準偏差は 0.06 ppb となり、本法はボイラー用水にも十分適用できることが明らかになった。

(1966 年, 日本化学会九州大会, 1967 年, 日本化学会 19 年会講演)

おわりに本研究を始めるにあたり、御助言を賜った東京工業大学垣花秀武教授、当所研究顧問織田健一氏に厚く感謝いたします。また実験に協力された宇佐美日出明君に感謝いたします。

ガスクロマトグラフィーおよび赤外吸収スペクトルによる

α -オレフィンと内部オレフィンの定量^{*1,*2}

(昭和 44 年 5 月 8 日 受理)

永井 敏雄・橋本 茂・山根 敏美・森 昭^{*3}

合成洗剤の活性成分の一つである α -オレフィンスルホナートの原料として用いられる市販 α -オレフィンは 1-オレフィン以外に種々の不純物を含んでいる。GLC による分離条件を検討し、良く分離したピーク形を得たが、1-オレフィンのピークはなお内部オレフィンの一部を含んでいる可能性のあることが明らかになったので、GLC のみにより α 含有量を求めることはできない。IR は α 含有量を求めるための有力な手段であることが知られているので、各炭素数の α -オレフィンをオゾン分解還元法により相当するアルデヒドに変え、GLC により α 含有量を求め、IR により α -オレフィンの 990 cm^{-1} の特性吸収帯の分子吸光係数を求めた。その値は $C_{10}\sim C_{18}$ の範囲にわたり炭素数によらず一定であるとの結果を得、これより炭素数分布を持った市販 α -オレフィンについても IR により 1-オレフィンが定量され、GLC の結果と組合せることによりジオレフィンを含む試料についても n -1-オレフィンと n -内部オレフィンが定量される。

1 緒 言

洗剤原料としてワックス分解、エチレン重合等により得られた α -オレフィン (AO) には 1-オレフィン以外にパラフィン、内部オレフィン、ジオレフィン、シクロオレフィンその他種々の不純物が含まれており、その組成を明らかにすることはスルホン化の反応条件、反応生成物の組成を検討する際に必要である。炭素数ならびに不飽和度による分離については、ガスクロマトグラフィー (GLC) が有効であり、適当な条件を選ぶことにより各成分の分離が可能であるとされている¹⁾。しかしながら内部オレフィンには二重結合位置の異なったものがあり、一部は 1-オレフィンと重なる可能性のあることがわかり、GLC のみで真の 1-オレフィン含有量を求めることは難しい。一方、赤外吸収スペクトル (IR) は 1-オレフィンの含有量を求めるための有力な手段であることが知られており、Saier ら²⁾ は IR を用いて $C_6\sim C_{16}$ の吸光係数を求め、平均値に対する偏差が大きいことを述べているが、用いた AO の純度については言及しておらず、石田ら³⁾ はこの点に留意し、別の方法により 1-オレフィン量を測定した AO を用いて吸光係数を求めて、GLC により得られたものとよく一致

した結果を示しているが、市販洗剤原料のような炭素数分布の広い試料についても適用できるか否かについては言及していない。

本法においては異なった製造法により得られた AO について炭素数の異なった試料を用い、石田らの方法に準じてオゾン分解、還元により二重結合位置により切断された炭素数相当のアルデヒドを得て、GLC により二重結合位置の分布を求め、分解条件により二重結合位置分布に変化が起こらないことより、分解過程での二重結合位置の移動が起こらないことを確認し、1-オレフィンの含有量を求め、分子吸光係数が炭素数によらず一定であるとの結果を得た。これより市販洗剤原料としての炭素数分布を持った α -オレフィンについても IR による 1-オレフィンの定量が可能であり、GLC との併用によりジオレフィンを含む試料についてもその組成を求め得ることを明らかにした。

2 実験と結果

2.1 試 料

市販のワックス分解による Chevron $C_{15}\sim C_{18}$ AO ならびにエチレン重合による Gulf C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} の各 AO を用いた。その性状を表 1 に示す。この値は文献値とおおむね一致した。

2.2 ガスクロマトグラフィーによる AO の分離条件の検討

2.2.1 カラムの選択と運転条件の検討 装置は HFID のついで

表 1 試料の性状

	エチレン重合					ワックス 分 解 $C_{15}\sim C_{18}$
	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	
比 重 (d_4^{25})	0.7378	0.7553	0.7677	0.7774	0.7857	0.7839
屈折率 (n_D^{20})	1.4220	1.4304	1.4362	1.4410	1.4447	1.4331
沸 点 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	—	55/2.5	81/2	98/2	135/4	—
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	—	-35.8	-13.3	3.3	17.1	4.4
Br No. (calcd.)	113.9	94.9	81.4	71.2	63.3	—
(Found)	110.0	94.2	82.8	70.1	62.4	74.0

