

ノート

低 級 炭 化 水 素 の 分 析

三 輪 三 郎

1 緒 言

本年4月の税表改正により炭化水素の分類が従来の蒸りゆう試験を主体とする分類から、化学的組成を主体とする分類に改められたので、最近、当関で輸入された Pentane, n-Hexane, Heptane の3種類の炭化水素について、その税番決定のため行った実験結果について報告する。

分析方法はガスクロマトグラフィーによる各成分の分離、定性、定量、IR 吸収スペクトルによる主要吸収の帰属の検討、マススペクトルによる分離成分の確認等である。

本実験に使用した試料は上記、輸入 Pentane, n-Hexane, Heptane の3種類と、標準物質として、単一の炭化水素（何れもガスクロ的に純粋なもので、試薬特級程度の下記11種類である。

- 1) n-pentane (東京化成)
- 2) Isopentane (東京化成)
- 3) 3-Methylpentane (東京化成)
- 4) Methylcyclopentane (東京化成)
- 5) 2-Methylpentane (東京化成)
- 6) 2,3-Dimethylbutane (東京化成)
- 7) 2,2-Dimethylbutane (東京化成)
- 8) Toluene (片山化学)
- 9) Methylcyclohexane (東京化成)
- 10) Cyclohexane (輸入品, 99%)
- 11) n-Heptane (片山化学, ExtraPure)

2 Pentane (U.S.A. P 社製品)

2・1 物理定数

S.G. $\frac{15}{4}$ 0.6305薫りゆう試験; 1.B.P.-31⁹ 5% - 32⁹95% - 34⁹ 5% - 95%りゆう出温度差 2³

名古屋税関 分析室: 名古屋市港区海岸通り 5

2・2 定性分析

2・2・1 ガスクロマトグラフィーによる定性
輸入試料のガスクロマトグラムは Fig 1 のとおりである。標準試料 1, 2 により, ピーク 1 は isopentane, ピーク 2 は n-pentane と認めた。

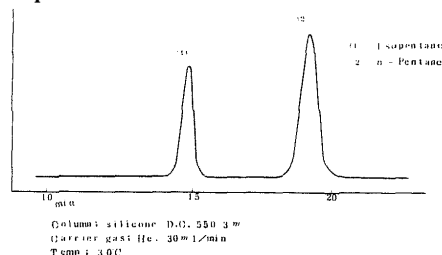


Fig 1 Gaschromatogram of pentane(Imported)

2・2・2 IR吸収スペクトル

Fig 2,3,4は夫々輸入 pentane, n-pentane, isopentane のIR 吸収スペクトルである

両者の特異吸収は下記のとおりである。1), 2)

| | n-pentane | isopentane |
|---------------------------------------|-----------|------------------------|
| OH ₃ 変角振動 | 1385 1本のみ | 1385, 1375 2本 |
| C-(CH ₃) ₃ による | | |
| 骨格振動 | 1140 | 1148 1175 |
| | 918, 908, | 1012, 972, 918, 908 |
| | | あとの2本は n-pentane に比し弱い |

