Agilent LTM (低熱質量) GC および同時デュアルタワー注入を使用した超高速全石油炭化水素量 (TPH) 分析

アプリケーション

環境

著者

Wei Luan
Agilent Technologies (Shanghai)
Co., Ltd.
412 Ying Lun Road
Shanghai 200131
China

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington DE 19808
USA

概要

このアプリケーションノートでは、環境分析ラボにおける生産性の高い全石油炭化水素量 (TPH) 分析について説明します。アジレントの LTM (低熱質量) テクノロジを採用して、超高速ガスクロマトグラフィ (GC) 分離を実行しました。LTM テクノロジでは、フューズドシリカキャピラリカラムを、その周囲に取り付けた加熱および温度感知コンポーネントと組み合わせたカラムモジュールを使用します。このカラムモジュールは、非常に効率よく加熱および冷却できます。このアプリケーションノートでは、C_{10} から C_{44} の間で溶出する炭化水素の分析速度を大幅に向上させ、従来のメソッドの約 13 倍高速にすることができます。また、LTM モジュールの超高速冷却機能は、合計 GC サイクルタイムを 5.1 分に短縮できます。さらにアジレントの同時デュアルタワー注入を使用して、生産性をさらに 2 倍に向上させています。TPH 分析の生産性の総合結果は、2 サンプルあたり 5.1 分です。

Agilent Technologies

はじめに

全石油炭化水素量 (TPH) は、原油に由来する数百の化合物の総称です。世界中の多くの環境分析ラボでは、TPH の総量を分析して、石油、ガソリン、ディーゼル燃料などによる、水または土壌の汚染を TPH によって評価します。

Agilent LTM (低熱質量) システム (外部電源を除く) は、Agilent 7890A GC に追加で取り付けられる交換用 GC オーブンドアに組み込まれています。Agilent 6890 GC 用のバージョンも使用可能です。LTM システムの主要コンポーネントは、フューズドシリカキャピラリカラムを、その周囲に取り付けられた加熱および温度感知コンポーネントと組み合わせた LTM カラムモジュールです。LTM システムは、カラムの加熱と冷却を非常に効率よく行い、熱質量がはるかに高い従来の空気槽 GC オーブン技術に比べて分析サイクルタイムを大幅に短縮できます。

アジレントの GC メソッド変換ソフトウェアは、異なるカラムサイズ間でメソッドを同等かそれ以上の速度に変更するために使用される計算ソフトウェアです。このアプリケーションノートでは、30m のカラムを使用した 40 分間の分離が、LTM テクノロジを使用せずに、まず 15m のカラムによる 20 分間の分離に変換しました。次に、メソッドを、LTM を使用して5mカラムで 3.1 分以内 に変換しました。

LTM システムをベースとして、Agilent 7890A はデュアル分析チャンネルを行うことができます。LTM で実現された高速化に加えて、デュアル注入タワー、シングルサンプルトレイ、デュアルスプリット/スプリットレス注入口、およびデュアル検出器のコンフィグレーションを使用して、同時 TPH 分析を実行し、ラボの生産性を 2 倍にすることができます。

実験

標準試料前処理

Ultra Scientific (North Kingstown, Rhode Island, U.S.) のカスタムアルカン混合物質 (cus-908) には、表 1 に示す濃度の、n-デカン (C_{10}) から n-テトラテトラコンタン (C_{44}) までの n-アルカンがヘキサン中に含まれています。ジクロロメタンの希釈は、1.0、5.0、10.0、50.0、および 100.0µg/mL の濃度で行いました。

表 1. カスタムアルカン混合物質

成分	濃度、mg/mL	成分	濃度、mg/mL
n-デカン	0.2	n-テトラコサン	0.1
n-ドデカン	0.1	n-ヘキサコサン	0.1
n-テトラデカン	0.2	n-オクタコサン	0.1
n-ヘキサデカン	0.1	n-トリアコンタン	0.1
n-オクタデカン	0.1	n-ドトリアコンタン	0.1
n-エイコサン	0.1	n-ヘキサトリアコンタ	0.1
n-ドコサン	0.1	n-テトラコンタン	0.1
n-トリコサン	0.2	n-テトラテトラコンタン	0.1

