オレフィン炭化水素の赤外線吸収スペクトル によるタイプ分析

—複光束型分光光度計による単光束法と複光束法の比較—

石田 和義*

(昭和 35 年 10 月 20 日受理)

Quantitative Type Analysis of Olefinic Hydrocarbons by Infrared Spectrophotometry.

Comparison between Single and Double Beam Methods by Infrared Double Beam Spectrophotometer.

Kazuyoshi ISHIDA

(Research Center of Maruzen Oil Co.)

An infrared absorption method is presented for the determination of the type of olefinic hydrocarbons. The accuracy of determination of each type is about 2.0% in error. Comparison between single and double beam methods for the determination by an infrared double beam spectrophotometer is described.

1. 緒 言

石油および石油化学工業に対する赤外分析の代表的な応用例として、石油系炭化水素の組成分析が挙げられる。その中でも芳香族炭化水素¹⁾²⁾³⁾とオレフィン炭化水素⁴⁾⁵⁾⁶⁾の組成分析はその典型的な例である。そこで筆者は前者についての報告⁷⁾にひきつづき、後者についても、ここにその概要を報告する。とくに後者は、いわゆる「タイプ分析」で、モノオレフィンをそのタイプ別に一括定量する方法であり、赤外分析法に特有のすぐれた分析法とみなされ、これにより、成分数のきわめて多い「混合物」あるいは「混合系」に対する定量的知見が得

られるわけである。

なお筆者は本研究にあたり以下にのべる新しい試みについて、とくに意を用いた。今までの赤外分析に用いられた装置を概観すると、複光束型と単光束型の両者がある。ここで、注意すべきことは、近年、複光束型の分光装置の優秀なものが、多数市販されてきているにもかかわらず、依然として単光束型を用いた定量分析例がかなりみうけられることである。当所には複光束型の分光装置を設置しているが、今回の研究にあたり、これを単光束式に使った場合と複光束型として使った場合とについて、両者の分析精度の比較検討をおこなった。

そもそも複光束型の装置を用いて定量分析をおこなう場合、セル厚、セルの吸収および反射損失などのよく一致した1対のセルを準備するには、かなり技術的な困難をとまなう。筆者の考えでは、これが複光束型装置による定量分析の、単光束型装置にみられぬ困難である。また、赤外溶媒の吸収の多いところでは、もちろんセル厚にもよることであるが、100%ラインの測定の際、光学的入力の不足により記録がとかく曖昧になりがちである。これに比し、単光束型装置では一定のセルを用いれ

* 丸善石油中研 和歌山県海草郡下津町

- 1) W.I. Kyaye et al., *Anal. Chem.*, **20**, 1006 (1948).
- 2) W.B. Williams et al., *ibid.*, **24**, 1911 (1952).
- 3) J.A. Perry, *ibid.*, **23**, 495 (1951).
- 4) E.L. Saier et al., *ibid.*, **26**, 1258 (1954).
- 5) J.A. Anderson et al., *ibid.*, **20**, 998 (1948).
- 6) D.R. Long et al., *ibid.*, **27**, 1110 (1955).
- 7) 石田和義: 分光研究 **9** 152 (1961).

ば、厚みを正確に校正したり、セル特性を合せたりする必要がない。100% ラインの測定の時にも、複光束型装置の場合のような困難がないことはもちろんである。しかし、記録紙の有効巾が一般にかなり縮小され、それが精度に悪影響を及ぼす欠点が考えられる。以上が、複光束型と単光束型装置を定量分析に用いたときの長所と欠点の大概である。ところが複光束型の赤外分光装置を単光束式に使用することができる。このためには、基準光束になにもいれず、試料光束にのみ、溶媒および試料溶液をいれて測定をおこなえばよい。このようにして、複光束型の装置を単光束式にして使用すれば、複光束型装置をして単光束型装置を兼用させることができるわけである。この点に着目し、本研究をおこなうにあたり、複光束型装置を用いて、複光束法と単光束法による測定をおこない、両法の精度の比較検討を試みた。以下にその概要をのべる。

2. 実 験

2.1. 装置および試薬

i) 装置は島津自記赤外分光光度計 AR-275 型および同バリヤブルセル (1mm 厚) を用いた。

ii) オレフィン炭化水素の標準試薬には、すべて A. P.I. 製のものを用いた。使用試薬の品名はのちにのべる。

iii) 溶媒には特級の二硫化炭素を使用した。

2.2. 実 験

i) 分析条件

溶媒、試料厚、スリット巾、S/N 比等についての検討をおこない Table 1 に示す分析条件を決定した。

Table 1. Analytical condition.

