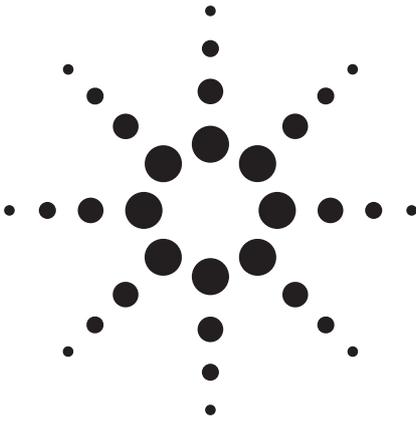


2次元ガスクロマトグラフによる スチレン中の微量ベンゼンの分析 アプリケーション



石油化学

著者

Chunxiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
412 YingLun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131 P.R. China

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

概要

本アプリケーションでは、2次元ガスクロマトグラフによるスチレン中の微量ベンゼンの分析手法を紹介します。本分析には、Deans スイッチを搭載した Agilent 6890N GC システムを使用しました。プレフラクショネーター・モードを使用すれば、ASTM の提案するメソッドに沿ってスチレン中の微量ベンゼンを分析することができます[1]。また、ハートカッティング・モードを用いれば、ベンゼンのピークのみをより正確に第1カラムから第2カラムへと移動させることができます。Agilent 6890N のエレクトロニック・ニューマティクス・コントロール(EPC)と流量計算ソフトウェアにより、分析に必要な流量と圧力を精密に設定することができます。Agilent 6890N GC システムでは、プレフラクショネーター・モードおよびハートカッティング・モードのいずれにおいても優れたキャリブレーション直線性と高感度分析が実現でき、ハートカッティング・モードでは干渉が大幅に低減されます。

はじめに

米国材料試験協会 (American Society of Testing and Materials : ASTM) メソッドD5135 では、スチレンの総合的な純度測定にシングルカラムGCが使用されており、ベンゼンなどの微量成分を1000 ppm まで検出することができると記述されています [2]。しかし今日の業界において、スチレン中に含まれるベンゼンは、より低い 10 ppm レベルの検出が求められています。スチレンにはその他、微量の C₈ や C₉ などの炭化水素も含まれていますが、こうした物質は、シングルカラム GC では微量ベンゼンと分離できません。最終製品の品質検査、プロセス管理、仕様の確立、および研究分野において、スチレン中の微量ベンゼンの高速分析手法が必要とされています。

ASTM は、スチレン中の微量ベンゼンおよび他のコンタミネーションを完全に分離する手法として、2次元ガスクロマトグラフ (2-D GC) を提案しています。2-D GC 分析をプレフラクショネーター・モードで行なうと、第1カラムでは沸点の高いスチレンが保持される一方で、低沸点のコンタミネーション (ベンゼンを含む) は第2カラムに移動します。移動完了後には、検出の妨害になる炭化水素とベンゼンを第2カラムで容易に分離することができます。この手法では、極性の異なる2本のカラムをスイッチング素子に接続して使用しており、このスイッチング素子により、ひとつまたは複数の離散溶出セグメントが第1カラムから第2カラムへと移動します。本手法では、2種類のスイッチング素子を組み合わせて使用しています。ひとつの素子は、ロータリーバルブで、次の流体スイッチの駆動に使用します。もうひとつの素子は、流体スイッチでベンゼンを第1カラムから第2カラムへと移動し分離します。流体スイッチのデザ



Agilent Technologies

インは、6890N GC システムの Agilent Deans スイッチと同様のものです。Agilent Deans スイッチは、プレフラクショネーターとして高度な機能を発揮しますが、ハートカッティング・モードで使用することもできます。ハートカッティング・モードでは、ベンゼンをより正確に第1カラムから第2カラムへと移送することができ、クロマトグラフの分離能がさらに向上します。

2次元 GC の歴史は古く、30 年前に Deans により初めて実施されました。Deans のスイッチ手法は有効なものでしたが、信頼性の乏しいカラム接続、カラム流量のドリフト、不正確なオープン温度、カラム品質のばらつきなどに関連した問題点のため、広く利用されるには至りませんでした[3]。このような問題点により、全体的なりテンションタイム (RT) の正確性が損なわれるため、分析対象成分をカラム間で確実に移動させるためには、カット部分の時間幅を広くせざるをえませんでした。こうした広いカットタイム幅により干渉ピークの混入が助長されるため、全体の分離能が低下する結果となりました。

