

報 文

熱分解ガソリンのキャピラリーカラムガスクロマトグラフィー

杉 本 成 子, 嶋 田 勝*

Capillary Column Gas Chromatography of
Pyrolysis Gasoline

Shigeko SUGIMOTO and Masaru SHIMADA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Five Pyrolysis Gasolines were analysed by GC with four different columns (two fused-silica capillary columns, 0.2mm ϕ $\times$ 30m, coated with PEG-20M or OV-101 and two glass columns, 3 mm ϕ $\times$ 2m, packed with Chromosorb GAW- DMCS, 80-100 mesh, coated with PEG-20M or OV-101). Main peaks were identified by GC-MS or comparing their retention times with standards. Then, besides dicyclopentadiene known as a non-aromatic hydrocarbon having a high boiling point in Pyrolysis Gasoline, methyl dicyclopentadiene and dimethyl dicyclopentadiene were found, and their contents were about five percent in total.

To investigate a quantitative method of aromatic hydrocarbons in Pyrolysis Gasolines, a mixture modeled after Pyrolysis Gasolines was qualitatively analysed by GC with capillary and packed columns. It was found that the method using n-Undecane as an internal standard and a packed column coated with PEG-20M and on-column injection was useful.

— Received June 12, 1984 —

1 緒 言

石油製品のうち、芳香族成分が全重量の 50%を超えるものは高温コールタール蒸留物に類するものとして関税率表第 27.07 号に、そうでないものは第 27.10 号に分類されることとなり、税関分析においてはこれらの物品中の芳香族成分の定量が必要とされる。

このうち、主に BTX 製造原料として輸入される熱分解ガソリンの芳香族成分の定量については、従来、硫酸吸収法や充てんカラムによるガスクロマトグ

ラフィーが行われていたが¹⁾、これらの方法によって芳香族成分としてカウントされた化合物の実態が必ずしも十分解明されていない。

今回、キャピラリーカラム及び充てんカラムを用いたガスクロマトグラフィーで熱分解ガソリン成分の定性・定量について検討し、二・三の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2・1 試 料

中国産熱分解ガソリン 5 種を試料として用い、東

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

京化成製の各種炭化水素を標準試薬とした。

2. 2 装置及び測定方法

2. 2. 1 ガスクロマトグラフィー

装置及び測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Conditions of Gaschromatography

1. Capillary column gaschromatography	
Instrument	: Shimadzu GC-9A
Column	: PEG-20M coated on 0.2mm ϕ x30m Fused Silica column
Carrier gas	: N ₂ , 0.67ml/min.
Split ratio	: 100 : 1
Column	: OV-101 coated on 0.2mm ϕ x30m Fused Silica column
Carrier gas	: N ₂ , 0.88 ml/min.
Split ratio	: 80 : 1
Column Temp.	: 30-180°C 4°C/min.
Injection Temp.	: 230°C
Injection method	: Split method
2. Packed column gaschromatography	
Instrument	: Shimadzu GC-7A
Column	: PEG-20M 5% on Chromasorb GAW- DMCS, 80-100 mesh, 3mm ϕ x2m
Column	: OV-101 5% on Chromasorb GAW- DMCS, 80-100 mesh, 3mm ϕ x2m
Carrier gas	: He, 50 ml/min.
Column Temp.	: 50-180°C, 4°C/min.
Injection Temp.	: 200°C
Injection method	: On column method

2. 2. 2 GC-MS

装置：島津 LKB-9000

データ処理装置：GC-MASPAC 300

イオン化電圧：70 eV

イオン電流：60 μ A

加速電圧：3.5 KV

分離条件はガスクロマトグラフィー条件に近似させた。

2. 3 実験

2. 3. 1 定性

ピークの同定は GC-MS 及び添加法によった。

2. 3. 2 定量

定量については、従来分析した熱分解ガリソンの組成に近似させたモデル混合物を作り、それについて

て n-ウンデカン (n-C₁₁H₂₄) を内部標準とする内部標準法で芳香族化合物の定量性を検討した。

面積補正係数としては、Ettre らにより、水素炎イオン化検出法では、n-ヘプタンのモル感度を 700 としたとき、炭素数 5 以上の n-パラフィン炭化水素の相対モル感度は、 $Ri=89Ci+83\cdots(1)$ 芳香族類では、 $Ri=77Ci+148\cdots(2)$ (Ri : 相対モル感度, Ci : 炭素数) の式が (1) 式では平均誤差 1.31%, (2) 式では 1.57% で成立するとされていることから、これらの式を用いて n-ウンデカンに対する芳香族炭化水素の相対面積補正係数を計算して用いた (Table 2)。

