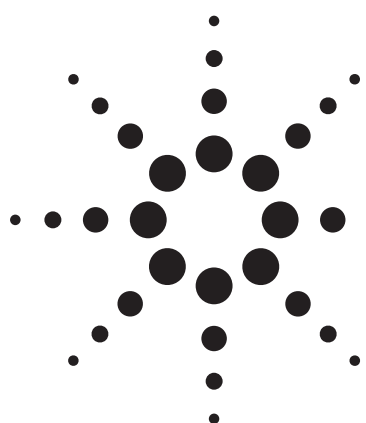


Agilent GS-OxyPLOTカラムの 独特な選択性と安定性に関する考察



アプリケーション

ガスクロマトグラフィ

著者

Yun Zou, Min Cai
Agilent Technologies (Shanghai) Co. Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R. China

概要

GS-OxyPLOTカラムの固定相には、アジレント独自の塩不活性化吸着剤が使用されています。GS-OxyPLOTカラムは、含酸素炭化水素で独特な選択性を示すほか、優れた安定性と再現性、長い寿命、広いアプリケーション範囲といった特性を備えています。

はじめに

各種のサンプルマトリックスに含まれる含酸素炭化水素の測定は、含酸素化合物が製品品質に直接影響を及ぼすことから、石油化学業界にとってはきわめて重要です。含酸素化合物が存在すると、触媒の汚染や不活性化が起こり、ダウンタイムやコストの増加につながるおそれがあります。ASTM (米国材料試験協会) は、ASTM D7059、D4815、D5599など、複数の含酸素化合物分析メソッドを開発しています。含酸素化合物には、エーテル、エステル、ケトン、アルコール、アルデヒドなどが含まれます。

メタノールは、軽質炭化水素流にしばしば存在する含酸素化合物です。たとえば、メタノールはパイプライン輸送中に炭化水

素の水和反応を防ぐために、天然ガスや原油に添加されます。そのため、微量レベルを含む広範囲な濃度で、軽質炭化水素のメタノール含有量を正確に測定することが重要となります。

これを実現するために、新しい多孔質層オープンチューブ (PLOT) キャピラリカラムのGS-OxyPLOTカラムを使用しました。GS-OxyPLOTの固定相は、アジレント独自の塩不活性化吸着剤を使用しており、低分子量の含酸素炭化水素に対して高いクロマトグラフィ選択性を備えている一方で、飽和炭化水素溶質との相互作用はほとんどありません[1]。

バックフラッシュやDeansスイッチといったキャピラリフロー技術を使えば、GS-OxyPLOTカラムは、自動車用燃料、原油、ガス状炭化水素といった複雑なマトリックスに含まれる微量含酸素不純物の分析に完全に対応できるソリューションとなります[2]。また、一部のサンプルについては、含酸素化合物を分離する分析カラムとしても利用できます。本アプリケーションでは、メタノールを例にとり、GS-OxyPLOTカラムの性能を調査しました。

実験手法

スプリット／スプリットレスキャピラリ注入口、水素炎イオン化検出器 (FID)、Agilent 7683自動液体サンプラ (ALS) を備えたAgilent 7890A GCシステムおよび6890N GCシステムを用いて、実験を行いました。スプリット／スプリットレス注入口には、長寿命セプタム (部品番号5183-4761) とスプリット／スプリットレス注入ライナー (部品番号5183-4711) を用いました。注入には10- μ Lシリンジ (部品番号9301-0714) を使用しました。ガラス製インジケータ付き水分トラップ (部品番号LGMT-2-HP)、酸素トラップ (部品番号BOT-2)、



Agilent Technologies

炭化水素トラップ（部品番号5060-9096）を設置しました。すべての機器のコントロール、データ採取、データ解析にはAgilent ChemStationを使用しました。

結果と考察

ノルマル炭化水素およびメタノールの分析

ノルマル炭化水素とメタノールの混合物を、次の概算濃度% (w/w)で調整しました: n-ペンタン34.8%、n-ヘキサン12.8%、n-ヘプタン1.8%、n-オクタン1.9%、n-ノナン2.1%、n-デカン3.9%、n-ウンデカン2.1%、n-ドデカン9.8%、n-トリデカン11.8%、n-テトラデカン4.7%、n-ペンタデカン2.4%、n-ヘキサデカン4.5%、n-ヘプタデカン2.4%、n-オクタデカン1.0%、n-エイコサン0.9%、n-ドコサン0.9%、n-テトラコサン1.1%、メタノール0.8%。

分析条件を表1に示しています。ノルマル炭化水素とメタノールの分析には、GS-OxyPLOTカラム（部品番号115-4912）を使用しました。GCクロマトグラムを図1に示しています。

