



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	コールタールの成分に関する研究（第4報）：ガスクロマトグラフィーによるナフタリン分の定量
Author(s)	伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 石川, 昭男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 31, 131-138
Issue Date	1962-10-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40710
Type	departmental bulletin paper
File Information	31_131-138.pdf



コールタールの成分に関する研究 (第4報)

ガスクロマトグラフィーによるナフタリン分の定量

伊 藤 光 臣

石 川 昭 男

秋 山 信 一

Studies on the Constituents of Coal Tar Part IV. Quantitative Analysis of Naphthalene in Coal Tar Oil by Gas-Liquid Chromatography

Mitsuomi ITOH

Akio ISHIKAWA

Shinichi AKIYAMA

Abstract

In this work, the quantity of naphthalene was analyzed by gas-liquid chromatography using polyethylene glycol 6,000 as the stationary liquid phase.

This method is more accurate than the freezing point method and there is no influence of impurity in crude naphthalene as separation of naphthalene was perfect.

The accuracy of this experiment was within 1% and the reproducibility was good. Thus it was shown that this method is more suitable for practical application as compared with previous methods.

(Chemical Process Engineering Laboratory, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Sapporo, Japan.)

目 次

I. 緒 言	1
II. 実 験 の 部	2
1). 試 料	2
2). 固定相液体の選定	4
3). 検 量 線	4
4). 応 用	5
III. 総 括	7

I. 緒 論

ナフタリンはコールタール中に約10%含有し、中油留分から脱酸脱塩基後回収され、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂等の可塑剤、染料その他の原料として重要な無水フタル酸の製造に主として用いられており、その生産には多大の関心が寄せられ、既に石炭ガス及びタール

中の分布状態について技術委員会により詳細に検討されている¹⁾。

併しながら、ナフタリンの定量法は従来の JIS 規格にある凝固点法やその他ピクラーン法等では共存物質の影響も大きく、その応用範囲並びに精度等について不満な点を認めざるを得ない²⁾。

筆者等は先にガスクロマトグラフィーにより、石炭ガス軽油の成分検索を行ない、FR, CT, SN 留分の中性成分について、精留、硫酸吸収法、モレキュラ・シーブ吸着分離法、赤外分光分析等を併用し、単離確認し得た成分とその含有量等について報告して来たが³⁻⁵⁾、第4報にはタール中油の成分検索に当り、主要成分ナフタリンの迅速正確な定量法を得ようとしてガスクロマトグラフィーを試み、種々の条件を選択し検討して、一応満足し得べき結果を得たのでその実験結果を報告する。

II. 実験の部

1). 試料

ガスクロマトグラフの固定液相の選定に際しその分離能を比較するために、市販品として得られたナフタリン及びナフタリン関連物質で沸点が近接し共存の予想される成分として

テトラリン	(b. p. 207.57°C)
trans-デカリン	(185.8 //)
cis- //	(194.5 //)
α-メチルナフタリン	(244.78 //)
β- //	(241.14 //)

を考え、これらを精製して混合しナフタリンの分離度を検討する試料とした。

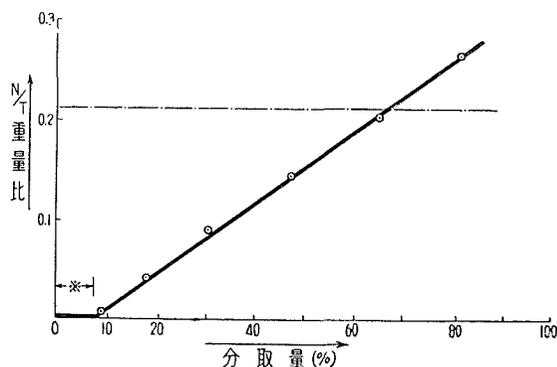
個々の成分の精製法は次の如く行なった。

デカリン：

市販品について活性シリカゲルによる吸着分離法を行なったが、デカリンにはトランス-, シス-両異性体が混合しており、不純物として入り易い微量芳香族成分は上部に集まり、境界は指示薬で示されるので、それ以前で分取してデカリンのみが得られた。

