

ガスクロマトグラフフーリエ変換赤外分光法による芳香族異性体の分析

岩田英夫*・郡司直樹*・豆塚廣章*²・鈴木恵理佳*

Gas Chromatograph Fourier Transform Infrared Spectrometry for Analysis of Aromatic Isomers

Hideo IWATA, Naoki GUNJI, Hiroaki MAMETSUKA and Erika SUZUKI

Synopsis:

Gas Chromatograph Mass Spectrometry (GC/MS) is generally used for the analysis of the mixture of aromatic compounds such as a tar and a coal-derived liquid. But GC/MS is not enough to analyze those samples, because many aromatic isomers are contained in those samples. Then the analysis of the mixture of aromatic compounds and the deacidified carbollic oil by means of Gas Chromatograph Fourier Transform Spectrometry (GC/FT-IR) were reported in this paper. As a result, the advantages of GC/FT-IR were showed on analyzing the mixture of aromatic compounds.

Key words: GC/FT-IR; GC/MS; aromatic isomers; carbollic oil.

1. 緒 言

有機化合物中には、物理的・化学的性質の異なる異性体が数多く存在する。これらの異性体の構造解析には、核磁気共鳴分析 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR)、質量分析 (Mass Spectrometry, MS)、赤外分光分析 (Infrared Spectrometry, IR) といった手法が主に用いられる。純物質の場合には最も構造解析力に優れた NMR が主に用いられる。しかしながら、混合物の場合には分離する必要があるため、分析時間や労力の面から考えると、クロマトグラフィーとスペクトロメトリとのハイフオネイテッド手法が望ましいといえる。

現在のところ、構造解析力に優れた NMR とガスクロマトグラフ (GC) や液体クロマトグラフ (LC) との結合は実用的な段階には達していない。現在実用化されている組合せは GC/MS、GC/FT-IR、LC/MS、LC/FT-IR などである¹⁾。試料に対する守備範囲が広いのは LC との組合せだが、移動相の除去の点から言うと制約が多いのでハイフオネイテッド手法としては、LC より GC の方が汎用化している。キャピラリーカラムの出現により GC は飛躍的に進歩し、GC/MS は、か

なり汎用的になっているが、異性体の構造解析という点から考えると GC/MS では不十分な場合がある。例えば、置換基の位置の異なる芳香族化合物異性体では、非常によく似たマススペクトルを示し区別できないことがある。一方、GC/FT-IR で得られたスペクトルでは構造情報が得られる上、化合物一つ一つのスペクトルが異なる場合が多い²⁾。

鉄鋼業ではタール中成分の有効利用及び高付加価値化が検討されており、その際には中心成分となる芳香族化合物の構造を詳細に決定する必要がある。そこで著者らはタール蒸留油に多く含まれる芳香族化合物を中心として、多成分系揮発性試料の分析を GC/FT-IR、GC/MS を用いて行ったのでその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料

キシレノール類として、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールを、*n*-アルカン類として、*n*-オクタン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカン、*n*-テトラデカン、*n*-ペンタデカン、*n*-ヘプタデカン、*n*-エイコサンを、ジメチルナフタレン類として、1,2-ジメ

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成3年3月22日受付 (Received Mar. 22, 1991)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

*2 NKK 中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

チルナフタレン, 1, 3-ジメチルナフタレン, 1, 4-ジメチルナフタレン, 1, 5-ジメチルナフタレン, 2, 3-ジメチルナフタレン, 2, 6-ジメチルナフタレンを, その他の芳香族化合物としてアセナフテン, アニソール, フェナントレンを用いた。これらの試薬は, 東京化成(株)製の試薬を未精製で使用した。2, 6-ジイソプロピルナフタレンは合成品を使用した。脱酸カルボル油はタールを蒸留処理して得たものを使用した。また, 試料濃度は $50 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ 程度になるように調製した。

2・2 実験機器及び実験条件

GC/MS は日本電子製の DX-300 を使用した。分析条件は Table 1 に示した。

GC/FT-IR はヒューレットパッカード社製の HP-5890A (GC) と HP-5965A (IR) を用いた。そのブロックダイアグラムを Fig. 1 に, 分析条件を Table 2 に示した。Fig. 1 に示したように GC/FT-IR は GC 部分と FT-IR 部分から構成されている。試料はインジェクション部で気化されてキャピラリーカラム内で分離される。分離された成分はライトパイプと呼ばれるフローセル内へ導入される。FT-IR の光源からでた赤外光はマイケルソンの干渉計で変調されライトパイプに入射する。そして, 各成分がライトパイプを通過する際に赤外吸収を起こし, その結果得られるインターフェログラムをフーリエ変換して IR スペクトルが得られる。この際にライトパイプ内で起こる各成分の赤外吸収によるインターフェログラムの変化を捉えてクロマトグラムを求めたものがトータルレスポンスクロマトグラム (TRC) と呼ばれる。これは, GC クロマトグラムや GC/MS のトータルイオンクロマトグラムに相当する。本実験で使ったライトパイプは内径 1 mm, 長さ 120 mm, 内壁を金でコーティングされたものである。また検出器は $4000 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ で測定可能な狭帯域型 MCT (Mercury Cadmium Telluride) を用いた。MCT 検出器としては, $4000 \sim$

Table 1. Operating conditions for GC-MS.

