

報 文

内部標準法を用いたガスクロマトグラフィーによる 樹脂酸の定量

達家清明, 浅野成子, 仲尾 敦, 南浦 清*

アラキジン酸メチルを内部標準として用いロジン及びロジン誘導体中の樹脂酸の定量法を検討した。カラムクロマトグラフ法によって単離したピマル酸メチル, パルストリン酸メチル, アピエチン酸メチル及びデヒドロアピエチン酸について面積補正係数を求めた。この面積補正係数と各樹脂酸メチルの相対保持時間との間には一定の関係があるので, その関係を利用してすべての樹脂酸の面積補正係数が求められ, 樹脂酸の絶対量を定量し得る。同一トール油ロジン中のアピエチン酸の9回の定量結果は $\bar{X}=28.8\%$, $\sigma=0.57\%$, C.V. =1.98%であった。ロジン及びその誘導体の10数例の測定結果についても検討した。

1 結 言

筆者ら¹⁾はさきに薄層及びガスクロマトグラフィーによるロジン類の分析について報告したが, その際, それぞれの樹脂酸の含有量を知ることが同定上, 特に必要であることを痛感した。各樹脂酸のメチルエステルに対する熱伝導度検出器の補正係数 (Thermal conductive detector correction factor) を求め定量分析を行なう方法については Max Nestler 及び Zinkel²⁾の論文に詳しいが, 内部標準法によって樹脂酸を定量する方法は筆者らの知る限りでは見当たらない。面積補正係数を求めるために用いる高純度の樹脂酸を市販試薬として入手することができなかったので, これら樹脂酸の単離には, その途中での異性化なども考え, 細心の注意を払うと共にかなり多くの時間を要した。いくつかの分析例から本法によって得られた定量結果は, ロジン及びその誘導体の鑑別に有力な手段となるものと信じる。なお, 文献は前報¹⁾に詳しくあげたので, 特に必要なもの以外は省略した。

2 . 実 験

2・1 装置及び測定条件

柳本製作所製 GCG550FT 形ガスクロマトグラフを用いた。カラム及び測定条件は Table 1 のとおりである。内部標準アラキジン酸メチル, 標準樹脂酸メチル及

Table 1 Analytical condition for GLC

Column : Stainless, 5 m x 3 mm
Supported material : Anakrom ABS 70-80 mesh
Packing material : DEGS 5 %
Column temperature : 200
Carrier gas : He , Detector : FID
Column inlet pressure : 6.5Kg / cm ²
He flow rate : 25ml / min.
H ₂ flow rate : 40ml / min .
Air flow rate : 1.01 / min .
Detector temp . : 265 , Injection temp : 250
Chart speed : 10mm / min .

びロジン試料のひょう量にはすべて微量てんびんを用い $\pm 5 \mu\text{g}$ の精度でひょう量した。

2・2 内部標準物質及び標準樹脂酸メチル

内部標準物質として Applied Science Laboratory , Inc .製のアラキジン酸を用いた。面積補正係数を求めるためにジアゾメタン法によりメチルエステル化した。ガスクロマトグラムの相対面積比から求めた純度は99.5%であった。

標準樹脂酸のメチルエステルはロジンなどからシクロヘキシルアミン沈殿法によって得た樹脂酸をジアゾメタン法によってメチルエステル化後, 硝酸銀 - シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し, 各フラクションについて GLC 測定 (必要な場合は TLC) を行ない目的とする樹脂酸の分離と純度の決定をした。1回の展

*大阪税関分析室 大阪市港区築港4丁目10番3号

開では分離は困難で、いずれも2～4回の再クロマトを行なった。カラムクロマトグラフの条件を Table2 に、得られた樹脂酸の純度などを Table3 に示す。

Table 2 Separation column chromatography of resin acids

Column : Glass , 0.65 m x 11 mm
Stationary phase : Silver nitrate-silica gel (WAKOGEL B-O)
Activation ; 130 , 15 hours
Eluent : Benzene
Rate of elution : 6 ml / hour , 2 ml / one fraction
Temperature : 15 ± 3
Order of elution : dehydroabietate-neoabietate-abietate-palustrate-pimarate-levopimarate-isopimarate-sandaracopimarate

