

Agilent GC ガス化装置と 8890 GC による 液化石油ガス中の炭化水素と 含酸素化合物組成の測定

著者

Li Wan
Agilent Technologies, Inc.

概要

液化石油ガスを優れた真度と精度で分析するのは至難の業です。トランスファーラインでディスクリミネーションや凝縮が発生し、満足できる再現性が得られない場合もあります。メタノールといった活性成分が吸着することで感度が損なわれる場合もあります。本アプリケーションノートでは、Agilent GC ガス化装置で、含酸素不純物を含む液化石油ガスを分析しました。このガス化装置は減圧レギュレータを備え、すべての成分を同時に瞬間気化できるため、実際のサンプル組成のまま GC 分析が可能です。このガス化装置のペーポライザとトランスファーラインは、結露を防ぐために温度制御され、十分に保温されています。流路内の配管は、吸着が生じないよう不活性化されています。このコンパクトな装置を、GC のバック側注入口の隣に取り付け、Agilent 8890 GC データシステムで制御しました。面積 RSD 1 % 未満という優れた再現性が得られました。含酸素化合物は、その一般的な濃度範囲で、 R^2 0.999 を超える直線性を示しました。定量精度は SH/T 0230-2019¹ 規格要件を満たし、許容可能な定量真度 (85 ~ 115 %) も得られました。

はじめに

液化石油ガスの一般的なサンプリング技術には、高圧液体注入装置、液体サンプリングバルブ、ベーパーライザを組み込んだガスサンプリングバルブなどがあります。液化石油ガスの分析においてサンプルを気化させて導入することは比較的シンプルな手法ではあるものの、市販されている大半のベーパーライザが、再現性の問題を抱えています。サンプリング過程においては、トランスファーラインでの重質成分の不十分な気化や凝縮による、低沸点成分と高沸点成分のディスクリミネーションが発生する場合があります。

液体状態からガス化状態への変化においてサンプルの組成を保つため、アジレントガス化装置は、オリフィスを通る高圧の液体に対して急激な圧力低下をもたらすことができる減圧レギュレータを内蔵しています。これにより、すべての成分を同時に気化させることができます。レギュレータもトランスファーラインも、結露を防ぐため加熱されています。流路の配管は、活性成分の吸着が発生しないよう不活性化されています。サンプル圧力の許容最大値は 1000 psi です。ガス化装置の出力圧力は、工場出荷時に 12 psi ± 2.5 psi に設定されています。これにより、圧力の異なるサンプルに対して一貫した圧力で制御できます。この一貫した出口圧力は、再現性の高い GC 分析結果に欠かせない要素です。

この装置で、何種類かの液化石油ガスサンプルを分析し、優れた再現性（大半が 1 % 未満）が得られました。含酸素化合物は、一般的な濃度範囲で優れた直線性を示しました。炭化水素、含酸素化合物のいずれも、SH/T 0230-2019 規格の精度基準を満たすように定量されました¹。定量真度は 85 ~ 115 % 内に収まりました。

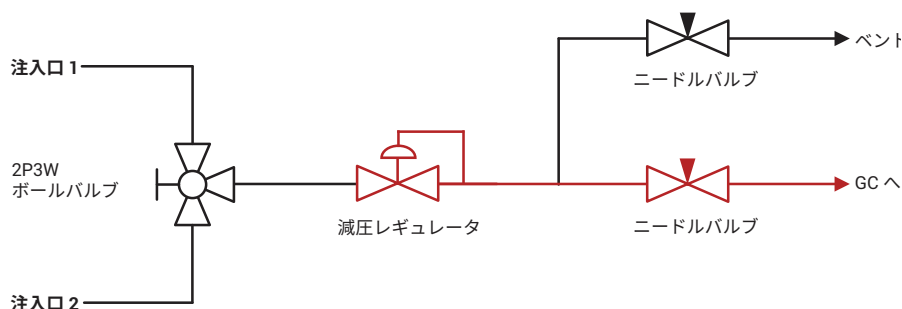
実験方法

図 1 に、Agilent GC ガス化装置の流路の略図を示します。ガス化装置の主要コンポーネントは次のとおりです。

- 気体サンプル、液化サンプルのどちらにも対応する注入口 2 個。手動の 2 ポジション / 3 方向バルブによる切り替えが可能。
- GC で温度設定と制御を行い、GC ユーザーインターフェース（ローカル UI、ウェブブラウザ、データ取り込みソフトウェア）に表示される加熱されたレギュレータ（ベーパーライザ）
- 常に 100 °C に保温されたトランスファーライン

