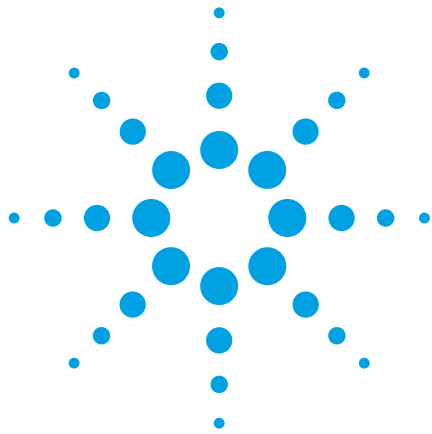




Agilent LTM II (Low Thermal Mass : 低熱容量) システムを用いた ハイスループット鉍油分析 (炭化水素油インデックス)

アプリケーションノート

環境分析

著者

Frank David, Karine Jacq
Research Institute for Chromatography,
Pres. Kennedypark 26, B-8500 Kortrijk,
Belgium

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

概要

LTM II オープンモジュールを用いた高速オープン温度プログラムにより、環境サンプル中鉍油の GC-FID 分析におけるサイクル時間を大幅に短縮し、感度を向上させました。このメソッドでは、スプリットレス注入を用いて、土壌および水抽出物の環境分析に関するメソッドの規制要件を満たすことができます。C10～C40 炭化水素フラクションの分析時間は 3 分未満です。冷却時間は 2 分未満なので、注入間のサイクル時間は 5 分になります。再現性、直線性、溶質ディスクリミネーションといったメソッド性能基準を紹介しています。



Agilent Technologies

はじめに

ディーゼル油や潤滑油などの炭化水素フラクションによる環境汚染は、GC-FID を用いて測定されます。炭化水素油インデックス (HOI)、鉱油または全石油炭化水素測定 (TPH) と呼ばれるこのメソッドは、環境分析におけるもっとも重要なアプリケーションのひとつで、多くのラボで最高のサンプルロード量を占めています。分析にあたっては、沸点が 36 °C~69 °C の無極性 (炭化水素) 溶媒 (ヘキサンなど) により、サンプル (水、土壌、堆積物) を抽出します。その後、抽出物を Florisil (脂質などの極性の高い物質を保持) に通して精製し、N₂ ガスの吹き付け (または Kuderna-Danish) により濃縮し、GC-FID で分析します [1]。デカン (C₁₀) からテトラコサン (C₄₀) までの、無極性 (HP-1, HP-5) カラムで溶出するフラクションは、鉱油または HOI と定義されます。この領域を合計して、定量をおこないます。

ISO 9377 メソッドでは、C₄₀ の溶出を円滑化するために、相比率の高い (薄膜) カラムの使用が規定されています。しかし、最初のピーク (デカン) から抽出溶媒を分離できる GC オープンプログラム条件を設定しなければならないため、多くの場合は、低い初期温度 (35 °C~40 °C) が必要になります。重要なメソッド要件は、溶質のディスクリミネーションを最小化する注入メソッドを用いることです。このメソッドでは、テトラコサン (C₄₀) とエイコサン (C₂₀) の相対質量レスポンスが 0.80 を上回らなければならないとされています。一般に、スプリットレス、PTV、クールオンカラムなどの注入手法と、10~20 °C/min で 40 °C から 340 °C までのオープンプログラムを用いて、10~30 m カラムで分析をおこなうと、分析時間は 20~30 分程度となります [2]。オープンで低い初期温度まで冷却するために、通常はさらに 5 分以上が必要となるため、総サイクル時間は 30 分以上となります。

現在、多くの環境ラボは、スループットを向上し、サンプルあたりのコストを削減できる方法を模索しています。SSI 注入口、Agilent ALS、FID を搭載する Agilent 7890A GC システムに LTM II モジュールを追加すれば、サイクル時間を大幅に向上させることが可能です。このアプリケーションノートでは、最適化メソッド条件と性能基準を紹介します。すべてのメソッド要件を満たしながら、5 分というサイクル時間が実現します。

実験条件

溶質とサンプル

C₁₀~C₄₀ の偶数の n-アルカンを含むアルカン標準を Restek から購入しました (cat no 31678、Restek、ベルフオンテ、米国)。サンプルをヘキサンで 5 ng/μL に希釈しました。ディーゼル油と潤滑油の 1:1 混合物を用いて (cat no 31630、Restek)、鉱物油キャリブレーションをおこないました。ヘキサン中の濃度が 40~1,000 mg/L のキャリブレーション用サンプルを作成しました。また、ディーゼル油と潤滑油を含む RIVM (NMI、オランダ) の参照サンプルを使用しました。このサンプルは、ヘキサンで 1,000 mg/L に希釈しました。

