

Agilent 7890A ガスクロマトグラフ用 独自設計高圧サンプル注入デバイス

アプリケーション

石油精製・石油化学

著者

Naizhong Zou
Beijing Chromtech Institute
Beijing, China

Roger L. Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

要約

ガスクロマトグラフィーにおいては、高揮発性の液化炭化水素を高い精度でなおかつ高い正確度でサンプリングし、典型的な分析を行うことは、困難を伴う危険性があります。本アプリケーションで検討されたソリューションは、広い沸点範囲の軽質石油留分マトリックスをサンプリングするために、ニードルインタフェースおよび液体サンプリングロータリーバルブの技術に基づき独自のサンプル注入デバイスが設計されました。7890A GC ベースのシステムは、4 ポート液体バルブ、カスタマイズされた移動可能なニードル、Aux 流路から構成されます。ニードルは、バルブの1つのポートに直接取り付けられます。この小型デバイスは、スプリット/スプリットレス注入口の上に直接取り付けられます。このユニットは通常の液体オートサンブラ (ALS) と同様に自動的に操作できますが、ニードルは引き抜かれません。サンプルの最高圧力限界値は 5,000 psig という高圧に到達することがあります。液化天然ガス (キャリブレーション標準試料)、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの様々な加圧された液化ガスサンプルが、このデバイスで分析されました。典型的な定量分析において、RSD 1% 以下の優れた再現性が得られました。

緒言

ガスクロマトグラフに揮発性液化炭化水素を注入する方法は、既にいくつかの方法が知られています。最も単純な方法は高圧シリンジを用いるものです。しかし、液化天然ガスやエチレンなどの軽質炭化水素を分析するには、圧力限界が十分に高くありません。従来のメソッド [1,2] には、気化レギュレータおよびロータリーサンプリングバルブを使用するものがありました。幅広い沸点範囲のサンプルについては、サンプリングを行う際、トランスファラインにおいて、重質成分の凝縮や軽質成分の選択的な蒸発により、分析対象化合物のディスクリミネーション (分別蒸留) が起こる危険性がありました。最近、ピストンサンプリングバルブが導入され、市販のものを入手できるようになりました [3]。これらは、高い気化温度と高いサンプル圧力下において使用する場合、ディスクリミネーションと短い寿命を被る危険性があります。

簡素なシリンジと高圧ロータリーバルブの長所を組み合わせ、独自設計のサンプル注入デバイスを開発しました。このシステムは、4 ポート液体サンプリングバルブ、交換ニードル、スプリット/スプリットレス注入口から構成されます。この小型デバイスは GC 注入口の上に直接取り付けられます。ユニットは通常の液体オートサンブラ (ALS) と同様に操作されますが、ニードルは引き抜かれません。サンプル加圧圧力の最高限界は 5,000 psig です。液化天然ガス (キャリブレーション標準試料)、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの様々な加圧されたガスサンプルが、このデバイスで評価されました。定量分析で RSD 0.47 ~ 1.09% と優れた再現性が得られました。このインジェクタを使用して、広い沸点範囲の炭化水素サンプル (C5 ~ C40) についても検討され、優れた定量結果が得られました。



Agilent Technologies

実験

注入デバイス

高圧注入デバイス (HPID : High-pressure injection device) は図 1 のように 6 つのコンポーネントから構成されます。

1. **バルブ:** Valco Instruments Co.Inc. 製内部容量型サンプルバルブ、4 ポート、サンプル容量 0.2 μL および 0.5 μL 、タイプ W。2 つのバージョンのバルブを選択可能です。HPLC バージョンは 75 $^{\circ}\text{C}$ 、5,000 psig 条件下で動作します。これは液化天然ガスや液化エチレンなどの軽質炭化水素の分析に使用されました。GC バージョンは 175 $^{\circ}\text{C}$ 、1,000 psig 条件下で動作し、その他の加圧された炭化水素 (> C3) の分析に使用されました。
2. **EPC:** 7890A Aux モジュールからの Aux 流路はポート P に接続されます。サンプル分析では、流量を 50 ~ 200 mL/min に設定できます。Aux 流量が高くなるにつれて、ピーク形状は良くなります。
3. **フィルタ:** サンプルからの粒子を除去するために、サンプルラインとポート S の間にフィルタを取り付ける必要があります。
4. **フューズドシリカチューブ:** 液中気泡をモニタリングするための 0.45 m x 0.53 mm x 2.65 μm DB-1。ポート W に接続されます。
5. **リストリクタ:** サンプル圧力を維持するため、メタリングバルブ (Agilent P/N 101-0355) はフューズドシリカチューブの末端に接続されます。

