アプリケーションノート

石油化学

Agilent 8890 GC システムによる ASTM D7504 準拠の単環芳香族炭化水素の純度分析の生産性と信頼性の最適化

著者

Jie Pan, Lukas Wieder, and James McCurry
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE

概要

このアプリケーションノートでは、2 個の Agilent J&W DB-HeavyWAX カラムで構成したデュアルチャネル Agilent 8890 GC を用いて、ASTM メソッド D7504[1] に準拠して実施する単環芳香族炭化水素の分析について説明します。各 GC チャネルへ異なるサンプルの同時デュアルインジェクションを使用することで、サンプルスループットが 100 % 向上しました。リテンションタイムロッキング (RTL) の使用によって、各チャネルでリテンションタイムが正確に一致し、ピーク同定とキャリブレーションが容易になり、信頼性が高まりました。目的の化合物間で適切な分離が行われ、重量 % が 0.0004 ～ 99.9787 の範囲の定量が可能になりました。複数の異なる芳香族溶剤の繰り返し分析で得られた精度は、ASTM の再現性の要件を上回りました。

はじめに

単環芳香族炭化水素は、ポリマー、添加剤、スペシャルティケミカルを製造するために使用される重要な汎用化学製品です。ASTM Committee D16 は、多数の化学物質の純度の仕様を示しています。ガスクロマトグラフィー (GC) を使用して化学的純度全体と主要な不純物の濃度を測定する ASTM D7405 メソッドは、これらの仕様に対応しています。D7504 メソッドでは、精度を維持したまま技術を簡素化するために、有効炭素数 (ECN) レスポンスを使用することによって、サンプル前処理と機器キャリブレーションの必要性を排除しています。この技術を効果的に適用するには、重量 % が 0.0001 ～ 99.9 未満のサンプル成分を 1 回の分析で検出しなければなりません。

そのような分析は、サンプルスループットが分析精度と同程度に重要となる製造品質管理ラボにおいて、よく実行されます。この 2 つの重要な要素には、8890 ガスクロマトグラフで同時デュアルインジェクションと RTL を使用することによって対処できます。100 % のサンプルスループット向上は、同一チャネル 2 個で構成される 1 台の GC で 2 つのサンプルを同時分析することによって可能になります。精度の向上は、このメソッドに RTL を適用することによって実現し、GC の 2 チャネル間でほぼ同じリテンションタイムを得られるようになります。そのため、分析結果の比較が容易になるとともに、重要な不純物の誤同定を防止することができます。さらに、このメソッドを実行するすべての機器がリテンションタイムロックに対応しているため、ラボ間で分析結果を直接比較できます。

装置

8890 GC を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) で構成し、J&W DB-HeavyWAX カラムを用いて 2 つの同一の流路を作成しました。サンプル導入は、2 台の Agilent 7693A シリーズオートサンプラ (ALS) を使用して実行しました。表 1 に、消耗品を含むこの構成の詳細を示します。すべての機器コントロール、データ取り込み、データ解析に、Agilent OpenLab ChemStation を使用しました。

材料および試薬

次の化学薬品はすべて Sigma-Aldrich 社 (セントルイス、ミズーリ州、米国) から購入しました。二硫化炭素 (ACS 試薬 ≥99.9 %)、*n*-ノナン (無水 ≥99 %)、トルエン、1,4-ジオキサン (無水 99.8 %)、エチルベンゼン (無水 99.8 %)、*p*-キシレン (HPLC グレード 99+ %)、*o*-キシレン (HPLC グレード 98 %)、スチレン (分析標準溶液)、*m*-キシレン (無水 99+ %)、クメン (99 %)、2-エチルトルエン (99 %)、3-エチルトルエン (99 %)、1,4-ジエチルベンゼン (96 %)、ブチルベンゼン (99+ %)、4-エチルトルエン (およそ ≥95.0 % 純粋 GC)。

表 1. ASTM D7504 を使用した同時デュアル分析での 8890 GC の構成

フロントチャネル	
サンプラ	Agilent 7693A シリーズオートサンプラ (ALS)
注入口	スプリット/スプリットレス
カラム	J&W DB-HeavyWAX、60 m × 0.320 mm、0.25 µm (p/n 123-7162)
検出器	水素炎イオン化検出器
バックチャネル	
サンプラ	Agilent 7693A シリーズオートサンプラ (ALS)
注入口	スプリット/スプリットレス
カラム	J&W DB-HeavyWAX、60 m × 0.320 mm、0.25 µm (p/n 123-7162)
検出器	水素炎イオン化検出器
消耗品	
注入口セプタム	ノンスティック高性能グリーン (p/n 5183-4759)
注入口ライナ	ウルトライナート、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	10 µL ALS シリンジ、23s/42/コーン (p/n G4513-80230)
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)

