

Application News

全石油炭化水素 (TPH) の高速分析

辻畑 仁美、内山 新士、小林 永佑

ユーザーベネフィット

- ◆ Nexis GC-2030 (230 V)、オープンインサートおよび水素キャリアを用いることで分析時間を大幅に短縮することができます。
- ◆ デュアルインジェクタを用いることで1日あたり380検体以上の分析が可能となり、スループットが向上します。

■はじめに

全石油炭化水素 (TPH: Total Petroleum Hydrocarbon) は様々な炭化水素の混合物です。石油炭化水素製品の生産においては、水や土壌などの環境の汚染が懸念されます。さらに、健康へのリスクもあるため濃度を管理することは非常に重要です。

本稿では、Nexis GC-2030 (230 V) とオープンインサートを用いて高速昇温を行い、水素をキャリアガスに用いた TPH の高速分析例をご紹介します。国際標準規格の水質の炭化水素油指数の決定方法 ISO 9377-2-2000 に基づいて、n アルカンを用いてシステムパフォーマンステスト、Mineral oil を用いて検量線を作成し直線性を確認しました。



図1 装置外観 (左: Nexis™ GC-2030、右: デュアルインジェクタ)

■TPHの分析

代表的な油分析法にはn-ヘキサン抽出/重量法や四塩化炭素抽出/赤外分光法があります。しかし、炭素数別の分析が不可能であることから、現在はガスクロマトグラフィー法が用いられています。

ISO 9377-2-2000「溶媒抽出とガスクロマトグラフィーを用いたメソッド」では、水や土壌中の炭化水素を沸点が36℃~69℃の炭化水素溶媒 (ヘキサンやヘプタンなど) により抽出します。装置のシステムパフォーマンステストではnアルカンを分析し、nエイコサン (C20) に対するnテトラコンタン (C40) の面積比が0.8以上となる必要があります。定量はnデカン (C10) からnテトラコンタン (C40) までの全成分のピーク面積を合計して算出します。

分析では、上記のC40/C20の面積比基準を満たしながら、抽出溶媒とC10の分離が必要です。そのために、初期温度を低くする、カラムの膜厚を厚くするなどの必要がありますが、分析時間が長くなってしまふことが課題です。

本稿では、初期温度は低くせず、厚膜カラムと高カラム流量導入が可能な水素キャリアガスを使用しました。Nexis GC-2030 (230V) とオープンインサートを用いることで高速昇温を可能とし、分析時間を大幅に短縮することができます。

■試料調製

以下の①~③の試料を準備しました。

- ①抽出溶媒/バックグラウンド補正試料
ヘプタンを準備しました。
- ②システムパフォーマンステスト試料
50 µg/mLのnアルカン混合試料 (Sigma-Aldrich社、P/N: 94234-2ML) を準備しました。
- ③検量線試料 (Mineral oil)
2.0 mgのnテトラコンタンおよび2.0 µLのnデカンを100 mLのヘプタンに溶解させ希釈溶媒を準備しました。調製した希釈溶媒で5000 µg/mLのQC標準溶液 (Sigma-Aldrich社、P/N: 51706-1ML) を希釈して、50、100、250、500、1000 µg/mLの検量線試料を準備しました。

■装置構成および分析条件

装置はNexis GC-2030 (230 V) を用い、分析ラインを2ライン使用し、AOC™-30iをデュアルで搭載しました。注入口にはGC-2030標準インサート、オープン昇温を加速するオープンインサート (P/N: 221-85807-41) を用いて分析を行いました。

