

ノート

ガスクロマトグラフィーによるポリ - オレフィンの分析

赤 崎 哲 也, 平 木 利 一, 山 崎 光 廣, 古 川 広

Analysis of Poly - olefins by Gas chromatography in Conjunction with a Reduced - Pressure Distillation Method

Tetsuya AKASAKI, Toshikazu HIRAKI, Mitsuhiro YAMAZAKI, and Hiroshi HURUKAWA

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Relation between retention indexes of gas chromatography and results of a reduced - pressure distillation method specified by Note 2 to Chapter 27 and Note 3 (a) to Chapter 39 of the Harmonized System are examined. These references prescribes that liquid synthetic polyolefins, of which less than 60% by volume distills at 300 , after conversion to 1,013millibars when a reduced - pressure distillation method is used, shall be classified in Chapter 39 .

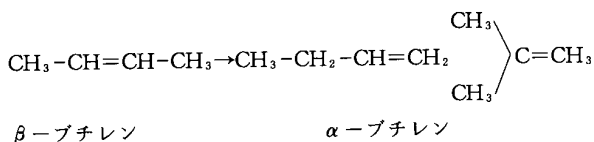
A reduced - pressure distillation method were carried out according to ASTM D1160, while gas chromatographic methods were investigated employing 3 different types of columns ; i.e., HP - 5, 0.32mmi.d.x30m ; Ultra - Alloy⁺ - 1 (HT), 0.25mmi.d.x5m ; DEXIL - 300GC, 3mmi.d.x 50cm.

It is appeared that synthetic polyolefins of which retention indexes of the first major peaks of gas chromatograms exceeds 1700 distills over 300 , therefore, it is not necessary to carry out a reduced - pressure distillation test. It is also found that retention indexes of gas chromatograms of synthetic polyolefins does not depend on the types of the column and shows good correlation between retention indexes and boiling points of synthetic polyolefins.

1 . 緒 言

オレフィン系炭化水素の一般式は C_nH_{2n} でナフテン系炭化水素と同一式であるが、その性質は全く異なっている。オレフィンは二重結合の位置によって、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ 、 η 、 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 ξ 、 \omicron 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 、 υ 、 ϕ 、 χ 、 ψ 、 ω 等の呼称をもって呼ばれるが、二重結合の位置が中心に移る程、安定度が増加する。

ブチレンについては、



の順序で安定度は低下する。

オレフィンは化学的に極めて活性であるので今日石油化学工業の中心原料となり極めて広汎な反応により他種類の製品が合成されており、合成潤滑油原料としても又、重要な位置を占めているが、潤滑油中に不飽和結合が存在することは安定性を低

下させるため、水素添加処理或いは硫酸精製等を行って活性不飽和結合をなくすよう処理されている。

関税率表第 27.10 項のただし書きによると、“石油及び歴青油には、減圧蒸留法により蒸留した場合において 1,013 ミリバールに換算したときの温度 300 度における留出容量が全容量の 60%を超える液状の合成ポリオレフィンを含まない”と規定されているため、分析の結果、分析試料が液状の合成ポリオレフィンと確認された場合には、減圧蒸留試験を実施し、上記のただし書きに該当するか否かを判断する必要がある。

しかし、減圧蒸留試験を実施するにあたって、

液状の合成ポリオレフィン（試料）を大量に必要（200ml 程度）とし、分析に特殊な試験装置が必要である。

鉱油と合成ポリオレフィンが混ざっていた場合には、合成ポリオレフィン正味の 60%留出温度を測定することができない。

等の問題がある。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

このため、今回、税関分析においては必須の分析器機で、簡単に分析を行うことのできるガスクロマトグラフィーを用いて、減圧蒸留試験の代用ができないかを検討した。検討に際しては、3 種類のカラムについてそれぞれリテンションインデックスを作成し、ガスクロマトグラフィー及び減圧蒸留試験との間の相関性を比較検討した。

2. 実験

2. 1 試料及び試薬

n - パラフィン (標準品) : $C_{10} \sim C_{30}$

1 - オレフィン (標準品) : $C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}$

トリイソブチレン (標準品)

ポリ - a - オレフィン (PAO) : 2cst

輸入品サンプル : 2 種類

2. 2 装置及び測定条件

(1) ガスクロマトグラフィー (GC)

カラム : HP - 5, 0.32mm \times 30m

装置 : GC - 9A (島津製)

カラム温度 : 70 ~ 320 , 6.0 / min

注入口温度 : 340

スプリット比 : 1 : 100

線速度 : 30cm / s

カラム : Ultra - Alloy⁺ - 1(HT), 0.25mm \times 5m

装置 : GC - 9A (島津製)

カラム温度 : 60 ~ 350 , 6.0 / min

注入口温度 : 370

スプリット比 : 1 : 100

線速度 : 30 cm / s

カラム : DEXSIL - 300GC, 3mm \times 50cm

装置 : GC - 12A (島津製)

カラム温度 : 60 ~ 350 , 6.0 / min

注入口温度 : 370

各標準品の 10% 石油エーテル溶液を調製した後、0.5 μ l を GC に注入した。ポリ - a - オレフィン、輸入品サンプルについても同様に行い、得られた結果に対し、リテンションインデックスを用いて比較検討した。

リテンションインデックスは、目盛り上の参照点を規定するために n - パラフィン系列を用い、各々のリテンションタイムについて、メチレンユニット数を 100 倍したものをインデックスとして対応させる。この定義では、メタンは 100 インデックス、エタンは 200 インデックスとなる。未知試料についてのインデックスの算出については、昇温条件の場合では以下の式による。

$$X = 100 (P_{z+n} - P_z) \times \frac{t_R(x) - t_R(P_z)}{t_R(P_{z+n}) - t_R(P_z)} + 100 P_z$$

P_{z+n} = n - パラフィン (炭素数小)

P_z = n - パラフィン (炭素数大)

t_R = リテンションタイム

x = 未知化合物

X = 未知化合物のリテンションインデックス

また、リテンションインデックスは、同一条件における未知化合物と n - パラフィンとの相対値であるために、使用機器等の外的要因の影響とは無関係である。

(2) 減圧蒸留試験

装置 : 減圧蒸留試験器 RDV01 (離合社製)

(ASTM D - 1160 に準拠したもの)

装置の構造上、留出温度検出器及び留出容量検出器の間には、タイムラグが生じるために、装置の動作が比較的安定している 5% ~ 90% (80%) 留出温度のデータを今回の検討対象とした。