- ベントラインパージ用の調整可能なニードルバルブ
- サンプルラインのガス流量調整用のニードルバルブ

この実験は、ガス化装置、ガスサンプリングバルブ (GSV) 2 個、PCM、不活性化処理済みスプリット/スプリットレス注入口、水素炎イオン化検出器 (FID) 2 台で構成された 8890 GC で行いました。図 2 には構成図を、図 3 にはガス化装置と 8890 GC がどのように組み合わせられたかを示しています。LPG サンプルを最初にガス化装置内で瞬間気化し、注入用の GSV に導入しました。Agilent Lowox 10 m × 0.53 mm カラム（製品番号 CP8587）を通して最初に溶出した炭化



注：2P3W = 2 ポジション / 3 方、赤線は加熱部分を示しています。

図 1. GC ガス化装置の流路の略図

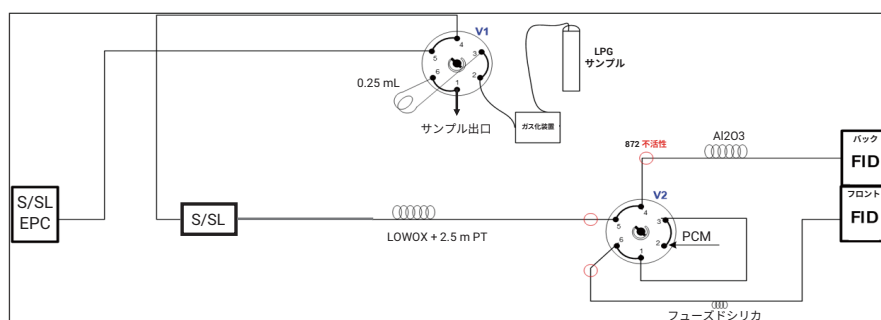


図 2. 8890 GC の構成図



図 3. Agilent 8890 GC に取り付けられた Agilent GC ガス化装置

水素を、Agilent PLOT Al₂O₃ “M” 30 m × 0.53 mm カラム（製品番号 19095P-M23）によって分離しました。次に、バルブ 2 で溶出の遅い含酸素化合物の成分を別の FID に送るよう切り替え、含酸素化合物の分離と検出を行いました。サンプルは、Agilent スプリットライナ（製品番号 5190-2295）を用いてスプリットモードで分析しました。機器の制御、データの取り込みとデータ分析には、Agilent OpenLab 2.4 ソフトウェアを使用しました。データの取り込みは、5 Hz および 20 Hz で行いました。表 1 に、機器の設定条件を示します。

LPG 標準サンプル（表 2）と含酸素キャリアブレーションガス（表 3）は、Air Liquide Corporation から購入しました。

表 1. 機器の設定条件

パラメータ	設定値
ガスクロマトグラフ	Agilent 8890A
ガス化装置	ベーパーライザ：150 °C トランスファーライン：100 °C GSV への流量：20 mL/分
ガスサンプリングバルブ	6-ポート、0.25 mL ループ、150 °C
イベント	0.01 分バルブ 1 オン 0.5 分バルブ 1 オフ 4 分バルブ 2 オン 14 分バルブ 2 オフ
SSL	200 °C、スプリット比 40:1
カラム流量 (He)	4.5 mL/分
カラム	カラム 1：Agilent HP-AL/M、30 m × 0.53 mm、15 μm（製品番号 19095P-M23） カラム 2：Agilent Lowox、10 m × 0.53 mm、10 μm（製品番号 CP8587）
オープン	90 °C で 1 分、6 ~ 168 °C
FID	300 °C H ₂ ：30 mL/分 空気：400 mL/分 メークアップ N ₂ ：25 mL/分

