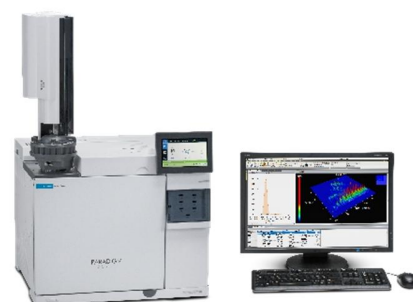


Instrument: Paradigm™ GCxGC-FID

## ASTM D8396 要件への適合

LECO Corporation; Saint Joseph, Michigan USA

Key Words: 石油製品、GCxGC、フローモジュレーション、航空燃料、ディーゼル、ガソリン、日常分析



## Introduction

新しい航空燃料の標準化された組成評価の必要性に応えるため、ASTM 法 D8396「流量モジュレーション型 GCxGC-FID による沸点 36~343°C 範囲の炭化水素液体中の炭化水素グループタイプ定量法」が 2022 年に初めて承認されました。本アプリケーションノートでは、LECO Paradigm システムを用いて ASTM D8396 の要件を満たし、逆相フラッシュフロー・モジュレーション型包括的二次元ガスクロマトグラフィー-炎光度検出 (GCxGC-FID) を用いて、全 n-パラフィン、イソパラフィン、ナフテン、1 環芳香族、2 環芳香族の質量%を定量的に決定する簡便なワークフローをご紹介します。

バルク組成の理解は、ASTM D4054 に示されるような合成航空燃料の迅速な認証において重要であり、GCxGC による高精度なグループタイプ分析結果は認証プロセスの効率化に寄与します。GCxGC は脂肪族領域と芳香族領域を明確に分離し、類似化合物の帯として可視化することで、単一チャンネル検出器でも化合物を構造要素や沸点挙動に基づき一般分類することを可能にします。FID を使用した場合、ピーク群の面積%値からサンプルの質量%組成を定量化できます。

