

GC/MS 法による ASTM D7845 に準拠した船舶燃料中の化学物質の測定

近年、船舶燃料の品質により、船舶の燃料ポンプやエンジンに関わる事故が発生しており、船舶燃料に含まれるフェノール類などの特定の化学物質の測定手法に対して関心が高まっています。ASTM D7845 では、船舶燃料中に含まれる芳香族や含酸素成分 30 種についての分析方法を提示しており、船舶燃料の品質管理に用いられています。

本稿では、GCMS-QP™2020 NX を用いて ASTM D7845 に準拠した分析を行い、良好な測定結果が得られましたので、ご報告します。

Y. Higashi, Y. Nagao

装置構成

ASTM D7845 記載の“Configuration B”に従い、表 1、図 1 に示した装置構成としました。検出器分岐素子は、FID、MS への検出器分岐および、高沸点成分のバックフラッシュに用います。FID 直前の抵抗管には、SGE 社の VSD tubing (1 m × 0.15 mm I.D.) を用いました。なお、このとき FID と MS の分岐比は FID : MS = 1 : 0.46 と計算されます。PTV のインサートには、Restek 社の Topaz ライナー (Cat. #23472 : ウール充填済み) を用いました。

表 1 装置構成

Model	: GCMS-QP2020 NX / AOC-20i Plus
Injection Port	: PTV-2030
Detector	: MS / FID-2030
Detector Splitting Device	
1 st Column	: SH-1 (30 m × 0.25 mm I.D., df=0.25 μm) ^{*1}
2 nd Column	: SH-5MS (60 m × 0.32 mm I.D., df=0.5 μm) ^{*2}
Restrictor	: VSD tubing (1.0 m × 0.15 mm I.D.)

*1 P/N : 221-75719-30

*2 P/N : 227-36126-02

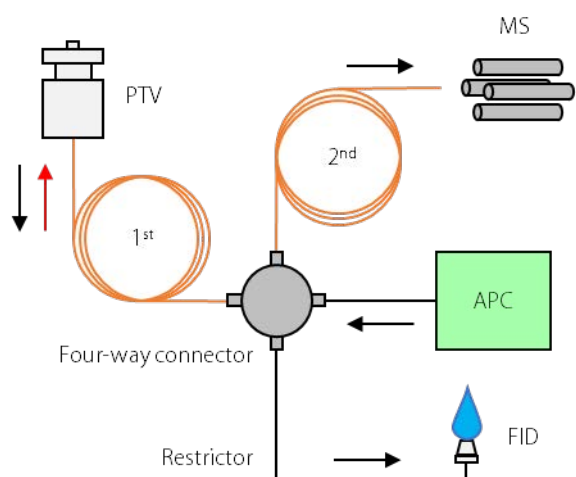


図 1 装置構成概略図

→ : 流路方向、→ (赤) : バックフラッシュ時の流路方向

分析条件

ASTM D7845 に従い、分析条件を作成しました (表 2)。分析条件を作成するため、島津流量計算ソフトウェア Advanced Flow Technology™ Software を用いました。本分析では、注入口圧力を下げることで、バックフラッシュとし、高沸点成分をスプリットラインより排出します。バックフラッシュの開始時間は図 2 に示した通り、FID にて n-Hexadecane (C16) が溶出する時間を基準とし、決定します。

表 2 分析条件

Injection Volume	: 0.5 μL
Injection Temp.	: 200 °C (14 min) - 200 °C/min - 400 °C (9 min)
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 圧力 260 kPa (19.5 min) - -400 kPa/min - 15 kPa (3.89 min)
Total flow rate	: 35 mL/min
Split flow rate	: 約 25 mL/min ^{*1}
Purge gas	: 3.0 mL/min
Column Temp.	: 50 °C (2 min) - 7 °C/min - 200 °C
APC pressure	: 103 kPa
FID Temp.	: 240 °C
H ₂ flow rate	: 32 mL/min
Air flow rate	: 200 mL/min
Makeup flow rate	: 24 mL/min (He)
Ion source Temp.	: 200 °C
Interface Temp.	: 250 °C
Tuning mode	: High concentration mode
Ionization method	: EI
Measurement mode	: Scan/SIM (FAAST mode)
Event time	: Scan 0.1 sec/SIM 0.2 sec

