

# グラッシーカーボンを用いる気固クロマトグラフィー

田中 一彦, 石塚 紀夫, 砂原 広志\*

(1975年8月4日受理)

グラッシーカーボンの GC-10, 20, 30 (熱硬化性樹脂を不活性ガスふん囲気中で各々 1300, 2000, 3000°C で加熱処理して得られる炭素質物) を気固クロマトグラフィーの充てん剤として用い, これらの気固クロマトグラフィー的挙動から充てん剤としての有効性を検討した。

各種有機化合物に対して, GC-10, 20, 30 は吸着特性に差異が認められ, ベンゼンに対するテーリングは GC-10, 20, 30 の順に減少し, その理論段数は 1 m カラムにおいて GC-10, 20, 30 の順に増大し, GC-30 では約 140 段であった。

*n*-ヘキサンの保持時間は試料導入量を増減させることにより変化し, その変化の程度は GC-10, 20, 30 の順に減少し, GC-30 ではほとんど認められなかったことから, 各々のグラッシーカーボンの吸着能は GC-10, 20, 30 の順に減少していることが考えられた。

テーリング, 保持時間変化の大きい GC-10, 20 にテーリング減少剤として DOP を 1.5% コーティングしたところ, テーリング, 保持時間変化を抑制することができた。

テーリング, 保持時間変化の小さい GC-30 による気固クロマトグラフィーでは, 低級脂肪族炭化水素が分離し, 1.5% DOP をコーティングした GC-20 による気液固クロマトグラフィーでは, 脂肪族アルコール, 酢酸エステル, ベンゼン, トルエン, キシレンの分離などが可能であった。

## 1 緒 言

グラッシーカーボン (以下 GC と略記) はボルタメトリ<sup>1)</sup>, クロメトリー<sup>2)</sup>などの電極, 発光分光分析用の電極<sup>3)</sup>に検討された結果, 従来用いられてきたグラファイトカーボンとは異なる性質を有することが知られた。

藤永ら<sup>4)</sup>は GC-20 をガスクロマトグラフィーの担体として用い, 1% PEG-600 をコーティングして脂肪族アルコールの分離を行った。著者らも GC の持つ非吸着性, 耐熱性, 耐薬品性に着目し, 種々の有機化合物に対する気固クロマトグラフィーについて研究してきたが, 本報においては東海電極製の GC-10, 20, 30 の気固クロマトグラフィー的挙動の比較検討から, 充てん剤としての有効性を検討した。

## 2 実 験

### 2.1 GC の前処理

一般に GC と呼ばれるものは, 不活性ガスふん囲気中で熱硬化性樹脂を 1300°C 以上で加熱処理することによって得られる炭素質物をさし<sup>5)</sup>, 本研究で使用された

\* 名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町 1-1

GC は GC-10, 20, 30 と呼ばれ, 1300°C, 2000°C, 3000°C の熱処理により製造されたものである。これら GC は乳ばちで粉碎して目的の粒度にふるい分けをした後, ガスパナーによる強熱処理, 濃塩酸による酸処理をし, 水洗後, 250°C 程度の温度で乾燥させてカラム内に充てんした。

### 2.2 装置及び試薬

用いたガスクロマトグラフは日立製 F-6 型 (FID), 柳本製 GCG-500T 型 (TCD) であり, カラムとしてステンレス製 (3 mm×1 m), キャリヤーガスとして窒素ガスを用いた。

各種有機化合物は脂肪族炭化水素, 脂肪族アルコール, 酢酸エステル, 芳香族化合物などであり, 和光純薬社製の特級品及びマチソン製ガスクロマトグラフ用超特級品を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 GC の吸着特性

**3.1.1 クロマトグラムの形状** 一般に気固クロマトグラフィーではラングミュア型<sup>6)</sup>の吸着特性であるため, その得られたクロマトグラムはテーリングを示すことが多い。各々の GC を用いた結果, Fig. 1 に示すようにベンゼンのクロマトグラムはテーリングが認められ,

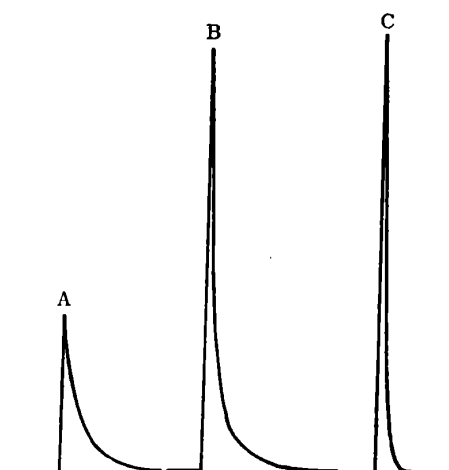


Fig. 1 Chromatogram profiles on benzene with GC-10, 20 and 30

Sample size : 0.2  $\mu$ l; For column conditions see Table 1; A : GC-10; B : GC-20; C : GC-30

その程度は GC-10, 20, 30 の順に減少し, GC-30 ではほとんど認められなかった. この結果はトルエン, *n*-ヘキサンについても同様であり, 試料に対する GC の吸着能が GC-10, 20, 30 の順に減少していることが考えられた.

