

対数尺を用いた保持指数システムによるガスクロマト グラフィーのデータ収集・検索法

竹 田 一 郎*

(1975 年 4 月 9 日受理)

ガスクロマトグラフィーの保持値のデータを収集しておき、定性分析に有効に利用する方法を確立した。本法による定性分析は、保持値のデータを対数尺によりグラフ用紙上に転載後、未知試料と既知試料との横座標軸上の位置を比較することにより行われる。又、等間隔尺及び対数尺を使用することにより、保持指数、保持時間、保持比などを任意に使用して、データの書き込み、読み出しが可能であり、更にピークの有効理論段数が分かれば、用紙上に記載されている、任意の2成分のピークの分離の程度の推定も可能である。ガスクロマトグラフィーによる日常分析に本法を使用すれば、本質的に保持指数システムによるデータ処理が、容易に機械的に行える。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィーにおける定性分析は、未知試料と既知試料との保持値の比較により行われる。しかしながら、自分で測定した保持値のデータ、及び文献に記載されている保持値のデータ（以下文献値と略記）とも実際の定性分析にはあまり利用されていない。

最近、多くの機器分析の分野で、これらの装置により得られる種々のデータを集積し、それらを有効に利用することの重要性が強く論ぜられている。ガスクロマトグラフィーに関しては、保持値のデータを集積する多くの試みはなされているが、それらのデータの有効利用に関する研究は少ない。

まず、自分で測定したデータは、かなり再現性が良いにもかかわらず、適当な方法で整理され有効に利用されていない理由としては以下に述べる事が考えられる。

(1) クロマトグラムより直接得られる保持値（保持時間など）は、操作条件の関数であり、普遍化されたデータである保持比又は保持指数¹⁾ (retention index) に変換しなければ比較を行うことはできない。この変換のための計算が面倒なこと、(2) それらの計算のために特定の内部標準物質を同時に測定する必要のあること、(3) 保持比を使用すると未知ピークと既知ピークとの位置の一致度の判定が困難なことなどがあげられる。又、既知成分のみでなく、同時に測定された未確認成分のピーク位置も同様にデータとして保存しておき比較するに

は、かなりの困難が伴う。

一方、文献値は膨大な量にのぼり、有効に利用されれば、かなりの利益が得られると期待されるにもかかわらず、あまり利用されていない理由としては以下のことが考えられる。

まず、(1) 自分で測定したデータについて述べた多くの原因に加えて、(2) 文献値は完全に一般性のある数値ではなく、測定装置が異なれば異なった値の得られる恐れのあること、そのために文献値を使用する前に、自分で測定したデータと文献値との一致度の検討を行う必要があることがあげられる。ところが、これらの検討には多くの困難を伴い、結果としてこれらのデータを使用した際の信頼性の判定が困難となる。又、(3) 文献値の保持値の表現法として、保持時間、保持指数、 R_{F} 、保持比などが任意に使用されており、自分で測定したデータとの対応をつけにくく、比較検討をより一層複雑にしている。

ガスクロマトグラフィーにより定性分析を行うには以上のような多くの困難があるが、著者らは「対数尺使用によるガスクロマトグラフィーのデータ表示法²⁾」を発展させ、上記の困難をほとんど取り除いた、本質的には保持指数システムによるデータ収集、検索法を見いだした。本法では、又、ピーク位置、保持比、保持指数、キャリアーガス流速、分離管有効理論段数、ピークの分離の程度などの定性分析に関係する諸数値間の相互計算も簡単な操作により可能であり、効率的にデータ処理を行ったので報告する。

* 東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1-1-5

2 方 法

本法ではガスクロマトグラフィーの保持値、及びそれらに関する計算過程は、対数尺 {又は対数尺上の別の箇所に描かれた等間隔尺及び流速目盛 (Fig. 1)} により、グラフ用紙上で1件ごとに1行ずつ使用して表示記載される。なお、記載用グラフ用紙は、分離管内の固定相液体の種類と温度が決まれば、流速及び分離管長さのいかにかわらず同じものを使用できるが、固定相液体が同じであっても測定温度が異なれば、それに応じた記載用紙を準備しなければならない。

2.1 対数尺とデータ表示法

通常の充てん式分離管による保持値の整理には、Fig.

