クラッキング・パターン同定法の ガス・クロマトグラフィーへの応用

Application of Cracking Pattern Identification Principle to Gas Chromatography

朝倉 祐治*

YUJI ASAKURA

(1974年3月4日受理)

The mass spectroscopic cracking pattern with its rich informations serves as a reliable basis for identification of organic compounds. Identification on the basis of the gas chromatographic retention time alone is much less reliable. If a substance can be converted by a suitable treatment into a mixture of many substances, the mixture will yield a gas chromatogram with n peaks. This gives $2n-1$ informations, namely, n retention times plus $n-1$ relative peak areas, thus making identification more reliable. By thermal decomposition by an electrically heated filament, for example, ethyl-ether, methyl-thioether, *n*-pentane, *n*-hexane, iso-hexane and cyclohexane gave respectively 6, 8, 4, 6, 7, and 5 peak pyrolysis chromatograms. Effects on these peaks of changes of several experimental conditions were studied.

Within the extents of the changes performed, retention times always remained unaffected. The area of each peak of the pyrolysis chromatogram of a substance changed differently with filament temperatures, namely, steady increase, leveling off, decrease through a maximum, or steady decrease. These temperature-dependence curves plotted all on a single graph will reveal a feature especially suitable for identification. This general feature of such a composite graph was found, at least in the case of *n*-pentane, essentially independent of the filament material (tungsten or platinum) and shape (hair-pin or spiral). With increasing sample size up to $9.3 \mu\text{l}$, all the five peaks of the pyrolysis chromatogram of cyclohexane increased in area linearly until about $7.3 \mu\text{l}$. For the same sample size ($7 \mu\text{l}$) of various benzene to cyclohexane ratio mixtures benzene always favored the thermal decomposition of cyclohexane.

1 緒 言

ガス・クロマトグラフィーにおいて、クロマトグラム上のピークを同定するには、保持時間で同定する方法と、そのピークに相当する成分物質をクロマトグラフで分取し、それを質量分析法等の他の分析法で同定する方法とがある。同定の確実さでは後者の方が勝っ

ているが、クロマトグラフ自身で確実な同定ができれば、簡便さという点で優れている。

同定手段として質量分析法とガス・クロマトグラフィーを較べると、質量分析法では一つの成分が一般に n 個のピーク (親イオンとフラグメントイオン等) を与え、そこからクラッキング・パターンとして $2n-1$ 個の数値情報が得られる。 (n 個の M/e とピーク

*京都大学理学部化学教室 (京都市左京区北白川)

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto)

現在: 京都府立医科大学化学教室 (京都市北区大將軍西鷹司町)

Present address: Institute of Chemistry, Kyoto Prefectural University of Medicine (Nishi-Takatsukasa, Taishogun, Kita-ku, Kyoto)

の高さの比 $n-1$ 個)。ガス・クロマトグラフィーでは、1つの成分に対して1個のピークしか得られないので、1個の数値情報（ピークの保持時間）しか得られない。しかも、質量分析法のイオン質量はイオン自身だけで決まる普遍的情報であるのに、ガス・クロマトグラフィーの保持時間は装置や実験条件によって変動する不安定な数値である。このように、同定情報の量と確実性においてガス・クロマトグラフィーは劣っているので、不慮の条件の変動によって同定を誤ったり、類似した保持時間を示す2成分を同一成分と誤認する危険性が高い。

ガス・クロマトグラフィーでも、1つの成分物質についての情報量を増せば同定がより確実になると考えられる。ガス・クロマトグラフィーで分離された1つのピークに相当する物質に何らかの適当な化学反応を起こさせ、若干個の新しい物質に変えたのち、それを再びガス・クロマトグラフにかければ、親分子のピークと合わせて一般に $n (\geq 2)$ 個のピークを持つクロマトグラムが得られるであろう。これからピークの保持時間 n 個*と面積比 $n-1$ 個、合計 $2n-1$ 個の数値情報が得られる。したがって、1個の数値に頼っていた場合よりはるかに確実な同定ができるであろう。さらに、上記 n 個のピークについて定性・定量分析ができれば、親物質について構造的知見が得られ、より確実な同定が期待できることはもちろんである。

