

ASTM D7504 に準拠した 単環式芳香族溶媒中の 微量不純物の分析

Agilent 8860B ガスクロマトグラフによる同時デュアル分析

著者

Jie Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

この研究では、米国試験材料協会（ASTM）D7504 に準拠した、デュアルチャネルの Agilent 8860B ガスクロマトグラム（GC）システムを用いた単環式芳香族溶媒中の不純物の分析について説明します。方法論的検証により、カラムの分離能、感度、定量精度が基準要件を満たしていることを確認しました。ほとんどの不純物で質量濃度精度（RSD）1 % 未満を達成しました。いずれのチャネルでも、ASTM D7504 の再現性限界内で一貫した結果を得ることができました。このアプリケーションノートでは、キャリアガスとしてヘリウム、窒素、水素を使用して、ASTM D7504 の要件を満たす 3 つのメソッドについて説明します。また、化合物の有効炭素数に基づく正規化定量も、Agilent OpenLab CDS ソフトウェアで簡単に実行できます。8860B GC と OpenLab CDS システムの組み合わせは芳香族の不純物分析用の完全な検証済みソリューションであり、サンプルの調製、分離、検出から最終レポートの生成まで、ワークフロー全体に対応できます。

概要

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン（BTEx）などの高純度な単環芳香族炭化水素の生産は、現代の石油化学産業の基盤となるものです。これらの化合物は、プラスチック、樹脂、繊維の合成に不可欠な原材料です。微量の不純物でも下流での化学反応や製品品質に悪影響を与える可能性があるため、これらの中間物が厳しい商用仕様を満たすには、厳格な分析試験が必要です。

ASTM D7504 は、ガスクロマトグラフィー（GC）と水素炎イオン化検出器（FID）を使用して単環芳香族炭化水素の純度と微量の混入不純物を測定するための、業界標準試験メソッドです。¹ このメソッドは効率的なワークフローが高く評価されており、面積正規化に有効炭素数（ECN）補正係数を利用しています。そのため、個々の不純物ごとに手間のかかる多点検量線を生成しなくても、高精度で純度を計算し、微量の非芳香族/芳香族を定量できます。

ASTM D7504 のアプリケーションには、ベンゼン、トルエン、混合キシレン、スチレンなどの幅広い芳香族液体が含まれます。メソッドの厳しい性能要件に準拠するため、GC システムは次の性能を備えていることを実証する必要があります。

- **高感度：**質量ベースで少なくとも 0.0006 % の定量下限（LOQ）を達成できること。
- **優れた分離能：**（*p*-キシレンと *m*-キシレンなどの）重要な分離で 50 % 未満の谷/ピーク比を維持できること。
- **厳密な精度：**再現性の高いピーク面積による正確な純度計算が可能であること。

同じインジェクタ、カラム、検出器で構成されている 2 つの独立した分析チャンネルが単一の GC オープン内で動作するデュアルチャンネル GC/FID プラットフォームで ASTM D7504 を実践すると、次のように大きな運用上のメリットがあります。

1. **ラボのスループット向上：**試験ラボは 2 つの注入を同時に実行することで機器あたりのサンプル数を 2 倍に増やし、効果的に分析あたりのコストを削減してハードウェア ROI を最大化できます。
2. **メソッドの柔軟性と冗長性：**ラボにデュアルチャンネル構成を導入すれば、異なるサンプルタイプを 1 回のオープンサイクルで分析できます（フロントチャンネルでトルエン、バックチャンネルでキシレンなど）。また、ルーチンメンテナンス中もすぐに「バックアップ」チャンネルを確保できるため、稼働時間を維持できます。

信頼性の高いシステムと見なされるには、いずれのチャンネルも ASTM D7504 の感度、分離能、精度の要件を満たす必要があります。また、両方のチャンネルで同一サンプルの定量結果が一貫している必要があります。2 つのチャンネル間の結果の一貫性の評価には、ASTM D7504 ラボ間試験に記載されている再現性限界（R）が使用されます。

ASTM D7504 では、キャリアガスとしてヘリウムと水素を推奨しています。中国で国内の大手石油化学会社が高純度化学中間物の輸出試験を実施する際は、多くの場合、ASTM D7504 をそのまま社内品質管理基準として採用しています。中国では窒素が一般的に使用されているため、これらの企業では通常、窒素キャリアガスを ASTM D7504 メソッドに適用しています。

このアプリケーションノートでは、ASTM D7504 に従い、Agilent 8860B GC で 3 種類のキャリアガスを用いて一貫性のある高精度なデュアルチャンネル分析を実行する方法を説明します。

実験方法

Agilent 8860B GC の構成には、デュアルスプリット/スプリットレス注入口とデュアル水素炎イオン化検出器（FID）を使用しました。サンプル導入には、Agilent 7693A デュアルオートサンプラ（ALS）と高密度タレット（16 バイアル）を使用しました。分析パラメータと消耗品の概要は、表 1 と表 2 をご覧ください。データの取り込みと分析には、Agilent OpenLab CDS バージョン 2.8 を使用しました。

表 1. 3 種類のキャリアガスによるシステム分析パラメータ

ALS と注入口			
注入量	0.6 µL		
モード	スプリット、100:1		
温度	260 °C		
キャリアガス	He、2.1 mL/min	H ₂ 、1.7 mL/min	N ₂ 、1.2 mL/min
オープン温度			
	He メソッド	H ₂ メソッド	N ₂ メソッド
初期温度	60 °C	60 °C	60 °C
最初の保持時間	10 分	10 分	15 分
昇温 1 速度	5 °C /min	5 °C /min	3.5 °C /min
昇温 1 設定ポイント	150 °C	150 °C	150 °C
昇温 1 保持時間	0 分	0 分	0 分
昇温 2 速度	30 °C /min	30 °C /min	30 °C /min
昇温 2 設定ポイント	220 °C	220 °C	220 °C
昇温 2 保持時間	8 分	8 分	8 分
ポストラン温度	0 °C	0 °C	0 °C
ポストラン時間	0 分	0 分	0 分
検出器			
温度	260 °C		
空気	400 mL/min		
水素	30 mL/min		
メークアップ(N ₂)	25 mL/min		

表 2. カラムと消耗品

機器構成	
カラム	Agilent J&W HP-INNOWax, 60 m × 0.32 mm, 0.5 µm (p/n 19091N-216)
消耗品	
注入口セプタム	Agilent ノンスティック高性能グリーン (p/n 5183-4759)
注入口ライナ*	Agilent ウルトラライナート、ガラスウール付き低圧力損失スプリットライナ (p/n 5190-2295)
ALS シリンジ	Agilent ブルーラインオートサンプラシリンジ、5 µL、ニードル固定型、23 ~ 26s/42/コーン (p/n G4513-80206)
カラムフェラル	ショートグラファイト、0.32 mm カラム用、10 個 (p/n 5080-8853)

* このアプリケーション用には、不活性化スプリットライナ (p/n 5183-4647) も検証済みで使用可能です。

化学薬品と試薬

23 種類の化学薬品を、ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. から購入しました。これらは単環式芳香族溶媒で一般的に見つかる不純物であり、各不純物の同定用に、n-ヘキサンに最大で約 0.1 % の質量濃度で溶解しています。分析メソッドの最適化には、不純物混合液を使用しました。カラムの分離能とメソッド回収率を評価するため、p-キシレンチェック用標準液 No.1 を AccuStandard Inc. から購入しました。