	Aromatic isomers	Deacidified oil
GC		
Column	OV-1 (Gasukuro Kogyo)	DBWAX (J&W)
Radius	0.25 mm	0.25 mm
Film thickness	0.3 μm	0.3 μm
Length	50 m	50 m
Injection temperature	280°C	250°C
Oven temperature	150°C to 250°C (4.0°C/min)	60°C to 190°C (4.0°C/min)
Carrier	He 0.85 ml/min	He 0.85 ml/min
Split ratio	1:120	1:120
Mass		
Ion source	EI	EI
Ion source temperature	200°C	200°C
Scan range (m/z)	20~500	20~500

Table 2. Operating conditions for GC-FT-IR.

	Aromatic isomers	Deacidified oil
GC		
Column	DB-1 (J&W)	HP-20M (H. P.)
Radius	0.32 mm	0.32 mm
Film thickness	1.0 μm	0.3 μm
Length	60 m	25 m
Injection temperature	280°C	250°C
Oven temperature	150°C to 250°C (5.0°C/min)	60°C to 190°C (4.0°C/min)
Carrier	He 1.2 ml/min	He 1.4 ml/min
Split ratio	1:50	1:50
FT-IR		
Light pipe temperature	280°C ₁	250°C ₁
Resolution	8 cm^{-1}	8 cm^{-1}

450 cm^{-1} で測定可能な広帯域型, $4000 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ で測定可能な中帯域型もあるが, 著者らは最も感度の高い狭帯域型を採用した。固体状態での IR スペクトルは日本電子製の JIR 6500 型分光計を用い, 透過法, 分解能 4 cm^{-1} で測定を行った。なお IR スペクトルの縦軸強度は吸光度で表した。

3. 結果と考察

3・1 気体状態の IR スペクトルと固体状態の IR スペクトルの違い

気体状態の IR スペクトルは通常今まで見かけてきた

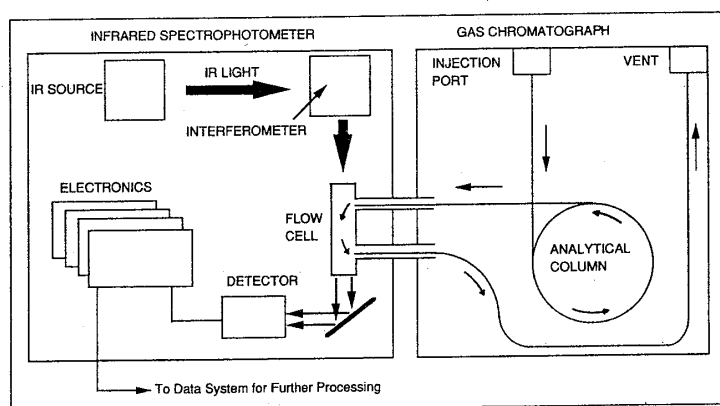


Fig. 1. Schematic diagram of GC/FT-IR.

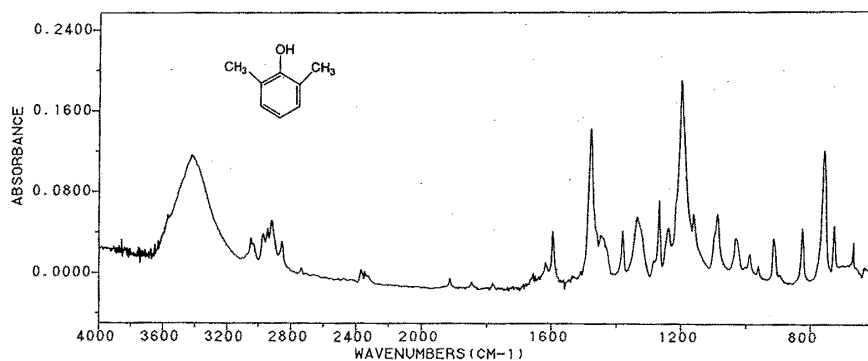


Fig. 2. IR spectrum of 2,6-xyleneol (condensed phase).

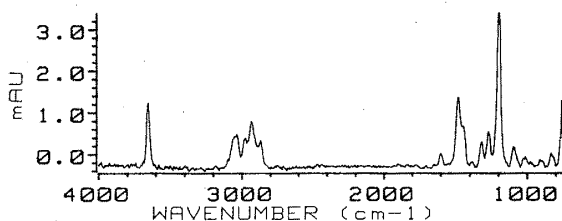


Fig. 3. IR spectrum of 2,6-xyleneol (vapor phase).

