

総 説

二次元キャピラリーガスクロマトグラフィーによる石油製品の分析

藤 田 一 衛*

Analysis of Petroleum Products by Two - Dimensional Capillary Gas Chromatography

Kazue FUJITA*

*Yokohama Customs Laboratory,

1 - 1, Kaigandori, Nakaku, Yokohama - shi, 231 Japan

A multi - dimensional capillary gas chromatographic method was applied to selective determination of aromatic hydrocarbons in petroleum products.

The instruments used were Shimadzu GC - 15A gas chromatograph equipped with a CBP - 1 column, Shimadzu GC - 9A gas chromatograph equipped with a CBP - 10 column, and Chromatopac C - R4A data processor.

The analysis were carried out in parallel by the two capillary columns of different separating characteristics.

Ultra - high purity nitrogen was used as carrier gas at a inlet pressure of 1.0 kg / cm² (capillary column flow 0.36 ml / min, and average linear velocity 12cm / sec).

The retention indices data was used to characterize peak position of aromatic hydrocarbons in the gas chromatograms.

It was shown that this technique was useful for the determination of petroleum products imported.

第1章 緒 論

関税率表の上で第 27.07 項と第 27.10 項の分類については、第 27 類注の規定により、芳香族成分と非芳香族成分の重量割合を定量する必要がある。

昭和 62 年 2 月に、関税中央分析所参考分析法 No.

23 として「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、輸入される特定石油製品のうち、改質ナフサ、自動車用ガソリン、ミックスドシンナー等の揮発油については、この参考分析法によって定量分析を行なってきた。

しかしながら、石油化学工業用の原料として輸入さ

れるナフサ分解油や、高温コールタールの蒸留物及びこれに類する物品、その他各種の溶剤、あるいは混合アルキルベンゼン、混合アルキルナフタレン等、芳香族成分の定性及び定量を必要とする石油製品その他の関連する物品は多種多様であり、前記参考分析法の準用のみでは対応しきれない状況となっている。

ナフサ分解油等の石油製品をキャピラリーカラムで分離すると、極めて多数のピークに分離されるが、この中から芳香族成分を同定し定量しようとすると、まず保持時間だけでは定性が困難であるという問題に直面する。

この問題の解決には、現段階では GC - MS 有効であることは言うまでもないが、GC - MS を有しない分析室においては、たとえ高分解能のキャピラリーカラムを用いたとしても、1 本のカラムだけに頼った分離定性では、偶然に複数の成分が重なる場合もあり、保持時間のみによる同定には限界がある。

この限界を乗り越える一方法として、極性の異なる複数のカラムを組合せたマルチディメンジョンナルガスクロマトグラフィーの研究が行なわれているが、今のところガスクロマトグラフ専門の研究室で検討されている段階であり、比較的簡単な装置の改造により実現が可能と思えるにもかかわらず、まだ装置の市販には至らず、広く普及してはいない。

ここでは、極性の異なる 2 種類のカラムを 2 台のガスクロマトグラフに別々に取付け、同じ試料を両方の装置で並行して同時に分析し、両方のデータを 1 台のクロマトパックで処理するという方法により、二次元表示法による定性と定量について検討した。

この方法は、広い意味でマルチディメンジョンナルガスクロマトグラフィーの一種と言えるので、とりあえず、二次元キャピラリーガスクロマトグラフィーと呼称することにした。

マルチディメンジョンナルガスクロマトグラフィーという用語は、今のところ広く一般的には定義されていないが、大別して二つの方法がある。

第一の方法は、試料を注入口で気化し、並列に接続された極性の異なる複数のカラムに分岐して導入し、別々のカラムで同時に分離する方法である。

第二の方法は、試料を最初にプレカラムで分離し、カラムからの流出物を直接に、あるいは目的の部分だけを中間でトラップして、直列に接続された異なる極

性をもつ別のメインカラムに導入して再分離する方法である。

ここにいう二次元キャピラリーガスクロマトグラフィーは、試料を別々の装置で分離するので、一つの注入口から分岐して二つのカラムに導入する方法ではないが、極性の異なる二種類のカラムを並列にして用い、試料を別々のカラムで同時に分離する点で、原理的には第一の方法に属するマルチディメンジョンナルガスクロマトグラフィーの一種である。

ここでは、二次元キャピラリーガスクロマトグラフィーにより、石油製品中の芳香族成分を正確に定量するための前提として、同定を確実に行うために、市販の試薬によって純品が入手可能な成分については、保持指標を測定して未知成分の同定に利用するとともに、市販品により純品の入手が困難な成分については、GC - MS で分析して得られた情報を、同定テーブルに登録することにより、以後の分析に活用する方法を検討した。

第2章 実験

第1節 試薬及び試料

市販の各種芳香族炭化水素試薬（特級）及び *n* - パラフィン、ジシクロペントジエン等の非芳香族炭化水素試薬（特級）を標準試料として用いた。

試料としては、各種の輸入石油製品（類似の物品を含む）を用いた。

第2節 実験装置

2.1 ガスクロマトグラフ

島津製作所製のガスクロマトグラフ GC - 15A 及び GC - 9A を使用した。

いずれもスプリット / スプリットレス試料導入装置を備えたものである。

検出器には水素炎イオン化検出器を用いた。

2.2 キャピラリーカラム

無極性カラムとしては島津 HiCap - CBP1 - M50 - 025 を、極性カラムとしては島津の中極性カラム HiCap - CBP10 - M50 - 025 を使用した。

2.2.1 無極性カラム

無極性カラム HiCap - CBP1 は固定相液体がメチルシリコンよりなり、シリコン OV - 101(以下 OV - 101) に相当するものである。内径 0.2mm , 長さ 50m , 固定相の膜厚 0.25 μm の溶融シリカ製化学結合型キャビラリーカラムで、最高使用温度は 320 である。HiCap - CBP シリーズの中では耐熱性が最も高く、分離された成分は沸点の順に溶出する。

2.2.2 極性カラム

今回極性カラムとして使用した HiCap - CBP10 は、固定相液体がシアノプロピルフェニルジメチルポリシロキサン (6.8% シアノプロピル , 6.8% フェニル及び 86.4% メチル) よりなり、シリコン OV - 1701 (以下 OV - 1701) に相当する中極性のものである。内径 0.2mm , 長さ 50m , 固定相の膜厚 0.25 μm の溶融シリカ製化学結合型キャビラリーカラムで、最高使用温度は 270 である。

ちなみにこれまで、極性カラムとして HiCap - CBP20 - M25 - 025 を使用してきたが、これは固定相液体がポリエチレングリコール (PEG - 20M 相当) よりなる強極性 25m カラムである。最高使用温度は 250 であるが、最も普通に使用される極性カラムで使用頻度も高いが性能の劣化が早い。

これに比較すると、今回の CBP10 は最高使用温度がやや高く、芳香族成分を分離した場合の極性の傾向は、PEG - 20M と OV - 101 の中間に位する。

2.3 データ処理装置

クロマトグラムの記録及び分析データの処理には、島津製作所製データ処理装置クロマトパック C - R4A を使用した。

クロマトパック C - R4A は、2 チャンネル方式によるデータ処理が可能であるので、チャネル 1 側に OV - 101 を装着した GC - 15A を接続し、チャネル 2 側には、OV - 1701 を装着した GC - 9A を接続して、同時分析を行った。

クロマトグラムの記録方法は、2 クロマトプロット方式とし、常に記録紙の中央左側に OV - 101 のクロマトグラムを、同じく右側に OV - 1701 のクロマトグラムを並行して描かせることとした。

第3節 ガスクロマトグラフィーの条件

キャビラリーガスクロマトグラフィーで分析を行う場合には、充填カラムの場合以上に留意して、使用する装置をそれぞれの最適条件に設定しなければならない。その際に最も重要な要素となるのは、キャリヤーガスの種類と入口圧及びカラム内の線速度である。また、その他の要素としては試料注入法とスプリット比、試料注入量と注入口温度、カラム槽温度等が検討の対象となるので、以下に併せて詳述する。

3.1 キャリヤーガスの種類

一般的にキャビラリーガスクロマトグラフィー用のキャリヤーガスには、ヘリウム (ある場合には水素) が推奨されている。

その理由は Van Deemter カーブ (カラムの理論段高さとキャリヤーガスの線速度との関係を表した曲線 ; H - U 曲線) で示されるように、ヘリウムの場合の最適線速度は 16 ~ 20cm / sec , 水素の場合は 35 ~ 40cm / sec であり、キャリヤーガスの線速度をさらに大きくしても、理論段高さ (HETP) はそれほど大きくならず、換言すれば分離が悪くならずに分析時間を短縮できるからである。

これに対して窒素を用いた場合の最適線速度は 8 ~ 10cm / sec で、最適条件での分析所要時間は長くならざるをえない。分析時間を短縮しようと、ヘリウムの条件に合わせて線速度を大きくすると、窒素の場合には HETP が急激に大きくなつて分離が悪化し、定量精度も低下する。したがつて窒素を用いて、尚且つ精度の良い分析を行うには、分析スピードはある程度犠牲にして、限られた狭い範囲内で最適条件を選択しなければならない。

ここでは、ヘリウムガスの供給設備が未設置のため、キャリヤーガスとしては、従来より使用してきた超高純度窒素ガスを使用した。

3.2 キャリヤーガスの入口圧

キャビラリーカラムの分離能を最適条件に設定しようとする場合、最も重要な要素は、キャリヤーガス入口圧の設定である。何故ならば入口圧の調整如何によって、カラム内を流れるキャリヤーガスの流量と線速度が決まり、カラムの分離能が決定つけられ、分離同定される成分の保持時間や定量精度も決定づけられるか

