# デュアル LTM シリーズ II システムとフローモジュレータを使用した包括的 GCxGC

アプリケーションノート

石油・石油化学


## 著者

Roger L Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd
Wilmington, DE
19808



## 概要

3 つの昇温プログラムが可能なオーブンを用いた、フローモジュレーションベースの包括的 GCxGC システムを紹介します。1 次分離は 7890A GC のエアバスオーブンで行い、2 次分離は 5 インチ LTM シリーズ II モジュール 2 つで同時に行います。すべてのカラムは、コンスタントフローモードで動作します。オーブン温度プログラムは、各カラムで個別に調節します。一般に、サンプルから最大限の情報を引き出すために、極性と相比の異なる 2 つの LTM カラムを使用します。一般的なカラム構成は、1 次カラムが 20 m x 0.18 mm x 0.18 µm DB5ms、LTM モジュール 1 が 7 m x 0.25 mm x 0.2 µm HP-INNOWax、LTM モジュール 2 が 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm DB17HT です。それ以外にも、さまざまなカラムの組み合わせが可能です。


Agilent Technologies

## はじめに

従来のフローモジュレータでの GCxGC は、一般に 1 つの 1 次カラムと 1 つの 2 次カラムで構成され、どちらのカラムにも同じ温度プログラムが適用されます。基本的な 1 オーブンシステムは、すでに過去のアプリケーションノートで紹介されています [1,2]。フローモジュレーションは、1 次と 2 次カラムのあいだの高流量差をもとにしているため、動作に冷媒を必要としないという利点があります。

1 オーブンシステムでは、有意な 2D データを生成し、ラップアラウンドエフェクトを避けるために、1 次カラムと 2 次カラムのあいだでリテンションファクター (k) を慎重に一致させる必要があります。ラップアラウンドエフェクトは、2 次カラムに導入された分析対象物が 1 回のモジュレーションサイクルで溶出しない場合に生じます。とはいえ、1 オーブンシステムは、さまざまなアプリケーションで広く使用されており、k が適切に一致していれば良好に機能します。

フローモジュレーション GCxGC は、すべてのカラムがコンスタントフローモードで動作する場合に、もっとも効果を発揮します。Low Thermal Mass (LTM) シリーズ II システムは、すべてのパラメータをコントロールできる GC および MSD ChemStations、Agilent 7890A ファームウェアに完全に統合されています。この統合により、LTM をコンスタントフローで使用することが可能になっているため、システムをフローモジュレーション GCxGC 7890 システムに容易に変更することができます。

## 実験手法

システムの概略図を図 1 に示しています。キャピラリフローテクノロジー (CFT) スプリッタを用いて、CTF モジュレータからのフローを 2 つの LTM カラムに直接つなげ、デュアルチャンネル GCxGC 分析をおこないます。各カラムには、個別の温度プログラムが用いられます。

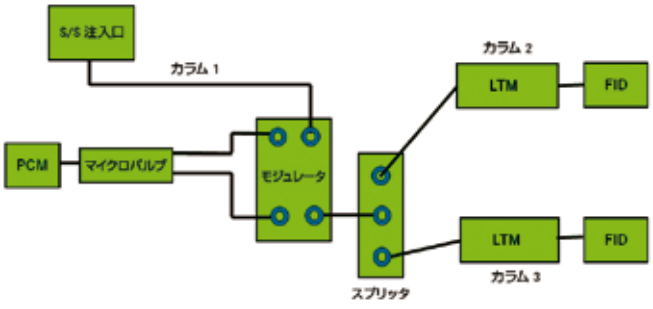



図 1. デュアル LTM GCxGC システムの概略図

ロード状態および注入状態におけるフローモジュレータの動作図を図 2 に示しています。1 次カラムからの溶出化合物がコレクションチャンネルを満たし、大規模な拡散やオーバーフィルが生じる前に、3 方向バルブが切り替わり、PCM で制御された高流量 (21 mL/min) により、チャンネル内の化合物が 2 つの 2 次カラムに注入されます。その後、ユーザーの定義した採取および注入時間に従って、モジュレーションサイクルが繰り返されます。

