ノ ー ト

キャピラリーガスクロマトグラフィー
の異なる分離条件下でのチオールとス
ルフィドの保持指標の予測森下富士夫, 村北宏之, 小島次雄^{*)}

(1985 年 6 月 29 日受理)

1 緒 言

ガスクロマトグラフィー (GC) における中空キャピラリーカラムの進歩と普及は二つの意味で保持指標¹⁾の重要性を増すことになった。一つにはカラムの高分離能のために保持指標の再現性が高くなり、値の信頼性が高くなったことである。二番目にはカラムの許容試料負荷量が低いために溶出成分の同定に質量分析法以外のスペクトル分析法は十分に役立たず、GC からの定性情報の相対的な重要性が高くなったことである。

著者らは幾つかのタイプの化合物について分子構造から保持指標を予測する方法を検討し、比較的数少ない原子団に対する保持指標のインクリメントを用いて、保持指標を予測することができることを示した^{2)~4)}。一つの問題点はインクリメントの値が分離条件によって異なることである。目的に応じて固定相液体の種類やカラム温度を変えるとその都度インクリメントの値を決める必要がある。又、同じ固定相液体を同じ温度で使う場合でもカラム内壁に施される不活性化などの前処理の違いによって固定相の保持特性は微妙に変化する可能性がある。本研究では、チオールとスルフィドを対象として、一つの実験条件下で得たインクリメントを使って異なる条件下での保持指標を予測する方法について検討した。

2 実 験

水素フレイムイオン化検出器 (FID) と炎光光度検出器 (FPD) を取り付けた島津製 GC-6A 型ガスクロマトグラフを使用した。島津製 GDM-1B 型ガラス管延伸機によって延伸した内径 0.25 mm のホウケイ酸ガラスの内壁に炭酸バリウム結晶を析出させた⁵⁾ 後、ダイナミック法により固定相液体をコーティングし、次の 3 本のカ

ラムを得た; ポリエチレングリコール (PEG) 20M (50 m), シリコン油 DC-550 (70 m), Ucon LB 550X (50 m)。GC 分離条件は次のとおりである。キャリアガス: 窒素 1.0 ml/min, スプリット比: 1:90, メイクアップガス: 窒素 50 ml/min, その他のガス流量: 水素 50 ml/min (FID), 40 ml/min (FPD), 空気 850 ml/min (FID), 40 ml/min (FPD), カラム温度: 80°C 又は 93°C (PEG 20M), 70°C (DC-550), 95°C (LB 550X), その他の温度, 120°C (試料気化室及び FID), 130°C (FPD)。この条件下で完全分離される (分離度 1.5) ピークの保持指標差は分配比 >5 で 4 (PEG 20M), 5~6 (DC-550, LB 550X) であった。一部のチオールとスルフィドは既報³⁾ のようにして合成し、他は市販のものをを用いた。

3 結果と考察

極性固定相液体として PEG 20M, 低極性固定相液体として DC-550 を用いると、チオールとスルフィドの PEG 20M (80°C) における保持指標 I^{PEG} とこの二つの固定相での保持指標差 $\Delta I^{PEG}(=I^{PEG}-I^{DC550})$ は Table 1 のインクリメントの値を使って、分子構造からかなり正確に予測することができる³⁾。Table 1 の測定条件とは異なる分離条件下での保持指標を予測するためには、新たな分離条件下での固定相の保持特性を知る必要がある。10 個の標準化合物の ΔI を使った McReynolds 定数⁷⁾ は固定相液体の保持特性の表現に適しており、しばしば使われているが、条件を変えるたびに McReynolds 定数を測定するのは厄介なことである。もし目的物質の化合物タイプをあらかじめ知ることが可能であれば、同じタイプに属する一つの化合物を標準化合物として ΔI を測定するほうが実験的にも容易であり、目的物質の保持挙動もより正確に反映される。

硫黄化合物は FPD によって選択的に検出される。更に、銀塩や水銀塩をコーティングしたポストカラム反応管を挿入すると、チオールやスルフィドのピークを確認することができる。例えば、硝酸銀と PEG をコーティングしたカラムと同内径のキャピラリー反応管を挿入すると、上記の化合物のピークは消去又はシフトされるのに対して他の化合物はほとんど影響を受けず、鋭いピークとして出現する。又、反応管の長さを変えることによってチオールとスルフィドも識別できる³⁾。更に極性の異なる二つの固定相での保持指標差 ΔI が測定されれば飽和、不飽和の区別も可能である。