表 2. LPG 標準

成分	標準 1 1 Mpa	標準 2 2 Mpa
	濃度 (Vol%)	
プロパン (C3)	10.80 %	0.0596 %
プロピレン (C3=)	2.03 %	0.0104 %
イソブタン (i-C4)	24.30 %	53.48 %
n-ブタン (n-C4)	27.23 %	5.04 %
trans-2-ブテン (trs-C4=)	5.10 %	40.20 %
1-ブテン (1-C4=)	5.06 %	NA
イソブテン (i-C4=)	5.18 %	NA
cis-ブテン (Cis-C4=)	5.08 %	NA
1,3-ブタジエン (1,3-C4=)	0.473 %	NA
イソペンタン (i-C5)	4.82 %	0.0105 %
1-ペンテン (1-C5=)	4.82 %	0.00569 %
ジメチルエーテル	5.07 %	0.9860 %
メチルtert-ブチルエーテル	0.00968 %	0.0704 %
メタノール	0.0190 %	0.0682 %
アセトン	0.0100 %	0.0688 %

表 3. 含酸素添加剤キャリアブレーション標準

成分	含酸素添加剤キャリアブレーションガス N ₂ バランス			
	濃度 (Vol%)			
ジメチルエーテル	0.0505 %	4.99 %	9.97 %	40.3 %
メチルtert-ブチルエーテル	0.0100 %	0.0994 %	0.496 %	1.01 %
メタノール	0.0101 %	0.103 %	0.528 %	1.03 %
アセトン	0.0100 %	0.101 %	0.499 %	1.03 %

結果と考察

クロマトグラム

本実験は、SH/T 0230-2019 (ASTM D2163 に類似したメソッド) に従って実施しました²。LPG 標準 1 を用いて得た、含酸素 LPG の一般的なクロマトグラムを図 4、5 に示します。図 4 は、バック側 FID によって得た炭化水素のクロマトグラム、図 5 は、フロント側 FID によって得た含酸素添加剤のクロマトグラムです。

定量

炭化水素の再現性とキャリブレーション

LPG 標準 1 を炭化水素キャリブレーションガスとして用いました。連続して 6 回の分析を行い、炭化水素は、面積 RSD 1% 未満という優れた再現性を示しました (表 4)。

各成分の平均面積を用いて n-ブタン (RRF_{n-C4}) に対する相対レスポンス係数を式 1 によって求め¹、それを表 5 に示しています。

式 1.

$$f_{vi} = \frac{\frac{V_{Ti}}{A_{Ti}}}{\frac{V_{Ts}}{A_{Ts}}}$$

f_{vi} = 成分 i の相対レスポンス係数

V_{Ti} = 成分の公称容量割合 (mol/mol)

V_{Ts} = 平衡状態での成分の公称容量割合 (mol/mol)

A_{Ti} = 成分のピーク面積 (mol/mol)

A_{Ts} = 平衡状態での成分のピーク面積 (mol/mol)

