

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-Chromatographv

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-9 A
Split Sample Injection SPL-G 9
Chromatopac C-R 3 A

Capillary Column:

Shimadzu Hicap-CBPI-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: N₂

Inlet Pressure of N₂: 1.5 Kg/cm²

Split Ratio: 80: 1

Detector: FID

H₂: 0.6 Kg/cm²

Air: 0.5 Kg/cm²

Injection Port Temp.: 200°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, 230, 250, 270 及び 300 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ので、注入口温度を調べたところ、200 が 2 社、220 が 2 社、225 が 1 社、230 が 1 社、250 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）を沸点の高い順に駆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	5.8349
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
Iso-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 \times 105 (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

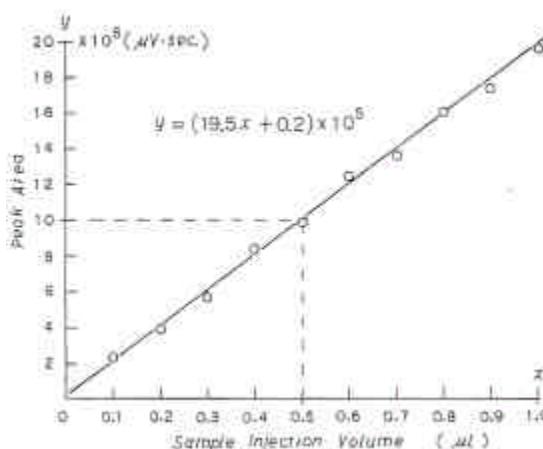


Fig. 1 Relationship Between Sample Injection Volume and Peak Area

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0.5μl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(FAC-TOR)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

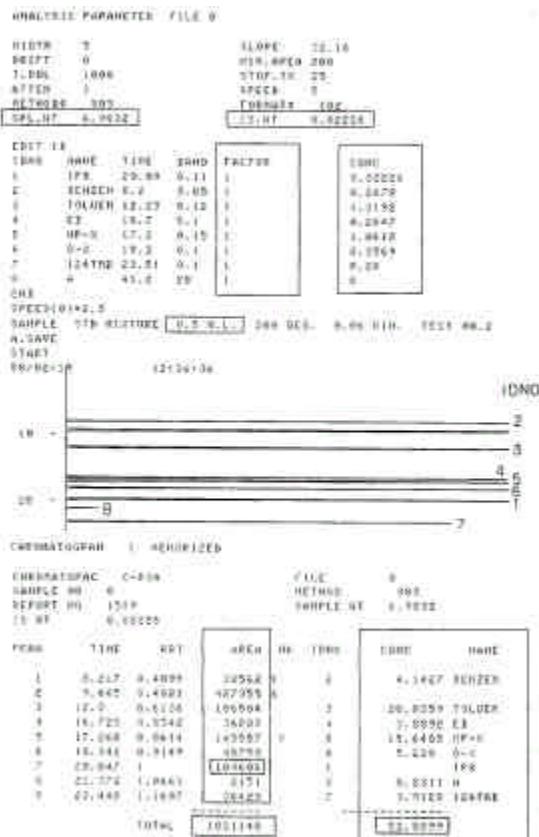


Fig. 2 Gas Chromatogram of Standard Mixture

Table 3 Recovery of Standard Aroma

IDNO	Name	wt-%(A)	Report CONC(B)	B	Calibrat
				A	FACTOR
1	IPB				1
2	B	3.8349	4.1427	1.0802	0.9257
3	T	18.8911	20.0369	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%			

プレーションラン(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。

LIST OF METHODS
ANALYSIS PARAMETER FILE 0

METHOD	5	SLOPE	0.818
DETCT	0	HIGH, HIGH, LOW	
T-DEL	1000	SLOPE, TIN	25
NETTEN	3	SPCDS	2.5
METHOD#	993	FORMAT	100
TPC-01	0.82255	TXLT	0.82224

