

ASTM D8396 による従来および合成の 航空タービン燃料の炭化水素類の分析

Agilent リバースフローモジュレータと 8890 GC による
フローモジュレーター式 GCxGC-FID による分析

著者

Scott Hoy
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、ASTM D8396 に従い、包括的な多次元ガスクロマトグラフィーと水素炎イオン化検出器 (GCxGC-FID) を使用して航空タービン燃料と合成航空タービン燃料 (SATF) の分子グループタイプを分析することで、Agilent リバースフローモジュレータ (RFM) と Agilent 8890 GC の性能を示します。メソッド精度は水素キャリアガスとヘリウムキャリアガスの両方を使用して調査しました。重量調整スタンダードを 10 回連続注入した結果、水素キャリアガスでは 42 種類の化合物のうち 39 種類、ヘリウムキャリアガスでは 42 種類の化合物のうち 42 種類で、いずれも 1.0 %RSD 未満の定量的精度を達成しました。GCxGC データ解析には、GC Image の GCxGC Edition を使用しました。また、GC Image のアフィン変換機能を用いた GCxGC ピーク移動の調整についても調査しています。最後に、このメソッドを用いてリファレンスジェット燃料 (HEFA および FT-SPK SATF)、2 種類のケロシンリファレンス物質、ディーゼルと FAME の混合物のグループタイプの定量を示します。

はじめに

ASTM D8396 は、GCxGC¹ が登場してから約 33 年後に、合意に基づく標準化組織により初めて標準化された GCxGC メソッドです。長年にわたり、サーマルモジュレーション式の GCxGC システムを大型の冷媒容器と高分離能質量分析計に接続した構成およびワークフローが一般的でした。このような GCxGC/MSD システムは、従来の GC よりずっと多くの組成情報を取得できるにもかかわらず、主に学術機関や産業機関の研究センターのラボで使用されてきました。GCxGC では、フローモジュレーションの開発により冷却設備が不要となり、フローモジュレーション技術の改良により GCxGC 分析の使いやすさが大幅に向上してきました。

RFM は、追加のキャリアガス流路によりモジュレーションを促進する、冷媒不要の設計を使用しています。RFM はキャピラリー・フロー・テクノロジー (CFT) デバイスであり、クレジットカードより少し小さいプレート上に、化学的に不活性化された低熱容量のマイクロ流体流路が搭載されています。このため、RFM を GC オープンの内壁に取り付けて、追加のガス供給ラインを不要とすることができます。8890 GC と組み合わせた RFM GCxGC システムのベンチトップ設置面積は、従来の 8890 GC と同じであり外見上は区別できません。これは、製造/QC ラボにとって魅力的な特長です。これらのラボでは多くの場合、利用可能なラボスペースの予算を策定する際に、長期的な機能を主要要素として重視するためです。カラムはシンプルな CFT ナットと金メッキフレキシブルメタルフェラルで RFM に接続されるため、リークのない接続が可能であり、カラム交換を数分で完了できます。GCxGC メソッドは、この設計と RFM の高いリテンションタイム精度のおかげで、定期メンテナンス後の従来の GC メソッドと同じぐらい再バリデーションが容易です。

ASTM D8396 は「グループタイプ」の GCxGC 分析であり、ジェット燃料中のノルマルパラフィン、イソパラフィン、ナフテン、単環芳香族、多環芳香族の合計を定量します。D8396 のレポート結果は他のクロマトグラムによる燃料試験メソッド (ASTM D1319 や D6379 など) と似ていますが、実際には他のあらゆる標準的な GC 試験メソッドよりずっと多くの組成情報を提供します。このアプリケーションノートで紹介する一部のジェット燃料サンプルを GCxGC で分離すると、1,000 種類以上の異なる化合物を得られます。また個々の分離ピークはいずれもその溶出パターンに基づいて分類され、最終的なグループタイプの分析結果を得られます。図 1 はリファレンスジェット燃料の GCxGC クロマトグラムの 3D レ

ンダリングです。この図から、従来の GC メソッドでは分離できない多くの副次的な化合物があることがわかります。この観点から、D8396 は D1319 より詳細炭化水素分析 (DHA) に近いと言えますが、DHA と異なる点は、このメソッド構成がジェット燃料とディーゼル燃料に対応していることです。実際に、D8396 ではユーザーが入手できる組成情報量が大幅に増加しており、GCxGC の初心者ユーザーが初めて使用するのに適しています。

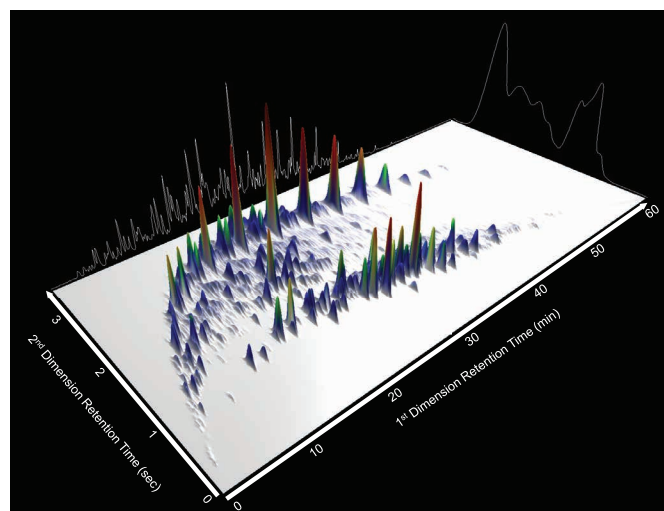


図 1. 両次元の複合画像によるリファレンスジェット燃料の GCxGC 分離の 3D レンダリング

GC Image GCxGC Edition ソフトウェア (GC Image, LLC、リンカーン、ネブラスカ州) は、直感的な操作性と高度な機能を兼ね備えた GCxGC データ解析ソリューションです。LCxLC バージョンも用意されています。GC Image は機器データ採取ソフトウェアとは別個であり、Agilent OpenLab CDS や従来の ChemStation のデータファイル、オープンソース NetCDF などのさまざまな GC データ形式をインポートできます。GC Image は、D8396 ワークフローに必要な主要機能だけでなく、同定用テンプレートや豊富なテンプレート自動変換アルゴリズム群を用いた堅牢な化合物分類スキーマを備えており、機器のメンテナンス後のピーク移動を簡単に調整できます。この特長は、GCxGC メソッドの長期的な導入のための主要機能です。これについては、後で詳しく説明します。

実験方法

8890 GC の構成には、Agilent 7693A オートサンブラ、スプリット/スプリットレス (SSL) 注入口、RFM、2 台の水素炎イオン化検出器 (FID) を使用しました。2 台目の FID の使用は任意ですが強く推奨します。これをリストリクタカラムの外側に接続して常にモニタリングし、分析中にモジュレーションチャンネルがオーバーフィルしないようにしました。モジュレーションしやすくするため、RFM と、キャリアガス供給に接続されているニューマティクス切り替えデバイス (PSD) を組み合わせました。水素とヘリウムはいずれのキャリアメソッドでも、「リバースカラム構成」を使用しました。一次元目カラムは中極性 DB-17、二次元目カラムは非極性

DB-1HT です。より極性の高い相 (ポリエチレングリコール「ワックス」相など) もある中で DB-17 を選択しました。DB-17 は堅牢性が高く、低温でも重い多環芳香族種を溶出させることができるためです。元の長さが 30 m の DB-1HT を、手作業で 5.00 m にカットしました。コーティングなしの不活性化フューズドシリカ (内径 0.10 mm) を、水素キャリアメソッドでは 1.99 m、ヘリウムキャリアメソッドでは 2.64 m にカットし、リストリクタカラムとして使用しました。詳細な機器構成とメソッドパラメータについては、表 1 をご覧ください。RFM の写真とフロー図については、図 2 をご覧ください。

表 1. 水素およびヘリウムキャリアメソッド用の Agilent 8890 GC 構成 (次ページに続く)

| | 水素キャリアメソッド | ヘリウムキャリアメソッド |
|----------------------|--|--|
| サンブラ | Agilent 7693A オートサンブラ (ALS) | Agilent 7693A オートサンブラ (ALS) |
| 注入口 | スプリット/スプリットレス | スプリット/スプリットレス |
| カラム 1 | Agilent DB-17、20 m × 0.18 mm、0.18 μm (部品番号 121-1722) | Agilent DB-17、20 m × 0.18 mm、0.18 μm (部品番号 121-1722) |
| カラム 2 | Agilent DB-1HT、5 m × 0.32 mm、0.10 μm (部品番号 123-1111) 手作業でカットして長さを調整 | Agilent DB-1HT、5 m × 0.32 mm、0.10 μm (部品番号 123-1111) 手作業でカットして長さを調整 |
| リストリクタカラム | 不活性化フューズドシリカ、1.99 m × 0.10 mm (部品番号 160-2635-10) 手作業でカットして長さを調整 | 不活性化フューズドシリカ、2.64 m × 0.10 mm (部品番号 160-2635-10) 手作業でカットして長さを調整 |
| 検出器 | FID | FID |
| キャリアガス | 水素 | ヘリウム |
| 分析時間 | 63.33 分 | 63.33 分 |
| 消耗品 | | |
| 注入口セプタム | 高性能グリーン、ノンスティック (部品番号 5183-4759) | |
| 注入口ライナ | Agilent 注入口ライナ、ウルトラライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール入り (部品番号 5190-2295) | |
| ALS シリンジ | ブルーライン、5 μL、ニードル固定型、23 ~ 26s/42/コーン (部品番号 G4513-80206) | |
| キャリアガスフィルタ | キャリアガス用 Agilent ガスクリーンフィルタキット、1/8 インチ (部品番号 CP17976) | |
| FID ガスフィルタ | FID 用 Agilent ガスクリーンフィルタキット、1/8 インチ (部品番号 CP736530) | |
| 流量、注入口、ALS | | |
| カラム 1 流量 | 0.3 mL/min | 0.3 mL/min |
| カラム 2 流量 | 15 mL/min | 20 mL/min |
| リストリクタカラム流量 | 0.36 mL/min | 0.36 mL/min |
| セプタムパージ | 6 mL/min | 6 mL/min |
| 注入量 | 0.1 μL | 0.1 μL |
| モード | スプリット、400:1 | スプリット、400:1 |
| 温度 | 300 °C | 300 °C |
| オープンプログラム | | |
| 初期温度 | 40 °C | 40 °C |
| 最初の保持時間 | 0 分 | 0 分 |
| 昇温 1 速度 | 3 °C /min | 3 °C /min |
| 昇温 1 設定値 | 230 °C | 230 °C |
| 昇温 1 保持時間 | - | - |
| リバースフローモジュレータ | | |
| モジュレーションディレイ | 0.01 分 | 0.01 分 |
| モジュレーションサイクル | 3.5 秒 | 6 秒 |
| 注入時間 | 0.12 秒 | 0.12 秒 |

