

ノート

HPLC 法による石油製品中の芳香族成分の定量について

山崎 幸彦*, 池田 英貴*, 岩瀬 謙一*, 氏原 覚*

Determination of aromatic hydrocarbons in petroleum preparation by HPLC

Yukihiko YAMAZAKI*, Hideki IKEDA*, Kenichi IWASE* and Satoru UJIHARA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

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

High performance liquid chromatography (HPLC) is most useful method of analysis of organic materials. We studied HPLC method use to quantitative analysis of aromatics in petroleum products.

Usually, we used gas chromatography to quantitative analysis of aromatics in petroleum for example gasoline, but this method is difficult to use to kerosene and gas oil. As a result that, HPLC method is useful to analyze aromatic contents of gasoline, gas oil and these preparation.

1. 緒言

平成 8 年に特定石油製品輸入暫定措置法（以下特石法）が廃止されたことに伴い、特定の輸入者のみならず、だれもが石油製品を輸入できるようになったことから、従来特石法扱いされていた石油製品の輸入が増加してきた。それに伴い、税関及び関税中央分析所（以下中分）において過去に分析事例のなかった石油製品の輸入が増加しており、あらゆる石油製品に対応できる分析法の整備が急務となってきた。軽油及びリフォメートからなる調製品もそのような石油製品の 1 つであり、特にこの調製品中の芳香族成分の定量分析については、従来から問題が指摘されてきた。

一般的にリフォメートのような揮発油における芳香族成分の定量分析は統一分析法 No.32 に従って行っているが、軽油における芳香族成分の定量分析法は統一分析法及び JIS 法にも規定されておらず、且つ一般的に芳香族成分の定量に用いられているガスクロマトグラフ（GC）法では軽油中の芳香族成分と脂肪族成分の分離が困難であるため、もはや用いることができない。また、軽油中の芳香族成分の定量分析において、現在超臨界クロマトグラフ（SFC）法が検討されているが¹⁾、税関及び中分において当機器を配備していないことから当分析法を検討することができず、他の方法を検討することとした。

高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による灯油及び軽油中の芳香族成分の定量分析は既に報告されているが^{2,3)}、この方法は芳香族成分を容量（%）として算出する方法であり、芳香族成分を重量（%）として算出する方法は現在のところ SFC 法のみである。

そこで HPLC 法を用いて石油製品中の芳香族成分を重量（%）として算出する方法について検討したところ 2, 3 の知見を得られたので報告する。

2. 実験

2.1 標準試料及び試薬

標準試料：コスモ石油及び富士石油より入手したガソリン類（15 種）

ESSO より入手した軽油（1 種）

試薬：1 環芳香族類

トルエン、キシレン、インダン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘプチルベンゼン、ドデシルベンゼン

2 環芳香族類

ナフタレン、2, 6-ジメチルナフタレン、エチルクナフタレン

3 環芳香族類

フェナントレン

内部標準

ジフェニルメタン、トリフェニルメタン

2.2 測定装置及び測定条件

①HPLC：HP1100（HEWLETT PACKARD）

DAD 検出器 35900 E（HEWLETT PACKARD）

RI 検出器 SE-61（Shodex）

カラム：①硝酸銀含浸カラム AgNO₃-1071-Y4.6mm×

*大蔵省関税中央分析所 〒271-0076 千葉県松戸市岩瀬 531

70mm (センシュー化学)

② アミノプロピル修飾シリカカラム
LC-NH2-60-54.6mm×250mm (東京化成)③アミン修飾シリカカラム NH-5A 4.6mm×150mm
(Shodex)

①×1本, ②×2本, ③×1本使用

移動相: n-Hexane

流量: 1ml/min

カラム温度: 25°C

試料注入量: 15 µl

②GC: ガスクロマトグラフ HP6890 (HEWLETT)

PACKARD)

カラム: DB-WAX30m×0.25mm, 膜厚 0.25µm

キャリアーガス: ヘリウム

カラム温度: 40°C (4min) → 210°C (5min) 4°C/min 昇温

注入口: 230°C

検出器: FID, 230°C

試料注入量: 1 µl

スプリット比: 80:1

2.3 試料調製及び測定

各測定法における試料調製及び測定は、以下の手順で行った。

①HPLC 法**1. 質量相対感度の測定**

標準芳香族類 (1 環, 2 環及び 3 環) 及び内部標準を 0.2g 程度精秤する。

n-ヘキサンを 10ml 加え, 完全に溶解させる。

15 µl を HPLC に注入

RI 検出器を用いて, 面積比から質量相対感度を算出

質量相対感度は, 次式により算出した。

$$Fw = \frac{Wint \times Aaro}{Waro \times Aint}$$

Fw: 質量相対感度

Aint: 内部標準の面積

Aaro: 標準芳香族類の面積

Wint: 内部標準の重量(g)

Waro: 標準芳香族類の重量(g)

*質量相対感度は, 環数別にそれぞれ算出した。

2. 石油製品中の芳香族分の測定

試料を 4g 及び内部標準を 0.2g 程度精秤する。

n-ヘキサンを 10ml 加え, 完全に溶解させる。

15 µl を HPLC に注入

RI 検出器を用いて, 面積比及び質量相対感度から芳香族分を算出

芳香族分は, 次式により算出した。

$$\text{Aroma (\%)} = \frac{(Asam / Wsam) \times 100}{(Aint \times Fw) / Wint}$$

Fw: 質量相対感度

Aint: 内部標準の面積

Asam: 試料中の芳香族の面積

Wint: 内部標準の重量(g)

Wsam: 試料の重量(g)

*芳香族分は, 環数別に算出し, それらを合計した。

②GC 法

統一分析法 No.32 に従い測定した。

③SFC 法

ASTMD5186 に従い測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 分離条件の検討

まず、各標準芳香族類を HPLC により測定した結果を Fig.1 に示す。この分離条件において水野が既に報告しているように、脂肪族炭化水素、オレフィン類及び芳香族類は特徴的な分離を示す。例えば、脂肪族炭化水素やオレフィンはいずれも 9 分に検出されるが、キシレン、メチルエチルベンゼンなどの 1 環芳香族類はいずれも 10.8 分～12.5 分に検出され (Fig.2),

ナフタレン、2,6-ジメチルナフタレンなどの 2 環芳香族類はいずれも 15 分～16 分に検出される (Fig.3)。また、フェナントレンなどの 3 環芳香族類は 23 分に検出され、結果としてこの分離条件では、芳香族類は環数別に分離できることがわかる。

そこで、実際の石油製品のクロマトグラムを Fig.4～Fig.6 に示す。ガソリンの場合、含有する芳香族成分は、1 環芳香族類が主であり、2 環芳香族類や 3 環芳香族類はほとんど含有していない。また、含有する芳香族成分もベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等比較的低沸点の芳香族類であることが既に明らかにされている。GC 法でこれらを分離した場合、各芳香族成分はそれぞれ分離されて検出されるが、HPLC 法で分離した場合、これら芳香族成分がある特定時間にグループ単位として分離できる (Fig.7)。