また、Precision H₂ SLから発生させた水素をキャリアガスおよび水素炎イオン化検出器 (FID) 燃焼ガスに使用しました。

表1に分析条件を示します。

表1 分析条件	
Model	: Nexis GC-2030 (230 V) / AOC-30i×2
Injection Mode	: Sampler Navigator – 標準モード
Injection Volume	: 1 µL
Injection Temp.	: 280 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 1:5
Carrier Gas	: H ₂
Carrier Gas Control	: カラム流量 (7.00 mL/min)
Column	: Rxi-1ms (Restek社、P/N: 13397) (12 m × 0.2 mm I.D. × 0.33 µm)
Column Temp.	: 100 °C (0.3 min) – 90 °C/min – 175 °C – 70 °C/min – 250 °C – 55 °C/min – 340 °C (0.5 min) *1
Detector	: 水素炎イオン化検出器 (FID)
Detector Temp.	: 350 °C
Detector Gas	: H ₂ 32 mL/min, Air 200 mL/min
Makeup Gas	: N ₂ 24 mL/min

*1 Nexis GC-2030 (230V) とオープンインサートを使用した場合のカラムオープン昇温仕様範囲内で分析を行いました。

■ システムパフォーマンステストの確認

50 µg/mL nアルカン混合試料を用いて、システムパフォーマンステストを実施しました。

nアルカン混合試料のクロマトグラムを図2、C20とC40の面積値再現性および平均面積比を表2に示しました。

C20に対するC40の面積比 (C40/C20) は0.94以上となり、基準値0.8以上を満たしました。

C10は0.4分で溶出し、抽出溶媒との分離は良好でした。

表2 C20とC40の面積値再現性および平均面積比 (n=3)

Line.	C20面積値 再現性 (%RSD)	C40面積値 再現性 (%RSD)	C40/C20 平均面積比
1	0.64	0.59	0.94
2	0.41	0.23	0.96

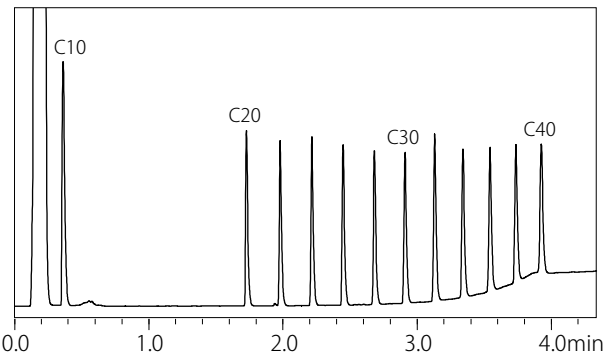
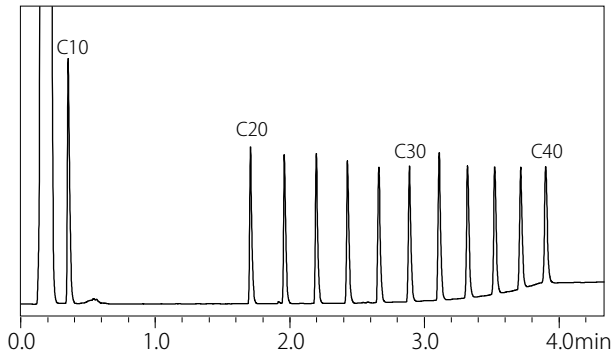


図2 nアルカン混合試料のクロマトグラム (左: Line 1、右: Line 2)

■ Mineral oilの検量線

QC標準溶液のクロマトグラム重ね描きを図3に示しました。C10からC40の間に検出される全成分のピーク面積を合計してMineral oilの面積値を算出しました。