*1 この報文を「オレフィンスルホン酸塩に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 永山升三, 岡田広司, 森 昭, 富山新一, 工化, 72, 2248 (1969)。

*3 Toshio NAGAI, Shigeru HASHIMOTO, Izumi YAMANE, Akira MORI ライオン油脂株式会社研究所: 東京都江戸川区平井 3 丁目。

1) R. M. Teeter, C. E. Spencer, J. W. Green, L. H. Smithson, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 43, 82 (1966)。

2) E. L. Saier, L. R. Cousins, M. R. Basila, *Anal. Chem.*, 35, 2219 (1963)。

3) 石田紀朗, 上村健一, 上条勝治, 油化学, 14, 549 (1965)。

表 2 液相の種類と分離効果

カラム φ×l (mm)(m)	担 体	液 相	キャリ ヤーガ ス	カラム 温 度 (°C)	分 離 効 果	
					炭素数	モノとジ-
3×9	Chromosorb W-AW	Silicon DC 550	He	190	良	不 良
0.25×45	—	Apiezon-L	He	130→200	良	不 良
3×3	Chromosorb W-AW	PEG-20 M	He	180	不十分	良
0.5×45	—	BDS	He	100→130	不 良	不 良
0.25×45	—	Ucon LB-550 X	He	150	良	良

たガスクロマトグラフ日立 F 6-D 型を用い、ピーク面積の測定は Infotronic, CRS-11 HBS/42 インテグレーターを用いた。

極性の異なる液相を選び、炭素鎖長の異なるオレフィンの分離、1-オレフィンとジオレフィン等の分離を検討したところ、中極性のユーコン LB-550 X をコーティングしたゴーレイカラムが良い結果を与えた。これをまとめて表 2 に示す。

以上のとおり、ユーコン LB-550 X をコーティングしたキャピラリカラムを使用する時の運転条件は、キャリアーガスとして He を用い、入口圧力 1.2 kg/cm²、カラム温度 155°C の時に最も大きな理論段数が得られたので、この条件を用いた。なお、Ucon LB-550 X (R 45) の最高許容温度は 155°C である。

2・2・2 分析結果 以上のような条件で表 1 の試料を分析した結果を表 3 に、おのおのの代表的なガスクロマトグラムを図 1、2 に示す。各ピークの定性は Teeter ら¹⁾のガスクロマトグラフマスマススペクトルによる分析例および水添試料の GLC 結果を参考にして定めた。ワックス分解 AO については GLC によっては内部オレフィンはわずかしき含まれていないことになり、エチレン重合 AO、例えば C₁₆ AO については図 3 のように、IR スペクトルでは 1-オレフィンによる 990 cm⁻¹ 吸収帯の肩にトランス-内部オレフィンによる 965 cm⁻¹ 吸収帯が認められるが、GLC では分離されていない。このことより、内部オレフィンには二重結合位置異性体があるので、あるものは 1-オレフィンの大きなピークにかくされて分離されないのではないかと考えられたので、別に合成した 1-, 3-, 5-デセン⁴⁾を用い、GLC 分析(カラム温度 100°C)し保持時間を比較したところ、おのおの 676, 687, 664 秒の

図 1 Chevron C₁₅~C₁₈ AO のガスクロマトグラム 図 2 Gulf C₁₆ AO のガスクロマトグラム

表 3 GLC による AO の分析結果

炭素数分布	エチレン重合					ワックス 分解 C ₁₅ ~C ₁₈
	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	
C ₈	0.0 ₃					≦8 0.2 ₄
C ₉						0.0 ₇
C ₁₀	99.9 ₇	0.0 ₂				0.0 ₈
O ₁₁						0.0 ₂
C ₁₂		99.9 ₈	0.4 ₂			0.0 ₃
C ₁₃						0.0 ₄
C ₁₄			99.5 ₈	0.1 ₁		1.9 ₆
C ₁₅						26.7 ₁
C ₁₆				99.8 ₉	0.1 ₆	27.5 ₉
C ₁₇						24.6 ₉
C ₁₈					99.8 ₄	18.2 ₆
C ₁₉						0.4 ₃
平均分子量 ^{a)}	140	169	196	224	252	228
1-オレフィン	94.8	93.8	95.4	95.1	93.9	90.2
n-内部オレフィン	1.5	0.9				0.3
ビニリデンオレフィン	0.7	4.0	1.8	2.1	4.4	
ジオレフィン						3.1
分岐およびシクロオレフィン						5.6
パラフィン	3.0	1.3	2.8	2.8	1.7	0.8

a) GLC 結果より算出 (重量平均分子量)

4) 玉井 巖, 油化学投稿中.

