

# プレフラクショネータを搭載した Agilent 7890 シリーズ GC による 粗ブタジエンおよび C<sub>4</sub> 混合 ストリームの高精度分析

## アプリケーションノート

HPI

### 著者

Chunxiao Wang  
Agilent Technologies (Shanghai) Co Ltd.  
412 YingLun Road  
Waigaoqiao Free Trade Zone  
Shanghai 200131  
P.R. China

### 概要

以前のアプリケーションノート [1] では、Agilent 7890 シリーズ GC を、ポストカラムバックフラッシュを使用した高圧液体インジェクタ (HPLI) と組み合わせて構成することで、モノマーグレードの 1,3-ブタジエンに含まれる微量炭化水素不純物の分析精度が向上することを示しました。このアプリケーションノートでは、CFT (キャピラリー・フロー・テクノロジー) に基づくプレカラムバックフラッシュシステムを使用して、粗ブタジエンおよび C<sub>4</sub> ストリームに含まれる極性化合物や重質成分が、繊細で高価なアルミナ PLOT カラムに入ることを防いだ分析例を紹介します。この方法では、アルミナカラムは保護され、数多くの注入後も性能を維持します。軽質炭化水素が良好に分離され、リテンションタイム (RT) の再現性も向上します。

### はじめに

水蒸気分解プロセスで分離された粗混合 C<sub>4</sub> ストリームはブタジエン抽出ユニットに送られ、ここでブタジエンが抽出蒸留により他の C<sub>4</sub> から分離されます [2]。NMP (n-メチルピロリドン) に基づくブタジエンの抽出、水分離、ACN (アセトニトリル) 抽出など、使用する抽出蒸留プロセスにはいくつかのものが 있습니다。ほとんどのプロセスでは水抽出を使用します。モノマーグレードの 1,3-ブタジエンを生成する前の粗 1,3-ブタジエンストリームには混入水、抽出溶媒、およびその他の不純物が含まれています。



Agilent Technologies

以前のアプリケーションノートでは、GS-Alumina カラム (50 m × 0.53 mm、10.00 μm) が微量不純物分析のための理想的なカラムであることが示されました [1]。ただし、粗 1,3-ブタジエン中に存在する水が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面に吸着され、リテンションタイムが早くなります。この問題に対しては、各分析の後、または何回かの分析後にカラムを高温で焼き出しを行い、水を取り除くことで回避できます。ただし、このプロセスには時間がかかります。

このアプリケーションノートでは、プレカラムバックフラッシュを使用して、水や極性溶媒、さらには高分子化合物がアルミナカラムに入る前に除去します。

プレカラムバックフラッシュシステムは、7890 シリーズ GC システムの AUX EPC チャンネルにより制御されるパージ付きユニオンの CFT デバイスをベースにしています。極性 HP-INNOWax カラムをプレカラムとして使用し、水、ACN などの極性溶媒、二量体などの高分子成分を保持します。軽質炭化水素がアルミナカラ

ムに入った後に、注入口の圧力を下げると、プレカラムの流れが反転し、極性および重質成分がスプリット/スプリットレス注入口 (SSL) のスプリットベントを通じてバックフラッシュされます。同時に、炭化水素はアルミナカラムで分離されます。バックフラッシュは分析中に完了するため、最大限の時間短縮が可能です。

## 実験方法

図 1 に構成図を示します。15 m × 0.53 mm、1 μm HP-INNOWax をプレカラム (最初のカラム) として、50 m × 0.53 mm、10.00 μm GS-Alumina を分析カラム (2 番目のカラム) として使用します。HPLI を使用してサンプルを注入します。EPC フロー (この例では PCM B-1) が分析カラムの流量を、SSL がプレカラムの流量を制御します。