**3.1.2 理論段数** ベンゼン, *n*-ヘキサンに対する各々 100 メッシュの GC-10, 20, 30 (カラム: 1 m  $\times$  3 mm, 内径) の理論段数は Table 1 に示すように両者とも GC-10, 20, 30 の順に増大し, GC-30 ではベンゼン, *n*-ヘキサンに対して各々 140.9, 128.4 段であった.

Table 1 Number of theoretical plate of benzene and *n*-hexane on GC-10, 20 and 30

Sample	Number of theoretical plate		
	GC-10	GC-20	GC-30
Benzene	86.3	129.4	140.9
<i>n</i> -Hexane	73.3	116.6	128.4

Sample size : 0.2  $\mu$ l; Column length : 1 m  $\times$  3 mm i. d.; Particle size : 100 mesh; Column temp. : 150°C; Nitrogen flow rate : 20.7 ml/min

**3.1.3 粒度の影響** カラム温度を 150°C, キャリヤガス流量を 20.7 ml/min とし, *n*-ヘキサンに対する各々の GC の 100, 150, 200 メッシュの粒度についての保持時間の変化は Table 2 に示すように粒度が細くなるほどその時間が増大し, (200/100 メッシュ) の比率は GC-10, 20, 30 の順に減少した. このことは

GC の粒度を細くすることによって *n*-ヘキサンと GC との間での相互作用, すなわち, 吸着作用をより強く受けるためと考えられ, GC-10, 20, 30 の順に吸着能が減少していることが考えられた. しかしながら, 100 メッシュの場合の保持時間は GC-30 > GC-10 > GC-20 の結果を示したが, このことは後述の結果 (Fig. 3) で示すように試料導入量の変化に対する保持時間の特異性によるものであると考えられる.

Table 2 Effect of particle size of glassy carbon on the retention time for *n*-hexane

Glassy carbon	Retention time (s)			Ratio 200/100 mesh
	100 mesh	150 mesh	200 mesh	
GC-10	16.1	38.3	57.5	3.57
GC-20	11.6	21.2	25.0	2.17
GC-30	19.5	21.4	22.0	1.14

For column conditions see Table 1

**3.1.4 分離能** 同一測定条件下で各々の GC を用いて, 和光純薬製特級品の *n*-ヘキサンのクロマトグラムを比較したところ, Fig. 2 に示すように異なるクロマトグラムが得られた. GC-10 では三つ, GC-20 では二つ, GC-30 では一つのピークが得られた. そのため, マチソン社製ガスクロマトグラフ用超特級品を用い, 同様に 3 種類の GC を用いた場合のクロマトグラムを比較したところ, 3 種類とも一つのピークが得られた. この結果より, *n*-ヘキサン及びその不純物と思われるピークの数から分離能は GC-10, 20, 30 の順に低下してい

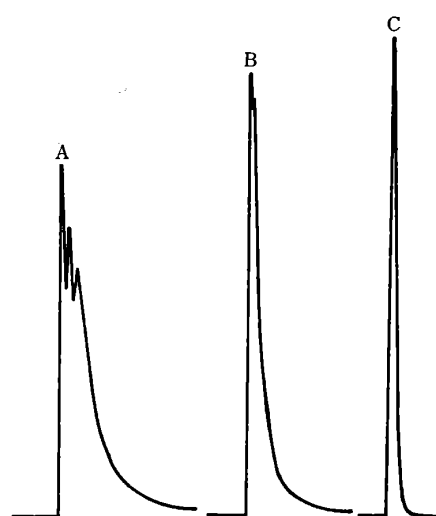


Fig. 2 Chromatogram profiles on *n*-hexane with GC-10, 20 and 30

Sample size : 0.2  $\mu$ l; For column conditions see Table 1; A : GC-10; B : GC-20; C : GC-30