- (CH₂)_n - 730 763 n が ethyl
n < 4 を示す である。

2・3 定量分析

ガスクロマトグラフィーによる面積分布法³⁾を採用した。Isopentane の相対モル感度を測定するため、標

低級炭化水素の分析

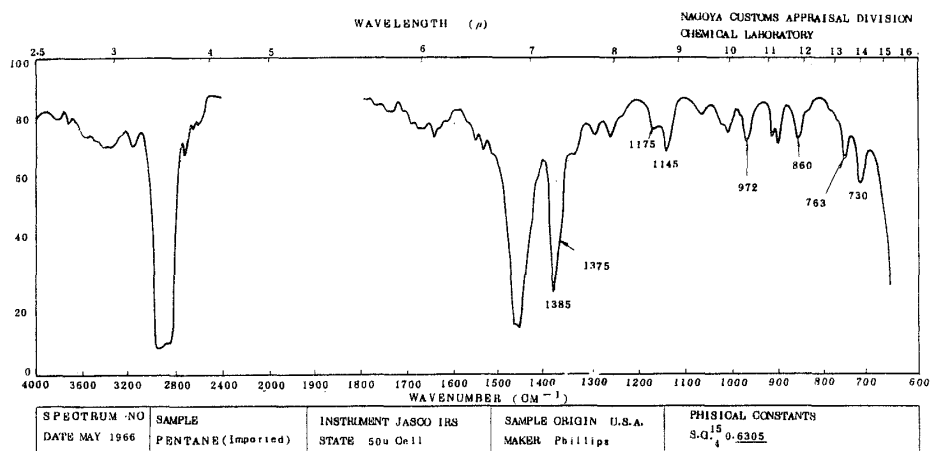


Fig 2 IR Spectrum of pentane (Imported)

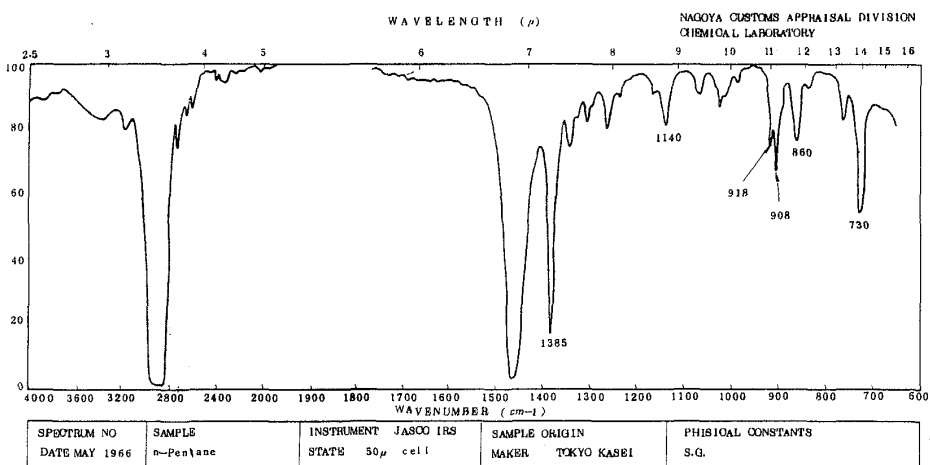


Fig 3 IR Spectrum of n-pentane

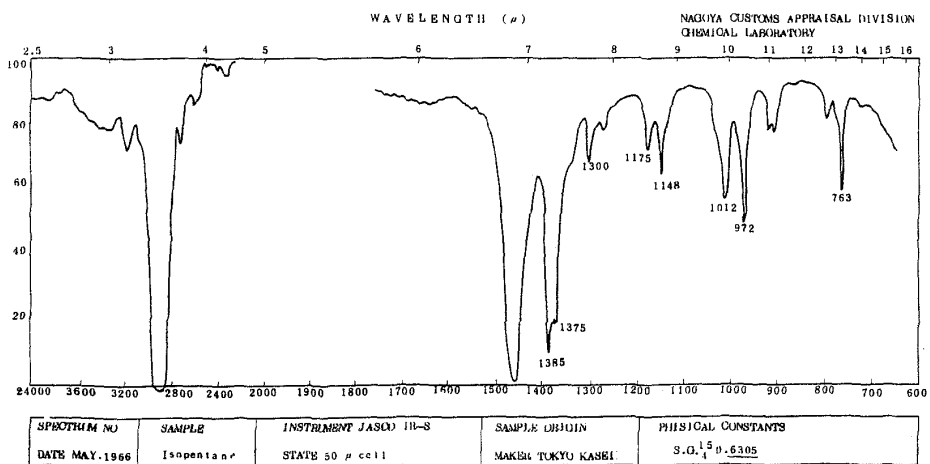


Fig 4 IR Spectrum of Isopentane

Table 1

Standard mixed sample (n-pentane + isopentane)
weight and area ratio.

