熱検出-液体クロマトグラフィーによる水溶液中の アルコールの定量*

鈴木 義仁，石井 大道，武内 次夫**

(1968 年 12 月 14 日受理)

水溶液中に存在するアルコール（本報文では主としてメタノール）の定量法として熱検出-液体クロマトグラフィーについて研究した。水溶液中の少量のメタノールを定量するのに，検出感度の高い充てん剤が必要である。このため，従来から吸着剤として使用されている活性炭，活性アルミナ，けいそう土，イオン交換樹脂などを用いて，感度の検討を行なった。その結果，陽イオン交換樹脂（Dowex 50W-X8，H型，100～150 メッシュ）が適当であることが判明した。

また，メタノール水溶液中に共存するアルカリ金属塩の影響についても検討を行なった。これらの塩が 3～5% 共存しても，分離カラムを用いることによって，影響なくメタノールの定量が行なえた。

定量に用いる検量線はピーク高さとメタノール濃度とがよい直線関係にあることがわかった。また，メタノール以外の水溶性アルコールについても，同様な方法で定量が可能であった。

1 緒 言

すでに，著者らはイオン交換樹脂を検出カラム中に充てんし，溶出液中の水素イオン濃度または陰イオン濃度の変化によるイオン交換熱を感熱素子（サーミスター）を用いて検出する方法について研究し，酸や塩類水溶液の濃度決定を行なった¹⁾²⁾。前報では検出カラムに充てんするイオン交換樹脂の性状，すなわち，粒度，架橋度，交換容量などが著しく検出感度に影響することについても述べた。

本報では水溶液中に存在するアルコールを定量する際に最も検出感度のよい充てん剤について検討するとともに，無機塩類が共存する水溶液中のアルコールの定量に本法がすぐれた方法であることが判明した。従来，水中のアルコールの分析については種々の提案や報告があるが，ガスクロマトグラフィーもそのすぐれた方法の一つである。しかし，多量の無機塩が共存する際には，注入口の汚染などが考えられる。したがって，分析操作を行なうとき，これらの無機塩との分離も必要となる。本法では，以下に述べるように，分離カラムにイオン交換樹脂を用いることによって，このような水溶液中の微量の

アルコールを定量する場合にも適用が簡単なことから有用な方法と考えられる。

2 装置および試薬

2.1 装 置

この研究に使用した装置は日本電子製液体クロマトグラフ JLC-2A 型であって，溶出成分の検出には内径 8 mm，長さ 5cm のガラス管の下端より 1cm のところに感熱素子（サーミスター）をそう入し，このガラス管に以下に記載する充てん剤を詰める。サーミスターの近傍で，溶出成分と充てん剤との熱変化を測定，記録する。

流路や装置は前報²⁾と同様である。

分離カラムは無機塩の共存する場合には内径 8 mm，長さ 50cm のガラス管に Dowex 50W-X8 (100～150 mesh) H型，および Dowex 1X8 (100～150 mesh) OH型の交換樹脂を混合したものを用い，単にアルコール水溶液の場合には内径 8 mm，長さ 5cm のガラス管に同様の交換樹脂を充てんしたものを用いた。

いずれの分離カラムも，試料注入口はカラムの上端より 1cm のところに取りつけ，シリコンゴム・パッキングを通して，特製注入器（ガラス製全容 0.5 ml）によって注入した。

展開液は，蒸留水をイオン交換樹脂カラムを通して精製したものを用い，特記しないかぎり 0.78 ml/min の流速である。

検出器恒温そうの温度は前報¹⁾に述べたように，恒温そう温度の低いほど感度は向上するが，室温以下には温度設定が困難であるため，30℃に設定した。

* 熱検出液体クロマトグラフィーに関する研究（第3報）。第2報は鈴木義仁，石井大道，武内次夫：本誌，18，29（1969）

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市千種区不老町

2.2 試 薬

使用したメタノール, エタノールは試薬特級品の無水のものをそのまま用い, カラムの充てん剤に使用した Dowex 50W-X8 および Dowex 1X8 はいずれもアセトン可溶部を抽出除去したのち, それぞれ H 型および OH 型とした. また, 検出カラム充てん物は Dowex 50W-X8, セライト 408 (30~60 mesh), アルミナ (30~60 mesh), 活性炭 (骨炭 30~60 mesh) であり, いずれもガスクロマトグラフ用充てん物として市販されているものを用いた.

3 実験結果およびその考察

3.1 各充てん剤でのサーモグラム

蒸留水を展開液として, 流速 0.78 ml/min で送液した. 試料はメタノールまたはエタノールの水溶液を用いた. 試料を注入する分離カラムは 5cm の長さのものと, 前記のイオン交換樹脂を充てんした.

検出カラム中に, Dowex 50W-X8, セライト 408, アルミナおよび活性炭を充てんしたとき, メタノールまたはエタノール水溶液の注入によって得られるサーモグラムを Fig. 1 に示した.

