

窒素キャリアによる ASTM D7423 に準拠した 炭化水素中の含酸素化合物分析



Authors

田中 航大

太田瀬 亮

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

キャリアガスとして窒素を使用した Agilent 8890 GC システムにより、ASTM D7423 に準拠した炭化水素中に存在する含酸素化合物をターゲットとする分析を行いました。ヘキサン溶媒中の数 10ppm の含酸素化合物 17 種を同時分析し、良好な再現性が得られる結果となりました。

Key word：窒素キャリア, 含酸素化合物, GS-OxyPLOT, ASTM D7423

1. はじめに

アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド等の含酸素化合物はエチレンやプロピレン、1-3 ブタジエン、C4、C5の炭化水素の微量不純物であり、重合過程での触媒の働きを妨げます。そのためこれらの炭化水素の生産において含酸素化合物の測定は非常に重要です。ASTM D7423¹⁾ではC2-C5炭化水素中の含酸素化合物の測定方法を規定しています。この手法ではプレカラムとして無極性カラムを用いて軽質炭化水素の分離および重質炭化水素のトラップを行い、分析カラムとして極性カラムを用いて沸点の近い揮発性炭化水素と含酸素化合物の分離を行います。プレカラムでトラップされた重質炭化水素はバックフラッシュによってキャリアガスを逆流させベントから排出させることで含酸素化合物とピークが重なることを防ぎ、分析時間を短縮します。

現在ヘリウムガスの供給不足により、価格の高騰や安定した確保が問題となっております。代替キャリアガスとして水素と窒素が挙げられますが、水素は可燃性ガスであり取り扱いに注意を要することから、導入が困難な場合があります。一方で窒素は安価かつ不活性ガスであり取り扱いやすいですが、感度、分離度の悪化や分析の長時間化の恐れがあるため、導入にあたってメソッドの検討が必要となります。

本アプリケーションノートでは窒素キャリアによって数10ppmの濃度レベルをターゲットとして、炭化水素中にある17種の含酸素化合物を一斉に分析した例を紹介します。

2. システム構成

本システムの概略図を図1に示しました。また、分析条件は下記のとおりです。

GC分析条件

装置：Agilent 8890 GC/FID

キャリアガス：窒素 (N₂)

注入口：スプリットモード, 250 °C, スプリット比 5:1

プレカラム：VF-5ms, 30 m - 0.53 mm - 1.00 μm

(部品番号 CP8975)

分析カラム：GS-OxyPLOT, 10 m - 0.53 mm - 10.0 μm

(部品番号 115-4912)

流量：8.0 mL/min (1stカラム), 9.0 mL/min (2ndカラム)

オープン温度：50 °C (1 min) - 20 °C/min - 100 °C -

5 °C/min - 160 °C - 20 °C/min - 240 °C (1 min)

サンブラ：Agilent 7650 オートサンブラ

バックフラッシュ：3-20.5 min, 2 mL/min

FID条件

温度：300 °C

水素：30 mL/min

空気：400 mL/min

カラム+メイクアップ：20 mL/min

本システムにおいてプレカラムとして重質炭化水素をトラップし、かつ幅広い半極性、極性化合物に対して使用できる微極性カラムのVF-5msを用いました。またキャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) デバイスであるパージ付き2-Wayスプリッタを搭載することでPCM (Pneumatic Control Module)によって圧力を制御し、任意のタイミングでバックフラッシュが可能となります。

窒素キャリアは分離に最適な線速度 (カラム流量) 範囲がヘリウムキャリアと比べて小さい特徴があります。本システムではメガボアカラムを使用しており、またバックフラッシュ流量を確保するため、カラム流量が最適値より大きくなります。そこでオープンの昇温条件を低温および高温では20 °C/minに設定し、分離が難しいMEKやEthanolが分析カラムを通過する区間では5 °C/minと昇温速度を落として測定しました。これにより分析の長時間化を防ぎながら分離度の向上を狙いました。