| Ratio sample No. | n-pentane | | isopentane | | wt. ratio (A) isopenta- ne/n-pentane | area ratio (B) isopenta- ne/n-pentane | A/B |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--|--|----------------|
| | wt. % | area % | wt. % | area % | | | |
| 1 | 66. <u>94</u> | 67. <u>48</u> | 33. <u>06</u> | 32. <u>52</u> | 0. <u>4939</u> | 0. <u>4819</u> | 1. <u>0249</u> |
| 2 | 60. <u>00</u> | 60. <u>42</u> | 40. <u>00</u> | 39. <u>58</u> | 0. <u>6667</u> | 0. <u>6551</u> | 1. <u>0177</u> |
| 3 | 42. <u>85</u> | 44. <u>14</u> | 57. <u>15</u> | 55. <u>86</u> | 1. <u>3337</u> | 1. <u>2655</u> | 1. <u>0539</u> |
| 4 | 35. <u>90</u> | 38. <u>24</u> | 64. <u>10</u> | 61. <u>76</u> | 1. <u>7855</u> | 1. <u>6150</u> | 1. <u>1056</u> |

Ave. 1 0505

Relative mol sensibility : $\frac{105}{1.0505} = 100$

準 n-pentane, isopentane を使つて Table 1 の様な, 4 種類の混合割合の試料を調製し, このピーク面積比から相対モル感度を算出した。その結果, n-pentane 105(benzene=100)に対し, isopentane 100 と云う値を得た。一般に同一炭素数の炭化水素の相対モル感度は直鎖パラフィン分枝パラフィンより大きい値を示す事から 4) 妥当な数値である。

定量結果は Table 2 のとおりである。

3 n - Hexane (U.S.A. P 社製品)

3・1 物理定数

S.G.₄¹⁵ 0.6715

蒸りゆう試験 : I.B.P. 66 , 5% ~ 66.⁷

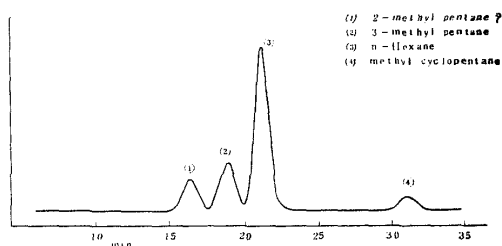
95% 68² , 5% - 95% りゆう出温度差 1.⁵

3・2 定性分析

3・2・1 ガスクロマトグラフィーによる定性⁶⁾

輸入試料のガスクロマトグラムは Fig 5 のとおりである。標準試料によりピーク 2 は 3-methylpentane, ピーク 3 は n-hexane, ピーク 4 は methyl cyclopentane と認めた。ピーク 1 は 2-methyl Pent-ane, 2,3-dimethyl butane 共, 同一保持時間を有し, 両者の何れであるか確認出来なかった。

2,2-dimethyl butane は明らかに異なった保持時間を示す。(table 3 参照)



Column; silicone D.C.550 3m

Carrier gas; He. 30ml / min

Temp; 48

Fig 5 Gaschromatogram of n-Hexane

(Imported)

3・2・2 1R 吸収スペクトル

輸入試料の 1R 吸収スペクトルは Fig 6 のとおりである。

1400cm⁻¹ 以下の骨格振動を検討すると, 純粋な n-hexane の吸収 7 (Fig 7) に較べ特に異なった吸収は認められない。

985, 950 は 3-methyl pentane (Fig 8) 975, 880 は methyl cyclopentane (Fig 9) によるものと思われる。ガスクロマトグラフィーで確認出来なかつた, ピーク 1 の成分について検討すると 2-methyl pentane (Fig 10) による 1170, 958, 740 のショルダーが比較的強く現われているのに対し, 2,3-dimethyl butane (IRCC 2898) (Fig 11) があまり出ていない点, ピーク 1 は 2-methylpentane と推定される。