2・3 ピーク面積の測定

ピーク面積の測定はオリジナルのクロマトグラムのピークを正しく切抜き、その重量から面積を求めた。分離の完全なピークは両ピークの谷から垂線を下しピークを二分した。また、ショルダーとなったピークは主成分のスロープにそって基線を仮定し、その面積を求めた。

3. 方法、結果及び考察

3・1 面積補正係数

内部標準物質のアラキジン酸メチル5～10mg と標準樹脂酸メチルの一定量(5～30mg)を各種の割合に精ひよう混合したものを各樹脂酸について3～4種作り、これを約0.2mlのトルエンに溶解し、その0.5～2 μlをマイクロシリンジを用いて注入した。得られたクロマトグラムから切抜き重量法で両者の面積を測定した。面積比(A_r/A_i)と重量比(W_r/W_i)とはほぼ直線関係となり、面積補正係数(k)は各直線のこう配から次式で

与えられる。

$$\frac{A_r}{A_i} = k \times \frac{W_r}{W_i}$$

k : 面積補正係数

A_r : 樹脂酸メチルのピーク面積

A_i : アラキジン酸メチルのピーク面積

W_r : 樹脂酸メチルの重量

W_i : アラキジン酸メチルの重量

この関係を Fig.1 に示す。K の値はピマール酸メチル=1.00, パルストリン酸メチル=0.98, アビエチン酸メチル=0.95 及びデヒドロアビエチン酸メチル=0.94 である。

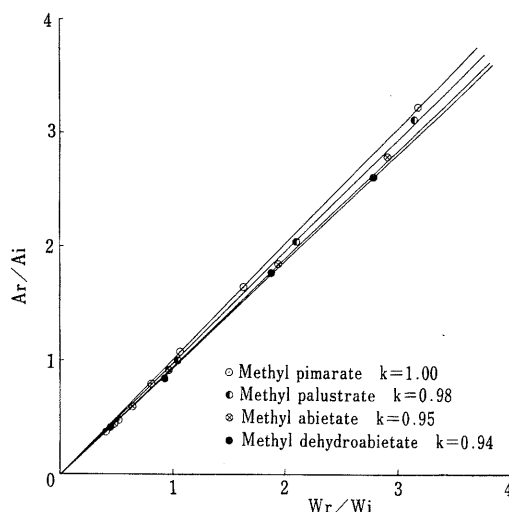


Fig.1 Calibration curves of relative area (A_r / A_i) vs relative weight (W_r / W_i) for each resin acid (FID.DEGS5%)

Table 3 Standard materials

	Purity* (%)	Origin	Purification
Internal standard Methyl arachidate	99.5	Applied Science Laboratory, Inc.	
Standard resin acid ester			
Methyl abietate	93.4	EP grade abietic acid	
Methyl dehydroabietate	96.3	Gum rosin (Pinus densiflora S.et Z.)	Cyclohexylamine precipitation and column chromatography
Methyl palustrate	99.3	Gum rosin WG	
Methyl pimarate	93.3	Gum rosin WG	

*GLC and TLC

3・2 面積補正係数と相対保持時間との関係

面積補正係数 k と相対保持時間 (RRV, アビエチン酸メチル=1.00) との関係を図示すると Fig.2 のようになる。この関係を利用すると、ここで実際に測定したものの以外の樹脂酸メチルの k 値をもその RRV から求めることができる。Table 4 にこのようにして求めた各樹脂酸の面積補正係数を示した。定量分析にはすべてこの表の k 値を用いた。

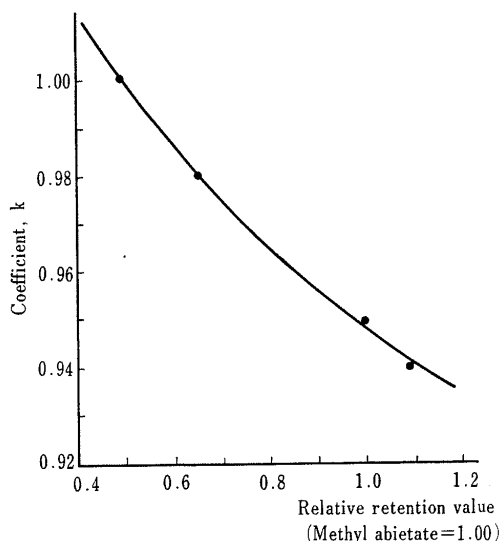


Fig.2 Relation of k vs RRV for GLC (FID, DEGS 5 %)