Mineral oilの平均面積値および面積値再現性を表3、検量線を図4に示しました。検量線の直線性R²は0.9996以上となり良好な結果が得られました。

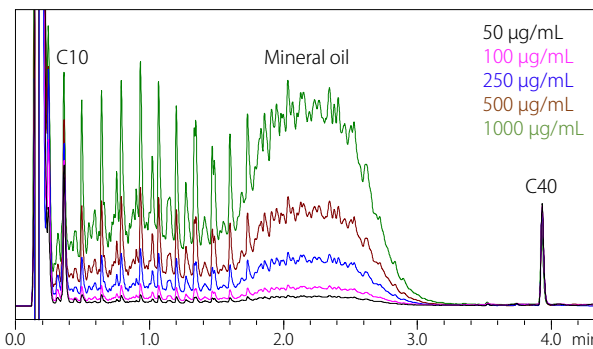
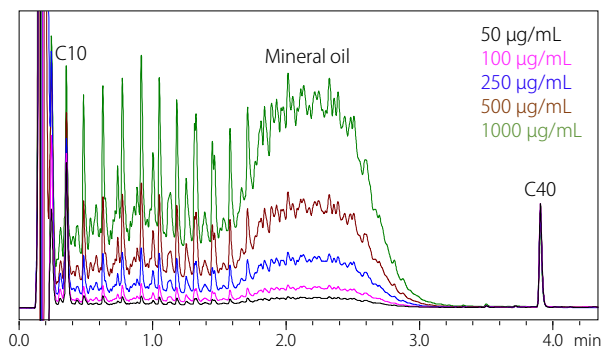


図3 QC標準溶液のクロマトグラム重ね書き (左: Line 1、右: Line 2)

表3 Mineral oilの平均面積値および面積値再現性 (n=3、左: Line 1、右: Line 2)

No.	濃度 (µg/mL)	Mineral oil 平均面積値	面積値 再現性 (RSD%)
1	50	488,308	0.38
2	100	932,402	0.83
3	250	2,256,903	0.85
4	500	4,593,506	0.34
5	1000	9,285,038	0.37

No.	濃度 (µg/mL)	Mineral oil 平均面積値	面積値 再現性 (RSD%)
1	50	454,933	0.77
2	100	847,366	1.37
3	250	2,075,364	0.66
4	500	4,171,988	0.43
5	1000	8,607,988	0.42

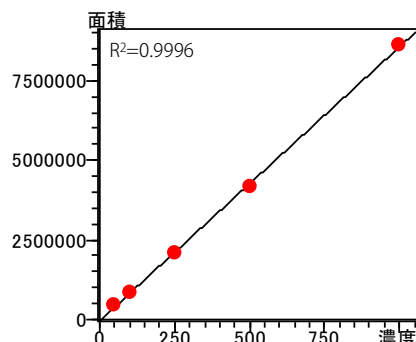
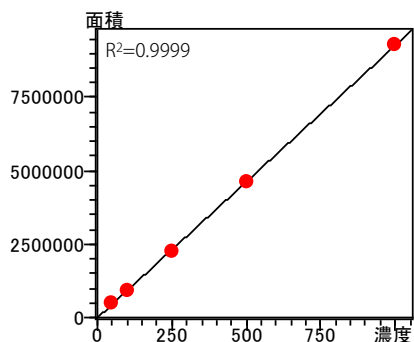


図4 Mineral oilの検量線 (左: Line 1、右: Line 2)

■ LabSolutions™による波形処理の一例

本分析で用いた波形処理の一例を下記に示します。

1. 化合物テーブルを作成します。
化合物タブで化合物名に「溶媒」と「Mineral oil」を設定し、それぞれの保持時間*2を設定します。
2. 抽出溶媒/バックグラウンド補正試料のデータを用いて、バックグラウンド補正を行います（図5）。
3. 下記の波形処理プログラムを設定します（図6参照）。
 - 3-1. 溶媒ピークの前に「NEG Peak Reject On」*3
 - 3-2. 溶媒ピークの前に「HORIZ Baseline On」
 - 3-3. C10ピークの直後に「Peak Detect」
 - 3-4. C10ピークとC40ピークの間「Peak Top」
 - 3-5. C40ピークの直前に「Peak End」
4. 下記のパラメータを設定します。
 - 4-1. 化合物タブで溶媒とMineral oilのバンド幅*4を設定します。
 - 4-2. 同定処理タブで[同定法]を「バンド」、[同定ピーク選択]を「全ピーク」に設定します。
 - 4-3. 波形処理タブで波形処理パラメータを設定します。
例) Width=4, Slope=1000, Drift= 0, T.DBL=1000