表1. ノルマル炭化水素とメタノール分析の条件

カラム	GS-OxyPLOT、10 m × 0.53 mm × 10 μm (部品番号115-4912)
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、 40 cm/s @ 50 °C
注入口	スプリット/スプリットレス (325 °C)
スプリット比	80:1
オープン温度	50 °C (2分) ; 10 °C/minで290 °Cへ(2分)
ポストラン	300 °C (2分)
検出器	FID (325 °C)
注入量	0.2 μL

図1からは、GS-OxyPLOTカラムがメタノールに関して独自の保持特性を持っていることがわかります。沸点の低い炭化水素は固定相での保持力が低く、FIDにおいてきわめて早い溶出がみられました。メタノールは、n-C14の後に溶出しました。炭化水素マトリックスから一切の干渉を受けずに定量することが可能で、このカラムが幅広い炭化水素流における微量メタノール分析に適していることを証明しています。

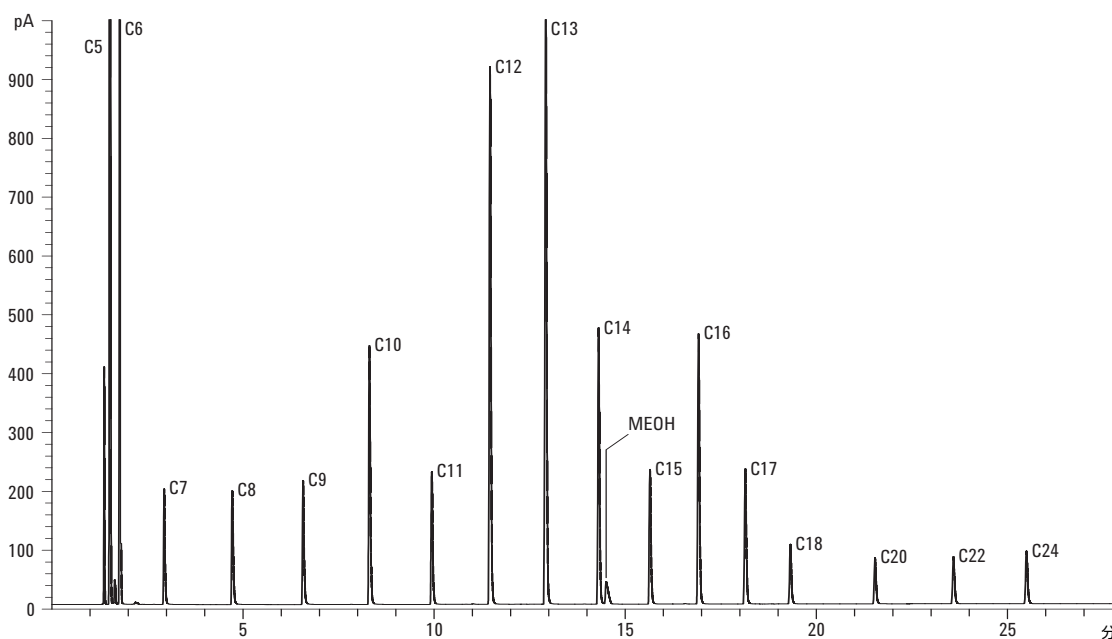


図1. GS-OxyPLOTカラム (10 m × 0.53 mm × 10 μm) を用いたノルマル炭化水素およびメタノールの分析

また、オープン温度が290℃に上昇したときにも、ベースラインはきわめて平坦でした。GS-OxyPLOTの温度上限は290℃よりも高い350℃で、ブリードもほとんどありません。そのため、幅広く応用でき、長期間にわたって信頼性の高い分析結果を維持することが可能です。

アルコールの分析

メタノールからラウリルアルコールまでの各種の第一級アルコールを含む混合物を、昇温プログラムメソッドを用いてGS-OxyPLOTカラムで分析しました。表2にアルコール分離の条件を、図2に分析により得られたクロマトグラムを示しています。

サンプル

サンプルの概算濃度 (v/v) は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デシルアルコール、ラウリルアルコールをトルエン中で各1%としました。

表2. アルコール分析の条件

カラム	GS-OxyPLOT、10 m × 0.53 mm × 10 μm
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、40 cm/s (150℃)
注入口	スプリット/スプリットレス (325 °C)
スプリット比	50:1
オープン温度	150 °C (0分) ; 10 °C/minで300 °Cへ (5分)
検出器	FID (325 °C)
注入量	0.2 μL

図2に示すように、分析時間15分以内にすべてのアルコールが分離され、良好なピーク形状で溶出しました。この実験では、オープン温度を300℃に設定しました。アジレントのGS-Oxy-PLOT固定相は、最先端のダイナミックコーティング処理が施されているため、コーティング粒子に起因する検出器スパイクはほとんど見られません[3]。