らである。したがって、一旦最適条件に設定した入口圧は、カラムを交換しない限り、任意に変更してはならない。

この実験に使用したガスクロマトグラフのうち、GC-9Aはキャビラリーカラム専用ではあるが、長さの異なるカラムに交換する場合は、入口圧その他の条件をすべて設定し直さなければならぬ。

またGC-9Aは、一部の付属品を交換することにより、比較的容易に充填カラムに取り替えることもできるが、再びキャビラリーカラムを装着した場合には、やはり条件設定を基本からやり直さなければならぬ。

いずれにしても、二次元キャビラリーガスクロマトグラフィー用として最適条件に設定したガスクロマトグラムは、カラムの寿命が尽きるまで、キャリヤーガスの入口圧を変更しないことが望ましいと言えよう。

キャリヤーガス入口圧の最適条件を探すには、入口圧を段階的に変えながら、キャリヤーガスの線速度Uとカラムの理論段高さHETP(H)を測定して、両者の関係をプロットしてH-U曲線を作成し、理論段高さがHETPが最小になるような入口圧を求める必要がある。

ガスクロマトグラフの取扱説明書や、ガスクロマトグラフィーの理論書には、大方の場合、キャリヤーガスの種類を変えた場合のH-U曲線が、必ず掲載されており、窒素ガスを用いた場合には、理論段高さHETPが最小になるのは、線速度が概ね10cm/sec付近であることが示されているので、これを参考にして最適入口圧を求めればよい。

3.3 キャリヤーガスの線速度

キャリヤーガスの線速度を測定するには、通常の液体用マイクロシリジで、都市ガス約10μlをガスクロマトグラフに注入し、メタンの保持時間tMを測定して、次式により線速度U(cm/sec)を求めた。

$$U = \frac{100 \times L}{60 \times tM}$$

ここで、Lはカラムの長さ(m), tMはメタンの保持時間(min)である。

3.4 理論段高さ

理論段高さ(height equivalent to a theoretical plate; HETP)Hはカラムの性能—理論段の高さ

で示すもので、この値が小さいほどカラムの効率が良いということになる。理論段高さH(mm)は次式により表される。

$$H = \frac{1000 \times L}{N}$$

ここで、Lはカラムの長さ(m), Nは理論段数である。

理論段数(number of theoretical plate)Nは、カラムを蒸留塔のように小容器(段; plate)が直列に連なるものと仮定して、その容器の個数によってカラムの性能を評価しようとするものであり、次式により表される。

$$N = \left(\frac{tR}{\sigma} \right)^2$$

ここで、tRはピークの保持時間(min), σはピークの拡がりを示す標準偏差である。クロマトパックにより測定されるピーク幅は、三角形近似の半値幅(ピーク面積/ピーク高さ)であるので、これをガウス分布型の標準偏差に換算するには、次式によった。

$$\sigma = \frac{0.9394 (a/h)}{2.3548}$$

ここで、(a/h)はクロマトパックによる半値幅(sec), 0.9394は三角形近似の半値幅をガウス分布型の半値幅に換算するための係数, 2.3548はガウス分布型の半値幅を標準偏差を単位として表す場合の倍数である。

以上の各式に、実験で求めた各数値を代入して、理論段高さHを求めた。

3.5 キャリヤーガスの入口圧と線速度の関係

キャリヤーガスの入口圧を段階的に変えながら、メタンの保持時間を利用して、カラム内のキャリヤーガスの線速度を測定した結果は、次の実験式で表され、入口圧と線速度との間には、直線関係が成立する。

$$U = 11.77P + 0.11$$

ここで、Uは線速度(cm/sec), Pは入口圧(Kg/cm²)である。

3.6 H-U曲線による最適入口圧の選定

入口圧を段階的に変えてガソリン定量用の標準試料を分析し、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンのピークについて、それぞれ半値幅と保持時間を測定し、

理論段高さの算式により HETP を求めた。

理論段高さ HETP とキャリヤガス入口圧との関係を Fig. 1 に示す。

キャリヤガス入口圧 P と線速度 U とは直線関係にあるので 横軸に入圧 P と線 U を並記した Fig. 1 は、 H - U 曲線を示している。

HETP の最小値は、測定に用いた芳香族成分の種類により異なる値を示しているが、o - キシレンで 0.131mm, トルエンで 0.314mm であり、平均的には、カラムの内径 0.2mm にほぼ等しいといえる。

HETP の最小値に対応する入口圧を図で求めると、 0.8 kg/cm^2 ないし 1.0 kg/cm^2 の範囲にある。これを線速度に換算すると 9.5 cm/sec ないし 11.9 cm/sec となり、窒素ガスの最適線速度 10 cm/sec に概ね一致する。

以上のように検討した結果、キャリヤガスの入口圧は、できるだけ分析に要する時間を短縮するように考慮して、狭い範囲の最適条件の中でも高い側に設定することとし、 1.0 Kg/cm^2 とした。

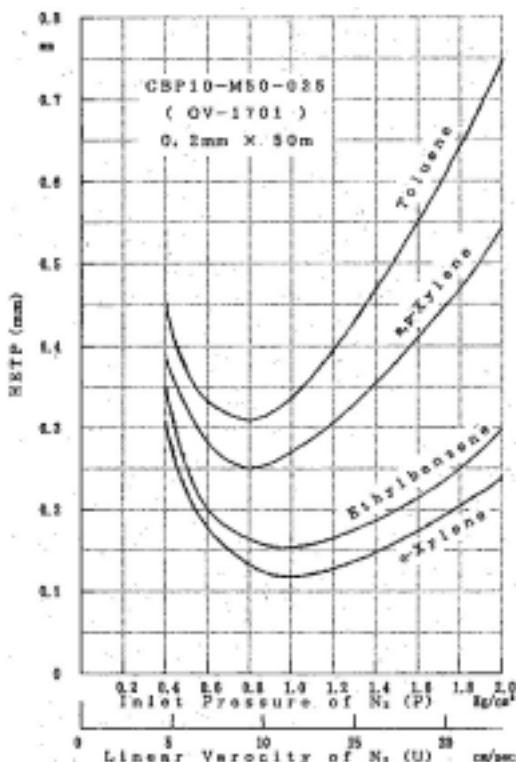


Fig. 1 H - U Curve (HETP / Inlet Pressure of N_2)

3.7 試料導入法とスプリット比

カラムへの試料の導入は、スプリット法（一部試料導入法）によった。

スプリット法では、瞬間的加熱により気化した試料が、スプリット式試料導入装置（スプリッター）で分割されて、ごく一部がカラムの導入されるのであるが、カラムに入る試料量は最大負荷量の範囲内で、できるだけ多い方が定量性も良いので、気化室側のスプリット用ガラスインサート中のガラスパッキンは取り外し、代りに小球状に丸めたシリカウールを充填した。

気化室側に接続するキャビラリーカラムの入口は、先端から 4cm の位置にグラファイトフェルールを取付け、カラム先端が確実に気化室内の所定の場所に位置するようにした。

スプリット比は、気化室に入った流量とキャビラリーカラムの流量の比で表され、これによってカラムに入る試料の量が決まるが、この実験では、以下に分けて述べるように、まず最初にカラム流量を一定にし、次にセプタムバージ流量を、ヘリウムを使用した場合の標準量の半分の 2.5 ml/min に調節した後、スプリッターから出るスプリット流量を調節することによって、スプリット比を設定した。

3.7.1 カラム流量の測定

カラムの流量 V_1 (ml/min) は、メタンの保持時間 tM (min) を利用して、次式により求めた。

$$V_1 = \frac{\pi (R/20)^2 \times 100 L}{tM \times F}$$

ここで、 R はカラムの内径 (mm)、 L はカラムの長さ (m) を示す。

F は圧力勾配補正係数で、カラムの入口圧と出口圧が異なる場合に、カラム内の平均圧を求めるための補正係数である。

入口圧を P (kg/cm^2)、出口圧を大気圧 (1 kg/cm^2) とすると、 F は次式で表される。

$$F = \frac{3 [(P+1)^2 - 1]}{2 [(P+1)^2 - 1]}$$

入口圧 P を最適圧の 1.0 kg/cm^2 に設定すると、 $F = 0.643$ となるので、この実験に使用した内径 0.2mm、長さ 50m のキャビラリーカラムの流量 V_1 (ml/min) は、次式により求められる。

$$V_1 = \frac{2.443}{tM}$$

ここで, tM (min) はメタンの保持時間である。
 tM は, カラム温度 50 において, OV - 101 は 6.59min, OV - 1701 は 7.06min であった。

これによりカラム流量を求めるとき, OV - 101 は 0.371ml / min, OV - 1701 は 0.345ml / min であり, 平均して 0.36ml / min というごく僅かな流量である。

3.7.2 スプリット流量の調節

キャリヤーガス入口圧 P を最適圧に設定すると, カラム流量 V_1 も一定となるので, スプリット流量 V_2 を調節することにより, 任意にスプリット比($V_2 + V_1$): V_1 を設定することが可能になる。

実際にスプリット流量をいくらに設定するかについては, まず試料注入量を段階的に変えながら, 総ピーク面積($\mu V \cdot sec$)を測定してその変動を調べ, カラムに導かれる試料の量について見当をつけることにより, 試料注入量がある一定の量に決める必要がある。

