Design and Construction of Low Cost Electronic Digital Integrator for Gas Chromatography

Ichiro TAKEDA

2th Division, National Chemical Laboratory for Industry;
Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo 151 Japan

A simple digital integrator for gas chromatography was designed, and details on the performance and the electrical circuits of the unit are described.

The voltage output from gas chromatograph was invertedly amplified by 100 times using $\mu\text{A}-741$ type operational amplifier, then fed into the charge-balancing type voltage-frequency converter and the output pulse train was counted by integrated circuits (SN 7490 N) and displayed by 5 digit Nixie tubes.

As valley sensor type peak detector was also attached to the integrator, the display could be read from the memory of the integrals of the former peak, after recognition of the next peak elution.

On memorizing integrals of the former one by hand and by means of push button switch operation, the display could be read from the counter, as pulses train was counted.

The circuit diagrams are shown in Figs. 2, 3, 4, and the linearity evaluation data of the voltage-frequency converter are shown in Table 1.

As for the gas chromatographic analysis, the precision and reproducibility of the individual measurement were good, as shown in Table 2 and the cost of construction of the unit was about 1/20 that of the commercial one.

(日本化学会誌, 1974, (2), p. 287~291)

ハイドロボレーション-メタノリシスを利用した オレフィンの定量法

(1973 年 7 月 2 日 受理)

尾崎博己*・大滝俊武**・蒔田道司*・鈴木章***

ハイドロボレーションを利用して炭化水素混合物中のオレフィン含有量を定量する方法について報告した。すなわち炭化水素混合物に所定量のボランを加えてハイドロボレーションしたのち、メタノールを加え過剰ヒドリドを分解し、発生する水素量から C-C 二重結合の含有量を求めた。本法によればアロマトックスが共存する場合でもオレフィン含有量の正確な分析が可能である。

つぎに、本方法を用いて石油系重質油を熱分解して得られる留出油を分析し、試料中に含有されるオレフィン量を測定した。さらに、ケイ光指示薬吸着法 (FIA 法) と本法を組み合わせモノオレフィン量とジオレフィン量を求める方法についても検討した。

1 緒 言

パラフィン、オレフィンおよびアロマトックスの混合物は、ワックスや石油系重質油の熱分解、パラフィンの脱水素などにより得られる。これらに含有されるオレフィンは、オキシアルコー

ル、カルボン酸、アミンおよびアルキルベンゼンスルホナート用の工業原料として重要なものであることから、前記混合物におけるオレフィンの含有量を正確に分析することが必要とされる。この目的のためガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略記する) を用い適当な条件を選ぶことにより各成分の分析が行なわれているが、前記混合物のように異性体の多いものでは、ピークの重なりが多く、GLC のみでオレフィン含有量を求めることは困難である。一方、赤外吸収スペクトルを利用する方法¹⁾²⁾も考えられ

* 日本鉱業株式会社中央研究所, 335 戸田市新曽南

** 日本鉱業株式会社石油事業本部, 107 東京都港区赤坂葵町

*** 北海道大学工学部応用化学教室, 060 札幌市北 13 条西 8 丁目

1) E. L. Saier, A. Pozetsky, N. C. Coggeshall, *Anal. Chem.*, 26, 1258 (1954).

るが、前記混合物のように多くの異性体を含むオレフィンについて正確な検量線を求めることも困難である。

臭素価法³⁾、ヨウ素価法⁴⁾および FIA 法⁵⁾もオレフィンの定量に用いられるが、これらの方法では有色の炭化水素混合物中のオレフィンを定量することが困難である。さらに、試料中にアロマティックス、イソオレフィンが含有される場合には臭素価法およびヨウ素価法は、真の値より大きな値を与える傾向にある。

著者らは既報⁶⁾で、ハイドロボレーションにより、オレフィンとボラン (BH₃) が定量的に反応すること、およびハイドロボレーション-アルカリ性過酸化水素酸化-GLC 法により直鎖パラフィンと直鎖オレフィンを定量する方法について報告した。今回は、オレフィンにボランを反応させたのち、メタノールを加え、過剰ヒドリドを分解し、発生する水素量から、不飽和二重結合の数を測定する分析法を検討したのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

