

PSD を用いた Agilent 8890 GCシステムによるバックフラッシュ

著者

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA.

概要

Agilent 8890 シリーズ GC でキャピラリー・フロー・テクノロジー Deans スイッチを利用し、水素炎イオン化検出器、炎光光度検出器の 2 種類の検出器を使用して、重質炭化水素留分 (残渣燃料油) を分析しました。通常、残渣燃料油には $C_{10} \sim C_{70}$ の炭化水素と大量の硫黄含有成分が含まれます。過度なカラムの焼きだし時間をとることなくキャリーオーバーを避けるには、バックフラッシュを使用する必要があります。ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) と呼ばれるエレクトロニックニューマティクスコントロール (EPC) を用いて、単一のクロマトグラフィーメソッドで Deans スイッチとバックフラッシュを両方実現しました。

はじめに

ガスクロマトグラフィー (GC) におけるバックフラッシュの使用は、高沸点化合物を含む複雑なサンプルを分析する際に再現性の高い結果をタイムリーに得るために欠かせません。バックフラッシュの利点についてはこれまでに幅広く報告がなされています^{1~3}。バックフラッシュは Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) デバイスなどの使いやすさの向上によって広く利用されるようになってきました⁴。先ごろリリースされた Agilent Intuvo 9000 GC システムでは、使いやすいバックフラッシュ機能が標準オプションとして提供されています^{5,6}。

Intuvo 9000 GC システムと同時に、PSD と呼ばれる新設計の EPC モジュール (8890 GC で利用可能) がリリースされました。PSD には 2 つのニューマティクスコントロールチャンネルがあります。第 1 チャンネルは前圧制御チャンネルです。通常、これは AUX EPC や PCM と同様、バックフラッシュまたは CFT デバイス用の圧力供給に使用されます。PSD の第 2 チャンネル (パージフローと呼ばれます) は第 1 チャンネルのために組み込まれた排気を行うブリードリトリクタです。パージフローはユーザーが 3 ~ 30 mL/min の範囲で制御する設定値で、デフォルトの設定値は 3 mL/min です。

パージフローの主な機能は 2 つあります。1 つ目は、PSD から低流量のキャリアガスを供給する際に、圧力制御の精度を向上させる機能です。組み込み型ブリードを供給するため、第 1 チャンネルから最小量の圧力供給を行う必

要があります。必要な第 1 チャンネル圧力を供給することによって、EPC プロポーションバルブの安定した動作を確保できます。例えば、ミッドカラムバックフラッシュ構成では、2 本のカラムの間に位置する PSD から 10 分の数 mL/min のトータル流量を第 2 カラムに供給できます。このパージフローがなければ、低い供給圧力を制御する必要があるため、バルブは流量を正確に制御することができません。以前のニューマティクス構成でこの問題に対応するには、圧力ラインを切断してティとリトリクタを取り付け、手動でブリードリトリクタを作成する必要がありました。PSD に組み込まれたパージフローがこれらの機能をあらかじめ持ち合わせています。

パージフローの 2 つ目の役割はさまざまな注入口圧力でキャリアガスを一定流量に保持する機能です。これによってキャリアガスを節約できます。例えば、一般的なバックフラッシュシステムでは 1 m の 250 μ m フューズドシリカチューブなどの固定リトリクタを使用します。高圧時 (つまり、バックフラッシュ中)、固定リトリクタには数百 mL/min のガスが流れる可能性があります。高圧時も PSD はユーザーが定義した設定値 (デフォルトは 3 mL/min) に保たれます。

実験方法

図 1 に使用した 8890 GC システムの概略図を示します。20.1 ~ 20.4 分でカットするように Deans スイッチを構成しました。これによって 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンをカラム 1 からカラム 2 へカットし、FPD Plus で検出します。マルチモード注入口 (MMI) を使用しました。すべての分析でヘリウムをキャリアガスとして定流モードで使用しました。使用したその他の機器パラメータについては、表 1 を参照してください。表 2 に、バックフラッシュ設定を示しています。疑似蒸留分離を行って、残渣燃料油中の炭素鎖の分布を分析しました。Agilent J&W DB-HT Sim Dis カラム (5 m \times 530 μ m, 0.15 μ m) を使用しました。この実験では Deans スイッチ装置を使用しませんでした。表 3 に、疑似蒸留メソッドで使用したパラメータを示しています。表 4 に、この実験で使用した関連消耗品を示しています。