TEST 10

TEST NO. 10 NAME TIME TEST# FILE# FACTOR

1 TFB 28.09 0.11 0 0.82224

2 BENZEN 0.12 0.12 0 0.82224

3 TOLUEN 15.23 0.12 0 1.2192

4 EB 10.7 0.1 0 0.82224

5 HF+R 17.2 0.15 0 1.001

6 O-X 10.2 0.1 0 0.82224

7 1,2-THD 23.03 0.1 0 0.82224

8 0 41.2 0.0 0 0

9 0 41.2 0.0 0 0

10 0 41.2 0.0 0 0

11 0 41.2 0.0 0 0

12 0 41.2 0.0 0 0

13 0 41.2 0.0 0 0

14 0 41.2 0.0 0 0

15 0 41.2 0.0 0 0

16 0 41.2 0.0 0 0

17 0 41.2 0.0 0 0

18 0 41.2 0.0 0 0

19 0 41.2 0.0 0 0

20 0 41.2 0.0 0 0

21 0 41.2 0.0 0 0

22 0 41.2 0.0 0 0

23 0 41.2 0.0 0 0

24 0 41.2 0.0 0 0

25 0 41.2 0.0 0 0

26 0 41.2 0.0 0 0

27 0 41.2 0.0 0 0

28 0 41.2 0.0 0 0

29 0 41.2 0.0 0 0

30 0 41.2 0.0 0 0

31 0 41.2 0.0 0 0

32 0 41.2 0.0 0 0

33 0 41.2 0.0 0 0

34 0 41.2 0.0 0 0

35 0 41.2 0.0 0 0

36 0 41.2 0.0 0 0

37 0 41.2 0.0 0 0

38 0 41.2 0.0 0 0

39 0 41.2 0.0 0 0

40 0 41.2 0.0 0 0

41 0 41.2 0.0 0 0

42 0 41.2 0.0 0 0

43 0 41.2 0.0 0 0

44 0 41.2 0.0 0 0

45 0 41.2 0.0 0 0

46 0 41.2 0.0 0 0

47 0 41.2 0.0 0 0

48 0 41.2 0.0 0 0

49 0 41.2 0.0 0 0

50 0 41.2 0.0 0 0

51 0 41.2 0.0 0 0

52 0 41.2 0.0 0 0

53 0 41.2 0.0 0 0

54 0 41.2 0.0 0 0

55 0 41.2 0.0 0 0

56 0 41.2 0.0 0 0

57 0 41.2 0.0 0 0

58 0 41.2 0.0 0 0

59 0 41.2 0.0 0 0

60 0 41.2 0.0 0 0

61 0 41.2 0.0 0 0

62 0 41.2 0.0 0 0

63 0 41.2 0.0 0 0

64 0 41.2 0.0 0 0

65 0 41.2 0.0 0 0

66 0 41.2 0.0 0 0

67 0 41.2 0.0 0 0

68 0 41.2 0.0 0 0

69 0 41.2 0.0 0 0

70 0 41.2 0.0 0 0

71 0 41.2 0.0 0 0

72 0 41.2 0.0 0 0

73 0 41.2 0.0 0 0

74 0 41.2 0.0 0 0

75 0 41.2 0.0 0 0

76 0 41.2 0.0 0 0

77 0 41.2 0.0 0 0

78 0 41.2 0.0 0 0

79 0 41.2 0.0 0 0

80 0 41.2 0.0 0 0

81 0 41.2 0.0 0 0

82 0 41.2 0.0 0 0

83 0 41.2 0.0 0 0

84 0 41.2 0.0 0 0

85 0 41.2 0.0 0 0

86 0 41.2 0.0 0 0

87 0 41.2 0.0 0 0

88 0 41.2 0.0 0 0

89 0 41.2 0.0 0 0

90 0 41.2 0.0 0 0

91 0 41.2 0.0 0 0

92 0 41.2 0.0 0 0

93 0 41.2 0.0 0 0

94 0 41.2 0.0 0 0

95 0 41.2 0.0 0 0

96 0 41.2 0.0 0 0

97 0 41.2 0.0 0 0

98 0 41.2 0.0 0 0

99 0 41.2 0.0 0 0

100 0 41.2 0.0 0 0

101 0 41.2 0.0 0 0

102 0 41.2 0.0 0 0

103 0 41.2 0.0 0 0

104 0 41.2 0.0 0 0

105 0 41.2 0.0 0 0

106 0 41.2 0.0 0 0

107 0 41.2 0.0 0 0

108 0 41.2 0.0 0 0

109 0 41.2 0.0 0 0