用いた試薬の純度はつぎのとおりである。

試 薬 名	純 度
n-ドデカン	試薬特級 (純度 98% 以上) 東京化成製
1-ドデセン	試薬 (純度 99.86% 以上) 三菱化成製
n-テトラデカン	試薬 1 級 (純度 99% 以上) 東京化成製
1,7-オクタジエン	試薬 (純度 96% 以上) 東京化成製
トルエン	試薬特級 (純度 98% 以上) 関東化学製
α-メチルナフタレン	試薬特級 (純度 98% 以上) 東京化成製

ボランのテトラヒドロフラン溶液 (濃度は 2 mmol/ml の BH₃ に相当する) は Organic Reactions 記載の方法⁷⁾ によって調製した。

2.2 実験装置

図 1 に実験装置を示した。反応容器として窒素の導入管およびガスビュレットを直結した 200 ml の枝付きフラスコを用い、ガスビュレット内の液体にはボランに不活性な n-テトラデカンを用いた。カキマゼにはマグネティックスターラーを使用した。な

Fig. 1 Apparatus for borane method

A: Nitrogen cylinder, B: Silicagel column, C: Reactor, D: Water bath, E: Magnetic stirrer, F: Gas buret, G: n-Tetradecane, H: Cap

お、この反応は発熱反応であるから、系内の温度を一定にするためにフラスコを水で冷却した。また、窒素の導入および試料の導入はセラムキャップを通じて注射針により行なった。

2.3 ハイドロボレーションおよびメタノリシス

反応容器およびガスビュレット内を窒素雰囲気としたのち、水冷下に約 2.5 g の試料を精秤して注入した。つぎにテトラヒドロフラン (以下 THF と略記する) を 5 ml 加え、10~20 分間放置してガスビュレットの目盛が一定になったときの目盛 (a_1 ml) を読んだ。つぎにボランの THF 溶液 3 ml (6.00 mmol の BH₃ に相当する) を加え、10 分間かきまぜながらハイドロボレーションを行なったのち、メタノールを 3 ml 加え過剰のヒドリド (b -H, $b=1/3 B$) を分解して水素を発生させ、その発生が完了したのちのガスビュレットの目盛 (a_2 ml) を読み、($a_2 - a_1 - 6$) ml を発生水素量とした。

2.4 臭 素 価

JIS K 2543(1965) によった。

2.5 ヨウ 素 価

JIS K 0070(1966) によった。

2.6 ケイ光指示薬吸着法 (以下 FIA 法と略記する)

JIS K 2536(1969) によった。

3 実験結果と考察

3.1 ハイドロボレーションとメタノリシスによる定量法

オレフィンを含有する炭化水素混合物試料に所定量のボランを加えて、ハイドロボレーションしたのち、メタノールを加え、過剰ヒドリド (b -H) を分解する。そのさい、発生する水素量からオレフィン量を求めるのが、本分析法の原理である。

ここで、 R_1 はアルキル基

R_2 はアルキル基または H

すなわち、予想されるオレフィン含有量に対し、過剰のボランを炭化水素混合物試料に加えて、オレフィンをアルキルボランに変換する ((1) 式)。つぎに、メタノールを加えて、過剰ヒドリド (b -H) を完全に分解し ((2) 式)、そのさい発生する水素量 (V_1 ml) を測定する。上記分析に用いたのと同じ量のボランを用いて空実験を行ない、そのさい発生する水素量 (V_0 ml) を求める。試料 100 g によって消費されるヒドリドのモル数を次式から算出し、これをボラン価と定義する。

$$\text{ボラン価 (mol/試料 100 g)} = (V_0 - V_1) \times 273 / (273 + t) \times 1/224 \times 1/W \quad (3)$$

ここで、 V_0 : 空実験の発生水素量 (ml)

V_1 : 過剰ヒドリドからの発生水素量 (ml)

t : 室温 (°C)

W : 試料重量 (g)

モノオレフィンの場合には、(1) 式のハイドロボレーションにより 1 mol のヒドリド (b -H) が 1 mol のモノオレフィンに付加する。ジオレフィンの場合には、2 mol のヒドリドが 1 mol のジオレフィンに付加する。

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

3) JIS K 2543(1965).

