講 座

LECTURE

常例的な分析への質量分析の適用法 (II)

Applications of Mass Spectrometry on Routine Analysis (II)

高級炭化水素の質量分析

Mass Spectrometry of Heavy Hydrocarbons

北 村 哲 夫*・勝 浦 孝 治*

Tetsuo Kitamura, Koji Katsuura

1. 緒 言

炭化水素分析において、質量分析法が高く評価されたのはもちろん無機ガスを含む $C_1 \sim C_5$ 混合物分析についてであるが C_6 以上の炭化水素分析の分野でも、それに劣らない重要な役割を演じている。

すなわち R. A. Brown¹⁾ 等に始まるガソリン分析法と、O'Neal²⁾ 等を主体として発展してきた高分子量炭化水素分析法とは、今日石油工業において盛んに用いられ優れた成果を収めている。

後者の高分子量炭化水素質量分析法は軽油、潤滑油、ワックス等の重質油を高温試料導入系を用いて質量スペクトルを取り、グループ分析を行うもので、これら組成の複雑な留分について他の分析法では得られない知見を提供するものである。

しかし、現在国内で使用されている質量分析計は主として室温試料導入系を備えたものであるため、ここでは室温で簡単に取扱えるガソリン留分炭化水素に限定することとした。

ガソリン留分は周知のごとく、その成分数がきわめて多いため、 $C_1 \sim C_5$ 炭化水素の場合のように、測定された質量スペクトルから含有成分を直接解析するわけには行かず、種々の解析法が工夫されている。これを大別すると、

1. 適当な分離手段（例えば、蒸留・液相クロマトグラフィー・気相クロマトグラフィー等）により、成分数を解析できる程度に減じて行う、各個分析法

2. 質量スペクトルの類似性、特異性を利用して行うグループ分析法および特定成分分析法とすることができる。

1. の方法は Brown, Young¹⁾³⁾ を始めとして二三の報告⁴⁾⁵⁾ があるが、分離操作が面倒なこと、多元連立一次方程式を解かなければならないこと、赤外線吸収その他の分析手段を併用せねばならないことなどの理由により、従来あまり用いられなかったが、近年ガスクロマトグラフィーの普及により、比較的簡便に実施されるようになった。

2. の方法は R. A. Brown⁶⁾ の報告以来、活発に検討⁷⁾⁸⁾ され、現在では日常試験にも用いられるようになった。後に述べるガソリンのタイプ分析法がその代表例である。

本稿では、これらガソリン分析法中

1. C_6 パラフィンの各個分析
 2. ガソリンのタイプ分析
 3. ガソリン中の芳香族炭化水素の炭素数別分析
- を選びその一端を紹介することとした。

なお掲載したデーターは CEC 21-620 質量分析計によったものであり、主な条件を以下に記載しておく。

1. 走査方式	電場
2. 電子電流	20 μA (貫通)
3. 電子電圧	70 V

* 東亜燃料工業株式会社和歌山工場（和歌山県海草郡初島町）

Toa Nenryo Kogyo K. K. (Wakayama Refinery.)

4. 測定質量範囲 M/e 2~150
 5. 試料導入温度 室温 (25°C)

2. C₆ パラフィンの各個分析

C₆ パラフィン異性体の分離、分析はガスクロマトグラフの使用によりほとんど完全におこなえるにもかかわらず、ここで時間のかかる質量分析法を述べるのは次の理由による。

ガソリン留分のような多成分混合物をガスクロマトグラフのみで単一成分ピークに完全に分離し、これを同定して分析を行うことができる例は、きわめて稀で、他の複雑な分離手段を併用して分析しなければならない。たとえ Golay の提唱するキャピラリーカラム⁹⁾を用いても、ピーク重複の問題が完全に解決されるとは考えられない。したがって通常は重複成分を捕集し質量分析を行うのであるが、この場合重複成分数によっては4元程度の連立方程式を解かねばならないことがしばしば生ずる。そこで連立方程式を特殊な計算器を用いなくて解くことができる限度の解析例として、5元1次連立方程式を用いる C₆ パラフィン分析をあげたわけである。

2.1 解析法の概要

C₆ パラフィンにはノルマルヘキサン、2・メチルペンタン、3・メチルペンタン、2・2・ジメチルブタン、2・3ジメチルブタンの5成分があり当然解析法は5元1次連立方程式の解法に帰着する。Table-1 に C₆ パラフィンの質量スペクトル表を掲げたが、各異性体にはかなりのスペクトル差があり、これを利用して解析が行える。

まずヘキサン異性体を H₁H₂…H₅ と名づけ、H_i の分圧を X_i(μHg)、適当に選んだ5ケの質量数 M₁…M₅ の M_j のピークの高さを P_j (div: チャートの目盛数) とし、H_i の M_j 感度を a_{ij} (div/μHg) とすると、質量スペクトルの加減性により次の5元1次連立方程式が成立つ。