そこでチオールとスルフィドのそれぞれの中から標準化合物として一つの化合物を選び出し、これを S とする。PEG 20M (80°C) と異なる分離条件で P とし、P と DC-550 (70°C) での S の保持指標差を ΔI_S^P とす

* 京都大学工学部工業化学教室: 606 京都府京都市左京区吉田本町

Table 1 Increments of I^{PEG} and ΔI^{PEG} for a mercapto group $\{\delta I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}}, \delta(\Delta I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}})\}$ and a thio group $\{\delta I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}}, \delta(\Delta I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}})\}$ and correction values for hindrance by methylenes (A_i, B_i)†

	$i=1$	2	3	4	5	6	7	8	9
$A_i(I^{\text{PEG}})$	-87.7	-5.6	-14.6	-2.3	-0.2	+0.5			
$A_i(\Delta I^{\text{PEG}})$	-26.7	-3.0	-3.3	-1.1	+0.5	-1.5			
$B_i(I^{\text{PEG}})$		-39.9	-19.2	-8.2	-3.5	-1.9	-0.7	+0.9	-0.6
$B_i(\Delta I^{\text{PEG}})$		-16.2	-9.1	-4.2	-2.9	-2.0	-1.0	-0.7	-0.5

† $A_2 \ A_1 \ A_0 \ A_1 \ A_2 \ A_3$
 $- \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} -$ $I = \delta I_{\text{-SH}} + \sum_{i=1} A_i + \sum_{i=1} A_i + 100 \times (\text{carbon number})$
 SH

$B_2 \ B_1 \ B_1 \ B_2 \ B_3$
 $- \text{C} - \text{C} - \text{S} - \text{C} - \text{C} - \text{C} -$ $I = \delta I_{\text{-S-}} + \sum_{i=1} B_i + \sum_{i=0} B_i + 100 \times (\text{carbon number})$

Stationary phases: polyethylene glycol 20M (80°C) and silicone oil DC-550 (70°C).

$\delta(I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}})' = \delta I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}} + A_0(I^{\text{PEG}}) = 658.3$, $\delta(\Delta I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}})' = \delta(\Delta I_{\text{-SH}}^{\text{PEG}}) + A_0(\Delta I^{\text{PEG}}) = 215.2$, $\delta(I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}})' = \delta I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}} + 2B_1(I^{\text{PEG}}) = 598.8$,

$\delta(\Delta I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}})' = \delta(\Delta I_{\text{-S-}}^{\text{PEG}}) + 2B_1(\Delta I^{\text{PEG}}) = 197.4$

ると, $\Delta I_{\text{S}}^{\text{P}}$ は S に代表される化合物タイプに対する P の保持特性を表していると考えることができる。従って, 同じタイプに属する化合物 X について, 近似的に次式が成り立つと見なすことができる。

$$\frac{\Delta I_{\text{S}}^{\text{P}}}{\Delta I_{\text{S}}^{\text{PEG}}} = \frac{\Delta I_{\text{X}}^{\text{P}}}{\Delta I_{\text{X}}^{\text{PEG}}} = \frac{I_{\text{X}}^{\text{P}} - I_{\text{X}}^{\text{DC550}}}{I_{\text{X}}^{\text{PEG}} - I_{\text{X}}^{\text{DC550}}} \quad \dots\dots (1)$$

式(1) より

$$I_{\text{X}}^{\text{P}} = I_{\text{X}}^{\text{PEG}} + \left(\frac{\Delta I_{\text{S}}^{\text{P}}}{\Delta I_{\text{S}}^{\text{PEG}}} - 1 \right) \Delta I_{\text{X}}^{\text{PEG}} \quad \dots\dots (2)$$

直鎖飽和のチオールとスルフィドの I^{PEG} と ΔI^{PEG} は Table 1 のインクリメントを使って計算することができる。そこで, Table 1 から計算できる項に calc. を添書きし, 式(3) のように書き換えると, P における S の保

$$I_{\text{X}}^{\text{P}} = I_{\text{X,calc}}^{\text{PEG}} + \left(\frac{I_{\text{S}}^{\text{P}} - I_{\text{S,calc}}^{\text{PEG}}}{\Delta I_{\text{S,calc}}^{\text{PEG}}} \right) \Delta I_{\text{X,calc}}^{\text{PEG}} \quad \dots (3)$$