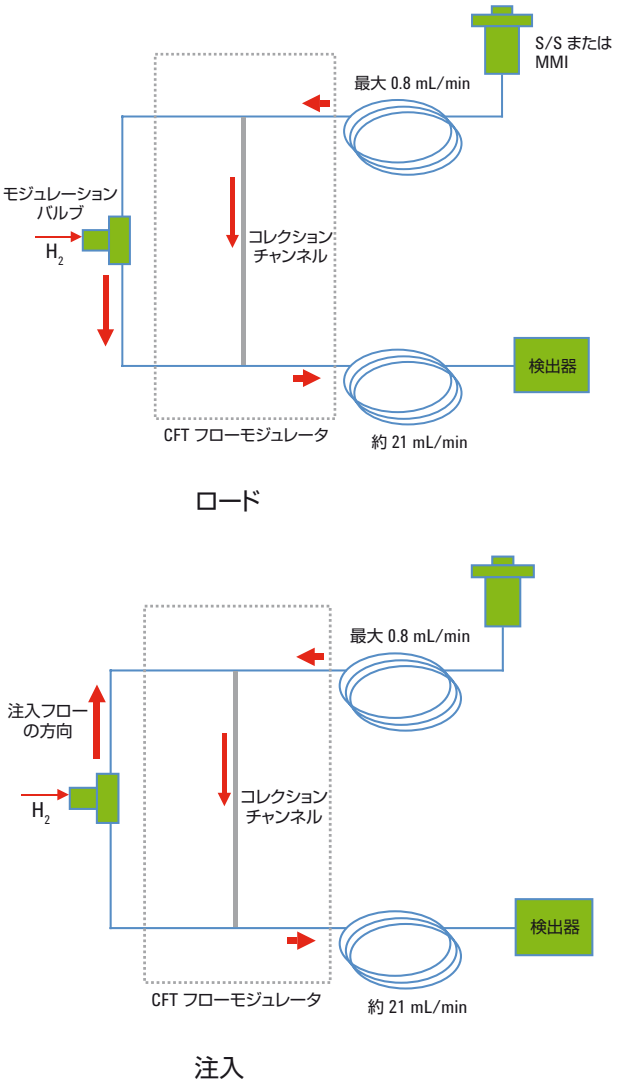



図 2. ロード状態と注入状態におけるフローモジュレータの動作図

カラム 1 の流量は、カラム寸法によって異なりますが、0.8 mL/min を超えることはできません。図 3 は、モジュレーション時間とカラム 1 流量の関係を示しています。

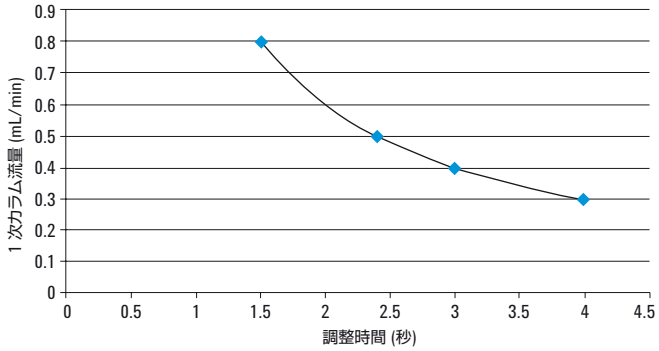



図 3. モジュレーション時間と 1 次カラム流量の関係

再び図 1 を見てみましょう。LTM カラム流量は 1 つの PCM により制御されているため、カラムの寸法が同じであれば、カラム流量はどちらのモジュールでも同じになります。そうでない場合は、Chemstation 中のカラムコンフィグにおいて、21 mL/min 以上で長いカラムまたはより抵抗のあるカラムを制御するように、PCM を設定する必要があります。そうすると、LTM カラムの流量が高くなります。したがって、2 つの LTM カラムの長さが大きく異ならないようにすることを推奨します。また、2 次カラムを 0.25 mm ID に保つのが理想です。この実験では、2 つの LTM カラムは、いずれも 5 m か、5 m と 7 m のものを使用しました。システムの Chemstation カラムコンフィグ画面の例を図 4 に示しています。

