比保持容量に対する固定相液体の使用量 およびサポートの種類の影響について*

福田 十三雄**

ガスクロマトグラフィーの応用を容易にするためには保持容量のデータを整理しておく必要がある。その整理の仕方にはいろいろな方法があるが、比保持容量について整理を行うのが便利であると考えられる。筆者はその整理を行うための基礎データを得ようと考え、まず比保持容量に対する固定相液体の使用量、およびサポートの種類の影響について実験を行った。

実験の結果、比保持容量は実験温度、固定相液体の種類のみならず、固定相液体の使用量、サポートの種類、および物質の性質によって複雑に変化するものであることが明らかになった。しかし、極性の比較的小さな物質および無極性物質の場合には、固定相液体の使用量 33 wt % 以上において、比保持容量がサポートの種類に無関係にほとんど一定になることが見出された。

ガスクロマトグラフィーの進歩にともない、きわめて微量の物質または高沸点の物質でも容易に分析ができるようになってきた。しかし、種々の物質の保持容量に関するデータは十分整理されておらず、ガスクロマトグラフィーの応用をより容易にするためには早急にこれを行わなければならないことが認められている。

筆者は文献について保持容量のデータを整理しようと考えたが、文献によってカラムの長さ、充填剤の使用量などの実験条件が異なっており、さらに、あるカラムを用いた場合に種々の物質がどのように流出するか¹⁾、また種々のカラムで同族別に属する物質がどのように流出するか²⁾などに関する報告は多数あるが、他のカラムを用いた場合にそれらの物質がどのように流出するか、同族別に属さぬ物質はどのように流出するかなどをあわせて報告したものは比較的少なく、統一したデータを得ることはかなり困難であることに気がついた。

そこで筆者はキャリアガスの流速、カラムの長さ、充填剤の使用量などには無関係に考えられる比保持容量を用いてデータを整理しようと考え、その基礎データを求めるために、種々の物質を用いて比保持容量が固定相液体の使用量およびサポートの種類によってどのように変化するか調べた。本報ではこの実験結果について報告する。

1 実験方法

固定相液体としては液体パラフィン、固体パラフィン、分子量 400 のポリエチレングリコール (P.E.G.-400)、分子量 1500 のポリエチレングリコール (P.E.G.-1500)、サポートとしてはセラライト-545 (Johns-Manville 社製)、硝子粉、イソライト (日本イソライト工業株式会社製)、および C-22 (Johns-Manville 社製) を用いた。サポートの粒度は 40~60 メッシュとした。充填剤は、まずパラフィンまたはポリエチレングリコールの石油エーテルまたはメチルアルコール溶液をつくり、この溶液 50 cc をサポート 30 g に加え、かきまぜながら溶媒を蒸発させる方法によって調製した。

実験は Fig. 1 に示す装置を用い 100°C で行った。カラムには内径 4~5 mm、長さ 1, 2, 4 m のもの 3 種を用いた。キャリアガスには水素を用い、ガス流速は 50 cc/min とした。試料の送入には微量注射器を用いた。

比保持容量は、各物質 2 μ l の場合の保持容量を求め、トルエンの保持容量を標準として算出した。ただしカラムの死容積は空気の保持容量に等しいと仮定した。

2 実験結果および考察

固定相液体を 33, 20, 10 wt % (充填剤中の含有量) として用いた場合、パラフィンカラムおよびポリエチレ

* ガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 3 報)

** 横浜国立大学工学部：横浜市内南区大岡町

Fig. 1 Glass chromatography apparatus

ングリコールカラムにおいて種々の物質の比保持容量は Table I および Table II に示すように変化した。

この結果、比保持容量に対する固定相液体の使用量の影響はサポートの種類、固定相液体の種類、および物質の性質によって異なるものであることが明らかになった。サポートにイソライトを用いた場合とセライトを用いた場合とではセライトを用いた方がその影響が少なく、パラフィンを用いた場合とポリエチレングリコールを用いた場合とでは、ポリエチレングリコールを用いた方が影響が少なくなることが見出された。また無極性物質の場合と極性物質の場合とでは、極性物質の方が比保持容量を変化しやすいことが見出された。しかし、セライトをサポートとした場合には、パラフィンをカラムを用いた場合にはパラフィン 20% 以上、ポリエチレングリコールカラムを用いた場合にはポリエチレングリコール 10% 以上とすれば、大部分の物質は固定相液体の使用量に無関係にほとんど一定の比保持容量を示すようになることが見出された。

つぎに、パラフィンまたはポリエチレングリコールを 33 wt % として、比保持容量に対するサポートの影響を調べた。実験結果は Table III および Table IV に示すとおりである。

