

ノート

強極性キャピラリーカラムによるガソリン中の芳香族成分の定量

藤田一衛, 佐藤里子, 桜井輝孝*

Determination of Aromatic Hydrocarbon in Gasoline
by High-Polarity Capillary Gas Chromatography

Kazue FUJITA, Satoko SATO and Terutaka SAKURAI*

*Yokohama Customs Laboratory

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

A rapid and precise method by a gas chromatograph with high polarity capillary has been developed for the quantitative analysis of aromatic hydrocarbon in gasoline and reformate.

Chromatograms obtained by measuring sample and standard sample of which composition was prepared to be similar to that of sample were put into the memory of a GC - computer so that results of calculations by peak area normalization method, correct peak area normalization method and internal standard method are available.

It was shown that there was no significant difference between correct peak area normalization method and internal standard method, and the former was useful for the rapid quantitative analysis of aromatic hydrocarbons in gasoline and reformate.

1 緒 言

輸入ガソリン中の芳香族成分をキャピラリーガスクロマトグラフィーにより定量する場合, 従来は, シリコン系の無極性カラムを使用し, イソプロピルベンゼンを内部標準物質として内部標準法により定量分析を行ってきた。

この方法¹⁾は, 優れた分離能により精度良く定量できる反面, 分析に長時間を要するという難点がある。

海外から揮発油等の特定石油製品の輸入が増え, また, 国内で製造される改質油等についても, 迅速かつ正確な分析を要求される現状にあるため, 今回は, ポリエチレングリコール系の強極性キャピラリーカラム

を使用して分析所要時間の短縮をはかり, 定量分析上の諸条件を検討した。

実際の試料としては, リフォーメートプラントにより製造された改質油($C_{6,7}$ 留分)を用いて実験を行い, プロセスガスクロマトグラフにより測定された結果と比較した。

また, この分析条件を輸入ガソリンの芳香族成分の定量にも応用して, 定量分析の迅速化をはかった。

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、試料として、リリフォーメート ($C_{6,7}$ 留分) 及び輸入ガソリンを用いた。

2.2 装置及び測定条件

装置及び測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Conditions of Gas chromatography

Instruments :

Shimadzu GC-9A

Split Sample Injection SPL-G9

Chromatopac C-R 3A

Capillary Column :

HiCap CBP 20-25 M-025

0.2 mm×25 m

0.25 μ m Th.PEG 20 M

Detector : FID

Carrier Gas ; N₂

Inlet Pressure of N₂ ; 0.4 Kg/cm²

Split Ratio ; 60 : 1

column Over Temp ; 60° (4 min.) ~ 220

Program Rate ; 6° /min.

Injection Port Temp. ; 250

Sample Injection Volume ; 0.5 ul

Sample Injection Time ; 5 sec.

2.3 キャリヤーガス入口圧力の設定

キャリヤーガスの圧力を変えると、キャピラリーカラム内の流量が変り、各芳香族成分のリテンションタイムも変化する。

キャリヤーガス入口圧力と石けん膜流量計で測定したキャピラリーカラム出口流量との関係を Table 2 及び Fig. 1 に示す。

Table 2 Relationship between Inlet Pressure of N₂ and Column Flow

Inlet Pressure of N ₂ (kg/cm ²)	Column Flow (ml/min.)
1.2	1.56
1.0	1.16
0.8	0.822
0.6	0.587
0.4	0.368
0.2	0.160

