

身近な物質のGC-MS分析 I 石油製品と溶剤

山本 宏*・小田哲也*・志賀美由紀**

(1985年9月28日受理)

GC-MS Analysis of Substances in Our Living I. Petroleum products and Solvents

Hiroshi YAMAMOTO, Tetsuya ODA and Miyuki SHIGA

(Received September 28, 1985)

はじめに

「今回改訂された『化学』の内容は、『物質の化学的性質』という大項目を設けて、物質に親しみ、物質の性質になじむようにしたところに特徴がある」と昭和53年の高等学校学習指導要領解説（文部省，1979）で述べられている。これは、化合物の羅列で暗記物となった『化学』の改革が理論重視で行われ、その結果、化合物は教科書から消え『化学』の内容と日常生活との結び付きが乏しくなってしまったことの反省の現われである。今後教科書に取上げる物質は、生活に関係深いものでありかつ化学の基礎として重要なものであることが望ましい。しかし、そのような物質は少い。指導要領でも「自然界にある物質が、学校で扱う物質と違って、不純な物、混合物が多いことを考慮し、学校において学習する物質と自然界にある物質との間のギャップを……」とその点を認めている。そこで、化学の基礎として重要な物質を、生活に関係深い混合物の中から見付けだし、その分析データを化学の学習に用いて行く方向が考えられる。すでに各種の元素がどのような身の回りの物質に存在するかを良くまとめた成書（加藤俊二，1975）もある。しかし、有機化合物については不十分であるので、身近な有機物質をGC-MS分析し、その構成物質を調べた。今回は石油製品と溶剤について報告する。

分析法と試料

分離法のすぐれたものの1つとしてガスクロマトグラフィー（GC）がある。この方法の難点は

* 茨城大学教育学部化学研究室

** 茨城県明野町立明野中学校

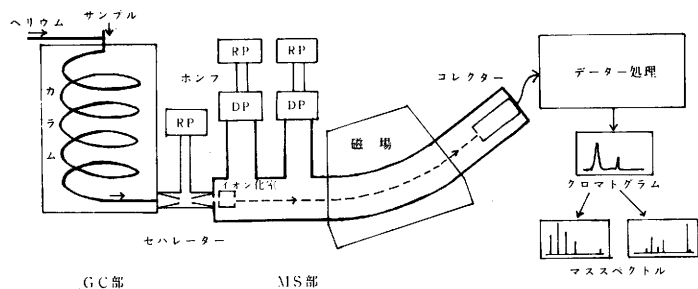


図1 GC-質量分析計

化合物の確認が試料注入からピーク頂点が現われるまでの保持時間（RT）だけで行われることで、つねに標準物質との照合を必要とする。一方質量分析法（MS）は、微量で分子式や構造に対する多くの情報を含むマススペクトルを与えるが、混合物のスペクトル解析は難しく、純粋な物質が試料となる必要がある。

この2つが結び付いたGC-質量分析法（GC-MS）は、微量な多成分試料を各成分に分離し、その各々の構造を確認できる方法である。図1はGC-質量分析計の模式図で、常圧のGC部と真空のMS部をキャリアガスのヘリウムを除去するセパレーターで結び付けている。カラムに注入されたサンプルは成分分離後、セパレーターを経て順次質量分析計のイオン化室に導かれる。電子衝撃により生じた陽イオンは磁場で偏向、収束されてコレクターに入り、質量数とその強度がディスクに記録される。ディスクのデータはまず全イオンの時間変化がクロマトグラムとして出力され、成分数とおよその量関係を知ることができる。つづいてクロマトグラムのピークのマススペクトルをディスクから呼出し、それを解析して各成分の構造を確認できる手順である。

測定には日本電子DX-300型GC-質量分析計を用い、イオン化はイオン化電圧70 eV、イオン化電流300 μ Aの電子衝撃法で行った。カラムには高温に耐えるシリコン系液相のものを用いた。