GC の動作条件

表 2 に測定のための動作条件を示します。各設定値は ASTM D7504 メソッドに記載されている値と同じです。

表 2. ASTM D7504 の動作条件

ALS と注入口	
サンプル量	0.6 µL
キャリアガス	ヘリウム、1.2 mL/min の定流量
モード	スプリット、スプリット比 100:1
温度	270 ° C
オーブン温度	
初期温度	60 ° C
初期保持時間	10 分
昇温速度	5 ° C/min
最終温度	150 ° C
最終保持時間	2 分
検出器	
温度	300 ° C
空気流量	400 mL/min
水素流量	30 mL/min
メークアップ (N_2) 流量	25 mL/min

RTL キャリブレーション

RTL キャリブレーション溶液は、15 種類の溶媒 (n-ノナン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、クメン、*o*-キシレン、4-エチルトル、3-エチルトルエン、スチレン、2-エチルトルエン、p-ジエチルベンゼン (PDEB)、ブチルベンゼン) それぞれ 1 滴を 2 mL の二硫化炭素に添加して準備しました。この標準溶液を使用して、RTL キャリブレーションを作成し、各化合物の分離を評価しました。

結果と考察

図 1 は、芳香族溶剤と不純物類を含む二硫化炭素溶液のクロマトグラムを示しています。ほとんどの化合物がベースライン分離されました。2 つのペアのみ分離が完全ではありません。1 つ目は 4-エチルトルエンと 3-エチルトルエンのペアです。ASTM メソッド (D7504 のエチルベンゼン中の不純物) でも分離されず、2-エチルトルエンとともに、総エチルトルエンとしてレポートされます。分離が完全ではない 2 つ目のペアは、PDEB と 2-ブチルベンゼンです。これら 2 つの成分は通常、同じ物質中で共存していないため、問題はありません。

