

ノート

ガスクロマトグラフによるエチルアルコールの定量

松 井 清※

関税率表 13・03 号, 22・08 号, 22・09 号及び 33・04 号のアルコール分はゲーリュサック式比重計により測定した場合の値による。この方法は、蒸溜操作及び抽出時のロス、更にアルコール溜出物中に妨害物（共沸する水溶性物質）が存在すると誤差が大きくなる欠点があり、サンプルは 25ml～100ml 必要である。ガスクロマトグラフ法ではサンプルを 1ml ないし 10ml を使ひ内部標準物質と混合して蒸溜抽出等の前処理を省いて直ちにガスクロにかけた。これによってアセトン・イソプロパノール等の低沸点物を分離しピーク高さの比率より定量を行なった。なお定量値は関税率表のゲーリュサック比重計の値と一致するよう 15℃に於ける V/V%で算出するようにした。

関税率表でアルコール定量に関係ある税番

13.03	植物性の液汁及びエキス……	9.(2)A. アルコール分が50度以上のもの B. その他のもの	20% Free	16%
20.06	その他の調製した果実	1.砂糖を加えたもの及びアルコールを含有するもの (1) (2)	45% 35% 50%	72円/kg ……
22.08	エチルアルコール（80度以上）	1.(1)アルコール分90度以上 その他のもの	70円/ℓ 50%	
22.09	エチルアルコール	2.変性アルコール 1.エチルアルコール及び蒸留酒 (1)ウイスキー A B (2)ブランデー A B (3)ジン (4)その他のもの 2.リキュールその他のアルコール飲料 (1)リキュール (2)合成清酒及び白酒 (3)その他のもの 3.その他	¥660/ℓ ¥550/ℓ ¥780/ℓ ¥650/ℓ ¥220/ℓ ¥300/ℓ ¥360/ℓ ¥220/ℓ ¥400/ℓ 35%	
29.04	非環式アルコール	1.(1)メチルアルコール (2)プロピルアルコール	15% 20%	12% 16%
33.04	天然又は人造の香気性物質の2以上の混合物及び……	1.アルコール分が10度以上のもの 2.その他のもの	35% 25%	28% 20%
33.06	調製香料及び化粧品類	1.香水、オーデコロンその他これらに類するもの	50% 15%	40% 12%
36.08	調製燃料			

1. 装置・器具・試薬

Model G8T 型ガスクロマトグラフ

検出器 熱伝導度型

固定相液体 20%DLP/NEOPACKIA

60/80 メッシュ φ3mm×1.93m

PEG6000/Celite

30/60 メッシュ φ3mm×0.32m

上記二種の固定相を φ3mm×2.25m のコラムに接続して充填した。PEG の方を注入口側に接続する。内標及試料を秤量し混合する容器として 10ml 共栓付遠沈管を使う……10 本

15℃比重測定用 電子恒温水槽

内部標準物質 メチルアルコール 市販試薬一級

検量線用 標準エチルアルコール溶液。

試薬一級 99.46V%以上のもの 100ml をとり水を加えて全量 200ml としたものを、これを 15℃に於てゲーリュサック比重計で測るとアルコール 50.1度である。このものはウィンディッシュ氏アルコール表³⁾による計算又は比重測定より 100g 中 15℃に換算したエタノールの容積 (53.611ml) を算定することが出来る。

$$\frac{15^{\circ}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ml}}}{15^{\circ}\text{C } 100\text{ml}} \times \frac{1}{15^{\circ}\text{C 比重}} = \frac{15^{\circ}\text{C } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{ml}}}{15^{\circ}\text{C gr}}$$

2. 検量線・試料の調製

検量線は Table 1①～④に示す如く共栓は遠沈管にメタノール 1cc 秤取し更にエタノールを加へて各化学天秤で精秤した。その後速かに蒸留水を加へて全容積 10ml とした。

試料は、Table 1⑤～⑧に示す如く共栓は遠沈管に

※ 東京税関分析室 東京都港区港南五丁目

Table 1 Experiments Data of Flavour Base milk and wine

						Peak height ratio C_2H_5/CH_3			Gaylussack	
		LS. CH_3OH	C_2H_5OH (ml)	Sample	Adding water or Total Volume (ml)	injection (μl)			Found of Alcohol	method
						3	2	1		
①	Standard curve	0.8(gr)	0.4125	—	10	0.281	0.275	0.261		
②	"	0.7821	0.834	—	10	0.576	0.564	0.555		
③	"	0.7868	1.197	—	10	0.81	0.809	0.8		
④	"	0.7775	1.786	—	10	1.17	1.183	1.2		
⑤	100% Flavour Base milk 1994-R	0.7701	—	10. ml	11		0.558		8.35°	5
⑥	"	0.7897	— added	10.	11		0.5825		8.90°	
⑦	"	0.7843	0.517 added	5.	11		0.628		8.7°	
⑧	"	0.7774	0.47	4.03	11		0.556		8.45°	
⑨	Wine	0.7935	—	10	11	0.829			12.6°	10.5°
⑩	Fort Wine	2.7347	—	10	13.5	0.872			45.6°	44.6°

※ Invoice……Alcohol 9°

メタノール 1ml 秤取り試料 15°Cの恒温水槽に浸漬したもの 10ml 及 5ml 秤取りした。⑧は試料を秤取りした後 15°Cの比重で徐して 15°Cに於ける容積 4.03ml を算出した。