Agilent 6890N GC の最新技術により、2-D GC の性能は改善されました。2-D GC システムは、よりシンプルで使いやすい構造になっています。最新型のカラム結合により、デッドボリュームが低く抑えられ、安定性および信頼性が向上しています。Agilent 6890N のエレクト

ロニック・ニューマティックス・コントロール (EPC) およびオープンコントロールにより、より精度の高いリテンションタイムが実現したため、カットタイムが狭められ、分離能と定量の精度が向上しました。新開発の Deans Switch ソフトウェアで圧力を計算すれば、2-D GC のメソッド開発をより迅速かつ容易に行なうことができます。

実験

Deans スイッチ・システムのデザイン

ハートカッティング・モード

図1は、Deans スイッチ・ハードウェアを搭載した Agilent 6890N GC システムを示しています。サンプルはスプリット/スプリットレス (S/S) 注入口から注入され、初めに無極性のメチルシリコンカラム (HP-1) で分離されます。スイッチを「オフ」にした場合、ニューマティックス・コントロール・モジュール (PCM) により、流速8.54 mL/min のヘリウムが下部のフローパスに流れます。このうち 6.54 mL/min は、強極性のポリエチレングリコール (INNOWax) 相でコーティングされた第2カラムへ送られます。残りの 2 mL/min は、HP-1 カラムからの溶出した成分を水素炎イオン化検出器 (FID) A へと移動させるのに利用されます。

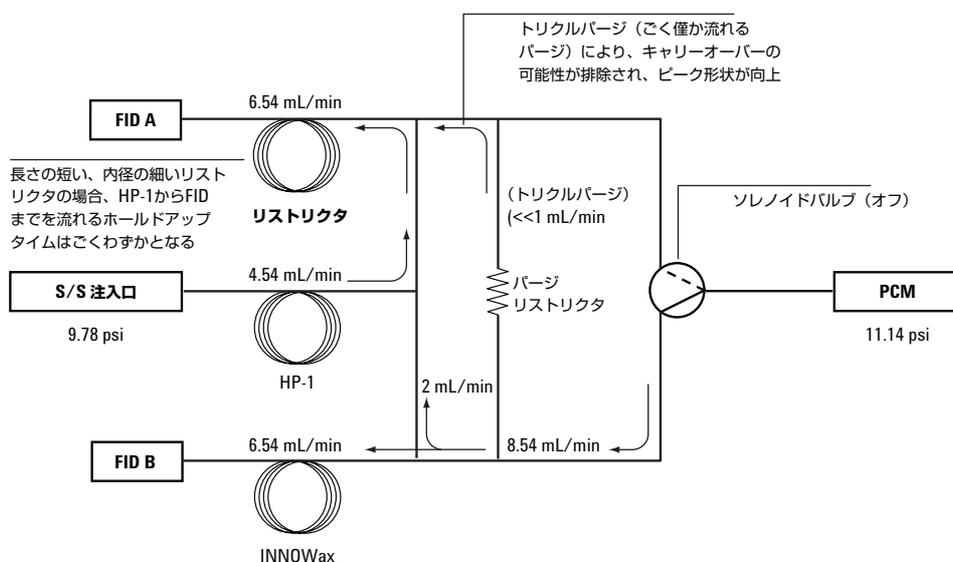


図1. ソレノイドバルブ・オフ——ハートカッティングなし

図2では、Deans スイッチのハートカット機能を使用した場合のフローパスを示しています。ベンゼンと他の分離していない炭化水素が HP-1 カラムから溶出する直前に、流体スイッチが「オン」になります。すると、PCM からのヘリウム流は上部のフローパスを通り、6.54 mL/min はリストリクタへ送られます。残りの2 mL/min により、ベンゼンと炭化水素は HP-1 カラムから INNOWax カラムへ移動します。その後、ベンゼンは INNOWax カラムで炭化水素と分離し、FID B で検出されます。各ピークが INNOWax カラムにロードされると、スイッチは「オフ」の位置にもどるため、HP-1 に残っているピークはすべて FID A に溶出します。