110 0 41.2 0.0 0 0

111 0 41.2 0.0 0 0

112 0 41.2 0.0 0 0

113 0 41.2 0.0 0 0

114 0 41.2 0.0 0 0

115 0 41.2 0.0 0 0

116 0 41.2 0.0 0 0

117 0 41.2 0.0 0 0

118 0 41.2 0.0 0 0

119 0 41.2 0.0 0 0

120 0 41.2 0.0 0 0

121 0 41.2 0.0 0 0

122 0 41.2 0.0 0 0

123 0 41.2 0.0 0 0

124 0 41.2 0.0 0 0

125 0 41.2 0.0 0 0

126 0 41.2 0.0 0 0

127 0 41.2 0.0 0 0

128 0 41.2 0.0 0 0

129 0 41.2 0.0 0 0

130 0 41.2 0.0 0 0

131 0 41.2 0.0 0 0

132 0 41.2 0.0 0 0

133 0 41.2 0.0 0 0

134 0 41.2 0.0 0 0

135 0 41.2 0.0 0 0

136 0 41.2 0.0 0 0

137 0 41.2 0.0 0 0

138 0 41.2 0.0 0 0

139 0 41.2 0.0 0 0

140 0 41.2 0.0 0 0

141 0 41.2 0.0 0 0

142 0 41.2 0.0 0 0

143 0 41.2 0.0 0 0

144 0 41.2 0.0 0 0

145 0 41.2 0.0 0 0

146 0 41.2 0.0 0 0

147 0 41.2 0.0 0 0

148 0 41.2 0.0 0 0

149 0 41.2 0.0 0 0

150 0 41.2 0.0 0 0

151 0 41.2 0.0 0 0

152 0 41.2 0.0 0 0

153 0 41.2 0.0 0 0

154 0 41.2 0.0 0 0

155 0 41.2 0.0 0 0

156 0 41.2 0.0 0 0

157 0 41.2 0.0 0 0

158 0 41.2 0.0 0 0

159 0 41.2 0.0 0 0

160 0 41.2 0.0 0 0

161 0 41.2 0.0 0 0

162 0 41.2 0.0 0 0

163 0 41.2 0.0 0 0

164 0 41.2 0.0 0 0

165 0 41.2 0.0 0 0

166 0 41.2 0.0 0 0

167 0 41.2 0.0 0 0

168 0 41.2 0.0 0 0

169 0 41.2 0.0 0 0

170 0 41.2 0.0 0 0

171 0 41.2 0.0 0 0

172 0 41.2 0.0 0 0

173 0 41.2 0.0 0 0

174 0 41.2 0.0 0 0

175 0 41.2 0.0 0 0

176 0 41.2 0.0 0 0

177 0 41.2 0.0 0 0

178 0 41.2 0.0 0 0

179 0 41.2 0.0 0 0

180 0 41.2 0.0 0 0

181 0 41.2 0.0 0 0

182 0 41.2 0.0 0 0

183 0 41.2 0.0 0 0

184 0 41.2 0.0 0 0

185 0 41.2 0.0 0 0

186 0 41.2 0.0 0 0

187 0 41.2 0.0 0 0

188 0 41.2 0.0 0 0

189 0 41.2 0.0 0 0

190 0 41.2 0.0 0 0

191 0 41.2 0.0 0 0

192 0 41.2 0.0 0 0

193 0 41.2 0.0 0 0

194 0 41.2 0.0 0 0

195 0 41.2 0.0 0 0

196 0 41.2 0.0 0 0

197 0 41.2 0.0 0 0

198 0 41.2 0.0 0 0

199 0 41.2 0.0 0 0

200 0 41.2 0.0 0 0

201 0 41.2 0.0 0 0

202 0 41.2 0.0 0 0

203 0 41.2 0.0 0 0

204 0 41.2 0.0 0 0

205 0 41.2 0.0 0 0

206 0 41.2 0.0 0 0

207 0 41.2 0.0 0 0

208 0 41.2 0.0 0 0

209 0 41.2 0.0 0 0

210 0 41.2 0.0 0 0

211 0 41.2 0.0 0 0

212 0 41.2 0.0 0 0

213 0 41.2 0.0 0 0

214 0 41.2 0.0 0 0

215 0 41.2 0.0 0 0

216 0 41.2 0.0 0 0

217 0 41.2 0.0 0 0

218 0 41.2 0.0 0 0

219 0 41.2 0.0 0 0

220 0 41.2 0.0 0 0