本報では考えられる多くの化学反応（熱分解、光分解、放電、オゾン酸化、触媒、その他）のうちから熱分解を選んだ。上述のような原理にもとづく同定法を著者が初めて公表¹⁻³⁾した当時は、熱分解クロマトグラフィーというものはまだ行なわれていなかった。⁴⁾その後、同様な同定法の報告が次第に現われるようになった。⁵⁻¹⁴⁾いずれの場合も各ピークの保持時間については、同一実験条件では再現性のよい結果が得られているが、面積比については再現性もあまり高くない。現在各研究室間で相互に通用する普遍性の高いデータが得られる段階にはいまだ到っていない。

本報では、熱分解による同定法を試み、さらにこれを確立するために、分解温度、分解用フィラメントの材質や形状、試料量、試料中に共存する他の成分物質等の条件が $2n-1$ 個の数値群に与える影響について検討した。

2. 装置および実験方法

ガスクロマトグラフは自製のものをを用いた。通常のものと異なる点はカラムの前にテレックスガラス製のクラッキングチューブ (Fig. 1) を取り付けただけである。この中には直径 $0.10 \sim 0.16 \text{ mm}$ 、長さ 65 mm の白金

Fig. 1. Thermal cracking tube.

1: pre-heater, 2: sample inlet, 3: evaporator, 4: cracking filament, 5: column.

またはタングステンの線が張ってある。これを電流によって $700 \sim 1,200^\circ \text{C}$ に熱して試料蒸気を熱分解する。熱分解によって生じた煤やタール等はカラムの直前の部分で除去される。キャリアーガスは水素を用いた。検出器は熱伝導度セルを用いた。カラム、検出器等は大型デュア瓶に入れ、ヒーター電流の一部を温度制御回路でオン・オフし、温度変動を $\pm 0.05^\circ \text{C}$ 以内に保った。

数種の試料は微量の不純物を含んでいて、熱分解をしない場合も主成分のピークの他に小さいピークが認められる。しかし、本研究の目的は熱分解の研究ではなく、本同定法の可能性を確かめることにあるので、微量の不純物を含んだまま試料として用いた。

熱分解クロマトグラムの $2n-1$ 個の数値の安定性を検討する際、面積比（またはピークの高さの比）を計算せず、簡略のため面積（または高さ）を直接利用した。各ピークの定量法として、ピークの面積を用い

* 一般に保持時間比の方が安定であるから、必要に応じてこれを使ってもよい。

る方法と高さを用いる方法がある。後者は前者に較べて一般に検量線の直線範囲が狭いので、¹⁵⁾ 定量的比例関係を論じる場合 (3.4~3.5節) には面積法を用いるべきであるが、単にピークの大小を較べる場合 (3.1~3.3節) には高さの方が便利である。そこで、3.1~3.3節では高さを用い、3.4~3.5節では面積を用いた。ピークの高さや面積をクロマトグラムやグラフに画く場合、図を見やすくするために、各ピークの実際の高さや面積に各図の曲線に付記した比率を乗じてプロットした。すなわち、例えばFig. 2のピーク a は実際のレスポンスが7.84 mVであるから、比率1/4 を乗じて1.96 mVをプロットした。フィラメント温度は、一部の試験では光高温計で測ったが、加熱電流だけを測り、温度を測っていないものもあるので、図には加熱電流でプロットし、おおよその温度を付記した。

3. 結果および考察

3.1 熱分解クロマトグラム

エチルエーテル、メチルチオエーテル、n-ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンについて熱分解クロマトグラムをとり、それぞれ親ピークを含めて6, 8, 4, 6, 7, および5個のピークを持つクロマトグラムを得た。例として、n-ヘキサンとシクロヘキサンについての結果をFig. 2. とFig. 5 A

に示した。一部の試料では熱分解しない場合にも不純物のピークが出る。(Fig. 2の f, h 等)。不純物ピークの中にも、n-ペンタンの第3のピークのように、熱分解でかえって大きくなるものもある。^{1), 3)} これは親ピークの分解によって不純物と同じ物質が生じたのであろう。

