

# 分解ガソリンの ASTM D6563 分析における キャリーオーバーの低減と再現性の向上

Agilent J&W DB-HeavyWAX GC カラム

## 著者

Vanessa Abercrombie  
Agilent Technologies, Inc.

## 概要

このアプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムを用いて分解ガソリンを分析し、カラムの性能を評価します。分解ガソリンは、キャリーオーバーや分析時間が長くなる原因となる高分子量の芳香族化合物を含むため、分析が困難です。J&W DB-HeavyWAX カラムは、最高使用温度が定温時 280 °C、プログラムされた場合 290 °C で、従来の WAX タイプカラムよりも高い温度で用いることができます。温度範囲が広がったことにより、分解ガソリンの分析の高速化と再現性の向上が実現します。

## はじめに

分解ガソリンは、水蒸気分解プロセスを用いたエチレン製造での副生成物であり、ガソリンのオクタンブースターや工業化学物質の原料として使用されます。水蒸気分解プロセスでは、長鎖炭化水素を短鎖炭化水素 (C5 から C12) にします。分解ガソリンの約 80 ~ 90 % がベンゼン、トルエン、キシレン (BTEX と呼ばれます) から成ります。残りの成分には高分子量の炭化水素や芳香族化合物が含まれることがあります<sup>1</sup>。

沸点の高い化合物が含まれる可能性があるため、ASTM D6563<sup>2</sup> に従った分解ガソリンの分析は、分析上の問題を引き起こす可能性があります。GC 分析で最終ホールド時間を長くすると、溶出時間の遅い化合物が溶出されることもあります。しかし、分析時間も長くなり、カラムの寿命が短くなります。すべての半揮発性化合物を溶出させるために、既定の最高許容使用温度 (MAOT) を超えた温度で分析すると、カラムの固定相を損傷させるリスクがあります。この損傷により次の問題点が生じます。

- リテンションタイムのシフト
- 高いカラムブリード
- 長時間分析による、化合物の溶出順序の変化<sup>3</sup>

一般的に、WAX タイプカラムは、ポリシロキサン固定相と比較して高い温度で用いるとカラムブリードが高くなります。すなわち、熱安定性が低いカラムほど、カラムブリードが高くなります。熱安定性が低くなると、工業化学物質や分解ガソリンのアプリケーションが困難になることがあります。

Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムは温度上限が引き上げられており、定温時に 280 °C、プログラムされた場合 290 °C となります。この高い温度上限により、分解ガソリンサンプルに含まれる沸点の高い化合物の分析が、カラムの固定相を損傷せずに可能になります。このアプリケーションノートでは、DB-HeavyWAX カラムの高い温度上限の利点と、分解ガソリンを ASTM D6563 に従って分析した場合、どれだけ再現性が向上し、キャリアオーバーが低減するかについて検証します。

## 試薬と実験方法

Agilent 7890 GC/FID スプリット/スプリットレス注入口付き、Agilent 7693 サンプラと Agilent MassHunter ソフトウェアを用いて GC/FID 分析しました。

## 結果と考察

分解ガソリンサンプルは希釈せずに Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムに注入し、ASTM D6563 に従って分析しました。最終オープン温度は 250 から 280 °C に上げました。DB-HeavyWAX カラムのカラムブリードと比較するために、他社製の従来の WAX カラムを用いて最終オープン温度を 250 °C で繰り返し分析しました。図 1 に示すように DB-HeavyWAX カラムを 280 °C で分析すると従来の WAX カラム、250 °C での分析よりカラムブリードが低くなります。最終温度 280 °C で DB-HeavyWAX カラムを用いた場合のカラムブリードは 8.2 pA で、最終温度 250 °C

で従来の WAX カラムを用いた場合のカラムブリードは 18.2 pA でした。従来の WAX カラムと比較して、高い温度の DB-HeavyWAX カラムを用いてカラムブリードが低くなったことから、DB-HeavyWAX カラムの熱安定性の向上が示されました。

沸点の高い炭化水素を含む分解ガソリンサンプルでは、DB-HeavyWAX カラムの高い MAOT により、高い沸点の化合物が早く溶出されるという利点があります。図 2 に示すように、高い温度で分析することにより、アントラセンなどの化合物が溶出されており、次の注入でキャリアオーバーのリスクがありません。

