

Agilent フローモジュレーション GC×GC-FID を用いたジェット燃料のグループタイプ分析

著者

Wan Li
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

概要

ジェット燃料の組成を完全に分析するには、従来のクロマトグラフィーや分光技術では不十分です。しかし、ジェット燃料化合物を完全に把握することは、安全で効率的な燃料の開発と製造に不可欠です。このアプリケーションノートでは、水素炎イオン化検出器を備えた Agilent 8890 リバースフィル/フラッシュフローモジュレーション二次元ガスクロマトグラフィーシステム (GC×GC-FID) を使用して、中国の規制基準 NB/SH/T 6078-2023¹ に準拠した、ジェット燃料のグループタイプ分析メソッドについて説明します。ジェット燃料中の単環芳香族種および二環芳香族種の相対アバundanceと部分炭素数分布を、卓越した再現性、直線性、感度、定量精度で測定しました。このシステムは、10 回の繰り返し分析におけるすべての非微量化合物について、両方の次元で卓越したリテンションタイム (RT) の再現性 (¹RT の %RSD は約 0、²RT の %RSD は ≤ 0.27) と定量精度 (< 2.0 % RSD) を示しました。8 つの濃度における 12 種類の芳香族化合物および 6 種類の芳香族集合体グループの直線性において、0.999 を超える直線係数 (R²) が得られました。これらの性能特性は、GC×GC メソッド開発およびメンテナンスに関する専門知識が限られているラボにおいて、ジェット燃料のルーチン分析に必要な基盤を提供します。

概要

ジェット燃料は、航空機用ケロシンや航空タービン燃料としても知られており、主に航空機のタービンエンジンの燃料として使用される石油製品です。ジェット燃料の組成を明らかにすることは、航空機の安全で効率的な運航を確保して、航空業界が求める高い性能と信頼性の基準を維持するために不可欠です。また、このような分析は、燃料生産プロセスを理解して、触媒の性能と寿命を評価するうえでも、実用上重要な意味を持ちます。ジェット燃料中の芳香族炭化水素含有量は重要な品質指標であり、世界的な規制の対象となっています。

ただし、ジェット燃料中の固有の炭化水素構造異性体の数は、従来の一次元クロマトグラフィーや分光メソッドの選択性を超えており、必要な炭化水素組成や炭素数分布の情報を提供することができません。包括的なGC×GCは、従来のクロマトグラフィー技術と比較して、分解能、ピークキャパシティ、感度の向上、高度に秩序化および構造化された分離パターンなど、多くの利点を有しています。GC×GCはサンプル前処理を必要とせず、直接注入が可能であるため、このような石油製品の分析手順を大幅に簡略化できます。さらに、GC×GCによるこのような石油製品の分析は、サンプル前処理や調製を必要としないため、品質管理ラボにとって魅力的な手法です。

このアプリケーションノートでは、Agilent 8890 リバースフィル/フラッシュフローモジュレーション GC×GC-FID システムを使用して、中国のNB/SH/T 6078-2023 規格¹に準拠した、ジェット燃料のグループタイプ定量メソッドを確立します。^{2~4} Agilent リバースフローモジュレータ (RFM) は、ディファレンシャルフローモジュレータです。このモジュレータは、Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) をベースとしており、キャリアガスの流れをコントロールするだけでキャリアガスを分画します。このシステムは、追加の設置スペースが不要で (モジュレータがGCオープン内に設置されているため)、可動部品がなく、コスト効率が高く、堅牢で、非常に再現性の高い結果が得られます。また、このシステムは、ジェット燃料のような中間石油留分の分析に特に適しています。なぜなら、これらの混合物は通常、GC分離において、溶出の開始と終了が明確に定義されているためです。このアプリケーションノートでは、実際のジェット燃料サンプル中の炭素数による、単環芳香族、二環芳香族、同族芳香族系列の相対アバンドランスを測定しました。また、システムの再現性、直線性、定量精度も評価しました。

実験手法

サンプル

ジェット燃料は、中国の精油所 2 社から入手しました。さまざまな濃度の標準物質の重量混合物は、社内で調製しました。標準物質は、ANPEL Laboratory Technologies (Shanghai) Inc. から購入しました。