スプリット流量 V_2 は, スプリッターの出口にせっけん膜流量計を接続して, 流量 5ml の所要時間 t (sec) を測定し, 次式によって求めた。

$$V_2 = \frac{300}{t}$$

スプリット流量を段階的に変えながら, 0.5 μl の標準試料を注入して, 総ピーク面積を測定した結果は, スプリット流量を大きくするとピーク面積は小さくなり, スプリット流量を小さくするとピーク面積は大きくなるという反比例の関係にあり, この関係を用いてスプリット比をある一定の値に設定することは, 簡単ではないし無意味と思われる。

しかしながら, スプリット流量 5ml の所要時間(sec)と, 総ピーク面積との間には Fig. 2 で示すように直線関係があり, この関係をスプリット流量の調節に利用すれば, 簡単にせっけん膜流量計による時間測定だけで, 調整が可能であることが判った。

このことからスプリット流量は, スプリット比をある一定の正確な数値に設定することを目標とする必要はなく, むしろ総ピーク面積が常に一定であるように, 例えば 1,000,000 $\mu V \cdot sec$ のオーダーにあるように調節して, 結果的にスプリット比が妥当な範囲に入れば, それでよいと言える。

石油製品のように多数の微少ピークを伴う試料について定量を行う場合には, 微少ピークを最小ピーク面積(MIN.AREA)の設定値によって整理する必要が生じる。その際に, スプリット流量の調節によって, 総ピーク面積が常に一定のオーダーにあるようにすれば, 微少ピークを一定の比率で整理することができて, 定量の再現性が改善される。

例えば 0.01% 以下のピークをカットしたい場合には, 定量すべき最小ピーク面積を 100 $\mu V \cdot sec$ のオーダーで設定すればよいことになる。

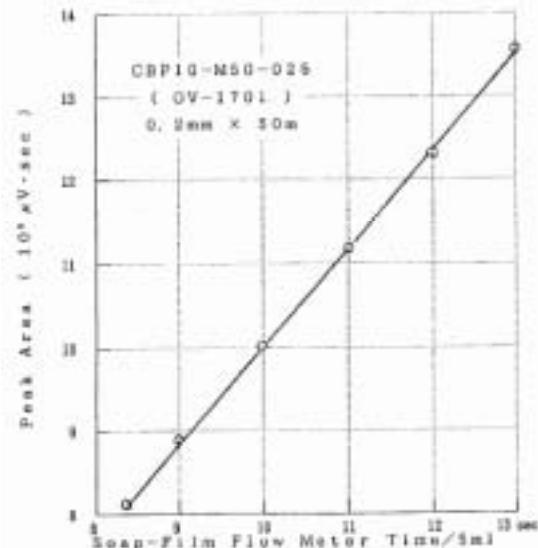


Fig. 2 Peak Area / Split Flow

3.7.3 スプリット比の設定

スプリット流量 V_2 を一定値に設定すると, すでにカラム流量 V_1 は決まっているので, スプリット比($V_2 + V_1$): V_1 は自動的に決定される。

ここでは, OV - 101 側のカラム流量 0.371ml / min に対して, スプリット流量は 32.6ml / min に設定されたので, スプリット比は約 89 : 1 となった。

また OV - 1701 側は, カラム流量 0.345ml / min に対して, スプリット流量は 24.4ml / min に設定されたので, スプリット比は約 72 : 1 となった。

スプリット比の設定値については種々の報告があるが, 使用する装置によって, 妥当な値が異なることは言うまでもない。

スプリット比を 200 : 1 から 40 : 1 の範囲で段階的に変えて、ガソリンの定量分析を試みたところ、200 : 1 ないし 100 : 1 の高いスプリット比では、カラムに入る試料の量が少ないので、定量精度に問題があった。

しかし、100 : 1 から 50 : 1 の低いスプリット比の範囲では、スプリット比を変えて、定量値にはあまり影響がないことが判った。

このことから、スプリット比については 100 : 1 ないし 50 : 1 の範囲にあるように、スプリット流量を調節すればよいといえる。

3.8 試料注入量

試料の注入量は常に 0.5 μl とした。

マイクロシリンジは、ハミルトン社製の Microliter Syringe # 7001 又は # 7101 (最大容量 1.0 μl 、最小目盛り 0.01, μl) を使用し、コールドニードル法で注入した。即ち、試料を採取したら直ちにプランジャーを 0.2 μl 引き、先端に小量の空気を吸引し、針先を拭き取った後に、セプタムを通して気化室に挿入し、直ちにプランジャーを押して試料を注入した。

ピークの保持時間の再現性を維持するために、プランジャーを押した後、一定の時間差 (例えば 0.03min) で、スタートキーを押すようにした。

針先で起きた蒸留現象による不均一化 (discrimination) を少なくして、定量性をよくするために、注入後 6 秒 (0.10min) で針先を引抜くようにした。

3.9 試料注入口温度

OV - 101 を用いて、試料注入口の温度を 200, 230, 250, 270 及び 300 の 5 段階に変えて、ガソリンを分析し、定量精度について検討した結果では、300 とした場合に最も良好な結果が得られた。

ここでは、加熱による瞬間気化の効率と、装着したカラムの寿命を考慮して、カラムの最高使用温度に一致させることとした。

今回の実験では、OV - 101 を装着した GC - 15A の注入口温度は 320 とし、OV - 1701 を装着した GC - 9A の注入口温度は 270 とした。

3.10 カラム槽温度

一般的には、石油製品のように沸点範囲の広い多成分試料を、キャビラリーカラムで分離する場合、でき

るだけ低い初期温度からスタートして、できるだけ徐々に昇温した方が分離が良いことは言うまでもない。

しかしながら、例えば初期温度を 40 としただけでも、夏季においては冷却によるリセットにかなりの時間を要し、また、昇温速度を 1 / min あるいは 2 / min とすると、分離は非常に良くなるが、分析所要時間は大幅に伸び効率的とは言えない。できるだけ良好な分離状態を維持しつつ、分析時間を短縮することを目標にして、温度条件について検討した。

初期温度は、40 から 80 までを検討したが、極性カラムの場合 60 以上では、ベンゼンと非芳香族成分との分離が悪く、定量性に問題を生ずる。

昇温速度は、保持時間 15 分から 40 分の間において、n - パラフィンのピークが等間隔に並ぶ様な昇温条件を求めた。これは、石油製品中の芳香族成分の多くがこの時間に溶出するので、保持指標との関係を考慮して決めた。

以上のように検討した結果、次のように昇温条件を設定した。

初期温度は、いずれのカラムについても 50 とし、4 分間保持した。

昇温速度は、4 / min とした。

最終温度は、それぞれのカラムの最高使用温度に一致させた。

最終温度の保持時間は、試料の溶出が完了する時間を考慮して設定すればよいのであるが、ここではスタートから自動的にストップするまでの全行程を 100 分間とするプログラムを予め設定しておき、実際試料の分析では、モニターで全試料の溶出を確認した時点で、手動でストップするようにした。

3.11 検出器の条件

水素炎イオン化検出器の水素ガスは、圧力 0.6kg / cm²、流量 50ml / min とし、空気は圧力 0.5kg / cm²、流量 500ml / min とした。

メイクアップガス (窒素) の流量は 50ml / min、レンジは 10² とした。

検出器に接続するカラムの出口側は、先端から 7cm の位置にグラファイトフェルールを取付け、カラムの先端が十分に検出器に接近するようにした。

第4節 定性分析

標準試料の保持時間を使用して、分析ファイルに同定テーブルを作成し、標準試料の保持時間と未知成分の保持時間を、相対保持時間で比較することにより未知試料の定性を行った。また、保持指標を定性分析に利用した。

4.1 標準試料の調製

各種の芳香族炭化水素試薬及びn-パラフィン、ジシクロペニタジエン等の非芳香族炭化水素試薬を、単独あるいは混合して標準試料とした。

共栓付三角フラスコに、n-ヘキサン約1gを採り、各標準試料を1滴づつ添加しながら、その都度ガスクロマトグラフに注入して分析を繰り返し、個々の標準試料の保持時間を測定し、ピークの分離状態を確認した。

混合標準試料は、n-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでのn-パラフィンを各5%づつ、芳香族成分等その他の標準試料を1~2%づつ含有するように、共栓付三角フラスコに正確に量り採り、混合して調製した。

この混合標準試料は、10mlメスフラスコに移して密栓し、冷蔵庫に保管して、同定テーブルの作成あるいは修正のための標準品として使用するとともに、いずれか一つのn-パラフィンを、内部標準物質として指定することにより、内部標準法用の面積補正係数の測定にも兼用した。

4.2 標準試料用分析ファイルの作成

標準試料の保持時間を、定性分析の指標として同定テーブルに保存しておき、別の定量用分析ファイルに同定テーブルを作成し、あるいは修正する際に基準とするために、混合標準試料専用の分析ファイルを作成した。

チャンネル1側で使用するファイル名F-101、チャンネル2側で使用するファイル名をF-1701とし、以下のように作成した。

4.2.1 波形処理パラメータの設定

波形処理パラメータは、METHOD2の修正面積百分率法を用いて、両チャンネルとも次のように設定した。

WIDTH(sec)	2	SLOPE(μV/min)	自動設定
DRIFT(μV/min)	0	MIN. AREA(Count)	100
T. DBL(min)	1000	STOP. TM(min)	52
ATTEN(2-XmV)	3	SPEED(mm/min)	10
METHOD(0~8)	2	IDF(O:WIDOW1:BAND)	1
WINDOW(%)	5	SPL. WT	100
IS. WT	1	CALBPOINT(1~8)	1

4.2.2 同定テーブルの作成

同定テーブル未設定のままで混合標準試料を分析し、その保持時間を使用して、新しく同定テーブルを作成した。

IDNO1の相対保持時間の基準には、n-ヘキサデカンを設定した。

各保持時間(Time)に対応する成分名(Name)を12文字以内の略号で入力し、タイムバンド(Band)は自動設定値、濃度値(Conc)は、空白補正係数Factor(1)はすべて1とし、Factor(2)は空白とした。