固体状態の IR スペクトルとはやや異なる。Fig. 2 及び Fig. 3 に 2,6-キシレノールの気体状態と固体状態の IR スペクトルを示した。スペクトルから明かなように気体状態の場合には固体状態に比べて分子間の相互作用が少なくなるために振動の数が少なくなっている。気体状態及び固体状態の IR スペクトルが異なるのは特に水酸基などを持つ化合物の場合に顕著に現れる。気体状態での水酸基の吸収は 3600 cm^{-1} 付近に鋭いピークとして現れるが、固体状態での水酸基の吸収は分子間の水素結合のために低波数側へシフトし、ブロードなピークとなって現れる。

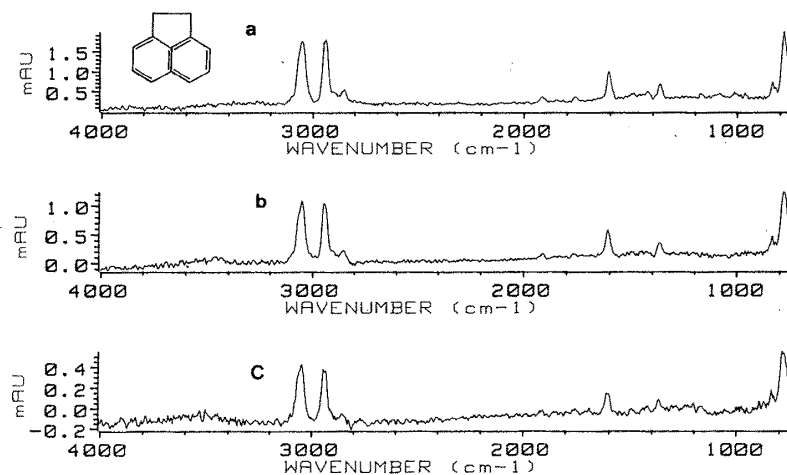
このように吸収振動の数は分子間の相互作用による影

響を受けるので、固体または液体のスペクトルと気体状態のスペクトルは異なり単純に比較はできない。ところで、気体状態の IR スペクトルでは、試料が常に気体で測定されるために分子間の相互作用が少なく再現性の良いスペクトルを得やすい。しかしながら、今日まで測定されている IR スペクトルは、主に固体または液体状態のものが多く、気体状態のスペクトルの例は少ない。そのため、気体状態の IR スペクトルのライブラリーデータは固体あるいは液体のものに比較して非常に少ない。それゆえ、GC/FT-IR で得られた IR スペクトルからの構造決定においてはライブラリーデータが参考にならない場合がある。

3.2 化合物による検出感度の違い

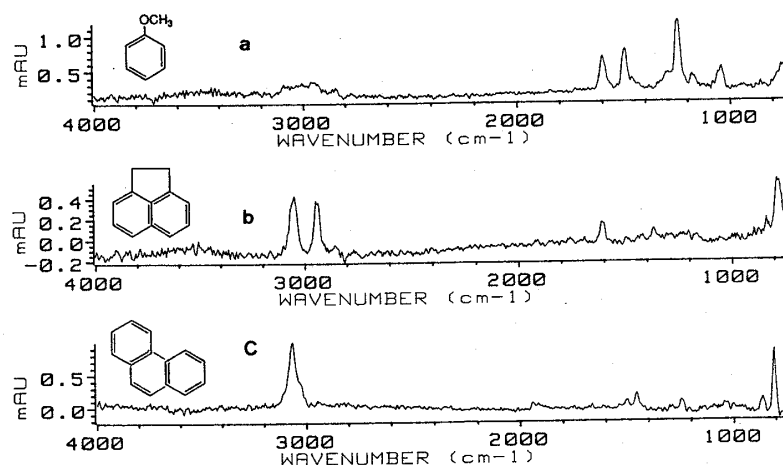
GC/FT-IR での測定の際に問題になることのひとつに検出感度がある。例えば、Fig. 4 にアセナフテンの注入量の FT-IR スペクトルに及ぼす影響を示した。注入量が 100 ng, 50 ng, 25 ng と減るにつれてスペクトルの S/N も悪くなり、十分解析可能なスペクトルを得るためには 25 ng 程度は必要と思われる。

また、IR の吸収強度は基準振動により双極子モーメ



a: 100 ng b: 50 ng c: 25 ng

Fig. 4. Effect of an injection amount on the vapor phase IR spectra of acenaphthene.



a : Anisole (10 ng) b : Acenaphthene (25 ng)
c : Phenanthrene (100 ng)

Fig. 5. Effect of a chemical species on the vapor phase IR spectra.

