HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	脂肪族炭化水素および芳香族化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーに関する基礎的研究
Author(s)	伊藤, 博徳; 横山, 晋; 羽鳥, 智紀 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 33-42
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41530
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_33-42.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第91号 (昭和53年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 91(1978)

脂肪族炭化水素および芳香族化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィーに関する基礎的研究

伊藤博徳[*1] 横山晋[*2] 羽鳥智紀[*3]
武谷愿[*4] 大内公耳[*1]

(昭和53年7月8日受理)

A Study on the Elution Behavior of Aliphatic and Aromatic Compounds in Gel Permeation Chromatography

Hironori ITOH Susumu YOKOYAMA Tomonori HATORI
Gen TAKAYA Koji OUCHI

(Received July 8,1978)

Abstract

The elution behavior of about 70 aliphatic and aromatic compounds in gel permeation chromatography (GPC) was discussed to accumulate basic data for the analyses of asphaltenes such as petroleum asphalt, pitches and coal derived products by using a GPC method. The Shimadzu GPC-IA (Shimadzu Seisakusho Ltd.) was used. Four 4-ft columns (3/8 in. in diameter) in series were used as the sample column. Each column was packed with SG-gel with a different pore size. A 4-ft reference column was used on the reference side. In this work, three kinds of sample column systems were used and the elution behavior of those system were compared with one another. Tetrahydrofuran (THF) was used as the eluent. All measurements were carried out at room temperature. The principal results obtained by the column system consisted of one 12.5A (SG-1 gel), two 340A (SG-2 gel) and one 2,500A (SG-3 gel) pore size designation were as follows.

The elution volumes of *n*-paraffin decreased with increasing cabon numbers and this elution behavior resembled that of synthetic polymers such as polystyrene. The elution behavior of pericondensed aromatic compounds was markedly different from other compounds. The larger the molecules were, the slower they were eluted. In other compounds except for pericondensed aromatics, elution volume decreased with the increasing molecular weight, namely, the larger the molecules were, the more rapidly they were eluted.

[*1] 応用化学科応用化学第二講座
[*2] 石炭系資源実験施設
[*3] 現在日本エンゲハルド㈱
[*4] 北海道大学名誉教授，現在函館高等工業専門学校

Elution volume decreased to about 1.5 counts (7.5ml) for *p*-phenylene, and to 0.5 ~0.6 counts (2.5~3.0ml) for catacondensed aromatics with an increasing number of benzene rings. However, the elution volume of the pentacene decreased to about 2.5 counts (12.5ml) as compared to that of naphthacene.

The elution volume decreased to about 0.5~0.7 counts (2.5~3.5ml) with the increasing number of methylene groups for the series of alkylbenzene and to about 0.3 ~0.5 counts (1.5~2.5ml) for the methyl groups substituted on naphthalene and anthracene.

Functional groups such as hydroxyl, carbonyl and amino groups substituted on benzene also decreased the elution volume in almost the same proportions.

1. 緒 言

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略す)は，合成高分子の分子量分布を簡便に測定できるので，広く使用されている。

最近，石炭乾留タール，アスファルト，ピッチなどの分析，分別にもGPCが用いられるようになってきた[1~14]。当研究室においても，石炭溶媒抽出物，ピッチ，石炭高圧水素化分解反応生成物などの分別，分析にGPCを用いている[15~18]。

高分子の研究においては，平均分子量既知のポリスチレン試料を用いて，分子量とGPC溶出容量との相関線を作製し，合成した高分子物質の分子量分布などの検討に用いている。しかし，ピッチ，アスファルトなどのアスファルテン類に対して，上述の相関線を用いて分子量分布を検討することはむずかしい。すなわち，アスファルテン類は，種々の多環芳香族縮合環に，脂肪族側鎖や極性基が置換した多成分系の混合物である。したがって，GPCによるアスファルテン類の分析を行なうには，多環芳香族化合物，脂肪族化合物，極性基含有化合物などの標準物質についてのGPC溶出挙動に関する基礎的データの蓄積が必要である。

芳香族化合物のGPC溶出挙動を報告した例はあまり多くない。Hendrickson, Moore[19]は脂肪族および芳香族炭化水素について，Edstrom, Petro[20]は芳香族炭化水素について，Thompsonら[21]も多環芳香族化合物のGPC溶出挙動について報告している。Hillら[9]は低温乾留タールのGPCによる分別結果を考察するために，脂肪族，芳香族炭化水素の溶出挙動を調べている。