(3) ガスクロマトグラフィー・質料分析 (CI / MS)

装置 : HP6890 (GC 部) (HEWLETT PACKARD 社製)

JMS - AM115 (MS 部) (日本電子製)

カラム : HP - 5, 0.32mm \times 30m

注入口温度 : 300

カラム温度 : 70 ~ 300 , 10.0 / min

イオン源温度 : 210

イオン化法 : CI (Chemical ionization) 法

反応ガス : イソブタン

試料そのものを針先程度、注入した。

(4) 赤外吸収スペクトル (IRS)

装置 : FT / IR - 300E (日本分光製), 液膜法

(5) 核磁気共鳴スペクトル (NMR)

装置 : VXR400S (バリアン製)

溶媒 : 重クロロホルム

測定核種 : 1H 及び ^{13}C

3. 結果及び考察

3. 1 リテンションインデックスを用いたガスクロマトグラフィーと減圧蒸留試験との相関性

Fig. 1 に 3 種類の異なるカラム条件における n - パラフィンのリテンションインデックス - リテンションタイムの関係を示す。3 種類のカラムは、それぞれ異なった特性を示す。また、1 - オレフィンについて実際に減圧蒸留試験と GC 分析を行い、沸点 () - リテンションインデックスの関係については、どのカラム条件においても、ほとんど同一の点にプロットされた。更に、1 - オレフィンのプロットについての近似曲線を描き、トリイソブチレン (C_{12}) および n - ヘキサデカン (C_{16}) についても実際に減圧蒸留試験を行い、GC 分析によりリテンションインデックスを作成し、対応させてみたところ、3 種類の条件すべてについて実測値はほぼ同一点上にプロットされ、さらに 1 - オレフィンの近似曲線上にも乗った。このことから、側鎖を持つ炭化水素、および飽和炭化水素についてもこの近似曲線は有効であると考えられる。

上記のデータについて、さらに n - パラフィンの沸点 (文献値) - リテンションインデックスを付加したものが Fig. 2 である。不飽和炭化水素 (1 - オレフィン) は、同炭素数の飽和炭化水素に比べて、若干低い沸点を示す。また、側鎖をもつト