アルコール類、特にデシルアルコールとラウリルアルコールの粘度が高いため、キャリーオーバーが問題になる場合は、注入毎にニードルを洗浄する必要があります。

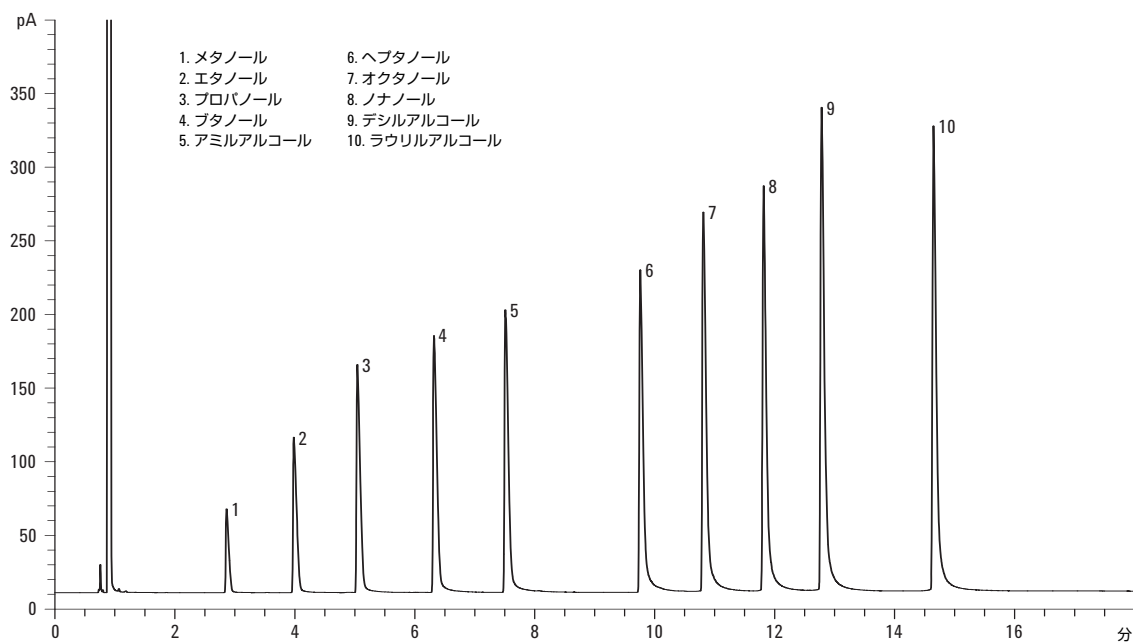


図2. GS-OxyPLOT (10 m×0.53 mm×10 μm)を用いたアルコール類の分離

GS-OxyPLOTの選択性における温度の影響

極性のある固定相の場合、温度は選択性に直接的な影響を及ぼします。GS-OxyPLOTはきわめて高い極性を有しています。ノルマル炭化水素とメタノールの分析では、メタノールがn-C14の後に溶出しました。メタノール、n-テトラデカン、n-ペンタデカンを含む混合物を用いて、等温コヴァッツ保持インデックスを調べました。オープン温度は、それぞれ150、200、220、250℃に設定しました(表3)。コヴァッツ保持インデックスとオープン温度の関係を表4に示しています。

表3. コヴァッツ保持インデックステストの条件

カラム	GS-OxyPLOT、10 m × 0.53 mm × 10 μm
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、30 cm/s (150 °C)
注入口	スプリット/スプリットレス (250 °C) スプリット比100:1
オープン温度	それぞれ150、200、220、250 °C ; 等温
検出器	FID (250 °C)
注入量	0.2 μL

表4. コヴァッツ保持インデックスとオープン温度 (n > 3)

オープン温度	150 °C	200 °C	220 °C	250 °C
LOT1	1419	1418	1418	1413
LOT2	1420	1421	1419	1417

保持インデックス (Ix) は、以下の方程式を用いて計算しました。

$$Ix = 100n + 100[\log(t_x) - \log(t_n)] / [\log(t_{n+1}) - \log(t_n)]$$

tnおよびtn+1は、化合物Xの直前および直後に溶出する参照n-アルカン炭化水素のリテンションタイムです。txは、化合物Xのリテンションタイムです。ここでは、化合物Xはメタノール、参照n-アルカン炭化水素はn-テトラデカンとn-ペンタデカンです。

表4は、2つの異なるGS-OxyPLOTカラムにおけるコヴァッツ保持インデックスの再現性が優れていることを示しています。メタノールの保持インデックスの変化は、温度差が100℃を超えても、10インデックス単位未満に収まっています。したがって、オープン温度が150℃から250℃に変化しても、GS-Oxy-PLOTカラムの選択性にはほとんど影響がないと言えます。

GS-OxyPLOTにおける水の影響

一部のPLOTカラムは水を吸収し、その結果、分析物のリテンションタイムや選択性が変化することがあります。そのため、

カラム性能は水の存在に大きく影響されます。注入前に手間のかかる溶媒抽出を実施することもできますが、一部のケースでは、水分を含むサンプルの注入が避けられないこともあります。