GPCにおける溶出容量を決めるひとつの重要なパラメーターとして，分子の大きさ(分子容)が考えられている。しかし，現在までの純物質についての研究から，GPCの溶出容量は，単に分子の大きさという単純なパラメーターのみでなく，分子の大きさ，形，極性などの組合わされたパラメーターに基づいていると報告されている[9,19,20]。

本報はアスファルテン類をGPCによって分析するための基礎的データを取得することを目的として，パラフィン，芳香族化合物，含酸素，含窒素化合物など各種の純物質について，GPC溶出挙動を調べたものである。

2. 実 験

2. 1 装 置

GPC装置は島津製作所製ゲルパーミエーションクロマトグラフGPC-1A形を使用した。試料分析用カラム系には，SG*-2・2・1・1(I)，SG-3・2・2・1(II)，SG-6・5・4・3(III)の3種

* ポリスチレンゲル：スチレンとジビニルベンゼンの共重合ポリマー

類の4本直列カラムを，標準側には標準用カラム1本を用いた。なお充塡ゲルのポアサイズは，SG-1：12.5 A，SG-2：340 A，SG-3：2,500 A，SG-4：10,000 A，SG-5：50,000 A，SG-6：150,000 A程度である。

溶出溶媒にはテトラヒドロフラン（THF）を用い，流速1 ml/minにて室温で測定した。検知器は示差屈折計である。試料の濃度は実験によって多少異なるが，0.05～0.5 (wt/vol)%溶液を用い，1回の測定には2 ml注入した。

2. 2　試　　料

(1) 標準ポリスチレン：米国プレッシャケミカル社製，平均分子量600～180万の間の生成物から15種

(2) *n*-パラフィン：東京化成製特級試薬，炭素数5～35のうちから11種

芳香族化合物はいずれも東京化成製特級試薬で，下記の構造タイプのものを用いた。

(3) *p*-フェニレン	3種
(4) カタ型縮合芳香族（lenear）	5種
(5) カタ型縮合芳香族（angular）	6種
(6) ペリ型縮合芳香族	4種
(7) 窒素ヘテロ環化合物	3種
(8) アルキルベンゼン類	16種
(9) 含酸素化合物	11種
(10) 含窒素化合物	2種
(11) (3)～(8)に属さない化合物	8種

2. 3　実験方法

(1) 試料濃度のGPC溶出容量に及ぼす影響の検討　　分子量の小さい高分子では，GPC溶出容量は試料濃度の影響は受けないが，分子量の大きい高分子では，溶出容量は濃度の影響を受けることが報告されている[22]。それゆえ，本実験においても，ベンゼン，アントラセン，ナフタセン，ピレンの4種について，カラム系（II）を用い，濃度を0.05～0.5 (w/v)%に変えて，溶出容量を測定した。

(2) カラム系の異なる場合の溶出容量の検討　　2. 1に記述した3種類のカラム系について，ポリスチレン，*n*-パラフィンを試料として溶出容量を測定し，各カラム系の分析可能な範囲（浸透限界）について検討した。試料濃度はポリスチレンについては0.1 (w/v)%，*n*-パラフィンでは0.2 (w/v)%とした。

(3) 芳香族化合物（1～5環）の2種類の等濃度混合物の溶出容量の検討　　ベンゼン，ナフタレン，アントラセン，ピレン，ペリレンを用いて，このうちの2種類を等濃度混合物をつくり，GPCクロマトグラムを測定し，混合物を構成するそれぞれの成分の溶出容量を決定することの可能性を検討した。カラム系には，（I）と（II）を用いた。

(4) 混合物のGPCクロマトグラムの定量性の検討　　ジフェニルとジフェニルメタンの等濃度混合物について，カラム系（II）によるGPCクロマトグラムを得た。次いで同じ試料を再度GPCに注入し，一定量毎に溶出液を分取した分別フラクションを得た。この分別フラクションについて，その中に含まれるジフェニルとジフェニルメタンの割合をガスクロマトグラフィーにより定量してクロマトグラムを作製し，前述のGPCクロマトグラムと比較した。なおガスクロマトグラフィーの定量には，ナフタレンを内部標準物質として用いた。

(5) 各種芳香族，脂肪族化合物の溶出容量の測定　2. 2で述べた試料について，カラム系（II）を用いて溶出容量を測定した。試料の注入濃度は0.1～0.3 (w/v)%とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 GPCクロマトグラムに対する濃度依存性