ントがどのくらい変化するかによって決まるので、化合物種によって大きく異なる。例えば、Fig. 5 に示したアニソールの IR スペクトルに見られる C-O 結合に基づくような酸素原子を含む振動は炭素原子のみを含む C-C 結合の振動よりも双極子モーメントの変化が大きくなるため、C-O-C の伸縮振動として 1230 cm^{-1} に強い吸収が現れる。そのため、10 ng 程度でもアニソールと判別できるスペクトルが得られる。

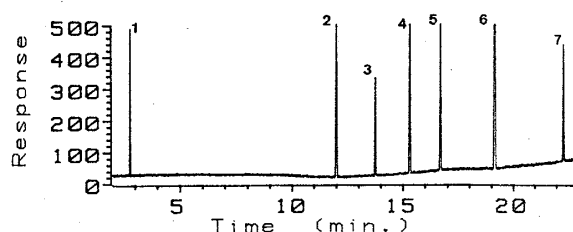
これに対して、Fig. 5 に示すようにアセナフテンやフェナントレンといったような炭化水素のみからなる化合物では振動による双極子モーメントの変化が小さく、吸収強度が弱くなるため、アニソールに比較して検出感度は低くなることがわかる。

3.3 直鎖脂肪族試料混合物の GC/FT-IR スペクトル

7 種の直鎖脂肪族混合試料について、GC/FT-IR の測定を行い、その TRC を Fig. 6 に示した。一例として Fig. 7 にピーク 1 (n-オクタン) とピーク 2 (n-ドデカン) のスペクトルを示した。これらのスペクトルは、いずれのスペクトルも $2935, 2880\text{ cm}^{-1}$ (C-H 伸縮振動), $1485, 1385\text{ cm}^{-1}$ (C-H 変角振動) と、ほぼ同じ位置に吸収を持ち、吸収強度が異なるだけで非常に似たスペクトルを示す。したがって、直鎖脂肪族化合物のような試料に対しては GC/FT-IR はあまり有効でないと思われる。

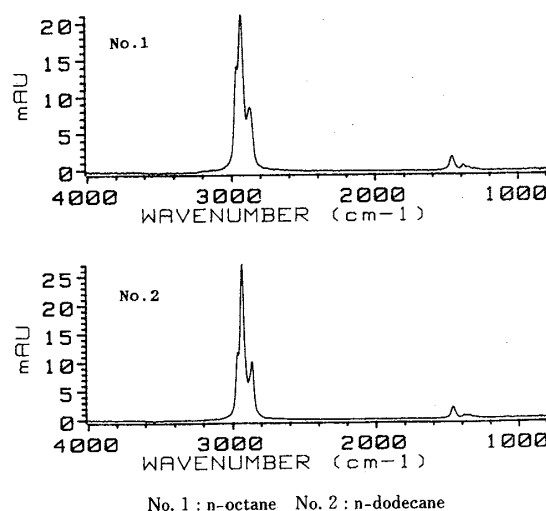
3.4 ジメチルナフタレン異性体混合試料及びキシレンール異性体混合試料の GC/FT-IR スペクトル及び GC/MS スペクトル

ジメチルナフタレン異性体混合試料の TRC と TIC を Fig. 8 に示した。この図から明らかなように GC/FT-IR の方が GC/MS に比較してピーク分離能が悪い。これは、ライトパイプ内での拡散によると考えられる。Fig. 9 に TIC 中のピークのマススペクトルの一



1: n-octane 2: n-dodecane 3: n-tridecane 4: n-tetradecane
5: n-pentadecane 6: n-heptadecane 7: Eicosane

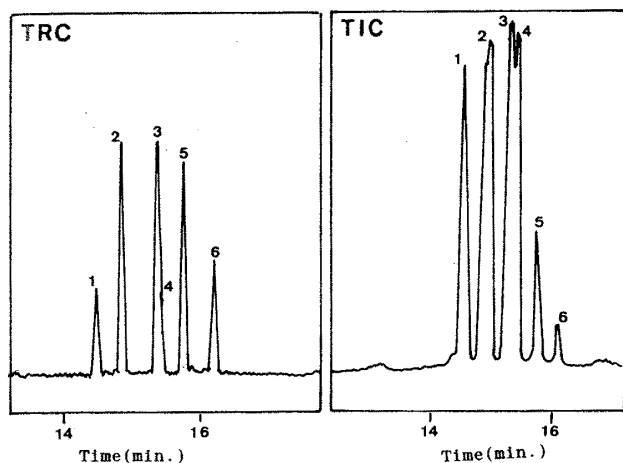
Fig. 6. Total response chromatogram of the n-alkanes.



No. 1: n-octane No. 2: n-dodecane

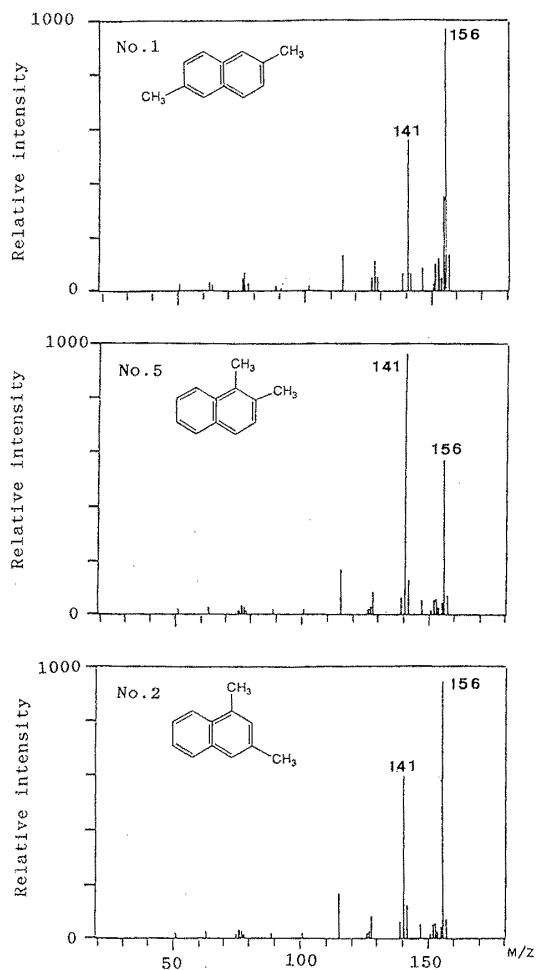
Fig. 7. Vapor phase IR spectra of the peak No. 1 (upper) and No. 2 (lower) in Fig. 6.