4.2.3 オプションパラメータの設定

オプションパラメータのうち、初期値を変更したのは次のとおりである。

ピーク頂上コメント	12 (成分名と保持時間)
2クロマトプロット	1 (両チャンネル並行記録)
ピーク数の最大	500 (石油分析用に設定)
同定(0:絶1:相2:マルチ)	1 (相対保持時間法)

4.2.4 プリントフォーマットの設定

プリントフォーマットは、クロマトグラムのみのプリントを指定し、定量計算レポート等その他の項目のプリント順位は、すべて0としてプリントの指定を解除した。

これは、混合標準試料を用いて同定テーブルの新設、または既設の同定テーブルの修正を行う場合、チャートスピードを10mm/minとし、ピーク頂上コメントを12とすることにより、必要とする成分名と保持時間は、クロマトグラムのピーク頂上コメントで読み取ることができるからである。

4.3 保持指標の測定

混合標準試料を分析して得られたタイムテーブルを

用いて、次の昇温法の場合の算式により、Kovats の方法による保持指標 (Retention Index) を測定するとともに、n-ヘキサン (保持指標 600) を基準 1, n-ヘキサデカン (保持指標 1600) を基準 2 とする、実用的な保持指標を測定した。

$$R_x = (R_2 - R_1) \times \frac{T_x - T_1}{T_2 - T_1} + R_1$$

ここで、 R_x は成分 X の保持指標、 R_2 及び R_1 は基準 2 及び基準 1 の保持指標、 T_x は成分 X の保持時間、 T_2 及び T_1 は基準 2 及び基準 1 の保持時間である。

4.4 相対保持時間の測定

相対保持時間も、定性分析において一つの目安となるので、保持指標の測定に用いたのと同じタイムテーブルを使用して、n-ヘキサデカンの保持時間を基準とする、各成分の相対保持時間 (RRT) を測定した。

4.5 未知試料の定性分析

ここで作成した標準試料用分析ファイルを用いて未知試料を分析すると、同定テーブルに設定した既知の成分については同定ができる。しかし、未知試料の分析は、単に同定だけではなく、通常は、未同定の成分も含めて定量分析を行わねばならない場合が多い。

そこで未知試料の定性分析は、次の第 5 節で述べる定量用分析ファイルに設定した同定テーブルを用いて行い、同時に定量する方法を採用した。

4.6 標準試料用分析ファイルの機能

標準試料用分析ファイルで標準試料を分析し、その保持時間により同定テーブルを作成して、直ちに各パラメータを未知試料の定量用分析ファイルに改訂すれば、未知試料の分析に使用できるようになる。

しかし、このような分析ファイルの改訂作業は煩雑で、かなりの時間と集中した注意力を必要とし、入力ミスも起こしやすいので、一連の分析手順の中で行うのは避けた方がよい。

分析ファイルは、分析対象と分析方法によって、それぞれの専用のものを個別に作成してフロッピーディスクに保管しておき、必要に応じて取り出して使用するというように、機能を分化させる必要がある。

標準試料用分析ファイルは、他の分析ファイルに同定テーブルを新設する場合や、既設の同定テーブルを

点検し修正する場合の、マスターファイルとしての機能を持つことになり、結局は、標準試料の保持時間と成分名を保管するための専用ファイルの役割を持つようになる。

従ってこの標準試料用分析ファイルには、市販の試薬を標準とした成分だけでなく、GC-MS で同定した成分の保持時間と成分名を追加して保管することができる、同定可能な成分の範囲を拡張することができる。

第 5 節 定量分析

未知試料の定量分析は、試料に約 5% の内部標準物質を添加して分析し、内部標準物質を基準ピークとする相対保持時間法により同定を行い、面積百分率法もしくは内部標準法により定量を行った。

5.1 定量用試料の調製

定量用試料は、共栓付三角フラスコに内部標準物質約 250mg を正確に量り採り、これに未知試料約 5g を加え、再び正確に重量を量り、混合して調製した。この定量用試料は、面積百分率法及び内部標準法の、両方の定量分析に兼用することができる。

内部標準物質は、これまでイソプロピルベンゼンを使用してきたが、試料成分中に含まれていることが多く、補正のために二重の定量操作を必要とするので、ここでは未知試料の成分に比較して保持時間が大きく、試料の成分と重複しない n-パラフィンの純品を使用することとした。

通常は n-ヘキサデカンを使用したが、冬季は凝固して量り採りが不便なために、代りに n-ペンタデカンまたは n-テトラデカンを使用した。

また試料によって、分析時間を短縮したい場合には、n-ドデカンまたは n-ウンデカンを使用した。

5.2 面積百分率法用分析ファイルの作成

面積百分率法用の分析ファイルは、METHOD2 の修正面積百分率法を利用して作成し、内部標準物質を基準にした相対保持時間法で同定し、同定した成分名をプリントするようにした。

チャンネル 1 側で使用するファイル名を F-102、チャンネル 2 側で使用するファイル名を F-1702 とし、両チャンネルとも以下のように作成した。

5.2.1 波形処理パラメータの設定

波形処理パラメータは次のように設定した。

分析所要時間は最大 90min に設定しておき、手動で
ストップとした。

WIDTH(sec)	2	SLOPE(μV/min)	自動設定
DRIFT(μV/min)	0	MIN. AREA(Count)	100
T. DBL(min)	1000	STOP. TM(min)	90
ATTEN(2^XmV)	3	SPEED(mm/min)	4
METHOD(0~8)	2	IDF(0:WINDOW 1:BAND)1	
WINDOW(%)	5	SPL. WT	100
IS. WT	1	CALB POINT(1~8)	1

5.2.2 同定テーブルの作成

標準試料用分析ファイルを用いて混合標準試料を分析したら、直ちにこの分析ファイルを選択（ディスクからロード）して、直前に分析した標準試料の保持時間を使用して、同定テーブルを作成した。

IDNO1 の基準ピークには、定量用試料に添加した内部標準物質を設定し、補正係数は 0 を入力した。

これは、内部標準物質を定量分析のための基準としないで、単に相対保持時間の基準として利用し、定量対象の未知試料の面積百分率には、影響を及ぼさないようにするためである。

IDNO1 以外の成分の補正係数は、すべて 1 を設定した。これにより定量値は、単純な面積百分率によって算出されることになる。

最後の IDNO においては、成分名を unknown (またはスペースの入力により空白) として、グルーピングを行うように Time : 50, Band : 50 を設定し、同定できない成分を一括して集計するようにした。

5.2.3 オプションパラメータの設定

オプションパラメータのうち、初期値と異なる設定をしたのは、次のとおりである。ことに石油製品の場合は、ピーク数が 200~300 と非常に多くなるので、クロマトグラムのピーク頂上コメントが、錯綜しないようにするために、次のように設定した。

ピーク頂上コメント	1	(成分名と保持時間)
2 クロマトプロット	1	(両チャンネル並行記録)
ピーク数の最大	500	(石油分析用に設定)
同定(0:絶 1:相 2:マルチ)	1	(相対保持時間法)

5.2.4 プリントフォーマットの設定

プリントフォーマットのプリント順位は、分析時刻 : 1, コメント : 2, クロマトグラム : 3 とし、その他の項目はすべて 0 を設定した。

コメントには、分析番号、試料名、分析条件等を表示した。

これにより、定量計算レポート及びグループデータは、分析終了後自動的にプリントされなくなるので、CRT 上で表示されるレポートを確認し、必要があれば再計算 (ANAL) を行った後に、キーボード上のコントロール : P の操作により、最終的なレポートだけを手動的にプリントさせることとした。

5.3 内部標準法分析ファイルの作成

内部標準法用の分析ファイルは、METHOD3 の内部標準法を使用して作成し、内部標準物質を基準にして、相対保持時間法で同定を行うと同時に、内部標準法による定量を行うように設定した。

チャンネル 1 側で使用するファイル名を F - 103, チャンネル 2 側で使用するファイル名を F - 1703 とし、両チャンネルとも以下のように作成した。

5.3.1 波形処理パラメータの設定

波形処理パラメータは次のように設定した。

分析所要時間は最大 90min に設定しておき、手動でストップとした。

WIDTH(sec)	2	SLOPE(W/min)	自動設定
DRIFT(μ/min)	0	MIN. AREA(Count)	100
T. DBL(min)	1000	STOP. TM(min)	90
ATTEN(2~XmV)	3	SPEED(mm/min)	4
METHOD(0~8)	3	IDF(0:WINDOW1:BAND) 1	
WINDOW(%)	5	SPL. WT	試料重量
IS. WT 部標準物質重量		CALB POINT(1~8)	1

5.3.2 同定テーブルの作成

面積百分率法用分析ファイルと同様に、混合標準試料を分析し、その保持時間を使用して、同定テーブルを作成した。

IDNO1 の基準ピークには、内部標準物質を設定した。混合標準試料を調製する際に量り採った、各成分の重量 (g) を濃度値 (Conc) として入力した。

補正係数は、1 回のキャリブレーションにより、自

動的に設定した。

内部標準法の場合は、未同定成分のグルーピングは設定しなかった。

5.3.3 オプションパラメータの設定

面積百分率法用分析ファイルのオプションパラメータと同じに設定した。

5.3.4 プリントフォーマットの設定

面積百分率法用分析ファイルのプリントフォーマットと同じに設定した。ただし、キャリブレーション結果により、プリント順位を設定した。

5.4 未知試料の定量分析

未知試料の分析を行う前に、同定テーブルの保持時間と面積補正係数を調製するために、準備操作として、混合調製試料を分析する必要がある。

次に、定量用の分析ファイルを選択し、直前に分析した標準試料の分析データを用いて、同定テーブルの保持時間を修正し、内部標準法の場合には、つづいて補正係数の測定をしなければならない。