測定したGPCクロマトグラムの例を図1に示す。ポリエチレンについては平均分子量50,000以上では濃度によって，溶出容量に0.5～1.5カウント(2.5～7.5 ml)の差があり，分子量の比較的小さい2,000～10,000程度では，濃度の影響が認められないという報告[22]がある。本実験では図1に示したように，ほぼ同じ溶出容量にピークを有するクロマトグラムが得られた。したがって本実験範囲の濃度では，芳香族化合物の溶出容量に及ぼす濃度の効果はほとんど認められない。しかし，濃度が高くなるにつれて，クロマトグラムにtailingが多くなる傾向が認められる。

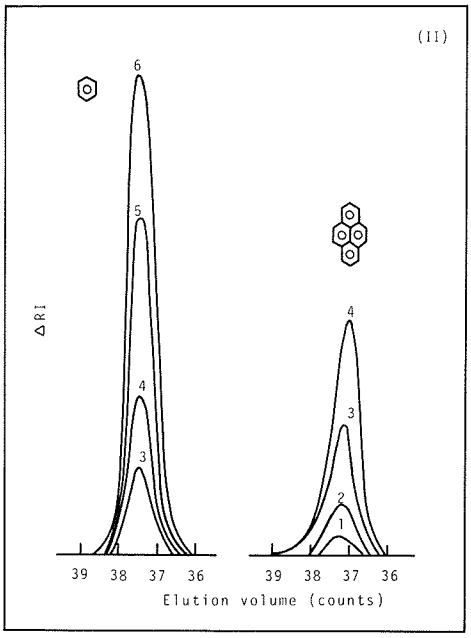

Fig. 1 Chromatogram variation due to concentration
1; 0.02%, 2; 0.03%, 3; 0.05%,
4; 0.1%, 5; 0.3%, 6; 0.5%

3. 2 カラム系の異なる場合の溶出容量の検討

(1) 標準ポリスチレンの溶出容量　カラム系3種についてのクロマトグラムの例を図2に示した。カラム系が異なると，同一試料でも溶出容量は非常に異なる。同一試料を3種のカラム系で測定した溶出容量を比較すると，カラム系（I），（II），（III）の順に，つまりポアサイズの大