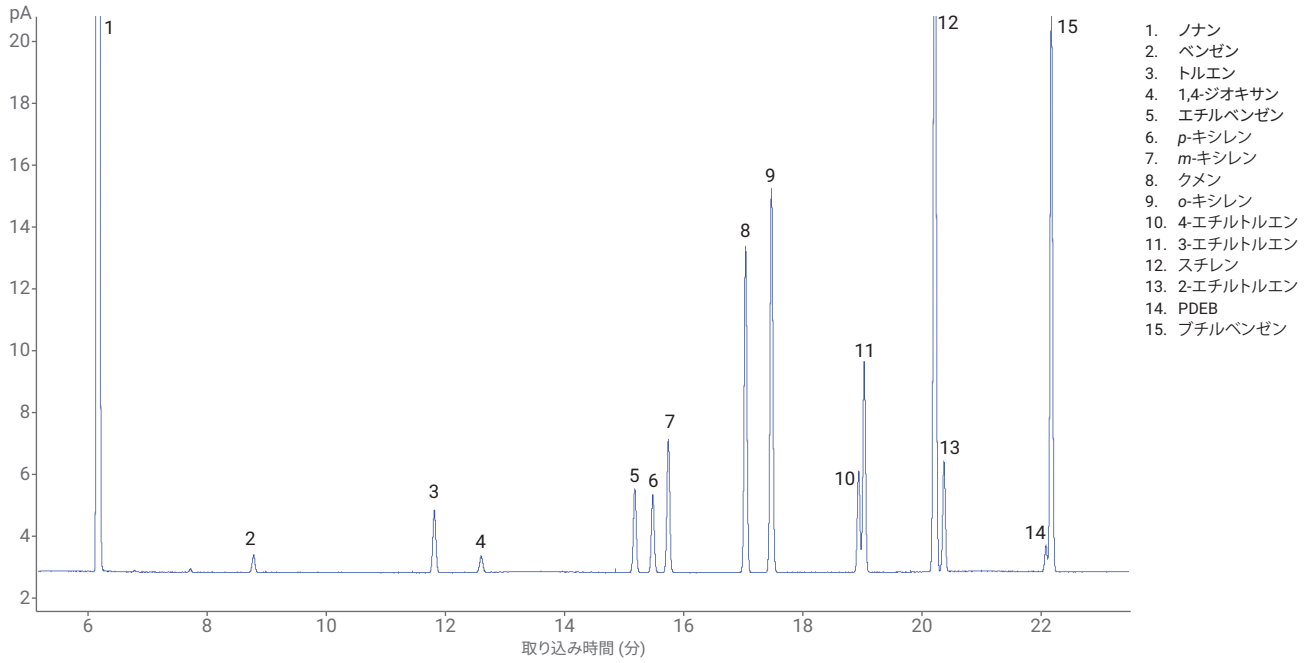


図 1. ASTM D7504 メソッドによって分析した 15 種類の化合物のクロマトグラム

RTL

RTL キャリブレーションは、o-キシレンをターゲットピークとして実行しました。図 2 は 5 回の RTL キャリブレーションの実行と o-キシレンのリテンションタイムを示しています。図 3 は RTL キャリブレーションテーブルです。8890 システムでこのメソッドをロックするために、キャリブレーションを繰り返し実行する必要はありません。この RTL キャリブレーションを使用するには、次のことを実行します。

- 表 1 に概要を示した条件で新しいメソッドを作成する。
- ChemStation RTL ソフトウェアを使用して新しい RTL キャリブレーションを作成する。
- 図 3 に示されているデータを入力する。

その後、o-キシレンを含むサンプルを分析し、RTL ソフトウェアでメソッドを再ロックすることによって、GC をロックすることができます。RTL の一般理論と使用方法の詳細は、以前のアプリケーションノートで説明しています [2, 3]。