Column oven Temp. 40°C

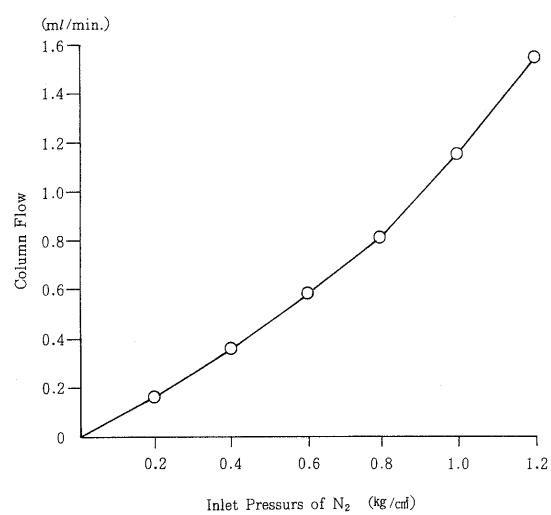


Fig. 1 Relationship between Inlet Pressure of N₂ and Column Flow

キャリヤーガス入口圧力と各芳香族成分のリテンションタイムとの関係を Table 3 及び Fig. 2 に示す。

Table 3 Relationship between Inlet Pressure and Retention Time

(min.)

Aroma	Inlet Pressure (kg/cm ²)					
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
Benzene	12.6	7.1	4.8	3.7	2.9	2.4
Toluene	15.5	9.5	6.8	5.4	4.4	3.7
Ethylbenzene	18.2	11.9	8.9	7.5	6.3	5.4
p-Xylene	18.5	12.2	9.2	7.7	6.5	5.6
m-Xylene	18.7	12.4	9.4	7.9	6.7	5.8
o-Xylene	20.2	13.7	10.6	9.0	7.8	6.9
1,2,4-TMB	23.3	16.6	13.4	11.7	10.4	9.4

Column Temp. 60° (4 min.) ~ 220° , 6 °/min
1,2,4-TMB = 1,2,4-Trimethylbenzene

ノート 強極性キャピラリーカラムによるガソリン中の芳香族成分の定量

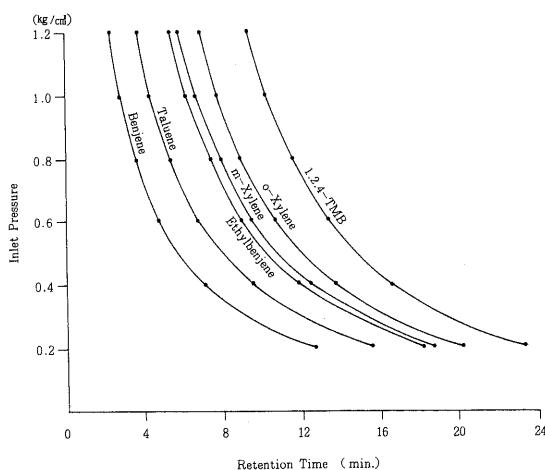


Fig. 2 Relationship between Inlet Pressure and Retention Time

圧力を大きくすれば、リテンションタイムは小さくなり分析所要時間を短縮できるが、定量条件としては、カラムに分割導入される試料の組成が母試料の組成と異なってはならない。

実際に、芳香族成分の含有量が 50.00%になるように調製した標準試料を注入し補正係数を 1 として内部標準法で定量した結果を Table 4 に示す。

Table 4 Recovery of Standard Aroma

Inlet Pressure (kg/cm²)	Split Ratio					Average Aroma (%)
	100:1	80:1	60:1	50:1	40:1	
1.0	51.6	52.4	53.7	51.2	51.6	52.1
0.8	51.9	51.4	51.4	50.8	51.4	51.4
0.6	50.7	50.6	50.8	50.6	50.5	50.6
0.5	50.1	50.5	50.6	50.2	50.6	50.4
0.4	50.1	49.9	50.1	50.0	50.3	50.1

Aroma Contents of Standard Mixture=50.00%
Area Correction Factor=1.000

圧力とスプリット比を変えて芳香族成分の回収率を調べてみると、圧力が小さいほど定量値は 50%に近く傾向を示すが、スプリット比の大小は、定量値にさほど影響を及ぼさない。