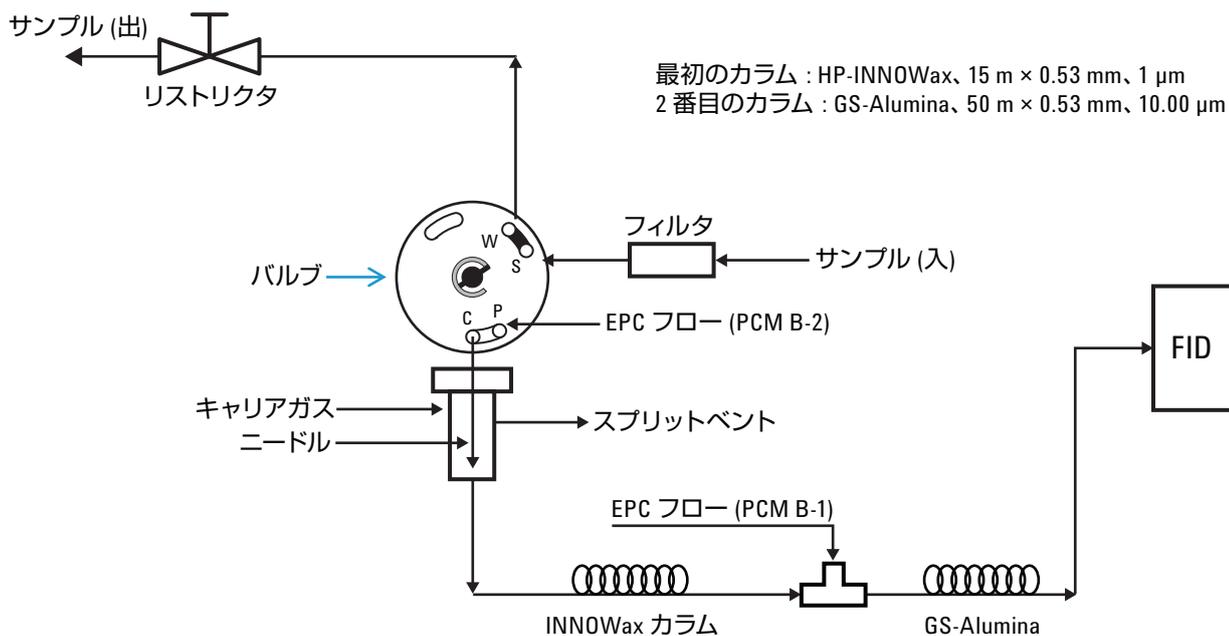


図 1. 構成図

バックフラッシュは、SSL でプレカラムの圧力を急激に下げよう  
 によりプログラミングすることにより行われます。カラムの入口  
 および出口を定義しておくことは非常に重要です。プレカラム  
 の入口は SSL、出口は PCM B-1 です。分析カラムでは、入口は  
 PCM B-1、出口は FID です。設定画面をそれぞれ図 2A および 2B  
 に示します。

	Rate mL/min per min	Value mL/min	Hold Time min	Run Time min
▶ (Initial)		4.9	1.7	1.7
Ramp 1	100	-22	0	30
*				

図 2A. プレカラム設定画面。この例では、バックフラッシュは 1.7 分後に始まります。

	Rate mL/min per min	Value mL/min	Hold Time min	Run Time min
▶ (Initial)		6.5	0	30
*				

図 2B. 分析中は常に 6.5 mL/min 流れるように設定された分析カラム流量

システムの設定を行う際には、PCM と注入口の圧力センサおよびフローセンサをゼロ調整する必要があります [4]。これにより、注入口およびパージ付きユニオンの圧力を確実に正しく制御できます。この手順は 7890A シリーズ GC ユーザーガイドに記載されています。アルミナカラムもキャリブレーションする必要があります。これは、このシステムでは、キャピラリカラムの流量がカラムサイズに左右されるからです。PLOT カラムに記載された膜厚は平均値であり、必ずしも正しい流量計算値が得られない可能性があることがわかっています。したがって、次の手順に従って GS-Alumina カラムの膜厚を確認する必要があります。

1. カラムを GC 注入口と検出器に取り付けます。
2. カラムの圧力を定圧モードに設定します。
3. この例ではメソッドに従ってオープン温度を 60 °C に、カラム圧を 9.8 psi に設定します。
4. 検出器でカラム流量を測定します (検出器のガスがオフになっていることを確認する)。この例では流量が 8.2 mL/min になっています。
5. カラムの長さ、ラベルに記載された内径、カラム圧、オープン温度、キャリアガスのタイプ (He) を流量カリキュレータの適切なフィールドに入力します [3]。図 3 に例を示します。流量カリキュレータの出口流量フィールドには何も入力しないでください。
6. 流量カリキュレータで、流量計算値 (出口流量) がカラム流量の測定値 8.2 mL/min と同じ値になるようにカラム内径を調節します。図 3 は、この例の有効な内径が 0.52 mm であることを示しています。