例としてピーク 1, 2, 5 のマススペクトルを示した。ピーク 5 (1, 2-ジメチルナフタレン) のみが他の異性体のマススペクトルと異なり m/z 156 と 141 の強度が逆転しており判別可能であった。しかし、その他のピーク 1, 2, 3, 4, 6 のマススペクトルは分子イオンピーク 156 を示し、強度はやや異なるものの非常によく似たスペク

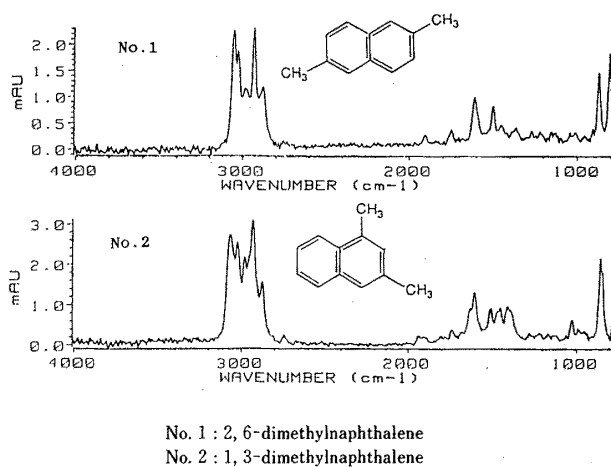


Peak No. 1: 2, 6-dimethylnaphthalene
 2: 1, 3-dimethylnaphthalene
 3: 1, 4-dimethylnaphthalene 4: 1, 5-dimethylnaphthalene
 5: 1, 2-dimethylnaphthalene 6: 2, 3-dimethylnaphthalene

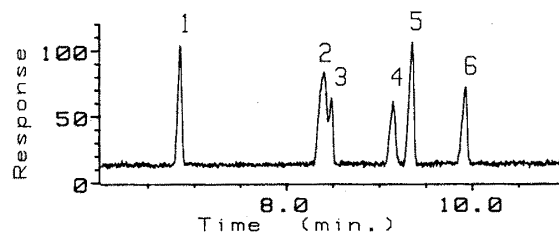
Fig. 8. Total response chromatogram and total ion chromatogram of the mixed isomeric dimethylnaphthalenes.



No. 1: 2, 6-dimethylnaphthalene No. 2: 1, 3-dimethylnaphthalene
 No. 5: 1, 2-dimethylnaphthalene
 Fig. 9. Mass spectra of the peak No. 1, No. 2 and No. 5 in Fig. 8.



No. 1: 2, 6-dimethylnaphthalene
 No. 2: 1, 3-dimethylnaphthalene
 Fig. 10. Vapor phase IR spectra of the peak No. 1 (upper) and No. 2 (lower) in Fig. 8.

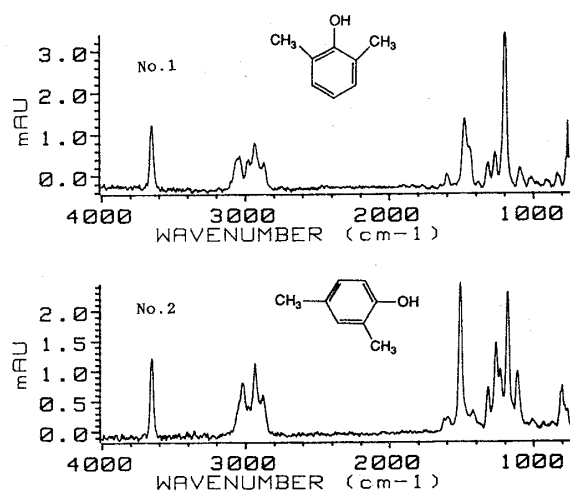


Peak No. 1: 2, 6-xyleneol 2: 2, 4-xyleneol 3: 2, 5-xyleneol
 4: 3, 5-xyleneol 5: 2, 3-xyleneol 6: 3, 4-xyleneol

Fig. 11. Total response chromatogram of mixed isomeric xylenols.