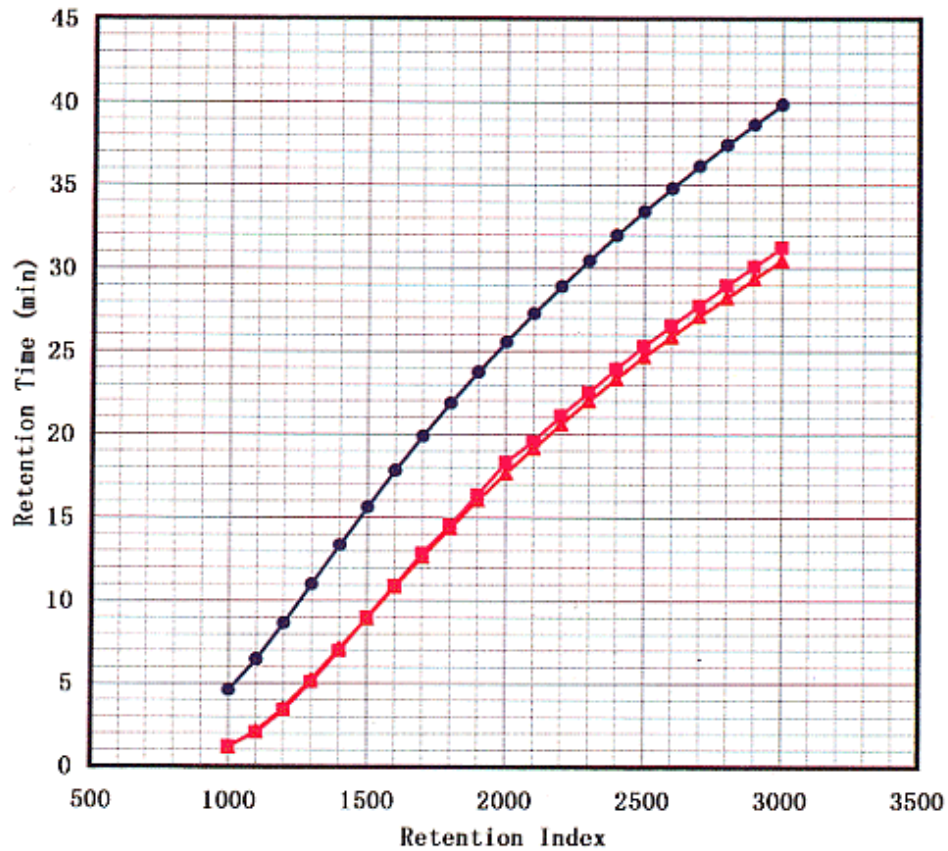


Fig. 1 Comparison for 3 types of columns

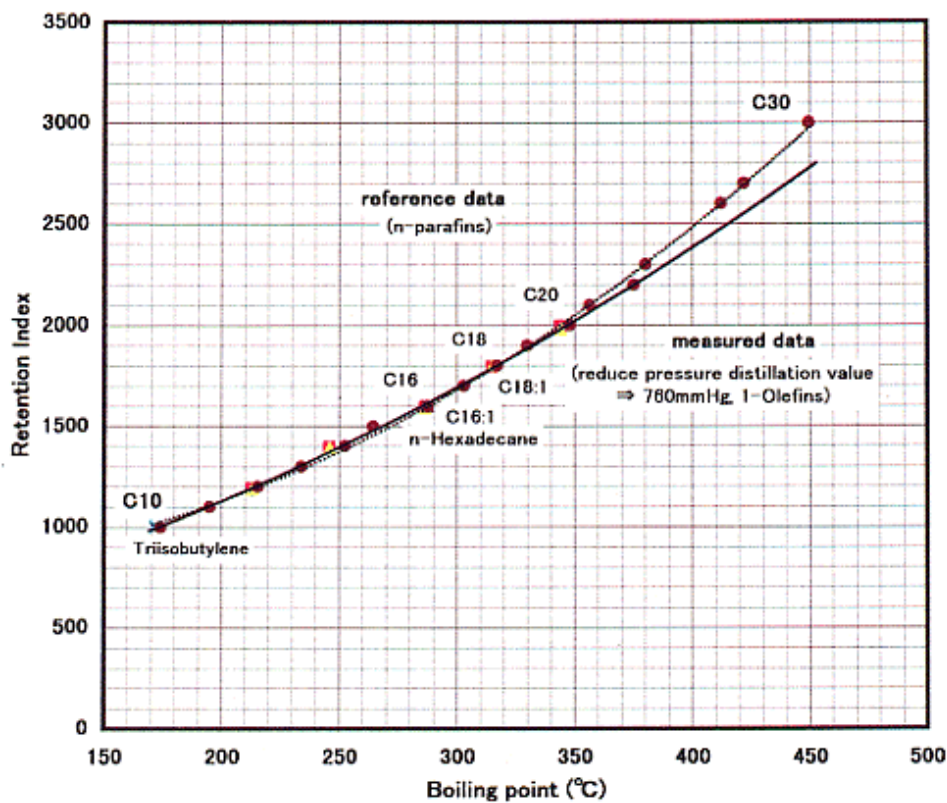


Fig. 2 Comparison between measured data and reference data

リイソブチレン (C^{12}) は、n - デカン (C^{10}) とほぼ同じ沸点を示した。n - パラフィン (文献値) および 1 - オレフィン (実測値) についての近似曲線を作成してみたところ、 $C_{10} \sim C_{20}$ (沸点: 180 ~ 350) の領域では文献値と実測値のデータがよく一致しており、この領域についてはリテンションインデックスから未知サンプルについての沸点を推測することが可能と考えられる。このグラフから沸点 300 に相当するリテンションインデックスは約 1700 である。

3.2 混合物についての減圧蒸留試験

標準の 1 - オレフィンについて、50% 留出温度が 300 にな

るよう

1 - テトラデセン ($C_{14:1}$) : 2 (沸点: 245 ~ 247)

1 - ヘキサデセン ($C_{16:1}$) : 3 (沸点: 285 ~ 288)

1 - オクタデセン ($C_{18:1}$) : 3 (沸点: 314 ~ 316)

1 - エイコセン ($C_{20:1}$) : 2 (沸点: 342 ~ 346)

の割合で混合し、減圧蒸留試験を行ったところ、単一のものより初留点は高くなっているが、50% 留出温度は約 300 となった (Fig. 3)。

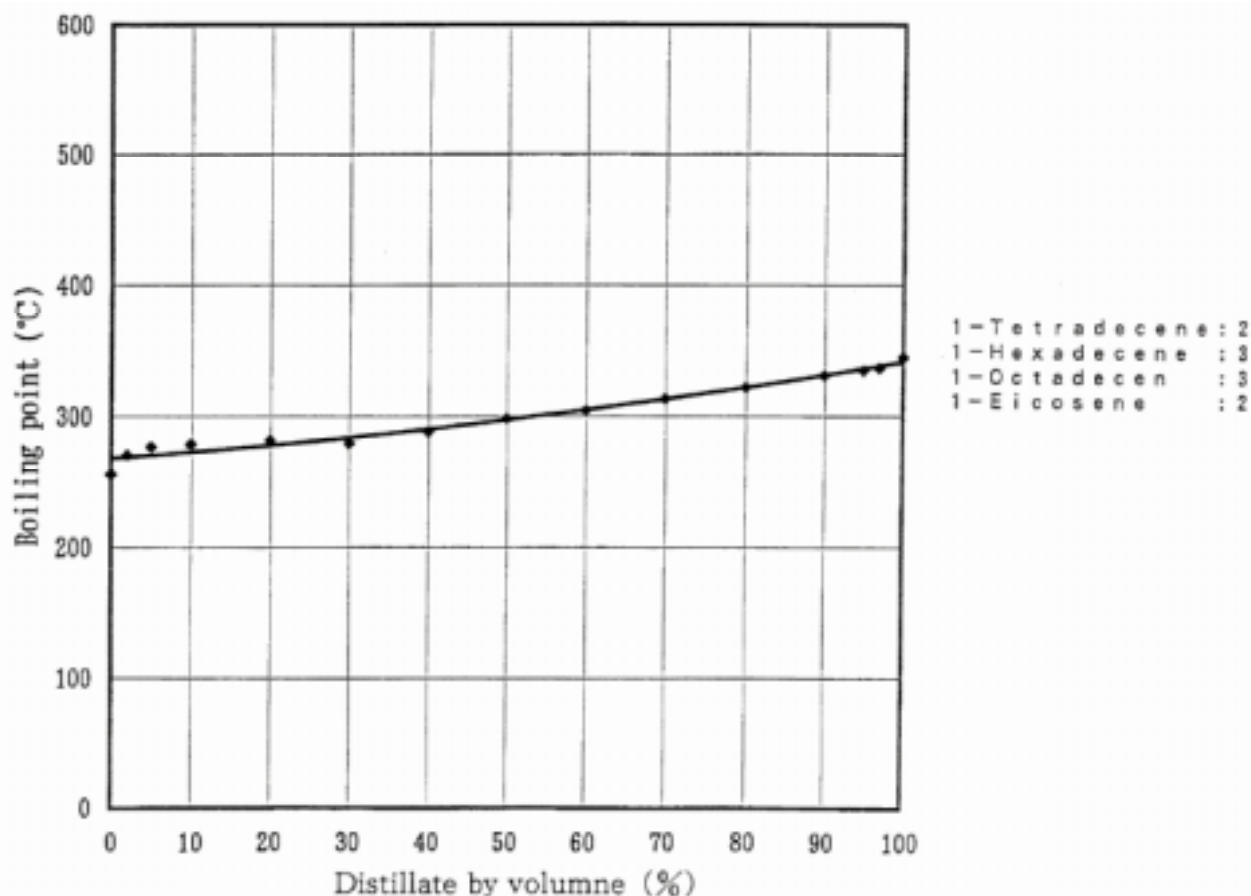


Fig. 3 Result of Reduce Distillation for a - olefine mixture

3.3 実験のサンプルについての分析

(1) 外観及び性状

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルは、何れも無色透明で粘性を有する液体である。2 種類の輸入品サンプルの用途は、輸入品 A は石油系潤滑油基油、輸入品 B は印刷用溶剤である。すべてのサンプルについて揮発分はほとんどない。