この結果、比保持容量に対するサポートの種類の影響は固定相液体の種類、および物質の性質によって異なるものであることが明らかとなった。極性の比較的小なる物質および無極性の物質の場合には、固定相液体の使用量を 33% とすれば、比保持容量はサポートの種類にほとんど無関係に一定となることが見出された。しかし極性の大きな物質の場合には、固定相液体を 33% としても、サポートによって比保持容量がかなり変化することが見出された。比保持容量に対するサポートの種類の影

Table I Relative retention volume on liquid paraffin column, at 100°C

	Support					
	Celite-545			Isolite		
	33†	20†	10†	33†	20†	10†
<i>n</i> -Hexane	0.27	0.27	0.26	0.26	0.23	0.20
<i>n</i> -Heptane	0.60	0.60	0.59	0.57	0.54	0.50
Cyclohexane	0.50	0.49	0.45	0.48	0.45	0.42
Cyclohexene	0.54	0.54	0.50	0.51	0.50	0.50
Benzene	0.43	0.42	0.40	0.42	0.40	0.38
Toluene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ethylbenzene	2.05	2.03	1.98	2.03	2.00	1.97
<i>o</i> -Xylene	2.72	2.71	2.72		2.71	2.77
<i>p</i> -Xylene	2.33	2.30	2.25		2.28	2.24
Chloroform	0.26	0.25	0.26	0.25	0.24	0.22
Carbontetrachloride	0.45	0.45	0.43	0.44	0.43	0.40
Ethylenedichloride	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34	0.36
<i>n</i> -Butylchloride	0.32	0.33	0.35	0.33	0.33	0.35
<i>n</i> -Butylbromide	0.71	0.70	0.69	0.70	0.68	0.66
Methylalcohol	0.04	0.04	0.08			
Ethylalcohol	0.05	0.05	0.12	0.49		
<i>n</i> -Propylalcohol	0.12	0.12	0.24	0.25		
Aceton	0.07	0.08	0.16			
Methylethylketon	0.08	0.10				
Ethylacetate	0.16	0.21				
<i>n</i> -Propylacetate	0.38	0.40				

† Paraffin content (wt%)

Table II Relative retention volume on P. E. G.-400 column, at 100°C

	Support					
	Celite-545			Isolite		
	33†	20†	10†	33†	20†	10†
<i>n</i> -Hexane	0.05	0.06	0.07	0.05	0.06	0.10
<i>n</i> -Heptane	0.08	0.10	0.13	0.10	0.12	0.16
Cyclohexane	0.13	0.15	0.17	0.13	0.14	0.17
Cyclohexene	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22
Benzene	0.57	0.56	0.55	0.56	0.55	0.52
Toluene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ethylbenzene	1.62	1.62	1.60	1.61	1.58	1.58
<i>o</i> -Xylene	2.24	2.24	2.20	2.22	2.23	2.22
<i>p</i> -Xylene	1.69	1.68	1.68	1.67	1.68	1.70
Chloroform	0.78	0.78	0.78	0.77	0.75	0.74
Carbontetrachloride	0.34	0.34	0.35	0.37	0.36	0.34
Ethylenedichloride	1.12	1.10	1.05	1.10	1.08	0.95
<i>n</i> -Butylchloride	0.30	0.29	0.30	0.29	0.29	0.31
<i>n</i> -Butylbromide	0.57	0.58	0.58	0.58	0.58	0.59
Methylalcohol	0.62	0.62	0.59	0.57	0.53	
Ethylalcohol	0.73	0.72	0.70	0.76	0.73	
<i>n</i> -Propylalcohol	1.34	1.33	1.32	1.36	1.33	
Aceton	0.34	0.34	0.33	0.59	0.57	
Methylethylketon	0.71	0.72	0.75	0.74	0.74	
Ethylacetate	0.43	0.43	0.41	0.60	0.55	
<i>n</i> -Propylacetate	0.74	0.74	0.76	0.75	0.77	

† P. E. G.-400 content (wt %)

