

ノート

ガスクロマトグラフィーによるガソリン中の含酸素成分の定量分析

岩瀬 謙一*, 池田 英貴*, 山崎 幸彦*, 氏原 寛*

Determination of compounds containing oxygen in gasoline
By Gas Chromatography

Ken-ichi IWASE*, Hideki IKEDA*, Yukihiro YAMAZAKI* and Satoru UJIHARA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271-0076 Japan

JIS method that determines compounds containing oxygen in gasoline needs the "cryogenic cooling instrument" and long time for analysis. So we studied the determination of compounds containing oxygen in gasoline not to use the "cryogenic cooling instrument".

We found the method that did not need the "cryogenic cooling instrument" for the determination of compounds containing oxygen in gasoline by GC, and succeeded to be short the time for analysis.

1. 緒 言

特定石油製品輸入暫定措置法（特石法）が 1996 年 3 月に廃止されて以来、オクタン価向上剤として MTBE (Methyl t-butyl ether) が添加されたガソリン等の輸入が増加してきている。また、メタノール等のアルコールもオクタン価が高く、CO 等の低減に効果があることから、ガソリン等に添加され代替ガソリンとして輸入されている。

ガソリンに MTBE やメタノールなどの含酸素成分が添加されている場合、その含有量によって関税率表上の分類が異なる。ガソリン類の分類は、石油及び歴青油以外の成分の含有量（5% 及び 30% が境界）及び非芳香族炭化水素と芳香族炭化水素の比率等により決定されることから、石油及び歴青油分ではない含酸素成分を正確に定量することは重要である。

ガソリン中における MTBE、メタノール等の含酸素成分の定量分析法としては JIS K2536-1996（石油製品一成分試験方法）¹⁾ があるが、特殊な GC 用冷却装置が必要で、分析時間も 150 分と相当な長時間を要する。

そこで、冷却装置を必要としない含酸素成分の定量分析方法について、新木²⁾ によって報告されているガソリン成分試験方法を参考に検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

ガソリン 9 種（市販レギュラーガソリン 4 種、市販ハイオクガソリン 1 種、直留ガソリン 1 種、分解ガソリン 3 種）

*MTBE、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノールが添加されていないことを確認したもの

methyl t-butyl ether (MTBE: SIGMA-ALDRICH, HPLC grade)

メタノール（関東化学、特級）

エタノール（関東化学、特級）

イソプロパノール（和光純薬、特級）

イソブタノール（和光純薬、特級）

tetrahydrofuran (THF: 和光純薬、特級)

2, 2, 4-トリメチルペンタン（関東化学、特級）

n-ヘキサン（関東化学、特級）

2. 2 装置及び条件

装置 GC 装置 HP-6890

キャリアーガス ヘリウム 1.8ml/min

スプリット比 150:1

カラム DB-WAX 30m×0.25mm×0.25 μm +

DB-VRX 60m×0.25mm×1.4 μm

カラム温度 45°C (14min) - 25°C/min - 68°C (7min) - 30°C/min - 255°C (5min)

注入口温度 260°C

検出器温度 260°C (FID)

*大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 千葉県松戸市岩瀬 531

注入量 0.5 μ l

カラム結合用コネクタ ユニバーサルプレス
フィットコネクタ

2.3 実験

2.3.1 カラム及び分離条件の検討

まず、ガソリンに添加されうる含酸素成分のうち、最も主要な MTBE 及びメタノールについて分離カラムの検討を行い、次に、エタノール、イソプロパノール及びイソブタノールについても同時に分離できる条件を検討した。

2.3.2 内部標準物質の検討

上記で検討した分離条件において、使用可能な内部標準物質の検討を行った。

2.3.3 検量線の作成

MTBE、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びイソブタノールについて、それぞれ検量線を作成した。これら 5 種類の含酸素成分約 0.01g, 0.1g, 0.5g, 1g, 2g, 3g, 5.5g, 内部標準物質約 2.5g を精秤し、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソブタノールのときは n-ヘキサン）を加えて 10g とし、その 0.5 μ l を GC に注入して、含酸素成分と内部標準物質

の重量比及び面積比との関係から検量線を作成した。

2.3.4 含酸素成分の定量

含酸素成分が約 0.5%, 1%, 5%, 30% 及び 50% になるように添加したガソリンについて、上記の検量線を用いて定量を行った。

3. 結果及び考察

3.1 カラム及び分離条件の検討

3.1.1 カラムの検討

レギュラーガソリンに MTBE 及びメタノールを数パーセント程度添加した試料について、カラムの検討を行った。

3.1.1.1 DB-WAX

DB-WAX を使用した場合のクロマトグラムを Fig.1 に示す。MTBE、メタノールともにガソリン成分と完全に重なっており、分離は不可能であった。DB-WAX は食品分析においてアルコール分の定量によく用いられているが、今回のようにガソリンに添加されたアルコール分については使用できないと考えられる。

