

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第1報)

殺虫剤 D. B. C. P. の定量について

高 木 利 治
相 浦 惇

Quantitative Analysis by Gas Chromatography [1]

Determination of nematocide D.B.C.P. (1, 2-dibromo-3-chloropropane) diluted by toluene

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura

Gas chromatography has been applied successfully to the analysis of nematocide D.B.C.P. (1,2-dibromo-3-chloropropane) and toluene mixture. In this paper the accuracy and reproducibility for standard mixture of D.B.C.P. and toluene were observed.

By making corrections for D.B.C.P. and toluene, precise quantitative results were obtained. The effect of variations in eluting gas flow rate, column temperature and the range of temperature at which the determination was made quantitatively without decomposition of sample at vaporization chamber. Several stationary solvents have been compared experimentally for the separation of D. B. C. P. and toluene in commercial mixtures.

The following results were obtained;

The column (4mm×5m), containing Silicone Grease as a stationary phase, the column temperature adjusted to 170°C and 200°C at sample vaporization chamber temperature. The δ were 0.50, 0.57 and the C_v were 5.66, 0.66 for toluene and D.B.C.P., respectively.

1. ま え が き

最近特に土壌線虫ネマトーダの駆除剤として、薬害少なく残効性の長いことで注目を集めている D.B.C.P. (1, 2-ジブロム-3-クロルプロパン) の分析法としては、従来金属ナトリウムで分解する方法、蒸留法、イオン交換法等が行われている。しかし、これらはいずれも手数と時間を必要とし、又他の臭素化合物、塩素化合物の影響を受けて、分析値を高い結果に導き、又精度が必ずしも良くないし相当の熟練を要する。そこで著者等は最近の分析界において、特に発展著しいガスクロマトグラフィーによる定量を試みた。

従来ガスクロマトグラフィーによる定量分析法としては、絶対検量線法、内部標準法、添加法等種々発表されているが、いずれもその精度、再現性等に一長一短があり、いずれを取りあげるかについてはいまだし界の研究にまつことが大きい。この実験においては、10%トルエン混合 D.B.C.P. について、そのクロマト

グラムより半価値法 (half band width method) により面積を測定し、トルエンと D.B.C.P. のみに相対感度による補正を行い、D.B.C.P. の純度を重量%として表わした。あわせて、機器条件の検討および補正係数を決定し、標準分析操作法を設定し、ほぼ満足な結果を得たのでここに報告する。

2. 実 験 の 部

〔1〕試 薬

(1) D.B.C.P.

工業用 D.B.C.P. 原体、ガスクロマト純度 98.5% を水蒸気蒸留によって精製し、シリカゲルにて脱水乾燥後、理論段数 50 段のコールパツク塔にて 25mm-Hg, b.p.92°C にて減圧蒸留し、ガスクロマト純度、面積% 99.99% 以上の純品を入手した。そのガスクロマトグラムを Fig. 1 に示す。この場合ガスクロマトグラフィーによる分析結果が高いため、 $\text{Area}\% = \text{Volume}\%$

