等温ガスクロマトグラフィーの相対保持値の対数と昇温 ガスクロマトグラフィーの相対保持値の間の一次関係

竹 村 功*

(1970 年 7 月 15 日受理)

著者はシリコーン DC 550 を用いた香料のガスクロマトグラフィーで、等温ガスクロマトグラフィーの相対保持値の対数と昇温ガスクロマトグラフィーの相対保持値の間に、同族列に限らず異族間にも同じ一次関係がなりたつことを報告した。そして、そのこう配に影響を与える諸因子について考察した。

本報は残る因子、すなわちカラム液相の種類と極性について検討した。極性カラムにはカーボワックス 20M、ポリジエチレングリコール・サクシネート¹⁾を、そして無極性カラムとしてはアビエゾン L、シリコーン SE 31 を使用した。その結果、カラムの種類および極性のいかなを問わず一次関係がなりたつことを知ったが、無極性カラムのほうがよりよい一次関係が得られた。それは、無極性カラムでは溶質の揮発性とその蒸気圧によって第一義に決定されるのに反し、極性カラムでは溶質に加成的な力が働き、揮発性とその蒸気圧に単純に従わないためであろうと思われた。

1 序 論

昇温ガスクロマトグラフィー (PTGC) の有用性は予備実験による基礎データの収集といった繁雑さを取り除くことができるならば、より広範囲にその真価を示すであろうと思われる。著者はシリコーン DC 550 を用いた香料のガスクロマトグラフィーにおいて、等温ガスクロマトグラフィー (IGC) の相対保持値 (α_{IT}) の対数と PTGC の相対保持値 (α_{PT}) との間に、同族列だけに限らず異族間にも式 (1) のような一次関係があることを示した²⁾。

$$\log \alpha_{IT} = m(\alpha_{PT} - 1) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 m は直線のこう配であり操作条件に依存することがわかっている³⁾。式 (1) の関係がシリコーン DC 550 以外のすべてのカラムについても成立するならば、豊富に整理された IGC のデータを PTGC に応用できるので、PTGC の適用範囲はさらに広範になるであろうと期待される。

シリコーン類のカラムは、ほかのカラムには見られない特殊な性質を示すことが報告されているが³⁾、本報は

式 (1) がこのようなシリコーン DC 550 だけの特性に依存しているのかいないのかを知るために、極性の強いカーボワックス 20M、ポリジエチレングリコール・サクシネート (PDEGS)、および無極性のシリコーン SE-31、アビエゾン L の 4 種類のカラムについて検討した。その結果、カラムの種類はこう配 m に影響を与えるだけで、式 (1) は必ずなりたつことがわかった。

2 実 験

2.1 装置と操作条件

島津ガスクロマトグラフ GC-1C に熱伝導度セル検出器、および島津簡易型昇温装置 TP-1C を使用した。カラムには内径 3 mm のステンレススチール製の U 字カラムを用いた。その他の操作条件は Table I に示した。キャリアガスにはヘリウムを用い、流量はカラム出口において石けん膜流量計により測定した。そして流量調節は定差圧流量制御によるマスフローコントローラーによって行なった。

2.2 物 質

実験に用いた物質を Table II に示した。それらはいずれも東京化成(株)製の試薬特級品で、そのまま使用した。

* マックスファクター株式会社：東京都品川区西五反田 8 丁目

Table I Operating conditions

Column			IGC		PTGC		
Stationary liquid	Support	Length (m)	Column temp. (°C)	Flow rate (ml/min)	Column temp. (°C)	Programming rate (°C/min)	Flow rate (ml/min)
20% Carbowax 20M	60~80 mesh	2.63	120	32.0	50~240	4	32.0
	Celite 545		180	31.9			
15% PDEGS	"	2.63	100	33.5	50~240	4	33.5
20% Silicone SE-31	"	2.63	120	42.3	50~250	4	42.3
20% Apiezon L	"	2.63	120	33.7	50~250	4	33.7

Table II Compounds used in the experiment

Chemical type	Compounds		
Hydrocarbon	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Octane	<i>n</i> -Nonane
	<i>n</i> -Decane	<i>n</i> -Undecane	<i>n</i> -Dodecane
	<i>n</i> -Tetradecane	<i>n</i> -Hexadecane	<i>n</i> -Octadecane
Alcohol	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Pentanol
	<i>n</i> -Hexanol	<i>n</i> -Heptanol	<i>n</i> -Octanol
	<i>n</i> -Nonanol	<i>n</i> -Decanol	<i>n</i> -Dodecanol
Aldehyde	<i>n</i> -Hexylaldehyde	<i>n</i> -Heptylaldehyde	<i>n</i> -Octylaldehyde
	<i>n</i> -Nonylaldehyde	<i>n</i> -Decylaldehyde	
Benzoate	Methylbenzoate	Ethylbenzoate	<i>n</i> -Propylbenzoate
Benzyl ester	Benzylformate	Benzylacetate	Benzylpropionate

