# Agilent LTM (低熱容量) システムを使用した 7890A GC と 355 硫黄化学発光検出器による炭化水素および硫黄の高速模擬蒸留

アプリケーション

HPI


**著者**

ChunXiao Wang
Agilent Technologies Co., Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
China

Roger Firor and Paul Tripp
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA



**概要**

LTM (低熱容量) カラムテクノロジを利用した高速多元素模擬蒸留分析 (SimDis) について記述します。抵抗加熱を使用した LTM システムテクノロジにより、カラムの高速温度プログラミングおよび高速冷却が可能になりました。従来の空気槽 GC オーブンに比べて分析サイクルタイムを大幅に短縮できます。このメソッドでは、直列に配置したFIDと Agilent 355 硫黄化学発光検出器 (SCD) を使用して、炭化水素 SimDis を硫黄 SimDis と組み合わせました。その結果、LTM メソッドにより、炭化水素と硫黄の両方の沸点分布に対する分析時間が従来の ASTM D2887 メソッドの 6 分の 1 以下に短縮されました [1]。これらの結果は、リファレンスガスオイル標準試料に関する ASTM D2887 の仕様を満たしました。


Agilent Technologies

## はじめに

硫黄と炭素の模擬蒸留は、精製プロセスを最適化するのに有益な情報を提供し、石油製品が規定された仕様を満たしていることを示すことができます。生産性の向上について高まるニーズを満たすために、LTM テクノロジを使用した高速硫黄および炭素 SimDis メソッドが開発されました。LTM テクノロジは、RVM Scientific によって開発され、2008 年に Agilent Technologies がその権利を取得しました [2]。Agilent 7890A システムは、LTM カラムモジュールコンポーネントと連動してカラムの加熱と冷却を非常に効率よく行い、熱容量がはるかに大きい従来の空気槽 GC オーブン技術に比べて分析サイクルタイムを大幅に短縮できるように設計されています。選択性だけでなく、温度プログラミングもガスクロマトグラフィの極めて有用な機能です。適切なカラムサイズと流量を選択すれば効率を高めるために、より高い昇温レート (200 ℃/min など) を使用できます。この場合、アジレントのメソッド変換ソフトウェアが役立ちます [3]。たとえば、昇温レートを速くすると、システム全体でより最適なパフォーマンスを得るために、対応するカラム流量の増加も考慮する必要があります。システム (外部電源を除く) は、Agilent 7890A GC に追加で取り付けられる GC オーブンドアに組み込まれています。ここで記載するメソッドは、FID と SCD を直列で使用して炭化水素 SimDis と硫黄選択型 SimDis を組み合わせ、両方のシグナルを同時に取り込みます。

## 実験手法

この 2 チャンネル SimDis アプリケーションでは、高温プログラマブル温度気化 (HT-PTV) 注入口と、専用のアダプタを使用して FID と直列に取り付けられた SCD で構成された、Agilent 7890A GC を使用します。分析には 5 インチ型の LTM カラムモジュールを使用します。沸点 (BP) キャリブレーション用C5-C40、ポリワックス、残油など、シリンジで使用するサンプルとして粘性や蝋性が非常に高いサンプルは、注入前に約 80 ℃で数分間加熱します。

SimDis アプリケーションソフトウェアは、GC ChemStation から1チャンネル または 2 チャンネルのシグナルデータ (FID および SCD) を解析できます。ソフトウェアは、閲覧、設定、SimDis、レポートという 4 つのモジュールから構成されています。各モジュールは、多元素 SimDis 計算を迅速に実行するための独自の機能を備えています。たとえば、設定モジュールでは、BP キャリブレーション、ブランク、および QC リファレンスに使用するファイルをそれぞれ指定することができます。使用する詳細な GC 条件を表 1 に示します。