GCの観点から言えば、水は理想的とはとうてい言えない溶媒です。水に付随する問題としては、気化体積が大きいこと、多くの固定相が湿潤性と溶解性が低いこと、検出器に関する問題、固定相への化学的ダメージなどがあります。水の影響を調べるために、約1500回の分析に使用したGS-OxyPLOTカラムについて、100%水サンプルを注入する前と注入後の結果を検証しました。

水は気化体積の大きい物質です。水の気化体積 (1-μLを注入する場合) は、注入口ライナの物理的容量 (通常200~900 μL) を軽く上回ります。この実験に用いたライナ (部品番号5183-4711) の容量は870 μLです。したがって、注入量を0.2 μLに設定しました。表5に水分テストの条件を、図3にテストにより得られたクロマトグラムを示しています。

表5. 水分テストの条件

カラム	GS-OxyPLOT、10 m × 0.53 mm × 10 μm
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、38 cm/s (150 °C)
注入口	スプリット/スプリットレス (300 °C) スプリット比15:1
オープン温度	150 °C等温、ポストラン:300 °C (5分)
検出器	FID (300 °C)、H2: 45mL/min、空気: 400 mL/min、メークアップ: 30 mL/min
注入量	0.2 μL
サンプル	0.1% n-ドデカン、メチルtert-ブチルエーテル、n-トリデカン、イソブチルアルデヒド、n-テトラデカン、メタノール、アセトン、n-ペンタデカン

図3に示すように、水を100回にわたって注入した後でも、n-ペンタデカンの面積は注入前と同じに保たれました。しかし、水注入前と比べて、100回注入後のメタノール (ピーク6) の面積は50%減少し、アセトン (ピーク7) の面積は14.4%減少しました (表6参照)。この結果は、水がGS-OxyPLOTの活性に影響を及ぼすことを示しています。特にメタノールやアセトンといった、比較的分子量の低い含酸素化合物の分析では、その影響が大きくなります。

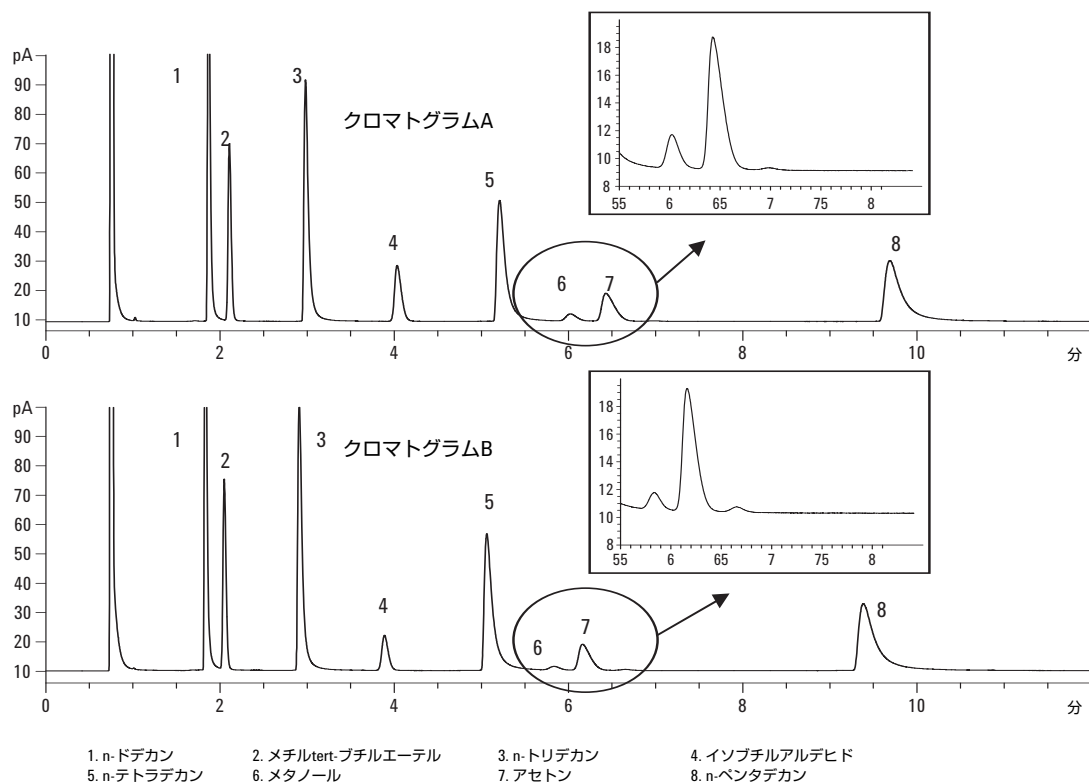


図3. 水100回注入前(A)と後(B)のテスト混合物分離の比較

リテンションタイムとカラム効率については、大きな影響は受けていません。100回の水注入後、C15のリテンションタイムは9.689分から9.384分に、C15のカラム効率は14,792から14,781に変化しました。