他方、使用した充てん剤は Table I に示したが、いずれも日本クロマト工業(株)製のものであった。

2.3 相対保持値の測定

内部標準物質には *n*-オクチルアルコールを選び、クロマトグラム上から *n*-オクチルアルコールに対する相

Fig. 1 $\log \alpha_{IT}$ vs. α_{IT} on Apiezon L

● *n*-Hydrocarbon; □ Benzyl ester; ○ *n*-Alcohol;
△ Benzoate; ▲ *n*-Aldehyde

対保持値を求めた。

3 結果と考察

3.1 無極性カラム

Fig. 1 にアピエゾン L, Fig. 2 にシリコン SE-31 の場合を示した。どちらのカラムでも非常によい直線関係を得た。一般に混合物の PTGC では、初期温度は混合物中の最低沸点物質の沸点よりも約 100°C 低く設定するように推奨されているが、Fig. 1 に見られるように初期温度 50°C の場合、アルコール類は *n*-ペンタノール (bp 137.8°C) 以下の成分が直線から逸脱している。それに反し、アルデヒド、炭化水素類では *n*-ヘキシルアルデヒド (bp 129°C), *n*-オクタン (bp 125.7°C) 以上でよい直線関係が得られた。

Fig. 2 $\log \alpha_{IT}$ vs. α_{IT} on Silicone SE-31

○ *n*-Alcohol; □ Benzyl ester; ▲ *n*-Aldehyde;
△ Benzoate

IGC では、一般に同族列に限って、保持容量 V_R と炭素数 n の間に (2) 式のような一次関係がなりたつ。

$$\log V_R = A + B \cdot n \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 A は官能基の性質に依存する定数であり、 B はメチレン基と固定相液体の相互作用のエネルギーの尺度を示す定数である。そして B は、第一近似としては、同じ固定相液体に対しては、異族間であっても官能基を除いた残基が同じメチレン基のくりかえしからなりたつものであるならば、異族間でもすべて等しくなければならない。Table III にアルコール、アルデヒド、炭化水素の定数 A , B を示した。これらの物質では残基はすべて $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ であるから、確かに B は同じ固定相液体に対しては同じであった。 A は同一カラムにおいては、固定相液体との間の相互作用が分散力のみである炭化水素の場合が最も小さかった。そして、アルデヒド、アルコールでは大きくなった。これは、アルコール、アルデヒドと無極性の固定相液体との相互作用には、誘起双極子もわずかながら加わってくるが^{5)~7)}、同じ炭素数のものを比較した場合、極性基をもつアルコール、アルデヒドでは溶質-溶質間の相互作用が強く、蒸発潜熱（または沸点）が大きくなるために $\log V_R$ も大きくなったからであろう。

Table III Experimental values of constants in equation (2)

Chemical type	Apiezon L		Silicone SE-31	
	A	B	A	B
<i>n</i> -Alcohol	0.76	0.28	0.55	0.24
<i>n</i> -Aldehyde	0.61	0.28	0.37	0.24
<i>n</i> -Hydrocarbon	0.14	0.28	-0.07	0.24

こうしたことから、式 (1) を満たすための PTGC の諸因子のなかで、初期温度を混合物中の最低沸点物質の沸点よりも約 100°C 低く設定すべきであるということは、対象とする溶質の性質によって、必ずしも成立するものではないと思われる。

3・2 極性カラム

Fig. 3 にカーボワックス 20M, Fig. 4 に PDEGS の場合を示したが、どちらも比較的よい直線関係があった。そして、PDEGS では無極性カラムの場合に類似して、低沸点物質の直線からの逸脱傾向は同じであった。しかし、カーボワックス 20M ではばらつきが大きく、特に低沸点の炭化水素、アルデヒドの直線からの逸脱傾向は Fig. 5 に見られるように、他の 3 種類のカラムの場合とは反対であった。