熱分解クロマトグラムに現われた個々のピークの同定は行なわなかったが、n-ペンタンの場合^{1), 3)} の7個のピークについて考えられる物質は、保持時間の小さい方から a, b, c, ……とすると、aはメタン、bはエチレン、エタン、c (不純物、しかも熱分解で増大) はプロピレン、プロパン、dは n-ブタン、1-ブテン、イソブテン、イソブタン、e (不純物ピーク) はイソペンタン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、f (親ピーク) は n-ペンタン、g (不純物ピーク) はシクロペンタンである。*その他に水素が発生すると考えられるが、キャリアーガスとして水素を用いているのでピークとしては現われない。ひたすらピークの数を増すことを望む本同定法では、有機物の分解の際生じる可能性のある水素をキャリアーガスとして使用することは望ましくない。

以上、数種類の有機物について熱分解クロマトグラムをとり、いずれの場合も n 個 (≥ 2) のピークを持つクロマトグラムが得られることを確認した。これを

Fig. 2. Chromatograms of n-hexane.

Pyrolysis filament: 0.10mm ϕ ×65mm, platinum, hair-pin.

Pyrolysis filament current: 3.6A (about 760°C).

Carrier gas: hydrogen. Column: tricresyl phosphate.

Column temperature: 60°C. Sample size: 15 μ l.

* 次節のようなフィラメント温度とピークの高さの関係³⁾ から推定をお願いしたことに対する三宅 坦氏 (丸善石油株式会社) の佐々木申二先生宛私信による。

用いて同定を行なうためには、 $2n-1$ 個の数値が充分安定していなければならない。以下この数値群の安定性について検討した。

3.2 熱分解温度の影響

$2n-1$ 個の数値に最も大きな影響を与える要因は熱分解フィラメントの温度であろうと考えられる。エチルエーテル、*n*-ペンタン、^{1), 3)} *n*-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサンについて、フィラメント温度を変えて熱分解クロマトグラムをとった。

熱分解用フィラメントの温度を広い範囲で変えると、比較的低温域でも現われるピーク、高温域でのみ現われるピーク、高温では消滅してしまうピーク等いろいろあり、熱分解温度によってクロマトグラムに現われるピークの数や種類が変わることがある。しかし、各々のピークの保持時間はほとんど変動しないので、保持時間比に頼る必要はない。

一方、ピークの面積や高さは熱分解温度によって著しく変わる。一例として、*n*-ヘキサンについてフィラメント温度によるピークの高さの変化の仕方をFig. 3に示した。ピークの符号はFig. 2に合わせた。

親ピークは温度が高いほど分解して小さくなるが、かなり高温でも少量は分解せずに残るものもある。分解生成物のピークは一般に熱分解温度が高いほど大きくなるが、またかえって小さくなることもある。これは温度とともに分解の仕方が変わったり、生成物の二次的变化によるものと考えられる。ピークの出はじめる温度、極大になる温度、飽和する温度、ほとんど消滅する温度等は、一定の実験条件では、親物質やそれぞれの分解生成物の安定性によって決まる特性とみなしてもよいであろう。

親ピークは温度が高いほど分解して小さくなるが、かなり高温でも少量は分解せずに残るものもある。分解生成物のピークは一般に熱分解温度が高いほど大きくなるが、またかえって小さくなることもある。これは温度とともに分解の仕方が変わったり、生成物の二次的变化によるものと考えられる。ピークの出はじめる温度、極大になる温度、飽和する温度、ほとんど消滅する温度等は、一定の実験条件では、親物質やそれぞれの分解生成物の安定性によって決まる特性とみなしてもよいであろう。

このようにピークの面積比に関する $n-1$ 個の数値が熱分解温度によって著しく変動することは、この同定法にとって一見不利なことと考えられる。しかし、分解によって親ピークが小さくなりだす温度から親ピークがほとんど消滅する温度までの熱分解温度範囲で、ピークの相対的面積の変動を示す曲線群を利用すれば、より一層確実な同定ができる。このような同定法については現在のところいまだ他に報告を見ない。