図 3 Gulf C₁₆ AO の IR スペクトル

値を得たので、より高級なオレフィンの場合にも数多い二重結合位置異性体の中には 1-オレフィンと同じ保持時間を有するものがあると推定され、1-オレフィンの量を GLC のみによって求めるのは難しい。

2.3 IR による 1-オレフィン含有量の測定

1-オレフィンの含有量を IR を用いて測定する場合、Gulf AO のようによく分留され、ほとんど単一成分に近い炭素数分布を持った試料については、石田ら⁹⁾の方法をそのまま適用できるが、Chevron AO のように炭素数分布の広い試料については末端ビニル 1 個当りの吸収強度が炭素鎖長に関係なく一定でなければ、そのような測定は行ない得ず、この点について検討した。

2.3.1 試料の調製 Chevron C_{15} ~ C_{18} AO は Perkin-Elmer F-21 型分取ガスクロマトグラフを使用し、アビエゾン-L 20%/クロモソルブ W-AW を充填した $\phi=8$ mm, $l=5$ m のカラムを用い、カラム温度 130~200°C, 1.5°C/min の昇温で C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} の各留分を分取した。Gulf AO は表 1 に示した試料をそのまま用いた。

2.3.2 オゾニド化-還元分解による 1-オレフィン量の測定 IR により吸光係数を求めるには試料中の 1-オレフィン量を IR 以外の方法で定量する必要がある。二重結合位置異性体を分析する方法には、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸カリウムにより二重結合を酸化分解し、生成したカルボン酸をカラムクロマトグラフにより分析する方法⁵⁾、あるいはメチルエステルとして GLC で分析する方法⁶⁾、オゾンによりオゾニドを生成させ還元分解して生成したアルデヒドを GLC で分析する方法^{3,7,8)}、あるいはオゾニドを直接 GLC カラムに導入して分析する方法^{9,10)}、ハイドロボキシメーションにより得たアルキルプロミドを GLC により分析する方法¹¹⁾等があるが、著者らは操作が比較的簡単であるオゾン分解-還元法により検討を行なった。オゾニドの生成機構については諸説があるが^{3,12,13,14)}、1-オレフィンおよび内部オレフィンからは相当するアルデヒドが、ビニリデンおよび三置換二重結合からは相当するアルデヒドおよびケトンが生成する。生成したアルデヒドおよびケトンは元の二重結合の位置にしたがいアルキル鎖が異なるため、GLC により各アルデヒドおよびケトンを定量することにより二重結合位置の分布がわかる。この際、試料に炭素数分布があると生成したアルデヒドの由来が不明となるので、上述のようにあらかじめ炭素数ごとに分取した。

オゾニド化は図 4 のような試験管 ($\phi=40$ mm, $h=250$ mm) に氷酢酸 150 ml および試料 0.5 g を加え、内容物を 30°C に保

ち、オゾン 20~30 mg/l を含む乾燥空気を 1 l/min の割合で吹き込むと約 10 分間で完了する。

生成したオゾニドの酢酸溶液を還流冷却器付 500 ml 4 口フラスコに入れ、エーテル 200 ml を加え、20°C に保ちなが

ら亜鉛末 50 g と水 5 ml を少量ずつ加える。添加後、徐々に加温し 50~52°C で溶媒を還流しながら 2 時間激しくかきまぜた後、ろ過し、残分を水で 2 回、5% 炭酸ナトリウム溶液で 1 回、水で 2 回洗浄後、ポウ硝で脱水し、エーテルを除去し GLC 用試料とした。

酸性溶媒中の反応であるため、1-オレフィンから内部オレフィンへの異性化が起こることも考えられるので、Gulf C_{16} AO について酢酸溶媒中での異性化、および反応時間の影響について検討した。酢酸溶媒中で 10, 30, 60, 120 分激しくかきまぜた後、IR を測定し、990 cm^{-1} 吸光度をもとの試料と比較すると、おのおの 100.0, 100.1, 101.9, 99.9% であり、酢酸中での異性化は起こっていない。また、オゾン発生量を変えてオゾニド生成時間を変えて二重結合位置の分布を見た場合にも、終了後さらに吹込みを続けても表 4 のように変わらないことから、反応中の異性化は問題とならないことを確かめ得た。