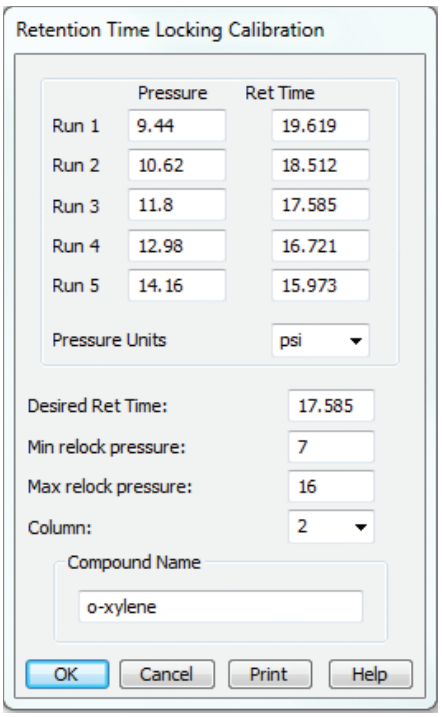


図 3. o-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用した場合の RTL キャリブレーション

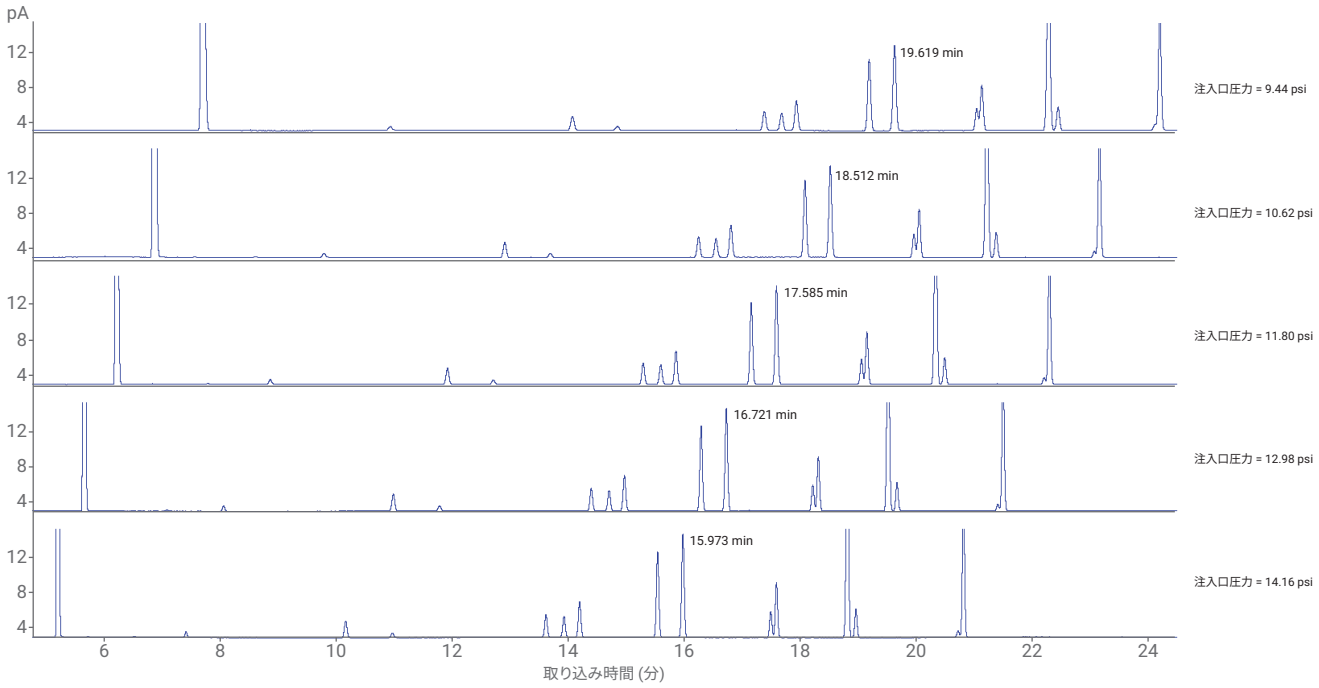
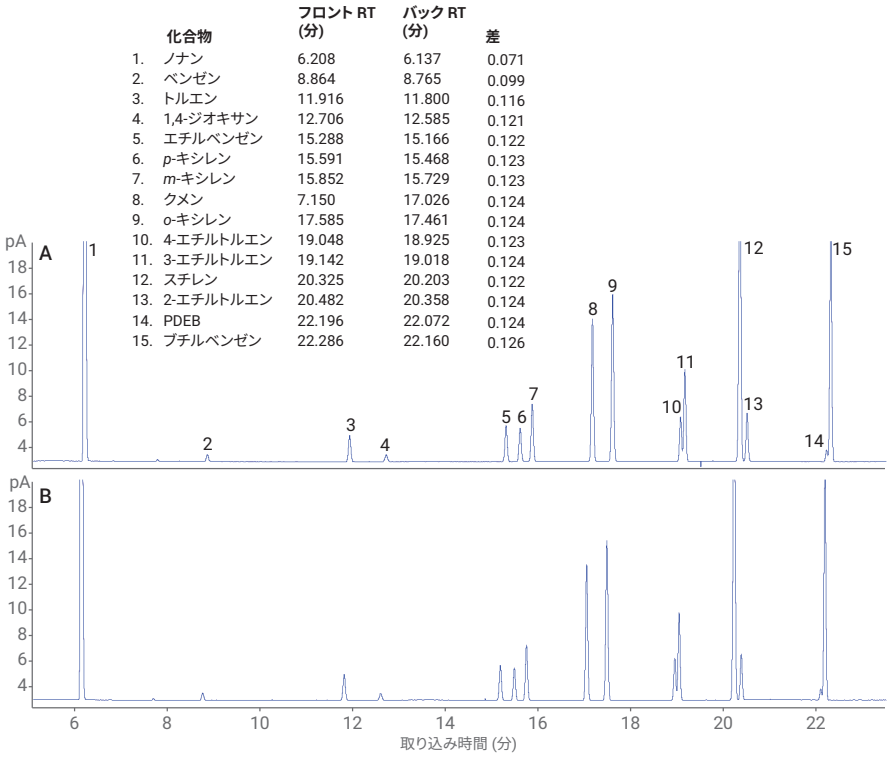


図 2. o-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用した RTL キャリブレーション分析

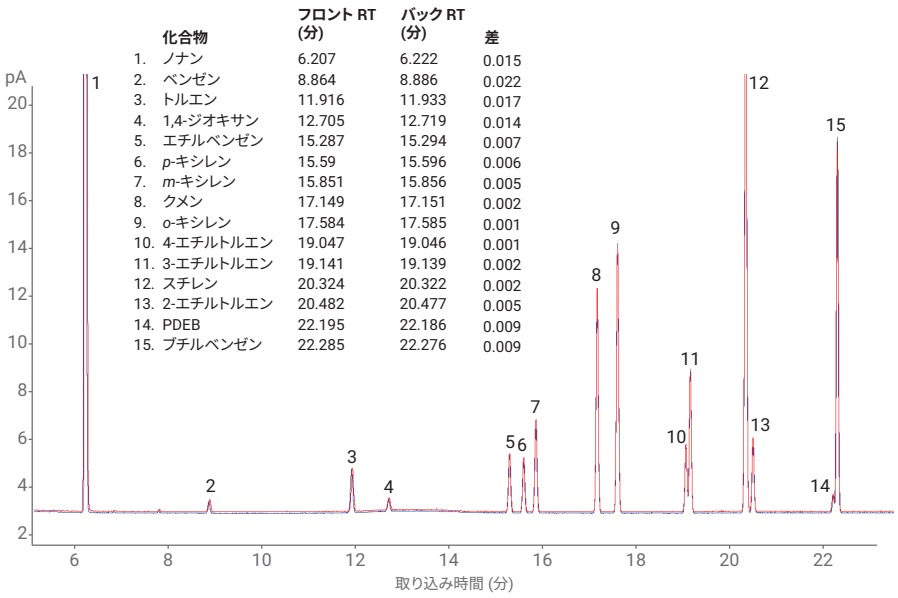
8890 GC のリテンションタイムは、17.585 分の *o*-キシレンのターゲットリテンションタイムを使用してロックされました。図 4 は、ロック前のフロントカラムとバックカラムでのクロマトグラムを示しています。ほとんどの化合物で、カラム間でのリテンションタイムの差異は 0.1 分を超えています。図 5 は、カラムをロックした後のクロマトグラムの重ね表示を示しています。差異はほとんどの化合物で 0.01 分を下回り、各チャネルでリテンションタイムの優れた一致が観察されました。