低級炭化水素の分析

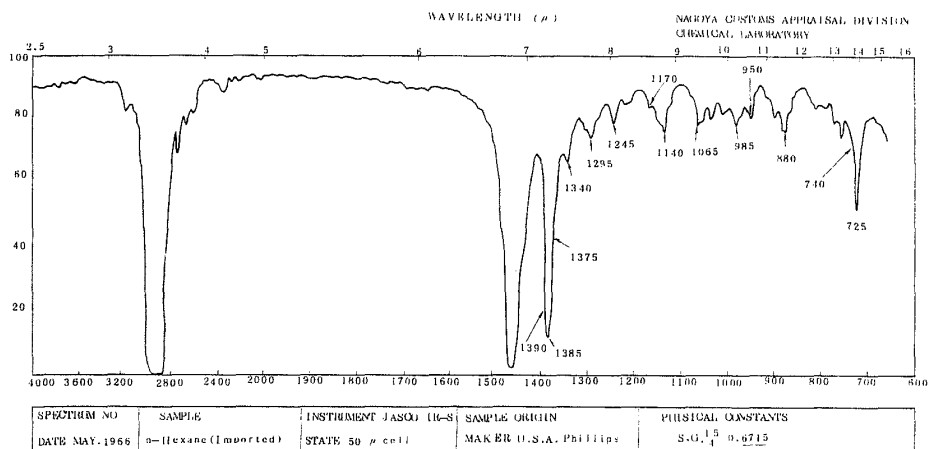


Fig 6 IR Spectrum of n-Hexane (Imported)

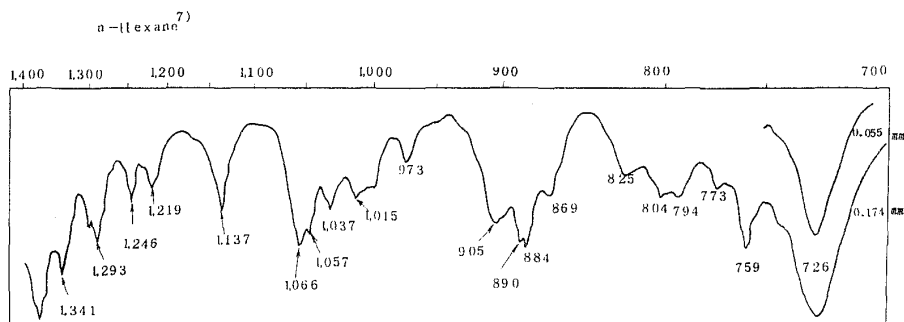
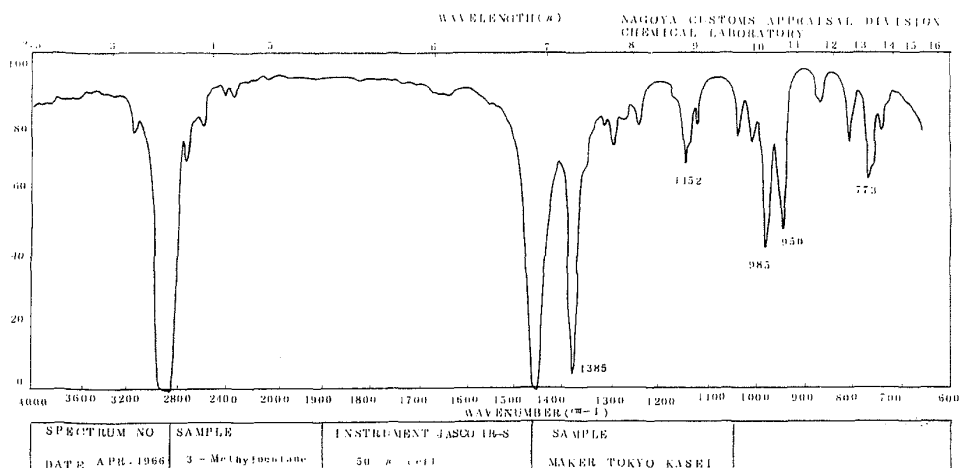