| | 水素キャリアメソッド | ヘリウムキャリアメソッド |
|--------------------------|---------------|-----------------|
| 検出器 | | |
| データレート | 200 Hz | 200 Hz |
| 温度 | 300 °C | 300 °C |
| 空気 | 400 mL/min | 400 mL/min |
| 水素 | 30 mL/min | 30 mL/min |
| メイクアップ (N ₂) | 30 mL/min | 30 mL/min |
| キャリアガス流量補正 | カラム + 燃料 = 一定 | 一定メイクアップおよび燃料流量 |

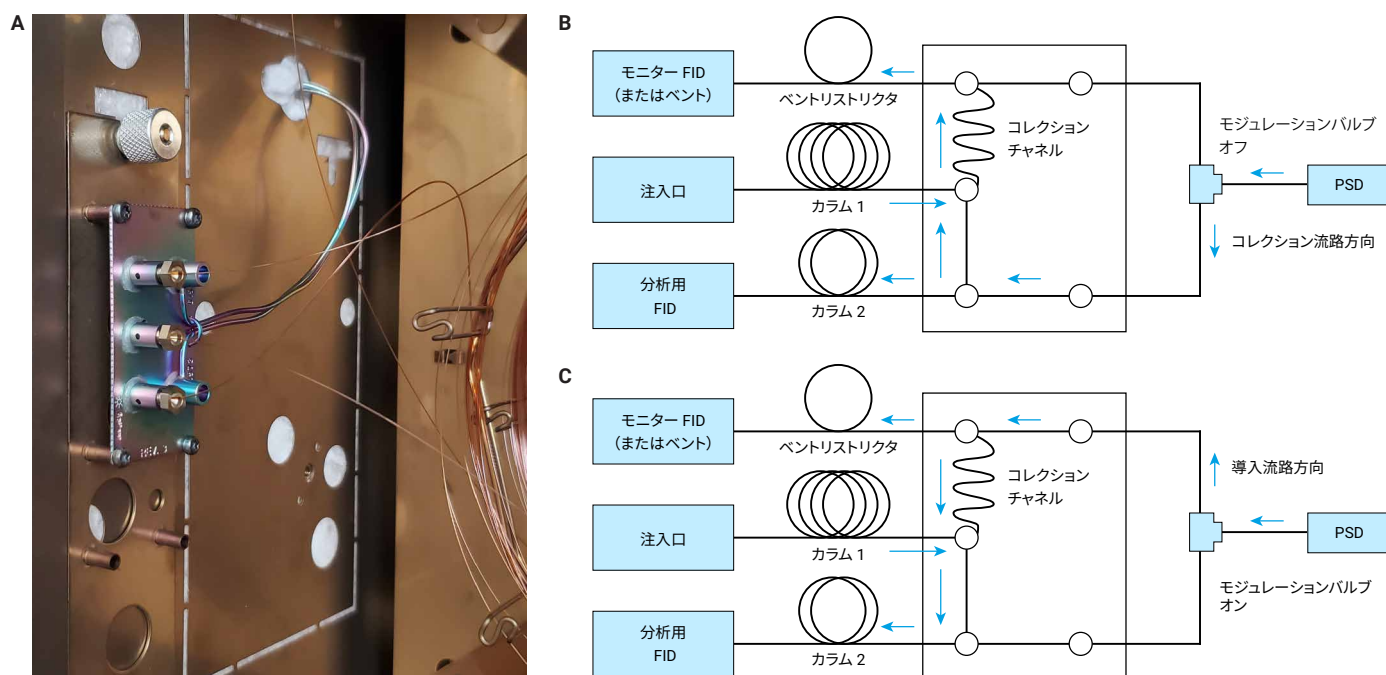


図 2. (A) Agilent 8890 GC オープン内に取り付けられている Agilent リバースフローモジュレータ。(B) カラム 1 からカラム 2 への溶出液のコレクション時の RFM を経由するキャリアガス流路。(C) カラム 1 からカラム 2 への溶出物の高速導入

重量調整ジェット燃料標準 (部品番号 00.02.716) とリファレンスジェット燃料標準 (部品番号 00.02.717) は、PAC (Petroleum Analyzer Company、ヒューストン、テキサス州) から購入しました。また、1616b 硫黄含有ケロシン標準リファレンス物質は NIST (National Institute of Standards and Technology、ケイザースバーグ、メリーランド州) から購入しました。無臭ケロシン (部品番号 CRMU-DEKR) は LGC (LGC Group、デディントン、英国) から購入しました。SATF サンプルと FAME 混合物は、お客様から提供されました。製品ディーゼルはウィルミントン (デラウェア州) のガソリンスタンドで購入しました。

データ取り込みは、Agilent OpenLab CDS 2.7 を使用して実施しました。GCxGC データ解析は、GC Image GCxGC Edition v2024r1 を使用して実施しました。個々の化合物と分子クラスの定量は、ASTM D8396 で公開されている相対レスポンス係数による正規化を用いて実行しました。

結果と考察

重量調整スタンダードの分析

重量調整ジェット燃料スタンダードには、従来のジェット燃料で一般的に見られる多くの化合物が含まれており、定量的チェックと、ASTM D8396により報告されている分子クラス間の初期境界を確立するために使用されます。図3に、水素キャリアメソッドを使用し、各分子クラスを区別した重量調整標準のクロマトグラムを示します。また図4に、同じ条件でヘリウムキャリアメソッドを使用した場合のクロマトグラムを示します。リバー

スカラム設定での一般的なクラス溶出パターンは、ノルマルパラフィンとイソパラフィンの溶出が一番上で、ナフテンの溶出がパラフィンの下、芳香族の溶出がナフテンの下です。芳香族の領域内では、単環種の溶出が一番上で、多環芳香族種の溶出は複合環の数が増えるにつれて下になっていきます。このパターンはナフテンでも同じです。ただし、三環系ナフテンは従来の燃料ではあまり一般的でなく、単環芳香族と共溶出する可能性があります。

