

ノート

- オレフィンのガスクロマトグラフィーによる分析

- 相対保持容量について -

三 輪 三 郎

- オレフィンは近年、ソフト型合成洗剤、可塑剤の原料として、広く使用されるようになった。製法はトリアルキルアルミニウムによるエチレンの重合、パラフィンワックスの熱分解による方法が工業的に広く利用されている。¹⁾ 前者の製品は炭素数が偶数のみで、後者は偶数、奇数何れも含む点が特徴である。

当面においても、両者の製法による製品が輸入され、これらの試験結果については、すでに報告した。²⁾ 定性確認は、主として 1R 吸収スペクトルとガスクロマトグラフィーによって行ったが、ガスクロマトグラフィーの相対保持容量を利用する方法は有効な確認手段であると思われたので、更に、輸入試料を使って C₆ ~ C₂₀ に至る 12 種類の - オレフィンの相対保持容量と炭素数の関係について検討を行った。

1 装置及び試料

柳本 GCG - 3D 形ガスクロマトグラフィーで 5mm の分離カラム、熱伝導度セル検出器、ヘリウムをキャリアーガスとして実験を行った。

試料はエチレンの重合法による Gulf Oil 社、U.S.A. 及びパラフィンワックスの熱分解法による Chevron 社、U.S.A. の製品 (Table 1), 6 種類、12 成分を使用した。

Table 1 - Olefins (Imported)

Compound	Component	Maker
(1) α -Olefins	C ₆ (18%), C ₈ (35%), C ₁₀ (47%)	Gulf Oil
(2) Decene	C ₁₀	"
(3) α -Olefins	C ₁₂ (69%), C ₁₄ (22%), C ₁₆ (9%)	"
(4) Octadecene	C ₁₈	"
(5) Eicosene	Eicosene-1 (85%), Other C ₂₀ (10%), C ₁₈ (5%)	"
(6) α -Olefins	C ₉ (12%), C ₁₀ (13%), C ₁₁ (22%), C ₁₂ (21%), C ₁₃ (20%), C ₁₄ (20%), C ₁₅ (2%)	Chevron

2 実験

上記試料を同一感度で一回の注入により全ピークが検出出来る様な割合に混合し、更に内部標準物質としてベンゼンを添加したものを測定試料とし、充填剤は次の三種類を用いた。

1. PEG 6000, 25%, C - 22, 30 ~ 60mesh,
2. Silicone D.C. 550, 30%, Celite 545, 80 ~ 100mesh
3. Apiezone Grease L 25%, C - 22, 40 ~ 60mesh

各充填剤について、同一条件で 3 ~ 5 回測定し、その平均値から相対保持容量を算出した。

ベンゼン、ヘキセン-1 を基準とした相対保持容量は Table 2 のとおりである。相対保持容量の対数と炭素数の関係は Fig.1. 2. のとおりである。

Table 2 Relative Retention Volume of - Olefins

Condition Standard	PEG 6000, 2m	Silicone D.C. 550, 3m	Apiezone Grease L 2m, 80ml/min., Temp. 200°C
	He, 5.6ml/min., Temp. 165°C	He, 10.0ml/min., Temp. 200°C	He, 10ml/min., Temp. 200°C
Hexene-1	0.21	1.00	0.52
Octene-1	0.46	2.16	1.21
Nonene-1	0.68	3.21	1.77
Decene-1	1.00	4.74	2.76
Undecene-1	1.48	7.00	4.14
Dodecene-1	2.28	10.79	6.19
Tridecene-1	3.39	16.05	9.22
Tetradecene-1	5.10	24.16	13.77
Pentadecene-1	7.44	35.26	20.32
Hexadecene-1	11.10	52.58	29.92
Octadecene-1	24.71	117.05	65.10
Eicosene-1	55.64	263.58	140.80