テトラリン：

微量不純物と考えられるナフテン類は、最初に溶出するので之を分取し不純物として必ず存在するナフタリン



第1図 テトラリンの精製 (カラムクロマトグラフィーによるナフタリンとの分離)

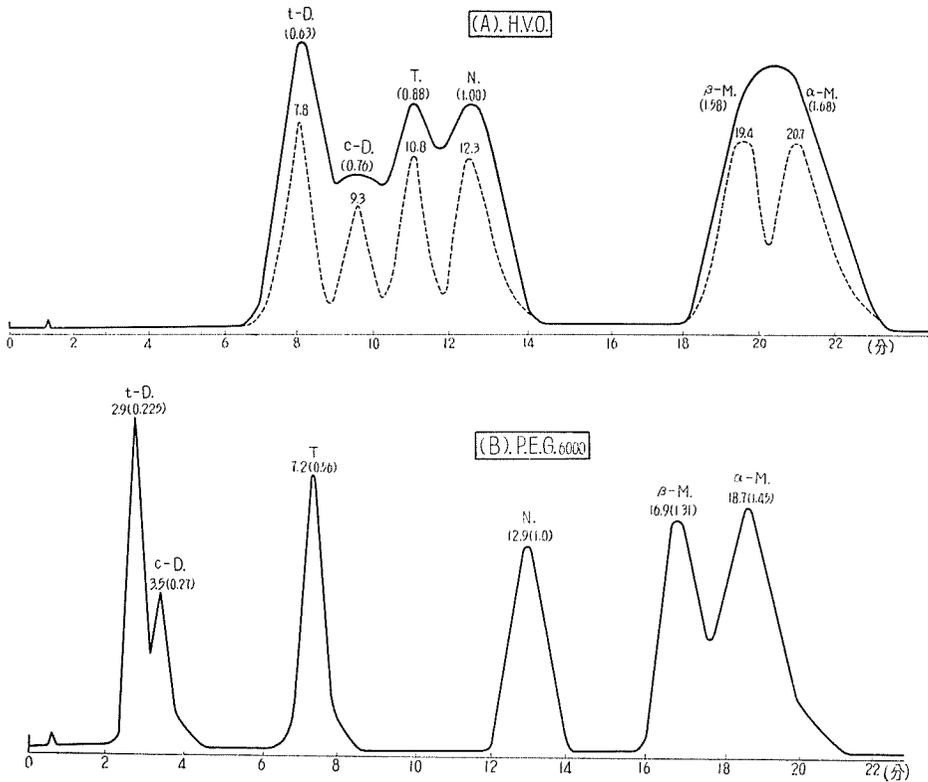
吸着剤：シリカゲル

展開剤：イソプロピルアルコール

圧力(N₂ガス)：+100 mmHg

と分離に際しては第1図に示した如く当初の純テトラリンのみ溶出する分を分取して試料とした。

第1図はナフタリン(N)とテトラリン(T)の重量比(N/T) 0.208の混合液がシリカゲル吸着管を通過して溶出する留分を細分して、夫々の濃度をガスクロマトグラフィーによって測定した結果、溶出開始後8%迄は純テトラリンのみが分離し、次第にナフタリン濃度を増して当初の混合液の濃度を超え、次第に飽和する傾向が認められたが、※印の部分に分取することによ



第2図 ナフタリン関連物質のガスクロマトグラム

	b.p. (°C)
<i>t-D</i>	トランス・デカリン (185.8)
<i>c-D</i>	シス・デカリン (194.5)
<i>T</i>	テトラリン (207.57)
<i>N</i>	ナフタリン (217.9)
<i>β-M</i>	β-メチルナフタリン (241.14)
<i>α-M</i>	α-メチルナフタリン (244.78)

数字は保持時間, ()内数字は保持時間比

(A) カラム: H.V.O. 3 m (内径 4 mm)

温度: 190°C

キャリアーガス: H₂

流速: 20 cc/min

ブリッジ電流: 175 mA

スパン: 4 mV

試料量: 約 20 mg

機器: 島津 GC-2 A 型

(B) カラム: P.E.G. 6,000, 3 m (内径

4 mm)

