

自動車用ガソリン中の ベンゼンおよび全芳香族化合物含有量の 高速 GC/MS 分析

著者

George Gonzalez and
Fred Feyerherm
Agilent Technologies, Inc.

Nick Delone
Bureau Veritas

概要

このアプリケーションノートでは、ASTM D5769 の条件¹ に適合する Agilent Intuvo 9000 GC の性能を紹介します。ASTM D5769 の仕様に基づいて、GC/MS システムの性能試験を実行しました。このシステムは、芳香族化合物の性能確認用標準試料の連続注入において、優れた精度を示しました。また、トルエンについて優れたダイナミックレンジを示しました。

はじめに

ASTM 標準メソッド D5769 には、自動車用ガソリン中のベンゼンおよび全芳香族化合物含有量の測定について記載されています。自動車用ガソリンの芳香族炭化水素の組成は、ガソリンエンジンの動作性能に直接影響します。燃料の仕様や規制に準拠するには、ベンゼン、トルエンのような芳香族化合物を測定する必要があります。

トルエンについては良好な直線性を有する検量線を得ることが困難です。GC のスプリット流量とカラム性能は、高い再現性を示す必要があります。このアプリケーションノートでは、ASTM D5769 に使用する Intuvo 9000 GC および Agilent 5977B GC/MSD の性能について解説します。

実験方法

機器の構成と測定条件

Agilent Intuvo 9000 GC (G3950A) および 5977B GC/MSD は ASTM D5769 の条件に従って構成しました。このシステムでは、Agilent HP-RFG Intuvo GC カラム 20 m × 0.10 mm、0.40 μm HP-RFG (G3909-63014) を使用しました。測定条件は、表 1 および 2 に示しています。カラムのオープン温度プログラムに基づく分析時間は 11.3 分です。

標準溶液

推奨の ASTM D5769 仕様を満たす標準溶液を使用しました。高濃度の標準溶液には 20.01 重量 % のトルエンが含まれていました。GC/MS システムのダイナミックレンジを示すために、トルエンのキャリブレーション範囲は D5769 の基準よりも広くしました。内部標準混合物には、D5769 で定義されているように、ベンゼン-d₆、エチルベンゼン-d₁₀、ナフタレン-d₈ が含まれていました。

サンプル調製

サンプル調製は、GC オートサンプリャイアルでサンプルと内部標準試料を計量しました。約 0.8 g のサンプル量に対し、0.04 g の内部標準混合物を加えました。

表 1. ガスクロマトグラフの条件

パラメータ	設定値
スプリット/スプリットレス注入口温度	250 °C
注入量	0.1 μL
注入ロライナ	フォーカスライナ、4 mm (p/n 210-4004-5)
セプタムパージ流量	3 mL/min
スプリット比	4000:1 (質量 134 で S/N 比が少なくとも 5 になるように調整)
トータル流量	403 mL/min
キャリアガス	ヘリウム
Intuvo GC 注入口からカラムへの移行	ジャンパーチップ (p/n G4587-60575)
カラムヘッド圧	21.91 psi
平均線速度	14.05 cm/sec
カラム流量	0.1 mL/min (0.1 分間保持)、1 mL/min
カラム	Agilent HP-RFG Intuvo、20 m × 0.100 mm、0.4 μm (p/n G3903-63014)
オープンプログラム	50 °C (0.5 分間保持)、 20 °C/min で 100 °C まで昇温、 5 °C/min で 120 °C まで昇温、 30 °C/min で 250 °C まで昇温

表 2. 質量分析計の条件

パラメータ	設定値
取り込みモード	スキャン
スキャンモード	ノーマル
イオン化電圧	70 eV
MS スキャン範囲	m/z 28.5 ~ 300
イオン取り込み時間	4
MS イオン源温度	230 °C
MS 四重極温度	150 °C

結果と考察

表 3 に示す芳香族化合物を含む芳香族性能標準試料を 21 回連続注入することによって、性能を評価しました。システムの再現性は優れており、RSD は 1 % またはそれ以下です。芳香族性能標準試料のクロマトグラムを図 1 に示します。

表 3. 芳香族性能標準試料

化合物名	質量 %	% RSD
ベンゼン	2.49	0.73
トルエン	16.34	0.9
エチルベンゼン	4.86	0.85
<i>p</i> -キシレン	4.87	0.85
<i>o</i> -キシレン	5.04	0.85
イソプロピルベンゼン	2.45	0.93
1,3,5-トリメチルベンゼン	2.42	0.85
2-エチルトルエン	2.58	0.85
1,2,3-トリメチルベンゼン	2.31	0.85
インダン	2.67	1.01
1,4-ジエチルベンゼン	2.96	0.85
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	4.07	1.06
全芳香族化合物含有量	53.07	0.85

