

ノート

キャピラリーガスクロマトグラフィーによる特定石油製品の分析の検討

藤 田 一 衛, 越 前 昭, 佐 藤 里 子*

Analysis of Certain Petroleum Products by Capillary Gas-Chromatography

Kazue FUJITA, Akira ECHIZEN and Satoko SATO*

*Yokohama Customs Laboratory

1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, 231 Japan

Temperature condition of an injection port of gaschromatograph was investigated for the separation of aromatic ingredients in gasoline. With standard samples of which quantity of aromatic ingredients resembles to gasoline, and with repeated experiments, the condition in which variations for the recovery and area correction factor become the least was determined. In applying the area correction factor, two experimental data groups were prepared by taking recoveries into consideration, and quantity values were corrected. Difference between two quantity values was within 0.2 percent.

—Received April 25, 1988—

1 緒 言

国際的な石油事情の変化に伴って、揮発油、灯油、軽油等の特定石油製品の輸入が増加しているが、その中の揮発油は、芳香族成分の含有量によって、関税率表番号が第 27. 07 項と第 27. 10 項に分かれ、税率も異なるため、税関分析においては、輸入揮発油中の芳香族成分の含有量を正確に定量しなければならない。

昭和 62 年 2 月に参考分析法 No.23「ガソリン中の芳香族成分の定量分析法」が制定されて以来、揮発油中の芳香族成分の定量は、内部標準物質を用いて、キャピラリーガスクロマトグラフィーにより行うのを常法としている。

この方法は優れた分離能をもつ反面、試料をスプリッ

ト方式で毛管カラムに導入するため、試料の気化条件によっては、分割された試料の組成が母試料の組成と異なる場合もあり、補正係数の選択によって定量値が大きく変動するので、定量値の信頼性に疑問が残されている。

ここでは、与えられた装置により正確な定量を行うための条件として、試料の気化条件、主として試料注入口の温度について検討し、満足できる結果が得られたので報告する。

2 実 験

2. 1 試薬及び試料

標準試料として各種の芳香族炭化水素（試薬特級）

*横浜税関輸入部分析部門 〒231 横浜市中区海岸通 1-1

を用い、未知試料として、輸入ガソリン及び輸入ミックスドシンナーを用いた。

2. 2 装置及び測定条件

使用した装置及びガスクロマトグラフィーの条件を Table 1 に示す。

Table 1 Conditions of Gas Chromatography

Instrumenta :

Shimadzu GC-9A

Split Sample Injection SPL-G 9

Chromatopac C-R 3 A

Capillary Column :

Shimadzu Hicap-CBP1-50 M-025

Fused Silica 0.2 mm I.D. × 50 m

Chemical Bonded Methyl Silicon 0.25 μ m Th.

Column Oven Temp. : 40°C (4 min.) ~ 210°C

Program Rate : 4°C/min.

Carrier Gas : N_2

Inlet Pressure of N_2 : 1.5 Kg/cm²

Split Ratio : 80 : 1

Detector : FID

H_2 : 0.6 Kg/cm²

Air : 0.5 Kg/cm²

Injection Port Temp. : 300°C, 230°C, 250°C, 270°C, 300°C

2. 3 注入口温度の設定

注入口温度を 200°C, 230°C, 250°C, 270°C 及び 300°C の 5 段階に変えて設定し、組成が正確に分かっている標準試料を注入して、芳香族成分の回収率と面積補正係数を測定し、繰り返し試験により変動を調べた。

参考までに、横浜税関管内で、ガソリン中の芳香族成分の定量分析について、当事者分析の承認を受けている石油関係法人が 12 社あるが、そのうち 10 社がキャピラリーカラムを用いている（残りの 2 社は充てんカラムを用いている）。これらはいずれもスプリット方式で試料をキャピラリーカラムに導入しているため、注入口温度を調べたところ、200°C が 2 社、220°C が 2 社、225°C が 1 社、230°C が 1 社、250°C が 4 社という結果であった。

2. 4 標準試料の調製

繰り返し試験に用いた標準試料の組成を Table 2 に

示す。内部標準物質にイソプロピルベンゼンを 10 容量% 用いた。各芳香族成分の標準品（純度 99% 以上の試薬）を沸点の高い順に駒込ピペットでメスフラスコ（10ml 容）に採り、正確に量って混合した。組成割合は、おおむね 50% の境界値に近い輸入ガソリンの組成に近似させた。かなり長期間の試験が予想されたので、脂肪族成分としては、沸点の低い石油エーテルに代えてイソオクタンを用いた。標準試料は冷蔵庫に保管して実験に供した。

