

GC/MSによるガソリン中の含酸素化合物の定量

渡部 聡*, 倉嶋 直樹*, 片岡 憲治*

Quantitative Analysis of Oxygenated Compounds in Gasoline by GC/MS

Satoshi WATANABE*, Naoki KURASHIMA*, Kenji KATAOKA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

A rapid and easy GC/MS method using a selected ion monitoring was investigated for determination of oxygenated compounds (such as Methyl tert-butyl ether (MTBE), isopropanol and isobutanol) in gasoline. The characteristic fragment ions $m/z=73$ of MTBE, 45 of isopropanol, 43 of isobutanol, 56 of 1-butanol (as internal standard) were selected for quantitative analysis. The standard solution was prepared with concentration of 0.75~4.5mg/ml of oxygenated compounds and 2.25mg/ml of 1-butanol. 0.5 μ l of these solutions were injected to GC/MS and good calibration curves were obtained. The sample solution as unknown sample was prepared by mixing gasoline and oxygenated compounds. The content of oxygenated compounds in sample were determined with the obtained calibration curves. The mixing ratios (the content of oxygenated compounds) determined using GC/MS corresponded well with the actual mixing ratios.

1. 緒 言

自動車の高性能化によるガソリンの高オクタン価化に伴い、高オクタン価基材として、含酸素成分の Methyl tert-butyl ether (MTBE) の混合されているガソリンが 1990 年頃から販売されている。更に最近では、低公害燃料や将来の代替燃料の観点から、ガソリンに MTBE の他イソブタノール、イソプロパノール等のアルコール成分が添加されているもの(アルコール系燃料)が販売されており、その大部分は海外から輸入されている。アルコール系燃料は MTBE 及びアルコールの含有量によって関税率表上の分類が異なり、石油及び歴青油以外の成分(ここでは、MTBE 等の含酸素化合物)の含有量(5%及び30%が境界値)により、分類が決定される。例えば、30%未満であれば石油製品となるが、30%以上であればその他の化学調製品としての扱いとなる。また、石油諸税においては、含酸素化合物が50%以上であれば、揮発油税の課税対象外となっている。

このため、税関においては、ガソリン中の石油及び歴青油以外の成分(ここでは、含酸素化合物)を正確に定量する必要がある。これらの定量分析法としては、分析装置として GC を用いる JIS K-2536 (石油製品一成分試験方法一)があるが、測定条件等から分析に長時間を要するため、岩瀬ら¹⁾が新木²⁾の検討

を参考に、複数のカラムを連結する方法を検討している。

一方、GC の不完全な分離を補う手法として、例えば、Ke-Wei ら³⁾が、GC 用の原子発光検出器を用いたガソリン中の含酸素化合物の分析を報告しているが、当該装置は、税関には配備されていない。そこで、Kanai ら⁴⁾が、質量分析計を検出器とした方法(GC/MS 法)による MTBE 等のエーテル類の分析を報告していることから、現在、税関では、含酸素化合物のうち、GC で分離できない MTBE については GC/MS 法で、他のアルコール成分については、GC で分離できるため GC 法で定量している。

しかしながら、複数の分析装置を用いることは、煩雑であり、分析に長時間を要することから望ましいことではない。そこで、最近、全ての税関に GC/MS 装置が配備されたことに着目し、これら含酸素化合物を分析する装置として、GC/MS を用いた同時一斉定量の可能性を検討することとした。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

市販レギュラーガソリン 3 種 (No.1~3) (MTBE, イソプロパノール, イソブタノール, 1-ブタノールが添加されていないことを確認したもの)

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

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-3-5

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, 一級)

1-ブタノール (関東化学, 特級)

n-ペンタン (関東化学, 特級)

2.2 装置及び条件

装置 GC: HP-6890

GC/MS: HP-6890/5973

キャリアガス ヘリウム

スプリット比 100:1

カラム DB-WAX 30m×0.25mm×0.5μm

カラム温度 40°C(5min)→3°C/min→90°C

注入口温度 230°C

検出器又はインターフェイス温度 230°C

注入量 0.5μl

2.3 実験

2.3.1 標準溶液の調製

MTBE, イソプロパノール及びイソブタノールをそれぞれ約0.15gと内部標準物質1-ブタノール約0.45gを精秤し, n-ペンタンを用いて10mlに定容した。更に, この溶液の1mlにn-ペンタンを加えて20mlに希釈した(1/20に希釈)。同様に, 量り採る MTBE, イソプロパノール及びイソブタノールを約0.45gとした場合と約0.9gとした場合の標準溶液を調製した(合計3種