(2) 赤外吸収スペクトル

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルの赤外吸収スペクトルについては、いずれのスペクトルについても同様に、アルキル基の CH ($3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 領域)、 CH (1460 cm^{-1} 及び 1380 cm^{-1}) そしてメチレン連鎖 (720 cm^{-1}) 等、長鎖炭化水素の吸収を示している。芳香族化合物に由来する吸収は認められない (Fig. 4)。

(3) NMR

NMR を用いて、PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルの構造解析を行った。PAO および 2 種類の輸入品のサンプルの ^1H - NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。1.25ppm (メチレン) 及び 0.9ppm (メチル) のシグナルを主体としている。

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルの ^{13}C - NMR スペクトルを Fig. 6 に示す。いずれのスペクトルについても、ほぼ類似したシグナルパターンを示し、14ppm (メチル)、20 ~ 30ppm 付近 (メチレン)、および 40ppm 付近 (メチン) のものと考えられるシグナルが認められるのが特徴である。

(4) CI / MS

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルの分子量を調べるために、GC - CI - MS の測定を行った。測定結果を Fig. 7 に示す。

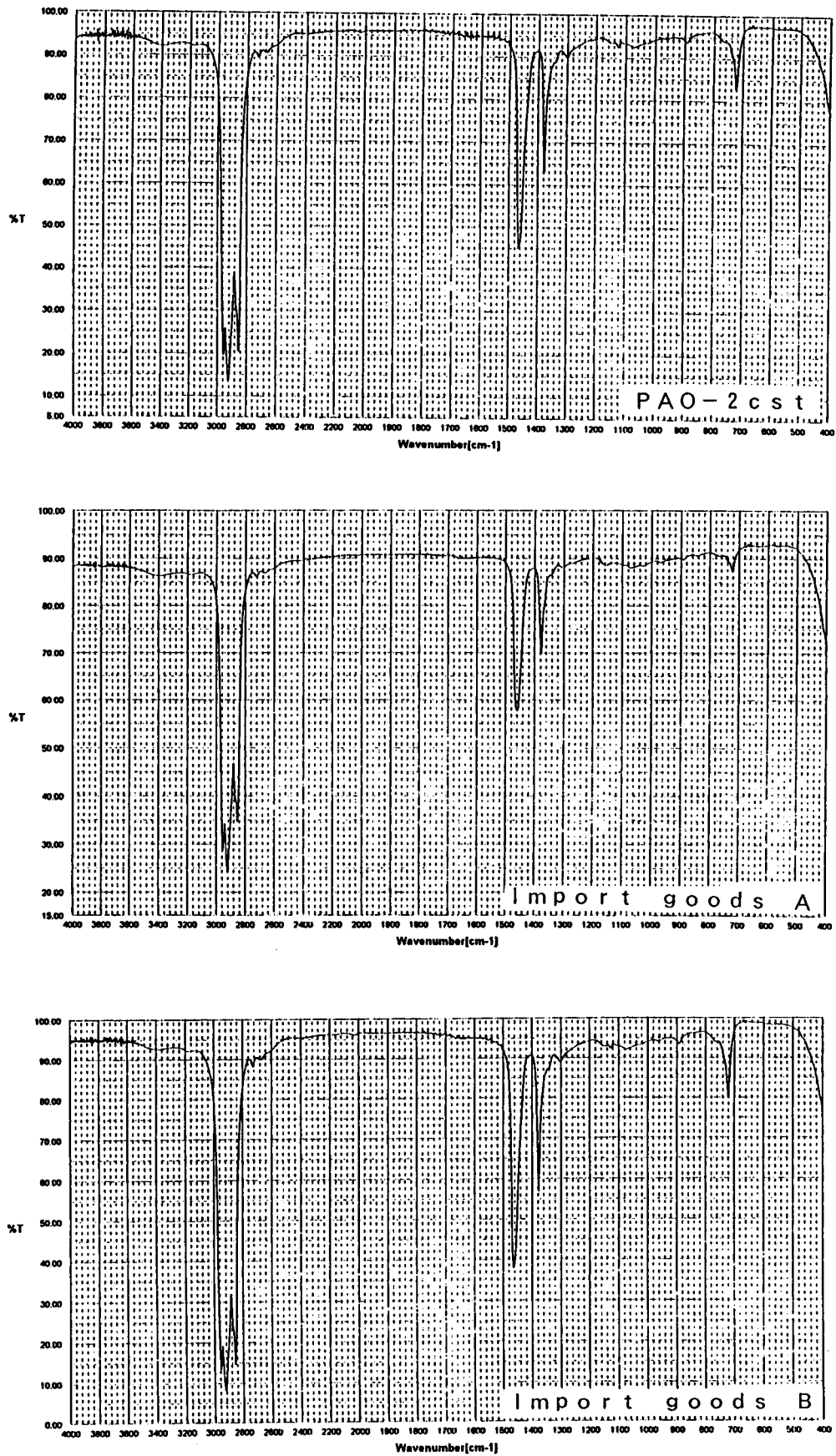
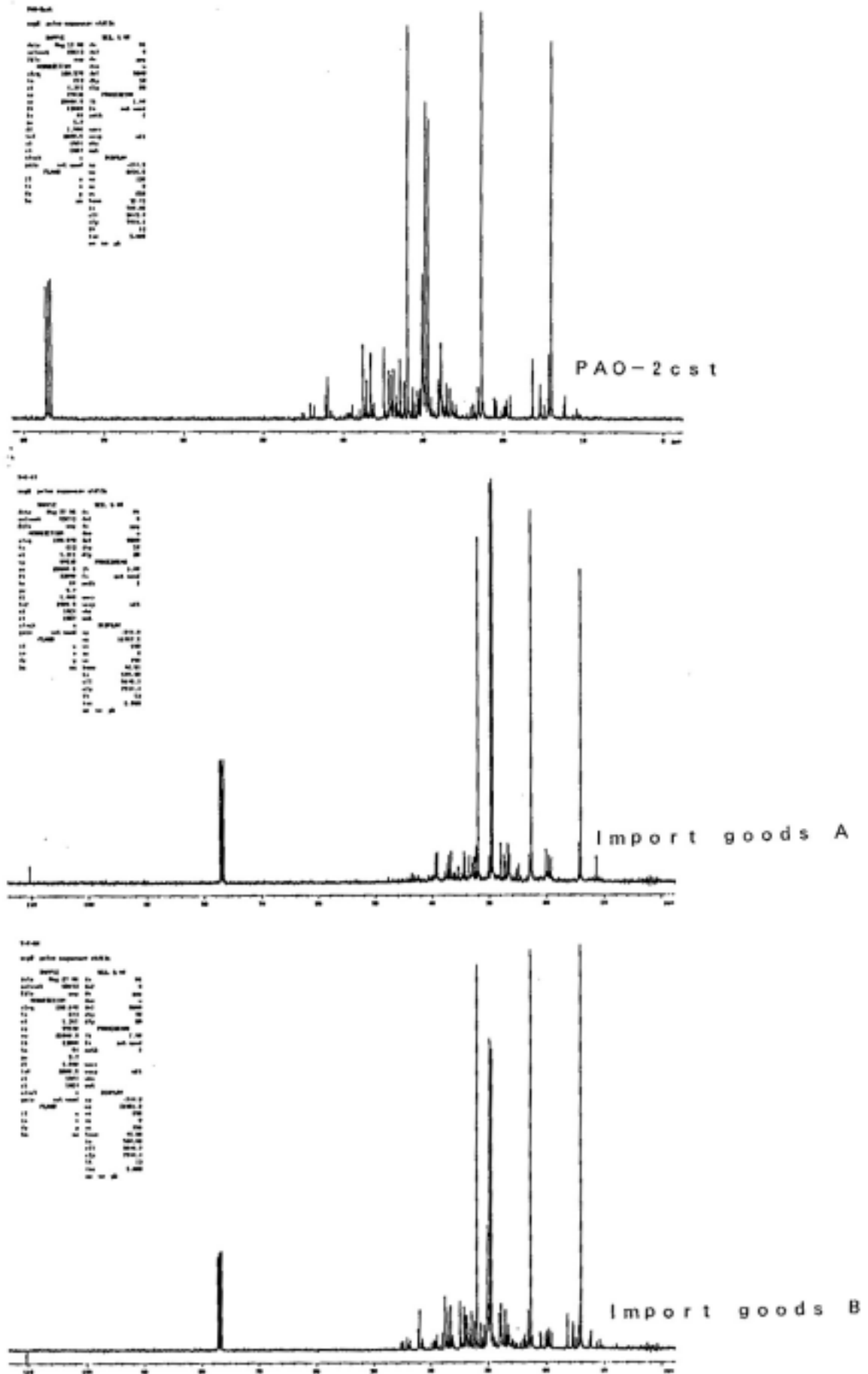