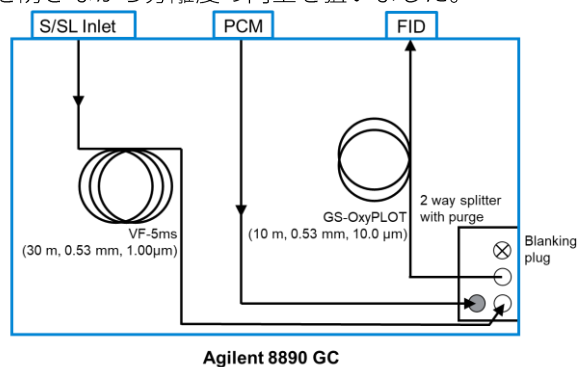


図1 システムの概略図

3. 結果

本システムによりヘキサン溶媒中20 ppmの17種含酸素化合物サンプルを5回連続分析して得られたクロマトグラムの重ね書きを図2に示します。測定開始から18分までにn-Butanolのピークが確認され、ASTM D7423での分析例と同等の分析時間が実現可能であることがわかりました。¹⁾表1に各化合物のリテンションタイム (RT) の平均値と相対標準偏差 (RSD)、分離度および面積値のRSDの計算結果を示します。MEKとEthanolのピークを除いて、すべての含酸素化合物において分離度1.5以上となりベースライン分離を実現しました。また面積値のRSDはすべての化合物で1 %以下となり、図3のDiethyl Etherではおよそ0.2 %と高い再現性が得られました。これによりバックフラッシュによってキャリアオーバーを防止し安定した連続分析が可能であることを示しました。

次に17種類含酸素化合物を添加したナフサを分析しました。ナフサのみのクロマトグラムを図4、含酸素化合物を添加したナフサのクロマトグラムを図5に示します。図4からバックフラッシュにより重質炭化水素が検出されないことがわかります。また図5より窒素キャリアによりハイマトリックス中でも問題なく含酸素化合物を測定できることが確認できました。

表1 5回繰り返し分析結果

ピーク番号	化合物名	RT平均値 (min)	RTの再現性 (RSD, %)	分離度	面積値の再現性 (RSD, %)
1	Diethyl Ether	6.10	0.049		0.217
2	ETBE	6.99	0.045	5.35	0.302
3	MTBE	7.36	0.059	2.02	0.288
4	Propionaldehyde	8.51	0.054	6.26	0.442
5	TAME	8.91	0.057	1.99	0.353
6	Isobutylaldehyde	10.07	0.229	5.98	0.453
7	Butylaldehyde	10.95	0.116	4.20	0.351
8	Methanol	11.66	0.096	3.42	0.756
9	Acetone	12.19	0.075	2.46	0.375
10	Isovaleraldehyde	12.73	0.053	2.17	0.405
11	Valeraldehyde	13.82	0.022	4.53	0.415
12	MEK	14.39	0.040	2.27	0.390
13	Ethanol	14.69	0.030	1.30	0.839
14	i-Propanol	16.56	0.009	10.58	0.374
15	i-Butanol	17.38	0.009	7.02	0.294
16	n-Butanol	17.72	0.004	3.74	0.334
17	n-Pentanol	18.52	0.009	9.34	0.357