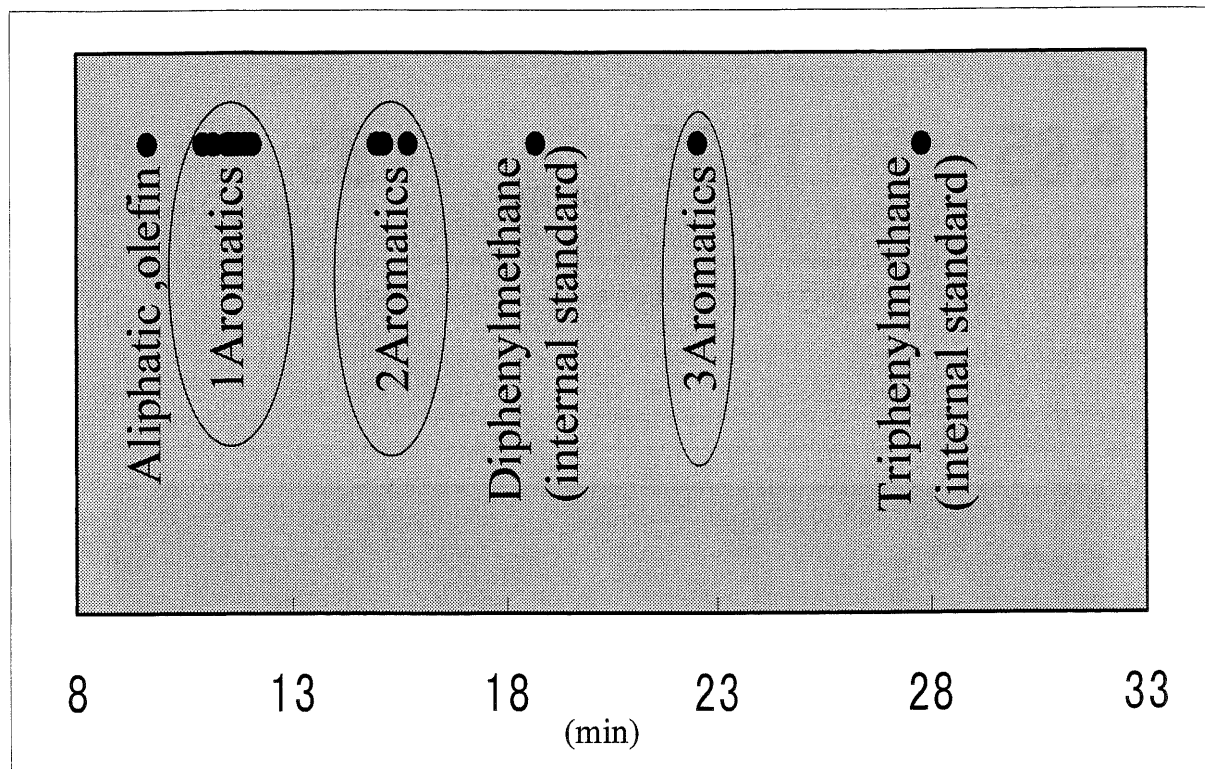


Fig.1 Retention time of standard aromatics for HPLC method

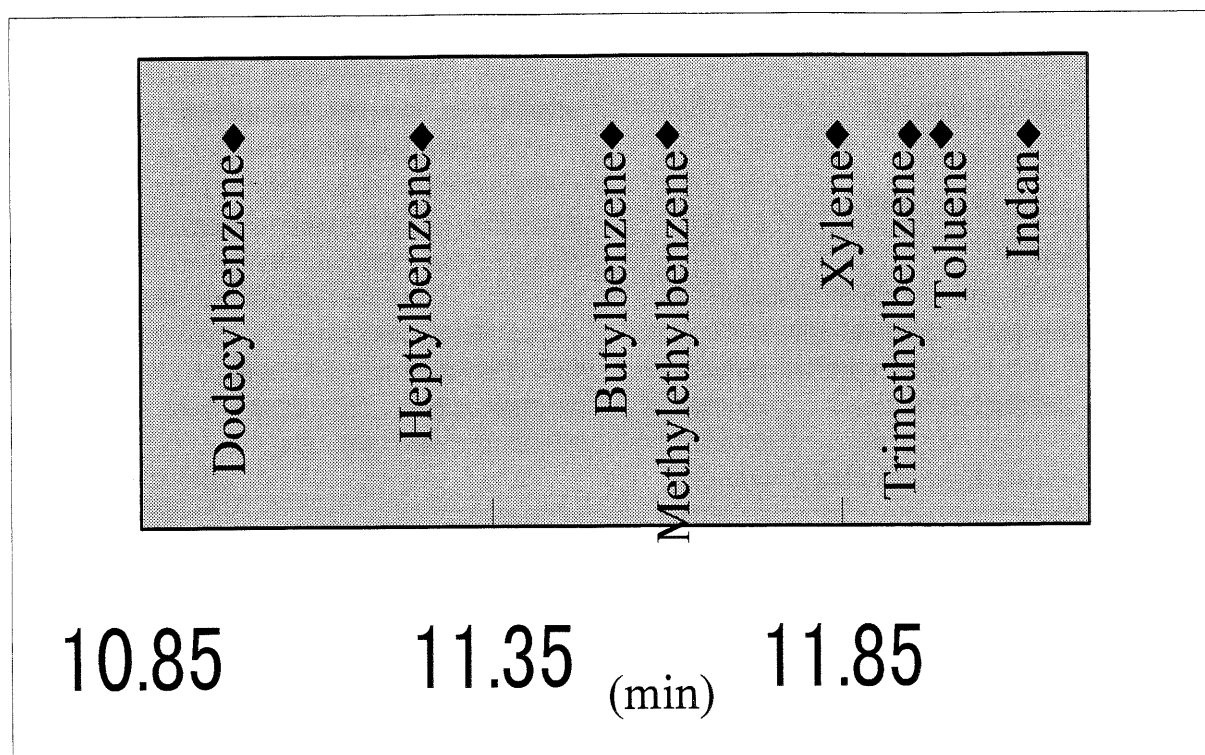


Fig.2 Retention time of standard aromatics for HPLC method(1 aromatic)

