

# Application News

## No. G295

ガスクロマトグラフィー

### Nexgen GC を用いた灯油および軽油中クマリンの迅速分析

灯油や重油には、軽油と識別し脱税を防止するために識別剤としてクマリンが 1 mg/L (ppm) 添加されています。クマリンの分析には前処理を行った後に、蛍光分光光度計による定量分析法が規格化されていますが、前処理が手間などの理由から、近年ではガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて灯油及び軽油中のクマリンを前処理なしで直接分析する手法が開発されています。

Nexgen GC は、プレート状の 2 種類の異なるカラムを備え、前段のクロマトグラムをハートカットし、後段のカラムで更に分離をするマルチディメンション GC が可能な装置です。本装置を利用し、複雑なマトリックスを含む灯油及び軽油を分析し、微量に添加されたクマリンを高度に分離し、FID 検出器で正確に検出できることを確認しました。

S. Li, S. Masuda, T. Murata

#### ■ 分析条件

市販の灯油、軽油及び混合物と標準サンプル（トルエン中クマリン）を表 1 に示す条件で分析しました。

表 1 分析条件

ガスクロマトグラフ	: Nexgen GC
オートサンプラ	: AOC-20i
1 <sup>st</sup> プレートカラム	: PL-1 (φ 0.15 mm I.D.×15 m, df=0.60 μm)
2 <sup>nd</sup> プレートカラム	: PL-WAX (φ 0.15 mm I.D.×15 m, df=0.15 μm)
INJ 温度	: 300 °C
1 <sup>st</sup> カラム温度	: 60 °C (0.5 min) – 40 °C/min – 260 °C (10 min)
2 <sup>nd</sup> カラム温度	: 100 °C (4.5 min) – 10 °C/min – 200 °C (1 min)
インターフェース温度	: 320 °C
キャリアガス	: He、定線速度制御、38 cm/sec
検出器 1 (1 <sup>st</sup> カラム)	: FID-2030w
検出器 2 (2 <sup>nd</sup> カラム)	: FID-2030
APC 圧力	: 500 kPa
ハートカット時間	: 5.10-5.35 min

#### ■ 1 次元 GC による軽油分析

まず、シングルオープン GC で分析を行いました。図 1 は軽油のクロマトグラム、図 2 は実線が不正軽油（軽油：灯油 = 50 : 50）のクロマトグラム、破線が標準試料であるクマリンのクロマトグラムです。軽油にはクマリンが含まれておらず、灯油を含む不正軽油では微量（サブ ppm オーダー）のクマリンが含まれますが、軽油由来のマトリックスが多く検出が困難であることがわかります。

##### ① 軽油

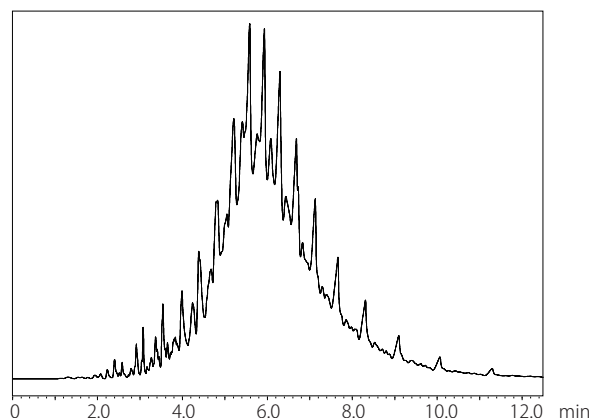


図 1 1 次元 GC による軽油のクロマトグラム

##### ② 不正軽油

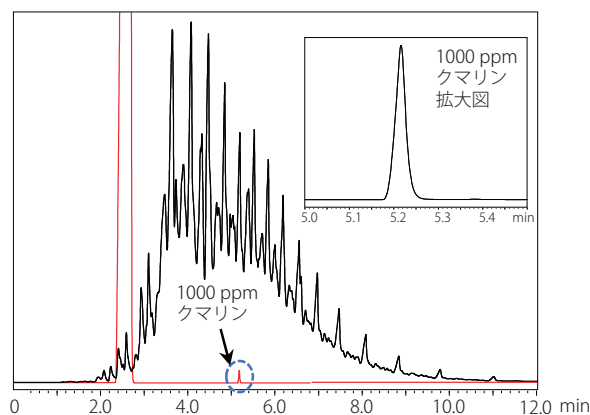


図 2 1 次元 GC によるクロマトグラム  
黒線：不正軽油、赤線：1000 ppm クマリン（トルエン溶媒）

## ■ Nexgen GC による軽油分析

図3に Nexgen GC の流路構成図を示します。Nexgen GC は非常にコンパクトなマルチディメンショナル GC です。2種類のプレートカラム、ディーンズスイッチ、小型デュアルオープン、2FID により構成されます。1<sup>st</sup> カラムで分離できない混合ピークをハートカットスイッチングにより 2<sup>nd</sup> カラムへ移行し、2 つめのオープン内のカラムで分離可能です。

この機能を利用して再度分析を試みました。Nexgen GC に搭載した 2 種類のカラムのうち、1<sup>st</sup> カラムは無極性の OV-1 で 300℃、2<sup>nd</sup> カラムの高極性 WAX カラムは 230℃の耐熱性ですが、それぞれ独立した温度制御が可能のため、分析条件の最適化が容易です。まずは OV-1 のカラムで分離された 5 分近傍の分画をハートカットし、2 次元目のカラムに導入しました。次に WAX カラムの温度を 100℃から 200℃まで昇温し、ハートカットされた分画を更に分離分析しました。