| | Column | Calibration Results | Inlet | Outlet | Heated By |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Agilent 19091J-413: 400 °C: 7 m x 250 µm x 0.25 µm<br>Additional Segments:<br>inSeg Heated By Oven: 0.5 m x 250 µm x 0 µm<br>outSeg Heated By Oven: 0.5 m x 250 µm x 0 µm<br>HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxan: <Not Inventoried> | Uncalibrated | PCM A-1 | Front Detector | LTM-II |
| 2 | J&W Custom LTM 5M: 320 °C: 5 m x 250 µm x 0.15 µm<br>Additional Segments:<br>inSeg Heated By Oven: 0.3 m x 250 µm x 0 µm<br>outSeg Heated By Oven: 0.6 m x 250 µm x 0 µm<br>LTM 5M x 0.25 x 0.25: <Not Inventoried> | Uncalibrated | PCM A-1 | Back Detector | LTM-II |
| 3 | 450 °C: 20 m x 180 µm x 0.18 µm<br>restrictor: <Not Inventoried> | Uncalibrated | Front Inlet | PCM A-1 | Oven |

図 4. 3 つのカラムすべてを示す GC Chemstation のカラムコンフィグ画面

## ハードウェア

Agilent 7890A GC、S/S 注入口およびデュアル FID 搭載

| | |
|---|---|
| フローモジュレータ | G3440A オプション 887、および G3487A |
| 既存の GC に追加する場合 | G3486A |
| CFT パージ無しスプリッタ | キット : G3181-64010 |
| LTM シリーズ II | G6680A、2 チャンネル、5 インチシステム、2 電源 |

## ファームウェアと Chemstation

| | |
|---|---|
| Agilent 7890A ファームウェア | A.01.12.1 以上 |
| ChemStation | B.04.03 DSP1、LTM II ソフトウェア搭載 |

## 一般的なパラメータ

| | |
|---|---|
| キャリアガス | 水素 |
| 1 次カラム | 20 m x 0.18 mm x 0.18 µm HP-1 |
| LTM モジュール 1 | 7m x 0.25 mm x 0.25 µm HP- INNOWax、または 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm HP- INNOWax |
| LTM モジュール 2 | 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm DB17HT |
| 1 次カラム流速 | 0.35 mL/min、開始圧力 27.6 psi |
| LTM 1 | 20 mL/min、開始圧力 25.6 psi (7 m カラム) |
| LTM 2 | 29 mL/min |
| 注入口 | スプリット/スプリットレス、280 °C、200～600 : 1 |
| 1 次オーブンプログラム | 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C /min |
| LTM 1 プログラム | 55 °C (3 分)～270 °C @ 5 °C /min |
| LTM 2 プログラム | 60 °C (5 分)～300 °C @ 3 °C /min |
| LTM InSeq リテンションギャップ | 0.5 m x 0.25 mm |
| LTM OutSeg リテンションギャップ | 0.5 m x 0.25 mm |
| 検出器 | デュアル FID、300 °C |

## GCxGC パラメータ

| | |
|---|---|
| ロード時間 | 2.700 秒 |
| 注入時間 | 0.090 秒 |
| モジュレーション時間 | 2.799 秒 |

## GCxGC データ処理ソフトウェア

GC Image、バージョン 2.1b4

## 結果と考察

フローモジュレーション GCxGC では、1 次カラムと 2 次カラムで独立したオーブンを使用することで、メソッドの最適化に関して柔軟性が得られます。最高の性能を得るためには、1 次カラムと 2 次カラムのあいだでリテンションファクターを適切に一致させることが重要です。2 次カラムでの保持力が高すぎると、1 回のモジュレーションサイクルで注入される分析対象物が完全に溶出しないうちに、次のモジュレーションサイクルが始まってしまいます。

2 次カラムに第 2 の独立オーブンを使用できる場合は、相比と長さという点で、カラムの選択肢が広がります。温度オフセットを用いれば (2 次カラムを 1 次カラムよりも高い温度でスタート)、より保持力の高いカラムを使用できるようになります。その後、昇温速度を微調整すれば、2D クロマトグラフィ全体や分析の特定のセクションにおいて、困難な分離を実行しやすくなります。2 次カラム用の LTM モジュールを導入することで、これが可能になります。