Table 2 Composition of Standard Mixture

	Name	Vol. ml	Wt. g	Aroma Wt. %
1	Isopropyl benzene	1.0	0.8223	
2	Benzene	0.3	0.2678	3.8349
3	Toluene	1.5	1.3192	18.8911
4	Ethyl benzene	0.3	0.2647	3.7905
5	m,p-Xylene	0.4+0.8	1.0612	15.1965
6	o-Xylene	0.4	0.3569	5.1108
7	1,2,4-Trimethylbenzene	0.3	0.2800	4.0096
8	n-Propyl benzene	0.03	0.0163	0.2334
	Isoc-Octane	5ml	3.4171	
	Total	10ml	7.8053	
	Total Aroma %			51.0668
		IS. WT	0.8223	
		SPL. WT	6.9832	

2. 5 試料の注入量

試料は、ハミルトン社製マイクロシリンジ 7101 N（最小目盛 0.01 μ l, 最大容量 1.0 μ l）を用いて、コールドニードル法によって注入した。

注入量と総ピーク面積との間には Fig. 1 に示すような直線関係があるが、注入量を 0.1 μ l ないし 0.3 μ l の少量とした場合には、ピーク面積の変動がかなり大きく、注入口温度が低い場合に異常値の発生頻度が高くなる。

試料の注入量を 0.5 μ l にすると、ピーク面積は 10×10^5 (μ V · sec.) 程度となり、変動も小さくなるので、注入量を常に 0.5 μ l とした。

ノート キャピラリーガスクロマトグラフィーによる特定石油製品の分析の検討

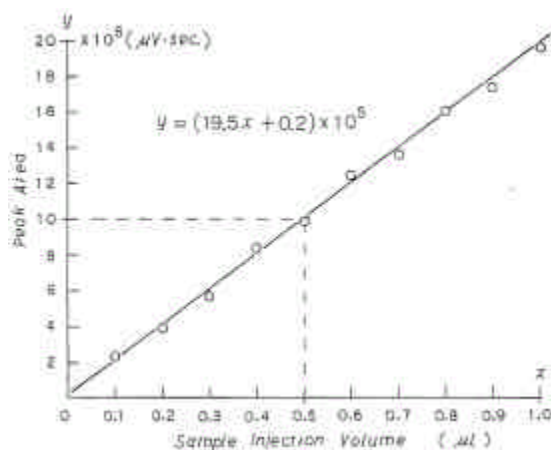


Fig. 1 Relationship Between Sample Injection Volume and Peak Area

2. 6 試料の注入時間

試料の注入時間については、0.01 分から 0.10 分までの間を 0.01 分刻みで検討したが、経験的に 3 秒ないし 4 秒で十分と認められるので、スタートボタンを押すと同時に始動するデジタル時計に合わせて、常に 0.06 分 (3.6 秒) でマイクロシリンジの針を抜き取ることにした。

3 結果及び考察

3. 1 標準試料の分析

標準試料 0.5 μl を Table 1 の条件でガスクロマトグラフに注入し、得られたガスクロマトグラムの一例を Fig. 2 に示す。

イソプロピルベンゼン (IPB) を内部標準とし、各芳香族成分の面積補正係数 (FACTOR) をすべて 1 に設定し、内部標準法で定量した結果を示しているが、濃度値 (CONC) は、さきに Table 2 で示した標準試料の組成割合とは異なる数値となっている。

標準試料の組成割合と定量により得られた濃度値とを比較した結果を Table 3 に示す。

各芳香族成分の回収率 (B/A) と補正係数 (FACTOR) とは逆数の関係にあり、測定された濃度値 (B) に補正係数を掛ければ、元の正確な重量割合 (A) に復元することができる。