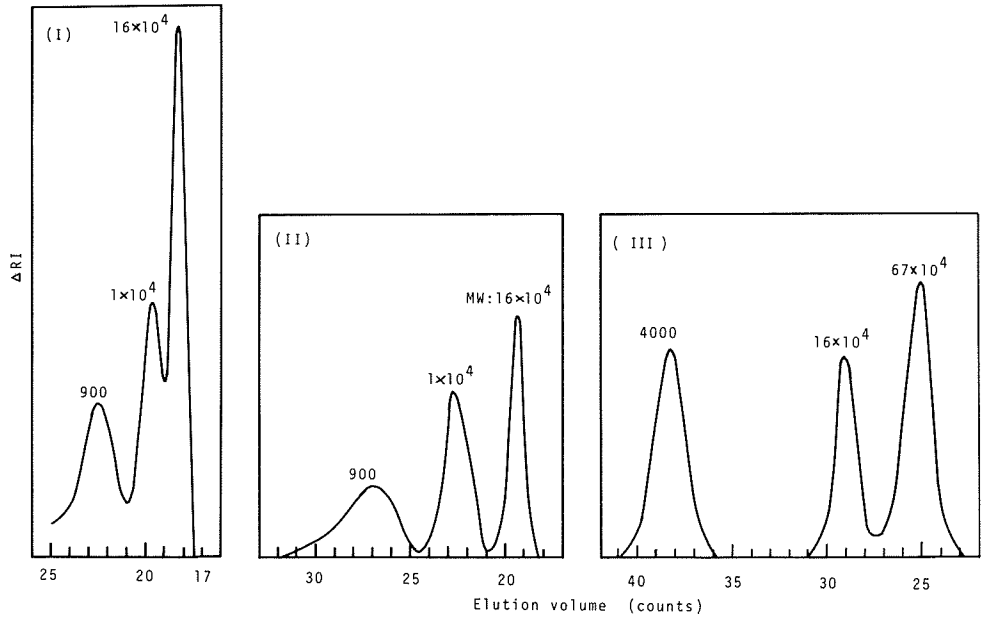

Fig. 2 Typical GPC chromatograms of the polystyrene samples

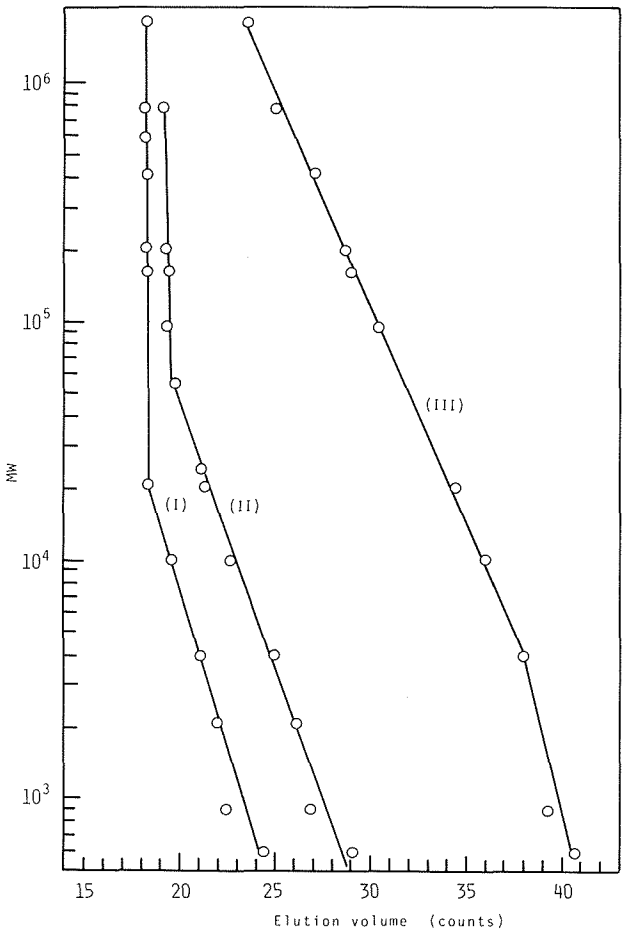

Fig. 3 Elution volume of the polystyrene

きくなるカラム系ほど，溶出容量が多くなる傾向にある。またポアサイズの小さなカラム系ほど，溶出される範囲が広くなる傾向を示した。

各カラム系について，平均分子量の対数と溶出容量（カウント）とをプロットし**図3**に示した。この図からカラム系（I）の浸透限界は分子量20,000であり，これ以上の高分子の分析はこのカラム系では不可能である。同様にしてカラム系（II）では，分子量50,000以上が，カラム系(III)では，4,000以下がそれぞれ分別できないことが明らかである。

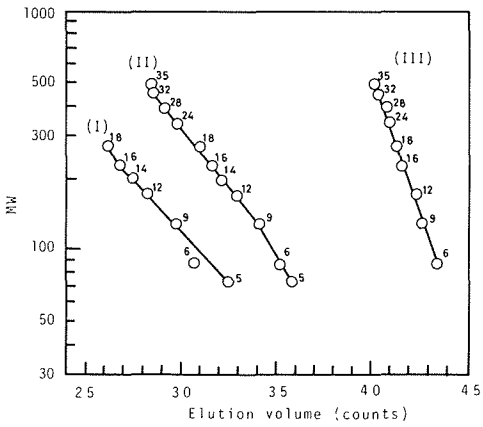

Fig. 4 Elution volume of n-paraffins
Number 5～35 Shows carbon numbers in n-paraffins

(2) *n*-パラフィンの溶出容量　炭素数5～35の*n*-パラフィンは，分子量70～500程度であり，ポリスチレンよりかなり分子量の小さい物質である。前述(1)と同様に，各カラム系について，分子量の対数と溶出容量（カウント数）との関係を**図4**に示した。

カラム系（I），（II）いずれも直線関係を示しているが，勾配はカラム系（I）がゆるやかであり，分解能が高いことを示している。カラム系（III）の場合，この実験に用いた*n*-パラフィンは，いずれも40～43カウント(200～215 ml)の溶出容量ピークを有する。とくにC_{24}～C_{35}のパラフィンは，ほとんど40カウント（200 ml）である。したがって，ポリスチレンで求めた結果の図3のカラム系（III）に図4の(III)の結果をつなぎ合わせることができ，前述のとおりカラム系(III)では，分子量4,000以下の分析には適さないことが改めて確認された。