プレフラクショネーター・モード

Agilent 6890N の Deans スイッチは、プレフラクショネーターとしても利用できます。ソレノイドバルブが「オ

ン」になっている場合（図2）、サンプルは S/S インレットへと注入され、無極性の HP-1 カラムで部分的に分離されます。PCM は 8.54 mL/min のヘリウムを上部フローパスへ送り込みます。うち 6.54 mL/min はリストリクタへ送られ、残りの 2 mL/min により、沸点がベンゼン以下のフラクションが INNOWax カラムへ移動します。

ベンゼンや低分子量化合物が INNOWax カラムに移動すると、スイッチは図1で示した「オフ」のポジションに戻ります。すると、PCM から送られる 8.54 mL/min のヘリウムは、下部フローパスへ流れます。このうち 6.54 mL/min は INNOWax カラムへ送られ、ベンゼンを炭化水素と分離して FID B で検出します。

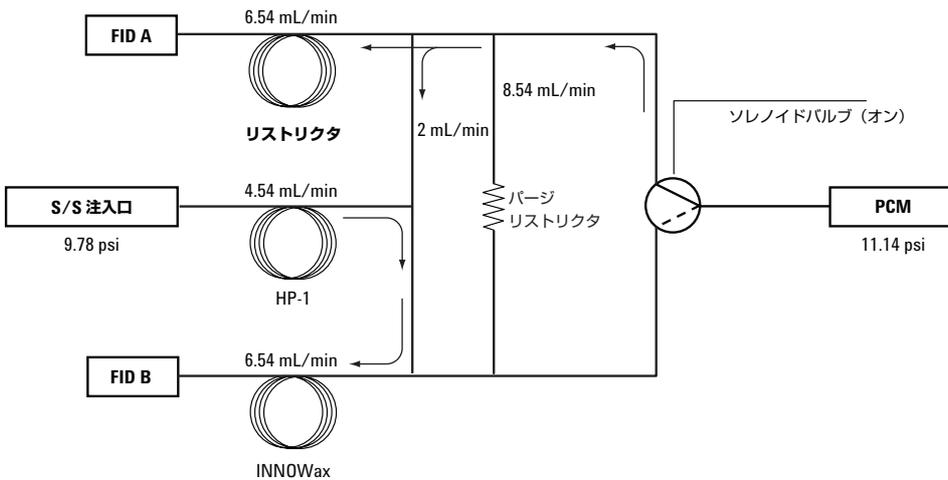


図2. ソレノイドバルブ・オン——HP-1カラムからINNOWaxカラムへのハートカット

メソッド開発ツール——Deans Switch カリキュレータ

強力なメソッド開発ツールであるDeans Switch カリキュレータを使えば、カラム流量、注入口圧力、PCM 圧力、リストリクタサイズを正確に設定することができます。メソッド条件が決定されると、ソフトウェアの設定フィールドに数値が入力されます（図3）。その後、第1カラム注入口および PCM のフローについて、望ましい流速を得るのに必要な圧力が DeansSwitch カリキュレータにより決定されます。また、取り付けリストリクタのサイズもソフトウェアにより計算されます。