1に示すようにグラフ用紙 (幅約 2cm) 上に、10, 100, 1000 などの数値の間隔が各々 10cm となる対数尺を作成するのが適当である。又、この対数尺上に Fig. 1 の右下方に示すように適当な間隔を 10 等分した目盛を複数個作り、後述するように保持指数の計算に使用する。

データ記載に当たっては、まず用紙上に保持指数目盛を作らなければならないが、このためまず測定温度で適当な時間帯内に溶出する数種類の直鎖飽和炭化水素の混合物のクロマトグラムを測定し、各ピークの保持値 (死容量補正済の) を mm 単位で測定し、この保持値群が Fig. 2 の用紙 (B 5 判グラフ用紙が適当) のほぼ中央付近にくるように対数尺の位置を加減し、各ピークの保持値を用紙に縦線として記入する。用紙下端に保持指数の値を目盛り、これをこの条件下における標準とする。他



Fig. 1 Logarithmic scale

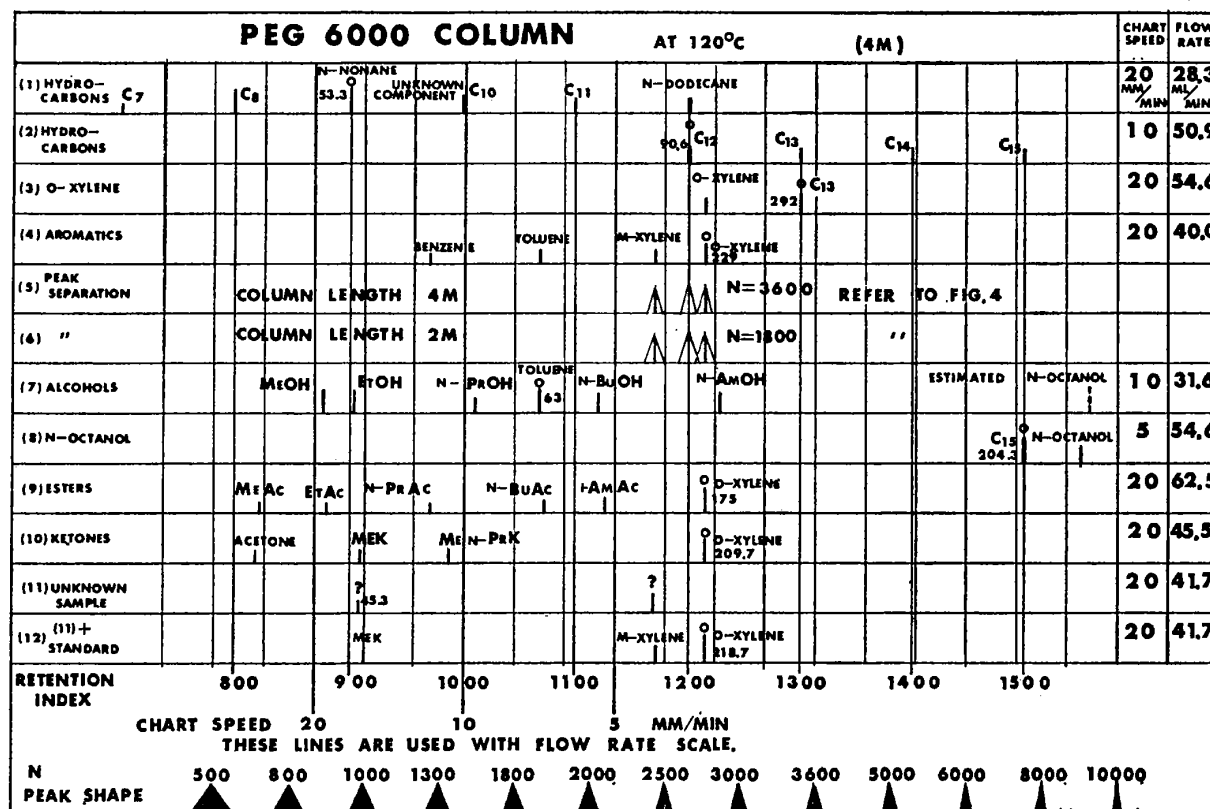


Fig. 2 An example of data compilation and calculation

Line 1: Calculate the retention values of *n*-decane and *n*-undecane using the following data (*n*-nonane 53.3mm, *n*-dodecane 252mm). Calculate the retention index value of the unknown component; Line 2 and 4: Calculate the relative retention value of *n*-dodecane (benzene=1.0); Line 5 and 6: Estimate degree of separation of samples containing *m*-xylene, *n*-dodecane and *o*-xylene using 4m and 2m columns; Line 7: Estimate the retention times of *n*-octanol at the flow rate of 30ml/min and 54.6ml/min; Line 9 and 10: Retention data compilation; Line 11 and 12: An example of qualitative analysis