図 3 に、分解ガソリンの同じサンプルを最終温度 250 °C で DB-HeavyWAX カラムと Agilent J&W DB-WAX カラムを用いて分析した結果を示します。DB-WAX カラムと DB-HeavyWAX カラムは、分解ガソリンの分析で同じ選択性を示しています。

## 分析条件

GC 分析条件	
カラム	Agilent J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm (p/n 122-7162) Agilent J&W DB-WAX, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm (p/n 122-7062) 他社製の従来の WAX カラム 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm
キャリアガス	ヘリウム、定流量、1.2 mL/min
オープン	70 °C (10 分間)、5 °C/分で 280 °C まで昇温 (30 分間)
注入口	スプリットモード、250 °C、スプリット比 200:1
注入口ライナ	ウルトラライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール (p/n 5190-2295)
GC/FID	Agilent 7890B GC、FID 付
サンプラ	Agilent 7693 オートサンプラ
FID 条件	
温度	280 °C
水素	30 mL/min
空気	400 mL/min
カラム + メークアップガス	25 mL/min
消耗品	
セプタム	ブリード/温度最適化 (BTO)、11 mm セプタム (p/n 5183-4757、50 個)
ゴールドシール	ウルトラライナートゴールドシール (p/n 5190-6145、10 個)
バイアル	スクリュートップ、茶色、ラベル付、認定付、2 mL (p/n 5182-0716、100 個)
バイアルインサート	ガラスインサート、不活性化、250 μL (p/n 5181-8872、100 個)
バイアルキャップ	青色スクリュウキャップ、PTFE/赤シリコンセプタム、9 mm (p/n 5185-5820、500 個)
注入口/FID	85:15 ポリイミド: グラファイトフェーラル (p/n 5062-3508、10 個)