$$\sum_{i=1}^5 a_{ij} X_i = P_j \quad (j=1, 2, 3, 4, 5) \quad (1)$$

この方程式を直接解いてもよいが、誤を発見しやすくするために次の方法をとると便利である。

(1)の5個の各式に順に任意のファクター f₁f₂…f₅ を乗ずれば

$$\sum_{i=1}^5 f_j a_{ij} X_i = f_j P_j \quad (2)$$

ここである1成分の分圧 X_k 以外の X_i の係数の和を0、すなわち

$$\sum_{j=1}^5 f_j a_{ij} = 0 \quad (i \neq k) \quad (3)$$

となるように f を選べば

$$X_k = \frac{\sum_{j=1}^5 P_j f_j}{\sum_{j=1}^5 f_j a_{kj}} \quad (4)$$

(3)の5元1次4連立方程式を解いて f を求め、これを(4)式に代入すれば X_k を得る。

したがって X の全部の値が出そろわなくても一つ一つ検討できるわけである。同じようにして X₁, X₂, … X₅ の値を求めると解は一般に次のように書くことができる。

$$X_i = \sum_{j=1}^5 b_{ij} P_j \quad (i=1, 2, \dots, 5) \quad (5)$$

こうして得られた解は質量分析計が安定しているかぎり相当期間使用できる。

次に5成分に更に1成分が加わること、たとえば C₆ パラフィンにシクロペンタンが加わる場合、6元1次方程式を解くのは面倒なので(5)式を利用して次のようにして計算する。

今6番目の成分の分圧を X₆ とし、もう一つ選んだ質量数 M₆ のピークの高さを P₆ とし a_{ij} を (i=1, 2, … 6, j=1, 2, … 6) まで拡張すると

$$a_{66} X_6 + \sum_{i=1}^5 a_{i6} X_i = P_6 \quad (6)$$

$$F_1 a_{16} = F_2 a_{26} = F_3 a_{36} \dots = F_5 a_{56} \equiv S \quad (7)$$

となるように S, F をえらべば

$$a_{66} X_6 + S \times \sum_{i=1}^5 (X_i / F_i) = P_6 \quad (8)$$

X₆=0 の場合(4)式より

$$X_i / F_i = \sum_{j=1}^5 (b_{ij} P_j / F_i) \quad (9)$$

X₆≠0 の場合

$$(X_i / F_i) + C_i X_6 = \sum_{j=1}^5 (b_{ij} P_j / F_i) \quad (10)$$

を満足する C_i が6番目の成分の質量スペクトル値より決定される。(8)と(10)より

$$X_6 = \{P_6 - S \times \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (b_{ij} P_j / F_i)\} / (a_{66} - S \times \sum_{i=1}^5 C_i) \quad (11)$$

すなわち(11)式より更に加わった1成分を求め混合物スペクトルからその影響を差引き、のこりのスペクトルより他の5成分を求めればよい。

上述の計算法にしたがい、計算ピークとして M/e, 42, 43, 57, 71, 86 を取り Table-I のデーターを用いて算出したヘキサン異性体の計算式を Table-II に記載した。なおこの表には更に M/e 55 を計算ピークとしてつけ加えた場合のヘキサン類中のシクロペンタンの計算式も併記してある。表の数値は(5)式の b_{ij} を示めたもので、たとえば 2・3ジメチルブタンを求めると

きには次のようになる。

$$2 \cdot 3 \text{ デメチルブタンの分圧} = 0.027914P_{42} \\ - 0.023022P_{43} + 0.0035930P_{57} + 0.033854P_{71} \\ + 0.034831P_{86}$$

ただし分圧の単位はノルマルブタンの M/e 43 感度

TABLE I MASS SPECTRA OF HEXANES

M/e	2.2 DMB	2.3 DMB	2MP	3MP	n-H	CP
27	24.74	17.68	18.75	24.40	38.65	9.75
28	3.77	1.84	2.01	5.36	8.68	2.50
29	45.25	7.74	14.61	64.33	65.30	4.21
30	1.00	0.17	0.33	1.43	1.43	0.08
31	0.15	0.09	1.28	0.43	0.16	1.15
32	0.13	0.07	0.09	0.13	0.16	0.57
39	14.72	8.54	8.80	10.65	14.52	13.28
40	1.74	1.53	1.48	1.41	2.33	4.80
41	47.70	25.73	26.24	57.53	68.84	4.21
42	3.07	91.50	52.74	3.52	42.17	100.00
43	100.00	100.00	100.00	28.97	86.23	3.40
44	3.20	3.25	3.21	0.99	2.82	0.03
55	8.99	3.70	3.89	6.12	6.09	26.24
56	24.15	0.44	3.43	70.72	42.32	1.12
57	88.01	0.49	8.92	100.00	100.00	
58	3.85		0.38	4.41	4.42	
70	2.22	0.46	4.73	1.18	0.57	18.84
71	56.12	12.68	22.01	4.54	4.40	0.93
72	3.06	0.70	1.13	0.23	0.23	
85	0.07	0.48	0.43	0.40	0.26	
86	0.02	1.83	1.52	1.61	8.60	
SENSITIVITY div/ μ Hg	S ₄₃ 72.14	S ₄₃ 133.74	S ₄₃ 133.45	S ₅₇ 89.53	S ₅₇ 71.37	S ₄₂ 127.28

n-Butane S₄₃=100.00 div/ μ Hg

TABLE II INVERSE EQUATIONS OF
HEXANE ANALYSIS

	P ₄₂	P ₄₃	P ₅₇	P ₇₁	P ₈₆	P ₅₅
2.2 DMB	+ .014592	-.023446	+.001607	+.063137	+.112484	
2.3 DMB	+.027914	-.023022	+.003593	+.033854	+.034831	
2MP	-.035454	+.044097	-.005792	-.067516	+.166312	
3MP	-.007730	+.018695	+.012782	-.052875	+.271031	
n-H	+.002373	-.009740	-.002519	+.021111	+.267333	
CP	-.000536	-.000740	-.001841	-.000916	+.009145	+.032113

DMB: DIMETHYLBUTANE, MP: METHYLPENTANE,
n-H: n-HEXANE CP: CYCLOPENTANE.