システム評価用サンプル

1. 液化天然ガス: キャリブレーション標準試料、1,200 psig、nC7 ~ nC9 (0.102% ~ 0.0503%)
2. 液化エチレン: 純度 99.5%、1,200 psig
3. 加圧プロピレン: グレード C.P.、純度 99.0%、200 psig
4. 加圧プロパン + n- ブタン: 50.0%:50.0%、200 psig
5. 加圧 1,3- ブタジエン: 純度 99.5%、180 psig
6. n- ヘキサン + 1.0% 沸点キャリブレーション No.2 (Agilent P/N 5080-8768、nC5 ~ nC18)
7. nC5 ~ nC40 ASTM D2887 沸点キャリブレーション No.1 (Agilent P/N 5080-8716、CS₂ で希釈)

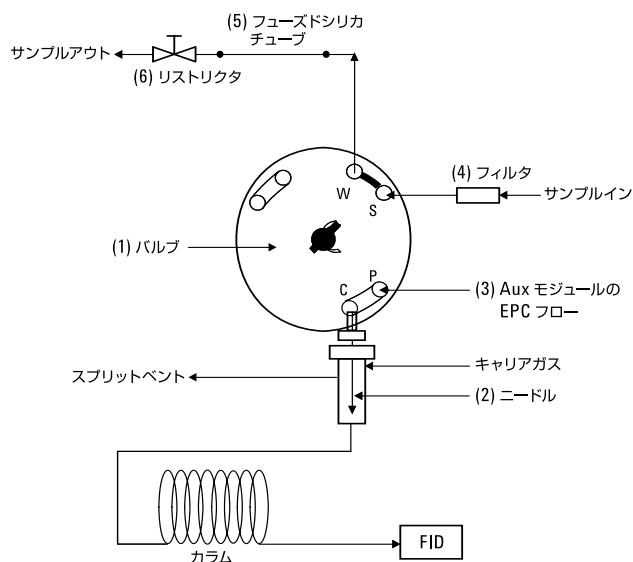


図 1 高圧注入デバイス (HPID) の流路図

実験手順

バルブは Valco ニューマティックエアーアクチュエータ (空圧駆動) で操作されます。サンプルを導入するため、バルブは「オフ」位置 (図 1) に設定されます。サンプルはポート S から取り込まれ、ポート W にベントされます。液相中にサンプルを保持し、サンプルライン中の「気泡」が発生しないようにするため、リストリクタの抵抗を調整し、接続部でのリークがないことを確認することが重要になります。注入する際には、バルブは「オン」位置に切り換えられます。

高圧の炭化水素を導入する前に、リークが無いシステムを常に注意深く確認する必要があります。装置条件とアプリケーション特有のカラムを、それぞれ表 1 と表 2 に示します。

表 1 装置条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890A
注入源	常温付近での高圧注入デバイス (HPID)
注入口	スプリット/スプリットレス、250 °C (C5 ~ C40 分析時には 350 °C)
サンプルサイズ	0.5 µL (C5 ~ C40 分析時には 0.2 µL)
キャリアガス	ヘリウム
Aux EPC	150 mL/min (ヘリウム)
FID	250 °C (C5 ~ C40 分析時には 350 °C) H ₂ 、35 mL/min 空気、400 mL/min

表 2 カラムおよび分析条件

サンプル	カラム	カラム 流量 mL/min	スプリット 比	温度 プログラム	サンプル 圧力 psig
天然ガス	30 m × 0.53 mm × 0.5 µm DB-1 #125-1037	8	40:1	35 °C、1 分 20 °C/分 180 °C、1 分	1200
エチレン	50 m × 0.53 mm × 15 µm Al ₂ O ₃ PLOT/KCL + 30 m × 0.53 mm × 5 µm DB-1、#19095P-K25 および #125-1035	8	20:1	35 °C、2 分 4 °C/分 160 °C、3.8 分	1100
プロピレン	50 m × 0.53 mm HP Al ₂ O ₃ PLOT + 30 m × 0.53 mm × 5 µm DB-1	7	25:1	35 °C、2 分 4 °C/分 160 °C、1.8 分	180
プロパン + n- ブタン	30 m × 0.53 mm x 1.0 µm DB-1, #125-103J	5	50:1	35 °C	150
1,3- ブタジエン	50 m × 0.53 mm Al ₂ O ₃ PLOT/KCL	10	15:1	35 °C、2 分 10 °C/分 195 °C、15 分	180
n- ヘキサン	30 m × 0.53 mm x 1.0 µm DB-1	5	50:1	45 °C	N/A
nC5 ~ nC40	10 m × 0.53 mm × 0.88 µm HP-1、#19095Z-021	10	15:1	35 °C、1 分 15 °C/分 350 °C、5 分	N/A