以前の精度試験実験のサンプル組成に従い、ベンゼン、トルエン、p-キシレンについて一般的な汚染物質を含む標準液を確認しました。² p-キシレン中のベンゼン (0.0006 % wt) を調製して、システム感度を評価しました。表 3 に詳細なサンプル組成を示します。

表 3. 試験用標準液の組成

化合物	ベンゼン チェック用 標準液 (質量 %)	トルエン チェック用 標準液 (質量 %)	p-キシレン チェック 用標準液 (質量 %)	p-キシレン 標準液 No. 1 (質量 %)	LOD 試験用 標準液 (質量 %)
n-C ₆	0.032	–	0.003	–	
n-C ₉	–	–	–	0.017	
ベンゼン	99.91	0.016	0.003	0.02	0.0006
トルエン	0.009	99.92	0.034	0.02	
1,4-ジオキサン	0.002	–	–	–	
エチルベンゼン	–	0.027	0.245	0.1	
p-キシレン	0.005	0.013	99.23	99.62	
m-キシレン	0.005	0.016	0.376	0.101	
クメン	0.002	–	–	0.02	
o-キシレン	0.004	0.0020	0.09	0.102	
プロピルベンゼン	0.018	0.0030	–	–	
ブチルベンゼン	0.009	–	0.009	–	
p-ジエチルベンゼン	–	–	–	0.02	

結果と考察

ヘリウム、窒素、および水素キャリアガス用のメソッド開発

ヘリウムおよび水素ベースのメソッドでは、ASTM D7504 で推奨されているオープン温度プログラムを利用しました。以前の実験で使用したヘリウムカラム流量を再利用しました。³ 水素カラム流量は、ベースラインレベルで分離した単環式芳香族溶媒中の 19 ～ 23 種類の一般的な不純物で最適化しました。

窒素メソッドのオープン温度プログラムは、ヘリウムメソッドに基づき、メソッド変換ツールを用いて開発しました。ヘリウムメソッドの平均線速度は 29 cm/sec です。理論上、窒素の最適な線速度は 10 ～ 15 cm/sec です。分析速度と分離能のバランスを取るため、図 1 のとおり、窒素の平均線速度をまず 20 cm/sec に、オープン昇温速度をヘリウムメソッドの約 70 % に設定しました。

窒素メソッドを分離チェック用の 23 種類の不純物の混合液に適用するため、初期温度プログラムを若干調整し、60 °Cで維持する時間を 14.3 分から 15 分に延長しました。さらに、150 °C～ 220 °Cでは昇温速度を 30 °C /min に上げて、ノンターゲット汚染物質の溶出を促進しました。次に、微調整したメソッドを 23 種類の不純物混合液分析に供して分離チェックを実施しました。結果は、窒素キャリアガスを使用して、21 種類の化合物をベースラインレベルで分離できたことを示しています。

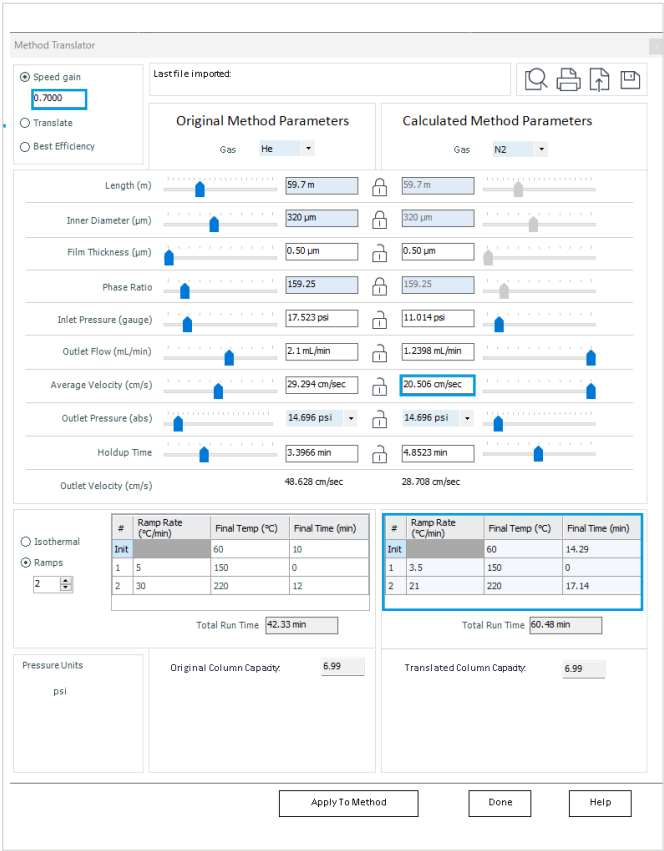


図 1. 窒素メソッドは、メソッド変換ツールを用いてヘリウムメソッドから変換

図 2 に、2 つのチャンネルでヘリウム、窒素、水素キャリアガスを使用した場合の、23 種類の不純物混合液のクロマトグラムを示します。それらのリテンションタイム (RT) を使用して、不純物を同定できます (RT 情報については表 4 をご覧ください)。

