

ノート

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

炭化水素油の分析には多くの方法があるが、税関における分析対象試料は炭化水素油以外の成分が種々雑多で一定していないので、その分析方法もそれぞれの場合に適した方法を採用しなければならない。

一般に潤滑油、石油添加剤等の高沸点炭化水素油を含む試料には吸着剤を用いたクロマトグラフィーの手段が適當な方法であると思われる。大野ら¹⁾はシリカゲルを吸着剤とした連続溶出クロマトグラフィーによる潤滑油基油の吸着挙動について、松本²⁾はアルミナを吸着剤とする TLC による石油分の定量について報告している。

当関では従来から、高沸点炭化水素油を含む潤滑油等についてはアルミナを吸着剤とするカラムクロマトグラフィー法を採用してきた。この方法には 1) 炭化水素油と他の成分との分離、2) どの程度の揮発性の炭化水素油にまで適用できるか等の問題点はあるが、1) 操作が簡単であり、2) 精度がよい等の利点があるので、税関におけるこれら炭化水素油製品の分析方法としては適當であると思われる。

そこで、この方法における基本的な問題である高沸点炭化水素油のアルミナに対する吸着挙動を知るため、代表的な高沸点脂肪族炭化水素油類を試料とし、極性の低い低級炭化水素を溶出溶媒とした場合、試料が完全に溶出してくるかどうかについて、種々のアルミナを用いて検討したので、この結果について報告する。なお、本実験の一部はすでに税関分析月報に報告³⁾⁴⁾した。

2.装置

カラム；第 1 図に示したような、下部に摺り合わせコックを有するガラス製のもの。

ロータリーエバポレーター；溶出溶剤の除去に用いる。

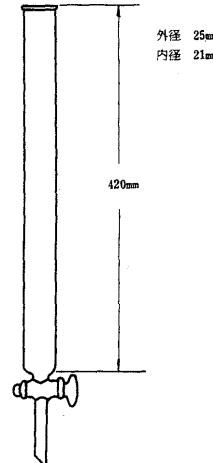


Fig.1 Column

3.試料

脂肪族飽和直鎖炭化水素、脂肪族側鎖を有する飽和炭化水素、脂肪族不飽和炭化水素およびペースト状脂肪族飽和炭化水素油として次の 4 種類の試料を用いた。

1) 流動パラフィン (試薬 GR grade)		
2) Squalane 組成 ⁵⁾	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 C = CH ₂	5.0%
	R ₂ C = CHR	4.0%
4) 黄色ワセリン (日本薬局方)		

4.試薬

4-1 吸着剤

下記の市販のクロマト用アルミナ四種類をそのまま

使用した。

No.1	Merck (Standardized)	活性度 2
No.2	Woelm (Neutral)	1
No.3	和光純薬 (約 300mesh)	1
No.4	片山化学(150 ~ 250mesh)	1.2

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. ベンゼン

流動パラフィンの実験以外はいづれも試薬 1 級又は特級を蒸留して用いた。

5 . 実 験

5 - 1 カラムの作成

図 1 のカラムの下部に少量の脱脂綿をつめ、吸着アルミナ 70g をとり溶出溶媒で 2 ~ 3 回洗滌し、溶出溶媒にけん囲させたものをカラム上部から流下させる。アルミナ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 ~ 3 mm のところまで流出させる。

5 - 2 溶出操作

試料 0.7 ~ 1.0g 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、105 の定温乾燥器中において恒量になるまで、乾燥、秤量を操返して、その溶出物の量を測定する。

6 . 結果と考察

それぞれの試料についての溶出量を表 1, 2 に示す。流動パラフィンの実験には n - ペンタン、石油エーテルとも試薬特級をそのまま用いた。この場合第 1 表に示すように石油エーテルの溶出量が 100% をこえる結果がでた。溶出溶媒のみを 100ml を採取し、ロータリーエバポレーターで飛散させると第 3 表に示すように微量の不揮発性成分が残ることから、これは溶出溶媒中の不揮発性分によるものと思われる。従って Squalane 以降の実験にはすべて再蒸留により精製した溶媒を用いた。なお、残留する不揮発性成分は 1R 吸收ス