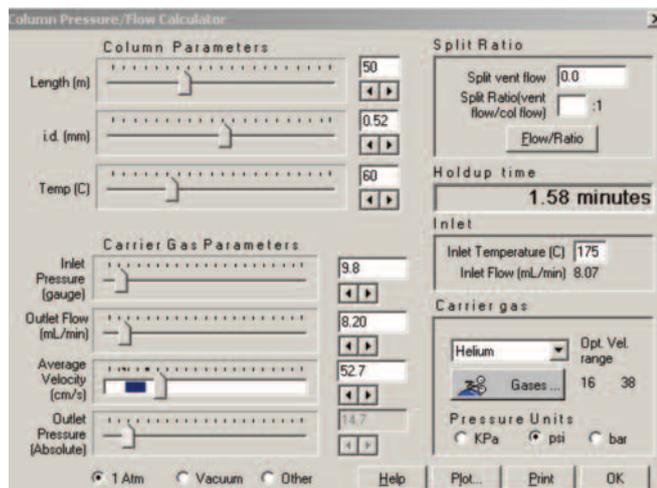


図 3. アルミナカラムのキャリブレーション

キャピラリカラムの内径は、チューブの公称内径から膜厚の 2 倍を引いた値です。したがって、このカラムに相当する膜厚は (530 – 520)/2 です。

これにより膜厚 5 μm 相当 が得られます。カラム 2 の膜厚を 5 μm に設定します。

表 1 に一般的な GC 条件を、表 2 にメソッド開発に使用するガス標準混合物を示します。一般に、プレカラム流量は、分析カラム流量の 70~85 % に設定する必要があります [4]。このアプリケーションノートでは、プレカラム流量 (4.9 mL/min) を分析カラム流量の約 75 % に設定します。これは、メソッド開発に適した一般的な目安です。

表 1. バックフラッシュを使用した構成 B に基づく 1,3-ブタジエンに含まれる不純物の分析の一般的な GC 条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890A シリーズ GC システム
注入ソース	高圧液体インジェクタ (HPLI)
注入ポート	スプリット/スプリットレス、120 °C、スプリット比 : 20:1 (炭化水素の濃度に従ってこれよりも高いまたは低いスプリット比を使用)
サンプルサイズ	0.5 μL (液体)
HPLI の EPC 流量	30 mL/min
バルブ温度	120 °C
オープン温度プログラム	60 °C で 3 分間保持、5 °C/min で 60~105 °C、3 分間保持 5 °C/min で 105~150 °C、3 分間保持 30 °C/min で 150~180 °C、3 分間保持
カラム 1	INNOWax 15 m × 0.53 mm、1 μm
カラム 1 の流量 (He)	4.9 mL/min
カラム 2	GS-Alumina 50 m × 0.53 mm、10.00 μm
カラム 2 の流量 (He)	6.5 mL/min、定流量モード
FID	
温度	200 °C
H <sub>2</sub> 流量	40 mL/min
空気流量	400 mL/min
メイクアップ (N <sub>2</sub> )	40 mL/min

## 結果と考察

### バックフラッシュのタイミング設定

INNOWax プレカラムは水、ACN などの極性溶媒、また二量体などの高分子成分を保持すると同時に、軽質炭化水素をすばやく通過させます。炭化水素がパージ付きユニオンを通過した後に注入口の圧力を下げると、最初のカラムの流れが反転して極性成分をバックフラッシュし、2 番目のアルミナカラムでは分析が継続されます。

図 4 の上のクロマトグラムは HP- INNOWax、15 m × 0.53 mm、1 μm での分離を示しています。実験は図 1 に示したシステムに基づいて行いました。ただし、コーティングのない不活性処理済フェーズドシリカチューブであるリストリクタを GS-Alumina の代わりに使用しました。リストリクタの長さと同径は、GS-Alumina、50 m × 0.53 mm、10.00 μm と同じ流量と圧力特性を持つように選択しました。標準 No.1 のサンプルを水およびメタノールと一緒にスパイクします。このクロマトグラムでは、極性 INNOWax カラムは 1,3-ブタジエンとその他の C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 炭化水素を保持せず、これらはグループ (最初のグループ) として溶出します。ただし、水やメタノールなどの極性化合物は INNOWax に保持されます。水はメタノールの後に溶出しますが FID では見られません。二量体はさらに後で溶出します。このため、バックフラッシュのための十分な時間があります。図 4 の下のクロマトグラムは、メタノールと二量体が、2 分後に開始されるバックフラッシュにより除去されることを示しています。