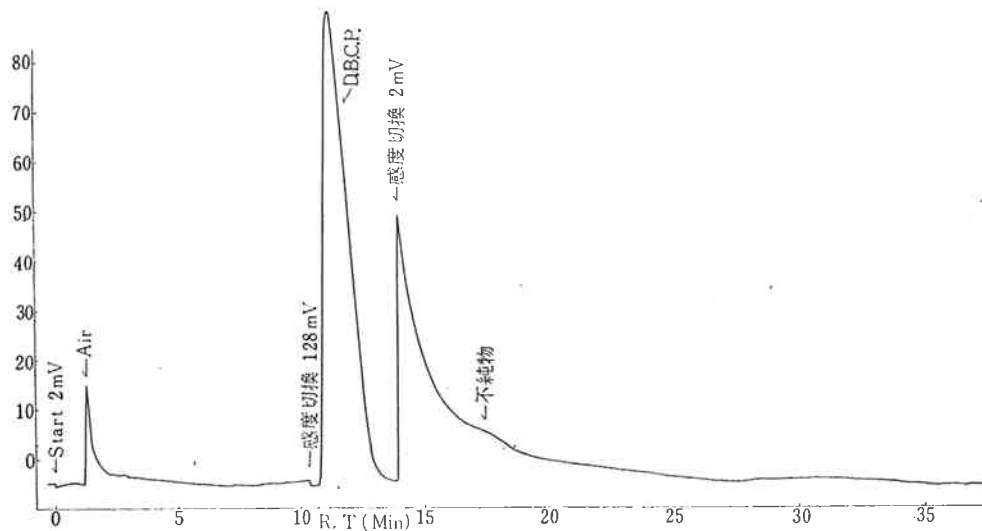


Fig 1 精製 D.B.C.P. のクロマトグラム

Column; Silicone grease 4mm×5m

Column Temp; 170°C

Carrier Gas; He 30cc/min

Weight%と仮定して実験を行った。トルエンの場合も同様である。

(2) トルエン

和光試薬1級トルエンを理論段数80段のコンセントリック塔で2回蒸留を繰返し、ガスクロマトグラフィーによる純度、面積%99.99%であった。

〔2〕 機器条件の設定

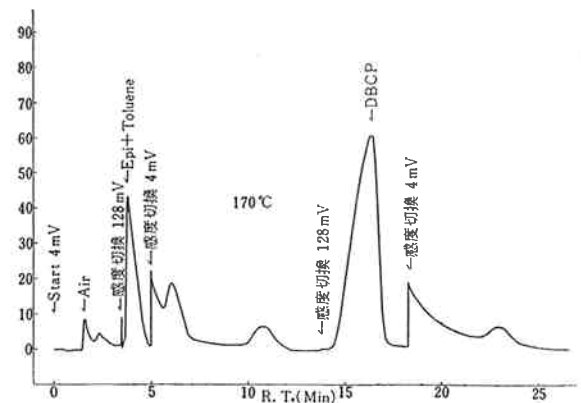
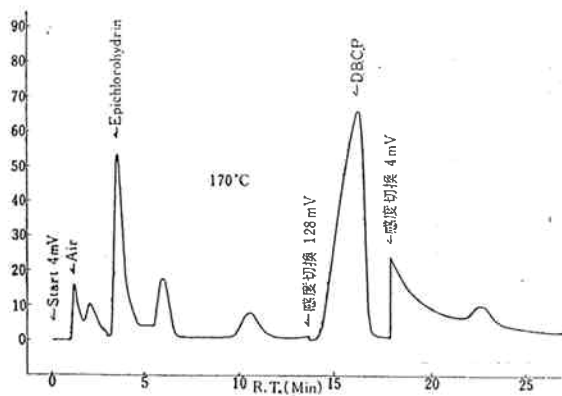
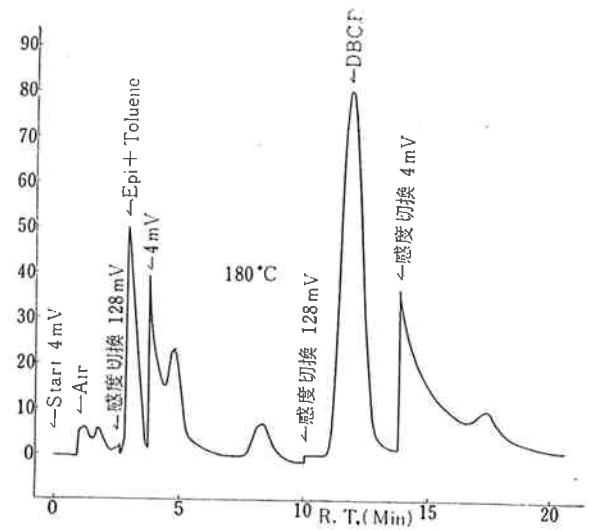
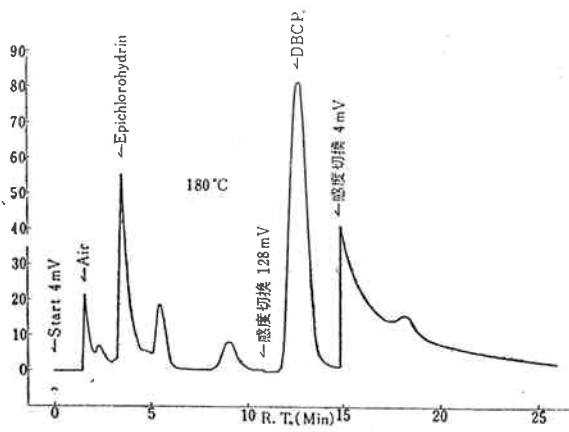
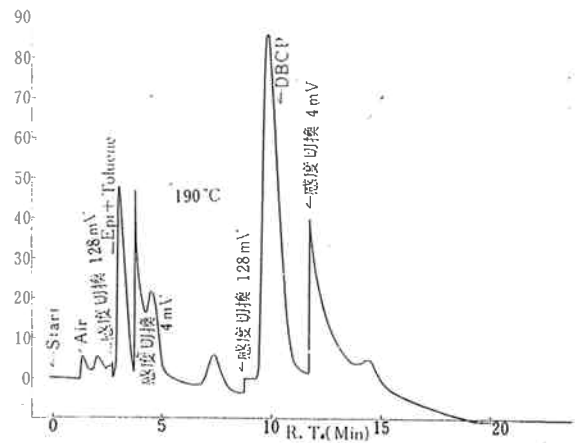
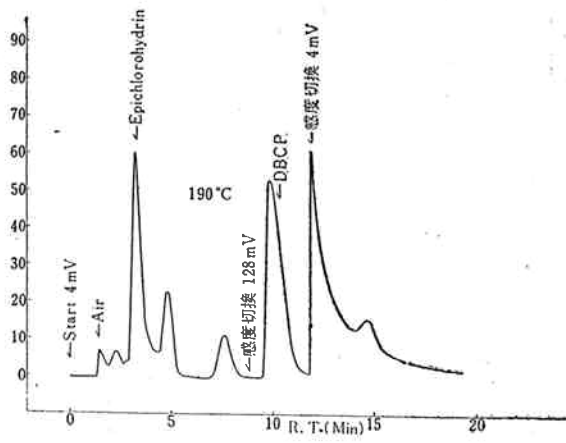
(1) 充填剤の選択

D.B.C.P.は常圧下約 196°C の沸点を有し、高温においては有機臭素化合物に特異的である熱分解を生じ

やすい。したがってその分析に使用される充填剤はなるべく160°Cの高温で熱安定性のよい、蒸気圧の低いものでなければならない。現在市販されている高温分離用のガスクロマトグラフ充填剤としては、サーモル2,3,シリコンD.C.550,シリコングリース等二,三あるのみである。これらの充填剤について、D.B.C.P.の各不純物に対する選択性を試験するために、それぞれ190°C,180°C,170°Cのカラム温度で工業用D.B.C.P.原体および10%トルエン混合 D.B.C.P. 試料を、ガスクロマトグラフに導入して求めた Retention Time を

Table 1 D.B.C.P. 各成分の Retention time (Air=1)