サンプル

分析した重質留分は残渣燃料油 (RFO) 中の NBS 1622c - 2 % 硫黄でした。トルエンで 1:40 に希釈し、1 μ L をスプリットレス注入了。ポリエチレン標準 (Polywax 500) をトルエンで 0.1 % に希釈し、1 μ L をスプリットレス注入了。

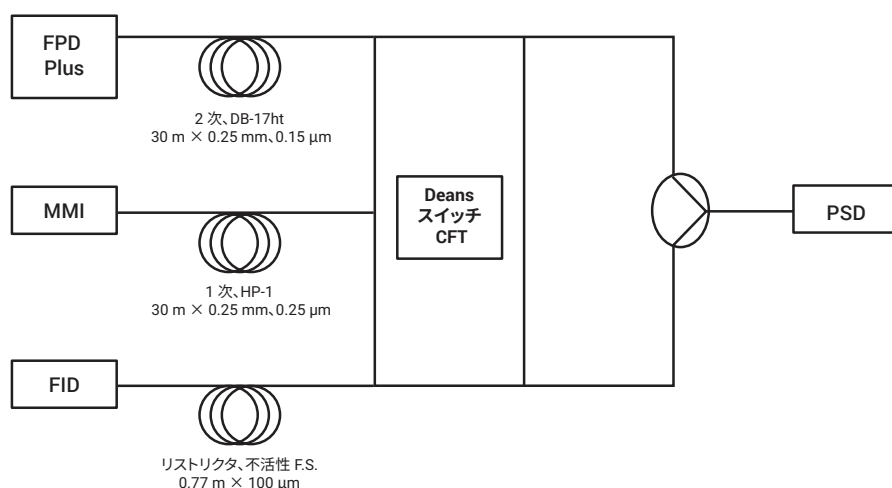


図 1. 8890 GC システム、Deans スイッチ、PSD の構成の概略図

表 1. 機器パラメータ

| パラメータ | 設定値 |
|---------------|--|
| ガスクロマトグラフ | 8890 シリーズ GC |
| オートサンプラ | Agilent 7693A オートサンプラ (注入量 1 μ L) |
| 注入口タイプ | MMI |
| MMI プログラム | 100 °C (0.02 分間)、900 °C/min で 450 °C まで昇温 |
| オープンプログラム | 50 °C (1 分間)、10 °C/min で 350 °C まで昇温 (1.5 分間) |
| カラム 1 | Agilent J&W DB-1ms UI, 30 m \times 250 μ m, 0.25 μ m, 2 mL/min (ヘリウム) |
| カラム 2 | Agilent J&W DB-17ht, 30 m \times 250 μ m, 0.15 μ m, 3 mL/min (ヘリウム) |
| リストリクタ | 0.77 m \times 100 μ m 不活性フーズドシリカ, 3 mL/min (ヘリウム) (カラム 2 で制御) |
| Aux 圧力源 | ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) |
| PSD パージフロー | 3 mL/min (デフォルト) |
| FPD+ | 硫黄フィルタ (394 nm) トランスファーライン: 350 °C エミッションブロック: 150 °C 空気: 60 mL/min 水素: 60 mL/min 窒素: 60 mL/min |
| Deans スイッチ時間帯 | 20.1 ~ 20.4 分 |

表 2. バックフラッシュパラメータ

| パラメータ | 設定値 |
|--------------|-----------------------------|
| オープン (ポストラン) | 360 °C (5 分) |
| 注入口温度 | 450 °C |
| 注入口パージフロー | 100 mL/min |
| PSD | 70 psi (4.5 mL/min カラム 2/3) |
| 注入口 | 2 psi (4.5 mL/min カラム 1) |