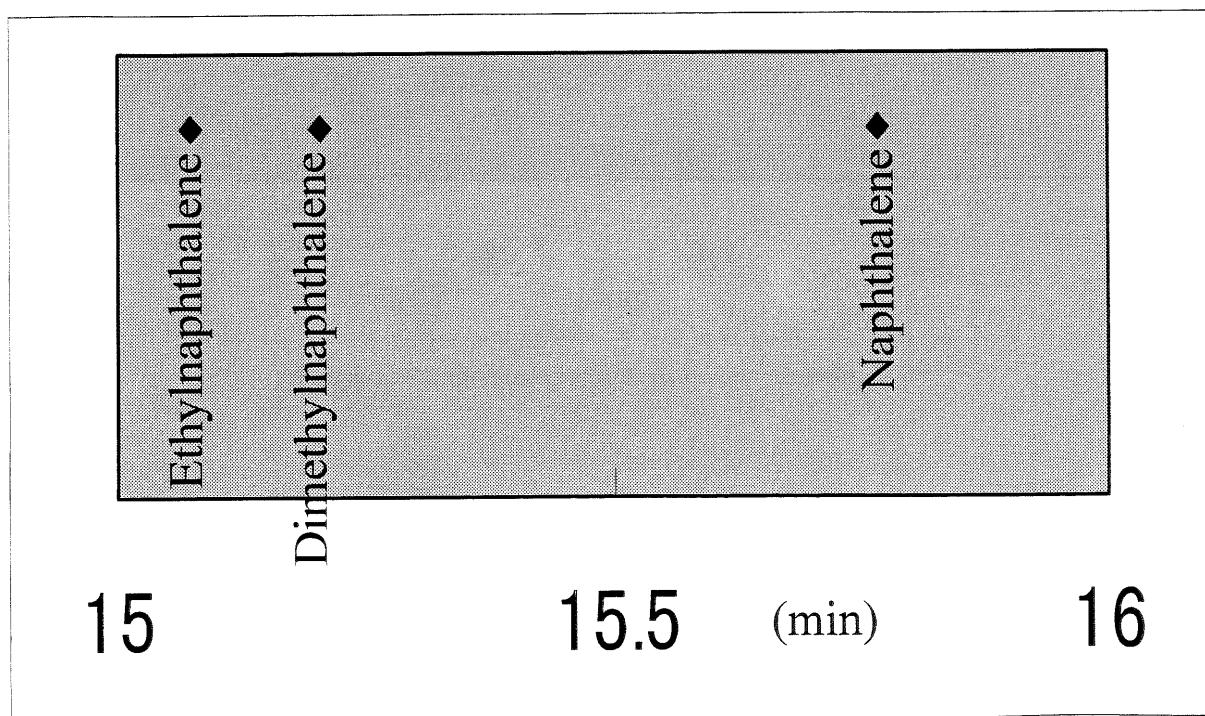


Fig.3 Retention time of standard aromatics for HPLC method(2 aromatic)

