

カラムクロマトグラフィーによる 高沸点炭化水素油の分析

三輪三郎, 古橋輝彦

1. はじめに

潤滑油中の高沸点炭化水素油をアルミナを吸着剤とするカラムクロマトグラフィーにより定量する方法を検討するため、さきに炭化水素油のアルミナに対する吸着挙動およびポリイソブチレン、塩素化炭化水素、シリコン油、油脂類等を含む試料について炭化水素油の分離実験を行ない、その結果について本誌¹⁾および税関分析月報^{2)~7)}に報告した。

このうち、潤滑油中に清浄分散剤、防錆剤、粘度指数向上剤等として用いられているスルファン酸の金属塩、コハク酸アルキル誘導体、アクリル樹脂等はアルミナを吸着剤としたカラムクロマトグラフィーによっては分離が充分でなかった。そこで、これらの石油添加剤と炭化水素油との分離のため、適当な吸着剤を探索したところ、アルミナに少量の活性炭を添加することによって、アルミナだけでは分離が不充分なものも極めて良好に分離することがわかった。

以下、アルミナに活性炭を加えた吸着剤について、

- 1) 脂肪族炭化水素油の吸着挙動
- 2) 溶出溶媒の極性の順序
- 3) アルミナだけでは分離が不充分な添加剤を含む石油製品についての炭化水素油の分離、定量等について、検討した結果について報告する。

2. 装 置

カラム；下部に摺り合わせコックを有するガラス製のもの（詳細は文献1）参照）

ロータリーエバボレーター；溶出溶剤の除去に用いる。

3. 試 料

- 3.1 脂肪族炭化水素油の吸着剤（アルミナ + 活性炭）に対する吸着挙動を検討するため用

いたもの。

1) 流動パラフィン（試薬 GR grade）		
2) Squalane : 組成 Squalane (C ₃₀)	98.6 - %	
C ₃₂ , C ₃₄ 成分	1.3 - %	
3) -Olefin (C ₁₈) : 組成 Olefin	100%	
RCH=CH ₂	88.0 - %	
RCH=CHR. cis	3.0 - %	
R ₂ CH=CH ₂	5.0 - %	
R ₂ C=CHR	4.0 - %	
4) 黄色ワセリン（日本薬局方品）		

3.2 炭化水素油の分離に用いた標準試料 いづれもアルミナだけでは分離不良のものである。

- 1) ポリアクリレート + 鉛油(65%)（粘度指数向上剤）
- 2) ポリイソブチレン。コハク酸
イミド + 鉛油(40%)(A)（清浄分散剤）
- 3) ポリイソブチレン・コハク酸
イシド + 鉛油(40%)(B)（清浄分散剤）
- 4) 高分子塩基性カルシウムスルフォ
ネート + 鉛油(53%)（清浄分散剤）
- 5) 高分子バリウムスルフォネート
+ 鉛油(46%)（清浄分散剤）
- 6) 含燐高分子バリウムスルフォ
ネート + 鉛油(57%)（清浄分散剤）
- 7) コハク酸アルキル誘導体
+ 鉛油(40%)（防錆剤）
- 8) 2.6 Di-tert. butyl-4 methyl phenol
（酸化防止剤）