サンプル前処理

土壌サンプルは、硫酸ナトリウムと混合して、過剰な水分を除去し、60 mL のジクロロメタンで 3 回超音波洗浄します。水サンプルは、2 L の別のファンネルに準備します。100mL のジクロロメタンを添加し、混合物質を約 2 分間自動的に撹拌しました。液液抽出法をさらに 2 回繰り返します。土壌サンプルについては 5 mL、水サンプルについては 1 mL になるまで抽出物をスチームバスで濃縮しました。抽出物は、指定されていない限り、シリカゲルで処理していません。

機器と条件

LTM システム搭載の Agilent 7890A GC、

G3440A	7890A シリーズ GC システム
#112	EPC を使用したスプリット/スプリットレス注入口 (2)
#211	EPC を使用したキャピラリ FID (2)
	オートインジェクタモジュール (2)
	オートサンプラトレイモジュール
G6579A	標準サイズの LTM カラムモジュール (100–2000LTM DB-5 5 M ×内径 0.32 mm、1.0 µm 標準 5 インチ LTM カラムモジュール) で使用するための 2 チャンネル LTM 操作用の LTM システムバンドル

ChemStation 32 ビットバージョン B.04.01

表2.　ガスクロマトグラフ条件

	オリジナル 1X メソッド	2X メソッド	LTM メソッド
GC			
Agilent Technologies 7890A			
注入口	EPC スプリット/ スプリットレス	EPC スプリット/ スプリットレス	EPC スプリット/ スプリットレス
モード	定圧	定圧	圧力プログラム
注入タイプ	スプリット	スプリット	スプリット
注入量 (µL)	1.0	1.0	1.0
注入口温度 (°C)	300	300	300
圧力 (psig)	30	14.319	13.1 (0.1 分)、 11.27 psi/min～ 30 (1.5 分)
ライナ	ヘリックスライナ、 オープンエンド、 不活性処理 (p/n 5188-5396)	ヘリックスライナ、 オープンエンド、 不活性処理 (p/n 5188-5396)	ヘリックスライナ、 オープンエンド、 不活性処理 (p/n 5188-5396)
スプリット比	2:1	2:1	2:1
ガスセーバ	2 分後に 20 mL/min	2 分後に 20 mL/min	2 分後に 20 mL/min
ガスの種類	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
サンプルオーバーラップ	GC 分析の終了後 2 分	GC 分析の終了後 2 分	GC 分析の終了後 2 分
オーブン	GCオーブン	GCオーブン	GC オーブン付き LTM モジュール (p/n G6579A) (300 °C、3.1 分)
初期オーブン温度 (°C)	40	40	40
初期オーブンホールド (分)	1	0.5	0.1
昇温レート (°C/min)	10	20	200
最終温度 (°C)	320	320	340
最終ホールド (分)	11	6.5	1.5
分析時間 (分)	40	21	3.1
冷却時間 (分)	5.4	5.4	2
サイクルタイム (分)	45.4	25.4	5
カラム			
タイプ	DB-5 (p/n 123-5032)	DB-5 (p/n 123-5012)	DB-5 (p/n*)
長さ (m)	30	15	5
内径 (mm)	0.32	0.32	0.32
膜厚 (um)	0.25	0.25	1.0
FID			
温度 (°C)	300	300	300
H_2 流量 (mL/min)	30	30	30
空気流量 (mL/min)	400	400	400
メークアップ流量 (mL/min)	25	25	25
サンプリングスピード (Hz)	50	50	50

*100–2000LTM DB-5 5 m x 内径 0.32 mm、1.0 µm標準 5 インチ LTM カラムモジュール

結果と考察

GC メソッド変換ソフトウェアを使用した、LTM システムとスケールアップによる n-アルカン混合物質の超高速分離

アプリケーションは、n-C_{10}、n-C_{12}～n-C_{44} までを含む n アルカンの標準混合物質の分析から開始します。図 1 では、3 つの異なるメソッドを同じタイムスケールで比較した、標準混合物質のクロマトグラムです。LTM システムでは、GC 分析時間を従来のメソッドよりも 10 倍以上高速にすることができます。冷却の点では、7890 高速オーブンなど従来の GC オーブンは、320 °C から 40 °C に冷却するのに約 5.4 分かかります。相対的に、LTM システムははるかに低い熱質量であるため、超高速冷却を実行できます。この分析では、LTM システムは、デュアルパラレル LTM モジュールの場合で 340 °C から 40 °C に冷却するのに約 2 分を要します。また、7890 サンプルトレイのサンプルオーバーラップは、最後の GC 分析の終了後に、GC オーブン冷却と平行してサンプルを前処理できます。LTM でのサイクルタイムは 5.1 分で、従来のメソッドより約 9 倍高速な分析を行うことができます。