Fig. 1 Thermograms of methanol solution for packing agent in detector column

Eluting agent: Distilled water; Flow rate: 0.78 ml/min; Detector sensitivity: 1/100°C; Detector temp.: 30°C; (A) Packing agent: Dowex 50W-X8 (100~150 mesh), sample: 0.5% CH₃OH, injection volume: 0.100 ml; (B) Packing agent: Dowex 1X10 (100~150 mesh), sample: 0.5% CH₃OH, injection volume: 0.300 ml; (C) Packing agent: Celite-408 (60 mesh), sample: 10% CH₃OH, injection volume: 0.400 ml; (D) Packing agent: alumina (60 mesh), sample: 10% CH₃OH, injection volume: 0.200 ml; (E) Packing agent: active carbon (60 mesh), sample: 1% CH₃OH, injection volume: 0.100 ml

Fig. 1 から明らかなように, イオン交換樹脂および活性炭を充てんした場合には, 熱変化は大きく, かつ得ら

れたピークが対称的な形状を示し, 発熱および吸熱が可逆的に行なわれているものと推察される. しかし, アルミナを充てんしたときはピークがテイリングを示し, 特にセライト 408 を充てんすると吸着に基づく熱変化のみが観測され, 他の充てん剤でみられる脱離に基づく逆方向の熱変化は現われなかった. このことから, セライト 408 では熱変化が可逆的に生じないものと推察された.

3.2 充てん剤による感度

上記した数種の充てん剤について, 同一試料を用いて同一条件で測定した場合のサーモグラムから Fig. 1 のように, ピーク高さ (H) を求めて, それぞれの充てん剤による感度の比較を行なった. なお, アルミナ充てん剤のように検出感度の低いものについては, 装置感度を上げて測定したのち, 同一条件に換算した.

ここで感度は 2% メタノール水溶液の試料 0.200 ml を注入し, 装置感度 1/100°C で測定したときのサーモグラム上でのピーク高さ (H) cm で示す.

充てん剤のそれぞれについて, 測定した感度は Table I のとおりであった.

Table I Sensitivities for packing agent in detector columns

Packing agent	Peak height (H) cm
Dowex 50W-X8 (100~150 mesh)	8.7 ₂
Dowex 1X10 (100~150 mesh)	3.0 ₀
Active carbon (30~60 mesh)	5.2 ₀
Active alumina (30~60 mesh)	0.4 ₀
Celite-408 (30~60 mesh)	Not detected

Table I より明らかなように, 水溶液中のメタノールを検出する場合には Dowex 50W-X8 が最も感度が良好であり, 陰イオン交換樹脂 (Dowex 1X10) ではおよそ 1/3 に, また, 活性炭と活性アルミナは 3/5, 1/20 に感度は低下した.

これらのことから, 水溶液中の微量のメタノールを定量する場合には Dowex 50W-X8 を用いることにした. なお, 検出感度に影響をもつ交換樹脂の種類, 架橋度, 交換容量などについては前報²⁾を参照されたい.

3.3 注入量および試料濃度とピーク高さ

3.3.1 注入量 試料として 2% メタノール水溶液, 装置感度 3/100°C, 展開液流速 0.78 ml/min, 検出器の恒温さう温度 30°C, および充てん剤 Dowex 50W-X8 (100~150 メッシュ) などの条件で, 試料の注入量を 0.10~0.50 ml までの範囲内で変化させたときの H との

Fig. 2 Peak height vs. injection volume

Sample : 2% methanol in distilled water; Eluting agent : Distilled water; Flow rate : 0.78 ml/min; Packing agent in detector column : Dowex 50W-X8 (100~150 mesh); Detector temp. : 30°C; Detector sensitivity : 3/100°C

関係を Fig. 2 に示した.

Fig. 2 より明らかなように、注入量とHとは良好な直線関係が成立した. このような注入量とHとは、他の充てん剤の場合にも成立した. その1例として Dowex 1X10 を用いた場合の結果を Fig. 3 に示した.

Fig. 3 Peak height vs. injection volume on Dowex 1X10 (100~150 mesh)

Sample : 2% (●) and 5% (▲) methanol in distilled water; Detector sensitivity : 1/100°C; The other condition : See Fig. 2

Table I に示したように、Dowex 1X10 は検出感度が低い、装置感度を 1/100°C として測定したが、その他の条件は Fig. 2 とまったく同じである. Fig. 3 には 2% および 5% メタノール水溶液を試料に用いた場合について示した.

3.3.2 試料濃度 注入量を 0.100 ml とし、種々の濃度のメタノール水溶液を試料に使用したときのHとの

Fig. 4 Concentration of methanol vs. peak height

Detector column : ● Dowex 1X10 (100~150 mesh), △ Dowex 50W-X8 (100~150 mesh); Detector sensitivity : 1/100°C; Injection volume of sample : 0.100 ml; The other condition : See Fig. 2

関係を Fig. 4 に示した.