(以下 nB-S₄₃ と略す) が 100 の場合の μ Hg, P_j は質量数 j のピークの高さを div で表わしたものである。

試料は毛細管ピペットを用い水銀オリフィスより導入するのが便利である。通常 0.001 cc のピペットを使用するがこれにより 3 リットル試料溜に約 50 μ Hg の圧が得られる。毛細管ピペットおよび水銀オリフィスについては既に詳細な解説¹⁰⁾があるのでここでは省略する。試料の導入以外の操作は通常のガス分析となんら異なることはない。

2.2 分析例

Table-I および **Table-II** のデーターを用いて、ヘキサン混合物の分析例を以下に述べることにする。ヘキサン混合物の配合割合及び得られた質量スペクトル値は次のとおりである。

a) 配合割合

成分	モル%
2・2デメチルブタン (2・2DMB)	17.0
2・3デメチルブタン (2・3DMB)	22.9
2メチルペンタン (2MP)	24.5
3メチルペンタン (3MP)	14.6
ノルマルヘキサン (nH)	21.0
シクロペンタン (CP)	0.0

b) 質量スペクトル(バックグラウンドを除いた値)

M/e	ピークの高さ (div)	M/e	ピークの高さ (div)
42	2,950.0	57	2,469.0
43	5,250.0	71	1,095.0
55	300.0	86	149.1

試料圧 45.8 μ Hg

nBS₄₃ 125.9 div/ μ Hg

c) 計算結果

質量スペクトル値と **Table-II** を用いて先ずシクロペンタンの分圧を算出し、次に **Table-I** を用いてスペクトルよりその影響を除き、残りのスペクトルよりヘキサンを算出すると次のごとくなる。

成分	分圧 (μ Hg)	モル%	誤差
CP	9.829	21.92	+0.92
2・2DMB	0.016	0.03	+0.03
2・3DMB	12.622	17.07	+0.07
2MP	8.595	21.91	-0.99
3MP	13.892	24.13	-0.37
nH	12.615	14.93	+0.33
Total	57.569	99.99	

ただし誤差は分析値と配合値との差、分圧はノルマルブタン M/e43 感度が 100div/ μ Hg のときの値である。したがって試料圧の計算値は次のようになる。

$$\text{試料圧} = 57.569 \times 100 / 125.9 = 45.72 (\mu\text{Hg})$$

実測試料圧－計算試料圧

$$=45.86-45.72=0.14(\mu\text{Hg})$$

実測値と計算値の差は通常1%以内である。

3. ガソリンのタイプ分析

ガソリン留分の質量分析法でもっともよく利用されているのは、このタイプ分析法である。タイプ分析とは、炭化水素混合物の個々の成分を分析せず、パラフィン系、シクロパラフィン系、芳香族系等のグループとして定量するもので、従来は精密蒸留によって細分した留分の比重、屈折率、比分散等を測定して分析を行っていたので、長時間を要する面倒な方法であった。これに比し質量分析法を用いたタイプ分析法は、比較的簡便に信頼し得る結果が得られ、ガソリンに限らず、高分子量炭化水素分析にも適用できる。

前節の例から明らかなように炭化水素混合物の質量分析において、解析を困難にするのは同系列炭化水素の質量スペクトルの類似性であったが、これを逆に利用したのがタイプ分析法である。現在行われているタイプ分析法は原理的には R. A. Brown の原報⁶⁾ となんら異なるところはないが、細部では2,3の改法が試みられているので以下に述べることにした。

3.1 解析法の概要

ここで述べる方法は、ペンタン以下の軽炭化水素およびオレフィン系炭化水素を除去した後に質量スペクトルを測定するもので、したがって解析にはこれらの炭化水素が入ってこないことをあらかじめお断りしておく。

R. A. Brown は $C_6 \sim C_{10}$ 炭化水素の質量スペクトルを調べた結果、各系列（たとえばパラフィン系、シクロパラフィン系等）の炭化水素についてその特性をあらわす質量数を数個選び、次に同系列の炭化水素についてその系列の特性質量数のピークの高さの和と、他系列の特性質量数のピークの高さの和とを比較すると、その比はほぼ一定の値をとることを見出した。

今次のように定義する。

- $\Sigma 43$: $M/e 43, 57, 71, 85, 99$ のピークの高さの和 (div)
- $\Sigma 41$: $M/e 41, 55, 69, 83, 97$ のピークの高さの和 (div)
- $\Sigma 77$: $M/e 77, 78, 79, 91, 92, 105, 106, 119, 120, 133, 134, 147, 148$ のピークの高さの和 (div)
- $\Sigma 67$: $M/e 67, 68, 81, 82, 95, 96$ のピークの高さの和 (div)
- T (全イオン強度と名付ける)

$$\equiv \Sigma 43 + \Sigma 41 + \Sigma 77 + \Sigma 67$$

すなわち、パラフィン系炭化水素では $\Sigma 43$ がその

特性を表わし、 $\Sigma 41/\Sigma 43$, $\Sigma 77/\Sigma 43$, $\Sigma 67/\Sigma 43$ は同一炭素数ではほぼ等しい値を取り、かつ $\Sigma 43$ も同一炭素数ではあまり差がないのである。シクロパラフィン系の $\Sigma 41$ 、芳香族系の $\Sigma 77$ 、ジシクロパラフィン系 $\Sigma 67$ もパラフィン系の $\Sigma 43$ と全く同じ関係にあるとみなすことができる。

