

『有機溶剤成分 分析手法』

信和化工株式会社

1. はじめに

労働省告示による作業環境測定基準の測定対象となる有機溶剤は、第1種有機溶剤が7物質、第2種有機溶剤が40物質あり異性体を含めると約60成分になります。これらの中には分子量や沸点が接近している化合物も多く、またアルコールやセロソルブなど吸着されやすい極性化合物も多く含まれているため、従来のパックドカラムを用いた分析では分離や定量性において問題点が多く残されています。

2. 液相と担体

ガスクロマトグラフィー充てん剤の中で最も一般に用いられる分配剤は、固定相液体（液相）と、これを担持し、固定する担体よりなります。

液相とは気相中の試料分子をその中に溶解させ気液分配をさせる物質で、気液分配の主役となるものです。液相として要求される物質は、

使用温度において液状でなければならないので融点が低く、また高温においても蒸気圧が低いこと。

熱によって物理的、化学的に変成しないこと

試料物質と化学反応しないこと。

などがあげられます。一般に使用されている液相は約300種類あります。

一方、担体は液相を支える脇役であり、珪藻土を焼成した基材が主に用いられます。担体として要求される性質は

液相を安定して担持すること。

気相分配を多くして分離能を高めるために、液相に大きい表面積を与える構造であること。

担体自身が試料成分を吸着しないために、その表面が物理的・化学的に不活性であること。

液相コーティング及びカラムへの充てんに耐える機械的強度があり通気性が良いこと。

高温分析にも使用できる耐熱性があること。

などです。

液相は多くの種類を必要としますが、担体は、上記の条件を満たすものであれば一種類で事足りません。しかし、現実にはこのような理想的な担体は存在しないため、珪藻土担体の他に用途に応じてカーボン担体やフッソ樹脂担体なども用いられます。

表1 各種担体の特性

担体 特性	SHINCARBON A	Shimalite TPA	Shimalite F	Shimalite W	Shimalite
組成	C	C ₈ H ₆ O ₄	-(CF ₂ -CF ₂) _n -	SiO ₂ (90%)	SiO ₂ (92%)
真比重(g/m ³)	1.5	1.5	2.3	2.5	2.5
高比重(g/m ³)	0.35	0.45	0.70	0.25	0.35
表面積 m ² /g BET 法	0.47	1.53	8.74	0.25	1.18
耐熱温度()	2000	185	210	500 ¹⁾	800 ¹⁾
分離能					
機械的強度					
液相担持能					
不活性度		2)			
耐水性				×	×

1) DMCS 処理 350

2) 塩基性物質は不可

3. キャピラリーカラム

キャピラリーカラムは中空の長い毛細管の内壁に液相をコーティングしたカラムで、内壁にコーティングされた液相が気相分配を行い、一方キャピラリーカラム内壁は液相を固定する担体の役目をします。

最近のキャピラリーカラムは、溶融石英キャピラリーカラムに液相を化学結合させたタイプのものが主流を占めていますが、溶融石英表面と液相分子及び液相分子間が架橋されているので、耐久性が優れています。また溶融石英は極めて高純度であり、金属酸化物に起因する試料の吸着や分解がほとんどなく良好な分離ピークが得られます。

表2に各種カラムの特性を示します。

表2 各種カラムの特性

カラム 特性	ミドルボア キャピラリーカラム	ワイドボア キャピラリーカラム	パッキングカラム
内 径(mm)	0.25	0.53	3.0
断面積(mm ²)	0.05	0.22	7.1
カラム長さ(m)	25 ~ 50	15 ~ 30	1 ~ 3
カラム内容積(cm ³)	1.5 ~ 2.5	3.3 ~ 6.6	7.1 ~ 21.2
液相膜厚(μm)、濃度(%)	0.1 ~ 1.0	1.0 ~ 5.0	1 ~ 30
相 比(V _g /V _l)	640 ~ 64	133 ~ 27	200 ~ 5
液相量(mm ³)	2 ~ 40	25 ~ 240	25 ~ 3000
キャリアーガス流量 (mL.min)	0.5 ~ 2.5	3 ~ 30	20 ~ 80
キャリアーガス線速度 (cm/sec)	10 ~ 35	20 ~ 80	5 ~ 20
理論段数(N)	100,000 ~ 200,000	10,000 ~ 50,000	1,000 ~ 5,000