今回の分析試料は前処理せずに分析できるもので、次の4グループに分けられる。1. ガソリンと灯油類。ガソリン（自動車用燃料、三菱石油）、灯油（暖房用、白灯油）、軽油（ディーゼル機関燃料、日本石油）、原油（アラビアンライト原油、日本石油）、石油系ドライクリーニング溶剤（ミネラルターペン）。2. 工業ガソリン類似製品。しみ抜きベンジン（アルプスベンジン、エステー化学KK）、石油エーテル（関東化学、1級）、石油ベンジン（日本石油、1級）、リグロイン（日本石油）、白金懐炉用ベンジン（ハクキンベンジン、日本鉱業KK）。3. シンナー類。プラモデル塗料用シンナー（Mr.ウスメ液、グンゼ産業）、ラッカーシンナー（Nakai Co.）、しみ抜きシンナー、ペイント用シンナー1（ペイントうすめ液、KKアサヒペン）、ペイント用シンナー2（ペイントうすめ液、大宝化学工業KK）。4. 固形パラフィン類。ローソク（佐藤油脂工業KK）、ワセリン（白色ワセリン、純生薬品工業KK）、クレヨン（ジャンボカラー、三菱鉛筆KK）、メンタム（メンタム、近江兄弟社）。

分析結果

1. ガソリンと灯油類。ガソリン、灯油、軽油、原油、石油系ドライクリーニング溶剤の5種のクロマトグラムを図2に示した。測定にはすべてFS-WCOT OV-101 キャピラリーカラムを

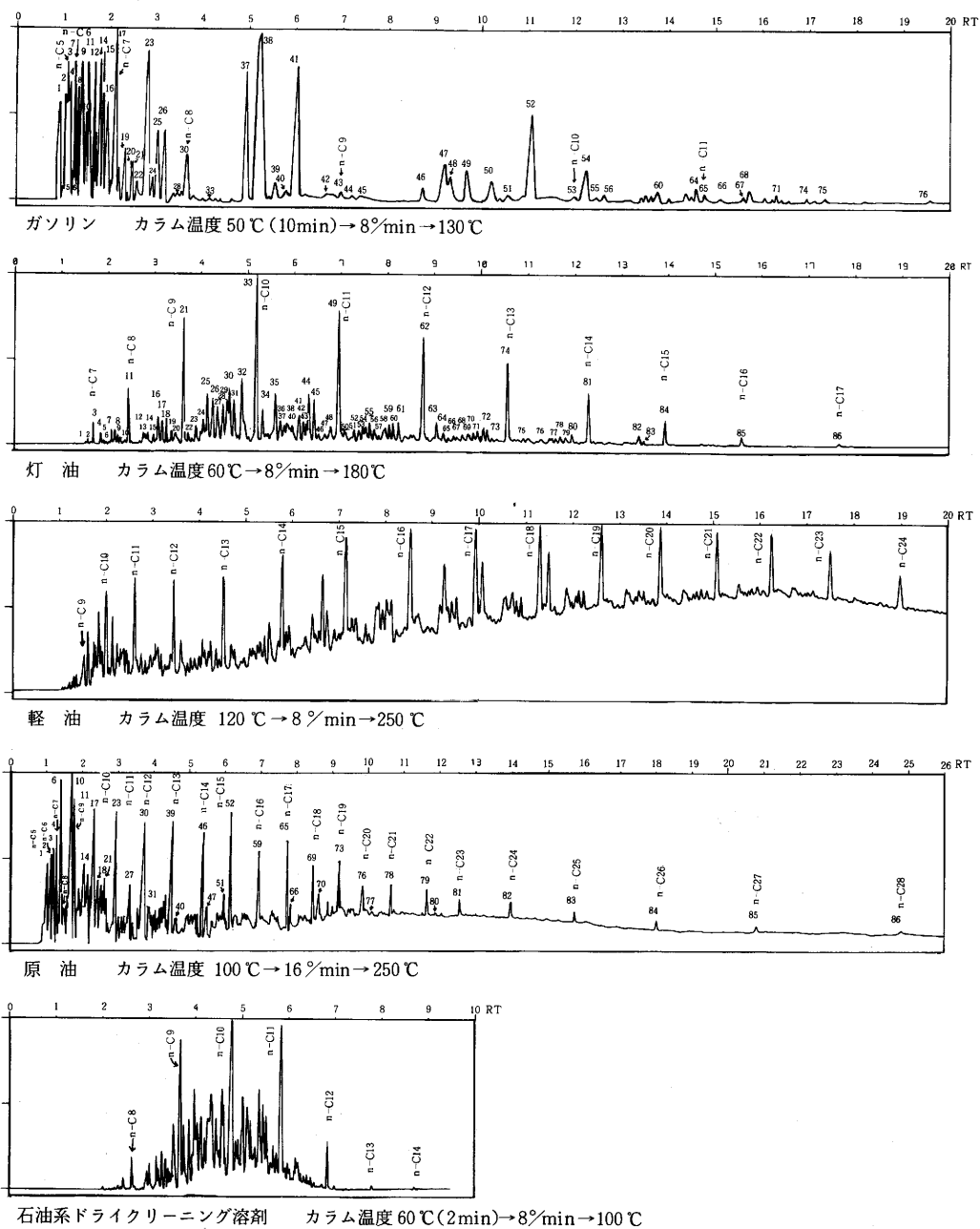
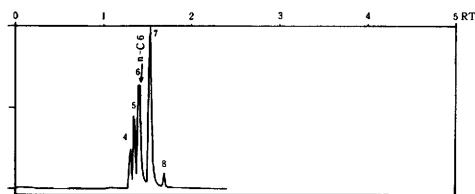
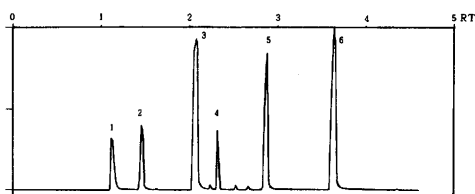