また、G. F. Crable¹¹⁾ 等は単位液容量あたりの全質量位置のピークの高さの総和は系列、分子量のいかんを問わずほぼ一定であることを認めたが、同様の関係は全イオン強度 T についても成立する。これらの性質を用いると各系列炭化水素の液容量パーセントを直接与える式が誘導される。

今同一炭素数の炭化水素混合物（オレフィンは含まない）を単位液容量導入しピークの高さ（和） $\Sigma 43$, $\Sigma 41$, $\Sigma 77$, $\Sigma 67$ が得られたとする。また p, c, a, d をそれぞれパラフィン、シクロパラフィン、芳香族、ジシクロパラフィンを表示するものとし、 $(\Sigma 43)_p$, $(\Sigma 41)_p$, ..., $(\Sigma 43)_c$, $(\Sigma 41)_c$, ... をパラフィンの $\Sigma 43$, $\Sigma 41$... 感度、シクロパラフィンの $\Sigma 43$, $\Sigma 41$ 感度...等とし（感度はいずれもその炭素数の平均値をとる）、 $X_p, X_c, \dots$ 等をパラフィン、シクロパラフィン...等の液容量とすると

$$\begin{aligned}\Sigma 43 &= (\Sigma 43)_p X_p + (\Sigma 43)_c X_c + (\Sigma 43)_a X_a \\ &\quad + (\Sigma 43)_d X_d \\ \Sigma 41 &= (\Sigma 41)_p X_p + (\Sigma 41)_c X_c + (\Sigma 41)_a X_a \\ &\quad + (\Sigma 41)_d X_d \\ \Sigma 77 &= (\Sigma 77)_p X_p + (\Sigma 77)_c X_c + (\Sigma 77)_a X_a \\ &\quad + (\Sigma 77)_d X_d \\ \Sigma 67 &= (\Sigma 67)_p X_p + (\Sigma 67)_c X_c + (\Sigma 67)_a X_a \\ &\quad + (\Sigma 67)_d X_d \\ X_p + X_c + X_a + X_d &= 1\end{aligned}$$

が成立する。また一定液容量あたりの全イオン強度は炭化水素の系列によらず一定とすれば

$$\begin{aligned}\Sigma 43/T &= (\Sigma 43/T)_p X_p + (\Sigma 43/T)_c X_c \\ &\quad + (\Sigma 43/T)_a X_a + (\Sigma 43/T)_d X_d \\ \Sigma 41/T &= (\Sigma 41/T)_p X_p + (\Sigma 41/T)_c X_c \\ &\quad + (\Sigma 41/T)_a X_a + (\Sigma 41/T)_d X_d \\ \Sigma 77/T &= (\Sigma 77/T)_p X_p + (\Sigma 77/T)_c X_c \\ &\quad + (\Sigma 77/T)_a X_a + (\Sigma 77/T)_d X_d \\ \Sigma 67/T &= (\Sigma 67/T)_p X_p + (\Sigma 67/T)_c X_c \\ &\quad + (\Sigma 67/T)_a X_a + (\Sigma 67/T)_d X_d\end{aligned}$$

X は前の式から、液容量分率 (Liquid Fraction) を示めし、また $\Sigma 43/T$, $\Sigma 41/T$, 等は試料量に依存しないため、各系列炭化水素の液容量パーセントは試料量のいかんにかかわらず、直接上式から求められるわけである。更にピーク高（和）の感度は不要で全イオン強度に対する比がわかりさえすればよくはなはだ便利