結果と考察

サンプル分析

A. 液化天然ガス

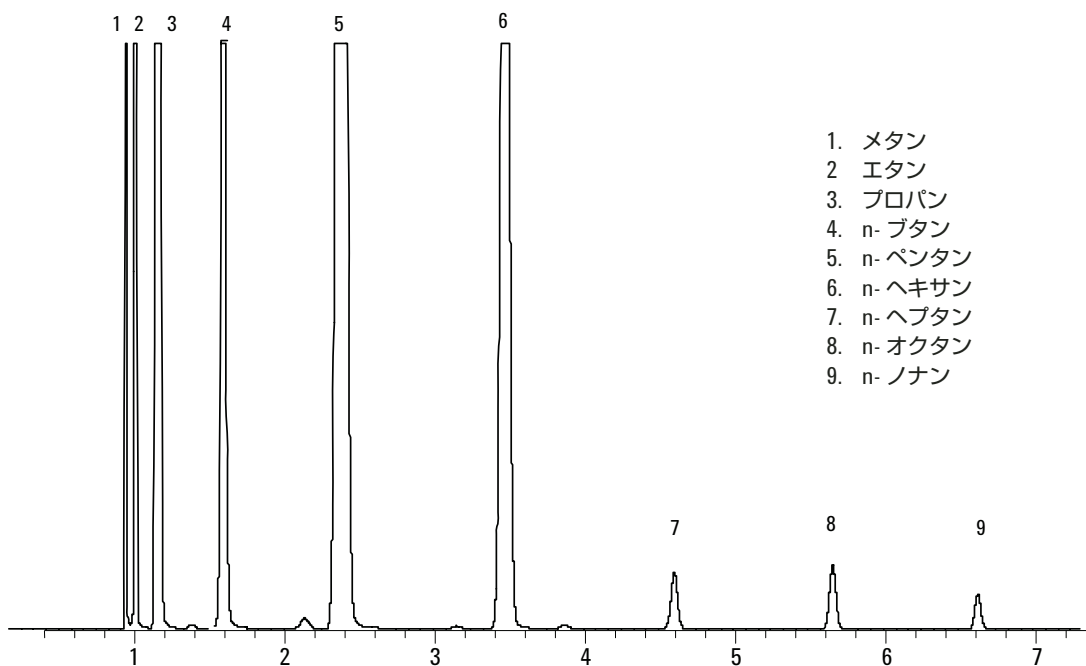


図2 液化天然ガス (キャリブレーション標準試料) のクロマトグラム

図2に示すように、液化天然ガス (LNG) についてはディ
スクリミネーションが少ないことが分かります。RSD は
1% 以下と優れた再現性が得られました。

B. 液化エチレン

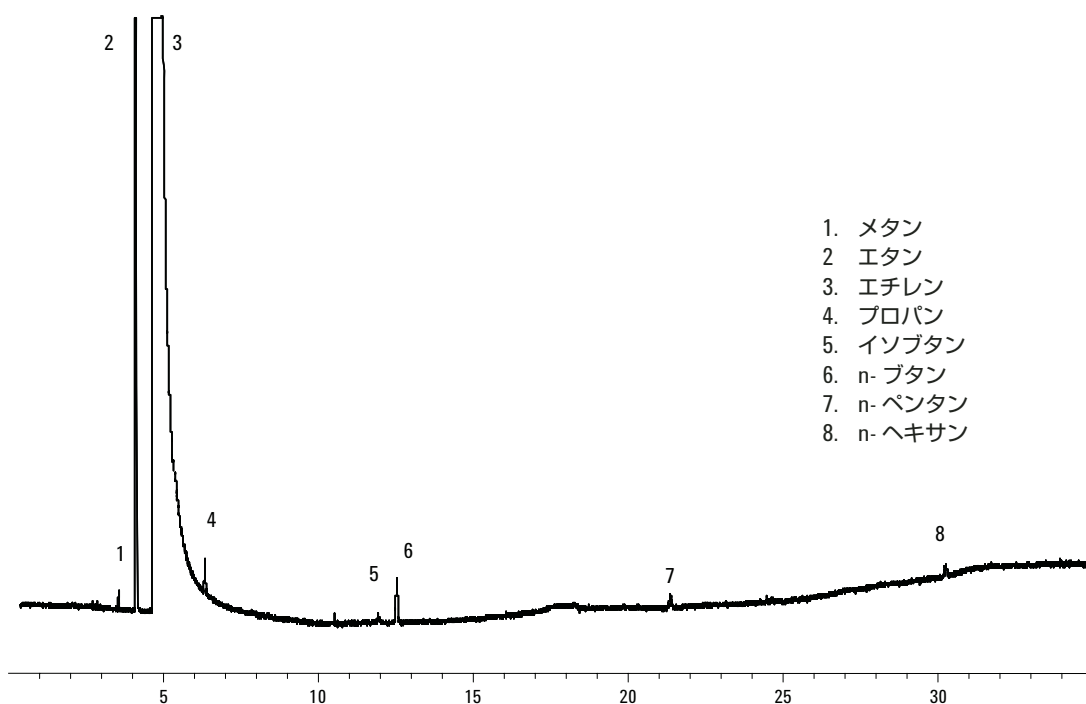


図3 液化エチレンのクロマトグラム

図3に示すサンプルは、ASTM D6159、「ガスクロマトグラフィーによるエチレン中の不純物の標準テストメソッド」に準拠し分析しました。ASTM法とHPID法との2つのメソッドで測定したMDLを表3に示します。