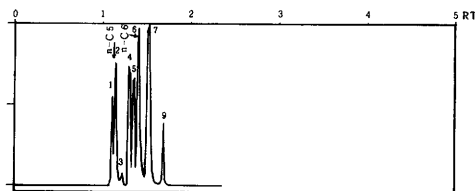
図2 ガソリンと灯油類のクロマトグラム
カラム FS-WCOT OV-101 0.25mm×25m



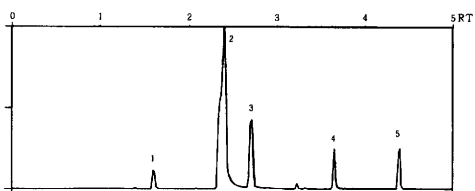
しみ抜きベンジン



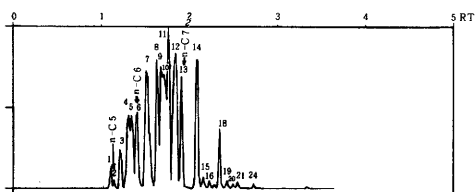
プラモデル塗料用シンナー



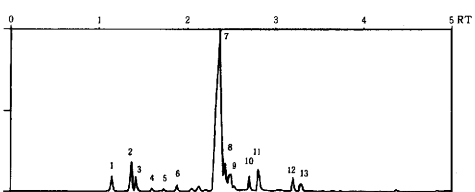
石油エーテル



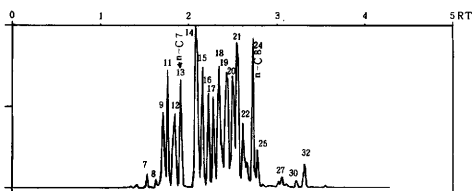
ラッカーシンナー



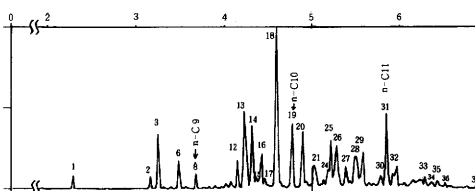
石油ベンジン



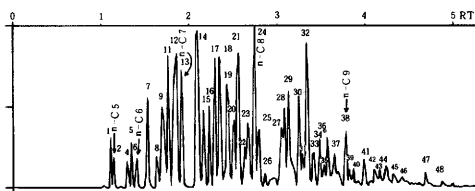
しみ抜きシンナー



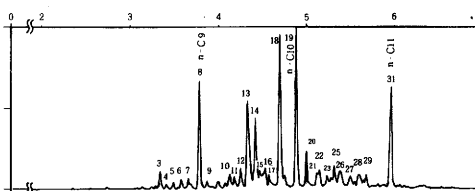
リグロイン



ペイント用シンナー1



白金爐用ベンジン



ペイント用シンナー2

図4 工業ガソリン類似製品のクロマトグラム

カラム FS-WCOT OV-101 0.25 mm×25 m
 カラム温度 60°C (1 min) → 16%/min → 150°C

図5 シンナー類のクロマトグラム

カラム FS-WCOT OV-101 0.25 mm×25 m
 カラム温度 60°C (1 min) → 16%/min → 180°C

表5 シンナー類の構成物質

Peak No.	分子量	分子式	化合物	イオン
プラモデル塗料用シンナー				
1	60	C ₃ H ₈ O	1-Propanol	p10
2	74	C ₄ H ₁₀ O	2-Methyl-1-propanol	p23
3	100	C ₆ H ₁₂ O	4-Methyl-2-pentanone	p86
4	92	C ₇ H ₈	Methylbenzene (Toluene)	p57
5	116	C ₈ H ₁₆ O ₂	2-Methylpropyl acetate	Frg
6	118	C ₈ H ₁₆ O ₂	2-Butoxyethanol	p181
ラッカーシンナー				
1	74	C ₄ H ₁₀ O	1-Butanol	p23
2	92	C ₇ H ₈	Methylbenzene (Toluene)	p57
3	116	C ₈ H ₁₆ O ₂	Butyl acetate	p188
4	118	C ₈ H ₁₆ O ₂	2-Butoxyethanol	p181
5	114	C ₇ H ₁₄ O	2,4-Dimethyl-3-pentanone	p155
しみ抜きシンナー				
1	74	C ₃ H ₆ O ₂	Methyl acetate	p23
2	88	C ₄ H ₈ O ₂	Ethyl acetate	p48
3	74	C ₄ H ₁₀ O	2-Methyl-1-propanol	p23
4	78	C ₆ H ₆	Benzene	p27
5	100	C ₇ H ₁₆	3-Methylhexane	p81
6	100	C ₇ H ₁₆	n-Heptane	p81
7	92	C ₇ H ₈	Methylbenzene (Toluene)	p57
8	114	C ₈ H ₁₈	2-Methylheptane	p161
9	114	C ₈ H ₁₈	3-Methylheptane	p160
10	114	C ₈ H ₁₈	n-Octane	p159
11				
12	106	C ₈ H ₁₀	Ethylbenzene	p300
13	106	C ₈ H ₁₀	1,4-Dimethylbenzene(p-Xylene)	p300
ペイント用シンナー 1, 2				
Peak No.	分子量	分子式	化合物	イオン
1	92	C ₇ H ₈	Methylbenzene (Toluene)	p57
2	106	C ₈ H ₁₀	Ethylbenzene	p112