響はポリエチレングリコールカラムよりもパラフィンカラムにおいて大となることを見出された。

比保持容量は固定相液体の使用量およびサポートの種

Table III Relative retention volume on paraffin column (33%), at 100°C

	Liquid paraffin			Solid paraffin		
	Isolite	Celite	C-22	Isolite	Celite	Glass†
<i>n</i> -Hexane	0.26	0.27	0.26	0.27	0.28	0.28
<i>n</i> -Heptane	0.57	0.60	0.58	0.58	0.60	0.60
Cyclohexane	0.48	0.50	0.49	0.48		0.49
Cyclohexene	0.51	0.54	0.52	0.53		0.56
Benzene	0.42	0.43	0.43	0.44	0.43	0.44
Toluene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ethylbenzene	2.03	2.05	2.04	2.02	2.03	2.05
<i>o</i> -Xylene		2.72		2.66	2.65	2.65
<i>p</i> -Xylene		2.33	2.30	2.36	2.32	2.35
Chloroform	0.25	0.26	0.25	0.24	0.25	0.25
Carbontetrachloride	0.44	0.45	0.44	0.43	0.44	0.44
Ethlenedichloride	0.33	0.32	0.31	0.30	0.29	0.29
<i>n</i> -Butylchloride	0.35	0.32	0.34			
<i>n</i> -Butylbromide	0.70	0.71	0.70	0.69	0.68	0.67
Methylalcohol		0.03				0.02
Ethylalcohol	0.47	0.05	0.06		0.04	0.05
<i>n</i> -Propylalcohol	0.25	0.12	0.15		0.12	0.10
Aceton		0.07				0.05
Methylethylketon		0.08	0.12		0.07	0.06
Ethylacetate		0.18				0.17
<i>n</i> -Propylacetate		0.41				0.38

† Paraffin, 5 wt%.

Table IV Relative retention volume on P. E. G.-column (33%), at 100°C

	P. E. G.-1500			P. E. E.-400		
	Isolite	Celite	Glass†	Isolite	Celite	C-22
<i>n</i> -Hexane	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06
<i>n</i> -Heptane	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.13
Cyclohexane	0.14	0.13	0.14	0.13	0.13	0.17
Cyclohexene	0.24	0.23		0.23	0.23	
Benzene	0.56	0.56	0.57	0.56	0.57	0.57
Toluene	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ethylbenzene	1.61	1.62	1.63	1.61	1.62	1.62
<i>o</i> -Xylene	2.23	2.24	2.28	2.22	2.24	2.20
<i>p</i> -Xylene	1.68	1.70	1.72	1.67	1.69	1.69
Chloroform	0.76	0.76	0.78	0.77	0.78	0.78
Carbontetrachloride	0.37	0.35	0.35	0.37	0.34	0.35
Ethlenedichloride	1.10	1.11	1.12	1.10	1.12	1.11
<i>n</i> -Butylchloride	0.28	0.29	0.31	0.29	0.30	0.30
<i>n</i> -Butylbromide	0.58	0.57	0.57	0.58	0.57	0.57
Methylalcohol	0.56	0.56	0.57	0.57	0.62	0.60
Ethylalcohol	0.63	0.65	0.70	0.76	0.73	0.73
<i>n</i> -Propylalcohol	1.17	1.16	1.26	1.36	1.34	1.34
Aceton	0.32	0.32	0.32	0.59	0.34	0.36
Methylethylketon	0.58	0.57	0.75	0.74	0.71	
Ethylacetate	0.38	0.36	0.36	0.60	0.43	0.44
<i>n</i> -Propylacetate	0.72	0.71	0.70	0.75	0.74	0.74

† P. E. G.-1500, 5 wt%.

類によって影響を受けるものであり、その影響は極性物質においてことに大となることが明らかである。したがって、比保持容量のデータを整理する場合には、実験温度、固定相液体の種類のみならず、固定相液体の使用量およびサポートの種類などについても注目することが必要であり、ことに極性物質の場合には、固定相液体の使用量が十分であってもサポートの種類に対して特別な注意を払う必要があると考えられる。

文 献

- 1) N. H. Ray : *J. Applied Chem.*, 4, 21 (1954).
A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price : *J. Chem. Soc.*, 1955, 1480.
E. R. Adlard : "*Vapor Phase Chromatography*", Edited by D. H. Desty, 105 (1957).
- 2) A. T. James : *Biochem. J.*, 52, 242 (1952).
A. T. James, A. J. P. Martin : *ibid.*, 52, 679 (1952).
A. T. James, A. J. P. Martin : *ibid.*, 52, 238 (1952).
L. J. Sullivan, J. R. Lotz, C. B. Willingham : *Anal. Chem.*, 28, 495 (1956).
A. T. James : *ibid.*, 28, 1564 (1956).
H. S. Knight : *ibid.*, 30, 9 (1958).
G. F. Harrison : "*Vapor Phase Chromatography*", Edited by D. H. Desty, 332 (1957).
- 3) P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2999 (1956).
J. S. Lewis, H. W. Patton, W. I. Royce : *Anal. Chem.*, 28, 1370 (1956).
H. M. Tenney : *ibid.*, 30, 2 (1958).

