

報 文

液晶を固定相としたガスクロマトグラフィーにおける 高誘電率妨害成分の直流電場印加法による除去*

渡部 勝憲[®] , 鈴木 繁喬^{**} , 荒木 峻^{***}

(1979 年 12 月 26 日受理)

液晶を固定相にした分離管(カラム)に直流電場を印加すると、試料中の特定成分が吸着される。この現象は液晶がネマティック配向であること、電場の強さと比誘電率に比例して吸着量が増すことなどが分かった⁴⁾⁵⁾。そこで、この現象の分析化学的应用の一つとして、高誘電率成分と共存する低誘電率成分の分析を試みた。これは通常の方法では、低誘電率成分の分析の際に高誘電率成分が妨害となり、定量が不可能な場合に、電場を印加したカラムを用いて高誘電率成分を吸着させ、低誘電率成分のみ溶出させ、定量するものである。ここでは食用油と共存する数種の芳香族炭化水素の分析に用い、この結果を基にポリスチレン容器に保存されている揚めんに含まれるスチレンなどの分析を行った。

1 序 論

液晶をガスクロマトグラフィーの固定相に用いると芳香族異性体の分離が効果的に行われることが報告されている^{1)~3)}。又、液晶はその等方性液体に比べて蒸気圧、粘性が小さいなど固定相液体として用いる場合の有利な特性を持っている。著者らは液晶の電場効果に注目し、液晶を固定相とした分離管(カラム)に直流電場を印加するガスクロマトグラフィーについて検討を行ってきた⁴⁾⁵⁾。カラムに直流電場を印加すると、試料中の特定成分がカラム内に吸着されることを見だし、この現象はネマティック液晶下で起こること、吸着量は電圧に比例して増加し、かつ吸着成分の比誘導率に比例して増すことを明らかにした⁴⁾⁵⁾。

本報では、これらの知見に基づき、吸着現象の応用の一つとして、高比誘電率成分と共存する微量の低比誘電率成分の分析への適用を試みた。これは、低比誘電率成分を定量する際に共存する高比誘電率成分がクロマトグラム上分離されず妨害となる場合、直流電場を印加する

ことで、多量の高比誘電率成分を吸着させ、低比誘電率成分のみを溶出させ、定量するものである。ここでは、食用油中に共存する芳香族炭化水素類の分析を検討し、実際例としてインスタント食品用ポリスチレン製容器に入った揚めん中に含まれるエチルベンゼン、スチレンなどの分析を行った。

2 装 置

ガスクロマトグラフには、ガラス毛管カラムが取り付けられるよう改造した F & M 810 型(水素炎イオン化検出器付き)を用いた。電場を印加するカラムは、ガラス毛管の内部に金属線(ニッケル線、0.125 mmφ、日本電球社製)が同軸状にそう入されており、又毛管外壁には導電性樹脂(シルベスト P-246、徳力化学研究所製)が塗布されている。固定相液体となる液晶は、溶液にしてこのカラム内を通過させ、窒素を通して溶媒を除去することで毛管に塗布した。直流電源には光電子増倍管用電源(浜松テレビ製モデル HD)を用い、電場は金属線と導電性樹脂との間に印加した。

3 ガスクロマトグラフ条件

固定相液体: *p*-アゾキシジアニソール (4,4'-ジメトキシアゾキシベンゼン)

カ ラ ム : 0.35 mm i. d. × 0.80 mm o. d. × 40 m,
ニッケル線 (0.125 mmφ)

試料導入部温度 : 200 °C

* 液晶を固定相としたガスクロマトグラフィー (第3報). 前報は渡部勝憲, 鈴木繁喬: 日化, **1980**, 582

** 東京都立大学工学部工業化学科: 東京都世田谷区深沢 2-1-1

*** 横浜国立大学工学部工業分析化学研究室: 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

恒温槽温度: 120 °C

水素炎イオン化検出器: 230 °C

キャリアガス: 高純度窒素

水素流量: 20 ml/min

試料導入量: 1 μ l (スプリット比, 1:20)