Fig. 3 に圧力と定量値(平均)の関係を図示した。定量値が 50%に近くなるほど組成の偏りは小さいと考えられ、各芳香族成分の補正係数も 1 に近い値となるので分析所要時間も配慮して、定量条件としては、キャリヤーガス入口圧力を 0.4 kg/cm^2 に設定することとした。

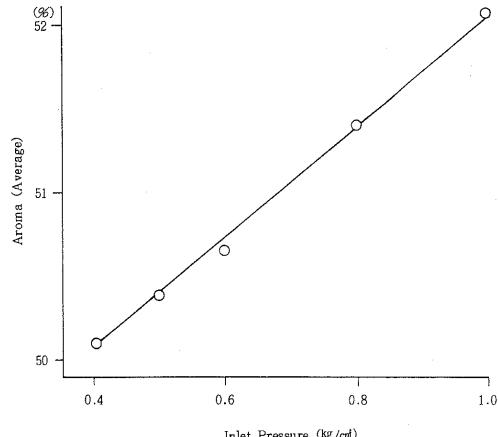


Fig. 3 Recovery of Standard Arome

2.4 スプリット比の設定

キャリヤーガス入口圧力を 0.4 kg/cm^2 に固定し、スプリットガスの流量を調節してスプリット比を変更するとピーク面積は、スプリット比に反比例して変動する。スプリット比とピーク面積との関係を Fig. 4 に図示した。

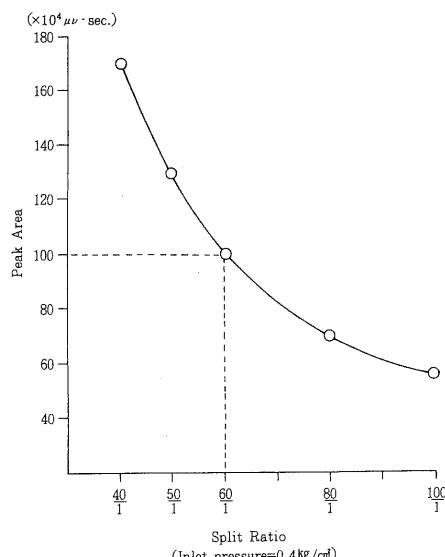


Fig. 4 Relationship between Split Ratio and Peak Area

ここでは、ピーク面積がおおむね $100 \times 10^4 \mu\text{V} \cdot \text{sec}$ となるようにスプリット比を 60 : 1 に設定した。