GC-FID 条件

分析には Agilent 7890A GC システムを使用しました。このシステムは、S/SI 注入口、FID、10 m x 0.32 mm id x 0.1 μm DB-5HT を備えた 5 インチサイズの LTM II カラムモジュール (p/n 123-5701LTM) を搭載しています。カラムと SSI 注入口および FID の接続には、ノンコーティングの不活性化フューズドシリカ (各 0.5 m x 0.32 mm id) を使用しました。

高速 GC 条件を表 1 に示しています。表からもわかるように、LTM カラムはコンスタントフローモードで使用します。340 °C に保たれた 2 本の 50 cm チューブが LTM カラムの両端に接続されていることを計算に入れて EPC で流量を一定に制御しています (カラムのメイン部分は LTM モジュールにより加熱されます)。カラムと接続用フューズドシリカの寸法を、カラム構成に入力することで、正確なコンスタントフローモードが実現します。

表 1. LTM (低熱容量) オープンを用いた高速鉱油分析の GC-FID 設定

注入	1 μL、スプリットレス (0.4 分パージディレイ)、350 °C
注入ロライナ	スプリット/スプリットレス p/n 5183-4647 (ボトムテーパー、ガラスウールニアトップ、4 mm id)
キャリアガス	9 mL/min He コンスタントフロー
標準 オープンプログラム	40 °C (0.5 分)、15 °C/min で 40 °C~340 °C (0.5 分) [総ランタイム = 21 分]
LTM II 使用時の GC オープン温度	340 °C 等温 (3 分)
LTM II オープンプログラム	40 °C (0.5 分)、200 °C/min で 40 °C~240 °C、 100 °C/min で 240 °C~340 °C (0.5 分) [総時間 = 3 分]
FID	340 °C、H ₂ = 40 mL/min、空気 = 400 mL/min
LTM II システム	G6680A、5 インチ、2 電源
7890A ファームウェア	A.01.12.1 以上
GC ChemStation	B.04.03 DSP 1、LTM II コントロールソフトウェア 搭載

結果と考察

C₁₀–C₄₀ アルカンテスト用混合物を用いて、システム安定性を確認しました。得られたクロマトグラムを図 1 に示しています。デカンは 0.8 分で溶出し、溶媒から良好に分離されています。テトラコサンは 2.5 分で溶出しています。6 回の分析をおこない、リテンションタイムの再現性とピーク面積の再現性を測定しました。結果を表 2 にまとめています。

リテンションタイムの再現性は良好で、標準偏差は 0.001 分未満 (< 0.03 % RSD) でした。このことは、LTM オープンモジュールによるキャピラリカラム加熱の再現性が高く、コンスタントフローモードが適切に機能していることを示しています。ピーク面積の再現性も良好でした (~1 % RSD)。

この優れた結果は、高速自動注入 (Agilent 7683 または 7693 ALS) と適切なライナの選択により得られたものです。

C₄₀–C₂₀ のピーク面積比を測定し、要件に照らしてディスクリミネーションを確認しました。また、C₁₀–C₂₀ および C₄₀–C₁₀ のディスクリミネーションも確認しました。結果を表 2 に示しています。C₄₀–C₂₀ の比は 0.92 (± 0.03) で、メソッド基準 (> 0.80) を大きく上回りました。規制要件を十分に遵守できるだけの余裕があります。これにより、標準 SSI 注入口を用いてメソッド要件を遵守できることが証明されています。スプリットレス注入も、きわめて堅牢性の高い注入メソッドで、クリーンなサンプル (地表水) から汚染されたサンプル (土壌、堆積物など) の抽出物まで適用できます。