温度: 185°C

キャリアーガス: H₂

流速: 30 cc/min

その他: (A)と同条件

り、ガスクロマトグラフィーの絶対検量線を求める程度の純テトラリンは十分に得られた。

α -メチルナフタリン：

入手した市販品は、約43%の β -メチルナフタリンを含み、両者の容易な分離法は得られなかったが、ガスクロマト分取を数回繰返し、 β -メチルナフタリンの含有量を1/3乃至1/4迄少なくすることができた。

β -メチルナフタリン：[m.p. 34.44°C]

ナフタリン：[η 80.29 η]

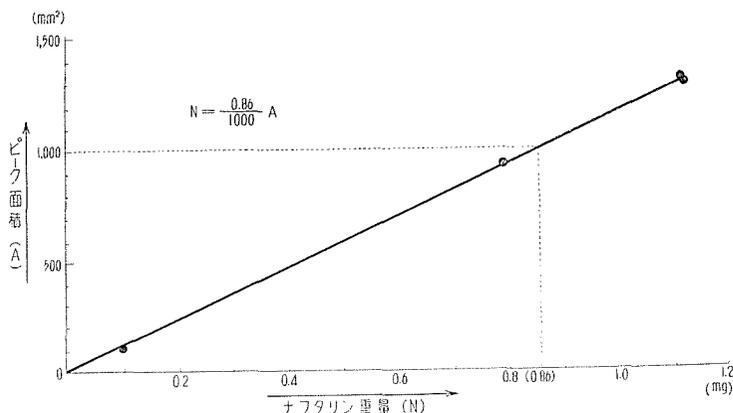
メタノール、エタノール等で再結晶を繰返し、融点測定、紫外線吸収スペクトル等で殆んど純品と認められるものが得られた。

2). 固定相液体の選定

川西氏等⁶⁾はナフタリン系異性体の分離に P.E.G. 6,000, シリコン油-DC 550 及び 2, 4, 7-トリニトロフルオレン等を比較して P.E.G. 6,000 が良好な事を報告されているが、筆者等も Polyethylene glycol (P.E.G. 6,000) と High vacuum oil (H.V.O.) の充填剤 (島津製作所製) をガスクロマトグラフ (島津 GC-2 A 型) にダブルカラムとして接続し、ナフタリンの分離に関して一応最適と考えられた操作条件で得られたナフタリン関連物質混合試料のガスクロマトグラムは第2図 (A), (B) の如くであるが、H.V.O. (A) では充填当初は第2図点線に示される様に比較的分離は良いが、185~200°C の高温で長時間使用した場合には気化した固定相液体が流出し始めてキャリアーガス出口に凝縮し、点線で示された分離もすぐに低下して実線の様になり、充填剤としては不適當と認められた。

一方、P.E.G. 6,000 (B) では、 α -及び β -メチルナフタリンとデカリン異性体の分離については、この条件で行なって余り良くないが、ナフタリンは充分満足し得る分離を示し、長期間の高温使用にも耐え、寿命の点でも安定しているので、之をナフタリン定量の固定液相として用い、図に付記した操作条件で行なった。

3). 検量線



第3図 ナフタリンの検量線 (P.E.G. 6,000: 操作条件第2図 (B) と同じ)

[付 表]

ピーク面積 (mm ²)	ナフタリン量 (mg)		誤 差	
	計 算 値	実 測 値	(mg)	(%)
119.0	0.102	0.101	+0.001	1.0
925.2	0.796	0.790	+0.006	0.76
1310.4	1.127	1.120	+0.007	0.06
1306.7	1.124	1.150	-0.026	0.23

ナフタリンの重量とピーク面積 (高さ×半値幅) との関係で絶対検量線を求めた結果は第3図の如き直線が得られ、之から計算式

$$N = \frac{0.86}{1000} A$$

但し N …ナフタリン重量 (mg)
 A …ナフタリンピーク面積 (mm²)

によって、実測値と計算値を比較した結果は付表の如くであり、その精度は1%以内である。

又、JISによる凝固点法で用いられる凝固点とナフタリン分の数表は粗ナフタリン中の含有油分と純ナフタリンとの関係から得られたもので、石油類、ベンゼン類、タール酸などが混合される場合にはこの数表と対照し得ないが、ガスクロマトグラフィーに於いては分離が完全であれば充分応用でき、極端な一例ではあるが、ベンゼン、ナフタリン混合液の場合のガスクロマト分離は完全に行なわれ、その保持時間比は1:11.6 (ベンゼン=1) で、この場合にもナフタリン分定量にこの種の検量線は充分応用し得ることが認められた。