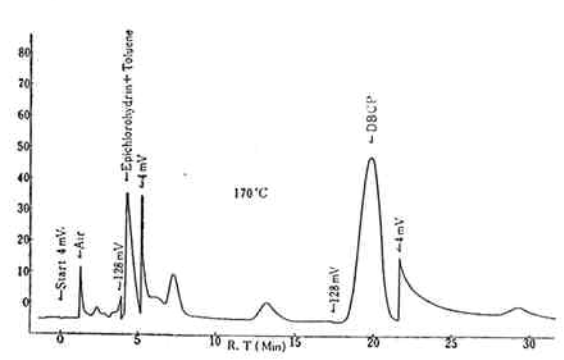
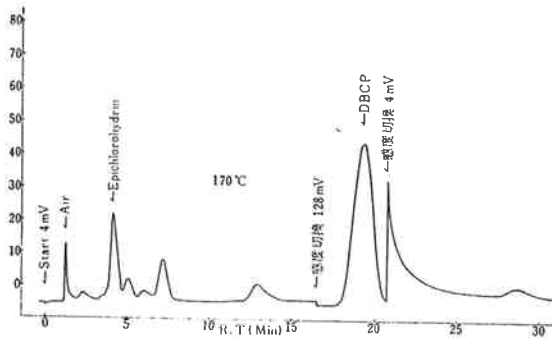
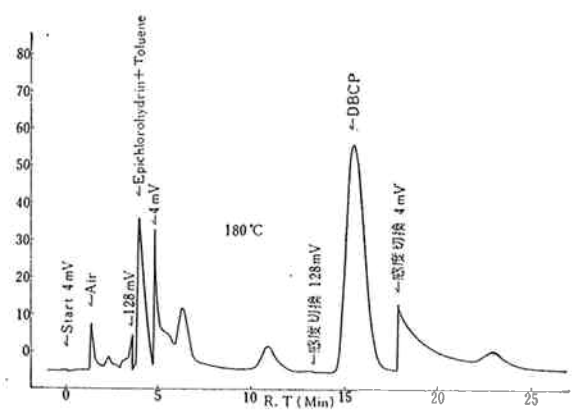
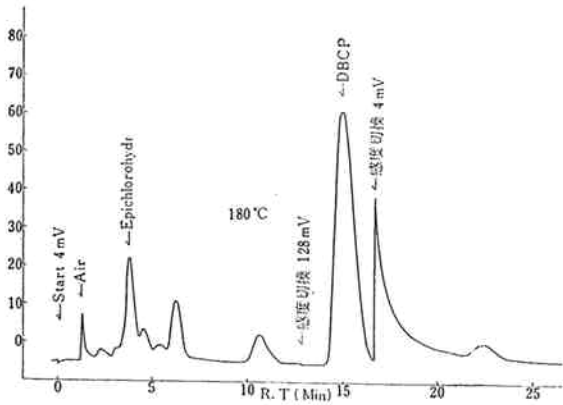
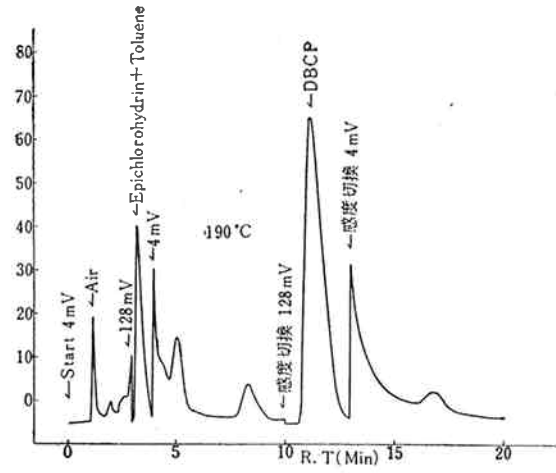
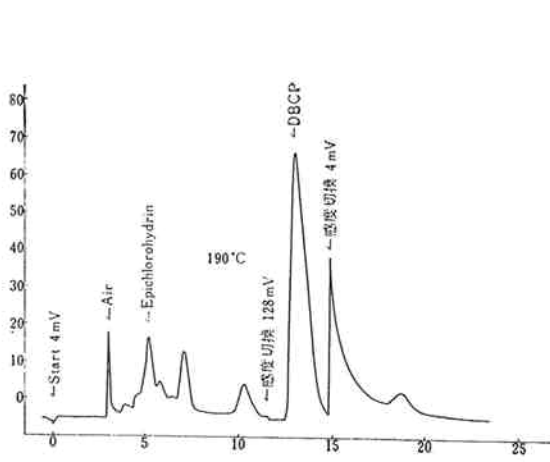
充 填 剤			Silicone DC 550			Silicone Grease			Thermol-2		
			190°C	180°C	170°C	190°C	180°C	170°C	190°C	180°C	170°C
No.	成 分	大体の%									
1	不 明	0.03	8.2	8.2	8.2	9.8	10.2	11.5	6.5	9.9	10.4
2	〃	0.02	—	—	—	11.3	11.8	13.8	6.5	13.5	14.4
3	〃	0.01	—	—	—	15.8	17.1	20.7	15.0	17.8	22.6
4	〃	0.01	12.8	16.0	19.0	19.5	21.6	25.9	15.0	21.6	25.7
5	Epi-	0.5	17.8	19.5	22.4	23.0	25.2	29.8	21.2	25.1	29.2
6	toluene	9	16.6	19.6	22.2	27.3	30.3	39.0	21.2	25.2	31.0
7	不 明	0.05	—	—	—	31.5	36.5	44.0	27.3	32.6	38.6
8	〃	0.02	—	—	—	37.5	43.4	53.0	33.8	41.4	48.0
9	〃	0.2	33.1	38.6	46.6	43.3	50.3	61.7	40.5	50.0	59.8
10	〃	0.2	61.0	73.9	91.6	71.8	86.8	108.8	72.8	93.5	116.8
11	〃	0.04	—	—	—	80.0	97.0	121.8	72.8	98.7	125.3
12	D.B.C.P.	90	83.0	108.8	149.3	95.0	119.3	161.5	99.0	138.5	179.7
13	不 明	0.13	131.6	165.2	213.2	139.6	174.0	226.4	157.2	211.3	274.5