Fig 7 IR Spectrum of n-Hexane



ノート:三 輪

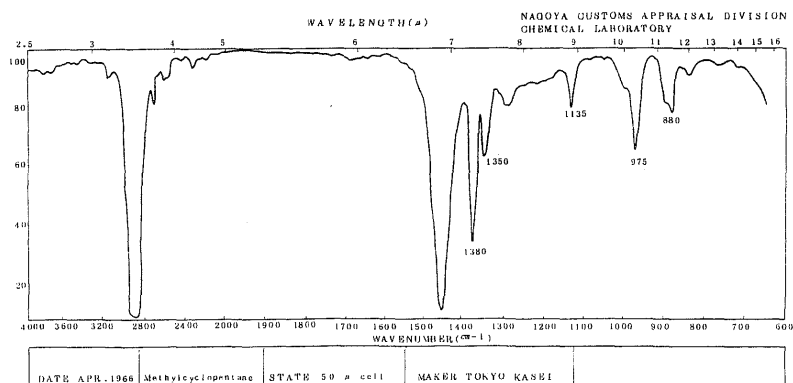


Fig 9 IR Spectrum of Methylcyclopentane

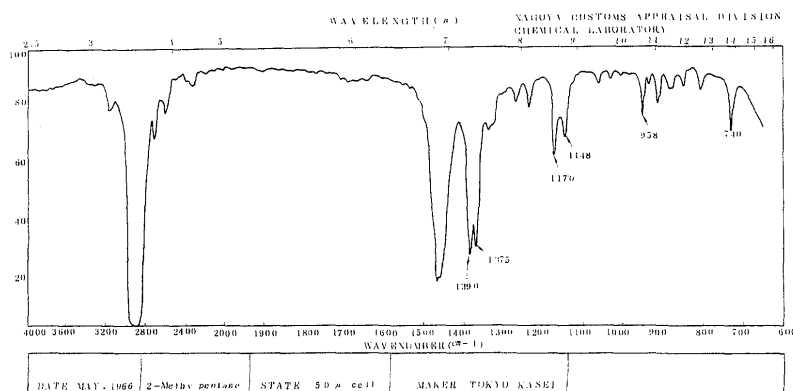


Fig 10 IR Spectrum of 2-Methylpentane

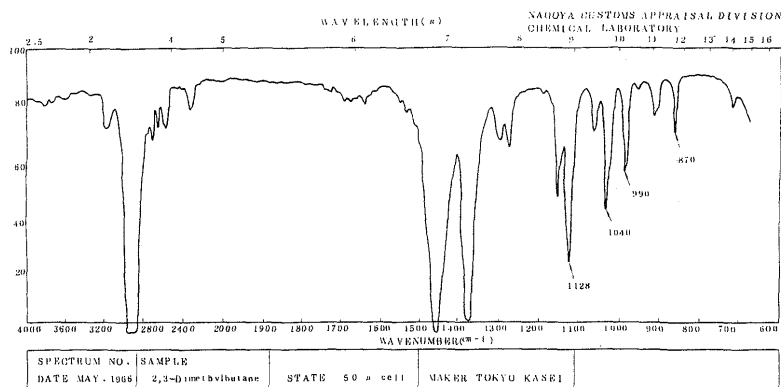


Fig 11 IR Spectrum of 2,3 Dimethylbutane

3・3 定量分析

ガスクロマトグラフィーによる面積分布法を採用した。各成分の重量パーセント算出のため相対モル感度は

n-hexane 123,3-methyl pentane 119, methyl pentane 115 とし、ピーク 1 は 2-methylpentane として $120^{(0.5)}$ を採用した。定量結果は Table 2 のとおりである。