同定テーブルの修正を完了し、分析ファイルの準備が整ったら、定量用試料をガスクロマトグラフに注入して、同定と定量を行う。

5.4.1 定量用分析ファイルの選択

未知試料を面積百分率法で定量するか、内部標準法で定量するかにより、二つの定量用分析ファイルのうちの一つを選択する。

試料の組成が境界値に近く、正確な重量割合の定量が要求される場合や、芳香族及び脂肪族炭化水素以外の添加成分を定量する必要がある場合で、アルコールやハロゲン化炭化水素等、石油成分とは著しく異なる補正係数を必要とする場合には、内部標準法の分析ファイルを選択する必要がある。

炭化水素の混合物の場合、面積補正係数がほとんど1に近いので、境界値からある程度離れている試料であれば、面積百分率法で十分と思われる。

5.4.2 同定テーブルの修正

未知試料の分析に、既設の分析ファイルを選択して使用する場合には、必ず同定テーブルの保持時間を修

正して使用する必要がある。

その理由は、シリングテクニックの個人差によって、保持時間が変動するということもあるが、もっと大きな理由は、大気圧の変動によって保持時間が変動するからである。

キャビラリーガスクロマトグラフィーにおいて、キャリヤーガスの入口圧が最も重要な要件であることを前に述べたが、この入口圧は計器の指示圧であって、これを一定に保っても、カラムの出口は常に大気圧に対して開放されているために、大気圧の変動によってカラム内の平均圧が変動して、保持時間の変動を誘起するのである。

保持時間の変動の大きさは、ピークの半値幅程度であるが、大気の状況によっては、例えば高気圧の日に設定した同定テーブルは、低気圧の日には使用に適さない、というような問題がある。

従って、正確に同定を行うには、分析当日の大気圧の条件下で標準試料の保持時間を測定して、同定テーブルを修正する必要がある。

5.4.3 定量結果の集計

両チャンネルの定量計算結果を対照して、双方で単独のピークとして検出される成分については、両チャンネルの数値が近似するものについては、双方の数値の平均値を採用することにした。

もし片方の数値が他方に比較して著しく大きい場合には、未知の成分が複合していると考えられるので、小さい方の数値を採用した。

複合ピークを形成する成分については、保持時間及び保持指標等の定性用の指標を用いて、ピークを構成する成分を二次元表示法により同定し、グループ毎に集計して双方の数値を比較し、近似しているグループについては双方の数値の平均値を採用した。

もし片方のグループが、他方のグループに比較して著しく大きい場合は、未知成分が複合していると考えて、小さい方の数値を採用した。

以上のように、単独ピーク及び複合ピークについて、個々に定量値を検討し、取捨選択を行って集計し、芳香族成分の定量を行った。

Table 1 - 1 CH=1 Retention Indices Data

Column: HiCap - CBP1 - M50 - O25 (OV - 101)

Tep. ; 50 (4min) ~ 320 at 4 /min

R. TIME	RRT*	Kovats	Practical	Name
7.78	0.155	500	563	n-Pentane
8.25	0.164	528	574	Cyclopentadiene
9.28	0.182	600	600	n-Hexane (Standard 1)
10.68	0.209	647	632	Benzene
12.10	0.238	700	668	n-Heptane
14.30	0.283	753	722	Toluene
16.22	0.320	800	769	n-Octane
18.64	0.370	850	828	Ethyl benzene
19.08	0.378	859	839	m, p-Xylene
19.96	0.396	877	860	Styrene
20.21	0.401	882	867	o-Xylene
21.09	0.417	900	888	n-Nonane
21.81	0.433	914	905	Isopropyl benzene
23.27	0.462	944	941	n-Propyl benzene
23.62	0.471	951	949	1-Methyl-3-ethyl benzene
23.72	0.473	954	952	1-Methyl-4-ethyl benzene
24.09	0.477	959	960	1, 3, 5-Trimethyl benzene
24.50	0.488	969	972	1-Methyl-2-ethyl benzene
24.50	0.488	969	972	α -Methyl styrene
25.16	0.502	982	968	m-Methyl styrene
25.28	0.503	983	991	tert-Butyl benzene
25.32	0.504	985	992	1, 2, 4-Trimethyl benzene
25.34	0.505	987	993	p-Methyl styrene
26.07	0.516	1000	1010	n-Decane
26.07	0.516	1000	1010	Iso-Butyl benzene
26.18	0.519	1003	1012	sec-Butyl benzene
26.77	0.530	1014	1026	1, 2, 3-Trimethyl benzene
26.89	0.532	1017	1029	1-Methyl-4-isopropyl benzene
27.22	0.542	1025	1038	Dicyclopentadiene
27.28	0.534	1027	1040	Indane
27.59	0.549	1033	1048	Indane
27.99	0.557	1040	1057	1, 3-Diethyl benzene
28.09	0.558	1043	1058	3-n-Propyl toluene
28.29	0.563	1046	1064	1, 4-Diethyl benzene
28.30	0.564	1047	1065	4-n-Propyl toluene
28.37	0.565	1048	1066	n-Butyl benzene
28.58	0.569	1052	1071	1, 2-Diethyl benzene
28.87	0.573	1059	1076	2-n-Propyl toluene
29.19	0.581	1069	1087	2-Ethyl-p-xylene
29.38	0.583	1071	1090	4-Ethyl-m-xylene
30.00	0.596	1084	1106	4-tert-Butyl toluene
30.19	0.601	1087	1111	tert-Amyl Benzene
30.79	0.611	1100	1125	n-Undecane
31.20	0.619	1109	1134	1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzene
31.37	0.622	1113	1139	1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzene

第3章 結果及び考察

第1節 保持指標等の測定結果

ガスクロマトグラフィーにおいて、定性分析の指標として、最も普通に使用されているのは絶対保持時間であるが、キャピラリーガスクロマトグラフィーでは、

Table 1 - 2 CH=1 Retention Indices Data

Column: HiCap - CBP1 - M50 - 025(OV - 101)

Tep. ; 50 (4min) ~ 320 at 4 /min

R. TIME	RRT*	Kovats	Practical	Name
32.84	0.652	1147	1174	1, 2, 3, 4 - Tetramethylbenzene
33.23	0.659	1155	1183	Tetralin
33.84	0.674	1169	1200	C ₉ H ₁₀ Alkylbenzene
34.10	0.677	1175	1205	Naphthalene
34.37	0.685	1181	1213	C ₉ H ₁₀ Alkylbenzene
34.57	0.689	1186	1218	C ₉ H ₁₀ Alkylbenzene
35.20	0.699	1200	1232	n-Dodecane
36.08	0.719	1221	1255	C ₉ H ₁₀ Alkylbenzene
37.66	0.750	1259	1293	C ₉ H ₁₀ Alkylbenzene
38.90	0.772	1289	1321	β - Methyl naphthalene
39.34	0.782	1300	1333	n-Tridecane
39.54	0.786	1306	1338	α - Methyl naphthalene
42.8	0.825	1387	1419	Dimethyl naphthalene
43.23	0.861	1399	1429	Dimethyl naphthalene
43.25	0.859	1400	1427	n-Tetradecane
43.98	0.876	1421	1446	Dimethyl naphthalene
44.13	0.879	1425	1451	Dimethyl naphthalene
44.71	0.891	1441	1466	Dimethyl naphthalene
45.16	0.899	1454	1477	Dimethyl naphthalene
45.90	0.914	1464	1495	Dimethyl naphthalene
46.13	0.919	1475	1500	Dimethyl naphthalene
46.78	0.931	1500	1516	n-Pentadecane
50.19	1	1600	1600	n-Hexadecane (Standard 2)
53.24	1.062	1700	1676	n-Heptadecane
56.06	1.117	1793	1745	Phenanthrene
56.28	1.123	1800	1750	n-Octadecane
56.48	1.125	1807	1755	Anthracene
57.04	1.136	1826	1769	Carbazole
59.18	1.180	1900	1821	n-Nonadecane
61.92	1.235	2000	1888	n-Eicosane

*RRT relative retention time to n-Hexadecane

その高い分離能を利用して、定性分析に保持指標等の標準化された保持値あるいは相対値を使用することが有効である。ここでは混合標準試料を分析して、n - パラフィンの保持時間を基準にした保持指標と、相対保持時間を測定したので、その結果を Table 1 及び Table 2 に示す。

1.1 Kovats の保持指標

n - パラフィンの保持指標を基準にして、Kovats の方法により測定した保持指標を、Table 1 及び Table 2 の Kovats の欄に示した。

これを石油製品中の芳香族成分の定性に利用した結果は、良い精度で鑑別が可能であり、定性分析の信頼性が向上した。

しかしながら、クロマトパックを用いて、石油製品のような多成分試料について、Kovats の方法による保持指標を測定すると、不必要な微小ピークを含めて、検出された全てのピークについての保持指標が表示され、膨大なデータの中から保持指標を検索しなければならないという煩雑さがある。

Kovats の保持指標は再現性があり、定性分析の指標として最も有効と考えられるが、より簡便な測定法方が望まれる。

また、一つのカラムだけで分析したのでは、保持指標が同一もしくは近接して、分離の良くない複合ピークが出現するので同定が困難である。

従って、極性の異なる別のカラムで測定した保持指標を、二次元的に組合せて同定を行う必要がある。

Table 2 - 1 CH=2 Retention Indices Data

Column : HiCap - CBP10 - M50 - 025 (OV - 1701)