Table 2 Prediction of retention indices at a different column temperature

Compound†	I_{obs}	I_{calc}	Diff.
1C ₅ SH	1052.9	1054.4	+1.5
1C ₆ SH	1153.2	1152.7	-0.5
1C ₇ SH	1253.8	1252.6	-1.2
2C ₅ SH	967.9	969.2	+1.3
2C ₆ SH	1066.3	—	—
2C ₇ SH	1165.5	1164.6	-0.9
3C ₅ SH	979.5	976.0	-3.5
3C ₆ SH	1062.5	1061.5	-1.0
3C ₇ SH	1157.6	1158.6	+1.0
4C ₇ SH	1144.1	1146.7	+2.6
C ₁ SC ₄	1032.6	1036.2	+3.6
C ₁ SC ₅	1132.3	1133.3	+1.0
C ₁ SC ₆	1232.1	1231.6	-0.5
C ₁ SC ₇	1332.1	1331.4	-0.7
C ₁ SC ₈	1431.7	1431.5	-0.2
C ₂ SC ₄	1096.1	1095.9	-0.2
C ₂ SC ₅	1193.0	—	—
C ₂ SC ₆	1291.2	1291.3	+0.1
C ₂ SC ₇	1390.7	1391.1	+0.4
C ₃ SC ₄	1178.2	1175.4	-2.8
C ₃ SC ₅	1274.2	1272.5	-1.7
C ₃ SC ₆	1372.0	1370.8	-1.2
C ₃ SC ₇	1470.3	1470.6	+0.3
C ₄ SC ₄	1270.6	1268.6	-2.0
C ₄ SC ₅	1366.4	1365.7	-0.7
C ₄ SC ₆	1463.8	1463.9	+0.1
C ₅ SC ₅	1461.7	1460.7	-1.0

† For example, 1C₅SH indicates 1-pentanethiol. Stationary phase: polyethylene glycol 20 M, 93°C.

Table 3 Prediction of retention indices on a different stationary phase

Compound†	I_{obs}	I_{calc}	Diff.
1C ₅ SH	911.9	910.6	-1.3
1C ₆ SH	1012.8	1009.9	-2.9
1C ₇ SH	1114.2	1110.7	-3.5
2C ₅ SH	845.4	843.9	-1.5
2C ₆ SH	943.4	—	—
2C ₇ SH	1041.1	1042.7	+0.6
3C ₅ SH	853.9	851.0	-2.9
3C ₆ SH	943.9	940.6	-3.3
3C ₇ SH	1037.1	1040.1	+3.0
4C ₇ SH	1026.4	1030.1	+3.7
C ₁ SC ₄	899.7	897.0	-2.7
C ₁ SC ₅	1000.2	996.6	-3.6
C ₁ SC ₆	1099.6	1095.9	-3.7
C ₁ SC ₇	1199.3	1196.7	-2.6
C ₁ SC ₈	1299.5	1297.6	-1.9
C ₁ SC ₉	1399.7	1397.4	-2.3
C ₂ SC ₄	972.3	970.0	-2.3
C ₂ SC ₅	1069.6	—	—
C ₂ SC ₆	1170.3	1168.9	-1.4
C ₂ SC ₇	1270.6	1269.7	-0.9
C ₃ SC ₄	1059.2	1057.2	-2.0
C ₃ SC ₅	1156.2	1156.8	+0.6
C ₃ SC ₆	1256.5	1256.1	-0.4
C ₃ SC ₇	1356.7	1356.9	+0.2
C ₄ SC ₄	1153.0	1153.6	+0.6
C ₄ SC ₅	1251.2	1253.2	+2.0
C ₄ SC ₆	1350.5	1352.6	+2.1
C ₅ SC ₅	1348.2	1350.3	+2.1