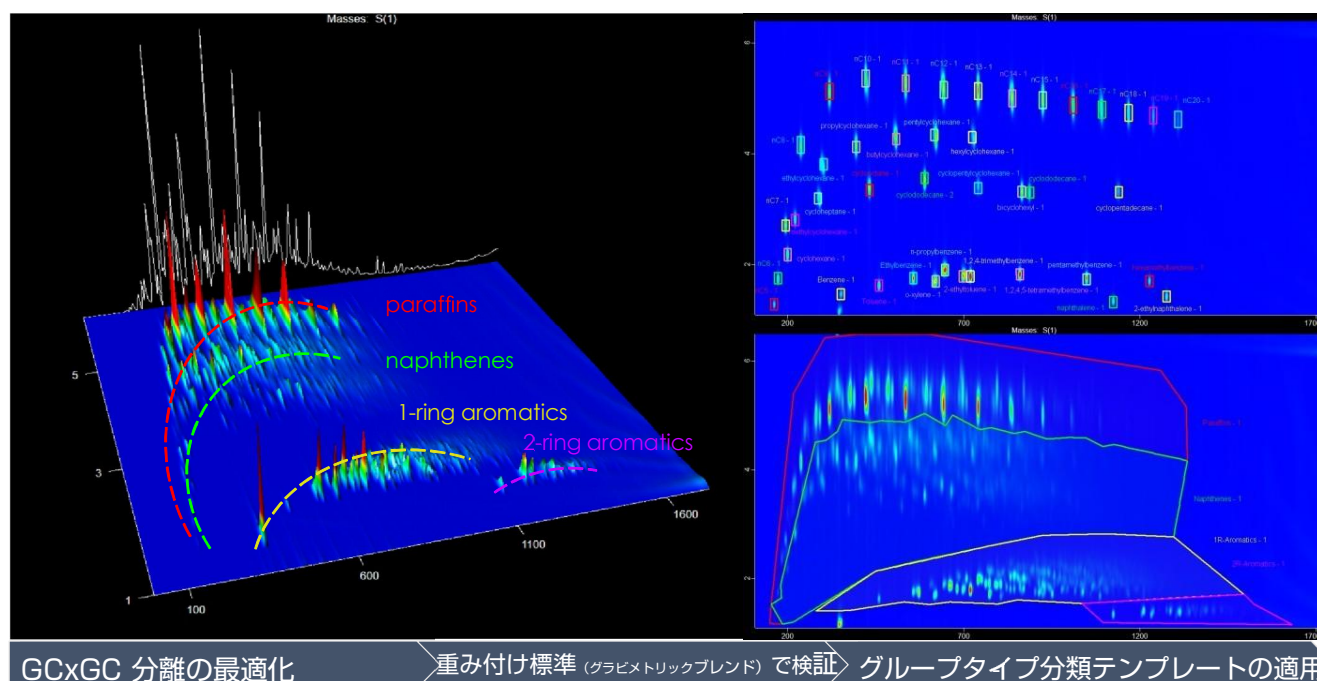


図 1. 左: 航空燃料の 3D サーフェスプロット。GCxGC によるクロマトグラフィー分離能向上の利点を示し、白線は 1 次元 GC 分離を示す。化合物群が明瞭に視覚化され、背面の最も高いピークはパラフィンに対応し、前方の低い帯状ピークは 2 環芳香族に対応。右上: 定量法の検証に使用した重量標準混合物の成分分類。右下: 航空リファレンス燃料の等高線図で、ASTM D8396 の総合化合物クラス情報を生成するための分類領域を示している。

## Experimental

LECO Paradigm の逆相フラッシュフロー・モジュレーション型 GCxGC システムは、ヘリウムおよび水素をキャリアガスとして使用可能です。標準付属の ChromaTOF®ソフトウェアは、GCxGC 法を最適化するための計算機能を備えており、分析対象化合物の完全移行を保証する流量制御の理解に基づく設定を支援します。これはクロマトグラム全体での定量精度維持に不可欠な要素です。分析条件の推奨値は、カラムセットやキャリアガスの選択に応じて柔軟に調整可能です。

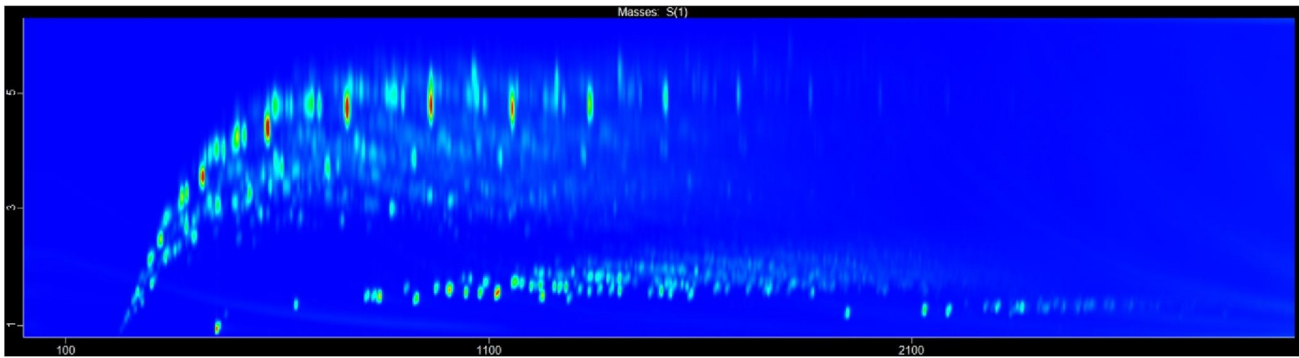


図 2. ヘリウムをキャリアガスとして使用し、表 1 のパラメータで取得した航空リファレンス燃料の等高線図。

表 1. ヘリウムキャリアガス使用時の取得条件

Gas Chromatograph	LECO <i>Paradigm</i> GC×GC
注入	液体 0.1 μL、スプリット比 100:1 にて 300° C
キャリアガス	ヘリウム
一次カラム	Stabilwax, 20 m x 内径 0.18 mm x 膜厚 0.18 μm
二次カラム	Rxi-5MS, 3.75 m x 内径 0.25 mm x 膜厚 0.50 μm coating
二次元分離時間	5.5 s、フラッシュ係数 1.5
昇温プログラム	40° C で 1.2 min、2.5° C/min で 50° C まで、4.5° C/min で 120° C まで、4.0° C/min で 280° C まで、5 分保持 (総時間 65.75 分)
FID データ収集速度	100 Hz