類の濃度の標準溶液を調製した)。

2.3.2 検量線の作成

2.3.1で調製した標準溶液0.5μlをGC/MSに注入し, 含酸素成分と内部標準物質の重量比及び面積比(3回測定した平均値)との関係から MTBE, 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。なお, MTBE, イソプロパノール, イソブタノール及び1-ブタノールに特徴的なフラグメントイオンを, それぞれ $m/z=73, 45, 43, 56$ とした。

2.3.3 未知試料の調製

ガソリンに既知量の MTBE, イソブタノール及びイソプロパノールを添加した試料を未知試料とした。ここでは, 輸入実績から, MTBE, イソブタノールが約20%, イソプロパノールが約10%になるように添加した。

3. 結果及び考察

3.1 内部標準物質の検討

ガソリン (No.1), 3種類の含酸素成分及び内部標準物質の数種類の候補をそれぞれ GC に注入し, ガソリン成分及び3種類の含酸素成分とピークの重ならない 1-ブタノールが内部標準物質として適当であることが確認された (Fig. 1)。なお, 他のガソリン (No.2, 3) においても, 1-ブタノールのピークと重なる成分は確認されなかった (Fig.2)。

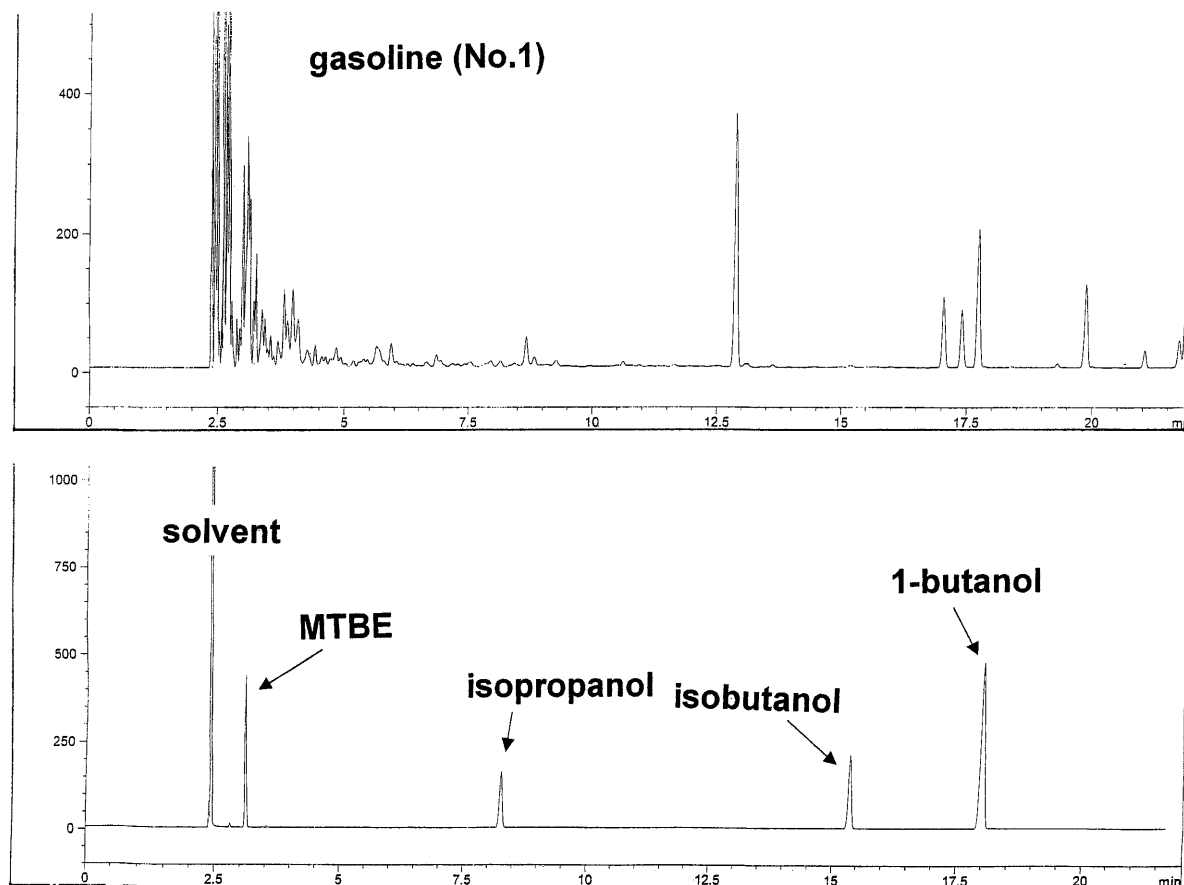


Fig. 1 Gas Chromatogram of Gasoline (No.1) and Oxygenated Compounds

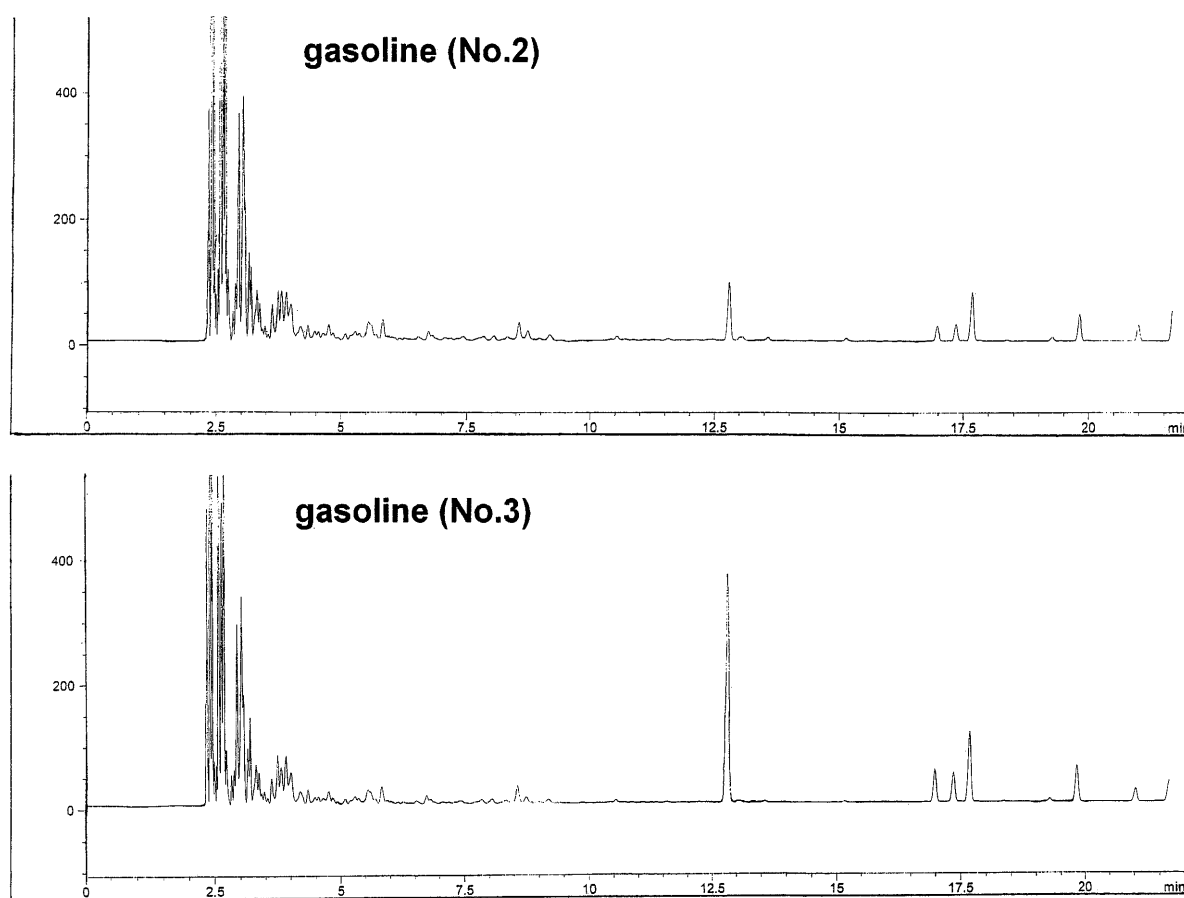


Fig. 2 Gas Chromatogram of Gasoline (No.2, 3)

3.2 含酸素成分の検量線

1-ブタノールを内部標準物質として、MTBE、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. 3)。N-ペンタンに対して各含酸素成分の濃度が 0.075~0.45w/v%の範囲

において、良好な直線性を示した。なお、2.3.1で調製した標準溶液より高濃度の場合 (例えば、2, 4倍) では、検量線の相関係数が悪く、定量分析に不適であった (Table 1)。