ジェット燃料は、サンプル前処理なしで直接注入しました。

使用機器

スプリット/スプリットレス注入口とリバースフィル/フラッシュ RFM を備えた 8890 GC×GC-FID システムを、表 1 に示す構成で使用しました。3 種類のカラムセットを評価しました。

メソッドの設定

表 1. GC×GC-FID 実験条件

Agilent 8890 GC パラメータ				
注入口		スプリット/スプリットレス注入口、280 °C、注入量 0.5 µL、スプリット比 500:1		
検出器		分析 FID		モニター FID (オプション)
	温度	300 °C		300 °C
	H ₂ 流量	35 mL/min		35 mL/min
	空気流量	350 mL/min		350 mL/min
	メークアップ (N ₂) 流量	30 mL/min		30 mL/min
	取り込みレート	200 Hz		5 Hz
カラムセット		カラムセット 1	カラムセット 2	カラムセット 3
	1 次カラム	Agilent DB-1、20 m × 0.18 mm、0.4 µm、 (p/n 121-1023) 流量：0.5 mL/min	Agilent DB-1、40 m × 0.18 mm、0.4 µm、 (p/n 121-1043)、 流量：0.5 mL/min	Agilent DB-1、20 m × 0.1 mm、0.4 µm、 (p/n 127-1023)、 流量：0.35 mL/min
	2 次カラム	Agilent DB-HeavyWAX、5 m × 0.32 mm、 0.2 µm、 (p/n 123-7157)、 流量：25 mL/min	Agilent DB-HeavyWAX、5 m × 0.32 mm、 0.2 µm、 (p/n 123-7157)、 流量：25 mL/min	Agilent DB-17ht、5 m × 0.25 mm、0.15 µm、 (p/n 122-1811)、 流量：14 mL/min
	モニターカラム	不活性フューズドシリカ、1.9 m × 0.1 mm、 (p/n 160-2635-10)、 流量：0.63 mL/min	不活性フューズドシリカ、1.9 m × 0.1 mm、 (p/n 160-2635-10)、 流量：0.63 mL/min	不活性フューズドシリカ、4.2 m × 0.1 mm、 (p/n 160-2635-10)、 流量：0.43 mL/min
キャリアガス		He	He	H ₂
オープン		初期 50 °C (保持なし)、4 °C /min で 260 °C まで昇温、合計 52.5 分	初期 50 °C (保持なし)、2.5 °C /min で 250 °C まで昇温、合計 80 分	初期 40 °C (保持なし)、3 °C /min で 250 °C まで昇温、合計 70 分
モジュレータ	モジュレーション遅延	2 分	2 分	2 分
	モジュレーションサイクル	4 秒	3 秒	3 秒
	注入時間	0.12 秒	0.1 秒	0.12 秒
ソフトウェア		データ採取：Agilent OpenLab CDS、バージョン 3.7.189、ファームウェアリビジョン 2.1.0.626、ドライババージョン：DSA GC7.7 [189]。 2D-GC データ解析：GC Image GC×GC Edition ソフトウェア、バージョン 2021r2 (GC Image, LLC、リンカーン、ネブラスカ州、米国)。		

²D クロマトグラム (図 1) のプロット、ピーク同定テンプレートの作成、GC シーケンス処理、データ解析には、GC Image ソフトウェアを使用しました。

結果と考察

カラムの選択

GC×GC 分離が成功するかどうかは、GC カラムの正しい選択とモジュレータの動作メカニズムに大きく依存しています。^{5, 6} Agilent RFM は、比較的小さい 1 次 (¹D) カラム流量と、非常に大きい 2 次 (²D) カラム流量を使用して、1 次カラム溶出留分の 2 次カラムへの分画と再導入を制御するディファレンシャルフローモジュレータです。詳細な動作メカニズムは、参考文献に記載されています。^{2~4} その動作メカニズムに基づいて、適切なカラム寸法を選択する一般的なルールは以下のとおりです。

- 内径の小さい ¹D カラム (id = 0.1 ~ 0.25 mm)
- ¹D カラムを短くすると、分析が高速化するのに対して、カラムを長くすると、分解能とピークキャパシティが向上
- 内径の大きい ²D カラム (id = 0.25 ~ 0.32 mm)

- ²D カラムの長さは、さまざまな分解能のニーズに合わせて最適化可能であり、代表的な長さは 2 ~ 5 m
- 膜厚が薄い ²D カラム (d_f = 0.1 ~ 0.25 µm)