RTL を実行するために、常に *o*-キシレンの使用が必要となるわけではありません。*o*-キシレンを含まないサンプルにこのメソッドを使用して分析する場合、RTL ターゲットピークとして別の化合物を選択できます。温度プログラムの遷移の近くで溶出しない化合物なら、RTL ターゲットピークとして使用することができます。



	化合物	フロント RT (分)	バック RT (分)	差
1.	ノナン	6.208	6.137	0.071
2.	ベンゼン	8.864	8.765	0.099
3.	トルエン	11.916	11.800	0.116
4.	1,4-ジオキサン	12.706	12.585	0.121
5.	エチルベンゼン	15.288	15.166	0.122
6.	*p*-キシレン	15.591	15.468	0.123
7.	*m*-キシレン	15.852	15.729	0.123
8.	クメン	7.150	17.026	0.124
9.	*o*-キシレン	17.585	17.461	0.124
10.	4-エチルトルエン	19.048	18.925	0.123
11.	3-エチルトルエン	19.142	19.018	0.124
12.	スチレン	20.325	20.203	0.122
13.	2-エチルトルエン	20.482	20.358	0.124
14.	PDEB	22.196	22.072	0.124
15.	ブチルベンゼン	22.286	22.160	0.126

図 4. RTL を使用せずに、ASTM D7504 メソッドに準拠してフロントとバックで分析した 15 種類の化合物のクロマトグラム



	化合物	フロント RT (分)	バック RT (分)	差
1.	ノナン	6.207	6.222	0.015
2.	ベンゼン	8.864	8.886	0.022
3.	トルエン	11.916	11.933	0.017
4.	1,4-ジオキサン	12.705	12.719	0.014
5.	エチルベンゼン	15.287	15.294	0.007
6.	*p*-キシレン	15.59	15.596	0.006
7.	*m*-キシレン	15.851	15.856	0.005
8.	クメン	17.149	17.151	0.002
9.	*o*-キシレン	17.584	17.585	0.001
10.	4-エチルトルエン	19.047	19.046	0.001
11.	3-エチルトルエン	19.141	19.139	0.002
12.	スチレン	20.324	20.322	0.002
13.	2-エチルトルエン	20.482	20.477	0.005
14.	PDEB	22.195	22.186	0.009
15.	ブチルベンゼン	22.285	22.276	0.009

図 5. RTL を使用して、ASTM D7504 メソッドに準拠してフロントとバックで分析した 15 種類の化合物のクロマトグラムの重ね表示

ベンゼンの純度分析

図 6 は、*o*-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用し、ASTM D7504 メソッドで分析したベンゼンのクロマトグラムを示します。表 3 の結果は、ベンゼンとその不純物の重量 % を示しています。0 ～ 8 分間のすべてのピークを合計することによって、非芳香族化合物の含有量を計算しました。このメソッドはリテンションタイムロックしたため、トルエン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレンの分析においても同一の非芳香族化合物ピークの合計ウィンドウが使用されました。ほとんどの主要化合物で観察された再現性 (r) が、ASTM の再現性の標準を上回りました。