Tep. ; 50 (4min) ~ 270 at 4 / min

R. TIME	RRT	Kovats	Practical	Name
7.88	0.160	500	569	n-Pentane
9.10	0.185	600	600	n-Haxane (Standard 1)
11.51	0.234	700	659	n-Heptane
12.05	0.245	714	672	Benzene
15.23	0.310	700	753	n-Octane
16.20	0.329	820	776	Toluene
19.97	0.405	900	889	n-Nonane
20.75	0.422	917	889	Ethyl benzene
21.14	0.429	924	898	m, p-Xylene
22.64	0.460	955	936	o-Xylene
23.04	0.467	964	945	Styrene
23.77	0.482	978	963	Isopropyl benzene
24.90	0.505	1000	992	n-Decane
25.36	0.514	1010	1002	n-Propyl benzene
25.82	0.522	1019	1013	1-Methyl- 3-ethyl benzene
25.82	0.522	1019	1013	1-Methyl- 4-ethyl benzene
26.06	0.528	1024	1020	1, 3, 5-Trimethyl benzene
26.93	0.546	1043	1042	1-Methyl- 2-ethyl benzene
27.21	0.551	1048	1049	tert-Butyl benzene
27.31	0.554	1052	1052	α -Methyl styrene
27.57	0.559	1056	1058	1, 2, 4-Trimethyl benzene
27.88	0.565	1062	1067	Iso-Butyl benzene
28.05	0.568	1065	1069	sec-Butyl benzene
28.72	0.572	1072	1075	m-Methyl styrene
28.42	0.576	1075	1079	p-Methyl styrene
28.98	0.580	1077	1085	1-Methyl- 4-isopropyl benzene
29.22	0.589	1079	1096	Dicyclopentadiene
29.36	0.595	1093	1103	1, 2, 3-Trimethyl benzene
29.71	0.603	1100	1112	n-Undecane
29.90	0.604	1105	1115	1, 3-Diethyl benzene
29.96	0.608	1108	1119	3-n-Propyl toluene
30.24	0.609	1112	1122	4-n-Propyl toluene
30.25	0.610	1113	1122	1, 4-Diethyl benzene
30.36	0.612	1114	1125	Indane
30.38	0.613	1115	1125	n-Butyl benzene
30.81	0.621	1124	1136	1, 2-Diethyl benzene
31.12	0.627	1132	1145	2-n-Propyl toluene
31.45	0.634	1139	1153	2-Ethyl-p-xylene
31.54	0.636	1142	1155	Indane
31.63	0.638	1143	1156	4-Ethyl-m-xylene
31.88	0.644	1148	1163	4-tert-Butyl toluene
32.57	0.656	1164	1177	tert-Amyl Benzene
33.48	0.678	1185	1204	1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzene
33.73	0.683	1191	1210	1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzene
34.18	0.692	1200	1222	n-Dodecane

Table 2 - 2 CH=2 Retention Indices Data

Column: HiCap - CBP10 - M50 - 025(OV - 1701)

Tep. ; 50 (4min) ~ 270 at 4 / min

R. TIME	RRT	Kovats	Practical	Name
35.55	0.720	1233	1256	1, 2, 3, 4 -Tetramethylbenzene
36.09	0.727	1246	1264	C ₆ H ₅ Alkylbenzene
36.46	0.738	1256	1278	Tetralin
36.89	0.744	1266	1284	C ₆ H ₅ +C ₆ H ₅ Alkylbenzene
38.15	0.769	1297	1315	C ₆ H ₅ Alkylbenzene
38.29	0.776	1300	1325	n- Tridecane
39.01	0.789	1319	1341	Naphthalene
39.82	0.803	1339	1357	C ₆ H ₅ Alkylbenzene
42.22	0.855	1400	1422	n-Tetradecane
43.58	0.881	1436	1454	β -Methyl naphthalene
44.44	0.996	1458	1475	α -Methyl naphthalene
45.88	0.930	1500	1514	n-Pentadecane
42.8	0.825	1387	1419	Dimethyl naphthalene
48.77	0.983	1575	1579	Dimethyl naphthalene
48.92	0.985	1478	1583	Dimethyl naphthalene
49.52	0.998	1597	1598	Dimethyl naphthalene
49.60	1	1600	1600	n-Hexadecane (Standard 2)
49.71	1.002	1603	1602	Dimethyl naphthalene
50.28	1.013	1619	1616	Dimethyl naphthalene
50.65	1.021	1630	1626	Dimethyl naphthalene
51.68	1.041	1660	1651	Dimethyl naphthalene
53.04	1.069	1700	1685	n-Heptadecane
56.13	1.131	1800	1761	n-Octadecane
59.08	1.191	1900	1834	n-Nonadecane
56.06	1.117	1793	1745	Phenanthrene
62.03	1.250	2000	1907	n-Eicosane
63.57	1.282	2048	1945	Phenanthrene
64.00	1.290	2062	1956	Anthracene
65.16	1.314	2100	1984	n-C ₂₁
68.51	1.381	2200	2067	n-C ₂₂
70.23	1.416	2245	2109	Carbazole
72.28	1.457	2300	2111	n-C ₂₃

1.2 実用的な保持指標

n - ヘキサンを基準 1, n - ヘキサデカンを基準 2 として測定した保持指標を, Table 1 及び Table 2 の Practical の欄に示した。

この保持指標は, Kovats の保持指標と多少異なる数値を示すが, クロマトパックによる測定が比較的に簡便であり, 一定の条件において使用するならば, Kovats の保持指標に代る実用的な保持指標として, 十分に利用できる。

1.3 相対保持時間

n - ヘキサデカンの保持時間を基準として各成分の相対保持時間を測定した結果を, Table 1 及び Table

2 の RRT の欄に示した。

相対保持時間は, 絶対保持時間に比較して, 大気圧の変動による影響を受けないので, 保持指標とともに定性分析の指標として有効である。

従って, 常に相対保持時間法により同定が行われるように, 分析ファイルを設定すべきである。即ち METHOD を修正面積百分率法または内部標準法に設定し, 同定テーブルの IDNO 1 に n - ヘキサデカン(またはこれに代る n - パラフィン)を基準として設定し, オプションパラメータの同定方法を相対保持時間法に設定することにより, 有効に利用することが可能となる。

Table 3 Quantitative Results of Authentic Sample

Name	CH=1	CH=2	Mean%	Wt%	
Styrene	4. 12	4. 12	4. 12	3. 87	
1-Methyl-4-ethylbenzene	2. 24	2. 02	2. 13	2. 01	
1,3,5-Trimethylbenzene	1. 05	1. 06	1. 06	1. 04	
1-Methyl-2-ethylbenzene	2. 18	1. 08	1. 04	0. 99	
α -Methylstyrene		1. 29	1. 24	1. 06	
n -Methylstyrene	10. 38	3. 42	3. 34	2. 89	
tert-Butylbenzene		0. 97	0. 95	1. 14	
1,2,4-Trimethylbenzene		4. 18	4. 09	3. 99	
p -Methylstyrene		2. 31	2. 25	1. 94	
※ n -Decane	6. 09	4. 94	4. 85	5. 09	
Isobutylbenzene		1. 39	1. 37	1. 01	
sec-Butylbenzene	0. 97	0. 82	0. 89	0. 89	
1,2,3-Trimethylbenzene	2. 18	2. 08	2. 13	2. 05	
1-methyl-4-isopropylbenzene	1. 85	11. 38	1. 85	1. 97	
(Cyclopentadiene)	3. 52		CH=1, 10.16		
※ Dicyclopentadiene	9. 01		CH=2, 9.53		
Indane			9. 84	9. 98	
3- n -Propyltoluene	4. 62	6. 99	2. 37	2. 01	
4- n -Propyltoluene				0. 94	
Diethylbenzene(o, m, p -Mixture)			4. 62	1. 03	
n -Butylbenzene				2. 15	
2- n -Propyltoluene	0. 85	0. 87	0. 86	0. 88	
Indene	8. 90	5. 96	CH=1, 11.87	9. 86	
4-Ethyl- m -xylene	1. 27	3. 04	CH=2, 12.09	1. 02	
2-Ethyl- p -xylene	1. 70	3. 09	11. 98	1. 99	
Total %	60. 95	61. 01	60. 98	60. 74	
※ Non-Aroma %	14. 91	14. 47	14. 69	15. 07	
Total Aroma %	46. 04	46. 54	46. 29	45. 67	

第2節 混合調整試料の分析結果

複合ピークを形成する成分について、二次元キャビラリーガスクロマトグラフィーによる分離定量が可能か否かを検討するために、混合試料を調整して分析した。その結果を Table 3 に示す。

右端の欄の Wt% は、試料調整の際に天秤で量り採った重量割合を示す。

CH = 1 及び CH = 2 の欄の数値は、それぞれのチャンネルの面積百分率を示し、Mean% は両チャンネルの平均値を示す。

個々の成分について比較すると、両方のチャンネルで単独のピークとして定量される成分については、双方の数値は概ね近接している。

太い黒線で囲んだ複合ピークについては、ピークを構成する個々の成分がややかけ離れた数値を示すものもあるが、グループとして集計して比較すると、概ね近接した数値を示すことが判る。

これを、面積補正係数を使用して、修正面積百分率法もしくは内部標準法で再分析 (ANAL) を行うと、両チャンネルの数値は、混合試料を調整した際に天秤で量り採った重量割合に、完全に一致する。