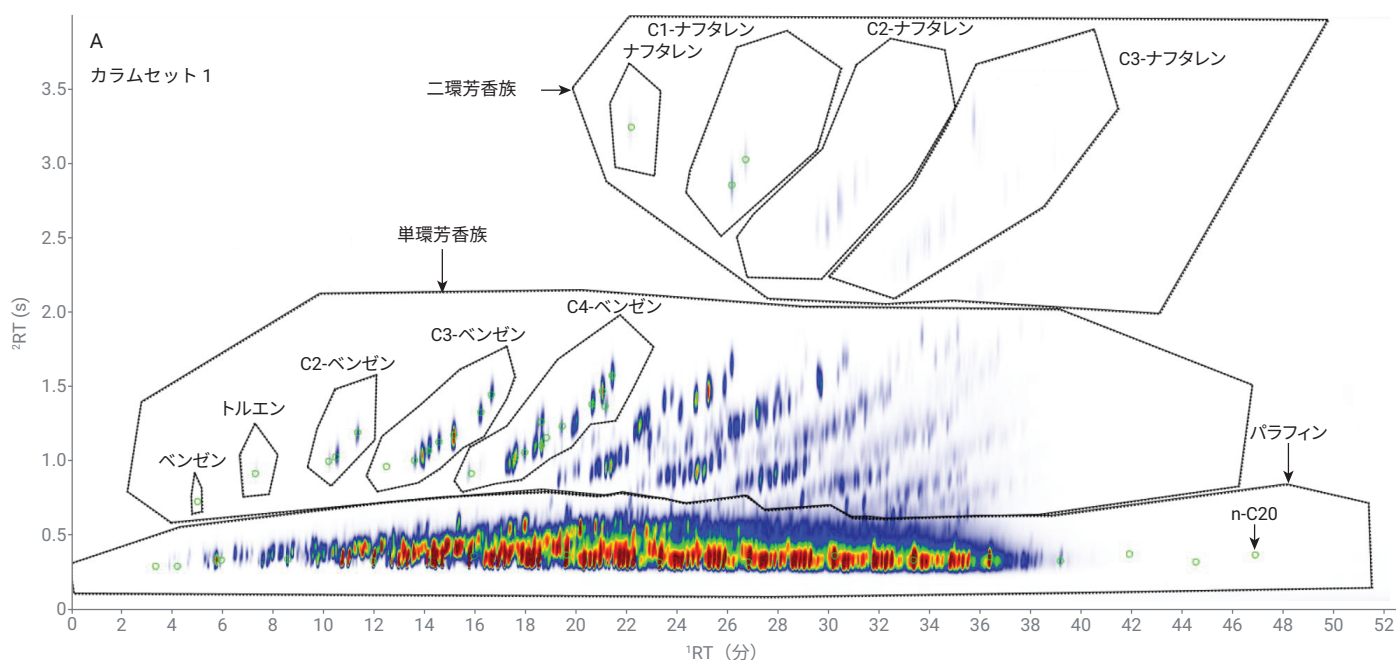
本研究では芳香族を対象とするため、1 次カラムとして無極性カラム、2 次カラムとして中極性または極性カラムを使用するという、順相構成を選択しました。2 次カラムの候補として、Agilent J&W DB-HeavyWAX (ポリエチレングリコール、最高温度 280 °C)、Agilent J&W DB-17ht ((50%-フェニル)-メチルポリシロキサン、最高温度 365 °C) という 2 本の一般的なカラムを評価しました。DB-HeavyWAX カラムは直交性が優れているのに対して、DB-17ht カラムは極性の低い幅広い化合物により適していると考えられます。グループタイプ分析では、一次元目での分離よりも二次元目での分離が困難であるため、比較的長い 2 次カラム (5 m) を使用しました。

分析時間全体を短縮する際には、短い1次カラムと比較的高速の昇温プログラムを使用することができます。最初のメソッドでは、20 m × 0.18 mm の1次カラムと4 °C/min の昇温速度を使用しました。図1Aに示すように、飽和化合物（パラフィン、イソパラフィン、シクロパラフィン）、単環芳香族、二環芳香族は互によく分離されており、3つの水平バンドにグループ化されています。各バンド（分子クラス）内では、炭素原子数が共通する化合物は、「屋根瓦」の分離パターンを示しています。分離能力をさらに向上させるには、1次カラムを長くすると同時に、オープン昇温速度を遅くすることを推奨します。