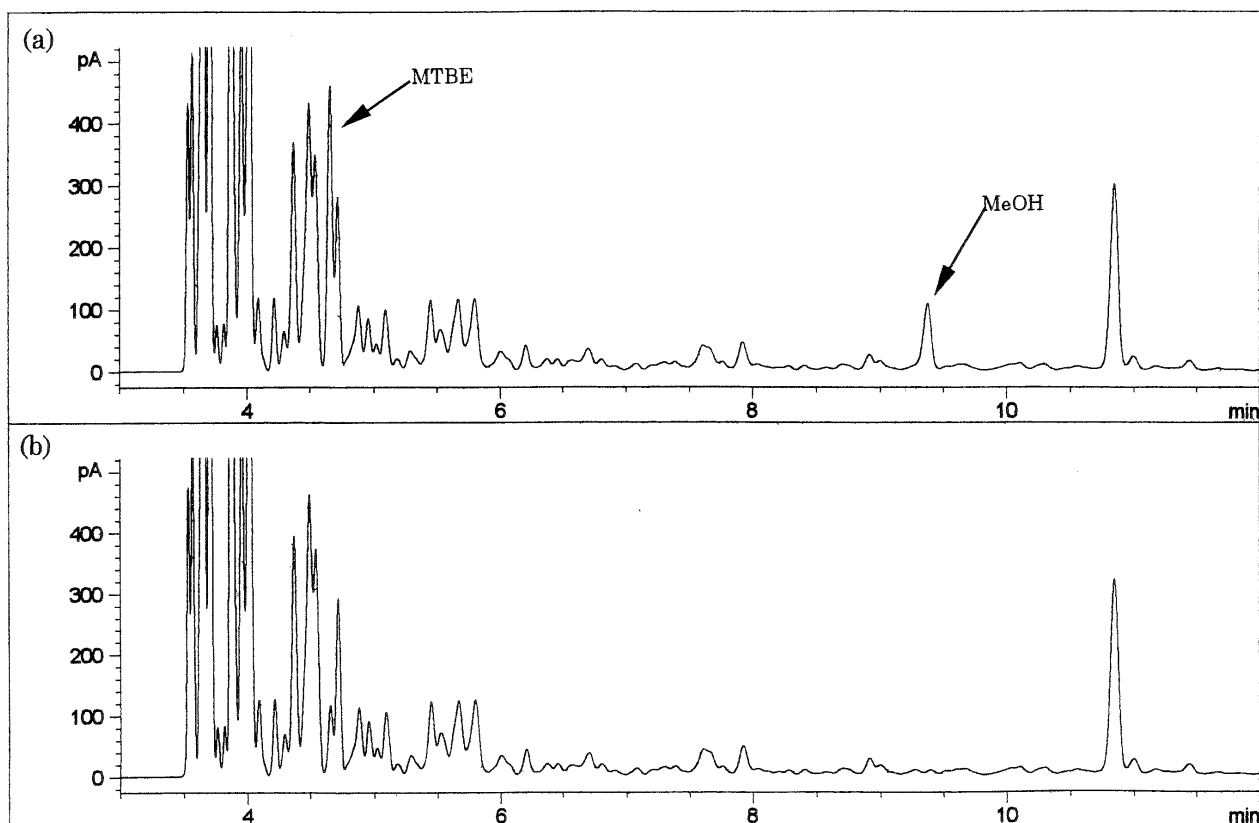


Fig.1 Gas Chromatogram of Regular Gasoline by DB-WAX

(a) Regular Gasoline added MTBE and Methanol

(b) Regular Gasoline only

Column : DB-WAX 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m

Column Temperature : 40 $^{\circ}$ C(5min)–3 $^{\circ}$ C/min–220 $^{\circ}$ C

Injection and Detector Temperature : 230 $^{\circ}$ C

3. 1. 1. 2 DB-VRX

DB-VRX を使用し、新木によって既に報告されている条件で測定したクロマトグラムを Fig.2 に示す。メタノールの場合、カラム温度 35℃,40℃とも分離しているが、MTBE については、35℃の場合はある程度ガソリン成分と分離しているもの

