

Agilent 8890 GC による 代替キャリアガスを使用した ガソリン全組成分析



Authors

橋北 直人

太田瀬 亮

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC)を用いて、JISK 2536-2 に準拠したガソリン全組成分析を行いました。キャリアガスとしては、ヘリウム (He) が使われておりますが、近年の供給不足・価格高騰もあり、代替キャリアガスとして水素および窒素を使用したところ、K2536-2 で規定されたヘリウムキャリアガスでの室間再現精度を満たすことができました。

1. はじめに

ガスクロマトグラフ (GC)によるガソリン全組成分析の分析手法は、JISK 2536-2¹⁾に規定されています。長さ2mの微極性カラムと100mの無極性カラムを用いて、ガソリン中のアルコール類、エーテル類やその他の炭化水素成分を分離して定量しています。

近年、ヘリウムガスの供給不足対策として、代替キャリアガスの使用が求められています。本実験ではAgilent 8890 GCを用いて、ヘリウム、水素および窒素をキャリアガスに使用した比較・検討を行いました。

2. 分析条件

装置：Agilent 8890 GC

注入口：スプリット/スプリットレス注入口 (S/SL)

注入口温度：250℃

注入法：スプリット 130:1

注入量：0.2 μL

キャリアガス：ヘリウム、水素、窒素

カラム：2m HP-5+100m HP-1 (p/n 19091S-004)

注入口圧力：コンスタントプレッシャーモード、
リテンションタイムロッキングにより調整

オープン温度：5.0 °C (10 min) – 5 °C/min - 50 °C
(43 min) – 1.6 °C/min – 100 °C - 1.0 °C/min – 180°C

Total 173.25 min

(※液化炭酸ガスによるオープン低温冷却を実施)

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

検出器温度：250℃

ガソリン全成分解析ソフトウェア：SmartDHA2

3. 結果

注入口圧力条件の決定

SmartDHA2では、m-キシレンの保持時間を71.4 minに合わせることで、保持時間により各成分を同定しています。各キャリアガスについてリテンションタイムロッキング (RTL)²⁾を適用し、ヘリウム、水素および窒素キャリアの注入口圧力をそれぞれ303.57 kPa、127.15 kPa、262.73 kPaと決定しました。図1にクロマトグラムを示します。

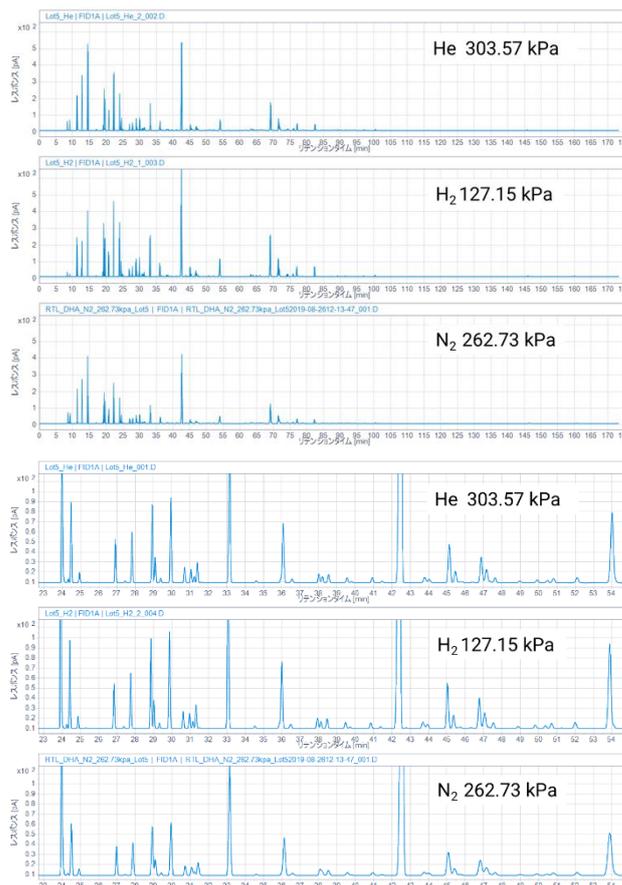


図1 各キャリアガスによる標準ガソリンのクロマトグラム
(上段：全体図、下段：拡大図)