2番目のアプローチでは、40 m × 0.18 mm の1次カラムと2.5 °C/min の昇温速度を使用しました。このメソッドでは、トータル分析時間は長くなりましたが、分離効率が大幅に向上しました。これは、飽和化合物領域および単環芳香族領域の密集部分で分解能が向上していることが

ら確認することができ、より詳細な「屋根瓦」効果が明らかになりました（図1B）。昇温速度をさらに下げて、モジュレーションサイクルをさらに長くすると、分析時間は長くなりますが、分離能力をより向上させることができます。

DB-17ht カラムは極性が低いため、DB-HeavyWAX のように、パラフィンと芳香族を明確に分離することはできません。図1Cに示すように、20 m × 0.1 mm の1次カラムを選択して、昇温速度を遅くすることにより、効果的な²D分離が可能になります。内径の小さいカラムでは、低い流量で高い線速度を実現することができ、分離効率と分解能が向上します。さらに、3番目のアプローチでは、ヘリウムの代わりに水素を使用することにより、分離効率と分解能が向上します。



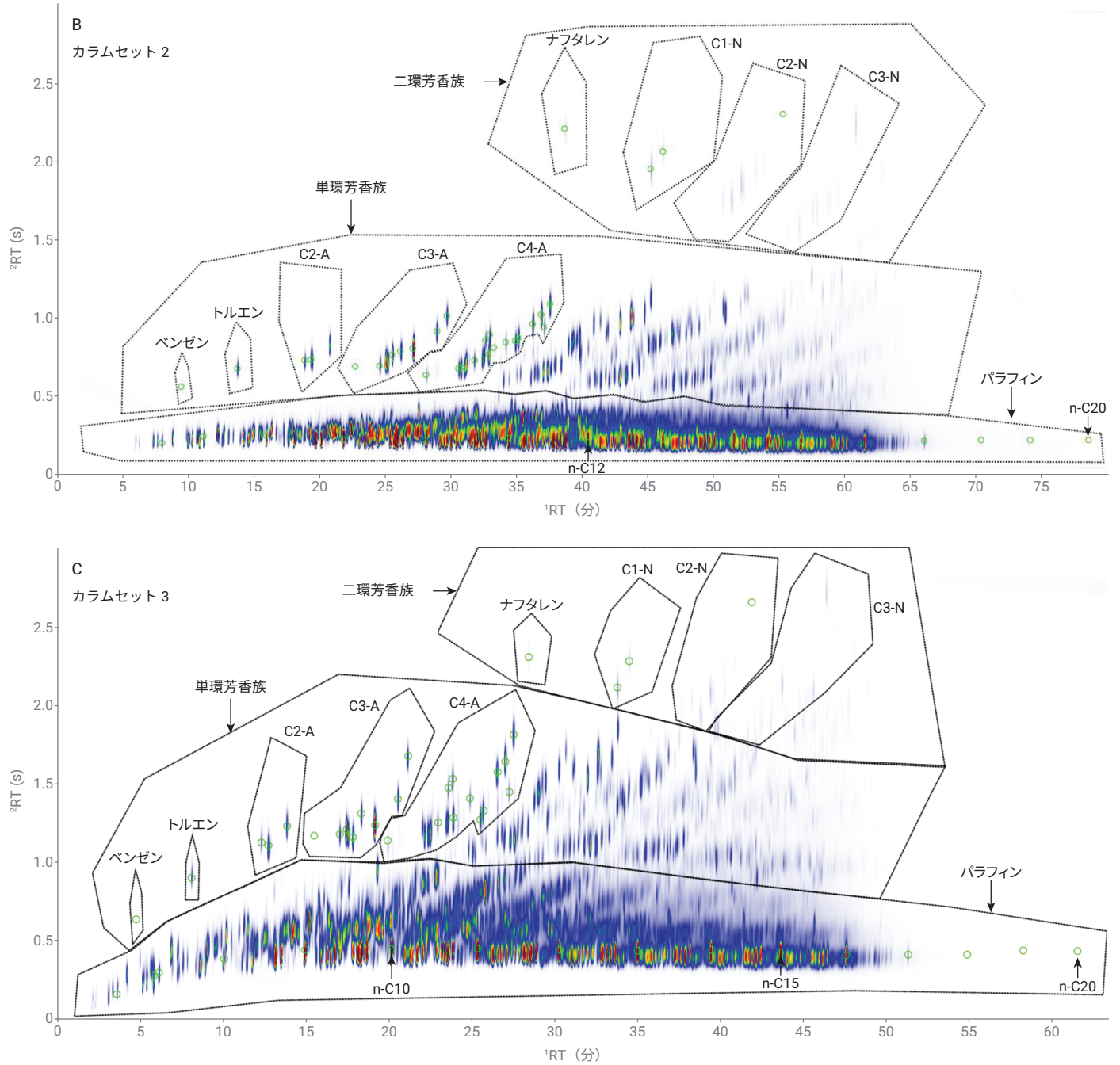


図 1. さまざまなカラムセットを用いた GCxGC 分離。メソッドの詳細については、表 1 を参照してください。

再現性

ピーク同定は、2D クロマトグラム内の位置に依存するため、GC×GC-FID 分析では、RT 安定性が重要な特性になります。フローモジュレータは、可動部品やコールド/ホットジェットを使用せずに、電子圧力制御モジュールにより捕集チャネルを流れる方向を制御することで、モジュレーションを実現しています。アジレントの第 6 世代エレクトロニクスニューマティクスコントロール技術を用いて、モジュレーションプロセスを制御することにより、きわめて安定した RT が得られました。表 2 は、ジェット燃料中で同定されたさまざまな一般的な芳香族種の 1 次リテンションタイム (¹RT) と 2 次リテンションタイム (²RT) のデータを示して

います (n = 10)。¹RT は、ほぼ一定のままです。²RT の %RSD は、すべての化合物で 0.27 % 未満、ほとんどの化合物でほぼ 0.0000 % です。卓越した RT 安定性により、データテンプレートを作成して、不適合をあまり気にすることなく、日常的にピーク同定に使用することができます。GC×GC-FID システムの FID レスポンスは再現性も高く、同定された各プロブの絶対面積 %RSD は、質量濃度 0.0033 % のベンゼンのような非常に低い濃度の場合の 2.95 % を除き、通常 2 % 未満でした。補正後の面積 %RSD はほとんどが 1 % 未満であり、いくつかの例外でも 1 ~ 3 % の間に収まっています。