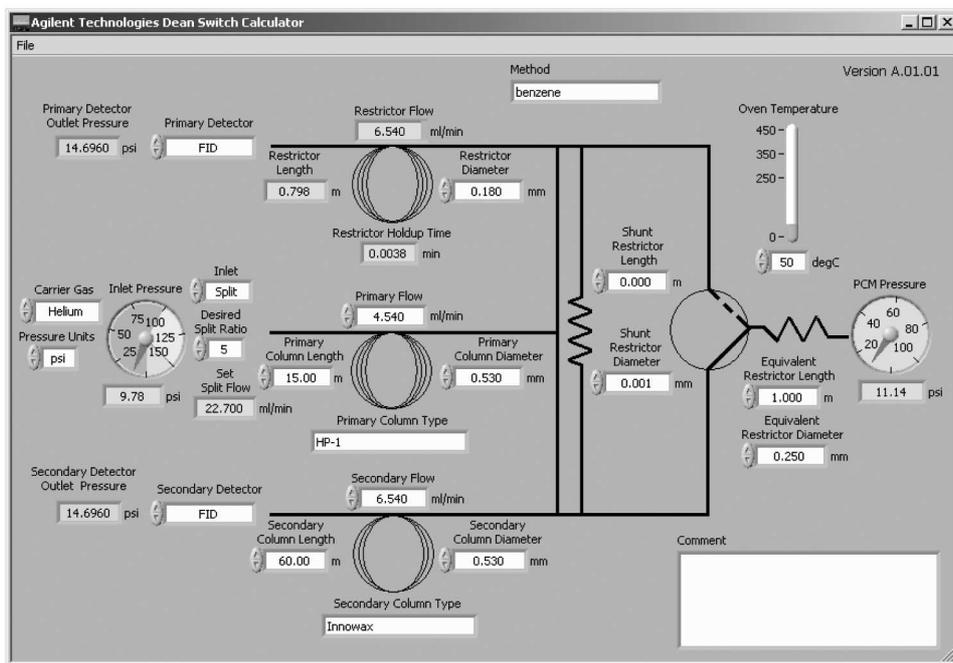


図3. DeansSwitch カリキュレータ

ハードウェア設定

本分析におけるシステムハードウェアの詳細を表1に示します。

表1. Agilent 6890ハードウェア設定

6890GC 標準ハードウェア		
G1540N	Agilent 6890N シリーズ GC	1
112	EPC コントロール仕様キャピラリスプリット/スプリットレスインレット	1
210	EPC コントロール仕様 FID	2
309	EPC コントロール仕様 PCM	1
G2613A	Agilent 7683 オートインジェクタ	1
2310-0129	Deans スイッチ・キット	1
カラム		
第1カラム	HP-1 15 m, 0.53 mm, 3.0 μ m (p/n 19095Z-421)	1
第2カラム	INNOWax 60 m, 0.53 mm, 1.0 μ m (p/n 9095N-126)	1
データシステム		
G2070A	Agilent multitechnique ChemStation rev. A.08.01	
使用消耗品		
5812-3442	Merlin Microseal 高圧セプタム	
5182-0875	Merlin Microseal 用オートインジェクタ5 μ Lニードル固定型シリンジ	
5183-4647	スプリット注入に最適な注入口ライナー	
試薬規格		
	ベンゼン、純度 99.8%以上	
	スチレン、入手可能な最高純度、ただし 99.6%以上	

装置条件

表2に装置条件を示します。

表2. 装置条件

スプリット/スプリットレス注入口	スプリットモード、スプリット比 5:1
温度	250 °C
圧力	9.78 psi ヘリウム
スプリット比	5:1
HP-1 カラム流量	4.54 mL/min, 定圧モード
INNOWax カラム流量	6.54 mL/min, 定圧モード
PCM	11.1psi
FID 温度	250 °C
オープン温度プログラム	50 °C (4 min) ~ 20 °C/min ~ 220 °C (2 min)
FID H ₂ 流量	40 mL/min
FID Air 流量	450 mL/min
FID メイクアップガス (He) 流量	45 mL/min

結果と考察

ハートカッティング・モード

Agilent Deans スイッチはハートカッティング・モードで使用でき、その分析ではさわめて良好な感度、精度、および直線性が得られます。ハートカッティング・モードでは、ベンゼンピークのみを第1カラムから第2カラムへ正確に移動させることができます。

感度

図4に、スチレン中の1-ppmベンゼンを分析したクロマトグラムを示します。スチレン中の1-ppmベンゼン分析の感度および定量に関して、Agilent Deans スイッチが優れた検出性能を発揮していることがわかります。