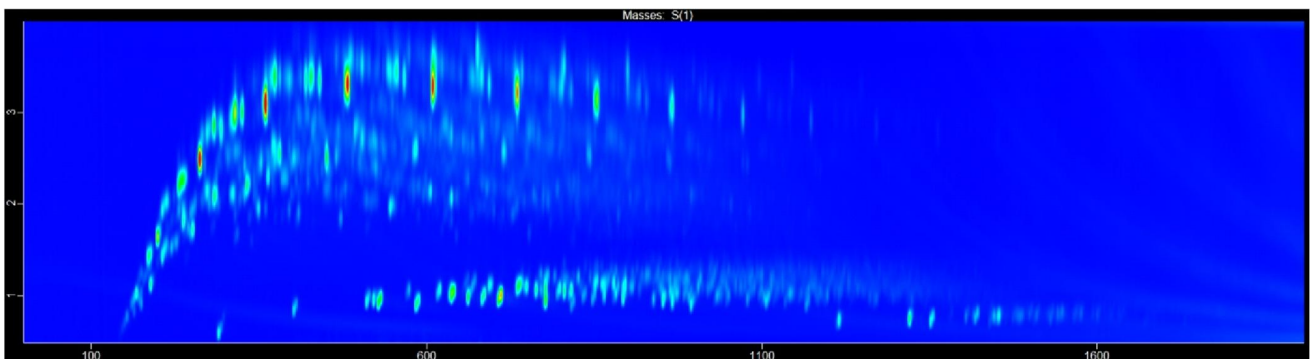


図 3. 表 2 の条件で水素キャリアガスを用いて取得した航空用基準燃料の等高線図

Table 2: Acquisition parameters using Hydrogen as carrier gas.

Gas Chromatograph	LECO <i>Paradigm</i> GC×GC
注入	液体 0.1 μL、スプリット比 200:1 にて 280° C
キャリアガス	水素
一次カラム	Heavywax, 20 m x 内径 0.18 mm x 膜厚 0.18 μm
二次カラム	Rxi-5MS, 3.5 m x 内径 0.25 mm x 膜厚 0.20 μm
二次元分離時間	3.5 s; フラッシュ係数 1.75
昇温プログラム	40° C で 0.6 分保持後、3.4° C/分で 50° C まで昇温、続いて 7.0° C/分で 200° C まで昇温、さらに 6.0° C/分で 280° C まで昇温し、5 分保持 (総時間: 43.3 分)
FID データ収集速度	100 Hz

## Results and Discussion

ASTM D8396 では、システムが個々の成分について 0.3 質量%以内、かつ各クラスの合計について 1.0 質量%以内で定量情報を正確にレポートできることを確認するために、重量標準（グラビメトリック）ブレンドを使用することが求められています。図 4 は、n-アルカン、シクロパラフィン、および芳香族化合物を混合したグラビメトリックブレンドから同定されたピークを示しています。