の、40℃ではもはや完全に重なっている。

ここで、DB-VRX のみを用いた場合、35℃では定量が可能と考えられるが、35℃という温度は設備上の問題から厳しい条件（特に夏場）である。

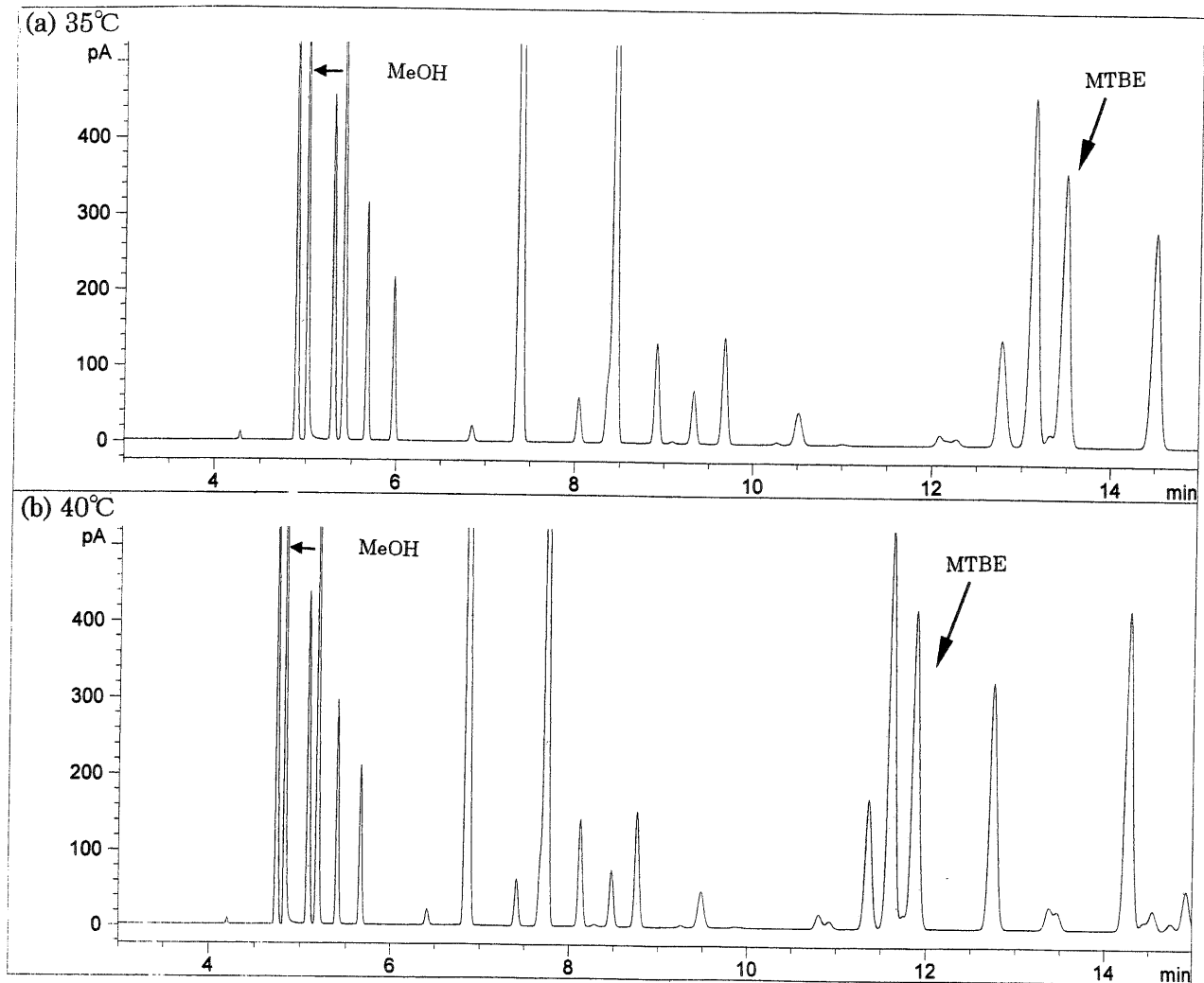


Fig.2 Comparison of Gas Chromatogram of Regular Gasoline added MTBE and Methanol for Variable Temperature by DB-VRX Column : DB-VRX 60m×0.25mm I.D.1.4μm

3. 1. 1. 3 DB-WAX+DB-VRX

ガソリン中の含酸素成分を定量する場合、DB-WAX 及び DB-VRX とともに単独では困難であることから、両カラムを結合して使用することとした。なお、カラムの結合にはカラム結合用コネクタを用い、注入口側に DB-WAX、検出器側に DB-VRX となるようガスクロマトグラフに取り付けた。

DB-WAX と DB-VRX を結合した場合のクロマトグラムを Fig.3 に示す。MTBE 及びメタノールはいずれも他の石油成分と良好に分離できたことから、DB-WAX と DB-VRX との結合カラムを用いて正確な定量分析が可能と考えられる。(Fig.3)