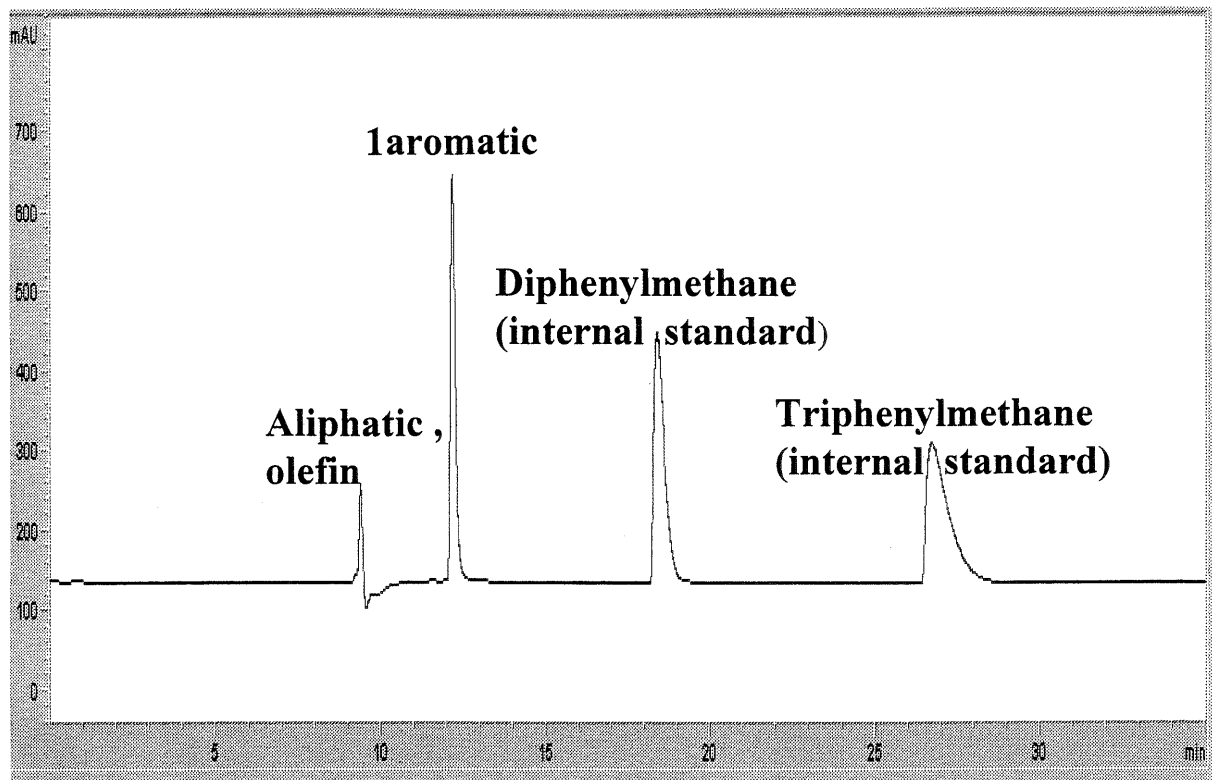


Fig.4 Chromatogram of gasoline for HPLC method

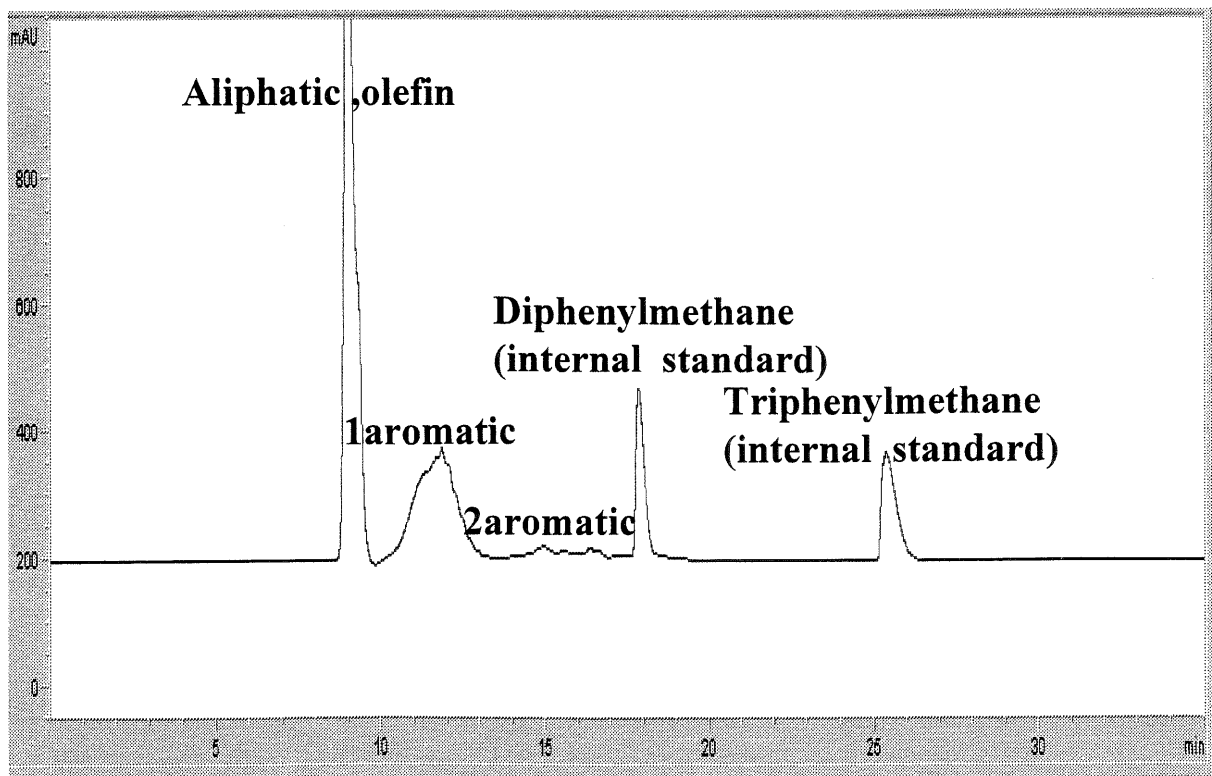


Fig.5 Chromatogram of diesel oil for HPLC method

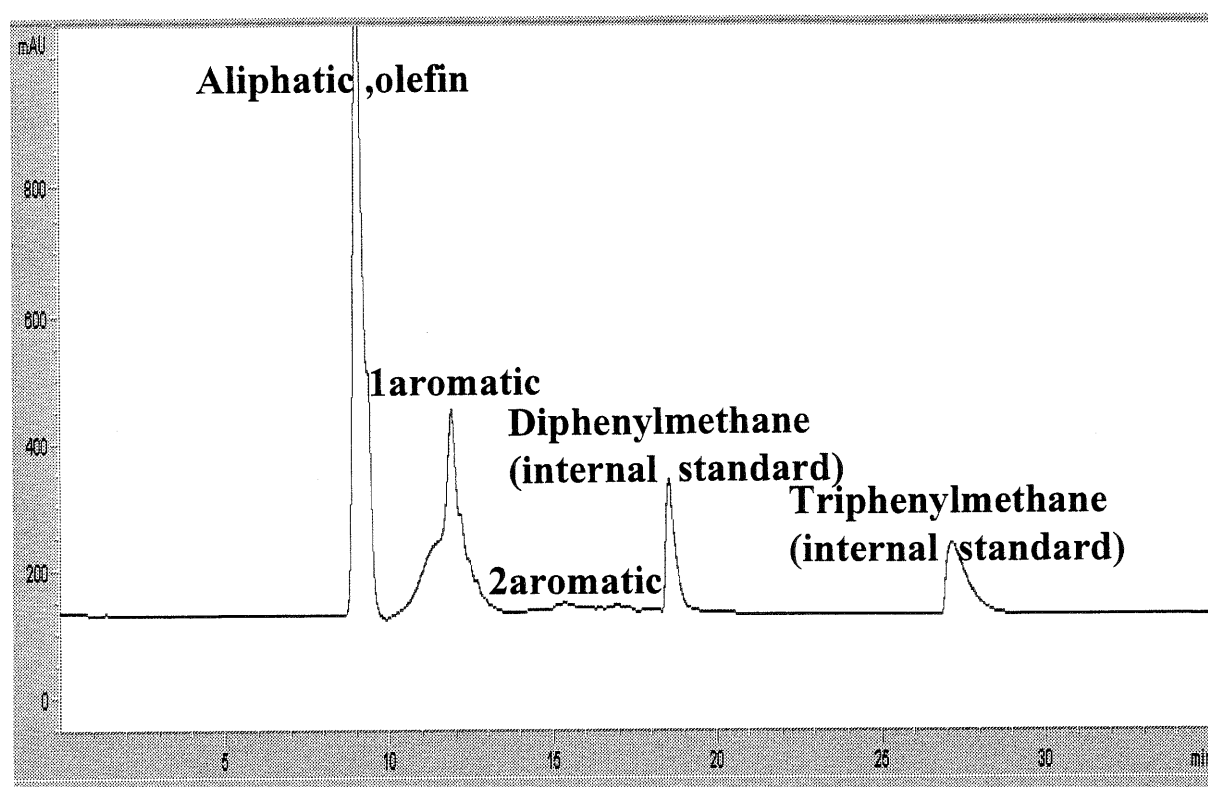


Fig.6 Chromatogram of petroleum preparation for HPLC method

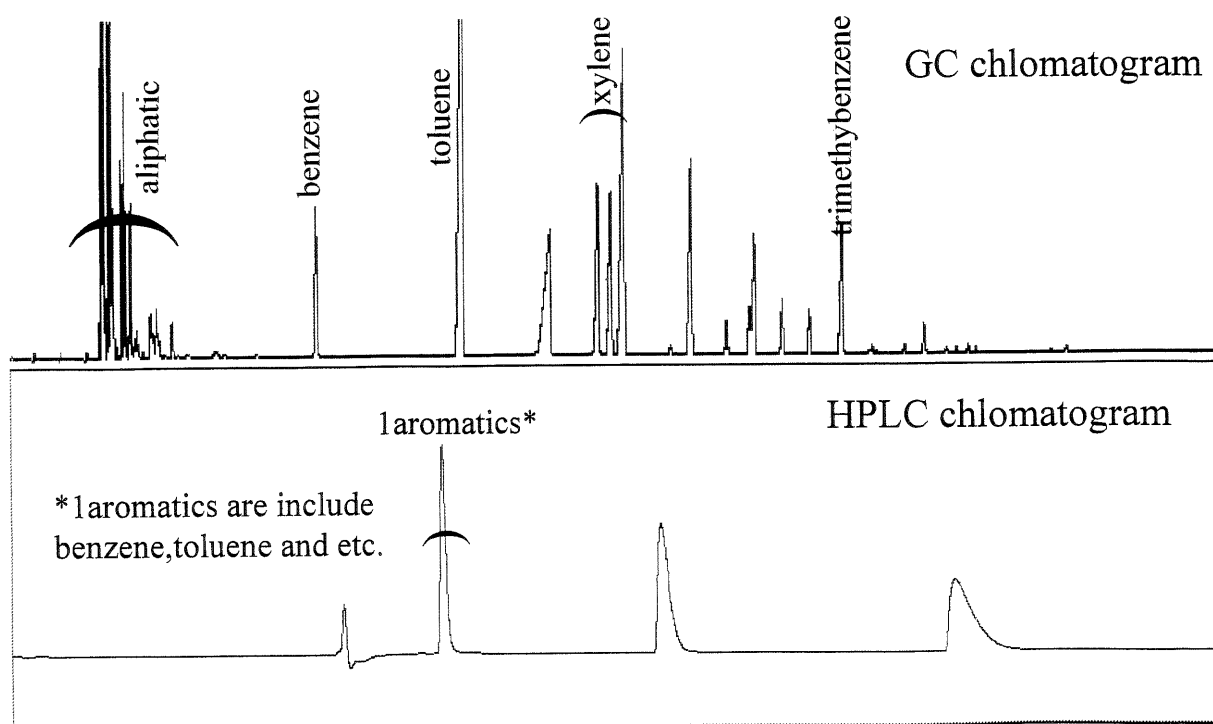


Fig.7 Compared chromatogram of gasoline GC method and HPLC method

次に軽油のクロマトグラムをみると、ガソリンとは異なり、2 環芳香族類を含有していることがわかる。これは、軽油はガソリンに比べ高沸点留分であり、沸点の高い 2 環芳香族類を含有するのではないかと考えられる。また、1 環芳香族類についてもガソリンとは異なって非常に幅広く検出される。これは、ガソリン中の 1 環芳香族類はベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等比較的低沸点の芳香族類で種類もある程度限定されるのに対して、軽油は多種多様の 1 環芳香族類が存在するために非常に幅広く検出されるものと考えられる。

以上の結果から、HPLC 法では石油製品中に含まれている各芳香族が環数別にグループ分離されるため、各グループに存在すると考えられる芳香族類の相対感度が同一ならば定量可能と

考えられる。

3. 2 内部標準及び相対感度の検討

先にも述べたようにガソリンには 2 環芳香族類や 3 環芳香族類をほとんど含有しておらず、内部標準として使用予定のジフェニルメタンやトリフェニルメタンと良好に分離できるので、内部標準を用いた芳香族分（重量%）を定量可能と考えられる。軽油においても 1 環芳香族類、2 環芳香族類が良好に分離し、且つ内部標準とも良好に分離できるので、軽油についてもガソリンと同様に内部標準を用いて芳香族分（重量%）を定量可能と考えられる。次に、石油製品中に含まれていると考えられる芳香族類について、質量相対感度を測定した結果を示す（Table1～2）。

Table1 Relative intensity of standard aromatics (internal standard Diphenylmethane)

Diphenylmethane					
1Aromatic		2Aromatic		3Aromatic	
toluene	0.69	naphthalene	1.19	fenanthlene	1.26
xylene	0.69	dimethylnaphthalene	1.17		
methylethylbenzene	0.69	ethylnaphthalene	1.16		
butylbenzene	0.69				
heptylbenzene	0.66				
dodecylbenzene	0.69				
Average	0.685	Average	1.17	Average	1.26
Standard Deviation	0.012	Standard Deviation	0.02	Standard Deviation	
RSD(%)	1.788	RSD(%)	1.3	RSD(%)	

Table2 Relative intensity of standard aromatics (internal standard Triphenylmethane)

Triphenylmethane					
1Aromatic		2Aromatic		3Aromatic	
toluene	0.59	naphthalene	1.01	fenanthlene	1.26
xylene	0.59	dimethylnaphthalene	1		
methylethylbenzene	0.58	ethylnaphthalene	1		
