ゲルクロマトグラフィーによる直鎖アルキルベンゼン 中の傍生物質の定量

小西 一生，井ノ上 裕夫*

(1969 年 3 月 14 日受理)

合成洗剤の原材料である直鎖アルキルベンゼンは傍生物質としてアルキルテトラリンやアルキルインダンを含んでいる。そこでこれらの傍生物質を定量するためセファデックス LH-20 を用いるゲルクロマトグラフィーを検討した。ゲルクロマトグラフィーの条件として、外径 1.8cm、長さ 260cm のガラスカラムを使用し、展開溶媒としてイソプロパノール、試料添加量を 50 μ l とした場合、アルキルベンゼンと傍生物質は分離することがわかった。市販の直鎖アルキルベンゼンについて分析した結果、アルキルベンゼンと傍生物質のピークは分離度 1 以上となり、その面積をプランメーターで測定することにより定量することができた。

1 緒 言

洗剤としてのすぐれた性能と廉価であるという理由で、現在最も多量に使用され合成洗剤の大半を占めている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩の原材料である直鎖アルキルベンゼンは、そのフェニル基の結合位置に基因する位置異性体分布やアルキル基分布¹⁾²⁾のみならず、傍生物質としてアルキルテトラリンやアルキルインダンを含んでいる^{3)~5)}。これらの傍生物質は主成分のアルキルベンゼンといっしょにスルホン化されるが、そのスルホン酸塩の洗浄剤としての性能はアルキルベンゼンスルホン酸塩のそれと比較して劣ることが明らかにされている³⁾。

これらの傍生物質はたとえばクロルアルカンとベンゼンから塩化アルミニウムを触媒としてアルキルベンゼンを製造する場合にはクロルアルカン中に含まれるジクロルアルカンによって生成するといわれている。

1,4-ジアルキルテトラリン

1,3-ジアルキルインダン

しかしながらこれら傍生物質は主成分であるアルキルベンゼンと化学的性質が類似しているため信頼のおける

分析方法は確立されていなかった。

一方、ゲルクロマトグラフィーは近代生化学分野においてきわめて効果的に利用され、この分野の研究に画期的な進展を促したが、新しい原理の導入のゆえに他の分野においても今まで解決をみなかった多くの問題に新しい方法を提供したと考えられる。界面活性剤工業におけるゲルクロマトグラフィーの分析化学的利用はきわめて乏しいようであるが、最近 Mair ら⁶⁾ はセファデックス LH-20 を用いるゲルクロマトグラフィーによってシクロプロパンとパラフィン、およびアルキルインダンとアルキルベンゼンの分離に成功している。しかしながら、この報文ではクロマトグラムが図示されておらず、また分子量の小さいアルキルインダンとアルキルベンゼンの 1 組を扱っており、そこに示されているゲルクロマトグラフィーの条件を、洗剤原料の直鎖アルキルベンゼン中の傍生物質の分別定量に適用することはとうていできない。そこで、本報ではゲルクロマトグラフィーの条件として、展開溶媒の種類、カラムの大きさ、試料添加量について検討し、直鎖アルキルベンゼン中の傍生物質を定量しうる条件を決定した結果について報告する。

2 実 験

2.1 装置および試薬

溶出物質の検出とクロマトグラムの記録に自記記録式差動屈折計 (Waters Associates Inc. R-4 Detector) を用いた。外径 1.5cm、1.8cm および 2.3cm、長さ 260cm の 3 種類のガラス製カラムを用い、溶出液はフラク

* 花王石鹼株式会社産業科学研究所：和歌山市湊薬種畑

ションコレクター (東洋科学産業, SF-160K 型) を用いて捕集した。分別物の確認は質量分析計 (日立 RMU-6D 型) を用いて行なった。展開溶媒の検討にはメタノール, エタノール, イソプロパノール, *n*-ブタノール, およびアセトンの特級試薬をそのまま使用した。カラム内のゲル粒子間けきの容積, すなわち void volume の測定にはポリプロピレンオキシド (平均分子量 5000) を使用し, ゲルクロマトグラフィーの最適条件の検索には標準試料として, *n*-ブチルベンゼンとテトラリンの等量混合物と *n*-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンの 5:3 混合物を用いた。また, 分析試料として市販の直鎖アルキルベンゼン 7 種を選び分析に供した。

2.2 ゲルクロマトグラフィーの操作

セファデックス LH-20 をイソプロパノールに膨潤させたのち, 外径 1.8cm, 長さ 260cm のガラス製カラムに充てんし, 1 昼夜展開溶媒を流してゲルを安定させる。また展開溶媒のある一定の流速を得るために溶媒だめを適当な高さに上げ, 溶媒だめとカラム入口の間およびカラム出口と差動屈折計の間は外径 1.8mm のポリエチレンチューブで連結する。

