

Agilent Intuvo 9000GC による JIS K2435 及び ASTM D6563 に 準拠した BTX 分析の効率化



Authors

太田瀬 亮

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

Agilent Intuvo 9000GC を用いて、JIS K2435 及び ASTM D6563 に準拠した BTX の分析条件の検討を行いました。分析の効率化も視野に入れたトータル分析時間が約 10 分のメソッドを確立でき、正確さと精度についても優れた結果が得られました。水素キャリアガスについても検討を行い、分析の高速化に非常に有効であることを確認しました。

Key word : Intuvo, BTX, JIS K2435, ASTM D6563, 高速化, 水素キャリア

1. はじめに

工業用BTX (Benzene, Toluene, Xylene) のガスクロマトグラフによる分析手法はJIS K2435¹⁾, ASTM D6563²⁾ に定められています。ポリエチレングリコールを塗布した極性カラム (いわゆるWAXカラム) を分離カラムとして用い、Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *p*-Xylene, *m*-Xylene, *o*-Xylene, Non Aromatics (非芳香族炭化水素), C₉ aromatics (C₉芳香族炭化水素) を分離しています。

本手法ではEthylbenzene, *p*-Xylene, *m*-Xyleneの分離が必ずしも十分ではなく、特にEthylbenzeneや*p*-Xyleneが主成分となった場合、周辺の成分が主成分のピークのテーリングに埋もれてしまう懸念もあります。そのため、これらの分離を達成し、他の対象成分も同時に分離するためにはある程度の分析時間 (少なくとも20分以上) が必要でした。本検討では高分離高効率カラムを用いることで、これらの対象成分の分離を損なわず、分析時間を短縮することを試みました。

本アプリケーションノートでは*p*-Xyleneが主成分のサンプルを用いて、Agilent Intuvo 9000GCにより、分析条件の確立を行い、更に分析の効率化を行いました。

2. 分析条件

装置：Agilent Intuvo 9000GC

注入口：スプリット/スプリットレス (S/SL)

注入口温度：250 °C

注手法：スプリット (500:1)

ライナー：ウルトライナートスパリットライナ (P/N 5190-2295)

注入量：0.1 μL

キャリアガス：ヘリウム (He)

カラム：DB-WAX (20 m, 0.18 mm, 0.18 μm)

カラム流量：1.0 mL/min (コンスタントフローモード)

オープン温度：40 °C (2 min) - 10 °C/min - 80 °C -

100 °C/min - 240 °C (3 min), Total: 10.6 min

検出器：FID

検出器温度：250 °C

3. 結果

(1) 条件検討

分析条件の確立にあたり、スプリット比の検討を行いました。図1にスプリット比の違いによるクロマトグラムを示します。サンプル (主成分：*p*-Xylene) を分析し、分離の検討を行いました。結果として、スプリット比100:1ではEthylbenzeneと*p*-Xylene及び*p*-Xyleneと*m*-Xyleneの分離が十分ではなく、また200:1ではまだ後者の分離が十分ではないため、スプリット比500:1が適切と判断できました。