Fig. 4 Infrared Spectra of 3 samples (PAO - 2 st, Import goods A and B)



Fig. 6 ^{13}C -NMR spectra of 3 samples (PAO-2 cst, Import goods A and B)

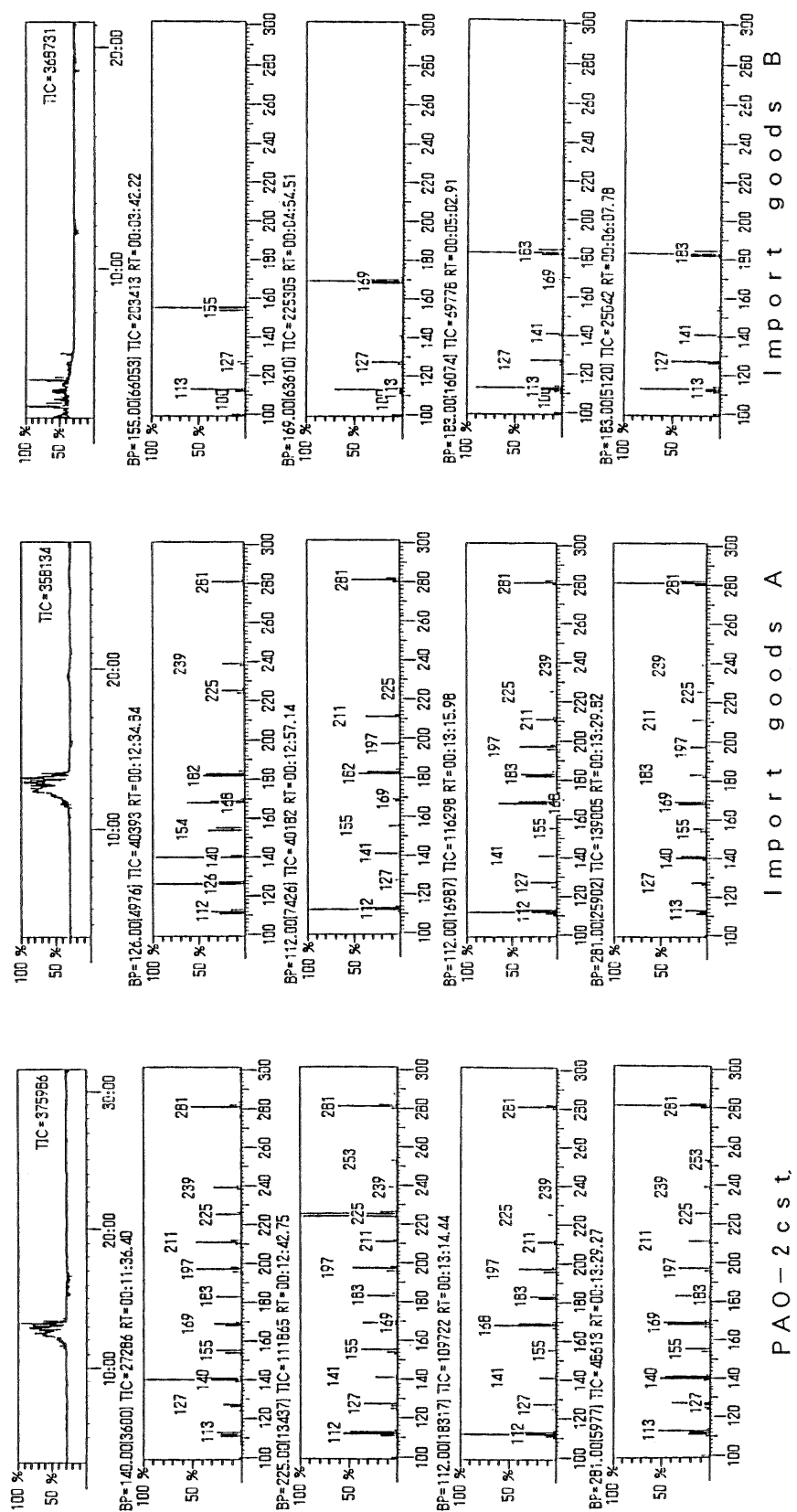


Fig. 7 GC - CI - MS of 3 samples (PAO - 2 cst, Import goods A and B)