表1. ガスクロマトグラフ条件

| | |
|---|---|
| **HT-PTV 注入口** | |
| 温度 | 350 °C |
| スプリット比 | 30:1 |
| 注入量 | 0.1µL |
| **7890/LTM** | |
| カラム (LTM) | DB-1 5 m × 320 mm、1µm |
| LTM 温度プログラム | 45～350 °Cまで150 °C/minで、1 分間ホールド (GC オーブン: 300 °C 一定) |
| カラム流量 (He) | 圧力プログラム: 18 psi～42 psi まで11.8 psi/min で |
| FID 温度 | 350 °C |
| $H_2$ 流量 | 40 mL/min |
| 空気流量 | 400 mL/min |
| メークアップ ($N_2$) | 40 mL/min |
| データレート | 5 Hz |
| **SCD** | |
| バーナー温度 | 800 °C |
| バーナー圧力 | 324 Torr |
| 反応セル圧力 | 11.6 Torr |
| $H_2$ | 40 SCCM |
| 空気 | 8.3 SCCM |
| データレート (AIB) | 5 Hz |
| **LTM システム** | G6578A、1 チャンネル 5 インチモジュールバンドル |

### SimDis ソフトウェアでの 2 チャンネルデータの解析

Agilent SimDis システムでは、ガスクロマトグラフィを使用して、沸点範囲分布と石油留分の回収率を判断できます。SimDis ソフトウェアでは、レポートを自動と手動の 2 通りの方法で作成できます。どちらの場合も、最初にブランク、キャリブレーション、およびオプションの QC リファレンスクロマトグラムを手動で設定する必要があります。デュアルチャンネルで作業する場合、SimDis ソフトウェアでGC ChemStation で使用されているデフォルト値から、該当する検出器タイプに表示を変更する必要があります。SCD はアナログ入力ボード (AIB) を使用するため、シグナルファイル名が "AIB" ではじまります。このため、ポストランコマンドマクロ SCDnamer.mac を実行して、シグナルファイル名を変更する必要があります。マクロにより、AIB2B.ch チャンネルの名前を SCD1.ch に変更します。チャンネル名を正しく設定しないとソフトウェアは分析中に FID チャンネルと SCD チャンネルを混同してしまい、間違った結果をレポートします。この処理を行うマクロコードを次に示します。AIB がバック側 (B) にある場合を想定しています。

```
! SCDNamer call this as a post run command when an SCD is
installed

! it renames the dual channel AIB2B.ch to SCD1.ch to allow
simdis to properly calibrate

NAME SCDNamer

! This macro renames the SCD files named as AIB2B.ch to
SCD1.ch
if filestat(mode,dadatapath$+dadatafile$+"\AIB2B.CH")=1
```

```
rename dadatapath$+dadatafile$+"\AIB2B.ch",dadata-
path$+dadatafile$+"\SCD1.ch"

print "File Renamed"

else

print "No AIB2B File found"

endif

RETURN

ENDMACRO
```

SimDis の [Setup (設定)] 画面で、計算に使用するデフォルトのクロマトグラムを選択します。溶媒シグナル処理の設定もここで行います。キャリブレーションランでは、主要な炭素ピークが同定されている必要があります。これはChemStation からインポートされたキャリブレーションテーブルを使用して行うか、または SimDis で手動で行うことができます。QC リファレンスには、濃度と希釈率が入力されている必要があります。ここで [SimDis] 画面に入り、使用するパラメータを設定します。計算には溶媒ピークを含めず、ゼロ化メソッドを使用してベースラインとノイズを算出します。適切な回収率値を得るために、[Normalize to 100% (100% にノーマライズ)] が選択されておらず、適切な希釈率が入力されていることを確認します。設定値をデフォルトとして設定します。自動化する場合は、ChemStation に入り、[Data Analysis (データ解析)] で [SimDis] > [Setup (設定)] > [Use SimDis Defaults (SimDis のデフォルトを使用)] を選択し、各分析後に出力するレポートの種類を選択します。手動操作の場合は、SimDis の [レポート (Report)] パネルで目的のクロマトグラムを選択し、レポートパネルに入って結果を表示し、印刷します。

## 結果と考察

LTM カラムモジュールは、キャピラリカラムとの接点が最大化されているセラミック絶縁加熱ワイヤを使用した特有の直接抵抗過熱テクノロジを採用しています。これは、非常に低容量のアセンブリにパッケージ化されています。温度センサーをキャピラリ GC カラムに組み込むことにより、正確な温度感知が可能です。このテクノロジは、GC 分析サイクルタイムを大幅に短縮して、生産性向上の需要に応えることができます。LTM を使用した D2887 リファレンスガスオイル (RGO) の結果が示す通り、分析時間は 2.5 分以下となり、従来の ASTM D2887 メソッドに比べて約 6 分の 1 に 短縮されました。SimDis の結果は、優れた再現性で ASTM D2887 の仕様を満たしています (表 2 を参照)。図 1 の上のクロマトグラムは従来の空気槽 GC オーブンによる D2887 RGO 分析結果を示し、下のクロマトグラムは LTM GC による RGO を示しています。LTM および従来の空気槽 GC の分析時間は、それぞれ約 2.5 分と 15 分です。