butylbenzene	0.58				
heptylbenzene	0.57				
dodecylbenzene	0.58				
Average	0.582	Average	1	Average	1.26
Standard Deviation	0.008	Standard Deviation	0.01	Standard Deviation	
RSD(%)	1.294	RSD(%)	0.58	RSD(%)	

まず、内部標準をジフェニルメタンにした場合、1 環芳香族類の平均質量相対感度は 0.685、標準偏差 0.012、変動係数が 1.788 となり、2 環芳香族類における平均質量相対感度は 1.17、標準偏差 0.02、変動係数が 1.30 となった。ただし、これらの平均質量相対感度を用いて 1 環芳香族類の定量を行った場合、石油製品中に含まれている芳香族類は多種多様であるために芳香族の組成によってある程度のばらつきが予想される。

次に内部標準をトリフェニルメタンにした場合、1 環芳香族類の平均質量相対感度は 0.582、標準偏差 0.008、変動係数が 1.294 となり、2 環芳香族類の平均質量相対感度は 1.00、標準偏差 0.01、変動係数が 0.580 となった。結果として、内部標準と

してトリフェニルメタンを用いた場合、ジフェニルメタンに比べ芳香族の組成の違いによる定量値のばらつきは小さくなるものと予想される。しかし、トリフェニルメタンはジフェニルメタンに比べ石油製品に対する溶解力が小さく、実際のサンプルで調製する場合、調製中に石油中の揮発性成分が揮発するなど不測の誤差が生じるおそれがある。よって今回は内部標準にジフェニルメタンを用いることとした。

3.3 実際の石油製品における定量

今回入手した石油製品に対する芳香族分の定量結果（重量％）を Table3～4 に示す。

Table3 The results of aromatic contents of various petroleum spirits

	GC method	HPLCmethod	GC-HPLC	SFC method
LDN (ト-ネン)	1.76%	1.77%	0.01%	————
FCN (ト-ネン)	24.34%	29.36%	5.02%	31.56%
HFN (ト-ネン)	59.25%	60.42%	1.17%	————
LN (コスモ)	1.42%	1.40%	0.02%	————
HN (コスモ)	8.20%	8.21%	0.01%	————
TOTAL. GASOLINE	10.80%	11.03%	0.23%	————
P. FORMATE	75.41%	75.57%	0.16%	————
REFORMATE(フジ)	76.82%	75.14%	1.68%	————
REFORMATE(コスモ)	67.04%	67.47%	0.43%	————
FCCG(フジ)	27.19%	31.21%	4.02%	————
FCCG(コスモ)	20.21%	22.81%	2.60%	————
HCCG(A)	37.57%	43.62%	6.05%	43.56%
HCCG(B)	24.48%	26.35%	1.87%	————
LCCG(A)	2.00%	2.28%	0.28%	————
LCCG(B)	2.01%	2.19%	0.18%	————

Table4 The results of aromatic contents of various petroleum product

	HPLC	SFC
Diesel oil(ESSO)	29.23%	27.17%

まずガソリンについて GC 法と HPLC 法を比較したところ、トータルガソリン、リフォーマート、ハイパフォーマーミングナフサ (HFN)、直留ナフサ (LDN)、プラットフォーマート (P-For-mate)、ライトカタリティックコーキングガソリン (LCCG)、ライトナフサ (LN) 及びヘビーナフサ (HN) については、HPLC 法と GC 法の結果はほぼ同一であり、これらの芳香族分の定量分析法として HPLC 法を用いることができるものと考えられ