D.B.C.P.. 原体のクロマトグラム

toluene 混合 D.B.C.P. のクロマトグラム

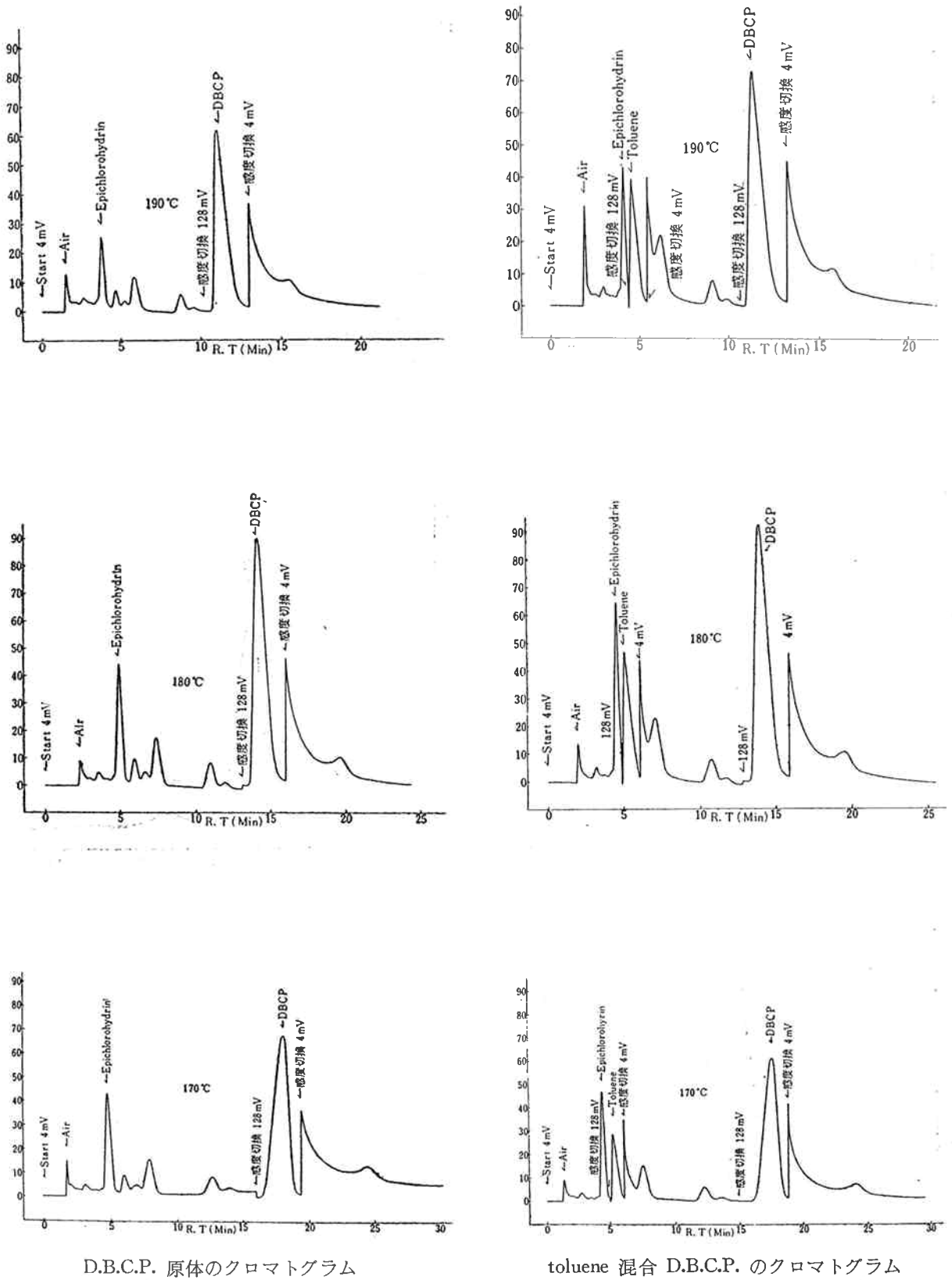
充填剤 Silicone D.C. 550



D.B.C.P. 原体のクロマトグラム

toluene 混合 D.B.C.P. のクロマトグラム

充填剤 Thermol-2



D.B.C.P. 原体のクロマトグラム

toluene 混合 D.B.C.P. のクロマトグラム

充填剤 Silicone Grease

Fig. 2 種々の充填剤およびカラム温度における D.B.C.P. 原体および toluene 混合 D.B.C.P. のクロマトグラム

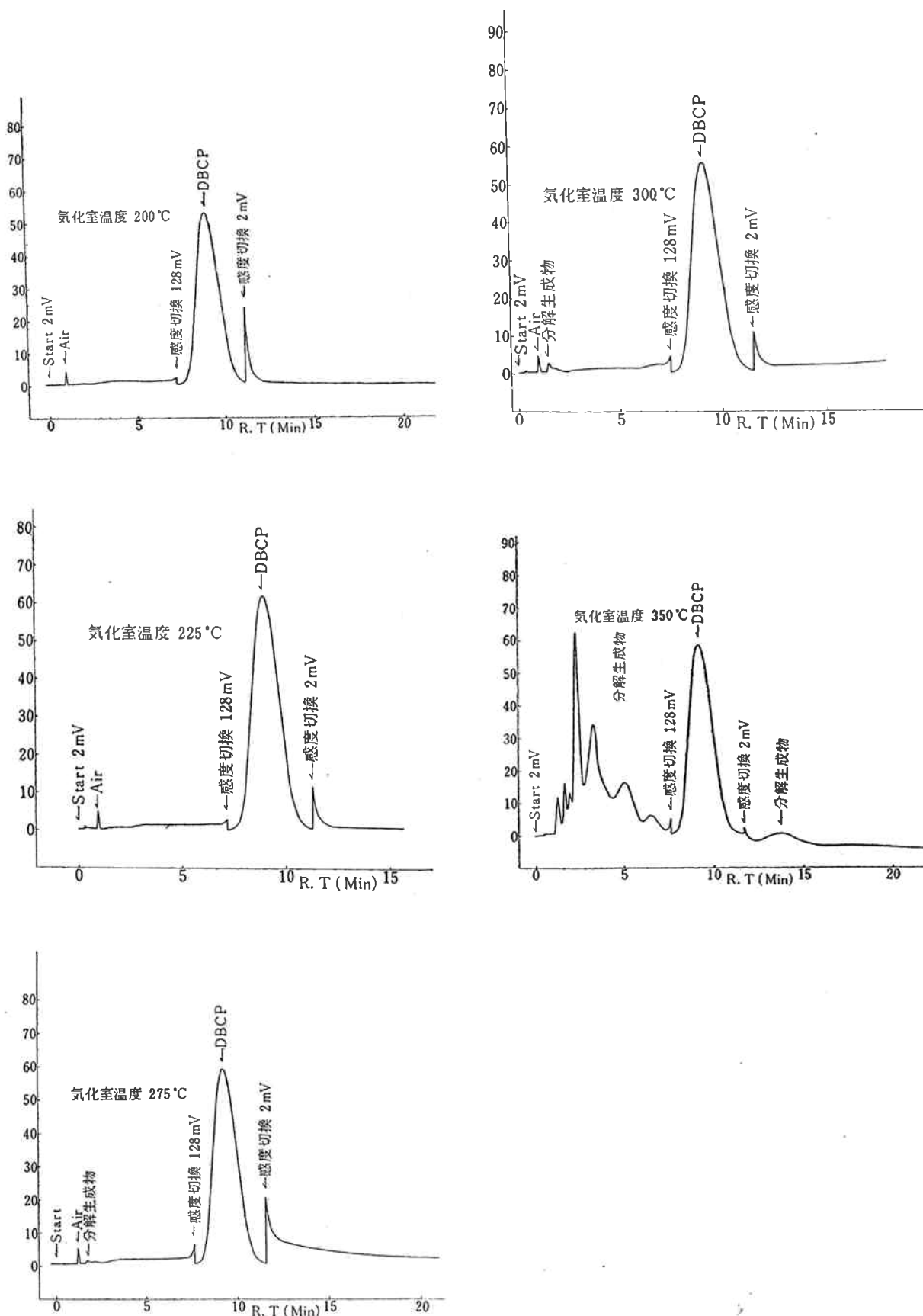


Fig. 3 種々の気化室温度における D.B.C.P. の分解の状態
 Column; Silicone Grease 4mm×5m
 Column Temp; 170°C
 Carrier Gas; He 30cc/min

Table 1 および Fig. 2 に示す。この結果からトルエンの含有量が多いため、トルエンのピークはどの充填剤を使用しても他の不純物のピークと重なることが認められる。特にサーモルおよびシリコン D.C. 550 充填剤においては、主成分である D.B.C.P. の次に量の多いピークナンバー5のエピクロールヒドリンのピークと重複する。エピクロールヒドリンは D.B.C.P. の分解抑制剤として加えられるもので、その加える量は一定であるが、いつもトルエンの分析値を過大に導くことになる。シリコングリースにおいてはトルエンと重複する不純物の量が $\frac{1}{100}$ のオーダーであるので、トルエンのピークに与える影響は少ない。まして、トルエンのピークはレンジ 128mv で記録されるので不純物のトルエンの面積に与える影響はほとんどないと考えられる。したがってシリコングリースを充填剤として使用することが適当であると考えられる。

(2) 恒温槽温度および He の流量その他機器条件の設定

恒温槽温度および気化室温度の設定に関しては、先に述べたように D.B.C.P. 不純物各成分の分離の度合および D.B.C.P. の熱分解の程度によって限定される。分離に関しては Table 1 および Fig. 2 のクロマトグラムより、充填剤としてシリコングリースを使用し、カラム温度 170°C が D.B.C.P. 各成分間の分離性において優れている。10°C のカラム温度変化によって相当の Retention Time の変化があるが、あまりカラム温度を上げるとピークのスゴが重なり面積測定に支障を来たすことになる。