221 0 41.2 0.0 0 0

222 0 41.2 0.0 0 0

223 0 41.2 0.0 0 0

224 0 41.2 0.0 0 0

225 0 41.2 0.0 0 0

226 0 41.2 0.0 0 0

227 0 41.2 0.0 0 0

228 0 41.2 0.0 0 0

229 0 41.2 0.0 0 0

230 0 41.2 0.0 0 0

231 0 41.2 0.0 0 0

232 0 41.2 0.0 0 0

233 0 41.2 0.0 0 0

234 0 41.2 0.0 0 0

235 0 41.2 0.0 0 0

236 0 41.2 0.0 0 0

237 0 41.2 0.0 0 0

238 0 41.2 0.0 0 0

239 0 41.2 0.0 0 0

240 0 41.2 0.0 0 0

241 0 41.2 0.0 0 0

242 0 41.2 0.0 0 0

243 0 41.2 0.0 0 0

244 0 41.2 0.0 0 0

245 0 41.2 0.0 0 0

246 0 41.2 0.0 0 0

247 0 41.2 0.0 0 0

248 0 41.2 0.0 0 0

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

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

Recovery		FACTOR					
Data	%	B	T	EB	MP-X	O-X	TMB
Feb. 8	104.6	0.905	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	0.923	0.948	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	0.943	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	1.006	1.027
	98.6	1.006	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	1.038	1.017	1.016	1.009	1.012	1.013
	98.4	1.033	1.020	1.017	1.008	1.013	1.012
	97.6	1.057	1.034	1.023	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について検討したが、250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	M _x	106.0	0.875	0.913	0.964	0.964	0.968
	\bar{x}	103.7	0.933	0.943	0.970	0.976	0.981
	M _t	100.8	0.985	0.984	0.988	0.984	1.021
	C.V.	1.4%	5.6	2.1	1.0	0.8	0.5
230	M _x	102.0	0.957	0.962	0.991	0.987	0.995
	\bar{x}	99.9	1.019	0.988	1.006	1.001	1.038
	M _t	98.5	1.229	1.023	1.018	1.012	1.022
	C.V.	1.4	9.1	1.6	0.7	0.6	0.7
250	M _x	101.1	0.960	0.978	0.999	0.985	1.001
	\bar{x}	99.8	1.001	0.999	1.007	1.003	1.006
	M _t	98.9	1.026	1.014	1.011	1.004	1.008
	C.V.	0.6	1.5	1.0	0.4	0.4	0.4
270	M _x	99.8	0.999	0.999	1.006	1.005	1.003
	\bar{x}	99.0	1.019	1.012	1.012	1.007	1.011
	M _t	97.7	1.058	1.033	1.021	1.014	1.013
	C.V.	0.8	1.9	1.2	0.6	0.5	0.4
300	M _x	102.5	0.947	0.951	0.986	0.982	0.985
	\bar{x}	102.0	0.962	0.968	0.989	0.985	0.987
	M _t	101.5	0.973	0.980	0.988	0.990	1.000
	C.V.	0.4	0.9	0.6	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.%)の記載にとめた。

注入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、注入温度を300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。

