

Agilent 8890 GC とキャピラリカラムによる ASTM D3606 準拠のガソリン中の ベンゼンとトルエンの測定

著者

Ian Eisele
Agilent Technologies, Inc.

概要

ASTM D3606 に従って、Agilent 8890 ガスクロマトグラフにより精製ガソリン中のベンゼンとトルエンの濃度を測定しました。今回の研究では、キャピラリカラムおよびミッドカラムバックフラッシュとともに、バックフラッシュの設定を容易にするモニタチャネルを用いました。このアプリケーションノートでは、代替キャリアガスとして水素の使用についても紹介します。

はじめに

ガソリン中のベンゼンおよびトルエンの濃度の測定は、規制への対処と成分ブレンドのために不可欠です。環境保護庁 (EPA) は 2007 年、移動発生源からのベンゼン排出を低減させるための規制を発表しました。これには乗用車に対する規制も含まれます。「The Control of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources」(移動発生源からの有害大気汚染物質の規制)の最終規則は 2011 年に発効しました。これにより、ガソリン中のベンゼンの年間精製平均は容量の 0.62 % に制限されています。¹

このアプリケーションノートは、ASTM D3606-17「Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Spark Ignition Fuels by Gas Chromatography」(ガスクロマトグラフィーによるスパーク着火燃料中のベンゼンおよびトルエン測定の標準試験メソッド)の手順 A に従ったものです。² このメソッドでは、手順 B で使用されるバックドカラムの代わりにキャピラリカラムを使用します。キャピラリカラムを使用すると、エタノールやブタノールなどの含酸素化合物からのベンゼンの分離が向上します。また、キャピラリカラムベースのメソッドでは、バックドカラムメソッドよりも少ない流量でキャリアガスを流します。D3606 手順 B は、最高 44 mL/min のキャリア流量を推奨しているため、キャピラリカラムベースメソッドに切り替えることでガス消費量を即座に低減できます。

8890 GC には混合相カラムセットとともに、ミッドカラムバックフラッシュおよび 2 個の水素炎イオン化検出器 (FID) を搭載しました。通常は、分析を通して溶出順序を維持するように、同一分析カラムの 2 つのセグメントを使用してバックフラッシュを実行します。不要な化合物は分析カラムに入る前に、プレカラムを通してバックフラッシュできるため、カラム寿命を延ばしサイクル時間を短縮できます。

今回の分析では、非極性プレカラムにおいてトルエンの後に溶出する化合物は、極性分析カラムで目的のピークと干渉します。この干渉を防ぐには、バックフラッシュを使用して、ガソリンの複雑なマトリックスから目的のピークを分離することがきわめて重要です。

実験方法

装置構成

図 1 に今回の構成の概略図を示します。30 m HP-1ms ウルトライナートプレカラムを炭化水素の初期分離に使用し、60 m DB-WAXetr 分析カラムを芳香族および脂肪族化合物の分離に使用しました。これら 2 本のカラムの間にパージ付き 2 ウェイスプリッタを取り付け、ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) から供給されるパージガスを用いてバックフラッシュします。2 ウェイスプリッタのもう一方の出口には、2 つ目の FID をモニタチャネルとして接続します。

モニタチャネルを含めることで、バックフラッシュ時の推測作業をいくつか減らすことができます。このモニタチャネル (カラム 3) は不活性フューズドシリカのきわめて短いセグメントで構成しています。

このセグメントの長さと同径は、分析カラム (カラム 2) の流量と整合するように設計されました。カラム 2 と 3 の流量は同じであるため、カラム 1 からの流出物は分析カラムとモニタチャネルに等しく分配されます。化合物は、フューズドシリカの短いセグメントから 2 つ目の FID にすぐに溶出します。プレカラムから溶出する化合物を非常に短い遅延時間でモニタリングできるため、バックフラッシュタイムの決定が簡単になります。また、PSD を用いることで、内蔵パージフローの活用が可能になり、バックフラッシュ構成を容易に実装できます。³