表 2. ジェット燃料の RT 再現性とレスポンス再現性 (n = 10)。

化合物名	¹ RT			² RT			ピーク量 (面積)			補正後の質量含有量 (%)		
	平均 (分)	標準偏差 (分)	%RSD	平均 (秒)	標準偏差 (秒)	%RSD	平均	標準偏差	%RSD	平均	標準偏差	%RSD
ベンゼン	5.0001	0.0000	0.00	0.7450	0.0000	0.00	87.2299	2.5731	2.95	0.0033	0.0001	2.80
トルエン	7.3334	0.0000	0.00	0.9335	0.0024	0.26	1,087.8271	21.2996	1.96	0.0412	0.0007	1.67
エチルベンゼン	10.2667	0.0000	0.00	1.0200	0.0000	0.00	856.3498	11.7349	1.37	0.0325	0.0004	1.11
p-キシレン	10.5334	0.0000	0.00	1.0400	0.0000	0.00	4,036.2063	45.6758	1.13	0.1530	0.0014	0.88
o-キシレン	11.4001	0.0000	0.00	1.2050	0.0000	0.00	2,287.3705	24.0038	1.05	0.0867	0.0007	0.80
クメン	12.5334	0.0000	0.00	0.9730	0.0026	0.27	49.5900	0.9225	1.86	0.0019	0.0000	1.60
プロピルベンゼン	13.6667	0.0000	0.00	1.0200	0.0000	0.00	1,283.0731	13.0481	1.02	0.0487	0.0004	0.82
1,3,5-トリメチルベンゼン	14.2001	0.0000	0.00	1.0900	0.0000	0.00	3,624.7463	21.0544	0.58	0.1374	0.0003	0.25
1,2,4-トリメチルベンゼン	15.2001	0.0000	0.00	1.1800	0.0000	0.00	13,428.6688	78.0989	0.58	0.5092	0.0015	0.30
sec-ブチルベンゼン	15.8001	0.0000	0.00	0.9355	0.0016	0.17	423.1998	2.1827	0.52	0.0161	0.0001	0.31
1,2,3-トリメチルベンゼン	16.2667	0.0000	0.00	1.3395	0.0016	0.12	2,281.7724	12.4335	0.54	0.0865	0.0002	0.27
インダン	16.7334	0.0000	0.00	1.4950	0.0000	0.00	1,834.6467	10.6057	0.58	0.0696	0.0002	0.30
1-メチル-2-プロピルベンゼン	18.0001	0.0000	0.00	1.0650	0.0000	0.00	888.4991	3.8292	0.43	0.0337	0.0000	0.12
1,2-ジメチル-4-エチルベンゼン	18.6667	0.0000	0.00	1.1100	0.0000	0.00	4,160.3922	17.0717	0.41	0.1577	0.0001	0.07
2-メチルインダン	18.7334	0.0000	0.00	1.3100	0.0000	0.00	2,091.4703	11.4373	0.55	0.0793	0.0003	0.39
5-メチルインダン	20.7334	0.0000	0.00	1.4250	0.0000	0.00	3,509.8385	13.9533	0.40	0.1331	0.0001	0.07
テトラリン	21.4667	0.0000	0.00	1.5850	0.0000	0.00	3,057.1203	11.6302	0.38	0.1159	0.0000	0.03
ナフタレン	22.2001	0.0000	0.00	3.2915	0.0024	0.07	177.7303	1.3303	0.75	0.0067	0.0000	0.59