試料8)は単一化合物のため、流動パラフィン（試料3-1-1）を加えたものを分離実験試料として用いた。

試料1)~8)の1R吸収スペクトルを図1~8に示す。

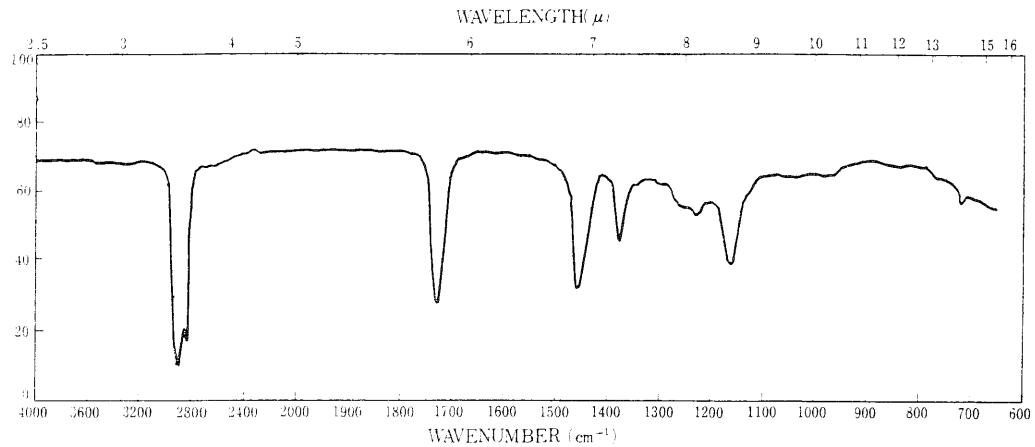


Fig.1 ポリアクリレート + 鉱油

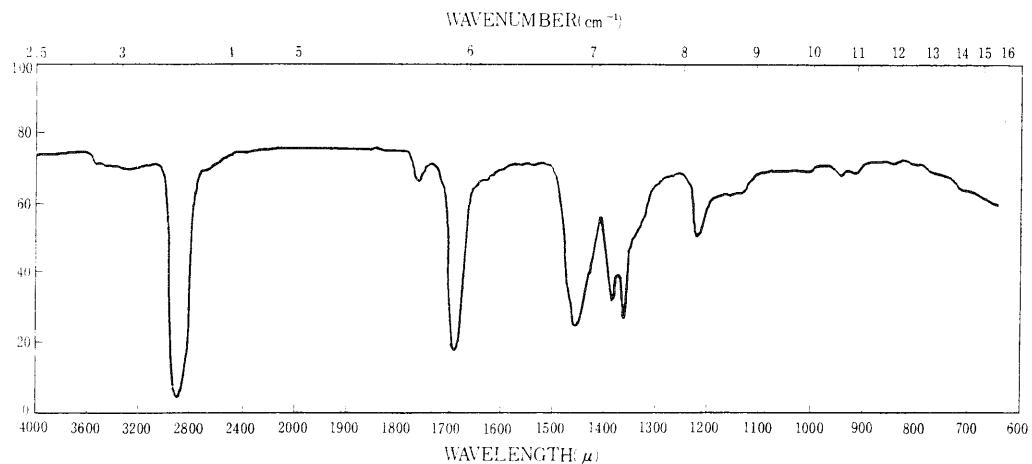


Fig.2 ポリイソブチレン・コハク酸イミド + 鉱油

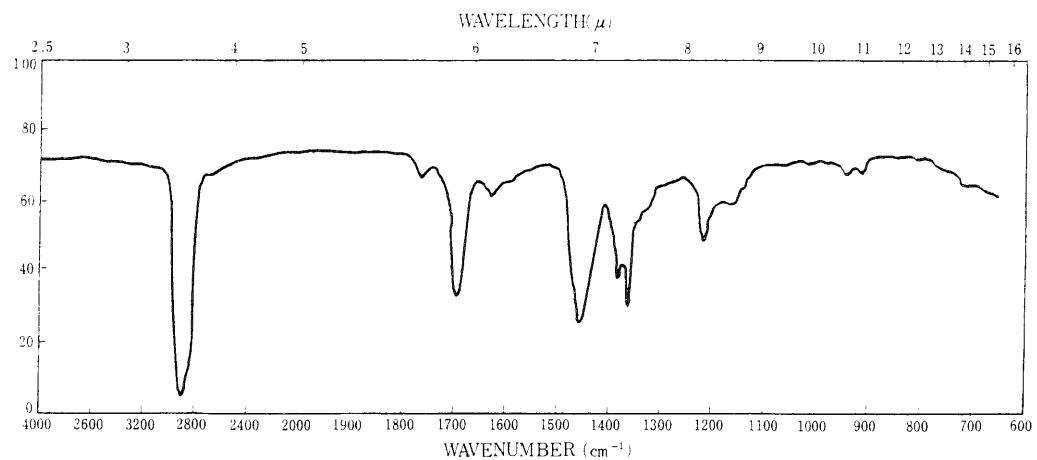