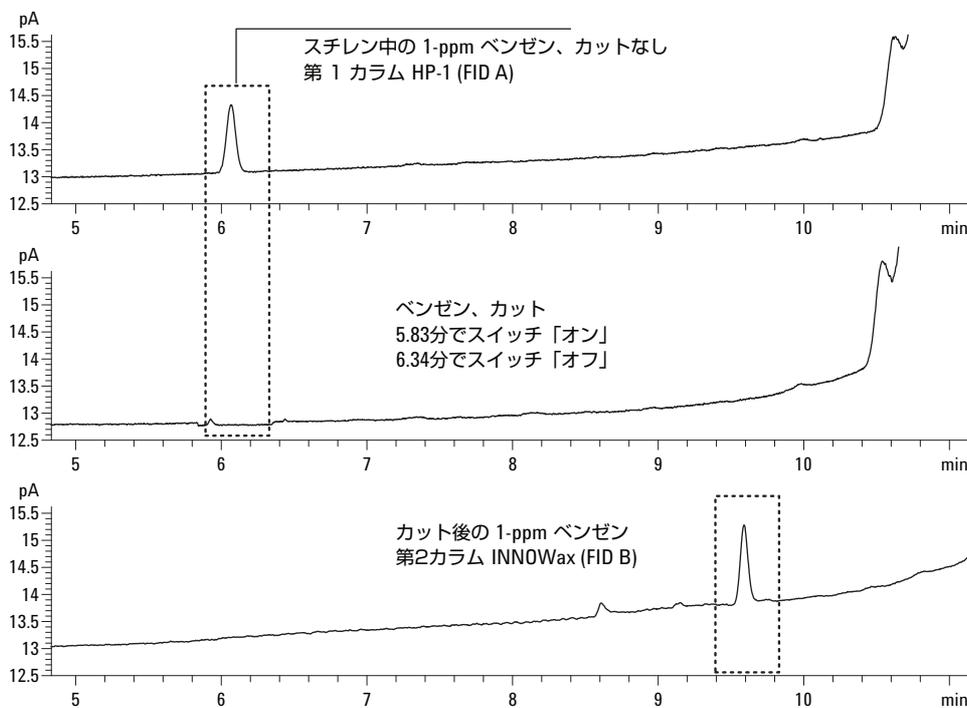


図4. ハートカッティング・モードでは、スチレン中の1-ppmベンゼンを良好なシグナル/ノイズ比(S/N比)で検出可能

精度

表3は、Agilent Deans スイッチのハートカッティング・モードにより得られる、良好なりテンションタイム (RT) および検出器レスポンスの再現性を示しています。

表3. ハートカッティング・モードでの2-D GC手法における再現性

	1-ppm ベンゼン スチレン中		10-ppm ベンゼン スチレン中		100-ppm ベンゼン スチレン中		1000-ppm ベンゼン スチレン中	
	ピーク面積	RT	ピーク面積	RT	ピーク面積	RT	ピーク面積	RT
分析 1	5.4	9.589	55.2	9.555	569.6	9.557	5848.8	9.556
分析 2	5.4	9.566	55.7	9.553	572.5	9.556	5898.8	9.555
分析 3	5.4	9.560	55.2	9.555	567.5	9.556	5920.5	9.555
分析 4	5.4	9.561	55.5	9.557	569.5	9.556	5886.1	9.555
分析 5	5.4	9.560	55.4	9.557	570.9	9.554	5821.2	9.556
標準偏差	5.4	9.567	55.4	9.5554	570	9.561	5875.08	9.5554
SD	0.00	0.01	0.190	0.0015	1.6565	0.0023	35.6111	0.0005
%RSD	0.00	0.12	0.34	0.02	0.29	0.02	0.61	0.01

直線性

スチレン中のベンゼン濃度1-ppm から1000-ppm における4点検量線の回帰統計データを図5に示します。

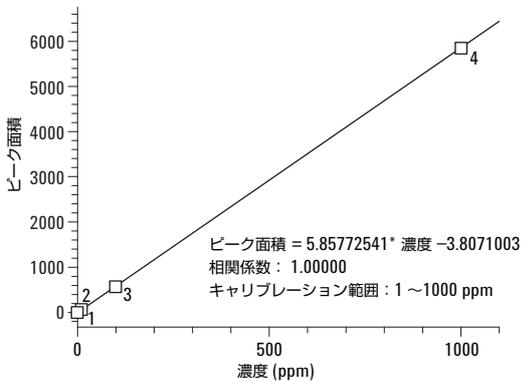


図5. ハートカッティング・モードにおけるスチレン中のベンゼン 1~1000-ppm のキャリブレーション

プレフラクショネーター・モード

Agilent Deans スイッチ・デザインをプレフラクショネーター・モードで使用すれば、ASTM の推奨メソッドに準拠してスチレン中の微量ベンゼンを分析することができます。分析結果では、良好な感度と精度が示されています。