2-メチルナフタレン	26.2001	0.0000	0.00	2.9040	0.0032	0.11	608.5432	2.4912	0.41	0.0231	0.0000	0.13
1-メチルナフタレン	26.7334	0.0000	0.00	3.0715	0.0034	0.11	255.4166	1.6593	0.65	0.0097	0.0000	0.41

直線性と回収率

個々の芳香族および集合体グループの直線性を評価するために、さまざまな濃度の一連の芳香族化合物標準を調製しました (表 3)。これらの標準の各濃度での回収率も測定しました。標準には、質量で 0.15 ~

21.3 % の単環芳香族と、0.015 ~ 2.1 % の二環芳香族が含まれています。各成分とグループの R^2 は 0.999 を超えていました (図 2)。すべての濃度において、各成分とグループの回収率は 98 ~ 114 % の範囲内でした。

表 3. 芳香族化合物標準の直線性と回収率

化合物	公称質量含有量 (%)								すべての濃度の回収率 (おおよその %)
	濃度 1	濃度 2	濃度 3	濃度 4	濃度 5	濃度 6	濃度 7	濃度 8	
トルエン	0.022	0.044	0.087	0.175	0.350	0.708	1.400	3.066	98 ~ 101
p-キシレン	0.022	0.043	0.087	0.175	0.349	0.705	1.395	3.057	101 ~ 104
エチルベンゼン	0.023	0.046	0.092	0.186	0.371	0.749	1.482	3.247	103 ~ 107
プロピルベンゼン	0.021	0.043	0.086	0.172	0.344	0.694	1.374	3.009	105 ~ 110
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.011	0.021	0.042	0.085	0.169	0.342	0.676	1.481	105 ~ 113
インデン	0.010	0.021	0.042	0.084	0.168	0.340	0.672	1.471	107 ~ 110
1,3-ジエチルベンゼン	0.010	0.021	0.042	0.084	0.168	0.340	0.672	1.471	105 ~ 108
ブチルベンゼン	0.021	0.042	0.084	0.169	0.337	0.681	1.348	2.952	106 ~ 112
テトラリン	0.011	0.022	0.044	0.089	0.177	0.357	0.706	1.547	106 ~ 111
ナフタレン	0.008	0.015	0.030	0.061	0.122	0.246	0.487	1.067	108 ~ 112
アセナフチレン	0.006	0.013	0.025	0.051	0.101	0.204	0.404	0.884	109 ~ 114
アセナフテン	0.001	0.002	0.005	0.009	0.019	0.038	0.075	0.164	109 ~ 114
C2-A	0.045	0.089	0.179	0.360	0.720	1.454	2.877	6.303	102 ~ 106
C3-A	0.032	0.064	0.128	0.257	0.513	1.036	2.050	4.490	105 ~ 111
C4-A	0.042	0.085	0.170	0.341	0.682	1.378	2.725	5.971	106 ~ 110
C2-N	0.007	0.015	0.030	0.060	0.120	0.242	0.479	1.048	109 ~ 114
単環芳香族	0.151	0.302	0.606	1.218	2.434	4.915	9.723	21.301	104 ~ 108
二環芳香族	0.015	0.030	0.060	0.121	0.242	0.488	0.965	2.115	110 ~ 113

