

# I 報 文

## ガスクロマトグラフィーにおける並行カラム法

Study of Gas-Chromatographic Method  
with Parallel Column

昆 野 信 也

### 要 旨

ガスクロマトグラフィーにおけるガス状多成分系試料の取扱い方法について、無極性液相と極性液相の2本のカラムを同時に並行使用して成分検索にあたる方法を検討し、これを並行カラム法と名づけた。各成分のそれぞれのカラムにおける保持係数はトルエンに対する比溶離速度で表わすことにより、より誤差の少ない溶離定数として集積でき、大気中における有機溶剤成分やこれに準ずる成分分布の試料について適用できることがわかった。

### 1 緒 言

近年、悪臭公害の苦情件数はますます増大の傾向にあるが、その中にはガスクロマトグラフィー(GC)の最大の長所である「多成分同時分析」を生かして調査にあたれば、原因究明および除害対策の基礎データが得られる場合が多い。特に溶剤や燃焼排気の関係する場合はその観が深い、その場合のGCの使い方は、対象が悪臭成分であっても悪臭防止法に基づく規制対象成分の分析にGCを使う場合と考え方を根本的に変える必要がある。

すなわち、単一あるいは限定された数成分を対象にシステムを組むのではなく、できるだけ多くの臭気構成に関係しそうな成分を対象に、また、試料を一側面からだけでなく、できるだけ多くの側面で見られるようなシステムを組むことである。

このためには性質の異なる液相をもったカラムを2本同時に操作することや、低沸点成分と高沸点成分を別々に取扱うためのパックフラッシュ法、あるいは溶出成分の多重検出といった技法の組合せが必要であるが、これ等一連の諸問題のうち、まず、無極性カラムと極性カラムを同時にデュアルフレームで使用するものの操作性、適用範囲、成分同定能力等について検討したので、これを「並行カラム法」と名づけ、得られた知見について報告する。

### 2 並行カラム法の概要

同時に使用する二本のカラムは全く性質の異なるもので

あると共に良く性質の調べられたものであることが望ましいが、多成分系試料に対して十分な分解能を持つ手法としては昇温操作は不可欠な要素である。ところが一般的に言って極性液相は良好な溶離を示す温度範囲は余り広くないため、昇温操作における溶離状態についての調査は、詳しく行われているとは言い難い。したがって始めから最良の組合せが選択できるという保証はなく、一方のカラムのみ単独でもかなりの情報が得られるという形で出発すべきであろう。

従来より大気中の炭化水素の成分分析には無極性液相の充填カラムが使用され、特に中高沸点成分用にアピエゾングリスLが良く使用されている。この液相の性質は良く調べられ、使用温度範囲が広いうえに各炭化水素成分の沸点とヘキサン基準の比溶離速度の関係が明らかにされており<sup>1)</sup>、成分検索には適した液相である。しかし、エステルやケトン、アルコールといった極性のある成分は定量し得る形のピークにならないので、これを補う形で同一試料を強極性液相のカラムで分離すれば、これ等極性成分の検出定量も可能ということになる。

さらに、単一カラムの溶離係数からの成分同定に比して2本の性質の異なるカラムでのそれぞれの溶離係数からの同定は確度において非常に高いものが期待できるが、問題は2本のカラムを同一条件で運転することと、2つの検出器の感度を等しくすること、および任意に使用カラムを選択できるようにすることにある。

一方のカラムを性質の良く知られたアピエゾングリス

Lにとると、その使用上限温度に近い上限温度をもつ極性液相を組合せることになり、ポリエステルタイプのものか高重合度のPEGのようなものに限られるであろう。本稿では、PEG系統から9,000および20Mを採用して、アピエゾングリスLとの組合せを検討した。分析対象としてはガス状多成分系試料ということで、試料採取に真空ビン法、試料のカラムへの導入には冷却濃縮-加熱導入方式をとるものとした。