気化室温度の設定に関しては、先に精製した D.B.C.P. 純品をカラム温度 170°C で導入し、気化室ヒーターを変化して気化温度を種々変更したときの D.B.C.P. の熱分解の程度を考慮して決定すべきで Fig. 3

のごとき結果を得た。この結果より、気化室ヒーター 5 W160°~190°C では D.B.C.P. のピークの形状は押しつぶされた形となり、10W~15W (200°C~250°C) ではピークの形もシャープで分解を起さない。20W~40W (275°C~350°C) では徐々に分解を生じ、350°C では D.B.C.P. の分解は激しくなる。したがって気化室温度の設定は 10W~15W, 200°C~250°C で行うことが適当である。

キャリアガスには He を使用し、流量は 30cc/min. を使用した。He 流量を極端に減少することは試料注入の際の圧力変動が大で、又流量を大巾に増加することは選択性を減少し He の消費量も大きい。

使用する感度は、不純物のピークでは 4mv, トルエンと D.B.C.P. のピークのところでは 128mv に切換えて使用した。

以上機器条件をまとめると Table 2 のごとくなる。使用する機器によって機器条件特に気化室温度等は相当の変化があるので、実験によって使用する機器の特性に応じた条件を定めることが望ましい。

〔3〕補正係数の設定

(1) 熱伝導度の相異による相対面積比の決定

工業用 D.B.C.P. 原体中の不純物は各成分とも Table 2 に見られるように大体 $\frac{1}{100}$ オオーダーのものが多い。そして成分同定もなかなか困難で現在のところ確認する手段はむずかしい。又含有量が少ないため、たとえ熱伝導度による補正を行っても D.B.C.P. の純度に与える影響は小であると考えて、成分既知のトルエン、D.B.C.P. のみに限って相対面積比を求め面積%に補正して D.B.C.P. の純度を決定する。工業用 D.B.C.P. 原体の純度が大巾に変動しない限りにおいてのみ、この方法が真の値に近づける唯一の方法と考えられる。Table 3 は先に精製したトルエンと D.B.C.P. を正確に化学天秤で秤量し、1:1, 1:9 のトルエン D.B.C.P.-