1) Amp. gain	: 5
2) Scanning speed	: 1.5 min/ μ
3) Pen Response time	: 10 sec/full scale
4) KBr fogged filter	: in
5) Light source	: 0.6 A
6) Slit width	: 305 μ (at 10.36 μ) 315 μ (at 10.52 μ) 342 μ (at 10.98 μ) 363 μ (at 11.23 μ) 465 μ (at 12.30 μ) 980 μ (at 14.30 μ)
7) Solvent	: CS ₂
8) Sample thickness	: 1.0 mm

ii) 検量線の直線性の検討

標準試薬について各種濃度のものを調製し、検量線の

直線性を検討し、Lambert-Beer の法則がなりたつか否かを調べた。検量線についての代表的な例を Fig. 1, 2 に示す。

Fig. 1. Calibration curve of Hexene-1.

Fig. 2. Calibration curve of 2-methyl-butene-1.

iii) 吸光係数の測定

ついて、単光束法および複光束法により吸光係数の測定をおこなった。タイプ分析が可能なためには、各タイプに属するそれぞれの標準試薬が、ほぼ一定の吸光係数を有する必要がある。これをチェックした結果を Table 2, 3 に示す。Table 1, 2 から明かなように、 $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{R}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$, および $\text{trans R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ については吸光係数のバラッキは少なく、ほぼ満足できる。これにくらべ、 $\text{cis R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ について

Table 2. Infrared absorption data at analytical wave lengths (for single beam method).

			<i>l</i> /mol. mm
	Std. sample	absorptivities	Error %
I) $\text{RCH}=\text{CH}_2$ at 10.98μ	4.4-di-me-1-pentene	14.24	- 1.9
	4-me-1-hexene	13.39	- 7.7
	1-dodecene	14.75	+ 1.6
	1-pentadecene	15.66	+ 7.9
	mean	14.51	± 4.8
II) $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ at 11.24μ	2.3-di-me-1-butene	17.75	+ 6.3
	2-ethyl-1-butene	16.63	- 0.5
	2-me-1-hexene	15.73	- 5.8
	mean	16.70	± 4.2
III) trans $\text{RCH}=\text{CHR}'$ at 10.36μ	trans-3-hexene	12.53	- 6.7
	trans-2-heptene	13.37	- 0.9
	trans-3-heptene	12.07	- 9.2
	4.4-di-me-trans-2-pentene	15.63	+16.9
	mean	13.40	± 8.4
IV) cis $\text{RCH}=\text{CHR}'$ at $14.0\sim 14.6 \mu$	cis-3-hexene	2.15	-16.6
	2.2-di-me-cis-3-hexene	1.69	-34.5
	4.4-di-me-cis-2-pentene	3.90	+51.2
	mean	2.58	± 34.1
V) $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$ at $11.9\sim 12.7 \mu$	3-me-cis-2-pentene	1.58	+ 6.6
	3-me-trans-2-pentene	1.99	+34.4
	3-ethyl-2-pentene	1.56	+ 5.0
	3-me-cis-3-hexene	0.80	-53.9
	mean	1.48	± 25.0
			mean ± 15.3

Table 3. Infrared absorption data at analytical wave lengths (for double beam method)