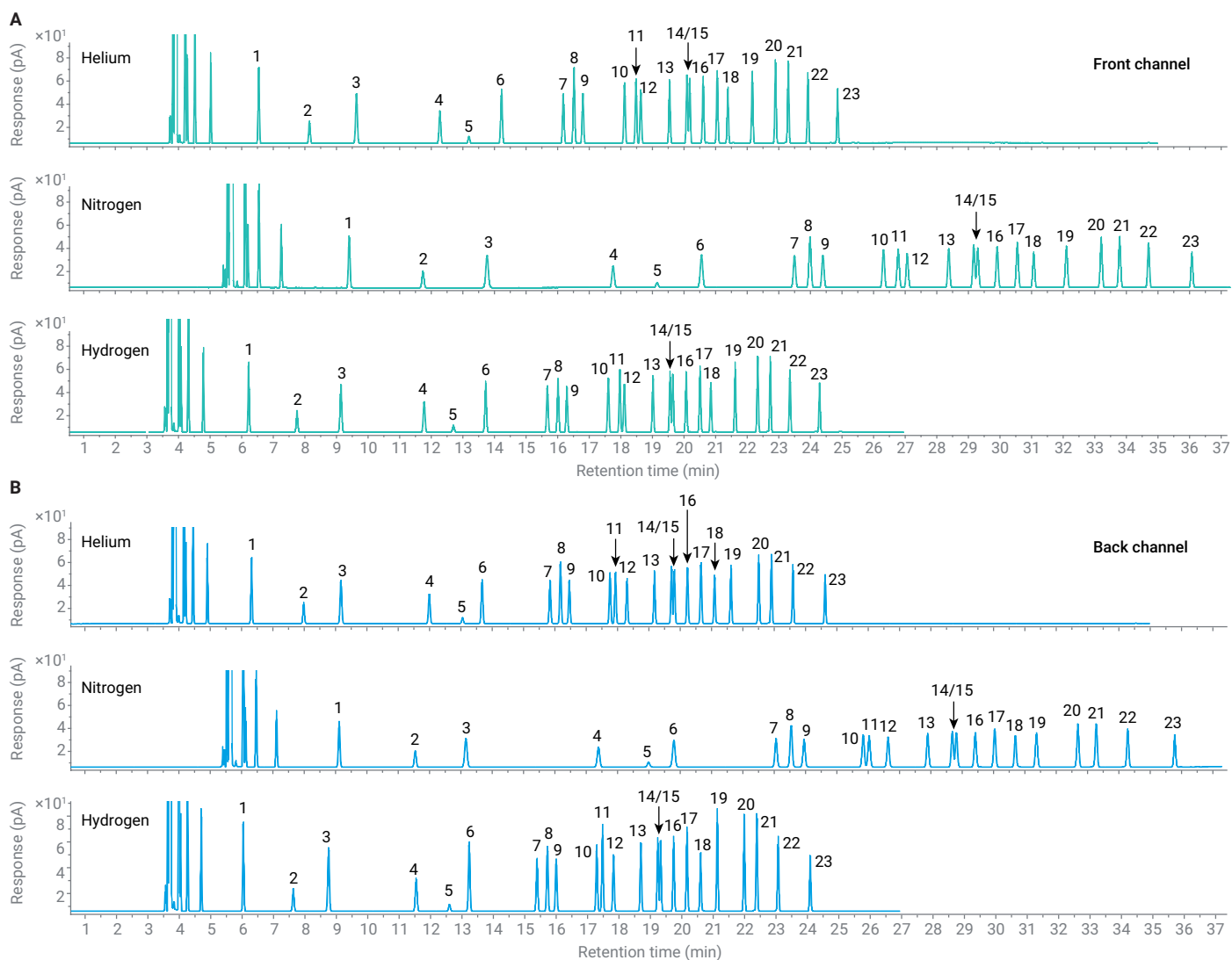


図 2. (A) フロントチャンネルでヘリウム、窒素、水素キャリアガスを使用した場合の 23 種類の不純物混合液のクロマトグラム。(B) バックチャンネルでヘリウム、窒素、水素キャリアガスを使用した場合の 23 種類の不純物混合液のクロマトグラム

表 4. フロントチャネルとバックチャネルで 3 種類のキャリアガス使用した場合の、23 種類の不純物のリテンションタイム

ピーク 番号	化合物名	RT-He-フロント (分)	RT-He-バック (分)	RT-N ₂ -フロント (分)	RT-N ₂ -バック (分)	RT-H ₂ -フロント (分)	RT-H ₂ -バック (分)
1	n-ノナン	6.541	6.318	9.403	9.116	6.222	6.038
2	ベンゼン	8.146	7.983	11.738	11.545	7.752	7.630
3	デカン	9.634	9.173	13.768	13.161	9.142	8.764
4	トルエン	12.273	11.992	17.756	17.392	11.776	11.543
5	1,4-ジオキサン	13.193	13.053	19.147	18.990	12.702	12.603
6	ウンデカン	14.226	13.678	20.554	19.799	13.723	13.233
7	エチルベンゼン	16.179	15.846	23.496	23.060	15.676	15.390
8	p-キシレン	16.519	16.179	23.989	23.542	16.013	15.721
9	m-キシレン	16.799	16.461	24.397	23.955	16.292	16.022
10	クメン	18.118	17.760	26.315	25.842	17.604	17.293
11	ドデカン	18.482	17.934	26.779	26.030	17.97	17.478
12	o-キシレン	18.632	18.301	27.064	26.635	18.111	17.827
13	プロピルベンゼン	19.544	19.179	28.38	27.898	19.107	18.698
14	p-エチルトルエン	20.093	19.724	29.169	28.685	19.56	19.237
15	m-エチルトルエン	20.18	19.813	29.296	28.813	19.646	19.326
16	t-ブチルベンゼン	20.607	20.232	29.912	29.418	20.07	19.742
17	sec-ブチルベンゼン	21.052	20.664	30.549	30.038	20.508	20.167
18	スチレン	21.388	21.097	31.067	30.696	20.848	20.600
19	トリデカン	22.162	21.621	32.102	31.373	21.62	21.133
20	1,3-ジエチルベンゼン	22.895	22.506	33.205	32.693	22.333	21.989
21	n-ブチルベンゼン	23.301	22.912	33.788	33.277	22.731	22.389
22	α-メチルスチレン	23.922	23.598	34.701	34.283	23.353	23.069
23	フェニルアセチレン	24.861	24.625	36.074	35.783	24.291	24.010

カラムの分離能の評価

高純度の p-キシレンを使用して、p-キシレンチェック用標準液 No.1 を m-キシレンの濃度が約 0.03 % になるまで希釈し、3 つのメソッドで分離しました。m-キシレンと p-キシレンの分離を使用して、カラムの分離能を評価しました。ASTM D7504 では、2 つのピーク間の谷からベースラインまでの距離が、低いほうのピークのピーク高の 50 % 以下であることを要件としています。p-キシレン溶媒中の m-キシレン不純物の場合、m-キシレンのピーク高と谷からベースラインまでの高さの比率が 2:1 以上でなければなりません。クロマトグラム (図 3) のとおり、この Agilent J&W HP-INNOWax カラムの H/V 比率は 5:1 を超えており、分離能の基準を十分に満たしています。

システム精度

ラボ製のベンゼン、トルエン、p-キシレンチェック用標準液を使用し、ASTM D7504 に従ってシステム精度を評価しました。各キャリアガスを使用して、チェック用標準液の同時デュアルインジェクションを 10 回連続で実行しました。図 4 に、2 つの分析チャンネルでヘリウムキャリアガスを使用した場合の代表的なクロマトグラムを示します。

ヘリウムキャリアガス使用時の、両方の分析チャンネルでのピークレスポンス精度と対応する質量濃度は、低濃度の 1,4-ジオキサンとクメンを除き、すべての化合物で面積 %RSD が 1.0 % 未満という優れた結果を示しました。すべての不純物のうち、ベンゼン中の 1,4-ジオキサンは、いずれのチャンネルでも最低のレスポンス精度 (2.9 % ~ 5.2 %) を示しました。その質量精度は約 0.0022 % でした。つまり、0.11 ng の 1,4-ジオキサンが検出用としてカラムにロードされたということです。1,4-ジオキサンの ECN は 3.07 です。つまり、その絶対レスポンス係数 (レスポンス/質量) は、炭化水素や単環式芳香族溶媒の 1/3 未満です。少量で、低レスポンスという特性があるため、ピークが小さく、面積精度が他の化合物より低くなっています。