*1 圧力、全流量、実カラム長さより決定されます。

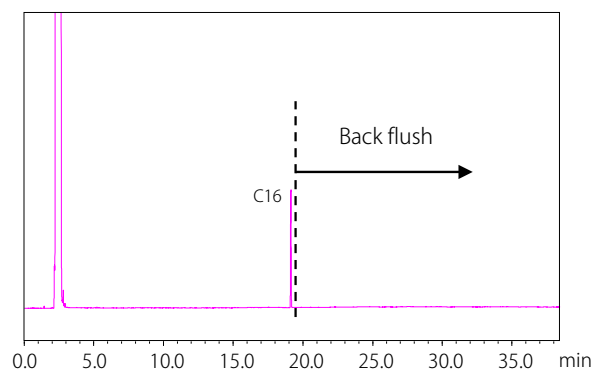


図 2 FID によるバックフラッシュポイントの確認

■ システム感度試験

本分析システムでは、感度試験として、Styrene 1 mg/kg を分析し、 $m/z=104$ が $S/N=5$ 以上であることを確認する必要があります。Styrene 1 mg/kg のトルエン溶液を分析した結果を図3に示しました。 $S/N=1300$ と十分な感度が確認できました。

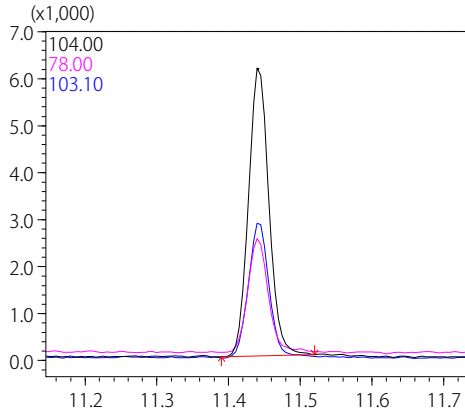


図3 Styrene (1 mg/kg)

■ 標準試料の分析

標準試料を分析し、得られた FID クロマトグラムおよび TIC クロマトグラムを図4に示しました。また、5種の標準試料をそれぞれ $n=5$ で分析し、得られた分析結果を表3にまとめました。ここで、各化合物の定量用および確認用のフラグメントイオンは ASTM に記載されたものを選択しました。なお、化合物番号25の3-Ethyl phenol および4-Ethyl phenol はまとめて定量するように指定されています。内部標準物質として Ethylbenzene-d10 を用い、各化合物との面積比の再現性を確認したところ、良好な結果が得られました。

各化合物の検量線の直線性について、ASTM では R^2 値を 0.90 以上、できれば 0.99 以上であることが望ましいとされていますが、表3に示した通り、全成分で 0.99 を上回る R^2 値が確認できました。図5に作成された検量線の一例を示しました。