以下では注入温度300を検討の対象とした。

3.2 未知試料の分析

注入温度を300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。

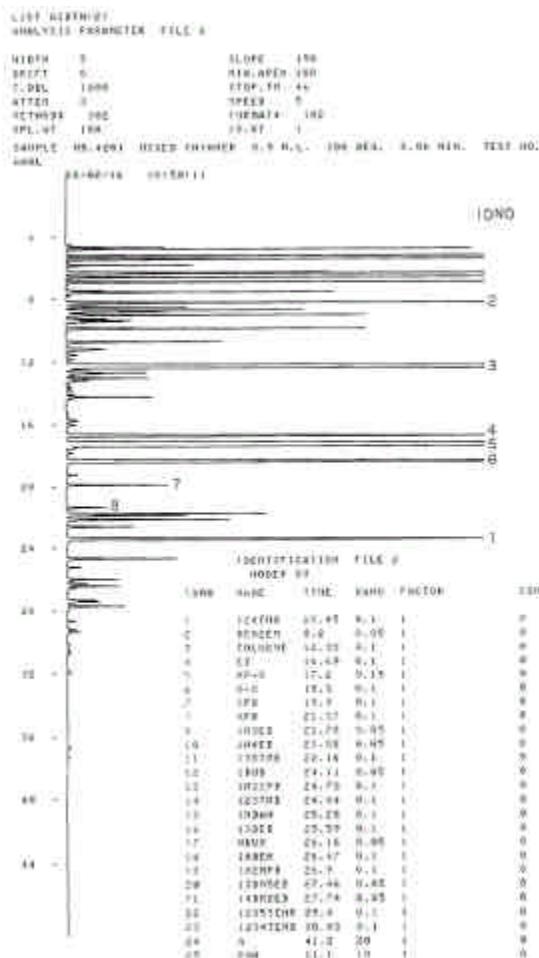


Fig. 5-1 Trial Analysis of Unknown Sample

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IDNO. 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。