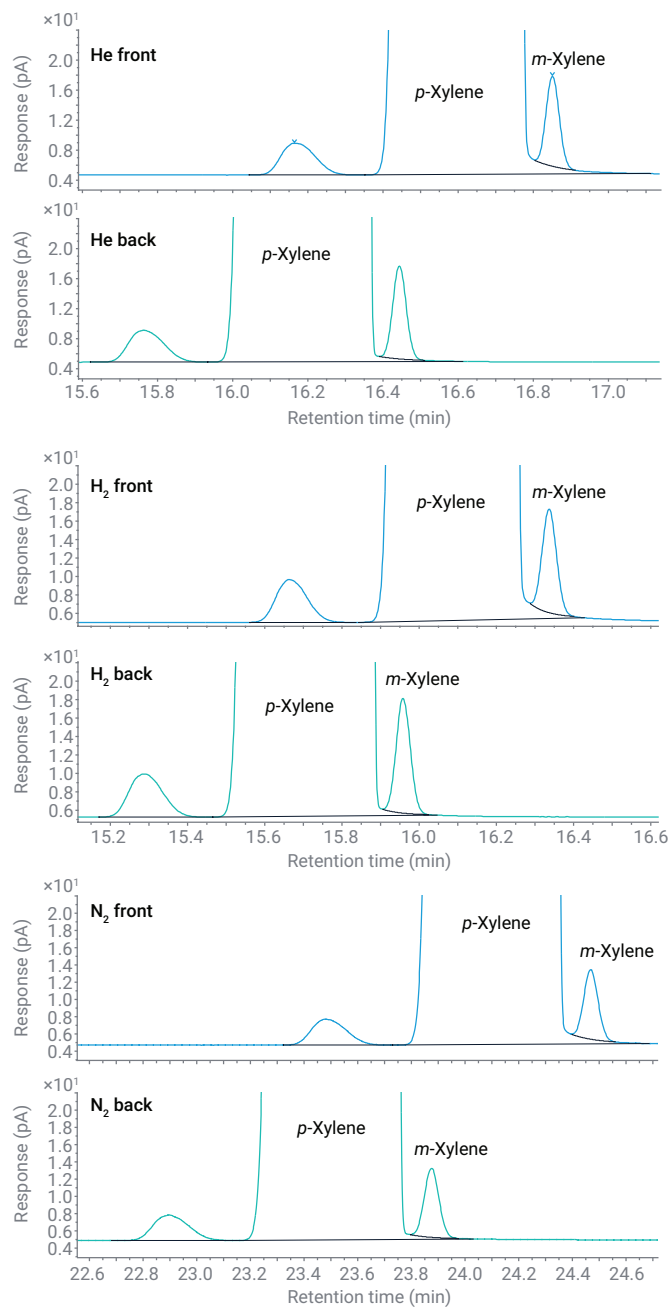


図 3. 3 種類のメソッドを用いたデュアルチャンネルでの p-キシレンと m-キシレンの分離能

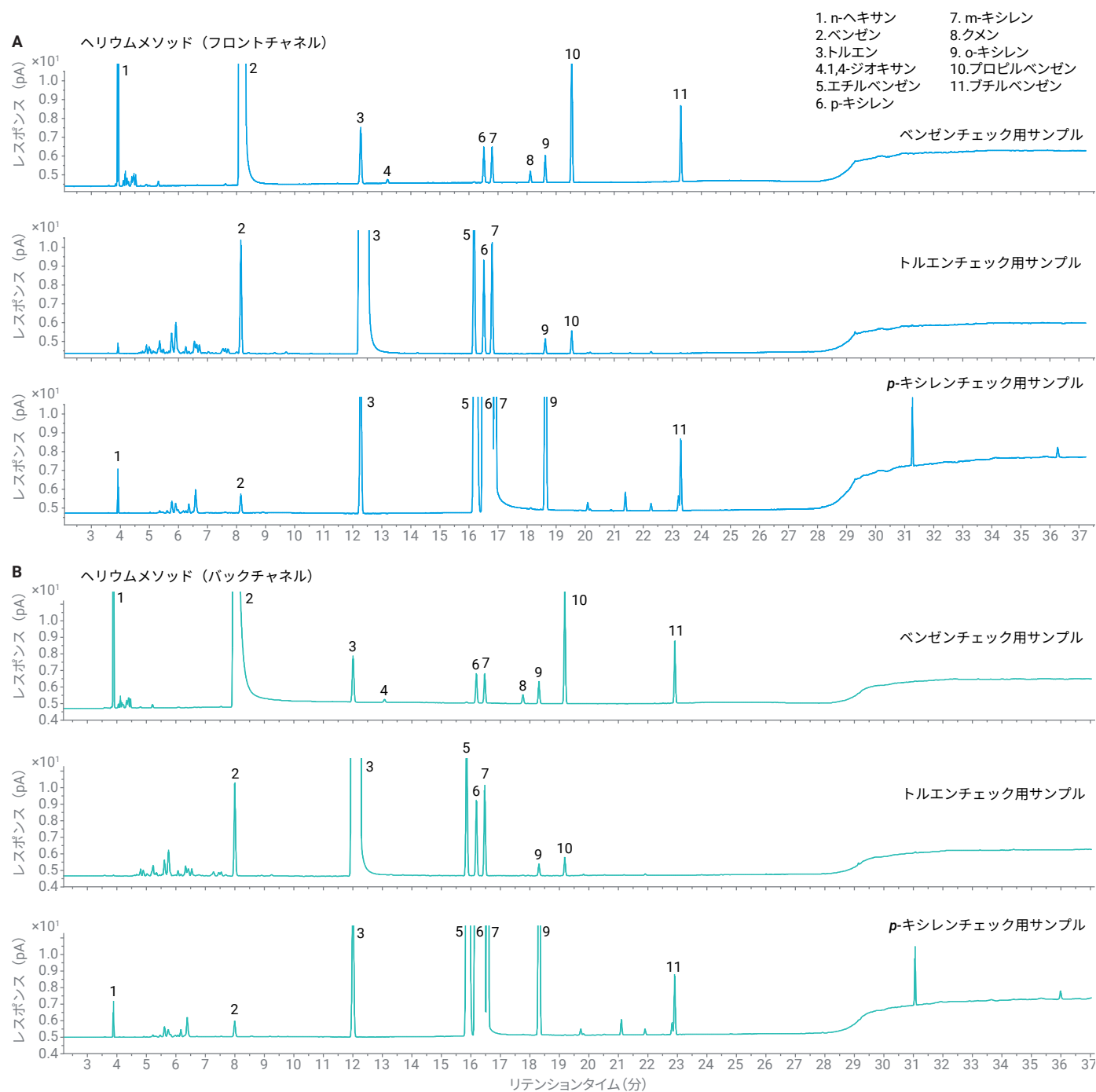


図 4. (A) フロントチャネルでヘリウムキャリアガスを使用した場合の、ベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液。(B) バックチャネルでヘリウムキャリアガスを使用した場合の、ベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液

表 6 に、ヘリウムメソッドで分析した 3 種類のチェック用標準液のリテンションタイムの精度を示します。RT %RSD はフロントチャネルで 0.003 ～ 0.015 %、バックチャネルで 0.003 ～ 0.05 % でした。

窒素メソッドと水素メソッドの精度については、ヘリウムメソッドと同様の結果が出ました。窒素と水素をキャリアガスとして使用して取得したクロマトグラムと精度の概要については、付録をご覧ください。

表 5. ヘリウムキャリアガス使用時のベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液の不純物のレスポンスと定量の精度

ベンゼンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD		
n-C ₆	0.031794	0.408	36.974	0.402	0.031695	0.355	34.135	0.544	-9.9E-05	
ベンゼン	99.90796	0	127,747.027	0.454	99.913267	0	117,592.951	0.652	0.005307	0.0247
トルエン	0.008925	0.267	11.288	0.546	0.009076	0.346	10.631	0.632	0.000151	0.011
1,4-ジオキサン	0.002144	3.349	0.81	3.559	0.00222	5.157	0.777	5.102	7.6E-05	
p-キシレン	0.004996	0.26	6.266	0.608	0.005084	0.642	5.943	0.934	8.8E-05	
m-キシレン	0.004998	0.313	6.27	0.645	0.005089	0.567	5.912	0.921	9.1E-05	
クメン	0.001592	1.62	1.985	1.73	0.001615	1.391	1.864	1.691	2.3E-05	
o-キシレン	0.003677	0.512	4.613	0.737	0.003735	1.01	4.339	1.223	5.8E-05	
n-プロピルベンゼン	0.018387	0.365	22.92	0.656	0.018692	0.47	21.579	0.907	0.000305	
n-ブチルベンゼン	0.009153	0.36	11.353	0.658	0.009249	0.503	10.624	0.951	9.6E-05	
トルエンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD		
ベンゼン	0.015738	0.131	18.12	0.436	0.015988	0.2	18.711	0.362	0.00025	0.0022
トルエン	99.924051	0	113979.546	0.397	99.923686	0	115961.321	0.361	-0.000365	0.0131
エチルベンゼン	0.026454	0.165	29.927	0.398	0.026501	0.136	30.424	0.374	4.7E-05	0.0029
p-キシレン	0.013029	0.22	14.727	0.39	0.01305	0.217	14.982	0.435	2.1E-05	0.0029
m-キシレン	0.01564	0.157	17.679	0.432	0.01567	0.246	17.99	0.41	3E-05	0.0037
o-キシレン	0.002061	0.67	2.33	0.8	0.002074	0.878	2.381	1.037	0.000013	0.002
n-プロピルベンゼン	0.003027	0.618	3.401	0.745	0.00303	0.844	3.457	0.976	3E-06	0.0028
p-キシレンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD	% 質量	% 質量 %RSD	面積	面積 %RSD		
n-C ₆	0.002626	0.697	2.993	0.817	0.002631	0.971	2.818	1.043	5E-06	0.0043
ベンゼン	0.002712	0.744	3.398	0.725	0.002729	0.453	3.214	0.542	1.7E-05	0.0013
トルエン	0.033612	0.128	41.658	0.428	0.033803	0.181	39.379	0.416	0.000191	0.0027
エチルベンゼン	0.245836	0.025	305.307	0.484	0.246874	0.026	285.238	0.326	0.001038	0.001
p-キシレン	99.229175	0.001	121973.152	0.482	99.22707	0	114646.657	0.342	-0.002105	0.0173
m-キシレン	0.376303	0.123	462.555	0.548	0.377201	0.12	435.817	0.377	0.000898	0.0165
o-キシレン	0.087991	0.042	108.159	0.505	0.088478	0.065	102.228	0.319	0.000487	0.0024
n-ブチルベンゼン	0.008862	0.182	10.771	0.575	0.008878	0.224	10.143	0.297	1.6E-05	0.0017

表 6. ヘリウムメソッドでの 3 種類のチェック用標準液のリテンションタイム (RT) と RT %RSD

ベンゼンチェック用標準液				
化合物	フロントチャンネル		バックチャンネル	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
n-C ₆	3.916	0.008	3.884	0.006
ベンゼン	8.256	0.011	8.099	0.011
トルエン	12.273	0.009	12.010	0.008
1,4-ジオキサン	13.198	0.014	13.073	0.010
p-キシレン	16.515	0.005	16.191	0.005
m-キシレン	16.796	0.006	16.473	0.005
クメン	18.114	0.005	17.769	0.004
o-キシレン	18.627	0.004	18.311	0.004
n-プロピルベンゼン	19.539	0.004	19.187	0.004
n-ブチルベンゼン	23.295	0.002	22.917	0.003
トルエンチェック用標準液				
化合物	フロントチャンネル		バックチャンネル	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
ベンゼン	8.148	0.009	7.999	0.007
トルエン	12.505	0.010	12.240	0.010
エチルベンゼン	16.177	0.005	15.859	0.005
p-キシレン	16.517	0.004	16.190	0.004
m-キシレン	16.797	0.004	16.472	0.004
o-キシレン	18.628	0.003	18.309	0.005
n-プロピルベンゼン	19.539	0.003	19.185	0.004
p-キシレンチェック用標準液				
化合物	フロントチャンネル		バックチャンネル	
	RT	RT RSD%	RT	RT RSD%
n-C ₆	3.917	0.010	3.884	0.012
ベンゼン	8.148	0.015	7.995	0.047
トルエン	12.274	0.009	12.005	0.050
エチルベンゼン	16.212	0.014	15.891	0.037
p-キシレン	16.800	0.012	16.461	0.032
m-キシレン	16.903	0.009	16.568	0.031
o-キシレン	18.638	0.006	18.315	0.026
n-ブチルベンゼン	23.294	0.005	22.911	0.017

検出下限と定量下限

メソッド感度を評価するため、3 種類のキャリアガスを使用し、両方のチャンネルで 0.0006 % のベンゼンを 10 回連続注入しました。LOD (SNR が 3:1) と LOQ (SNR が 10:1) の計算には、ベンゼンの平均 SNRを使用しました (表 7)。得られた LOD と LOQ は、対応する ASTM D7504 要件 (0.0002 % と 0.0006 %) より優れています。同じメソッドで、2 つの試験チャンネルの感度は互いに非常に近似しています。ヘリウムメソッドの定量下限は (窒素メソッドより) ピークがシャープで (水素メソッドより) ベースラインが明確であるため、最も優れています。

表 7. ベンゼンの平均 S/N 比に基づいて計算した LOD と LOQ

キャリアガス	He メソッド		N ₂ メソッド		H ₂ メソッド	
チャンネル	フロント	バック	フロント	バック	フロント	バック
平均 SNR	43:1	40.2:1	32.0:1	28.9:1	40:1	36:1
平均面積	0.838	0.818	0.722	0.725	0.758	0.717
面積 %RSD	2.336	2.623	2.464	4.779	3.973	3.895
LOD (質量 %)	0.000042	0.000045	0.000056	0.000062	0.000045	0.00005
LOQ (質量 %)	0.00014	0.00015	0.00019	0.00021	0.00015	0.00017

同時デュアルインジェクションの結果の一貫性

3 種類のラボ製チェック用標準液に含まれる不純物の定量の一貫性を、2 つのチャンネル間で比較しました。ASTM D7504 によると、デュアルチャンネルの結果の一貫性は、その差異が ASTM D7504 の ILS の結果から得られる再現性 (R) しきい値未満であれば、95 % の確度で確認できます。表 5 のとおり、各プローブの不純物のデュアルチャンネル定量の差異 (10 列目) は、ヘリウムメソッドでの R 統計値 (11 列目) を下回っています (p-キシレン中のエチルベンゼンを除く)。ラボ製の p-キシレンチェック用標準液でのエチルベンゼンの質量濃度は 0.245 % で、ASTM D7504 の ILS 研究結果に対応する R 値はありません。D7504 によると、p-キシレン中の 0.0085 % のエチルベンゼン不純物の R 値は 0.001 % です。不純物の質量濃度が上がるほど、R 値は大きくなります。したがって、0.245 % のエチルベンゼンの R 値は 0.001 % の数倍になるはずで、この前提は、ASTM D7504 に記載されているトルエン中の 0.0265 % のエチルベンゼンの R 値が 0.002 % であることから確認できます。 2 つのチャンネル間の 0.245 % のエチルベンゼンの定量差異は 0.0011 % です。これは 0.0265 % のエチルベンゼンの R 値よりずっと小さく、2 つのチャンネル間でのエチルベンゼンの定量にも一貫性があることを示しています。