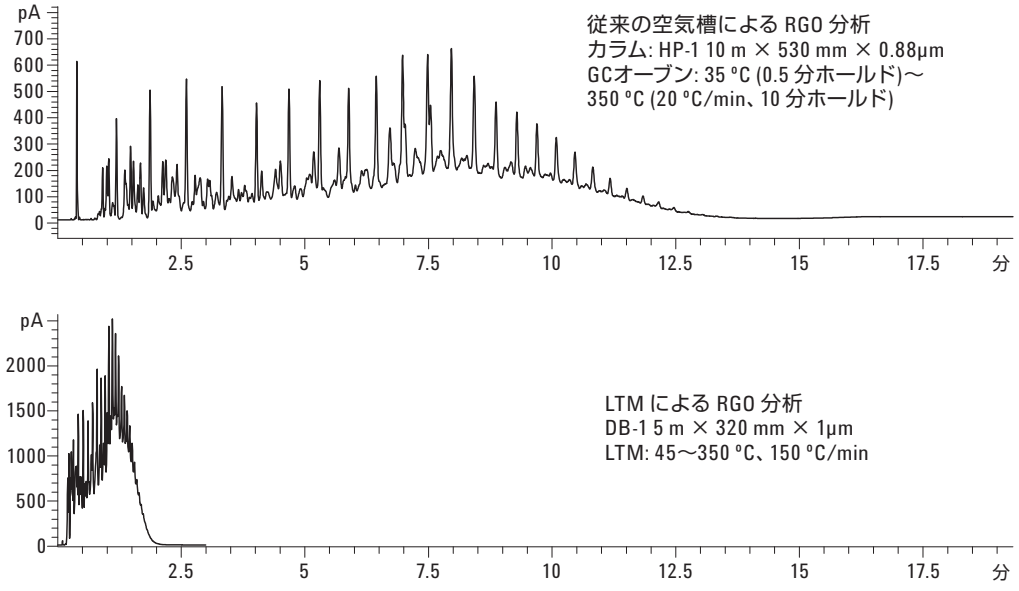



図 1.　LTM および空気槽 GC オーブンによる RGO 分析の比較

表 2.　LTM システムでの RGO SimDis の結果

| | ASTM D2887 値 | | 実測値 | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BP、°C | 許容差異 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 平均 | 差異 | RSD% |
| IBP | 115 | 7.6 | 112 | 113 | 112 | 113 | 112 | 113 | 112 | 113 | 112 | 113 | 112.5 | 2.5 | 0.47 |
| 10% | 176 | 4.1 | 173 | 174 | 173 | 174 | 173 | 174 | 173 | 174 | 173 | 174 | 173.5 | 2.5 | 0.30 |
| 20% | 224 | 4.9 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 4 | 0.00 |
| 30% | 259 | 4.7 | 254 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 254.9 | 4.1 | 0.12 |
| 40% | 289 | 4.3 | 285 | 286 | 285 | 287 | 285 | 286 | 285 | 286 | 286 | 286 | 285.7 | 3.3 | 0.24 |
| 50% | 312 | 4.3 | 309 | 310 | 309 | 310 | 309 | 309 | 309 | 309 | 309 | 309 | 309.2 | 2.8 | 0.14 |
| 60% | 332 | 4.3 | 329 | 330 | 329 | 330 | 329 | 330 | 329 | 329 | 329 | 329 | 329.3 | 2.7 | 0.15 |
| 70% | 354 | 4.3 | 350 | 352 | 351 | 352 | 351 | 352 | 351 | 352 | 351 | 352 | 351.4 | 2.6 | 0.20 |
| 80% | 378 | 4.3 | 375 | 376 | 375 | 377 | 375 | 376 | 375 | 376 | 375 | 376 | 375.6 | 2.4 | 0.19 |
| 90% | 407 | 4.3 | 404 | 405 | 405 | 406 | 404 | 406 | 404 | 405 | 404 | 405 | 404.8 | 2.2 | 0.19 |
| FBP | 475 | 11.8 | 474 | 475 | 475 | 476 | 475 | 476 | 475 | 475 | 475 | 475 | 475.1 | –0.1 | 0.12 |