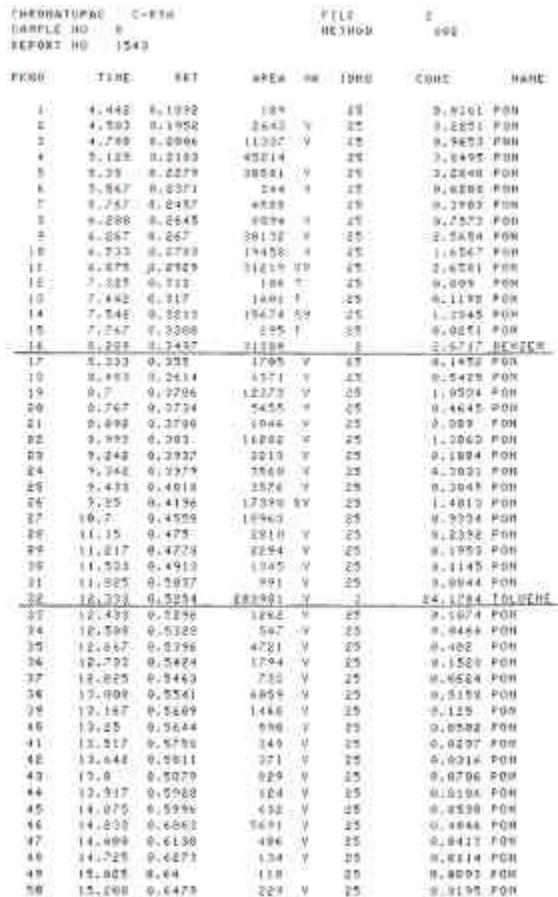


Fig. 5-2 Trial Analysis of Unknown Sample

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

PERIOD	TIME	ACT	REGS	HR	1000	10000	NAME
51	15.232	0.4553	557	9	55	0.1255	FOH
52	15.242	0.4621	516	9	55	0.1184	FOH
53	15.250	0.4692	721	9	55	0.0414	FOH
54	15.262	0.4723	1036	9	55	0.1082	FOH
55	15.262	0.4824	1089	9	55	0.1090	FOH
56	15.262	0.4879	1346	9	55	0.1116	FOH
57	15.262	0.4933	47772	9	4	0.0045	CS
58	15.275	0.4729	434991	9	55	0.1238	FOH
59	15.287	0.7452	1355	9	55	0.1154	FOH
60	15.293	0.7507	925	9	55	0.0789	FOH
61	15.293	0.7542	70365	9	55	0.2464	CS
62	15.293	0.7579	801	9	55	0.1422	FOH
63	15.293	0.8477	6825	7	55	0.1644	FOH
64	15.324	0.8106	2745	8	55	0.1274	FOH
65	15.329	0.8279	16122	8	55	1.2737	FOH
66	15.336	0.8318	7071	8	55	0.1661	FOH
67	15.336	0.8343	11396	8	55	1.9125	FOH
68	15.336	0.8343	4479	8	55	0.3313	FOH
69	15.342	0.81	71745	8	55	0.4076	FOH
70	15.4	1.0207	714	9	55	0.1632	FOH
71	15.672	1.0703	7004	9	55	0.0645	FOH
72	15.672	1.0949	125	9	55	0.1095	125778
73	15.275	1.0767	1052	12	55	0.0095	THB80
74	15.336	1.109	7527	12	55	0.1812	4
75	15.336	1.1114	6938	12	55	0.0518	THB80
76	15.336	1.1216	1595	12	55	0.1358	4
77	15.475	1.1272	3635	9	55	0.2393	FOH
78	15.468	1.1375	728	9	55	0.1617	4
79	15.378	1.1425	635	9	55	0.0201	142708
80	15.264	1.1426	2195	9	55	0.157	4
81	15.275	1.1437	2565	9	55	0.179	143565
82	15.275	1.1442	10104	9	55	0.347	143565
83	15.336	1.1493	212	9	55	0.0182	4
84	15.375	1.2117	605	9	55	0.055	4
85	15.1	1.2298	198	9	55	0.0127	4
86	15.255	1.2449	445	9	55	0.0564	4
87	15.395	1.252	595	9	55	0.076	1523778
88	15.175	1.2554	434	9	55	0.0161	4
89	15.48	1.2571	545	9	55	0.0291	4
90	15.422	1.2649	324	9	55	0.0605	4
91	15.666	1.2724	375	9	55	0.1651	1234778
92	15.2	1.3239	104	9	55	0.0588	4
93	15.782	1.3259	126	9	55	0.1913	4
94	15.375	1.3281	468	9	55	0.0243	4
95	15.732	1.3458	242	9	55	0.0292	4
96	15.255	1.3525	106	9	55	0.0155	4
97	15.455	1.3748	162	9	55	0.0706	4
TOTAL		1174524				1174524	

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)に正確に量り取り、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 とし, 定量用試料 $0.5 \mu\text{l}$ 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、

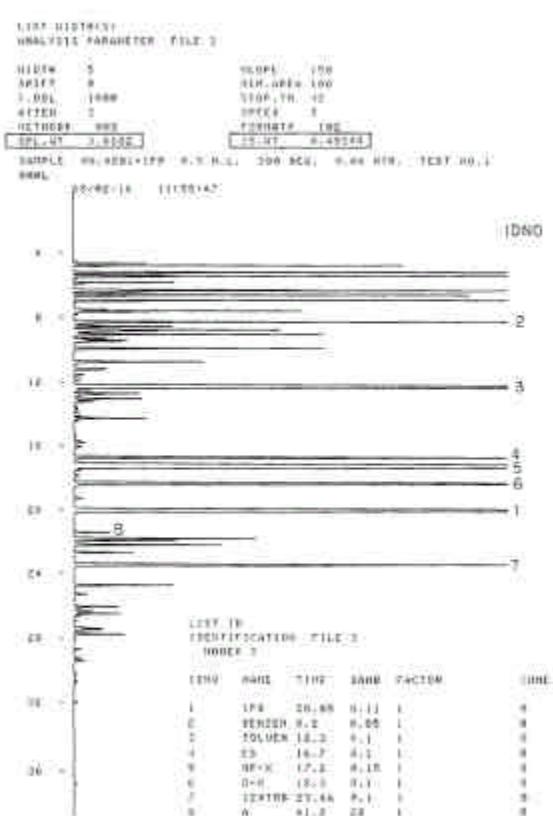


Fig. 6 - 1 Quantitative Analysis of Unknown Sample

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といふ、空白となっているピーケ No.63 (ID No.1) のイソプロピルベンゼンの数