この 2 つのチャンネル間での結果の一貫性を、窒素メソッドと水素メソッドでも評価し、付録の表 A1 と A2 のとおり、結論は同じでした。フロントとバックの分析チャンネル間で定量の一貫性が優れていることは、デュアルチャンネル同時分析モードをハイスループットサンプル分析に適用したり、1 つのチャンネルをもう 1 つのチャンネルのバックアップとして標準溶液なしで使用することの根拠となります。

結果の精度

ASTM は、この試験メソッドでバイアスを測定するための標準物質を推奨していません。そのため、このシステムを使用して、定量精度を評価するための回収率試験を実施しました。既知量の 8 種類の不純物を、不純物がゼロまたは超低濃度で含まれる高純度の p-キシレン溶媒に添加しました。次に、添加した不純物を測定しました。表 8 と図 5 に示すとおり、試験値に基づく回収率の結果は、92～105 % でした。3 つのメソッドすべてにおいて、m-キシレンの回収率は他の不純物と比べて最低でした。これは、m-キシレン不純物と p-キシレン溶媒の非ベースライン分離によるものです。他の 7 種類の化合物は、3 つのメソッドにおいて優れた比較可能な回収率性能を示しました。ppm レベルの不純物は、十分な回収率で検出されました。これは 8860B GC システムが、芳香族溶媒の不純物を正確に品質管理するための信頼性の高いプラットフォームであることを示しています。

表 8. p-キシレンの添加不純物の回収率

化合物	添加した 質量 %	*測定された質量 %			結果の回収率 (%)		
		He	N ₂	H ₂	He	N ₂	H ₂
n-C ₉	0.0048	0.0048	0.0046	0.0045	98.9	96.2	92.9
ベンゼン	0.0048	0.0050	0.0048	0.0049	103.7	100.1	102.4
トルエン	0.0041	0.0042	0.0042	0.0042	103.9	102.9	103.1
エチルベンゼン	0.0233	0.0240	0.0240	0.0239	103.3	103.1	102.8
m-キシレン	0.0288	0.027	0.027	0.027	92.7	93.8	93.9
クメン	0.0052	0.005	0.005	0.005	99.0	100.6	98.6
o-キシレン	0.0241	0.024	0.024	0.024	100.0	100.8	100.0
p-ジエチルベンゼン	0.0052	0.005	0.005	0.005	98.1	100.6	98.1

* 測定された質量 % は、各メソッドでのデュアルチャンネルの結果の平均です。

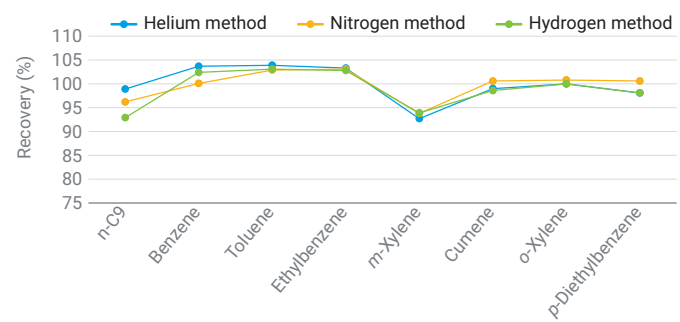


図 5. p-キシレンの添加不純物の回収率プロット

OpenLab CDS による定量とレポート

ASTM D7504 では、各ピークの調整済みレスポンスをその ECN に従って正規化することで、サンプル不純物を定量します。OpenLab CDS ソフトウェアでは、プリセットメソッドを用いて生データを処理することで、ピーク面積の調整、正規化、レポート生成を簡単に実行できます。データ処理メソッドにおける主な設定は次のとおりです。

- 検量線テーブルで手動係数モードを有効にして、各不純物の ECN を使用してレスポンスを調整する。

Name	Use in normalization	Mode	Manual factor
Toluene-B	☒	Manual factor	0.919500000
Toluene-F	☒	Manual factor	0.919500000
1,4-dioxane-B	☒	Manual factor	3.077400000
1,4-Dioxane-F	☒	Manual factor	3.077400000

- キャリブレーションタイプ設定で正規化関数を有効にし、**Apply correction factors to normalized concentrations** を選択して、調整済みの面積に基づく正規化を実行する。

☒ Normalize to

100.00 %

☐ Include ISTD amount

☒ Apply correction factors to normalized concentrations

- ターゲット信号に関する正規化レポート生成のために、**NormAmount** テンプレートや自分で定義したテンプレートを選択する。

Report template

NormAmount.rdl

Report selected signals

FID1A; FID2B

これらのメソッドを設定し、取り込んだデータにメソッドを関連付けると、データ処理の完了時に正規化レポートが生成されます。例として、フロントチャンネルでのベンゼンチェック用標準液の定量レポートを図 6 に示します。

Compounds and unknown peaks results					
RT (min)	Type	Name	Group name	Area	Amount
3.917	VB	n-C6		36.876	36.88
8.257	BB	Benzene		127023.695	115528.05
12.274	BB	Toluene		11.226	10.32
13.202	BB	1,4-Dioxane		0.762	2.34
16.515	BB	p-Xylene		6.207	5.75
16.796	BB	m-Xylene		6.203	5.75
18.114	BB	Cumene		1.975	1.84
18.627	BB	o-Xylene		4.565	4.23
19.538	BB	n-Propylbenzene		22.803	21.27
23.295	BB	n-Butylbenzene		11.288	10.58
				Sum:	99.99
Groups results					
Name	Group type	Total area	Amount	Norm. amount	
Non-aromatics	Timed group				
non-Aromatics	Timed group (3.5 Min:16 Min)	7.734	7.73	0.00669	

図 6. ベンゼンチェック用標準液 (フロントチャンネル) の定量レポート

結論

Agilent 8860B ガスクロマトグラフィーシステムと 2 つの同一の分析チャンネルを組み合わせ、3 種類のキャリアガスを使用して、単環式芳香族溶媒中の不純物を分析しました。ASTM D7504 メソッドに従い、各分析チャンネルの分離能、感度、定量精度、回収率を評価し、満足のいく結果を得ることができました。2 つのチャンネル間の定量結果は、相互に一貫性があります。

- カラム分離能の化合物ペアでは、300 ppm の m-キシレンと p-キシレン溶媒で H/V が 5:1 以上という優れた分離能を示しました。
- 各分析チャンネルでのベンゼンの LOD は 0.0001 % 未満で、ASTM D7504 で定められている 0.0002 % という LOD 要件を十分に満たしています。
- チェック用標準液中のほとんどの不純物のレスポンスと質量濃度精度は 1 % で、D7504 の精度要件を十分に満たしています。
- 不純物を添加した場合、93 ~ 105 % という優れた回収率を達成しました。これは、8860B GC システムでの定量精度が優れていることを示しています。
- 2 つのチャンネル間のすべてのプローブ不純物の定量差異は再現性しきい値 (R) 未満です。これはチャンネル間の一貫性が高いことを示しています。