分離度も、高速分析における重要項目です。図 2 は、各分析メソッドでの分離の比較です。これは、9 倍高速な LTM メソッドでも、n-アルカンのすべてのピークがベースライン分離されていることを示しています (速度はトータルサイクルタイムで計算)。結果は、個々のピークアマウントではなく TPH の合計量で計算され、ここでは ChemStation のピークグループ機能が採用されています。キャリブレーションは、標準混合物質を 1～100 ng/µL (ppm) を分析し行いました。ピークグループの平均 n-アルカンレスポンスファクタを用いた LTM メソッドの検量線を図 3 に示します。

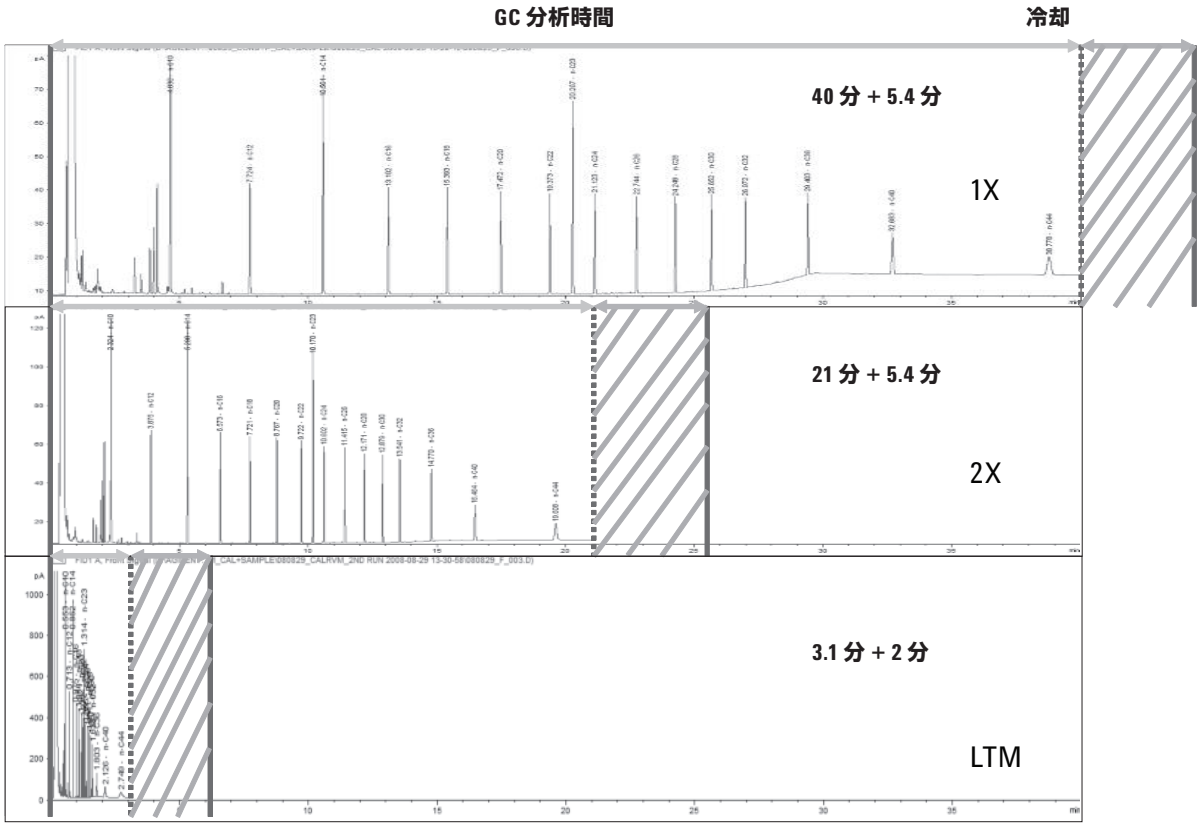


図1.　従来のメソッドと LTM メソッドの比較

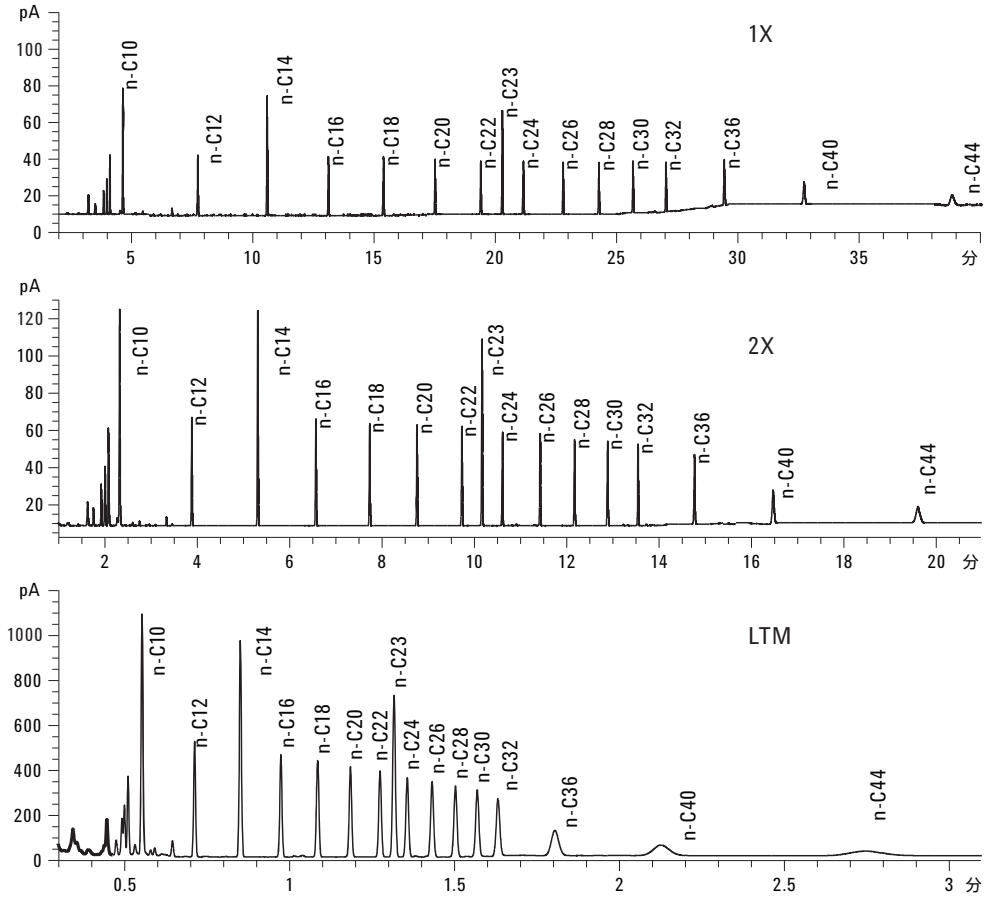


図 2.　図 1 の展開表示