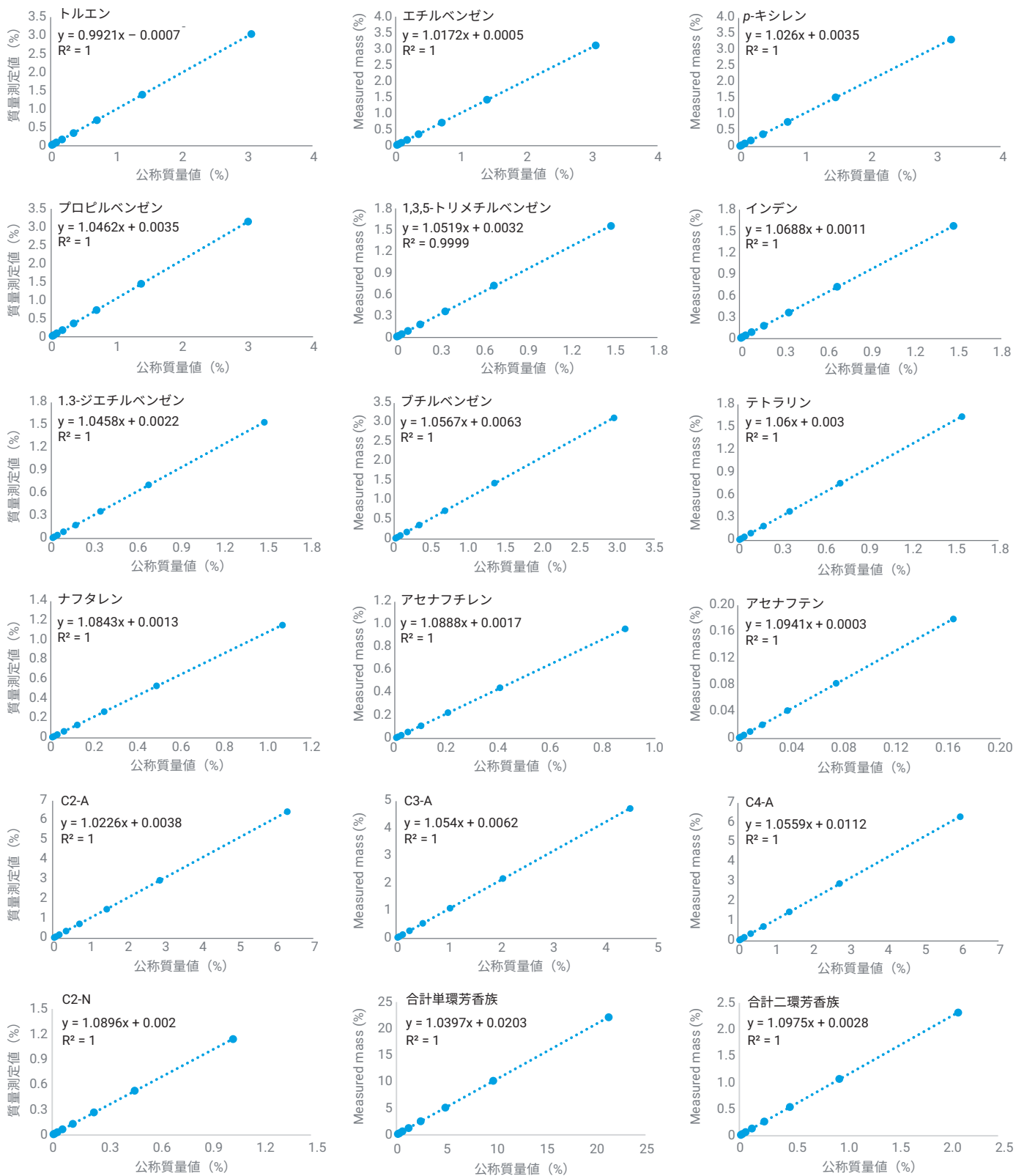


図 2. 個々の芳香族化合物とグループの直線性

グループタイプ分析

グループタイプ分析では、各グループ内の合計面積を補正することにより、異なる化学グループの相対アバundanceを決定します。正確な定量的ための補正においては、一般的に、理論的または実験的に算出された相対レスポンス係数 (RRF) が使用されます。多様な成分の RRF を確認するために、重量混合物を調製しました。測定値と理論値の間には、高いレベルの整合性が見られました。本研究は、NB/SH/T 6078-2023 規格に準拠しています。¹エチルベンゼンに対する 1,2,4-トリメチルベンゼンとナフタレンの RRF が 0.9 ~ 1.1 の範囲内にあることを確認した後、各サンプル成分の検出器レスポンスが等しい (RRF = 1) と仮定して、面積補正メソッドを適用しました。2 種類のジェット燃料サンプルの定量結果を表 4 に示します。芳香族組成の分布には、2 つの供給源からのサンプル間で明確な違いが観察されました。質量含有量が 0.001 % のベンゼンように非常に低い濃度の化合物においても、再現性が優れている (n = 10) ことが実証されました。

表 4. 2 種類のジェット燃料のグループ定量

ターゲット	ジェット燃料 1		ジェット燃料 2	
	グループ含有量 (w%)	%RSD (n = 10)	グループ含有量 (w%)	%RSD (n = 10)
ベンゼン	0.001	4.00	0.003	2.33
トルエン	0.068	1.11	0.041	1.67
C2-ベンゼン	0.768	0.54	0.272	0.90
C3-ベンゼン	3.007	0.23	1.313	0.36
C4-ベンゼン	4.377	0.10	1.565	0.09
ナフタレン	0.125	0.12	0.007	0.59
C1-ナフタレン	0.330	0.15	0.033	1.40
C2-ナフタレン	0.172	0.18	0.050	0.24
C3-ナフタレン	0.032	0.65	0.054	0.93
単環芳香族	16.214	0.11	10.22	0.06
二環芳香族	0.661	0.15	0.152	0.49

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。

DE-000600

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, September 11, 2024

5994-7775JAJP

結論

Agilent RFM フローモジュレーション GC×GC-FID システムは、ジェット燃料のグループタイプ分析に正常に適用できました。また、このシステムは、高い再現性 (リテンションタイムとレスポンスの両方)、感度、堅牢性、定量精度を実現できることが証明されました。卓越したリテンションタイムの安定性と定量精度により、RFM をルーチンのピーク同定と定量に対して容易に使用できることがわかりました。GC×GC-FID は、ジェット燃料製品の品質を詳細に標準化するためのルーチン組成分析を実施できる強力なツールです。

謝辞