感度

図 6 に、スチレン中 1-ppm ベンゼンのクロマトグラムを示します。1 ppm のベンゼンが良好な S/N 比で容易に検出されています。

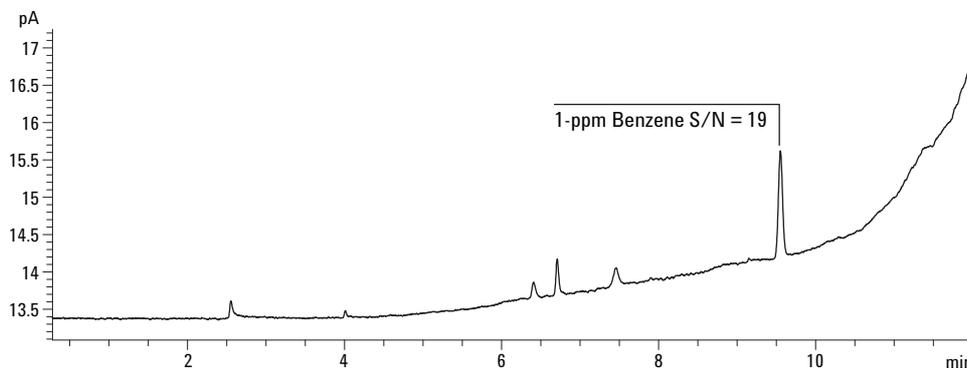


図6. スチレン中の 1-ppm のベンゼン

精度

表4は、Agilent Deans スイッチのプレフラクショネーター・モードによる 1-ppm から 1000-ppm の濃度のベンゼン分析において、キャリブレーション・スタンダードのきわめて優れた再現性が得られることを示しています。

表 4. プレフラクショネーター・モードにおける2-D手法の再現性

	1-ppm ベンゼン スチレン中		10-ppm ベンゼン スチレン中		100-ppm ベンゼン スチレン中		1000-ppm ベンゼン スチレン中	
	ピーク面積 RT		ピーク面積 RT		ピーク面積 RT		ピーク面積 RT	
	Area	RT	Area	RT	Area	RT	Area	RT
分析 1	5.3	9.552	54.1	9.540	543.4	9.547	5492.1	9.498
分析 2	5.3	9.550	54.0	9.540	543.8	9.547	5492.8	9.500
分析 3	5.3	9.542	53.8	9.541	538.3	9.544	5489.7	9.504
分析 4	5.3	9.544	53.4	9.545	539.1	9.545	5507.7	9.522
分析 5	5.2	9.540	53.9	9.548	538.5	9.544	5525.9	9.544
標準偏差	5.3	9.546	53.8	9.543	540.6	9.545	5501.6	9.514
SD	0.04	0.005	0.2	0.003	2.4	0.001	13.7	0.017
%RSD	0.76	0.05	0.45	0.03	0.45	0.01	0.25	0.18