### 3 実験方法

#### 3.1 装置

成分分析にあたって、環境大気中の低濃度成分のサンプリングには1ℓ真空ビンを、排出口や特に高濃度の見込まれる場所からのサンプリングにはフレキシブルバッグをそれぞれ使用するものとして、試料の形は真空ビンに入ったもの、あるいはバッグから注射筒で任意の量を抜き出したものを想定し、Fig 1 に示すような真空ポンプ吸引式の冷却濃縮系と、濃縮した試料を2本のカラムのうち任意の方へ導入できるように、Fig 2 に示すような加熱導入系をGC装置に設置した。

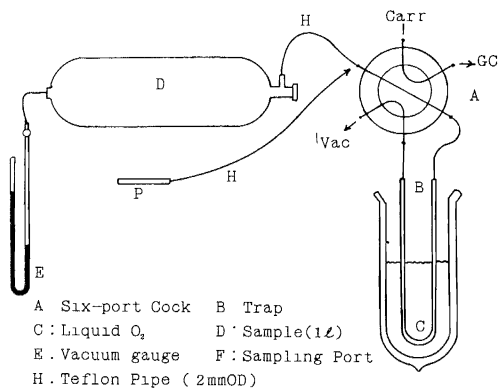


Fig 1 Concentrating System

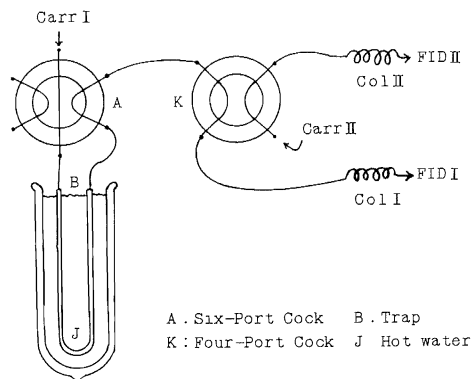


Fig 2 Injecting System

濃縮装置のサンプリングポートはバイレックスガラス管の一端にシリコンゴムのセプタムをかけ、他端をシリコンゴムでシールしたテフロンパイプでつなぎ、六方コックの試料入口に真空ビンからのテフロンパイプと交換できるようにしたもので、標準試料の場合も含め、注射筒での導入の際にはこれを用いる。真空ビンの試料も真空ポンプで吸引しながらトラップに濃縮するが、全量濃縮はせず、真空計でビンの残存を測りながら全量の75~80%を濃縮する。加熱導入は試料の気化に90℃の熱湯を使用し、四方コックの切換えによりいずれのカラムへも任意に試料を導入できる。

なお、GC装置には島津5A型を使用した。

#### 3.2 カラムの調製と操作条件

無極性液相としてアピエゾングリスL (APLと略称)を用い、80-100メッシュのクロモソルBW (AWDMCS)に5%コーティングしたものを内径3mm、長さ3mのガラスカラムに充填し、シングルフレームでの昇温に耐えるべく72時間以上のエージングを行い、45℃から180℃までの間に10<sup>2</sup>MΩ、0.04Vの感度でベースラインの上昇がフルスケールの5%以下になるようにした。このカラムは次のような昇温プログラムで使用される。

40℃-5℃/mm-180℃、IT10mm、Cool 10mm

極性液相としてPEG 9,000および20M (それぞれP9K、P20Mと略称)を用い、それぞれ80-100メッシュのクロモソルBW (AWDMCS)に5%コーティングしたものを内径3mm、長さ3mのガラスカラムに充填し、APLの場合と同様にエージングしたところ、P20Mについては180℃まででベースラインの上昇は5%以内にできたが、P9Kは50%程度までしか達成できなかった。ただし、150℃までで使用するならばベースラインの上昇は無視できる。高重合のPEG系統ではAPLに較べて多くの成分が早目に溶出して来るので、次のような昇温プログラムで使用される。

40℃-3℃/mm-150℃、Cool 10mm

P20MはAPLとデュアルフレームで使用できるが、P9KをAPLの対に使用する場合、APLでの分析中150℃以上になるとP9K側から液相流出が若干あるため、デュアルフレームには障害となりP9K側のフレームは消さざるを得ない。

キャリアー流量は共通にN<sub>2</sub> 40ml/mmとし、検出器も共にFIDをH<sub>2</sub> 40ml/mm、Air 0.8ℓ/mmで使用し、アッテネーションは10<sup>2</sup>MΩ、0.04Vである。