モジュレータと 2 次カラムのあいだに CFT パージ無しスプリッタを付けることで、システムをさらに拡張できます。これにより、完全に独立した第 2 の LTM モジュール (異なる極性のカラム) を用いて、各分析で 2 セットの 2D データを得ることが可能になります。

図 5a では、相比の低い 7 m INNOWax カラムを用いて、ジェット燃料を分析しています。1 次および 2 次カラムの両方をエアバスオーブンに入れる場合、低いオーブン昇温速度でのラップアラウンド効果を避けるために、標準的な 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm カラムを用いる必要があります。第 2 のカラムを LTM として構成すれば、膜厚の厚い、長いカラムを用いて、全体的な分離を向上させると同時に、1 回のモジュレーションサイクルで、すべての成分を 2 次カラムから確実に溶出させることができます。図 5b は、極性の低い 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm DB17HT カラムで同じジェット燃料を同時に分析した結果を示しています。どちらの分析でも有益なデータが得られています。GC Image を使えば、異なるレベルの化合物グループ測定が可能になります。

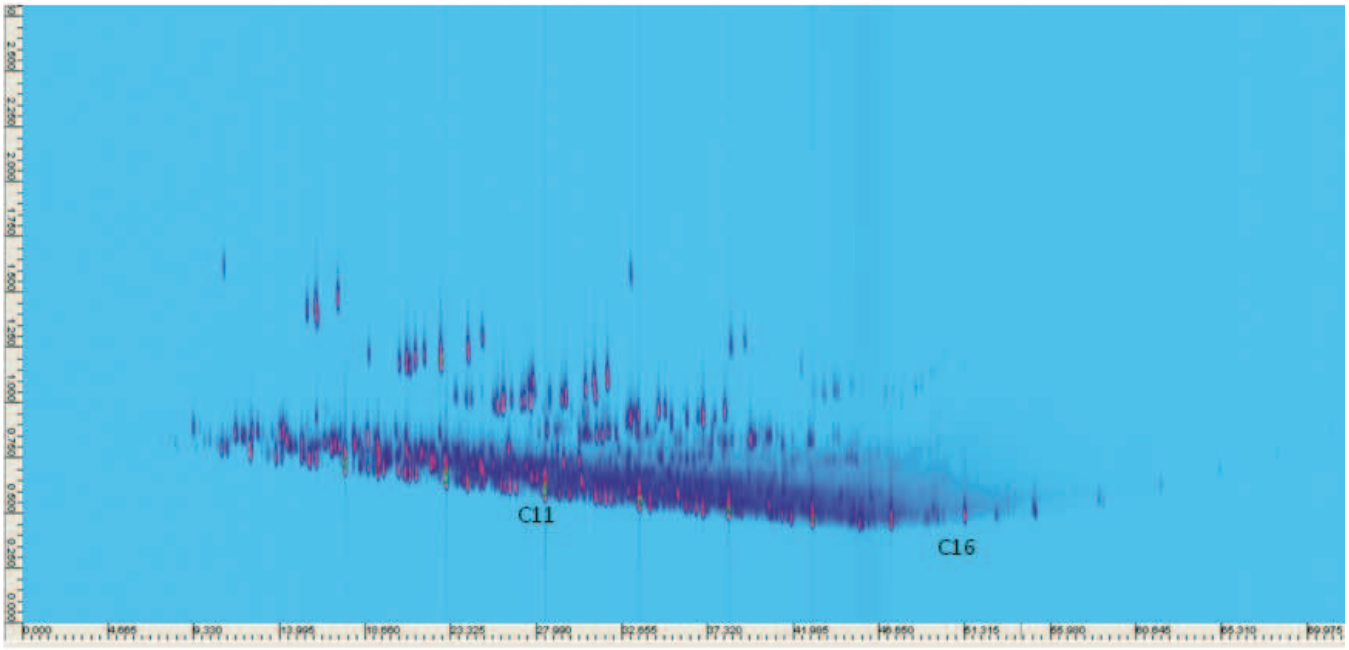



図 5a. ジェット燃料の 2D イメージ。7 m x 0.25 mm x 0.25 µm HP-INNOWax、LTM プログラム : 55 °C (3 分)～270 °C @ 5 °C /min。
7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C /min