4. 応 用

これらの結果を用いて北炭タール油中のナフタリン分を定量した。

その結果は次表の如くである。

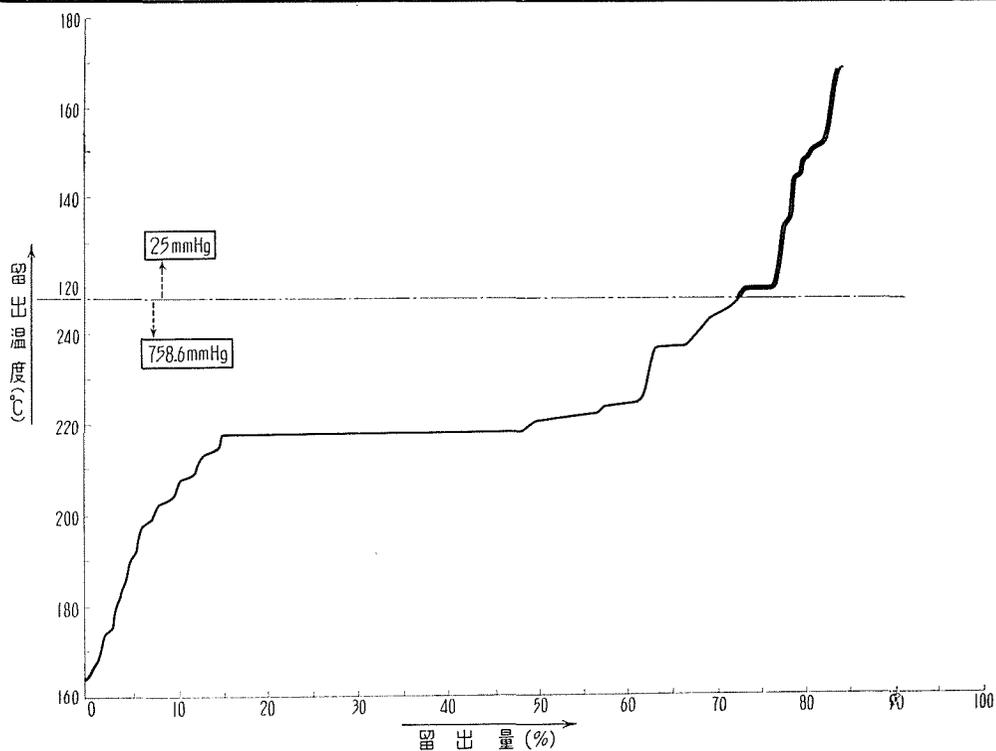
試料は生成条件の異なる含酸含塩基の中油 (b.p. 180~260°C) であり、その蒸留性状は表の如く、初留及び250°C迄の留出量は夫々異なり、又一例としてNo.7の精留曲線とガスクロマトグラム及びナフタリン分定量結果は第4図(A), (B)の如くであるが、主成分はナフタリンでこの他11種以上の成分が含有されている。

これらの7試料について、第2図(B)に付記した条件により、ガスクロマトグラフィーを行ない、検量線によって各試料のナフタリン分を定量した結果は、表の様になり、各々2回の分析値から平均値を求めたが、比較的良好な結果が得られている。