Table 1 Comparison of calibration curves

	MTBE	isopropanol	isobutanol
a	$y = 2.7353x + 0.0620$	$y = 1.7588x - 0.0210$	$y = 0.8343x + 0.0053$
	$R^2 = 0.99992$	$R^2 = 0.99998$	$R^2 = 0.99999$
b	$y = 1.8769x + 0.4393$	$y = 1.6002x + 0.0349$	$y = 0.8080x + 0.0118$
	$R^2 = 0.98345$	$R^2 = 0.99968$	$R^2 = 0.99996$
c	$y = 1.0102x + 0.7136$	$y = 1.4643x + 0.1190$	$y = 0.7820x + 0.0313$
	$R^2 = 0.93146$	$R^2 = 0.99861$	$R^2 = 0.99970$

a : The concentration of standard solution was the same as in Fig. 1.
Oxygenated Compounds ; 0.75~4.5mg/ml

b : Oxygenated Compounds ; 1.5~9.0mg/ml

c : Oxygenated Compounds ; 3.0~18.0mg/ml

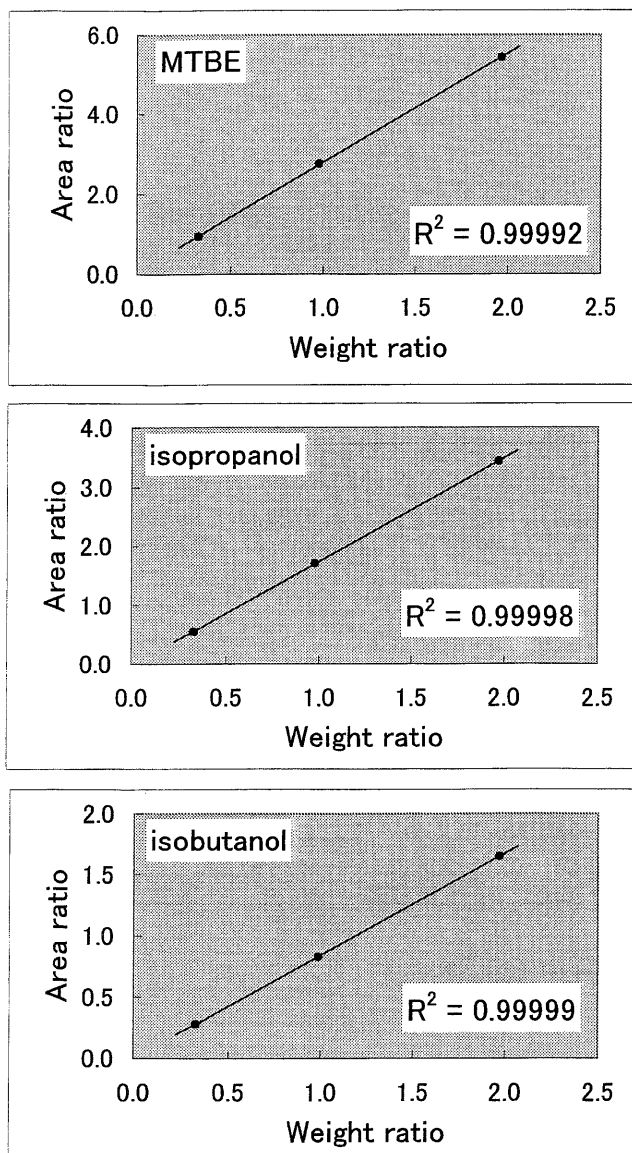


Fig. 3 Calibration curve of Oxygenated Compounds

3.3 含酸素成分の定量

2.3.3 で調製した未知試料について、3.2 の検量線を用いて、MTBE、イソプロパノール及びイソブタノールの定量を行った結果を Table 2 に示す。測定値と実際の添加量（理論値）はほぼ一致しており、これら 3 種類の含酸素成分の正確な定量が可能であることが判明した。また、イソプロパノール、イソブタノールは、ガソリン成分とピークが重ならないため、GC 法との比較を含め、繰り返し精度について検討した。Fig.4 に理論値を 100 とした場合の繰り返し測定値をプロットした。GC/MS 法は、GC 法と遜色なく十分定量分析に適していることが判明した。更に、GC/MS 法と GC 法に有意の差があるか否か、分散の F 検定及び平均値の t 検定を試みたところ、両者に有意の差がないことが確認された (Table 3)。