TABLE III INVERSE EQUATION OF GASOLINE TYPE ANALYSIS

CARBON NO.	COMPONENT	COEFFICIENTS			
		$\Sigma 43/T$	$\Sigma 41/T$	$\Sigma 77/T$	$\Sigma 67/T$
6.0	PARAFF	+1.4522	-0.2430		+0.0464
	CYCLOPARAFF	-0.4772	+1.3212	-0.0004	-0.3078
	AROMATICS	+0.0022	-0.0078	+1.0000	-0.0294
	DICYCLOPARAFF	+0.0224	-0.0694		+1.2908
6.5	PARAFF	+1.3878	-0.2016	-0.0080	+0.0376
	CYCLOPARAFF	-0.4178	+1.3052	-0.0050	-0.3042
	AROMATICS	+0.0016	-0.0070	+1.0138	-0.0302
	DICYCLOPARAFF	+0.0278	-0.0970		+1.2964
7.0	PARAFF	+1.3314	-0.1628	-0.1618	+0.0292
	CYCLOPARAFF	-0.3634	+1.2936	-0.0106	-0.3018
	AROMATICS	+0.0014	-0.0062	+1.0268	-0.0308
	DICYCLOPARAFF	+0.0312	-0.1246	+0.0006	+1.3038
7.5	PARAFF	+1.3190	-0.1656	-0.0084	+0.0300
	CYCLOPARAFF	-0.3514	+1.3070	-0.0122	-0.3050
	AROMATICS	+0.0010	-0.0070	+1.0202	-0.0304
	DICYCLOPARAFF	+0.0318	-0.1346	+0.0006	+1.3058
8.0	PARAFF	+1.3068	-0.1680	-0.0008	+0.0304
	CYCLOPARAFF	-0.3394	+1.3202	-0.0136	-0.3084
	AROMATICS	+0.0010	-0.0070	+1.0132	-0.0300
	DICYCLOPARAFF	+0.0324	-0.1452	+0.0010	+1.3084
8.5	PARAFF	+1.3210	-0.2068	-0.0018	+0.0390
	CYCLOPARAFF	-0.3762	+1.4488	-0.0230	-0.3378
	AROMATICS	+0.0004	-0.0060	+1.0222	-0.0304
	DICYCLOPARAFF	+0.0552	-0.2358	+0.0028	+1.3294
9.0	PARAFF	+1.3372	-0.2530	-0.0024	+0.0502
	CYCLOPARAFF	-0.4206	+1.6046	-0.0346	-0.3736
	AROMATICS	-0.0002	-0.0052	+1.0314	-0.0314
	DICYCLOPARAFF	+0.0838	-0.3456	+0.0064	+1.3500
9.5	PARAFF	+1.3456	-0.2946	-0.0024	+0.0598
	CYCLOPARAFF	-0.4466	+1.7214	-0.0502	-0.4006
	AROMATICS	-0.0006	-0.0036	+1.0426	-0.0318
	DICYCLOPARAFF	+0.1018	-0.4232	+0.0098	+1.3726
10.0	PARAFF	+1.3552	-0.3424	-0.0010	+0.0708
	CYCLOPARAFF	-0.4762	+1.8562	-0.0682	-0.4316
	AROMAICS	-0.0010	-0.0018	+1.0548	-0.0326
	DICYCLOPARAFF	+0.1220	-0.5122	+0.0152	+1.3938

PARAFF: PARAFFINES.

である。すなわち上式の X の係数はガソリン中に含まれる主要炭化水素のすべてについて $\Sigma 43/T$, $\Sigma 41/T$, $\Sigma 77/T$, $\Sigma 67/T$ を求め、系列別に炭素数ごとに平均して決定する。Table-III¹²⁾ に “A. P. I. Mass Spectral Data” を用いて上式を解いた結果をかかげた。

この表も Table-II と同じく逆方程式 (Inverse Equation) の形で表わしてある。なお、これまでは同一炭素数のものについて述べたが、炭素数間の差もそれほど大きくないため、ガソリンのように炭素数が広く分布している場合はその平均炭素数のデーターを使用すればよいのである。

しかしながら、実際にタイプ分析を行う場合、ガソリン留分の主要炭化水素の標準試料を全部そろえることは、まず無理であろう。ところが都合がよいことには、A. Quayle⁸⁾ も指摘しているように、タイプ分析に限り一つの型の質量分析計のデーターが他の型の質量分析計にそのまま用いてもあまり大きな誤差を生じ

ないのである。この点をチェックするため、次の配合試料について Table-III を用いて個々の質量分析計で分析してみることがすすめられている¹²⁾。

配合試料

成 分	液容量%
2・3ジメチルブタン	7
2メチルヘキサン	10
ノルマルオクタン	15
メチルシクロペンタン	7
メチルシクロヘキサン	10
シス, 1,4ジメチル	
シクロヘキサン	15
ベンゼン	8
トルエン	10
パラキシレン	15
1,2,4トリメチルベンゼン	3

分析値が配合値と1液容量%程度で一致していれば

十分使用可能とされる。若し差がこれより大きい場合は補正をしなければならないが、一つの方法として上の配合試料の配合割合を種々かえて数種の試料を作り分析を実施し、試料スペクトラムの $\Sigma 43/T$, $\Sigma 41/T$, $\Sigma 77/T$, $\Sigma 67/T$ の各々に乗すべき補正係数を決定する方法がある。その際補正した $\Sigma 43/T$...等の和を1に正規化 (Normalize) した後、表の逆方程式に代入する。

3・2 分析の手順

3・2・1 C_5 の除去

分析に先だち、試料中の C_5 以下の留分を蒸留分離し定量する。ガスクロマトグラフがあれば除去せずに C_5 以下を定量しておき、のちにえられる質量スペクトルからその影響を差引くのが便利であるがここでは一応除去することにしておく。

3・2・2 オレフィンの除去

C_5 以下を除去した試料中のオレフィン系炭化水素の量を臭素価法¹³⁾ または FIA¹⁴⁾ 法で定める。その量が3%以下の場合 (直留ガソリン、リフォーメート、水添ガソリン等がこれに相当する) は直接分析計に導入できるが、分解ガソリンのように多量のオレフィンをふくむ場合は四酸化窒素 (N_2O_4)¹⁵⁾¹⁶⁾ その他の試薬¹⁷⁾ を用いて除去する必要がある。これはオレフィンの質量スペクトルはシクロパラフィンのそれと重なるためである。四酸化窒素を飽和させてオレフィンをニトロソ化し、脱オレフィンガソリンを水蒸気蒸留などの方法で分離するもので詳細は原報を参照されたい¹⁵⁾ 16)。脱オレフィンガソリンは脱水し室温 (質量分析計室) における比重を測定する。

3・3・3 試料の導入および質量スペクトルの記録

試料を導入する前に適当な標準液体炭化水素試料 (たとえばノルマルヘプタン、イソオクタン等) を C_6 分析の場合と同様に適当な毛细管ピペットおよび水銀オリフィスを用いて試料だめに導入し圧を測定する。同じ毛细管ピペットを用いて圧の測定をくり返し1%以内で一定値がえられるまで行う。(通常2ないし3度で十分である。)