Table 3 において Factor は、Fig. 3 に示したキャリ

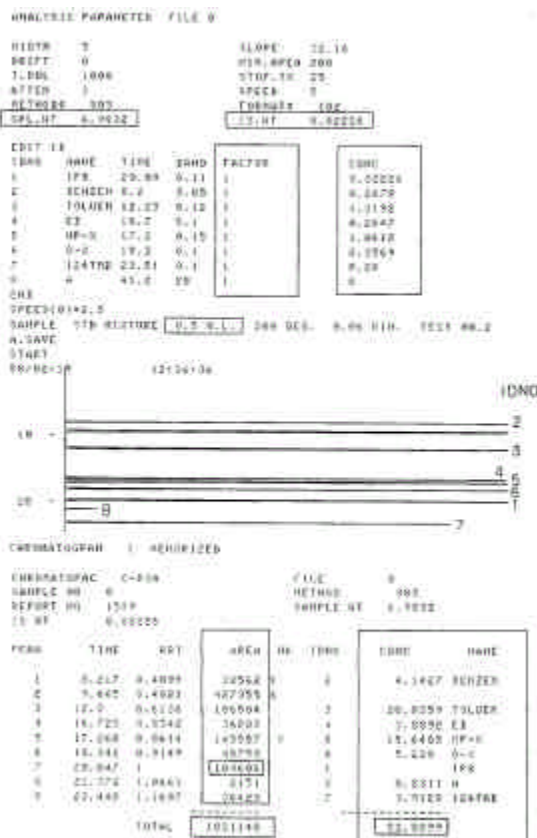


Fig. 2 Gas Chromatogram of Standard Mixture

Table 3 Recovery of Standard Aroma

Standard Mixture		Report		B	Calibrst
IDNO	Name	wt.%(A)	CONC(B)	A	FACTOR
1	IPB				1
2	B	3.8349	4.1427	1.0802	0.9257
3	T	18.8011	20.0309	1.0606	0.9428
4	EB	3.7905	3.8892	1.0260	0.9746
5	MP-X	15.1965	15.8402	1.0292	0.9716
6	O-X	5.1106	5.2380	1.0249	0.9757
7	TMB	4.0096	3.9128	0.9759	1.0247
8	A	0.2334	0.2311		
Total Aroma		51.0668	53.0899	1.0396	
Recovery			103.96%		

ブレーションラン (クロマトパックによる補正係数の自動計算) により得られた Factor の小数点第 4 位まで示した。

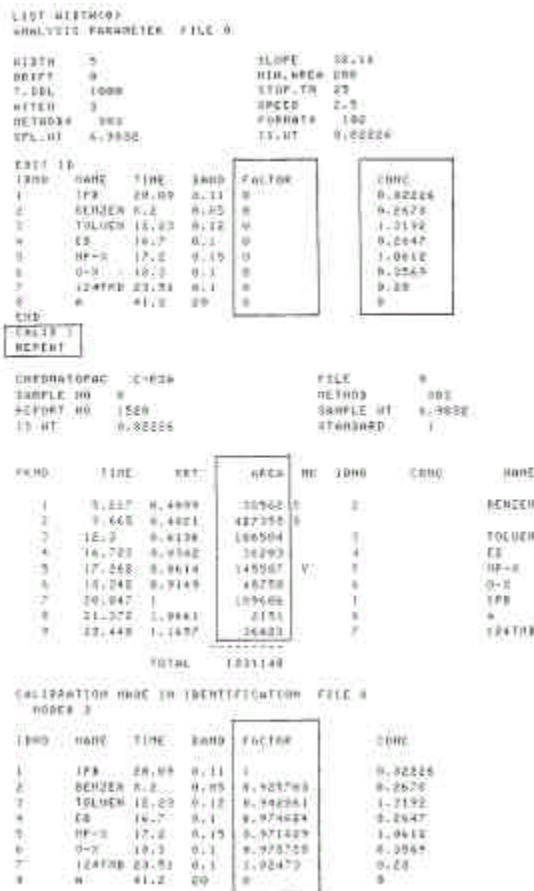


Fig. 3 Calibration of Factor by Chromatopac C-R3A

以下では、総芳香族成分の回収率をパーセントで表わし、測定条件による回収率と補正係数の変動を調べた。

3. 1. 1 回収率と補正係数の変動

一例として、注入口温度を 250°C とした場合の、標準試料の分析結果を Table 4 に示す。

同一日において、45 分間隔で 10 回の繰り返し試験を行い、試験の順序にかかわらず回収率の大きい順に配列して作表した。

回収率が大きくなるほど、ベンゼン (B)、トルエン (T)、エチルベンゼン (EB)、m, p-キシレン (MP-X) 及び o-キシレン (O-X) の補正係数は、いずれも小さくなる傾向を示し、これに対して 1, 2,

Table 4 Variations of Factor Inject. Temp. 250°C

Test No.	Recovery %	FACTOR					
		B	T	EB	MP-X	O-X	TMB
4	101.1	0.996	0.976	0.999	0.995	1.001	1.036
3	100.3	0.994	0.991	1.000	0.997	1.001	1.022
10	100.1	0.995	0.994	1.004	0.999	1.004	1.024
6	100.0	0.995	0.995	1.004	0.996	1.000	1.021
8	99.6	1.002	0.999	1.008	1.002	1.007	1.022
1	99.5	1.000	1.002	1.009	1.003	1.006	1.021
7	99.4	1.007	1.003	1.008	1.004	1.008	1.019
2	99.3	1.009	1.006	1.010	1.004	1.006	1.015
9	99.2	1.010	1.005	1.011	1.005	1.009	1.018
3	99.0	1.025	1.014	1.011	1.004	1.008	1.012
11	10						
2	99.8	1.001	0.999	1.007	1.001	1.006	1.020
SD	0.6	0.015	0.010	0.004	0.004	0.003	0.004
C.V.	%0.6	1.5	1.0	0.4	0.4	0.3	0.4