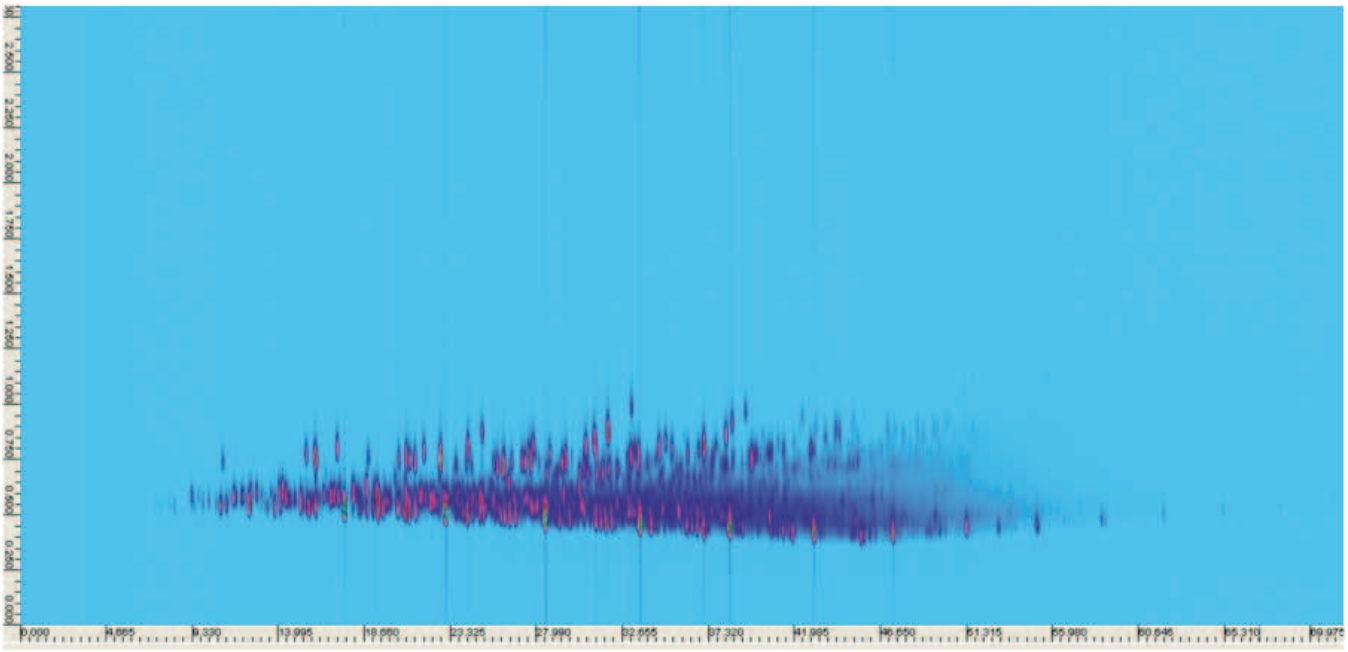


図 5b. 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm DB17HT を用いたジェット燃料分析。LTM プログラム : 60 °C (5 分)～300 °C @ 3 °C /min。
7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C /min

7 m INNOWax および DB17HT LTM カラムを用いて、洗剤に用いられる香料添加物を分析した 2D イメージを図 6a と 6b に示しています。ピーク 3 の 4-tert-ブチル-酢酸シクロヘキシルは、Wax カラムでは、2 回目のモジュレーションサイクルで溶出しました。しかし、他の化合物と良好に分離されており、2D イメージの解釈を複雑化しているわけではありません。化合物同定には、GC x GC - 5975C MSD システムを使用しました。