Table 2 Correction Factors

Benzene	0.870
Toluene	0.912
 C ₂	0.944
Other aromatics*	0.983

* The average of C₉ and C₁₀ aromatics

3 結果及び考察

3. 1 ガスクロマトグラム

熱分解ガリソンの 4 種のカラムによる代表的なクロマトグラムを Fig.1~4 に示す。キャピラリーカラムと充填カラムではキャピラリーカラムの方がはるかに良く分離し、同じキャピラリーカラムの液相では OV-101 の方が PEG-20M より良い分離を示した。

これらの図中、メチルジシクロペンタジエン及びジメチルジシクロペンタジエンについては、ジシクロペンタジエンのマスペクトルとこれらのピークのマスペクトルの比較から、各々、メチルジシクロペンタジエン及びジメチルジシクロペンタジエンと同定した (Fig.5)。

従来、熱分解ガリソン中の比較的高沸点の非芳香族炭化水素としてはジシクロペンタジエンだけが知られていたが、その他にこれらメチル及びジメチルジシクロペンタジエンが合計で約 5% 程度含まれていることが分かった。

また、このようなガスクロマトグラムはこれまで当所で分析した熱分解ガリソンのほとんどが同様の

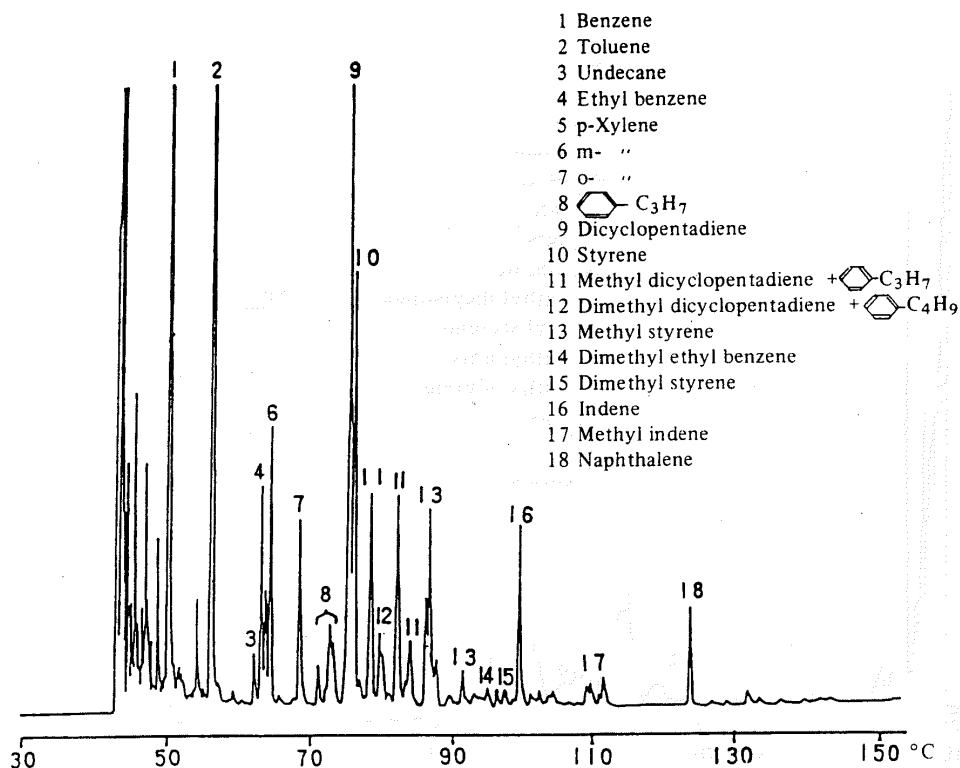


Fig.1 Gas chromatogram of Pyrolysis Gasoline by Capillary column PEG-20M

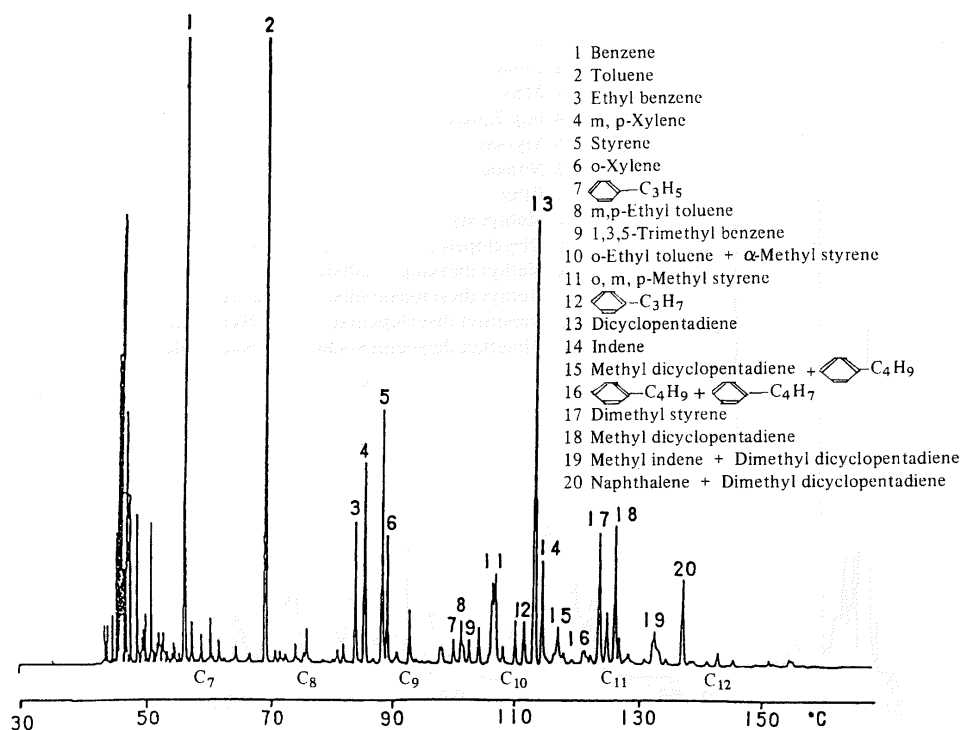


Fig.2 Gas chromatogram of Pyrolysis Gasoline by Capillary column 0V-101

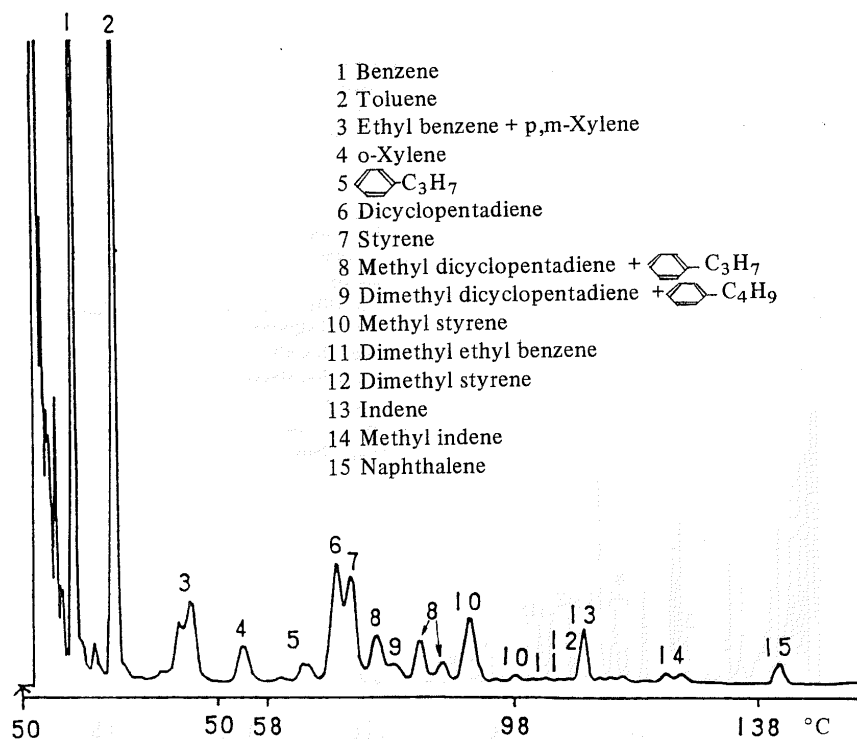


Fig.3 Gas chromatogram of Pyrolysis Gasoline