4 結果及び考察

4.1 含酸素化合物の吸着挙動

食用油中に含まれる低沸点成分には油脂の酸化分解生成物としての含酸素化合物が予想されることから, エステル類 (酢酸ブチル, 酢酸アミル, 酢酸ヘキシル), アルデヒド類 (ヘキサナール, ヘプタナール, 2-エチルヘキサナール, フェニルアセトアルデヒド), ケトン類 (メチルイソブチルケトン, エチルイソブチルケトン, ジイソプロピルケトン) 計 10 種類の化合物について吸着挙動を検討した. *p*-アゾキシジアニソールを固定相液体としたカラム (ニッケル線入り) を用いて, 各化合物の濃度 0.2 %, 2.0 % のエーテル溶液 1 μ l を注入した. 得られたクロマトグラムには, Fig. 1 に示したように, 150 V 印加することで濃度 2 % の試料においても完全に吸着され, 溶媒のピークだけが認められる. このように, アルデヒド, ケトン, エステル類などの含酸素化合物はクロマトグラム上から完全に消去されることが示された.

4.2 芳香族炭化水素類に対する電場の影響

エチルベンゼン, スチレン, α -メチルスチレンの検量線への電場の影響について, 0 から 150 V までの電圧の範囲で検討した. エチルベンゼン, スチレン, α -メチルスチレンを 64 ppm, 160 ppm, 800 ppm, 2000 ppm になるようにジエチルエーテルで希釈し, 試料とした.

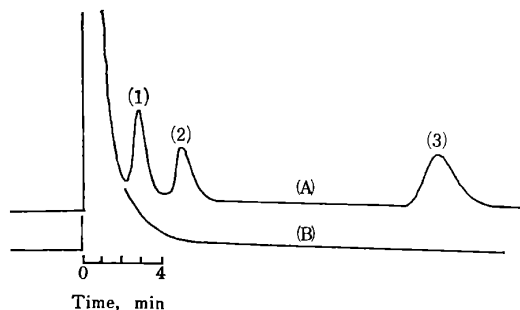


Fig. 1a Chromatograms of oxygen contained compounds

(1) Hexanal; (2) Heptanal; (3) Phenyl acetaldehyde; (A) Without electric field; (B) Applied electric field (150 V DC); Sample size: 1 μ l (2 % solution in ether)

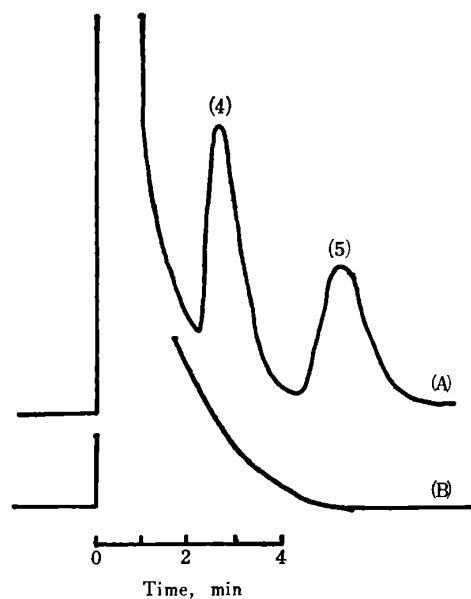


Fig. 1b Chromatograms of oxygen contained compounds

(4) Ethyl isobutyl ketone; (5) 2-Ethylhexanal; Other conditions as in Fig. 1a

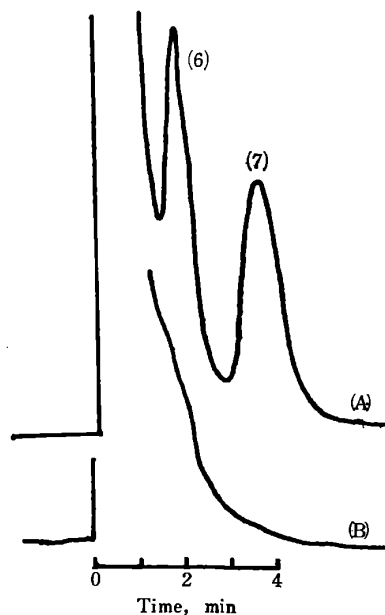


Fig. 1c Chromatograms of oxygen contained compounds

(6) Methyl isobutyl ketone; (7) Diisopropyl ketone; Other conditions as in Fig. 1a