バックフラッシュ時間の最適化は、バックフラッシュ時間を少しずつ変化させた複数のメソッドをシーケンスで実行することにより容易に行うことができます。標準 No. 1 は、図 1 に示すシステムのシーケンスに使用します。

表 2. 標準サンプルの情報

標準 No. 1

化合物	量 [% w/w]
プロパン	1.8500e-2
プロピレン	1.1230e-1
イソブタン	7.2690e-2
ブタン	6.2780e-2
プロパジエン	8.5210e-2
t-2-ブテン	9.7800e-2
1-ブテン	1.0410e-1
イソブチレン	1.2890e-1
c-2-ブテン	3.2740e-2
イソペンタン	3.0320e-3
n-ペンタン	5.0110e-3
1,2-ブタジエン	1.1080e-1
1,3-ブタジエン	バランス
プロピン	1.5150e-2
酢酸ビニル	1.8590e-2
エチルアセチレン	1.0430e-2

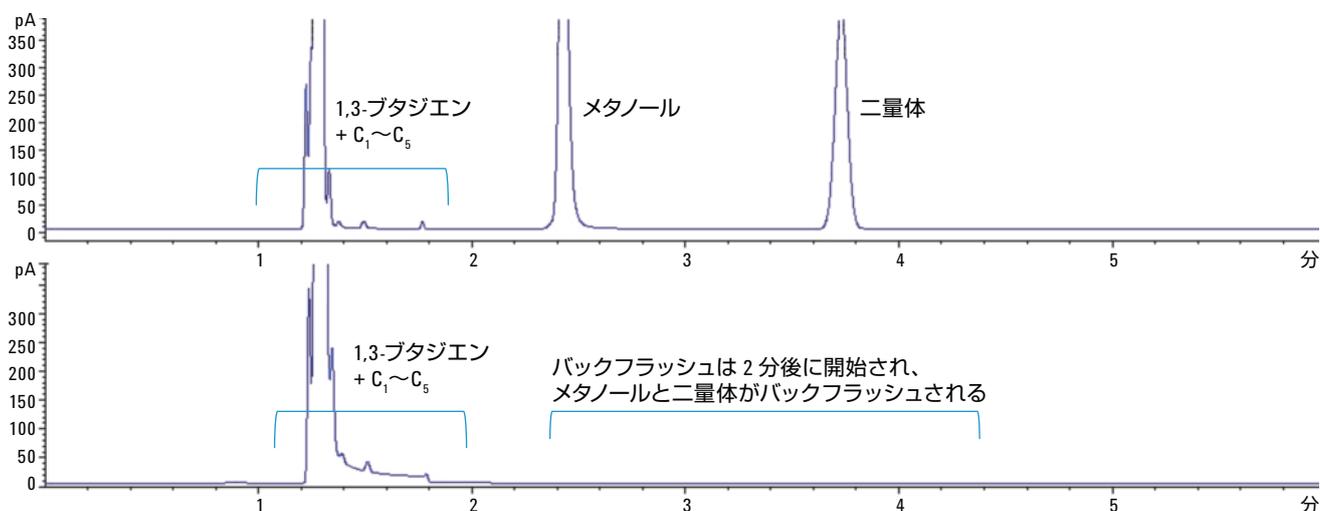


図 4. HP-INNOWax での分離

この例では、バックフラッシュ時間を 1.2 分に設定します。INNOWax カラムでは VA は EA の後に溶出するため、クロマトグラムの最後のピークは酢酸ビニル (VA) です。図 5 に示すように、ピークサイズが保持され、VA ピークが現れるまで (この例では 1.4 分) バックフラッシュ時間を 0.1 分単位で調整します。1.4 分プラス 0.3~0.6 秒 (この実験では 1.7~2.0 分) をバックフラッシュ時間として使用できます。

## バックフラッシュによるリテンションタイムの再現性向上と分析時間の短縮

バックフラッシュを使用しないと、粗 1,3-ブタジエンに含まれる水および極性化合物がアルミナカラムの性能に影響を与え、

RT の再現性を低下させ、繊細な固定相に損傷を与えます。また、1,3-ブタジエンは、保管時の重合を防ぐために通常は阻害剤とともに保存する反応性分子です。ただし、阻害剤が存在していても、長時間後には少量の 1,3-ブタジエン二量体 (4-ビニルシクロヘキセン) が形成されます。このため、長い空焼き時間が必要です。