3	106	C ₈ H ₁₀	1,3- & 1,4-Dimethylbenzene (m- & p-Xylene)	p112
4	128	C ₉ H ₁₆	2-Methyloctane	p255
5	128	C ₉ H ₁₆	3-Methyloctane	p255
6	106	C ₈ H ₁₀	1,2-Dimethylbenzene (o-Xylene)	p112
7	126	C ₈ H ₁₈	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	p255
8	128	C ₉ H ₂₀	n-Nonane	p253
9	126	C ₈ H ₁₈	1-Ethyl-3-methylcyclohexane	p255
10	126	C ₈ H ₁₈	1-Ethyl-2-methylcyclohexane	p255
11	142	C ₁₀ H ₂₂	3,6-Dimethyloctane	Frg
12	120	C ₉ H ₁₂	Propylbenzene	p192
13	120	C ₉ H ₁₂	1-Ethyl-4-methylbenzene	p191
14	120	C ₉ H ₁₂	1-Ethyl-2-methylbenzene	p191
15	142	C ₁₀ H ₂₂	4-Methylnonane	p382
16	120	C ₉ H ₁₂	1,3,5-Trimethylbenzene	p192
17	142	C ₁₀ H ₂₂	3-Methylnonane	p382
18	120	C ₉ H ₁₂	1,2,4-Trimethylbenzene	p191
19	142	C ₁₀ H ₂₂	n-Decane	p381
20	120	C ₉ H ₁₂	1,2,3-Trimethylbenzene	p191
21	118	C ₈ H ₁₈	1-Ethyl-3-methylbenzene	p185
22	156	C ₁₁ H ₂₄	4-Methyldecane	p557
23	140	C ₁₀ H ₂₀	Butylcyclohexane	p358
24	134	C ₁₀ H ₁₄	3-Diethylbenzene	p300
25	134	C ₁₀ H ₁₄	1-Methyl-3-propylbenzene	p300
26	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
27	134	C ₁₀ H ₁₄	1-Methyl-3-propylbenzene	p300
28	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
29	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
30	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
31	156	C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane	p557
32	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
33	134	C ₁₀ H ₁₄	#C4-benzene	p300
34 Mxt	148	C ₁₁ H ₁₆	(1,1-Dimethylpropyl)-benzene	p440
	132	C ₁₀ H ₁₂	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	p288
35 Mxt	170	C ₁₂ H ₂₆	2,6-Dimethyldecane	Frg
	148	C ₁₁ H ₁₆	#C5-benzene	p440
36 Mxt	170	C ₁₂ H ₂₆	2,7-Dimethyldecane	Frg
	148	C ₁₁ H ₁₆	#C5-benzene	p440
37	170	C ₁₂ H ₂₆	n-Dodecane	p770