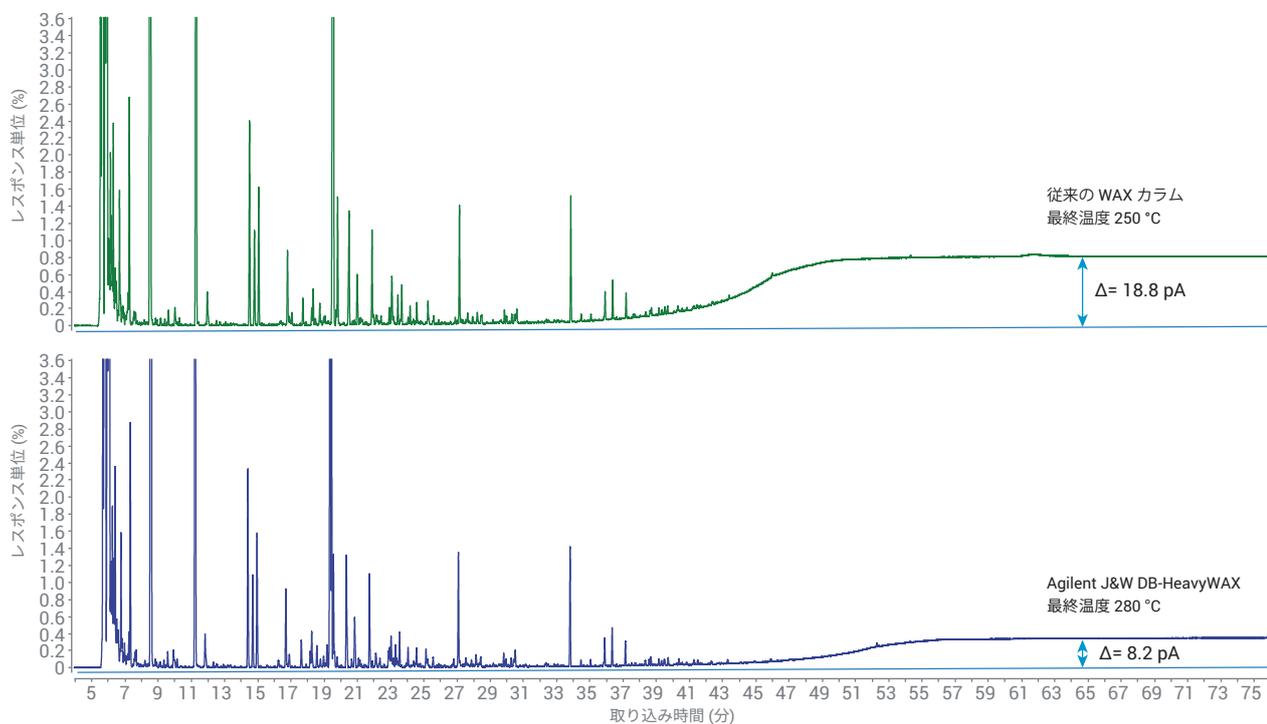


図 1. 分解ガソリンサンプルを最終温度 250 °C で従来の WAX カラムで分析した場合と、最終温度 280 °C で Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムで分析した場合の比較および各カラムのカラムブリードレベル

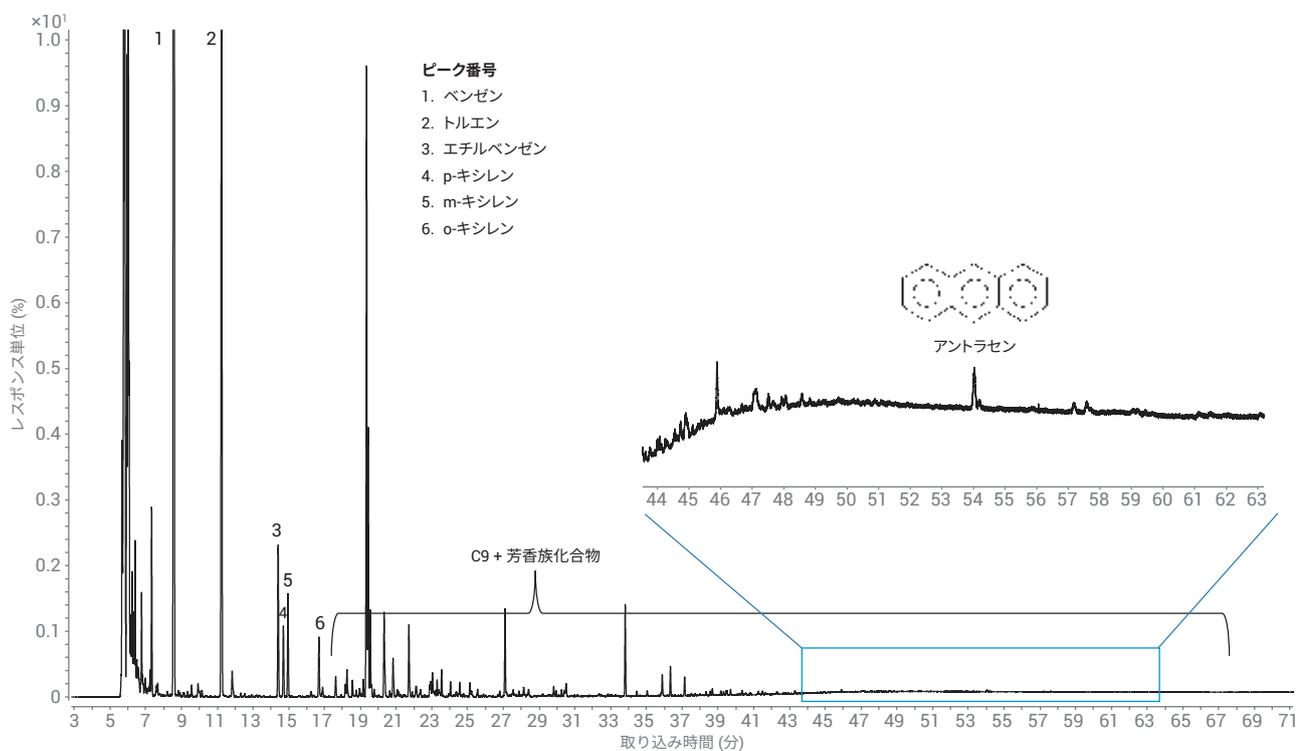


図 2. Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムを用いて分解ガソリンを最終温度 280 °C で分析した、溶出時間の遅い化合物の実証

