新しいポリエチレングリコール (PEG) GC カラムのアプリケーション

アプリケーションノート

著者

Taylor Hayward[1], Yujuan Hua[1], Ronda Gras[1,2], and Jim Luong[1,2]

[1] Dow Chemical Canada ULC
PO BAG 16, Highway 15,
Fort Saskatchewan,
Alberta, T8L 2P4

[2] Australian Centre for Research on Separation Science (ACROSS) University of Tasmania,
Private Bag 75, Hobart,
Tasmania 7001, Australia

Gary Lee, Allen Vickers, and Ngoc A Dang
Agilent Technologies, Inc.

概要

優れた感度、再現性、信頼性で活性化合物を分析するニーズの高まりを受けて、GC カラム技術に対する要求が増大し続けています。これらの分析は、GC 流路の活性サイトに分析対象物が吸着する可能性があるために、困難を伴います。アジレント・テクノロジーは先頃、Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを発売しました。この不活性度が高いキャピラリカラムは、革新的なポリエチレングリコール (PEG) の固定相で被覆されています。本アプリケーションノートでは、極性官能基を持つ化合物の分析で有用となるこの固定相の不活性性能について解説します。このカラムは、さまざまな産業分野における分析困難なアプリケーションに最適です。

はじめに

カラムは、ガスクロマトグラフィーにおいてシステムの最も重要な要素です。分析成分と固定相との相互反応によってサンプル成分の分離が行われます。ポリエチレングリコール (PEG) の固定相の GC カラムは、極性官能基を持つ化合物の分析に広く使用されています。PEG 相は、水素結合と酸塩基の相互作用に基づくユニークな分離メカニズムを提供するため、多くの産業アプリケーションに最適です。また、GC-GC または GC×GC などの手法で相直交性を実現する適切な選択肢です。しかし、PEG ベースのカラムは安定性や堅牢性が低く、ほとんどのポリシロキサンベースのカラムと比べて最大動作温度が低くなります。また、寿命が短く、過熱や酸素への曝露により損傷しやすくなります。

Agilent Technologies

従来の PEG カラムには、特にアルコール、アルデヒド、有機酸などの極性のある活性化合物で使用する場合、全体的な固定相の不活性度の欠如のために制約が生じます [1]。これらの分子は固定相内で活性サイトに対して吸着や吸収が行われるため、レスポンスの低下やピークテーリングが生じ、システムの信頼性と性能について妥協することになります。

近年の高度な表面不活性技術と効率の高い静的コーティング技術は、向上した新世代の PEG カラムの開発、商品化、実装を実現します。これらのカラムには、高レベルの不活性度を持つ Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムが含まれています [1-4]。

このアプリケーションノートでは、Agilent DB-WAX ウルトライナートカラムを、さまざまな過酷な産業アプリケーションに対する効率、反応性、総不活性度の面から評価します。アルコール、アルデヒド、有機酸などの問題のある化合物を含む過酷なテスト化合物を使用したカラムのテストにより、カラムの優れた不活性を立証しました。

実験方法

装置構成

今回の研究では、Agilent 7890A+ ネットワーク GC、Agilent 7693 オートサンプラ、2 個のスプリット/スプリットレス注入口、水素炎イオン化検出器 (FID) を使用しました。表 1 に、機器と分析条件を示します。クロマトグラフィーデータは、Agilent ChemStation ソフトウェア バージョン B.04.03.SP で得ました。

表 1. GC 分析条件

パラメータ	設定値
GC システム:	Agilent 7890A+/FID
カラム:	Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート、20 m × 0.18 mm、0.3 µm (p/n 121-7023UI)
オートサンプラ:	Agilent 7693、1.0 µL 注入量
キャリアガス:	水素、定流量モード、28 cm/sec
注入口:	スプリット/スプリットレス、250 °C、スプリット比 25:1、Agilent ウルトライナートライナ (p/n 5190–2294)
オーブン:	20 °C/min で 40 °C (1 分) ～ 250 °C
FID	250 °C、H_2 30 mL/min、空気 350 mL/min、N_2 30 mL/min (定流量カラム + メークアップ流量)

サンプル調製および試薬

DRO/ORO レンジのキャリブレーション標準、極性のある ISO テスト混合物、Grob テスト混合物の 3 種類のテスト混合物を Restek Corporation (ペンシルベニア州ベルフォント) から購入しました。8-成分のフェノール混合液をシクロヘキサン中で調製しました。プロセス水中の塩素化炭化水素をピストン抽出デバイスを使用してシクロヘキサンと 1:1 で抽出します [5]。ブチルフェニルエーテル、ジメトキシベンゼン、トリメトキシベンゼンをヘキサンで 100 µg/mL の濃度で準備しました。標準とサンプル前処理で使用した試薬および溶媒は、Sigma-Aldrich から購入しました。