IS: Isopropylbenzene=1.000

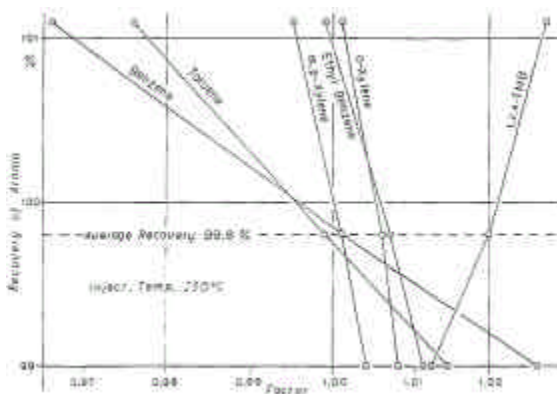


Fig. 4 Relationship between Recovery of Aroma and Factor

4-トリメチルベンゼン (TMB) の補正係数は、逆に大きくなる傾向を示している。

注入口温度を 250°C とした場合の、回収率と補正係数との関係をグラフにして Fig. 4 に示す。

この図から、回収率と補正係数は、同じ日においても測定するたびに変化し、相互に数字が交錯するような複雑な変動をしていることが分かる。

回収率が変わると連動して補正係数が変わるが、仮りに補正係数を定数化して、例えば平均値を採って、未知

試料を定量する場合の補正係数とすると、もし未知試料の芳香族成分回収率が、補正係数測定の場合の平均回収率（99.8%）と異なるときには、正確な定量値が得られないということになる。

しかも未知試料の回収率は、測定者にとっては知ることができないので、最も適合する補正係数を選定することは不可能といえる。

従って定量分析のための最適条件としては、さらに回収率と補正係数の変動が小さくなる条件を探す必要がある。

3. 1. 2 補正係数の日替り変動

Table 5 Daily Variation of Factor Inject.Temp.250 °C

Recovery		FACTOR					
Date	%	B	T	EB	MP-X	O-X	TMB
Feb. 8	104.6	0.805	0.932	0.965	0.972	0.979	1.032
	103.7	0.927	0.944	0.978	0.975	0.980	1.031
	103.3	0.929	0.949	0.980	0.978	0.984	1.037
	103.2	0.932	0.950	0.980	0.978	0.982	1.033
	102.3	0.960	0.962	1.077	0.983	0.989	1.029
	(103.4)						
Jan 16	102.4	0.941	0.959	0.987	0.984	0.991	1.031
	101.0	0.978	0.981	0.995	0.990	0.998	1.029
	100.1	0.999	0.992	1.002	0.997	1.005	1.027
	98.6	1.036	1.017	1.013	1.007	1.008	1.013
	97.8	1.048	1.031	1.021	1.013	1.014	1.004
	(100.0)						
Feb. 1	98.9	1.025	1.014	1.014	1.007	1.007	1.006
	98.7	1.029	1.015	1.015	1.008	1.011	1.012
	98.5	1.028	1.017	1.016	1.009	1.012	1.013
	98.4	1.033	1.020	1.017	1.009	1.013	1.012
	97.6	1.057	1.034	1.022	1.015	1.015	1.001
	(98.4)						

n = 5 Each Day IS = Isopropylbenzene = 1.000

Table 5 に回収率と補正係数の日替り変動を示す。1 日につき 5 回づつ繰り返し試験を行った結果、日が異なると変動の水準にも変化があることが分かった。このことから、補正係数は未知試料の定量を行うその都度、並行して測定しなければならないといえる。