活性度測定方法、成田、関、有機クロマトグラフィー、分析化学講座、2-C、共立出版、P23(1956)

Table 1. Recovery of Hydrocarbon Oils by Column Adsorption Chromatography
Adsorbent ; Alumina

Alumina No.	Eluent	Liquid paraffin	Squalane	α -Olefin C18
1 (2.0)	n-pentane	100.0(%)	99.9(%)	99.3(%)
	pet. ether	100.4	99.6	99.3
2 (1.0)	n-pentane	99.4	99.3	99.6
	pet. ether	100.0	98.3	98.9
3 (1.0)	n-pentane	99.6	99.4	99.5
	pet. ether	100.7	99.8	99.4
4 (1.2)	n-pentane	99.5	99.6	99.4
	pet. ether	100.3	99.5	99.3

() ; Alumina activity

Table 2. Recovery of Yellow Vaseline by Column Adsorption Chromatography.
Adsorbent ; Alumina

Alumina No.	n-Pentane	Pet. ether	Cyclo helane	Benzene	Total
1 (2.0)	(%) 95.2	(%) 0.8	(%) 1.3	(%) 0.7	(%) 98.0
2 (1.0)	72.9	5.2	3.7	12.4	94.2
3 (1.0)	80.5	4.1	3.3	8.3	96.2
4 (1.2)	71.6	5.2	9.7	8.4	94.9

() ; Alumina activity

Table 3. Evaporating Residue of Eluents

Eluent	Residue mg/100ml
n-Pentane (G. R grade)	0.5 ~ 1.7
Pet. ether (1 st grade)	2.0 ~ 3.7
Benzene (Special grade)	1.2 ~ 2.0

ペクトルにより炭化水素であることを確認した。

Squalane, C_{18} -Olefin は n-ペンタン、石油エーテルともほとんど 99 % 以上溶出し、Alumina No.2 (Woelm ; Neutral)のみ石油エーテル溶出量が若干低い。

表 2 は黄色ワセリンを 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 200ml づつを用いて溶

出させた結果である。n-ペンタン, 石油エーテル溶出物は白色, シクロヘキサン, ベンゼン溶出物は黄色を呈し, いづれもペースト状であった。Alumina No.1 でも, n-ペンタン, 石油エーテルでは完全に溶出せず, 活性度の強いNo.2, 3, 4, においては溶出量は更に少ない。No.2, 3, 4, のベンゼン溶出量は8~12%とかなり多い。これらの成分は1R 吸収スペクトルにより芳香族成分の存在することが認められた。一般にアルミナの吸着性は, アルミナ原子の周囲に配位している酸素と試料中の活性水素との水素結合によるもの⁶⁾であるが, それとは別に芳香族炭化水素については, その 電子とアルミニウムカチオンとのコンプレックスによるものとされ, Giles ら⁷⁾の実験により芳香族炭化水素の吸着性はアルミナの活性度が強くなると逆に弱くなるという報告と関連して興味ある結果が得られた。

以上の実験結果から

1. 液状の脂肪族炭化水素油はアルミナの活性度が1~2程度でn-ペンタン, 石油エーテルによりほとんどの全量溶出させることができる。
2. ペースト状炭化水素はベンゼン程度の極性の溶媒を用いないと全量溶出させることができず, 又アルミナの活性度も溶出に関係する。
3. 溶出溶媒は再蒸留して用いなければならない。等のことがわかった。

文 献

- (1) 大野, 節田, 井沢; 本誌第3号 61 (1966)
- (2) 松本; 本誌第4号, 29 (1967)
- (3) 三輪, 古橋; 税関分析月報 No.59, 60 (1969)
- (4) 三輪, 古橋; 税関分析月報投稿中
- (5) 三輪, 古橋; 税関分析月報 No.42, 19 (1968)
- (6) 原; 有機液相クロマトグラフ分析, 共立出版, P 42 (1965)
- (7) C. H. Giles, R. B. Mckay; J. Chem Soc., 58 (1961)

Column Chromatographic Determination of Higher Hydrocarbon Oils

Samuro MIWA, Teruhiko FURUHASHI
Nagoya Customs
Laboratory
5-Kaigan-dori
Minato-ku
Nagoya City
Received Sep. 29, 1969