る。一方、フルレンジコーキングナフサ (FCN)、ヘビーカタリティックコーキングガソリン (HCCG)、フルレンジカタリティックコーキングガソリン (FCCG) については、HPLC 法は GC 法に比べ 4~6% 高い値を示す結果となった。これらは、いずれも重質ナフサを原料とする改質ガソリンであるが、熱分解もしくは接触分解によって改質ガソリンを製造する際に原料中の成分が閉環して縮合環類 (インダン、ナフタレン等) などが合成されることがあり、⁴⁾ これらの縮合環類は沸点が高いため、GC 法ではそれら縮合環類を芳香族分として算出していない恐れがある。このことを確認するために HFN、リフォーマートと FCN 及び HCCG のガスクロマトグラム及び HPLC クロマトグラムを Fig.8~12 に示した。

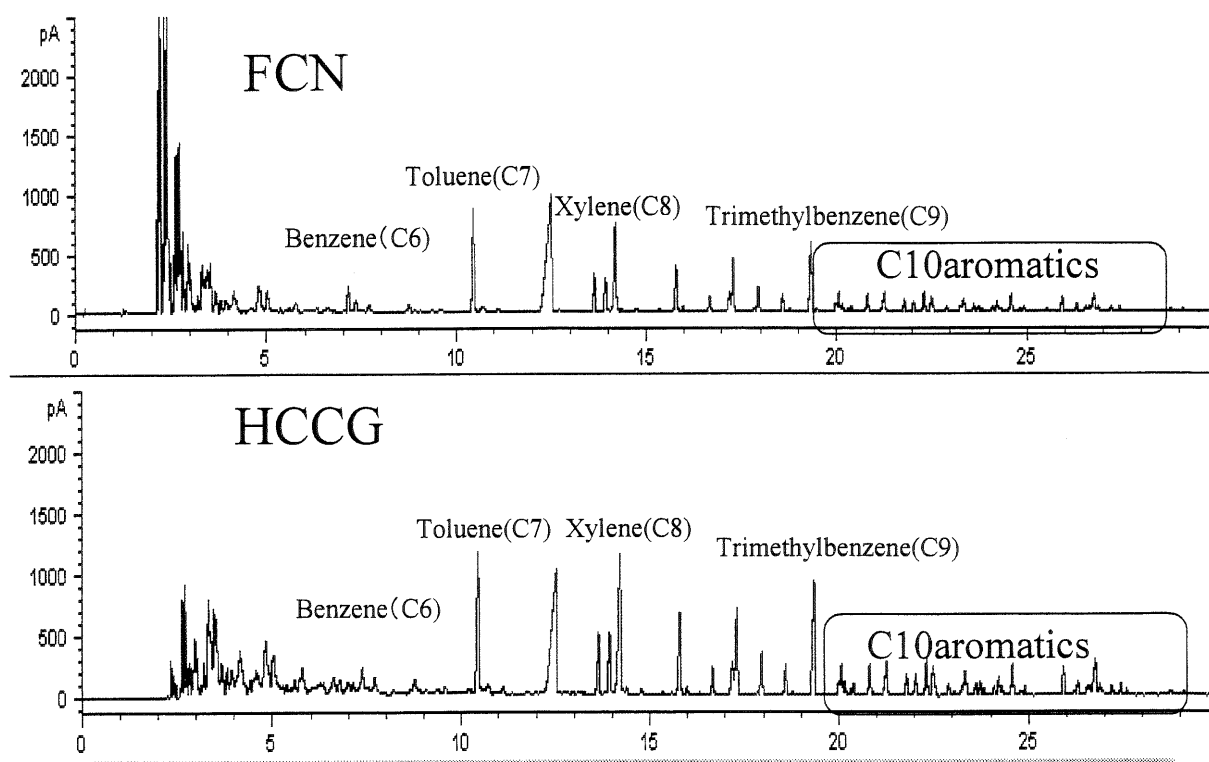


Fig.8 Compared GC chromatogram FCN and HCCG

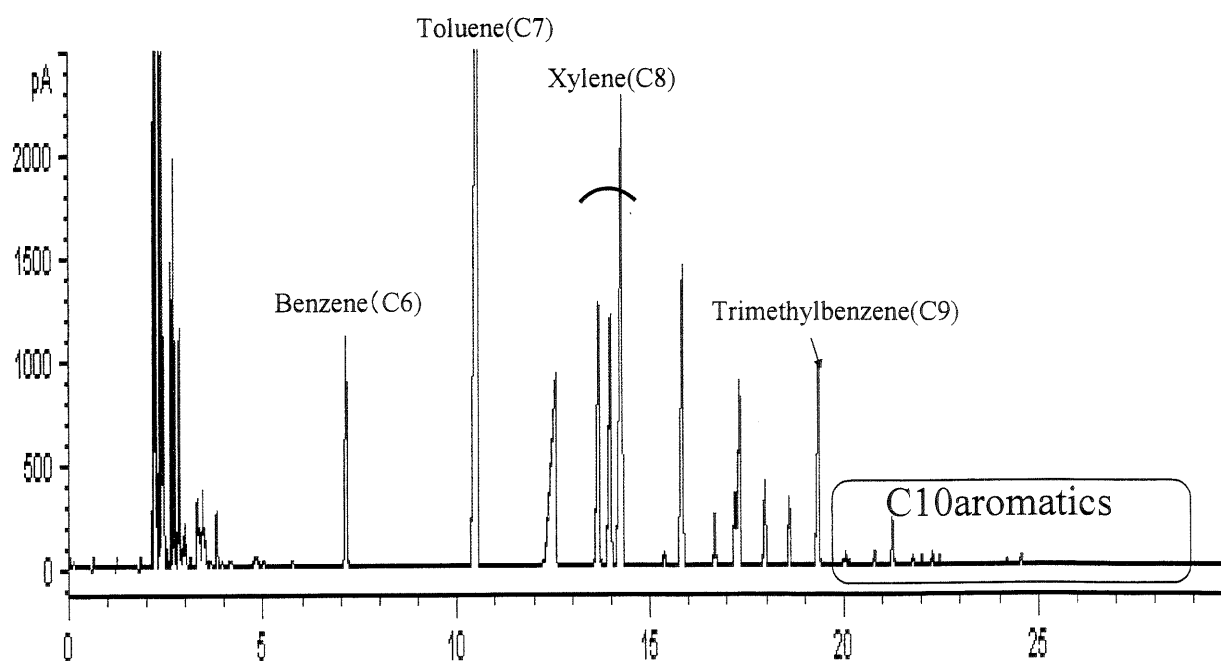


Fig.9 GC chromatogram of HFN

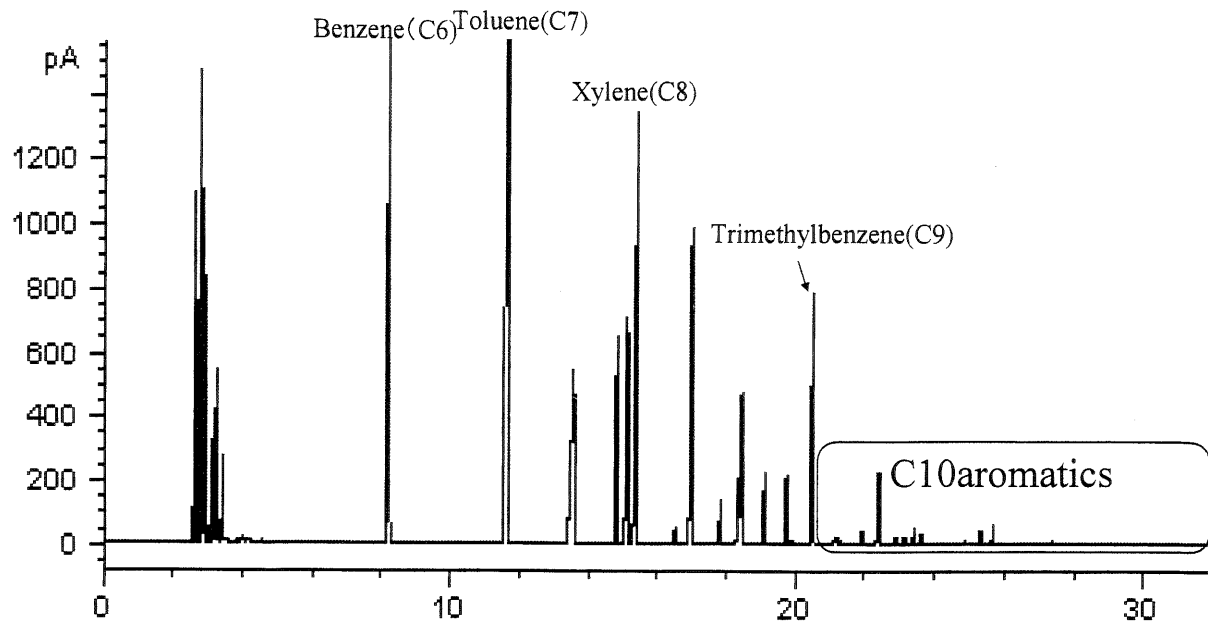


Fig.10 GC chromatogram of Reformate

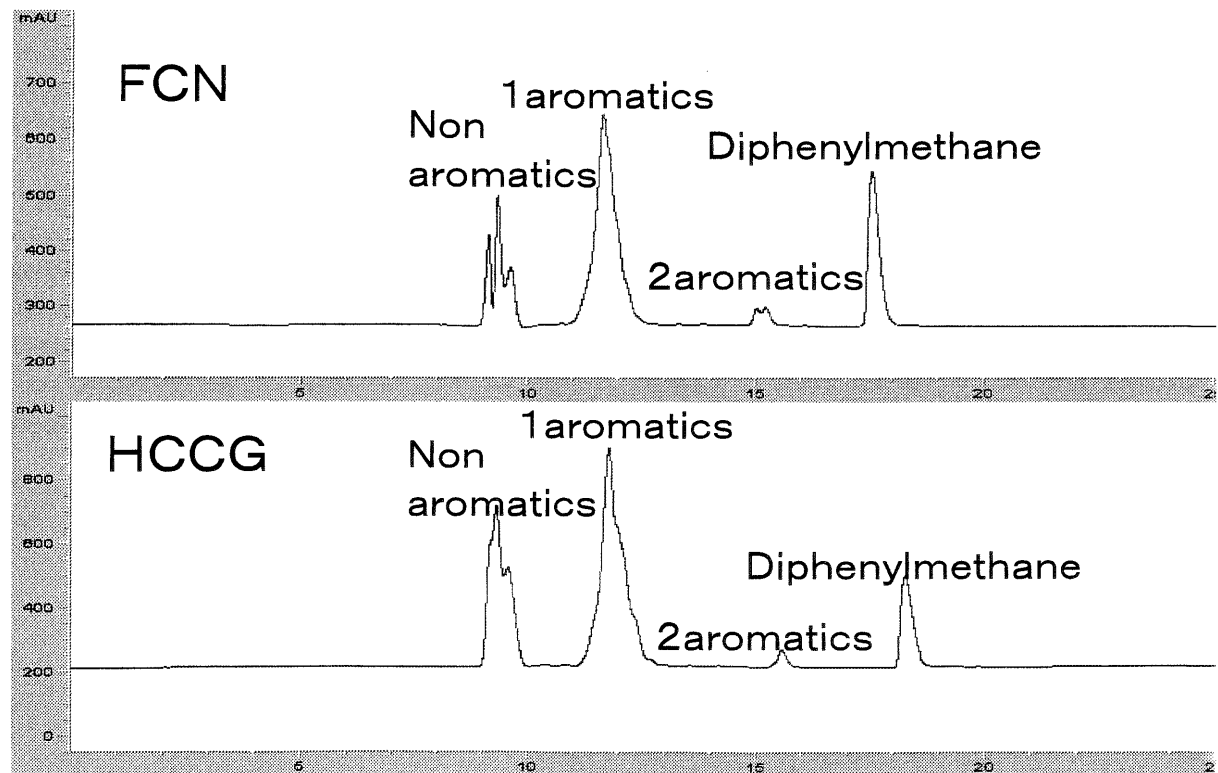


Fig.11 HPLC chromatogram of FCN and HCCG