次に脱ペンタン脱オレフィン試料 (以下単に試料と略す) を標準炭化水素のときと同じ毛细管ピペットを用いて分析計に導入し、同様に圧の測定を一定値がえられるまでくり返す。これら圧の測定値は次にのべるように試料の平均分子量の決定に使用するため、くり返し測定しなければならない。その後、装置により定められた方法で質量スペクトルを M/e32 から150まで記録する。

3・2・4 計算

試料の平均分子量を次式より計算する。

$$(MW)_s = (MW)_r \times P_r \times d_s / (P_s \times d_r) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで

$(MW)_s$: 試料の平均分子量

$(MW)_r$: 標準炭化水素の分子量

P_s : 試料圧 (μHg)

P_r : 標準炭化水素の圧 (")

d_s : 試料の比重 (質量分析計室の温度)

d_r : 標準炭化水素の比重 (" ")

えられた平均分子量より平均炭素数を計算する。

$$\text{平均炭素数} = (MW)_s / 14 \quad \cdots \cdots (2)$$

次に質量スペクトルから $\Sigma 43/T$, $\Sigma 41/T$, $\Sigma 77/T$, $\Sigma 67/T$ を算出し(2)式からえた平均炭素数に最も近い Table-III の炭素数の逆方程式に代入して、各系列炭化水素の液容量パーセントを求める。

脱ペンタンを行わず、ガスクロマトグラフで C_5 以下を定量する場合は、質量スペクトルと平均分子量、したがって平均炭素数に補正を行う必要があることはもちろんである。

3・3 分析例

問題を簡単にするため分析例として前処理の必要のない脱ペンタン直留ガソリン (原油から直接えられたものでオレフィンをほとんど含まない) 分析を行なってみる。試料のスペクトルの概要は Fig-1 に示すとおりである。

得られたデーターを以下にかかげる。ここでは Table-IV のデーターをそのまま用いて解析を行なう。

名称	試 料		標準炭化水素	
	脱ペンタン直 留ガソリン		ノルマルヘプ タン	
ピペット NO.	NO. 5		NO. 5	
試料圧 (μHg)	44.07		41.40	
室温 ($^{\circ}\text{C}$)	25.0		25.0	
比重 (d_4^{25})	0.720		0.679	
分子量	?		100.2	
質量スペクトル (バックグラウンドを除いた値)				
M/e	ピーク高	M/e	ピーク高	
41	1,794.0	43	3,480.0	
55	1,038.0	57	2,094.0	
69	434.0	71	725.0	
83	300.0	85	359.0	
97	190.0	99	55.0	
M/e	ピーク高	M/e	ピーク高	
77	67.8	67	84.0	
78	92.0	68	64.0	
79	36.6	81	6.0	
91	440.0	82	81.0	
92	135.0	95	10.5	

105	200.7	96	28.0
106	116.4		
119	13.5		
120	52.5		

a) 平均炭素数の算出

$$\text{平均分子量} = 41.4 \times 100.2 \times 0.720 \\ / (0.679 \times 44.07) = 99.66$$

$$\text{平均炭素数} = 99.66 / 14 = 7.1$$

炭素数 7 の式を用いばよい。

b) $\Sigma 43/T$ ……等の算出

$$\Sigma 43 = 6,713.0 \quad \Sigma 41 = 3,756.0$$

$$\Sigma 77 = 1,154.5 \quad \Sigma 67 = 273.5$$

$$T = 11,897.0$$

$$\Sigma 43/T = 0.5643$$

$$\Sigma 41/T = 0.3157$$

$$\Sigma 77/T = 0.0970$$

$$\Sigma 67/T = 0.0230$$

c) 各系列炭化水素の液容量パーセントの算出

$$\text{パラフィン系} = 0.5643 \times (+1.3314) + 0.3157$$

$$\times (-0.1628) + 0.0970 \times (-0.0168) + 0.0230$$

$$\times (+0.0292) = 0.6989$$

他系列の炭化水素の液容量率も同様に求めて求めると次の結果がえられる。

成分	液容量率	液容量%
パラフィン系炭化水素	0.6989	69.9
シクロパラフィン系	0.1954	19.5
芳香族系	0.0977	9.8
ジシクロパラフィン系	0.0084	0.8
	1.0004	100.0

Fig. I. Mass spectrum of a depentanized olefine free gasoline
attenuation: $\times 3$, unless otherwise indicated. Fig. I. Mass spectrum of a depentanized olefine free gasoline (continued)
attenuation: $\times 3$, unless otherwise indicated.