の物質の横座標上の位置を決定するには、これらの炭化水素の任意の1種類を内標準物質として試料に加え、クロマトグラムを測定後、内標準物質を基準とし対数尺を用いて記載する。この方法で記載された任意の物質は、以後の測定において内標準物質として使用でき、その際短い縦線の上に○印をつけて明示する。又、本法による記載は、内標準物質による方法を原則とする。ピークの高さは縦線の長さで表現し、必要に応じてテーリングやリーディングの状態も記入する。

2.2 定性分析

定性分析は、試料に内標準物質になりうるものに加え(又は試料中の既知物質を利用し)、クロマトグラムを測定後、内標準物質を基準として各ピークの位置を記載用紙上に記入し、測定済みの物質で横座標軸上の位置の一致するものを見いだすことにより行う。しかしながら、試料の素性が全く分からない場合には適当な内標準物質を選ぶこともできないので、試料だけのクロマトグラムを測定して流速目盛(後述)を用いて用紙に記載し、試料ピークを妨害しない内標準物質を選定後、上記の方法で定性分析を行う{Fig. 2 (11), (12)}。

2.3 保持指数

記載済の物質の保持指数の値は、Fig. 2でその物質の両側に位置する直鎖飽和炭化水素の値から対数尺の右下の10等分目盛を使用して補内法により求めることができる(Fig. 3)。

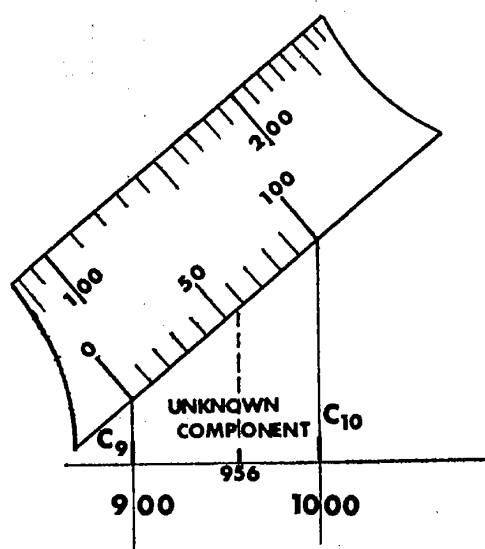


Fig. 3 Calculation of retention index

Retention index of unknown component = $900 + 56 = 956$

2.4 流速目盛

Fig. 1に示す対数尺上の流速目盛を作成するには、まず記載用紙の中央付近の任意の位置に縦線を引く。次に流速 30 ml/min で既知物質(例えば Fig. 2 の *n*-ノナン)の測定を行い保持値を得て、対数尺上でのその値を、例えば *n*-ノナンの位置に合わせ、その時の用紙上の縦線の合った対数尺上の場所に 30 ml/min の目盛を記入する。同様に流速 40, 50, 60 ml/min の場合の保持値について対数尺を移動し、それぞれの場合に、この縦線と合った対数尺上の箇所に 40, 50, 60 の目盛を記入して流速目盛を作成する(記録紙の送り速度が異なるときは、後述のように各速度に応じて記載用紙上の縦線を追加して描く)。