HPIDを用いたMDLの値は、主としてピークテーリングがないことにより、ASTMメソッドで規定されている値より10倍良くなります。

表3 ASTM D6159 および HPID による MDL (ppm V)

成分	ASTM D6159	HPID
メタン	5.57-62.3	0.27
エタン	35.1-338	0.78
プロパン	8.07-59.7	0.88
イソブタン	7.74-48.4	0.38
ブタン	4.97-56.1	1.61
n-ペンタン		0.61
n-ヘキサン		0.74

C. 加圧プロピレン

このサンプルは、ASTM D6159 (エチレン分析用の上記メソッド) と同じ条件で分析しました。クロマトグラムを図 4 に示します。

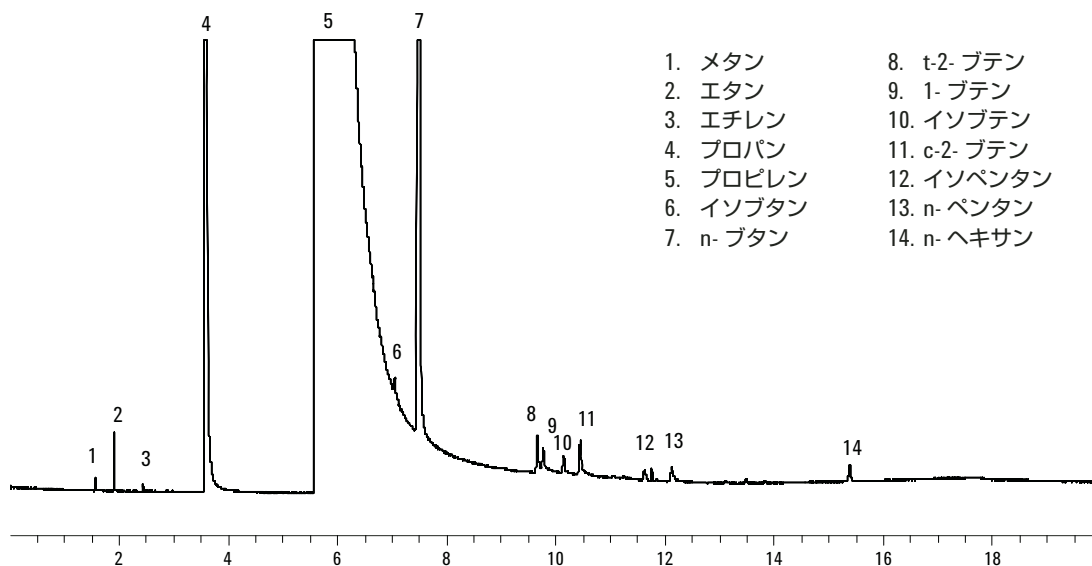


図 4 加圧プロピレンのクロマトグラム

D. 加圧 1,3- ブタジエン

C4 炭化水素分析の一例として、1,3- ブタジエンの標準的な結果を図 5 に示します。

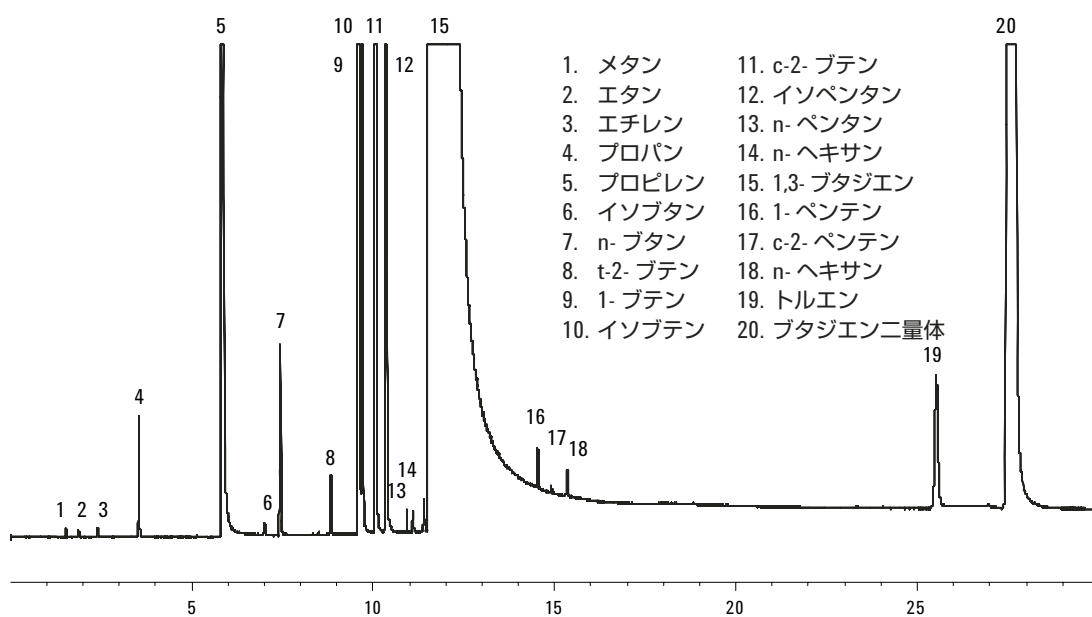


図 5 加圧 1,3- ブタジエンのクロマトグラム

E. 加圧プロパン + n- ブタン

これは定量用キャリブレーションサンプルです。