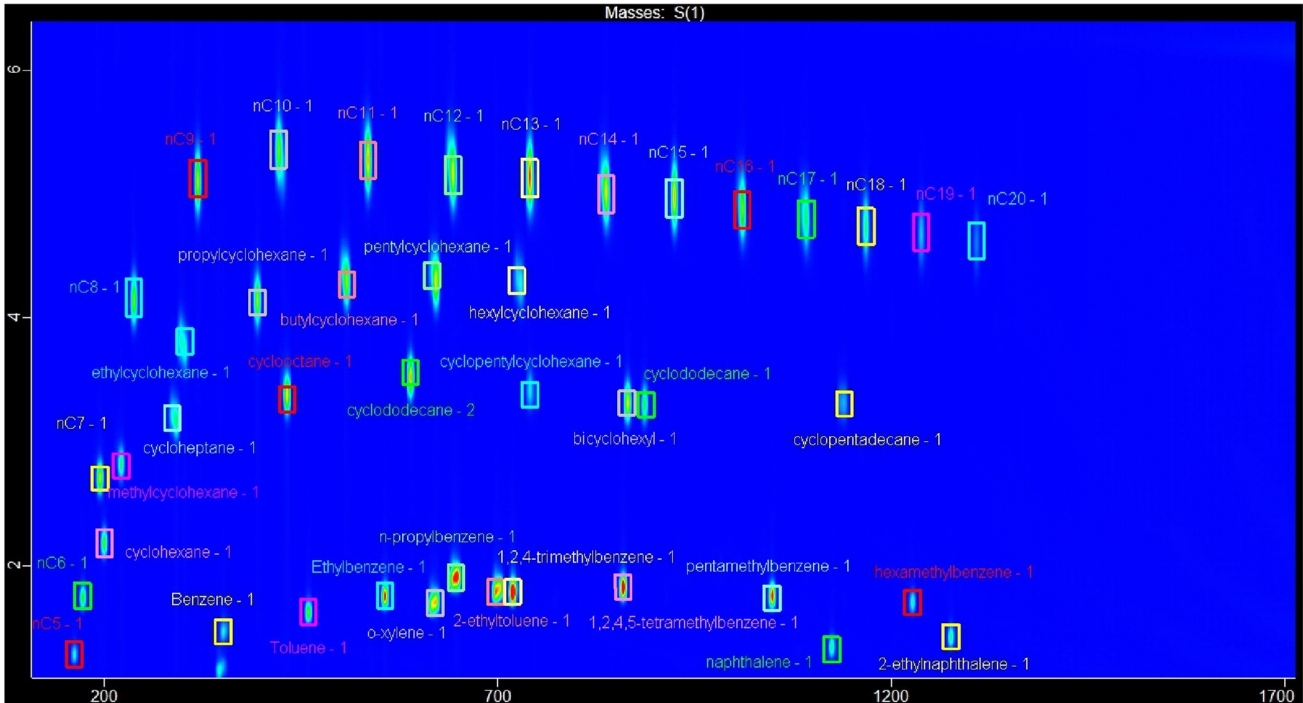


図 4. 水素キャリアガスを用いて取得したグラビメトリックブレンドの等高線図

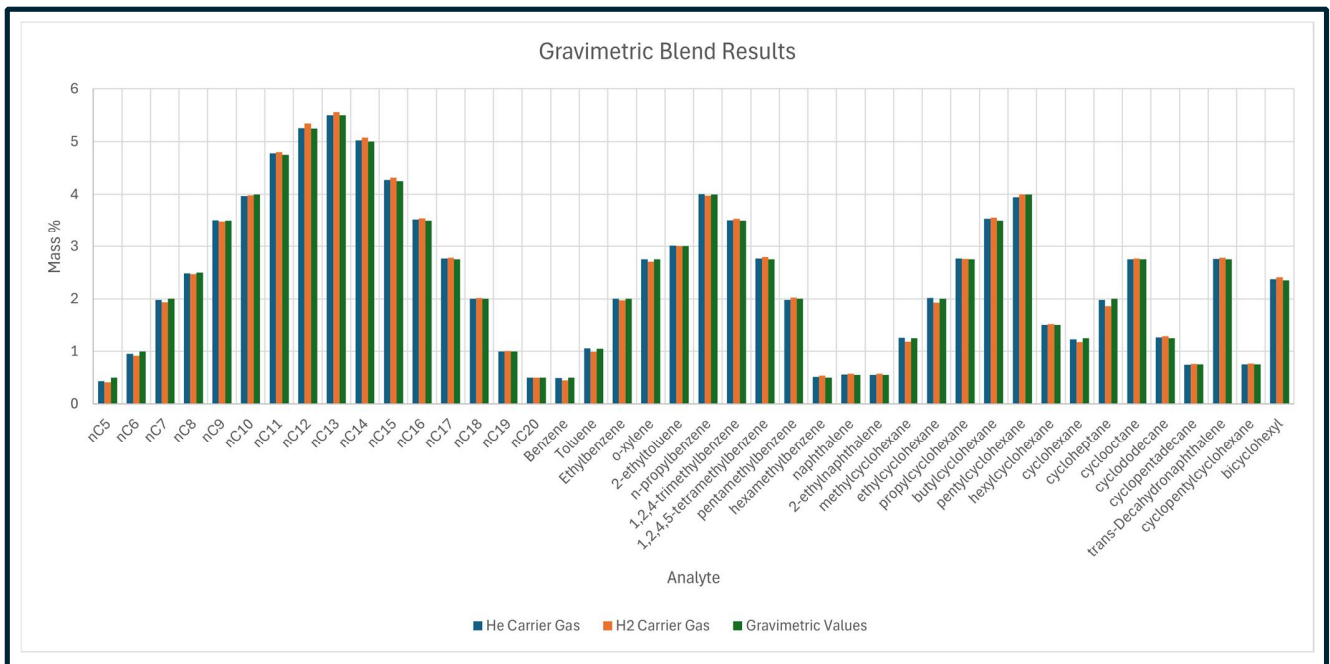


図 5. グラビメトリックブレンド中の各成分に対する理論値と、水素およびヘリウムキャリアガスで分析した際の実験値の比較

システムが個々の成分について正確な質量%を示すことを確認した後、実際の航空燃料サンプルを分析し、パラフィン、ナフテン、1環芳香族（1R）、2環芳香族（2R）の各クラス領域を設定したグループタイプ分類テンプレートを作成しました（図6参照）。