表 4 オゾニド生成時間と二重結合位置分布

	1-	V- ^{a)}	2-	3-	4-	5-	6-	7-	8-
(イ) オゾニド生成時間 20 min	88.0	3.3	4.5	1.2	0.1	0.1	2.1	0.2	0.5
(ロ) " 120 min	87.5	3.3	4.9	1.2	0.1	0.1	2.2	0.2	0.5
(ハ) (イ)の条件で 60 min	87.5	3.2	5.0	1.3	0.1	0.1	2.1	0.3	0.5

a) ビニリデンオレフィン

AO がアルデヒドに変わっていることは IR スペクトルからも確認される。図 3 の二重結合に基づく 1645, 990, 965, 910 cm^{-1} 等の吸収が消失し、図 5 のように 2720, 1725 cm^{-1} にアルデヒドに基づく吸収帯が現われている。このようにして得られたアルデヒドを BDS をコーティングした $\phi=0.5$ mm, $l=45$ m のキャピラリカラムを用い、カラム温度 170°C で GLC 分析した。計算は得られたピーク面積に補正係数 (アルデヒドの相対モル感度が脂肪酸メチルエステルの場合¹⁵⁾と同じであると仮定し、脂肪酸メチルエステルの相対モル感度を基準として算出) を乗じた後、アルデヒドからオレフィンに分子量補正して重量%で求めた。分取して得た各炭素数ごとの AO 中には、なお若干の異なる炭素数の

図 5 アルデヒドの IR スペクトル

15) L. S. Ettre, F. J. Kabot, *J. Chromatog.*, 4, 114 (1963).

- 5) E. von Rudloff, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 33, 126 (1956).
- 6) A. P. Tulloch, B. M. Craig, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 41, 322 (1964).
- 7) R. A. Stein, N. Nicalaides, *J. Lipid. Res.*, 3, 476 (1962).
- 8) M. Beroga, B. A. Bierl, *Anal. Chem.*, 39, 1131 (1967).
- 9) K. L. Davison, H. J. Dutton, *Anal. Chem.*, 38, 1302 (1966).
- 10) E. C. Nickell, O. S. Privett, *Lipids*, 1, 166 (1966).
- 11) J. C. Suatoni, *Anal. Chem.*, 35, 2196 (1963).
- 12) O. S. Privett, E. C. Nickell, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 43, 393 (1966).
- 13) O. S. Privett, 油化学, 16, 575 (1967).
- 14) P. S. Bailey, J. A. Thompson, B. A. Shoulders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4098 (1966).

ものが分離されずに残っているが、含量が非常にわずかなので 1-オレフィン含量算出に際して考慮しなかった。また、分岐オレフィンから生ずる分岐アルデヒドは、直鎖アルデヒドの間にピークが出るため問題なく、パラフィンアルデヒド中にそのままの形で存在するため、他のピークと重なっていることも考えられる。しかし、これはアルデヒドより保持時間が相当短かく目的とする 1-オレフィンから生じたアルデヒド量には直接影響を与えない。ジオレフィンはこの場合ほとんど両末端に二重結合を持つ α, ω -ジオレフィンであり (α, ω 以外のものも図 1 に示したが、量がわずかなので α, ω とみなした)、オゾン分解により α, ω -ジアルデヒドを生成する。しかし、この条件ではモノアルデヒドよりかなり保持時間が長くなり、この分析条件では検出されないもので、カラム中に吸着したものとして、IR における 1-オレフィンの算出に際し、次のようにジオレフィンの補正を行なった。

$$\text{IR に現われる 1-オレフィン}\% = \frac{A(100-B)}{100} + 2B$$

A: アルデヒドの GLC により得られた 1-オレフィン量% (低分子アルデヒドは計算より除外した。例えば C_{10} オレフィンでは, $C_9, C_8 \dots C_5$ アルデヒドピークを対象とし, C_5 ピークを 1/2 として面積百分率法により算出。 C_{11} のように奇数のときも同様であるが, C_5 ピークはそのまま計算した)。

B: 元の AO の GLC により得られたジオレフィン量(%)

このようにして求められた 1-オレフィン量が表 5 に記載してある。

2.3.3 分子吸光係数の測定 IR スペクトルの測定は、日本分光 402 G, 0.0367 mm または 0.0284 mm の固定セルを用い 25 °C で測定した。IR スペクトルはオゾン分解に用いたものと同じ試料を用いて 1100~800 cm^{-1} にわたって測定し、990 cm^{-1} 吸収帯の吸光を求めた。図 6 に示すように、ベースラインは 955 cm^{-1} 付近の最小吸収位置より 0% ラインに平行に引いた。また、key band として 990 cm^{-1} 吸収帯を用いた理由は、試料を希釈することなしに 0.025 mm の固定セルで直接測定できるためである。次に比重を測定し、GLC によって求めた平均分子量、前項で求めた 1-オレフィンを用い、次式により分子吸光係数を求めた。各測定値ならびにこれらより計算した分子吸光係数を表 5 に示す。

$$\text{分子吸光係数} = \frac{(\text{吸光度})(\text{平均分子量})}{(\text{セル厚})(\text{密度})(1-\text{オレフィン含量}\%)(10)} \quad (l/\text{mol} \cdot \text{cm})$$