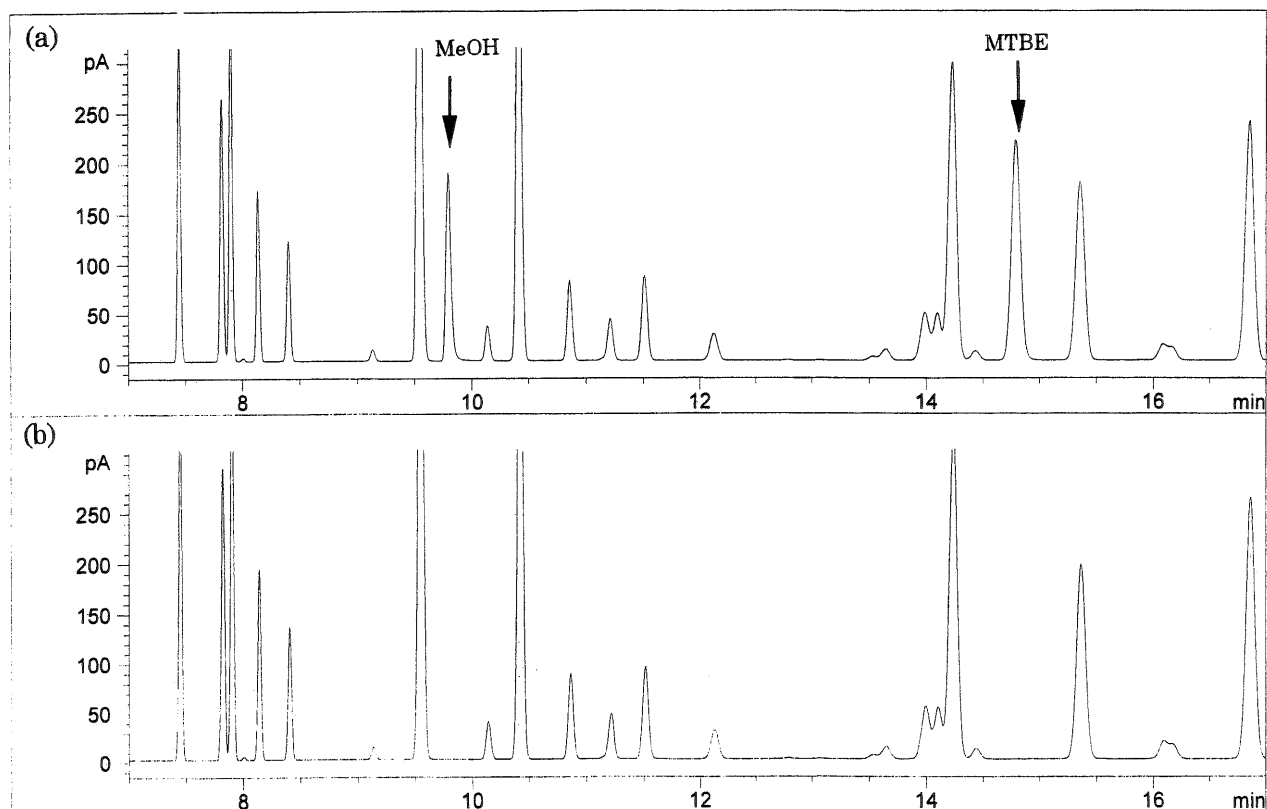


Fig.3 Gas Chromatogram of Regular Gasoline by DB-WAX+DB-VRX

(a) Regular Gasoline added MTBE and Methanol

(b) Regular Gasoline only

3. 1. 2 カラム温度の検討

DB-WAX と DB-VRX を結合した場合について、MTBE、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びイソブタノールをガソリン成分から同時に分離できる温度条件を検討した。

まず、MTBE、メタノール、エタノール及びイソプロパノールのクロマトグラムを Fig.4 に示す。カラム温度 45°C 定温において、これら 4 種の含酸素成分は分離可能であった。

次に、上記 4 種の含酸素成分分離後 (45°C, 14 分保持)、昇温プログラムを用いてイソブタノールの分離を検討した結果を

Fig.5 に示す。イソプロパノール分離後、毎分 25°C で昇温し、68°C に 7 分間保持したところ、イソブタノールは完全に分離された (Fig.5 (b))。

なお、MTBE 以外の含酸素成分 (アルコール類) は、カラム温度のわずかな違いによってリテンションタイムが大きく変動し、ガソリン成分に対しシフトすることから、カラムコンディションによってはカラム温度を 1, 2°C 調整する必要がある。