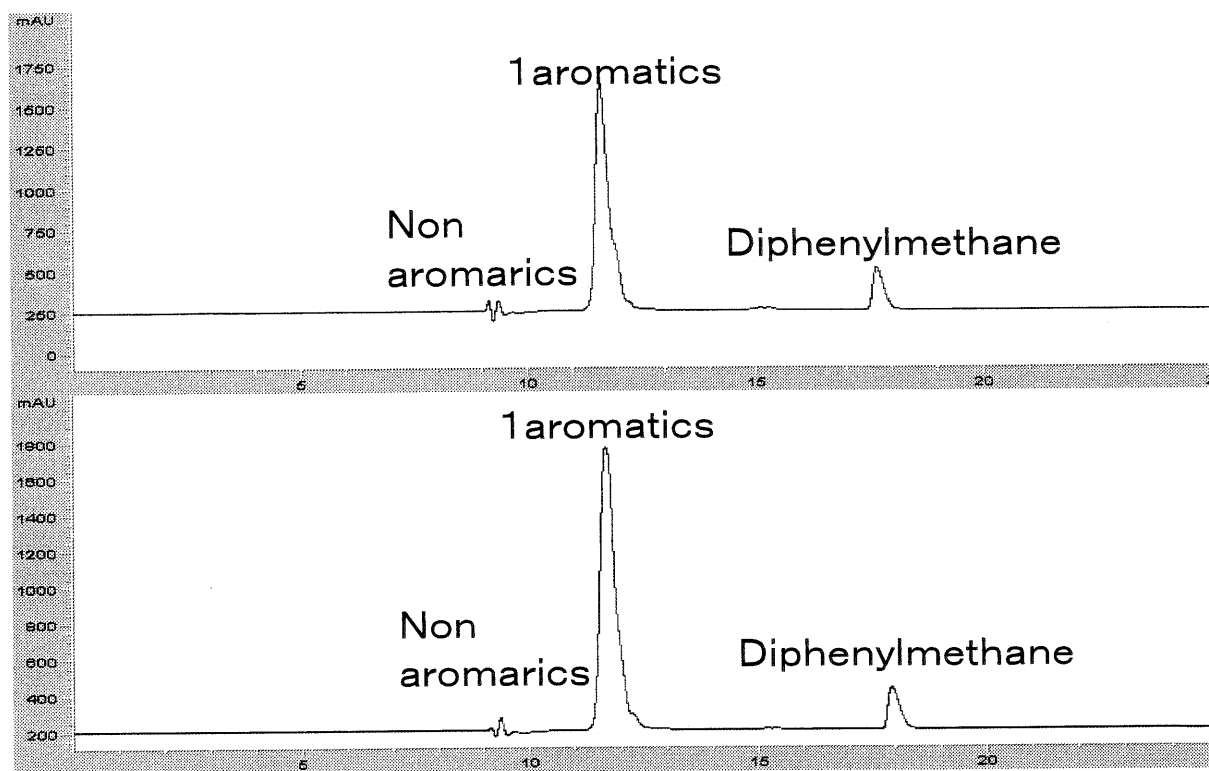


Fig.12 HPLC chromatogram of HFN and Reformate

まず、ガスクロマトグラムをみると、FCN や HCCG では、20 分以降のリテンションタイムに多数の成分検出されている。これらのタイプの改質ガソリンは原料に含まれる重質留分から合成された C10 以上の芳香族成分が多数含まれているため、それらの一部が検出されていないものと考えられる。一方、HFN やリフォメートのガスクロマトグラムをみると、20 分以降に成分がほとんど検出されておらず、芳香族類として C9 以下の低沸点留分のみが検出される。このことから、今回入手した HFN やリフォメートには高沸点留分がほとんど含まれておらず、GC 法の条件で芳香族類がほぼ完全に検出されているものと考えられる。

次にこれらの HPLC クロマトグラムをみると、FCN や HCCG は 1 環芳香族類のピークが非常にブロードで、且つ 2 環芳香族類も検出される。このことから FCN や HCCG には C10 以上の高沸点留分の存在が考えられる。一方、HFN やリ

フォメートは 1 環芳香族類のピークがシャープで、且つ 2 環芳香族類もほとんど検出されない。このことから、HFN やリフォメートには FCN や HCCG に含まれているような高沸点留分が存在していないと考えられる。なお、FCN や HCCG における芳香族分について SFC 法で測定したところ、いずれも HPLC 法と同程度の値であった。