4. Heptane (U.S.A E 社製品)

4・1 物理定数

S.G.¹⁵₄ 0.7300.蒸りゅう試験: 1.B.P 92.9, 5% 93.2,
95%—97.7 5%—95% りゅう出温度差 4.5

4・2 定性分析

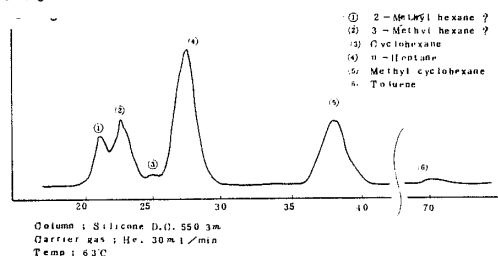
4・2・1 ガスクロマトグラフィーによる定性
輸入試料のガスクロマトグラムはFig 12のとおりである。

Fig 12 Gaschromatogram of Heptane

(Imported)

ピーク 5,6 の成分はガスクロの分離物をマススペクトルにかけ、夫々, methylcyclohexane, toluene である事を確認した。ピーク 3, 4 は標準試料により、夫々, cyclohexane, n-heptane と認めた。ピーク 1,2 の成分については確認出来なかった。然し、Fig 12 のガスクロの条件では Table 3, L.P. Lindeman ら⁸⁾の報告より C5, C6 成分とは認められない。

4・2・2 1R 吸収スペクトル

輸入試料の 1R 吸収スペクトルは Fig 13 のとおりである。n-heptane (IRDC 576) に比し指紋領域に可成り異なった吸収を認める。

1607, 1496, 1030, 695 は toluene (IRDC

2) n-Hexane

268), 1260, 965, 908, 870, 840 は methyl-cyclohexane (Fig 14) によるものと認める。

cyclohexane (Fig 15, IRDC 682) による吸収は殆んど認められない。

4・3 定量分析

2・3, 3・3 と同様、ガスクロマトグラフィーの面積分布法で定量した。

相対モル感度は n-heptane 143, toluene 116, methylcyclohexane 120, cyclohexane 114 とし、ピーク 1 は 2-methylhexane 136, ピーク 2 は 3-methylhexane 133^{4), 5)}として計算した。

定量結果は table 2 のとおりである。

Table 2

Determination of Hydrocarbons in Imported Pentane, n-Hexane and Heptane

1) Pentane

| | n-pentane | | isopentane | |
|-----|-----------|----------|------------|----------|
| | Area % | Weight % | Area % | Weight % |
| 1 | 61.24 | 60.07 | 38.76 | 39.93 |
| 2 | 61.72 | 60.57 | 38.28 | 39.44 |
| Ave | 61.48 | 60.32 | 38.52 | 39.68 |

| | 2-methylpentane | | 3-methylpentane | | n-hexane | | methyl cyclopentane | |
|-----|-----------------|----------|-----------------|----------|----------|----------|---------------------|----------|
| | Area % | Weight % | Area % | Weight % | Area % | Weight % | Area % | Weight % |
| 1 | 10.28 | 10.75 | 16.26 | 16.55 | 65.74 | 64.76 | 7.72 | 7.94 |
| 2 | 10.83 | 11.30 | 16.56 | 16.85 | 64.55 | 63.56 | 8.06 | 8.29 |
| Ave | 10.56 | 11.03 | 16.41 | 16.70 | 65.15 | 64.16 | 7.88 | 8.11 |

ノート:三 輪

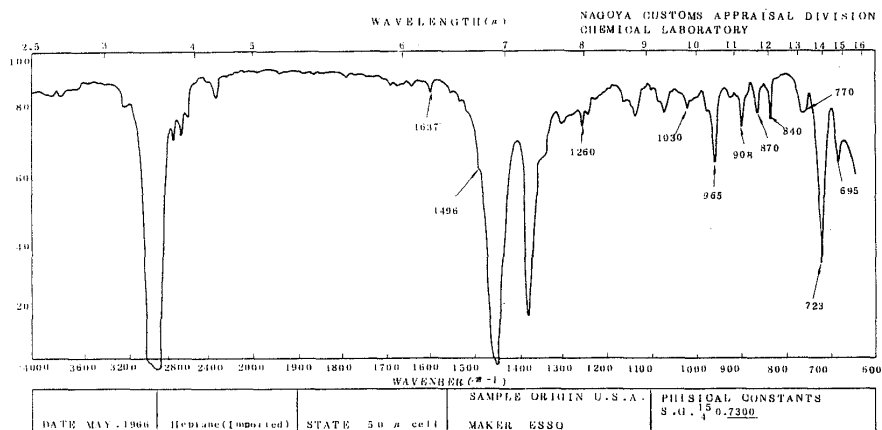


Fig 13 IR Spectrum of Heptane (Imported)