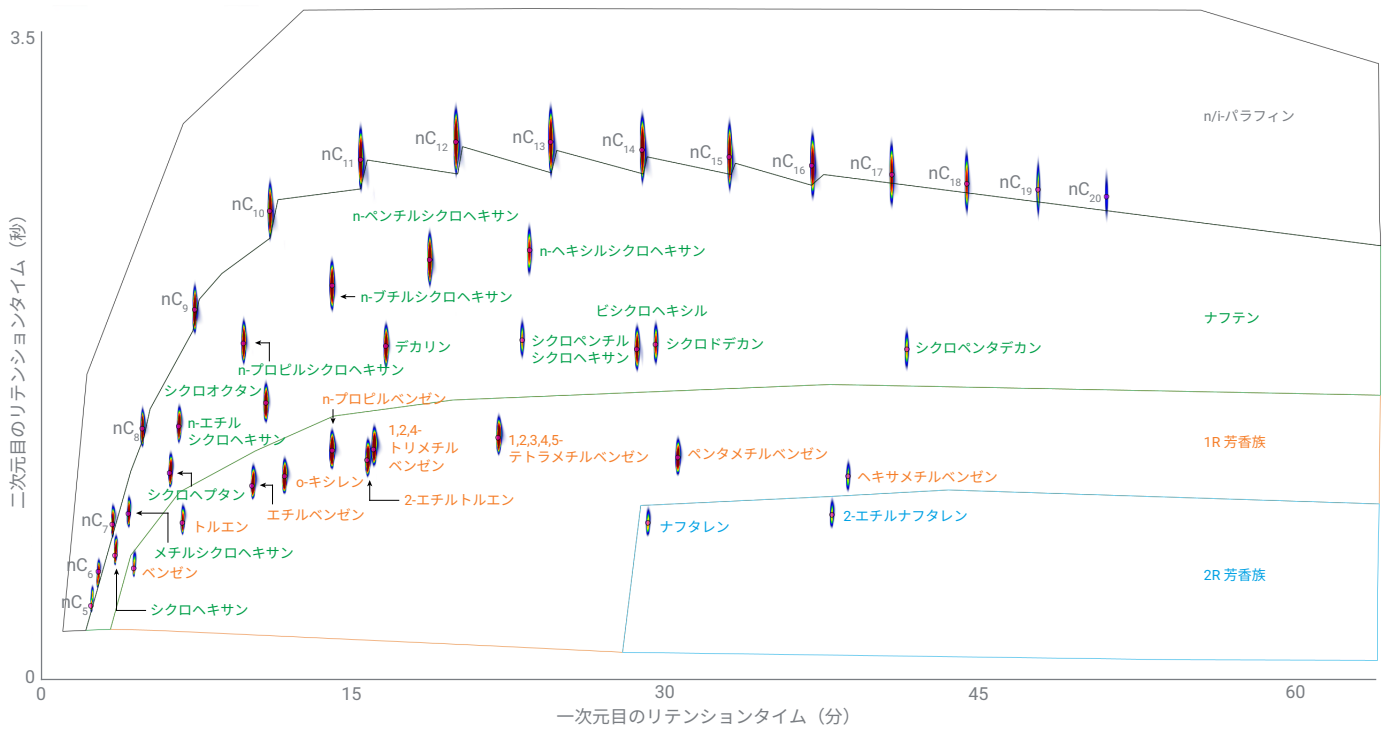


図3. 水素キャリアメソッドを用いた重量調整ジェット燃料スタンダードの GCxGC-FID クロマトグラム

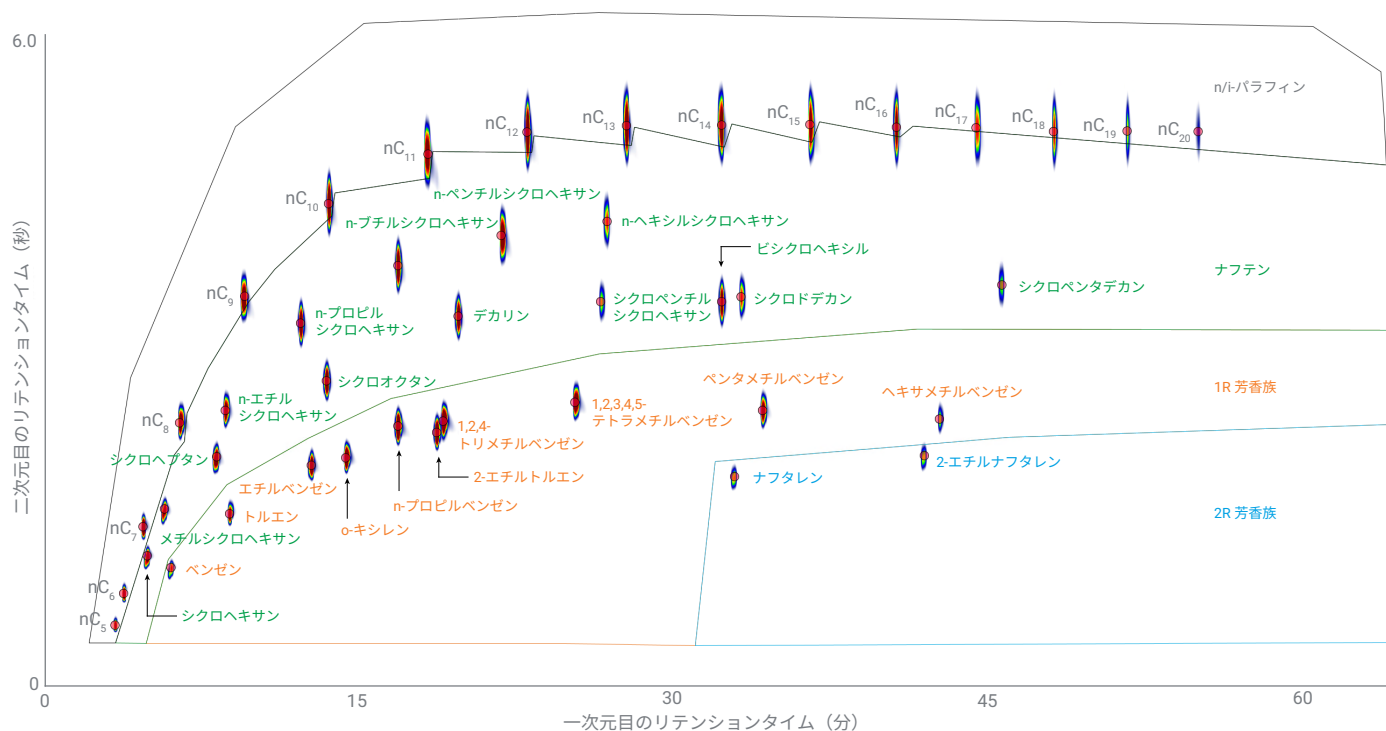


図 4. ヘリウムキャリアメソッドを用いた重量調整ジェット燃料スタンダードの GCxGC-FID クロマトグラム

RFM の精度を評価するため、重量調整標準を 10 回連続注入して分析しました。両方のメソッドの精度結果は表 2 のとおりです。表 2 を見ると、リテンションタイムの再現性は非常に高く、x 次元のリテンションは完全に一致し、y 次元のリテンションのばらつきはほぼゼロです。また RFM の定量精度は非常に高く、いずれのメソッドでも、ほぼすべての化合物で、10 回の連続注入での RSD が 1.0% 未満です。重量調整標準では、2-エチルトルエンと 1,2,4-トリメチルベンゼンの高濃度での溶出が非常に近接

しており、マニュアル積分が必要な場合があります。これらの結果は、水素メソッドの場合は手動補正なしで得られており、D8396 のスコープ外での重要なペアの定量精度の指標になります。これらのデータは再現性条件下で収集されたものであり、ヘリウムと水素のメソッドは、2 台の別々の機器で別の日に実行されたことに留意してください。

表 2. 重量調整スタンダードを用いた水素キャリアメソッドとヘリウムキャリアメソッドの精度試験 (n = 10)