次に昇温速度の検討を行いました。図2に2.昇温条件を10 °C/minから40 °C/minとした場合の1%(v/v)混合標準液

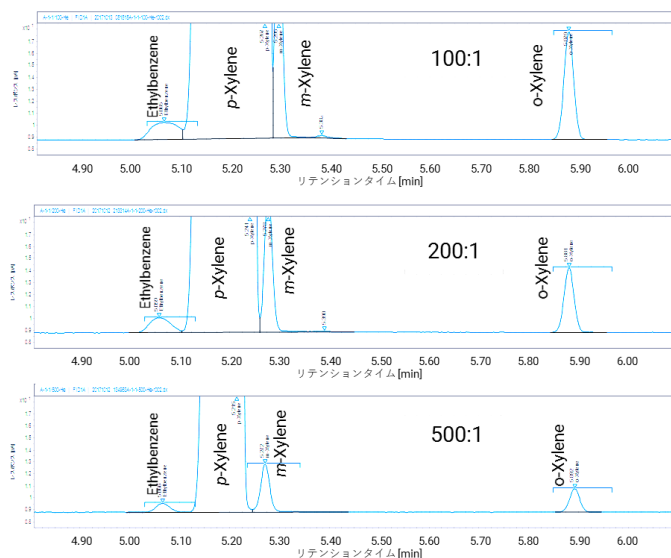


図 1 スプリット比の違いによるクロマトグラムの比較

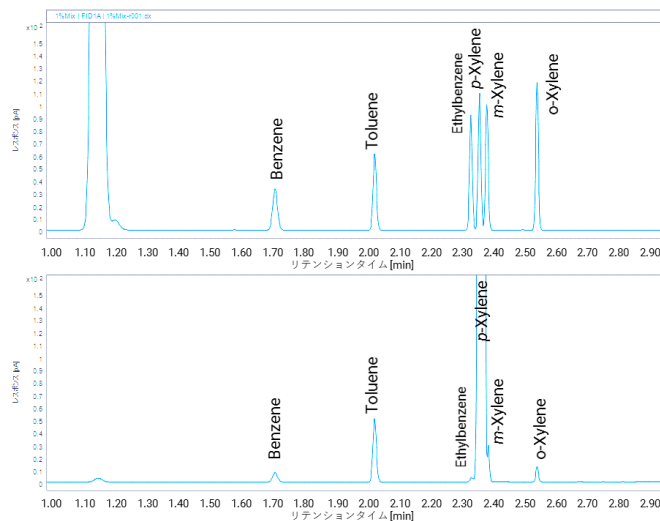


図 2 初期昇温速度40°C/minのクロマトグラム
上段：1%(v/v)標準液、下段：サンプル

とサンプル (主成分：*p*-Xylene) のクロマトグラムを示します。混合標準液については各成分分離が達成され、*o*-Xyleneまでを3分以内に溶出させることができっていますが、サンプルについては*m*-Xyleneのピークが主成分のピークに埋もれ、またEthylbenzeneのピークの分離も不十分であるという結果となりました。このことから、*p*-Xyleneを主成分とするようなサンプルを分析する場合、昇温速度が速い条件では、*p*-Xylene周辺のピーク分離が損なわれ、適切ではないと判断できました。

検討後の条件 (2.分析条件) で分析した標準液のクロマトグラムを図3に示します。

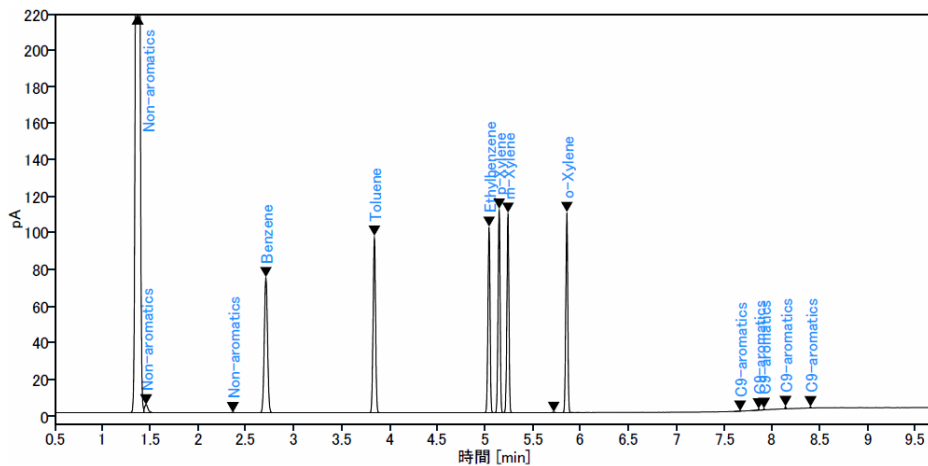


図 3 混合標準液のクロマトグラム

(2) 分析結果

確立した条件で*p*-xyleneを主成分としたサンプルを分析した結果を表1に示します。また、Benzeneを含むサンプルで再現性の確認を行った結果を表2に示します。分析法の正確さ、精度が十分であることが確認できました。

表 1 サンプル分析結果

	濃度値 (mass%)	従来の手法で求めた 濃度値との差
Benzene	0.02	0.01%以下
Toluene	0.14	0.01%以下
Ethylbenzene	0.04	0.01%以下
<i>p</i> -Xylene	99.57	0.01%以下
<i>m</i> -Xylene	0.15	0.01%以下
<i>o</i> -Xylene	0.09	0.01%以下

表 2 再現性の確認

	Benzene(mass%)
1	13.641
2	13.644
3	13.649
4	13.640
5	13.613
6	13.608
7	13.617
8	13.605
9	13.607
10	13.620
平均	13.624
標準偏差	0.017
RSD(%)	0.1262

(3) 水素キャリアガスの適用

分析時間を短縮する一つの方法として、水素キャリアガスの適用が挙げられます。水素の場合、カラムを流れるガスの最適な平均線速度が上がり、ヘリウムに比べて高流量でも同等の分離を得ることができます。

図4に示すメソッドトランスレーターを用い、ヘリウムキャリアの条件を水素キャリアの条件に変換し、変換された条件を元に下記の最終条件を決定しました。

<水素キャリアガスの分析条件>

注入法：スプリット (500:1)

ライナー：ウルトラハイテスプ リットライネ (P/N 5190-2295)

注入量：0.1 μ L

キャリアガス：水素 (H_2)

カラム：DB-WAX (20 m, 0.18 mm, 0.18 μ m)

カラム流量：1.2 mL/min (コンスタントフローモード)

オープン温度：40 $^{\circ}C$ (1.4 min) - 14 $^{\circ}C/min$ - 80 $^{\circ}C$ -

140 $^{\circ}C/min$ - 240 $^{\circ}C$ (3min), **Total: 7.6 min**

Ethylbenzeneから*o*-Xyleneまでを拡大したクロマトグラムを図5に示します。分離が難しい部分についても分離を損なうことなく、分析時間を短縮できていることが分かります。

(4) 分析効率 (時間とガス消費量)

