

# 直鎖ジカルボン酸メチルエステルの ガスクロマトグラフィーについて

田 崎 美 智 子

## Gas Chromatography of Dicarboxylic Methyl Esters

Michiko TAZAKI

直鎖ジカルボン酸をメチルエステルとしてガスクロマトグラフィーを行なった。ガスクロマトグラフィーの条件としては種々なものが考えられるが、これは飽和脂肪酸メチルエステルと同じような構造をしていることより脂肪酸メチルエステルの条件の使用が考えられる。

自然界に存在している各種の有機物はガスクロマトグラフィー的とり扱いを受けているものが多い。このジカルボン酸もその存在が広く自然界で認められているが、ガスクロマトグラフィーによる検策の報告は二、三件しかみあたらない。著者<sup>1)</sup>は木ロウ中のジカルボン酸の定量をガスクロマトグラフィーで行ない、その基礎的データの必要を痛感した。

本報では以下に示すような条件であらかじめ精製したジカルボン酸メチルエステルを何種類か混合して試料とし、ガスクロマトグラフィーを行なって結果を比較検討しその基礎的資料の一部とした。

ケイソウ土系のクロモソルブ WAW と弗素樹脂系のフルージン T 6 を担体として PEGA、シリコンオイル Linde 45 およびカーボワックス 20 M を液相とした充てん剤を用いた。それぞれの担体に液相を 5% および 15% 含浸した充てん剤でカラム温度を 160, 190, 220°C の三段階に変化させ、他の条件はできるだけ一定としてそのクロマトグラムの特徴を理論段数および HETP から比較した。

その結果、一般にクロモソルブ WAW を担体とした場合に、その理論段数はフルージン T 6 のそれより高く、特にカーボワックス 20 M の液相を用いたカラムがより高い値を示した。フルージン T 6 が担体のカラムでは用いた液相の種類に関係なく似たようなピークと理論段数が得られた。

### 1. 結 言

ジカルボン酸は動植物界に広く存在しており、また合成的には低級のものから高級のものまで多種類のものが得られて工業的に重要な意義をもっているが多い。

本報で扱ったジカルボン酸は分子中に不飽和結合、環状結合を含まず、またアルキル基の枝分かれもないもので、 $C_nH_{2n}(COOH)_2$  の一般式であらわされる  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸である。脂肪酸はカルボキシル基の極性を減ずるためにエステルにして、そのエステルのピークの

あらわれ方を考究することがガスクロマトグラフィーにおいては通常化しているが、本報でのジカルボン酸の処理法も脂肪酸の場合と同じである。

最近、脂肪酸についてはエステル化をしないで、カルボキシル基が分子中に存在したまま試料としてカラムに注入して、好ましい結果を得たという報告<sup>2,3)</sup>もある。しかしジカルボン酸についてはまだそのような研究はみあたらない。ジカルボン酸は一般に高沸点物でしかも二個のカルボキシル基が存在するために条件の選定が困難なのである。

最近までにみられたジカルボン酸メチルエステルの分離条件としては、固定相液体にポリエチレングリコールやポリエステル系のもの<sup>4)</sup>を使用したり、無極性のアピエゾングリース<sup>5)</sup>を用いたものなどがある。そして担体は前二者は

セライト 545, 後者は C-22 で、いずれもケイソウ土系のものである。

本報ではジカルボン酸をメチルエステルとして分離した。すなわち  $C_{4d}^*$  から  $C_{13d}$  までのジカルボン酸メチルエステルを同一カラムで、

表1 試料 ジカルボン酸メチルの混合割合

ジカルボン酸メチル	重量百分率 (%)	モル百分率 (%)
$(CH_2)_2(COOCH_3)_2$	19.2	26.5
$(CH_2)_4(COOCH_3)_2$	18.4	20.2
$(CH_2)_6(COOCH_3)_2$	17.8	16.8
$(CH_2)_7(COOCH_3)_2$	16.4	14.6
$(CH_2)_8(COOCH_3)_2$	15.4	12.8
$(CH_2)_{11}(COOCH_3)_2$	12.6	8.8