3. 3 芳香族化合物（1環～5環化合物）の2種等濃度混合物の溶出容量の測定結果

カラム系（I），（II）について，混合物のクロマトグラムの例を図5に示した。さらに各々の混合物についての測定結果を表1にまとめて示した。

カラム系（I）では，ベンゼンとアントラセンの混合物については分離したピークを有するクロマトグラムが得られた。しかし他の混合物については一成分が他の成分のショルダーとして存在するクロマトグラムが得られ，その成分の溶出容量を明確に決定することは不可能であった。

カラム系（II）においても，やはりベンゼンとアントラセンの混合物は分離したピークを示したが，他の混合物についてはピークがひとつになるクロマトグラムであり，混合物であるということさえも判断することは不可能である。

しかし，ベンゼン，アントラセンが分離したクロマトグラムを与えることから推察して，溶出容量に1カウント(5 ml)以上の差のある物質

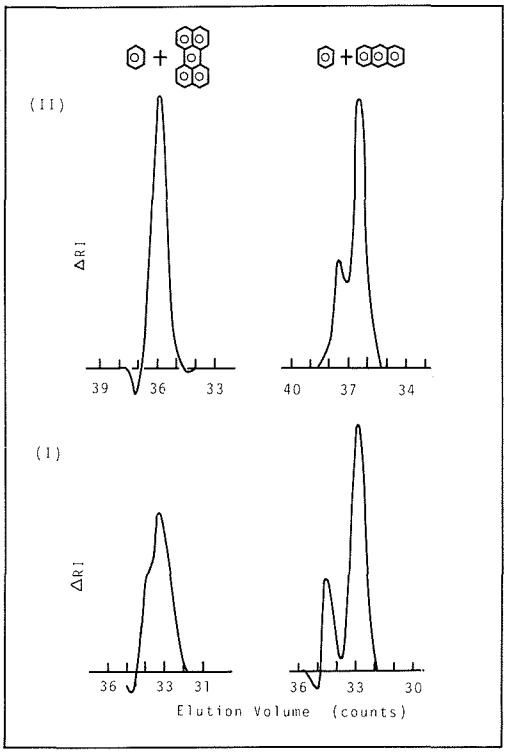

Fig. 5 Typical GPC chromatograms of the mixture of aromatics

Table 1 Results on the GPC analyses of the mixtures of aromatics

Mixture	SG-3•2•2•1 (II)	SG-2•2•1•1 (I)
Benzene Naphthalene	not separated, single peak at Ve=37.1	Benzene Ve=34.6 Naphthalene Ve=33.9 (shoulder)
Benzene Anthracene	Benzene Ve=37.4 Anthracene Ve=36.4	Benzene Ve=34.5 Anthracene Ve=33.0
Naphthalene Anthracene	single peak at Ve=36.4	Naphthalene Ve=32.7 Anthracene Ve=33.1 (shoulder)
Benzene Pyrene	single peak at Ve=37.1	Benzene Ve=34.1 Pyrene Ve=32.5 (shoulder)
Benzene Perylene	single peak at Ve=37.3	Benzene Ve=34.1 Perylene Ve=33.4 (shoulder)

Ve: Elution volume determined by counts
1 count=5 ml

の混合物については，2つのピークを示すクロマトグラムが得られ，それぞれの溶出容量も決定できることを示唆している。

3. 4. 混合物のGPCクロマトグラムの定量性の検討結果

ジフェニル，ジフェニルメタン混合物のGPCクロマトグラムを図6に示した。このクロマトグラムを参考にして，溶出容量34～38カウント（170～190 ml）の間を，溶出液1.5 ml毎に1フラクションとする分取を行ない，Fr. 1～Fr. 12を得た。

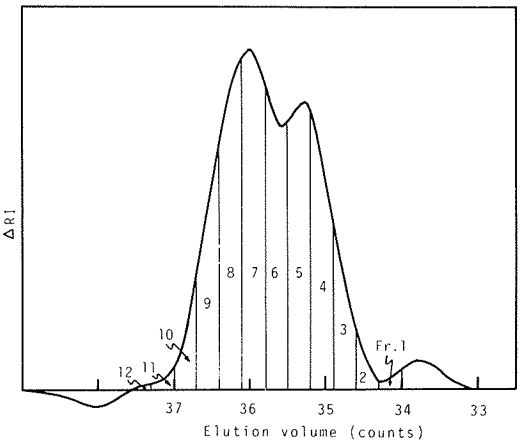

Fig. 6 GPC chromatogram of the mixture of biphenyl and biphenylmethane
Fr. 1 to 12; Fractions separated