			<i>l</i> /mol. mm
	Std. Sample	absorptivities	Error %
I) $\text{RCH}=\text{CH}_2$ at 10.98μ	3.3-di-me-1-butene	12.74	- 9.1
	4.4-di-me-1-pentene	14.25	+ 1.7
	4-me-1-hexene	13.17	- 6.1
	1-dodecene	14.53	+ 3.6
	1-pentadecene	15.41	+ 9.9
	mean	14.02	± 6.1
II) $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ at 11.24μ	2.3-di-me-1-butene	17.41	+ 5.5
	2-ethyl-1-butene	16.78	+ 1.7
	2-me-1-hexene	15.33	- 7.1
	mean	16.50	± 4.8
III) trans $\text{R}'\text{CH}=\text{CHR}$ at 10.36μ	trans-3-hexene	12.53	- 6.5
	trans-2-heptene	13.37	- 0.2
	trans-3-heptene	12.07	- 9.9
	4.4-di-me-trans-2-pentene	15.63	+16.6
	mean	13.40	± 8.3
IV) cis $\text{RCH}=\text{CHR}'$ at $14.0\sim 14.6 \mu$	cis-3-hexene	2.15	-14.7
	2.2-di-me-cis-3-hexene	1.67	-34.1
	4.4-di-me-cis-2-pentene	3.76	+48.8
	mean	2.53	± 32.5
V) $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$ at $11.9\sim 12.7 \mu$	3-me-cis-2-pentene	1.61	+ 8.8
	3-me-trans-2-pentene	1.78	+20.2
	3-ethyl-2-pentene	1.73	+16.6
	3-me-cis-3-hexene	0.81	-45.7
	mean	1.48	± 22.8
			mean ± 14.9

ては吸収帯がそれぞれ $14.0 \mu\sim 14.6 \mu$, $11.9 \mu\sim 12.7 \mu$ に分布するので, 0.1μ ごとにその吸光係数を求め, それらの算術平均値を採用したがかなりのバラッキが認め

られた。また, 単光束法, 複光束法についての吸光係数はかなりよい一致を示すことがわかった。Table 4, 5 に両方による吸光係数の一覧表を示す。

Table 4. Matrix used in group-type calculation of olefins by double beam method.

Wave length (μ)	trans- RCH=CHR'	RCH=CH ₂	RR'C=CH ₂	RR'C=CHR''	cis RCH=CHR'
10.36	13.4	0.692	0.204	0.587	0.359
10.98	0.441	14.0	0.582	0.587	0.692
11.24	0.353	1.25	16.5	0.413	0.148
11.9~12.7	0.184	0.177	0.194	1.48	0.308
14.0~14.6	0.053	0.344	0.101	0.092	2.53

Table 5. Matrix used in group-type calculation of olefins by single beam method.

Wave length (μ)	trans- RCH=CHR'	RCH=CH ₂	RR'C=CH ₂	RR'C=CHR''	cis RCH=CHR'
10.36	13.3	0.751	0.199	0.583	0.374
10.98	0.408	14.5	0.564	0.588	0.694
11.24	0.407	1.42	16.7	0.398	0.158
11.9~11.7	0.180	0.205	0.192	1.48	0.307
14.0~14.6	0.056	0.285	0.099	0.094	2.58

Table 8. Analysis of synthetic samples of pure olefins by single beam method.
(concentrations in mole percent)

sample	trans RCH=CHR'		RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂		RR'C=CHR''		cis RCH=CHR'	
	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.
1.	19.8	21.4	20.2	20.2	6.6	6.5	37.0	38.1	16.4	13.7
2.	12.6	14.8	30.2	28.4	11.2	10.8	31.7	33.3	14.3	12.7
3.	17.8	19.8	8.4	10.2	13.8	13.7	43.8	42.6	16.2	13.7

Table 9. Analysis of synthetic samples of pure olefins by double beam method.
(concentrations in mole percent)

sample	RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂	
	known	calcd.	known	calcd.
1.	40.3	40.0	59.7	60.0
2.	73.0	72.3	27.0	27.7
3.	85.9	86.5	14.1	13.5

Table 6. Analysis of synthetic samples of pure olefins by single beam method.

(concentrations in mole percent)

sample	RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂	
	known	calcd.	known	calcd.
1.	40.3	42.8	59.7	57.2
2.	73.0	74.9	27.0	25.1
3.	85.9	87.6	14.1	12.4

Table 7. Analysis of synthetic samples of pure olefins by single beam method.