プロパン: n- ブタン = 50%:50%。

表 4 に定量分析結果を、図 6 にクロマトグラムを示します。

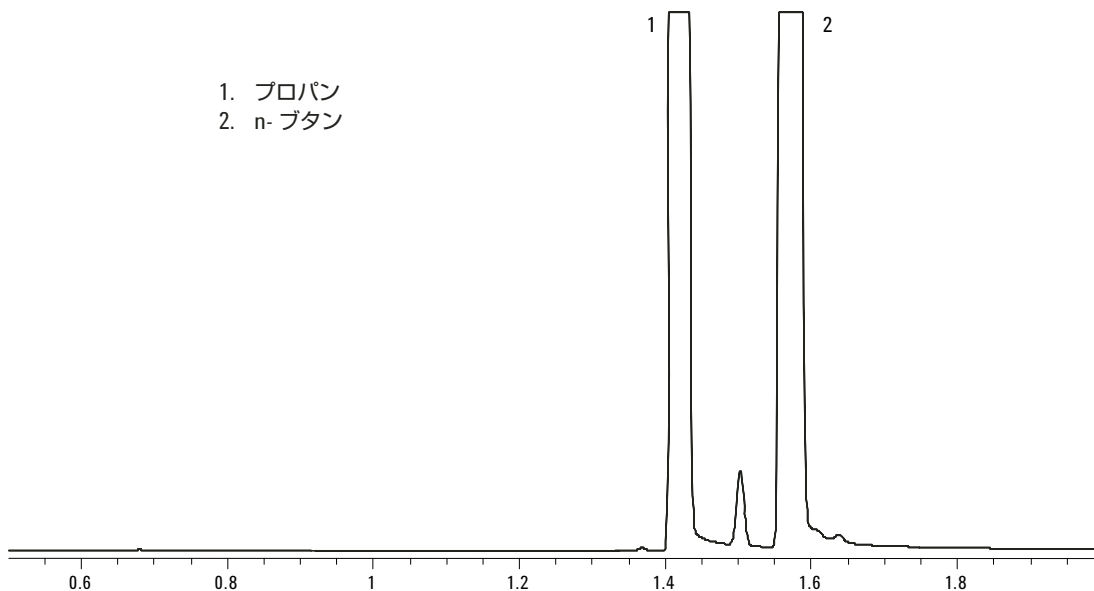


図 6 加圧プロパン + n- ブタンのクロマトグラム

表 4 加圧プロパン 50.0% + n- ブタン 50.0% の定量結果
混合率 (実際値) と分析結果 (測定値) との差は 1 パーセント

	プロパン	n- ブタン
レスポンスファクター	1.03	1.01
密度	0.5139	0.5788
容量 % 混合率 (実際)	50.0	50.0
重量 % 換算混合率	47.031	52.969
分析		
面積 % 混合率	45.441	54.559
重量 % 換算混合率	45.927	54.073

**F. n- ヘキサン + 1.0% 沸点キャリブレーション No.2
(C5 ~ C18)**

定量結果を検討するため、少量の C5 ~ C18 炭化水素 (1.0% 沸点キャリブレーション No.2 を n- ヘキサンに希釈してサンプルと供しました (図 7)。表 5 に、HPID と ALS の両方を使用して C5 ~ C18 炭化水素を注入した分析結果を示します。図 8 に、HPID (上) と ALS (下) によるクロマトグラムの比較を示します。

