SHIMADZU
Excellence in Science

ガスクロマトグラフ　Brevis ™ GC-2050

Application News

Brevis GC-2050を用いたASTM D5580によるガソリン中の芳香族成分分析

坂中 勇太、相川 浩之

ユーザーベネフィット

- ◆ 夾雑成分が多く分離が難しいガソリン分析について、ASTM D5580に則ることで芳香族成分のみを分析できます。
- ◆ 極性の異なる二種類のカラムを使用し、流路切り替え時間の調整によって着目成分を変更できます。
- ◆ 省スペースなGC-2050を用いる本装置は、含酸素成分の分析 (ASTM D4815) も実施でき、一台で様々なガソリン分析が可能です。

■はじめに

ガソリンには、オクタン価向上を目的としてトルエンやキシレンなどの芳香族成分を添加材として使用する場合があります。これらの芳香族成分の含有量を分析することは、ガソリンの品質管理に不可欠です。また、環境保護の面でも芳香族成分の監視は重要であり、特に有害物質であるベンゼンの排出抑制が求められています。ガソリンの性能を確保しつつ、環境への影響を低減することで、持続可能なエネルギーの利用を進めるためにもガソリン中の芳香族成分の分析は重要です。

ASTM D5580[1]は、ガスクロマトグラフを使用してガソリン中の芳香族成分を測定する試験法の一つです。極性の異なる二本のカラムを切り替えることで、ガソリンに含まれる芳香族以外の成分をベントから排出させ、芳香族成分を効率よく分離できます。ここではASTM D5580に準拠した、ガソリン中の芳香族成分の分析例についてご紹介いたします。

本装置と同じ構成で、ガソリン中の含酸素成分の分析を実施するASTM D4815に則った分析についても併せてご参照ください。(01-00880)

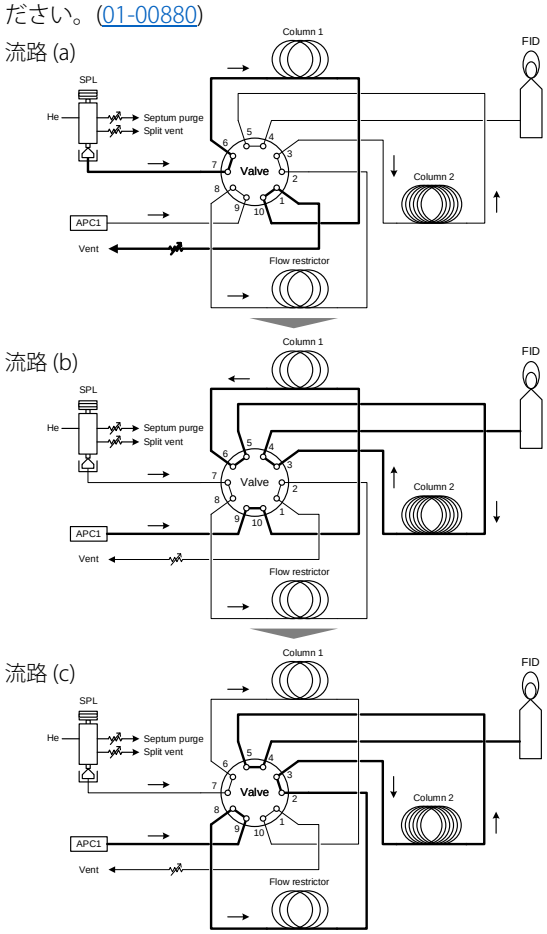

図 1 本装置の分析の流れ

■分析の概要 / 流れ

本手法ではASTM D5580を参照し、以下のように1つのサンプルに対して二種類の分析条件を適用します。**条件A**ではBenzene, Toluene, Ethylbenzeneを、**条件B**では*p*/*m*-Xylene, *o*-Xylene, C9+芳香族を分析します。図1に示した流路(a), (b), (c)の順に、各カラムで分離した成分を次のカラムもしくはFID検出器へと導入します。

【分析の流れ】

(a)：導入された試料は試料気化室を通じて、極性カラム(Column 1)へと流入します。芳香族成分はカラムに保持され、芳香族以外の定量に影響がある成分はベントから排出されます。

(b)：**条件A**ではBenzene, **条件B**では2-Hexanone (I.S.)がColumn 1から排出される直前で流路(b)へと切り替えます。切替時間の決定には、オプションとして、ベント出口にTCD検出器を設けることが有効です。Column 1に残留した成分は逆流し、無極性カラム(Column 2)へと流入します。ここで各成分を沸点順に分離溶出させます。