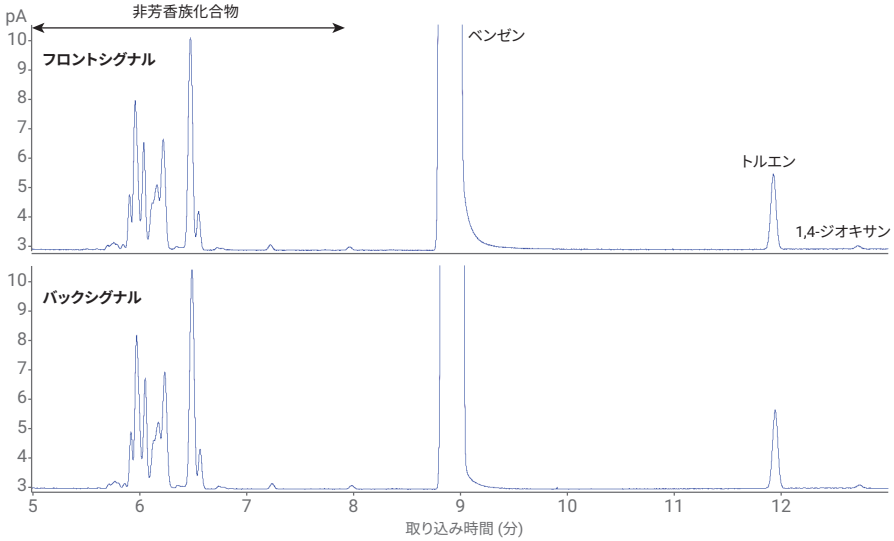


図 6. RTL 処理をしたベンゼン溶媒

表 3. ベンゼンの純度と不純物

	結果 (重量 %)		再現性 (r)		
化合物	フロントチャネル	バックチャネル	観察値	ASTM 仕様	合格
非芳香族化合物	0.0714	0.0717	0.0003	0.0026	○
ベンゼン	99.9193	99.9189	0.0004	0.0085	○
トルエン	0.0008	0.0008	0.0000	0.0036	○
1,4-ジオキサン	0.0012	0.0012	0.0000	ASTM による報告なし	

トルエンの純度分析

図 7 は、*o*-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用し、ASTM D7504 メソッドで分析したトルエンのクロマトグラムを示します。表 4 の結果は、重量 % で計算されたトルエンの純度とターゲット不純物を示しています。

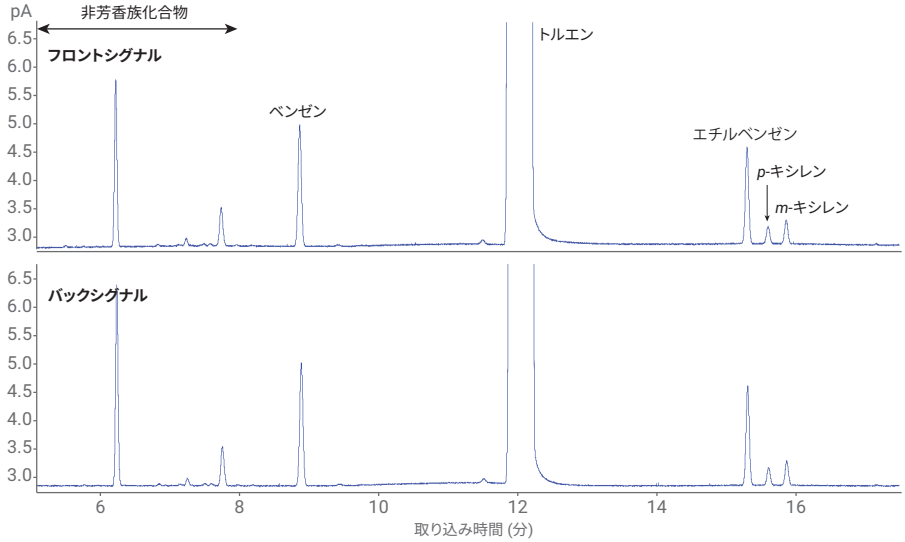


図 7. RTL 処理をしたトルエン溶媒

表 4. トルエンの純度と不純物

	結果 (重量 %)		再現性 (r)		
化合物	フロントチャネル	バックチャネル	観察値	ASTM 仕様	合格
非芳香族化合物	0.0099	0.0111	0.0013	0.0032	○
ベンゼン	0.0065	0.0064	0.0001	0.0008	○
トルエン	99.9760	99.9748	0.0012	0.0068	○
エチルベンゼン	0.0053	0.0053	0.0000	0.0014	○
p-キシレン	0.0010	0.0010	0.0000	0.0018	○
m-キシレン	0.0014	0.0014	0.0000	0.0020	○

エチルベンゼンの純度分析

図 8 は、*o*-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用し、ASTM D7504 メソッドで分析したエチルベンゼンのクロマトグラムを示します。表 5 の結果は、エチルベンゼンの純度とその不純物の重量 % を示しています。

