

Agilent GC/MS クマリンアナライザによる 燃料油中クマリンの直接分析



＜要旨＞ Agilent GC/MS クマリンアナライザにより、燃料油中のクマリンを前処理なしで直接分析する手法を確立しました。クマリン標準液の分析結果より、検出下限値は 0.01 mg/L (ppm) 以下であると算出され、1 サンプル 5 分以内に分析することができました。また、同時に炭化水素の分布を観察することが可能でした。

Key Words: ハートカット、クマリン、灯油、軽油、Deans スイッチ、直接分析

1. はじめに

1991 年 3 月 27 日より灯油及び A 重油には軽油と識別し、脱税を防止するためにクマリンが 1 mg/L (ppm) 添加されています。クマリンの分析は前処理を行い、蛍光光度計により定量する方法が規格化されています。¹⁾ 蛍光法による分析は実績があり、分析法としての信頼性はありますが、前処理が不可欠であり、mL 単位の試料量が必要となります。また、燃料油由来成分の干渉の懸念もあります。

ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MS）は注入口において対象成分を全量気化させ、カラムへ導入することで、高精度、高感度な定性、定量分析が可能となり、分析に必要な試料量も μL 単位と非常に少量です。一般に燃料油中のクマリンを GC/MS により分析する場合、炭化水素とクマリンの GC ピークが重なり、また生成するイオンの m/z に対して妨害があるため前処理が必要となります。本アプリケーションノートではハートカットデバイスを用いることで、これらを解決し、灯油及び軽油中のクマリンを前処理なしで直接、高感度に分析する手法の開発し、実際に燃料油中のクマリンの定量を行いました。

2. 分析条件

図 1 に本システムの模式図を示します。本システムはスプリット/スプリットレス注入口、FID、MS（シングル四重極）、Deans スイッチにより構成されています。分析条件は次の通りです。

注入口 : S/SL
 注入口温度 : 300 °C
 注入法 : スプリット (20 : 1)

ライナー : Ultra Inert Split, ウール入り (P/N 5190-2295)
 キャリアガス : He
 1st カラム : DB-1 (10 m, 0.180 mm, 0.18 μm)
 1st カラム流量 : 0.8 mL/min
 2nd カラム : DB-WAX (15 m, 0.250 mm, 0.25 μm)
 2nd カラム流量 : 1.8 mL/min
 オープン温度 : 40 °C - 50 °C/min - 240 °C (3min)
 FID 温度 : 250 °C
 チューニング : Etune
 イオン源温度 : 250 °C
 四重極温度 : 150 °C
 イオン化モード : EI (70 eV)
 測定モード : SIM (m/z : 90, 118, 146)

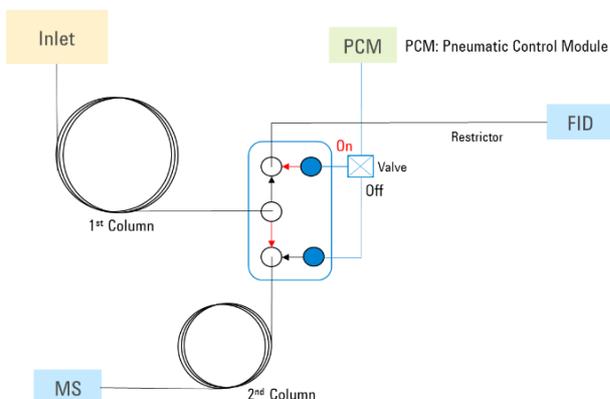


図 1 システムの模式図



Deans スイッチのバルブが Off の状態 (図中黒矢印) では、1st カラムにより分離された成分はリストリクタ (抵抗管) を経由し、FID により検出されます。対象成分であるクマリンが 1st カラムより溶出する際にバルブを On にすることで (図中赤矢印)、その間に溶出する成分が 2nd カラムへ導入され、分離された後、MS により検出されます。

サンプルとして、クマリン標準液 (溶媒: トルエン)、灯油、軽油を分析しました。

3. 結果

(1) 検量線及び実サンプルの分析

図 2 に 0.01-1.00 mg/L (ppm) クマリン標準液の検量線を示します。R² 値は 0.999 となり、良好な直線性が得られました。

図 3 に灯油を前処理なしで直接分析したクロマトグラム、及び沸点キャリブレーションサンプル No. 1 (C5-40 炭化水素混合物, p/n: 5080-8716) を分析したクロマトグラムを示します。5 分以内にクマリンのピークが得られ、図 1 の検量線よりクマリンの濃度値は 0.97 mg/L と算出されました。

灯油へのクマリン添加濃度は 1 mg/L ± 0.15 mg/L の精度で管理されており、本分析法の妥当性が示される結果となりました。同様に軽油を前処理なしで直接分析した結果、クマリンのピークが全く検出されないことも確認いたしました。

また、ハートカットされたフラクションは欠けてしまいますが、FID を装備した本システムでは分析サンプルの炭化水素分布 (沸点性状) を同時に確認することも可能でした。