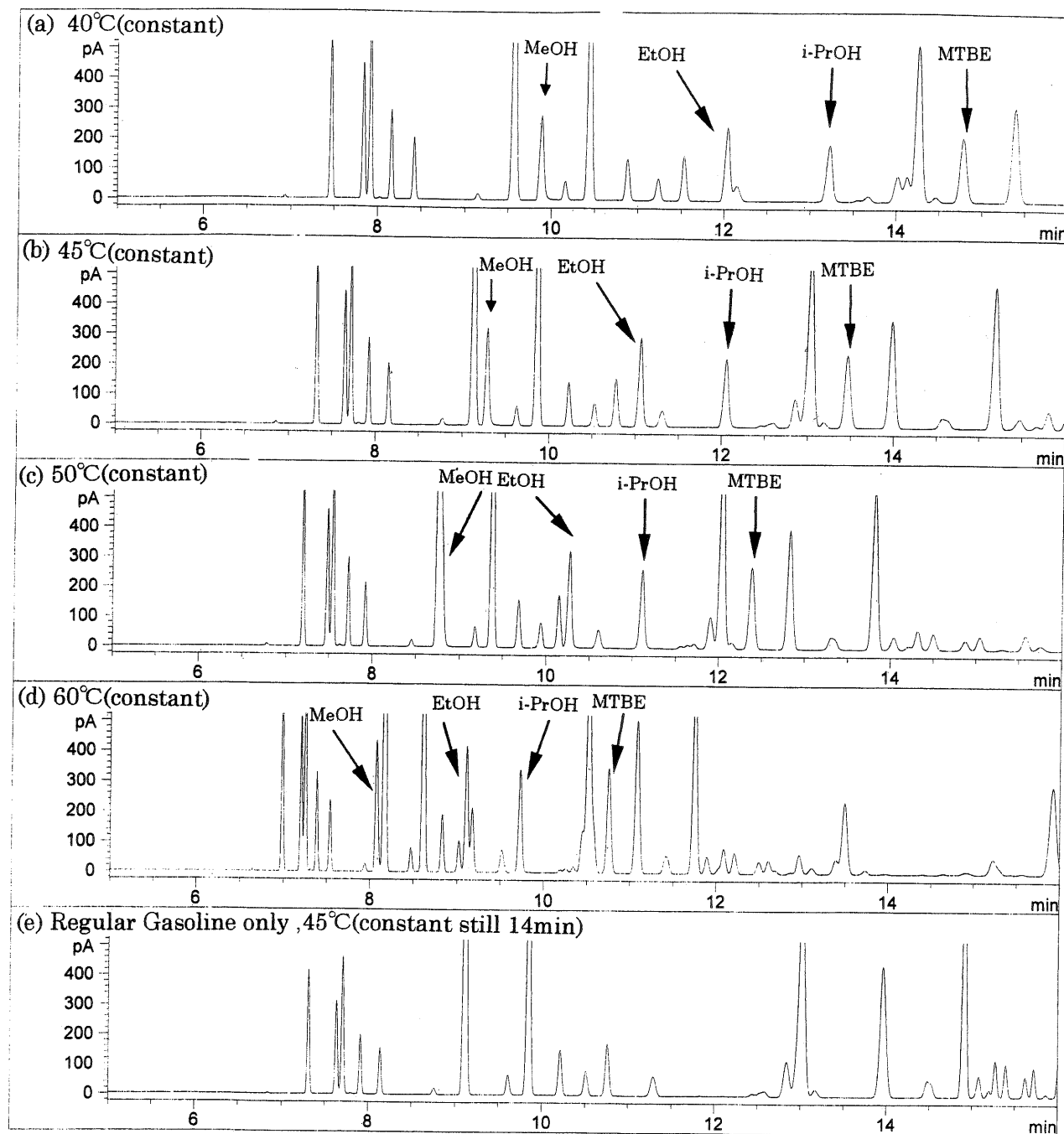


Fig.4 Comparison of Gas Chromatogram of Regular Gasoline added MTBE, Methanol, Ethanol, i-Propanol and i-Butanol for Variable Temperature by DB-WAX+DB-VRX