用いたが、カラムの温度条件が異なっているので、保持時間が等しくても同一物質とはならない。しかし、分離してくる化合物順は同じなので、各クロマトグラムを比較する指標として、ヘプタンをn-C7、オクタンをn-C8などと、直鎖炭化水素を図中に記入した。クロマトグラムの各ピークのマススペクトルを解析し、物質を確認した結果は、表1(ガソリン)、表2(灯油)、表3(原油)にまとめた。軽油からは127の化合物が、クリーニング溶剤からは52の化合物が同様に確認できたが、その結果は灯油・原油の表から類推できるものである。表の掲載は省略した。

新化合物の構造決定は、マススペクトルだけでなく、核磁気共鳴・赤外吸収・紫外吸収スペクトルなど複数の物理データと反応結果の解析により達成できる。しかし、今回のように既知化合物については、多くの場合マススペクトルだけでも構造を確認することができ、たとえば次のようになる。灯油クロマトグラム(図2)中のNo.49とNo.44ピークのマススペクトルを取出すと図3のようである。マススペクトルの横軸は、イオン電荷e(一般にe=1)に対する質量mの比m/eである。縦軸はイオンの相対強度で、強度の最も強いピーク

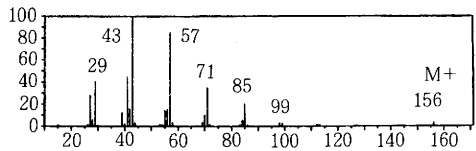


図3-1 灯油No.49化合物のマススペクトル

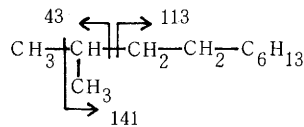
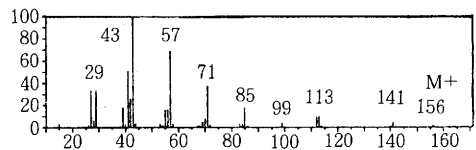