この方法では、分離管温度が少し変化したとき生ずる保持値の変動を、保持比表示の場合のように打ち消してくれる機能を持たないこと、長期間分離管を使用していると固定相液体の溶出により、しだいに保持値の変動を生じてくることなどのため、記載及び読み出し精度の信頼性が落ちることに注意しなければならない。又、これは定められた分離管で特定の温度でしか使用できない。

2.5 ピーク形の表示

一般に分離管の理論段数の計算は、試料注入点からピーク頂点までの距離とピーク幅を用いて行うが、分離管の死容量の補正後(補正保持値)同様にして計算すると、見掛けの理論段数ともいえるものが得られ、これは Purnell の分離係数³⁾ *S* (separation factor) 又は有効理論段数 N_{eff} と称されている。 $N_{\text{eff}} = 16 \times (d/w)^2$ ここで *d* は原点(空気ピーク位置)からピーク頂点までの距離、*w* はピーク変曲点で引いた2本の接線が基線を切り取る長さを表す。

ここでピーク変曲点で引いた2本の接線と基線とで構成される、ピークを代表すると考えられる三角形を、対数尺を使用しグラフ用紙上に転載してみる。このとき、用紙上でのピーク幅 = $100 \times \log$ (原点よりピーク後端までの距離/原点よりピーク前端までの距離) = $100 \times \log \left[\frac{d + (w/2)}{d - (w/2)} \right]$ mm となるが、これを変形し、前記 N_{eff} の式より得られる (d/w) の値を代入すると $100 \times \log \left[\frac{(\sqrt{N_{\text{eff}}} + 2)}{(\sqrt{N_{\text{eff}}} - 2)} \right]$ と N_{eff} のみの関数となる。このことは、 N_{eff} の等しいピークは、用紙上ですべて同じ幅を持つことを意味している。従って Fig. 2 の下端に示すように、記載用紙にピーク幅 $100 \times \log \left[\frac{(\sqrt{N_{\text{eff}}} + 2)}{(\sqrt{N_{\text{eff}}} - 2)} \right]$ mm で計算された各有効理論段数に相当するピーク形を描いておけば、適当な2成分混合物を実際に測定したときの分離の程度は、そ

それぞれの有効理論段数に相当するピーク形を記載用紙上で単に作図することにより、容易に推測することが可能となる。

3 記 載 例

前節では、保持値を記載用紙に記入し保持指数として読み出す方法を主にして記述したが、実際には当面している問題を解決するために、種々の方法を組み合わせて使用する。以下、PEG 6000 分離管、温度 120°C で実際に測定して得られた数種の物質の保持値のデータ (Table 1) を用いて、これらを記載用紙上 (Fig. 2) に表示する方法を示す。なお、紙数の関係で細部については省略した。