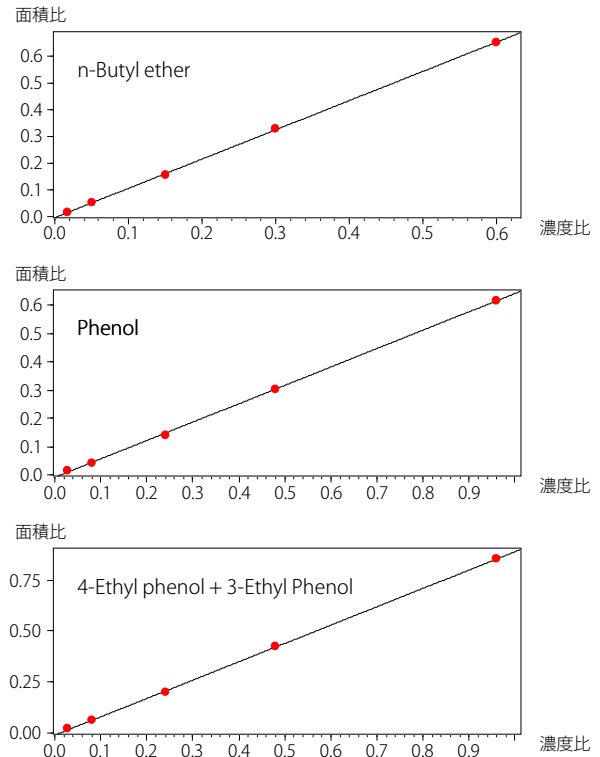


図5 各化合物の検量線

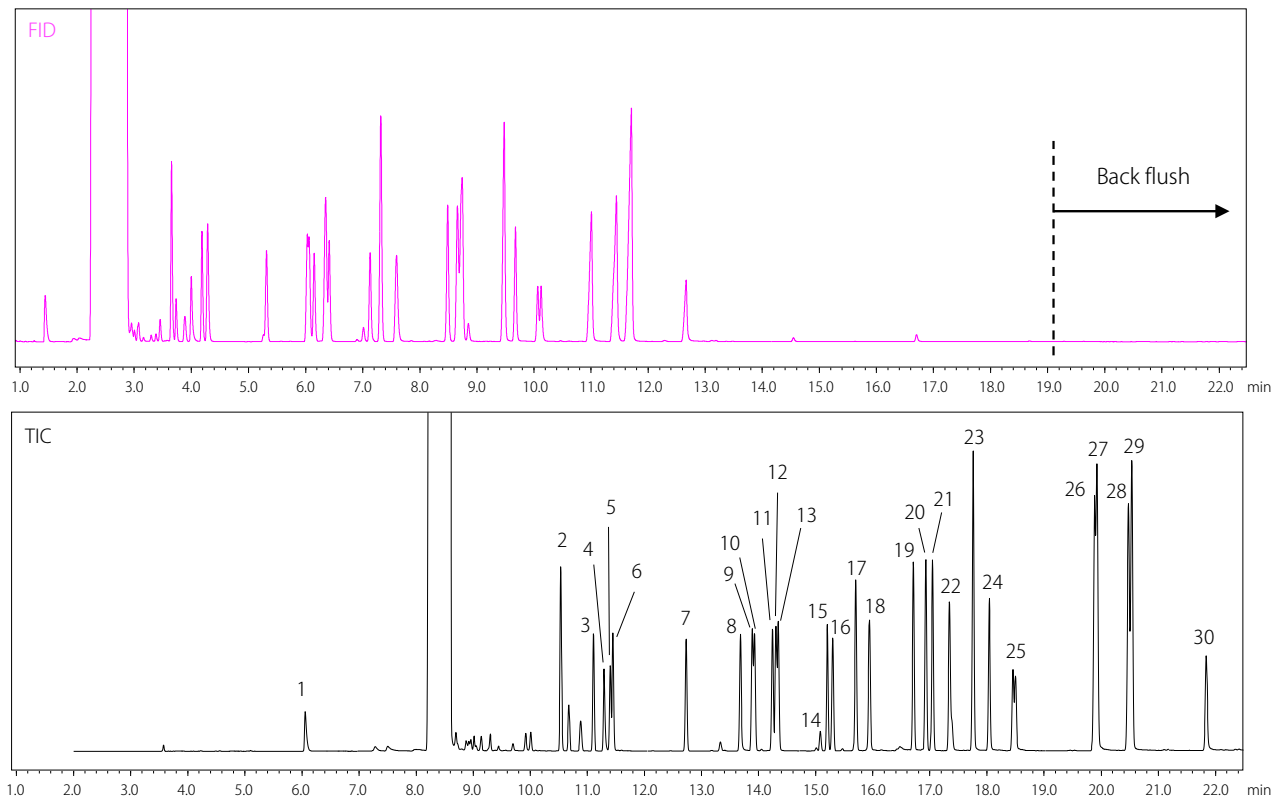


図4 標準試料 STD5 の FID クロマトグラム (上段) と TIC クロマトグラム (下段)