2.5 面積百分率法による予備分析
クロマトパックの FILE1 に面積百分率法用の ID ファイルを設定して、未知試料の予備分析を行った。

その一例を Fig. 5 に示す。

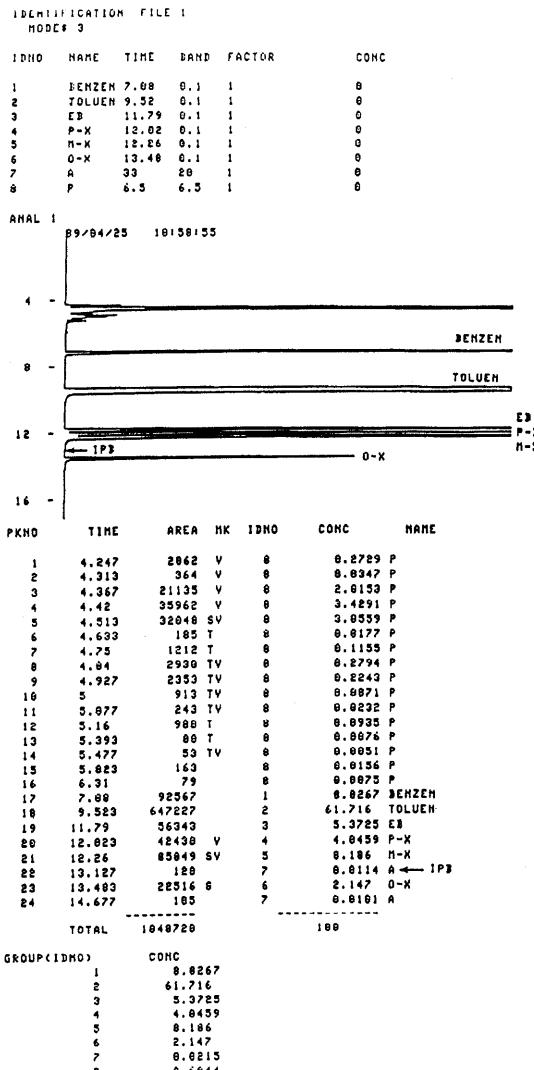


Fig. 5 Trial Analysis of Reformate

FACTOR をすべて 1 に設定して METHOD を 502 (修正百分率法) とすることにより、面積百分率法で固定を行うことが可能である。

ここで、IDNO 7 は、イソプロピルベンゼンから後に出現するピークのうち α -キシレンを除いたすべてのピークを一括して「その他の芳香族成分」として、グルーピングするために設定した。

また、IDNO 8 は、イソプロピルベンゼンより前に出現するすべての「非芳香族成分」を一括してグルーピングするために設定した。

未知試料 $0.5 \mu\text{l}$ を 2 回くりかえしてガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムは、A .SAVE1 及び A .SAVE2 の操作によりメモリに記憶させた。

ここで、イソプロピルベンゼンが検出される試料については、その含有率を確認しておく必要がある。

2.6 標準試料の調製

予備分析で得られた未知試料の組成に近似する割合で、各種の炭化水素（試薬特級）を正確に秤量して混合し標準試料を調製した。

実験に用いた標準試料の組成を Table 5 に示す。

Table 5 Composition of Standard Mixture

Components	Weight (g)	Aroma (Wt%)
Petroleum Ether	1.0041	
Benzene	0.9821	9.82
Toluene	6.0045	60.02
Ethyl Benzene	0.515	5.15
p-Xylene	0.4025	4.02
m-Xylene	0.7971	7.97
o-Xylene	0.2030	2.03
1,2,4-TMB	0.0950	0.95
SPL.WT	10.0033	89.96
IS.WT	1.0091	

1,2,4-TMB=1,2,4-Trimethyl benzene

SPL.WT=Sample Weight

IS.WT=Internal Standard Weight

IS=iso-Propyl Benzene

ノート 強極性キャピラリーカラムによるガソリン中の芳香族成分の定量

この標準試料を修正百分率法用と内部標準法用の 2 種の補正係数の測定に兼用した。

2.7 標準試料による補正係数の測定

標準試料の $0.5\mu\text{l}$ を 2 回くりかえしてガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムを A.SAVE 3 及び A.SAVE 4 の操作によりメモリに記憶させておき、FILE を切り替えて再生させることにより 2 種の補正係数の自動計算を行った。

まず、FILE2 に修正百分率法用の ID ファイルを設定し、METHOD 112(修正百分率法)による CALIB 2 を指示し、ANAL 3 及び ANAL 4 の操作によって、予め記憶させておいた標準試料のクロマトグラムを再生させ、修正百分率法用の FACTOR(2 回の平均値)を自動計算により求めた。

その一例を Fig. 6 に示す。

```
FILE=2
METHOD$(2)="112"
FORMAT$(2)="11"
CALIB 2
ANAL 3
89/04/03      12:15:16
ANAL 4
89/04/03      12:16:43
CALIBRATION MADE IN IDENTIFICATION FILE 2
MODE$ 3

IDNO  NAME    TIME     BAND   FACTOR      CONC
1    BENZEN  7.06  0.1    9.64368E-6  0.99821
2    TOLUEN   9.51  0.1    9.78847E-6  6.0045
3    EB       11.76  0.1    0.000010062  0.515
4    P-X      11.93  0.1    9.79603E-6  0.4025
5    M-X      12.22  0.1    9.74774E-6  0.7971
6    O-X      13.44  0.1    9.70655E-6  0.203
7    A        33     20     9.75577E-6  1.1041
8    P        6.5    6.5    1.07325E-5  1.0941
```