各フラクションについて，ガスクロマトグラフィーによって定量したジフェニルとジフェニルメタンとの混合比および重量を表2に示した。この表からFr. 1～Fr. 12の重量分布図および両成分の重量を加算したクロマトグラムを図7に示した。図7はGPCクロマトグラム（図6）とかなりよく類似しており，GPC分別が定量的に行なわれていることが認められる。

Table 2 Results on gas chromatographic analyses of the fraction separated by GPC for the mixture of biphenyl and biphenyl methane

Fr. No.	Content of the fraction (mg) Biphenyl	Biphenyl methane
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	258
5	0	424
6	165	360
7	145	261
8	315	75
9	345	19
10	93	0
11	6	0
12	0	0

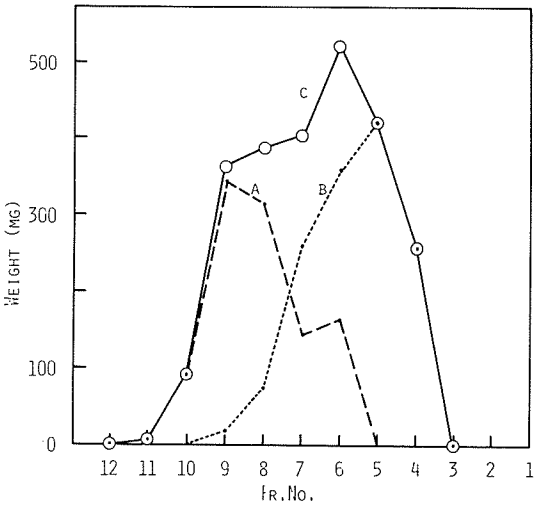

Fig. 7 Distribution of the components in the fractions separated by GPC
A; biphenyl,
B; biphenylmethane, C; A+B

3. 5 各種芳香族，脂肪族化合物の溶出容量の測定結果

(1) *n*-パラフィン　*n*-パラフィンの溶出容量は，3. 2. (2)において検討した（図4）。

(2) 多環芳香族炭化水素　カラム系（II）について，芳香族化合物のクロマトグラムを得た。溶出容量と分子量の対数をプロットし，図8に示した。図8では，*p*-フェニレンの系列が直線関係にある以外は，いずれも曲線である。カタ型のペンタセンはベンゼンからナフタセンまでの傾向から大きく離れている。

ペリ型芳香族化合物については，分子量が大きくなるにつれて溶出容量が多くなる。すなわち他の物質とは全く逆の傾向を有する。この現象はBergmannら[23]も認めている。

なお図8の縦軸を分子容の対数に置き換えると，図8よりも多少直線的になることが認められている。

図8から各系列毎に溶出容量の変化を考えると，*p*-フェニレン系については，ベンゼン環1個増加する毎に，平均1.5カウント(7.5 ml)程度溶出容量が減少する。

カタ型芳香族化合物について，同様の計算を行なうと，ベンゼンからナフタセンまでは，ベンゼン環1個増加する毎に，0.5～0.6カウント(2.5～3.0 ml)の減少であるが，ペンタセンではナフタセンから2.5カウント(12.5 ml)も急激に減少している。

ペリ型芳香族化合物では，ナフタレンの溶出容量と同程度もしくはそれ以上の溶出容量である。

(3)　アルキルベンゼン類，2～3環芳香族化合物のメチル誘導体の溶出容量の測定結果

カラム系（II）について，溶出容量と分子量の対数とをプロットし図9に示した。アルキルベンゼン類はかなりよい直線関係を示し，メチレン基1個増す毎に，0.5～0.7カウント(2.5～3.5 ml)溶出容量を減少させ，アルキル基の長いほど溶出容量が少なくなっている。

ナフタレン，アントラセン，フェナントレンのメチル誘導体は，メチル基のない元の芳香族化合物に対し，溶出容量が0.3～0.5カウント(1.5～2.5 ml)減少しており，アルキルベンゼン類の場合よりも，溶出容量の減少量は少ない。