表2 実験条件

固相	Cromosorb WAW 80~100 mesh			Flusin T6 30~60 mesh		
	液相量 wt%	カラム温度 °C	カラム	液相量 wt%	カラム温度 °C	カラム
PEGA	5	160	A-1 <sup>a)</sup>			
		190	A-2			
		220	A-3			
	15	160	B-1	15	160	F-1
		190	B-2		190	F-2
		220	B-3		220	F-3
Silicone Oil Linde 45	5	160	C-1			
		190	C-2			
		220	C-3			
	15			15	160	G-1
					190	G-2
					220	G-3
Carbowax 20M	5	160	D-1			
		190	D-2			
		220	D-3			
	15	160	E-1	15	160	H-1
		190	E-2		190	H-2
		220	E-3		220	H-3

a) キャリヤーガス流量 75ml/min

\* 炭素数  $n$  のジカルボン酸のメチルエステルを  $C_{nd}$  と記す。以下同じ。

温度以外の条件を一定として得られたクロマトグラムから、各条件での理論段数と HETP を求めた。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

コハク酸メチル ( $C_{4d}$ ), アジピン酸メチル ( $C_{6d}$ ), コルク酸メチル ( $C_{8d}$ ), アゼライン酸メチル ( $C_{9d}$ ), セパチン酸メチル ( $C_{10d}$ ), ブランル酸メチル ( $C_{13d}$ ), これらの六種の試料は、市販のジカルボン酸をフィッシャー法によりメチルエステルとしてから、蒸留精製した。そして表1のような割合の混合物を作りこれをそれぞれの実験に用いた。

### 2.2 装 置

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製 GC-3AF 型, 水素炎イオン化検知方式。カラムはステンレスチール, コイル状, 内径 3 mm, 長さ 100 cm。

### 2.3 ガスクロマトグラフィーの条件

特にことわってあるものを除いてすべての実験条件は次のようである。キャリアーガスはヘリウム, 流速 55 ml/min, 水素流量 78ml/min, 空気流量 780ml/min, カラムの充てん剤の組みあわせ, 実験時の温度等は表2に示す。結果のとりまとめに便利のようにそれぞれの組みあわせには表に記したようにカラムに名称をつけた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 保持値

担体をクロモソルブ WAW として PEGA を 5% と 15% 付着させた A-1 と B-1 を比較してみると, 試料全部の流出が終わるまでに A-1 で約 7 分, B-1 で約 26 分かかっている (図 1, 図 2)。また同一カラム条件でも, 温度が上昇して 220°C になると, A-3 で約 1 分, B-3 で約 2 分半というような短い時間とな

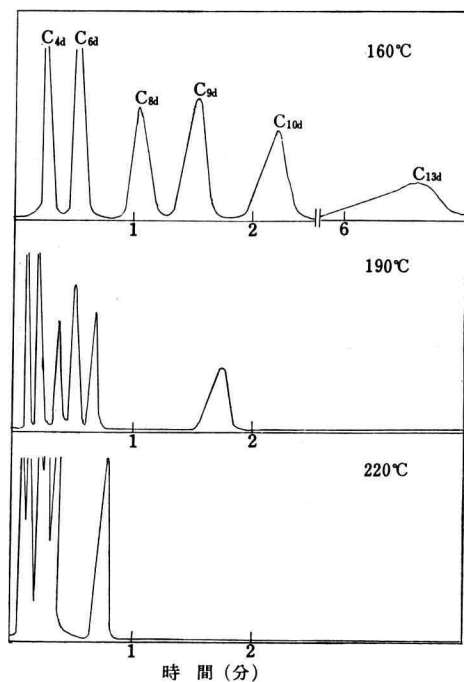


図 1 カラム A における異なった温度でのクロマトグラム (クロモソルブ WAW, PEGA 5%)