表3 各標準試料の n=5 における面積比再現性と検量線の直線性

#	Compound name	Concentration mg/kg					Area ratio RSD% (n=5)					R ²
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	
1	1-Butanol	8.3	25	75	150	300	0.43	0.48	0.33	0.41	0.23	0.9982
2	Ethylbenzene-d10 (IS)	500	500	500	500	500	-	-	-	-	-	-
3	n-Butyl ether	8.3	25	75	150	300	0.67	0.23	0.22	0.16	0.18	0.9998
4	Cyclohexanol	8.3	25	75	150	300	1.1	0.99	0.15	0.17	0.31	0.9996
5	n-Butyl acrylate	8.3	25	75	150	300	1.4	1.3	0.36	0.24	0.22	0.9997
6	Styrene	8.3	25	75	150	300	0.37	0.12	0.21	0.19	0.31	0.9998
7	α -Pinene	8.3	25	75	150	300	0.40	0.24	0.11	0.11	0.29	0.9998
8	Phenol	13	40	120	240	480	1.4	0.62	0.30	0.16	0.35	0.9996
9	α -Methyl styrene	8.3	25	75	150	300	1.05	0.19	0.45	0.46	0.66	0.9998
10	β -Pinene	8.3	25	75	150	300	0.49	0.20	0.11	0.12	0.34	0.9999
11	3-Methyl styrene	8.3	25	75	150	300	1.3	0.22	0.33	0.48	0.53	0.9997
12	2-Methyl styrene	8.3	25	75	150	300	2.2	0.46	0.85	2.97	3.31	0.9996
13	4-Methyl styrene	8.3	25	75	150	300	3.0	0.66	0.92	3.7	4.4	0.9996
14	trans- β -Methyl styrene	8.3	25	75	150	300	1.6	0.35	0.29	0.27	0.29	0.9997
15	D-Limonene	13	40	120	240	480	0.54	0.39	0.25	0.20	0.30	0.9998
16	Dicyclopentadiene	8.3	25	75	150	300	0.38	0.48	0.25	0.20	0.23	0.9998
17	Indene	13	40	120	240	480	0.50	0.39	0.25	0.11	0.28	0.9998
18	1-Phenyl ethanol	13	40	120	240	480	2.4	0.63	0.54	0.22	0.30	0.9997
19	p, α -Dimethyl styrene	13	40	120	240	480	0.54	0.31	0.26	0.20	0.19	0.9999
20	2,5-Dimethyl styrene	13	40	120	240	480	0.49	0.42	0.39	0.16	0.23	0.9999
21	2,4-Dimethyl styrene	13	40	120	240	480	0.50	0.37	0.28	0.19	0.18	0.9998
22	2-Phenyl ethanol	13	40	120	240	480	0.64	0.40	0.33	0.09	0.34	0.9998
23	2-Ethyl phenol	28	83	250	500	1000	0.83	0.60	0.40	0.15	0.29	0.9998
24	2,4-Dimethyl phenol	13	40	120	240	480	3.9	0.76	0.37	0.17	0.34	0.9999
25	4-Ethyl phenol+3-Ethyl phenol	13	40	120	240	480	0.90	0.49	0.34	0.14	0.27	0.9998
26	2-Phenoxy ethanol	28	83	250	500	1000	2.2	0.62	0.34	0.16	0.45	0.9998
27	4-Isopropyl phenol	28	83	250	500	1000	0.95	0.46	0.26	0.19	0.30	0.9998
28	1-Phenoxy-2-propanol	28	83	250	500	1000	2.22	0.79	0.50	1.9	1.8	0.9996
29	2-Phenoxy-1-propanol	28	83	250	500	1000	2.1	0.68	0.38	1.40	0.90	0.9999
30	Styrene glycol	13	40	120	240	480	1.7	0.91	0.67	0.34	0.20	0.9989

船舶燃料の分析

Ethylbenzene-d10 をトルエンに溶解し、1000 mg/kg の内部標準溶液を調製しました。2 種の船舶燃料 A、B を秤量した後、内部標準溶液で 2 倍希釈し、試料 A、B としました。

実試料を分析した結果、得られた TIC クロマトグラムを図 6 に示しました。A からは、全 13 種、B からは全 7 種の成分が検量線範囲の濃度以上の定量値で検出されました。A と B の両方で検出された Phenol (#8) と Indene (#17) に着目すると、Phenol は A では B の 6 倍以上の濃度で、また、Indene