各試料の検量線を Fig. 2 に示した. この 3 種類の化合物の応答は誤差範囲内で一致していた. Fig. 2 より明らかなように, 電場の有無にかかわらず検量線は直線となっており, 電場を印加しても上述の 3 種類の化合物は十分定量できることが分かった. この定量での変動係数

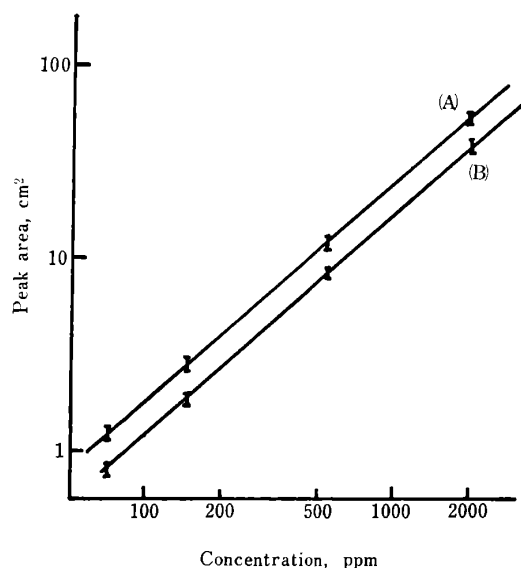


Fig. 2 Calibration curves of aromatic hydrocarbons

Sample size : 1 μ l (ether solution); (A) Without electric field; (B) Applied electric field (50~150 V DC); Sample : Ethylbenzene, styrene, α -methylstyrene

は 2% 前後でやや大きい値を示した。Fig. 2 中の電場を印加したときの検量線 (B) と印加しないときの検量線 (A) とで差異が現れているのは、スプリット比が変動してしまったためである。

次に、含酸素化合物の存在下でのエチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレンの定量について検討した。酢酸エステル類の添加比を芳香族炭化水素に対して 1 倍から 45 倍まで変化させた結果では Fig. 3 に示したように 150 V 印加することで、妨害となる酢酸エステル類のピークはクロマトグラム上からは消去され、スチレンなどのピークのみがクロマトグラム上に残った。これらのピークから検量線を用いて得た定量結果は添加量とよく一致した。

4.3 食用油中に溶存するスチレンなどの分析

4.1, 4.2 の結果から、含酸素化合物と共存する芳香族炭化水素の分析が可能であることが示されたので、次に食用油中の芳香族炭化水素分析用標準液を調製し、実験を行った。

4.3.1 標準液の調製 天ぷら油約 300 g を蒸留し、200 $^{\circ}$ C までの留分を捕集し、その留分をジエチルエーテル約 3 ml で抽出し、無水硫酸ナトリウム層に通した。このエーテル溶液に、スチレン、エチルベンゼン、 α -メチルスチレンの一定量を添加し、5 ml に希釈した。これを芳香族炭化水素分析用の標準液とした。