このアプリケーションノートに示されている GC×GC データはすべて、GC Image, LLC (リンカーン、ネブラスカ州、米国) の GCxGC Edition ソフトウェアにより作成または解析しました。

参考文献

- China State Administration for Market Regulation. NB/SH/T 6078-2023: Determination of Benzene and Naphthalene Hydrocarbons in Jet Fuel by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography.
- Agilent リバースフローモジュレータ. *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-0157JAJP, **2018**.
- Griffith, J. F.; Winniford, W. L.; Sun, K.; Edam, R.; Luong, J. C. A Reversed-Flow Differential Flow Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Chromatogr.A* **2012**, *1226*, 116-123. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.036.
- Giardina, M.; McCurry, J. D.; Cardinael, P.; Semard-Jousset, G.; Cordero, C.; Bicchi, C. Development and Validation of a Pneumatic Model for the Reversed-Flow Differential Flow Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr.A* **2018**, *1577*, 72-81. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.09.022
- Pollo, B. J.; Alexandrino, G. L.; Augusto, F.; Hantao, L. W. The Impact of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography On Oil & Gas Analysis: Recent Advances and Applications in Petroleum Industry. *Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, 202-217. DOI: 10.1016/j.trac.2018.05.007.
- Mommers, J.; van der Wal, S. Column Selection and Optimization for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2020**, *1-20*. DOI: 10.1080/10408347.2019.1707643.