RT (分) と BP (°C) の間に相関を確立するため使用される沸点が既知の C5～C40 n-アルカンの混合サンプルでは、リテンションタイムの繰り返し再現性の相対標準偏差 (RSD) は0.1% 以下と優れており、2.5 分未満で分離できます。表 3 は、45 °C から 350 °C まで150 °C/minの高速温度プログラムで昇温させたときのRTの再現性が、RSDで約 0.02～0.15% (C40)と 安定であることを示しています。これらの結果は、LTM カラムモジュールにコールドスポットや温度の不均一性がないことを示しています。図 2 は、C5～C40 のキャリブレーション混合サンプルの 5 回の連続分析を重ね書きしたものです。

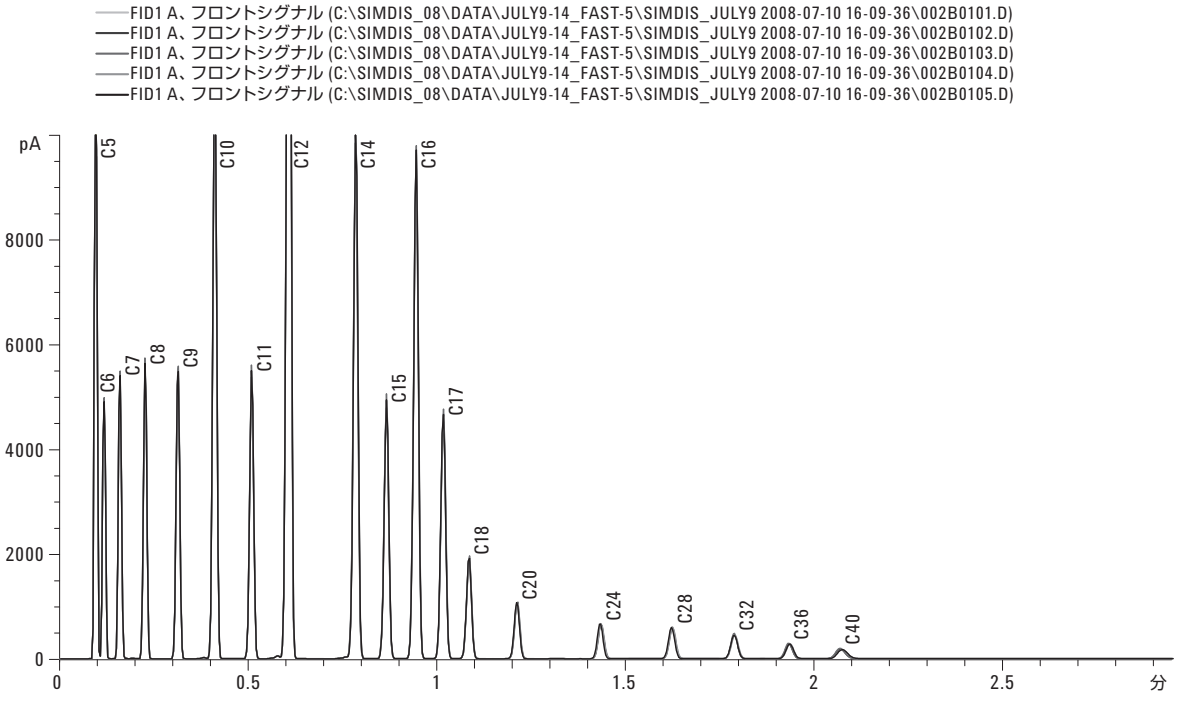



図 2.　C5～C40 のキャリブレーション混合サンプルの 5 回の連続分析の重ね書き。クロマトグラムの重ね書きは、優れた再現性を示しています。
LTM: 45～350 °C、150 °C/min。