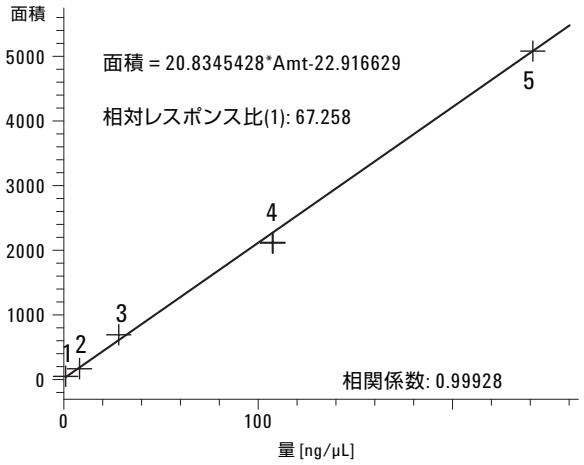


図 3.　ピークグループ後の LTM メソッドの検量線

Agilent デュアルタワー注入による同時デュアルチャンネル分析

Agilent 7890A および 6890 GC は、シングルサンプルトレイとデュアル注入タワー、注入口、カラム、および検出器のコンフィグレーションで、デュアルチャンネル分析を可能にします。通常、デュアルチャンネルコンフィグレーションは、異なる極性のカラムで異なるリテンションタイムを使用して、1 回の GC 分析で対象化合物を同定するために使用されます。ここでの目的は、2 つのシングルチャンネル機器と比較してはるかに低いコストでデュアル同一チャネルを使用して、ラボの生産性を 2 倍にすることです。図 4 に、デュアルタワー注入を 2 つの個別データファイルに分割するための検出器シグナル設定のオプションを 1 つ示します。図 5 は、同時デュアルタワー注入による 2 つのサンプルのクロマトグラムです。