ることが考えられた。

**3.1.5 試料導入量** *n*-ヘキサン 導入量とそのクロマトグラムピーク面積の間には直線関係が認められたが、試料導入量を増大させると保持時間が変化する現象が認められた、Fig. 3 に示すように試料導入量の増大による保持時間の変化は GC-10, 20, 30 の順に減少し、GC-30 ではほとんど認められない。この結果はベンゼン、トルエンについても同様な傾向を示し、これは試料導入量が少ないほど試料に対する各々の GC の吸着作用を強く受けるためと考えられる<sup>7)</sup>。又、3.1.1 及び 3.1.3 で述べた結果より明らかなように GC-30, 20, 10 の順に吸着能が増大しているため、GC-10, 20, 30 の順にその影響を強く受けたためと考えられた。

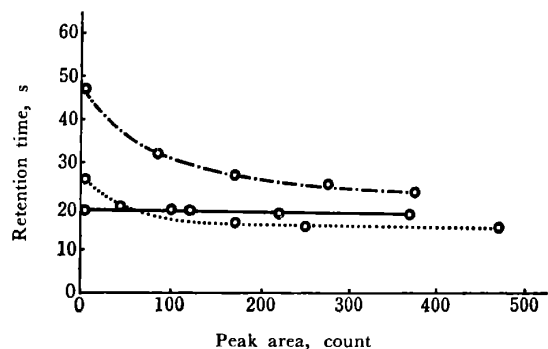


Fig. 3 Relation between retention time and peak area of *n*-hexane with several amounts of injected sample

Sample size: 0.01 to 0.2  $\mu$ l; For column conditions see Table 1; ---○--- GC-10; - - -○- - - GC-20; —○— GC-30

**3.1.6 保持時間変化及びテーリングの抑制** 気固クロマトグラフィーにおいて、武内ら<sup>7)</sup>は、試料導入量の増減による保持時間の変化を低濃度の液相をコーティングする、いわゆる、気液固クロマトグラフィーによって抑制することが可能なことを述べている。そこで保持時間変化の大きい GC-20 に 1.5% DOP をコーティングしたところ、Fig. 4 に示すようにその変化を抑制することが可能であった。

一方、充てん剤に低濃度の液相をコーティングすることは、Eggertsen ら<sup>8)</sup>が述べているように液相がテーリング減少剤としての役目をし、充てん剤の吸着能を減少させることが考えられる。そこでテーリングを示す GC-20 のベンゼン、トルエンに対するクロマトグラムをコーティングの前後について比較したところ、1.5% DOP、又は 1.5% PEG のコーティングによって良好なクロマトグラムが得られた。

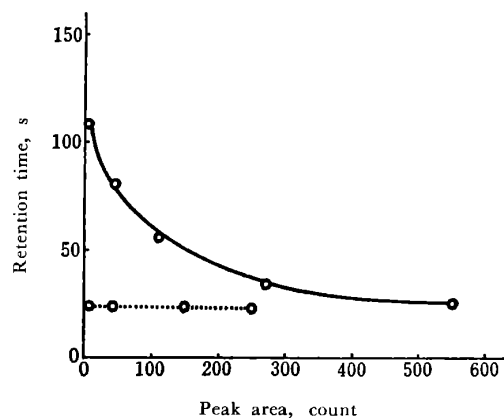


Fig. 4 Relation between retention time and peak area of toluene with several amounts of injected sample

Sample size: 0.01 to 0.2  $\mu$ l; For column conditions see Table 1; —○— GC-20; - - -○- - - GC-20 coated with 1.5% DOP

### 3.2 気固クロマトグラフィーへの応用

**3.2.1 低級脂肪族炭化水素の分離** 一般にメタン、エタン、エチレン、アセチレンのような低級脂肪族炭化水素は液相に対する溶解度が小さいため気液クロマトグラフィーでは分離が困難な場合が多く、通常、活性炭、モレキュラーシーブス、シリカゲルなどが用いられる<sup>9)</sup>。

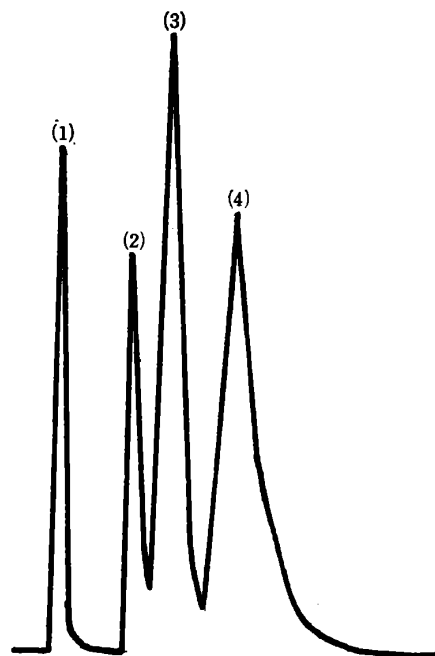


Fig. 5 Separation of methane, ethylene, acetylene and ethane with GC-30

Particle size of GC-30: 200 mesh; Column temp.: 14°C; Nitrogen flow rate: 20.0 ml/min; (1) Methane; (2) Ethylene; (3) Acetylene; (4) Ethane