4) JIS K 0070(1966).

5) JIS K 2536(1969).

6) 大滝俊武, 尾崎博巳, 矢田直樹, 伊藤光臣, 鈴木 章, 日化, 1972, 934.

7) G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. Reactions*, **13**, 1(1963).

したがって、モノオレフィンの場合は、

$$\text{ボラン価} = \text{モノオレフィンのモル数} / \text{試料 } 100 \text{ g} \quad (4)$$

ジオレフィンの場合は、

$$\text{ボラン価} = 2 \times \text{ジオレフィンのモル数} / \text{試料 } 100 \text{ g} \quad (5)$$

モノオレフィンとジオレフィンの混合物の場合は、

$$\text{ボラン価} = (\text{モノオレフィンのモル数} + 2 \times \text{ジオレフィンのモル数}) / \text{試料 } 100 \text{ g} \quad (6)$$

を表す。

3.2 ドデカンとドデセンの既知混合物の分析

1-ドデセンと *n*-ドデカンを既知量混合した試料を本ボラン法により分析し、その 1-ドデセンの定量結果を表 1 に示した。

相対誤差は $\pm 2\%$ 以内であり、その精度は、臭素価法⁸⁾、ヨウ素価法⁹⁾および FIA 法⁵⁾に規定される精度から判断して、十分正確であるといえる。

3.3 ボラン法、FIA 法、臭素価法およびヨウ素価法によるオレフィン定量結果の比較

1-ドデセン、*n*-ドデカンおよび α -メチルナフタレンを表 2 のように既知量混合した試料について、ボラン法、FIA 法 (ケイ光指示薬吸着法)、臭素価法およびヨウ素価法により、オレフィンを定量し、その結果を比較した。FIA 法による分析結果は、容量パーセントで測定されるから、測定値に各成分の比重を乗じて重量パーセントに換算した。また、ボラン法、臭素価法およびヨウ素価法の場合にはモル数で求められるから、測定値に 1-ドデセンの分子量を乗じて、1-ドデセンの重量パーセントを算出した。結果を表 3 に示す。試料 A のように、アロマティックが含ま

Table 1 Accuracy of borane method

Sample No.	1-Dodecene (wt %)		Relative error (%) (b-a)/a ×100
	Theoretical a	Found b	
1	63.1	63.8	+1.1
2	23.2	23.1	-0.4
3	10.5	10.7	+1.9

Table 2 Weight ratios of mixed samples for analyses

Composition	Sample A (wt %)	Sample B (wt %)	Sample C (wt %)
1-Dodecene	20.0	30.0	1.6 ^{a)}
Inner dodecenes	0.0	0.0	23.4 ^{a)}
<i>n</i> -Dodecane	40.0	70.0	75.0
α -Methylnaphthalene	40.0	0.0	0.0

a) This mixture of 1-dodecene and inner dodecenes was obtained by isomerization of 1-dodecene. The ratio of α -olefin to inner olefins was previously reported⁶⁾.

Table 3 Analytical results of olefin contents for the mixed samples shown in Table 2 by various methods

Method	Sample A (wt %)	Sample B (wt %)	Sample C (wt %)
Borane method	20.1	30.1	24.5
Fluorescent indicator adsorption method	19.8	30.5	24.6
Bromine method	29.6	30.7	26.7
Iodine method	23.0	30.4	26.1

れる場合には、臭素価法とヨウ素価法では真の値より大きな値が得られた。これに対して、ボラン法および FIA 法によれば、アロマティックの影響を受けずにオレフィン量が十分正確に定量されることがわかった。