- *2 溶媒は溶媒のピークトップ、Mineral oilはC10からC40の中間の保持時間を設定します。
- *3 バックグラウンド補正試料と検量線試料で溶媒のピーク位置がずれて、バックグラウンド補正を行うと図6のようにピークがマイナスになる場合は設定します。
- *4 化合物タブ上で右クリックしてテーブルスタイルから「バンド幅」を表示させます。溶媒は「C10 - 溶媒の保持時間」、Mineral oilは「Peak End - Peak Detect /2の保持時間」を設定します。

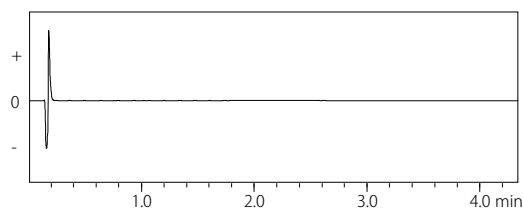


図5 バックグラウンド補正後のマイナスピーク例

■ 分析サイクル時間

分析時間は約4.3分、オープン冷却時間は約1.5分、平衡化時間は約1.0分、試料注入時間*5は約0.5分です。したがって、分析サイクル時間は約7.3分となりました。

シングル分析では1日（24時間）あたり190検体以上、デュアル分析では1日あたり380検体以上の分析が可能です。

*5 オーバーラップを使用した場合の時間です。

■ Nexis GC-2030（100 V、230 V）との比較

nアルカン混合試料をNexis GC-2030（100 V）、Nexis GC-2030（230 V）およびNexis GC-2030（230 V）+オープンインサートのカラムオープン昇温仕様範囲内の最高仕様温度プログラムで分析し比較したクロマトグラムを図7に示しました。

Nexis GC-2030（230 V）とオープンインサートを用いることで、Nexis GC-2030（100 V）と比較して分析時間を約5分短縮することができました。

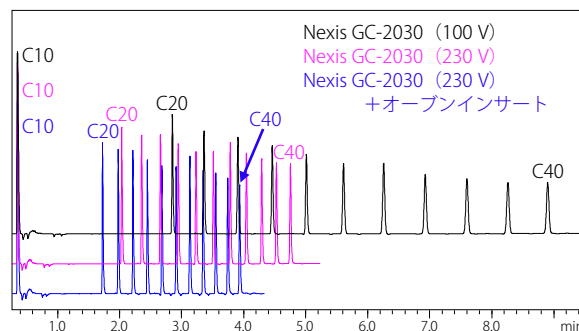


図7 nアルカン混合試料のクロマトグラムの比較1

■ オープンインサートを用いた高速昇温

オープンインサートの外観を図8、Nexis GC-2030（230 V）とNexis GC-2030（230 V）+オープンインサートを使用した場合のカラムオープン昇温仕様範囲の比較を表4に示します。

オープンインサートを用いることで高速昇温が可能です。



図8 オープンインサートの外観

表4 カラムオープン昇温仕様範囲の比較*6

カラムオープン温度範囲	昇温仕様 (°C/min)	
	オープンインサートなし	オープンインサートあり
~ 70°C	~120	~120
70 °C ~ 115 °C	~95	~110
115 °C ~ 175 °C	~65	~90
175 °C ~ 250 °C	~55	~70
250 °C ~ 350 °C	~45	~55
350 °C ~ 450 °C	~35	~40