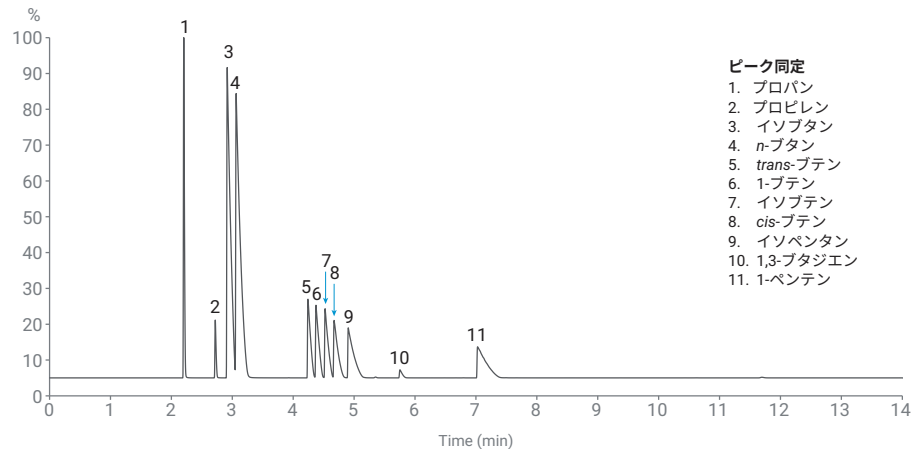


図 4. バック側 FID から得た炭化水素成分のクロマトグラム

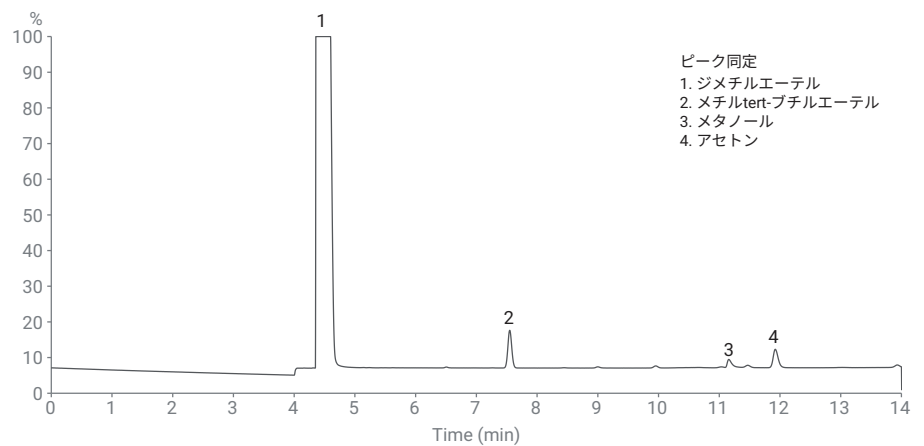


図 5. フロント側 FID から得た含酸素成分のクロマトグラム

表 4. 炭化水素の再現性

分析	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22553.8	4362.9	67,025.5	75,486.2	13,842.0	13,834.3	13,779.8	14,077.9	1,368.62	16,714.9	16,054.0
2	22,272.8	4,303.9	66,497.2	74,998.6	13,759.2	13,764.3	13,738.0	14,004.3	1,358.18	16,711.6	15,989.9
3	22,318.4	4,315.1	66,528.3	74,968.8	13,761.1	13,769.3	13,730.9	14,024.6	1,358.56	16,630.4	15,971.4
4	22,314.6	4,311.4	66,694.7	75,234.7	13,806.2	13,808.6	13,741.4	14,044.4	1,362.19	16,689.0	16,051.7
5	22,298.0	4,308.0	66,656.7	75,158.9	13,792.2	13,796.8	13,772.4	14,047.5	1,361.31	16,700.3	15,989.4
6	22,262.6	4,302.4	66,463.6	74,950.7	13,756.6	13,758.3	13,726.6	14,003.9	1,357.45	16,680.0	15,994.9
平均	22,336.7	4,317.3	66,644.3	75,133.0	13,786.2	13,788.6	13,748.2	14,033.8	1,361.1	16,687.7	16,008.5
SD	108.7	22.8	207.7	206.9	34.0	29.8	22.4	28.6	4.1	31.0	35.2
RSD	0.5 %	0.5 %	0.3 %	0.3 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.3 %	0.2 %	0.2 %

表 5. 実験に基づく RRF_{n-C4}

成分	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
RRF _{n-C4}	1.334	1.297	1.006	1.000	1.020	1.012	1.019	1.018	0.959	0.795	0.831

含酸素化合物の再現性と キャリブレーション

ジメチルエーテル (DME)、メチル tert-ブチルエーテル (MTBE)、メタノール、アセトンのそれぞれの検量線を、4種の含酸素キャリブレーションガスを用いて作成しました。新しいガス化装置の配管は、吸着が生じないように不活性化しました。図6に示すように、4種の含酸素化合物から得られた検量線は、LPG サンプルの一般的な濃度範囲で高い直線性を示しました ($R^2 > 0.999$)。表6は、各濃度レベルでの再現性をまとめたもの ($n = 10$ 、面積 $RSD < 1\%$) です。