- オレフィンのガスクロマトグラフィーによる分析

Fig 1

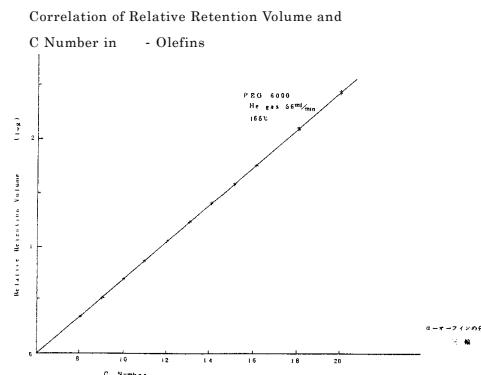
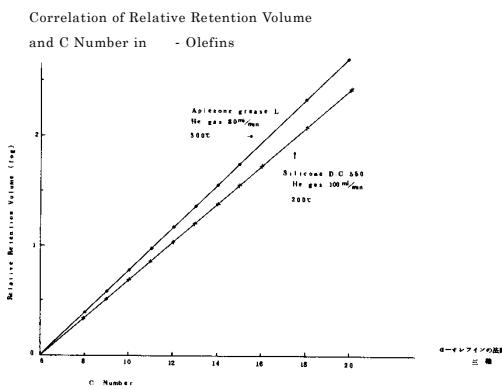


Fig 2



3 考 察

一般に同族体においては、保持容量と炭素数(沸点)の間に直線関係が成り立つことが認められており、^{3) 4) 5)} H.M.Tenney⁶⁾ は分配剤に β , β' - Oxydipro - pionitrile (100) を用いて C_5 ~ C_9 の低沸点

- オレフィンについて実験を行っているが、今回の実験から C_6 から C_{20} に至る - オレフィンについても

Fig 3

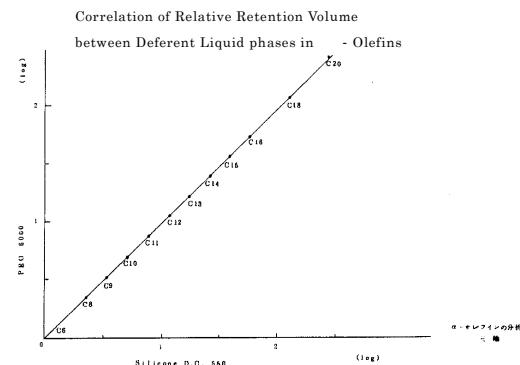
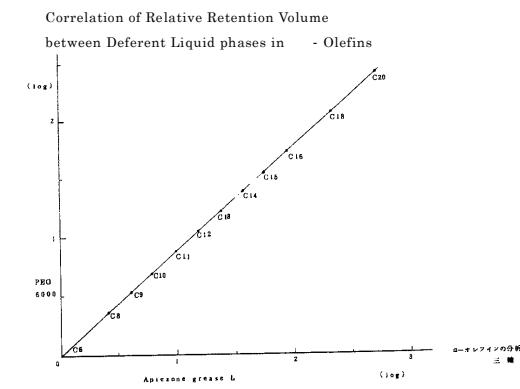


Fig 4



直線関係のある事が認められた。

又極性の異なる二種類の分配剤を用いた相対保持容量の二次元的表示^{3), 7)}も検討したが、PEG6000 と Silicone D.C.550, PEG6000 と Apiezone Grease L の夫々の間に直線関係(Fig.3, 4) が得られた。

本実験を行なうにあたり、何かと御便宣を戴いた藤田分析官、高木技官に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 柴山, 矢田, 油化学, 15,(12),617(1966)
- 2) 三輪, 高木, 分析月報 30,31(1966)
- 3) 舟阪, 小島, 分析化学, 9,741(1960)
- 4) A.T.James,J.Chromatography,2,552(1959)
- 5) D.H.Desty,B.H.F.Whyman,Anal.Chem.,29,320(1957)
- 6) H.M.Tenney,Anal.Chem.,30,2(1958)
- 7) J.S.Lewis,H.W.Patton,W.T.Kaye,Anal.Chem.,28,1370(1956)

ノ - ト : 三 輪 三 郎

Relative Retention Volume of - Olefins in Qualitative Gas Chromatographic Analysis

SAMURO MIWA Kaigandori - 5,Minato - Ku,Nagoya City

Nagoya Customs Laboratory

- Received Jan.30,1967 -