Table 2 Comparison of content of Oxygenated Compounds in samples

	measured ratios (%)	actual ratios (%)
M T B E	20.13	20.10
isopropanol	10.03	10.02
isobutanol	19.83	19.84

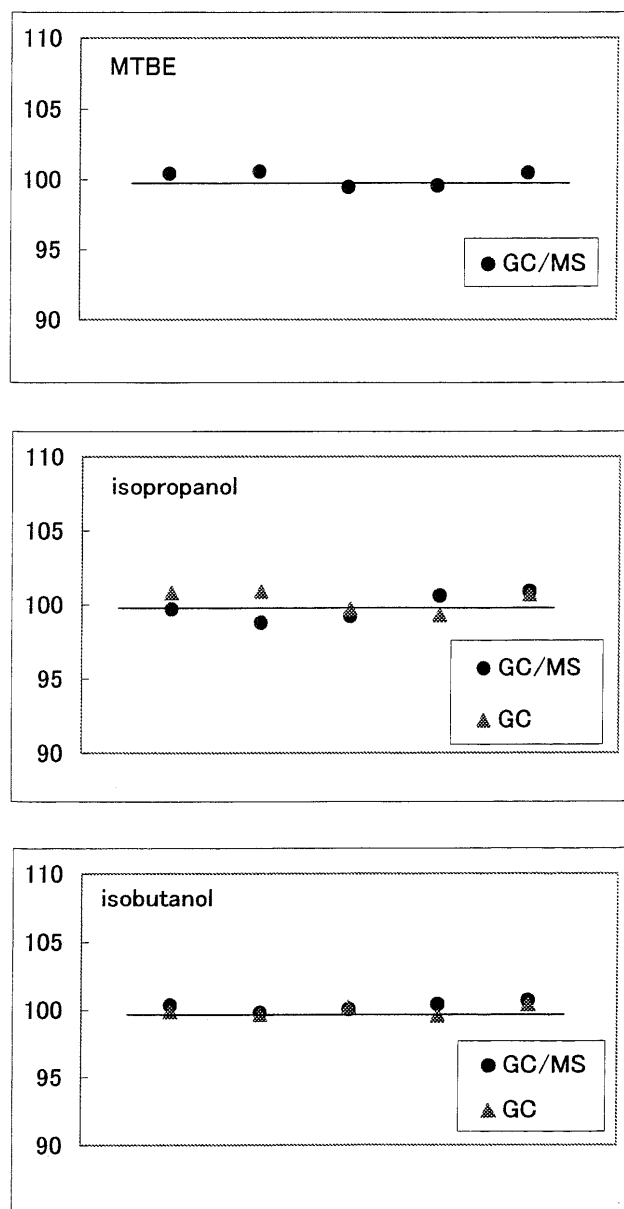


Fig. 4 Comparison of analytical data

All measurements were performed 5 times.

The corrected ratios were calculated from the equation.
(corrected ratio = measurement ratio / actual ratio × 100)

Table 3 Comparison of analytical data by GC and GC/MS

	isopropanol		isobutanol	
	G C	GC/MS	G C	GC/MS
degrees of freedom ($\phi = n - 1$)	4	4	4	4
mean ($\bar{x}$)	100.18	99.92	100.06	99.97
variance (V)	0.16	0.92	0.02	0.06
standard deviation (s)	0.40	0.96	0.14	0.25
F-test	5.6849 < 6.39		3.1977 < 6.39	
t-test	0.5541 < 2.262		0.6834 < 2.262	

4. 要 約

GC/MS 法によるガソリン中の含酸素成分の同時一斉定量について検討した。1-ブタノールを内部標準物質として3種類の含酸素成分 (MTBE, イソプロパノール及びイソブタノール) について、濃度 0.75~4.5mg/ml の範囲で良好な検量線が得られた。この検量線を用いて、ガソリンに既知量の MTBE, イソプロパノール及びイソブタノールを添加した試料中の含酸素成分を定量したところ、理論値によく一致した。

文 献

- 1) 岩瀬謙一, 池田英貴, 山崎幸彦, 氏原 覚: 関税中央分析所報, 39, 81 (2000)
- 2) 新木一義: '98石油製品討論会, P32 (1998)
- 3) Zeng Ke-Wei, Ou Qing-Yu, Wang Guo-Chuen, Yu Wei-Lu: Spectrochimica Acta, 40B, 349 (1985)
- 4) Hiromitsu Kanai, Veronica Inouye, Reginald Goo, Rendy Chow, Lester Yazawa, Jim Maka: Anal. Chem., 66, 924 (1994)