4. キャピラリーカラムの注入法

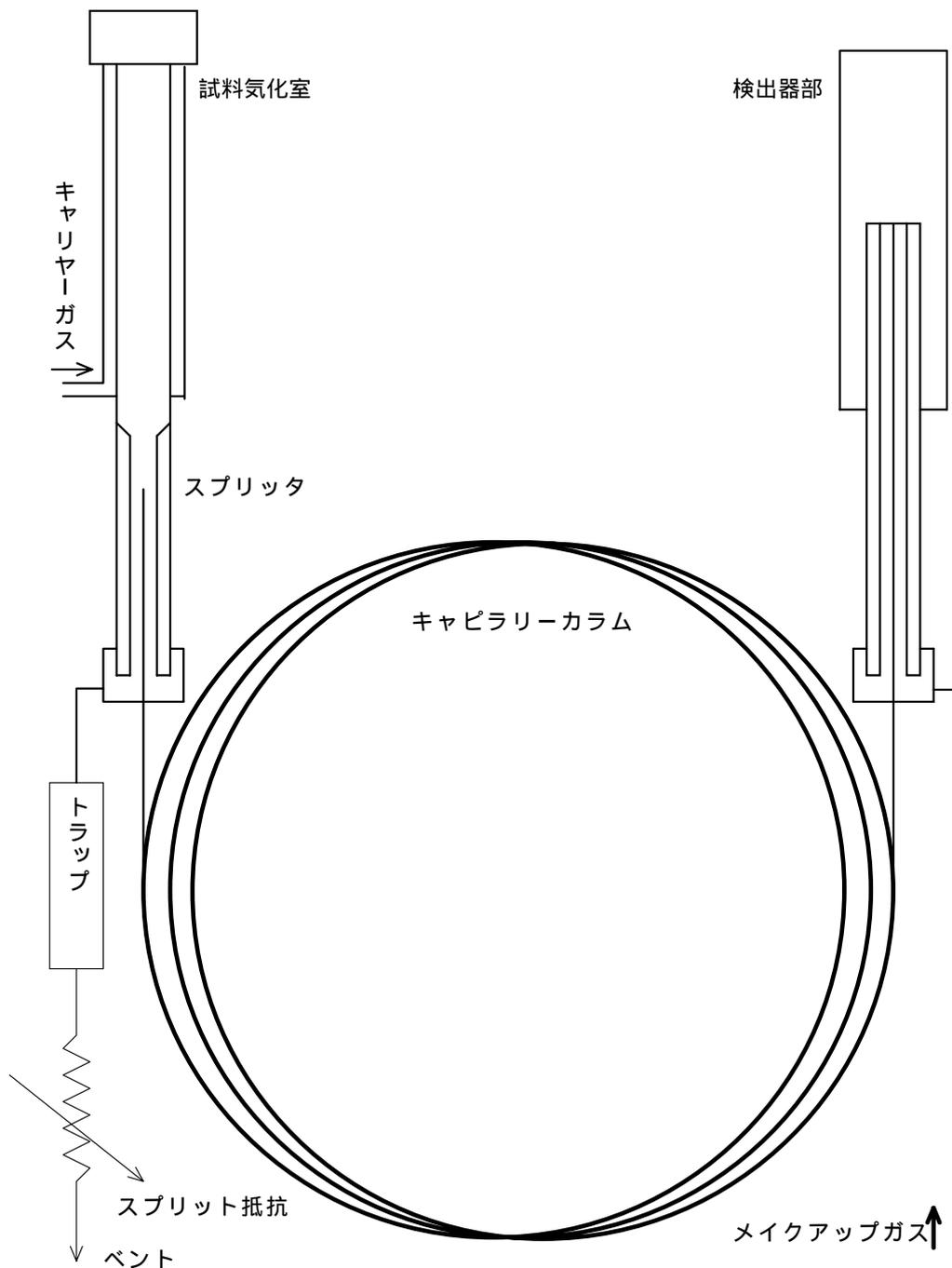
キャピラリーカラムの試料注入法には次のような方法があります。

- スプリット : 最も一般的な注入法、比較的高濃度試料に適用、高分離
- スプリットレス : 溶媒に溶けた比較的高沸点物質の微量分析、低沸点物質や気体試料には不適、昇温分析が必要
- コールドオン : 同上、熱分解しやすい試料に適する
- 全量注入 : 再現性に優れている、高分離は期待できない

スプリット注入法

高濃度（約 0.05%以上）の試料の分析によく利用される。

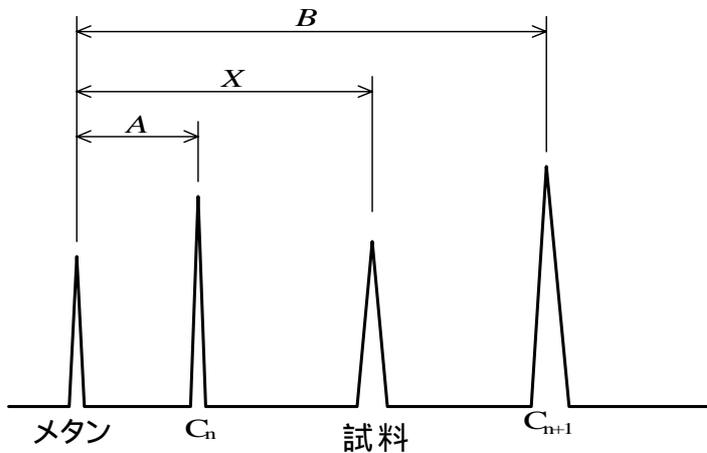
キャピラリーカラムを流れるキャリアガスの流量とスプリットベントに流れる流量比がスプリット比となる。通常 1/20 ~ 1/100 の間の比に設定する。定圧制御の場合はスプリット比を変えてもキャピラリーカラムを流れるキャリアガス量は変わらない。