芳香族成分については、たとえ相互に分離が不良で、複合ピークを形成しても、グループとして取り扱えば定量上はさして問題がない。

しかし、芳香族成分と非芳香族成分が複合ピークをつくる場合には、正確に分離定量されなければならぬ。

ここで非芳香族成分としては、Table 3 の中で印を付けた n - デカンとジシクロペントジエンが問題になる。

n - デカンは、チャンネル 1 でイソブチルベンゼンと複合ピークをつくるが、チャンネル 2 では、相互に分離して単独ピークを形成するので、分離定量が可能である。

ジシクロペントジエンは、チャンネル 1 で一部が 320 の注入口で熱分解してシクロペントジエンとなり、ベンゼンよりも先に溶出し、残部はインダンと複合ピークを形成する。

他方、チャンネル 2 では、ジシクロペントジエンはほとんど熱分解せず、1 - メチル - 4 - イソプロピルベンゼンと複合ピークをつくるという、複雑な離合集散を示すが、結局は、チャンネル 2 で定量した複合ピー

クの量から、チャンネル 1 で定量した 1 - メチル - 4 - イソプロピルベンゼンの量を控除することにより、分離定量が可能である。

第3節 輸入品の分析結果

試料とした輸入石油製品 5 種を Table 4 に示す。

これを二種類のカラムで分離して得られたガスクロマトグラムと、芳香族成分の定量結果を Fig. 3 から Fig. 7 に示す。

Table 4 Samples of Imported Petroleum Products

No.	Samples	Origin	Area %	Fig.
1	Unleaded Motor Gasoline	Singapore	48.9 %	3
2	C ₉	P.R. China	50.5 %	4
3	Mixed Benzene	P.R. China	78.4 %	5
4	Light Alkyllate	Indonesia	77.3 %	6
5	Aromatic Solvent E-83	U.S. A.	70.9 %	7

Fig. 3 の自動車用無鉛ガソリン (シンガポール産) は、ごく通常の輸入ガソリンであるが、0.5%以上の含有率の芳香族成分で、揮発油中に検出される成分は、ほとんどすべてが同定されている。

Fig. 4 のナフサ分解油 C₉ (中国産) は、非芳香族成分であるジシクロペントジエンを 14.2% 含有し、芳香族成分が 50% の境界値に近いが、全体の約 3 分の 2 が正確に同定できれば、境界値に近い複雑な組成を有する試料であっても、定量による判定が可能な場合もあることを示した。

Fig. 5 のミックスベンゼン (中国産) は、BTX を主成分としているが、スチレン、インデン、ジシクロペントジエン等も含み、また、n - パラフィンの n - C₆ から n - C₂₁ までが検出されているのが特徴的である。

Fig. 6 のライトアルキレート (インドネシア産) は、溶剤の一種である。手持ちの標準試料では同定が困難なため、GS - MS による同定に委ねたものである。tert - プチルベンゼンか 1 . 2 . 4 - トリメチルベンゼンか判定困難な第 1 のピークは、保持指標により tert - プチルベンゼンと同定された。第 2 のピークは 2 - メチル - 2 - フェニルエーテル (tert - アミルベンゼン) と同定され、その他の主なピークは C₁₂ または C₁₃ のベンゼン誘導体 (アルキルベンゼン) と同定されたものである。

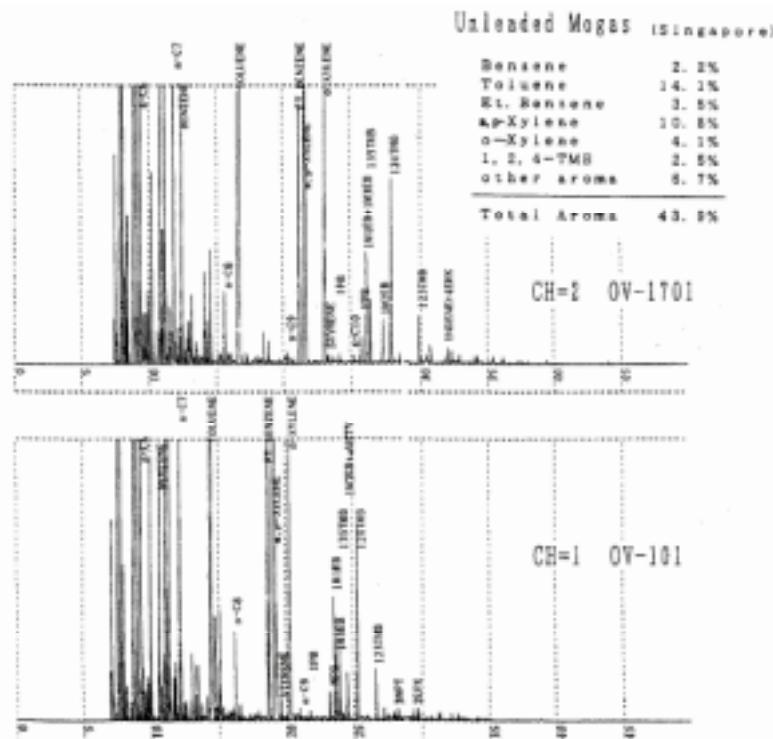


Fig. 3 Gas Chromatograms of Unleaded Motor Gasoline (Singapore)

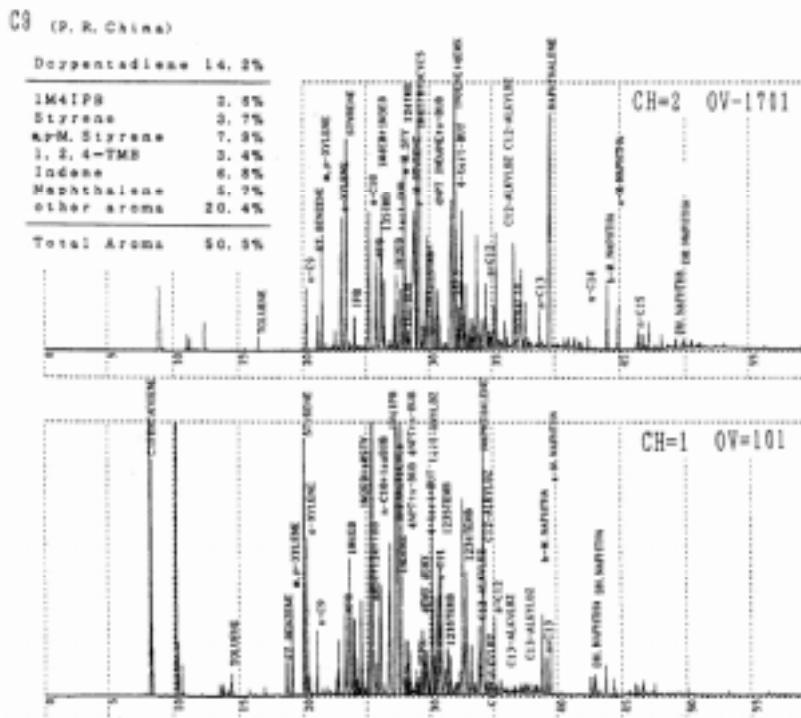


Fig. 4 Gas Chromatograms of C9 (P. R. China)

総説 二次元キャビリーガスクロマトグラフィーによる石油製品の分析

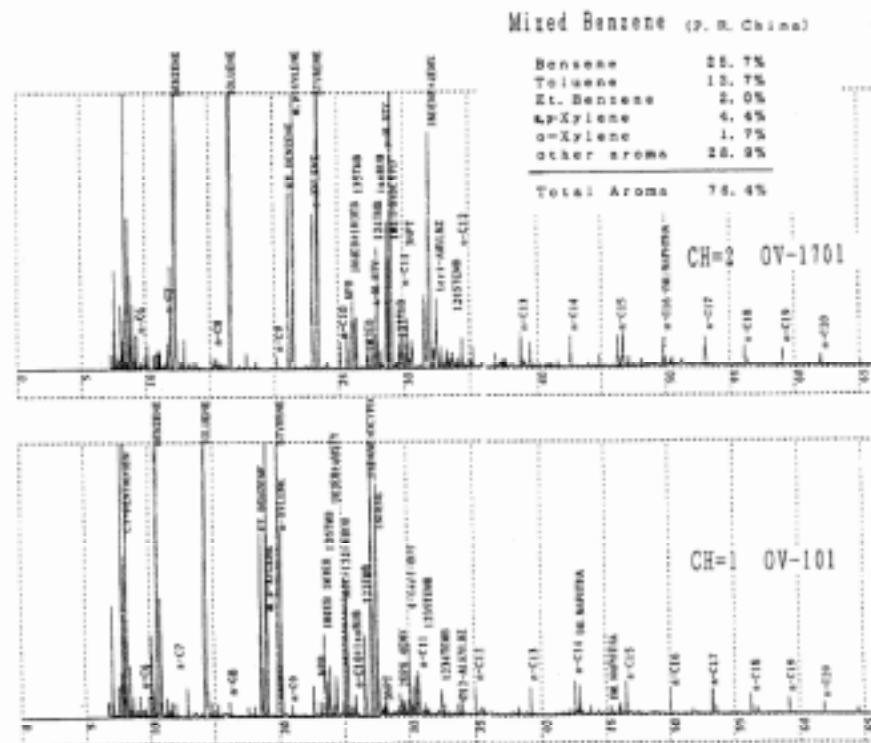


Fig. 5 Gas Chromatograms of Mixed Benzene (P. R. China)