(c)：Column 2を逆流させ、残留成分をまとめてFIDへ導入します。**条件B**ではこのときC9+芳香族を分析します。

■装置構成と分析条件

本装置は、ガスクロマトグラフBrevis GC-2050，試料を注入するAOC-30およびバルブ保温ボックスVB-30-Sから構成されています。分析成分に合わせた2種類の分析条件によって測定しました(表1)。なお、流路切り替え時間等の条件は使用するカラムや設置環境等に合わせて調節する必要があります。

表 1　分析条件例

INJ. Volume	: 1 µL
INJ. Temperature	: 200 °C
Career Gas	: He
INJ. Pressure	: 130 kPa
Split Ratio	: 11:1
Septum Purge	: 3.0 mL/min
Column 1	: TCEP 20% micro-packed column (0.6 m, I.D. 0.8 mm)
Column 2	: SH-1 (30 m, I.D. 0.53 mm, 3.0 µm)
FID Temperature	: 250 °C
FID Make Up Flow Rate	: 24 mL/min (He)
FID H_2 and Air Flow Rate	: H_2 32 mL/min, Air 200 mL/min
VB-30-S	: 150 °C
<**条件A**>	
Column Temperature	: 60 °C (6.0 min) – 2.0 °C/min – 115 °C
Flow Path Program	: (a) 0.0 ~ 1.3 min (b) 1.3 ~ 16.0 min (c) 16.0 ~ 33.5 min
APC1	: 130 kPa (16 min) – 20 kPa/min – 180 kPa (15 min)
<**条件B**>	
Column Temperature	: 60 °C (6.0 min) – 2.0 °C/min – 115 °C (10 min)
Flow Path Program	: (a) 0.0 ~ 3.9 min (b) 3.9 ~ 26.0 min (c) 26.0 ~ 43.5 min
APC1	: 130 kPa (26 min) – 20 kPa/min – 180 kPa (15 min)

■ ガソリン中芳香族成分の分析結果

ガソリン試料に対して、芳香族成分を2~10 wt%および内部標準試料(2-Hexanone) 10 wt%を添加したサンプルを用意し、**条件A**および**B**によって分析しました。図2にこれらの条件で得られたクロマトグラムを示します。炭化水素や含酸素成分などの夾雑成分を多く含んだガソリン試料にもかかわらず、これらのピークは観察されず、添加した芳香族成分のみ溶出していることがわかります。流路を切り替えることによって特性の異なるカラムを効率的に使用する、本手法の有効性が確認できました。

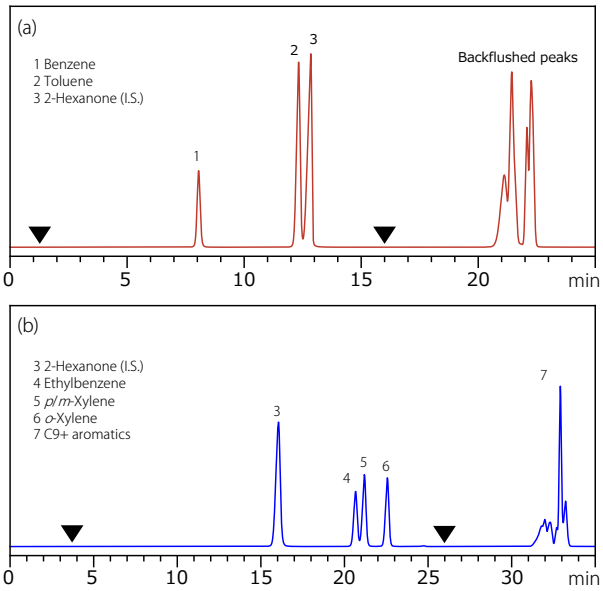

図 2　芳香族成分を添加したガソリンのクロマトグラム
(a) **条件A**の場合、(b) **条件B**の場合
▼は流路切替タイミングを表す。

■ 芳香族成分の直線性評価

それぞれの芳香族成分について、測定範囲内の直線性を確認しました。純成分の試薬を使用して種々の濃度のサンプルを5点調製し、それぞれに内部標準試料として2-Hexanoneを10 wt%添加した上で測定しました。なお、*p*/*m*-Xyleneについては*o*-Xyleneでの、C9+芳香族については1,2,4-Trimethylbenzeneでの結果によって検量します。