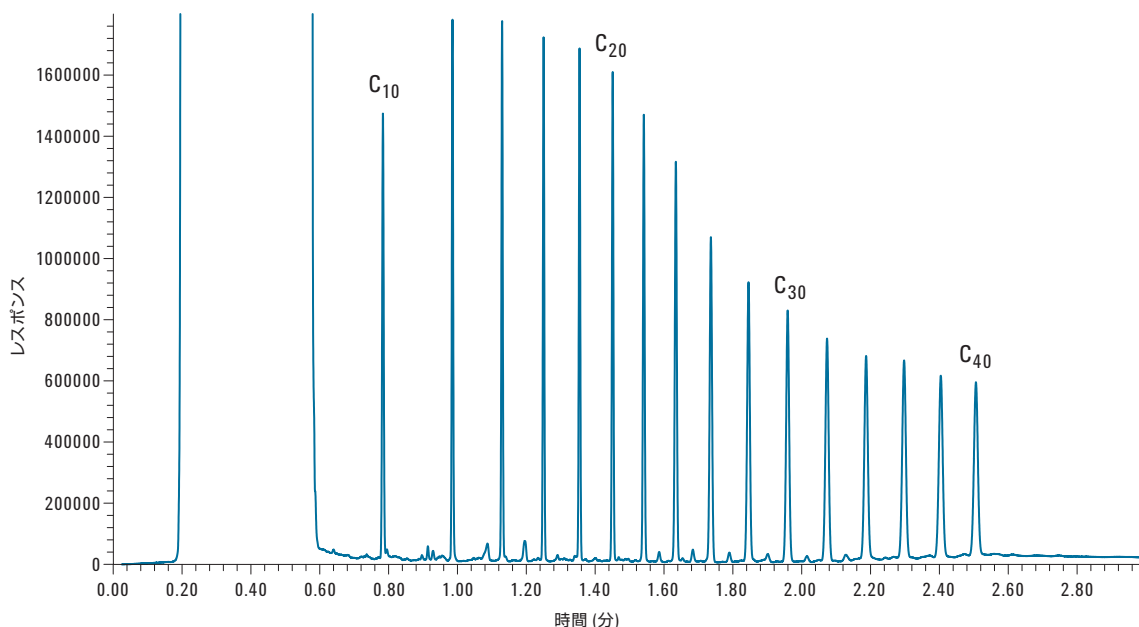


図 1. LTM II オープンモジュールによる高速オープンプログラムを用いた n-アルカンテスト用混合物の分析結果

表 2. 性能指数

溶質/ サンプル	t_R (分) 平均 (n=6)	t_R s (分) (RSD%)	ピーク面積 平均 (n=6)	ピーク面積 RSD (%)
C ₁₀	0.783	0.00015 (0.022 %)	61.640	0.70
C ₂₀	1.450	< 0.0001 (< 0.01 %)	65.114	0.67
C ₄₀	2.507	0.00073 (0.027 %)	60.024	0.77
C ₄₀ -C ₂₀ 比(*)			0.922	0.30
C ₁₀ -C ₂₀ 比			0.947	0.19
C ₄₀ -C ₁₀ 比			0.974	0.47
鉱油 (**)	1.293	< 0.0002 (0.011 %)	10421.564	0.57
RIVM C ₁₀ -C ₂₀			4549.987	1.6
RIVM C ₂₀ -C ₄₀			5871.667	1.0
RIVM 比 (***)			1.29	2.4

(*)C₄₀/C₂₀ の比が > 0.80 であること

(**) Restek cat. no. 31630, 400 mg/L

(***)C₂₀-C₄₀/C₁₀-C₄₀ を合計した面積の比が 1.25~1.40 であること

次に、ディーゼル油と潤滑油を混合したキャリブレーション用ミックスを分析しました。400 mg/L キャリブレーションサンプルのクロマトグラムを図 2 に示しています。ディーゼル油と潤滑油に相当する 2 つのこぶが、明らかに検出されています。キャリブレーションは通常、濃度 100~1,000 mg/L のディーゼル油および潤滑油の混合物から作成した合成鉱油を用いておこなわれます。40 mg/L~1,000 mg/L の範囲における高速 GC-FID LTM メソッドの直線性をテストしました。ピーク面積 (デカンピークの終了時点からテトラコサンピークの開始時点までのピーク面積の合計) に対して濃度をプロットした検量線を図 3 に示しています。直線性は良好でした ($R^2 > 0.999$)。400 mg/L におけるキャリブレーション用ミックスのピーク面積 (C₁₀-C₄₀ の合計) の再現性は 1 % RSD 以下となり、検出下限は 25 mg/L を下回りました。高速オープンプログラムのもう 1 つの利点として、炭化水素フラクションが、幅が狭くて高いこぶに圧縮されるという点があります。そのため、低速の温度プログラムを用いた標準的なメソッドよりも、メソッド感度が向上します。