2.3 分別物の定量方法

傍生物質の定量はクロマトグラムの面積から行なった。すなわち, 面積をプランメーターで 3 回測定し, その平均値を求め, 全面積に対する割合から算出した。分離度 $R=1$ の場合においても分別帯のすそは重なっている。

Fig. 1 Gel chromatogram

(a) Standard sample: Butylbenzene and tetralin; (b) Standard sample: *n*-Dodecylbenzene and, di-butyl-tetralin; (c) Commercial sample

るため Fig. 1-c のように二つの分別帯の重なりの中からベースラインに垂線をおろし, カーブと垂線とベースラインに囲まれた二つの面積をプランメーターで測定した。

3 結 果

3.1 展開溶媒の選定

展開溶媒の種類によってゲルの膨潤度が異なり, これが分離度を左右する重要な因子でもあるので, 展開溶媒の種類と分離度の関係を調べた。展開溶媒としてアセトン, メタノール, エタノール, イソプロパノール, *n*-ブタノールを用い, 外径 1.8cm, 長さ 260cm のカラムを使って, *n*-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンの 5 対 3 の混合物 50 μ l についてその分離度を調べた。実験の結果得られた展開溶媒の種類と分離度の関係は Table I に示した。Table I から実験の範囲内でイソプロパノールが最も分離よく, そのため展開溶媒としてイソプロパノールを選定した。

Table I The relationship between developing solution and peak resolution

Developing solution	Peak resolution (R)	Number of theoretical plate (N)†
Acetone	0.77	2800
Methanol	0.54	1000
Ethanol	0.58	2200
<i>iso</i> -Propanol	0.87	4200
<i>n</i> -Butanol	0.47	2400

G. P. C. condition—Standard sample: *n*-Dodecylbenzene and dibutyltetralin mixture (5:3); Sample size: 50 μ l; Column size: 1.8 $\times$ 260 cm; Flow rate: 17–20 ml/hr; † The values were calculated for dodecyl benzene.

3.2 カラムの大きさ

展開溶媒としてイソプロパノールを用い, 試料量 50 μ l とした場合に分離度が最も良好なカラムの大きさを決定するために, 外径が 1.5cm, 1.8cm, および 2.3 cm, 長さ 260cm の 3 種類のカラムを用いて標準試料を分析した。分析の結果得られたカラムの大きさと分離度の関係は Table II に示した。Table II からカラムは外径 1.8cm, 長さ 260cm のものを使用することに決めた。

3.3 試料添加量

展開溶媒としてイソプロパノール, カラムは外径 1.8 cm, 長さ 260cm のものを使用した場合, 適当な分離度が得られる試料添加量を決定すべく, 添加量を 10, 25, 50, 100 μ l と変化させて分析を行なった。その結果得

Table II The relationship between column size and peak resolution

Column size (cm)	Peak resolution (R)	Number of theoretical plate (N)†
1.5×260	0.33	2000
1.8×260	0.87	4200
2.3×260	0.85	3900

G. P. C. condition—Standard sample: *n*-Dodecyl benzene and dibutyl tetralin mixture (5:3); Sample size: 50 μ l; Developing solution: *iso*-Propanol; Flow rate: 17~20 ml/hr; † The values were calculated for dodecyl benzene.

られた試料添加量と分離度の関係は Table III に示した。Table III から試料添加量は 50 μ l に決定した。

Table III The relationship between sample size and peak resolution

Sample size (μ l)	Peak resolution (R)	Number of theoretical plate (N)†
100	0.78	3300
50	0.87	4200
25	0.78	3200
10	0.78	3400

G. P. C. condition—Standard sample: *n*-Dodecyl benzene and dibutyl tetralin mixture (5:3); Column size: 1.8×260 cm; Developing solution: *iso*-Propanol; Flow rate: 20 ml/hr; † The values were calculated for dodecyl benzene.