Fig. 4 から、注入量を一定とすれば試料水溶液中のメタノール含有量はサーモグラム上で、Hを求めることによって定量ができる.

実際には、Fig. 2, 3 のように注入量とも直線関係があるので、0.100 ml の注入量ではなく、微量のメタノールを定量する際には、注入量を増加させ検出することが可能となり、後述のように、1% 以下のものについては注入量を 0.3~0.5 ml として行なった.

3.4 無機塩共存下でのメタノールの定量

無機塩としてアルカリ金属の塩化物、硫酸塩および硝酸塩（ここでは主としてアルカリ金属としてナトリウム、カリウム）などが 3~5% 共存する水溶液中の 1% メタノールを定量した結果を Table II に示した.

無機塩の共存する場合には前述したように、分離カラ

Table II Results of determination of methanol in inorganic salts solution

Inorganic salts	Injection volume (ml)	Peak height (H) cm
Standard 1% methanol solution	0.350	7.7 ₄
With 5% sodium chloride	0.350	7.7 ₅
With 5% sodium sulfate	0.350	7.7 ₀
With 5% sodium nitrate	0.350	7.7 ₅
With 3% sodium chloride	0.350	7.7 ₃
With 3% potassium chloride	0.350	7.7 ₃
With 3% potassium sulfate	0.350	7.7 ₅
With 3% potassium nitrate	0.350	7.7 ₄
Calculated from calibration curve	—	7.7 ₄
Mean of observed values		7.7 ₄

ムは 50cm の長さのものを使用した。また、試料の注入量は 0.35 ml を採用し、装置感度は $1/100^{\circ}\text{C}$ 、充てん剤は Dowex 50W-X8 を用いた。

試料溶液は次のように調製した。無水メタノールの一定量をあらかじめ蒸留水を入れてひょう量したメスフラスコ中に加え、既知濃度のメタノール水溶液を調製した。別のメスフラスコ中に無機塩をひょう取して、濃度既知の水溶液を調製した。両フラスコ中よりピペットでそれぞれの水溶液を分取し、第三のメスフラスコに移し入れ混合し、Table II のようにメタノール 1% と種々のアルカリ塩とを含有する水溶液を調製した。また、検量線は、無機塩を含まないメタノール水溶液を用い、メタノールの濃度が 0.2~2.0% のものを一定量 (0.35 ml) 注入し、Fig. 4 と同様に作成した。

Table II は、この検量線より計算した 1% メタノールのピーク高さ (Hcm) と、同一条件で 1% メタノールおよび無機塩の共存する試料を用いたときのピーク高さ (Hcm) とを示した。

Table II から明らかなように、再現性は良好であり、無機塩の共存による影響は認められない。

4 他のアルコールのサーモグラム

メタノール以外の脂肪族アルコールについても実験を

Fig. 5 Thermogram of ethanol

Eluting agent: Distilled water, flow rate 0.78 ml/min;
Packing agent: Dowex 50W-X8 (100~150 mesh);
Detector sensitivity: $1/100^{\circ}\text{C}$; Sample: 0.5% ethanol solution;
Injection volume: 0.100 ml; The other condition: See Fig. 2

行なった。すなわち、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどの水溶液を試料として注入した。1例としてエタノールのサーモグラムを Fig. 5 に示した。

メタノール以外のアルコールについても 3.1~3.4 の各項で述べた事がらがあてはまる。

したがって、他のアルコール類についても、前述の方法によって定量することが可能である。さらに装置の感度を上げることによって 1% 以下のメタノール、エタノールなどの定量が可能となった。

(昭和42年10月、本会第16年会において一部講演)

文 献

- 1) 鈴木義仁, 石井大道, 武内次夫: 工化, **69**, 222 (1966).
- 2) 鈴木義仁, 石井大道, 武内次夫: 本誌, **18**, 29 (1969).

☆

Determination of alcohol in aqueous solution by the thermodetection liquid chromatography.
Yoshihito SUZUKI, Daido ISHII and Tsugio TAKEUCHI
(Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

Determination of alcohol in aqueous solution was studied by using a thermistor inserted in the detector column.

Among various packing agents for detector column examined, including cation exchange resin, anion exchange resin, active carbon, active alumina and Celite-408, H-type cation exchange resin (Dowex 50W-X8) had the highest sensitivity.

When the sample solution contained inorganic salts, they were removed by passing the solution through a column packed with a mixture of cation- and anion exchange resins. In the practical procedure, the sample solution was fed to the top of separation column by a micro-injector.

The plot of peak height on thermograms vs. concentration of methanol was quite linear. The recommended conditions were as follows. Eluting agent: distilled water, flow rate: 0.78 ml/min., packing agent of detector: Dowex 50W-X8 (100~150 meshes), detector sens.: $1/100^{\circ}\text{C}$, and detector temp.: 30°C .

When 0.350 ml of 1% methanol was injected, the peak height on thermogram was 7.74 cm.

(Received Dec. 14, 1968)