水素キャリアガスを適用した分析条件で分析を行った場合の分析効率について試算を行いました。分析時間については既存データ⁴⁾と比較を行いました。また、ガス消費量についてはガスセーバーの有無で比較を行いました。それぞれの結果を表3、及び表4に示します。

分析時間についてはオープンの冷却時間を含め本分析条件では約10分で分析が可能であり、既存データに比べて約1/3の効率化が可能でした。また、ガス消費量についてはガスセーバーを使用することで1本当たり1652 mL/minのガス消費となり、50本分析した際には200L近く消費を抑えることが可能です。

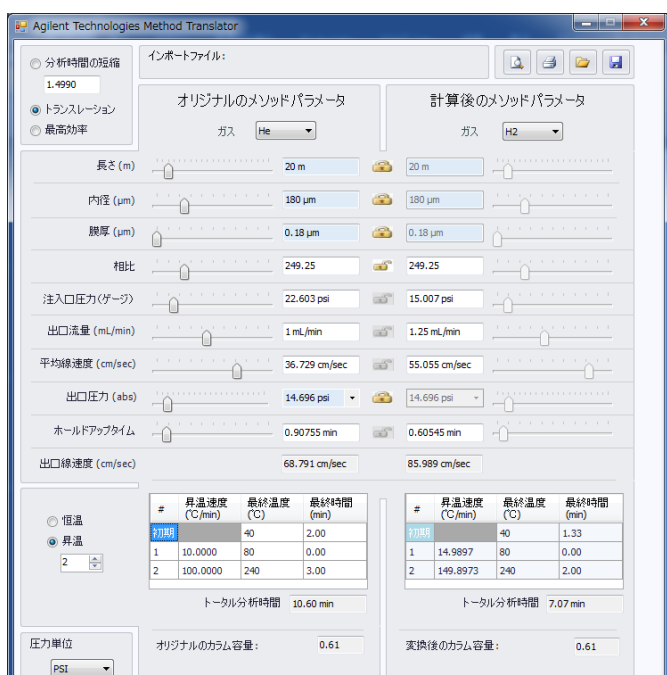


図 4 メソッドトランスレータによるH₂キャリアへのメソッド変換

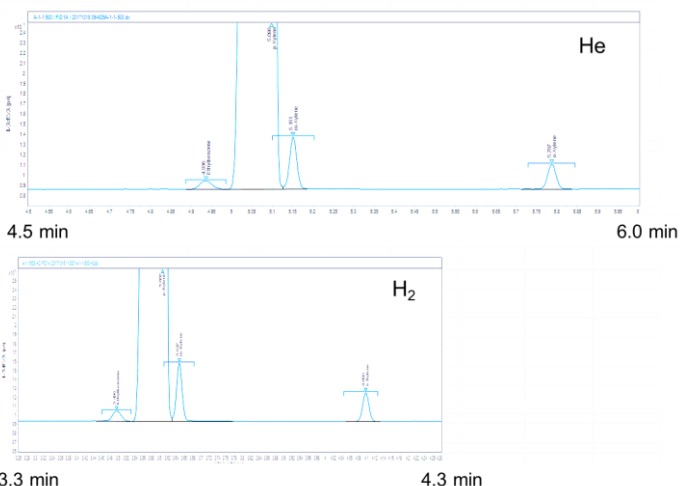


図 5 HeキャリアとH₂キャリアのクロマトグラムの比較

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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. 2018

Printed in Japan, April 10, 2018

GC-2018040S-001

表 3 分析時間の比較

条件	測定時間/本	冷却時間/本	合計/本
既存データ*	23.8 min	4 min	27.8 min
本分析条件	7.6 min	3 min	10.6 min

*アプリケーションノート(A00676)⁴⁾

表 4 ガス消費量の比較

条件	消費量/本	消費量/50本
ガスセーバーなし	5300 mL (500mL/min×10.6min)	265.0 L
ガスセーバーあり* (本分析条件)	1652 mL (500mL/min×3min + 20mL/min×7.6min)	82.6 L

*分析開始から3minでガスセーバーを稼働
(待機時は20 mL/minのガスが消費されます)

4. まとめ

Agilent Intuvo 9000GCによりJIS K2435, ASTM D6563に準拠したBTXの分析法を確立し、約10分で分析できることを確認しました。正確さ、精度ともに良好な結果が得られました。

【謝辞】

本分析の検討にあたり、JXTGエネルギー株式会社水島製油所様より、多大なるご協力を頂きました。感謝いたします。

【参考文献】

- 1) JIS K2435 ベンゼン・トルエン・キシレン
- 2) ASTM D6563, Standard Test Method for Benzene, Toluene, Xylene (BTX) Concentrates Analysis by Gas Chromatography
- 3) 木村ら, ダイレクトヒーティング技術を搭載した次世代GCによる高速高分離カラムでのBTXの分析, 第47回石油・石油化学討論会要旨集 p.192, 2017
- 4) Agilent Technologies, Inc., Analysis of impurities in p-xylene, Application Note A00676, 2011