 by Packed column PEG-20M

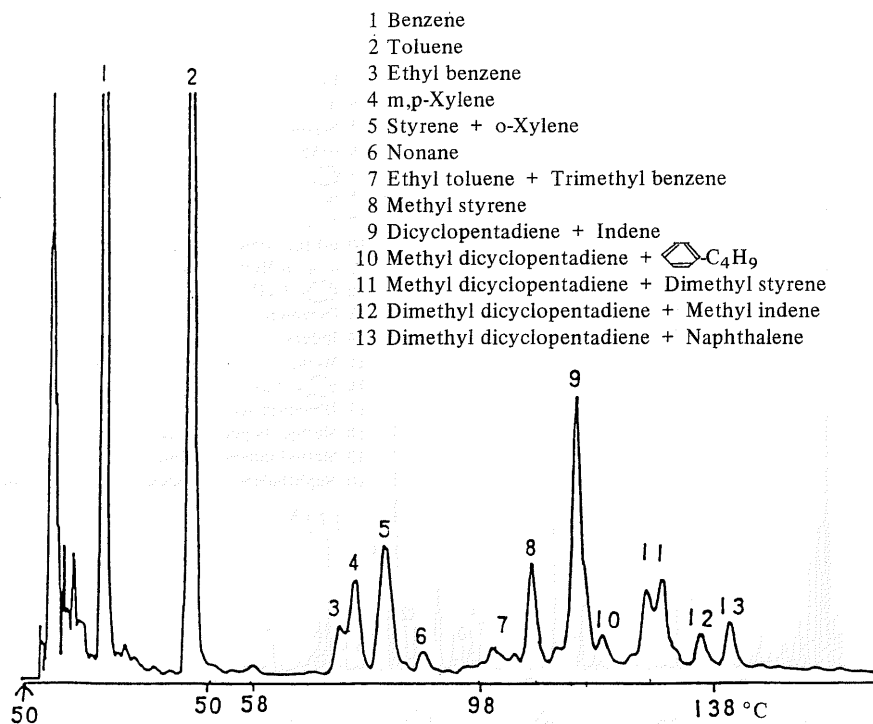


Fig.4 Gas chromatogram of Pyrolysis Gasoline by Packed column OV-101

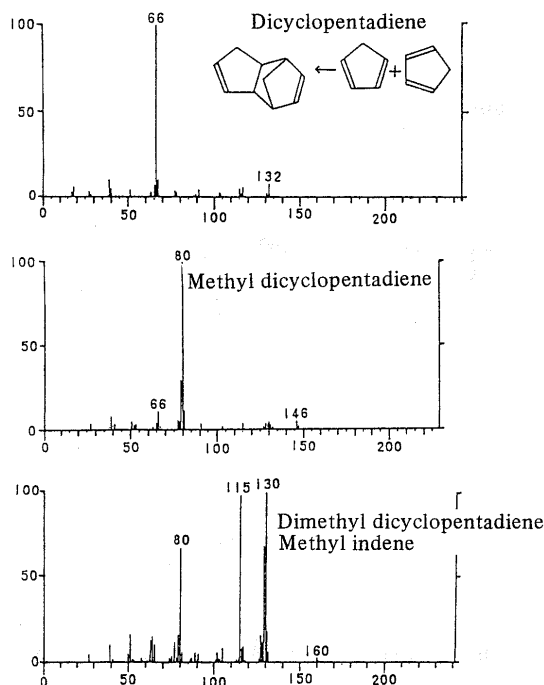


Fig.5 Mass spectra of Dicyclopentadiene and its Homologues

パターンを示し、いずれも類似した組成のものと考えられる。ただ、かなり異ったクロマトグラムを示すものが1件存在した。このもの及び通常の熱分解ガソリンのガスクロマトグラムを Fig.6 に示すが、このものはナフテン類の熱分解時に生じると考えられるジシクロペンタジエン類やインデンおよびスチレンをほとんど含まないことから、熱分解ガソリンという名称で輸入されたものであるが、触媒分解法によって得られたものと推定される。