機器の性能が優れているだけでなく、Agilent OpenLab CDS ソフトウェアで ECN ベースの正規化ができるため、定量 とレポート生成を簡単かつ迅速に実行できます。

8860B デュアルチャンネル GC システムと OpenLab CDS ソフトウェアを組み合わせることで、単環式芳香族溶媒中の不純物を、十分な精度で正確、確実に分析できます。そのため、シングルチャンネルの分析システムと比べて、ラボの生産性を大幅に向上させることができます。

参考文献

1. ASTM D7504-23. Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number. ASTM International, **2023**.
2. Scott, H. Agilent 8850 GC システムによるASTM D7504 準拠の単環芳香族炭化水素の分析.アジレント・テクノロジー アプリケーションノート, 5994-7409JAJP, **2024**.
3. Zhang, Y. 8860 GC システムおよび オンボードデータ処理を用いた単環式芳香族溶媒の分析メソッド.アジレント・テクノロジー アプリケーションノート, 5994-1586JAJP, **2022**.

付録

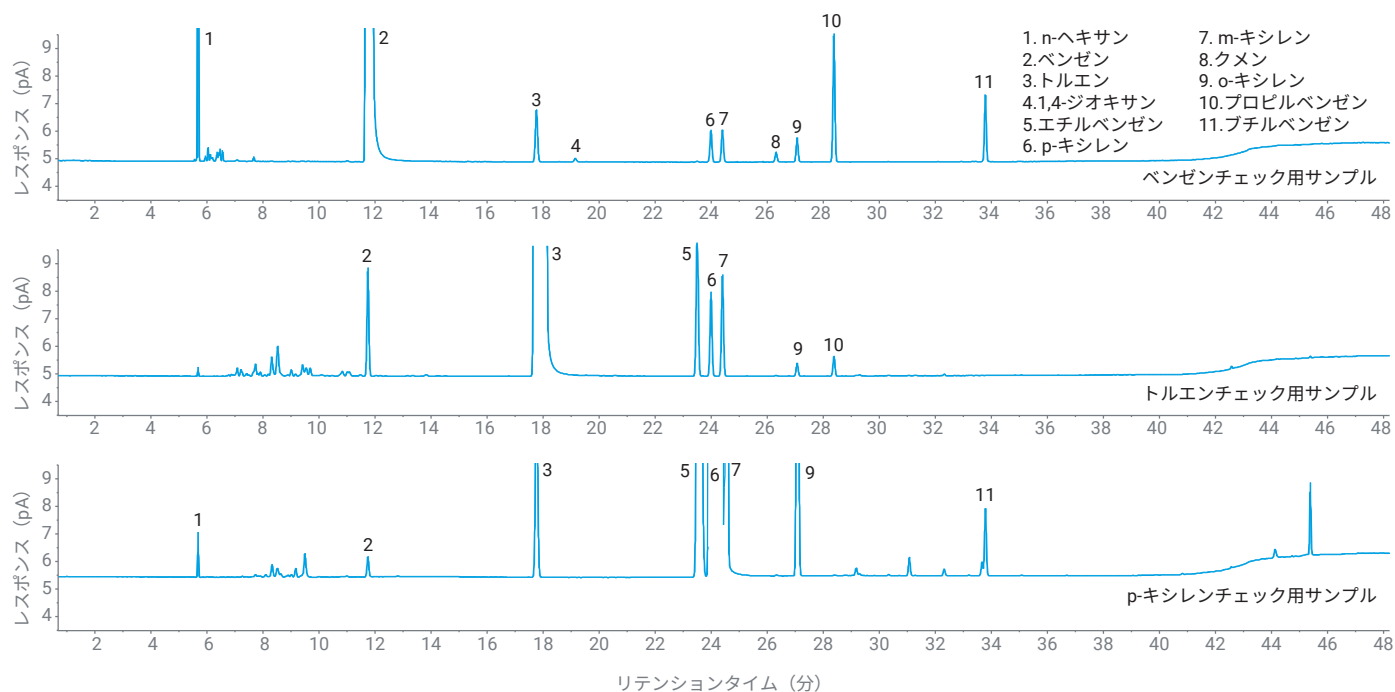


図 A1. 窒素キャリアガス使用時のフロントチャネルでのベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液

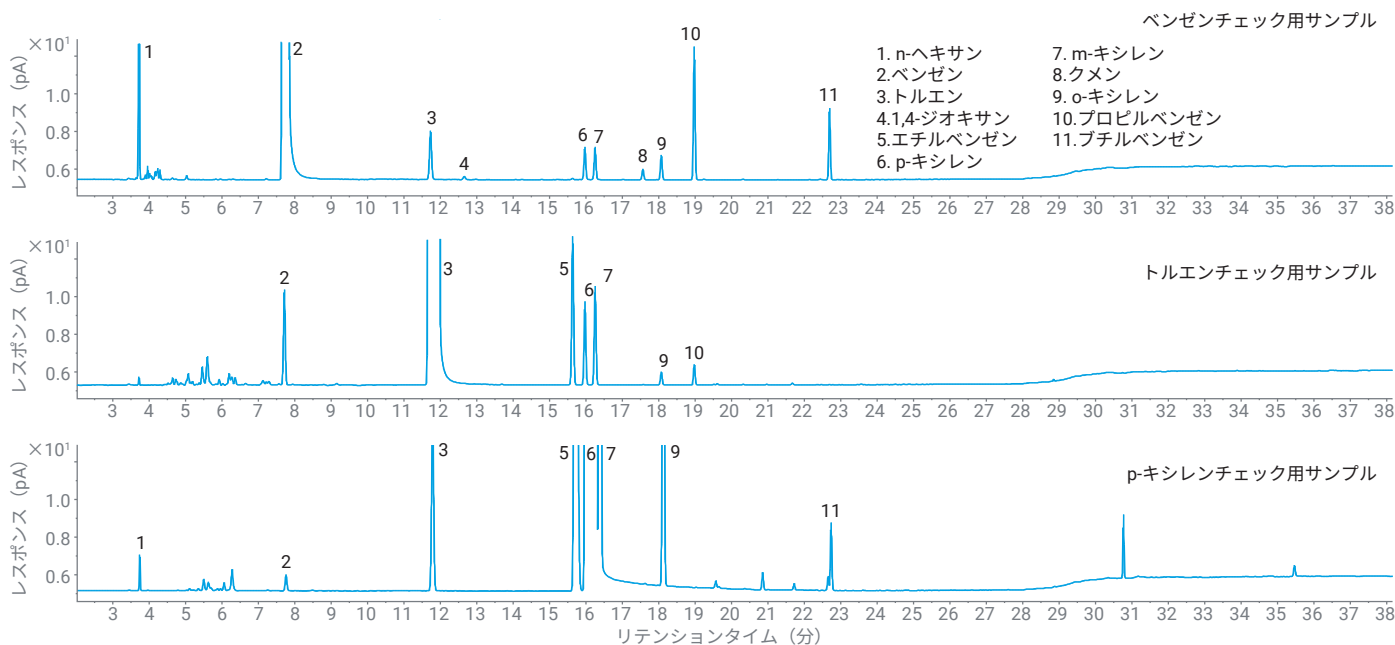


図 A2. 水素キャリアガス使用時のフロントチャネルでのベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液

表 A1. 窒素キャリアガス使用時のベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液の不純物のレスポンス精度

ベンゼンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
n-C ₆	0.030945	0.657	33.124	0.683	0.031025	0.599	32.662	0.684	-8E-05	
ベンゼン	99.913267	0	117,932.271	0.652	99.913796	0	115,654.795	0.699	-0.000529	0.0247
トルエン	0.009157	0.504	10.66	0.89	0.009046	0.414	10.357	0.877	0.000111	0.011
1,4-ジオキサン	0.002134	4.828	0.742	5.076	0.002093	3.639	0.716	3.771	4.1E-05	
p-キシレン	0.00518	0.476	5.981	0.95	0.005123	0.741	5.818	1.17	5.7E-05	
m-キシレン	0.005188	0.791	5.991	1.336	0.005129	0.737	5.824	0.858	0.000059	
クメン	0.001633	0.844	1.874	1.208	0.001639	1.403	1.85	1.441	-6E-06	
o-キシレン	0.0038	0.599	4.387	1.028	0.003772	0.759	4.283	1.111	2.8E-05	
プロピルベンゼン	0.019166	0.556	21.992	0.95	0.018928	0.48	21.36	0.938	0.000238	
ブチルベンゼン	0.009529	0.607	10.879	1.006	0.00945	0.724	10.611	1.092	7.9E-05	
トルエンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
ベンゼン	0.015697	0.2	18.12	0.419	0.015303	0.16	17.36	0.501	3.94E-04	0.0022
トルエン	99.923097	0	114,391.735	0.471	99.922945	0	112,292.422	0.524	1.52E-04	0.0131
エチルベンゼン	0.026886	0.108	30.357	0.532	0.027108	0.151	30.172	0.556	-0.000222	0.0029
p-キシレン	0.013231	0.164	14.94	0.561	0.013321	0.243	14.827	0.504	-9E-05	0.0029
m-キシレン	0.015919	0.215	17.974	0.562	0.016052	0.197	17.866	0.42	-0.000133	0.0037
o-キシレン	0.002093	1.467	2.364	1.624	0.002121	1.626	2.361	1.884	-2.8E-05	0.002
n-プロピルベンゼン	0.003077	0.58	3.453	0.697	0.00315	0.858	3.485	1.155	-7.3E-05	0.0028
p-キシレンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
n-C ₆	0.002571	0.879	2.718	0.794	0.002583	0.88	2.856	1.241	-1.20E-05	0.0043
ベンゼン	0.002684	0.51	3.121	0.74	0.00269	0.937	3.272	1.493	-6.00E-06	0.0013
トルエン	0.033585	0.218	38.62	0.851	0.033417	0.122	40.195	0.751	0.000168	0.0027
エチルベンゼン	0.247285	0.025	282.044	0.774	0.246304	0.031	293.827	0.706	0.000981	0.001
p-キシレン	99.238055	0.002	113,187.456	0.791	99.234597	0	118,381.161	0.718	0.003458	0.0173
m-キシレン	0.376102	0.543	428.981	1.243	0.377082	0.101	449.835	0.642	-0.00098	0.0165
o-キシレン	0.088837	0.075	101.324	0.801	0.088327	0.053	105.368	0.682	0.00051	0.0024
n-プロピルベンゼン	0.00902	0.3	10.173	0.817	0.008986	0.24	10.6	0.913	3.40E-05	0.0017

表 A2. 水素キャリアガス使用時のベンゼン、トルエン、および p-キシレンチェック用標準液の不純物のレスポンス精度

ベンゼンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
n-C ₆	0.02997	0.621	31.931	1.237	0.029843	0.565	30.028	0.628	0.000127	
ベンゼン	99.904905	0.001	117,028.727	0.736	99.907062	0	110,530	0.359	-0.002157	0.0247
トルエン	0.009356	0.394	10.841	0.639	0.009212	0.395	10.081	0.48	0.000144	0.011
1,4-ジオキサン	0.002477	2.937	0.847	2.989	0.002246	3.088	0.734	2.94	0.000231	
p-キシレン	0.005357	0.69	6.156	0.614	0.005266	0.508	5.716	0.653	9.1E-05	
m-キシレン	0.005377	0.617	6.179	0.559	0.005278	0.633	5.728	0.722	9.9E-05	
クメン	0.001722	1.144	1.967	1.295	0.001695	0.861	1.828	0.963	2.7E-05	
o-キシレン	0.003959	0.629	4.55	0.679	0.00388	0.52	4.211	0.627	7.9E-05	
プロピルベンゼン	0.019965	0.736	22.799	0.639	0.019564	0.554	21.101	0.668	0.000401	
ブチルベンゼン	0.00996	0.946	11.317	0.96	0.009792	0.539	10.508	0.652	0.000168	
トルエンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
ベンゼン	0.015375	0.74	17.831	1.405	0.015102	0.752	16.678	0.823	2.73E-04	0.0022
トルエン	99.922293	0	114,619.152	0.99	99.9226	0	1,09153	0.481	-3.07E-04	0.0131
エチルベンゼン	0.027282	0.357	31.038	1	0.027268	0.348	29.542	0.644	1.4E-05	0.0029
p-キシレン	0.01345	0.465	15.302	0.961	0.013394	0.336	14.512	0.582	5.6E-05	0.0029
m-キシレン	0.016169	0.341	18.395	1.026	0.016219	0.546	17.571	0.798	-5E-05	0.0037
o-キシレン	0.002212	2.805	2.516	3.015	0.002186	2.964	2.368	2.833	0.000026	0.002
n-プロピルベンゼン	0.003219	1.264	3.639	1.115	0.003231	3.479	3.401	1.215	-1.2E-05	0.0028
p-キシレンチェック用標準液										
不純物	フロントチャネル				バックチャネル				2 つのチャネルの 差異	再現性限界 (R)
	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%	質量 %	質量 % RSD	面積	面積 RSD%		
n-C ₆	0.002232	1.022	2.459	1.129	0.002407	0.489	2.398	1.076	-1.75E-04	0.0043
ベンゼン	0.002439	0.47	2.954	1.033	0.002565	0.538	2.81	1.195	-1.26E-04	0.0013
トルエン	0.032358	0.218	38.763	0.869	0.032849	0.16	35.597	0.972	-0.000491	0.0027
エチルベンゼン	0.248691	0.016	295.476	0.928	0.247325	0.071	265.823	1.039	0.001366	0.001
p-キシレン	99.225286	0.001	117,891.859	0.933	99.215055	0.006	1,06636	1.088	0.010231	0.0173
m-キシレン	0.378024	0.197	449.142	1.032	0.390048	1.702	419.274	2.615	-0.012024	0.0165
o-キシレン	0.090252	0.075	107.23	1.04	0.08917	0.063	95.839	1.04	0.001082	0.0024
n-プロピルベンゼン	0.009438	0.153	11.087	0.982	0.009155	0.268	9.73	0.915	2.83E-04	0.0017

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp
カスタマコンタクトセンタ
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。