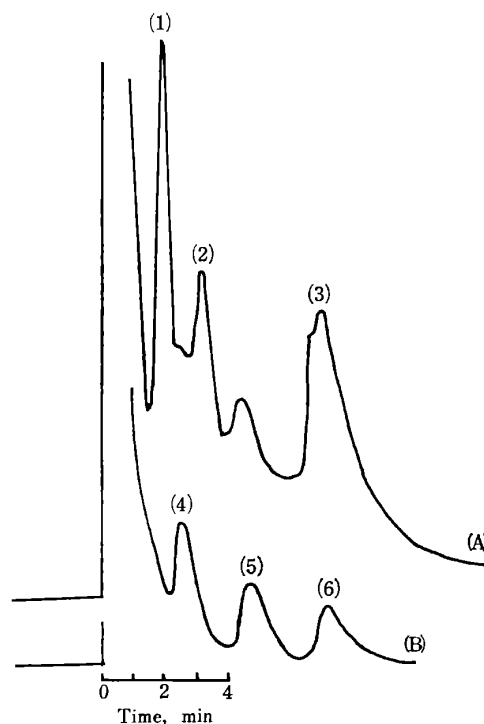


Fig. 3 Chromatograms of aromatic hydrocarbons coexisting with esters of acetic acid

(1) Butyl acetate; (2) Amyl acetate; (3) Hexyl acetate; (4) Ethylbenzene; (5) Styrene; (6) α -Methylstyrene; Sample size : 1 μ l (ether solution); Ratio of aromatic hydrocarbons to esters is 1 : 8. (A) Without electric field; (B) Applied electric field (150 V DC)

各成分の濃度を 250 ppm にした標準液のクロマトグラムを Fig. 4 に示した。Fig. 4 中には多くのピークが現れ、スチレンなどを他の成分から分離定量することは困難である。カラムに 150 V 印加したときの同一試料のクロマトグラムを Fig. 5 に示した。このクロマトグラムには、含酸素化合物と思われる成分のピークは消去され、芳香族炭化水素類のみのピークが認められる。ピーク面積から検量線を用いて得られた濃度は 253 ppm で、変動係数は 3.2% であった。

4.3.2 分離能の向上 ここまでに用いたカラムは、分離と吸着とを兼ねて用いているため、内部の金属線の影響でカラム効率が低い ($HETP \approx 1.5$ cm)。含酸素化合物を吸着させるためには、カラムの長さは短くてもよいことを知ったので、分離能を向上させるために、通常の毛管式分離管 (ウィスカー壁) の出口に電場を印加できる短いカラムを接続する方式を検討した。この毛管式分離管で分離後、短いカラムで含酸素化合物を吸着させる方式でのカラム効率は、Table 1 に示したように、極めて向上されている。又、Fig. 6 に示したように分離

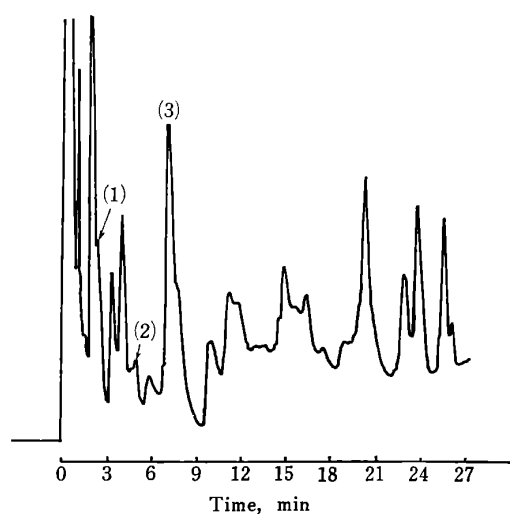


Fig. 4 Chromatograms of food oil fraction spiked with aromatic hydrocarbons (250 ppm)

(1) Position of ethylbenzene; (2) Position of styrene; (3) Position of α -methylstyrene; Sample size: 1 μ l

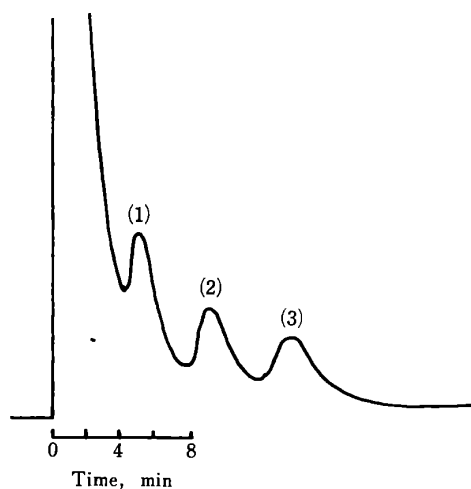


Fig. 5 Chromatograms of food oil fraction spiked with aromatic hydrocarbons under electric field (150 V DC)