は A では B の 42 倍以上の濃度で検出されました。本測定の結果から、船舶燃料により芳香族や含酸素成分の含有量に大きな差があることが分かりました。

試料 A の定量分析について、検量線範囲内の濃度が確認された代表的なものとして、3 種の化合物 (Styrene, Phenol, Dicyclopentadiene) の SIM クロマトグラムを図 7 に、n=5 における定量結果を表 4 に示しました。実試料の定量においても、良好な再現性が確認できました。

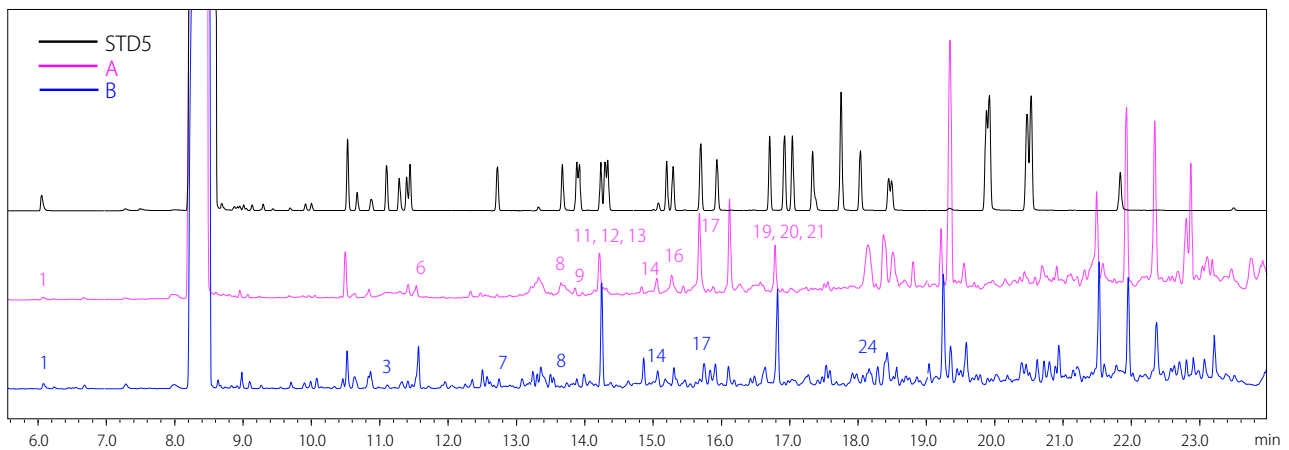


図6 実試料の TIC クロマトグラム (黒: STD5、ピンク: 試料 A、青: 試料 B) クロマトグラム上の数字は検出確認された化合物の番号を示しています。