図3-2 灯油No.44化合物のマススペクトルとその開裂

（基準ピーク）を100とし他のピークを相対強度で表わす。 m/e 値最大のピークは分子イオン(M^+)と呼ばれ、分子から電子1個を取去って生成するイオンである。このイオンの質量は分子量と同一である。図3のフラグメントイオンが m/e 14 (CH_2 に相当する) ずつはなれた $C_nH_{2n+1}^+$ イオン (m/e 29, 43, 57, 71, 85, 99 ……) であり、分子イオンから分子量は156であることから、どちらも $C_{11}H_{24}$ の飽和炭化水素であることがわかる。さらに、 m/e 43が最も強くしだいに弱くなる N_{49} 化合物に比べて、 N_{44} 化合物では m/e 141, 113, 43が強く、分子イオンが弱くなっている。このことは、「分子イオンピークの強度は、直鎖化合物で最大であり、枝分れが増すと減少する。枝分れした炭素原子のところで切れやすい」(Silverstein and Bassler, 1963) ので、図3の開裂で説明できる。化合物は、 N_{49} が n -Undecane, N_{44} が 2-Methyldecane と推定できる。そして世界最大のスペクトル数を収録した EPA/NIH データベース集 (Heller and Milne, 1978) のデータと照合して構造を確認する。表中のページ数は照合した化合物のデータベースの収録ページである。ここに同スペクトルを見出せず、フラグメントイオンの解析により構造を推定した時は Frg と記した。また1つのピークでも2種の化合物の混合と解析できた時は、Peak No.の後に Mxt と記し、化合物を列挙した。

マススペクトルにより連鎖異性体は区別がしたが、位置異性体や立体異性体の解析は困難である。異性体が8種ある C_9H_{12} アルキルベンゼンにおいては、Propylbenzene のみが m/e 91 ($C_7H_7^+$) を基準ピークとして区別できるが、他の7つのスペクトルは m/e 105 ($C_8H_9^+$) を基準ピークとするもので区別がつかない。そこで、標準物質による保持時間から7種を区別した。ガソリン中に8種すべてが、灯油中に4種が、原油中に3種が確認できた。異性体が22種ある $C_{10}H_{14}$ アルキルベンゼンの区別はさらに難しく、スペクトルの因子分析でも、5つのグループにしか分けられていない (Rozett and Peterson, 1975, 1976) し、2種の反応ガスを用いた化学イオン化のデータを併せ用いても、まだ2つの判別困難な組合せが残っている (代島・飯田, 1982)。環状化合物のデータを、EPA/NIHデータベースから抽出し、まとめると次のようになる。 C_8H_{16} シクロヘキサンでは Ethylcyclohexane と 1,1-Dimethylcyclohexane は確認できるが、他の異性体は区別できない。 C_8H_{16} シクロペンタンでは3グループ (トリメチル体, エチル・メチル体, プロピル体) に分けるのみである。 C_9H_{18} シクロヘキサンでも、同じく3グループ分けしかできない。そこで未定の部分がある時は、化合物名の中に*のマークを記した。置換基の位置が決定できない時は数字の場所に*を、1-プロピル基か2-プロピル基か区別がつかない時は $*C_3H_7$ のように、さらにメチル基4つか、エチル基とメチル基2つかなど、基の組合せも区別できない時は $*C$ 4のように用いた。

灯油、軽油は規則的に強いピークが現われ、その主成分となるのは直鎖の炭化水素である。その前に現われる小ピーク群は同炭素数の枝分れした炭化水素である。灯油に含まれる芳香族炭化水素は少く、燃焼性の観点から含有量が規制されていることが伺える。カラムの液相には使用限界温度があり、液相が流出または分解するので上限温度を越えて分析はできない。OV-101 はシリコン系で熱安定性は高いが、加熱は 250℃までで分析した。そこで、原油中の高沸点化合物はカラムに吸着したままで分析できなかつたと考えるべきである。また混合物と解析されたピークが10本もあり、揮発性が異なる数多くの化合物からなる原油を1種類のカラムですべてを分離しようとするのは無謀であった。この原油は1.7%程度の硫黄を含む中硫黄原油 (石井ほか, 1976) であったが、 n -Eicosane の手前に現われる S_8 のピークは確認できなかつた。石油系ドライクリーニング溶剤

