

ノート

変型薄層クロマトグラフによる石油分の定量

松 本 弘 二

1 序

昨年 4 月、税表改正以来、石油製品中の石油分の定量に際し、種々困難な問題にぶつかった。それは、複雑な添加物の含まれる依頼サンプルが日毎に山積され、これらを如何に早く、そして画一的簡易さを以て、さばくかにかゝっている。筆者は、この点に向く方法として、本法の工夫を試みた。

2 実施法及其検討

2.1 本試験の概略

本法は通常の薄層クロマトグラフィーの吸着薄層を厚さ 2 mm 程度に厚くしたもので、之により定量のための検体量を多くし、展開により、分離石油分を附属の濾紙に吸収させ、之を秤量するもので、全所要時間 2.5 時間である。

2.2 測定器具

普通の TLC に用いるものを、特に加工、或は準備するものは、次の通り。

A) 展開ガラス板 通常の TLC 用ガラス板に、細く切ったガラス片を周辺に貼り、箱型とする。(Fig 1 参照) これは吸着剤を一定にするためと、固着剤を省略して、粉末のまま装填する。

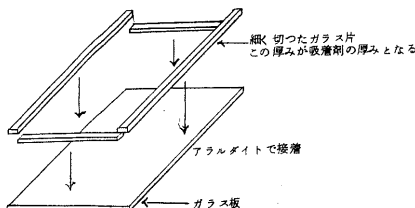


Fig. 1

B) 大型秤量びん 内容高さ 6.5cm 直径 4.5cm 程度、受容濾紙を湿気をしゃ断した状態で秤量するため。

C) ツベルクリンシリンダー 検体を展開板に点下、秤量するためのもの。注射針先のなめめカットは、切り直す。

2.3 実施

2.3.1 蒸発分の除去及秤量

シャーレー等、底面の広い容器で、100 前後に加熱し、すぐに真空デシケーター中に入れ、蒸発分を前後の重量差で測定する。(蒸発分が石油分以外のことがあるので注意する) 後 2.3.4. の検体として用いる。

2.3.2 ろ紙の乾燥と秤量

定量値に誤差をもたらす濾紙の保持水分を、乾燥により除き、秤量びん中で、前重量を測る。

2.3.3 吸着剤及ろ紙の装着

吸着剤として、300 mesh の活性アルミナを用いた。あらかじめ活性化 (200 2 時間) したものを、ガラス棒で Fig 2 a のように、側壁厚みに接触しながら、伸ばして平らにならす。別に同図の如く、上部に濾紙をおさえにより固定する。

2.3.4 検体の秤量と点下

検体は蒸発分測定後のものより採取する。サンプルが液体の場合はそのまま (Fig 2 - b) シリンダーにより点下する。

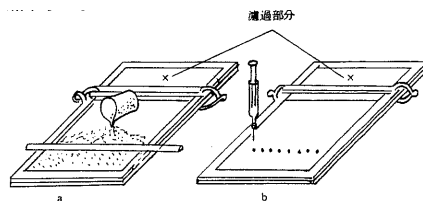


Fig. 2.

注射器に注入の前後差を採取量とする。又試料により、点下後、はすの葉の水玉状に浸み込まない場合があるが、これは各小球上に石油エーテルを滴下すると、浸入する。又グリース状のものについては、小容器に秤取の後、アルミナ粉をまぶし、混和して、さらさらの固体溶液とも云うべきものを作り、これを吸着剤の相当部分と入れ変え

ると、変りなく展開出来る。展開槽は勿論平型を Fig 3 の様に用いる。

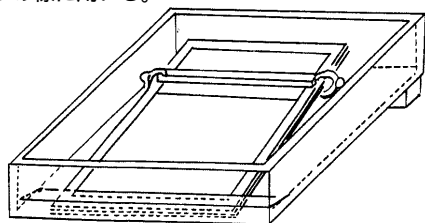


Fig. 3.

2.3.5 展開液

通常万能のものとして

石油エーテル	6
クロロホルム	3
ベンゼン	1

を用いている。又芳香族系アルキルフェノール、アルキルベンゼン系の分離では、ジクロルメタンの添加が有効である。(註2)

2.3.6 展開度の指標

UVを投射し蛍光により、進行状態を見る。大ていの石油分は美しい蛍光を有するので、鑑識に便利である。

濾紙部に石油分が達しない場合は、展開液を除去した後、再び展開を行う。通常2回の反復でその目的を達する。(反復展開法)(註7)

2.3.7 計算

$$\text{石油分(\%)} = \left(1 - \frac{N_2 - N_3}{KN_2} \right) \times 100$$

$$K = \frac{N_0}{N_1}$$

N_0 蒸発分除去前の重量

N_1 蒸発分除去後の重量

N_2 検体採取量

N_3 濾紙に含む石油分の重量

2.4 検討

2.4.1 蒸発分の検討

基油の加温乾燥による重量変化については、既に、大野氏ら(註4)の報告にくわしく述べられている。

2.4.2 濾紙受容体の採用

初期に於ては、石油分のスポットを、すくい取り、石

油エーテル抽出後エーテルを留去して、その重量を測定していたが、抽出や留去の段階での損出誤差が少くない。濾紙はその欠点を改善するため採用した。

使用する濾紙は普通PC用を34枚重ねてもよいが、東洋濾紙の油用N26(厚さ1.5mm位)を用いるとよい。

2.4.3 吸着剤の考察

吸着剤の基油に対する吸着挙動は、カラムクロマト領域ではあるが、大野氏らはじめ種々の報告がある(註4)