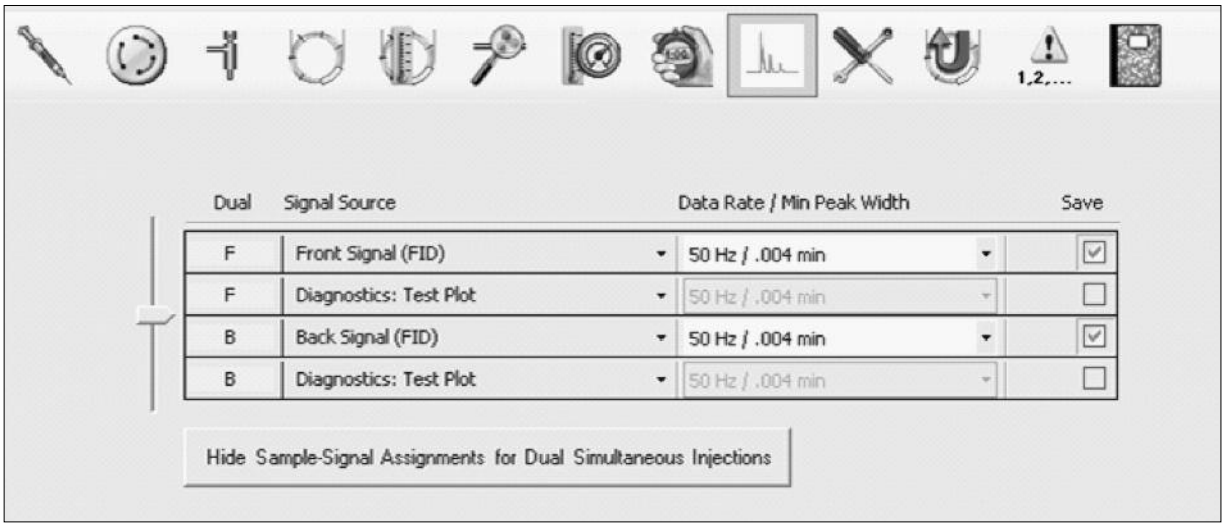


図 4.　2 つの個別データファイルを作成するためのデュアルタワー注入のシグナル設定

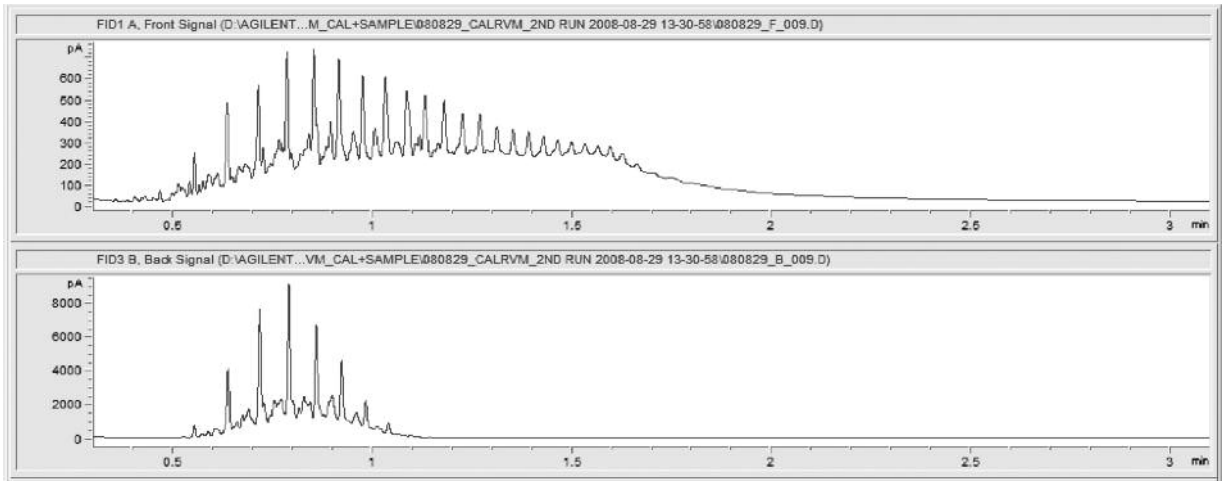


図 5.　同時デュアルタワー注入による 2 つのサンプルのクロマトグラム

ピークグループとピーク和を用いた TPH の定量分析

ピークグループにより、各 n- アルカンレスポンスファクタの平均を算出します。この平均レスポンスファクタを用いて、n-C_{10} と n-C_{44} の間で溶出する同定されていないピークを含む、各ピークの定量化を行います。化合物ピークグループの詳細と同定されていないピークのキャリブレーション設定を図 6 に示します。