3・2 芳香族成分の定量

定量性の検討に用いたモデル混合物の組成を Table 3 に示す。ただこの中で、シクロヘキサンについては実際の熱分解ガソリンにはあまり含まれていない。熱分解ガソリン中の脂肪族炭化水素は C_5 炭化水素が大半を占めるが、沸点が低く取扱いが困難なため、その一部をシクロヘキサンで代用したものである。

n-ウンデカンを用いた内部標準として用いた定量結果を Table 4 に示す。液相はいずれも PEG-20M を

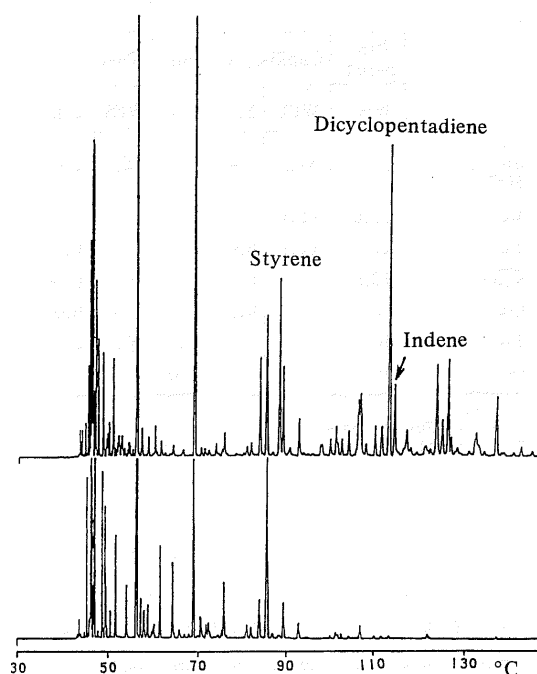


Fig.6 Gas chromatograms of Pyrolysis Gasolines by Capillary column OV-101

Table 3 Composition of a model mixture

Non-aromatic Hydrocarbons	Wt%
n-Pentane (C_5H_{12})	18.3
3,3-Dimethyl-1-butene (C_6H_{12})	18.5
Cyclohexane (C_6H_{12})	10.3
Dicyclopentadiene ($C_{10}H_{10}$)	3.0
Aromatic Hydrocarbons	
Benzene (C_6H_6)	19.6
Toluene (C_7H_8)	13.1
Ethyl benzene	11.3
Xylene (C_8H_{10})	
Styrene (C_8H_8)	2.3
Indene (C_9H_8)	1.5
m-Methyl styrene (C_9H_{10})	1.4
Naphthalene ($C_{10}H_8$)	0.8

用い5回の繰返し測定の前平均値である。

Table 4 から明らかなようにキャピラリーカラムのほうが精度よく定量しているが実際の組成とはかなり異なった値となっており、特に低沸点成分で顕著に差がでている。これはキャピラリーカラムを用いる場合、微量の試料をカラムに導入するために、注入した試料を分割するスプリット方式を用いている

Table 4 Analytical Results of a Model Mixture

	Pre- pared	Capillary column			Packed column		
	Wt%	Wt%	S.D.	C.V.	Wt%	S.D.	C.V.
Non-aromatic H.C.	50.1	32.1	0.40	1.3	45.6	3.4	7.5
Benzene	19.6	15.4	0.48	3.3	19.2	0.69	3.6
Toluene	13.1	12.1	0.47	3.9	13.6	0.49	3.6
<chem>c1ccccc1C2</chem>	13.6	13.1	0.38	2.1	14.7	0.54	3.7
Others	3.7	3.5	0.04	1.1	3.8	0.07	1.8
Total	100.1	76.1	1.9	2.4	96.8	3.3	3.4
(Aromatic)	50.0	44.1	1.3	3.0	51.2	1.6	3.2

S.D. : Standard deviation
C.V. : Coefficient of variation

ことから、注入口インサートでの不均一化⁵⁾が起こり、組成が変化したものがカラム内に入ったためと考えられる。したがって熱分解ガリソンのような沸点範囲の非常に広い複雑な混合物の定量には、オンカラム法など注入方法の検討、あるいは目的とする試料の組成に類似した混合物についてあらかじめ、キャピラリーカラムでの面積補正係数を求めておくなどの操作が必要と思われる。これに対して、注入した試料の全量をカラムに入れるオンカラム法を用いた充てんカラムでは、実際の値に近い値が得られている。またこのことから、計算で求めた面積補正係数も十分使用できると考えられる。