その間、OV-1 は温度を 260℃で維持したまま、バックフラッシュモードにしてキャリアガスを逆流させ、高沸点成分の溶出の余分な時間の削減と次の分析に向けたカラムコンディショニングを行いました。

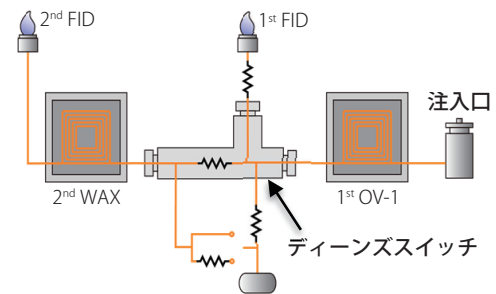


図3 Nexgen GC の流路構成図

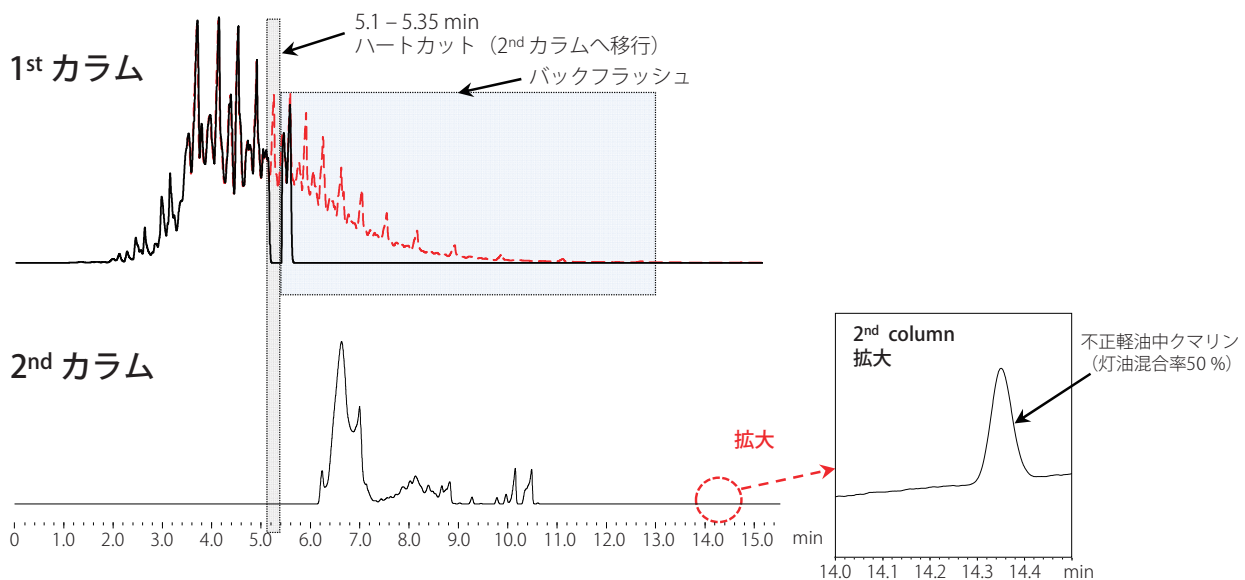


図4 Nexgen GC による不正軽油（軽油：灯油 = 50：50）のクロマトグラム

図4に Nexgen GC による不正軽油（軽油：灯油 = 50：50）のクロマトグラムを示します。1<sup>st</sup> カラムで得られるクロマトグラムを実線で示します。比較のために破線で通常のクロマトグラムですが、5.5分以降のバックフラッシュにより高沸点成分が注入口方向に逆流し、余分な高沸点成分がカラムから追い出されているのがわかります。2<sup>nd</sup> カラムで得られたクロマトグラムを下段に示します。6~10 分付近にマトリクス由来のピークが現れますが、クマリンのクロマトグラムは 14 分付近に溶出しており、完全にマトリクスから分離して検出されました。

JPI-5S-71-2010 石油製品 - クマリンの求め方 - 蛍光光度法クマリンの簡易測定法では「灯油混入率が 5%以上か否かを識別」する事が要求されます。そこで、軽油：灯油 = 90：10 の試料を作成し、本システムにて測定を行ったところ、

図5に示すクロマトグラムを得ました。得られたクロマトグラムの S/N 比は 10.6 であり、検出下限 (S/N=3) を示す灯油混入率として 3.5% が得られ、識別に十分な感度が確保できている事がわかりました。従来は感度の観点から、GC による灯油及び軽油中のクマリン分析には、検出器として MS が利用されてきましたが、本分析では検出器として FID を用いて、前処理なしでクマリンを十分な感度で、15 分の高速分析が可能であることがわかりました。

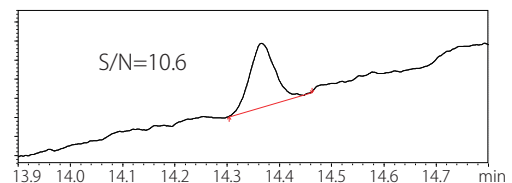


図5 Nexgen GC による不正軽油（軽油：灯油 = 90：10）のクロマトグラム

株式会社 島津製作所

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2017年8月

島津コールセンター ☎0120-131691  
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。