分離確認

次に、石油学会認証分離確認用標準物質第1ロット (東京化成工業株式会社) を用いた分離確認を実施し、キャリアガスによる分離の違いを確認しました。クロマトグラム (下段は拡大図) を図2に示します。ヘリウムと比較した場合、水素では同等程度の分離が確認できました。窒素ではピークの広がりは見られるものの、c-2-ペンテン (ピーク1) とt-ブタノール (ピーク2)、2,3-ジメチルブタンとMTBE (ピーク4および5) のような保持時間が近接する部分の分離が確認できました。

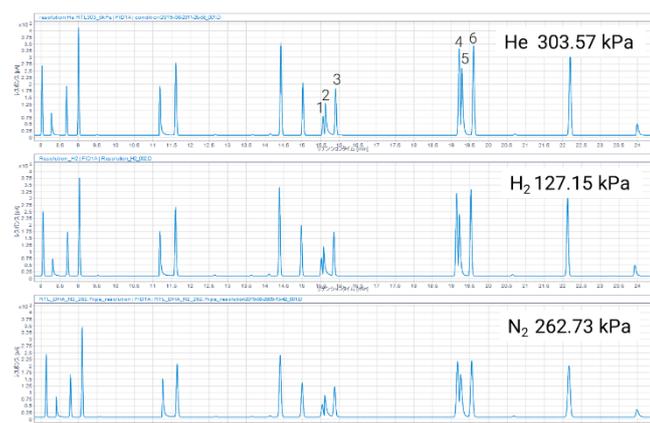
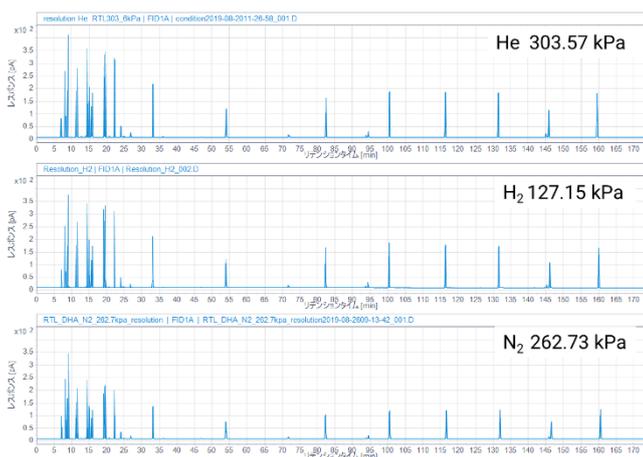


図2 各キャリアガスによる分離確認サンプルのクロマトグラム
(1.c-2-ペンテン、2.t-ブタノール、3.2-メチル-2-ブテン、
4.2,3-ジメチルブタン、5.MTBE、6.2-メチルペンタン)

相対補正係数の導出

JIS K 2536-27.3 に準拠し、FIDの検出器応答を補正するための相対補正係数を求めました。メタノール、エタノール、メチルtert-ブチルエーテル (MTBE)、エチルtert-ブチルエーテル (ETBE)を希釈用ガソリンと混合し所定の濃度の試料を調製しました。それぞれ測定を行い、SmartDHA2上で相対補正係数を求めました。結果を表1に示します。

表1 各成分の質量濃度と相対補正係数

	濃度 [wt%]	相対補正係数		
		ヘリウム	水素	窒素
メタノール	1.00	4.0012	4.1993	4.1233
エタノール	5.00	2.2105	2.2346	2.0546
MTBE	7.00	1.4817	1.4956	1.4966
ETBE	5.00	1.3998	1.3985	1.4000

繰り返し測定による室内併行精度および室間再現精度の確認

JIS K 2536-2 10.2 精度により、表2のように室内併行許容差と室間再現許容差が規定されています。石油学会成分試験用標準ガソリン第5ロット (東京化成工業株式会社) を2回繰り返し測定し、各成分の体積濃度を求めた結果を表3に示します。各キャリアガスにおいて、2回の測定誤差が室内併行許容差の範囲内であることを確認しました。