Table 4 Calibration coefficient and RRV of each resin acid

Resin acids	k	RRV*
Elliotinoic	1.008	0.43
Pimaric	1.000	0.48
Sandaraco pimaric	0.995	0.53
Levopimaric and Palustric	0.980	0.65
Isopimaric	0.976	0.69
Abietic	0.948	1.00
Dehydroabietic	0.941	1.09
Neoabietic	0.937	1.16

*methyl abietate = 1.00

3・3 定量方法

試料約20mg及びアラキジン酸約5mgを微量てんびんを用いて小型の試験管(径9mm,長さ50mm)に正確にはかり取り,これにトルエン0.2ml,メチルアルコール・

エーテル混合液(1:9v/v)0.5mlを加えて溶解し氷冷後,エーテル・ジアゾメタン液をバックグラウンドが微黄色になるまで加えメチルエステル化する。メチルエステル化後温浴中で加温し,エーテルとメタノールを揮散させ液量をほぼ0.2ml程度となし,その0.5~2μlをマイクロシリンジを用いて注入する。得られたクロマトグラムをFig.3に示す。得られたクロマトグラムからピーク面積を求め,次式により樹脂酸含量を計算する。

$$\text{樹脂酸含量 (\%)} = \frac{Ar \times \frac{mr}{Mr}}{Ai \times \frac{mi}{Mi}} \times Wi \times \frac{1}{k} \times \frac{1}{R} \times 100$$

ただし

Ar:樹脂酸メチルのピーク面積

Ai:内部標準脂肪酸メチルのピーク面積

mr:樹脂酸の分子量*

mi:内部標準脂肪酸の分子量(アラキジン酸=312)

Mr:樹脂酸メチルの分子量(樹脂酸の分子量+14)

Mi:内部標準脂肪酸メチルの分子量(アラキジン酸メチル=326)

Wi:内部標準脂肪酸の添加量

k:面積補正係数 (Table 4 参照)

R:試料採取量

内部標準物質としてアラキジン酸を用いた場合,上式は

$$\text{樹脂酸含量 (\%)} = \frac{Ar}{Ai} \times 0.9986^{**} \times Wi \times \frac{1}{k} \times \frac{1}{R} \times 100$$

3・4 サンプルング及び再現性

経時変化をうけた試料のサンプルングには特に注意が必要である。Fig.4は空气中に約5年間放置した Gum rosin WW (Origin: Portugal) の径約3cmの塊状物の裏面と内部の部分について測定したガスクロマトグラムの比較である。内部はほとんど変化をうけていないようであるが,表面は黄色に呈色し,樹脂酸組成もかなり内部とは異なっていることがわかる。

最近輸入された比較的新しいトル油ロジン (Tall oil rosin Unitol, Union Bag Co., USA) について,内部標準物質のアラキジン酸とロジンの重量比を1:2から1:9まで変えた9回の測定によって得られたピマール酸とアビエチン酸の定量値をTable 5に示した。アビエチン酸についてはガスクロマトグラフによる定量値