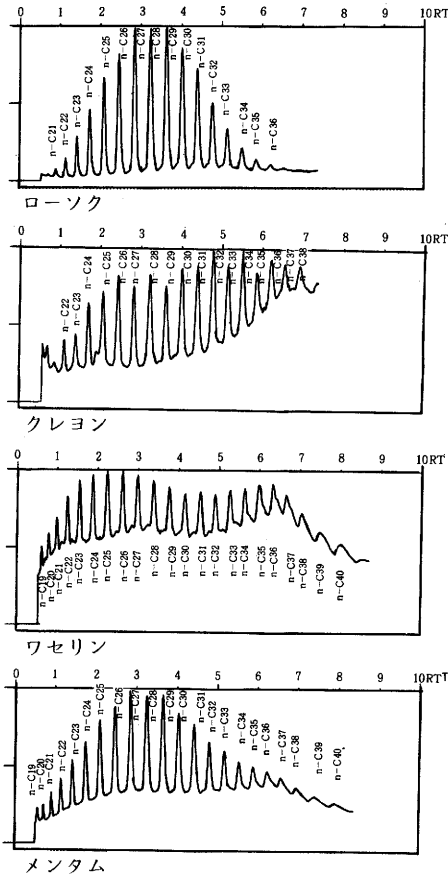


図6 固形パラフィン類のクロマトグラム
 カラム 2% OV-1 3mm×1m
 カラム温度 200℃→16°/min→300℃

ント用シンナー2種は、石油系炭化水素だけでは溶解度不足で、芳香族系を加えてあり、2種のちがいはその混合比であった。

4. 固形パラフィン類。固形パラフィンは、潤滑油製造工程で副生する直鎖炭化水素の混合物である。ローソク、クレヨンはその用途の1つである。高沸点炭化水素を分析するため、分離能は低くなるが、OV-1の短い(1m)のカラムを用い300℃まで加熱した。ワセリンはローソクに比べ、炭素数の巾が広がり、枝分れしたのも認められる。

は灯油の低沸点部とし理解できる。ガソリンは他の4つとは異なるクロマトグラムとなり、芳香族炭化水素が主成分となっている。単純に原油の低沸点部を分留したでは理解できない組成となっていた。またガソリンの種類別、製造会社別に、クロマトグラムを微妙に変化させた。

2. 工業ガソリン類似の製品。工業ガソリンの範ちゅうには入らないが、これと類似の製品として石油エーテル、石油ベンジン、リグロインがある。これらと、商品として手に入ったしみ抜きベンジンと白金懐炉用ベンジンの分析結果は、同種類のものとしてまとめることができた。カラム、カラム温度などの測定条件が等しいので、保持時間が等しいピークは同一化合物である(図4)。解析し確認した化合物は、1つの表にまとめた(表4)。これらは原油の常圧蒸留によって得られたナフサ留分をさらに狭い温度範囲で分けたと理解できる。

3. シンナー類。塗料に適当な流動性を与えるための薄め液(シンナー)としみ抜きシンナーは、エステル・アルコールなどを含むものと、含まないものの2種に分けられた。プラモデル塗料用シンナーの成分は、すべて含酸素化合物であったが、ラッカーとしみ抜きシンナーは、トルエンにエステル・アルコールを添加したものであった。ペイ

お わ り に

担当する有機化学の授業において行った予備的調査では、この分析データを用いて学習したグループと、しなかったグループとでは、物質認識の差が認められた。今回のものは、授業の資料として用いていたものを中心に、再度測定しまとめたものである、今後さらに充実させて行きたい。

最後に、原油入手にあたり二木金次郎氏の、クリーニング溶剤入手にあたっては大内繁一氏の御協力を得ました。記して謝意を表します。

引 用 文 献

- 代島茂樹・飯田芳男. 1982. 化学イオン化マスマスペクトロメトリーによる $C_{10}H_{14}$ アルキルベンゼン異性体の分類と判別・同定. 質量分析, **30**, 61-69.
- Heller, S.R. and G.W.A. Milne. 1978. *EPA/NIH Mass Spectral Data* 2974pp. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- 石井頼三・大山義年・上坂西三・島田記史雄・祖父江寛・向坊隆. 1976. 商品大辞典. p. 18. 東洋経済新報社.
- 加藤俊二. 1975. 物質の理解. 242 pp. 化学同人.
- 文部省. 1979. 高等学校学習指導要領解説 理科編. p. 28-29. 実教出版.
- Rozett, R.W. and E.M. Peterson. 1975. Methods of factor analysis of mass spectra. *Anal. Chem.*, **47**, 1301-1308.
- and —————. 1976. Classification of compounds by the factor analysis of their mass spectra. *Anal. Chem.*, **48**, 817-825.
- Silverstein, R.M. and G.C. Bassler. 1963. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. p.12. John Wiley and Sons, Inc., New York.