表 3.　C5～C40 キャリブレーション混合サンプルのリテンションタイムの再現性 (n = 5)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Average | SD | RSD% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C5 | 0.09766 | 0.09760 | 0.09766 | 0.09763 | 0.09764 | 0.09764 | 2.33E-05 | 0.024 |
| C6 | 0.11999 | 0.11992 | 0.11994 | 0.11989 | 0.11993 | 0.11994 | 3.67E-05 | 0.031 |
| C7 | 0.16285 | 0.16274 | 0.16270 | 0.16263 | 0.16270 | 0.16272 | 8.07E-05 | 0.050 |
| C8 | 0.23072 | 0.23051 | 0.23045 | 0.23036 | 0.23045 | 0.23050 | 0.000135 | 0.059 |
| C9 | 0.31908 | 0.31883 | 0.31877 | 0.31867 | 0.31874 | 0.31882 | 0.000158 | 0.049 |
| C10 | 0.41803 | 0.41775 | 0.41779 | 0.41777 | 0.41780 | 0.41783 | 0.000117 | 0.028 |
| C11 | 0.51730 | 0.51707 | 0.51711 | 0.51716 | 0.51719 | 0.51717 | 8.61E-05 | 0.017 |
| C12 | 0.61713 | 0.61688 | 0.61723 | 0.61716 | 0.61721 | 0.61712 | 0.000138 | 0.022 |
| C14 | 0.79706 | 0.79676 | 0.79746 | 0.79707 | 0.79733 | 0.79714 | 0.000271 | 0.034 |
| C15 | 0.87963 | 0.87964 | 0.88004 | 0.87985 | 0.88009 | 0.87985 | 0.000216 | 0.025 |
| C16 | 0.95952 | 0.95940 | 0.95986 | 0.95941 | 0.95966 | 0.95957 | 0.000192 | 0.020 |
| C17 | 1.03290 | 1.03263 | 1.03314 | 1.03279 | 1.03257 | 1.03281 | 0.000225 | 0.022 |
| C18 | 1.10255 | 1.10190 | 1.10250 | 1.10236 | 1.10201 | 1.10226 | 0.00029 | 0.026 |
| C20 | 1.23235 | 1.23131 | 1.23203 | 1.23151 | 1.23060 | 1.23156 | 0.000676 | 0.055 |
| C24 | 1.45819 | 1.45721 | 1.45683 | 1.45772 | 1.45470 | 1.45693 | 0.001348 | 0.093 |
| C28 | 1.65011 | 1.64884 | 1.64878 | 1.65001 | 1.64698 | 1.64895 | 0.001261 | 0.076 |
| C32 | 1.81666 | 1.81587 | 1.81535 | 1.81739 | 1.81562 | 1.81618 | 0.000834 | 0.046 |
| C36 | 1.96355 | 1.96259 | 1.96200 | 1.96611 | 1.96522 | 1.96389 | 0.001738 | 0.088 |
| C40 | 2.10071 | 2.10110 | 2.10021 | 2.10619 | 2.10665 | 2.10297 | 0.003168 | 0.151 |

今回の作業では、同時デュアル検出器取り込みのために、FID の上にSCDを取り付け、炭化水素 SimDis を硫黄選択型 SimDis と組み合わせます。このコンフィグレーションでは、FID 排気ガスの約 20% が SCD バーナーに入り、感度は、SCD のみのコンフィグレーションで得られた感度の 1/5 に低減します。この直列コンフィグレーションでも、SimDis に必要な十分な感度が得られます。既知の硫黄濃度を持つサンプルを QC リファレンス (外部リファレンスサンプル) として使用し、全硫黄の計算に必要な硫黄チャンネルのレスポンスファクタ (RF) をキャリブレーションします。LTM メソッドの硫黄の直線性は、標準混合サンプルを 100～1,500 ng/µL (ppm) の異なる濃度レベルで注入することによって確認しました。0.999 を超える相関係数が得られた検量線を図 3 に示します。