結果と考察

試験方法と標準溶液

新しい固定相の性能全体を評価するために、3 種類のテスト混合物を分析しました。

- **12 成分 DRO/ORO レンジキャリブレーション標準:** 炭素数 C10 から C32 の 12 成分 DRO/ORO レンジキャリブレーション標準を DB-WAX ウルトライナートカラムで分析して炭化水素レンジを評価しました。図 1 のクロマトグラムは、溶出したすべての炭化水素化合物です。シャープな左右対称のピーク形状を示しています。

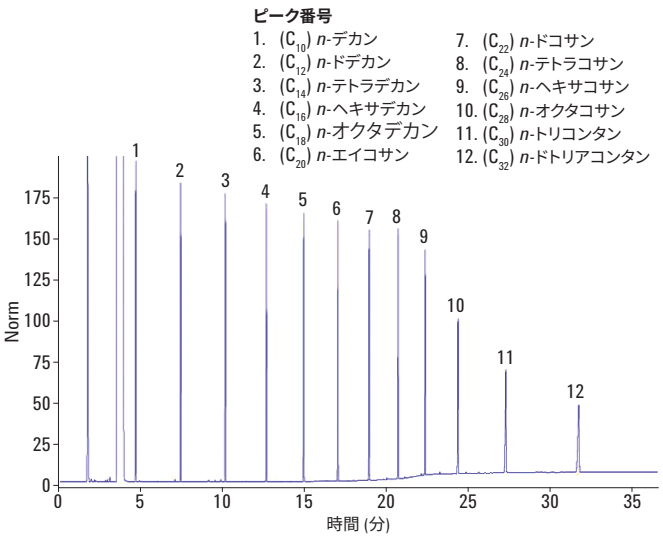


図 1. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いて分離した炭素数 C10 から C32 の炭化水素混合物の分析

- **極性 ISO カラムテスト混合物:** 極性 ISO カラムテスト混合物を使用して、カラム活性を調べました。このテスト混合物は、アニリン、クロロフェノール、アルコール、エステル、長い炭化水素鎖を持つケトンを含むさまざまな極性官能基の代表的な化合物を含んでいました。図 2 は、塩基性化合物アニリン (ピーク 3) を含め、すべての活性成分について左右対称のピーク形状が得られ、DB-WAX ウルトライナートカラムの高い不活性度が示されています。

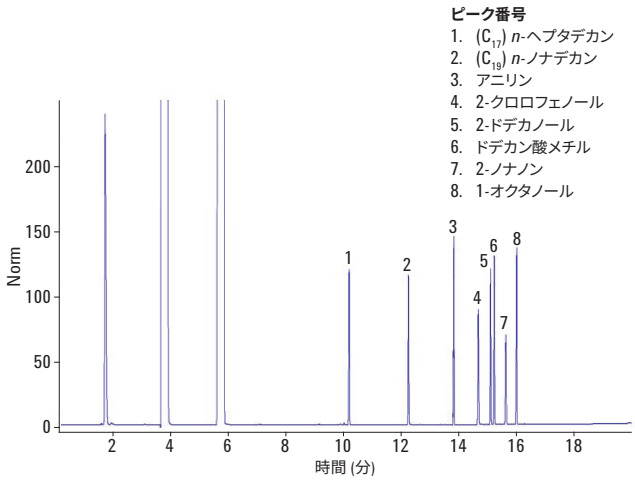


図 2. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いて分離した極性 ISO テスト混合物の分析

- **Grob のテスト混合物 (12 種類の成分):** DB-WAX ウルトライナートカラムの不活性度性能を詳細に評価するために、極性を持つ ISO カラムテスト混合物に加え、より分析困難なテスト混合物である Grob 混合物を分析しました。このテスト混合物には、2,3-ブタンジオール、ジシクロヘキシルアミン、2-エチルヘキサン酸などの化合物が含まれていました。この新しいカラムは、図 3 に例示するように優れた分離能力とピーク効率を示しました。ジシクロヘキシルアミン、2,3-ブタンジオール、2-エチルヘキサン酸などの化合物については、理想的なクロマトグラフィー性能は、文献にあるようには得られませんでした。図 3 は、DB-WAX ウルトライナートカラムを用いると、これらの活性成分について優れたピーク対称性が得られることを示していいます。