FILE	TIME	RT	REC	ME	LEVO	CHEC	NAME	FILE	TIME	RT	REC	ME	LEVO	CHEC	NAME	
CHROMATOPAC C-E-20								CHROMATOPAC C-E-20								
SAFILE ID	9							SAFILE ID	9							
REF ID	00							REF ID	00							
1.0.0.0	0.45545							1.0.0.0	0.45545							
PERIOD	TIME	RT	REC	ME	LEVO	CHEC	NAME	PERIOD	TIME	RT	REC	ME	LEVO	CHEC	NAME	
1	4.1.0.0	0.22292						2	1.0.512	0.22292						
2	4.1.0.0	0.22317						3	1.0.503	0.22317						
3	4.1.0.0	0.22317						4	1.0.503	0.22317						
4	4.1.0.0	0.22317						5	1.0.512	0.22317						
5	4.1.0.0	0.22317						6	1.0.512	0.22317						
6	4.1.0.0	0.22317						7	1.0.512	0.22317						
7	4.1.0.0	0.22317						8	1.0.512	0.22317						
9	4.1.0.0	0.22317						10	1.0.512	0.22317						
11	4.1.0.0	0.22317						12	1.0.512	0.22317						
13	4.1.0.0	0.22317						14	1.0.512	0.22317						
15	4.1.0.0	0.22317						16	1.0.512	0.22317						
17	4.1.0.0	0.22317						18	1.0.512	0.22317						
19	4.1.0.0	0.22317						20	1.0.512	0.22317						
21	4.1.0.0	0.22317						22	1.0.512	0.22317						
23	4.1.0.0	0.22317						24	1.0.512	0.22317						
25	4.1.0.0	0.22317						26	1.0.512	0.22317						
27	4.1.0.0	0.22317						28	1.0.512	0.22317						
29	4.1.0.0	0.22317						30	1.0.512	0.22317						
31	4.1.0.0	0.22317						32	1.0.512	0.22317						
33	4.1.0.0	0.22317						34	1.0.512	0.22317						
35	4.1.0.0	0.22317						36	1.0.512	0.22317						
37	4.1.0.0	0.22317						38	1.0.512	0.22317						
39	4.1.0.0	0.22317						40	1.0.512	0.22317						
41	4.1.0.0	0.22317						42	1.0.512	0.22317						
43	4.1.0.0	0.22317						44	1.0.512	0.22317						
45	4.1.0.0	0.22317						46	1.0.512	0.22317						
47	4.1.0.0	0.22317						48	1.0.512	0.22317						
49	4.1.0.0	0.22317						50	1.0.512	0.22317						
51	4.1.0.0	0.22317						52	1.0.512	0.22317						
53	4.1.0.0	0.22317						54	1.0.512	0.22317						
55	4.1.0.0	0.22317						56	1.0.512	0.22317						
57	4.1.0.0	0.22317						58	1.0.512	0.22317						
59	4.1.0.0	0.22317						60	1.0.512	0.22317						
61	4.1.0.0	0.22317						62	1.0.512	0.22317						
63	4.1.0.0	0.22317						64	1.0.512	0.22317						
65	4.1.0.0	0.22317						66	1.0.512	0.22317						
67	4.1.0.0	0.22317						68	1.0.512	0.22317						
69	4.1.0.0	0.22317						70	1.0.512	0.22317						
71	4.1.0.0	0.22317						72	1.0.512	0.22317						
73	4.1.0.0	0.22317						74	1.0.512	0.22317						
75	4.1.0.0	0.22317						76	1.0.512	0.22317						
77	4.1.0.0	0.22317						78	1.0.512	0.22317						
79	4.1.0.0	0.22317						80	1.0.512	0.22317						
81	4.1.0.0	0.22317						82	1.0.512	0.22317						
83	4.1.0.0	0.22317						84	1.0.512	0.22317						
85	4.1.0.0	0.22317						86	1.0.512	0.22317						
87	4.1.0.0	0.22317						88	1.0.512	0.22317						
89	4.1.0.0	0.22317						90	1.0.512	0.22317						
91	4.1.0.0	0.22317						92	1.0.512	0.22317						
93	4.1.0.0	0.22317						94	1.0.512	0.22317						
95	4.1.0.0	0.22317						96	1.0.512	0.22317						
97	4.1.0.0	0.22317						98	1.0.512	0.22317						
99	4.1.0.0	0.22317						100	1.0.512	0.22317						
101	4.1.0.0	0.22317						102	1.0.512	0.22317						
103	4.1.0.0	0.22317						104	1.0.512	0.22317						
105	4.1.0.0	0.22317						106	1.0.512	0.22317						
107	4.1.0.0	0.22317						108	1.0.512	0.22317						