3.1 保持指数

n-ノナンと *n*-ドデカン 混合物のクロマトグラムから

Table 1 Retention values of some chromatogramst

(1)††		Toluene	63.0
He flow rate	28.3ml/min	1-Butanol	82.6
Chart speed	20mm/min	<i>n</i> -Amyl alcohol	144.4
<i>n</i> -Heptane	18.8mm	(9)	
<i>n</i> -Octane	31.4	He flow rate	62.5ml/min
<i>n</i> -Nonane	53.3	Chart speed	20mm/min
Unknown component	71.3	Methyl acetate	22.7mm
(<i>n</i> -Decane	89.2)	Ethyl acetate	30.6
(<i>n</i> -Undecane	150.0)	Propyl acetate	50.1
<i>n</i> -Dodecane	252.0	Butyl acetate	84.6
(2)		iso-Amyl acetate	110.4
He flow rate	50.9ml/min	<i>o</i> -Xylene	175.0
Chart speed	10mm/min	(10)	
<i>n</i> -Dodecane	90.6mm	He flow rate	45.5ml/min
<i>n</i> -Tridecane	151.7	Chart speed	20mm/min
<i>n</i> -Tetradecane	253.0	Acetone	26.7mm
<i>n</i> -Pentadecane	422.0	Methyl ethyl ketone	42.9
(3)		Methyl <i>n</i> -propyl ketone	64.4
He flow rate	54.6ml/min	<i>o</i> -Xylene	209.7
Chart speed	20mm/min	(11) Unknown sample	
<i>o</i> -Xylene	189.7mm	He flow rate	41.7ml/min
<i>n</i> -Tridecane	292.0	Chart speed	20mm/min
(4)		Unknown component (1)	45.3mm
He flow rate	40ml/min	Unknown component (2)	174.3
Chart speed	20mm/min	(12) Unknown sample+ <i>o</i> -Xylene	
Benzene	64.9mm	He flow rate	41.7ml/min
Toluene	107.9	Chart speed	20mm/min
<i>m</i> -Xylene	182.0	Unknown component (1)	44.9
<i>o</i> -Xylene	229.0	Unknown component (2)	173.7
(7)		<i>o</i> -Xylene	218.7
He flow rate	31.6ml/min		
Chart speed	10mm/min		
Methanol	23.2mm		
Ethanol	26.8		
1-Propanol	46.7		

Column: PEG 6000, 4m, 120°C; † Some examples of data presentation are shown in Fig. 2 using these retention data.
†† These experimental numbers correspond to the line numbers in Fig. 2, respectively.

補正保持値として各々 53.3 mm, 252 mm が得られた。*n*-デカン, *n*-ウンデカンの保持値を求めよ。又, 未知成分として溶出した保持値 71.3 mm の物質の保持指数はいくらか。

Fig. 1 の対数尺を, その目盛の 53.3 がやや左よりにくるように記載用紙の第 1 行目に合わせ, 53.3, 252 に相当する点で用紙の下端まで縦線を引く (Fig. 2)。適当な等間隔尺をこの両線間に斜めに当てて 3 等分後, 対数尺により *n*-デカン 89.5, *n*-ウンデカン 150 と各々相当する目盛を読み取る。

次に未知成分の保持指数は, *n*-ノナン (900) と *n*-デカン (1000) との間に等間隔尺の 100 目盛を斜めに当て, 端数分 56 を求め, それを 900 に加算して 956 と求められる。

3.2 保持比, 分離の程度

試料及び流速を変えてクロマトグラムの測定を 2 回行い, Table 1 の (3), (4) に示す結果が得られた。これより, ベンゼンを基準とした場合の *m*-キシレン及び *n*-ドデカンの保持比を求めよ。次に *n*-ドデカンを測定したときの分離管の有効理論段数が約 3600 段であるとして, *m*-キシレン, *n*-ドデカン, *o*-キシレン混合物を測定した際の, ピークの分離の程度を推定せよ。又, 分離管の長さを半分にした場合の分離の程度はどのように変わるか。

Table 1 の (3), (4) をそれぞれ記入した Fig. 2 の (3), (4) から *m*-キシレン, *n*-ドデカンの保持比は, ベンゼンの位置に対数尺の 1.0 を合わせ, *m*-キシレン 2.81, *n*-ドデカン 3.25 と読み取る。

又, *m*-キシレン, *n*-ドデカン, *o*-キシレンのピークの分離の程度を推定するには, Fig. 2 (5) に示すように各々のピーク位置は近接しているの, 有効理論段数は等しいと仮定して, 段数 3600 に相当するピーク形を作図して行。分離管の長さを半分にしたとき, 有効理論段数がほぼ半分になると仮定すれば, その相当段数のピーク形を同様に作図すればよい {Fig. 2 (6)}。

4m, 及び 2m の分離管を使用し, 実際にこれらの混合物の測定を行ったクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