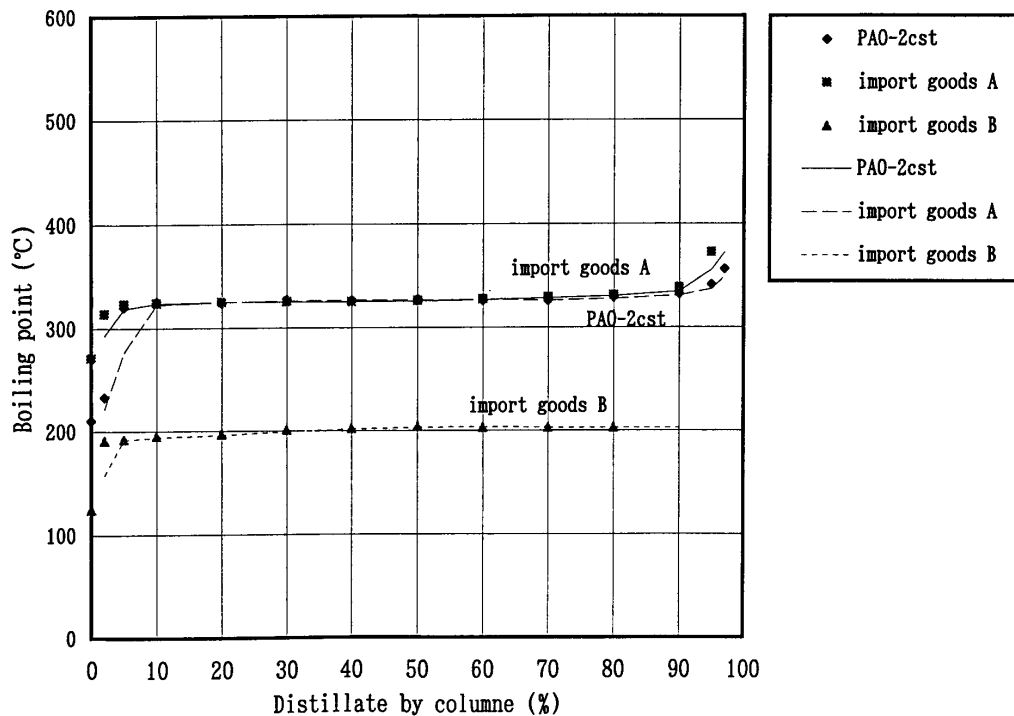


Fig. 8 Result of Reduce Distillation of 3 samples (PAO - 2 cst, Import goods A and B)

測定結果よりそれぞれの分子量は、PAO 及び輸入品 A は $C_{20}H_{42}$ (M. W.=282) の異性体混合物、輸入品 B については $C_{11}H_{24} \sim C_{13}H_{28}$ (M. W.=156~184) の分子量分布を持った炭化水素の異性体混合物であることが分かった。

(5) 減圧蒸留試験結果

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルについて減圧蒸留試験を行った結果を Fig. 8 に示す。

(6) GC と減圧蒸留試験結果の比較

PAO 及び 2 種類の輸入品サンプルのガスクロマトグラムを Fig. 9 に示す。

PAO

ガスクロマトグラムから算出したリテンションインデックスは、1740~2000 程度である。この数値から上述の沸点 () - リテンションインデックスのグラフを用いて沸点範囲を求めたところ、308~343 () であった。実際に減圧蒸留を行った

結果は 320~332 () であり、GC から得られた沸点範囲に納まった (Fig. 10)。

輸入品 A

同様に、GC から得られたリテンションインデックスは、1720~1990 程度であり、グラフから得られた沸点範囲は 306~341 ()、減圧蒸留試験結果は、323~338 () であり、GC から得られた沸点範囲は、減圧蒸留試験による沸点範囲をカバーしている (Fig. 11)。

輸入品 B

GC から得られたリテンションインデックスは、900~1340 程度であり、グラフから得られた沸点範囲は 1540~247 ()、減圧蒸留試験結果は、192~203 () であった (Fig. 12)。このことから、300 以下の沸点の物質にも適用できることが分かった。

