

Agilent Intuvo 9000 GC による ASTM メソッド D7798 に準拠した 中間留分の超高速疑似蒸留分析

著者

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

概要

ASTM メソッド D7798 は超高速ガスクロマトグラフィーを用いて中間留分の沸点範囲分布のデータが 3 分未満で得られるように設計されています。このメソッドを独自のダイレクトヒーティングカラムオープンを搭載した Agilent Intuvo 9000 GC により正確なカラム流量で実行しました。この手法により、メソッドに必要な高いリテンションタイム精度を実現しました。機器の性能は 3 つの方法で実証しました。

- 複数回のキャリブレーションで、高いリテンションタイム精度を示し、注入時のディスクリミネーションもありませんでした。
- Intuvo のバリデーションは ASTM に従い容易にできました。
- 3 種の異なるサンプルでの沸点範囲分布の結果は、ASTM D7798 の研究レポートや D2887 基準メソッドを用いた別の研究での結果と一致しました。

はじめに

疑似蒸留 (Simdis) は、石油原料や最終製品について正確かつ迅速な沸点範囲分布のデータを得るために行われます。ASTM D2887 は、灯油、ジェット燃料、ディーゼル燃料や暖房用燃料油などの中間留分燃料に広く使用されている Simdis メソッドです¹。このメソッドはわずか 8 分で高品質の結果を得ることができ、中間留分の基準メソッドでもあります。ASTM は先ごろ、メソッド D7798 を発表しました。こちらでも中間留分の Simdis メソッドで、短いカラム、高いキャリアガス流量、さらにオープン的高速加熱により、分析時間を約 3 分に短縮することができます²。

Intuvo 9000 GC は従来の GC キャピラリーカラムを用いて D7798 のような超高速 GC メソッドで分析できるように設計されています。第 6 世代のエレクトロニックニューマティクスコントロール (EPC) を組み合わせた独自のダイレクトカラムヒータリングシステムにより、カラムの高速加熱と高いカラム流量のどちらも正確にコントロールできます。その結果、超高速疑似蒸留が必要とされるきわめて一貫したリテンションタイムが実現できます。さらに、Intuvo はシステムメンテナンスが容易で、スマートで自己診断ができ、生産性を最大限に高めたラボに最適なシステムです。

実験方法

機器の構成と使用条件

ASTM D7798 で使用するための Agilent Intuvo 9000 GC の構成を表 1 に示します。

表 2 には、ASTM D7798 を実行するために Intuvo で使用した操作パラメータを示します。この条件で分析時間は最長 3 分未満になります。

Agilent D2887 キャリブレーション混合液 (p/n G3440-85037) を 15 mL の二硫化炭素に溶解して、C5 ~ C44 の直鎖炭化水素を含む沸点標準溶液を調製しました。この標準溶液を表 2 に記載の機器条件を用いて、Intuvo GC で 5 回分析しました。キャリブレーションの後、リファレンスガスオイルサンプル 1、バッチ 2 (RGO、p/n 5060-9086) を分析して、シ

ステム性能を検証しました。その後、D2887 の範囲における沸点範囲を表す中間留分サンプル 3 種を分析しました。RGO サンプルと中間留分サンプル 3 種は溶媒希釈やプレヒーティングをせずに分析しました。

表 1. ASTM D7798 用の Agilent Intuvo 9000 GC の構成

液体オートサンプラ	Agilent 7650A 自動液体サンプラ
シリンジ	オートサンプラシリンジ 10 µL (p/n G4513-80203)
注入口	マルチモード (MMI)
注入口ライナ	低圧力損失、ウルトライナート、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)
Intuvo 流路	Agilent Intuvo ガードチップ (p/n G4587-60565) Agilent Intuvo フローチップ (p/n G4581-60031) Agilent D1 Intuvo フローチップ (p/n G4581-60032)
分析カラム	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 m × 0.25 mm (内径), 0.25 µm (p/n 122-4002-INT)
検出器	水素炎イオン化検出器 (FID)