3.4 熱分解油中のオレフィンの分析

石油系重質油を熱分解して得られる留出油 [沸点範囲 (170~230°C/760 mmHg)] について、ボラン法、臭素価法およびヨウ素価法の各法により、オレフィンの定量を行ない、その結果を表 4 に示した。臭素価法およびヨウ素価法の値がボラン価より大きくでているのは、熱分解油中にアロマティックが 40% 程度含有されているためであると考えられる。

3.5 炭化水素混合物中のジオレフィンの分析

ジオレフィンの分析法としては、従来、共役ジエンを定量する無水マレイン酸価試験方法⁸⁾が知られているが、この方法においては、共役ジエンのほかにはアントラセン類およびビニル芳香族化合物も無水マレイン酸と反応し定量を妨害する。また共役ジエン以外のジエンは、無水マレイン酸と定量的には反応しないことも知られている。したがってこの方法は、一般的なジエンの測定法としては十分とはいえない。そこで著者らは、FIA 法においてジエンが芳香族分として定量されること⁵⁾に着目し、ボラン法と FIA 法を組み合わせ、ジオレフィンを定量する方法について検討した。

表 5 に示す割合のトルエン、1,7-オクタジエン、1-ドデセンおよび *n*-ドデカンを含有する標準試料を調製し、この標準試料を FIA 法により分析した。その分析結果およびそれらに比重を乗じて換算した重量パーセントを表 6 に示した。

つぎに、同じ標準試料のボラン価を測定し、その結果を表 7 に示した。

つぎに (7) 式を用いてジオレフィンのモル数を計算し、その結果を表 8 に示した。

$$\text{ジオレフィンのモル数 (mol/試料 } 100 \text{ g)} = (\text{BN} - \text{MO}) / 2 \quad (7)$$

ここに、BN: 試料のボラン価 (mol/試料 100 g)

MO: FIA 法によるオレフィン分を用いて計算した
試料 100 g 中のモノオレフィンのモル数

Table 4 Analysis of olefin contents in a thermal cracked oil

Method of analysis	Olefin content as monoolefin mol/100 g of sample
Borane method	0.123
Bromine method	0.265
Iodine method	0.144

Table 5 Weight ratios of unsaturated hydrocarbons in a sample used for FIA and borane methods

Compound	Content (wt %)	Specific gravity (20/4°C)
Toluene	25.1	0.866
1,7-Octadiene	4.8	0.734
1-Dodecene	50.1	0.760
<i>n</i> -Dodecane	20.0	0.749

8) UOP Laboratory Test Method 326-65.

Table 6 Analytical result of the sample shown in Table 5 by FIA method

	Content (vol % by FIA)	Specific gravity (20/4°C)	Content (wt %)	Relative error (%)
Aromatics	27.8 ^{a)}	0.842 ^{d)}	30.0	+0.3
Olefins	52.1 ^{b)}	0.760	50.7	+1.2
Saturates	20.1 ^{c)}	0.749	19.3	-3.5

^{a) b) c)} Mean of five measured values.

^{a)} The standard deviation (σ) is 0.14.

^{b)} The standard deviation (σ) is 0.33.

^{c)} The standard deviation (σ) is 0.36.

^{d)} Obtained by measuring the mixture of 25.1 g of toluene and 4.8 g of 1,7-octadiene.

Table 7 Borane number of the sample shown in Table 5

	Theoretical ^{a)} <i>a</i>	Found <i>b</i>	Relative error (%) (<i>b-a</i>)/ <i>a</i> × 100
Borane number	0.386	0.384 ^{b)}	-0.5

^{a)} Theoretical value = $50.1/168 + 2 \times 4.8/110 = 0.386$ (mol).

^{b)} Mean of five measured values. The standard deviation (σ) is 0.0009.