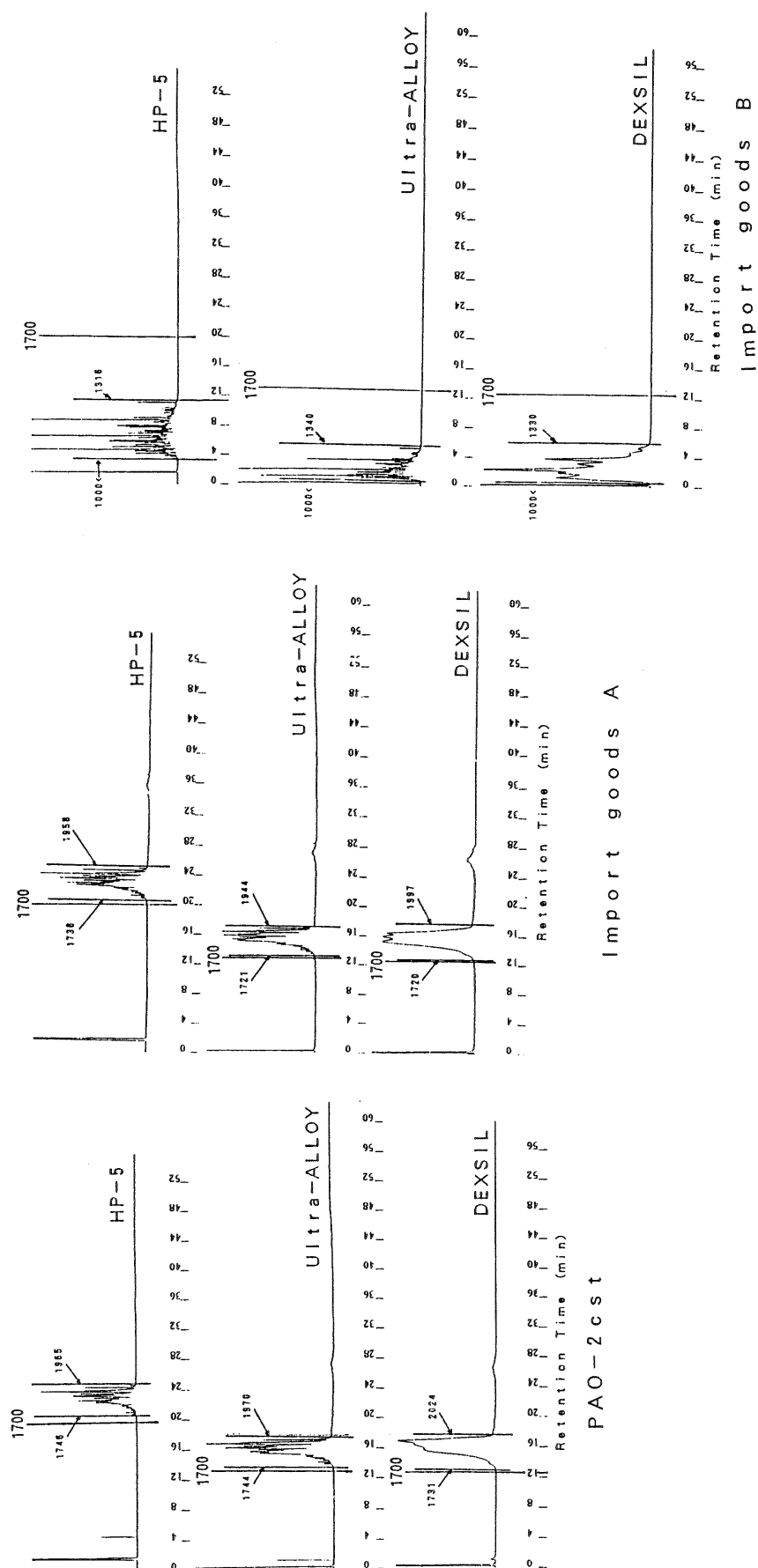


Fig. 9 Gas chromatograms of 3 samples (PAO - 2 cst, Import goods A and B)

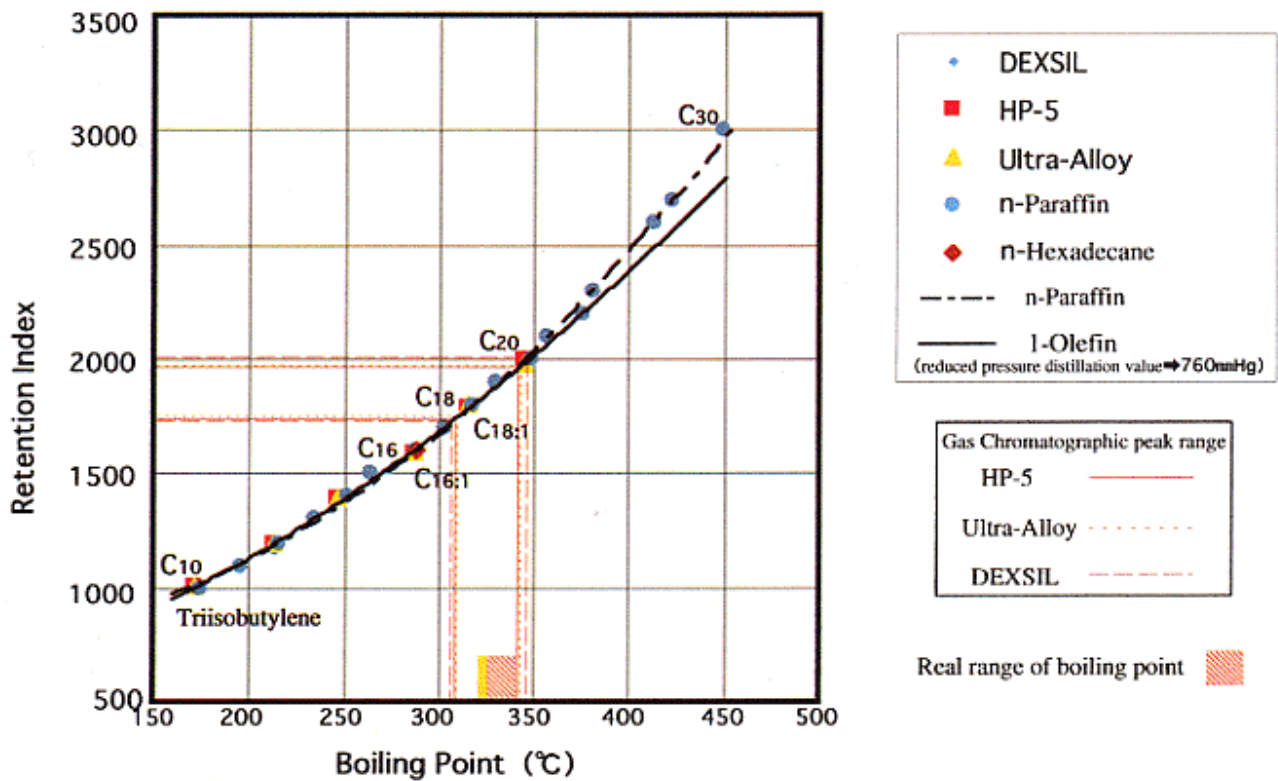


Fig. 10 PAO-2 est ; Range of boiling point excepted from gas chromatogram and real range of boiling point