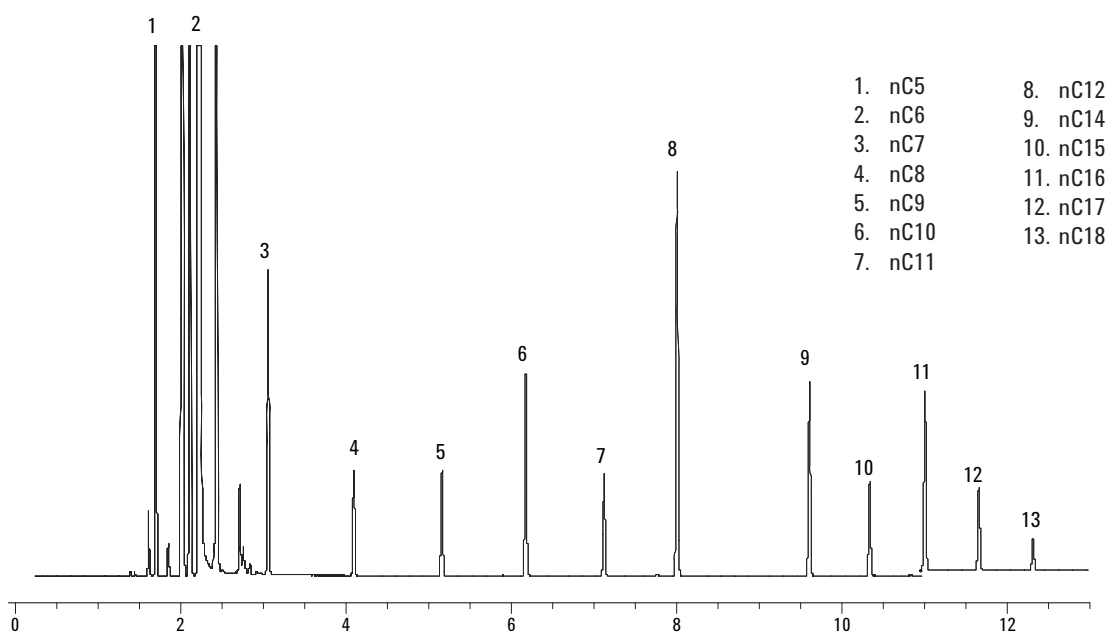


図 7 n- ヘキサン + 1.0% BP 標準試料のクロマトグラム

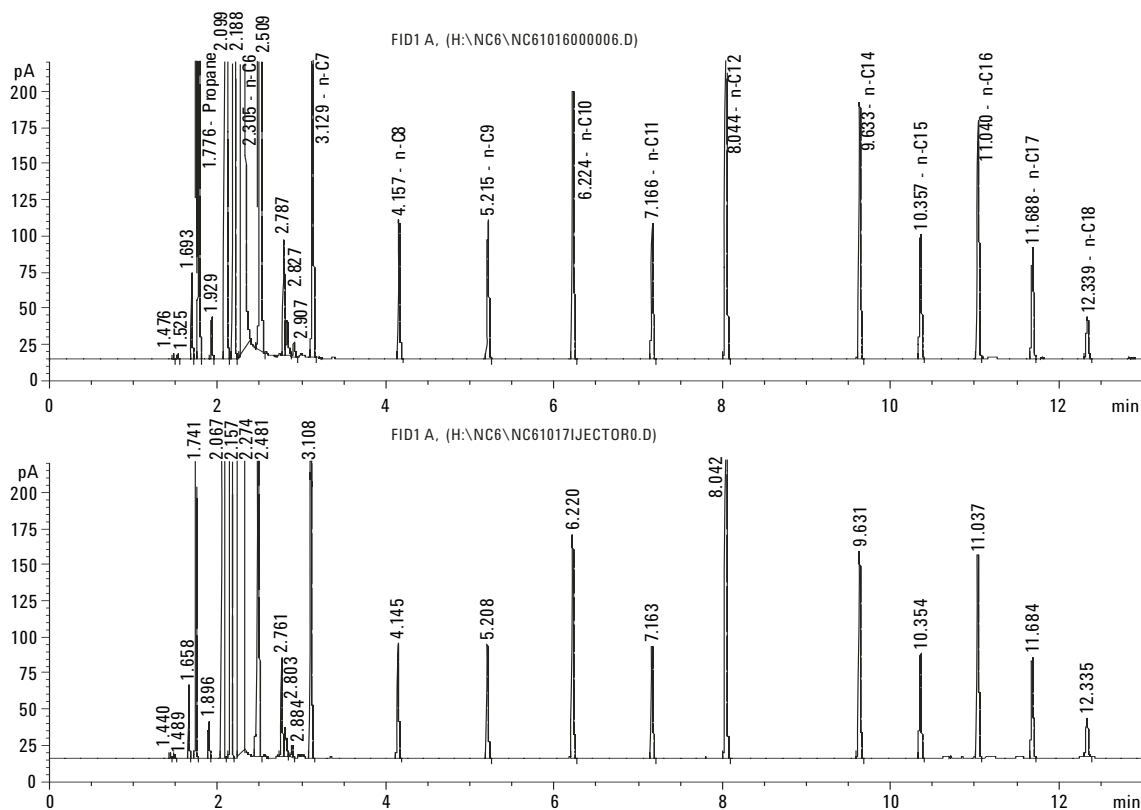


図 8 n-ヘキサン + 1.0% 沸点キャリブレーション No.2 のクロマトグラム 上: HPID、下: 液体オートサンブラ (シリンジ)