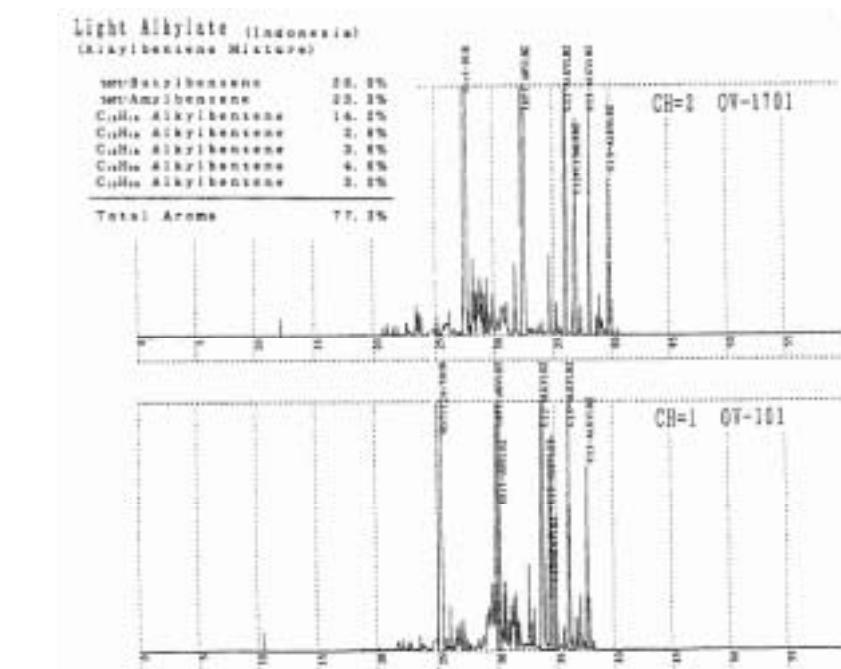


Fig. 6 Gas Chromatograms of Light Alkylate (Indonesia)

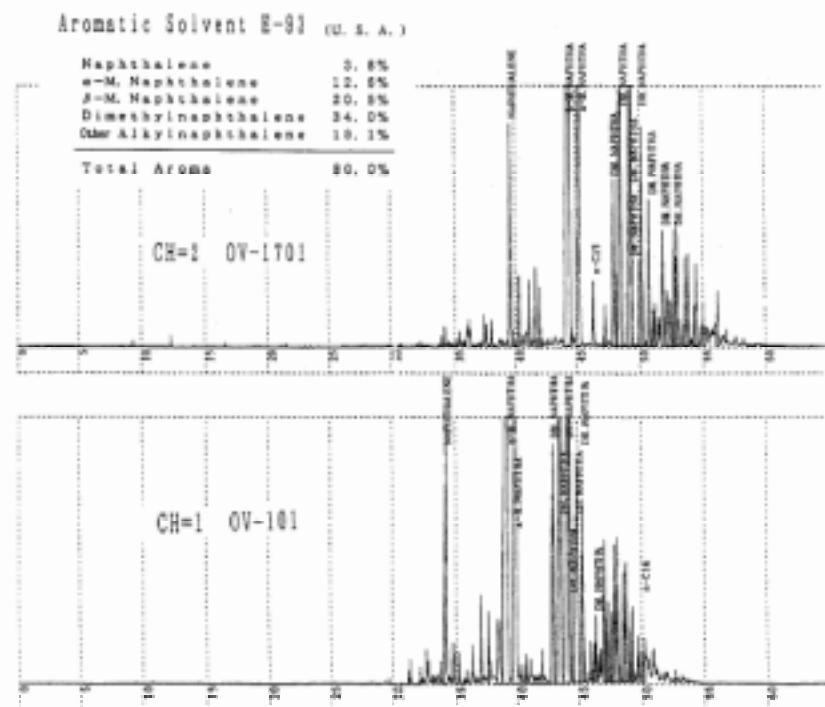


Fig. 7 Gas Chromatograms of Aromatic Solvent E - 93 (U. S. A.)

Fig. 7 の芳香族溶剤(米国産)の主要なピークは、標準試料(異性体混合物を含む)により、ナフタレン、メチルナフタレン及びジメチルナフタレンと同定され、その他のピークも、ナフタレンの誘導体と推定されるピークパターンを示すことから、試料は混合アルキルナフタレンと判定された。

第4章 総 括

特定石油製品輸入暫定措置法の施行に伴い、揮発油等の石油製品の輸入が増大し、関税率表上における分類が、芳香族成分と非芳香族成分の重量割合により、第27.07項か第27.10項に分かれて関税率が異なるため、芳香族成分の正確な定量が必要とされている。

ガソリン中の芳香族成分の定量分析法として、関税中央分析所参考分析法No.23が制定され、税関分析にキャビラリーガスクロマトグラフィーが導入されたが、これにより芳香族成分を正確に定量するには、分析条件を最適化する必要がある。

キャビラリーカラムの分離条件は、第一義的にキャリヤーガスの種類と線速度によって決まるが、キャリ

ヤーガスに窒素を使用する場合は、仮にヘリウムの最適条件に従って初期設定して分析すると、分離不良と定量性の悪化を招くことを経験した。

キャビラリーガスクロマトグラフィーその条件設定によって分析の成否が左右されるので、実験によって最適条件を検討した結果を詳細に述べた。

キャビラリーカラムの選択については、芳香族成分と非芳香族成分の分離が良好であればよいといえるが、検討した3種のカラム(無極性のOV-101、強極性のPEG-20M及び中極性のOV-1701)は、いずれも一長一短があり、この中からあえて1本を選ぶならば、最高使用温度が高く耐久性に優れた無極性のOV-101があれば、ほとんどの石油製品の分析が可能といえよう。

しかしながら、ナフサ分解油のような多成分よりなる石油製品をキャビラリーカラムで分離すると、高分解能のため200あるいは300という多数のピークに分離されるが、1本のカラムだけでは同定が容易でなく、従って定量も困難であるという問題に直面する。

この問題を解決するために、少なくとも2本の極性の異なるカラムを使用して分析し、二次元表示法で同

定することを検討した。即ち、無極性カラムの OV-101 に、もう 1 本極性カラムの OV-1701 を加えることにより、二次元キャビラリーガスクロマトグラフィーを導入した。

同定の確実性を高めるために、大気圧の変動によって絶対保持時間が変動して同定が不確実になることを避けるために、分析時に標準試料で同定テーブルを修正し、相対保持時間法により同定するとともに、定性分析の指標として、n-パラフィンを基準とする保持指標を利用することとした。

税関分析において、キャビラリーガスクロマトグラフィーは、ガソリンの分析によって揺籃期を過ごしたが、その間に、ガソリンの分析だけでなく、各種の石油製品についても、数多くの分析を繰り返し、分析条件及び分析方法について詳細に検討を行って改善を積み重ねた結果、ここに述べた二次元キャビラリーガスクロマトグラフィーに到達した。

勿論、この分析方法は完成したものではなく、分析装置の改良、キャリヤガスの窒素からヘリウムへの転換、マルチ計算によるデータ処理方法の確立等、まだいくつもの研究課題が残されている。しかしながら、各種の標準試料を整備し、一定条件下での保持指標の測定とその蓄積、あるいは GC-MS による定性結果の利用等により、同定可能な成分を芳香族炭化水素の範囲外に拡張するならば、今後、石油製品だけではなく、より広範な各種の輸入品の分析に適用できるものと思われる。

特に揮発性物質の場合、ガスクロマトグラフィーでは、IR よりも試料の取扱いが容易であり、極微量の試料で豊富な分析データが得られることから、保持指標による定性を併用した二次元キャビラリーガスクロマトグラフィーは、税関分析において、IR と同様に重用される可能性が大きい。

第5章 文 献

- 1) 中村宗和: 石油学会誌, 第 16 卷, 第 1 号, 51 (1973)
- 2) 荒木 峻, 鈴木繁喬訳: “分析化学” 第 2 版, (原著 Pecsok et al : Modern Methods of Chemical Analysis, Second Edition), 東京化学同人, 46 ~ 61 頁, 101 ~ 135 頁, (1980)
- 3) 日本芳香族工業会標準試験方法 JAIS No.8 (1981)
- 4) R. R. Freeman: “キャビラリーガスクロマトグラフィー” Y. H. P. (1983)
- 5) 正田芳郎, 小島次男共編: “高分解能ガスクロマトグラフィー”, 化学同人 (1983)
- 6) Koichi Shiomi : Analytical Sciences, vol. 1,327 (1985)
- 7) Basant Kumar et al : J. Chromatographic Science, vol. 24, 99 (1986)
- 8) 寺嶋政男, 達家清明: 第 17 回税関分析研究発表会講演要旨集, 30 (1981)
- 9) 杉本成子, 嶋田 勝: 本誌 25, 35 (1985)
- 10) 川端省五, 杉本成子, 有銘政昭: 本誌 26, 55 (1986)
- 11) 關税中央分析所: 参考分析法 No.23, (1987)
- 12) 湯浅正人, 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 57 (1987)
- 13) 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 63 (1987)
- 14) 有銘政昭, 杉本成子, 松岡千恵子: 本誌 27, 71 (1987)
- 15) 水城勝美, 越膳 昭, 佐藤里子: 本誌 27, 163 (1987)
- 16) 藤田一衛, 越膳 昭, 佐藤里子: 本誌 28, 33 (1988)
- 17) 藤田一衛, 佐藤里子, 桜井輝孝: 本誌 29, 79 (1989)
- 18) 藤田一衛, 水城勝美, 佐藤里子, 桜井輝孝: 第 26 回税関分析研究発表会講演要旨集, 31 (1990)
- 19) 藤田一衛, 水城勝美, 佐藤里子, 桜井輝孝: 本誌 30, 89 (1991)
- 20) 藤田一衛: 第 27 回税関分析研究発表会講演要旨集, 5 (1991)