問題としている 990 cm^{-1} の吸収は末端ビニルの CH 面外変角

図 6 AO の IR スペクトルとベースラインの引き方
吸光度 = $\log I_0/I$

表 5 990 cm^{-1} 吸収帯の平均分子吸光係数

		セル厚 (mm)	吸光度	1-オレフィン(%)	平均 分子量	密度 d_4^{25}	分子 吸光係数	
ワックス 分 解	{	C ₁₅	0.0367	0.493	96.0	210	0.778	37.9
		C ₁₆	0.0367	0.472	97.0	224	0.781	38.1
		C ₁₇	0.0284	0.351	97.4	238	0.786	38.3
		C ₁₈	0.0367	0.395	90.8	252	0.785	38.0
エチレン重合	{		0.0284	0.532	94.8	140	0.738	37.6
			0.0284	0.425	87.6	169	0.755	37.9
			0.0284	0.354	83.9	196	0.768	37.9
			0.0284	0.339	88.2	224	0.777	39.0
			0.0284	0.281	83.8	252	0.786	37.8
平 均							38.1	

振動であるので、アルキル基の鎖長によってはあまり影響されないであろうということは予想されることであるが、分子吸光係数の標準偏差は 0.47 であり、一方、同一試料のくり返し測定においては 38.3, 37.9, 37.7, 38.8, 37.6, 38.2 と平均 38.1, 標準偏差 0.47 程度になるので、 $C_{10} \sim C_{18}$ の範囲においては、分子吸光係数はアルキル基の鎖長によらずほぼ一定の値を示すことが明らかとなった。同族体の場合、分子吸光係数はほぼ同じ値を示すとされているが¹⁶⁾、この場合には変動係数 ($\sigma/\bar{x}$) で 1.23% であり、他の例¹⁷⁾などに比べてもかなり良い一致を示している。このことよりこの炭素数範囲の試料については、炭素数分布を持った試料でも IR により 1-オレフィン含量を測定し得ることが明らかになった。

2.4 内部オレフィン量の推定

以上の結果より、GLC と IR の結果を組合せることにより n -1-オレフィンおよび n -内部オレフィンの量が求められる。

$$\begin{aligned} n\text{-1-オレフィン} &= (\text{IR による 1-オレフィン}\%) \\ &\quad - 2(\text{GLC による } \alpha\text{-}\omega\text{-ジオレフィン}\%) \\ &\quad - (\text{GLC による分岐オレフィン}\%) = a \\ n\text{-内部オレフィン} &= (\text{GLC による } n\text{-内部オレフィン}\%) \\ &\quad + (\text{GLC による 1-オレフィン}\%) - a \end{aligned}$$

エチレン重合 AO のようにジオレフィンを含まない試料については、GLC により求めた 1-オレフィンと IR より求めた 1-オレフィンの差から GLC での 1-オレフィンの大きなピーク中に共存する n -内部オレフィンの量を求めることができ、用いた $C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ の各 AO についておのおの 1.2, 6.3, 11.8, 5.1, 10.6% 程度の n -内部オレフィンを含むことになる。ワックス分解 AO のように分岐、シクロオレフィンの存在する場合には問題は複雑となるが、分岐オレフィンは 1-オレフィンであり、シクロオレフィンは内部オレフィンであり、その比率はほぼ 1:4 であるという情報¹⁾を基礎にすると、前記の a が求まり、したがって n -内部オレフィン% がわかる。このようにして表 3 の GLC による結果は表 6 のように修正される。

表 6 GLC および IR による AO の分析結果

	エチレン重合					ワックス 分 解 $C_{15} \sim C_{18}$
	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	
n -1-オレフィン (%)	93.5	87.5	83.6	90.0	83.3	89.3
n -内部オレフィン (%)	2.8	7.2	11.8	5.1	10.6	1.2

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会講演発表)

本研究の発表を許可された小林寅次郎社長、終始御指導御鞭撻を賜った常務取締役富山新一博士に深く感謝致します。

- 16) 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三, “赤外線吸収 スペクトル法”, 広川書店 (1965) p. 213.
- 17) 田中誠之, 分析化学, 6, 168 (1957).