図 6 に、バックフラッシュにより分析サイクルタイムが大幅に短縮されることを示します。バックフラッシュを使用しない場合は、180 °C でさらに 36 分維持し、カラムから二量体を溶出させる必要があります。

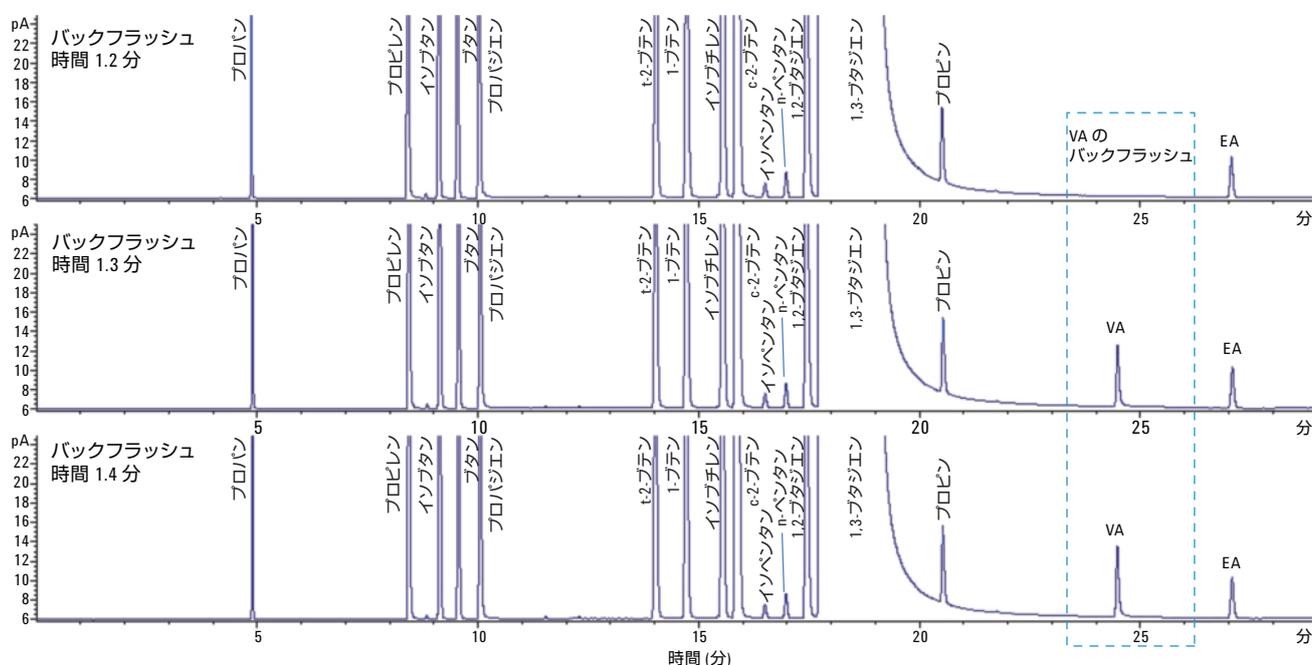


図 5. バックフラッシュ時間の設定

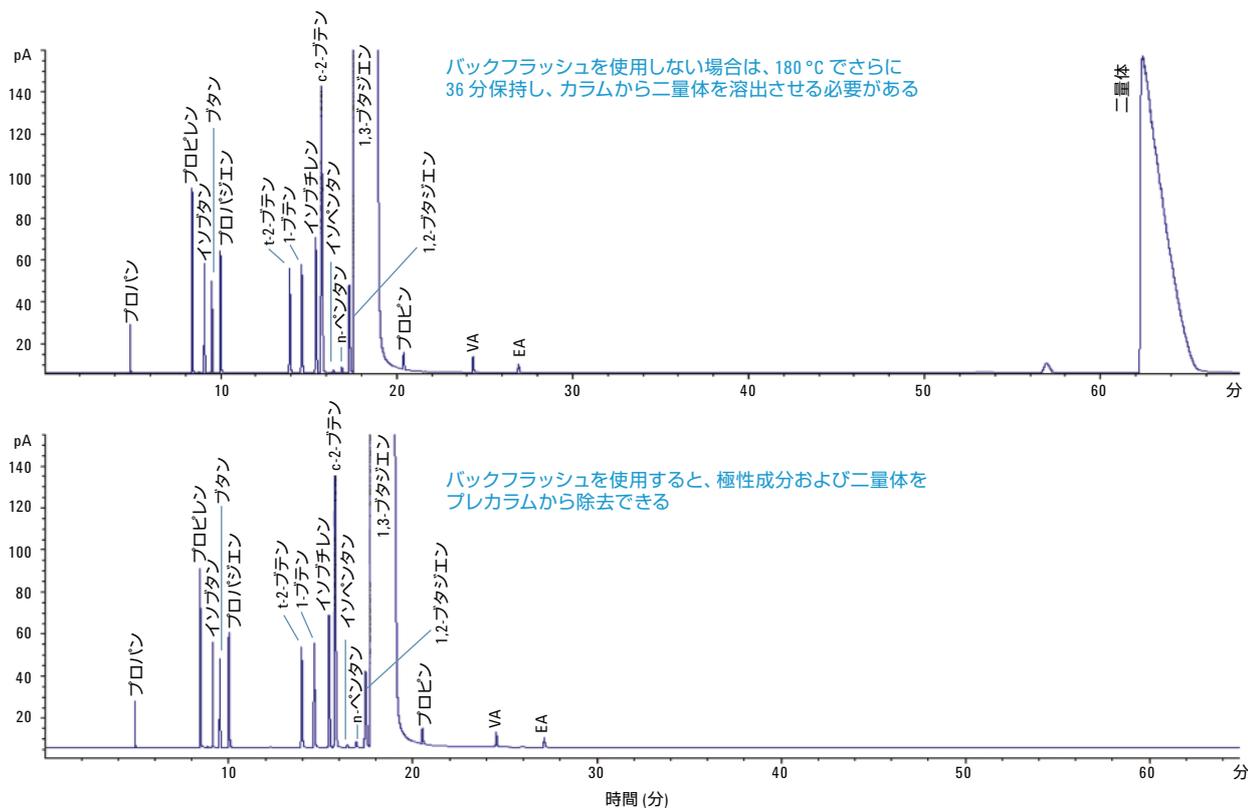


図 6. バックフラッシュを使用した場合と使用しなかった場合のクロマトグラム

図 7 に、石油化学メーカーから入手した C<sub>4</sub> 混合物サンプルのクロマトグラムを示します。水や溶媒を含む極性成分に加えて二量体がバックフラッシュされます。この実験では、サンプルシリンダを 100 psig の窒素で加圧します。ヘリウムを使用することもできます。スプリット比は 150:1 で、バックフラッシュ時間は 1.9 分です。