109	4.1.0.0	0.22317						110	1.0.512	0.22317						
111	4.1.0.0	0.22317						112	1.0.512	0.22317						
113	4.1.0.0	0.22317						114	1.0.512	0.22317						
115	4.1.0.0	0.22317						116	1.0.512	0.22317						
117	4.1.0.0	0.22317						118	1.0.512	0.22317						
119	4.1.0.0	0.22317						120	1.0.512	0.22317						
121	4.1.0.0	0.22317						122	1.0.512	0.22317						
123	4.1.0.0	0.22317						124	1.0.512	0.22317						
125	4.1.0.0	0.22317						126	1.0.512	0.22317						
127	4.1.0.0	0.22317						128	1.0.512	0.22317						
129	4.1.0.0	0.22317						130	1.0.512	0.22317						
131	4.1.0.0	0.22317						132	1.0.512	0.22317						
133	4.1.0.0	0.22317						134	1.0.512	0.22317						
135	4.1.0.0	0.22317						136	1.0.512	0.22317						
137	4.1.0.0	0.22317						138	1.0.512	0.22317						
139	4.1.0.0	0.22317						140	1.0.512	0.22317						
141	4.1.0.0	0.22317						142	1.0.512	0.22317						
143	4.1.0.0	0.22317						144	1.0.512	0.22317						
145	4.1.0.0	0.22317						146	1.0.512	0.22317						
147	4.1.0.0	0.22317						148	1.0.512	0.22317						
149	4.1.0.0	0.22317						150	1.0.512	0.22317						
151	4.1.0.0	0.22317						152	1.0.512	0.22317						
153	4.1.0.0	0.22317						154	1.0.512	0.22317						
155	4.1.0.0	0.22317						156	1.0.512	0.22317						
157	4.1.0.0	0.22317						158	1.0.512	0.22317						
159	4.1.0.0	0.22317						160	1.0.512	0.22317						
161	4.1.0.0	0.22317						162	1.0.512	0.22317						
163	4.1.0.0	0.22317						164	1.0.512	0.22317						
165	4.1.0.0	0.22317						166	1.0.512	0.22317						
167	4.1.0.0	0.22317						168	1.0.512	0.22317						
169	4.1.0.0	0.22317						170	1.0.512	0.22317						
171	4.1.0.0	0.22317						172	1.0.512	0.22317						
173	4.1.0.0	0.22317						174	1.0.512	0.22317						
175	4.1.0.0	0.22317						176	1.0.512	0.22317						
177	4.1.0.0	0.22317						178	1.0.512	0.22317						
179	4.1.0.0	0.22317						180	1.0.512	0.22317						
181	4.1.0.0	0.22317						182	1.0.512	0.22317						
183	4.1.0.0	0.22317						184	1.0.512	0.22317						
185	4.1.0.0	0.22317						186	1.0.512	0.22317						
187	4.1.0.0	0.22317						188	1.0.512	0.22317						
189	4.1.0.0	0.22317						190	1.0.512	0.22317						
191	4.1.0.0	0.22317						192	1.0.512	0.22317						
193	4.1.0.0	0.22317						194	1.0.512	0.22317						
195	4.1.0.0	0.22317						196	1.0.512	0.22317						
197	4.1.0.0	0.22317						198	1.0.512	0.22317						
199	4.1.0.0	0.22317						200	1.0.512	0.22317	</td					

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

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°C			(%)		
	1	73.78	(104.58)	71.21	70.83
	2	71.31	(103.66)	69.45	
	Dif.	2.47		1.76	
270°C					71.70*
	1	73.53	(103.86)	71.51	
	2	73.33	(102.67)	71.90	
	Dif.	0.20		-0.39	
300°C					71.71*
	1	71.45	(99.64)	71.72	
	2	71.28	(99.44)	71.71	
	Dif.	0.17		0.01	

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少する傾向があり、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°C			(%)		
	1	45.87	(103.30)	45.17	44.76*
	2	44.86	(103.23)	44.36	
	Dif.	0.81		0.81	
270°C					44.86*
	1	45.81	(103.74)	45.06	
	2	45.10	(102.87)	44.67	
	Dif.	0.21		0.39	
300°C					45.55
	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回繰り返して定量した。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)