そこでテーリング及び保持時間変化の小さい GC-30 を用い、メタン、エタン、エチレン、アセチレンの分離を試みたところ、Fig. 5 に示すように良好な分離が得られ、GC-30 が気固クロマトグラフィー用充てん剤として使用可能なことを認めた。

### 3.3 気液固クロマトグラフィーへの応用

**3.3.1 ベンゼン、トルエン、キシレンの分離** テーリング減少剤として低濃度の液相をコーティングした気液固クロマトグラフィーにより、ベンゼン、トルエン、キシレンの混合物の分離を試みたところ、Fig. 6 に示すように 1.5% の DOP をコーティングした GC-20 により良好な分離が得られ、その保持容量は Fig. 7 に示すように保持容量の対数と沸点の間には直線関係が認められた。

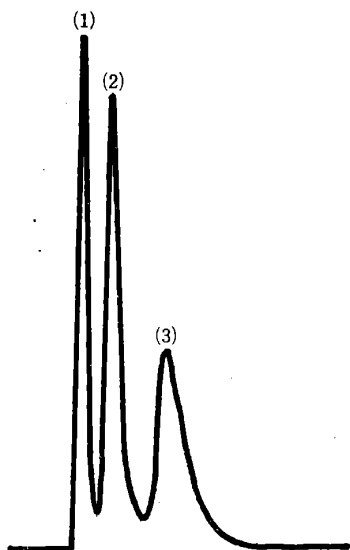


Fig. 6 Separation of benzene, toluene and xylene with GC-20 coated with 1.5% DOP

Particle size of GC-20: 150 mesh; Column temp.: 140°C; Nitrogen flow rate: 20.0 ml/min; (1) Benzene; (2) Toluene; (3) Xylene

### 3.3.2 脂肪族アルコール、酢酸エステルとの分離

1.5% の DOP をコーティングした GC-20 により、*n*-, *iso*-, *sec*-, *tert*-ブチルアルコール混合物の分離が、又酢酸メチル、エチル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル混合物の分離が可能であり、酢酸エステルにおいては、ベンゼン、トルエン、キシレンの分離の結果と同様に保持容量の対数と沸点の間には直線関係が認められた。

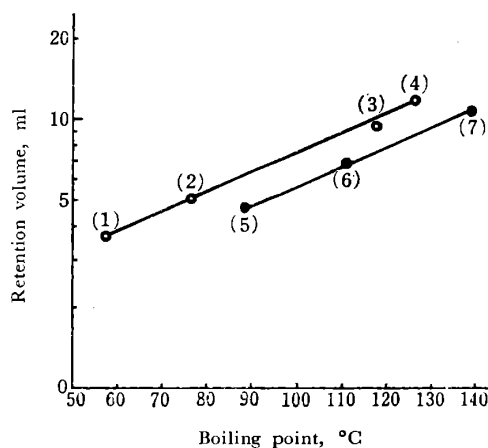


Fig. 7 Relation between retention volume and boiling point of several samples on GC-20 coated with 1.5% DOP

Sample size: 0.2  $\mu$ l; Column temp.: 150°C; —○— (1) methyl acetate, (2) ethyl acetate, (3) *iso*-butyl acetate, (4) *n*-butyl acetate; —●— (5) benzene, (6) toluene, (7) xylene

## 4 結 言

GC は熱処理製造温度により物理的性質に差異が認められるが、クロマトグラフィー的にも大きな差異が認められ、テーリング、試料導入量に対する保持時間変化の結果から、その吸着能は GC-10, 20, 30 の順に減少する傾向にあり、又、理論段数は GC-10, 20, 30 の順に増大した。これらの結果から、気固クロマトグラフィーにおいては GC-30 を、気液固クロマトグラフィーにおいては GC-10, 20 に 1.5% 程度の液相をコーティングしたカラムを用いて、各種有機化合物の分離が可能であった。

## 文 献

- 1) T. Ishizuka, H. Sunahara: *Rev. of Polarography*, **14**, 176 (1967).
- 2) 武内次夫, 三輪智夫: *工化*, **89**, 398 (1966).
- 3) 森田 清, 砂原広志, 石塚紀夫, 中山 登, 山田 恵彦: *分光研究*, **16**, 169 (1967).
- 4) 藤永太郎, 荻野善紀, 村井重夫: *本誌*, **16**, 497 (1967).
- 5) 山田恵彦: “新しい工業材料の科学”, p. 265 (1967), (金原出版).
- 6) 日本化学会編: “実験化学講座”, 続 9, p. 152 (1965), (丸善).
- 7) 武内次夫, 高山雄二: “入門ガスクロマトグラフィー”, p. 128 (1965), (南江堂).
- 8) F. T. Eggertsen, H. S. Knight, S. Groennings: *Anal. Chem.*, **28**, 303 (1956).
- 9) 文献 6), p. 204.