TPH 分析での他の要件は、n-C_{10} と n-C_{44} の間のすべての溶出時間範囲を定量化して、n-アルカンだけでなくすべての石油炭化水素を計算することです。ChemStation 積分イベント表のベースラインホールドとピーク和は、この要件を満たすために必要です。関連する設定を図 7 に示します。例として、実際のサンプルの積分結果を図 8 に示します。

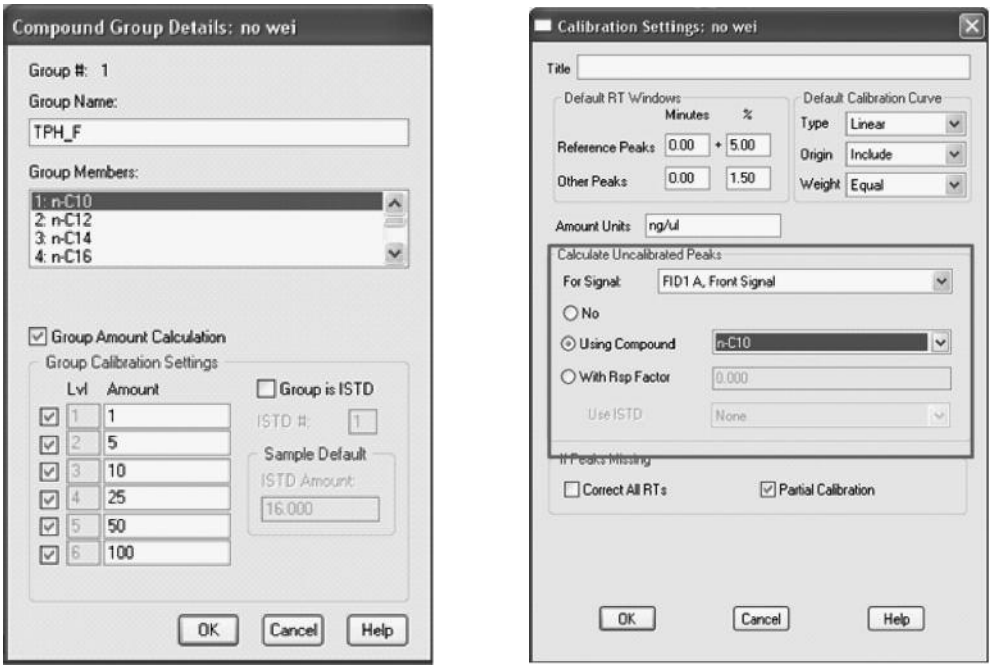


図 6. ChemStation におけるピークグループ (左) と同定されていないピークのキャリブレーション設定 (右)