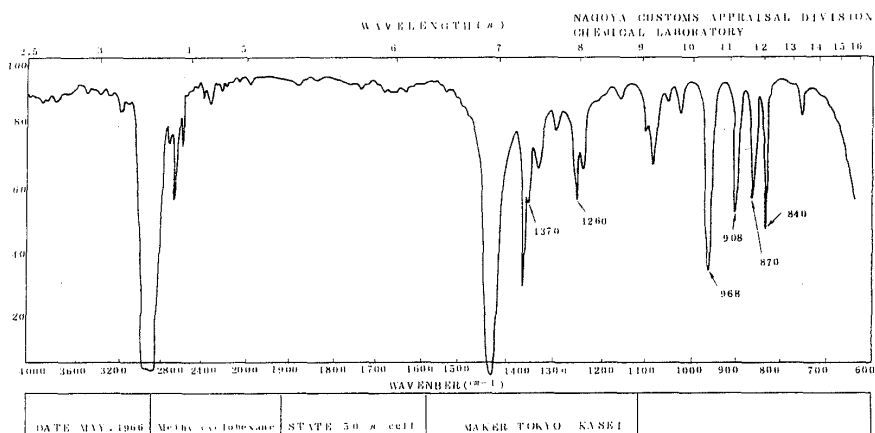


Fig 14 IR Spectrum of Methylcyclohexane

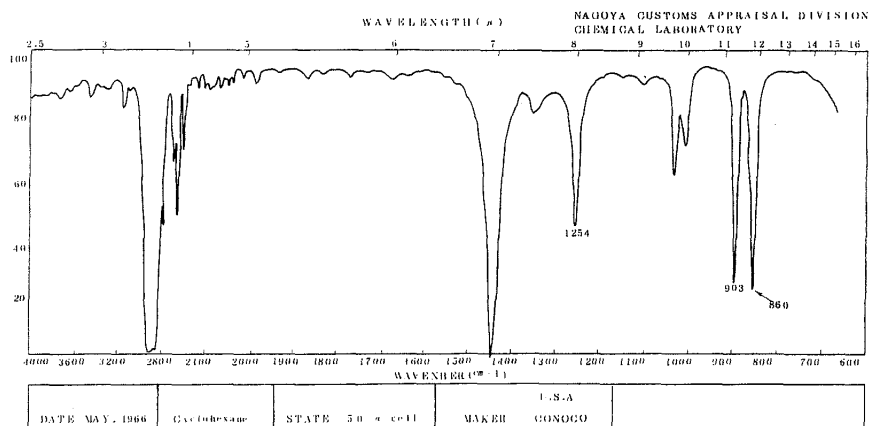


Fig 15 IR Spectrum of Cyclohexane

低級炭化水素の分析

3) Heptane

| | 2-methylhexane | | 3-methylhexane | | Cyclohexane | |
|-----|----------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|
| | Area % | Weight % | Area % | Weight % | Area % | Weight % |
| 1 | 11. <u>27</u> | 11. <u>10</u> | 15. <u>14</u> | 15. <u>23</u> | 5. <u>03</u> | 4. <u>96</u> |
| 2 | 11. <u>08</u> | 10. <u>91</u> | 15. <u>50</u> | 15. <u>60</u> | 5. <u>38</u> | 5. <u>31</u> |
| Ave | 11. <u>18</u> | 11. <u>00</u> | 15. <u>32</u> | 15. <u>41</u> | 5. <u>21</u> | 5. <u>13</u> |
| | n-Heptane | | methyl cyclohexane | | Toluene | |
| | Area % | Weight % | Area % | Weight % | Area % | Weight % |
| 1 | 38. <u>76</u> | 36. <u>25</u> | 26. <u>54</u> | 29. <u>00</u> | 3. <u>26</u> | 3. <u>46</u> |
| 2 | 39. <u>01</u> | 36. <u>54</u> | 25. <u>29</u> | 27. <u>67</u> | 3. <u>74</u> | 3. <u>97</u> |
| Ave | 38. <u>88</u> | 36. <u>40</u> | 25. <u>91</u> | 28. <u>34</u> | 3. <u>50</u> | 3. <u>72</u> |