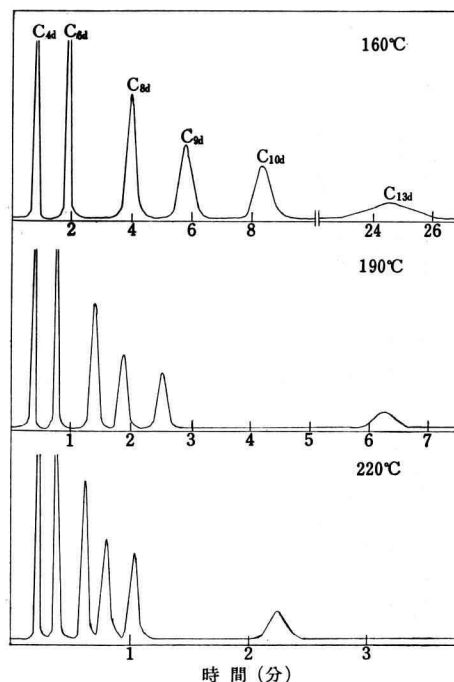


図 2 カラム B における異なった温度でのクロマトグラム (クロモソルブ WAW, PEGA 15%)

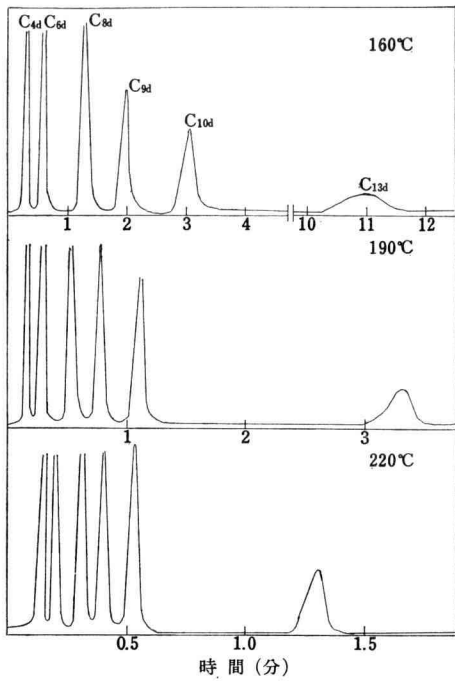


図3 カラムCにおける異なった温度でのクロマトグラム (クロモソルブ WAW, シリコンオイル Linde 45 5%)

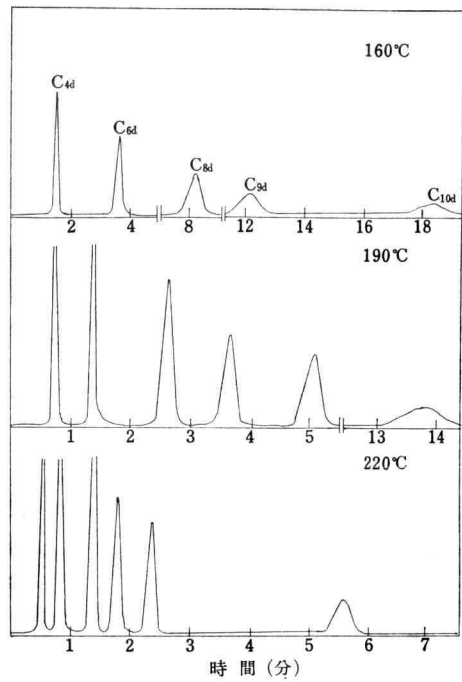


図5 カラムEにおける異なった温度でのクロマトグラム (クロモソルブ WAW, カーボワックス 20 M 15%)

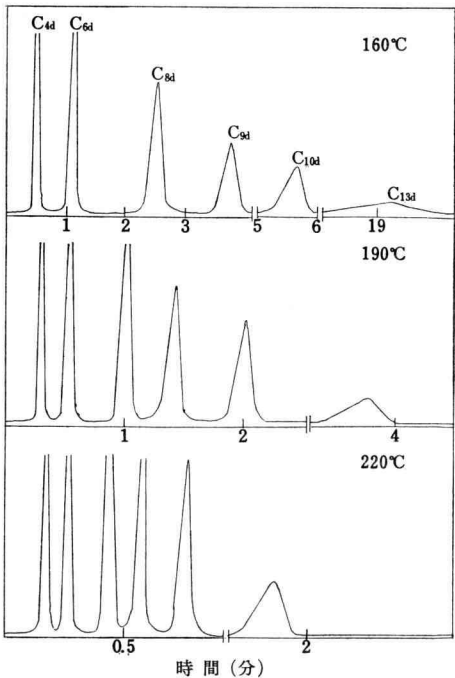


図4 カラムDにおける異なった温度でのクロマトグラム (クロモソルブ WAW, カーボワックス 20 M 5%)