(4)　含酸素，含窒素化合物の溶出容量測定結果　　各化合物の溶出容量と分子量の対数との関係を図10に示した。これらの物質はOH基，COOH基，CHO基，NH_2基などを有するかなり極性の強い物質である。したがってこれらの物質のGPC充塡ゲルへの吸着が起こり得る。また分子内，分子間および溶媒との水素結合による会合も存在し得る。それ故図10から規則性を論ずることはむずかしい。しかし

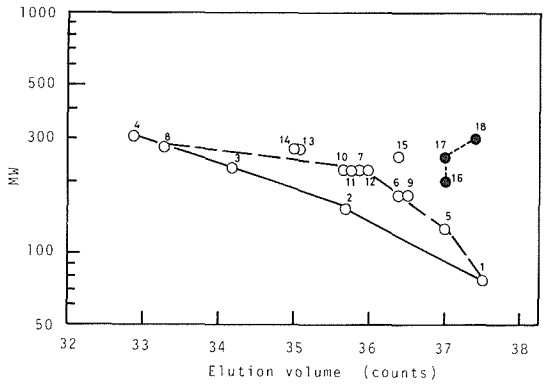

Fig. 8　Elution volume of the aromatic compounds
1; benzene,　2; biphenyl,　3; terphenyl,
4; p-quaterkhenyl,　5; naphthalene,
6; anthracene,　7; naphthacene,　8; pentacene,
9; phenanthrene,　10; tetracene,　11; crycene,
12; triphenylene,　13; picene,
14; benztriphenylene,　15; benzpyrene,
16; pyrene,　17; perylene,　18; coronene

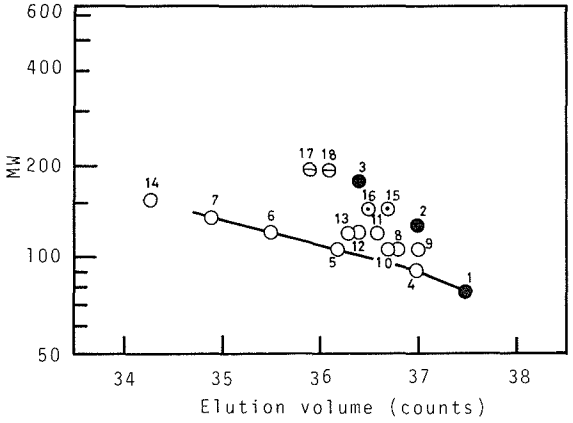

Fig. 9　Elution volume of the alkyl derivatives of benzene, naphthalene and anthracene
1; benzene,　2; naphthalene,　3; anthracene,
4; toluene,　5; ethylbenzene,　6; n-propylbenzene,
7; n-butylbenzene,　8; o-xylene,　9; m-xylene,
10; p-xylene,　11; 1, 3, 5-trimethylbenzene,
12; 1, 2, 3-trimethylbenzene,
13; 1, 2, 4-trimethyl-benzene,
14; m-diisopropylbenzene,　15; l-methylnaphthalene,
16; 2-methyl-naphthalene,　17; 2-methylanthracene,
18; 2-methylphenanthrene

極性基のない化合物との比較は可能であろう。

OH 基の数が増加するフェノール，ピロカテコール，ピロガロールは分子量の対数と溶出容量との間には直線関係が認められ，OH 基1個あたり，1.1～1.5 カウント（5.5～7.5 ml）の溶出容量の差が認められる。

ベンゼンのアルキル誘導体と，含酸素化合物を比較すると，メチル基よりも OH 基の方が溶出容量に大きく影響を及ぼすことがわかる。

窒素のヘテロ環化合物については，図10からピリジンとベンゼンでは，ベンゼンがわずかに先に溶出しており，ナフタレンとキノリンはほぼ同じ溶出容量であり，3環のアントラセンとアクリジンでは，アクリジンの方が若干先に溶出している。しかしながら，窒素のヘテロ環化合物とそれに対応する芳香族化合物とは，分子量がほとんど同じであることから，その GPC 溶出挙動はあまり差がないことが認められる。