カラムを300℃で2時間、その後250℃で12時間維持し、コンディショニングを行いました。図4と表6では、コンディショニングによりGS-OxyPLOT相を再生できることが明確に示されています。

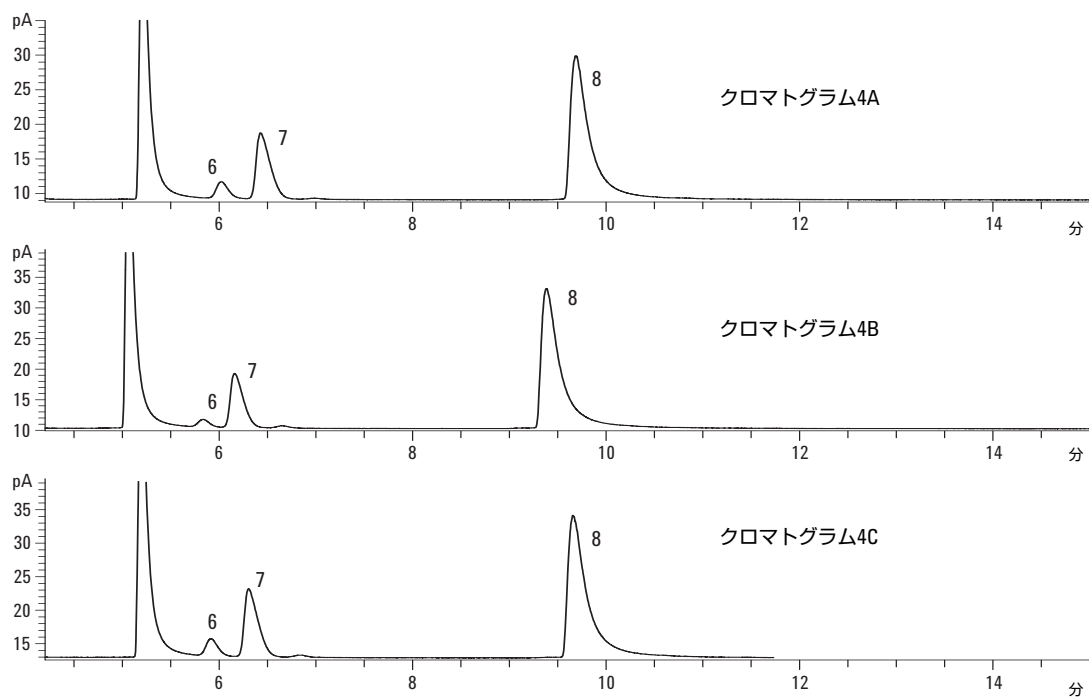


図4. GS-OxyPLOTにおけるテストサンプルのクロマトグラム比較

4A. 水注入前。4B. 水100回注入後。4C. カラムのコンディショニング後。

表6. テスト混合物分離の比較

	メタノール			アセトン			n-ペンタデカン		
	水注入前	水100回 注入後	カラム コンディショ ニング後	水注入前	水100回 注入後	カラム コンディショ ニング後	水注入前	水100回 注入後	カラム コンディショ ニング後
RT (分)	6.022	5.835	5.915	6.429	6.160	6.305	9.689	9.384	9.658
面積	20.23	9.18	20.88	94.53	80.92	98.07	277.79	287.7	287.9
段数	11887	12920	11616	9532	10357	9573	14792	14781	15100

GS-OxyPLOTカラムのコンディショニング後、ピーク面積とリテンションタイムの再現性を測定しました。図5と表7に示すように、GS-OxyPLOTカラムにおける5回のテストサンプル分析では、リテンションタイムの精度がきわめて高く、相対標準偏差 (RSD%) は0.6%未満でした。ピーク面積のRSD%は2.5%を下回りました。この結果は、コンディショニングによりカラム性能が回復することを証明しています。

メタノールの測定

以下のメタノール分析は、ASTM D7059 [4]: 「多次元ガスクロマトグラフィを用いた原油中メタノール測定の標準テスト手法」に従って実施しました。FIDを用いたガスクロマトグラフィにより、内部標準法を用いてGS-OxyPLOTカラムでメタノールを測定しました。