3. 1. 3 注入口温度による補正係数の変動

これまで注入温度 250°C について検討したが、250°C 以外の温度についても同様の実験を行ったので、その結果をまとめて Table 6 に示す。

Table 6 Thermal Variations of Factor

Inject. Temp.	Recovery %	FACTOR						
		B	T	EB	MP-X	O-X	TMB	
200	Mx	106.0	0.875	0.913	0.964	0.964	0.968	1.037
	T	103.7	0.933	0.943	0.970	0.976	0.982	1.031
	Mi	100.8	0.985	0.984	0.998	0.999	0.994	1.021
	C.V.	1.4%	5.5	2.1	1.0	0.8	0.8	0.5
230	Mx	102.0	0.957	0.962	0.991	0.987	0.995	1.036
	T	99.9	1.019	0.988	1.006	1.001	1.010	1.038
	Mi	96.5	1.279	1.023	1.019	1.012	1.022	1.034
	C.V.	1.4	9.1	1.6	0.7	0.6	0.7	0.5
250	Mx	101.1	0.960	0.978	0.999	0.995	1.001	1.026
	T	99.8	1.001	0.999	1.007	1.001	1.006	1.020
	Mi	98.9	1.025	1.014	1.011	1.004	1.008	1.012
	C.V.	0.6	1.5	1.0	0.4	0.4	0.3	0.4
270	Mx	99.8	0.998	0.999	1.006	1.005	1.003	1.015
	T	99.0	1.019	1.012	1.012	1.007	1.008	1.011
	Mi	97.7	1.058	1.033	1.021	1.014	1.013	1.003
	C.V.	0.8	1.9	1.2	0.6	0.5	0.4	0.6
300	Mx	102.5	0.947	0.961	0.986	0.982	0.985	1.026
	T	102.0	0.962	0.968	0.989	0.985	0.987	1.018
	Mi	101.3	0.973	0.980	0.995	0.990	0.990	1.000
	C.V.	0.4	0.9	0.6	0.3	0.3	0.2	0.4

n = 10 Each Temp. IS = Isopropylbenzene = 1.000

各温度ごとに 10 回の繰り返し試験を行ったが、ここでは、回収率の最大値、最小値、平均値及びこれらに対応する各芳香族成分の補正係数を示した。標準偏差は省略して変動係数 (C. V. %) の記載にとどめた。

注入口温度が高くなるほど、おおむね変動係数は小さくなる傾向があり、注入口温度を 300°C とした場合に、回収率と各補正係数の変動が最小となった。

以下では注入口温度 300°C を検討の対象とした。

3. 2 未知試料の分析

注入口温度を 300°C に設定して、組成未知の輸入揮発油中の芳香族成分の定量分析を行った。

3. 2. 1 未知試料の予備分析

未知試料の定量を行う前に、試料中の芳香族成分を

確認し、主要芳香族成分の割合を推定するために、予備分析を行った。

Table 1 の条件で注入口温度を 300℃とし、未知試料 0.5 μl を注入し、得られたガスクロマトグラムの一例を Fig. 5-1 に示す。

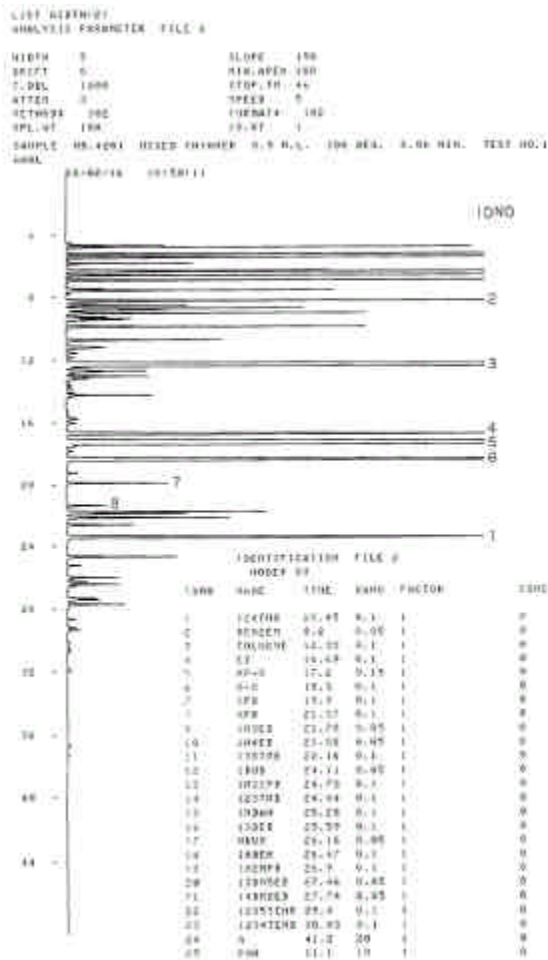


Fig. 5-1 Trial Analysis of Unknown Sample

芳香族成分の確認は、基準ピーク (ID NO.1) に 1, 2, 4-トリメチルベンゼン (124 TMB) を選び、これに対する各芳香族成分の相対保持時間 (RRT) により同定するように ID ファイルを設定して行った。

主要芳香族成分の割合は面積百分率により推定した。

使用したクロマトパックでは、ID ファイルの FACTOR をすべて 1 にして、修正面積百分率法の指定を

行うことにより、Fig. 5-2 び Fig. 5-3 に示した分析データが得られる。

Fig. 5-1 において ID NO. 7 のピークはイソプロピルベンゼンであるが、これは定量分析で用いる内部標準物質と同一成分であるので、ここでその含有率を確認しておく必要がある。