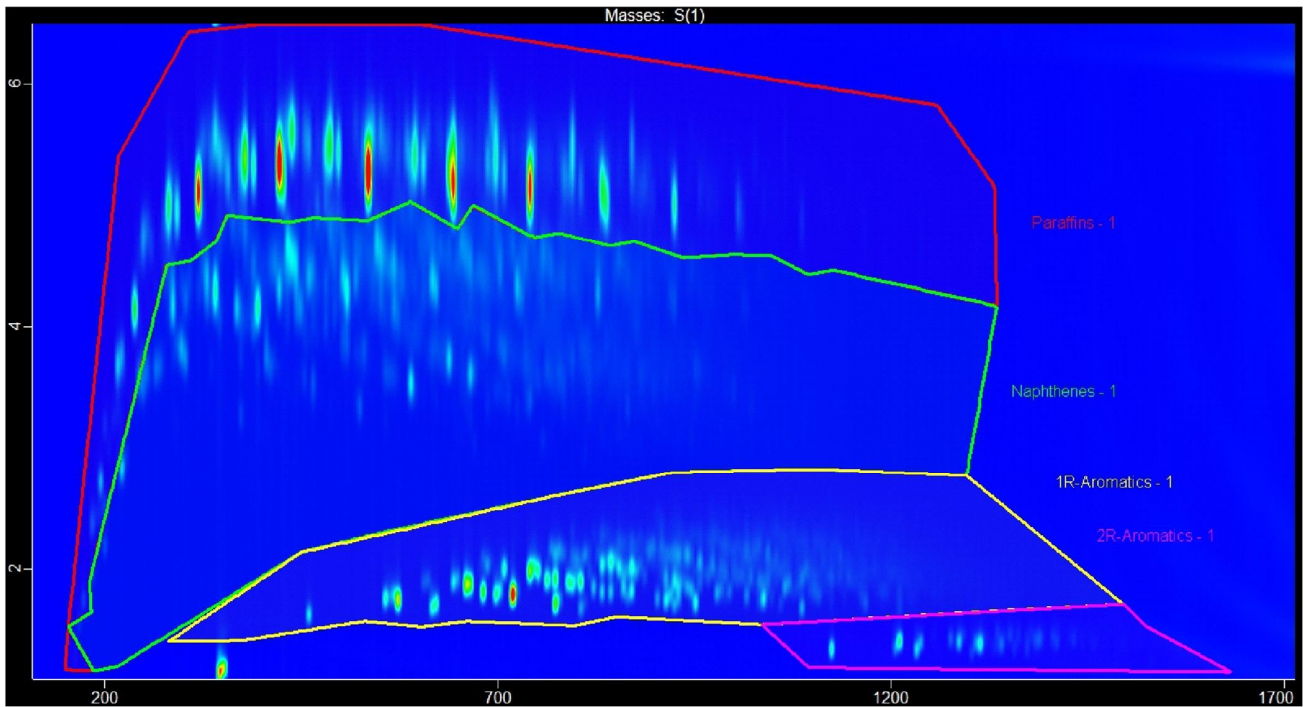


図6. 多様な化合物を含む航空燃料の等高線図。グループタイプ分析用の分類テンプレート作成のため、パラフィン、ナフテン、1R芳香族、2R芳香族の領域を描画

同一の分析条件で取得された他の航空燃料サンプルにも、作成した分類テンプレートを適用することが可能です。GCxGCの保持時間は試行間で一貫しているため、指定領域内のピーク面積の合計を用いたクラス別定量が容易に行えます。重量標準ブレンドの分類テンプレートを併用することで、n-パラフィンクラスの総量を算出し、一般的な「パラフィン」クラスから差し引くことでイソパラフィンクラスの定量値を得ることができます。以下の表および図は、この分類テンプレートを活用したさまざまな航空燃料の例を示しています：従来型航空タービン燃料（AVTUR）、Jet A、合成航空タービン燃料（SATF）、高温フィッシャー・トロプシュ合成パラフィン灯油（FT-SPK）、芳香族を含む高温FT合成パラフィン灯油（FT-SPK/A）、および脂肪酸エステル由来合成パラフィン灯油（HEFA-SPK）です。

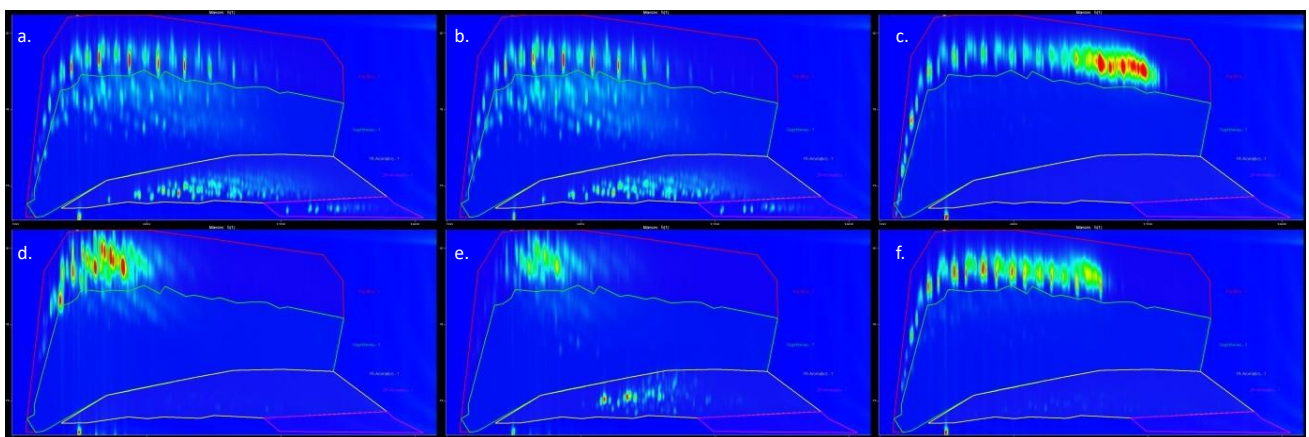


図7. 各種航空燃料にグループタイプ分類テンプレートを適用した等高線図 a) AVTUR b) Jet A c) SATF d) FT-SPK e) FT-SPK/A f) HEFA-SPK.

表 3. GCxGC-FID による各燃料のグループタイプ分析結果 (質量%)

FID による炭化水素グループ別クラスの質量%						
	AVTUR	Jet A	SATF	HTFT-SPK	HTFT-SPK/A	HEFA-SPK
n-パラフィン	21.0	18.0	34.0	2.2	5.6	22.3
イソパラフィン	26.1	25.2	64.7	92.7	69.1	74.6
ナフテン	31.8	37.3	0.8	4.4	6.8	2.1
1-環芳香族	19.0	17.7	0.3	0.4	18.3	0.7
2-環芳香族	2.1	1.8	0.2	0.2	0.2	0.3

### Conclusion

LECO Paradigm は、ASTM D8396 におけるメソッド開発から最終的なサンプル組成結果の取得までを一貫して行える包括的なソリューションを提供します。ハードウェア制御はソフトウェアガイドラインと統合されており、完全なトランスファーを実現するフローモジュレーションによって、クロマトグラム全体で定量精度を確保するための取得条件を最適化できます。さらに、ユーザーにわかりやすいメソッド設定支援機能や、分類テンプレート作成およびピーク検出を柔軟に行えるソフトウェアツールにより、データ処理が容易になり、精度の高い結果が得られます。