Table 3 各充填剤における補正係数

SDC550 (1:1) No.	Area %		補正係数		SDC550 (1:1) No.	Area %		補正係数	
	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.		toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
1	65.76	34.24	0.7602	1.4603	10	65.47	34.53	0.7638	1.4479
2	66.33	33.67	0.7538	1.4852	11	65.64	34.36	0.7617	1.4552
3	66.67	33.33	0.7500	1.4999	12	65.44	34.56	0.7640	1.4469
4	65.64	34.36	0.7618	1.4551	13	65.60	34.40	0.7622	1.4536
5	66.09	33.91	0.7576	1.4746	14	65.56	34.44	0.7627	1.4517
6	66.01	33.99	0.7574	1.4712	15	65.13	34.87	0.7677	1.4340
7	65.28	34.72	0.7659	1.4401	16	65.09	34.91	0.7682	1.4321
8	65.32	34.68	0.7655	1.4417	17	65.21	34.79	0.7667	1.4373
9	65.76	34.24	0.7603	1.4603	平均		\bar{x}	0.7612	1.4578

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第1報)

SG (1:1) No.	Area %		補正係数		SG (1:1) No.	Area %		補正係数	
	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.		toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
1	66.46	33.54	0.7523	1.4907	15	66.81	33.19	0.7483	1.5066
2	66.64	33.36	0.7503	1.4988	16	65.43	34.57	0.7641	1.4465
3	66.58	33.42	0.7509	1.4962	17	66.22	33.78	0.7551	1.4802
4	66.66	33.34	0.7500	1.4998	18	65.78	34.22	0.7602	1.4609
5	66.35	33.65	0.7536	1.4859	19	66.55	33.45	0.7513	1.4950
6	65.87	34.13	0.7591	1.4632	20	65.67	34.33	0.7614	1.4563
7	66.70	33.30	0.7496	1.5017	21	66.61	33.39	0.7506	1.4975
8	65.53	34.47	0.7631	1.4503	22	65.68	34.14	0.7585	1.4643
9	66.43	33.57	0.7626	1.4896	23	66.15	33.85	0.7559	1.4771
10	65.70	34.30	0.7610	1.4578	24	66.36	33.64	0.7534	1.4865
11	66.02	33.98	0.7573	1.4715	25	66.23	33.77	0.7549	1.4806
12	65.62	34.38	0.7619	1.4545	26	66.35	33.65	0.7536	1.4860
13	65.75	34.25	0.7605	1.4598					
14	65.57	34.43	0.7625	1.4523	平均		\bar{x}	0.7579	1.4770

SDC550 (1:9) No.	Area %		補正係数		SDC550 (1:9) No.	Area %		補正係数	
	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.		toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
1	18.27	81.73	0.5472	1.1012	6	17.77	82.23	0.5628	1.0945
2	18.22	81.78	0.5490	1.1005	7	18.61	81.39	0.5372	1.1058
3	17.85	82.15	0.5603	1.0955	8	17.81	82.19	0.5483	1.0951
4	18.97	81.03	0.5287	1.1100	9	17.92	82.08	0.5582	1.0954
5	17.59	82.41	0.5684	1.0921	平均			0.5511	1.0990

SG (1:9) No.	Area %		補正係数		SG (1:9) No.	Area %		補正係数	
	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.		toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
1	18.64	81.36	0.5348	1.1062	11	19.33	80.67	0.5174	1.1156
2	18.66	81.34	0.5358	1.1065	12	18.41	81.59	0.5433	1.1030
3	18.45	81.55	0.5421	1.1036	13	18.81	81.19	0.5315	1.1086
4	18.52	81.48	0.5399	1.1046	14	18.14	81.86	0.5512	1.0995
5	18.76	81.24	0.5329	1.1079	15	19.30	80.70	0.5182	1.1152
6	18.74	81.26	0.5336	1.1076	16	18.18	81.82	0.5499	1.1000
7	18.56	81.44	0.5387	1.1052	17	18.18	81.82	0.5499	1.1000
8	18.47	81.53	0.5414	1.1039	18	18.07	81.93	0.5538	1.0983
9	19.82	80.18	0.5046	1.1225	19	18.23	81.77	0.5487	1.1006
10	18.45	81.55	0.5419	1.1037	平均		\bar{x}	0.5375	1.1059

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第1報)

Table 4 補正係数と変動係数

混合比	1 : 1				1 : 9			
	SDC 550		SG		SDC 550		SG	
	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
δ	0.0051	0.0188	0.0043	0.0153	0.0134	0.0060	0.0133	0.0078
CV \times 100	0.67	1.30	0.56	1.04	2.42	0.55	2.48	0.70
係数	0.7612	1.4578	0.75793	1.4770	0.5511	1.0990	0.5375	1.1059
平均		0.7592				0.5420→0.7592		1.1032→1.5452
		1.4714						

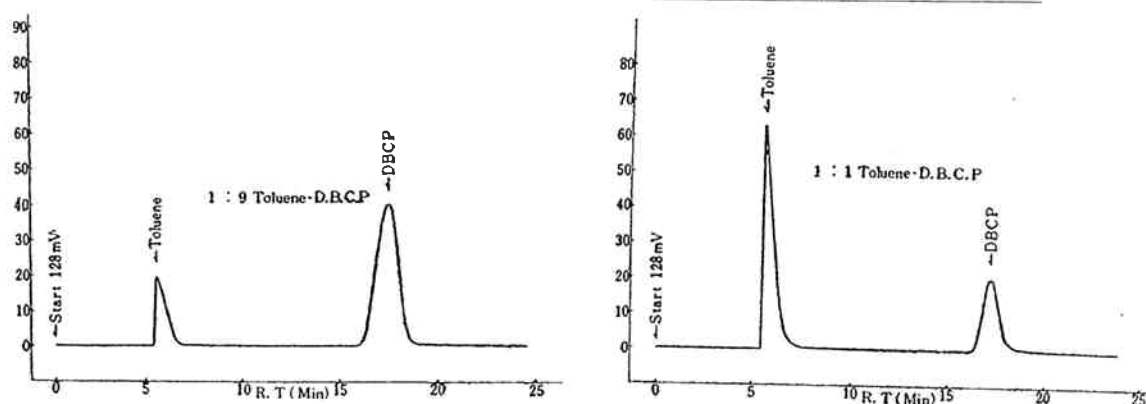


Fig. 4 1 : 1, 1 : 9 Toluene D.B.C.P. 混合物のクロマトグラム
 Column ; Silicone Grease 4mm \times 5m
 Column Temp. ; 170°C
 Carrier Gas ; He 30cc/min