一般に分解温度が低すぎるとピーク数も少なく、ピーク面積も小さい。逆に温度が高すぎるとほとんど完全に分解してしまい、ごく少数の低分子量のピークが大きくなり、親物質の個性が出にくい。ピーク数が多くしかも面積比が安定している温度域で熱分解することが望ましい。¹¹⁾

3.3 熱分解用フィラメントの材質・形状の影響

フィラメントが触媒として作用している可能性もありうるので、異なった材質のフィラメントで熱分解クロマトグラムを比較する必要がある。また、フィラメントの形状が異なれば、試料蒸気等の一次のおよび二次的变化の模様が異なるので分解の度合も変わり、異なったクロマトグラムを与える可能性がある。そこで、タングステン製ヘアピン型、白金製ヘアピン型、タングステン製渦巻型の3種類のフィラメントを作った。^{*}ともに直径0.13mm、長さ65mmの線を用いた。ヘアピン型のものはその長さの方向に流路に沿って取り付け、渦巻型のものはその平面を流路に直角に取り付けた。試料には*n*-ペンタンを用い、種々のフィラメント温度で実験した。

その結果、ピークの種類と保持時間は同一であった。

Fig. 3. Effect of filament temperatures on peak heights of pyrolysis chromatograms of *n*-hexane. Experimental conditions are the same as Fig. 2 except filament current.

* 上記の他に白金製渦巻型を用いて実験したが、実験条件が異なるため比較できない。

ピークの高さについては、親ピークが減りはじめたり、分解生成物の各ピークが出はじめたり、極大値になったりする電流値を較べると、白金よりタングステン、渦巻型よりヘアピン型の方が大きい。タングステンより白金の方が比抵抗が大きいこと、渦巻型よりヘアピン型の方が熱損失が大きいことを考えると、電流値ではなく温度で比較できたとすればかなり類似した温度・ピークの高さの関係が得られると思われる。各ピークの出現、消滅、極大値等の順序が同一であったことは3者の類似を暗示している。次に極大値の高さやピークの高さの比を較べると、同型のタングステンと白金では極大値もほぼ一致し、材質による差は認められない。一方、タングステンのヘアピン型と渦巻型では渦巻型の方が親ピークの下り方の割に分解生成物のピークが大きく、極大値も大きい。これは、一次的分解の確率は流路に直角に取り付けてある渦巻型の方が大きく、二次的に分解する可能性は流路に沿って取り付けてあるヘアピン型の方が大きい等が原因として考え

られる。

フィラメントの材質や形状の影響を検討する場合、分解がフィラメント表面だけで起っているのか、キャリアガス、親分子、分解生成物等がいったんフィラメントで熱せられた後、気相で衝突して分解が起っているのか、気相で起っている場合でも親分子自体で起っているのか、または他の分子類との衝突によって起っているのか、という問題等は今後本同定法を精密なものにしていくために詳細に研究されるべきであるが、本報ではそこまで研究を進めていない。

3.4 試料量の影響

シクロヘキサンについて注入量を変えて熱分解クロマトグラムをとり、 $2n-1$ 個の数値の安定性を検討した。シクロヘキサンはFig. 5のAのように親ピークを含めて5個のピークを持つ熱分解クロマトグラムを与えるが、各々の保持時間やピークの数値は試料量を変えても($3.3\mu\text{l}$ ~ $9.3\mu\text{l}$)変わらなかった。

ピークの面積比について検討するため、試料量と各

Fig. 4. Effect of the sample size on original and pyrolysis chromatogram peak areas of cyclohexane. Pyrolysis filament: $0.15\text{mm}\phi$, 65mm, platinum, hair-pin. Pyrolysis filament current: 3.8A (about 880°C). Carrier gas: hydrogen. Column: dioctyl phthalate. Column temperature: 60°C .

Fig. 5. Chromatograms of (A) cyclohexane, (B) benzene, and (C) benzene-(3.75 weight-%) cyclohexane mixture. Experimental conditions are the same as Fig. 4. Sample size: $7\mu\text{l}$.