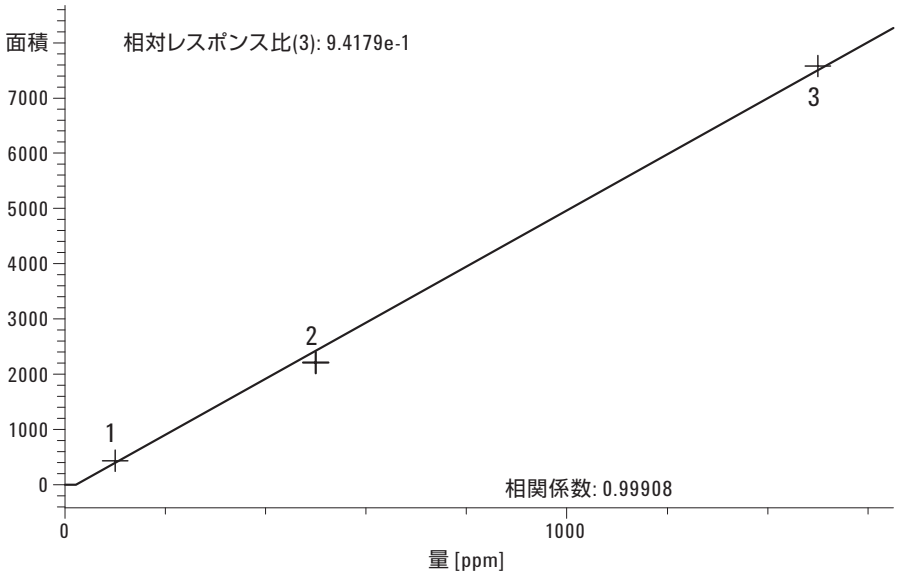



図3.　SCD と LTM システムでの硫黄の直線性

硫黄濃度の高いライトサイクルオイル (LCO) サンプルを分析しました。炭化水素および硫黄の模擬蒸留解析を行い、表 4 に示す優れた再現性が得られました。RSD は、炭化水素に対して 0.4 % 未満で、硫黄に対しては FBP を除いて 0.5 % 未満でした。全硫黄の平均は、4.83 % の RSD で 260.8 ppm です。図 4 に、硫黄 (上) と炭素 (下) のクロマトグラムを示します。