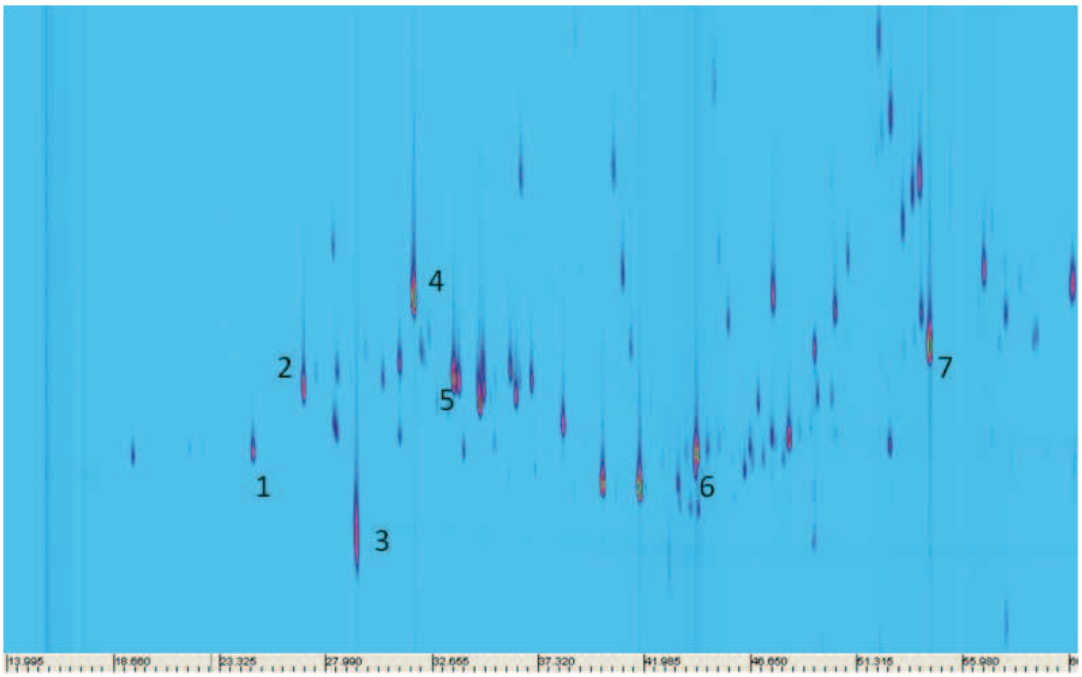



図 6a. 2 次カラムに 7 m INNOWax を用いて分析した香料添加物。LTM プログラム: 55 °C (3 分)～270 °C @ 5 °C/min。7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C/min。1. アルファピネン、2. リモネン、3. 2,6 ジメチル 7-オクテン-2-オール、4. 酢酸フェニルエチル、5. テルペノール、6. ビシクロペンタジエン、7. 4-tert-ブチル酢酸シクロヘキシル