| 化合物 | 一次元目のリテンション (n = 10) | | | | 二次元目のリテンション (n = 10) | | | | %質量 (n = 10) | | | | 予測 (%質量) |
|--------------------|----------------------|---------|----------|---------|----------------------|---------|----------|---------|--------------|------|----------|------|----------|
| | 水素メソッド | | ヘリウムメソッド | | 水素メソッド | | ヘリウムメソッド | | 水素メソッド | | ヘリウムメソッド | | |
| | 平均 (分) | シグマ (分) | 平均 (分) | シグマ (分) | 平均 (秒) | シグマ (秒) | 平均 (秒) | シグマ (秒) | 平均 (%質量) | %RSD | 平均 (%質量) | %RSD | |
| nC ₅ | 2.92 | 0.0000 | 3.80 | 0.0000 | 0.46 | 0.0000 | 0.68 | 0.0016 | 0.46 | 1.14 | 0.52 | 0.84 | 0.5 |
| nC ₆ | 3.27 | 0.0000 | 4.20 | 0.0000 | 0.64 | 0.0026 | 0.95 | 0.0026 | 0.96 | 0.74 | 1.01 | 0.89 | 1.0 |
| nC ₇ | 3.91 | 0.0000 | 5.10 | 0.0000 | 0.87 | 0.0000 | 1.53 | 0.0021 | 1.93 | 0.52 | 2.07 | 0.36 | 2.0 |
| nC ₈ | 5.31 | 0.0000 | 6.80 | 0.0000 | 1.36 | 0.0021 | 2.42 | 0.0000 | 2.42 | 0.28 | 2.53 | 0.44 | 2.5 |
| nC ₉ | 7.76 | 0.0000 | 9.80 | 0.0000 | 1.96 | 0.0024 | 3.50 | 0.0016 | 3.45 | 0.17 | 3.52 | 0.27 | 3.5 |
| nC ₁₀ | 11.26 | 0.0000 | 13.70 | 0.0000 | 2.45 | 0.0016 | 4.31 | 0.0024 | 3.99 | 0.18 | 4.04 | 0.64 | 4.0 |
| nC ₁₁ | 15.52 | 0.0000 | 18.30 | 0.0000 | 2.71 | 0.0024 | 4.73 | 0.0026 | 4.74 | 0.62 | 4.73 | 0.28 | 4.75 |
| nC ₁₂ | 19.95 | 0.0000 | 22.90 | 0.0000 | 2.81 | 0.0021 | 4.92 | 0.0024 | 5.24 | 0.53 | 5.26 | 0.43 | 5.25 |
| nC ₁₃ | 24.38 | 0.0000 | 27.50 | 0.0000 | 2.80 | 0.0021 | 4.97 | 0.0024 | 5.47 | 0.16 | 5.48 | 0.23 | 5.5 |
| nC ₁₄ | 28.64 | 0.0000 | 31.90 | 0.0000 | 2.77 | 0.0033 | 4.98 | 0.0026 | 4.95 | 0.54 | 4.91 | 0.68 | 5.0 |
| nC ₁₅ | 32.72 | 0.0000 | 36.00 | 0.0000 | 2.72 | 0.0037 | 4.98 | 0.0024 | 4.22 | 0.25 | 4.03 | 0.44 | 4.25 |
| nC ₁₆ | 36.57 | 0.0000 | 40.00 | 0.0000 | 2.68 | 0.0024 | 4.96 | 0.0021 | 3.42 | 0.54 | 3.37 | 0.87 | 3.5 |
| nC ₁₇ | 40.31 | 0.0000 | 43.70 | 0.0000 | 2.64 | 0.0026 | 4.96 | 0.0034 | 2.70 | 0.49 | 2.48 | 0.52 | 2.75 |
| nC ₁₈ | 43.81 | 0.0000 | 47.30 | 0.0000 | 2.60 | 0.0039 | 4.93 | 0.0035 | 1.95 | 0.48 | 1.87 | 0.98 | 2.0 |
| nC ₁₉ | 47.13 | 0.0000 | 50.70 | 0.0000 | 2.56 | 0.0034 | 4.92 | 0.0044 | 0.96 | 0.40 | 0.92 | 0.48 | 1.0 |
| nC ₂₀ | 50.34 | 0.0000 | 54.00 | 0.0000 | 2.53 | 0.0035 | 4.92 | 0.0057 | 0.47 | 0.62 | 0.41 | 0.81 | 0.5 |
| メチルシクロヘキサン | 4.67 | 0.0000 | 6.10 | 0.0000 | 0.93 | 0.0026 | 1.68 | 0.0016 | 1.28 | 0.36 | 1.29 | 0.41 | 1.25 |
| n-エチルシクロヘキサン | 7.00 | 0.0000 | 8.90 | 0.0000 | 1.37 | 0.0021 | 2.52 | 0.0024 | 1.99 | 0.20 | 2.05 | 0.29 | 2.0 |
| n-プロピルシクロヘキサン | 10.03 | 0.0000 | 12.40 | 0.0000 | 1.79 | 0.0000 | 3.28 | 0.0016 | 2.74 | 0.15 | 2.81 | 0.41 | 2.75 |
| n-ブチルシクロヘキサン | 14.17 | 0.0000 | 16.90 | 0.0000 | 2.08 | 0.0021 | 3.77 | 0.0024 | 3.54 | 0.18 | 3.60 | 0.56 | 3.5 |
| n-ペンチルシクロヘキサン | 18.72 | 0.0000 | 21.70 | 0.0000 | 2.21 | 0.0000 | 4.03 | 0.0000 | 3.93 | 0.17 | 4.00 | 0.21 | 4.0 |
| n-ヘキシルシクロヘキサン | 23.39 | 0.0000 | 26.60 | 0.0000 | 2.26 | 0.0026 | 4.15 | 0.0016 | 1.47 | 0.15 | 1.46 | 0.40 | 1.5 |
| シクロヘキサン | 4.02 | 0.0000 | 5.30 | 0.0000 | 0.72 | 0.0000 | 1.27 | 0.0000 | 1.22 | 0.50 | 1.30 | 0.42 | 1.25 |
| シクロヘプタン | 6.59 | 0.0000 | 8.50 | 0.0000 | 1.13 | 0.0024 | 2.12 | 0.0016 | 2.01 | 0.28 | 2.07 | 0.40 | 2.0 |
| シクロオクタン | 11.08 | 0.0000 | 13.60 | 0.0000 | 1.49 | 0.0021 | 2.78 | 0.0000 | 2.78 | 0.23 | 2.84 | 0.43 | 2.75 |
| シクロドデカン | 29.28 | 0.0000 | 32.80 | 0.0000 | 1.79 | 0.0021 | 3.50 | 0.0026 | 1.28 | 0.35 | 1.27 | 0.49 | 1.25 |
| シクロペンタデカン | 41.01 | 0.0000 | 44.90 | 0.0000 | 1.76 | 0.0026 | 3.61 | 0.0024 | 0.75 | 0.52 | 0.72 | 0.45 | 0.75 |
| デカリン | 16.68 | 0.0000 | 19.70 | 0.0000 | 1.77 | 0.0016 | 3.34 | 0.0026 | 2.82 | 0.23 | 2.79 | 0.31 | 2.75 |
| シクロペンチルシクロヘキサン | 23.04 | 0.0000 | 26.30 | 0.0000 | 1.81 | 0.0016 | 3.46 | 0.0021 | 0.80 | 0.57 | 0.75 | 0.99 | 0.75 |
| ピシクロヘキシル | 28.41 | 0.0000 | 31.90 | 0.0000 | 1.76 | 0.0024 | 3.46 | 0.0026 | 2.47 | 0.57 | 2.42 | 0.32 | 2.35 |
| ベンゼン | 4.90 | 0.0000 | 6.40 | 0.0000 | 0.65 | 0.0000 | 1.17 | 0.0000 | 0.51 | 0.93 | 0.51 | 0.63 | 0.5 |
| トルエン | 7.17 | 0.0000 | 9.10 | 0.0000 | 0.88 | 0.0000 | 1.63 | 0.0016 | 1.07 | 0.49 | 1.06 | 0.36 | 1.05 |
| o-キシレン | 11.96 | 0.0000 | 14.50 | 0.0000 | 1.12 | 0.0000 | 2.12 | 0.0000 | 2.79 | 0.19 | 2.79 | 0.38 | 2.75 |
| エチルベンゼン | 10.44 | 0.0000 | 12.90 | 0.0000 | 1.07 | 0.0000 | 2.06 | 0.0021 | 2.05 | 0.26 | 2.05 | 0.52 | 2.0 |
| 2-エチルトルエン | 15.81 | 0.0000 | 18.70 | 0.0000 | 1.20 | 0.0000 | 2.34 | 0.0016 | 2.91 | 2.23 | 2.94 | 0.40 | 3.0 |
| n-プロピルベンゼン | 14.17 | 0.0000 | 16.90 | 0.0000 | 1.25 | 0.0016 | 2.39 | 0.0016 | 4.04 | 0.15 | 4.09 | 0.29 | 4.0 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 16.10 | 0.0000 | 19.00 | 0.0000 | 1.26 | 0.0016 | 2.44 | 0.0016 | 3.77 | 1.72 | 3.69 | 0.31 | 3.5 |
| 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン | 21.93 | 0.0000 | 25.10 | 0.0000 | 1.32 | 0.0016 | 2.60 | 0.0016 | 2.82 | 0.30 | 2.76 | 0.31 | 2.75 |
| ペンタメチルベンゼン | 30.33 | 0.0000 | 33.80 | 0.0000 | 1.22 | 0.0024 | 2.52 | 0.0021 | 2.03 | 0.27 | 1.99 | 0.35 | 2.0 |
| ヘキサメチルベンゼン | 38.27 | 0.0000 | 42.00 | 0.0000 | 1.12 | 0.0026 | 2.45 | 0.0024 | 0.52 | 0.28 | 0.50 | 0.44 | 0.5 |
| ナフタレン | 28.93 | 0.0000 | 32.50 | 0.0000 | 0.89 | 0.0024 | 1.96 | 0.0021 | 0.55 | 0.12 | 0.53 | 0.48 | 0.55 |
| 2-エチルナフタレン | 37.51 | 0.0000 | 41.24 | 0.0000 | 0.92 | 0.0000 | 2.12 | 0.0097 | 0.55 | 0.23 | 0.51 | 0.50 | 0.55 |

これらの結果から、RFM とアジレントの第 6 世代の EPC 技術が制御する溶出物の収集と再導入を組み合わせると、大きなメリットがあることがわかります。RFM へのキャリアガス流量を制御する PSD と注入口 EPC を組み合わせることで、モジュレータで圧力をリアルタイムに調整し、GCxGC アプリケーションでリテンションタイムの再現性を大幅に上げることができます。GC Image のテンプレート変換機能（後で説明します）と RFM を組み合わせることで、機器のカラム交換作業と、その結果発生するデータ解析中のわずかなピーク移動の調整を、非常に短時間で実行できます。

このシステム構成設計のメリットは、RFM によりリテンション精度が向上するだけでなく、短いモジュレーションサイクルと低い最終オープン温度によりリテンション空間が増大することです。表 2 の重量調整標準の二次元目のリテンションデータと、図 3 と図 4 のクロマトグラムを見ると、縦のリテンション空間の約 3 分の 1 が使用されていません。このため、特定の要件に合わせてオープンの昇温速度やモジュレーションサイクルを少し変更して、分離を柔軟に微調整できます。また、ジェット燃料メ

ソッドの最終オープン温度は 230 °C であるのに対し、DB-17 相のプログラム可能な最高温度は 300 °C であり、最終オープン温度を上げるだけで重いサンプルを分析できます。

水素とヘリウムの分離の比較

図 5 に、水素メソッドによるジェット燃料のリファレンス標準の分離を示します。色付きの円はそれぞれ積分したピークの頂点を示しており、マーカーの色は割り当てられた分子クラスを示しています（赤のマーカーは、重量調整混合物にも存在する化合物です）。幅の狭い縦の青い「プロブ」は分離ピークであり、Z 軸での対応する検出器反応の（リーダーに対する）強度が、青（低信号）から赤（高信号）へのレインボーカラーグラジエントで示されています。この図のとおり、RFM のピークがシャープであるため、ジェット燃料中のほぼすべての化合物の分子領域を区別して、明確に分類できます。