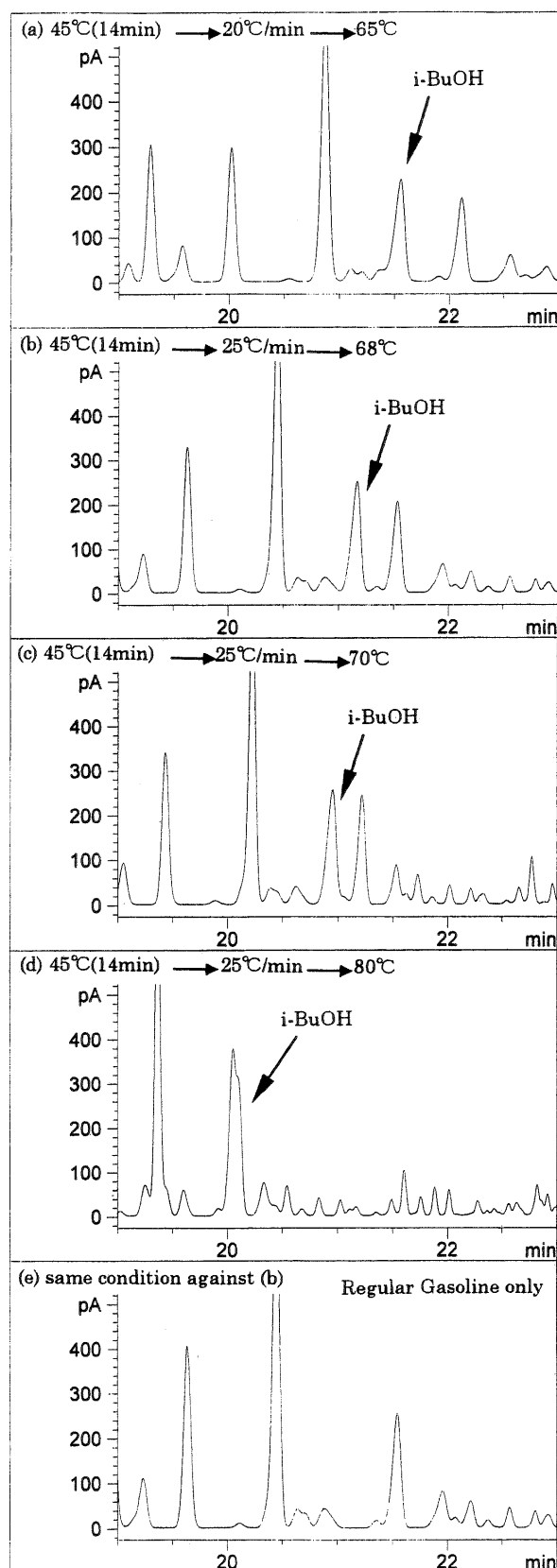


Fig.5 Comparison of Gas Chromatogram of Regular Gasoline added i-Butanol for Variable Temperature by DB-WAX+DB-VRX

3.2 内部標準物質の検討

内部標準物質として、酢酸メチル、2-ブタノン及び THF の3種類について検討した。これらのクロマトグラムを Fig.6 に示す。酢酸メチルはイソプロパノール、2-ブタノンはガソリン成分と重なり内部標準物質として使用することはできなかった。THF は、ガソリン成分及び5種の含酸素成分とも重ならないことから、以後の実験には THF を内部標準物質として使用した。