FILE	NAME	RT	CONC	AREA	PERCENT	IDENT	NAME
1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
2	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
3	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
4	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
5	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
6	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
7	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
8	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
9	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
10	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
11	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
12	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
13	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
14	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
15	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
16	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
17	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
18	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
19	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
20	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
21	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
22	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
23	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
24	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
25	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
26	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
27	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
28	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
29	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
30	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
31	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
32	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
33	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
34	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
35	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
36	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
37	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
38	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
39	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
40	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
41	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
42	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
43	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
44	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
45	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
46	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
47	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
48	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
49	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
50	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
51	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
52	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
53	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
54	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
55	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
56	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
57	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
58	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
59	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
60	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
61	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
62	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE
63	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	12.4	1	1	1	1	1,2,4-TRIMETHYLBENZENE

Fig. 5-2 Trial Analysis of Unknown Sample

未知試料中のイソプロピルベンゼンの含有率 (IPB%) は、Fig. 5-3 のピーク No. 63, IPB の濃度値 (CONC) によって知ることができる。

Fig. 5-3 において、ピーク No. 64 の n-プロピルベンゼン (ID No. 8 NPB) 以下の中小のピーク群については、後の定量分析において「その他の芳香族成分」として、一括集計することとした。

ノート キャピラリーガスクロマトグラフィーによる特定石油製品の分析の検討

Peak No.	Retention Time (min)	Area	Height	Width	Height	Area	Height
1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
10	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
11	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
12	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
13	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
14	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
15	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
16	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
17	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
18	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
19	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
20	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
21	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
22	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
23	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
24	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
25	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
26	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
27	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
28	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
29	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
30	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
31	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
32	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
33	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
34	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
35	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
36	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
37	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
38	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
39	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
40	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
41	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
42	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
43	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
44	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
45	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
46	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
47	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
48	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
49	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
50	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
51	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
52	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
53	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
54	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
55	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
56	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
57	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
58	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
59	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
60	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
61	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
62	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
63	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
64	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
65	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
66	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
67	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
68	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
69	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
70	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
71	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
72	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
73	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
74	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
75	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
76	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
77	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
78	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
79	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
80	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
81	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
82	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
83	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
84	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
85	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
86	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
87	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
88	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
89	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
90	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
91	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
92	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
93	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
94	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
95	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
96	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6	10.6
97	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
98	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
99	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
100	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0

Fig. 5-3 Trial Analysis of Unknown Sample

3. 2. 2 未知試料の定量分析

内部標準物質としてイソプロピルベンゼン約 0.5ml を、共栓付三角フラスコ (20ml 容) に正確に量り採り、これに約 5ml の未知試料を加えて再び正確に重量を量り、混合して定量用試料とした。

Table 1 の条件で注入口温度を 300°C とし、定量用試料 0.5 μl を注入し、得られたガスクロマトグラムの一例を Fig. 6-1 に示す。

芳香族成分の同定は、ID ファイルの基準ピーク (ID No.1) にイソプロピルベンゼン (IPB) を設定し、これに対する各芳香族成分の相対保持時間 (RRT) を比較することにより行った。ID No.8 の n-プロピルベンゼン以下の中小ピーク群については「その他の芳香族成分」として一括集計するよう、ID ファイルに ID No.8 (NAME: A) によるグルーピングを指定した。このグループには 1, 2, 4-トリメチルベンゼンの補正係数を適用することとした。