化学物質および標準試料

7 レベルの標準溶液は、AccuStandard から購入しました。ベンゼンおよびトルエンの濃度範囲は、それぞれ容量パーセントで 0.06 ~ 5 % および 0.5 ~ 20 % です。内部標準は、容量パーセントで 4 % のメチルイソブチルケトン (MIBK) でした。最低濃度レベルを使用して、ベンゼンの S/N 比を測定しました。

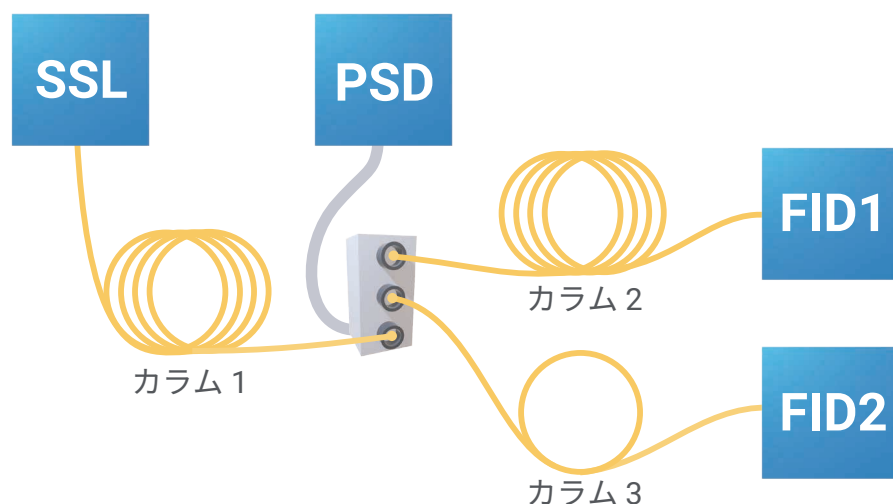


図 1. D3606 用に構成した Agilent 8890 GC の概略図。カラム 1 は 30 m Hp-1ms ウルトライナート。カラム 2 は 60 m DB-WAXetr。カラム 3 は不活性フューズドシリカの短いセグメント

希釈なし溶媒を使用して、バックフラッシュタ
イミングおよび分離能用混合物を調製しました
(純度 > 99.99 %、Sigma-Aldrich)。この混
合物の構成は、イソオクタン中の容量パーセン
トで 1 % のベンゼン、20 % のトルエン、4 %
の MIBK、20 % のエタノールでした。無鉛レ
ギュラーガソリンは地域のガソリンスタンドで
購入しました。ガソリンサンプルは、1 mL の
MIBK を 25 mL の計量フラスコに加え、ガソ
リンサンプルを 25 mL の印の位置まで充填す
ることによって調製しました。

結果と考察

メソッド変換

ASTM D3606-17 にはキャリアガスとしてヘ
リウムを使用するパラメータのみが記載され
ていますが、ヘリウムの代わりにキャリアガス
として水素を使用すると、迅速かつ簡単にガ
スの供給コストを削減できます。このアプリ
ケーションは代替キャリアガスとしての水素の
使用に最適です。8890 GC は、キャリアガス
として水素を使用する場合のリスクを低減す
る複数の安全機能を備えています。

Agilent GC ソフトウェアには有用なツール
が含まれており、その 1 つにメソッドトランス
レータがあります。メソッド変換を行うと、溶
出順序を維持したまま、カラム寸法、出口圧
力、分析速度、キャリアガスタイプを変更で
きます。単一カラムにこのツールを使用する
場合は比較的簡単にメソッドを変換できま
すが、2 本のカラムが直列になっている場合
はメソッド変換にいくつかの追加の手順が必
要です。複数カラム構成での適切なメソッド
変換は、検出器から注入口へと逆向きに機能
させることによって簡単に行えます。メソッド
は最初に分析カラムに合わせて変換され、そ
の結果のヘッド圧力を、プレカラムの出口圧
力として変換時に使用できます。同じ溶出順序