Fig.3 ポリイソブチレン・コハク酸イミド + 鉱油

カラムクロマトグラフィーによる高沸点炭化水素油の分析

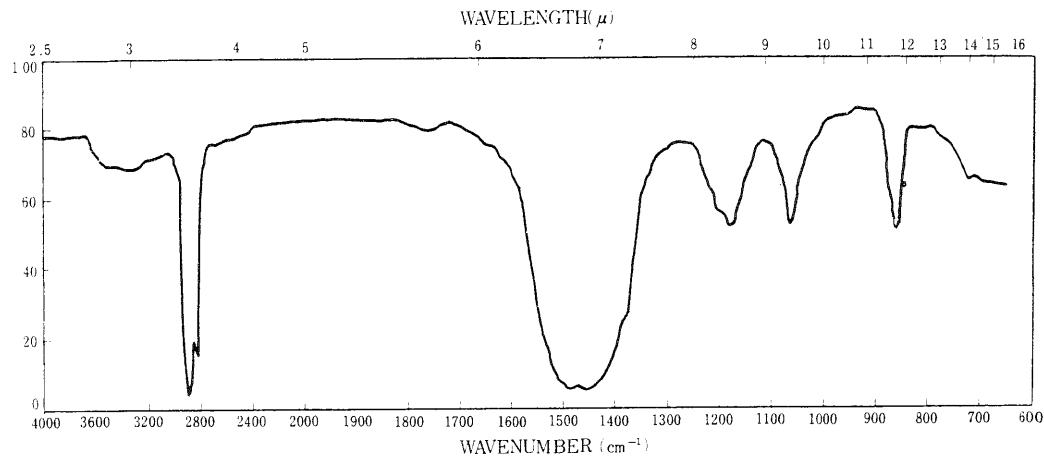


Fig.4 高分子塩基性カルシウムスルフォネート + 鉱油

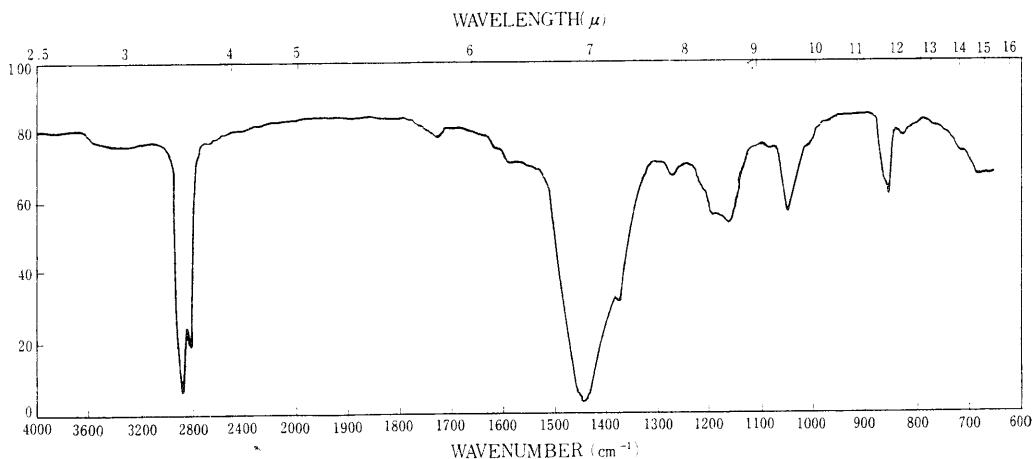


Fig.5 高分子バリウムスルフォネート + 鉱油

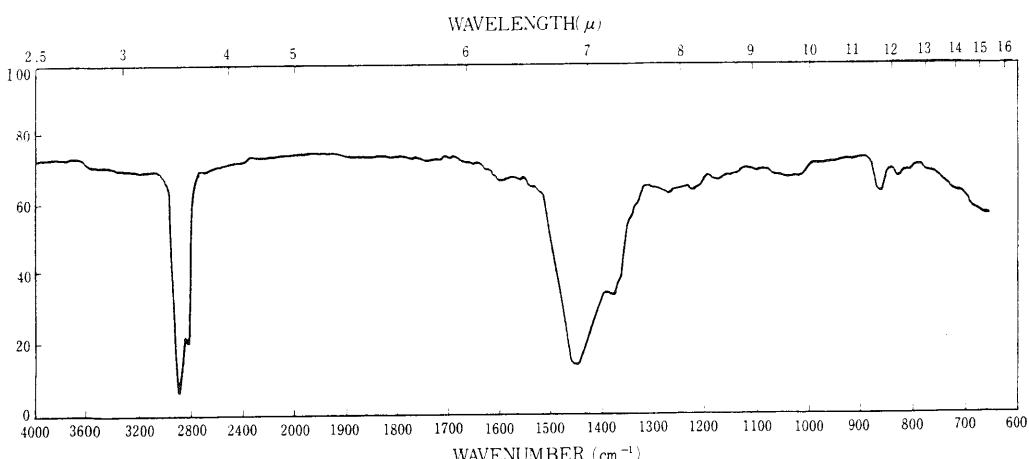