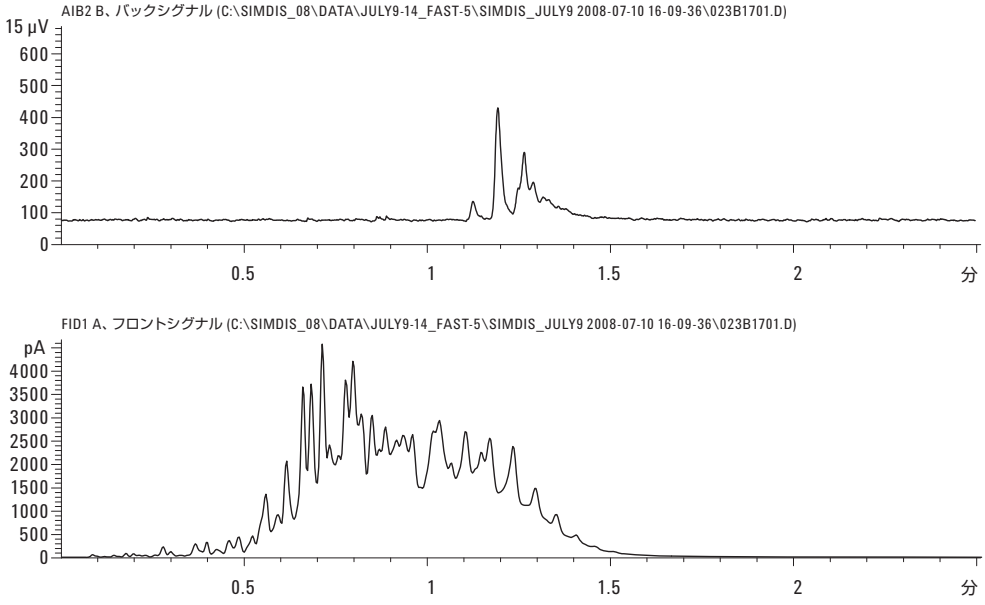



図 4.　硫黄と炭素のクロマトグラム。上のクロマトグラムが硫黄です。

表 4.　ライトサイクルオイルに対する炭化水素および硫黄 SimDis の結果

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **炭化水素 SimDis** | | | | | | | | | | | | |
| | **BP、°C** | | | | | | | | | | **平均** | **RSD%** |
| IBP | 139 | 140 | 139 | 140 | 140 | 139 | 140 | 139 | 140 | 139 | 139.5 | 0.38 |
| 10% | 222 | 223 | 222 | 223 | 223 | 222 | 223 | 222 | 224 | 223 | 222.7 | 0.30 |
| 20% | 235 | 236 | 235 | 236 | 236 | 235 | 236 | 235 | 236 | 235 | 235.5 | 0.22 |
| 30% | 249 | 250 | 249 | 250 | 250 | 249 | 250 | 249 | 250 | 249 | 249.5 | 0.21 |
| 40% | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262 | 262.0 | 0.00 |
| 50% | 276 | 277 | 277 | 277 | 277 | 277 | 277 | 276 | 277 | 277 | 276.8 | 0.15 |
| 60% | 293 | 294 | 293 | 294 | 294 | 293 | 294 | 293 | 294 | 293 | 293.5 | 0.18 |
| 70% | 308 | 309 | 308 | 309 | 309 | 308 | 309 | 308 | 309 | 308 | 308.5 | 0.17 |
| 80% | 326 | 326 | 326 | 326 | 327 | 326 | 326 | 326 | 326 | 326 | 326.1 | 0.10 |
| 90% | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347 | 347.0 | 0.00 |
| FBP | 411 | 411 | 411 | 412 | 413 | 412 | 412 | 412 | 412 | 412 | 411.8 | 0.15 |
| **硫黄 SimDis** | | | | | | | | | | | | |
| | **BP、°C** | | | | | | | | | | | |
| IBP | 319 | 320 | 318 | 319 | 320 | 319 | 318 | 319 | 319 | 318 | 318.9 | 0.22 |
| 10% | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334 | 334.0 | 0.00 |
| 20% | 335 | 335 | 335 | 335 | 336 | 335 | 335 | 335 | 335 | 335 | 335.1 | 0.09 |
| 30% | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337 | 337.0 | 0.00 |
| 40% | 341 | 340 | 343 | 341 | 340 | 345 | 344 | 342 | 341 | 342 | 341.9 | 0.50 |
| 50% | 349 | 349 | 349 | 349 | 349 | 350 | 349 | 349 | 349 | 349 | 349.1 | 0.09 |
| 60% | 352 | 351 | 352 | 351 | 352 | 352 | 351 | 352 | 351 | 352 | 351.6 | 0.14 |
| 70% | 355 | 354 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 355 | 354.9 | 0.08 |
| 80% | 361 | 358 | 360 | 360 | 359 | 360 | 360 | 359 | 359 | 360 | 359.6 | 0.22 |
| 90% | 368 | 365 | 367 | 367 | 366 | 369 | 368 | 367 | 367 | 367 | 367.1 | 0.30 |
| FBP | 399 | 384 | 385 | 386 | 383 | 407 | 392 | 384 | 395 | 395 | 391.0 | 2.05 |
| 全硫黄 (ppm) | 260 | 237 | 255 | 262 | 252 | 281 | 273 | 254 | 263 | 273 | 260.8 | 4.83 |

## 結論

7890A GC で LTM システムを使用した、高速デュアル検出器 (直列の FID および SCD) 模擬蒸留メソッドにより、従来のシステムに比べてサイクルタイムが約 6 倍速くなりました。

ASTM D2887 RGO のSimDis の結果より、LTM システムが空気槽 GCオーブン と同等であることが確認できました。レポートされたパーセント範囲について、結果は RSD が 0.12～0.47% の ASTM D2887 の RGO 仕様と一致します。沸点範囲の広い炭化水素 (C5～C40 BP キャリブレーション混合サンプル) も、45 °C から 350 °Cに上昇する 150 °C/min の高速カラムモジュール温度プログラムと、HT-PTV を使用したサンプル注入で、0.02～0.15 % のRSD で非常に優れた RT 安定性を示しました。LTM/SCD システムの硫黄の直線性は、0.999 を超える優れた相関係数を示しました。硫黄濃度の高い LCO サンプルの SimDis は、炭化水素に対して 0.4 % 未満、硫黄に対しては FBP を除いて 0.5 % 未満の RSD を示しました。全硫黄の平均は、4.83 % の RSD で 260.8 ppm でした。

## 参考文献


1 ASTM D2887-06 a,"Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography," Annual Book of Standards, Volume 05.01, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA

2. 「Agilent ガスクロマトグラフ用低熱質量 (LTM) システム」、アジレント資料番号 5989-8711JAJP, June 2008

3. Method Translation Software. Download from Agilent.com: http://www.agilent.com/chem/mts


## 詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp


アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。



アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2008
Published in Japan
November 26, 2008
5990-3174JAJP


Agilent Technologies