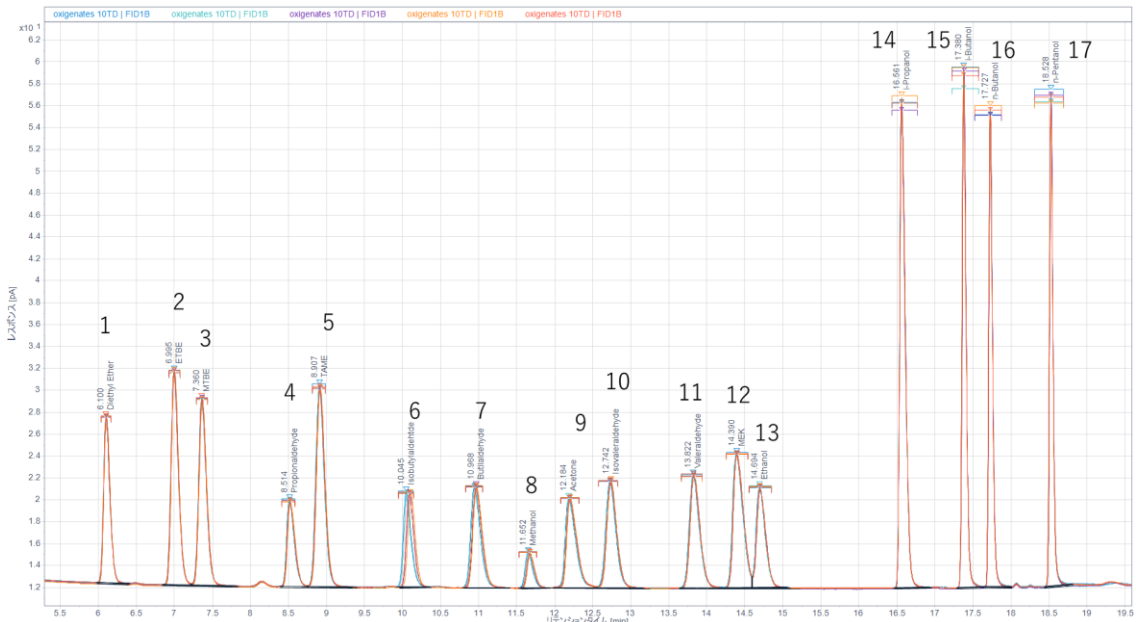


図2 5回繰り返し測定クロマトグラム

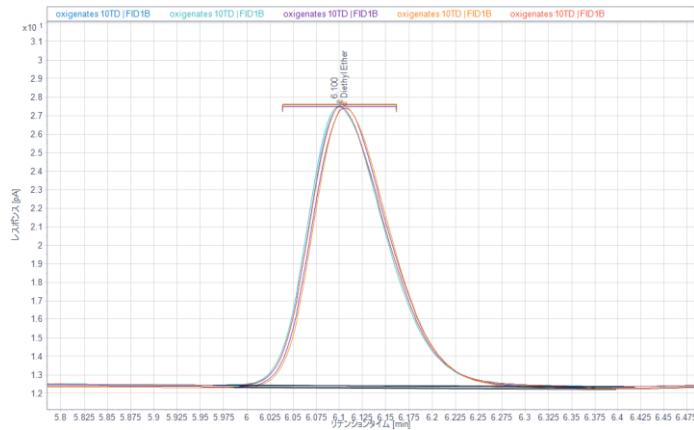


図3 Diethyl Etherのピーク (面積値のRSD 0.217%)