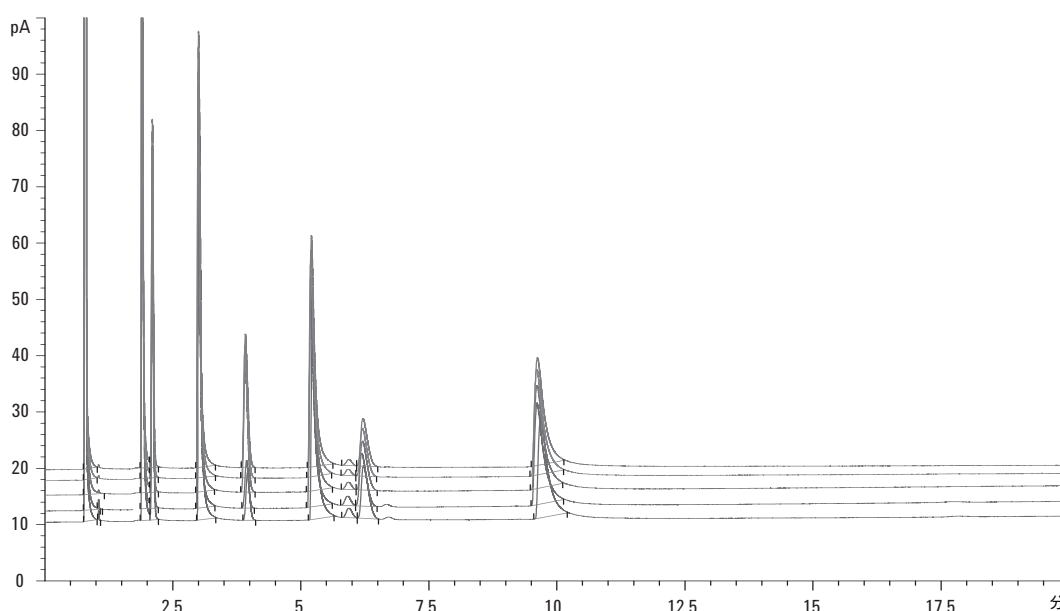


図5. GS-OxyPLOTを用いた分析結果5回の重ね書き (カラムコンディショニング後)

表7. GS-OxyPLOTのピーク面積およびリテンションタイムの再現性 (カラムコンディショニング後)

化合物 (溶出順)	ドデカン	MTBE	トリデカン	イソブチル アルデヒド	テトラデカン	MeOH	アセトン	n-C15
面積RSD% (N = 5)	1.18	1.58	1.59	2.49	1.15	2.12	1.98	1.82
面積RSD% (N = 5)	0.18	0.12	0.26	0.55	0.29	0.16	0.19	0.33

試薬とサンプル

キャリアガス、ヘリウム、純度99.95%以上

メタノール、純度99.9%以上

1-プロパノール、純度99.9%以上、500 ppm未満のメタノールを含む

トルエン、純度99.9%以上、0.5 ppm未満のメタノールを含む

内部標準として500 ppm (m/m) の1-プロパノールを含むメタノール5、25、125、250、500、1,000、1,500 ppm (m/m) のキャリブレーションサンプルをトルエンで調整しました。キャリブレーションサンプルは、しっかりと密封した容器に入れ、5℃未満の冷暗所で保管する必要があります。

直線性

表8に記載の条件を用いて、メタノールのキャリブレーションサンプルを分析しました。メタノールおよび1-プロパノール内部標準のレスポンス比をそれぞれの濃度に対してプロットし、

直線性を図示しています(図6参照)。メタノールでは、5～1,500 ppmの範囲で良好な直線性が得られました。検量線の相関値 r^2 は0.999を上回っています。

図7と図8では、5 ppmおよび1500 ppmのメタノールのクロマトグラムを示しています。1500 ppmという比較的高い濃度でも、メタノールは良好なピーク形状を維持しています。5 ppmのメタノールのクロマトグラムを用いて算出した定量下限 (LOQ) は、1 ppmでした。

表8. 検量線のシステム設定

カラム	GS-OxyPLOT、10 m × 0.53 mm × 10 μm
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、50 cm/s (150 °C)
注入口	スプリット/スプリットレス (250 °C) スプリット比10:1
オープン温度	150 °C (3分) ; 20/minで300 °Cへ (5分)
検出器	FID (325 °C)
注入量	1 μL