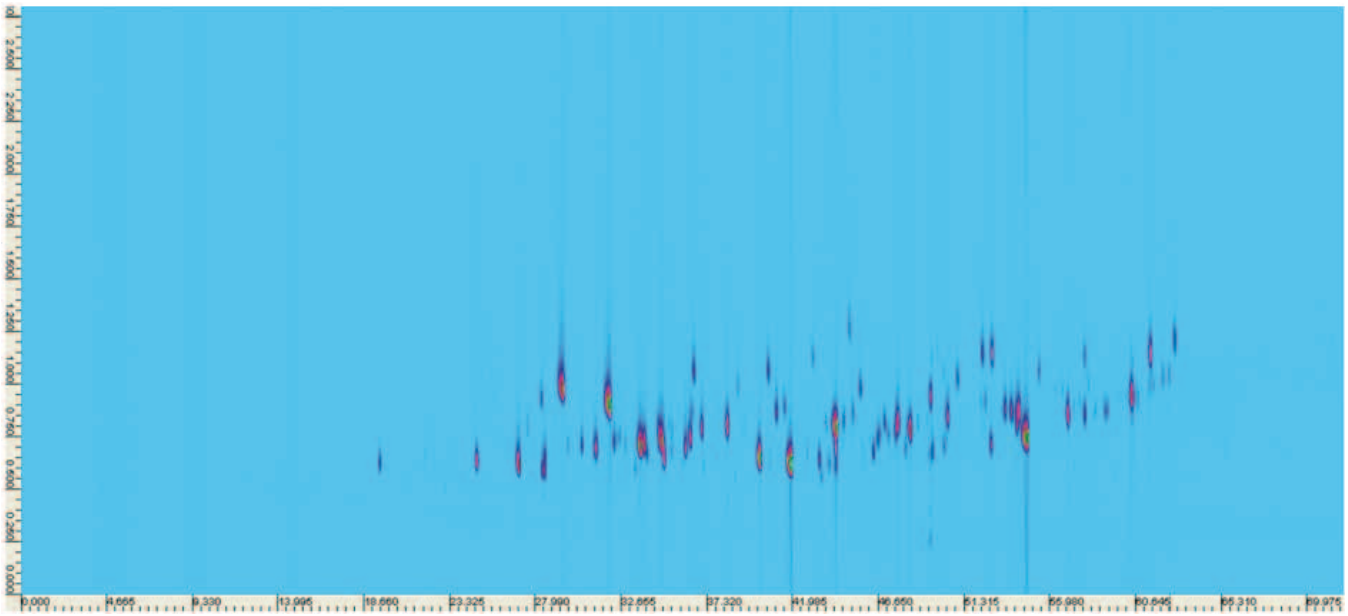


図 6b. 2 次カラムに 5m DB17HT を用いて分析した香料添加物。LTM プログラム : 60 °C (5 分)～300 °C @ 3 °C/min。7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C/min

ライム油の分析図を図 7a と 7b に示しています。INNOWax と DB17HT の分離の違いを強調するために、リモネン周辺の領域のみを表示しています。厚い 7M フィルムの Wax カラムでは、主成分のリモネンから少量成分が分離されています。化合物同定には、GC x GC - 5975C MSD システムを使用しました。

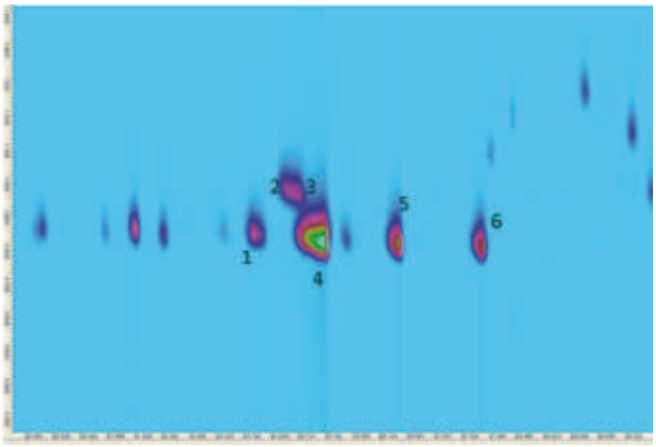



図 7a. 7 m INNOWax を用いて分析したライム油。
LTM プログラム : 55 °C (3 分)～270 °C @ 5 °C/min。7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @3 °C/min。1. アルファピネン、2. リモネン、3. 2,6 ジメチル 7-オクテン-2-オール、4. 酢酸フェニルエチル、5. テルペノール、6. ビシクロペンタジエン、7. 4-tert-ブチル酢酸シクロヘキシル。1.ベータピネン、2. 1,4 シネオール、3. m-シメン、4. リモネン、5. テルピネン、6. テルピノレン

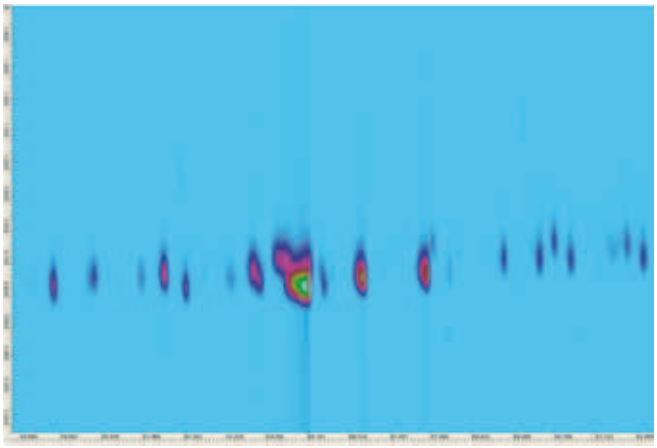


図 7b. 5 m DB17HT を用いて分析したライム油。
LTM プログラム : 60 °C (5 分)～300 °C @ 3 °C /min。7890A プログラム : 35 °C (2 分)～280 °C @ 3 °C /min