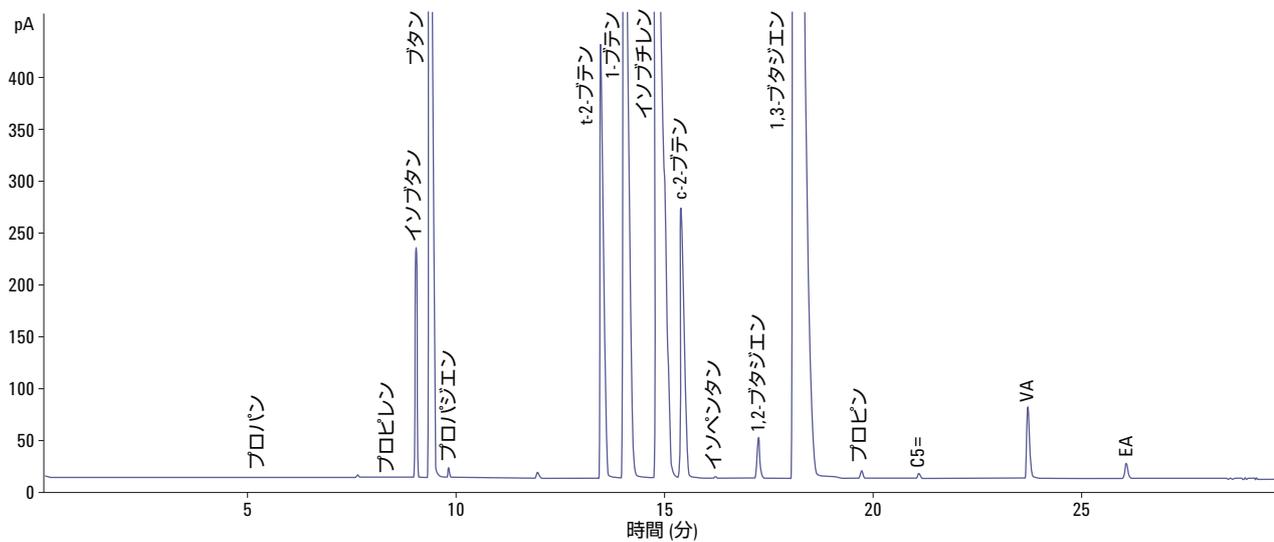


図 7. プラントサンプル、混合 C<sub>4</sub> ストリーム分析

図 8 に標準 No.1 の 20 回連続注入を示します。図 9 は、バックフラッシュを使用した 50 回のサンプル分析の後のブランク分析です。ブランク分析は、バックフラッシュの後にカラムが非常にクリーンであることを示しています。

HP-INNOWax カラムは極性のある含酸素化合物による繊細な固定相の損傷を防ぐため、GS-Alumina の性能は数多くの注入後も保持されます。高分子二量体もバックフラッシュされます。したがって RT の再現性が向上します。表 3 は、バックフラッシュにより RT の再現性が向上していることを示します。