芳香族成分の定量は、分析パラメーターファイルに、

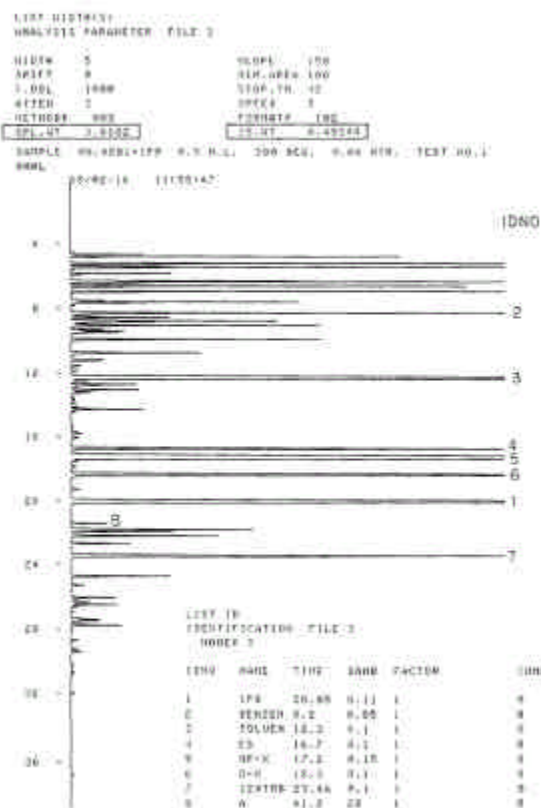


Fig. 6-1 Quantitative Analysis of Unknown Sample

定量用試料中の未知試料の重量 (SPL.WT) と内部標準物質の重量 (IS.WT) を入力し、ID ファイルの各成分の FACTOR をすべて 1 に設定して、内部標準法により行った。

ここで IS、WT は、さきに定量用試料調製の際に量り採ったイソプロピルベンゼンの重量に、未知試料中に含まれるイソプロピルベンゼンの重量 (SPL.WT に予備分析で得られた IPB% を乗じて算出する。) を加えた重量とした。

Fig. 6-1 に例示したガスクロマトグラムの記録が終ると、ひきつづき Fig. 6-2 及び Fig. 6-3 に示した定量分析の結果が報告される。

各芳香族炭化水素の成分名とその濃度値が読み取れるが、これらの数値は補正係数を 1 として計算されているので、最終的な定量値とはいえない。

これらを正確な定量値とするには、最も適合した補正係数で濃度値を補正するといい、空白となっているピーク No.63 (ID No.1) のイソプロピルベンゼンの数

PROJ	TIME	EST	WEEK NO	STATUS	CONE	DATE
31	15,517	8,7745	177	0		
32	15,683	8,7829	338	V		
33	15,738	8,7866	887	0		
34	16,017	8,7999	1870	V		
35	16,267	8,8117	118	0		
36	16,7	8,8236	88979	0	2,7495	TD
37	17,272	8,8621	889549	V	19,5420	SP-V
38	17,483	8,8723	1008	V		
39	17,802	8,8899	729	0		
40	18,258	8,9168	88990	V	0	7,7495 0-3
41	18,5	8,9225	167	V		
42	19,208	8,9556	662	0		
43	20,833	9,1283	1	1	1	SPB
44	21,243	9,1552	2307	0	0,2291	0
45	21,742	9,1853	13649	0	1,3383	0
46	21,846	9,1899	5859	0	0,2767	0
47	22,125	9,1949	10859	0	0,3949	0
48	22,4	9,1991	1086	0	0,375	0
49	22,673	9,1937	83480	7	0,2222	1-6 FIVE
50	24,150	9,2059	379	0	0,017	0
71	24,597	9,2215	8640	0	0,6543	0
72	25,223	9,2536	384	0	0,3571	0
73	25,942	9,2774	2785	0	0,2741	0
74	26,109	9,3032	491	0	0,4455	0
75	26,292	9,3124	1340	0	0,132	0
76	26,425	9,3191	3899	0	0,3881	0
77	26,567	9,3261	569	0	0,05	0
78	26,705	9,3443	192	0	0,218	0
79	27,202	9,364	1869	0	0,1861	0
80	27,417	9,3686	8813	0	0,1783	0
81	27,7	9,3827	3431	0	0,208	0
82	27,993	9,3769	183	0	0,0144	0
83	28,425	9,4229	591	0	0,3889	0
84	29,638	9,4707	121	0	0,9124	0
85	29,183	9,4767	571	0	0,2562	0
86	29,342	9,4846	776	0	0,2765	0
87	29,123	9,4842	553	0	0,2548	0
88	29,488	9,5179	203	0	0,0201	0
89	29,799	9,5227	228	0	0,0275	0
90	29,767	9,5236	679	0	0,0025	0
91	30,232	9,5364	134	0	0,0122	0
92	31,918	9,7394	349	0	0,034	0
93	36,678	9,8797	280	0	0,8896	0
94	37,382	9,8621	159	0	0,0157	0
TOTAL					62,0216	

GROUP 1	TIME
1	0
2	0,0763
3	27,3866
4	0,5491
5	28,2432
6	7,7495
7	4,6828
8	0,2428

Fig. 6-2 Quantitative Analysis of Unknown Sample

疑問が残ることになる。

この問題を解決するために、以下では未知試料に対する補正係数の適用方法について、一つの仮説を立てて実験を行った。

すなわち、未知試料について 2 回の繰り返し試験を行い、標準試料についても、並行して 2 回の繰り返し試験を行って、2 組のデータの組み合わせを作って補正する場合、もし未知数試料の回収率と標準試料の回収率がそれぞれに同じであるならば、2 回の未知試料の測定値は異なっているとしても、それぞれが最も適合した補正係数で補正されるはずであるから、得られる二個の補正値は全く同じ数値になる、という仮説を立てた。