表 2. ASTM D7798 用の Agilent Intuvo 9000 GC の使用条件

ALS 設定値	
サンプル注入量	0.2 µL
注入前溶媒洗浄	0.5 µL 二硫化炭素 × 5 回
注入前サンプル洗浄	なし
サンプルポンプ	5 回
注入後溶媒洗浄	0.5 µL 二硫化炭素 × 5 回
注入口 設定値	
モード	スプリット比 30:1
温度	360 °C
分析カラム 設定値	
キャリアガス	ヘリウム
カラム流量	4 mL/min、定流量
Intuvo 流路 設定値	
ガードチップ	350 °C
バス	350 °C
カラムオープン 設定値	
初期温度	40 °C
昇温速度	160 °C/min
最終温度	360 °C
最終ホールド時間	1 分
FID 設定値	
温度	400 °C
水素流量	30 mL/min
空気流量	400 mL/min
メークアップガス流量	N ₂ (25 mL/min)

結果と考察

図 1 に Intuvo 9000 GC システムで分析した 5 回のキャリブレーションの結果を重ねて表示します。リテンションタイム精度はきわめて高く、n-C44 ピークでみられたリテンションタイムの範囲は最大で 0.002 分でした。このレベルの精度であれば生データをそのまま使用でき、データ取得後、ピークを揃えるといった人為的な操作が必要ありません。注入時に大きなディスクリミネーションもなく、すべてのアルカンほぼ完全な状態でカラムに移送できました。n-C44 の回収率は平均 94% でした。

RGO サンプルを分析し、実験のカットポイント温度と公表された参照値を比較することで、中間留分サンプル分析前のシステム性能を検証しました。図 2 に Intuvo システムで得られた 5 回の RGO クロマトグラムを重ねて表示します。RGO の分析は 2.5 分未満で終了しました。クロマトグラムの拡大図から、標準溶液と同じ高いリテンションタイム精度であることを確認できます。さらに、レスポンスプロファイルが一定していることから、サンプルは注入口から Intuvo 流路に全てそのまま移送されたことがわかります。

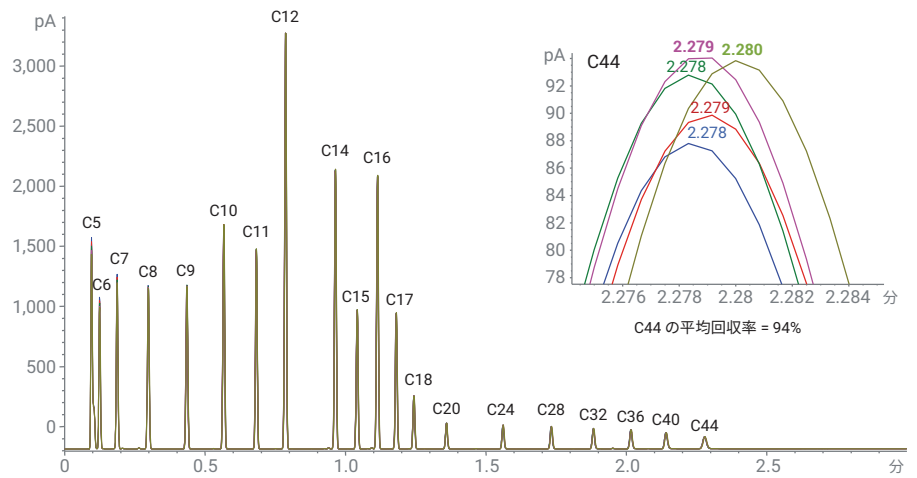


図 1. Agilent Intuvo 9000 GC を用いた 5 回のキャリブレーションの重ね表示。
挿入図は n-C44 ピークのリテンションタイム精度と平均回収率を示します。