ピーク面積の関係をFig. 4 に示した。ピークの記号はFig. 5のAに合わせた。熱分解せずにとったクロマトグラムではピーク面積は試料量に比例しているのに(点線), 熱分解したものでは各ピークの面積(実線)は注入量が少ない範囲(7.3 μ l 以下の部分)ではほぼ注入量に比例しているが, 注入量が多くなるとこの比例関係はくずれ, 親ピークは下り気味になり, 分解生成物のピークは上り気味になる。すなわち, 注入量が多いと分解率が高くなっている。親ピークを除いて面積比を計算しても, 試料量が多い部分では面積比が多少変っている。しかし, 本同定法を実際に適用する場合には, 試料量が多かったり少ない場合が多い¹²⁾ので, 注意を払えば $n-1$ 個の数値(面積比)も充分利用できる。試料量が多いとフィラメントに衝突する確率, フィラメントで熱エネルギーを得た親分子や分解生成物分子等の間の衝突, 試料蒸気による熱伝導度の低下によるフィラメント温度の上昇, 分解による反応熱, 等の要因による影響を受けやすいと考えられる。本同定法の適用にあたっては試料量を少なくする必要がある。

3.5 共存する他成分の干渉

ガス・クロマトグラムの1つのピークには, ただ1成分だけでなく2種以上の成分が混在することがありうる。したがって, 本同定法で1つのピークに相当する物質を同定する際, 混合物質を同定しなければならないことがありうる。この場合, 共存する異種物質間の干渉が問題になる。ここで干渉とは, 混合物の熱分解クロマトグラムが各単独成分の熱分解クロマトグラムの代数和になるか否かということである。

シクロヘキサンにいろいろな割合でベンゼンを混ぜた試料を調製し, 同一試料量(7 μ l)を同一温度(フィラメント電流 3.8A, 約880°C)で熱分解し, クロマトグラムをとった。ベンゼン単独の場合, 約1200°C(4.2A)までは分解が認められない。一方, シクロヘキサン単独の場合は約700°C(3.5A)から分解しはじめ, 約1100°C(4.1A)ではほとんど分解してしまう。したがって, 本実験の条件(880°C, 3.8A)ではベンゼンは分解せず, シクロヘキサンはかなり分解すると予想される。Fig. 5 に(A)シクロヘキサン単独, (B)ベンゼン単独, (C)シクロヘキサン・ベンゼン混合液の一例(シクロヘキサン37.5重量パーセント)について熱分解しない場合(点線)と熱分解した場合(実線)のクロマトグラムを示した。シクロヘキサンとベンゼンの混合液の熱分解で現われるピークは両者それぞれ

Fig. 6. Effect of benzene content on original and pyrolysis chromatogram peak areas of cyclohexane.

Experimental conditions are the same as Fig. 5.

単独の場合に現われるピークだけであり, 保持時間も単独の場合と同一であり, 保持時間については干渉は認められなかった。

ピーク面積について, Fig. 6にシクロヘキサンの重量パーセントとの関係を熱分解しない場合(点線)と熱分解した場合(実線)について示した。試料は全て同一量(7 μ l)を注入しており, シクロヘキサンとベンゼンの比重の比が1に近いので, 混合による体積変化を無視すれば, 重量パーセントの値は注入試料7 μ l中のシクロヘキサン(またはベンゼン)の重量にはほぼ比例していることになる。事実, Fig. 6で熱分解しない場合のピーク面積と試料の重量パーセントは比例している。

ベンゼンのピーク(e)の面積は熱分解にかけなくても(実線)かけなくても(点線)よく一致しているので, シクロヘキサンの共存によって干渉を受けていないことが判る。シクロヘキサンおよびその分解生成物のピーク面積についてはシクロヘキサン単独の場合(Fig. 4)と比較するのがよい。シクロヘキサンの注入量は100パーセントの場合で7 μ lであるから, Fig. 6の全域はFig. 4の左半分の直線関係の領域に相当する。この2つのグラフの熱分解を施した場合(実線)について較べてみると, シクロヘキサンのピークはFig. 6で割低であり, 分解生成物のピークはいずれも割高であ