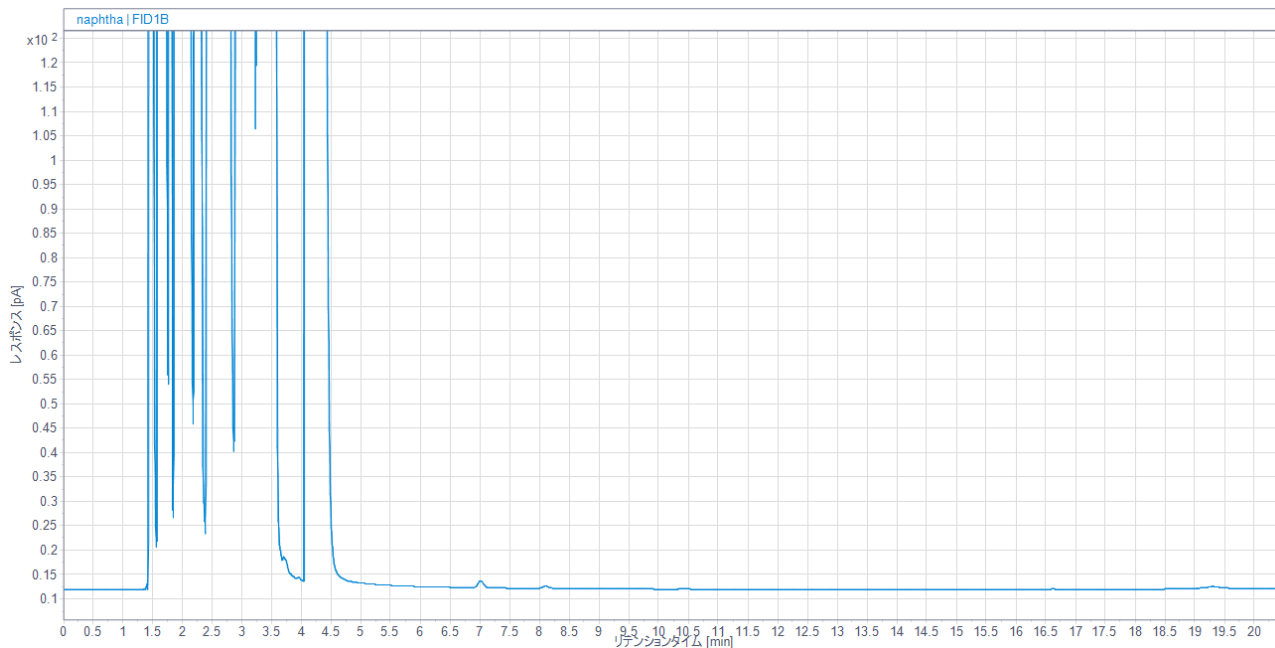


図4 ナフサのクロマトグラム

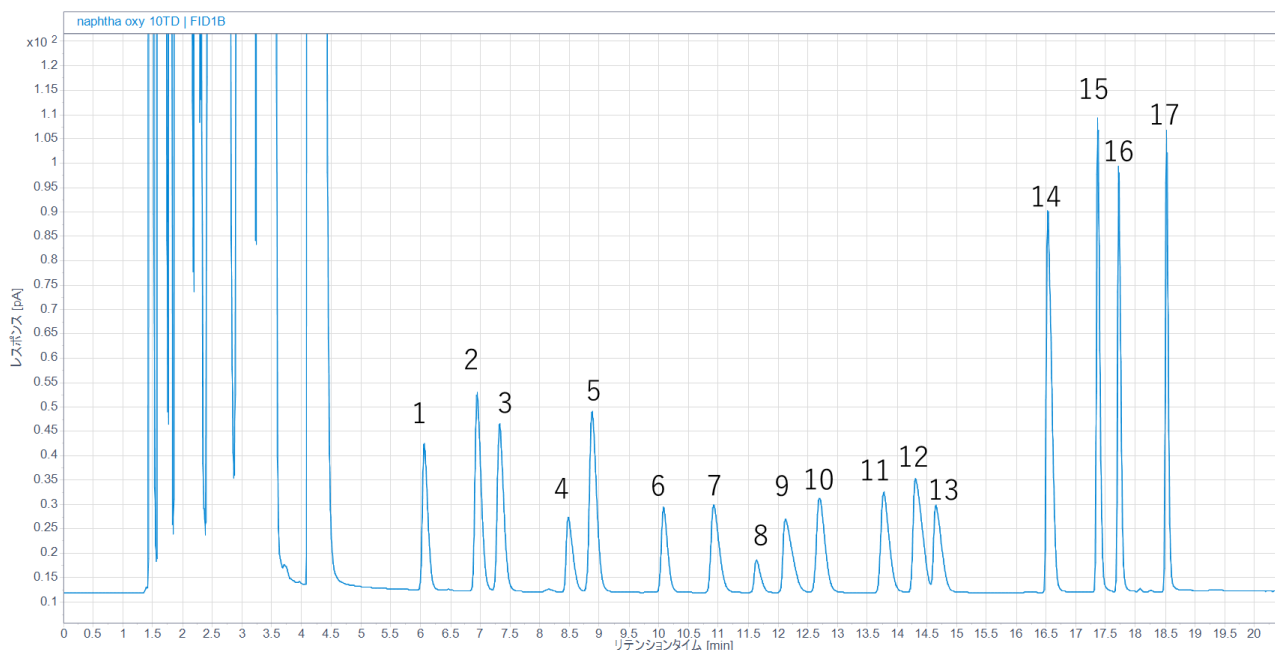


図5 17種類含酸素化合物を添加したナフサのクロマトグラム

4. まとめ

キャリアガスとして窒素を使用したAgilent 8890 GCシステムにより、炭化水素中に存在する含酸素化合物をターゲットとした分析を行い、分離度、再現性共に良好な結果が得られました。また、分析時間についてもヘリウムキャリアと同等の時間で測定できました。実サンプルテストとしてナフサ中での測定も行い、ASTM D7423の窒素キャリアでの適用の可能性を示しました。

【参考文献】

1) ASTM D7423 – 17. Standard Test Method for Determination of Oxygenates in C2, C3, C4, and C5 Hydrocarbon Matrices by Gas Chromatography and Flame Ionization Detection

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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. 2019

Printed in Japan, September 25, 2019

GC-201909TN-001



Trusted Answers