### 3.3 成分同定法

多成分系試料から得たクロマトグラムの成分検索は、同じシステムでの既知成分の溶離係数を集積したうえで行われるが、昇温操作の場合、初期温度のわずかな変動が絶対保持時間に大きな影響を与えるため、相対保持時間から溶離係数を定めるべきで、比溶離速度(Specific Elution Rate:SER<sup>※</sup>)で表示する。7mのAPLカラムでヘキサンを基準にとった例があるが、本システムではヘキサンの溶離がかなり早いために実用にならず、トルエンを基準にとり、APL、PEGいずれも同じクロマトグラム上のトルエンの保持時間を1.00とし、各成分のSERはAPLカラムの場合SER-APL.Tol、PEGカラムの場合SER-P9K.TolあるいはSER-P20M.Tolの記号を付して集積される。なおトルエンを含まない試料の場合は、直後にトルエンの溶離時間の測定を行う。

## 4 結果および考察

### 4.1 比溶離速度

現段階における本システムの分析対象成分の比溶離速度はTable Iに示す通りである。

APLカラムでは無極性成分の比溶離速度と沸点には

トルエン基準でも良好な関連があり、Fig 3のようにSERの値を成分の沸点を指標に展開することができ、未同定成分もSERが算出できれば、沸点を一定の誤差範囲内で見積ることができ、沸点表から成分を検索する道が開けている。

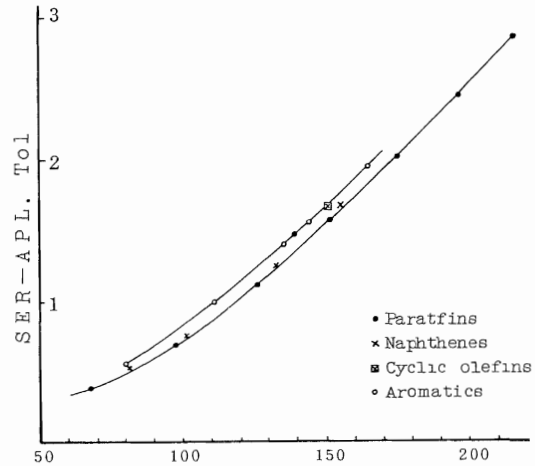


Fig 3 Relation between B.P. and SER

この場合のSERの沸点依存性は、一定の割合で上昇して行く温度変化に伴いカラム中を移動している各成分

Table I Numerical Value of Specific Elution Rate

|                               | SER-APL.Tol | SER-P20M.Tol | SER-P9K.Tol |                         | SER-P20M.Tol | SER-P9K.Tol |
|-------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------------|--------------|-------------|
| Hexane                        | 038         | 024          | 020         | Acetone                 | 043          | 039         |
| Heptane                       | 069         | -            | 024         | Methyl Ethyl Ketone     | 050          | 055         |
| Octane                        | 112         | -            | 034         | Methyl n-Propyl Ketone  | 073          | 070         |
| Nonane                        | 157         | 067          | 053         | Methyl iso-Butyl Ketone | 086          | 090         |
| Decane                        | 202         | 118          | 086         | Methyl n-Butyl Ketone   | 124          | 126         |
| Undecane                      | 245         | 202          | 136         | Cyclohexanone           | 515          | 256         |
| Dodecane                      | 286         | 413          | 197         | Methyl Acetate          | 051          | 040         |
| Cyclohexane                   | 053         | 030          | 026         | Ethyl Acetate           | 052          | 051         |
| Methylcyclohexane             | 076         | 036          | -           | n-Propyl Acetate        | 074          | 078         |
| Ethylcyclohexane              | 125         | 056          | 048         | n-Butyl Acetate         | 129          | 122         |
| Propylcyclohexane             | 168         | 086          | 076         | n-Amyl Acetate          | 221          | 182         |
| 1, 3, 5-Trimethyl-cyclohexane | 131         | 055          | -           | n-Hexyl Acetate         | 505          | 247         |
| 1, 5-Cyclooctadiene           | 168         | 190          | 165         | Ethyl Alcohol           | 091          | 072         |
| Benzene                       | 056         | 061          | 061         | iso-Propyl Alcohol      | 086          | 066         |
| Toluene                       | 100         | 100          | 100         | n-Propyl Alcohol        | 188          | 110         |
| Ethylbenzene                  | 140         | 161          | 145         | iso-Butyl Alcohol       | 253          | 134         |
| m, p-Xylene                   | 147         | 172          | 153         | n-Butyl Alcohol         | 317          | 166         |
| o-Xylene                      | 157         | 227          | 181         | iso-Amyl Alcohol        | 400          | 205         |
| Mesitylene                    | 195         | 462          | 218         |                         |              |             |