3.3 流速

分離管出口でのキャリアーガス流速が, 30 ml/min 及び 54.6 ml/min のとき, *n*-オクタノールの保持時間はいくらになるか。Table 1 のデータを用い推定せよ。

n-オクタノールの測定データはないが, 他の直鎖飽和アルコール系の溶出位置をみると, *n*-プロパノールより

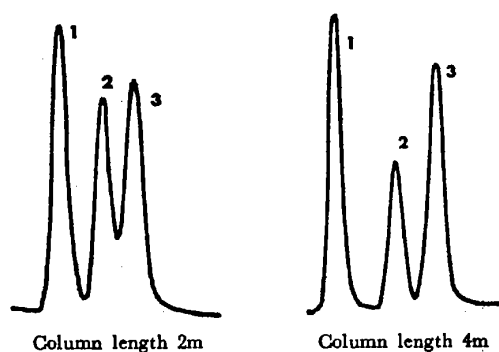


Fig. 4 Separation of *m*-xylene (1), *n*-dodecane (2) and *o*-xylene (3) on PEG 6000 columns

Compare these data with those of line (5) and (6) of Fig. 2

後は、炭素数が1個増加するごとに保持指数がほぼ等間隔で増加しているのを利用してこの位置を定める {Fig. 2 (7)}.

Table 1 を用い次の方法によって対数尺上に流速目盛を作る. ここで使用している記録紙送り速度は, (5), 10, 20 mm/min と倍数関係になっているので, 記載用紙上に 30.1 mm ($100 \times \log 2 = 30.1$) の間隔で任意に縦線を3本引き, Fig. 2 下段に示すように記録紙送り速度を目盛る. Fig. 1 の対数尺上の流速目盛が作成されると推定される場所に任意に等間隔の仮目盛をつける. Fig. 2(1) の測定値を記載するとき, 内標準物質 (例えば *n*-ノナン) の縦線に対数尺上のその物質の保持値に相当する目盛が合致している状態で, 使用している記録紙送り速度 (20) に相当する縦線と合う仮目盛を読み取り, 仮目盛とその測定で使用している流速 (28.3) との関係をグラフに描く. 上記操作を Fig. 2 (2), (3)……以下のすべての測定値について行った後, 流速 30, 40, 50, 60 ml/min に相当する仮目盛の値を補内法により求め, 対数尺上の各々相当する仮目盛の位置で線を引き, 30, 40, 50, 60 ml/min の流速目盛とする.

この目盛を利用すれば, 保持値が分かり, 直ちに保持時間が各々 80 分及び 54 分と求められる (実際にキャリアガス流速 54.6 ml/min で測定した *n*-オクタノールの保持時間は 52.7 分であった).

4 考 察

4.1 文献値の利用

文献値を利用するには, まず自分で使用している装置で, 本法によりある程度データの収集を行い, 次にそれを利用して, 別のデータ記載用グラフ用紙に文献値のみを記載する. この記載には, 保持比及び保持指数による

方法があるが, できれば後者の方法によるのが望ましい. データを記載したら, 両方法により記載されたデータ間の一致度をよく検討し, 文献値が有用であると判定がつけば, 両データの一致度を常に考慮しながら使用する. 極性の大きい分離管など, 分離管によっては両方のデータ間に非常に大きい差を生ずることがあるので特に注意が必要である.

4.2 保持指数表示の利点

本法では, 保持値の対数をとって横座標軸上に表示するため, ほぼ等間隔の保持指数目盛が得られ, 保持指数法の多くの利点を直接利用して, 定性分析を行うことができる. これらの利点の主なものとしては, 共通性のある各種の試料分子の構造と, それらの保持指数とは, 簡単な加減算の関係で結びついているものが多いため, 記載用紙上で既知物質より, 未測定物質の大体のピーク位置を推定できる場合のあること, 既知ピークと未知ピークとの一致度の判定の尺度として, 本法では単に両ピーク間の差をみればよいことがあげられる. 実用上本法の最大の利点は, このようにピークの一致度の判定が容易なため, 既に記載済の物質のピーク位置を, 新しく測定して重複して記載するとき, それらのピーク位置のばらつきの程度を常に検査・補正しながらデータ収集を行えることにあると考えられる.