表 3. 疑似蒸留パラメータ

| パラメータ | 設定値 |
|-----------|---|
| カラム | Agilent J&W DB-HT Sim Dis, 5 m \times 530 μ m, 0.15 μ m |
| キャリアフロー | 5 mL/min ヘリウム (定流量) |
| 注入口 (MMI) | 100 °C (0.02 分間)、900 °C/min で 450 °C まで昇温 |
| オープンプログラム | 40 °C (保持時間なし)、10 °C/min で 430 °C まで昇温 (5 分間) |
| FID | 450 °C 空気: 450 mL/min 水素: 40 mL/min 窒素: 30 mL/min |

表 4. 使用した消耗品

| パラメータ | 設定値 |
|--------|--|
| シリンジ | ブルーライン, 5 μ L, テーパード (p/n G4513-80206) |
| ライナ | ウルトライナート, スプリット, ガラスウール (p/n 5190-2295) |
| フェラル | フレキシブルメタルフェラル, UltiMetal Plus, 内径 0.4 mm (p/n G3188-27501) |
| カラム 1 | J&W DB-1ms UI (p/n 122-0132UI) |
| カラム 2 | J&W DB-17ht (p/n 122-1831) |
| ソフトウェア | Agilent OpenLab 2.3 |

結果と考察

図 2 は SIMDIST パラメータで得られた NBS 1622c RFO と Polywax 500 標準溶液の重ね表示です。沸点が 647 °C の Polywax の分布の最後の C₇₀ 付近で RFO の炭素鎖の分布が次第に減少しています⁷。標準キャピラリカラムを使用する一般的なクロマトグラフィー設定でこのサンプルを分析した場合、重質炭化水素骨格の大半が溶出しなため、深刻なキャリアオーバーが発生します。分析開始前はサンプルの全沸点範囲が不明であることが多いですが、この場合、バックフラッシュが必要であることがわかります。

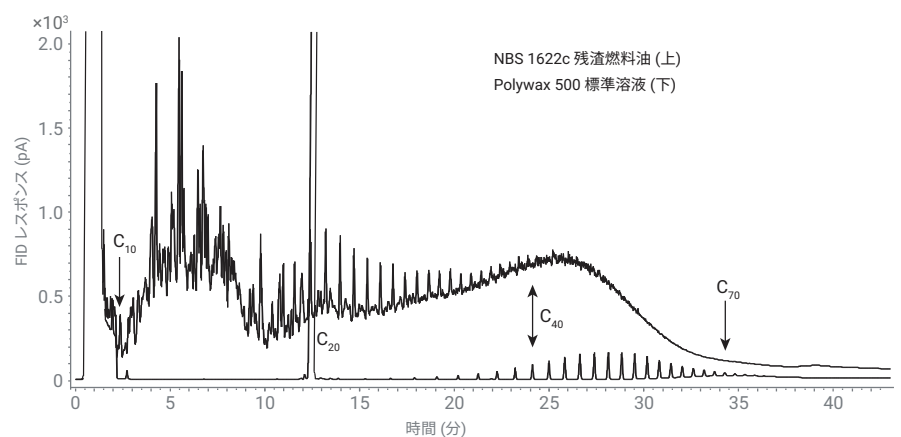


図 2. NBS 1622c と Polywax 500 標準溶液のクロマトグラムの重ね表示。
NBS RFO サンプルには C₁₀ ~ C₇₀ の範囲の化合物が含まれる

図 3A は J&W DB-1ms UI カラムで分離され FID および Deans スイッチの構成で検出された NBS 1622c RFO の 3 回の繰り返し注入の重ね表示を示しています。これらの注入ではバックフラッシュを使用しませんでした。分離は J&W DB-1ms UI カラムと J&W DB-17ht カラム両方の操作範囲の上限に近い 350 °C の最終温度で終了しました。溶出した最終ピークは C₃₆ でした。その後の各注入では、クロマトグラムの最後に向かってベースラインが増加しており、サンプルが前の注入から完全に溶出せず、キャリアオーバーが発生していることを示しています。図 3A のクロマトグラムと図 2 のクロマトグラムを比較すれば、サンプルの大部分がカラムに残っていることが明らかです (C₃₆ ~ C₇₀ の部分)。