Fig.6 含焼高分子バリウムスルフォネート + 鉱油

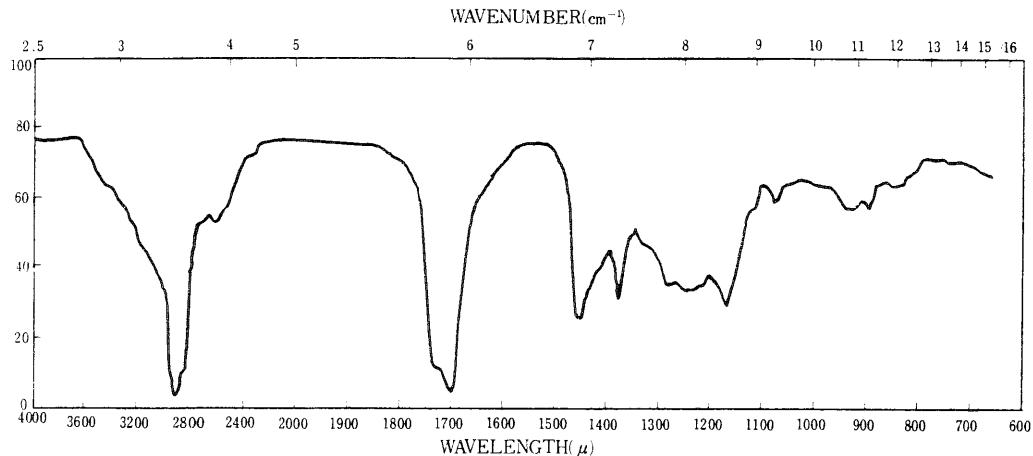


Fig.7 コハク酸アルキル誘導体 + 鉱油

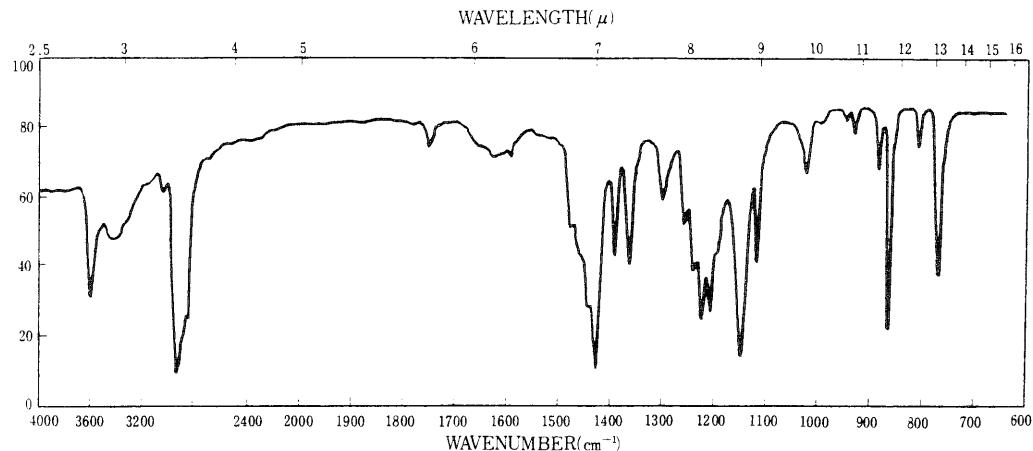


Fig.8 2,6. Di-tert, butyl-4 methyl phenol

4. 試薬

4・1 吸着剤

アルミナ ; Merck 社製 , 活性度

活性炭 ; Norit 社製 , Norit "A"