トルパターンを示した。したがって、これらのマススペクトルから、これら異性体の区別をつけることは難しいといえる。そこで、IR スペクトルの比較を行った。たとえば、Fig. 10 に示すようにピーク 1, 2 の IR スペクトルを見ると、 $800\text{ cm}^{-1} \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 付近の C-H 面外変角振動に明らかな違いが見られ両者の区別が可能である。また、キシレノール異性体について同様な測定を行い、その TRC を Fig. 11 に示した。これらの異性体も IR スペクトルですべて区別することができた。一例として、ピーク 1 (2, 6-キシレノール)、2 (2, 4-キシレノール) のスペクトルを Fig. 12 に示した。 $1500 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 間の C-H 変角、C-O 伸縮振動に置換基の置換位置の違いが顕著に現れており、明確に区別することができる。

また、置換基のついた芳香環の C-H 面外変角振動は置換基の種類とはあまり関係がなく、置換位置に関係があるといわれている。そこで、2, 6-ジメチルナフタレンと 2, 6-ジイソプロピルナフタレンの気相の IR スペクトルを比較した。Fig. 13 に示すように 2, 6-ジメチル



No. 1: 2,6-xyleneol No. 2: 2,4-xyleneol

Fig. 12. Vapor phase IR spectra of the peak No. 1 (upper) and No. 2 (lower) in Fig. 11.

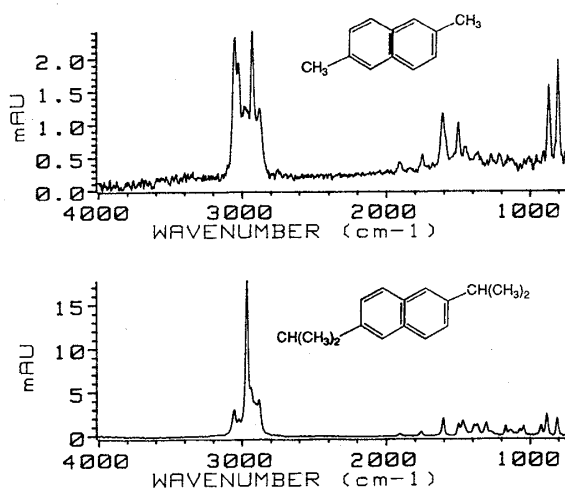


Fig. 13. Vapor phase IR spectra of 2,6-dimethylnaphthalene (upper) and 2,6-diisopropylnaphthalene (lower).

ナフタレンでは 873 cm^{-1} , 805 cm^{-1} に, 2,6-ジイソプロピルナフタレンでは 884 cm^{-1} , 810 cm^{-1} とほぼ同じ位置に吸収を示しており, 置換基の種類が変わっても置換位置の推定が可能である。

3.5 脱酸カルボルの GC/MS 及び GC/FT-IR スペクトル

次に脱酸カルボルの分析を行った。今までこうした試料は主に GC/MS を用いて分析を行ってきたが, こうした試料によく含まれる芳香族位置異性体については置換基の位置まで決定することが困難であった。そこで, GC/MS に合わせて GC/FT-IR も用いて分析を行った。

Fig. 14 に GC/FT-IR の TRC を, Fig. 15 に GC/

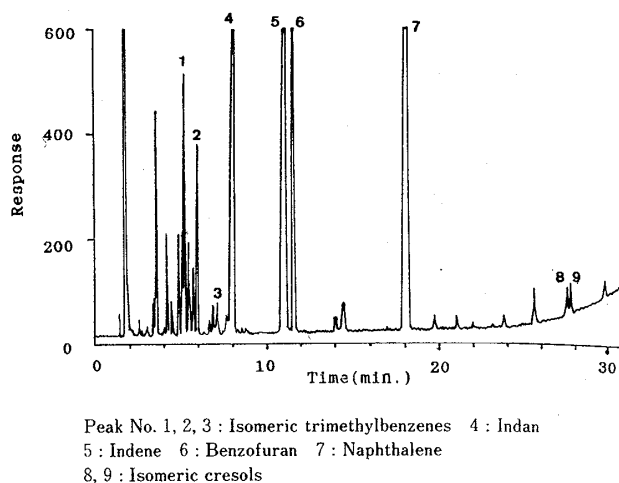
Peak No. 1, 2, 3: Isomeric trimethylbenzenes 4: Indan
5: Indene 6: Benzofuran 7: Naphthalene
8, 9: Isomeric cresols

Fig. 14. Total response chromatogram of the deacidified carbolic oil.

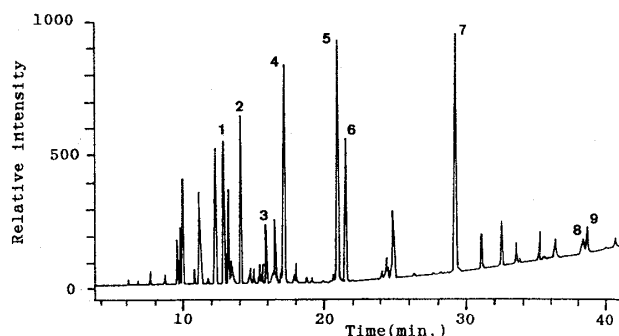


Fig. 15. Total ion chromatogram of the deacidified carbolic oil.