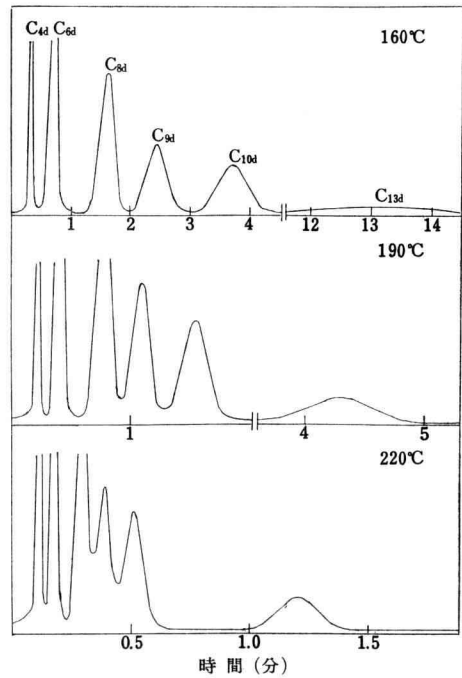


図6 カラムGにおける異なった温度でのクロマトグラム (フルージン T6, シリコンオイル Linde 45 15%)

っている。一般に保持容量 ( $V_R$ ) は、同じ充てん剤のカラムを使用した時はカラム中の液相量 ( $V_L$ ) に関係し、液相のモル数、溶質の蒸気圧、溶質と液相との分子間関係、そして実験時の温度等の影響を加味すると、 $V_R=KV_L$  という関係があるが、本実験での値もおおむねこの関係はみいだされる。またよく知られているように同一実験条件下での保持容量の対数値と同族体の炭素数とはグラフ上で直線関係にあるが、本報の場合も例外ではなかった。各試料の分離が不完全である A-3 や G-3 の条件でもほぼこの関係を得ていることがわかった。他の保持値 (保持時間) とピークのあらわれ方は図 3, 図 4, 図 5, 図 6 のようであった。担体がフルージン T6 の F および H のクロマトグラムはおおむね図 6 のような形状を示した。

### 3.2 理論段数・HETP

各実験で得られた理論段数を表 3 にかかげ

る。A-3 の条件では図 1 にみるように  $C_{4d}$  から  $C_{10d}$  までの試料が分離不良で理論段数および HETP の値を得ることはできなかった。また E-1, F-1, G-1 と H-1 では  $C_{13d}$  の保持時間が長くなり、カラム通過中に試料のひろがりが大きくなって適正な値は得られなかった。

担体がクロモソルブ WAW である場合、ジカルボン酸メチルエステルの分離には、一般のモノカルボン酸メチルエステルによく使用されている PEGA よりカーボワックス 20M の方が高い理論段数が得られた。担体が同一の時、PEGA の付着量の違いは得られる理論段数の差を大きくしている (例えば A-1 と B-1)。しかしカーボワックス 20M ではその付着量の違いによる理論段数の差はあまりあらわれなかった。