以上ガソリンのタイプ分析について代表的方法を述べたが、この他にパラフィンを更にイソとノルマルに分けて定量する方法¹⁸⁾、ナフタリン類、インダン、インデン類を定量する方法等があることを付加しておく。

4. ガソリン中の芳香族炭化水素の炭素数別分析

前節のタイプ分析法とともに、よく用いられているのはガソリン中の特定成分のみをスペクトルの特異性を利用して定量する方法であり、これについて、いくつかの研究が報告されている¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾。これらの中で重要視されているのは芳香族分析で、通常の工業分析法¹⁴⁾²²⁾は芳香族全量が定量できるにすぎないのに対して、質量分析法では炭素数別の分析が迅速に精度よく行いうるためである。

ここでは沸点 170°C 程度までのガソリン中の $C_6 \sim C_9$ の芳香族炭化水素の炭素数別分析について述べることにする。170°C 以下というのは C_{10} 芳香族に対する制限である。解析のしかたは Lumpkin¹⁹⁾ 等の方法と同じであるが、 C_9 芳香族の取扱いを主として説明する。

4・1 解析法の概要

芳香族炭化水素の親ピーク (Parent Peak), つまり $M/e 78, 92, 106, 120, 134$ のピークは、かなり大きな値を示し、かつ他系列炭化水素の影響をほとんど受けないため、他成分と独立に定量することができる。したがってガソリン中の $C_6 \sim C_9$ 芳香族の炭素数別分析は次式を解くこととなる。

$$\begin{aligned} P_{120} &= S_{120,9} X_9 \\ P_{106} &= S_{106,9} X_9 + S_{106,8} X_8 \\ P_{92} &= S'_{92,9} X_9 + S_{92,8} X_8 + S_{92,7} X_7 \\ P_{78} &= S_{78,9} X_9 + S_{78,8} X_8 + S_{78,7} X_7 + S_{78,6} X_6 \end{aligned} \quad \dots (1)$$

ここで P_m は質量数 M のピークの高さ (div), $S_{m,n}$ は C_n 芳香族炭化水素の質量数 M の感度 (div/ μHg), X_n は C_n 芳香族炭化水素の分圧 (μHg) である。

Table-IV に $C_6 \sim C_8$ 芳香族炭化水素の主要質量スペクトル表を示す。そこで問題になるのは C_9 芳香族に 8 種の異性体があり、その質量スペクトルにはかなりの差があるため、(1)式の感度をいかにして定めるかである。異性体の割合がわかっている場合はよいが、不明なのが普通である。スペクトル表からメチルエチルベンゼン類およびトリメチルベンゼン類をそれぞれ一つにまとめて、これらとイソプロピル、ノルマルプロピルベンゼンの成分とみなして適当な 4 ピークを選んで (たとえば $M/e 120, 119, 117, 115$ 等) 解析したらよいように思われるが、計算してみるとうまく行かない。そこで考えられたのが、各種ガソリンの C_9 芳香族異性体の含量の割合の平均値を他の分析法で求め

TABLE IV MAIN SPEETRA OF AROMATICS

CARBON NO.	6	7	8				9
M/e	BENZENE	TOLUENE	O-XYLENE	M-XYLENE	P-XYLENE	ETHYLBENZENE	i-PROPYLBENZ
77	18.70	1.03	12.74	13.05	13.45	7.82	15.23
78	<u>100.00</u>	0.47	5.72	5.87	5.54	6.56	5.51
91		<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	5.13
92		64.30	9.01	9.19	9.02	7.82	0.34
105			21.42	24.07	26.03	5.09	<u>100.00</u>
106			45.54	48.59	49.11	25.85	9.13
120							21.58
SENSITIVITY (div/ μ Hg)	S ₇₈ 96.28	S ₉₁ 83.42	S ₉₁ 70.36	S ₉₁ 69.76	S ₉₁ 69.57	S ₉₁ 100.50	S ₁₀₅ 89.11

CARBON NO.	9						
M/e	n-PROPYLBENZ	1, 2, 3 TMB	1, 3, 5 TMB	1, 2, 4 TMB	1M2EBENZENE	1M4EBENZENE	1M3EBENZENE
77	2.94	13.19	13.60	12.91	12.18	11.03	11.68
78	6.08	3.94	4.24	3.97	3.46	3.23	3.57
91	<u>100.00</u>	7.96	8.22	8.10	10.64	9.37	10.59
92	10.40	1.19	1.25	1.13	2.03	1.66	3.62
105	2.88	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>
106	0.23	10.44	10.68	10.47	9.13	9.26	9.83
120	15.43	40.49	49.77	44.94	24.77	24.26	25.79
SENSITIVITY (div/ μ Hg)	S ₉₁ 132.43	S ₁₀₅ 69.64	S ₁₀₅ 67.60	S ₁₀₅ 69.23	S ₁₀₅ 86.77	S ₁₀₅ 91.02	S ₁₀₅ 86.46

(n-BUTANE S₄₃=100.00)

PROPYLBENZ: PROPYLBENZENE.

M, E, BENZENE: METHYLETHYLBENZENE.

TMB: TRIMETHYLBENZENE.

NOTE: These spectral data are not corrected for small amounts of impurities in samples.

ておき、これを常に使用する方法である。

通常用いられている C₈, C₉ 芳香族炭化水素の異性体の割合は次のとおりである²³⁾。TABLE V MAIN MASS SPECTRA OF C₆-C₉ AROMATICS.