The effect of support and of stationary liquid on relative retention value. (Studies on vapor phase chromatography. III.) Tomio FUKUDA (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

It is necessary to systematize the data of relative retention values in order to make an easier application of gas chromatography. Therefore, the effect of varying the kind of support and the amount of liquid used in the stationary phase on the relative retention values has been investigated.

The experimental results indicated clearly that the change in relative retention value caused by the kind of support and by the amount of liquid used in the stationary phase must be taken into consideration. That is, there is almost no change in relative retention value induced by a change in the kind of support in the case of nonpolar substances, such as hydrocarbons; but there is a considerable change in relative retention value produced by changing the kind of support in the case of polar substances, such as water, alcohol, amine, ketone, and aldehyde. Also, it was found that there was a considerable change

in relative retention value effected by a change in the amount of liquid used in the stationary phase in the case of polar substances.

The extent of such change depended too on the kind of liquid used in the stationary phase,

but, for systematizing the data of relative retention values it was found necessary to consider also the kind of support and the amount of liquid used in the stationary phase.

(Received Jan. 28, 1959)

サポートにセライト-545を用いた場合の比保持容量について*

福田 十三雄, 大森 寿次**

さきに報告¹⁾したとおり, 比保持容量はカラムの温度, 固定相液体の種類, 固定相液体の使用量, サポートの種類などによって複雑に変化する。しかしセライト-545*** をサポートとすれば, パラフィンカラムにおいてはパラフィン 20% 以上(充填剤中の含有率), ポリエチレングリコールカラムにおいてはポリエチレングリコール 10% 以上において, 比保持容量は固定相液体の使用量に無関係にほとんど一定となる。この事実より, 比保持容量のデータを整理するにはまずセライト-545 をサポートとした場合のデータを整理するのが便利であると考えられる。

そこで筆者らはセライト-545 をサポートとし, 約 60 種の比較的低沸点の物質についてパラフィンカラム, ジノニルフタレートカラム, およびポリエチレングリコールカラムにおける比保持容量を求め, 文献のデータとの比較を行った。

ガスクロマトグラフィーを容易に応用できるようにするためには保持容量のデータを整理しておく必要がある。その整理の仕方にはいろいろの方法があるが, 比保持容量について整理するのが便利であると考えられる。

そこで福田¹⁾はまず比保持容量に対する固定相液体の使用量およびサポートの種類の影響を調べた。そしてその結果, 比保持容量のデータを整理する場合には, カラムの温度, 固定相液体の種類のみならず, 固定相液体の使用量, サポートの種類, および物質の性質などについて注目する必要がある, 固定相液体を十分に用いた場合でも物質によってはサポートの種類を無視できなくなる場合があることが明らかになった。しかし, セライト-545 をサポートとすれば, パラフィンカラムにおいてはパラフィン 20% 以上(充填剤中の含有率), ポリエチレングリコールカラムにおいてはポリエチレングリコール10% 以上において, 比保持容量は固定相液体の使用量に無関係にほとんど一定となることが見出された。この結果は比保持容量のデータを整理する場合には, まずセライト-545 をサポートとした場合のデータを整理するのが便利であることを示すものと考えられる。

筆者らは, セライト-545 をサポートとし, 約 60 種の

比較的低沸点の物質についてパラフィンカラム, ジノニルフタレートカラム, ポリエチレングリコールカラムにおける比保持容量を求め, 二, 三の文献のデータと比較した。

本報ではこの結果について報告する。

1 実験方法

セライト-545 は 40~60 メッシュのものをを用いた。充填剤中の固定相液体の含有率は 33 wt % とした。

実験は硝子製のガスクロマトグラフィー装置²⁾を用い, 100°C において行った。キャリアガスには水素を用い, ガス流速は 50 cc/min とした。

比保持容量は各物質 2 μ l の場合につき, 前報¹⁾の実験と同様に, トルエンを標準として算出した。カラムの死容積は空気の保持容量に等しいと仮定した。

2 実験結果および考察

パラフィンカラム, ジノニルフタレートカラム, およびポリエチレングリコールカラムについて求めた比保持容量は Table I に示すとおりである。比保持容量の対数値と炭素数または沸点との関係^{3)~6)}については Fig. 1~5 が得られた。

従来の文献においては, 低沸点のアルデヒドおよび低沸点のケトンにおいても保持容量の対数値が炭素数およ

* ガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 4 報)

** 横浜国立大学工学部: 横浜市区大岡町

*** Johns-Hanville 社製