4・2 溶出溶媒

1) n-ペンタン

2) 石油エーテル

3) シクロヘキサン

4) 石油ベンジン

5) ヘキサン

6) ヘプタン

7) ベンゼン

いづれも試薬 1 級をそのまま用いた。

5. 実験

5・1 カラムの作製

カラムの下部に少量の脱脂綿をつめ , 吸着剤 (アルミナ + 活性炭) 70g をとり溶出溶媒で 2~3 回洗滌し , 溶出溶媒にけん濁させたものをカラムの上部から流下させる。吸着剤が沈降するのを待って過剰の溶媒をアルミナ層の上部 2~3mm のところまで流出させる。

5・2 溶出操作

試料 0.7~1g を精秤してカラムに注入する。試料が極粘稠またはペースト状の場合には溶出溶媒に溶解 , 分散させてから注入する。ついで溶出溶媒 200ml (100ml づつ 2 回にわける) を用いて溶出を行なう。溶出物はロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去し ,

Table.1 Recovery of Hydrocarbon oil by Column Adsorption Chromatography

Adsorbent ; Alumina(act.) + Active Carbon

active carbon content(%)	eluent eluate	n-pentane	pet. ether	cyclohexane	benzene	total
10	Liquidparaffin	78.7%	4.9%	1.2%	8.0%	92.8%
	Squalane	96.8	2.0	0	0	98.8
	α -olefin	96.7	0	0.5	0.5	97.7
5	Liquid paraffin	92.2	2.3	0	5.2	99.7
	Squalane	98.5	0.2	0	1.0	99.7
	α -olefin	97.9	0.4	0	1.2	99.5
3	Liquid paraffin	94.6	2.2	0.3	2.7	99.8
	Squalane	98.3	0.2	0	1.2	99.7
	α -olefin	96.4	2.4	0	0.8	99.6
	Yellow vaseline	73.8	3.6	0	12.4	89.8

105 の定温乾燥器中において恒量になるまで、乾燥、秤量を操作して、その溶出物の量を測定する。

6. 結果と考察

6.1 活性炭の添加量について

どの程度の活性炭を添加したらよいかを検討するため、アルミナに 10%、5%、3% の活性炭を加え、充分に混合した吸着剤を調製し、それぞれについて、流動パラフィン、Squalane、 α -Olefin および黄色ワセリンを試料として、n-ペンタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼンの順に 4 種類の溶剤を用いて溶出を行なった。第 1 表に示すとおり、10% 活性炭添加吸着剤では 92.8~98.8% と全量溶出せず、5%、3% で 99.5~99.8% とほとんど全量溶出した。黄色ワセリンはわずか 89.8% しか溶出しなかった。

以上の結果から、一応活性炭の最大添加許容量を 5% とみて、以下の実験を行なった。

6.2 溶出溶媒の極性

アルミナ + 活性炭 (5%) の吸着剤に対する炭化水素系溶出溶媒の極性順序を決めるため、流動パラフィンを試料として 7 種類の溶媒について溶出を行なった。この結果、極性の順序は第 2 表のとおりで、全量の炭化水素を溶出させるためには、ベンゼンまで用いなければならないことがわかった。これはアルミナだけを吸着剤として用いた場合には、最も極性の弱い n-ペンタンでもほぼ全量溶出するのに較べ、活性炭が脂肪族炭化水素油に対しかなり強い吸着性を有することを示している。シクロヘキサンは脂肪族炭火水素油に対しては比較的極性が弱い。

6.3 炭化水素油の分離

3・2 に示した炭化水素油含有量既知の 8 種類の試料を、n-ペンタンからベンゼンまで 4~6 種類の溶出溶剤を用いて溶出を行なった。この結果 (第 3 表) 2.6 Di-tert. butyl-4 methyl phenol は n-ペンタンですでに炭化水素油とともに溶出して分離が出来なかつたが、その他の試料は極めて分離が良好であった。

各溶出物の定性は 1R 吸収スペクトルと TLC によって行なつた。

Table.2 Eluents Polarity for Hydrocarbon Oils

Adsorbent ; Al_2O_3 (Act.) + 5%
Activecarbon 50g norit "A"

Sample ; Liquid paraffin 0.5g

eluent(each 200m ℓ)	total eluate
n-pentane	91.6%
pet. ether	92.6%
hexane	95.9%
pet. benzin	98.5%
benzene	99.6%
toluene	100.0%
cyclohexane	88.1%

試料 8) のベンゼン溶出物は炭化水素以外のものであったので、合計値に含めなかつた。

次に分離精度を検討するため、試料 4) について、4 回同一実験を行なつた。第 4 表に示すように、炭化水素油総溶出量のバラツキは 1.5% で、極めてよい結果が得られた。