ここで、未知試料の回収率については測定することができないので、未知試料の測定値のうち数値の大きい方が回収率も大きいと見なし、これに回収率の大

きい方の補正係数を適用し、測定値の小さい方には回収率の小さい方の補正係数を適用することにした。

3. 2. 4 定量結果と繰り返し精度

定量分析が最適条件で行われるならば、2 回の繰り返し試験により得られる 2 個の定量値は、同一の数値となるか、さもなくばかなり接近した数値となることが想定されるので、注入口温度を 250℃、270℃及び 300℃の 3 段階に設定し、未知試料と標準試料について、設定条件ごとにそれぞれ 2 回づつ試験を行い、繰り返し精度を比較して仮説の成否を確かめた。

Table 7 に芳香族成分約 70% の輸入ミックスドシンナーの分析結果を示す。

Table 7 Analytical Results of Mixed Thinner

Inject. Temp.	Test NO.	Report Aroma%	Factor (Recovery)	Correct. Aroma%	Average %
250℃			(%)		70.82
	1	73.78	(104.58)	71.21	
	2	71.31	(103.66)	69.45	
	Dif.	2.47		1.76	
270℃					71.70 ²
	1	73.53	(103.86)	71.51	
	2	73.33	(102.67)	71.99	
	Dif.	0.20		-0.39	
300℃					71.71 ²
	1	71.45	(99.64)	71.72	
	2	71.98	(99.44)	71.71	
	Dif.	0.53		0.03	

各補正係数の数値は記載を省略し、代りに補正係数測定時の回収率を括弧の中に示した。2 回の繰り返し試験の成績の差は、注入口温度が高くなるほど縮小する傾向があり、300℃において最小となっている。

仮説に従って補正係数を適用し、得られた定量値を比較すると、300℃においては、数値を小数点以下第 1 位で丸めると、まったく同一の 71.7% となり、仮説の成立が認められる。

Table 8 に芳香族成分約 45% の輸入モーターガソリンの分析結果を示す。

ここでも注入口温度が高くなるほど 2 回の試験成績の差は縮小し、300℃において最小となっている。

Table 8 Analytical Results of Motor Gasoline

Inject. Temp.	Test NO.	Report Aroma%	Factor (Recovery)	Correct. Aroma%	Average %
250℃			(%)		44.76 ²
	1	45.67	(103.30)	45.17	
	2	44.86	(103.23)	44.36	
	Dif.	0.81		0.81	
270℃					44.86 ²
	1	45.81	(103.74)	45.06	
	2	45.10	(102.67)	44.67	
	Dif.	0.71		0.39	
300℃					45.59
	1	45.77	(101.39)	45.61	
	2	45.32	(99.44)	45.57	
	Dif.	0.45		0.04	

仮説に従って補正係数を適用し、得られた 2 個の定量値も、300℃においては、数値を小数点以下第 1 位で丸めると、やはり同一の 45.6% となり、前記と同様に仮説の成立が認められる。

上記の 2 件を含めて 6 件の輸入揮発油について、注入口温度を 300℃として定量を行った結果では、2 回の繰り返し試験による定量値の差は、0.01% から 0.19% までの範囲内にあり、定量分析の繰り返し精度が格段に向上した。

4 要 約

キャピラリーガスクロマトグラフィーにより、揮発油中の芳香族成分を定量する場合の試料の気化条件（主として試料注入口温度）について検討した。

揮発油中の芳香族成分の組成に近似した割合で調製した標準試料を用いて繰り返し試験を行い、芳香族成分の回収率と面積補正係数の変動が最小となる条件を求めた。

注入口温度を 300℃に設定し、内部標準物質にイソプロピルベンゼンを用いて、輸入揮発油中の芳香族成分を 2 回繰り返し測定した。同一条件のもとで、標準試料についても 2 回の繰り返し試験を行い、芳香族成分の回収率と面積補正係数を測定した。

面積補正係数の適用においては、回収率の大小を考慮に入れて 2 組のデータの組み合わせを作り、定量値

の補正を行った。得られた 2 個の定量値の差は 0.2%以下に収まり、定量分析の繰り返し精度が向上した。

文 献

- 1) 関税中央分析所：参考分析法 No.23 (1987)
- 2) 湯浅正人, 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子：本誌 27, 57 (1987)
- 3) 水城勝美, 越膳 昭, 佐藤里子：本誌 27, 163 (1987)
- 4) 杉本成子, 嶋田 勝：本誌 25, 35 (1985)