† Stationary phase: Ucon LB 550 X, 95°C

持指標 I_R' を測定するだけで P における任意の化合物 X の保持指標を計算することができる。Table 2 は PEG 20M での異なるカラム温度 (93°C) でのチオールとスルフィドの保持指標を予測したものである。又、Table 3 は異なる固定相液体 (Ucon LB 550X) での保持指標を予測したものである。チオール及びスルフィドの標準化合物としてそれぞれ 2-ヘキサノチオール及びエチルペンチルスルフィドを選んだ。これらの表はかなり正確に保持指標が予測されていることを示している。分枝がある場合、二重結合を含む場合でも、PEG 20M (80°C) カラムでのメルカプト基やチオ基と分枝の間の位置関係によって決まるインクリメント⁹⁾や二重結合のインクリメントを使って、同様の方法で、異なる分離条件下での保持指標を予測できるものと考える。

文 献

- 1) E. Kovats: *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
- 2) 森下富士夫, 岡野輝雄, 小島次雄: 分化, **29**, 48 (1980).
- 3) F. Morishita, H. Murakita, Y. Takemura, T. Kojima: *J. Chromatogr.*, **239**, 483 (1982).
- 4) F. Morishita, Y. Terashima, M. Ichise, T. Kojima: *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 209 (1983).
- 5) F. Morishita, T. Ueda, Y. Terashima, T. Kojima: *Anal. Sci.*, **1**, 9 (1985).
- 6) K. Grob, G. Grob: *J. Chromatogr.*, **125**, 471 (1976).
- 7) W. O. McReynolds: *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 685 (1970).

☆

Prediction of retention indices of thiols and sulfides under different conditions of capillary gas chromatography. Fujio MORISHITA, Hiroyuki MURAKITA, and Tsugio KOJIMA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

A method has been proposed to predict the retention indices (RI) of the title compounds under various separation conditions. When the presence of thiols or sulfides was confirmed by the subtraction or the shift of peaks, respectively, by means of the tandem combination of a post column reactor coated with silver nitrate and a flame photometric detector, a certain thiol or sulfide was chosen as the standard compound. The retention characteristics of the stationary phase for the particular type of compound were estimated from the RI of the standard. The RI of these types of compound could be predicted accurately by using the observed RI value of the standard and the RI values of the compound of interest on the couple of the stationary phases (polyethylene glycol 20M at 80°C and silicone oil DC-550 at 70°C). The contribution of the increments due to the atomic groups was added in calculation of the latter RI values.

(Received June 29, 1985)

Keyword phrases

prediction of retention indices; gas chromatography; thiols; sulfides.

有機元素分析計によるアモルファス

シリコン薄膜組成分析の検討

高橋 靖男[®], 白 井 茂

中桐 孝志, 岩岡 正視*

(1985 年 1 月 10 日受理)

1 緒 言

新しい電子材料であるアモルファスシリコン薄膜の組成の定量は、水素は、後方散乱法、核反応法、二次イオン質量分析法、熱脱離測定法、熱分解ガスクロマトグラフィー、電量滴定法、赤外吸収法、核磁気共鳴吸収法などで、又、窒素と炭素は、電子プローブX線分析法、オージェ電子分光法、光電子分光法などで行われている。

これらの方法に比べ、有機元素分析装置を利用する方法は、装置が一般的な点に長所があり、有機物試料に限らず、炭酸水素塩や硝酸塩などの無機化合物^{1)~3)}、コークス⁴⁾や重質油⁵⁾などの特殊試料についても好結果が報告され、最近ではアモルファスシリコン⁶⁾へも応用されるようになった。しかし、アモルファスシリコンは、新規な材料であり、一般有機物試料に比べ様々な特殊性があるため、定量精度について特に検討する必要がある。

著者らは、アモルファスシリコンの代表例として、水素化ケイ素を取り上げ、正確さの基準法として金属中ガス分析法を用いて、水素定量の精度、正確さ、定量下限について検討を行った⁷⁾。その結果、有機元素分析装置による方法は、十分実用的な定量値が得られることが確かめられた。又、水素化ケイ素に次いで広く用いられている水素化窒化ケイ素、水素化炭化ケイ素についても、水素、窒素、炭素定量の正確さを同じ方法で調べた結果、水素化窒化ケイ素中の水素以外は、金属中ガス分析法の値よりかなり低い値を示すことが分かったので、合わせて報告する。

* キヤノン(株)中央研究所: 243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 5