固定相液体と液体量が同じでも液体を付着させている担体の相違が要因となって理論段数の

表 3 理論段数

カラム	$C_{4d}$	$C_{6d}$	$C_{8d}$	$C_{9d}$	$C_{10d}$	$C_{13d}$
A-1	144	213	328	424	484	357
A-2	81	185	292	441	467	384
A-3	—	—	—	—	—	424
B-1	289	484	707	739	784	1075
B-2	324	529	812	924	986	918
B-3	400	655	812	858	784	807
C-1	196	384	729	841	930	1056
C-2	196	368	484	756	900	858
C-3	384	420	676	696	906	840
D-1	484	635	1156	1024	979	1608
D-2	213	576	707	1056	1049	959
D-3	309	441	784	936	930	1211
E-1	655	834	1224	1128	1466	—
E-2	400	784	1062	1178	1664	1267
E-3	361	443	729	1024	1413	1489
F-1	29	144	196	213	240	—
F-2	64	132	127	174	204	249
F-3	64	112	130	98	123	216
G-1	108	256	234	182	196	—
G-2	82	163	187	196	198	184
G-3	129	118	187	179	196	201
H-1	185	322	265	327	449	—
H-2	127	129	169	158	204	309
H-3	104	108	171	182	169	237

違いを生じさせている。PEGA 15% のクロモソルブ WAW の B-1, B-2, B-3 の場合とフルージン T6 の F-1, F-2, F-3 の場合の値をみると、例えば  $C_{13d}$  ではその理論段数は B-3 が F-3 の約4倍となっている。大きいところでは B-3 と F-3 の条件で  $C_{9d}$  を分離すると B-3 が F-3 の約8倍の理論段数の高さを与えている。