## 結論

Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムは広い温度範囲で分析できます。よって、分解ガソリンに含まれる沸点の高い化合物の分析が可能になると同時に、サンプル間のキャリーオーバーも低減できます。また、カラムブリードの低下により、従来の WAX カラムと比較して DB-HeavyWAX カラムの熱安定性が向上していることが示されました。さらに、DB-HeavyWAX カラムには Agilent J&W DB-WAX と同等の選択性があります。したがって、従来の WAX カラムを DB-HeavyWAX カラムに変更する際、

簡単にメソッド変換ができます。このカラム変更には次のような利点もあります。

- より高い温度上限
- 安定性の向上
- 分子量のより大きい芳香族化合物の包括的な分析

## 参考文献

1. Yang, D.; et al. Pyrolysis Gasoline Hydrogenation in the Second-Stage Reactor: Reaction Kinetics and Reactor Simulation; Industrial & engineering chemistry research **2008**, 47, 1051–1057.

2. ASTM D6563. Standard Test Method for Benzene, Toluene, Xylene (BTX) Concentrates Analysis by Gas Chromatography.
3. Abercrombie, V.; Provoost, L. 「Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムの熱安定性および最高温度の向上」 Agilent Technologies Application Note, publication number 5991-9035JAJP, **2018**.

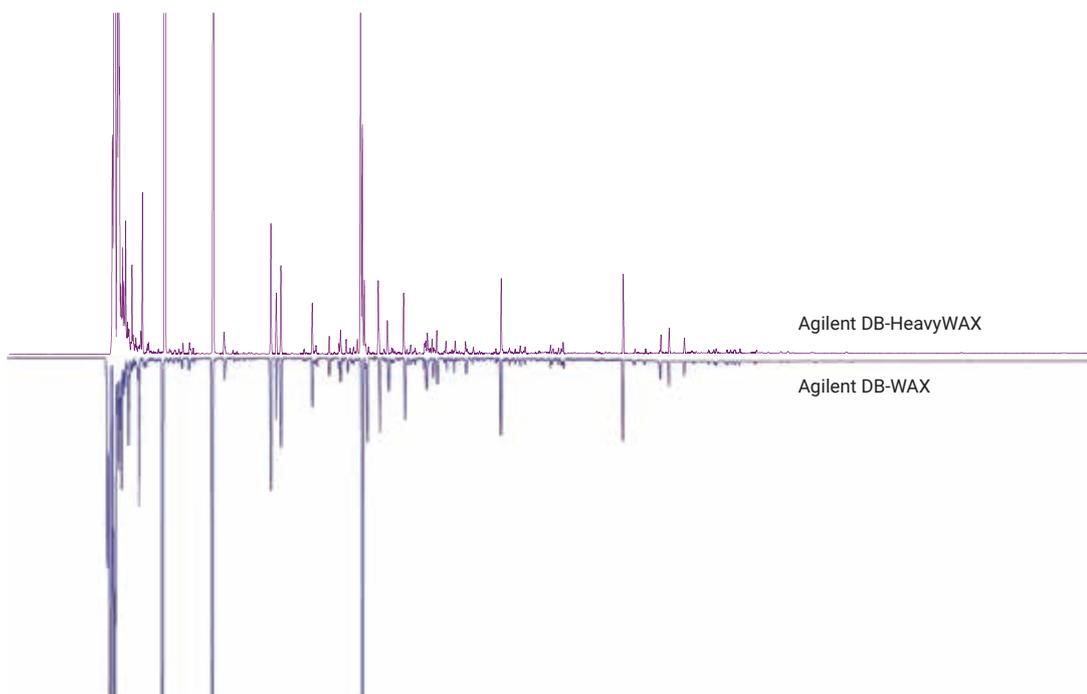


図 3. ASTM D6563 に従って分解ガソリンサンプルを Agilent J&W DB-HeavyWAX (60 m × 0.25 mm、0.25 μm) カラムと Agilent J&W DB-WAX (60 m × 0.25 mm、0.25 μm) カラムで分析した場合の選択性の比較

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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. 2018  
Printed in Japan, March 2, 2018  
5991-9115JAJP