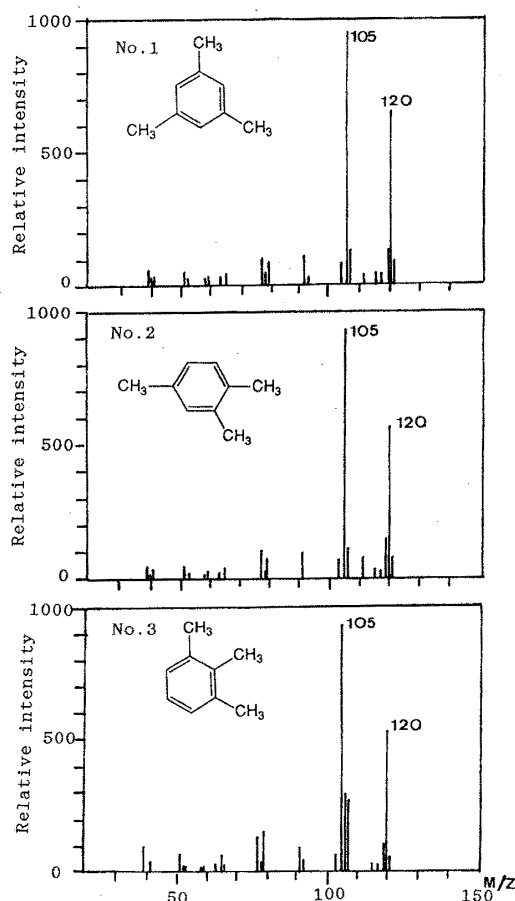
MS の TIC を示した。GC/MS では 56 本の, GC/FT-IR では 37 本のピークが検出された。Fig. 14, 15 のピークの大部分はマススペクトルで解析できたが芳香族位置異性体についてはマススペクトルのみでは解析できなかった。IR スペクトルによる検討を行った。Fig. 14, 15 中で IR スペクトルによる検討を行ったピーク (ピーク 1, 2, 3, 8, 9) および主成分 (4, 5, 6, 7) についてのみ番号を付した。主成分はインダン, インデン, ベンゾフラン, ナフタレンであった。TRC あるいは TIC 中で No. 1, 2, 3 のピークはトリメチルベンゼンであり, これらについて解析例を示した。これらのピークの MS スペクトルを Fig. 16 に, IR スペクトルを Fig. 17 に示した。いずれのマススペクトルも分子イオン 120 で, 開裂イオン 105 が強く生成し, これらのマススペクトルは非常によく似ているので, これらの異性体を区別することは難しい。それに対してそれぞれの IR スペクトルを見ると, いずれもスペクトルパターンは異なっている。このような置換位置の異なる異性体の

場合, $1400 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ に現れるベンゼン環の縮重振動や 1000 cm^{-1} 以下の C-H 面外変角振動領域のスペクトルパターンが異なり区別することができる。その他 TRC の最後の方に現れるピーク 8, 9 についても Fig. 18 に示すように IR スペクトルから同定ができ、ピー

ク 8 が p-クレゾール, ピーク 9 が m-クレゾールであった。

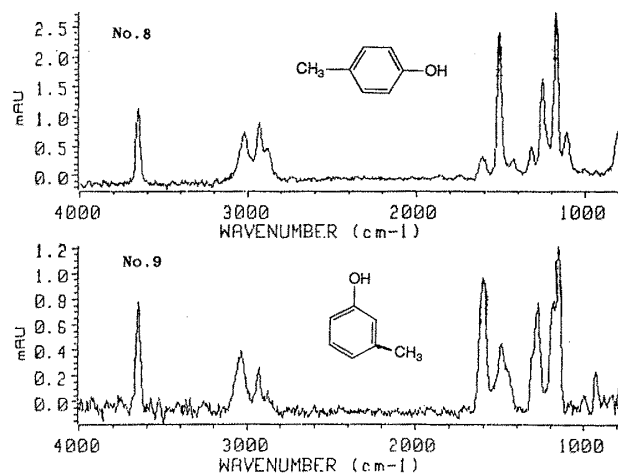
一方, この試料のように成分が多数含まれる場合, 検出波数として特定の吸収波数を選択することにより, 試料中の特定成分のみを選び出すことができる。このようにして得たクロマトグラムを SWC (Selected Wavenumber Chromatogram) と呼び, Fig. 19 に一例を示した。Fig. 19 では, 水酸基の特性吸収波数 3600 cm^{-1} を選びクロマトグラムを記録したもので, 現れたピークはアルコール (フェノール) 系の化合物に由来するものであることがわかる。事実, このピークはクレゾールであった。このように複雑なクロマトグラムから各種の官能基分布を調べることができるのも GC/FT-IR の特徴といえよう。