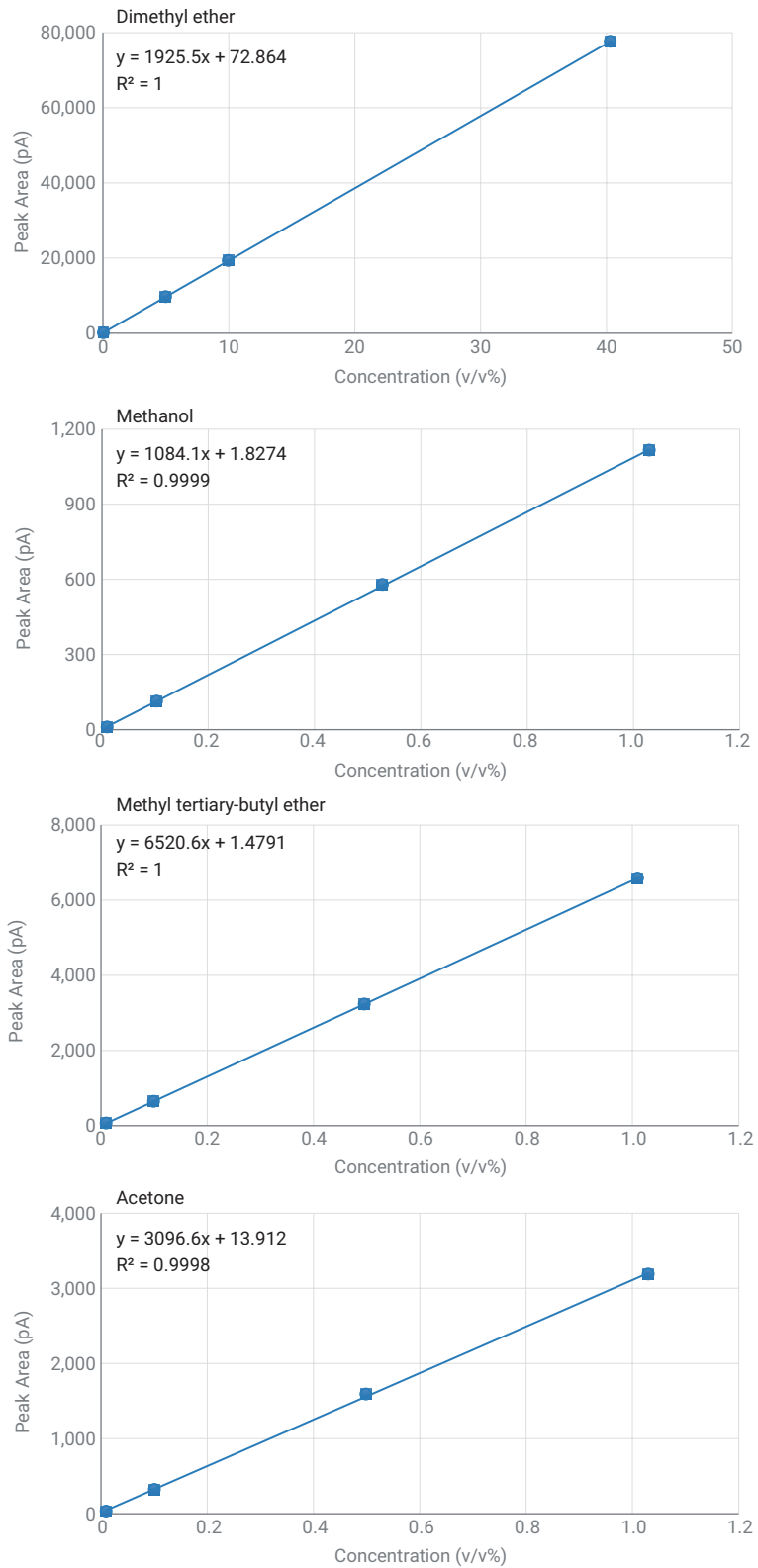


図6. LPG中に存在する4種の一般的な含酸素化合物の検量線

定量

LPG 標準 2 をサンプルとして分析しました。2 回の連続分析の平均レスポンスを用いて、式 2、3 によって含酸素化合物、炭化水素それぞれの濃度を求めました。表 7 に、精度と定量真度を示しています。すべての成分の再現性は、SH/T 0230-2019 規格基準を満たしています¹。定量真度は、実験に基づく濃度と認定濃度とを比較して求めました。結果は、85 ~ 115 % 以内に収まっていました。

式 2.

$$V_{0j} = a_j A_{0j} + b_j$$

V_{0j} = 含酸素化合物 j の公称容量割合 (mol/mol)