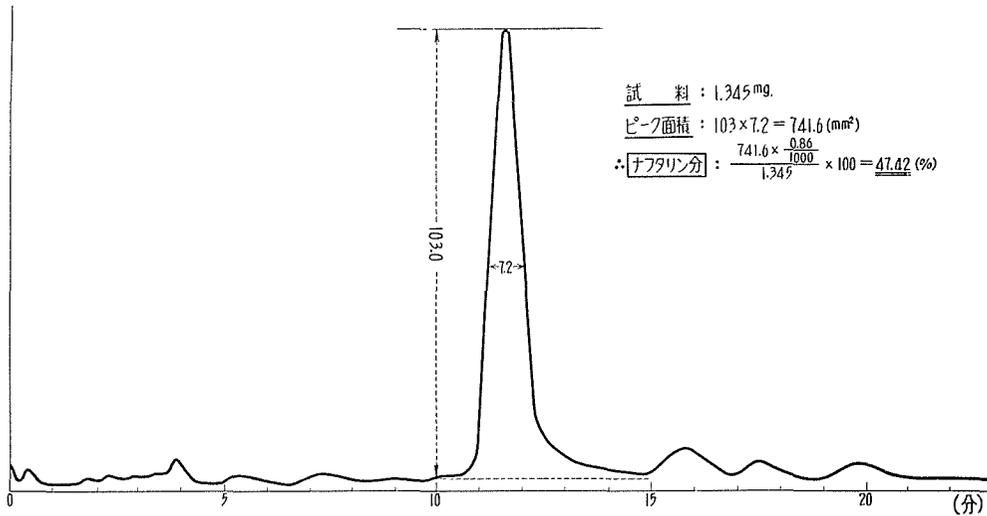
なお参考のために各試料の凝固点を測定し、JISの数表によりナフタリン分を求めたが、No.4及び7は比較的良好一致し、他の試料については2~6%の偏差が示された。

タール油試料の蒸留性状とナフタリン分定量結果

試料 (No.)	初留温度 (°C)	~250°C 留出量 (%)	ナフタリン分 (%)			
			凝固点法 (%)	ガスクロマトグラフ法 (%)		(F.P.)-(G.C.) 偏差 (%)
1	184	85.0	48.75	55.06 55.57	55.32±0.26	-6.57
2	191	82.0	46.62	41.04 40.38	40.71±0.33	+5.91
3	180	85.6	41.45	43.56 43.72	43.64±0.08	-2.19
4	186	88.8	51.84	50.91 51.45	51.18±0.27	+0.66
5	185	87.5	47.10	50.86 51.43	51.15±0.29	-4.05
6	185	82.5	47.34	51.85 51.50	51.68±0.18	-4.34
7	180	87.0	47.69	47.42 46.96	47.20±0.24	+0.49



第4図(A) 試料 No. 7 の精留曲線
試料: 20 g (20 cc_(50°C))



第4図(B) 試料 No. 7 のガスクロマトグラムとナフタリン定量
 [操作条件] 第2図(B)と同じ

この差異の原因については、試料が含酸含塩基の複雑な組成のもので、数表作成に用いられた粗ナフタリン中の脱ナフタリン油分とは相当組成が異なることも考えられ、一方、ガスクロマトグラフィーに於いても試料に供した範囲のナフタリン関連物質との分離能は極めて良好なことが認められたが、その他の成分については未検討であり、これらの点はタール油の成分検索と並行して今後検討すべき課題であると考えられる。

III. 総括

以上、今回はタール油中のナフタリン分をガスクロマトグラフィーによって定量することを検討したのであるが、固定液相に P.E.G. 6,000 を選定して、内径 4 mm、長さ 3 m の銅製カラムに充填し、第2図(B)に付記した条件で行なった結果

ナフタリン関連物質の沸点近接成分との分離は十分に満足でき、

精度 1% 以内で得られたナフタリンの絶対検量線を実際のタール油粗留分に適用して、その再現性もよく、

ナフタリンの保持時間は 12.9 分であるが、250°C 迄の留出油については 1 回の分析が約 30 分以内で終了するので、

凝固点法と共に、なお考慮すべき多くの点を残しているが、機器によるナフタリン分析法の一例として、ここに報告した次第である。

最後に試料を提供された北炭化成工業所とこの研究に協力された同所職員小野清志氏並びに卒業生小野尚君に深く謝意を表する次第である。

なお、この報文の要旨は昭和 35 年 10 月 2 日、日本化学会北海道支部北見大会に於いて発

表したものである。

引用文献

- 1) 技術専門委員会： コールタール, **12**, 348 (1960).
- 2) JIS K 2421-1959 解説.
- 3) 伊藤・石川・長谷川： 北大工学部研究報告, No. 31, 95 (1962).
- 4) "・"・" : " , " , 107 (").
- 5) "・"・" : " , " , 119 (").
- 6) 川西・船久保・松本： コールタール, **13**, 534 (1961).