る。このことから、シクロヘキサンの分解はベンゼンの共存によって促進されていることになる。シクロヘキサンの親ピークを除外して4つのピークの面積比を求めると、ほぼ一定している。したがってベンゼンの共存の影響は、シクロヘキサンの分解率にだけ現われて、分解の仕方には現われていないことが判る。

異種成分の共存が予想される場合には、その都度検討する必要がある。

4. 結 語

本同定法で親ピークを含む n 個のピークの保持時間 n 個またはその比 $n-1$ 個は、実験条件にほとんど左右されない比較的安定な数値群であり、同定に有力なデータであることが明らかになった。例えば、非常に近い保持時間を持つ2物質が熱分解によって相互に特性の異なった熱分解クロマトグラムを与える場合には、両者を区別するのに非常に有力な手段となるであろう。さらに、他の分析方法では差異が認められない物質で、熱分解クロマトグラフィーで異なったパターンを示す場合もありうる。例えば、3-メチル-2-ペンテンと2-エチル-1-ブテンは質量分析ではパターンに差異がほとんどないが、熱分解クロマトグラムをとると異なったパターンになると報告されている。⁷⁾

ピーク的面積比 $n-1$ 個の数値群は装置や実験条件によって変動しやすいが、熱分解温度の項で論じたように、特徴ある変化様式を利用してかえって同定を確実にできる可能性もある。さらに方法を改善したり、面積比の変動が少ない条件を選ぶことによって、誤差を少なくすることも今後の課題である。

さらに、熱分解以外の化学反応（光分解、放電、¹⁴⁾オゾン酸化、触媒等）を用いれば、それぞれ特有のクロマトグラムが得られるであろう。¹⁾

終りに、本研究にあたり終始懇切な御指導を賜わっ

た京都大学理学部佐々木申二名誉教授に厚く感謝いたします。また、実験に御協力いただいた日本電子株式会社富永公道氏、新日本製鉄化学工業株式会社江畑賢一氏（共に当時京都大学大学院理学研究科に在学）の両氏をはじめ、種々の御援助をおよせいただいた株式会社日立製作所牧野勇夫氏、丸善石油株式会社三宅担氏、松下電子工業株式会社高柳重敏氏、八幡化学工業株式会社森田 茂氏、住友化学工業株式会社久保田喜雄氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐々木申二・富永公道・江畑賢一・朝倉祐治, 日本化学会第11年会講演要旨集, p. 312 (1958).
- 2) 佐々木申二, 質量分析, 10号, 10 (1958).
- 3) 佐々木申二, “最新の化学とその応用”, 第11集, p. 48 (1959).
- 4) 日本化学会編, “実験化学講座・続9, ガス・クロマトグラフィー”, 丸善 (1965), 7・2 熱分解分析 (執筆担当: 益子洋一郎), p. 501.
- 5) J. H. Dhont, *Nature*, 192, 747 (1961).
- 6) A. I. M. Keulemans and S. G. Perry, *Nature*, 193, 1073 (1962).
- 7) D. L. Fanter, J. Q. Walker, and C. J. Wolf, *Anal. Chem.*, 40, 2168 (1968).
- 8) J. H. Dhont, *Nature*, 200, 882 (1963).
- 9) J. H. Dhont, *Analyst*, 89, 71 (1964).
- 10) C. A. M. G. Cramers and A. I. M. Keulemans, *J. Gas Chromatog.*, 1967, 58.
- 11) T. Wolf and D. M. Rosie, *Anal. Chem.*, 39, 725 (1967).
- 12) E. J. Levy and D. G. Paul, *J. Gas Chromatog.*, 1967, 136.
- 13) R. Sutton and W. E. Harris, *Can. J. Chem.*, 45, 2913 (1967).
- 14) J. C. Sternberg, I. H. Krull, and G. D. Friedel, *Anal. Chem.*, 38, 1639 (1966).
- 15) 例えば, 雨宮良三, “ガス・クロマトグラフィー”, 共立出版(1958), p. 36, 146.