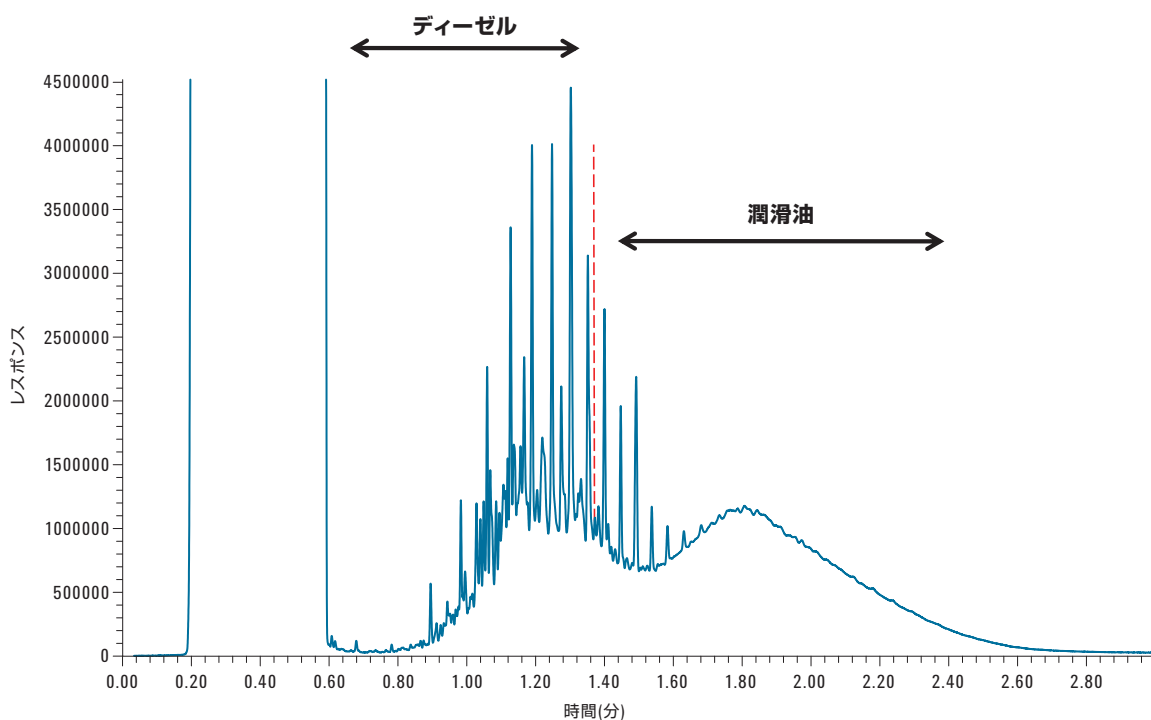


図 2. ディーゼルと潤滑油を混合した 400 mg/L のキャリブレーションサンプル

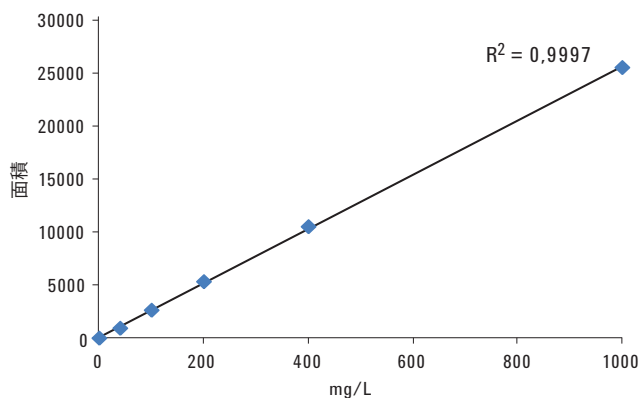


図 3. 鉱油のキャリブレーション：40～1000 mg/L でキャリブレーション、直線性： $R^2 > 0.999$ 、400 mg/L における再現性：ピーク面積 RSD = 0.57 %、LOD < 0.25 mg/L

図 4 では、400 mg/L キャリブレーションサンプルについて、標準オープンプログラムと高速 LTM プログラム (ランタイム 3 分) を比較しています。7 倍の速度の LTM では、ピークが圧縮され、シグナルゲインが高くなっていることが見てとれます。