今回の研究で使用した HP-RFG カラムは優れた分離能を示しました。カラムの分離能は、1,3,5-トリメチルベンゼンと 1-メチル-2-エチルベンゼンをそれぞれ 3 % 含む溶液を注入することによってテストしました。このシステムは、D5769 で要求されている 2.0 を大幅に上回る 5.3 の分離能を示しました。

D5769 では 4 つ目の内部標準としてトルエン- d_8 の使用が認められており、これは GC/MS システムで許容できる直線性が得られない場合に必要になることがあります。トルエン- d_8 を使用すると、トルエンとの共溶出が起こる可能性があります。トルエン- d_8 を用いて調製した標準試料を注入して GC/MS システムをテストしました。結果のクロマトグラムを図 2 に示します。使用した GC/MS システムと HP-RFG カラムでは、トルエンとトルエン- d_8 の間でベースライン分離に近い分離を実現できました。

- | | | |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1. ベンゼン- d_6 | 10. 1-メチル-3-エチルベンゼン | 19. 1,4-ジエチルベンゼン、プチルベンゼン |
| 2. ベンゼン | 11. 1-メチル-4-エチルベンゼン | 20. 1,2-ジエチルベンゼン |
| 3. エチルベンゼン- d_{10} | 12. 1,3,5-トリメチルベンゼン | 21. 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン |
| 4. トルエン | 13. 1-メチル-2-エチルベンゼン | 22. 1,2,3,5-テトラメチルベンゼン |
| 5. エチルベンゼン | 14. 1,2,4-トリメチルベンゼン | 23. ナフタレン |
| 6. 1,3-ジメチルベンゼン、
1,4-ジメチルベンゼン | 15. 1,2,3-トリメチルベンゼン | 24. 2-メチルナフタレン |
| 7. 1,2-ジメチルベンゼン | 16. インダン | 25. 1-メチルナフタレン |
| 8. イソプロピルベンゼン | 17. アルキルインダングループ
(存在せず) | 26. C10-ベンゼングループ (存在せず) |
| 9. <i>n</i> -プロピルベンゼン | 18. ナフタレン- d_8 | 27. C11-ベンゼングループ (存在せず) |
| | | 28. C12-ベンゼングループ (存在せず) |