(2) 感度と再現性の確認

図 4 に 0.01 mg/L クマリン標準液を分析した結果を示します。SN 比 (peak to peak) は 16.5 と算出され、混入率 1% 相当である 0.01 mg/L のクマリンを十分検出可能であると考えられます。蛍光光度計による分析法では適用範囲の下限値が 0.01 mg/L とされており、GC/MS による本分析法はその下限値を満たしていることが確認できました。

また、図 5 に灯油を連続 10 回分析した結果を SIM クロマトグラムの重ね書きで示します。

リテンションタイム、面積値ともにほとんど変化ないことが確認できます。

面積値の RSD (相対標準偏差) は 1.46% となり、非常に高い再現性が得られました。

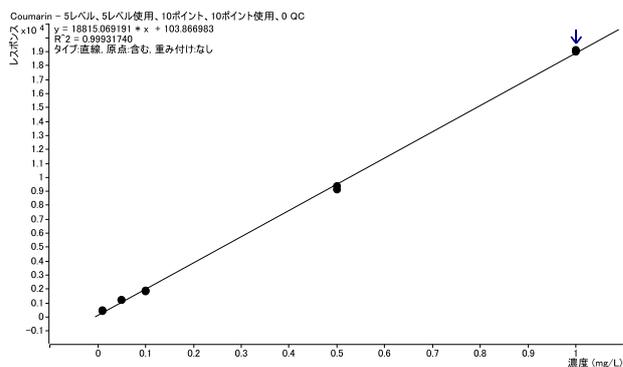


図 2 0.01 - 1.00 mg/L クマリン標準液の検量線

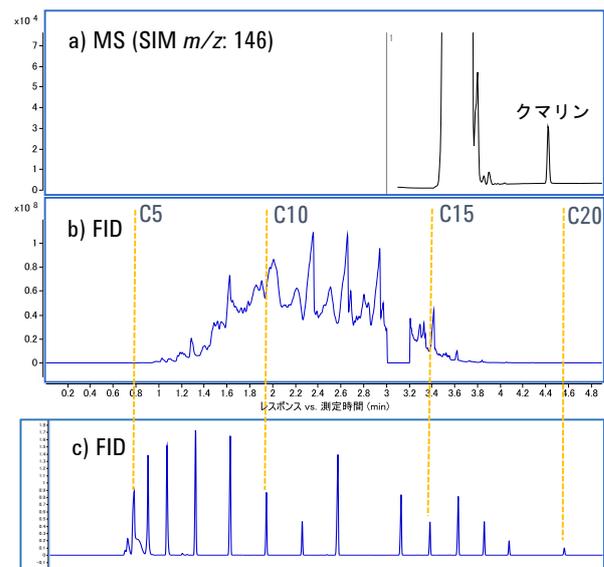


図 3

- a) 灯油の SIM クロマトグラム
- b) 灯油の FID クロマトグラム
- c) 沸点キャリブレーションサンプル No. 1 (p/n: 5080-8716) の FID クロマトグラム

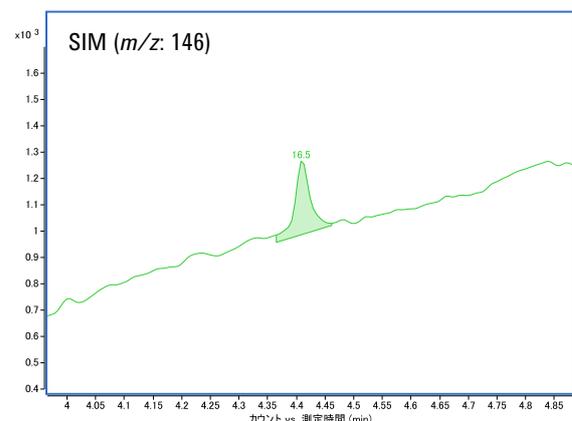


図 4

0.01 mg/L クマリン標準液の SIM クロマトグラム



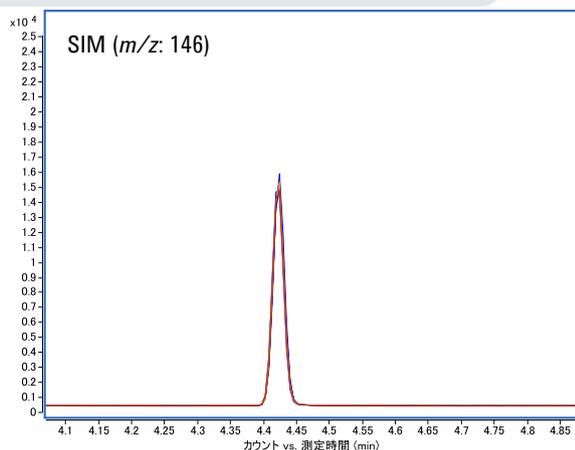


図 5
灯油 10 回連続分析のクロマトグラムの重ね書き

4. まとめ

Agilent GC/MS クマリンアナライザにより、燃料油中のクマリンを前処理なしで直接分析することが可能になります。直線性、及び再現性について非常に良好な結果が得られました。

感度については標準溶液の分析結果より、混入率 1%相当の 0.01 mg/L (ppm) を十分検出可能であることが確認できました。

5. 参考文献

- 1) JPI-5S-71-2010.
石油製品-クマリンの求め方-蛍光光度法

【GC-MS-2017020S-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp