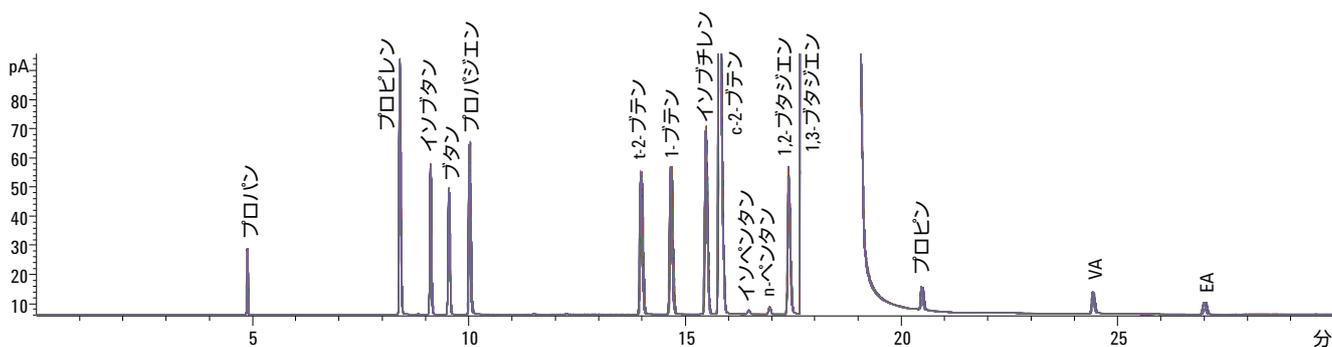


図 8. バックフラッシュを使用した 20 回の分析の重ね表示

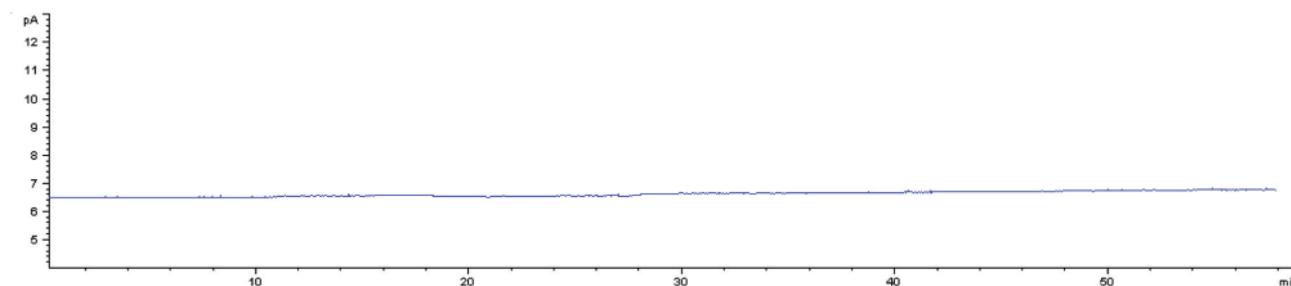


図 9. バックフラッシュを実行した 50 回の分析後のブランク分析

表 3. バックフラッシュによる RT の再現性の向上

バックフラッシュを使用

化合物	面積 n=20			RT n=20		
	平均値	標準偏差	RSD%	平均値	標準偏差	RSD%
プロパン	35.640	0.237	0.67	4.875	0.001	0.03
プロピレン	225.706	1.522	0.67	8.398	0.003	0.03
イソブタン	142.680	0.973	0.68	9.106	0.003	0.04
ブタン	122.406	0.845	0.69	9.532	0.003	0.03
プロパジエン	166.380	2.033	1.22	10.003	0.006	0.06
t-2-ブテン	192.217	1.351	0.70	13.971	0.008	0.06
1-ブテン	210.954	1.459	0.69	14.661	0.010	0.07
イソブチレン	266.110	1.861	0.70	15.475	0.008	0.05
c-2-ブテン	678.610	4.804	0.71	15.787	0.007	0.04
イソペンタン	5.899	0.049	0.83	16.467	0.002	0.01
n-ペンタン	9.947	0.079	0.80	16.946	0.002	0.01
1,2-ブタジエン	208.015	1.386	0.67	17.395	0.005	0.03
1,3-ブタジエン	190,227.938	1,303.406	0.69	17.690	0.003	0.02
プロピン	30.442	0.323	1.06	20.460	0.009	0.04
酢酸ビニル	30.149	0.272	0.90	24.415	0.007	0.03
エチルアセチレン	20.264	0.181	0.89	26.995	0.012	0.04

バックフラッシュなし\*

化合物	面積 n=20			RT n=20		
	平均値	標準偏差	RSD%	平均値	標準偏差	RSD%
プロパン	36.122	0.28	0.78	4.839	0.004	0.07
プロピレン	228.800	1.77	0.77	8.356	0.009	0.11
イソブタン	144.792	1.17	0.81	9.056	0.008	0.09
ブタン	124.262	1.01	0.81	9.482	0.009	0.09
プロパジエン	167.013	1.55	0.93	9.966	0.011	0.11
t-2-ブテン	195.179	1.56	0.80	13.912	0.016	0.11
1-ブテン	214.122	1.72	0.80	14.593	0.017	0.12
イソブチレン	270.141	2.16	0.80	15.398	0.016	0.11
c-2-ブテン	689.040	5.48	0.79	15.710	0.016	0.10
イソペンタン	5.992	0.06	1.01	16.388	0.014	0.09
