系列が示されている。上式に示すような交換抽出を利用して微量

* ポーラログラフによる分析化学的研究 (第 42 報)

** 京都大学理学部化学教室：京都市左京区吉田本町

*** $Hg > Ag > Cu > \overset{Ni}{Bi} > Pb > Cd > Sn^{2+}$,
 $Fe^{3+} > As^{3+}, Zn > Mn$

分析を行なう場合、比色法を適用しようとするれば、金属イオンあるいはキレートが呈色していなければならない、必然的にその適用の可能な範囲は限られる。一方、ポーラログラフ法によれば、支持電解質の適当な選択によって、そのような制限を受けることは少ないが、しかし、測定のために有機層から再び水層へ目的成分を移さねばならないという点において、迅速性を欠くという欠点がある。従来、このような交換反応を利用して、有機層中の微量の銅を比色法によって定量しようとした研究はいくつか知られている^{9)~11)}。しかし、有機層中の銅を水層中に交換反応を利用して移し、定量した例は知られていない。著者らはまず直流ポーラログラフを用い、銅-DDTC キレートの抽出について諸条件を検討した結果、クロロホルム層への抽出率は緩衝剤として pH 8 前後のグリシンを使用した場合、やや低下する以外はすべての pH 領域 (1~13) において定量的に抽出されることが明らかになった。次にクロロホルム層に抽出された銅-