ところで, Fig. 14 の TRC と, Fig. 15 の TIC を比較すると, 検出ピークの数 GC/MS の方が約 1.5 倍



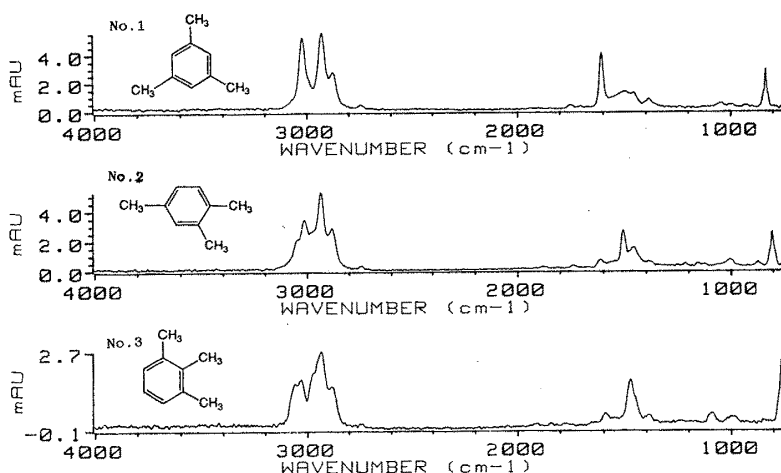
No. 1: 1, 3, 5-trimethylbenzene No. 2: 1, 2, 4-trimethylbenzene
 No. 3: 1, 2, 3-trimethylbenzene

Fig. 16. Mass spectra of the peak No. 1, No. 2 and No. 3 in Fig. 14.



No. 8: p-cresol No. 9: m-cresol

Fig. 18. Vapor phase IR spectra of the peak No. 8 and No. 9 in Fig. 14.



No. 1: 1, 3, 5-trimethylbenzene
 No. 2: 1, 2, 4-trimethylbenzene
 No. 3: 1, 2, 3-trimethylbenzene

Fig. 17. Vapor phase IR spectra of the peak No. 1, No. 2 and No. 3 in Fig. 14.

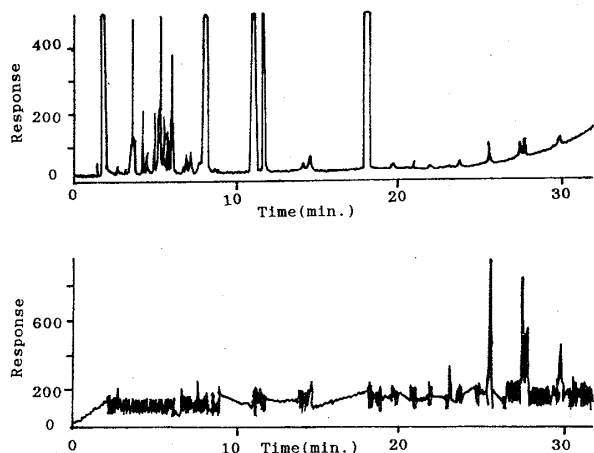


Fig. 19. Total response chromatogram (upper) and selected wavenumber chromatogram at 3650 cm^{-1} (lower) of the deacidified carboxylic oil.

多く、GC/FT-IRの方が検出感度がGC/MSに比べて低く、微量な成分はピークとして現れていないことがわかる。GC/FT-IRの感度を上げるために試料量を増やせば、今度は分離が損なわれてしまう。それゆえ、GC/FT-IRで多成分系試料中の微量成分の分析を行うには、さらに分析条件等の検討が必要と思われる。

4. 結 論

GC/FT-IRを用いた芳香族異性体の分析を検討したところ、GC/MSに比べてデータベース数が少ない、ライトパイプ内の拡散による分離能などいくつかの問題は

あるが次のような結論を得た。

1) 試料量については物質によって感度が異なるので一概には言えないが、1成分当たり最低でも10 ng～100 ngあれば分析が可能である。

2) 質量分析では得られないような構造情報が得られるので芳香族異性体の判別が可能であり、タール関連の試料のように芳香族多成分系試料の分析に非常に有効である。

3) SWCを用いれば、ある特殊な官能基を持つ化合物を迅速に分析することが可能である。

以上のように、芳香族異性体の分析にGC/FT-IRは十分に有効であったが、このような多成分系試料の分析にはGC/MSと相補的に使用することによって、さらにGC/FT-IRの特徴を引き出すことができると思われる。すでに我々はGC/FT-IRとMSを連結してGC/FT-IR/MSとして使用しており、この結果については別の機会に報告したい。

今後、GC/FT-IRの測定データが増えてライブラリーデータが整備されていけば、GC/FT-IRは、さらに有力な分析手法となるであろう。

文 献

- 1) P. R. GRIFFITHS, S. L. PENTONEY, Jr., A. GIOGETTI and K. H. SHAFER: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 1349A
- 2) W. HERRES: *HRGC-FTIR: Capillary Gas Chromatography-Fourier Transform Infrared Spectroscopy Theory and Applications* (1987) [Dr. Alferd Huthig Verlag Heidelberg]