Table 5 1 : 9 混合物に関する Area % および補正%

Area %		補正 %		Area %		補正 %	
toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.	toluene	D.B.C.P.
17.92	82.08	9.69	90.31	18.15	81.85	9.82	90.18
17.81	82.19	9.62	90.38	18.44	81.56	10.00	90.00
18.61	81.39	10.10	89.90	18.65	81.35	10.12	89.88
17.77	82.23	9.60	90.40	18.64	81.36	10.12	89.88
17.59	82.41	9.49	90.51	18.66	81.34	10.13	89.87
18.92	81.08	10.31	89.69	18.45	81.55	10.01	89.99
17.85	82.15	9.65	90.35	18.52	81.48	10.05	89.95
18.22	81.78	9.87	90.13	18.76	81.24	10.19	89.81
18.27	81.73	9.90	90.10	18.74	81.26	10.18	89.82
18.42	81.58	9.99	90.01	18.56	81.44	10.07	89.93
18.87	81.13	10.26	89.74	18.47	81.53	10.01	89.99
17.78	82.22	9.60	90.40	19.82	80.18	10.83	89.17
19.43	80.57	10.59	89.41	18.45	81.55	10.01	89.99
18.23	81.77	9.87	90.13	19.33	80.67	10.54	89.46
18.07	81.93	9.78	90.22	18.41	81.59	9.98	90.02
18.18	81.82	9.84	90.16	18.81	81.19	10.22	89.78
18.18	81.82	9.84	90.16	18.14	81.86	9.82	90.18
19.30	80.70	10.51	89.49				

混合物を調製し、その面積%と補正係数を求めた結果である。この1:1, 1:9トルエン-D.B.C.P.混合物面積比より類推できるように、面積%はすなわち重量%とはならない。したがって重量%として表わすには、トルエンとD.B.C.P.の面積比を補正してやらねばならない。代表的なチャートをFig. 4に示す。

以上まとめて δ および変動係数を求めて表にあらわしたのがTable 4である。これによると充填剤を変えても、シリコンD.C. 550とシリコングリースの場合には変動係数は同じで、その補正係数の間に有意差はないと考えられるので、1:1, 1:9混合物に関する補正係数を平均して使用した。すなわち補正係数は1:1混合物に関して0.7592, 1.4713, 1:9混合物に関して0.7592, 1.5452である。この結果からトルエンの面積を1とすると、1:1と1:9の補正係数を使用した場合D.B.C.P. %の間に0.5%の大小を生じる。また1:1と1:9トルエン-D.B.C.P.の補正係数の間に差のあることは、D.B.C.P.の検量線が直線とならず少し曲線になっていると推察することができる。したがってトルエン, D.B.C.P.の補正係数は混合割合に近い1:9混合物の係数を使用すべきで、トルエンに関しては0.759, D.B.C.P.に関しては1.545を設定した。

(2) 感度切換えの直線性に関する補正

感度を切換えたとき、厳密には各レンジ間に抵抗の巻線比等による直線性はない。又機器がある程度古くなってくると巻線抵抗値が変わって、感度を切換えたとき

正しい倍数を示さない。したがって各感度間の直線性を調査して補正しなければならない。D.B.C.P.の分析においては、感度は4mvより128mvに変化するだけであるから、その感度間に正しく32倍の関係があれば良い。空気等のピークであらかじめ補正しておかねばならない。

〔4〕再現性および精度について

(1) 面積測定の見誤差

ガスクロマトグラフ法により純度を決定する場合、誤差の原因として考えられる一番要素の大きいものは、面積測定の見誤差によるものである。面積測定に半値法を使用しているため、巾0.1mmの測定誤差がD.B.C.P.の純度%に与える影響は大である。特にトルエンのピーク面積測定がD.B.C.P.の純度%に与える影響は約 $\pm 0.3\%$ でTable 5, Table 6より明らかである。Table 5, Table 6は正確に純品を混合した1:

Table 6 1:9混合物に関するバランス

	toluene	D.B.C.P.
δ	0.5671	0.5848
$cv \times 100$	5.66	0.63
\bar{x}	10.02	89.98
\bar{R}	0.96	0.96
$\bar{x} \pm A_2 \bar{R}$	10.02 ± 0.982	89.98 ± 0.982

Table 7 化学分析法との比較

試料No.	D.B.C.P. %			D.B.C.P. %			
	化学法	平均	R.	ガスクロマトグラフ法	平均	R.	化学法との差
1	89.96	90.37	0.73	90.75	90.79	0.09	+0.35
	90.46			90.78			
	90.69			90.84			
2	91.28	91.25	0.35	91.36	91.32	0.11	+0.07
	91.06			91.25			
	91.41			91.36			
3	91.15	91.38	0.55	91.84	91.87	0.10	+0.49
	91.38			91.84			
	91.70			91.94			
4	92.23	92.26	1.00	92.35	92.36	0.02	+0.10
	92.78			92.36			
	92.73			92.37			
5	92.73	92.73	0.11	92.74	92.77	0.21	+0.04
	92.78			92.68			
	92.67			92.89			

ガスクロマトグラフィーによる定量分析 (第1報)

9 混合物に関して繰返し再現性を求めたものである。トルエンに関して変動係数が大きいことに注意すべきである。又面積の誤差に関しては、JPI Vol. 4 No 4, p. 288 1961 に詳しく発表されている。

(2) 他分析法との比較

イソプロピルアルコール中で金属ナトリウム分解法により定量した結果と、ガスクロマトグラフィーによって定量した結果を Table 7 に示す。これらは同一試料について3回繰返し測定した結果で、大体似通った値を示している。ガスクロマトグラフィー分析結果の方が少し高めにしている。全体として化学法はRが大きく、本定量法ではRが小さい。再現性はガスクロマトグラフィーによる定量の方がよいといえる。

3 (3) ガスクロマトグラフィーによる定量分析標準操作法

ガスクロマトグラフィーによる定量分析に関しては、機器条件をなるべく同一にした方が再現性は良い。以上の実験から標準操作法なるものを定めてみた。

Table 2 装置および分析条件

装置	島津ガスクロマトグラフGC-2 B型
カラム	ステンレススチール製、内径4mm、長さ5m
カラム充填剤	Silicone Grease (30~60メッシュ)
恒温槽温度	170°C (メインヒーター 150W コントロールヒーター 50W)
気化室温度	200°C~250°C (ヒーター 10~15W)

キャリアガス ヘリウム 30cc/min.