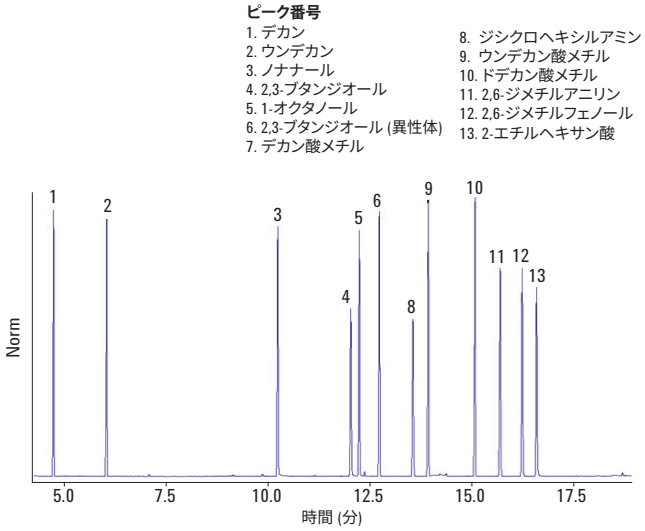


図 3. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いて分離した Grob テスト混合物の GC/FID クロマトグラム

加水分解と膨潤の評価

従来の一部の PEG 固定相は、水性サンプルの注入によって不安定になり、カラムの劣化、寿命の短縮、再現性の低下を招く場合がありました。水性サンプルの注入について、DB-WAX ウルトライナートカラムの性能を評価するために、各極性 ISO テスト混合物を、サンプル注入の間に水 (1 µL) を 30 回注入して繰り返し分析しました。この結果、水の繰り返し注入によってリテンションタイムの安定性がドリフトしないことが示されました。分離およびピーク形状も、150 回の水の注入を通して維持されました (図 4)。DB-WAX ウルトライナートカラムは、水性サンプルの注入に対して優れた不活性度と相安定性を示しました。水溶液への耐性が高いため、水溶性サンプルの直接注入が可能になります。これにより、手間のかかるサンプル前処理の手順が不要になり、高速な分析による利点がもたらされます。

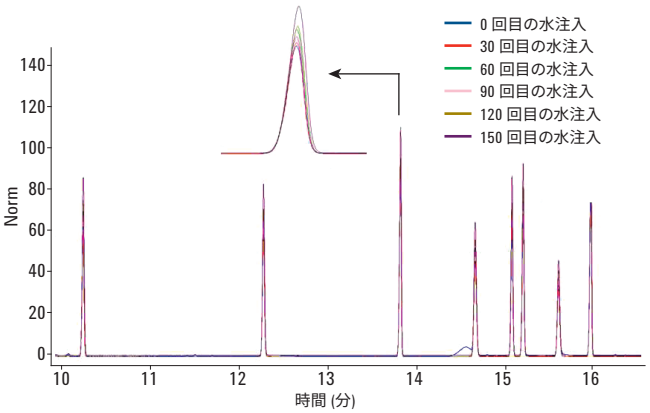


図 4. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いた、サンプル注入間での 30 回の水 (1 µL) 注入における極性 ISO 混合物の繰り返し分析

アプリケーション

プロセス水中の塩素化炭化水素

塩素化炭化水素は、工業用溶媒や農薬など、さまざまな産業アプリケーションで使用されています。これらの化合物の不適切な廃棄行為や偶発的な流出は、環境衛生に脅威を起こすこともあります。したがって、これらの混入物の効果的なモニタリングと管理が重要です。図 5 は、プロセス水中の塩素化炭化水素の分析結果を示しています。5 種類の塩素化炭化水素の化合物すべてが、シャープで左右対称なピーク形状で溶出を検出されました。