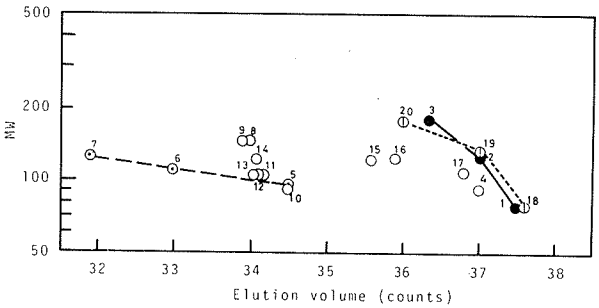

Fig. 10 Elution volume of the oxygen or nitrogen containing aromatic compounds

1; benzene, 2; naphthalene, 3; anthracene,
4; toluene, 5; phenol, 6; pyrocatecol, 7; pyrogallol,
8; α-naphthol, 9; β-naphthol, 10; aniline,
11; o-cresol, 12; m-cresol, 13; p-cresol,
14; benzoic acid, 15; nitrobenzene,
16; salicylic-aldehyde, 17; anisole,
18; pyridine, 19; quinoline, 20; acridine

NH_2基は OH 基と同程度の溶出容量に対する影響を有し，ニトロ基はメチル基と OH 基の中間位の影響力を有している。メトキシル基はメチル基と，カルボキシル基は水酸基と同じ位溶出容量を変化させることが認められる。水酸基とメチル基の両方を有するクレゾール類は，水酸基による影響の方が強く現われていることがわかる。

いずれにしても，極性基を有する化合物は，溶出容量を少なくする傾向を有する。

4. 結　　論

分析用 GPC によって，種々の物質の溶出挙動を調べた結果，クロマトグラムは定量的な溶出挙動を反映している。構造タイプの異なる物質については，その溶出挙動は異なり，合成高分子などで認められているような，分子の大きさのみでは説明できない溶出挙動を示すことが認められた。したがって，アスファルテン類を GPC による分析を行なうためには，構造タイプを揃えた上で，GPC 分析を行なうことによって，その物質の大小，分子量分布などに関する知見が得られると考えられる。しかしながら，各種アスファルテン類の GPC 分析を行なうためには，さらに多くの純物質についての解析データの蓄積が必要と思われる。

文　　献

1) H. H. Oelert: Brenn. Chem., **50** (1969), p. 178
2) 吉井恒雄，吉村　太：燃協誌，**49** (1970), p. 622
3) E. Hirsch, K. H. Altgelt: Anal. Chem., **42** (1970), p. 1330
4) T. E. Congswell, J. M. McKay, D. R. Latham: Anal. Chem., **43** (1971), p. 645
5) M. H. B. Hayes, M. Stacey, J. Standley: Fuel, **51** (1972), p. 27

6) K. H. Altgelt: ACS Div. Petrol. Chem., Preprint **10** (1965), p. 29
7) L. R. Snyder: Anal. Chem., **41** (1969), p. 1223
8) H. J. Coleman, D. E. Hirsch, J. E. Dooley: Anal. Anal. Chem., **41** (**1969**), p. 800
9) B. C. B. Hsieh, R. E. Wood, L. L. Anderson, G. R. Hill: Anal. Chem., **41** (1969), p. 1066
10) H. H.. Oerlert, D. R. Latham. W. E. Haines: Sep. Sci., **5** (1970), p. 657
11) J. H.. Weber, H. H. Oerlert: Sep. Sci., **5** (1970), p. 669
12) H. J. Coleman, J. E. Dooley, D.. E. Hirsch, C. J. Thompson: Anal. Chem., **45** (1973), p. 1724
13) D. Bynum, Jr., R. N. Traxler: J. Inst. Petrol., **56** (1970), p. 147
14) D. E. Hillman: Anal. Chem., **43** (1971), p. 1007
15) 横山 晋, 大西憲明, 武谷 愿：日化, **1973**, p. 1963
16) 横山 晋, 大西憲明, 武谷 愿：燃協誌, **52** (1973), p. 906
17) 横山 晋, 大西憲明, 武谷 愿, 伊藤博徳：燃協誌, **53** (1974), p. 1033
18) 伊藤博徳, 平山精孝, 武谷 愿, 大内公耳：日化, **1976**, p. 1105
19) J. D. Hendrickson, J. C. Moore: J. Polm. Sci., Part A-1, **4** (1966), p. 167
20) E. Edstrom,, B. A. Petro: J. polm.. Sci., Part C, No. 21 (1968), p. 171
21) R. E. Thompson, E. G. Sweeney, : J. Polm. Sci., Part A-1, 8 (1970), p. 1165
22) 馬場信行, 原 資, 石田泰夫, 木村幾生：島津評論, **26** (1969), p. 63
23) J. G. Bergmann, J. D. Duffy, R. B. Stevenson: Anal. Chem., **43** (1971), p. 131