直線性

図7に、プレフラクシオネーター・モードにおけるスチレン中の1~1000-ppmの濃度のベンゼンの検量線を示します。

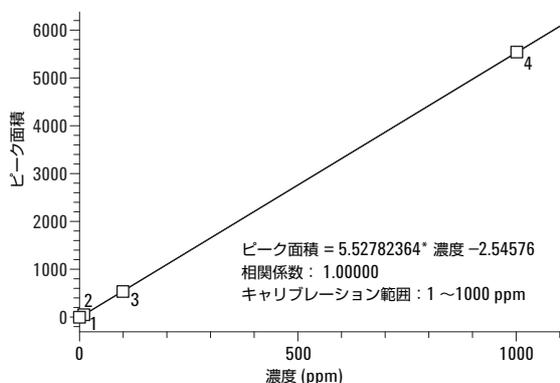


図7. プレフラクシオネーター・モードにおけるスチレン中の1~1000-ppmベンゼンの検量線

ハートカッティング・モードとプレフラクシオネーター・モードの比較

ハートカッティング・モードとプレフラクシオネーター・モードを比較すると、前者では干渉が大幅に低減されています。これは、ハートカッティング・モードでは、

ベンゼンおよび同時に溶出する成分のみが第1カラムから第2カラムへ正確に移動するためです。一方のプレフラクシオネーター・モードでは、ベンゼンより先にHP-1カラムで溶出した化合物も、すべて INNOWax カラムへ移動します。こうした余分な化合物は、INNOWax カラムにおける干渉要因となる可能性があります。ハートカット機能により干渉が低減することを示すために、スチレンサンプルに天然ガソリン 1000 ppm を添加して炭化水素の量および数を増やし、このサンプルをハートカッティング・モードとプレフラクシオネーター・モードで分析しました。図8および図9に分析の結果を示します。

無極性の第1カラム (HP-1) では、化合物は沸点の順に溶出し、ベンゼンのピークは沸点が同程度の炭化水素と同時に溶出します。ハートカット機能で強極性の INNOWax カラムへ移動させれば、図8に示すように、極性の低い炭化水素からベンゼンを簡単に分離できます。プレフラクシオネーター・モードでは、ベンゼンおよび低分子化合物が強極性の INNOWax カラムに移動します。ここでは、図9に示すように、ベンゼンのピークとともに炭化水素のピークが認められます。このことから、ハートカッティング・モードにより潜在的な干渉要因が大幅に低減されることがわかります。