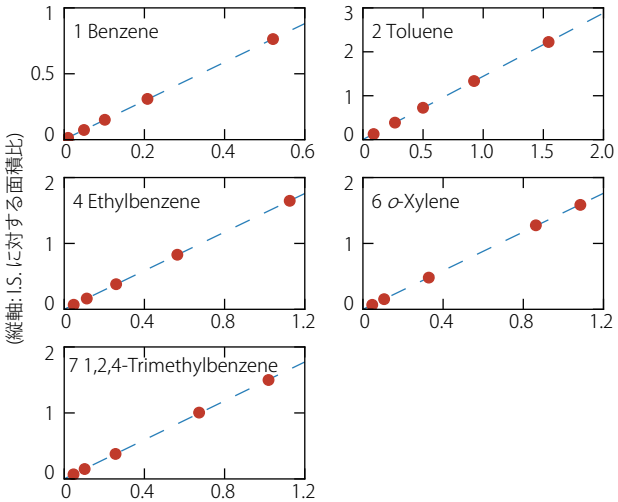

図 3　各芳香族成分の検量線

測定した5本の検量線を図3に示します。R^2値はいずれの検量線においても0.999以上であり、良好な直線性が確認されました。

■ 分析再現性の確認

分析装置の正確さを確認するため、ASTM D5580に記載されている室内再現性および室間再現性を評価しました。Isooctaneを溶媒として、ASTM D5580記載の条件に近い濃度でサンプルを調製し、**条件A**および**B**にてそれぞれ10サンプルを続けて分析しました。作成した検量線を使用して各サンプルの濃度を計算した結果を表2に示します。10回の測定で得られた平均濃度、その濃度との濃度差のうち最も大きな値、その濃度における許容濃度差を確認したところ、各成分の濃度差は十分に小さく、ASTM D5580による許容差以下であることがわかりました。

室間再現性についても確認するため、芳香族成分の濃度が既知である校正用試薬を分析しました。6サンプルについて二種類の条件で分析を行い、表2に記載の既知濃度との濃度差を計算しました。調製試料に比べると最大濃度差は大きくなっているものの、室内再現性と同様にASTM D5580に記載されている許容差を満たしていることが確認されました。

表 2　芳香族成分含有サンプルによる繰り返し再現性評価

	芳香族成分	濃度 [wt%]	最大濃度差 [wt%]	ASTM D5580による許容差
Repeatability				
1	Benzene	1.426	0.017	0.033
2	Toluene	2.576	0.014	0.048
4	Ethylbenzene	0.979	0.004	0.029
5	*p*/*m*-Xylene	2.776	0.013	0.071
6	*o*-Xylene	0.825	0.005	0.027
7	C9+	8.524	0.063	0.198
Reproducibility				
1	Benzene	0.450	0.028	0.073
2	Toluene	9.000	0.141	0.278
4	Ethylbenzene	0.900	0.030	0.163
5	*p*/*m*-Xylene	4.000	0.182	0.452
6	*o*-Xylene	2.250	0.051	0.175
7	C9+	9.000	0.244	0.991

■ まとめ

ガスクロマトグラフBrevis GC-2050に流路切替バルブを組み入れることによって、ASTM D5580に基づいた、ガソリン中の芳香族成分、Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *p*/*m*-Xylene, *o*-Xylene, C9+芳香族の分析を実施しました。

本装置の構成では、複数のカラムを分析中に切り替え、数多くの成分を含んでいるガソリンサンプルの中から芳香族成分のみに着目した測定が可能です。切り替え時間を変更した二種類の条件で分析し、本構成によってASTM D5580による直線性および再現性を満たすことを確認しました。また、この切り替え時間を変更することでガソリン中の含酸素成分に着目した分析も実施可能です。1台で様々な分析を実施でき、コンパクトなGCであるBrevis GC-2050による省スペース性がさらに活かされます。

<参考文献>

1) ASTM D5580-21, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *p*/*m*-Xylene, *o*-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography (2021)

<関連アプリケーション>

1. ASTM D4815によるガソリン中の含酸素成分測定
Application News 01-00880

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/　01-01024-JP　初版発行：2025年 9月

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

Brevis™ GC-2050
ガスクロマトグラフ

関連分野

石油化学

石油・石油系化学物質

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