Fig. 6 Factor for Correct Area Percent Method

ここで、IDNO 7 の CONC(濃度値)には、標準試料中の 1,2,4-トリメチルベンゼンとイソプロピルベンゼンの合計グラム数を入力した。

つぎに、FILE 3 に内部標準法用の ID ファイルを設定して、METHOD 113(内部標準法)による CALIB 2 を指示し、再び ANAL 3 及び ANAL 4 の操作により、標準試料のクロマトグラムを再生させることにより内部標準法用の FACTOR(2 回の平均値)を自動計算により求めた。

その一例を Fig. 7 に示す。

```
FILE=3
METHOD$(3)="113"
FORMAT$(3)="11"
CALIB 2
ANAL 3
89/04/03      12:32:37
ANAL 4
89/04/03      12:33:54
CALIBRATION MADE IN IDENTIFICATION FILE 3
MODE$ 3

IDNO  NAME    TIME     BAND   FACTOR      CONC
1    IPB     13.27  0.1    1           1.0991
2    BENZEN  7.06  0.1    0.984996  0.99821
3    TOLUEN  9.51  0.1    0.999833  6.0045
4    EB      11.77  0.1    1.02781  0.515
5    P-X     12     0.1    1.00064  0.4025
6    M-X     12.24  0.1    0.995712  0.7971
7    O-X     13.49  0.1    0.991498  0.203
8    A       33     20     1.01425  0.095
```

Fig. 7 Factor for Internal Standard Method

ここでは、IDNO 1 に内部標準のイソプロピルベンゼンの数値を入力し、IDNO 8 の CONC には、1,2,4-トリメチルベンゼンのグラム数を入力した。

2.8 修正百分率法による定量分析

修正百分率法用の FACTOR が自動設定された FILE 2 を用いて、修正百分率法による定量を行った。

ここでは、先に 2.5 でメモリに記憶させておいた未知試料の予備分析のクロマトグラムを ANAL 1 及び ANAL 2 の操作で再生させることにより、修正百分率法による定量計算を行わせることができる。

2 回のくりかえし実験の平均値を定量値とした。

2.9 定量用試料の調製

共栓付三角フラスコ(20ml 容)に、内部標準物質としてイソプロピルベンゼン約 0.5g を正確にはかりとり、これに約 5g の未知試料を加えて再び正確に秤量し、混合して内部標準法による定量用の試料を調製した。

2.10 内部標準法による定量分析

先に、2.7 により内部標準法の FACTOR が自動設定された FILE 3 を用いて、内部標準法による定量を行った。

まず、SPL.WT に 2.9 で正確に秤量した未知試料の重量(グラム数)を入力し、IS.W には同じく 2.9 で正確に秤量したイソプロピルベンゼンの重量を未知

試料中に含まれているイソプロピルベンゼンの重量（SPL.WT に 2.5 で求めたイソプロピルベンゼンの含有率を乗じて算出する）を加えた重量（グラム数）を入力した。

次に、2.9 で調製した定量用試料 0.5 μl を 2 回くりかえしてガスクロマトグラフに注入した。

ここで、ひきつづき A.SAVE 5 及び A.SAVE 6 の操作によりクロマトグラムを記憶させようとすると、試料によっては、ピークメモリオーバーとなり定量計算ができないくなる場合があるので、A.SAVE 1 及び A.SAVE 2 の操作を行ってさきに 2.8 の ANAL 1 及び ANAL 2 によって、すでに使用済みとなったメモリを活用することとした。