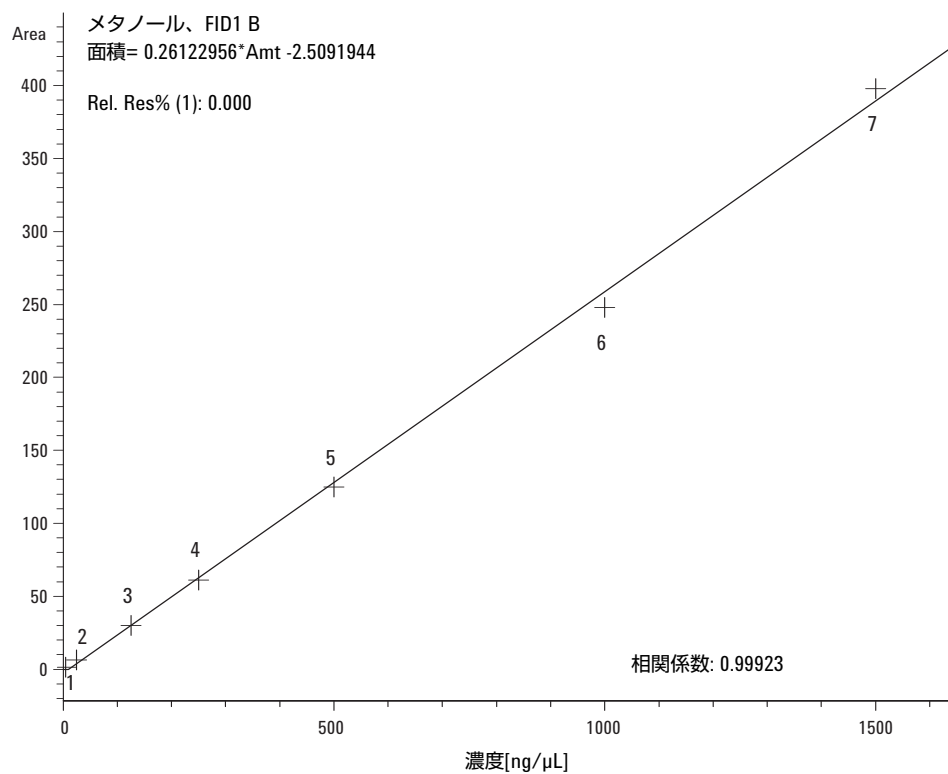


図6. トルエン中メタノールの検量線

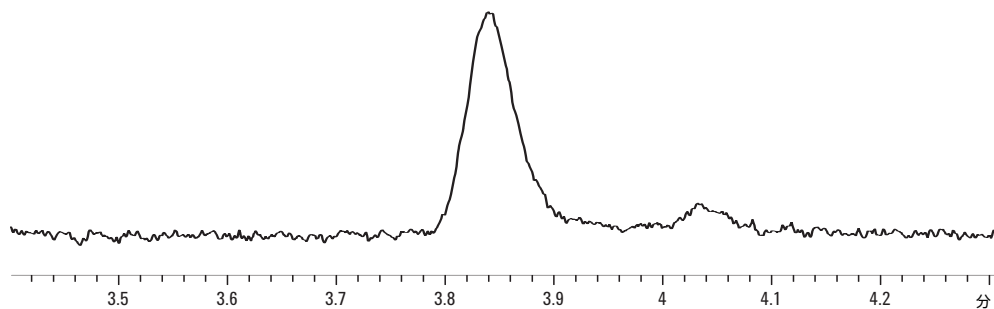


図7. トルエン中5 ppmメタノールのテストサンプル

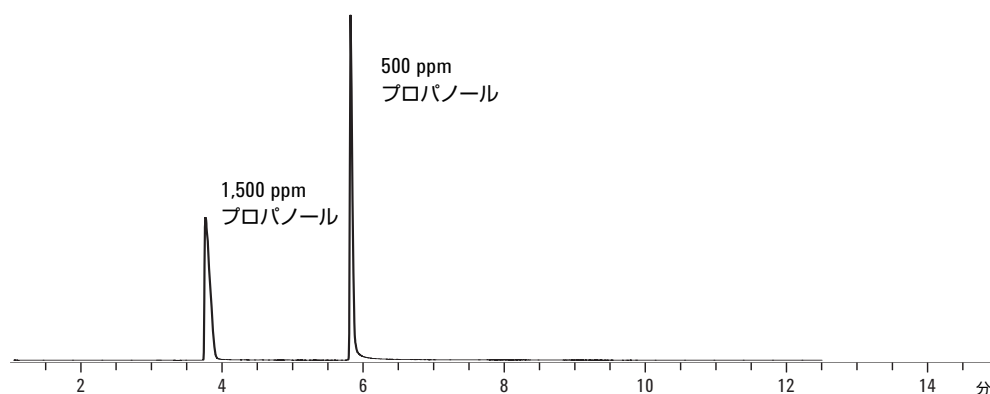


図8. トルエン中1,500 ppmメタノールのテストサンプル

再現性

GS-OxyPLOTの再現性を表9に示しています。ここに示す値は、複数の濃度 (25、125、1,500 ppm) のメタノールを異なる日に繰り返し分析して得られたものです。注入にはALSを使用しました。同日中の分析においても日間の分析においても、RSDは3%未満でした。この数字は、この種の測定としてはきわめて低いものです。

寿命

表5に記載の条件を用いて、メタノールを1500回注入した後のGS-OxyPLOTカラムでテストサンプルを分析しました。このテストの結果は、カラムの寿命が長いことを示しています。GS-OxyPLOTカラムは、各化合物で優れた分離能を維持しており、n-ペンタデカンではメートルあたりの段数が1,482という高い効率を示しました (図9参照)。