図 3A でマークを付けた 20.1 ~ 20.4 分の領域を第 2 カラムにカットし、FPD Plus で検出しました。図 3B は、2 次カラム (J&W DB-17ht) で分離され FPD Plus で検出された (A) からの領域を示しています。最も高いピークは 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) で、その両側に未同定の小さいピークがあります。リテンションタイムのシフトが大きく、面積精度は良くありません。これは 3A のベースラインの増加が示すとおり、分析間のキャリアオーバーが大量にあることの一時的な副作用です。図 3C は RFO を 3 回注入した後の注入なしのブランクを示しています。この場合も 20.1 ~ 20.4 分でハートカットが行われ、4,6-DMDBT の小さいピークが FPD Plus チャンネルに出現しています。クロマトグラムの最後のベースラインの増加が示すとおり、依然として FID チャンネルには大量のキャリアオーバーがあります。

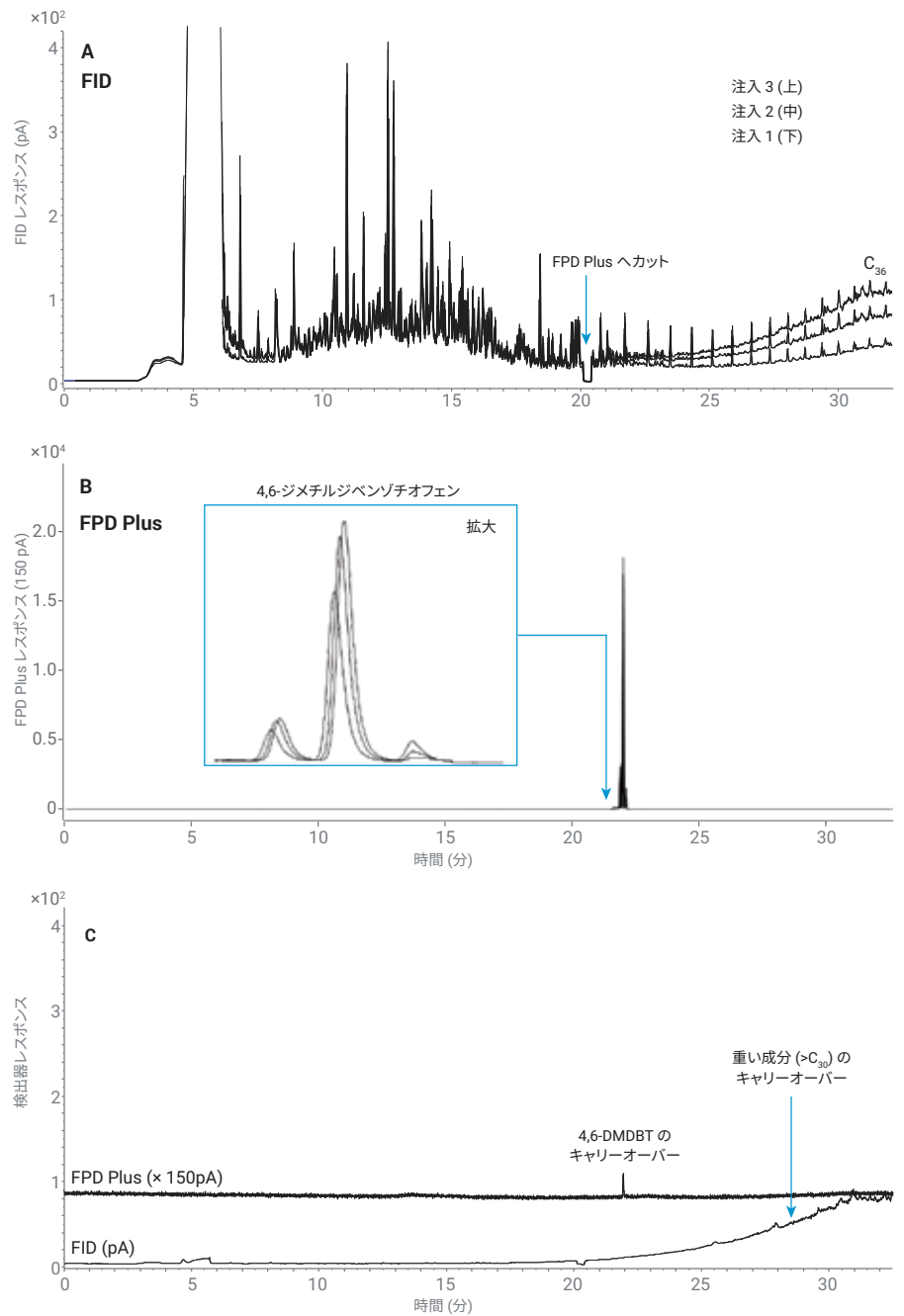


図 3. A) NBS 1622c RFO の 3 回注入、20.1 ~ 20.4 分の狭いハートカット、バックフラッシュなしの重ね表示。
 B) FPD Plus で検出された 4,6-DMDBT の (A) からの 3 つのカットの重ね表示。
 C) (A) の 3 回注入後の注入なしブランク

図 4A は図 3 と同じ実験パラメータによる NBS 1622c RFO の 3 回繰り返し注入の重ね表示を示していますが、バックフラッシュを使用しています。バックフラッシュパラメータについては表 2 を参照してください。バックフラッシュ中、PSD は 70 psi に保たれ、カラム 1 を 4.5 mL/min の流量で (注入口に向かって) バックフラッシュします。パージフローは 3 mL/min に保たれます。1 m × 250 μm の固定リストラクタでは、70 psi でバックフラッシュを行う際に約 500 mL/min でキャリアガスが流れています。PSD を使用することでガス流量を大幅に節約できます。

分離の最後 (図 4A の 25 ~ 30 分) は非常に再現性が優れています。図 3A のバックフラッシュを使用しないクロマトグラムに見られるようなベースラインの増加がありません。図 4B は図 4A からカットされた 20.1 ~ 20.4 分の領域を示しています。リテンションタイムと面積精度が著しく向上しています。図 4C はバックフラッシュを使用して RFO を 3 回注入した後の注入なしのブランクを示しています。FID チャンネルの重い成分のキャリーオーバーは見られません。これはバックフラッシュが有用であることを示しています。