Table.3 Recovery of Hydrocarbon Oil in Petroleum Additives by Column Adsorption Chromatography

Adsorbent, Alumina (act.) + Active carbon 5%

Sample No.	hydrocarbon oil content ≈	eluent					total	Component
		n-pentane	pet.ether	cyclohexane	hexane	heptane		
1	65%	58.1%	2.5%	0 %	— %	— %	7.2 %	67.8% polyacrylate
2	40	28.4	2.3	0.9	—	—	6.7	38.3 ポリイソブチレン・ニハク酸イミド
3	40	34.1	1.8	0.7	—	—	1.7	38.3
4	53	39.5	2.8		1.5	—	5.2	49.0 高分子塩基性カルシウムスルホネート
5	46	34.8	2.4	0	—	—	5.8	43.0 高分子バリウムスルホネート
6	57	46.4	4.0		1.8	4.1	(4.8)	56.3 含燐高分子バリウムスルホネート
7	40	26.9	2.8	2.0	—	—	6.0	37.7 コハク酸アルキル誘導体
8		分	難	不	良)			2.6 di-tert.butyl-4 methyl phenol

≈ Specificationによる数値

Table.4 Recovery of Hydrocarbon Oil in High Basic Calcium Sulphate + Hydrocarbon Oil

Adsorbent ; Alumina (act.) + Active Carbon 5%

Test No.	eluent	n-pentane	pet. ether	pet. benzin	n-hetane	benzene	Total
1		39.5%	2.8 %	%	1.5 %	5.2 %	49.0%
2		37.9	3.8	2.8		4.8	49.3
3		38.1	4.1	3.6		4.7	50.5
4		41.0	3.3	2.8		3.0	50.1
X		39.1	3.5			4.4	49.7

Table.5 Required time for column Adsorption chromatographic Determination procedure of High Hydrocarbon oils

Preparation of Column			10min
Elution: (each 200ml)	n-pentane	50min	
	pet. ether	70min	
	cyclohexane	100min	320min
	benzene	100min	
Evaporation (by rotary evaporator)			50min
Drying and cooling (2 times)			130min
Weighing			10min
Calculation			10min
			8 hrs 50min

6・4 実験所要時間

カラムの準備から溶出量測定までの所要時間は第5表に示すとおり、約9時間である。しかし、実際には重複操作もあるので、1試料約6時間で完了できる。

7・まとめ

7・1 分離
アルミナだけの吸着剤では炭化水素油との分離のわ

カラムクロマトグラフィーによる高沸点炭化水素油の分析

るいポリアクリレート，スルフォン酸の金属塩等はアルミナと活性炭の混合吸着剤により良好に分離が行なえる。

7・2 精度

試料は 0.7~1g に対し，溶出物は mg 単位まで秤量できるので，精度はよく，測定結果のバラツキも少ない。

7・3

操作は比較的簡単で，何種類もの試料を同時に並行して行なえる。

7・4

今回の実験は主として，脂肪族炭化水素油について，検討したが，実際の潤滑油中には芳香族系，脂環族系の炭化水素も存在するので，これが混合吸着剤にどのような吸着挙動を示すかについては今後も検討したい。

7・5

黄色ワセリンのようなペースト状の炭化水素は全量溶出してこないが，このようなものについては，税表分類上どこまで，いわゆる石油とみるかという問題と併せて，今後検討すべきであると思われる。

文 献

- 1) 三輪，古橋；本誌第 9 号，51 (1969)
- 2) 三輪，古橋；税関分析月報，No.56, 83 (1969)
- 3) 三輪，古橋；税関分析月報，No.57, 49 (1969)
- 4) 三輪，古橋；税関分析月報，No.59, 60 (1969)
- 5) 三輪，古橋；税関分析月報，No.61, 65 (1969)
- 6) 三輪；税関分析月報， No.64, 70 (1970)
- 7) 三輪，古橋；税関分析月報，投稿中

Column Chromatographic Determination of Higher Hydrocarbon Oils

Samuro MIWA, Teruhiko FURUHASHI Nagoya Customs Laboratory
 5, Kaigan-dori
 Minato-ku
 Nagoya City

- Received April 10, 1970 -