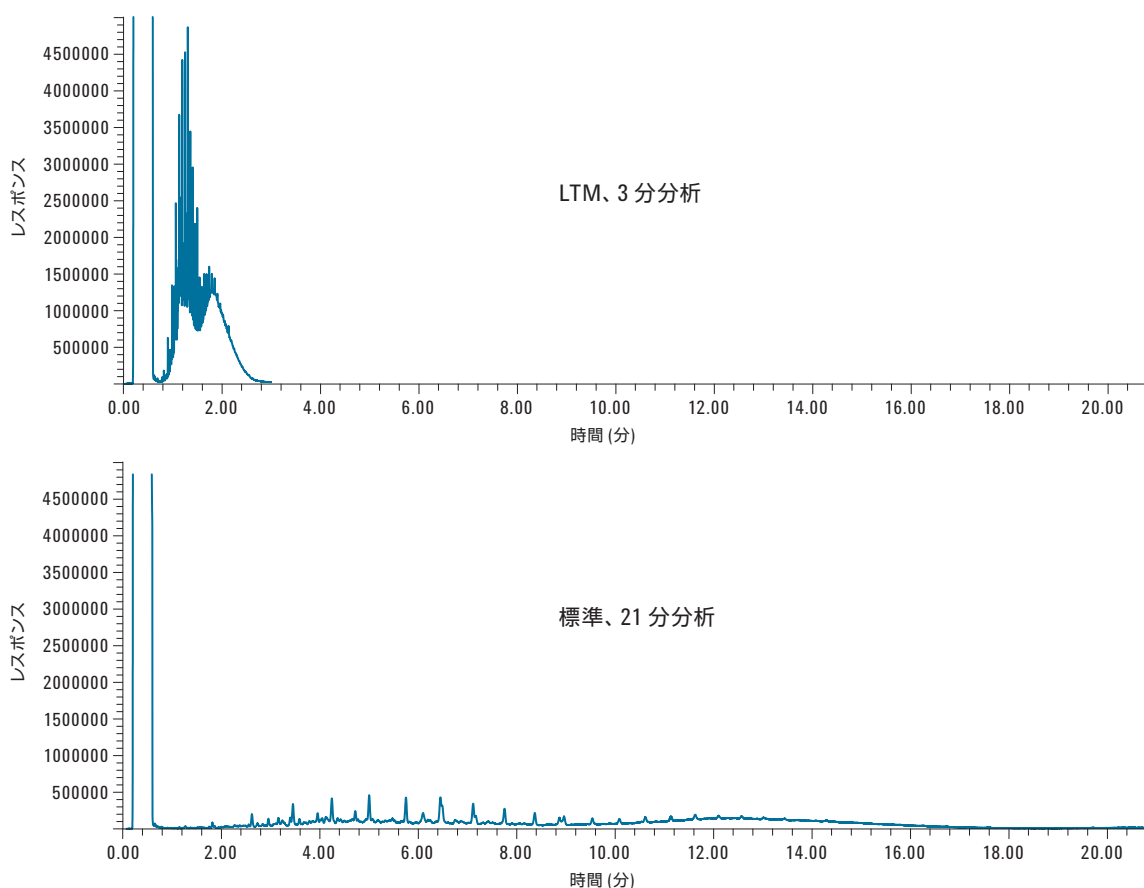


図 4. 標準オープンプログラムと高速 LTM プログラムの感度ゲインの比較。ディーゼルと潤滑油を混合した 400 mg/L 標準を使用

さらに、一般的なリファレンスサンプル (RIVM サンプル) を用いて、ディスクリミネーション試験をおこないました。 $C_{10}-C_{20}$ および $C_{20}-C_{40}$ のフラクションについて、ピーク面積を測定しました。平均ピーク面積 ($n = 6$) と、それに対応する RSD を表 2 に示しています。ピーク面積の再現性は良好で、相対標準偏差は 2 % 未満でした。 $C_{20}-C_{40}$ フラクション (潤滑油) と $C_{10}-C_{20}$ フラクション (ディーゼル) のピーク面積比は 1.29 (2.4 % RSD) で、仕様内に収まりました (メソッド要件は 1.25～1.40)。この試験では、スプリット/スプリットレス注入口と高速自動注入を用いれば、溶質ディスクリミネーションを最小限に抑えられることや、高速温度プログラムによりメソッド性能基準を十分に満たせることも明らかになっています。

再現性データからも推定できるように、自動面積積分 (固定の積分イベント時間を使用) は有効に保たれ、 $C_{10}-C_{40}$ の全域のほか、特定の領域 (より小さいフラクション、 $C_{10}-C_{20}$ 、 $C_{20}-C_{30}$ など) でも正確性を維持できます。これにより、手動積分の必要性が低減され、場合によってはまったく不要になります。

結論

7890A GC に LTM II モジュールを追加すれば、環境サンプルに含まれる鉱油の GC-FID 分析効率を大きく向上させることができます。 $C_{10} \sim C_{40}$ のアルカン分離の分析時間は 3 分未満です。40 °C までの冷却時間もきわめて短く (2 分)、注入間の総サイクル時間は 5 分です。優れた再現性 (リテンションタイムおよびピーク面積)、直線性、LOD が得られました。高速自動注入により、標準ホット SSI 注入口を用いてメソッド基準を満たすことができました。

参考文献

1. International standard ISO 9377-2, Water Quality, Determination of hydrocarbon oil index, part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography, 2000.
2. B. Wuest, Agilent Technologies publication 5988-0621EN, 2000.

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., 2011

Printed in Japan

September 23, 2011

5990-9104JAJP



Agilent Technologies