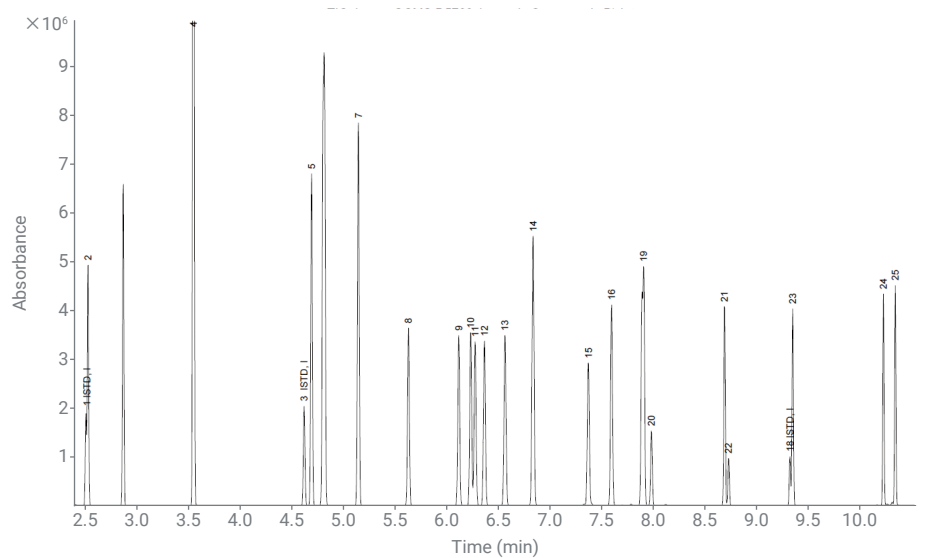


図 1. 芳香族性能標準試料のクロマトグラム

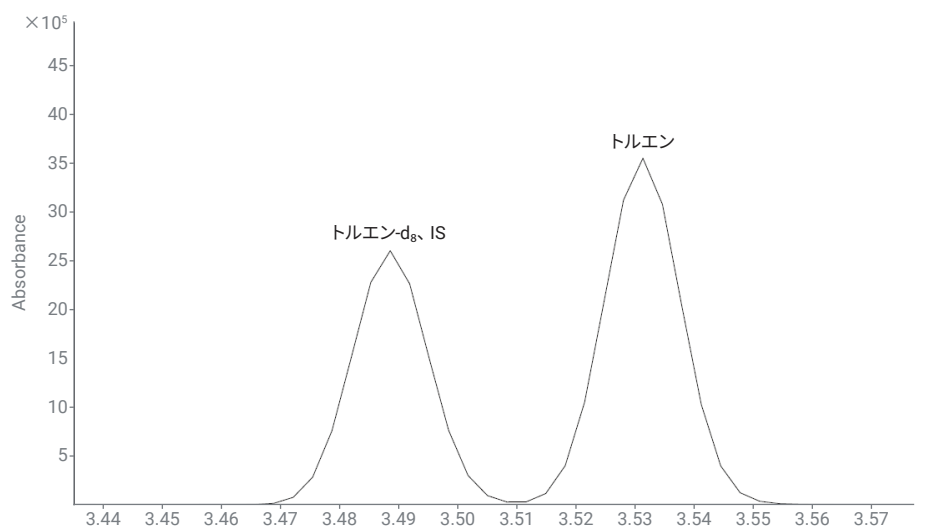


図 2. トルエン/トルエン- d_8 の分離能

直線性

使用した標準溶液の R^2 値は、トルエン以外のすべての化合物で 0.999 となりました。トルエンで高い直線性を得ることは難しいです。図 3 に示すように、GC/MS システムでは 1.55 ~ 20.01 重量 % におけるトルエンの R^2 値は 0.997 でした。

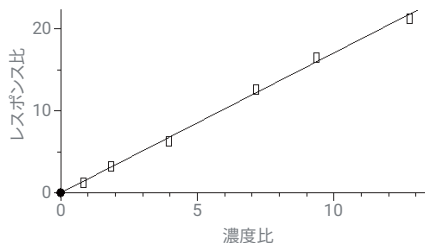


図 3. トルエンの検量線 $R^2 = 0.997$

精度

芳香族化合物の性能標準試料を 21 回連続で繰り返し分析し、相対標準偏差 (RSD) を求めることによって、精度を確認しました。表 3 に示すように、ベンゼン、トルエン、および全芳香族化合物で得られた RSD は、すべての化合物で 1.06 % 以下でした。

検証

GC/MS システム構成は ASTM D5769 の仕様に適合させました。システム検証では、複数の ASTM 改質ガソリン (RFG) 性能試験 (PTP) サンプルをテストしました。1,2,3-トリメチルベンゼンを用いた質量スペクトル性能試験では優れた結果が得られ、表 4 に示すように ASTM D5769 に適合しました。また、ASTM D5769 で定義されている品質管理用標準試料を用いて検証しました。品質管理用標準試料のテスト結果は、表 5 に示すように、

表 4. 1,2,3-トリメチルベンゼン由来の 3 つのイオンの質量スペクトル強度比

イオン (m/z)	予測される相対強度	相対強度の測定値
120	30 ~ 60	43
105	100	100
91	7 ~ 15	12

表 5. 品質管理用標準試料のテスト結果

化合物名	予測される質量 %	結果の質量 %
ベンゼン	1	0.99
トルエン	9	9.12
1,3-ジエチルベンゼン	3	2.98
1,2-ジエチルベンゼン	3	3.01
エチルベンゼン	3	3.08
1,2,4-トリメチルベンゼン	3	2.95
1,2,4,5-トリメチルベンゼン	2	2.18
ナフタレン	1	0.97
全芳香族化合物含有量	25	25.28

表 6. ASTM RFG PTP サンプルのテスト結果

ASTM RFG PTP データ	ASTM RFG サンプル					
	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
ベンゼン (vol.%)	0.531	0.466	0.525	0.496	0.379	0.845
トルエン (vol.%)	3.38	2.12	4.55	3.11	1.84	4.74
全芳香族化合物含有量 (vol.%)	18.58	15.31	22.3	15.13	15.7	18.65
Intuvo GC/MS 結果	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
ベンゼン (vol.%)	0.50	0.46	0.51	0.49	0.35	0.86
トルエン (vol.%)	3.39	2.22	4.68	3.30	1.77	4.94
全芳香族化合物含有量 (vol.%)	19.27	17.46	23.64	16.5	15.94	19.95