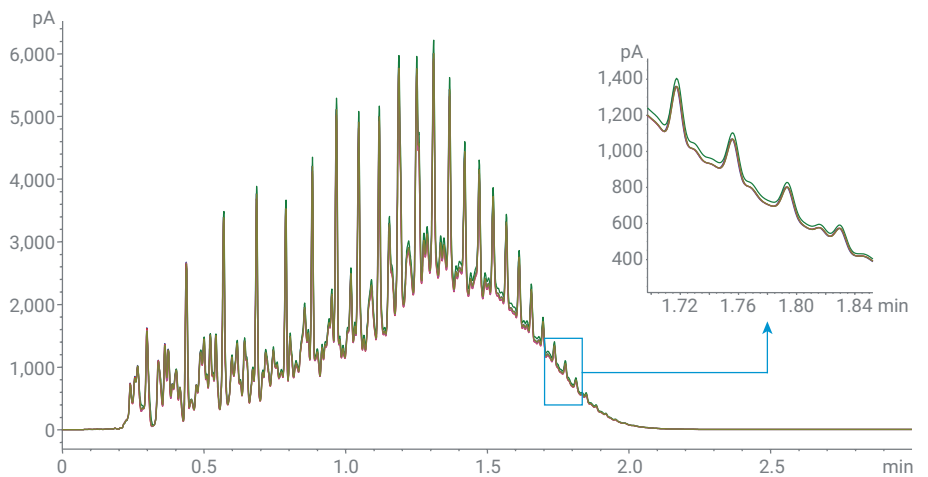


図 2. Agilent Intuvo 9000 GC を用いた 5 回の RGO 分析の重ね表示。
拡大図は、キャリブレーション分析と同じ高いリテンションタイム精度であることを示しています。

表 3 では ASTM 参照値と実験での RGO 性能結果を比較しています。各カットポイント温度での全体的な精度はきわめて高く、RSD は 0.5% 未満と良好でした。実験のカットポイント温度は、ASTM 参照値とほぼ完全に一致しており、温度差はすべて許容範囲内で良好でした。

D7798 で検証した Intuvo システムを用いて 3 種のサンプルを分析しました。サンプルはジェット燃料、ディーゼル燃料、含蠟油で、それぞれ D7798 ASTM Interlaboratory Study (ILS)³ に記載されています。図 3 に Intuvo を用いて D7798 で分析した 3 種のサンプルのクロマトグラムを示します。分析時間は超高速で、1.5 ~ 2.5 分でした。

表 3. Agilent Intuvo 9000 GC の RGO バリデーション性能

% オフ	ASTM 参照値		実験結果*			
	°C	許容温度差 (°C)	平均 (°C)	標準偏差 (°C)	RSD (%)	温度差の平均 (°C)
IPB 0.5%	115	7.5	114	0.00	0.000	1.0
5	151	3.8	151	0.00	0.000	0.0
10	176	4.1	175	0.00	0.000	1.0
15	201	4.5	202	0.55	0.272	0.6
20	224	4.9	225	0.45	0.199	1.2
25	243		244	0.55	0.224	
30	259	4.7	261	0.45	0.171	1.8
35	275		276	0.00	0.000	
40	289	4.3	290	0.45	0.154	1.2
45	302		304	0.55	0.180	
50	312	4.3	314	0.00	0.000	2.0
55	321	4.3	323	0.00	0.000	2.0
60	332	4.3	333	0.00	0.000	1.0
65	343	4.3	344	0.45	0.130	1.2
70	354	4.3	355	0.00	0.000	1.0
75	365	4.3	367	0.00	0.000	2.0
80	378	4.3	380	0.45	0.118	1.8
85	391	4.3	393	0.45	0.114	1.8
90	407	4.3	409	0.45	0.109	1.8
95	428	5	431	0.45	0.104	2.8
FBP 99.5%	475	11.8	477	2.24	0.469	2.8