5. C₅, C₆, C₇ 炭化水素の相対保持時間

本実験で使った炭化水素のガスクロマトグラフィーによる相対保持時間は table 3 のとおりである。

Table 3

Relative Retention Time in Hydrocarbons

| Compound | Relative Retention Time |
|---------------------|-------------------------|
| Isopentane | 0. <u>435</u> |
| n-pentane | 0. <u>508</u> |
| 2, 2-Dimethylbutane | 0. <u>634</u> |
| 2-methylpentane | 0. <u>790</u> |
| 2, 3-Dimethylbutane | 0. <u>790</u> |
| 3-Methylpentane | 0. <u>893</u> |
| n-Hexane | 1. <u>000</u> |
| Methylcyclopentane | 1. <u>405</u> |
| (2-methylhexane) | 1. <u>630</u> |
| (3-methylhexane) | 1. <u>763</u> |
| Cyclohexane | 1. <u>947</u> |
| n-Heptane | 2. <u>153</u> |
| Methylcyclohexane | 2. <u>618</u> |
| Toluene | 5. <u>496</u> |

All measurements from air peak

Experimental Conditions

Column; silicone D.C.550 3m Carrier gas ;
He, 30ml min. temp: 63

6. 結 論

ガスクロマトグラフィーの充填剤は Apiezone grease L, Squalane も使用したが Silicone D.C.550 が最も分離がよかった。

実験結果から, pentane は異性体の数が少ないので, IR 吸収スペクトルとガスクロマトグラフィーより成分組成が容易に確認出来た。n-Hexane, heptane は異性体の数も比較的多いので, 定性, 定量も複雑になって来る。しかし同一炭素数の鎖状炭化水素のみか, 否かの確認はガスクロマトグラフィーにより鎖状とシクロ環は容易に分離出来るし, IR 吸収スペクトルもシクロ環は一般に指紋領域に強い吸収を有するものが多いから, さして面倒な事ではない。

本実験に使用した 3 種類の輸入試料の税番に関しては, 従来の蒸りゅう試験と, 今回のガスクロマトグラフィー, IR 吸収スペクトルによる試験結果とでは, pentane, n-hexane は異なつた分類をすることになる。

最後にマススペクトルの測定を御指導戴いた名城大学薬学部 立松教授, 名古屋大学理学部 中田博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 中西香繭 “赤外線吸収スペクトル” 南江堂 (1960)P 26
- 2) L.J.Bellamy “The Infra-red Spectra of Complex Molecules” P13
- 3) 日本分析化学会, 近畿支部編, “機器分析実験法”(下), 化学同人, (1965) P535
- 4) “機器分析ハンドブック” 技報社 P 1285
- 5) 荒木峻, “ガスクロマトグラフィー” 東京化学同人 (1964)P 94
- 6) 井手忠良, 鑑査資料 (1964) 13 7
- 7) “American Petroleum Institute Research Project44” Pittsburgh, Pennsylvania (1953) Vol 3 Serial No.386
- 8) L.P.Lindeman, J.L, Annis, *Anal.chem.* 32, 1742-1749 (1960)

Qualitative and Quantitative Analysis of
 Imported Pentane,
 Hexane and Heptane by Gas Chromatography
 and Infrared Spectroscopy

Samuro Miwa

(Nagoya Customs Laboratory, 5 Kaigandori
 Minato-Ku Nagoya City)

(Received May 31, 1966)