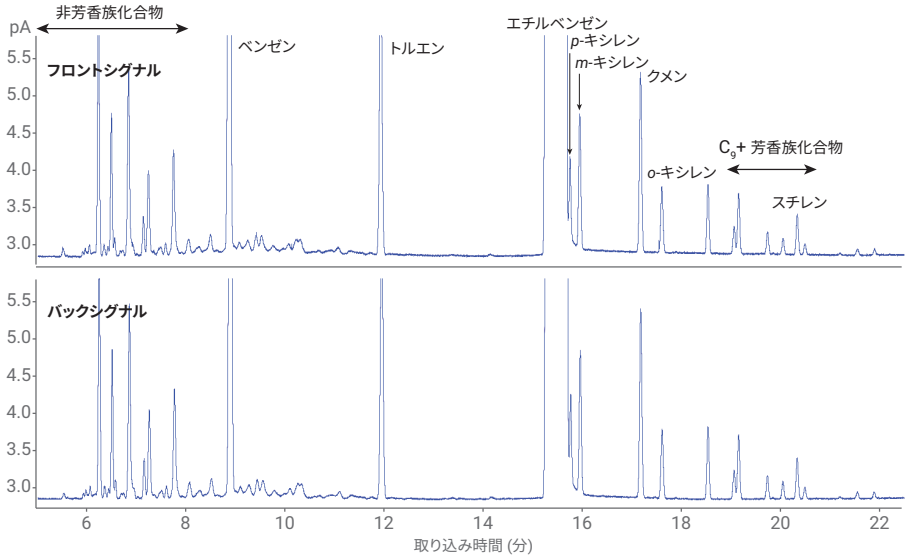


図 8. RTL 処理をしたエチルベンゼン溶媒

表 5. エチルベンゼンの純度と不純物

	結果 (重量 %)		再現性 (r)		
化合物	フロントチャネル	バックチャネル	観察値	ASTM 仕様	合格
非芳香族化合物	0.0386	0.0379	0.0007	0.0047	○
ベンゼン	0.0470	0.0464	0.0006	0.0069	○
トルエン	0.0133	0.0129	0.0004	0.0015	○
エチルベンゼン	99.8797	99.8804	0.0007	0.0146	○
p-キシレン	0.0041	0.0042	0.0001	0.0086	○
m-キシレン	0.0053	0.0054	0.0001	0.0004	○
クメン	0.0071	0.0072	0.0001	0.0003	○
o-キシレン	0.0027	0.0027	0.0000	0.0007	○
スチレン	0.0015	0.0018	0.0003	ASTM による報告なし	
C_9+ 芳香族化合物	0.0007	0.0010	0.0003	0.003	○

p-キシレンの純度分析

図 9 は、*o*-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用し、ASTM D7504 メソッドで分析した *p*-キシレンのクロマトグラムを示します。表 6 の結果は、*p*-キシレンの純度とその不純物の重量 % を示します。

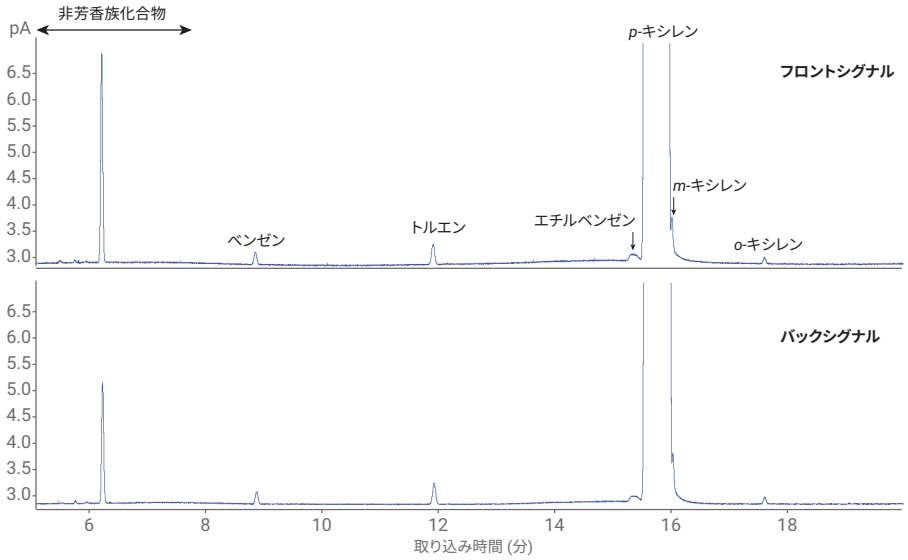


図 9. RTL 処理をした *p*-キシレン溶媒

表 6. *p*-キシレンの純度と不純物

	結果 (重量 %)		再現性 (r)		
化合物	フロントチャネル	バックチャネル	観察値	ASTM 仕様	合格
非芳香族化合物	0.0150	0.0124	0.0026	0.0029	○
ベンゼン	0.0008	0.0007	0.0001	0.0005	○
トルエン	0.0014	0.0013	0.0001	0.0009	○
エチルベンゼン	0.0008	0.0007	0.0001	0.0006	○
p-キシレン	99.9787	99.9813	0.0026	0.0034	○
m-キシレン	0.0028	0.0031	0.0003	0.0014	○
o-キシレン	0.0004	0.0004	0.0000	0.0003	○