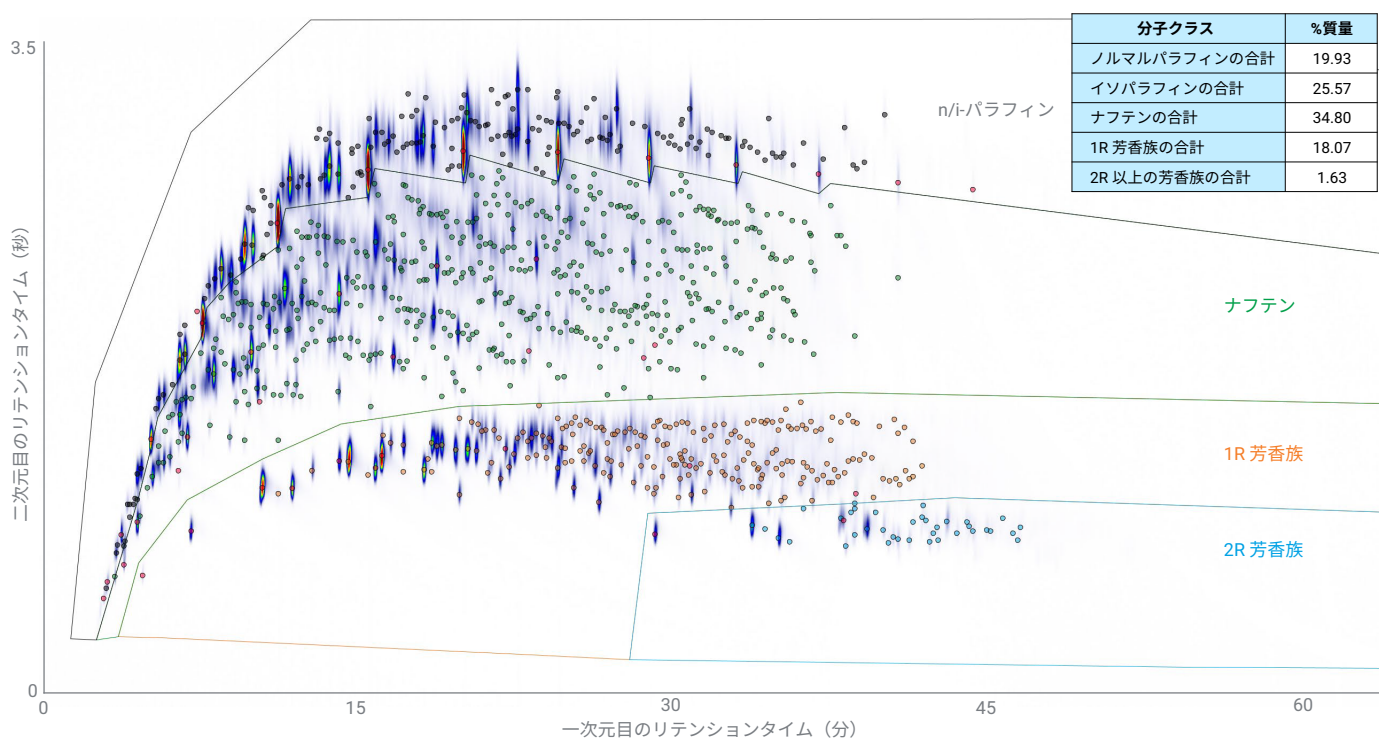


図 5. 水素キャリアメソッドを用いた 717 ジェット燃料リファレンスサンプルの GCxGC-FID クロマトグラム

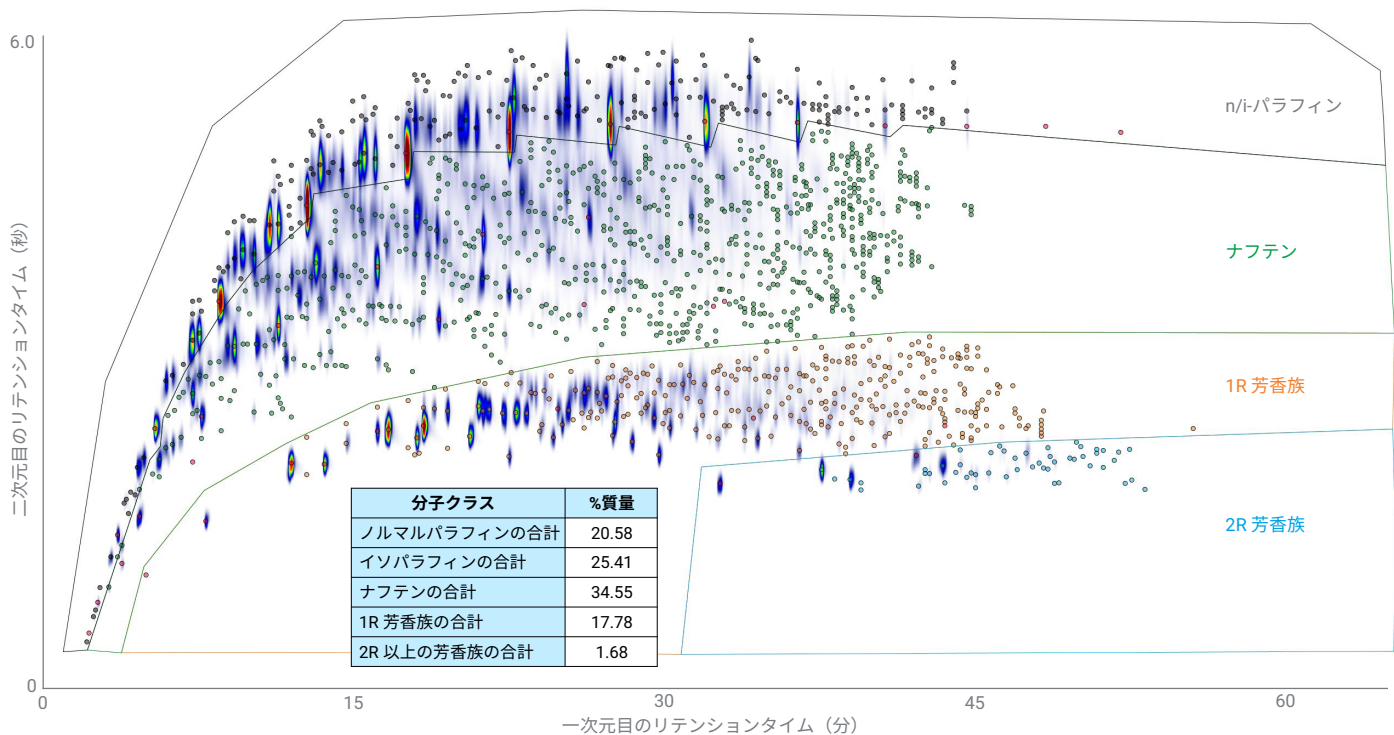


図 6. ヘリウムキャリアメソッドを用いた 717 ジェット燃料リファレンスサンプルの GCxGC-FID クロマトグラム

RFM（および一般的なフローモジュレーション）では、収集したカラム 1 の溶出物を迅速にカラム 2 に再導入して、シャープなピークを生成する必要があります。これにはカラム 2 の高流量が使用されます。ただし、この高流量によりカラム 2 内での線速度が非常に上がります。高い線速度でのバンド幅の広がり、水素のほうがヘリウムよりずっと小さくなります。このため、フローモジュレーション式 GCxGC のキャリアガスには水素が適しています。

717 リファレンスジェット燃料のヘリウムキャリア分離を図 6 に示します。これは、図 5 の水素キャリア分離と見た目は似ています。ただしヘリウムメソッドでは、モジュレーションサイクルを 3.5～6.0 秒延ばし、一次元目の分離能を同じ割合だけ下げする必要があります。これは両方の分離における特定のノルマルパラフィン間で、分離されたイソパラフィンピーク（円マーカー）を視覚的に比較することでわかります。ASTM D8396 な

どのグループタイプの分析では、この分離能の喪失により、ノルマルパラフィンの定量時に少しバイアスが生じる可能性があります。ただしそうでなければ、水素を使用した場合と非常に近い結果を得られます。

Agilent 8890 GC はキャリアガスとして水素を使用するように設計されており、水素キャリアの安全な使用をサポートするための安全機能がいくつか内蔵されています。8890 には、これらの標準機能に加えて、オプションの水素センサモジュールシリーズ 2（G6598A）を取り付けることができます。このセンサはオープン内の遊離水素を継続的にモニタリングし、その濃度が 1% に達したらすべての水素流モジュールをシャットダウンします。この数値は、報告されている²燃焼下限界（4%）と爆発下限界（18.3%）を大幅に下回るものです。

GC Image のテンプレート

GC Image の同定用テンプレートを使用すると、数千個もの個別のピークが含まれる場合がある GCxGC データを容易に解析できます。これらのテンプレートは、都市や国境が含まれる地図のように、点、線、形状の組み合わせを使用して化合物を同定し、分子グループや分子クラスの間を区別します。GC Image でテンプレートをクロマトグラムに適用すると、記録されているテンプレート情報（化合物 ID、分子クラス、内部標準の関連性など）がクロマトグラフィーデータにコピーされます。従来の GC と同様に、これらの境界は一般的に標準試薬によって決定され、機器のメンテナンス後には再バリデーションが必要な場合があります。GC Image では直感的なワークフローによりこのプロセスが大幅に簡素化されており、一連のアフィン変換を使用してテンプレートを調整し、新しい分離に適合させることができます。D8396 のワークフローでは、クロマトグラムの隅近くに重量調整混合物の 4 ~ 8 個のピークを手動で割り当てて、調整および変換されたテンプレートを 1 分未満で生成できます。

GC Image で **Interactive Match and Transform** オプションを開き、**Affine Transform** を選択すると、新しい分離でテンプレート中のピークを既知のピーク（重量調整標準のピークなど）に割り当てること

ことができます。個々のピークが割り当てられると、GC Image には、新しい位置と元の位置を示す円をつなぎ引き出し線を用いて、すべてのテンプレートピークの計算された新しい位置に関するリアルタイムなグラフィカルフィードバックが表示されます。すべてのピークを割り当てる必要はなく、目的の変換を達成したらプロセスをいつでも中断できます。図 7 に、水素メソッドテンプレート（マゼンダ）とヘリウムメソッドの重量調整分離の調整（図 7A）によるヘリウムメソッドテンプレートの作成に使用される Interactive Match and Transform プロセスを示します。小さい中空のマゼンダマーカーは水素メソッドテンプレートピークの元の位置を示し、接続線は他のピークが手動で割り当てられるときの計算された新しい位置を示します。図 7B のとおり、ナフタレンと nC_{20} のピークを手動で割り当てるだけで、残りほとんどのピーク位置が調整され、わずかな手動調整で対応できるようになります。さらに nC_7 、 nC_{10} 、エチルベンゼンを割り当てると、分析の前半で残りのピークがさらに適切に調整され、図 7C のようになります。完全に調整されたテンプレートが図 7D です。