Time	Integration Events	Value
Initial	Slope Sensitivity	10
Initial	Peak Width	0.04
Initial	Area Reject	1
Initial	Height Reject	1
Initial	Shoulders	OFF
0.000	Integration	OFF
4.560	Area Sum	ON
4.560	Baseline Hold	ON
4.560	Integration	ON
39.100	Integration	OFF
39.100	Area Sum	OFF

図 7. ChemStation 積分イベント表のベースラインホールドとピーク和設定

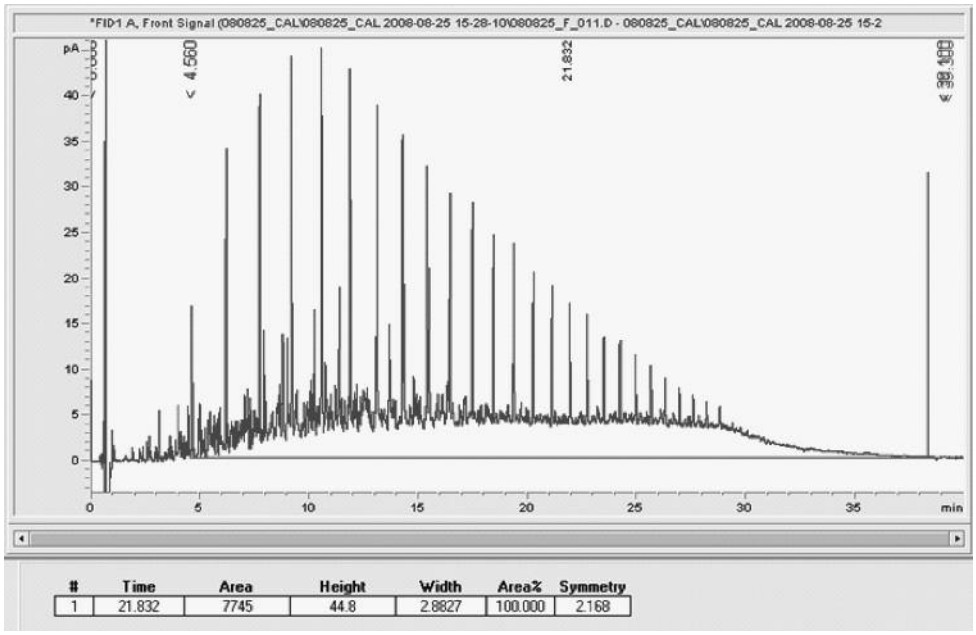


図 8.　ベースラインホールドとピーク和の後の実際のサンプルの積分結果

実際のサンプル分析

ピークグループとピーク和を行い積分した後、定量結果を実際のサンプルの TPH の総量としてレポートできます。3 つの異なるメソッドでの定量結果を比較すると (表 3) 、超高速 LTM メソッドによる実際のサンプル分析結果が従来のメソッドとほぼ同様な結果であることがわかります。

表 3.　3 つの異なるメソッドでの定量結果の比較

	TPH 濃度 (µg/mL)
オリジナルメソッド (30 m)	1097
2X メソッド (15 m)	920
LTM メソッド (5 m)	909

結論

Agilent LTM システムの低熱質量は、非常に効率的なカラムの加熱と冷却を実行可能で、ここでは、高いラボ生産性という要件を満たすための超高速 TPH 分析の開発に使用しました。さらに、デュアルタワー注入を使用して、はるかに低いコストで生産性を 2 倍にできます。LTM システムとデュアルタワー注入での最終ソリューションは、2 サンプル当たり 5.1 分で TPH 分析を実行できます。総合的な生産性は、シングルチャンネルシステムの従来の分析に比べて 18 倍に向上します。

参考文献

1. 「Agilentガスクロマトグラフ用低熱質量 (LTM) システム」、資料番号 5989-8711JAJP, June 2008
2. Wei Luan, Chuanhong Tu, and Michael Woodman, 「フラクションコレクタ付LC とGC/MS による土壌中の石油系炭化水素の分析」、資料番号 5989-6012JAJP, April 2007

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。

www.agilent.com/chem/jp

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
Published in Japan
November 18, 2008
5990-3201JAJP

Agilent Technologies