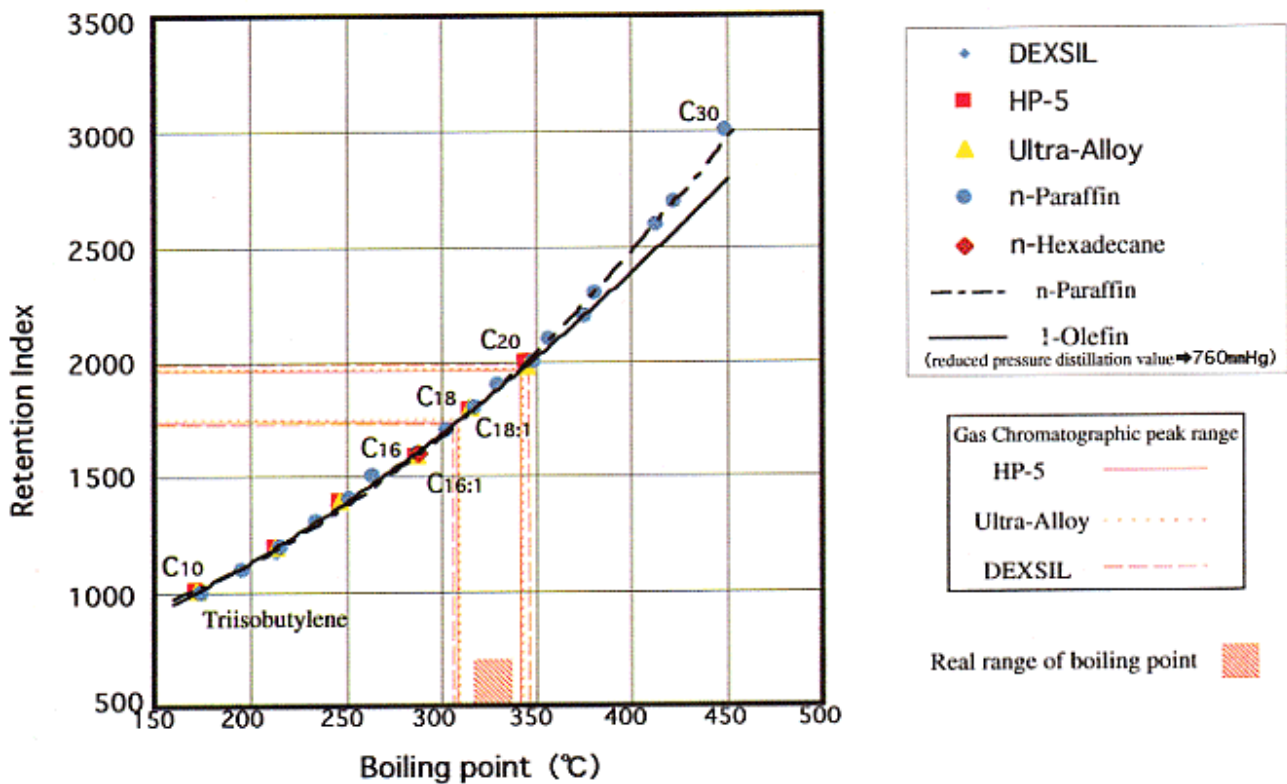


Fig. 11 Sample A ; Range of boiling point excepted from gas chromatogram and real range of boiling point

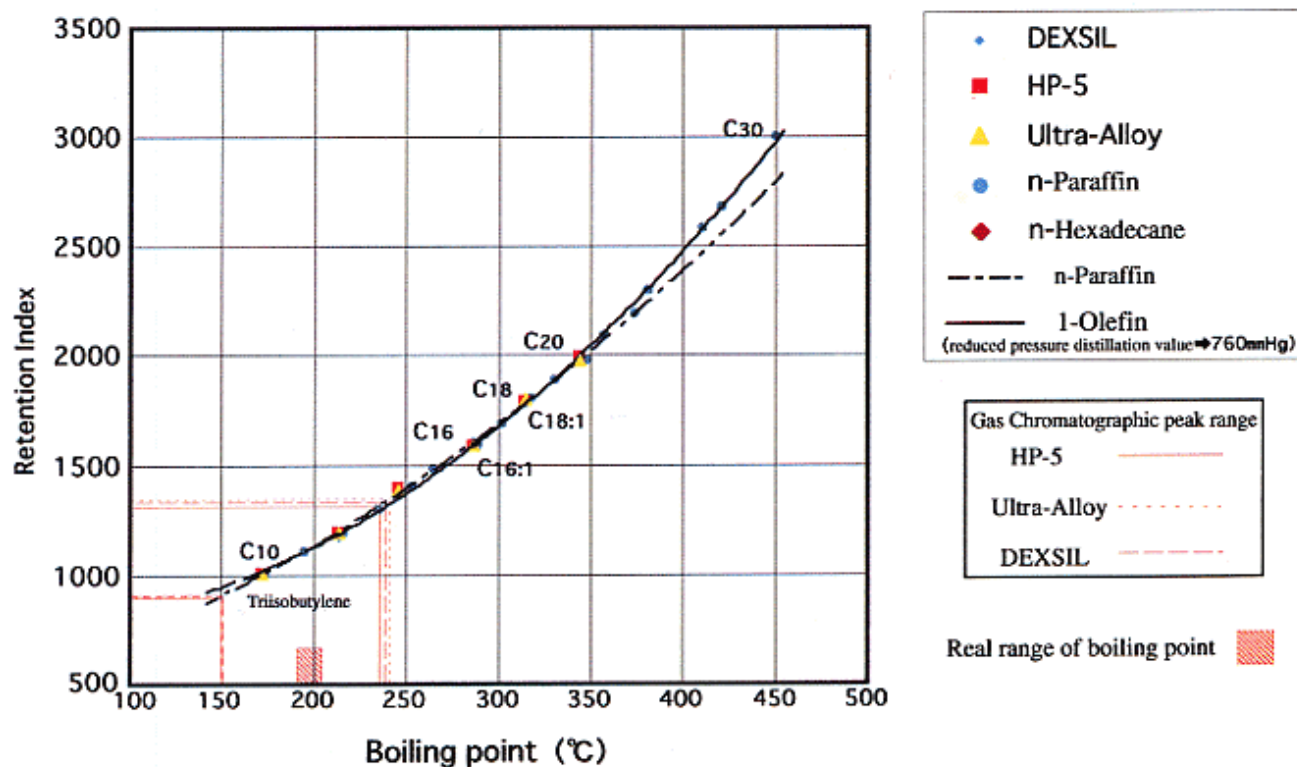


Fig. 12 Sample B ; Range of boiling point excepted from gas chromatogram and real range of boiling point

4. 要 約

ポリ - a - オレフィン（動粘度 2 cst）および 2 種類の輸入品サンプルについて、リテンションインデックスと減圧蒸留試験との相関性について検討した。

その結果、減圧蒸留法により蒸留した場合において、1,013 ミリバールに換算したときの沸点 300 の境界は、リテンションインデックスでは 1700 近辺であり、ガスクロマトグラフィーによるピークの始点が、リテンションインデックスに変換して

1700 を越えた場合には、初留点が 300 を越え、減圧蒸留試験を実施する必要がないことが分かった。

3 種類のカラム条件については、すべてについて良好な数値を示し、かつ大きな差違も見受けられなかった。

また、ガスクロマトグラフィーによるピークが、リテンションインデックスで 1700 にまたがるような場合には、ガスクロマトグラフィーでの分析では、判断できないため、減圧蒸留試験を行う必要があるものと考えられる。