最後に、5 m x 0.25 mm x 0.15 µm INNOWax カラムを用いた B20 (20 % 大豆) バイオディーゼルの 2D 分析を図 8 に示しています。ここでは、LTM モジュールと 7890 エアオーブンを 3 °C/min にプログラムしています。ただし、LTM の開始温度を、マイナス 5 °C でオフセットしています。

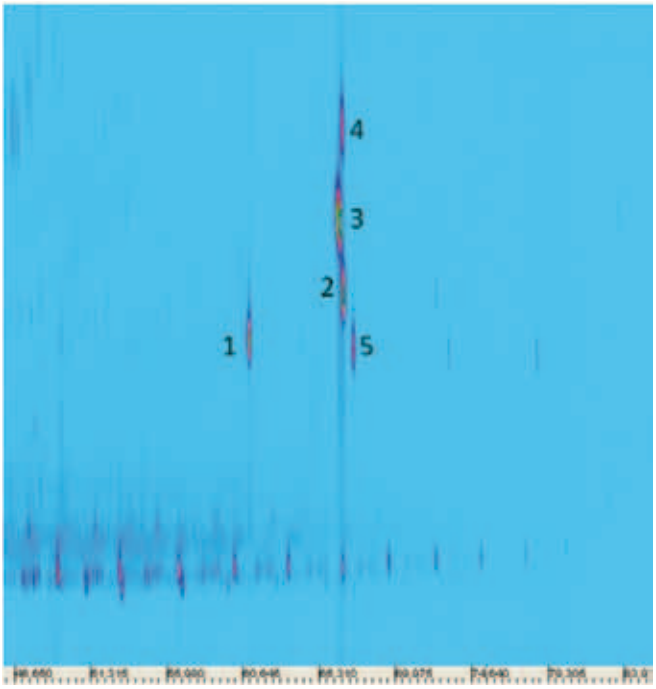



図 8. 2 次カラムに 5 m x 0.25 mm x 0.15 µm LTM INNOWax カラムを用いた B20 バイオディーゼル中 C16 および C18 脂肪酸メチルエステルの分離。LTM プログラム : 30 °C (0 分)～270 °C (5 分) @3 °C /min。1. C16:0、2. C18:1、3. C18:3、4. C18:3、5. C18:0

## 結論

一般に、包括的 GCxGC は、特別な化合物の測定など、複雑なサンプルの難しい分離に用いられます。また、燃料などのグループ測定の強力なツールでもあるほか、ケモメトリックスと併せて用いれば、分類ツールとしても使用できます。さらなる分離を得ることが可能な LTM シリーズ II システムは、フローモジュレーション GCxGC システムと簡単に連結できます。システムの構成に応じて、2 つまたは 3 つの独立した温度プログラムを使用できます。これにより、2 次カラムとして幅広い保持力のカラムを使用することが可能になります。

この実験の目的は、包括的 GC および LTM 技術を用いる場合のいくつかの可能性を紹介することです。1 種類のカラム固定相の組み合わせのみをテストしましたが (DB5ms-INNOWax-DB17HT)、その他の多くの組み合わせが可能です。たとえば、異なる極性を用いたデュアル LTM システムとしては、(INNOWax-DB1-DB200) や (DB1-DB200-DB35) といった組み合わせが考えられます。複雑な無極性マトリックスから少数の極性化合物を分離する必要がある場合は、(DB210-DB1-DB17) などにより、極性を逆転 (1 次カラムがもっとも極性が高い) させることも効果があります。LTM と GCxGC を用いる場合は、1 次および 2 次カラムのリテンションファクターを適切に一致させることが重要です。しかし、LTM により柔軟性が高まるため、温度オフセットや昇温により、相比の低いカラムを用いることも可能です。

## 参考文献


1. 「Comprehensive フローモジュレーション 2 次元ガスクロマトグラフィーシステム」, Roger L. Firor, アプリケーションノート 資料番号 5989-6078JAJP, 2008

2. 「7890A GC のモジュレーションに基づく包括的 GC システム」, Roger L. Firor, アプリケーションノート 資料番号 5989-8060JAJP, 2009


## 詳細情報

ここに記載したデータは、代表的な結果です。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。

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., 2011


Printed in Japan
June 20, 2011
5990-8391JAJP


Agilent Technologies