感 度 4mv~128mv~4mv~128mv~4mv

ブリッジ電流 170mA.

検 出 系 熱伝導度型タングステンフィラメント, 4個内蔵

記録紙送り 10mm/min.

試 料 量 0.025cc

(1) 操作

Table 2 のような所要条件とするため、それぞれメインヒーター、コントロールヒーター、気化室ヒーターを設定し電源を入れる。同時にヘリウムガスを通す。十分恒温槽温度が安定してから記録計および検出器電流を通じ、最大感度 2mv にてベースラインを描かしめ、その安定性を確かめた後分析操作すなわち試料導入を行う。

試料導入に関しては、記録計を最大感度 2mv でゼロ調整し感度を変化してもペンが動かないことを確かめた後、4mv の感度にてペンを下し記録紙送りをスタートさせる。次によく洗浄乾燥されたマイクロシリンジ (容量 0.25cc 1目盛 0.01cc) に試料を採取し、その 0.02cc を試料室にはかりとり、素早く気化室に導入する。前記条件にてはシリコングリースの場合、R.T. 約 2 分後に空気のピークが出現し、空気のピークより約 4 分後にトルエンのピークが出現する。トルエンのピークが出現し始めたら、感度を 128mv に切換え、トルエンのピークが完了したら再び 4mv に切替える。その後前溜りに引き続き空気のピークより約 17 分後に D.B.C.P. のピークが出現し始めると再び感度を 128mv

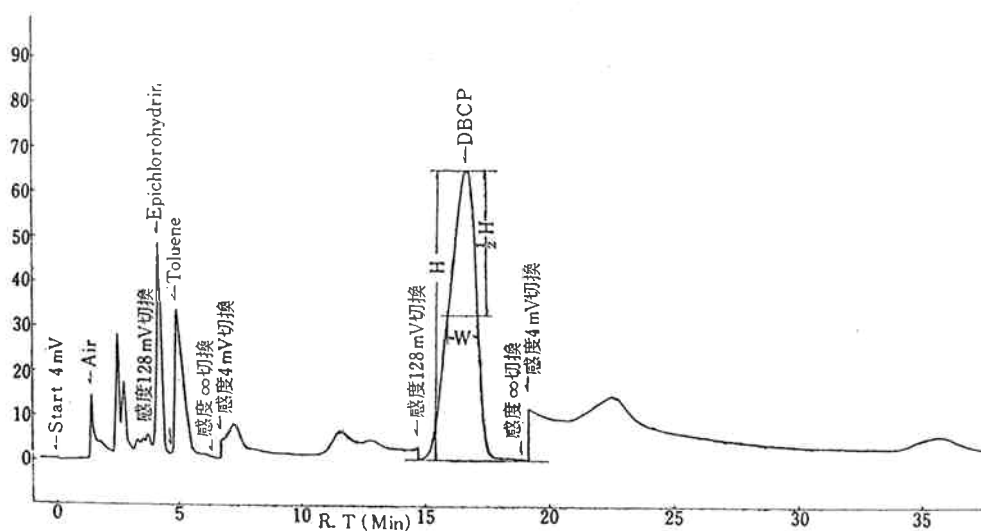


Fig. 5 10% Toluene 混合 D.B.C.P. クロマトグラム実例

Column ; Silicone Grease 4mm×5m

Column Temp ; 170°C

Carrier Gas ; He 30cc/min

に切換え、ピーク完了と同時に再び感度を 4mv に切換えて後溜分を出現させる。後溜分完了後ベンがベースラインに復帰したらペンを上げ、気化室より試料室をはずして次の分析の準備を行う。1回の分析に要する時間は大体40分位である。Fig. 5 参照

(2) 組成計算法

それぞれのピーク面積を半価値法にて計算し、面積百分率を求め、それぞれ補正係数を乗じて Wt % として結果を表示する。ピーク面積の測定に製図用加減付デバイダーと物指しを使用し、 $\frac{1}{10}$ mm まで正確に読み取ることとする。面積の測定誤差が D.B.C.P. の分析に及ぼす影響は大であることに細心の注意を払うべきである。

次式により D.B.C.P. の純度を計算する。

$$\frac{H_i \times W_i \times R_i \times f_n \times F_i \times 100}{\sum H_i \times W_i \times R_i \times f_n \times F_i} = P_i \%$$

P_i : 各成分の Wt%

H : ピークの高さ

W : 半価値

f_n : 感度切換による補正係数

R_i : 感度切換による倍数

F_i : 熱伝導度の相異による補正係数

4. むすび

上記実験より 1 : 9 Toluene : D.B.C.P. 混合物に関しては D.B.C.P. の純度があまり変動しない限りにおいては、面積比に補正係数を乗ずることによって求めた値で代表できると考えている。

充填剤としては S.G. および S 550 のいずれを使用しても大差ないが D.B.C.P. の不純物の量によって使いわけることが望ましい。誤差の原因で一番問題となるのは面積の測定である。面積は $\frac{1}{10}$ mm まで正確に測りとりることが望ましい。トルエンに関しては δ は 0.57% C.V. は 5.66%, D.B.C.P. に関しては δ は 0.57% C.V. は 0.66% であり、D.B.C.P. の変動係数は小である。

カラム温度は 170°C, 気化室温度は 10~15W (200~250°C) に設定すること。

最後にこの実験実施に当って、多大の援助を受けた山田、沖村両氏に感謝の意を表す。