いづれにしても、普通の潤滑油は、300mesh 活性アルミナを用いて、ほと問題はない。吸着層の厚さは5mm 迄使えるので、検体量の増大と共に誤差は少くなる。

2.4.4 検体の秤量

検体秤量の正確さと、点下の便利さより、ツベルクリンシリンジを用いた。又検体を溶剤で稀釈することなく直接点下するのは、検体量を少しでも多くするためである。点下によるスポットはなるべく小さく、底面までの浸透をよくするため、前以て穴をあけて置く。金属石けんグリースは、吸着剤に石けんが強く吸着されて、これが展開液の通過を阻止する(註5)ので、これを防ぐ一番簡単な方法として、吸着剤稀釈法を採用し、良好な結果を得ている(2・4・1参照)

2.4.5 展開液の検討

クロロホルムは、エステルグリセライド、金属石鹸に於て分離がよい、ベンゼンは瀝青質のRfを大きくする。

但しアスファルテンは、全く原点に止まる。

2.4.6 展開度の指標について

蛍光のない石油分の場合も、受容濾紙を光に透かして見ると、油斑の存在が肉眼でたしかめられる。石油斑が吸着剤と濾紙の境界線を通じた直後を以って展開終了とする。

2.4.7 総合的な検討

画一分析法とする場合、種々の添加剤に対する分離度の問題は、文献諸例に既に詳説されているが(註1.2.3.4.6)本稿に於ての眼目は、石油分と石油以外成分との分離であつて、

今後、吸着剤として、セルローズ、シリカ等、展開液には、ジクロルメタン、四塩化炭素等の効果的な配合をも研究して行くつもりである。

2.5 実施法の図解

実施法は、通常の T.L.C 法を変型した部分を、Fig 1~3 に示す。

2.6 実例

展開の 1 例を Fig 4 に図示する。又そのデーター及 I.R.S を Table 1 及 Fig 5, 6, 7 に示す。

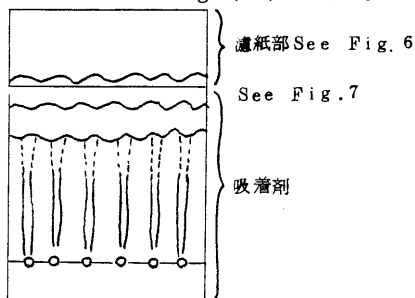


Fig. 4

Component	Maker Sheet %	実施%
Base oil (Mineral oil)	85.1	84.8
Detergent	12.6	} 残
Pour point depressant	0.5	
Anti foam agent	1.8	
Asphaltene	Nil	Nil
Water	Nil	Nil

Table. 1

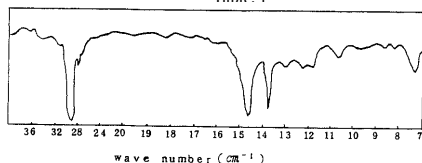


Fig. 5. IRS of Lubricating Oil T.SAE 30

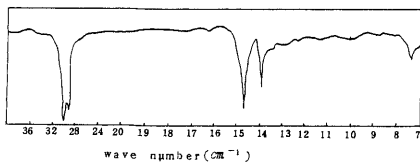


Fig. 6. IRS of Mineral Oil from Lub'oil T(Fig 4)

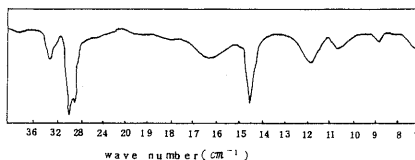


Fig.7. IRS of Detergent from Lub'oil T(Fig 4)

2.7 おわりに

我々に、要求されるものは、簡易性と迅速性であり、大量画一分析に向つて努力したつもりであるがまだ至らぬ点に失望している次第である。諸賢の叱正を仰ぎたい。終りに本稿を草するに当り、神戸税関分析室の宇治橋分析官、小口、黒谷両技官の御協力を感謝する。

文 献

1. 田中、大野、分化 14 500('65)
2. 小西ら、分化 13 1227('64)
3. 大鳥ら、質分 12(29)99('64)
4. 大野ら、本誌 №3
5. George W ら Anal. Chem 30 1('58)
6. Fujita ら Bulletin of the Japan P.I.

7. 薄層クロマトグラフィー第1集(化学と領域増刊)
Quantitative Analysis of Petroleum Oil in Petroleum Preparations by Model Changed Thin Layer Chromatography

Hirozi Matsumoto
(Kobe Customs Laboratory.6 Kanocho
Ikuta ku kobe City)

(Received Jan.28.1967)