一般に、固定相液体の極性が増加すると分散力は相対

Fig. 3 $\log \alpha_{IT}$ vs. α_{PT} on Carbowax 20M

● *n*-Hydrocarbon; □ Benzyl ester; ○ *n*-Alcohol;
△ Benzoate; ▲ *n*-Aldehyde

Fig. 4 $\log \alpha_{IT}$ vs. α_{PT} on PDEGS

○ *n*-Alcohol; □ Benzyl ester; ▲ *n*-Aldehyde;
△ Benzoate

的に減少し、固定相液体と無極性溶質の相互作用に誘起引力を生ずる^{5)~7)}。しかし、強極性固定相液体と強極性溶質の間の双極子-双極子相互作用が溶質の異常な低揮発性を招くのに比較すれば、加成的な力としての誘起引力は非常に弱いものである⁵⁾。低沸点の炭化水素が直線から逸脱したのは、実験した IGC のカラム温度くらい

ではアルコールが異常に低い揮発性を示したのに対して、炭化水素は固定相液体の“squeezed out”(締め出し)のために溶解度が低くなり、分配係数が予想以上に小さくなったためであろうと思われる⁹⁾。

Table IV に式 (2) の定数 A , B を示した。Table IV から明らかなように、アルコールとカーボワックス 20M との相互作用が、アルデヒドや炭化水素の場合とまったく異なっていることがわかる。ところが、双極子-双極子相互作用は温度の増加にともなって減少し、分配係数が小さくなる傾向がある。したがって、カーボワックス 20M でもカラム温度を高くすれば、 n -アルデヒドが直線から逸脱するのではないと思われる。Fig. 5 に $T=180^{\circ}\text{C}$ の場合を示したが、明らかに n -アルデヒドは直線から逸脱した。

こうしたことから、極性の強いカラムを用いる場合によい直線関係を得るためには、IGC のカラム温度を許

すかぎり低く設定することも一つの要因であると思われる。

4 結 論

式 (1) で表わされる一次関係は、固定相液体の種類やそれらの極性のいかんにかかわらず成立した。しかし、その直線性は無極性カラムのほうがよかった。それは、無極性カラムでは溶質の揮発性はその蒸気圧によって第一義的に決定されるのに反して、極性カラムでは溶質に加成的な力が働き、揮発性がその蒸気圧に単純に従わないためであろうと思われる。

文 献

- 1) 竹村 功：本誌，**19**, 39 (1970)。
- 2) 竹村 功：同上，**19**, 1174 (1970)。
- 3) G. P. Cartoni, A. Liberti : *J. Chromatog.*, **3**, 121 (1960)。
- 4) L. Rohrschneider (J. C. Giddings, R. A. Keller, Ed.) : “Advances in Chromatography”, Vol. 4, p. 333 (1967), (Marcel Dekker, Inc., New York)。
- 5) R. L. Pecsok, L. D. Shields : “Modern Methods of Chemical Analysis”, p. 65 (1968), (John Wiley & Sons, Inc., New York)。
- 6) 舟阪 渡, 池川信夫 : “最新ガスクロマトグラフィー”, p. 79 (1968), (広川書店)。
- 7) 日本分析化学会編 : “機器ガス分析法” (新分析化学講座, 1), p. 41 (1963), (共立出版)。
- 8) D. E. Martire, L. Z. Pollaro (J. C. Giddings, R. A. Keller, Ed.) : “Advances in Chromatography”, Vol. 1, p. 340 (1965), (Marcel Dekker, Inc., New York)。

☆

Linear relationship between logarithmic relative retention value of isothermal gas chromatography and relative retention value of programmed temperature gas chromatography.
Isao TAKEMURA (Max Factor Co., Ltd., Shinagawa-ku, Tokyo)

The author had previously pointed out a linear relationship between logarithmic relative retention value of isothermal gas chromatography and relative retention value of programmed temperature gas chromatography, and discussed on some factors determining the gradient of the linearity.

This paper was subjected to the comparisons of the retention values on polar and nonpolar liquid phases using Apiezon L, Silicone SE-31, polydiethylene-glycol-succinate and Carbowax 20M coated on 60/80 Celite 545. The linear relationship was ascertained in every case, but the linearities on nonpolar liquids were more distinct than those on polar liquids. And the nonpolar solutes with low bp deviated from the linearities on polar liquids. These results could be easily explained with the general liquid phase theory.
(Received July 15, 1970)

Table IV Experimental values of constants in equation (2)

Chemical type	Carbowax 20M		PDEGS	
	A	B	A	B
n -Alcohol	1.26	0.22	-0.14	0.21
n -Aldehyde	0.76	0.22	-0.58	0.21
n -Hydrocarbon	-0.32	0.22	—	—

Fig. 5 $\log \alpha_{IT}$ vs. α_{IT} on Carbowax 20M

Column temp. in IGC: 180°C ; ○ n -Alcohol; □ Benzyl ester; ▲ n -Aldehyde; △ Benzoate