A_{0j} = 含酸素化合物 j のピーク面積

a_j 、 b_j = 含酸素化合物 j の検量線の傾斜係数と切片

式 3.

$$V_{Ti} = \frac{f_{Vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{Vi} A_{Ti}} \times [100 - \sum_{j=1}^m V_{0j}]$$

V_{Ti} = サンプル中の成分 i の濃度

f_{Vi} = 式 1 によって求められた成分 i の相対レスポンス係数

A_{Ti} = サンプル中の成分 i のピーク面積

$\sum_{j=1}^m V_{0j}$ = 式 2 によって求められた含酸素化合物 m の総濃度

表 6. 分析した 4 種の含酸素化合物の再現性と直線性

成分	再現性 (面積 RSD%, n=10)				R ²
	レベル 1	レベル 2	レベル 3	レベル 4	
ジメチルエーテル	0.18 %	0.08 %	0.12 %	0.11 %	1
メチルtert-ブチルエーテル	0.30 %	0.09 %	0.18 %	0.11 %	1
メタノール	0.92 %	0.49 %	0.73 %	0.2 %	0.9999
アセトン	0.21 %	0.11 %	0.38 %	0.45 %	0.9998

表 7. 定量真度と再現性

含酸素化合物 成分	認証濃度	実験に基づく濃度		正確度		再現性 (r)			
	Vol%	分析 1 x_1 (Vol%)	分析 2 x_2 (Vol%)	分析 1	分析 2	式 $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Verify & $ x_1 - x_2 < r$
DME	0.986	0.879	0.894	89.2 %	90.6 %	$0.202 \times x^{0.749}$	0.185	0.015	✓
MTBE	0.0704	0.0730	0.0744	103.8 %	105.7 %	$0.142 \times x^{0.876}$	0.014	0.001	✓
メタノール	0.0682	0.0619	0.0596	90.8 %	87.3 %	$0.238 \times x^{0.870}$	0.021	0.002	✓
アセトン	0.0688	0.0699	0.0712	101.6 %	103.5 %	$0.148 \times x^{0.676}$	0.025	0.001	✓
プロパン	0.0596	0.0621	0.0615	104.2 %	103.2 %	$0.098 \times x^{0.550}$	0.0212	0.0006	✓
プロピレン	0.0104	0.0096	0.0094	92.5 %	90.2 %	$0.039 \times x^{0.719}$	0.0014	0.0002	✓✓
イソブタン	53.48	53.19	53.19	99.5 %	99.5 %	$0.056 \times x^{0.772}$	1.2037	0.0007	✓
n-ブタン	5.040	5.156	5.154	102.3 %	102.3 %	$0.086 \times x^{0.409}$	0.1682	0.0016	✓
trans-2-ブテン	40.20	40.48	40.47	100.7 %	100.7 %	$0.100 \times x^{0.775}$	1.7601	0.0128	✓
イソペンタン	0.0105	0.0111	0.0111	106.1 %	105.4 %	$0.100 \times x^{0.864}$	0.0020	0.0001	✓
1-ペンテン	0.00569	0.00647	0.00628	113.7 %	110.3 %	$0.197 \times x^{1.068}$	0.0009	0.0002	✓

結論

Agilent GC ガス化装置は、含酸素 LPG の分析に適しており、炭化水素、含酸素化合物のいずれについても優れた面積の再現性 (RSD <1 %) が得られました。ガス化装置の不活性化配管によって、含酸素化合物の一般的な濃度範囲で優れた直線性が得られました。定量精度は、SH/T 0230-2019¹ 規格要件を満たし、許容可能な定量真度も得られました。コールドスポットをできる限り少なくするため、このコンパクトな装置を GC ガスサンプルバルブのできるだけ近くに取り付けました。GC ユーザーインターフェースからこのガス化装置の制御とモニタリングを行えたことにより、信頼性の高い LPG 分析をシンプルかつ簡単に実施することができました。

参考文献

1. SH/T 0230-2019. "Determination of composition in liquefied petroleum gases by gas chromatography."
2. ASTM D2163-14. "Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography."

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いません。
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, October 20, 2020
5994-2623JAJP
DE.3666435185