従って、揮発油類中の芳香族分の定量を行う際にも、これら高沸点芳香族留分 (C10 以上) に留意する必要があるといえる。次に軽油の定量結果をみると、HPLC 法と SFC 法では約 2% の差が認められる。HPLC 法と SFC 法は分離方法が同一であるが (Fig.13)、検出器について HPLC は RI, SFC は FID と異なっているので、この感度による差と考えられる。しかし、芳香族分の算出方法においても両者に違いがあるので、再度両者の分析法を検討する必要がある。

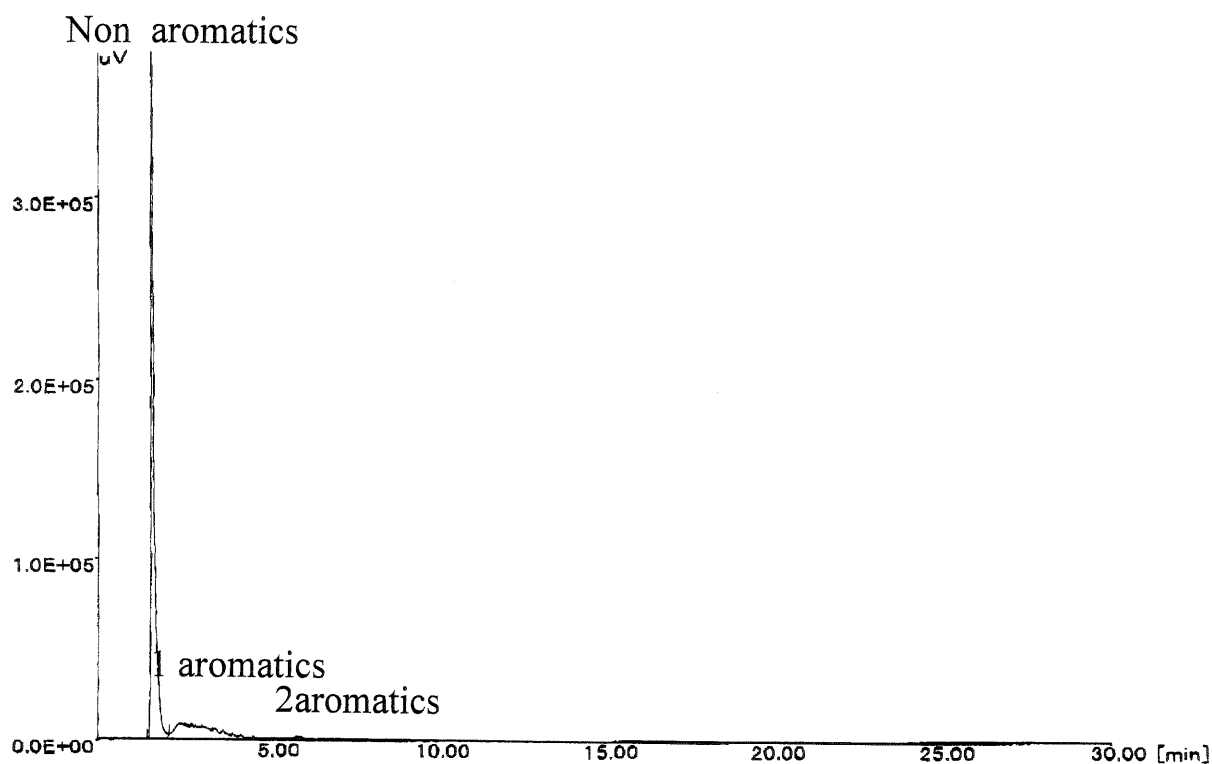


Fig.13 SFC chromatogram of diesel oil

4. 要 約

①HPLC 法では、グルーピングによる定量分析が可能であり、従来 GC 法では困難であった軽油中の芳香族分も定量できる。しかし、SFC 法と比較した場合約 2%の差が存在すること

から、両者の分析法を再度検討する必要があると思われる。

②ガソリン類についてはおおむね良好であったが、FCCG、HCCG 及び FCN については GC 法と HPLC 法では定量結果に差があることがわかった。これは分解過程において生成した高沸点留分が定量に影響を及ぼしていると思われる。

文 献

- 1) 小山利雄, 当麻 勇, 小野田茂好, アロマティックス第 50 巻 (1998)
- 2) 水野重之, 神園公哉, 出光技法第 40 巻 (1997)
- 3) 石油学会規格 JPI-5 S-49-97
- 4) 石油化学、産業図書株式会 (1964)