* エリオチノ酸, ピマール酸, サンダラコピマール酸, パルストリン酸, アビエチン酸およびネオアビエチン酸 302, デドロアビエチン酸 300。

** デヒドロアビエチン酸の場合は0.983となるが実際上ほとんど問題とならない。

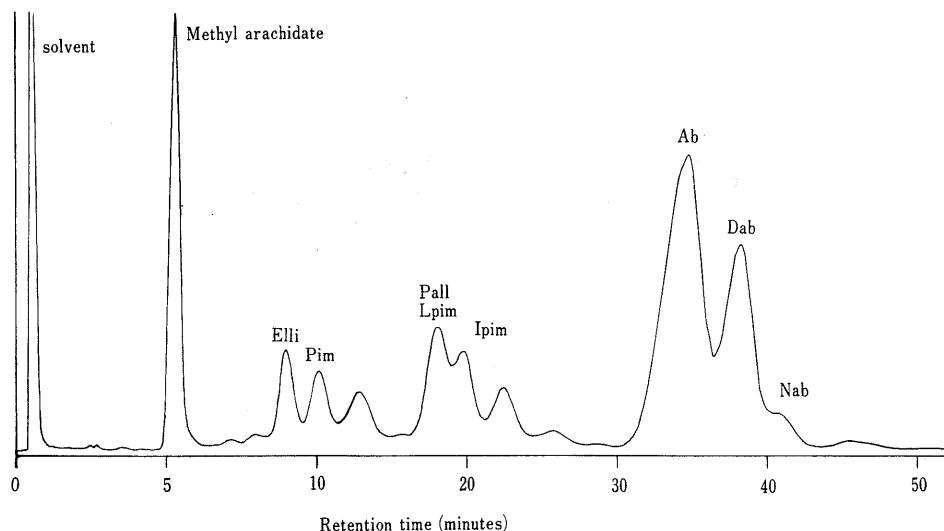


Fig.3 Gas chromatogram of mixture of methyl arachidate(internal standard)
and tall oil rosin "Unitol"methyl ester

Rosin Wt . 39.189mg

Arachidic acid Wt . 4.390mg

Table 5 Analytical results of tall oil rosin
"Unitol"

Rosin Wt. mg	Arachidic acid Wt. mg	Pimaric acid %	Abietic acid %
7.838	4.390	3.9	28.0
11.757	4.390	3.5	28.8
15.675	4.390	3.7	29.4
19.595	4.390	3.4	28.8
23.513	4.390	3.6	27.9
27.432	4.390	4.2	28.9
31.351	4.390	3.5	29.2
35.270	4.390	3.8	29.8
39.189	4.390	3.8	28.8
$\bar{X}$ (%)		3.71	28.84
σ (%)		0.262	0.574
C.V. (%)		7.07	1.98

としてはまずまずであるが、ピマール酸についてはかなり大きい変動係数を示し、少量成分の正確な定量という点では問題がある。

3・5 各種ロジンについての定量結果

ロジン及びロジン誘導体についての定量結果をTable6に示した。低品位のWood rosin FFを除いてガムロジン、ウッドロジン及びトール油ロジンでは全樹脂酸含量がほぼ70～90%の範囲にある。税関分類例規集にも記

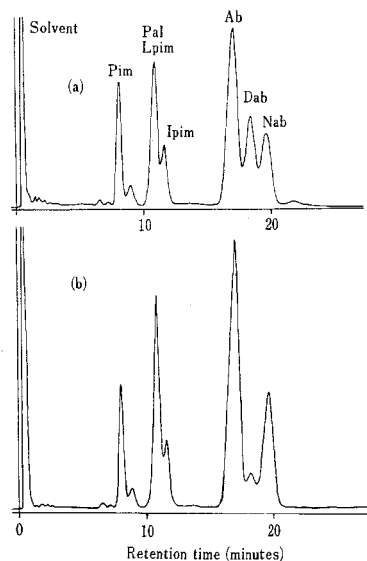


Fig.4 Gas chromatograms of tall oil rosin
"Unitol"

(a) Surface part of a lump

(b) Inner part of a lump

Table 6 Resin acid contents of commercial rosins

Resin acids	Elliotinoic %	Pimaric %	Sandaracopimaric %	Levo-pimaric and palustic %	Iso-pimaric %	Abietic %	Dehydroabietic %	Neoabietic %	Resin acids total %	Unidentified %
Relative (methyl abietate=1.00) retention value (methyl arachidate=1.00)	0.43	0.48	0.53	0.65	0.69	1.00	1.09	1.16		
	1.77	1.96	2.18	2.65	2.83	4.09	4.45	4.75		
Gum rosin WG	0.5	7.0	1.6	7.9	17.6	36.4	1.3	16.4	88.7	0.3
Gum rosin X	0.2	8.1	1.2	24.1	3.3	25.3	3.2	15.8	81.2	0.4
Wood rosin w G	0.4	5.1	1.5	8.6	10.6	41.3	11.0	3.9	82.4	0.4
Wood rosin FF	0.3	4.2	1.5	5.0	9.6	32.0	6.6	4.3	63.5	0.2
Wood rosin B "Penbro"	0.3	1.3	0.4	1.0	3.2	11.5	3.5	0.6	21.8	1.3
Tall oil rosin WW	1.7	2.9	2.7	11.5	3.1	40.5	21.6	2.9	86.9	7.7
Toll oil rosin unitol	3.9	3.8	3.8	6.6	5.0	28.8	16.5	1.6	70.1	7.7
Tall oil rosin Acintol R-3 A	4.5	4.0	6.6	8.0	3.4	24.5	23.7	0.9	75.6	4.7
Tall oil rosin "Starex" (heat treated)	4.1	3.7	4.7	10.1	2.7	32.9	23.5	1.7	83.4	10.4
Westvaco rosin T	3.3	1.7	2.2	1.6	2.8	9.2	16.7	-	37.5	6.6
Vinsol NUX	0.7	0.5	0.4	0.5	0.9	2.5	4.8	-	10.3	0.3
Rosin maleic adducts	0.8	4.9	0.9	0.6	1.0	2.4	3.9	-	14.5	0.8
Pentalyn 255	2.7	3.4	1.1	0.7	5.6	3.8	8.0	-	25.3	1.0

