

ノート

キャピラリーガスクロマトグラフィーによる ガソリン中の芳香族成分の定量についての考察

湯 浅 正 人^{*}, 有 銘 政 昭, 杉 本 成 子, 松 岡 千 恵 子^{**}

Examination of the Quantitative Method of Aromatic Hydrocarbons in Gasoline by Capillary Column Gas Chromatography

Masato YUASA^{*}, Masaaki ARIME, Shigeko SUGIMOTO and Chieko MATSUOKA^{**}

^{*}Nagoya Customs Laboratory,

2 - 3 - 12 Irihune, Minato - ku, Nagoya - shi, Aichi - ken, 455 Japan

^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,

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

For the quantitative analysis of aromatic hydrocarbons in gasoline by capillary column gas chromatography, its conditions - relations between a spirit ratio and relative weight sensibility of aromatic hydrocarbons, and internal standard materials - were investigated .

It was recognized that the change of a spirit ratio caused the change of relative weight sensibility of aromatic hydrocarbons and that n - undecane or i - propylbenzene could be used as an internal standard material.

Using such consequences for analysis, authentic samples showed satisfactory analytical results, under a fixed condition of GC.

- Received November 13, 1986 -

1 緒 言

特定石油製品輸入暫定措置法の施行に伴い、ガソリン製品の輸入が増大してきている。

これら輸入ガソリンの関税率表分類は非芳香族成分

の重量が芳香族成分の重量を越えるものは税番第 27 . 10 号に、芳香族成分の重量が非芳香族成分の重量を越えるものは高温コールタール蒸留物に類する物品として税番第 27 . 07 号に分類されることになり、両税番の税率格差が大きいことから、税関分析においては

^{*}名古屋税関輸入部分析室 〒455 愛知県名古屋市中区
入船 2 - 3 - 12

^{**}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

これら輸入ガソリン中の芳香族成分の正確な定量が必要である。

従来、この種の分析には FIA 法¹⁾及び充てんカラムによるガスクロマトグラフィー²⁾が行われていたが、FIA 法は容量法であることから実用面で欠け、充てんカラムによるガスクロマトグラフィーではピーク相互の分離が困難なため、芳香族成分の正確な定量性に問題がある。

また、分離能の優れたキャピラリーガスクロマトグラフィーについて、杉本³⁾らは注入された試料がスプリッター部分で不均一な状態のままスプリットされ、カラムに入る試料組成が注入した原試料の組成と異なることを指摘している。

ここではスプリットによる試料の組成変化を考慮に入れ、キャピラリーカラムを用いた輸入ガソリン中の芳香族成分の定量についての基礎的な検討を行い、二、三の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬及び試料

東京化成(株)製の各種炭化水素(試薬特級)を標準試

薬とし、ガソリン製品にはリフォーマート、FCC、レギュラーガソリンを用いた。

2.2 装置及び測定条件

装置及び測定条件は Table 1 に示した。

Table 1 Conditions of gas chromatography

Instrument	: Shimadzu GC-9A
Column	: OV-101(ULTRA #1, Chemical Bonded Fused silica column) Film thickness 0.33 μ m 0.2 mm \times 25 m
Carrier gas	: He (0.63 ml/min.)
Sprit ratio	: 80 : 1
Column temp.	: 30 - 180°C, 4°C/min.

2.3 実験

2.3.1 定性分析

ピークの同定は GC-MS 及び添加法によった。

また、ガソリン製品中の主な芳香族炭化水素は Fig. 1 に示した。

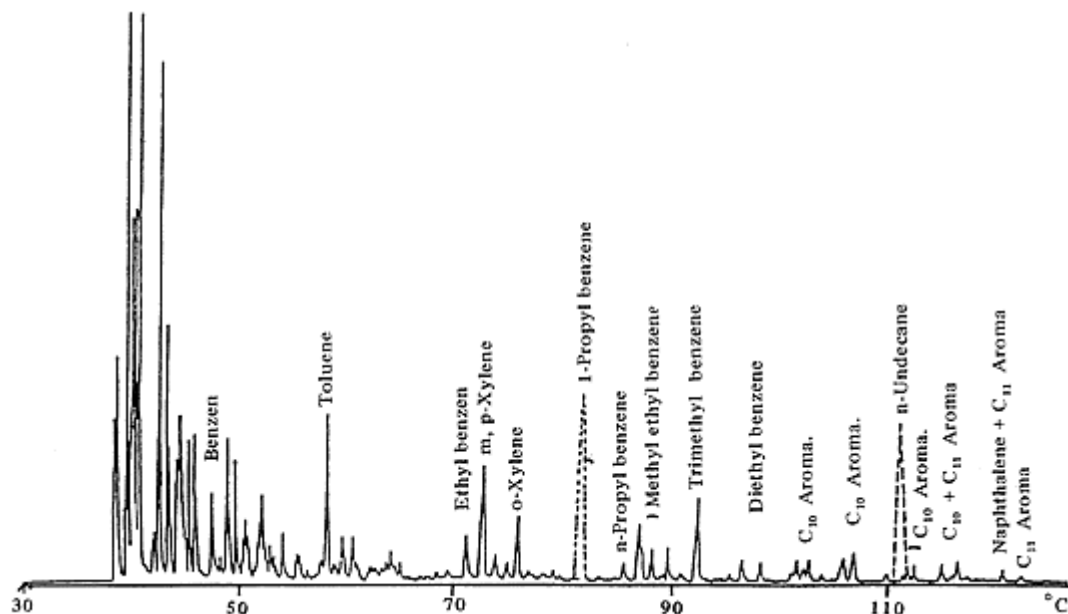


Fig. 1 Gas chromatogram of the major aromatic hydrocarbons in gasoline (FCC) GC conditions are same as in Table 1