と類似のリテンションタイムを保持すること
がメソッド変換の目的であるため、メソッドト
ランスレータを変換オプションではなく 1.0 の
速度ゲインに設定しました。この設定により、
変換後のメソッドでも元のメソッドのホール
ドアップタイム/ボイドタイムが保持されます。
図 2 に、メソッド変換で分析カラムのキャリア

ガスをヘリウムから水素に変更する場合の設
定を示します。表 1 に、水素キャリアガスに合
わせて変換された最終的なカラム流量を示し
ます。表 1 のパラメータで分析した結果、分析
対象のピークで非常に類似したリテンションタ
イムのクロマトグラムが得られました (図 3)。

Method Translator

Speed gain: 1.0000

Translate

Best Efficiency

Last file imported:

Original Method Parameters		Calculated Method Parameters	
Gas: He		Gas: H2	
Length (m)	60 m	60 m	
Inner Diameter (µm)	320 µm	320 µm	
Film Thickness (µm)	1.00 µm	1.00 µm	
Phase Ratio	79.251	79.251	
Inlet Pressure (gauge)	22.375 psi	9.7535 psi	
Outlet Flow (mL/min)	2.7 mL/min	1.9618 mL/min	
Average Velocity (cm/s)	35.362 cm/sec	35.362 cm/sec	
Outlet Pressure (abs)	14.696 psi	14.696 psi	
Holdup Time	2.8279 min	2.8279 min	
Outlet Velocity (cm/s)	65.336 cm/sec	47.472 cm/sec	

#	Ramp Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time (min)
Init		75	8
1	5	85	3
2	40	140	0.4

Total Run Time: 14.78 min

Pressure Units: psi

Original Column Capacity: 14.02

Translated Column Capacity: 14.02

Apply To Method Done Help

図 2. 分析カラム Agilent DB-WAXetr のヘリウムキャリアガスから水素キャリアガスへのメソッド変換

表 1. キャリアガスをヘリウムおよび水素とした場合のメソッドパラメータ

ALS		
シリンジ容量	5 μ L	
注入量	0.5 μ L	
洗浄溶媒	二硫化炭素	
注入口 (SSL)		
モード	スプリット	
ヒーター	オン、250 °C	
スプリット比	100:1	
セブタムパージ	3 mL/min	
ライナ	p/n 5190-6168	
カラム		
カラム 1	Agilent HP-1ms ウルトライナート、30 m \times 250 μ m、0.5 μ m (p/n 19091S-633UI)	
カラム 2	Agilent DB-WAXetr、60 m \times 320 μ m、1.0 μ m (p/n 123-7364)	
カラム 3	不活性フーズドシリカ、0.57 m \times 100 μ m	
CFT デバイス	2 ウェイスプリッタ、ニューマティクス切り替えデバイス付き	
カラム流量	ヘリウムキャリア (mL/min)	水素キャリア (mL/min)
カラム 1	2	1.25
カラム 2	2.7	1.96
カラム 3	2.7	1.96

オープン	
グラジエント	75 °C で 8 分間保持、 5 °C /min で 85 °C まで昇温、3 分間保持 40 °C /min で 140 °C まで昇温、0.4 分間保持
カラム 2 検出器 (FID)	
ヒーター	250 °C
空気	400 mL/min
H ₂	40 mL/min (カラム + 燃料 = H ₂ メソッドで一定)
メイクアップ	N ₂ (25 mL/min)
カラム 3 検出器 (FID)	
ヒーター	250 °C
空気	400 mL/min
H ₂	40 mL/min (カラム + 燃料 = H ₂ メソッドで一定)
メイクアップ	N ₂ (25 mL/min)