重量%濃度が良好に一致しました。ASTM RFG PTP サンプルのテスト結果を表 6 に示します。ASTM RFG PTP サンプルを測定して得たベンゼンおよび全芳香族化合物のテスト結果は、表 6 に示すようにデータと良好に一致しており、すべて統計的に信頼できる値となりました。例として、図 4 に ASTM RFG #1810 自動車用ガソリンのサンプルを測定して得られたクロマトグラムを示します。

- | | | |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1. ベンゼン-d ₆ | 10. 1-メチル-3-エチルベンゼン | 19. 1,4-ジエチルベンゼン、プチルベンゼン |
| 2. ベンゼン | 11. 1-メチル-4-エチルベンゼン | 20. 1,2-ジエチルベンゼン |
| 3. エチルベンゼン-d ₁₀ | 12. 1,3,5-トリメチルベンゼン | 21. 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン |
| 4. トルエン | 13. 1-メチル-2-エチルベンゼン | 22. 1,2,3,5-テトラメチルベンゼン |
| 5. エチルベンゼン | 14. 1,2,4-トリメチルベンゼン | 23. ナフタレン |
| 6. 1,3-ジメチルベンゼン、
1,4-ジメチルベンゼン | 15. 1,2,3-トリメチルベンゼン | 24. 2-メチルナフタレン |
| 7. 1,2-ジメチルベンゼン | 16. インダン | 25. 1-メチルナフタレン |
| 8. イソプロピルベンゼン | 17. アルキルインダングループ | 26. C10-ベンゼングループ |
| 9. n-プロピルベンゼン | 18. ナフタレン-d ₈ | 27. C11-ベンゼングループ |
| | | 28. C12-ベンゼングループ |

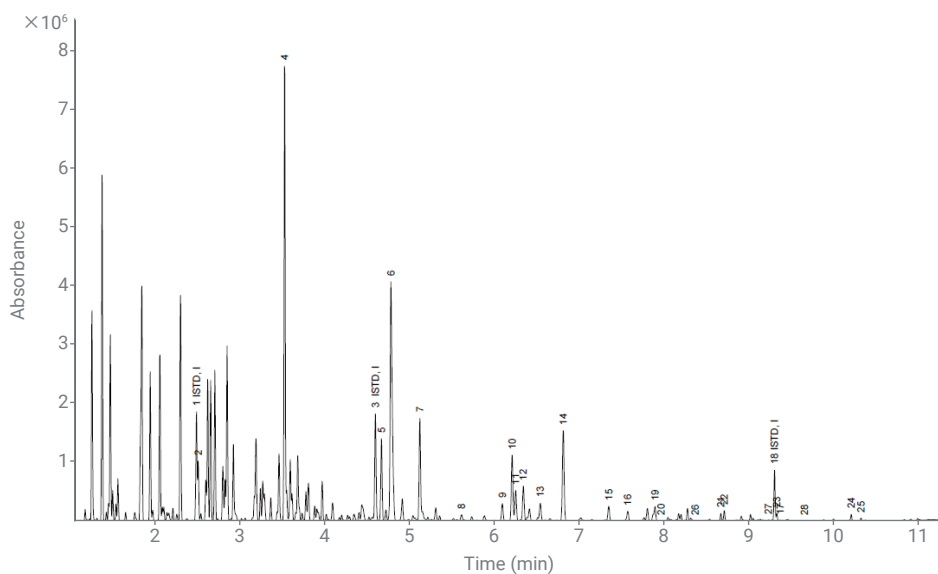


図 4. ASTM RFG #1810 サンプルのクロマトグラム

結論

Intuvo 9000 GC と 5977B GC/MSD を組み合わせて構成すると、ASTM D5769 で定義された仕様に適合する効果的なシステムとなることが実証されました。きわめて優れた性能により、ベンゼン、トルエン、および全芳香族化合物の測定において非常に高い精度と広いダイナミックレンジを実現できます。このメソッドに使用した条件で、11.3 分という高速分析時間が実現しました。ASTM RFG PTP サンプルの分析結果は、既存のデータと良好に一致しました。

参考文献

1. ASTM D5769-15, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org

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. 2020
Printed in Japan, June 16, 2020
5994-1818JAJP
DE.4297800926