3.4 ゲルクロマトグラムと分別成分の質量分析の結果

上述のような実験から定めた条件で、市販の直鎖アルキルベンゼンと標準試料について行なったゲルクロマトグラフィーの結果を Fig. 1 に示した。*n*-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンを混合した標準試料のゲルクロマトグラムから、市販の直鎖アルキルベンゼンのゲルクロマトグラムの前のピークはアルキルベンゼン、あとのピークは傍生物質のアルキルテトラリン類と推定される。

この点をさらに確認するために溶離液の各フラクションについて質量分析を行なった結果、前のピークは C_nH_{2n-6} の成分、すなわちアルキルベンゼンで、あとのピークは C_nH_{2n-8} の成分、すなわちアルキルテトラリンとアルキルインダンであることを確かめた。マススペクトルの結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 中の解析例は、分析試料中のおもな成分について示したものである。

3.5 既知混合物の分析結果

n-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンを一定割合

Fig. 2 Mass spectra

A: Head peak; B: Tail peak

で混合して調製した既知混合物について、上述の方法で分析した結果を Table IV に示した。Table IV から分析値と計算値の一致は良好である。

Table IV Results of known mixture determination

Sample (No.)	Taken (%)	Found (%)
1 { <i>n</i> -Dodecyl benzene	62.5	62.6
Dibutyl tetralin	37.5	37.4
2 { <i>n</i> -Dodecyl benzene	73.6	72.8
Dibutyl tetralin	26.4	27.2

G. P. C. condition—Sample size: 50 μ l; Column size: 1.8×260 cm; Solvent: *iso*-Propanol; Flow rate: 20 ml/hr

3.6 市販製品の分析結果

7種類の市販の直鎖アルキルベンゼンについて分析を行ない、その傍生物質を定量し、その結果を Table V に示した。Table V から市販の直鎖アルキルベンゼンには傍生物質としてアルキルテトラリンとアルキルインダンが約 2~10% 含まれていることがわかった。

3.7 カラムの特性と溶質の分配係数

使用したカラム特性を明らかにするとともに、溶質の分配係数 K_d を算出するため、市販の直鎖アルキルベンゼンを分析する際のカラムの全容積 V_t , void volume V_0 , 溶質の保持容量 V_e を測定した。用いた乾燥ゲルの量 a は 130 g である。結果をまとめると

Table V Results of commercial sample determination

Commercial sample	Alkyl benzenes (%)	Alkyl tetralins Alkyl indans (%)
A	90.6	9.4
B	94.3	5.7
C	91.0	9.0
D	95.5	4.5
E	97.5	2.5
F	93.7	6.3
G	96.5	3.5

G. P. C. condition—Sample size : 50 μ l; Column size : 1.8 $\times$ 260 cm; Solvent : *iso*-Propanol; Flow rate : 20 ml/hr

V_t	420 ml
V_o	125 ml
V_{e1}	268 ml
V_{e2}	291 ml
V_g	78 ml

ただし V_{e1} はアルキルベンゼンの, V_{e2} はアルキルテトラリン類の保持容量, V_g はゲル自体の容積である。これらの値を次の関係式に代入して, inner solvent の容積 V_i , solvent regain, S_r および分配係数を算出した。

$$V_t = V_o + V_i + V_g$$

$$V_i = S_r \cdot a$$

$$Kd = \frac{V_e - V_o}{V_i}$$

以上より

V_i	217 ml
S_r	1.67
Kd_1	0.67
Kd_2	0.77

ただし Kd_1 はアルキルベンゼンの, Kd_2 はアルキルテトラリン類の分配係数である。

4 考 察

セファデックス LH-20 が芳香核を有する化合物に対して親和力を持ち, それが特にアルコール類を展開溶媒に用いた場合に著しいことが指摘⁷⁾されているので, 展開溶媒の選定にはアルコール類を検討した。この結果イソプロパノールを展開溶媒に選んだが, この展開溶媒を用いた場合, アルキルベンゼンとアルキルテトラリン類の分配係数がともに 1 以下であることはその分離の機構が主として分子ふるい効果によることを示しているもの

と考える。

Fig. 1 において *n*-ブチルベンゼンとテトラリンは完全に分離するのに対し, *n*-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンの分離はこれに比べるとわるくなっている。*n*-ドデシルベンゼンの保持容量は *n*-ブチルベンゼンのそれより少ないが, その減少の程度はテトラリンに対するジブチルテトラリンの保持容量の減少の程度より少ない。このことは *n*-ドデシルベンゼンとジブチルテトラリンの分離をわるくする要素の一つと考えられる。すなわち分離に及ぼすアルキル基の効果は大きく, アルキル基の置換あるいはアルキル基の増大はアルキルベンゼンとアルキルテトラリン類の分離を悪化させる方向にあると考えられる。

直鎖アルキルベンゼンはアルキル基分布とフェニル基の位置異性体分布があり, *n*-ドデシルベンゼンとは若干その保持容量が異なるようである。すなわち *n*-ドデシルベンゼンの保持容量が 275 ml であるのに対し, 直鎖アルキルベンゼンの保持容量は 268 ml でその差は 7 ml である。一方, ジブチルテトラリンとアルキルテトラリン類の保持容量はともに 291 ml と等しいので, 直鎖アルキルベンゼンの分析では分離度が 1 以上とよくなる。