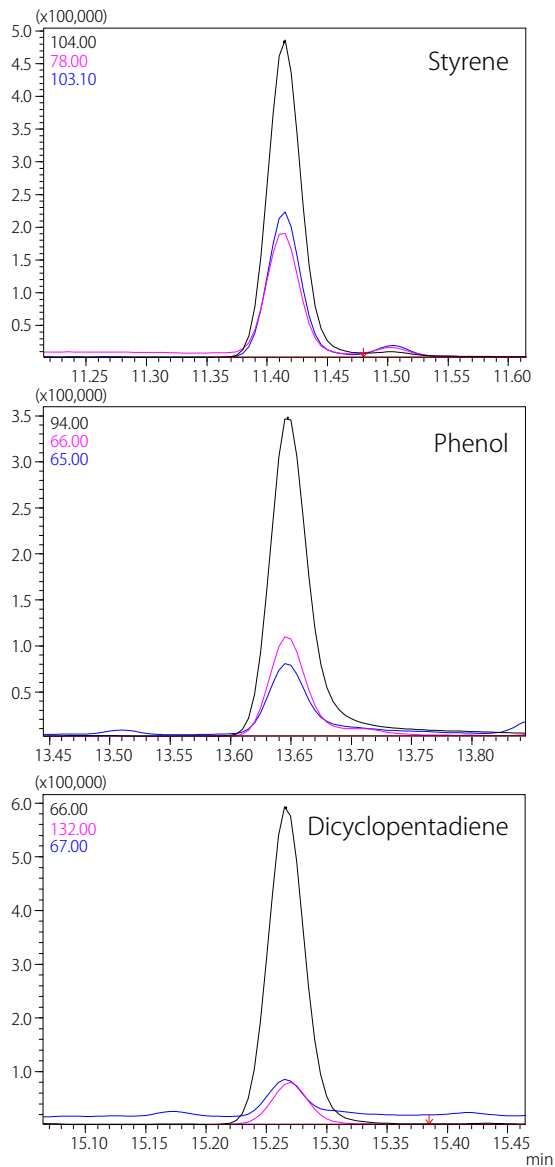


図7 試料 A に含まれる化合物の SIM クロマトグラム

表4 試料 A の定量結果

	RT (n=5)	Area ratio (n=5)	Area ratio RSD%	mg/kg
Styrene	11.4	0.165	1.5	108
Phenol	13.6	0.147	0.89	120
Dicyclopentadiene	15.3	0.221	0.23	84

■ キャリーオーバー試験

本分析ではインサートや試料気化室周辺に高沸点成分が残り、装置汚染が起こりやすいため、頻繁なインサートの交換などが推奨されます。なお、ASTM では 10~20 回の分析毎にインサートを交換することを推奨しています。インサート汚染によるキャリーオーバーを確認するため、試料 A の連続 10 回の分析直後にトルエンを分析しました。例として、試料 A で定量された成分の内、最も高濃度だった、Indene について、試料 A、キャリーオーバー試験用のトルエン、STD1 の SIM クロマトグラムの比較を図 8 に示しました。キャリーオーバー試験用のトルエンでは STD1 の信号強度の約 3% の信号強度であり、ピークは確認できませんでした。また、他の成分のキャリーオーバーも確認されませんでした。

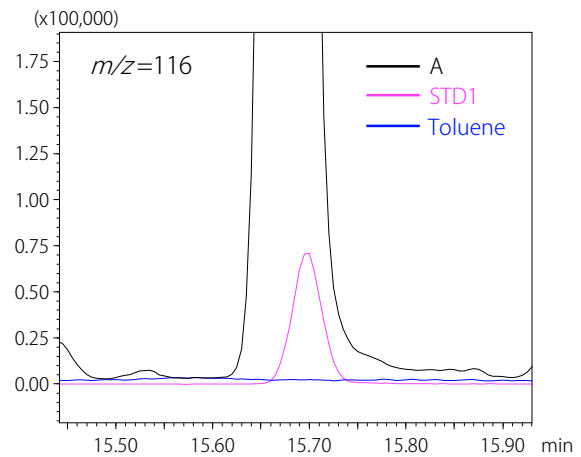


図8 Indene の定量イオン ($m/z=116$) における SIM クロマトグラムの比較

■ まとめ・考察

GCMS-QP2020 NX を用いて、ASTM D7845 に準拠し、船舶燃料中の化学物質の分析を行いました。

システム適合性試験で Styrene 1 $\mu\text{g/L}$ の分析をしたところ、良好な感度が確認できました。標準試料の分析で、良好な面積比再現性、検量線の直線性が得られました。

実試料の分析においても、良好な定量再現性が得られました。また、キャリーオーバーの試験として、連続 10 回測定の直後にトルエンを測定したところ、キャリーオーバーは確認されませんでした。

本分析では夾雑成分との分離が難しい場合が想定されます。本稿では FFAST モードを用いているため、夾雑成分の有無の判定が簡単に行えます。フラグメントイオンの変更でも分離の改善が難しい場合は、スプリット流量を増やす、注入手量を減らすなどの対策が有効です。また、マトリックスによっては、化合物の保持時間がずれる場合があります。そのような場合は、標準添加を行い測定するなどによって、マトリックスにおける正確な保持時間を確認してください。

GCMS-QP および Advanced Flow Technology は、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。Topaz は、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2020年10月
A改訂版発行：2020年11月
B改訂版発行：2023年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。