2.3.2 内部標準物質と面積補正係数

あらかじめ分析した輸入ガソリン中の芳香族炭化水素の組成にほぼ近似させた割合で、総芳香族成分の重量割合が約50%程度に成るように調製した面積補正係数測定用標準混合試料、例えば Table 2 に示したような割合の3試料について内部標準物質にn-ウンデカン及びイソプロピルベンゼンを用いて、それぞれ5回ガスクロマトグラムを測定し、次式により面積補正係数を求めた。

Table 2 Composition of authentic samples

Authentic Samples	A	B	C
n-Hexane	25(Wt%)	15(Wt%)	35(Wt%)
Benzene	15	10	5
Toluene	15	15	20
n-Octane	20	35	15
Xylene	15	15	15
n-Propyl benzene	5	5	5
n-Butyl benzene	5	5	5
n-Undecane	10	10	10
Total	100	100	100
Total aroma	55	50	50

$$K_i = (A_s / M_s)(M_i / A_i)$$

ただし

K_i : i 成分の面積補正係数

A_s : 内部標準物質のピーク物質

M_s : 内部標準物質の混合重量 (g)

M_i : i 成分の混合重量 (g)

A_i : i 成分のピーク面積

ベンゼン、トルエン、キシレン、n-プロピルベンゼン及び n-ブチルベンゼンの面積補正係数の平均値は Table 3 に示した。なお、キシレンについては標準試薬として混合キシレン類としての値を求めた。また、n-プロピルベンゼン及び n-ブチル

Table 3 Relative weight sensibility of aromatic hydrocarbons under a GC condition

Internal standard	Benzene	Toluene	Xylene	C ₉ Aroma	C ₁₀ Aroma
i-Propylbenzene	0.836	0.907	0.971	1.000	1.041
n-Undecane	0.762	0.827	0.886	0.912	0.955

ベンゼンの面積補正係数は C₉ 芳香族及び C₁₀ 芳香族の代表値とした。

2.3.3 定 量

定量は内部標準物質を分析試料に対して約 10wt% になるように混合し、これを Table 1 に示した条件に設定したガスクロマトグラフに注入した。得られたクロマトグラムからピーク面積を測定し、内部標準法により芳香族成分の含有量を次式により求めた。

$$C_i = 100 K_i (N_s / A_s) (A_i / S) (\%)$$

ただし

C_i : i 成分の含有量

K_i : i 成分の面積補正係数

M_s : 内部標準物質の混合重量 (g)

A_s : 内部標準物質のピーク物質

A_i : i 成分のピーク面積

S : 試料の重量 (g)

3 結果及び考察

3.1 標準試料中の芳香族成分の定量

輸入ガソリン中の組成に類似させた割合で調製した標準試料の組成を Table 4 に示した。

芳香族成分としてはベンゼン、トルエン、キシレン（混合キシレン）、n-プロピルベンゼン及び n-ブチルベンゼンを用い、脂肪族炭化水素としてペンタン、ヘキサン及びオクタンを用いた。

n-ウンデカンを内部標準物質として 2.3.2 で求めた面積補正係数を用いて計算した結果を Table 4 に示した。結果はいずれも 5 回の繰返し測定の平均値である。

Table 4 Analytical results of a authentic sample

	Prepared ratio (Wt %)	Results (Wt %)
Benzene	6.07	6.35
Toluene	14.46	14.75
Xylene	18.96	18.83
n-Propylbenzene	5.55	5.55
n-Butylbenzene	4.65	4.75
Pentane	50.32	
Hexane		
Octane		
Total aroma	49.68	50.23