リテンションインデックス

ガスクロマトグラフィーにおいて、ある成分のリテンションタイムの絶対値は同一の液相カラムでも、液相膜厚（濃度）、カラムサイズ、キャリアーガス流量、カラム温度などによって大きく変わります。しかし、n - パラフィンのリテンションタイムを尺度とした下記式で表すリテンションインデックス（Ix）では、分析条件の影響を受けることがほとんどなく液相の性質のみによって決定される値になります。

$$I_x = 100 \times \frac{\log X - \log A}{\log B - \log A} + 100 \times n$$



- X : 試料の R_t - メタンの R_t
- A : C_nH_{2n+2} の R_t - メタンの R_t
- B : C_{n+4}H_{2n+4} の R_t - メタンの R_t

表1 弊社キャピラリーカラム ULBON HR シリーズによる有機溶剤成分の 80 におけるリテンションインデックス（Ix）を示します。カラム選定や未知成分ピークの同定にご利用ください。

有機溶媒成分のリテンションインデックス Ix (80) (1 / 2)

Compound	HR-1	HR-52	HR-1701	HR-20M
Methanol	355	351	478	891
Acetone	470	474	589	826
IsoPropanol	476	490	586	918
Ethyl Ether	496	495	530	622
Methyl Acetate	510	524	597	837
Dichloromethane	518	525	609	939
Carbon Disulfide	529	539	571	747
trans-1,2-Dichloroethylene	554	565	613	868
Methyl Ethyl Ketone	576	594	690	914
2-Butanol	583	606	692	1018
Ethyl Acetate	594	608	677	895
n-Hexane	600	600	600	600
cis-1,2- Dichloroethylene	605	608	681	1003
Chloroform	605	623	698	1031
Isobutanol	609	621	726	1087
Methyl Cellosolve	616	633	745	1183
Tetrahydrofuran	620	636	695	884
1,2-Dichloroethane	633	656	738	1081
1,1,1-Trichloroethane	643	655	698	900
Isopropyl Acetate	644	657	720	904
n-Butanol	647	657	765	1142
Carbon Tetrachloride	664	675	700	896
1,4-Dioxane	691	711	788	1079
Trichloroethylene	693	707	752	1008
n-Propyl Acetate	694	709	778	984
Ethyl Cellosolve	694	710	816	1226
Isoamyl Alcohol	716	729	838	1207
Methyl Isobutyl Ketone	722	739	829	1020
N,N-Dimethylformamide	745	779	953	1329
Isobutyl Acetate	756	770	837	1022
Toluene	762	775	826	1062
Methyl n-Butyl Ketone	769	788	882	1094
n-Butyl Acetate	794	810	879	1083
Tetrachloroethylene	807	819	848	1043
Chlorobenzene	836	855	918	1231
Ethylbenzene	854	868	918	1147

有機溶媒成分のリテンションインデックス Ix (80) (2 / 2)

Compound	HR-1	HR-52	HR-1701	HR-20M
Isoamyl Acetate	859	873	941	1133
p-Xylene	863	876	925	1155
m-Xylene	862	876	926	1161
Cyclohexanol	867	886	998	1407*
Cyclohexanone	869	898	1016	1303
Cellosolve Acetate	878	901	997	1303
Stylene	879	896	962	1270
1,1,2,2-Tetrachloroethane	884	914	1035	1516*
o-Xylene	885	899	955	1203
Butyl Cellosolve	889	905	1008	1403
n-Amyl Acetate	895	911	980	1183
2-Methylcyclohexanol	920	939	1044	1413
"	928	946	1045	1420
2-Methylcyclohexanonone	924	951	1057	1315
3- Methylcyclohexanonone	925	954	1070	1334
3-Methylcyclohexanol	925	945	1051	1435
"	927		1056	1450
4-Methylcyclohexanol	929	947	1053 _{cis}	1439 _{cis}
"			1060 _{trans}	1456 _{trans}
4-Methylcyclohexanonone	930	960	1076	1344
m-Dichlorobenzene	988	1009	1074	1418
p- Dichlorobenzene	993	1015	1084	1446
o-Dichlorobenzene	1013	1037	1113	1484
o-Cresol	1030	1051	1264*	2001**
p-Cresol	1050	1071	1301*	2074**
m-Cresol	1052	1072	1303*	2081**

* : 100 ** : 150

上記表 1 において、リテンションインデックスの値が接近している 2 成分が完全分離する目安として、0.25mmID × 50m カラムでは 4 以上、0.53mmID × 30m カラムでは 10 以上の差が必要です。