n-ペンタン	10.087	0.08	0.80	16.872	0.013	0.08
1,2-ブタジエン	209.559	1.70	0.81	17.472	0.115	0.66
1,3-ブタジエン	190,227.938	1,303.41	0.69	17.498	0.147	0.84
プロピン	30.266	0.31	1.01	20.456	0.019	0.10
酢酸ビニル	30.149	0.27	0.90	24.405	0.019	0.08
エチルアセチレン	20.487	0.20	0.98	26.996	0.030	0.11

\* 180 °C でさらに 36 分間保持

## 結論

高圧液体インジェクタ (HPLI) および CFT パージ付きユニオンを使用して構成された Agilent 7890 シリーズ GC システムを用いて、水などの極性成分が含まれる粗ブタジエンと混合 C<sub>4</sub> ストリームの高精度分析を行います。精度と安定性の高いエレクトロニックニューマティックコントロール (EPC) を使用した CFT パージ付きユニオンにより、中間点バックフラッシュを行い、混合 C<sub>4</sub> ストリームや粗ブタジエンに含まれる水などの極性成分や二量体などの重質成分が繊細で高価なアルミナ PLOT カラムに入ることを防止できます。この方法で、アルミナカラムを保護し、数多くの注入後も性能を維持します。軽質炭化水素も良好に分離され、リテンションタイムの再現性も向上します。

## 参考文献

1. Chunxiao Wang: Improved Gas Chromatograph Method for the Analysis of Trace Hydrocarbon Impurities in 1,3-Butadiene, Agilent Technologies publication, 5991-1499EN, November 20, 2012.
2. Wm. Claude White, Butadiene production process overview, *Chemico-Biological Interactions* 166 (2007) 10–14.
3. Flow Calculator software:  
[www.agilent.com/chem/flowcalculator](http://www.agilent.com/chem/flowcalculator).
4. Roger L Firor: 原油中の軽質留分などの分析用高性能プラフラクショネータ、アジレント・テクノロジー、資料番号 5990-5070JAJP, December 23, 2009.

## 詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

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損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2012

Printed in Japan

December 18, 2012

5991-1672JAJP



**Agilent Technologies**