これはクロモソルブ WAW とフルージン T6 の粒度の相違と単位体積あたりの表面積値の相違から理解できる。

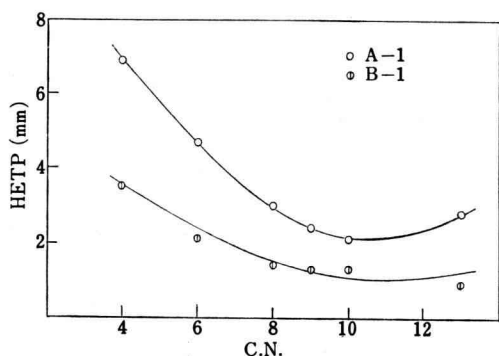


図7 液相量の違いによる各試料のカラム効率  
液相: PEGA, 担体: クロモソルブ WAW,  
温度: 160°C

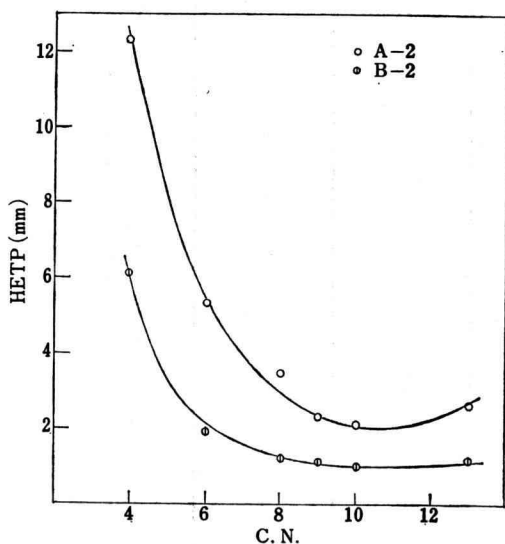


図8 液相量の違いによる各試料のカラム効率  
液相: PEGA, 担体: クロモソルブ WAW,  
温度: 190°C

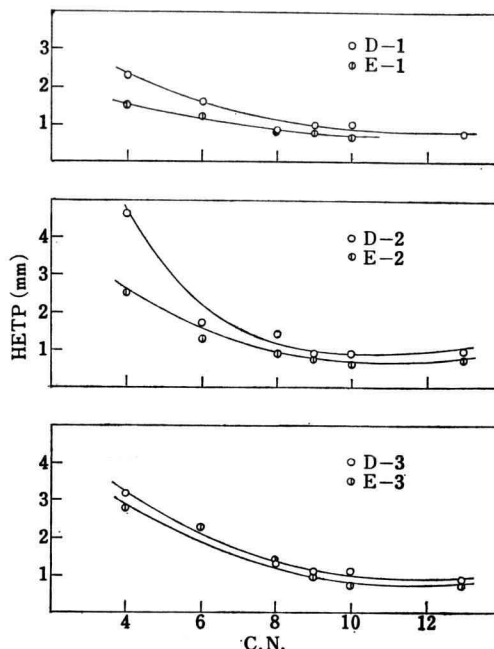


図9 液相量の違いによる各試料のカラム効率  
液相: カーボワックス 20M, 担体: クロモソルブ WAW

また理論段数のこれらの値は図7, 図8, 図9に示した HETP から解することができる。つまり HETP (Height Equivalent to the Theoretical Plates) と理論段数 ( $N$ ) との間には  $N=L/(\text{HETP})$  ( $L$ : カラム長) という関係がある。

そこで HETP とカラム条件との関係のみをみると A-1 と B-1 では図7のごとく試料の全領域で B-1 の方が小さい HETP が得られた。この関係は温度が上昇しても変わらない(図8)。しかし液相がカーボワックス 20M となると理論段数がそうであったように、液相量の違いが HETP にそれほど影響しない。特に 220°C の場合は HETP だけについて考えるとほとんど同等の作用力を持っていることがわかる(図9)。

液体がカーボワックス 20M で 15% の付着量をもっている担体が違うと図10にみるように大きな差が HETP にあらわれる。先にも記したようにこれはクロモソルブ WAW とフルージン T6 の粒度と単位体積あたりの表面

積値の違いによる。D. T. Sawyer 等<sup>5)</sup>はクロモソルブ W と弗素樹脂系の Fluoropak-S とを用いてシクロヘキサノンでの HETP を求めているが、キャリアガスの流速の変化にほとんど左右されないでクロモソルブ W の方が低い値を維持していることを確認している。

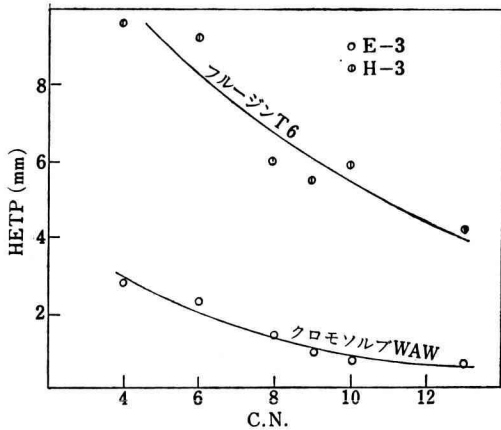


図 10 担体の相違による各試料のカラム効率  
液相: カーボワックス 20M, 温度: 220°C

なお、カラム条件が A および D の時は  $C_{13d}$  のピークは形状が左右対称ではない。これは液相が低負荷であるために担体が吸着現象を起しているためと推定される。

#### 4. 結 言

以上、8種類の充てん剤のカラムを作り、カラム温度を 160°C, 190°C, 220°C と三段階にしてそれぞれの温度でのピークの状態を解析した。そしてジカルボン酸メチルエステルのガスクロマトグラフィーの条件を数値的に検討してみた。同一カラムでジカルボン酸メチルエステルを分離する時、試料の炭素数の違いによって得られる理論段数は、一般に相当のひらきのあることがわかった。特に担体がクロモソルブ WAW の場合は変化が大きい。

また固定相液体が違って担体がフルージン T6 の時は、いずれも液体量 15% の充てん剤で試みたのだが、どの液体の場合もピークのあらわれ方は類似していた。そして 160°C の場合だけ分離度がよく各試料のピークの重なりがなかった。

最後に、終始御指導を賜った本校工業化学科教授東克巳博士に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 田崎: 工化. **74** (1971) 524.
- 2) J. G. Nikelly: Anal. Chem. **36** (1964) 2244.
- 3) Esther Mensen de Silva: Anal. Chem. **43** (1971) 1031.
- 4) 鈴木, 武内: 工化. **67** (1964) 902.
- 5) T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle, I. A. Wolff: Anal. Chem. **32** (1960) 1739.
- 6) D. T. Sawyer, J. K. Barr: Anal. Chem. **34** (1962) 1518.