標準試料中のジオレフィン量として、4.5 wt % が得られ、理論値 4.8 wt % とかなりよい一致を示している。

この結果から、ボラン法と FIA 法を組み合わせ、モノオレフィンおよびジオレフィンの定量分析が可能であることがわかる。

なお、FIA 法において、ジオレフィンがアロマティック分として定量されることを確認するために、FIA 分析において、展開後のシリカゲルカラムからイソプロピルアルコールを用いて溶出したアロマティック、オレフィンおよび飽和分の各留分を GLC (カラム FFAP/Neopack 1A, 2m, カラム温度 70°C) で分析した。その結果、アロマティック分にトルエンと 1,7-オク

Table 8 Content of diolefin in the sample listed in Table 5 obtained by borane method and FIA method

Compound	Molecular weight	Mol/100 g of sample	wt %	Relative error (%)
1-Dodecene	168	0.302 (by FIA)	50.7	+1.2
1,7-Octadiene	110	0.041 ^{a)}	4.5 ^{b)}	-6.3

^{a)} Mol of 1,7-octadiene/100 g of sample = $(0.384 - 0.302)/2 = 0.041$.

^{b)} The standard deviation (σ) is 0.077.

タジエンが含有され、オレフィン分に 1-ドデセンが、飽和分に n-ドデカンが含有されていることを認めたので付記する。

4 結 論

n-ドデカンと 1-ドデセンと α -メチルナフタレンの混合物について、ハイドロボレーション-メタノリシスによる本ボラン法が簡便な精度の高いオレフィンの分析法であることを確かめた。臭素価およびヨウ素価はアロマティックスなどの影響を受け、しかも有色のサンプルについては、分析が困難であるが、本ボラン法はそのような欠点を有さないもので、臭素価およびヨウ素価よりも適用範囲の広い有効な分析法であるといえる。また、本法は C-C 二重結合の全含有量を定量するため、ジオレフィンをアロマティック分として定量する FIA との組み合わせにより、ジオレフィンを定量できることも報告した。

本研究の発表を許可された日本鉱業株式会社中央研究所長伊吹正美氏に深謝致します。臭素価、ヨウ素価および FIA によるオレフィンの分析に協力していただいた同社中央研究所石油試験室田藤光夫室長および鈴木 達、三瓶 正の両技師に深く感謝します。

(1973 年 4 月、日本化学会第 28 春季年会発表)

A New Quantitative Determination of Olefins by Hydroboration-Methanolysis Method

Hiromi OZAKI*, Toshitake OHTAKI**,
Michiharu MAKITA* and Akira SUZUKI***

* Technical Research Center, Nippon Mining Company; Niizo,
Toda-shi 335 Japan

** Petroleum Division, Nippon Mining Company; Akasaka, Minato-ku,
Tokyo 170 Japan

*** Department of Applied Chemistry, Hokkaido University;
Sapporo-shi 060 Japan

A new quantitative analytical procedure of olefins in a mixture of hydrocarbons using hydroboration-methanolysis method is described.

After hydroboration of olefins in a mixture of hydrocarbons with diborane, methanol was added to decompose the excess hydrides. From the volume of hydrogen gas thus generated, the amount of olefins in the sample was calculated.

Although bromine, iodine and fluorescent indicator adsorption procedures are well known as analytical procedures of olefins, these are not applicable for colored samples. In addition, bromine and iodine methods usually give larger values than the theoretical values when aromatics and isoolefins are contained in samples tested. In contrast, it was found that the present method does not have such defects and gives more accurate data. The olefins in a thermal cracked oil of an atmospheric residual oil were analyzed by the method.

Finally, the determination of diolefin contents in a mixture containing monoolefins was proposed, based on the facts that fluorescent indicator adsorption technique analyzes diolefins, not as olefins but as aromatics, and that the present method gives all olefins as olefin contents.