3・3 充てんカラム液相の比較

Fig.3 及び 4 を比較すると明らかなように、0V-101 を用いた場合、ジシクロペンタジエン類がインデン以降に流出する芳香族炭化水素と広範囲に重なっている。これに対して PEG-20M ではジシクロペンタジエン類が比較的狭い範囲に流出し、これらと重なる芳香族炭化水素も芳香族成分中では微量成分であり、これらのピークをすべて非芳香族炭化水素としてカウントしても大きな誤差は生じないと考えられる。Fig.3 中のピーク 7, 8 及び 9 のマススペクトルを Fig.7 に示す。また、従来 PEG-20M の欠点はジシクロペンタジエンとスチレンが分離できないこととされていたが、低いカラム温度で両者を流出させることで、ほぼ分離は可能であった。

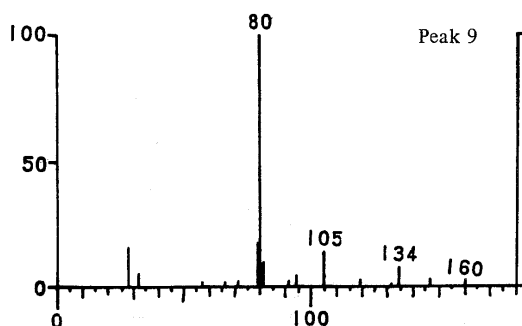
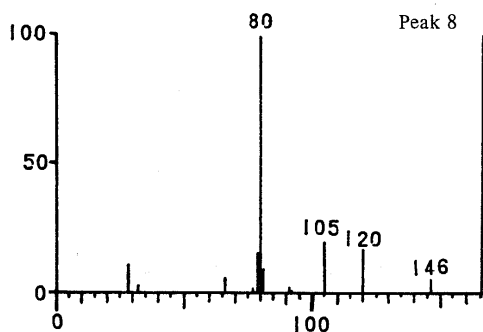


Fig.7 Mass spectra of peak 8 and 9 in Fig.3

m/e 80, 146 : Methyl dicyclopentadiene
m/e 105, 120 : c1ccccc1C3H7
m/e 80, 160 : Dimethyl dicyclopentadiene
m/e 105, 134 : c1ccccc1C4H9

3・4 輸入試料の定量

PEG-20M の充てんカラムを用いる方法で 5 種の分解ガソリンの芳香族成分を定量したところ、51.8～58.5%の範囲ですべての試料が 50%を超えた。

4 要約

4 種類のカラム (PEG-20M 又は 0V-101 をコートした 0.2mmφ×30m の溶融シリカキャピラリーカラム及び上記液相を 5%コートした Chromosorb GAW-DMCS, 80-100mesh を充てんした 3mmφ×2m のガラスカラム) を用いて、熱分解ガリソンのガスクロマトグラムを測定し、主なピークを GC-MS 及び添加法で同定した。その結果、熱分解ガリソン中に存在する比較的高沸点の非芳香族炭化水素

報文 熱分解ガソリンのキャピラリーカラムガスクロマトグラフィー

として従来から知られていたジシクロペンタジエンの他に、メチルジシクロペンタジエン及びジメチルジシクロペンタジエンが併せて約 5%存在することを見出した。

芳香族成分の定量については、熱分解ガソリンの

組成に似せたモデル混合物について検討した結果、n-ウンデカンを用いる内部標準法でカラムは PEG-20M をコートした充てんカラムを用い、オンカラム注入による方法でほぼ満足な結果がえられた

文 献

- 1) 寺嶋政男, 達家清明: 第 17 回税関分析研究発表会要旨集, 30 (1981)
- 2) 「最新ガスクロマトグラフィー II」, 388 (1981)
- 3) T.TÓTH: J.Chromatogr., **279**, 157 (1983)
- 4) E.J.Gallegos et.al.: Anal.Chem., **46**, 157 (1974)
- 5) R.R.Freeman: 「キャピラリー ガスクロマトグラフィー」, 64 (1983) (Y.H.P)