*平均値、標準偏差、RSD、温度差の平均は 5 回の RGO 分析により算出しました。

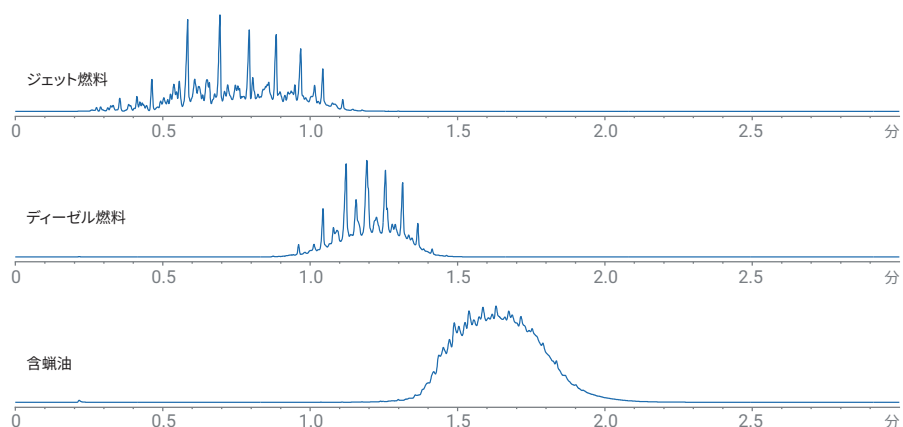


図 3. 疑似蒸留のために ASTM D7798 超高速 GC メソッドを用いて Agilent Intuvo 9000 GC で分析した 3 種の間留分サンプルのクロマトグラム

沸点範囲分布の結果は ChemStation の Agilent Simdis ソフトウェアを用いて各データについて取得しました。この ILS サンプルを用いることにより、Intuvo D7798 の結果と ILS で報告された結果との比較ができます。ASTM D2887 は中間留分の基準となる Simdis メソッドのため、Intuvo D7798 サンプルの結果を D2887 の研究で得られた結果とも比較しました。図 4、5、6 の表に 3 種のサンプルの沸点範囲分布の結果を記載します。各サンプルのデータのグラフは沸点曲線を示しています。各サンプルの Intuvo による結果は D7798 ILS の結果だけでなく、D2887 で得られた結果ともほぼ同じです。これらの結果により、Intuvo で ASTM D7798 を用いたときの沸点範囲分布の計算は正確で精度が高いことが示されました。さらに、報告されている D7798 ILS の結果と Intuvo による結果から、この超高速 GC メソッドは D2887 に匹敵する手法であることが示されました。

結論

ASTM メソッド D7798 は、幅広い中間留分燃料や炭化水素の沸点範囲分布のデータを超高速で得られるように設計されています。Agilent Intuvo 9000 GC は、このメソッドでの分析に最適であることが示されました。疑似蒸留で必要とされるリテンションタイム精度が、Intuvo の高速ダイレクトカラムオープンと正確なカラム流量コントロールを組み合わせることにより実現しました。他のシステムと異なり、ピークのリテンションタイムを揃えるためにデータ取得後にソフトウェアを使用する必要がありません。D7798 メソッドのバリデーションは、Intuvo 9000 GC を用いると容易にでき、サンプルの結果は、ASTM D7798 の研究レポートや別に報告された D2887 の研究の結果とほぼ同じでした。

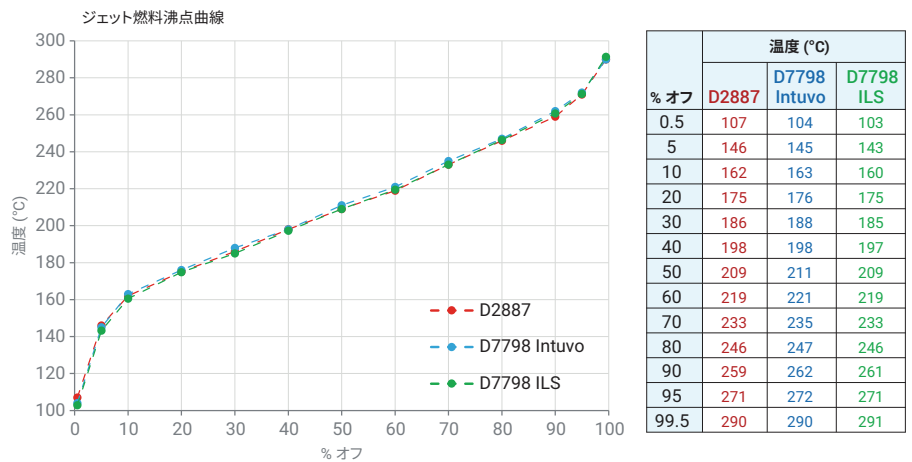


図 4. Agilent Intuvo 9000 GC で分析したジェット燃料の沸点範囲分布の比較、D7798 (青)、D7798 ILS (緑)、D2887 基準メソッド (赤)