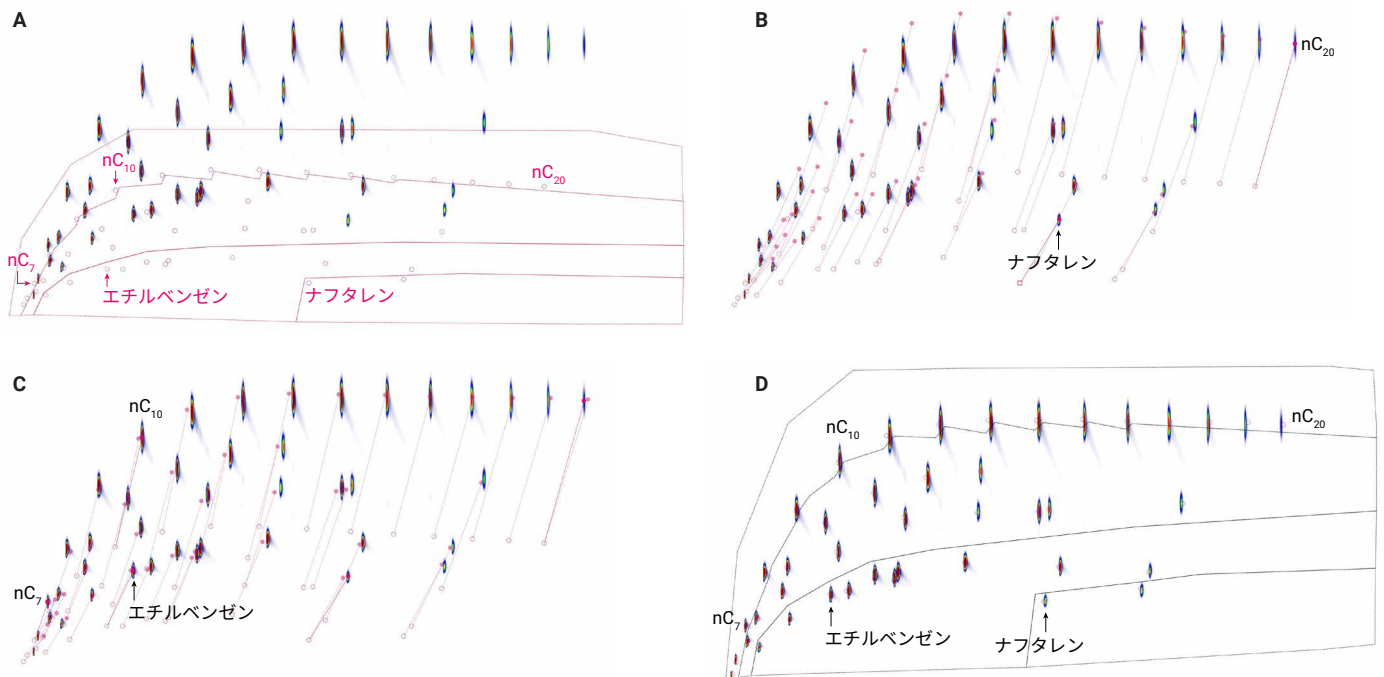


図 7. (A) 水素キャリアテンプレート（マゼンダ）とヘリウムキャリアメソッドの重量調整標準のクロマトグラムの重ね表示。(B) nC_{20} とナフタレンの割り当て後の水素キャリアテンプレートピークの計算されたアフィン変換。(C) エチルベンゼン、 C_7 、 nC_{10} の割り当て後の水素キャリアテンプレートピークの計算されたアフィン変換。(D) GC Image の Interactive Match and Transform 機能を用いて水素キャリアテンプレートを調整した後のヘリウムキャリアテンプレート（黒）

SATF と従来のジェット燃料のクロマトグラム例

重量調整サンプルおよびリファレンスジェット燃料を使用して作成された分子クラス同定テンプレートは、従来のものでない混合物（SATF など）の分析にも使用されます。図 8 に、共同研究の一部として入手した Fischer-Tropsch 合成パラフィンケロシン（FT-SPK）の水素キャリア分離を示します。組成の大幅な変更により少しピークが移動する可能性は

ありますが、RFM の高いリテンション精度により分子クラスを区別し、信頼性の高い定量を実行できます。FT-SPK サンプルはほとんどがパラフィンですが、パラフィンとナフテンの領域間の分離は明確で、重量調整混合物で同定されたいくつかの化合物も存在しています（マゼンダのピークマーカー）。

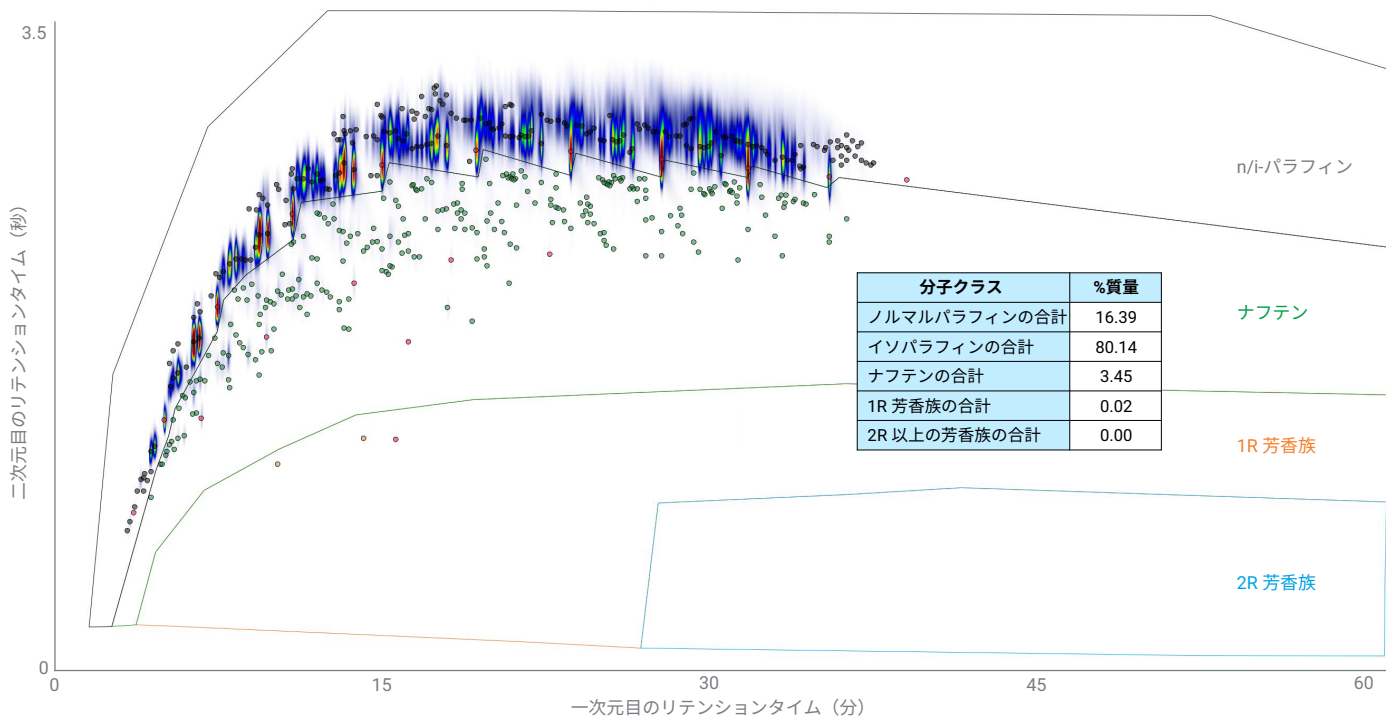


図 8. FT-SPK サンプルの GCxGC-FID クロマトグラム

図 9 に、水素化処理エステル・脂肪酸 (HEFA) SATF の GCxGC-FID クロマトグラムを示します。この試料は組成がほぼすべてがパラフィンであるという点では FT-SPK と似ていますが、クロマトグラムを見ると、この HEFA サンプルのクラス分布はよりイソパラフィンが多く、 C_{16} と C_{17} が