Table 4 に示したように各芳香族成分とも定量精度が良く、理論値との差は 0.55% であり、定量法とし

ての可能性が示された。

3. 2 内部標準物質の検討

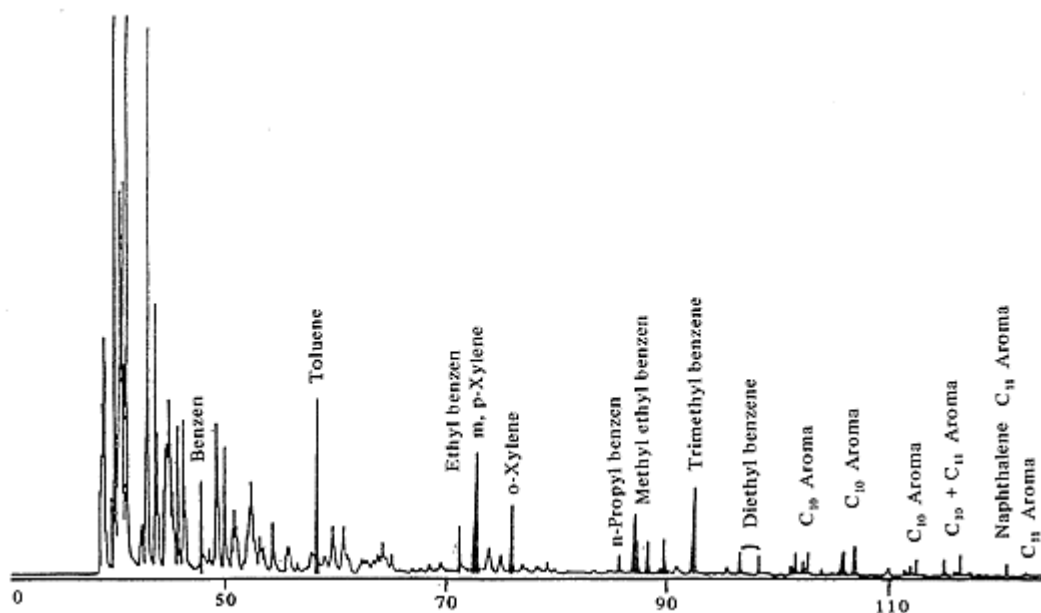


Fig. 2 Gas chromatogram of isopropyl benzene and n - undecane with gasoline
GC conditions are same as in Table 1

Fig. 2 に示したように、内部標準物質として使用するイソプロピルベンゼン及び n - ウンデカン、ガソリン成分のピークと重ならないことがわかった。

ベンゼン、トルエン、キシレン及び n - ブチルベンゼンの混合試料に内部標準物質として n - ウンデカン及びイソプロピルベンゼンを同時に添加して測定した結果を Table 5 に示した。

Table 5 Comparison with two internal standard materials

	Theoretical (Wt %)	Founds (Wt %)	
		Internal standard material	
		i-Propyl-benzene	n-Undecane
Benzene	6.84	6.84	6.82
Toluene	21.24	21.25	21.20
Xylene	22.51	22.52	22.47
n-Butylbenzene	4.72	4.74	4.65
Total aroma	55.31	55.35	55.14

定量値は 5 回の測定の前平均値である。n - ウンデカン又はイソプロピルベンゼンのいずれを内部標準としても混合試料の定量値は近似しているが、n - ウンデカンを内部基準として用いた場合は、やや低い値を示した。

このことはイソプロピルベンゼンが主要芳香族成分であるベンゼン、トルエン、キシレンのピーク出現位置に近接していること、及び n - ウンデカンのピーク出現位置に微弱ではあるが、試料成分ピークが重なっていることによるものと考えられる。

しかし、ガソリンの種類、特に FCC ガソリン等については若干量のイソプロピルベンゼンを含む試料がみられるので注意しなければならない。

3. 3 ガスクロマトグラフィーにおけるスプリット比と補正係数の関係

キャピラリーガスクロマトグラフィーにおける注入口でのスプリット比を変えた場合に、内部標準物質に

対する各芳香族成分の補正係数の変動を検討した。

ガソリン中の最多芳香族成分であるトルエンについてみると、スプリット比を 80 : 1, 200 : 1, 400 : 1 にそれぞれ変更したときの面積補正係数は 0.907, 0.853, 0.820 となり、ベンゼン、キシレン及び n-ブチルベンゼンについても面積補正係数に差がみられ、スプリット条件によって変化することが明らかとなった (Table 6)。

したがって、補正係数はスプリット条件を一定にしたときのものを使用しなければならない。

Table 6 Relations between a spirit ratio and relative weight sensibility of aromatic hydrocarbons

Spirit ratio	80:1	200:1	400:1
Benzene	0.836	0.773	0.726
Toluene	0.907	0.853	0.820
Xylene	0.971	0.960	0.950
n-Butylbenzene	1.046	1.051	1.059

Internal standard : i-propylbenzene

4 要 約

キャピラリーガスクロマトグラフィーによるガソリン中の芳香族成分の定量について検討した。

ガソリン中の芳香族成分の組成に近似させた割合で調製した標準試料について、イソプロピルベンゼン及び n-ウンデカンを内部標準として、各種芳香族成分を定量し、良好な結果が得られた。

キャピラリーガスクロマトグラフィーにおけるスプリット比を変化させると、面積補正係数が変動するため、定量にあたってはガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフィー条件ごとに個々に面積補正係数を求める必要がある。

内部標準物質としては、イソプロピルベンゼンが適していると考えられる。

また、芳香族及び脂肪族炭化水素の分離が良好とされる PEG-20M 系のキャピラリーカラムについては今後検討したい。

文 献

- 1) ASTM D 1319
- 2) 寺島政男, 達家清明: 第 17 回税関分析研究発表会要旨集 30 (1981)
- 3) 杉本成子, 嶋田 勝: 本誌 25, 35 (1985)