表 5 HPID および ALS による C5 ~ C18 の分析結果

成分	HPID		オートインジェクタ	
	面積 %	幅 (分)	面積 %	幅 (分)
nC5	0.282		0.279	
nC6	96.950	0.0209	96.922	0.0195
nC7	0.146		0.148	
nC8	0.0524		0.0532	
nC9	0.0537		0.0548	
nC10	0.109		0.111	
nC11	0.0550		0.0559	
nC12	0.219		0.221	
nC14	0.109		0.110	
nC15	0.0532		0.0547	
nC16	0.102		0.109	
nC17	0.0484		0.0546	
nC18	0.0203		0.0239	

上のヘキサンのピーク幅: 0.0209 分

下のヘキサンのピーク幅: 0.0195 分

最高 nC14 までの定量結果では、大きな差は認められません。ALS 注入からの結果と比較して、HPID はおおよそ nC16 より大きい炭素数の炭化水素のレスポンスで約 10% 低い値となりました。

G. nC5 ～ nC40 (CS₂ で希釈された D2887 沸点キャリブレーション No.1)

炭化水素を用いたサンプル (CS₂ で希釈された nC5 ～ nC40 D2887 沸点キャリブレーション No.1) も HPID で分析しました。クロマトグラムを図 9 に示します。

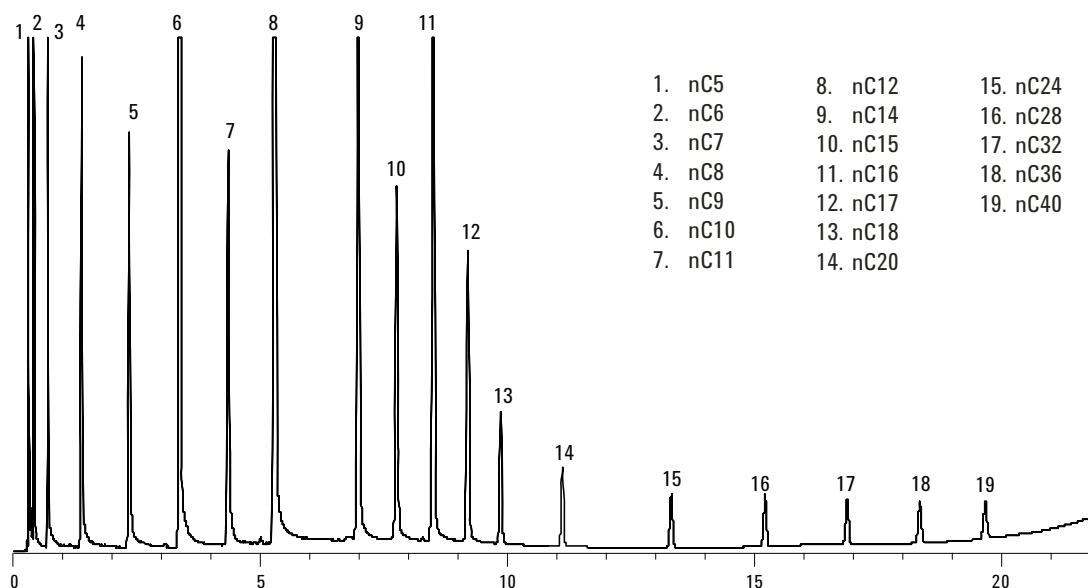


図 9 nC5 ～ nC40 (CS₂ で希釈された D2887 沸点キャリブレーション No.1) のクロマトグラム

HPID ではディスクリミネーションがほとんど無いことが分かります。将来、デバイスを評価するために、一部の不安定な凝縮物をもちいて分析評価する必要が生じると思われます。

キャリーオーバーを確認するため、高沸点サンプルを分析した直後にブランクランを行いました。図 10 に 2 つのクロマトグラムを示します。同一尺度の上下のクロマトグラムは、それぞれ nC5 ～ nC10 とブランクです。キャリーオーバーはほとんど認められません。