分離度 R は二つのピークの保持容量の差を二つのピークの幅の平均値で除したものをいうが, Fig. 3 から明らかなように $R=1$ のとき二つのピークはほぼ分離する。 $R=1$ という限界の分離を達成するに必要な理論段数 N は, 分離係数を S_F とすると次の関係式がなりたつ。

$$N = 4 \left(\frac{S_F + 1}{S_F - 1} \right)^2 = \frac{16}{(S_F - 2)^2}$$

したがって $S_F = 1.09$ では $N \approx 2000$ となり, 本研究に用いたカラムの理論段数は 4200 であるから, 直鎖ア

Fig. 3 Peak resolution (R) and resolution factor (S_F)

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \quad S_F = \frac{t_{R2}}{t_{R1}}$$

ルキルベンゼンとアルキルテトラリン類の分離に必要なカラム条件を満たしていると考える。

分離度そのものはカラムの長さを長くすることにより大きくすることも可能であるが、本研究で使用した 260 cm 以上のカラムは操作が不便となり、室内で取り扱うのが困難である。また一定の長さのカラムを接続する方法は、特殊な接続器具を使用する場合を除いて接続部分で溶質の拡散が起こり、分離度の向上は期待できない。

市販のアルキルベンゼンのなかには通常のものと比較してアルキル分布がかなり広い製品も存在するが、この種のものには本法は適用できない。

文 献

- 1) W. J. Carnes : *Anal. Chem.*, **36**, 1197 (1964).
- 2) R. S. Bloch : *Oil Gas J.*, **1967**, No. 1, 79.
- 3) R. C. Taylor, B. J. Meehan, W. J. Dewitt, J. C. Reid : Paper 45, presented at the A. O. C. S., Meeting in Los Angeles, April (1966).
- 4) P. W. Flanagan, M. C. Hamming, F. M. Evens : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 30 (1967).
- 5) 木村 鎮, 永山升三, 川名輝之助 : 表面, **6**, 767

(1968).

- 6) B. J. Mair, P. T. R. Hwang, R. G. Ruberto : *Anal. Chem.*, **39**, 838 (1967).
- 7) S. Milk, J. Rochlitz, H. Bende : *J. Chromatog.*, **24**, 414 (1966).

☆

Determination of by-products in linear alkyl benzene by gel-chromatography. Kazuo KONISHI and Hiroh INOUE (Industrial Research Laboratories, Kao Soap Co., Ltd., Minatoyakushubata, Wakayama-shi)

Linear alkyl benzene used extensively in the detergent industry contains usually small amounts of alkyl tetralins and alkyl indans as by-products. Determination of these by gel chromatography on Sephadex LH-20 was investigated. The optimum analytical conditions were : developing solution *iso*-propanol, glass column 1.8cm in diameter and 260cm in length and sample size 50 μ l. Peak resolution between linear alkyl benzene and impurities in commercial products was more than unity. The contents of by-products were determined by comparison of chromatographic peak areas measured by a planimeter.

(Received Mar. 14, 1969)

X線カントメーターによる重油中イオウのけい光X線分析

柳ヶ瀬 健次郎*

(1969 年 3 月 31 日受理)

液体試料容器に入れた重油中の残留気ほうが真空中で膨張し、マイラー面を隆起させることが分析精度低下の主因をなすのでこの対策について検討した。まず計測器を試作し、ガラス製真空容器内におけるマイラー面の隆起の高さを実測し、これと試料温度残留気量の大小およびマイラーはくの厚みとの関係を調べた。次に Rh 対陰極X線管球を用いた散乱 RhL α X線内標準のほう、Cr X線管球による CrK α 内標準法よりも残留気ほうの大小によるX線強度の変動を補正する効果があることを示した。次に重油を多数の液体試料容器に入れたとき、9 μ 厚のマイラーはくを使用するほうが4または 6 μ のものよりも残留気ほうが少なかった。またアスファルト (イオウ : 5.20%) と固型パラフィンとを適当な割合で溶解固化させたものは、重油標準試料を入れた液体容器のように測定のためたびごとに、新たに重油を入れてマイラーはくを取り替える必要がなく、120 回の分析後も安定したX線強度を示した。

1 緒 言

散乱X線内標準による重油中のイオウのけい光X線分析法について、既報¹⁾に引き続き実用性に富む手段追求のため下記諸項目について若干の検討を行ない結果を

報告する。

(a) マイラー膜表面隆起に基因する誤差に対し、その隆起の高さを測定した。

(b) 分析試料の冷却温度を -5°C とした場合について検討した。

(c) マイラー膜の厚さによる残留気ほう量の変化を

* 九州電力株式会社総合研究所：福岡市塩原アイゾ