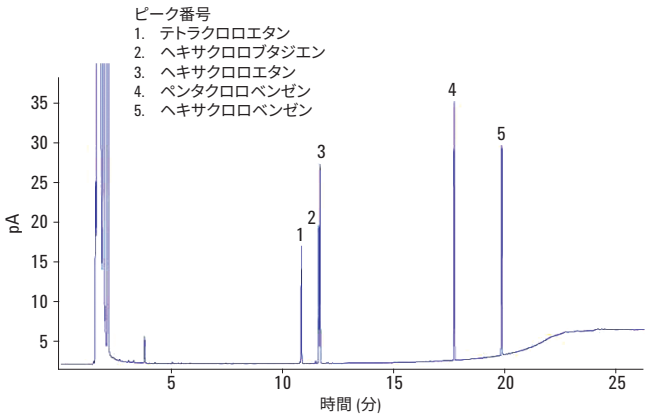


図 5. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いたプロセス水中の塩素化炭化水素化合物の分離

燃料油および潤滑油中のフェノールの分析

フェノールおよび *tert*-ブチルフェノールを含む幅広いフェノール類の化合物が、燃料油および潤滑油中の酸化防止剤の中で見つかっています。図 6 は、8 種類のよく使用されるフェノール類をシクロヘキサン中に含む (それぞれ 100 ppm w/w) フェノール標準混合液の 3 回の分離のクロマトグラムを重ね表示したものです。これらの化合物については、良好な分離と非対称なピークが得られました。図の重ね表示では、すべての成分について優れたリテンションタイムの再現性が示されました。これらのフェノール化合物は、パルプや紙、染料、繊維などのさまざまな産業工程で広く使用されています。

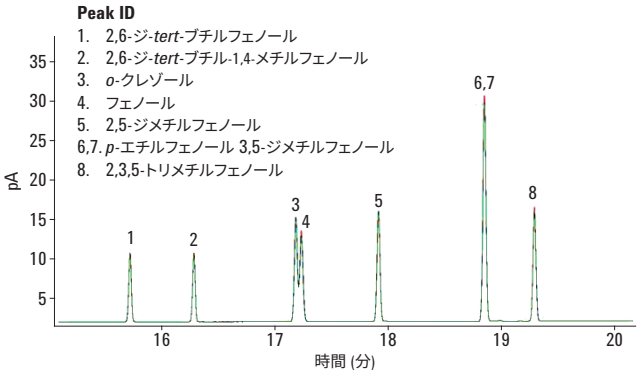


図 6. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いた燃料油と潤滑油中のフェノールの分析

燃料油マーカー化合物

燃料油マーカー化合物は、偽造を防ぎ、製品を証明するための固有の製品マーカーとして製品に添加されます。これらの化合物は複雑なマトリックスに添加することができ、サンプルの完全性やサンプル源の同定の評価に使用されます。多くの場合、これらの化合物は官能基を有しており、分析対象物と流路表面の相互作用によって、分析が困難になります。図 7 はブチルフェニルエーテル、ジメトキシベンゼン、トリメトキシベンゼンの分離を示しています。これらは一般的に、石油炭化水素および他の燃料油やオイルのマーカー化合物として使用されています。DB-WAX ウルトライナート GC カラムでは、3 種類すべての化合物においてシャープで左右対称のピーク形状が得られます。リテンションタイムとピーク形状は、ブチルフェニルエーテルの挿入図に示されているように、3 種類の 3 回の注入において一貫しており、DB-WAX ウルトライナートカラムの安定性と不活性度がわかります。

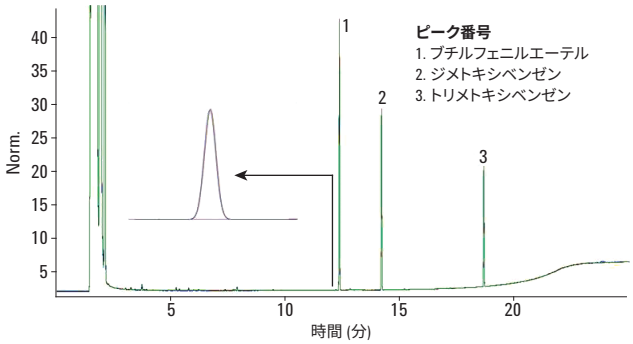


図 7. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いた燃料油マーカー化合物の分析

揮発性有機化合物の選択

産業用に重要な軽質炭化水素は、活性および吸着性があり、ピークテーリングやレスポンスの低下や消失により、これらの分子の分析が不確定なものになります。したがって、イナートカラムは、特に微量成分を正確に定量する場合に重要です。図 8 は、新しい固定相が、アセトアルデヒドなどの活性が高い化合物であっても、揮発性化合物に対して高い不活性度を示すことを実証しています (ピーク 6)。このイナートカラムは、低濃度 (0.5 ～ 1 ppm、青色のトレース) であっても優れたピーク形状を得られ、より容易な積分と、低濃度レベルでの信頼性の高い定量を実現します。