2 回のくりかえし実験の平均値を定量値とした。

3 結果及び考察

3.1 リフォーメートの分析結果

あるリフォーメートプラントでは、製造過程にある改質油をオンラインガスクロ分析計により分析し、一定時間ごとにプロセスストリーム中の芳香族成分の組成を測定しているが、定量方法は絶対検量線法により、補正係数はプラント実液を試験室のガスクロマトグラフ（充てんカラムを使用）で分析し、その結果を用いて校正を行っている。

リフォーメートのプロセスガスクロマトグラフによる測定データと面積百分率法、修正百分率法及び内部標準法による測定結果を比較検討した。その結果を Table 6 に示す。

3.2 輸入ガソリンの分析結果

シンガポール産及びクウェイト産のモーターガソリンについて、それぞれ、面積百分率法、修正百分率法及び内部標準法により 4 回くりかえして芳香族成分を定量し、その平均値を Table 7 及び Table 8 に示した。

修正百分率法による定量値と内部標準法による定量値とは、表に示した結果のように、試料によって、大小の関係が逆転する場合があるが、面積百分率法による定量値は、常に前二者のいずれの数値よりも大きくなる。

Table 6 Analytical Results of Reformate

Aroma(%)	Method	Sample	
		①	②
Total Aroma	Process	90.77	89.77
	Area	90.60	90.29
	Correct	89.67	89.05
	Internal	88.48	89.59
Toluene	Pracess	62.50	61.70
	Area	61.57	61.89
	Correct	60.96	61.02
	Internal	60.05	61.21
Benzene	Process	7.61	8.71
	Area	7.97	8.81
	Correct	7.84	8.64
	Internal	7.77	8.70
m-Xylene	Pracess	8.53	7.99
	Area	8.70	8.11
	Correct	8.54	7.96
	Internal	8.41	8.03
Ethyl Benzene	Praces	5.86	5.48
	Area	5.76	5.33
	Correct	5.83	5.39
	Internal	5.76	5.45
p-Xylene	Pracess	4.31	4.03
	Area	4.30	4.01
	Correact	4.24	3.95
	Internal	4.18	3.99
o-Xylene	Pracess	1.96	1.86
	Area	2.26	2.12
	Correct	2.22	2.07
	Internal	2.23	2.15

Process=Process Gas Chromatography

Area=Peak Area Normalization Method

Correct=Correct Peak Area Normalization Method

Internal=Internal Standard Method

同じ試料を修正百分率法と内部標準法によっては定量した場合に、くりかえし試験による平均値には、多少の差が生じるが、定量値のばらつきから母分散の推定値を求め、2 つの分析法に差があるか否かについて、F 分析表を用いて有意差検定を行ったところ、Table 9 に示したように両者の分析法の間には、有意差は認められなかった。

ノート 強極性キャピラリーカラムによるガソリン中の芳香族成分の定量

Table 7 Analytical Results of Imported Gasoline, from Singapore

Aroma(%)	Area			Correct			Internal		
	\bar{x}	S.D	C.V%	\bar{x}	S.D	C.V%	\bar{x}	S.D	C.V%
Benzene	2.65	0.017	0.63	2.51	0.061	2.43	2.55	0.093	3.67
Toluene	14.76	0.081	0.55	13.97	0.058	0.42	14.25	0.207	1.45
Ethybenzene	2.85	0.025	0.89	2.80	0.030	1.08	2.86	0.016	0.56
p-Xylene	3.30	0.033	0.99	3.14	0.043	1.36	3.21	0.012	0.38
m-Xylene	7.39	0.072	0.97	7.02	0.100	1.43	7.17	0.026	0.36
o-Xylene	4.14	0.044	1.06	3.95	0.068	1.73	4.05	0.011	0.29
Other Aroma	15.02	0.019	1.28	14.47	0.233	1.61	14.80	0.046	0.31
Total Aroma	50.11	0.404	0.80	47.86	0.454	0.94	48.89	0.313	0.64