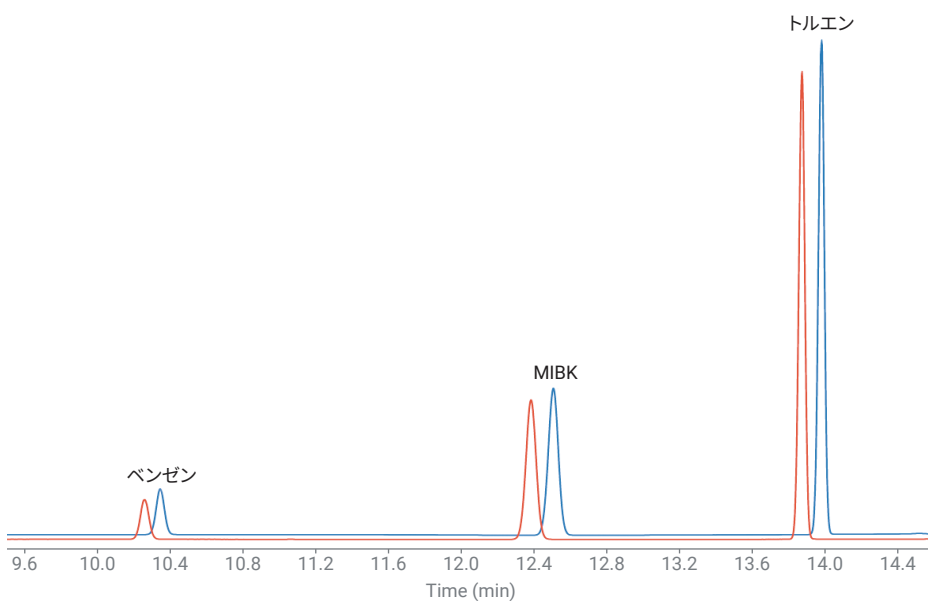


図 3. キャリアガスとしてヘリウム (青) および水素 (赤) を用いた場合のバックフラッシュタイミング標準分析のクロマトグラムの重ね表示

バックフラッシュ

最初のバックフラッシュタイムは、モニタチャネルの信号から決定しました。バックフラッシュタイミングおよび分離能用混合物を注入して、トルエンのピークがベースラインに戻る時間を記録しました。この時間はバックフラッシュタイムを最適化するための開始点として使用しました。バックフラッシュタイムを用いた一連の注入は、トルエンのレスポンスが減少し始める時間まで連続的に約 0.02 分ずつ短くして実行しました。注入からトルエンのレスポンスが減少する直前までのバックフラッシュタイミングを、メソッドバックフラッシュタイムとして使用しました。図 4 では、バックフラッシュがある場合とない場合のガソリンサンプルの注入を比較しています。バックフラッシュがない場合は、いくつかのピークで目的のピークとの干渉が観察されます。トルエンの後に溶出する化合物のピークは、目的のピークではなく、不要な化合物をバックフラッシュすることで分析時間を大幅に短縮できます。

モニタチャネルがあればバックフラッシュ時間を簡単に決定できますが、このアプリケーションにおいて必須ではありません。また、単一 FID 構成の場合、不活性フェーズシリカの部分を分析カラムの代わりに一時的に取り付けることができます。

性能

性能は、ヘリウムキャリアガスと水素キャリアガスの場合で非常に類似していました (表 2)。ベンゼンはエタノールから適切に分離され、D3606 で必要とされる分離能を大幅に上回りました。両方のキャリアガスで、ベンゼンおよびトルエンの検量線の相関係数は 0.999 以上でした。また、ベンゼンの S/N 比は D3606 の要求事項を十分に満たしていました。再現

性の基準は、容量パーセントで 0.67 % のベンゼンと 5.00 % のトルエンを含むキャリブレーションレベル 4 を 6 回注入した場合にベンゼンとトルエンの適用濃度範囲の 95 % の信頼区間に適合しました。また、両方のキャリアガスメソッドにおいて、地域で購入したガソリンサンプル中のベンゼンおよびトルエンの測定結果も、D3606 で規定されている 95 % の信頼区間内に入りました。