☆

**Gas-solid chromatography using glassy carbon as column packing.** Kazuhiko TANAKA, Toshio ISHIZUKA and Hiroshi SUNAHARA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Three kinds of glassy carbon (GC) were used as column packing, and the effectiveness on the gas-solid chromatography (GSC) was investigated on various organic compounds. These GC were produced by Tokai Electrode Mfg. Co., Ltd. and referred to as GC-10, GC-20 and GC-30, and the resisting temperatures were 1300, 2000 and 3000°C, respectively.

These GC were applied to analysis of benzene or *n*-hexane, and the following results were obtained: (1) magnitude of tailing; GC-10 > GC-20 > GC-30, (2) number of theoretical plate; GC-30 > GC-20 > GC-10, (3) adsorption capacity; GC-10 > GC-20 > GC-30, (4) resolution; GC-10 > GC-20 > GC-30.

Methane, ethane, ethylene and acetylene were clearly separated from the mixture by GC-30, which showed the smallest tailing and the weakest adsorption capacity among these GC used.

The retention time for *n*-hexane on GC-10 or GC-20 varied with increasing injected amount because of strong adsorption capacity of these GC. When GC-10 or GC-20 was coated with 1.5% DOP, the variation of the retention time was not recognized because of reduction of the adsorption capacity. By coating GC-10 or GC-20 with 1.5% DOP or 1.5% PEG-6000 it was possible to reduce the tailing of benzene.

The mixture of methyl, ethyl, *n*-butyl and *iso*-butyl acetates, and the mixture of benzene, toluene and xylene were clearly separated by use of GC-20 coated with 1.5% DOP, and linear relationships were obtained between logarithmic retention volume and their boiling points.

(Received Aug. 4, 1975)

### Keywords

Column packing

DOP coated glassy carbon

Gas-solid chromatography

## グラッシーカーボン中間体を用いる気固クロマトグラフィー\*

田中 一彦, 石塚 紀夫, 砂原 広志\*\*, 山田 恵彦\*\*\*

(1975年8月4日受理)

不活性ガスふん囲気において, 熱硬化性樹脂を (300~1000)°C の温度域で処理して得られたグラッシーカーボン中間体を, 気固クロマトグラフィーの充てん剤として用い, 各種有機化合物に対する気固クロマトグラフィー的挙動についての検討を行った。

(300~1000)°C の温度域で得られたグラッシーカーボン中間体は, 分子ふるい効果を示し, 脂肪族炭化水素, アルコール, アミン, エステル, ケトンにおける直鎖型の化合物を吸着し, その側鎖型の化合物は吸着されず, クロマトグラムピークを与えた。環状化合物において, ベンゼン, トルエン, キシレン, フルフルールは吸着し, シクロヘキサン, シクロペンタン, テトラヒドロフランは吸着されず, クロマトグラムピークを与えた。

被吸着分子の分子径からグラッシーカーボン中間体の表面微細孔は約5オングストロームで, その形状は合成ゼオライトのように円型ではなく, スリット状であると考えられた。

グラッシーカーボン中間体が分子ふるい効果を示す温度域は, その内部表面積, 吸湿率, 炭素構造化の発達を示す電気比抵抗の変化する温度域と相関性が認められ, 分子ふるい効果の最も強く現れる温度は約800°Cと考えられた。

多成分系試料に対するグラッシーカーボン中間体と10%PEG-6000(クロモソルブNAW)とのクロマトグラムの比較が行われ, *n*-, *iso*-, *sec*-, *tert*- のブチルアルコール混合物において, PEG-6000のカラムでは四つのピークを, グラッシーカーボン中間体のカラムでは三つのピークを与えたことから, *n*-ブチルアルコールが選択的に吸着されていることを認めた。

\* グラッシーカーボンを用いるガスクロマトグラフィーに関する研究(第2報)。前報は田中一彦, 石塚紀夫, 砂原広志: 本誌, 25, 183 (1976)

\*\* 名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町1-1

\*\*\* 東海カーボン製造株式会社防府研究所: 山口県防府市大字浜方569