Table 8 Analytical Results of Imported Gasoline, from Kuwait

Aroma(%)	Area			Correct			Internal		
	\bar{x}	S.D	C.V%	\bar{x}	S.D	C.V%	\bar{x}	S.D	C.V%
Benzene	2.31	0.010	0.43	2.19	0.051	2.32	2.13	0.055	2.58
Toluene	10.30	0.107	1.04	9.71	0.077	0.80	9.44	0.093	0.99
Ethybenzene	2.76	0.012	0.44	2.70	0.033	1.24	2.65	0.012	0.48
p-Xylene	2.78	0.010	0.35	2.64	0.029	1.12	2.59	0.009	0.34
m-Xylene	6.71	0.039	0.58	6.36	0.103	1.63	6.21	0.047	0.76
o-Xylene	3.67	0.019	0.51	3.48	0.054	1.57	3.43	0.022	0.66
Other Aroma	16.82	0.067	0.40	16.03	0.394	2.46	15.84	0.331	2.09
Total Aroma	45.35	0.222	0.49	43.11	0.642	1.48	42.29	0.300	0.71

Table 9 Significance Test of Equality of Two Quantitative Methods

Sample		Gasoline (Singapore)		Gasoline (Kuwait)	
Method		Correct	Internal	Correct	Internal
Total Aroma (%)	1	48.49	49.24	43.78	42.61
	2	47.83	49.02	43.54	42.46
	3	47.72	48.76	42.58	42.13
	4	47.41	48.52	42.53	41.95
	\bar{x}	47.86	48.89	43.11	42.29
σ		0.45456	0.31257	0.64577	0.30137
$V = S / \phi$		0.206625	0.09770	0.417025	0.090825
$F_{\text{obs.}} = \frac{V_A}{V_B}$		$\frac{0.206625}{0.09770} = 2.11$		$\frac{0.417025}{0.090825} = 4.59$	
$\phi A / \phi B = 3/3$					
$F_{0.10} = 5.39$		$F_{\text{obs.}} = 2.11 < F_{0.10} = 5.39$		$F_{\text{obs.}} = 4.59 < F_{0.10} = 5.39$	
$F_{0.05} = 9.28$		$\therefore \text{N.S.}$		$\therefore \text{N.S.}$	
$F_{0.01} = 29.5$					

Area=Peak Area Normalization Method

Correct=Correct Peak Area Normalization Method

Internal=internal Standard Method

4 要 約

強極性キャピラリーカラムガスクロマトグラフィーにより、ガソリン中の芳香族成分を定量する場合の分析諸条件を検討し、分析所要時間の短縮を図った。

未知試料とその組成に近似させて調製した標準試料のガスクロマトグラムをクロマトパックのメモリーに記憶させておき、目的に応じて、ファイルをとり替えて再生し、再計算を行うことにより同一日のうちに、面積百分率法、修正百分率法及び内部標準法の 3 法に

よる定量分析をそれぞれ 2 回づつくりかえして行うことが可能になった。

この分析方法を、リフォーメートプラントのプロセス分析計の点検及び輸入ガソリンの定量分析に応用した。

修正百分率法と内部標準法について、有意差検定を行ったが、両者の間に、有意差は認められなかった。

試料の組成が境界値に近く、正確な定量が要求される場合には、内部標準法を用いる必要があるが、迅速定量には、修正百分率法が適しているものと思われる

文 献

- 1) 関税中央分析所 : 参考分析法 No.23 (1987)
- 2) 藤田一衛 , 越前 昭 , 佐藤里子 : 本誌 28 , 33 (1988)
- 3) 水城勝美 , 越前 昭 , 佐藤里子 : 本誌 27 , 163 (1987)
- 4) 湯浅正人 , 有銘政昭 , 杉本成子 , 松岡千恵子 : 本誌 27 , 57 (1987)
- 5) 杉本成子 , 嶋田 勝 : 本誌 25 , 35 (1985)