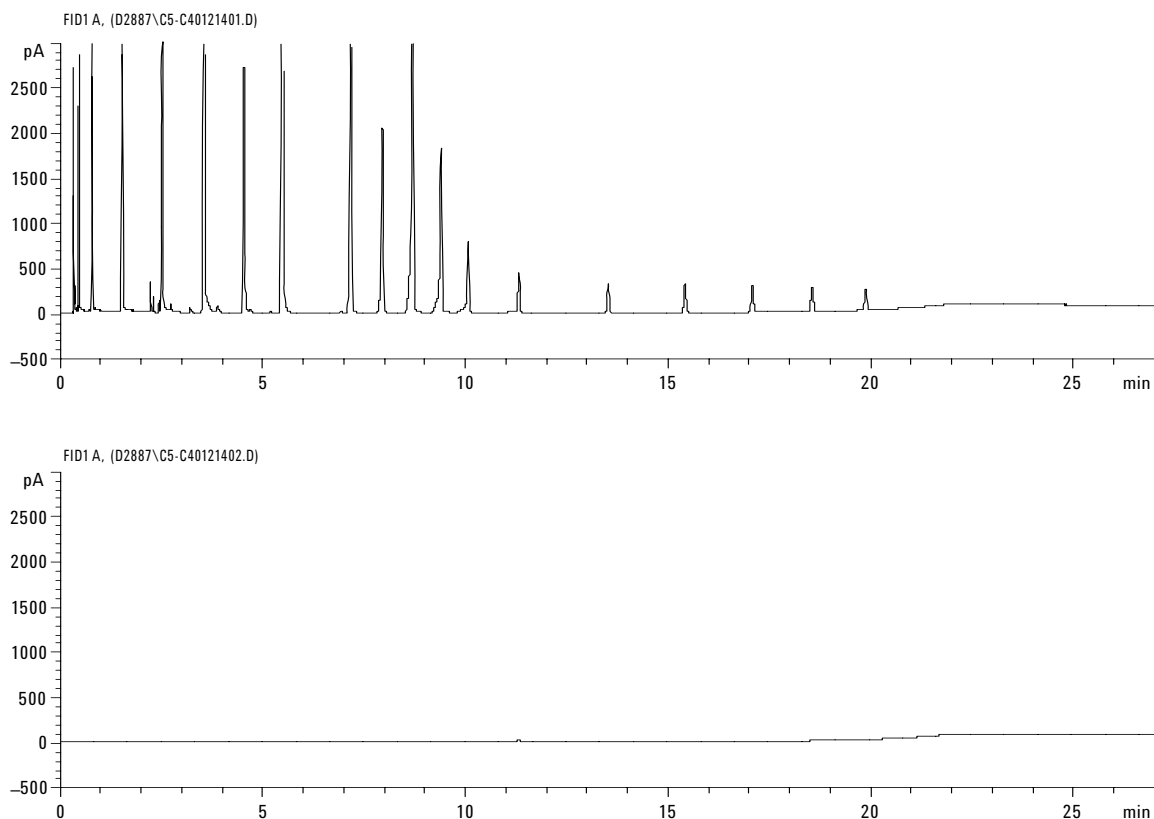


図 10 nC5 ~ nC40 およびブランクランのクロマトグラム 上: nC5 ~ nC40、下: ブランクラン

上記の GC 評価から、HPID を使用して優れた分析結果を得ることができました。要約すると以下のとおりです。

1. 評価したサンプルに対して RSD 0.47 ~ 1.09% の優れた再現性が確認できた
2. 優れた定量結果
(炭素数 nC14 までは ALS 注入と差がない)
3. 0.38 ppm と低い MDL
4. 著しいピーク幅の広がりが見られない:
通常、0.0195 ~ 0.0209 分
5. このデバイスを用いて、沸点範囲の広い炭化水素サンプル (C5 ~ C40) の分析について ALS と差が無いことが確認できました。

結論

メタンから C40 ほどの幅広い範囲の沸点分布をもつ軽質石油留分マトリックスをサンプリングするために、独自に開発されたニードル接続と液体ロータリーバルブに基づいた Agilent 7890A 用の独自のサンプル注入デバイスが設計されました。スプリット/スプリットレス GC 注入口の上に直接取り付けられます。標準的なサンプルは 1,500 psig 以下の圧力になりますが、このサンプル最高圧力設定値は 5,000 psig です。高い精度と高い正確度を持つこ

のデバイスで、様々な加圧液体サンプルの検討をしました。このサンプラーは素速く取り付けられ、操作が簡単です。高圧サンプリングシステムを持つため、適切な予防安全措置に従う必要があります。

参考文献

1. C. J. Cowper and A. J. DeRose, "The Analysis of Gases by Chromatography" (Pergamon Series in Analytical Chemistry, Vol. 7), Pergamon Press, Oxford, 1983, Ch. 6.
2. K. J. Rygle, G. P. Feulmer, and R. F. Scheideman, *J. Chromatogr. Sci.*, 22 (1984) 514-519.
3. Jim Luong, Ronda Gras, and Richard Tymko, *J. Chromatogr. Sci.*, 41 (2003) 550-5.

詳細情報

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社 Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan
January 18, 2007
5989-6081JAJP



Agilent Technologies