M/e	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
77	18.70	1.60	27.42	32.88
78	<u>100.00</u>	0.73	12.74	10.64
91		155.52	218.45	31.81
92		<u>100.00</u>	19.62	4.52
105			48.17	274.20
106			<u>100.00</u>	26.93
120				<u>100.00</u>
SENSITIVITY (μ Hg/div)	S ₇₈ 96.28	S ₉₂ 53.64	S ₁₀₆ 33.38	S ₁₂₀ 28.51

(n-BUTANE S₄₃=100.00)a) C₈ 芳香族炭化水素の異性体の割合

成分

液容量%

エチルベンゼン.....10

パラキシレン.....23

オルトキシレン.....21

メタキシレン.....46

b) C₉ 芳香族炭化水素の異性体の割合

成分 液容量%

イソプロピルベンゼン.....1

ノルマルプロピルベンゼン.....3

1メチル2エチルベンゼン.....8

1メチル3エチルベンゼン.....19

1メチル4エチルベンゼン.....11

1, 2, 3 トリメチルベンゼン.....10

1, 2, 4 トリメチルベンゼン.....36

1, 3, 5 トリメチルベンゼン.....12

これを用いて **Table-IV** を炭素数別のスペクトル表に書きかえたのが **Table-V** である。したがって解析法はこの表を用い(1)式を上から順に解いて行けばよい。

なお C₁₀ またはそれ以上の炭素数の芳香族を含み、かつ標準試料が手もとにないときには A. P. I. Data

TABLE VI CALCULATION SHEET OF AROMATICS ANALYSIS

M/e	PEAK HEIGHT $T^{a)} : div$	<i>n</i> -BUTANE $S_{43}=107.33$ SAMPLE PRESS: 47.78 μ Hg				PSEUDO SAMPLE PRESS ^{b)} : 51.28 μ Hg			
		C_9	Δ_1	C_8	Δ_2	C_7	Δ_3	C_6	Δ_4
77	49.6	5.7	43.9	32.4	11.5	1.7	9.8	7.4	2.4
78	57.0	1.9	55.1	15.0	40.1	0.8	39.3	39.3	0.0
91	440.0	5.5	434.5	257.8	176.7	166.4	10.3		10.3
92	131.0	0.8	130.2	23.2	107.0	107.0	0.0		0.0
105	105.9	47.7	58.2	56.8	1.4				1.4
106	122.7	4.7	118.0	118.0	0.0				0.0
120	17.4	17.4	0.0						0.0
div $/\mu$ Hg		S_{120} 28.51		S_{106} 33.38		S_{92} 53.64		S_{78} 96.28	
μ Hg ^{c)}		0.610		3.535		1.995		0.408	
MOL % ^{d)}		1.19		6.89		3.89		0.80	

NOTE

- a) CORRECTED FOR BACK GROUNDS.
b) (SAMPLE PRESS) $\times$ (*n*-BUTANE S_{43})/100
c) μ Hg. AT *n*-BUTANE $S_{43}=100$
d) MOL % = (μ Hg)^{c)} $\times$ 100 / (PSEUDO SAMPLE PRESS.)

Fig. 2. Mass spectrum of a gasoline for aromatics analysis

attenuation: $\times 3$, unless otherwise indicated.

の平均値を使用すればある程度の結果がえられ、また C_9 以上の芳香族を含まないときにはエチルベンゼンとキシレンに分けて定量ができる²⁰⁾。

4・2 分析例

ガソリンの芳香族分析の計算例を Table-VI にかかげた。(Fig-2 参照)

5. 結 語

以上数種のガソリン留分炭化水素分析法について、述べたが、 $C_1 \sim C_5$ 分析法と異なり、ガソリン分析法は決して完成されたものではなく、大部分は現在発展の途上にある。特に質量分析法とガスクロマトグラフ分析法の併用による各個成分分析は、今後著しく進歩するものと期待され、現在すでにある種のガソリンについては C_8 以下の全成分分析が、この方法により比較的短時間に実施されている*。Golay Column^{9), 24)} の出現

は更にこの期待を強めるものと言えよう。

おわりに、本講座の趣旨にそぐわないものになったこと、不備不体裁の箇所が多い点お詫びいたします。

文 献

- 1) R. A. Brown et al, Anal. Chem. **20** 5 (1948).
- 2) M. J. O'Neal et al, Anal. Chem. **23** 830 (1951).
- 3) W. S. Young et al, "Proceedings of the Third World Petroleum Congress" Section VI p. 94 (1951) Hague.
- 4) M. B. Epstein et al, Anal. Chem. **28** 1924 (1951).
- 5) A. R. Glasgow et al, Anal. Chem. **29** 357 (1956).
- 6) R. A. Brown, Anal. Chem. **23** 430 (1951).
- 7) H. E. Lumpkin et al, Anal. Chem. **24** 1389 (1952).
- 8) The Institute of Petroleum "Applied Mass Spectrometry" p. 63 (1953). London.
- 9) D. H. Desty "Gas Chromatography-1958" p.36 (1958) New York.
- 10) 荒木, 本誌 8号 59 (1957).
- 11) G. F. Crable et al, Anal. Chem. **30** 310 (1958).
- 12) ASTM D-2 p. 953 (1956).
- 13) ASTM D-2 D1158-57T (1957).
- 14) ASTM D-2 D1319-58T (1958).
- 15) G. R. Pond Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18** 692 (1946).

* 未公表

- 16) G. R. Bond Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **19** 971 (1947)
- 17) L. Mikkelsen et al. Anal. Chem. **30** 317 (1958).
- 18) W. C. Ferguson et al. Anal. Chem. **30** 315 (1958).
- 19) H. E. Lumpkin et al. Anal. Chem. **23** 1738 (1951).
- 20) 荒木, 野沢, 工化 **59** 675 (1955).
- 21) H. Solcov. et al. Anal. Chem. **25** 338 (1953).
- 22) ASTM D-2 D1019-58T (1958).
- 23) ASTM D-2 p. 1025 (1957).
- 24) R. D. Condon Anal. Chem. **31** 1717 (1959).