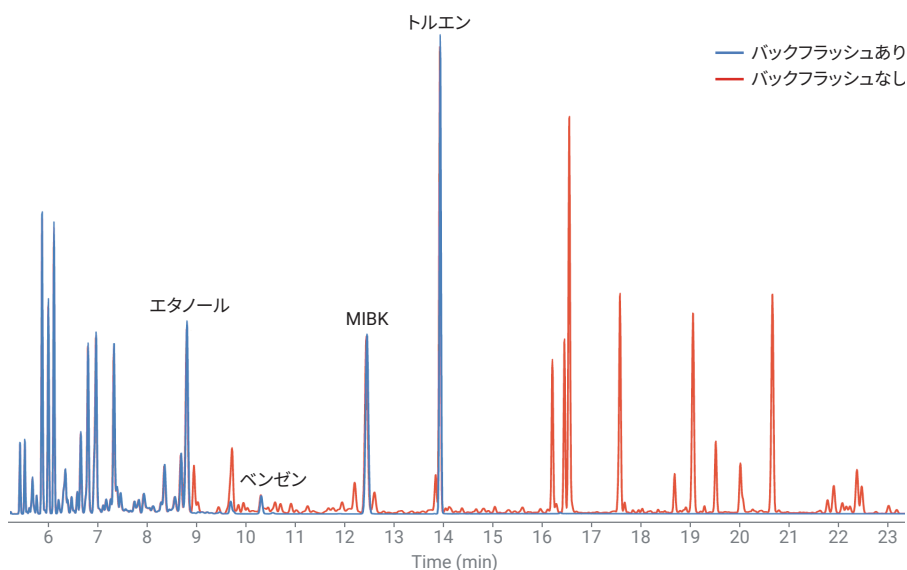


図 4. バックフラッシュあり (青) およびバックフラッシュなし (赤) の場合のガソリンのクロマトグラムの重ね表示

表 2. メソッド性能基準と地域で購入したガソリン中で測定されたベンゼンとトルエンの容量パーセント

D3606 性能基準 (限界値)	ヘリウムメソッド	水素メソッド
エタノール/ベンゼン分離度 (>2)	16.8	15.7
ベンゼン/MIBK 分離度 (>1.5)	22.5	21.7
MIBK/トルエン分離度 (>0.6)	17.2	17.2
ベンゼン R ² (>0.999)	0.99978	0.99954
トルエン R ² (>0.999)	0.99929	0.99925
ベンゼン S/N (>50:1)	200.2:1	191.0:1
標準 4 の再現性	合格	合格
ガソリンサンプルの再現性	合格	合格
%v/v ガソリンサンプル中のベンゼン	0.329	0.340
%v/v ガソリンサンプル中のトルエン	4.170	4.154

結論

ASTM D3606-17 手順 A に準拠したこのメソッドは、最大 20 % のエタノールでブレンドしたガソリン中のベンゼンおよびトルエンの測定に最適です。バックフラッシュの使用は、ガソリンマトリックスからの目的のピークの適切な分離に重要です。加えて、分析時間が短縮され、カラム寿命が延びるという利点もあります。また、キャリアガスにヘリウムを用いる場合も水素を用いる場合も適切に分析でき、ASTM D3606-17 手順 A の要求事項に適合するか、これを上回ることが示されました。

参考文献

1. Federal Register, Vol. 72, No. 37, Monday, February 26, 2007, Rules and Regulations. Control of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources. Environmental Protection Agency, **2007**.
2. ASTM Standard D3606-17, Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA.
3. Fitz, B. Using the PSD for Backflushing on the Agilent 8890 GC System. Agilent Technologies Application Note, publication number 5994-0550EN, **2018**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

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, December 13, 2019

5994-1548JAJP

DE. 4979976852