### ※ 脚注

SERとは昇温操作におけるクロマトグラム上に特定の基準成分を選び、ある成分の基準成分に対する相対保持時間をとるもので、これは等温分析における相対保持時間とは若干異なる意味合いを持つので、溶離時間比の意味で比溶離速度と呼ぶ。

の蒸気圧も上昇し、これによって起る気液平衡の動的推移が限定された段数内で達し得た結果であると見ることが出来る。

P E GカラムでのS E Rは、以上の条件に加うるに成分の極性による気液平衡の推移があるため、一定の指標で展開することはできていない。

P 2 0 MとP 9 Kで各成分のS E Rの値は、低沸点側では余り差がないが、高沸点側で急に開きがでて来る。これは基準にとったトルエンの保持時間が、P 2 0 Mで3.3 0 ± 0.0 4分、P 9 Kで6.3 1 ± 0.0 7分であることに基因する。高沸点成分についてはP 9 KでもP 2 0 Mでも大差はないが、低沸点成分についてP 2 0 Mの保持時間が極端に短くなるため、このことはP 2 0 Mに較べP 9 Kの方が使用温度範囲が広く、同族列中でのS E Rの断絶が起りにくく、従ってS E Rを展開する何らかの指標の見つかる可能性の高いことを示していると言える。

#### 4.2 システムのくり返し精度

真空ビン(5ℓ)中に作製した標準試料を用いて試験した。

A P Lではトルエン88 ppmの標準試料0.5mlに対する10回の応答で、保持時間は9.3 1分(±1.5%)でピーク面積はインテグレータカウント数で6,8 1 8(±4.7%)、P 9 Kで同様にして、保持時間は6.3 1分(±1.0%)、ピーク面積は同じくカウント数で7,391(±6.9%)の結果を得た。

一定量のトルエンに関するA P Lでの平均カウント数とP 9 Kでの平均カウント数を比較すると、P 9 Kの方が変動幅が大きいものの概ね8.5%高く出ており、F I D感度を厳密に一致させることの難しさがうかがえる。

また、P 9 Kで酢酸n-ブチル170 ppmの標準試料0.5 mlに対する10回の応答をも見たが、保持時間は7.7 1分(±1.0%)、ピーク面積は平均カウント数6,2 1 7である。しかし、このカウント数の誤差は+22%、-2.8%あって真空ビン中での標準試料の調製に問題をなげかけている。

#### 5 結 語

A P Lカラムにおける炭化水素成分の沸点と比溶離速度の関係は既に発表済みであるが、3 mカラムにおける問題についての検討は今回が初めてである。いずれの場合も低沸点側で直線性がくずれ、カラムのデッドスペースが原因であろうと考えられるが、インテグレータの使用では自動的にデッドスペースを差し引くようなプログラムを組まなければ作業が煩雑になるので、今回は保持時間値をそのまま使用したが、各成分の溶離定数としては±0.0 1の範囲の数値としてまとめることができた。

P E Gカラムの方は、展開する指標が見出されていないので溶離定数としての問題は本格的に洗い出されていないが、A P Lカラムで分離できない2成分を十分に分離できたり、P E Gカラムで未分離のものをA P Lカラムで分離するといった相互補完関係が明らかになった。

分析対象も沸点70℃から200℃前後のものまで適用可能であり、P 9 Kカラムが150℃以上でも使用可能となるか、あるいはA P Lの使用を150℃にまで限定すれば、溶剤成分およびこれに準じた多成分系の検索に使えるものとする。

#### 6 文 献

- 1) 昆野信也 全国公害研究会誌1(2) 4~8(1976)