また、キャリアガスとして、水素および窒素を使用する際、これらの分析結果がヘリウムを使用した結果と一致していることが必要です。表4に各キャリアガスによる分析値の平均を比較した結果を示します。水素および窒素を使用した分析値は、ヘリウムの分析値と室間再現許容差の範囲内にありました。これより、ガソリン全組成分析においてキャリアガスとして水素および窒素の使用でも同等の結果を得られることが確認できました。

表2 各成分の室内併行許容差と室間再現許容差

単位：容量%

成分	濃度範囲	室内併行許容差	室間再現許容差
ベンゼン	0.5~5	0.03 X + 0.02	0.10 X + 0.05
トルエン	5~25	0.05 X	0.13 X
キシレン	3~15	0.07 X + 0.15	0.14 X + 0.30
メタノール	0.5~3	0.09 X + 0.13	0.19 X + 0.13
エタノール	1~10	0.019 X + 0.05	0.059 X + 0.20
MTBE	2~10	0.03 X + 0.10	0.10 X + 0.31
ETBE	1~10	0.011 X + 0.02	0.086 X + 0.11
灯油分	1~5	0.09 X + 0.16	0.25 X + 0.31

Xは、試験結果の平均値

表3 各キャリアガスによる繰り返し測定の結果比較

単位：容量%

成分	ヘリウム				水素				窒素			
	1回目	2回目	測定誤差	室内併行許容差	1回目	2回目	測定誤差	室内併行許容差	1回目	2回目	測定誤差	室内併行許容差
ベンゼン	0.542	0.541	0.001	0.036	0.536	0.539	0.003	0.036	0.548	0.542	0.006	0.036
トルエン	16.155	16.237	0.082	0.810	16.148	16.253	0.105	0.810	16.255	16.209	0.046	0.812
キシレン	10.763	10.865	0.102	0.907	10.784	10.854	0.070	0.907	11.043	11.101	0.058	0.925
メタノール	1.875	1.836	0.039	0.297	1.930	1.855	0.075	0.300	2.088	2.017	0.071	0.315
エタノール	5.407	5.333	0.074	0.152	5.392	5.379	0.013	0.152	5.255	5.213	0.042	0.149
MTBE	5.277	5.241	0.036	0.258	5.270	5.263	0.007	0.258	5.395	5.397	0.002	0.262
ETBE	5.181	5.176	0.005	0.077	5.149	5.169	0.02	0.077	5.180	5.169	0.011	0.077
灯油分	3.878	4.004	0.126	0.515	3.976	3.962	0.014	0.517	3.850	3.948	0.098	0.511

表4 水素および窒素キャリアガスのヘリウムとの結果比較

単位：容量%

成分	H ₂ キャリアガスによる繰り返し測定				N ₂ キャリアガスによる繰り返し測定			
	He平均	H ₂ 平均	Heとの誤差	室内再現許容差	N ₂ 平均	Heとの誤差	室内再現許容差	
ベンゼン	0.542	0.538	0.004	0.104	0.545	0.003	0.104	
トルエン	16.196	16.201	0.005	2.106	16.232	0.036	2.108	
キシレン	10.814	10.819	0.005	1.814	11.072	0.258	1.832	
メタノール	1.856	1.893	0.037	0.486	2.053	0.197	0.501	
エタノール	5.370	5.386	0.016	0.517	5.234	0.136	0.513	
MTBE	5.259	5.267	0.007	0.836	5.396	0.137	0.843	
ETBE	5.179	5.159	0.019	0.555	5.175	0.004	0.555	
灯油分	3.941	3.969	0.028	1.299	3.899	0.042	1.290	

まとめ

Agilent 8890 GCを用いてJIS K2536-2に準拠したガソリン全組成分析を行いました。キャリアガスとしてヘリウムの代替ガスとして、水素および窒素を使用し検証してみました。異なるキャリアガス間の分析値がよく一致し、ヘリウムキャリアガスで要求される精度を水素、窒素でも満足することがわかりました。

【参考文献】

- 1) JIS K 2536-2 ガスクロマトグラフによる全成分の求め方
- 2) リテンションタイムロッキング機能のご紹介 (5994-0080JAJP)

注記：SmartDHA2の基本技術はコスモ石油株式会社により開発され、ケン商品開発株式会社が取り扱っております。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, September 18 2019
GC-201909HN-001