(日本化学会誌, 1974, (2), p. 291~296)

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液からの希土類元素の 溶媒抽出と協同効果

(1973 年 5 月 30 日 受理)

矢野良子*・河野直子*・近藤洋子**・長島弘三*

水相中の La^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} ($\sim 10^{-3}$ mol/l) を 10~80 倍量の TTA および 0~10 倍量の中性塩基 (TBP, TOPO, TBPO, α - および γ -ピコリン) を用いてキシレン相へそれぞれ抽出した。水相は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液で pH を 4.3 に調節し, また抽出温度は 60°C であった。どのイオンも塩基による協同効果が認められ, その大きさは M-TTA-TBP 系で $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$ であり, Gd^{3+} -TTA-塩基系では TOPO, TBPO $>$ TBP $>$ γ - および α -ピコリンの順であった。緩衝液中の酢酸は水相中で金属に配位しているため抽出反応に関与する。有機相中でどのイオンの場合も $\text{M}(\text{TTA})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{TBP}$ のような抽出錯体が生成した。 La^{3+} と Yb^{3+} ではそれぞれイオン半径が大きいことと小さいことに原因すると思われる他の型の錯体も同時に生成していることが認められた。 Gd^{3+} -TTA-ピコリン系では $\text{Gd}(\text{TTA})_3 \cdot \text{Pic}$ が抽出錯体として認められ, このとき α - および γ -ピコリンの間で分配比に差異がなかった。ピコリンは電子供与性の大きい TBP と異なって金属に直接配位していないと仮定して説明した。

1 緒 言

希土類元素の溶媒抽出とその協同効果, とくにいろいろの β -ジケトンと中性塩基 (リン酸エステル, 有機リン化合物など) とによる協同効果については多くの研究がなされ議論されてきている。従来の研究の多くは $\sim 10^{-3}$ mol/l 程度のトレーサー量の金属イオンの水溶液から金属イオンにくらべて大過剰 (100~1000 倍) の β -ジケトンや中性塩基を含む有機溶媒に抽出するという方法がとられている。その結果, 多くの場合抽出錯体として $\text{MA}_3 \cdot \text{B}_n^{1) \sim 5)}$ (M: 金属, A: β -ジケトン, B: 中性塩基) の生成が認められ, これが MX_3 より抽出されやすいことが協同効果の原因と考えられてきた。これに対して, 比較的電子供与性の高い有機リン化合物の場合には, β -ジケトンに配位圈から追い出して

かわりに数個配位し, 足りない電荷を水相中の陰イオンの配位, またはイオン対生成によって補うという抽出反応も見られる。この場合 $\text{MA}_2\text{X} \cdot \text{B}_2^{1)}$ や $(\text{MA}_2\text{B}_6)^+ \text{X}^{-6)7)}$ (X は陰イオン) が抽出される錯体の形である。また, リン酸トリブチル (以下 TBP と略記する) のような中性塩基自身を溶媒, または非常に高濃度 (30%) で用いた場合には $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{TBP})_3^{8)}$ のような錯体の生成も認められている。

希土類元素イオンの半径の影響については, 同じ 3 価のイオンについてイオン半径が大きいほど β -ジケトンのみによる抽出定数は小さいが中性塩基による付加錯体生成の定数は大きく, 協同効果による分配比の増大の割合が大きいことが観察されている⁹⁾。 β -ジケトンのかわりにリン酸二エステルを用いた系では, 原子番号 64 (Gd) 付近を境としてイオン半径の大きい方だけに協同効果があらわれるという報告もある⁹⁾。

イオン半径の協同効果に対する影響は金属イオンに対して少過剰の抽出試薬しか含まないような条件のもとでいっそうはつきり

* 東京教育大学理学部化学教室, 112 東京都文京区大塚

** 現在 日本ロシュ株式会社, 247 鎌倉市梶原

1) H. Irving, D. N. Edgington, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 169 (1961).

2) T. V. Healy, *ibid.*, **19**, 314 (1961).

3) T. Sekine, M. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 2087 (1965).

4) T. Sekine, D. Dyrssen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1481 (1967).

5) T. Sigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, T. Honjo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 2807 (1967).

6) T. Taketatsu, N. Toriumi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2235 (1969).

7) T. Taketatsu, N. Okura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2430 (1971).

8) G. F. Best, E. Hesford, H. A. C. McKay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 136 (1959).

9) M. Zangen, *ibid.*, **25**, 1051 (1963).