(concentrations in mole percent)

sample	RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂		trans RCH=CHR'	
	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.
1.	32.9	34.1	18.8	17.7	48.4	48.1
2.	54.3	54.6	21.6	19.7	24.1	25.7
3.	22.8	23.9	33.7	33.4	43.5	42.7
4.	32.0	33.2	47.6	45.0	20.4	21.7

Table 10. Analysis of synthetic samples of pure olefins by double beam method.
(concentrations in mole percent)

smple	RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂		trans RCH=CHR'	
	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.
1.	32.9	33.0	18.8	19.2	48.3	47.8
2.	54.3	53.0	21.5	22.0	24.2	25.0
3.	22.8	22.4	33.8	34.6	43.4	43.0
4.	32.0	32.7	47.6	46.0	20.4	21.3

Table 11. Analysis of synthetic samples of pure olefins by double beam method.
(concentrations in mole percent)

sample	trans RCH=CHR'		RCH=CH ₂		RR'C=CH ₂		RR'C=CHR''		cis RCH=CHR	
	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.	known	calcd.
1.	19.8	21.6	20.2	20.7	6.6	8.2	37.0	37.0	16.4	12.6
2.	12.6	15.1	30.2	29.9	11.2	12.7	31.7	31.7	14.3	10.6
3.	17.8	19.8	8.4	10.7	13.8	15.3	43.8	42.0	16.2	12.2

iv) 分析結果

分析精度を検討するために以下に示す10種類の合成試料を調製し、これらについて実験をおこなった結果をTable 6~11に示す。

3. 考 察

以上の実験結果を考慮すれば以下のとおりとなる。

i) オレフィン炭化水素の赤外法によるタイプ分析は、平均偏差約2%の好精度で分析可能である。

ii) 複光束型の装置を単光束式に使用しても、複光束法と同程度の分析精度が期待できる。したがって、複光束型装置は定量分析に関して、単光束型装置の性能を完全に兼備しているものとみなされる。これにより、一般の定量分析の際は複光束法よりも、むしろ単光束式に用いたほうが技術的に容易といえる。したがって、複光束法は例えば補償法のような分析法を採用する場合に、とくに用いられるものと考えられよう。ただし、一般に溶媒の影響、空気中のCO₂、H₂Oの影響をのぞいた測定が可能なことによる定性分析の際の有利性はいうをまたない。

ところで、以上の議論はすべてNaCl領域でも、10μ以上の長波長について検討した結果であるが、他の短波

長領域についても一般的になりたつものと考えられる。

なお、石油工業への応用の際は、クロマトグラフ法⁴⁾によりオレフィン溜分のみを分取し、赤外法では直接測定不可能なR₁R₂C=CR₃R₄タイプのオレフィン、全オレフィンと本法による5つのタイプのオレフィン含量の差として求められるわけである。

4. 結 言

さき⁷⁾に筆者は赤外法による定量分析の場合、分析条件の決定にあたり、とくにS/N比に注意すべきことを指摘した。本研究により、複光束型の装置を単光束に使用しても、分析精度は複光束法と一般にほぼ同等であることがわかった。これにより、赤外分析の応用にあたり、一對のセルについて、そのおのおののセル厚、セルの曇りやキズによる吸収、反射損失の変化による分析誤差のおそれが除去できたわけである。

なお本研究にあたり、平素から種々御指導と御鞭撻をいただいている京大、理学部内田洋一教授にたいして深く感謝する。また本研究にたいして協力をうけた丸善石油中研、石川忠雄、和田雅道、辻浩の三氏にたいして感謝する。

岡・根本・倉田: カントレコーダーによる白鑄鉄中のケイ素分析について

カントレコーダーによる白鑄鉄中のケイ素分析について*

岡 友美**・根 本 弘**・倉 田 栄**

(昭和36年2月21日受理)

Quantometric Analysis of Silicon in White Cast Iron.

Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO and Sakae KURATA

(Kanto Special Steel Co., Ltd.)

In a quantometric simultaneous determination of alloyed white cast iron, analytical accuracy of silicon can not easily be made comparable with that of other elements (Mn, Ni, Cr, Mo, V and Mg). Especially, when the silicon content is below 0.7%, some large error is apt to be on the result. To better the accuracy of silicon analysis, excitation condition and effect of metallurgical history of test materials are mainly investigated with the following results.

(1) Reproducibility of result is best by high voltage spark method (power supply: 140V; R: residual; C: 0.007 μF×4; L: 0 μH; counter electrode: tungsten; prespark time: 50 sec.; integration time: 20 sec.).

* 昭和35年11月26日・日本分光学会講演会にて発表

** 関東特殊製鋼株式会社(藤沢市辻堂1,110)