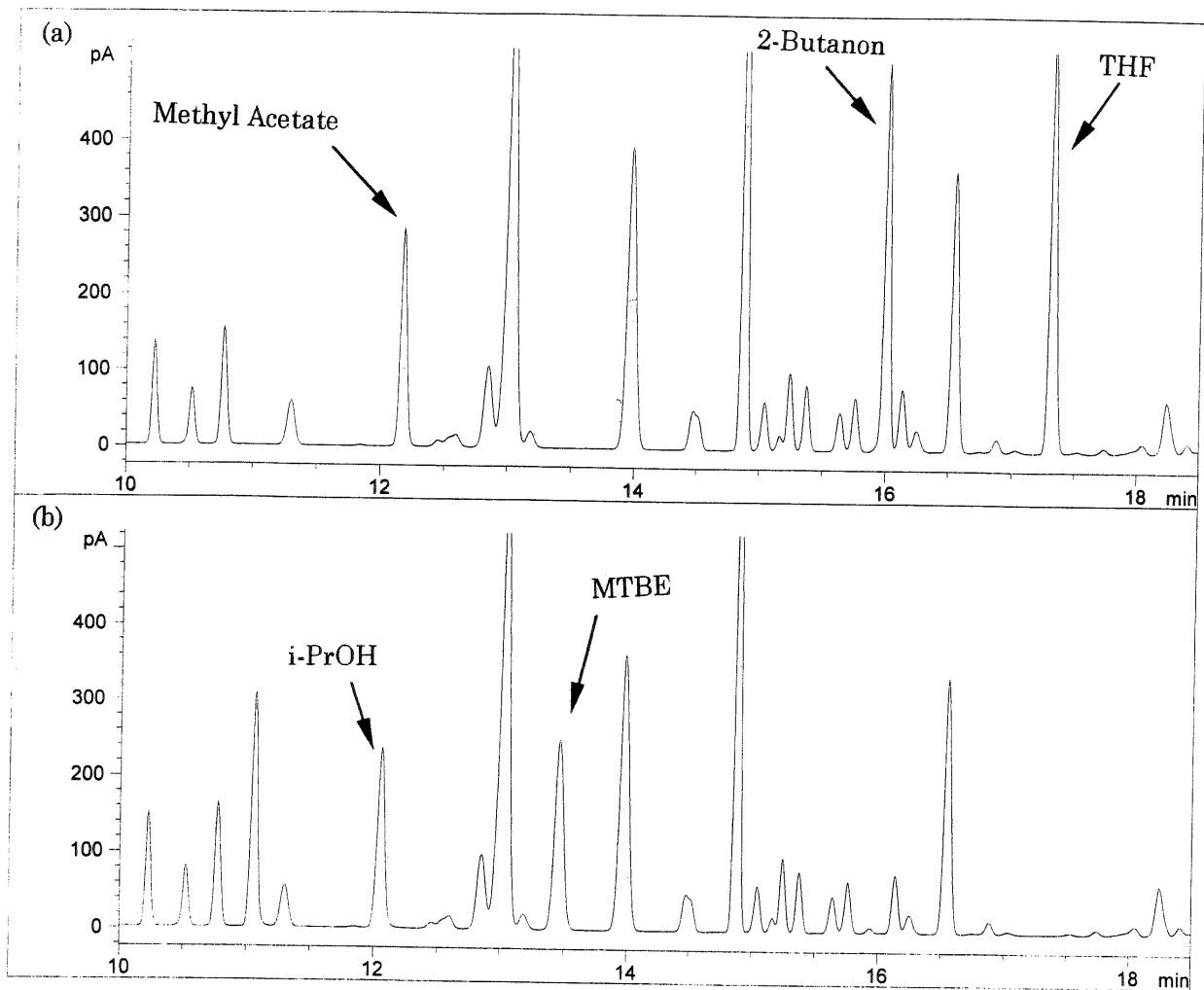


Fig.6 Gas Chromatogram of Regular Gasoline added Internal Standards and Compounds Containing Oxygen

(a) Added Internal Standards

(b) Added Compounds Containing Oxygen

3.3 他のガソリンのガスクロマトグラム

各種のガソリンのクロマトグラムを Fig.7 に示す。イソプロパノール以外の含酸素成分及び THF のリテンションタイム (RT) には、ガソリン成分は確認されない。イソプロパノール

の RT には、微量のガソリン成分が検出されるものがある (イソプロパノールの含有量が、微量 (1%未満) の場合には、完全には重ならない。) が、その含有割合はガソリンに対して 0.1% 未満であったことから、定量への影響はないと考えられる。