中心であることがわかります。この詳細な粒度により、新しい SATF 試料の考案プロセスに関する貴重な知見を得ることができます。

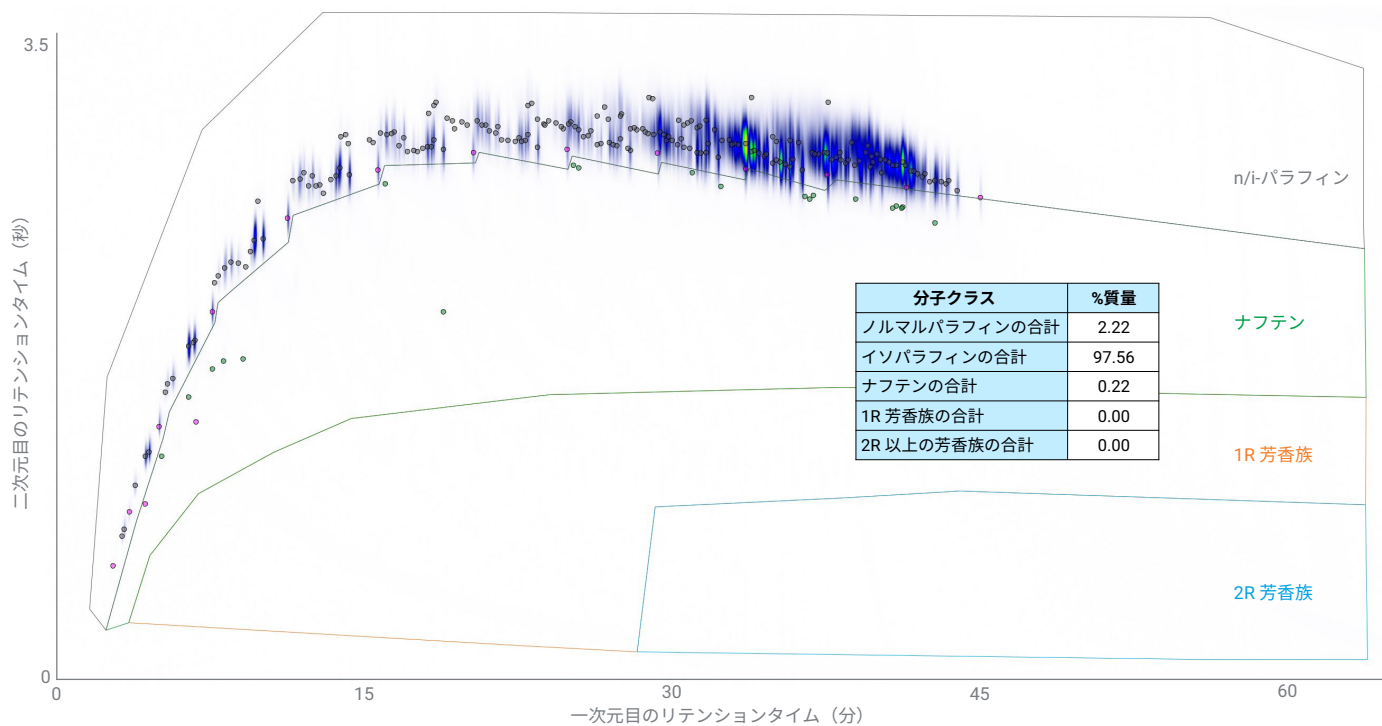


図 9. HEFA-SPK サンプルの GCxGC-FID クロマトグラム

NIST 1616b 硫黄含有ケロシン標準はジェット燃料リファレンス標準より少し重く、パラフィン含有量が少ない代わりに芳香族含有量が多くなっています。図 10 に、水素キャリアを用いた 1616b 標準の GCxGC-FID クロマトグラムを示します。D8396 による定量結果に加え、1616b 標準の GCxGC クロマトグラムを見ると、図 5 のジェット燃料

リファレンス標準とは分子分布が少し異なることがわかります。1616b 標準では、最大のパラフィン分布は nC_{12} が中心で、最大の芳香族分布はほぼペンタメチルベンゼンが中心です。これに対して、リファレンスジェット燃料での最大分布は nC_{10} と n-プロピルベンゼンが中心です。

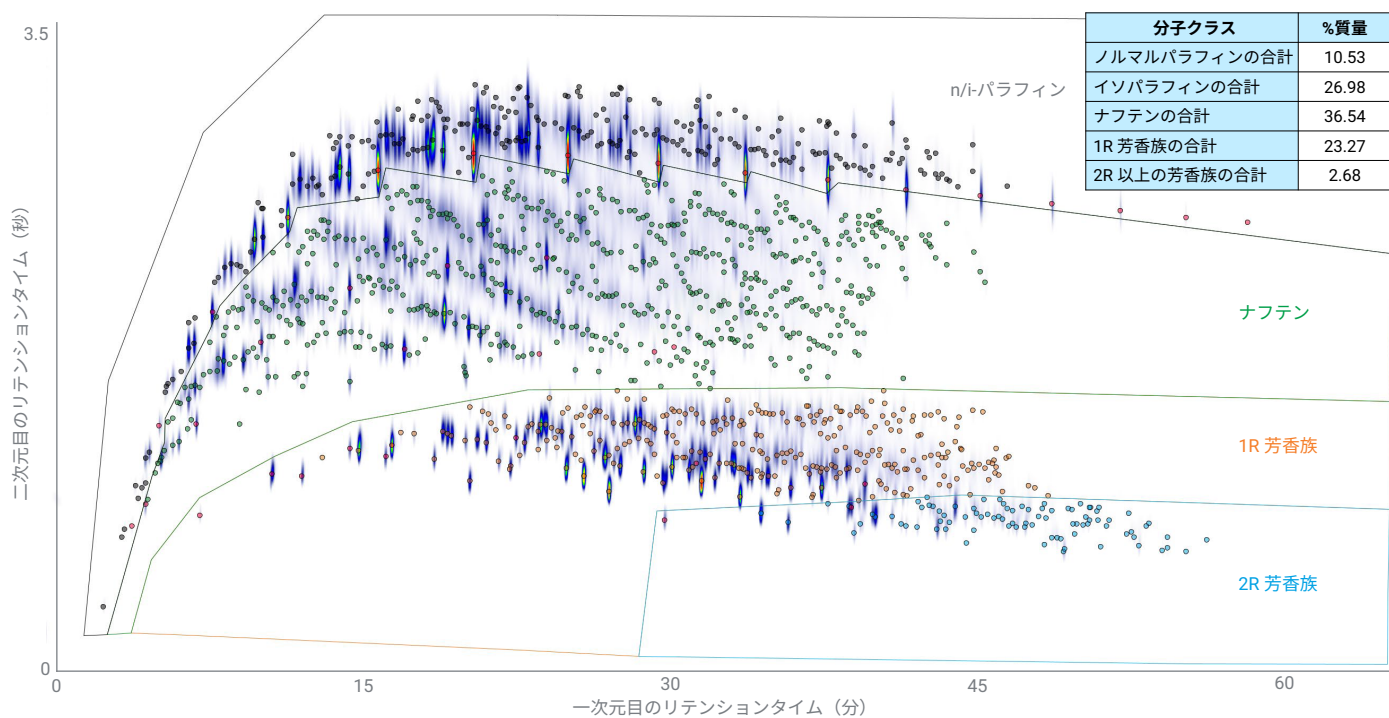


図 10. NIST 1616b 硫黄含有ケロシン標準リファレンス物質の GCxGC-FID クロマトグラム

LGC の CRMU-DEKR サンプルは比重試験用のリファレンス試料で、材料は無臭ケロシンです。無臭ケロシンはジェット燃料のプリカーサまたは混合成分の一般用語です。図 11 に無臭ケロシンの GCxGC-FID クロマトグラムを示します。この組成は図 5 のジェット燃料リファレンススタンダードと似ています。GC Image にはサンプルデータを比較するためのいくつかのツールが組み込まれています。図 12 は、DEKR 無臭ケロシン (赤) と 1616b 低硫黄ケロシン (青) を並べて比較したものです。視覚

的な比較のほかに、リテンションと検出器の反応について、個々の化合物のピーク (GC Image では「プロブ」と呼ばれます) 間の差異が一覧表示されるため、より粒度の高い分析が可能です。比較機能には、図 7 に示すアフィン変換機能も含まれます。この機能により、カラムの経年劣化により少し変化した可能性があるサンプル、数年前に生成されたサンプルデータ、または別の機器で分析されたサンプルなどでも、調整して比較できます。