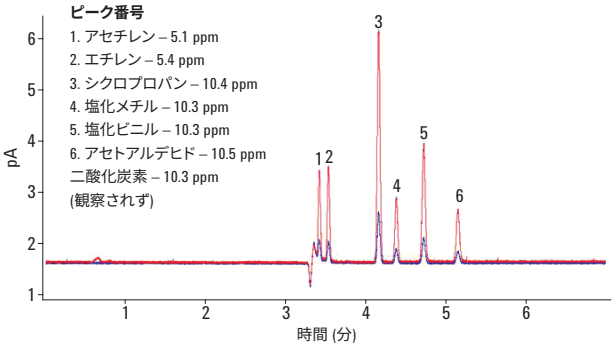


図 8. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いた揮発性有機化合物の分析。濃度は赤トレースのクロマトグラム。
青色のトレースは、ガス標準を 1:10 で希釈したもの (0.5 ～ 1 ppm 範囲)

制約: 強塩基性化合物

アミンなどの強塩基性化合物は、活性表面に対して反応性および吸着性があるため、分析が困難なクロマトグラフィーアプリケーションです。図 9 に示すように、モノエタノールアミン (MEA) およびメチルジエタノールアミン (MDEA) では分析対象物と固定相との相互作用のために深刻なピークテーリングが生じました。

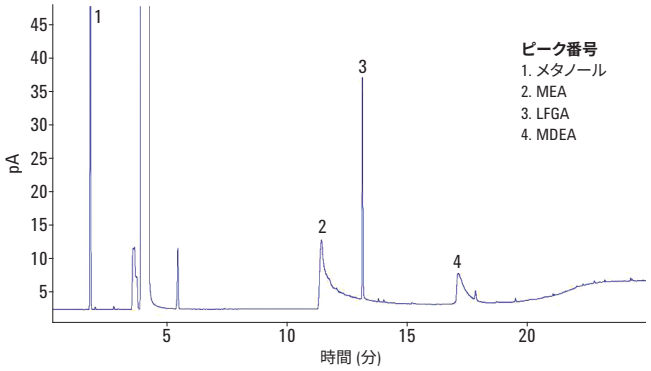


図 9. Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート GC カラムを用いた、強塩基性化合物の分析。LFGA: 低凍結グレードのアミン、MEA: モノエタノールアミン、MDEA: メチルジエタノールアミン

結論

Agilent DB-WAX ウルトライナートカラムにより、従来の PEG 固定相を上回る優れた性能が実現し、活性化合物のピーク形状と感度が向上します。不活性度の向上は、不活性な流路全体に寄与します。水性サンプルの注入における加水分解と固定相の膨潤の評価から、不活性度を損失させることなく、直接的な水溶性サンプルの分析が可能であることが示されました。DB-WAX ウルトライナートカラムは不活性度が高いため、さまざまな産業の重要なアプリケーションにおいて極性のある化合物の分析に適していることを確認できました。これらのアプリケーションには、燃料油や潤滑油中の酸化防止剤として使用されるフェノールおよびアルキル化フェノール、燃料油マーカー化合物、揮発性有機化合物の測定も含まれていました。カラム相は、多次元および包括的ガスクロマトグラフィーに対しても使用して、単位時間あたりの選択性およびクロマトグラフィーシステムのピークキャパシティを向上させることができます。

謝辞

オランダ、ミデルブルフのアジレントの Janice Perez 博士、Tonya Stockman 博士の支援と指導に感謝します。本プロジェクトは、2016 分析テクノロジーセンターのテクノロジーリニューアルおよび開発基金から一部資金提供を受けて実施しました。

参考文献

1. Dang, N.; Vickers, A. K. *A New PEG GC Column with Improved Inertness Reliability and Column Lifetime*; Competitive Comparison, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6683EN, **2016**.
2. Zou, Y. *Lavender Oil analysis using Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Columns*; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6635EN, **2016**.
3. Zou, Y. *GC Analysis of Glycols in Toothpaste*; Agilent Technologies, application note.Publication number 5991-6637EN, **2016**.
4. Lynam, K.; Zou, Y. *Analysis of Distilled Spirits using Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column*; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-6638EN, **2016**.
5. J. Luong, R. Gras, K. Gras, R. A. Shellie.Piston-cylinder-based micro liquid-liquid extraction with GC-qMS for trace analysis of targeted chlorinated compounds in water.*Canadian Journal of Chemistry* **2015**, *93(11)*, 1283-1289.

詳細情報

本文書のデータは代表的な結果を記載したものです。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。

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カストマコンタクトセンタ
0120-477-111
email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, March 23, 2017
5991-7961JAJP

Agilent Technologies