浮いようにより d_{4}^{15} を測定した時は

試料重量 $\div (d_{4}^{15} \times 0.99913) =$ 試料 15°Cに於ける容積

3. 定量分析

ガスクロ操作条件

カラム温度 60°C~55°C

注入口温度 120°C

検出器温度 150°C

感 度 8又は16

フィラメント電流 60mA

キャリアーガス流速 H_2 15ml~20ml /分

以上の測定条件で測定したクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す。このカラムではサンプル注入後水が最後に溶出し終る迄約 11 分で次の注入をすることができた。

注入口温度の影響について

一般にエチルアルコールはこれと共存する事が多いので注入口温度を 120°C及び 150°Cにして比較したが同一注入量の場合は良好な再現性を示した。

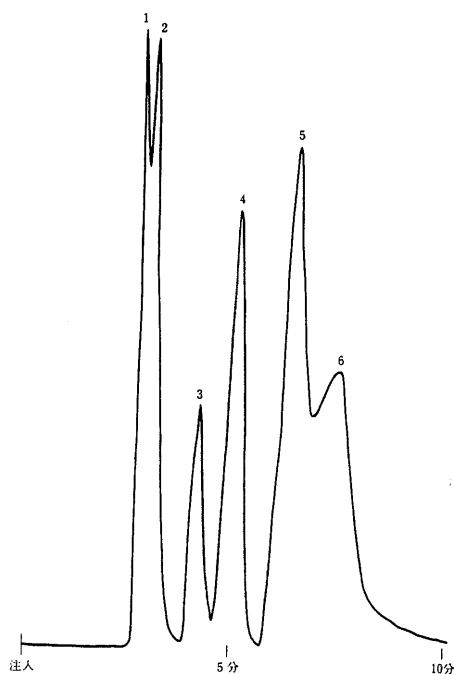


Fig. 1 Chromatogram of DLP/PEG Column.

Column Temperature 55°C

H_2 15 ml /min

1. Ether 2. CH_2OH 3. Acetone

4. C_2H_5OH 5. Iso- C_3H_7OH 6. H_2O

注入量に対する変化

使用した機種の検出器は、注入量を変えた場合、内標に対するエタノールピークの高さの比率が変わってくる。最高 7% 位変動する事が第一表より分る。又面積法も同様に変動する。故に注入量を $2\mu\text{l}$ とし注入口温度 120°C でピーク高さの比は良好な再現性を示した。

試料及び検量線用標準品共にこの条件で定量した。

Fig. 2 はメタノール 1g に対するエタノール容積のピーク高さ比との検量線。

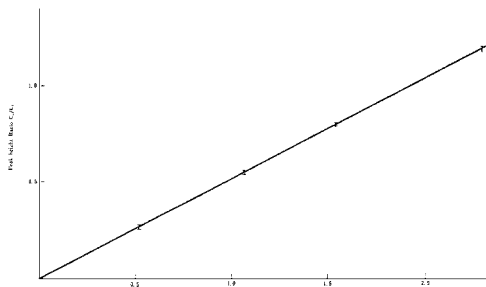


Fig. 2 Calibration Curve of Peak ratio of

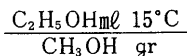


Table 1 に示す如くインボイス記載 9 度の香料について四回分析の結果エタノール分平均 8.6 度であった。又⑦⑧では純エタノール添加試験の結果ほぼ同量の回収をした。このものをゲールサック法により測定すると約 5% であった。酒類については蒸溜法の方が簡便で大きな誤差を生じないと思はれる。

カラム後処理

使用した機種にはプレカット装置が附属していない故に検量線を作った後サンプルを注入し始めてから滲出の終わったカラムは注入側と検出側を逆に取付けて分折時と同じ条件下にほぼ同時間逆流洗滌を行なった。これによって高沸点、難溶成分はカラムから完全に溶出された。

Fig. 4④はアセトン、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、各 5ml に $\text{H}_2\text{O} 10\text{ml}$ 混合したもののガスクロマトグラムである。このものを Guenther の方法¹⁾に従って飽和食塩水と石油エーテルで抽出した後、溜出物についてガスクロマトグラムを画くと④に見られる如く僅かに、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ が下っているが殆んど除かれていない、ガスクロ法では此等の妨害を分離出来た。

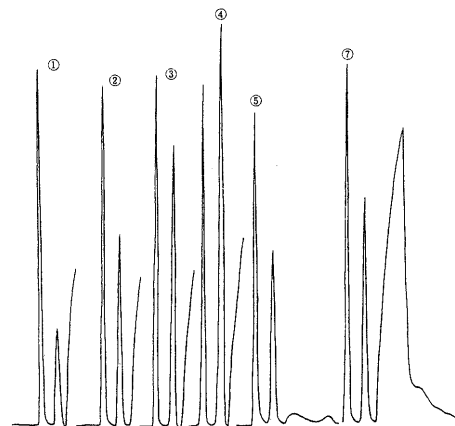


Fig. 4 Gaschromatograms of Specimen.

A. Model sample of extract

B. Model sample before extract

1. acetone $\text{H}_2 20\text{ml/min}$

2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ C.T. 60°C

3. iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

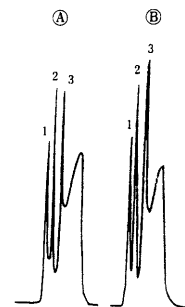


Fig. 3 Gaschromatograms of Alcohol peak number are same as Table 1

文 献

- 1) Guenther : The Essential Oil P. 319, Determination of Ethyl Alcohol Content of Tinctures and Essences
- 2) 税関鑑査資料：第 12 号，ガスクロマトグラフによる食品香料中のエチルアルコールの定量について
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法註解 P. 769 附表

Quantitative Analysis for Ethyl Alcohol by Gaschromatography

Kiyoshihi Matsui

Laboratory of Tokyo Customs

5-Konan Minato-ku Tokyo Japan

Received July 31, 1968