(1) Position of ethylbenzene; (2) Position of styrene; (3) Position of α -methylstyrene; Sample size: 1 μ l

Table 1 Column efficiency

Column (Stationary phase)	N (plates)	HETP (cm)
0.35 mm i. d. $\times$ 40 m, Ni wire (<i>p</i> -azoxydianisol)	2800	1.5
0.35 mm i. d. $\times$ 18 m, whisker wall + 0.35 mm i. d. $\times$ 3 m, Ni wire (<i>p</i> -azoxydianisol)	15000	0.13
0.20 mm i. d. $\times$ 18 m, whisker wall + 0.35 mm i. d. $\times$ 1.5 m, Ni wire (<i>p</i> -azoxydianisol)	28000	0.07
0.35 mm i. d. $\times$ 20 m, whisker wall + 0.35 mm i. d. $\times$ 2.5 m, Ni wire (4,4'-diamyloxyazoxybenzene)	13500	0.15

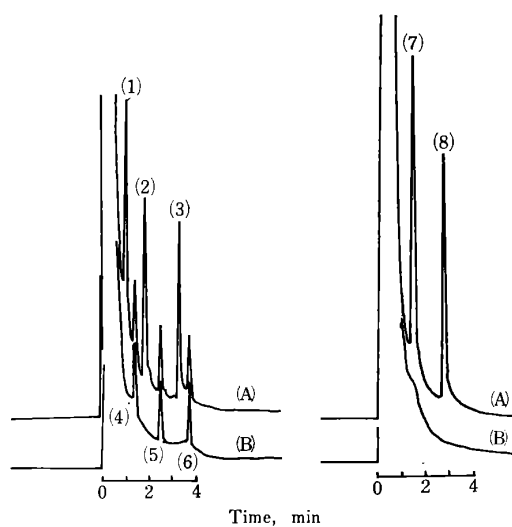


Fig. 6 Chromatograms of aromatic hydrocarbons, esters, ketones and aldehydes

(1) Butyl acetate; (2) Amyl acetate; (3) Hexyl acetate; (4) Ethylbenzene; (5) Styrene; (6) α -Methylstyrene; (7) Ethyl isobutyl ketone; (8) 2-Ethylhexanal; (A) Without electric field; (B) With electric field (150 V DC); Column: *p*-Azoxydianisol (18 m $\times$ 0.35 mm i. d., whisker wall + 2.5 m $\times$ 0.35 mm i. d., Ni-wire); Sample: 1 μ l (2000 ppm in ether solution)

もよくなり、含酸素化合物も十分除去できることが分かった。

実際の試料への応用の1例として、インスタント食品で、ポリスチレン容器に保存されている揚げ中のスチレンなどを分析した。

4.3.3 揚げ中のスチレン分析用試料の調製 ポリスチレン容器中の揚げ全量 80 g をソックスレー抽出器を用いジエチルエーテルで抽出し、濃縮して 3 ml にした。

この試料の 1 μ l を *p*-アゾキシジアニソールカラム

Table 2 Analytical result of aromatic hydrocarbons

Run	Compounds				
	Ethylbenzene	Styrene	α -Methylstyrene	Propylbenzene	
(A)	I	0.115 ppm	0.092 ppm	ND†	0.017 ppm
	II	0.114	0.088	ND	0.018
	III	0.119	0.086	ND	0.019
	av.	0.117 ppm	0.089 ppm	ND	0.019 ppm
	dev. (%)	1.25	2.54	—	4.54
(B)		0.114 ppm	0.089 ppm	ND	

(A) *p*-Azoxydianisol column at 122 °C under 250 V DC; (B) 4,4'-Diamyloxyazoxybenzene column at 87 °C under 500 V DC; † ND was not detectable.