5 結 言

ガスクロマトグラフィーの保持値に関係のあるデータを対数尺を使用して系統的に整理しておき, 必要に応じて未知試料の定性分析に有効に利用する方法について述べた. 一般に, 保持値のデータの整理は複雑であり, これまで測定された多くのデータを利用しようとするれば, かなりの努力を必要とするが, 本法によれば, 機械的に容易に, これらのデータの有効利用を図ることができる.

なお, 本研究を行うにあたり有益な御助言, 及び御検討をいただいた東京工業試験所益子洋一郎所長に厚く感謝の意を表します.

(1964 年 11 月, 第2回応用スペクトロメトリー東京討論会において一部講演)

文 献

- 1) E. Kováts: *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
- 2) 竹田一郎, 益子洋一郎: *工化*, **62**, 1798 (1959).
- 3) J. H. Purnell: *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1268.

☆

Data compilation and retrieval of gas chromatography using logarithmic scale and retention

index system. Ichiro TAKEDA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1-5, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

Retention values of various samples read on chromatograms are transferred to logarithmic values on section paper using a logarithmic scale, and then read out as retention index values using equally divided scale. By sliding the scale, relationship between carrier gas flow rate and the retention values can be obtained, and relative retention values also calculated easily. For the description of the retention values, all the substances already recorded on the section paper can be used as an internal standard. Qualitative analysis is performed by comparing the peak position of the unknown sample containing an internal standard with that already recorded.

Peak shapes of a certain number of effective plates

can be expressed as equal width triangle. So, separation of peaks can be estimated merely by drawing a triangle of the number of effective plates at the position of the peaks on the section paper.

The method is simple, but more useful than usual numerical expression.

(Received Apr. 9, 1975)

Keywords

Data retrieval

Gas chromatography

Logarithmic scale

Retention index

6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオンを用いる鉄の吸光光度定量*

土屋 正臣, 佐々木洋興**

(1975 年 5 月 22 日受理)

6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオン (以下 HNPD と略記) を合成し, HNPD を用いる鉄(II)の吸光光度定量について基礎的な条件を検討した. HNPD は鉄(II)と反応して水溶性青色錯体を容易に生成する. 鉄(II)-HNPD 錯体の呈色溶液は (630~640)nm に極大吸収波長を有し, pH 範囲約 8.5~10.2 で最高の発色を示した. 鉄濃度と吸光度の間には良好な直線関係が認められ, モル吸光係数及び吸光度 0.001 に対する感度はそれぞれ $1.96 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 及び $2.6 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$ であった. 多量のコバルト, 銅は妨害するが, その他の通常のイオンは妨害しない. 錯体の組成を検討した結果, 金属:HNPD=1:1 と推定された.

1 緒 言

6-ヒドロキシ-5-ニトロソ-1,3-ジメチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,4-ピリミジンジオン(HNDU)は銅(II)¹⁾, 鉄(II)²⁾と反応して吸光光度定量に利用された. 今回 HNDU に関連する HNPD を合成して各種金属イオンとの反応性につき検討した. その結果波長 390 nm 以上に吸収を示すのは鉄(II) 630 nm のみで特異的であった. HNPD 溶液は長期間放置しても安定であり, 鉄(II)と

容易に水溶性の青色錯体を形成して呈色も安定である. 又, HNDU 法³⁾に比べると妨害イオンをしゃへいすることも認めたので, 鉄(II)-HNPD 錯体の生成につき基礎的な諸条件を検討して, 抽出, 汙過などが不要なため操作は簡単で, 繰り返し精度がよい鉄(II)の光度定量方法を確立した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

HNPD 溶液: HNDU の合成法¹⁾に準じ, 次のように合成した. 尿素とシアノ酢酸エチルエステルの縮合物を亜硝酸ナトリウムでニトロソ化した後, 6N 塩酸で約 15 分加熱して得られる. 水から再結晶して mp 262°C の淡紫色結晶を得た. 岡ら³⁾の方法と同様にして過塩素酸

* ピリミジン誘導体に関する研究 (第 6 報). 前報は土屋正臣, 佐々木洋興: 日化会誌, 1975, 996

** 慶応義塾大学日吉化学教室: 神奈川県横浜市港北区日吉町 665