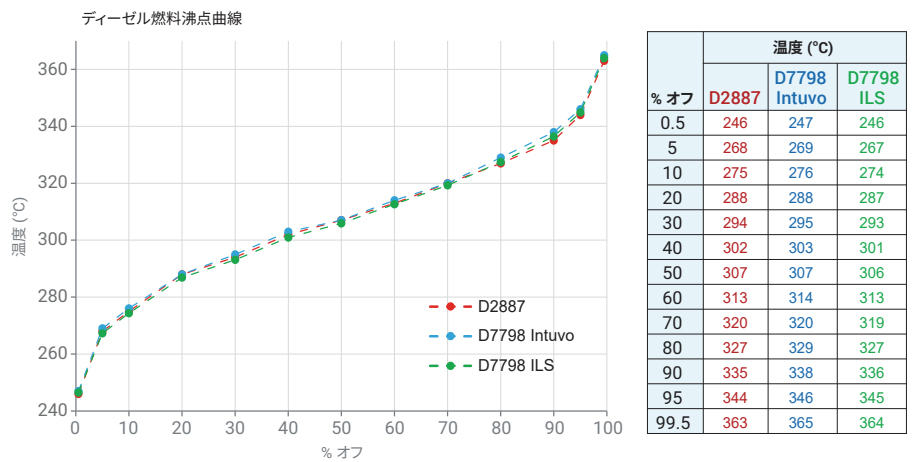


図 5. Agilent Intuvo 9000 GC で分析したディーゼル燃料の沸点範囲分布の比較、D7798 (青)、D7798 ILS (緑)、D2887 基準メソッド (赤)

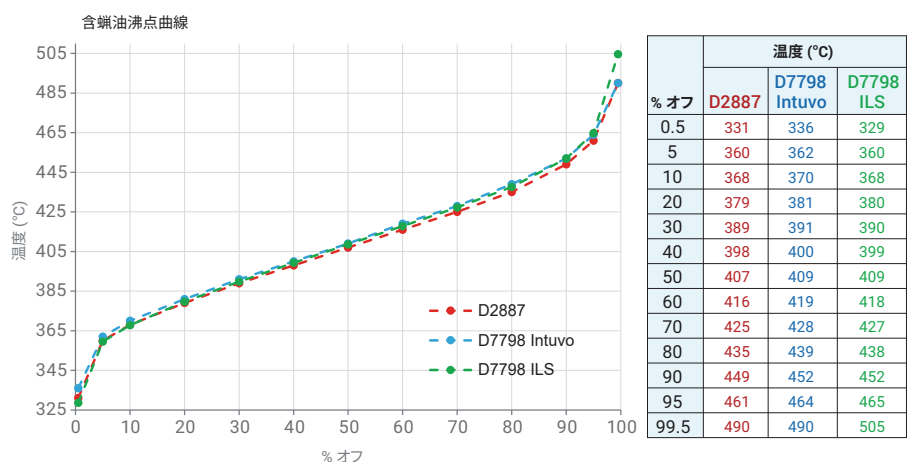


図 6. Agilent Intuvo 9000 GC で分析した含蠟油の沸点範囲分布の比較、D7798 (青)、D7798 ILS (緑)、D2887 基準メソッド (赤)

参考文献

1. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
2. ASTM D7798-15, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates with Final Boiling Points up to 538 °C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.
3. Research Report RR:D02-1806, Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7798, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates With Final Boiling Points up to 538° C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org. October 2015.

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. 2019
Printed in Japan, August 14, 2019
5994-1190JAJP