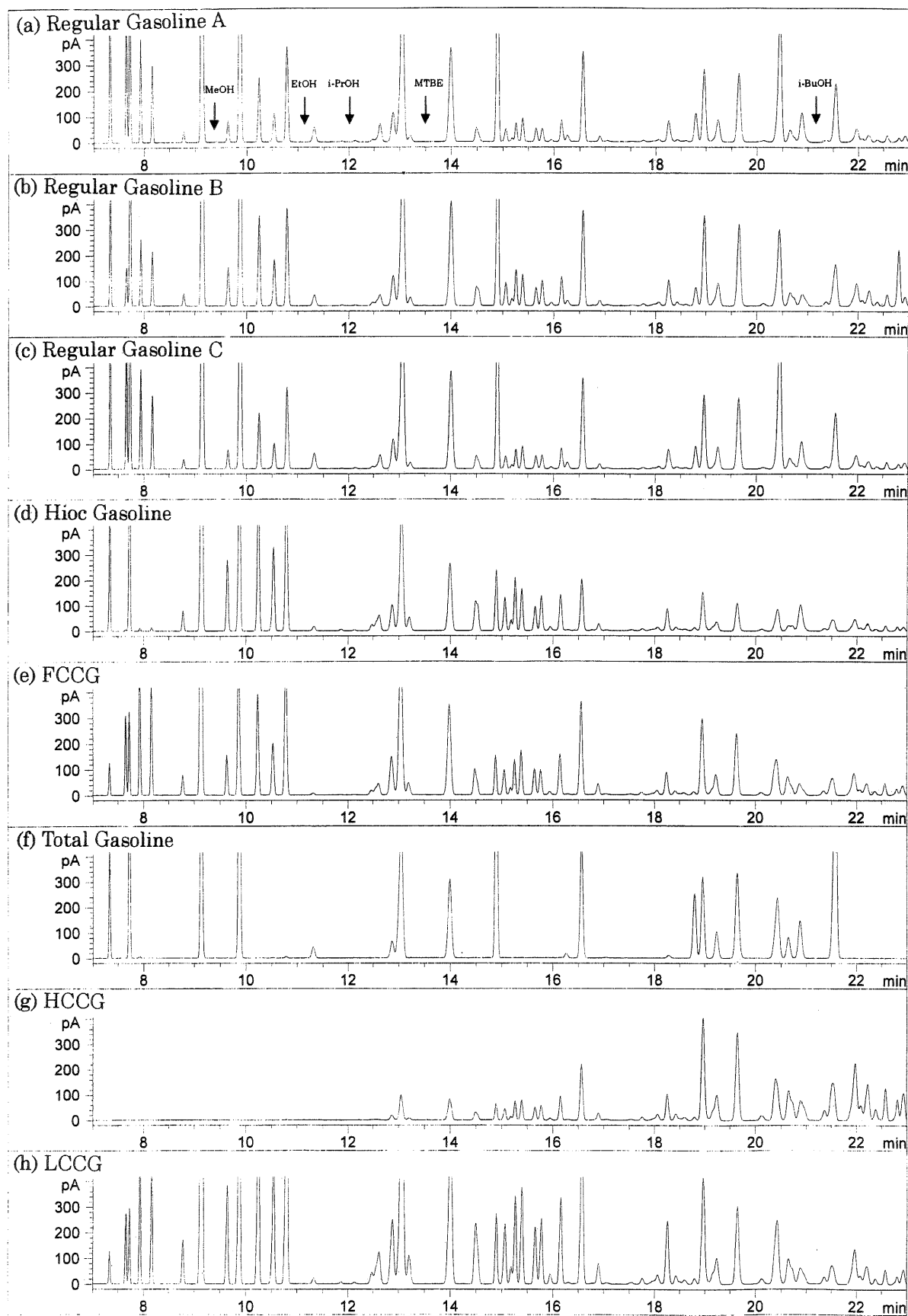


Fig.7 Gas Chromatogram of Variable Gasoline

3. 4 含酸素成分の検量線

THF を内部標準物質として使用し, MTBE, メタノール, エタノール, イソプロパノール及びイソブタノールの検量線を作

成した (Fig.8)。2,2,4-トリメチルペンタンに対して各含酸素成分の濃度が 0.1% から 55% の範囲において, 相関係数は全て 1.0000 となり良好な直線性を示した。

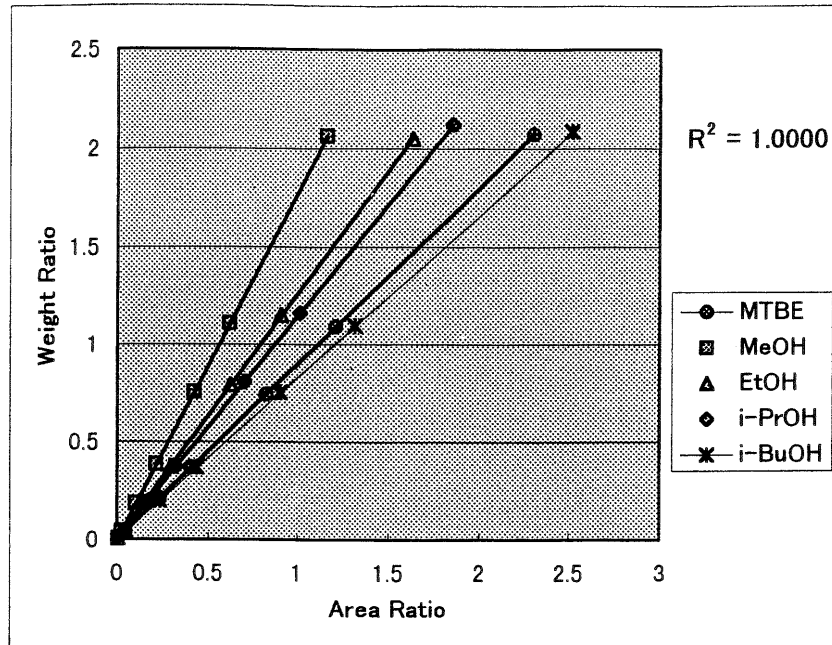


Fig.8 Calibration Curve of MTBE, MeOH, EtOH, i-PrOH and i-BuOH

3. 5 含酸素成分の定量

MTBE, メタノール, エタノール, イソプロパノール及びイソブタノールの定量結果を Table.1 に示す。定量値と実際の添加量はほぼ一致しており, これら 5 種類の含酸素成分については定量可能であることが判明した。ただし, イソブタノールの含有量が 50% 程度と高い場合は, テーリングの影響により, 定量値が若干高くなる傾向にある。

Table1 Recovery of compounds containing oxygen added into gasoline

	added(%)	Recovery(%)		added(%)	Recovery(%)
MTBE	0.5	0.5	EtOH	0.6	0.6
	1.1	1.1		1.0	1.1
	5.4	5.4		4.9	4.9
	30.0	30.0		30.5	30.5
	50.2	50.2		51.8	51.8
MeOH	0.4	0.5	i-PrOH	0.6	0.6
	1.2	1.2		1.0	1.0
	4.9	4.9		4.9	4.9
	29.9	29.8		30.2	30.2
	50.2	50.2		56.1	56.2
			i-BuOH	0.5	0.6
				1.1	1.2
				4.9	5.0
				29.6	29.6
				49.8	50.0

4. 要 約

特殊な GC 用冷却装置を必要としないガソリン中の含酸素成分の定量について検討した。DB-WAX と DB-VRX を結合したカラムを使用し, THF を内部標準物質として 5 種類の含酸素成分 (MTBE, メタノール, エタノール, イソプロパノール及びイソブタノール) の迅速・良好な分離・定量が可能であった。

文 献

- 1) JIS K2536-1996 石油製品一成分試験方法
- 2) 新木一義：‘98 石油製品討論会, P32 (1998)