載されている Wood rosin B "Penbro"の組成をみると、それぞれの樹脂酸の含量は Wood rosin WG のほぼ 1/4, Wood rosin FF のほぼ 1/3 となっており、樹脂酸以外の成分が何であるかは検討していないが、低品位のウッドロジンとみるのがより妥当と思われる。

トール油ロジンはエリオチノ酸(Elliotinoic acid)の含量がガムロジン、ウッドロジンに比較して多いことが特徴で、トール油ロジンか否かの判定に利用できる。更にトール油ロジンのうちでも heat treated と称するものは前報¹⁾に述べたとおり相対保持時間 0.4(アラキジン酸メチル=1.00)付近に数本のピークがみられるのが特徴である。これらのピークはメチルエステル化しない熱処理トール油ロジン、封管中で熱処理したガムロジンでも現われるので、熱処理による分解生成物(樹脂酸でない)と考えられる。なお常圧、窒素雰囲気中での熱変化については、藤田、嶋田³⁾の報告に詳しいので参照されたい。

Westvaco Rosin T については樹脂酸含量は通常のトール油ロジンの 1/2 程度で、アビエチン酸の含量が少なくデヒドロアビエチン酸がアビエチン酸の約 2 倍で、エ

リオチノ酸の相対的含量も多く、更に熱処理ロジンに特徴的なピークがみられない点などから、低品位のトール油ロジンと推定されるが、樹脂酸含量が製造者の発表のものとは大きく異なる理由については不明である。

マレイン化ロジンでも、またマレイン化ロジンのペンタエリスリトールエステルと称する Pentalyn255 でも未反応のアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸がかなり含まれていることも明らかとなった。

4. おわりに

従来、ロジン類の分析は IR, UV などによってきたがいささか結論に確実性を欠くように思われたので本研究を行った訳である。しかし、時間の制約が大きく不満足な点も多いが一応の結果をまとめることができた。当関係輸入部各位のご好意と分析室諸兄のご協力に対し心から感謝の意を表する。ガスクロマトグラフによるロジンの分析は、その同定法としては最も有効な方法と考えられる。本報が税関分析においていくらかでも役に立てば幸いである。

文 献

- 1) 達家清明, 浅野成子, 仲尾 敦, 南浦 清: 本誌, No. 12, 41~63 (1972).
- 2) F.H.Max Nestler, D.F.Zinkel: *Anal.Chem.*, 39, 1118—1124 (1967).
- 3) 藤田桂一, 嶋田勝: 本誌, No. 12, 27~39 (1972).

Quantitative Gas-Liquid Chromatography of Resin Acids by Internal Standard Method

Kiyoaki TATSUKA , Shigeko ASANO , Atsushi NAKAO , Kiyoshi MINAMIURA

Osaka Customs Laboratory , 4 - 10 - 3 , Chikko , Minatoku , Osaka , Japan .

Quantitative gas-liquid chromatography(GLC)of resin acids in rosins and rosin derivatives was investigated . Methyl arachidate was used as an internal standard . Methyl pimarate , pulustrate , abietate and dehydroabietate were used as standard esters of resin acids . Silvernitrate-silica gel column chromatography was carried out for isolation and purification of these resins . Quantitative correction factors for these standard resins were determined . Correction factors for other resin acid methyl esters were calibrated by respecting the relation of these factors with relative retention values .

—Received Sept.26 , 1972—