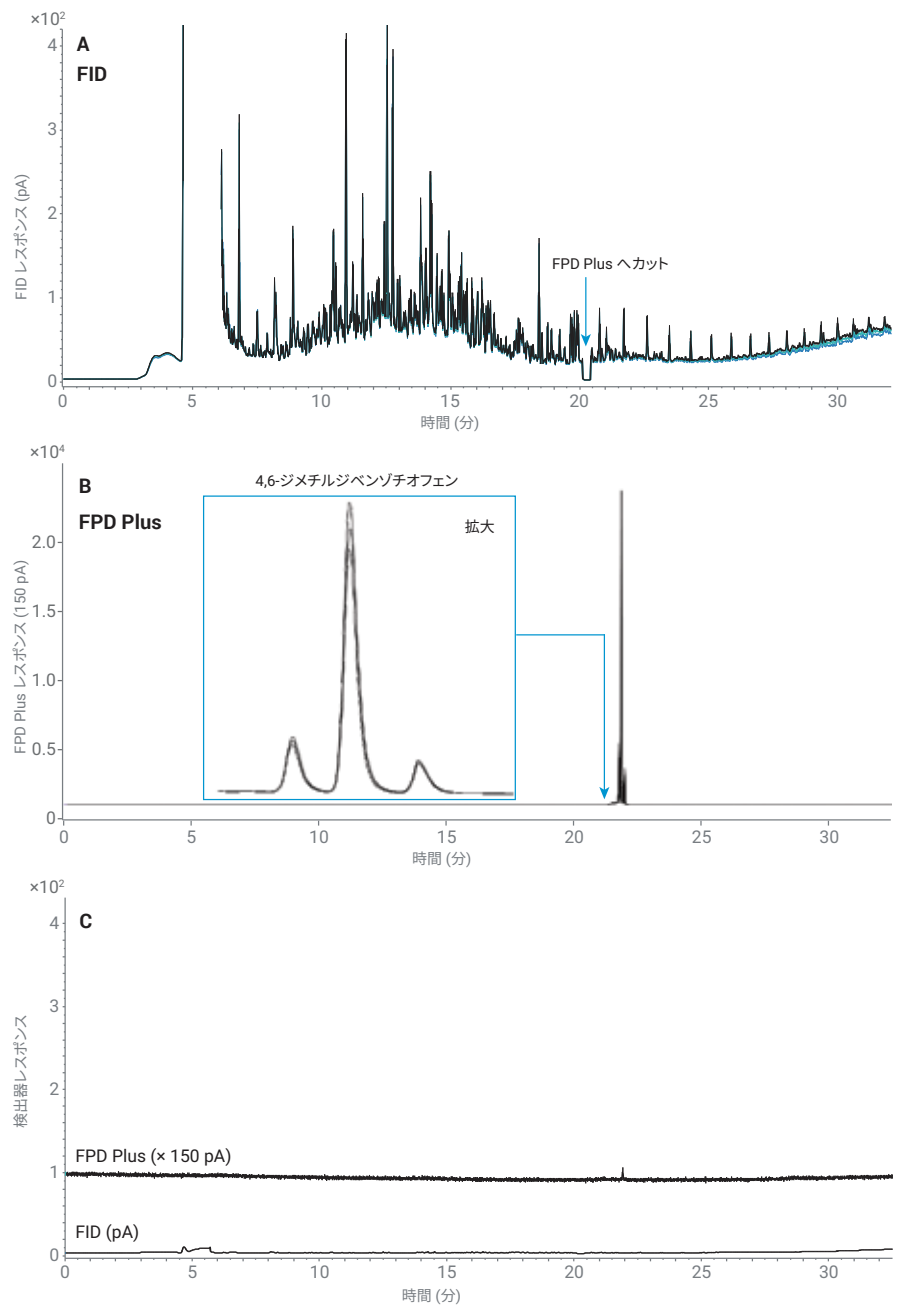


図 4. A) NBS 1622c RFO の 3 回注入、20.1 ~ 20.4 分の狭いハートカット、バックフラッシュありの重ね表示。
 B) FPD Plus で検出された 4,6-DMDBT の (A) からの 3 つのカットの重ね表示。
 C) (A) からの NBS 1622c RFO 3 回注入後の注入なしブランク

結論

8890 GC システムと FID および FPD Plus への Deans スイッチでバックフラッシュを使用することにより、重質炭化水素留分 (C₁₀ ~ C₇₀ の炭素鎖の分布を含む RFO サンプル) で再現性の高い分析が可能であることが示されました。PSD にはバックフラッシュ機能があり、パージフローが一定であるためキャリアガス消費量を大幅に減らすことができます。バックフラッシュを使用すると高温でのベイクアウトを長時間行う必要がないため、カラムの寿命を伸ばすことができます。また、分析間隔が短くなるためサンプルスループットも向上できます。

参考文献

1. Tranchida, P. Q.; *et al.* Heart-cutting multidimensional gas chromatography: A review of recent evolution, applications, and future prospects. *A. Chem. Acta* **2012**, *716*, 66–75.
2. Seeley, J. V. Recent advances in flow-controlled multidimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1255*, 24-37.
3. Meng, C-K. Improving productivity and extending column life with backflush, *Agilent Technologies Application Brief*, publication number 5989-6018EN, **2006**.
4. Agilent CFT Backflush Brochure, publication number 5989-9804EN, **2013**.
5. Westland, J. Examining maximum residue levels for multiresidue pesticides in jasmine rice. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-9393EN, **2018**.
6. Westland, J. Meeting European Union maximum residue level regulations for pesticides in tea and honey. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-9238, **2018**.
7. ASTM Standard D6352 -15, 2015, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 ° F to 700 ° F by Gas Chromatography, *ASTM International*, West Conshohocken, PA. DOI 10.1520/D6352-15.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

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. 2018

Printed in Japan, December 14, 2018

5994-0550JAJP