スチレンの純度分析

図 10 は、*o*-キシレンを RTL ターゲットピークとして使用し、ASTM D7504 メソッドで分析したスチレンのクロマトグラムを示します。表 7 の結果は、スチレンの純度とその不純物の重量 % を示しています。

表 3 ～ 7 に示すように、各溶媒中のすべての化合物が ASTM の再現性の標準仕様に適合しています。

結論

8890 GC と HP-HeavyWax カラムを組み合わせて使用することで、ASTM D7504 に準拠した単環芳香族溶媒の純度の測定を高精度で適切に実施できることが示されました。8890 GC を 2 個の同一チャネルで構成して使用することにより、サンプルスループットが 100 % 向上し、2 個のサンプルの同時分析が可能になりました。同メソッドに RTL 技術を追加すると、分析結果を機器間やラボ間で比較することが容易になり、時間の経過に伴う結果の一貫性が向上します。リテンションタイムロッキングは、このメソッドで C_8 芳香族化合物などの近接して溶出する異性体を同定する場合に特に有用です。このリテンションタイムロックを行うメソッドは、高速かつシンプルでありながらも効果的なメソッドというニーズに適合しており、現代の製造ラボにおける生産性と信頼性の向上を実現します。

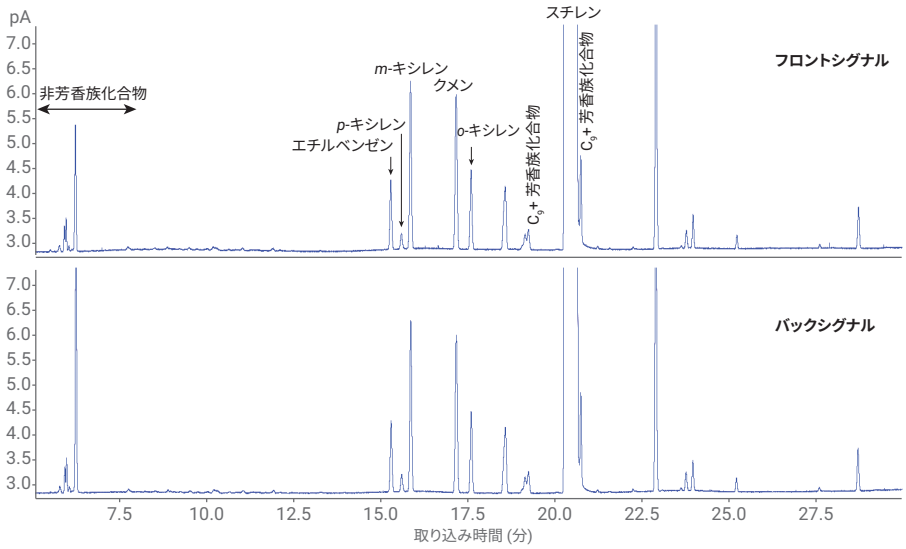


図 10. RTL 処理をしたスチレン溶媒

表 7. スチレンの純度と不純物

	結果 (重量 %)		再現性 (r)		
化合物	フロントチャネル	バックチャネル	観察値	ASTM 仕様	合格
非芳香族化合物	0.0087	0.0111	0.0024	0.0044	○
エチルベンゼン	0.0044	0.0043	0.0001	0.0005	○
p-キシレン	0.0012	0.0012	0.0000	0.0018	○
m-キシレン	0.0104	0.0104	0.0000	0.0009	○
クメン	0.0110	0.0110	0.0000	0.0003	○
o-キシレン	0.0053	0.0053	0.0000	0.0005	○
スチレン	99.9580	99.9556	0.0024	0.0059	○
C_9+ 芳香族化合物	0.0011	0.0010	0.0001	0.0027	○

参考文献

1. ASTM D7504-18, Standard Test Method for Trace Impurities in Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography and Effective Carbon Number, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, www.astm.org
2. Giarrocco, V.; Quimby, B. D.; Klee, M. S.; Retention Time Locking: Concepts and Applications, *Agilent Technologies Application Note 228-392*, publication number 5966-2469E, December **1997**.
3. McCurry, J. D. A Unified Gas Chromatographic Method for Aromatic Solvent Analysis, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5988-3741EN, August **2001**.

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カスト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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019

Printed in Japan, January 8, 2019
5994-0597JAJP

Agilent
Trusted Answers