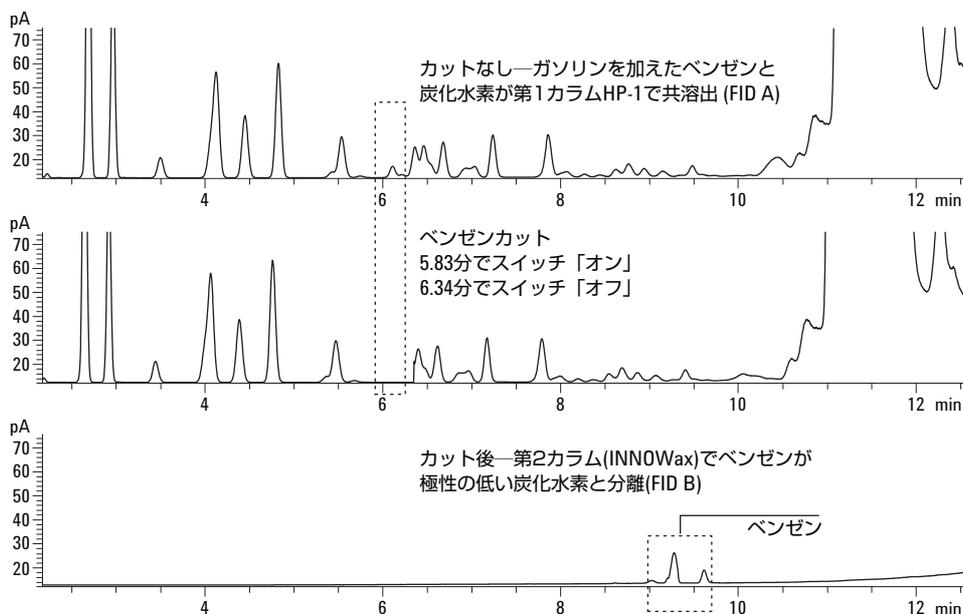


図8. ハートカッティング・モードによるスチレン中1000ppmガソリンの分析。最下部のクロマトグラムでは、炭化水素ピークが抑えられている。

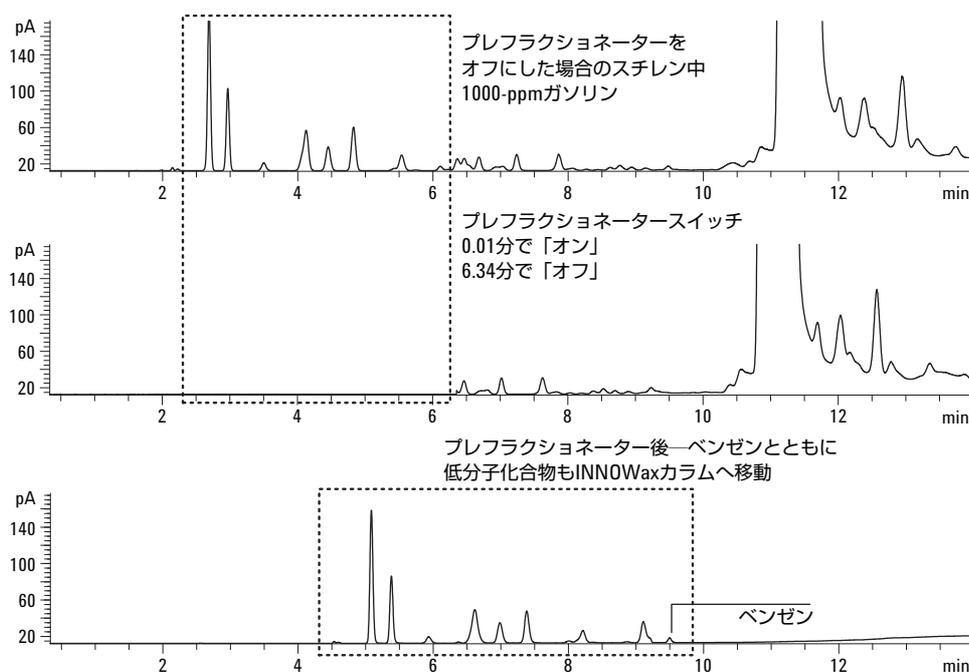


図 9. プレフラクショネーター・モードによるスチレン中 1000ppm ガソリンの分析。
最下部のクロマトグラフには多数のピークが認められる。

結論

簡素化したDeans スイッチを搭載した 2-D GC システムでは、プレフラクショネーター・モードまたはハートカッティング・モードのいずれでも、スチレン中の微量ベンゼン分析を高い精度で容易に行なうことができます。Agilent 6890 EPC により良好なりテンションタイムの再現性が得られるためカットタイムが狭められ、分解能および定量の精度が向上しました。DeansSwitch カリキュレータを使用すれば、メソッド開発を迅速かつ容易に行なうことができます。分析結果で示されているように、プレフラクショネーター・モードおよびハートカッティング・モードのいずれでも、優れたキャリブレーション、直線性、および再現性が得られます。ハートカッティング・モードでは干渉が大幅に低減されます。この場合、ベンゼンは無極性の第 1 カラムで炭化水素と同時に溶出し、ハートカット後、強極性の第 2 カラムで完全に分離されます。本システムでは、スチレン中の 1ppm ベンゼンがきわめて良好なシグナル/ノイズ比で検出されました。

参考文献

1. Proposed ASTM Method "Proposed Standard Test Method for Trace Benzene in Aromatic Hydrocarbons by Capillary Gas Chromatography." (ASTM 分析メソッド案「キャピラリガスによる芳香族炭化水素中の微量ベンゼン分析の標準試験手法案」)

2. ASTM Method D5135-02 "Standard Test Method for Analysis of Styrene by Capillary Gas Chromatography" (ASTM 分析手法 D5135-02 「キャピラリガスクロマトグラフによるスチレン分析の標準試験メソッド」), Vol. 6.04, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
3. W. Bertsch, Two-Dimensional Gas Chromatography. Concepts, Instrumentation, and Applications - Part 1: Fundamentals, Conventional Two-Dimensional Gas Chromatography, Selected Applications, (1999) J. High Resol. Chromatogr. 22, 647-665.

詳細情報

半導体計測分野の詳細については、
www.agilent.com/chem/semicon をご覧ください。

お問い合わせ：0120-477-111
横河アナリティカルシステムズ株式会社
〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

www.agilent.com/chem/jp

© Agilent Technologies, Inc. 2004

本文書に記載の情報、説明、および仕様は、予告なく変更されることがあります。

Agilentは、本文書に含まれる誤り、および本文書の内容または使用に関連して、付随的または間接的に引き起こされる損害について、一切の責任を負いません。

Printed in the USA March 2, 2004
5989-0594JAJP