表9. 異なる濃度 (25、125、1,500 ppm) のメタノール分析における同日中および日間の相対標準偏差

日	25 ppm (平均)	RSD (%)	125 ppm (平均)	RSD (%)	1,500 ppm (平均)	RSD (%)
D 1	25.2	0.46	123.9	0.45	1507.3	0.55
D 2	25.3	1.53	123.2	0.79	1494.4	0.45
D 3	24.4	0.36	125.4	1.71	1523.5	0.35
D 4	25.9	1.06	123.0	0.90	1537.8	0.51
D 5	23.9	0.44	121.1	0.76	1502.4	1.03
標準偏差	0.7		1.70		17.4	
平均	24.97		123.6		1513.1	
RSD (%)	2.8		1.37		1.15	

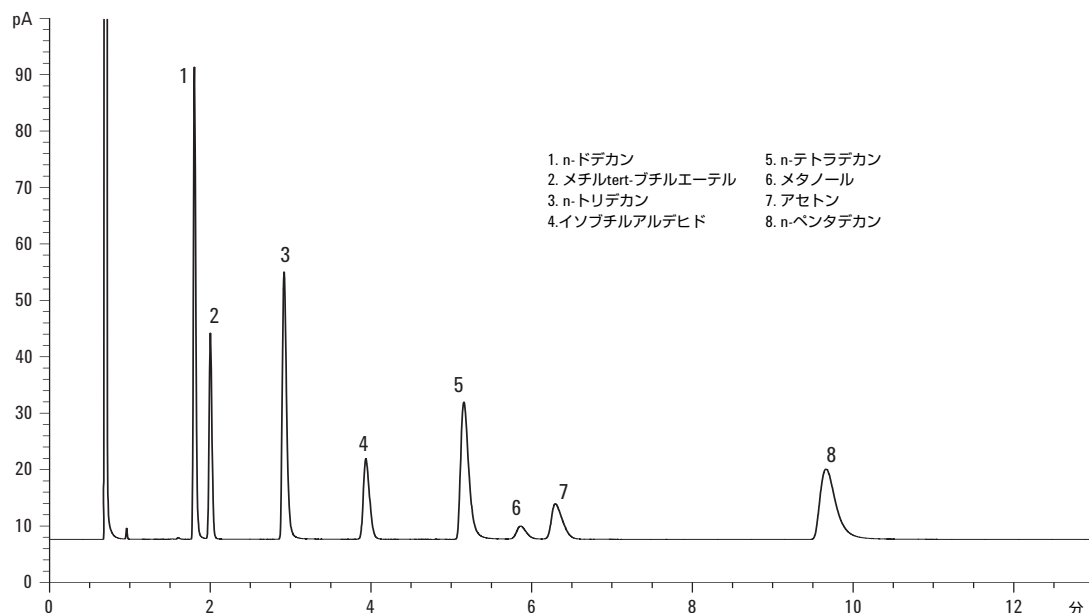


図9. 1500回注入後に行なった混合物分析のクロマトグラム

結論

GS-OxyPLOTは、含酸素化合物において優れた保持力と選択性を備えています。GS-OxyPLOTを使えば、C24までのノルマルアルカンとラウリルアルコールまでの第一級アルコールを、350℃のプログラム温度上限の範囲内で溶出できます。メタノールはn-C14の後に溶出し、保持インデックスは1,400を上回ります。保持インデックスは150～250℃でほぼ一定に保たれるため、幅広い炭化水素流に含まれる低濃度のメタノールを測定することができます。

メタノールは通常、5 ppmという低い濃度で測定する必要があります。GS-OxyPLOTは、5～1,500 ppmの濃度で優れた直線性を示します。また、このカラムは安定性がきわめて高く、寿命が長いことも証明されています。

GS-OxyPLOTは、サンプル中に含まれる少量の水に対する耐性も備えています。コンディショニングによりカラム性能を回復させることも可能です。

GS-OxyPLOTは、単一カラムシステムや多次元GCシステムに利用できます。このカラムを使えば、化学および石油化学業界の含酸素化合物分析において、独自の特長を持つソリューションが実現します。

参考文献

1. A. K. Vickers 「GS-OxyPLOT カラム：含酸素炭化水素のGC 分析に最適なカラム」、資料番号5989-6447JAJP、2007年3月
2. 「アジレントJ&W GS-OxyPLOTキャピラリーGCカラム」、資料番号 5989-6489JAJP
3. A. K. Vickers, A 'Solid' Alternative for Analyzing Oxygenated Hydrocarbons - Agilent's New Capillary GC PLOT Column, Agilent Technologies publication 5989-6323EN、2006年2月
4. Standard test method for the determination of methanol in crude oils by multidimensional gas chromatography, ASTM D7059-04、2004年7月

詳細情報

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。

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan
June 17, 2008
5989-8771JAJP



Agilent Technologies