に注入し分析した。印加電圧 250 V で得られた結果を Table 2 に示した。これらの分析値の変動係数は 5 % 以内であった。なお、溶出成分確認のために、分離カラムに用いる固定相を替え、すなわち、4,4'-ジアミロキシアゾキシベンゼンカラム (500 V 印加, ネマティック液晶) を用いて分析した。このカラムを用いて得られた定量結果 (Table 2) は *p*-アゾキシジアニソールカラムの分析値とよく一致していた。

5 結 論

液晶を固定相としたカラムに直流電場を印加することで、比誘電率の大きい化合物ほど、大きな吸着量が大きくなることを示してきた。この現象の応用として、食用油中に溶存する微量の芳香族炭化水素の分析を行った。食用油中の低沸点成分として含酸素化合物が予想され、これは芳香族炭化水素の分析に妨害成分となる。10 種類の含酸素化合物での検討の結果、2 % まで試料中に存在しても、電場の印加でクロマトグラム上から除去できることを示した。又、この電場の印加によるエチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレンの検量線への影響はなく、十分定量可能であることを示した。

含酸素化合物の除去はカラムを短くしても可能であることを知ったので、通常の毛管式分離管の後に短い吸着用カラムを接続する方法を採用した。この方法は、吸着と分離を兼用にしたカラムに比べ、カラム効率が格段に向上し、カラムの取り扱いが簡便になった外、分離管の選択が広範囲になるなどのはん用性の高くなることが期待できる。実試料へのこの方法の応用として、ポリスチレン容器に保存されているインスタント食品の揚げん中のスチレンなどの分析を行った。

この検討の結果、液晶を固定相とし、直流電場を印加したカラムは、含酸素化合物と共存する芳香族炭化水素の分析に有効であることが分かった。

(1979 年 6 月, 第 40 回分析)
(化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) H. Kelker : *Ber. Bunzenges. Phys. Chem.*, **67**, 698 (1963).
- 2) P. J. Porcaro, P. Shubiak : *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 690 (1971).

- 3) D. G. Willey, G. H. Brown : *J. Phys. Chem.*, **76**, 69 (1972).
- 4) K. Watabe, S. Suzuki, S. Araki : *J. Chromatogr.*, **192**, 89 (1980).
- 5) 渡部勝憲, 鈴木繁喬, 荒木 峻 : 日化, **1980**, 582.

☆

Elimination of highly polar compounds as interferences through application of DC electric field on liquid crystal stationary phase in gas chromatography. (Liquid crystals as the stationary phase in gas chromatography. III.) Katsunori WATABE, Shigetaka SUZUKI* and Shun ARAKI** (*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo; **Department of Industrial Analytical Chemistry, Faculty of Technology, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

In the series of our investigation on a liquid crystal as the stationary phase in gas chromatography, it was found that the compounds with high dielectric constant are adsorbed in the column when a DC electric field is applied to it and at that time the liquid crystal should be or should have been changed to a nematic mesophase by the electric field. In this report, an application of this phenomenon is described for determination of the lower-dielectric compounds co-existing with large amounts of the higher-dielectric ones: by making the higher-dielectric compounds adsorbed in the column under the electric field, the lower-dielectric ones were separated and determined without any interference from the higher-dielectric ones. Some aromatic hydrocarbons present in a food oil were determined. The calibration curves were linear for the hydrocarbons under the electric field, and the interference from polar and volatile compounds in the food oil could be avoided. Furthermore, styrene, ethylbenzene, α -methylstyrene and propylbenzene in the extract from the fried noodle packed in a polystyrene container were determined.

(Received Dec. 26, 1979)

Keywords

Aromatic hydrocarbon
Dielectric constant
Field effect
Gas chromatography
Glass capillary column
Nematic liquid crystal
Oxygen contained compound