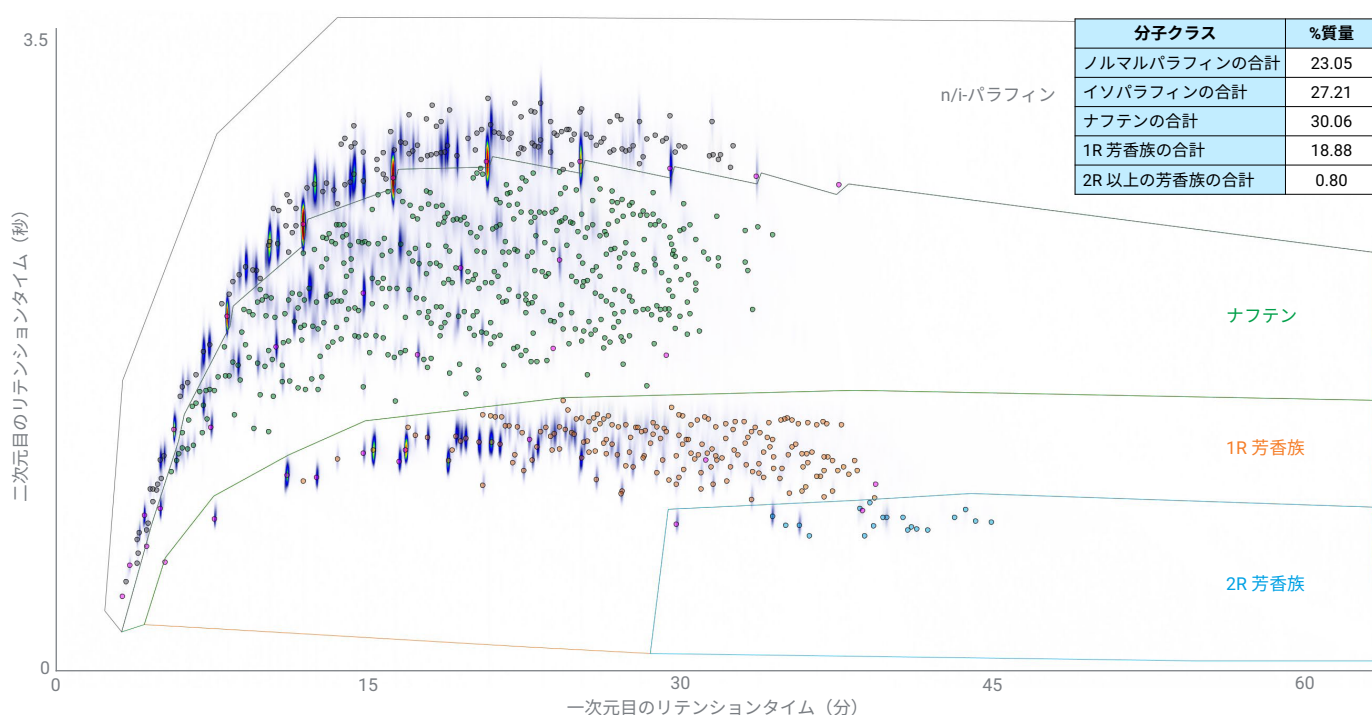


図 11. CRMU-DEKR 無臭ケロシンサンプルの GCxGC-FID クロマトグラム

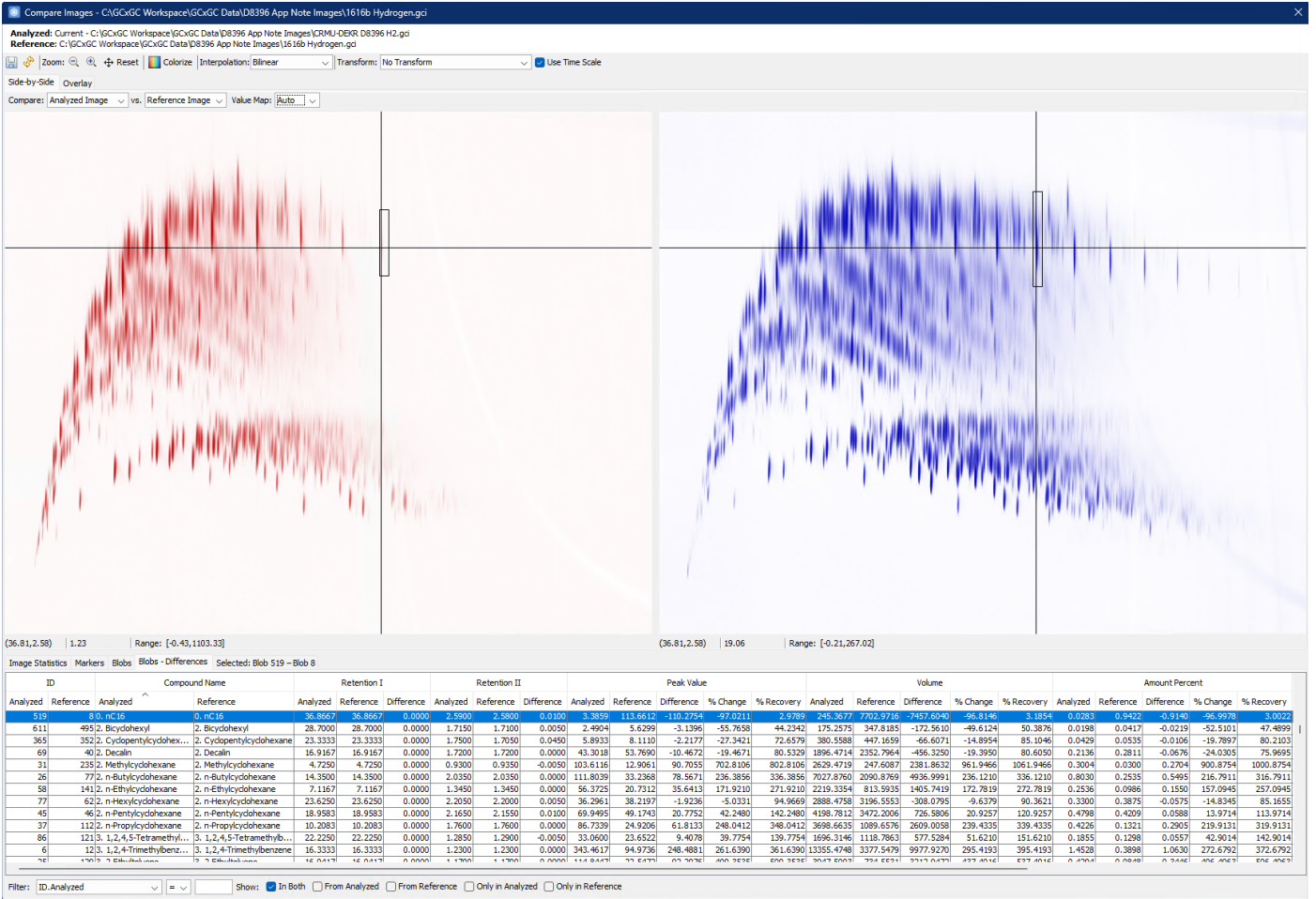


図 12. GC Image Compare Images ツールによる CRMU-DEKR 無臭ケロシン (赤) と 1616b 低硫黄ケロシン (青) の比較

ディーゼルへのメソッドの拡張

ASTM D8396 の範囲外ではありますが、この構成は、最終オープン温度を 230 °C から 300 °C に拡張することでディーゼルサンプルに対応できます。これは DB-17 カラムの最高温度です。これで、3 ~ 4 個の芳香環を含む多環芳香族類をシステムから溶出させたり、バイオディーゼル中に

存在する FAME を分離したりすることができます。図 13 に、水素キャリアメソッドを使用し、最終オープン温度を 300 °C に上げた場合のバイオディーゼル混合物の分析結果を示します。FAME 含有量は単環芳香族領域で、マゼンダのアノテーションで示されています。

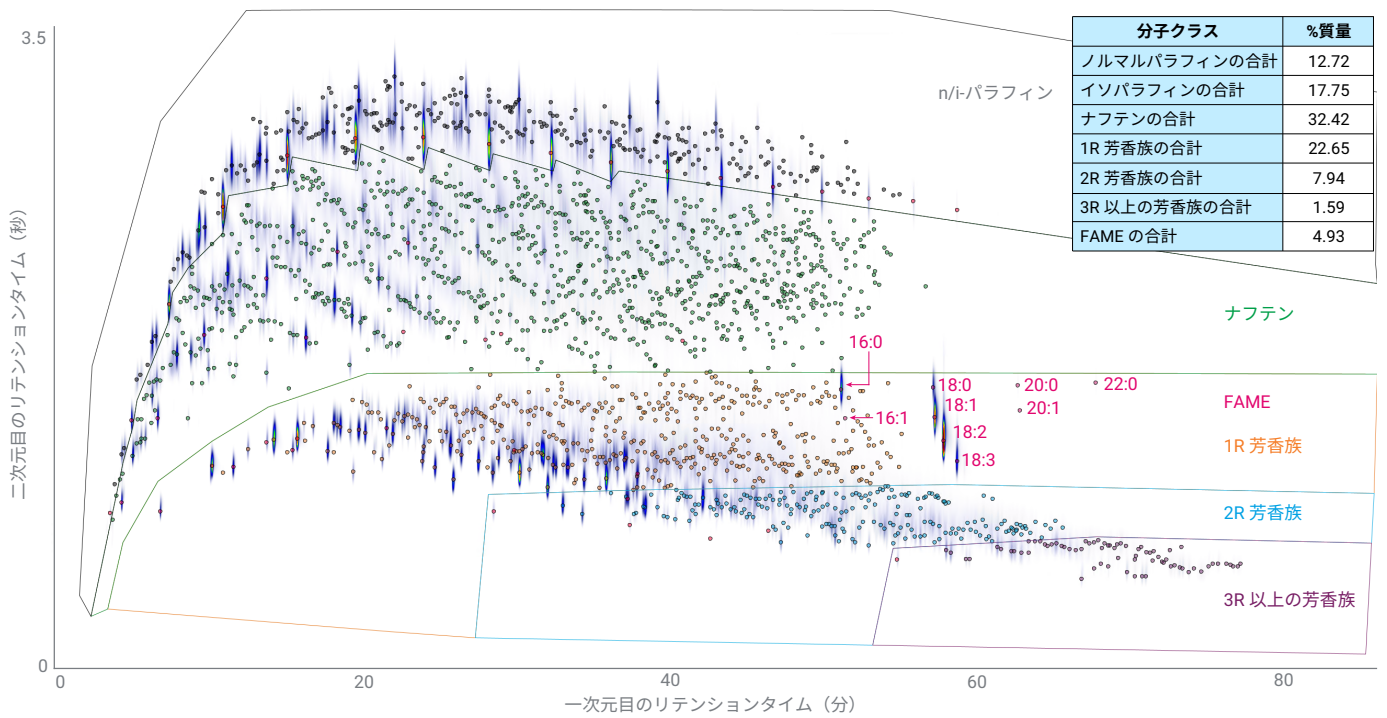


図 13. FAME 含有量が表示されている混合ディーゼルサンプルの GCxGC クロマトグラム

結論

Agilent 8890 GC を Agilent リバースフローモジュレータと組み合わせることで、水素およびヘリウムキャリアを用いた ASTM D8396 のアプリケーションにおける、シンプルで精度と堅牢性の高い GCxGC フローモジュレータとなることがわかりました。GC Image 内のテンプレートベースの同定プロトコルにより、マーカ化合物を同定し、分子クラス間を区別することができました。従来のジェット燃料、SATF (FT-SPK および HEFA-SPK)、ケロシン、ディーゼル FAME 混合物で、化合物グループに基づいた定量を実施しました。重量調整混合物を 10 回連続注入して精度試験を実施し、0.50 ~ 5.50 % の質量濃度範囲において、42 種類のほぼすべての化合物で定量精度が 1.0 %RSD 未満となりました。アジレントの第 6 世代 EPC 技術の非常に高いリテンションタイム再現性と、GC Image の高度で直感的な画像変換機能により、D8396 および将来的な GCxGC 試験メソッドの長期的な成功のための基盤が構築されます。

謝辞

このアプリケーションノートの作成には、GC Image、LLC よりご提供いただいた GC Image GCxGC Edition ソフトウェアを使用しました。心より感謝申し上げます。

参考文献

1. Liu, Z.; Phillips, J. B. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J. Chromatog.Sci.* **1991**, 29(6), 227-231. doi:10.1093/chromsci/29.6.227. ISSN 0021-9665
2. Hydrogen Safety. *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy.* https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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。

DE-002933

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, November 25, 2024

5994-7929JAJP