*6 試料気化室および検出器搭載位置により異なります。

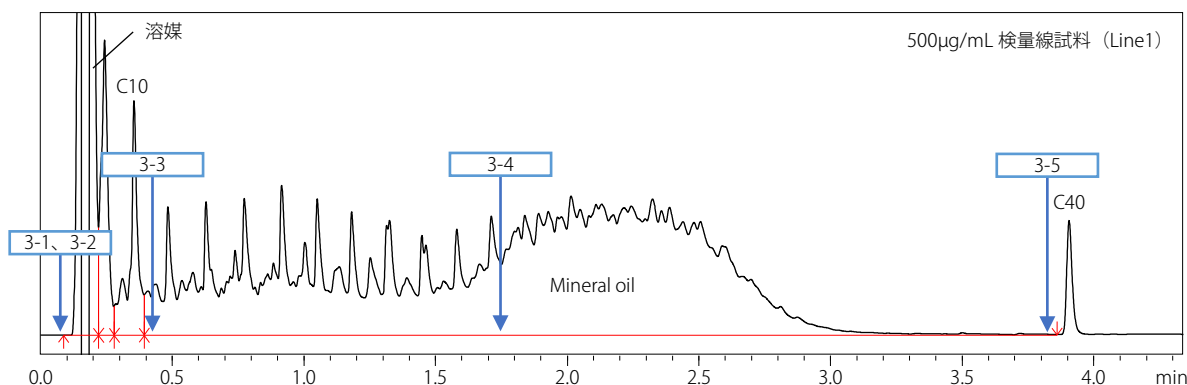


図6 波形処理プログラムの設定

■ カラムオープン温度制御範囲外との比較*7

nアルカン混合試料を本分析で用いた装置構成でカラムオープン昇温仕様範囲内（カラム温度：表1）および昇温仕様範囲外（カラム温度：200 °C/min）で分析し比較したクロマトグラムを図9に示しました。

カラムオープン昇温仕様範囲外では、カラムオープン昇温仕様範囲内と比較して分析時間を約1分短縮することができました。

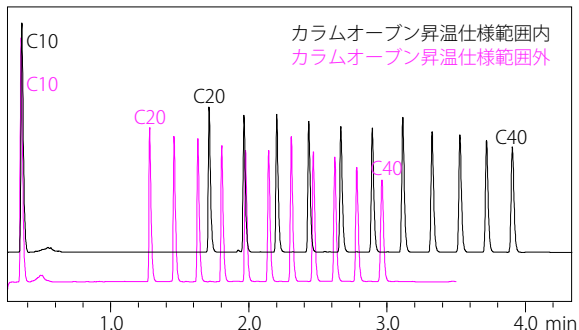


図9 nアルカン混合試料のクロマトグラムの比較2

*7 オープン昇温仕様範囲外の使用では、室温など分析環境によって本報告と同等の分析結果が得られない場合があり、分析性能保証はできません。

■ AOC-30iのオーバーラップの設定

LabSolutionsでのAOC-30iのオーバーラップの設定方法を図10に示します。オーバーラップを有効にすることで、注入前のシリンジ洗浄を直前の分析にオーバーラップし、分析サイクル時間を短縮することができます。



図10 オーバーラップの設定方法

■ 小型水素発生器-Precision H₂ SL200-

FIDは燃焼ガスとして水素ガスを供給する必要があります。しかし、ボンベからの供給の場合は高圧の可燃性ガスを取り扱うため、保守や管理のコストや手間が課題です。

Precision H₂ SLシリーズは水を電気分解して、水素を生成します。純度99.9995 %の水素を最大200 mL/minまで供給可能です。軽量かつコンパクトで、高圧ボンベと比較して内蔵する水素ガスの量は少なく、安全性が高いです。

今回のデュアルインジェクタシステムでのTPH分析では、H₂キャリアガス使用量が45 mL/min x 2、FID水素ガス流量32 mL/min x 2で合計154 mL/minであるため、Precision H₂ SL200モデルの水素最大流量内でのガス供給ができました。



図11 Precision H₂ SL200

■ まとめ

本稿では、Nexis GC-2030 (230V) とオープンインサートを用いることで高速昇温を可能とし、水素をキャリアガスに用いることでTPHの高速分析を実現しました。

システムパフォーマンステストではC20に対するC40の面積比は0.94以上となり基準値の0.8を満たしました。QC標準溶液を用いて作成した検量線の直線性は良好な結果となりました。

分析時間は約4.3分、分析サイクル時間は約7.3分となり、分析時間と分析サイクル時間を大幅に短縮することができました。

デュアルインジェクタを用いることで1日あたり380検体以上の分析が可能で、スループットが向上します。

Nexis、AOCおよびLabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

初版発行：2022年3月
01-00355B-JP B改訂発行：2023年10月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ Nexis™ GC-2030
ガスクロマトグラフ



▶ AOC-30シリーズ
オートインジェクタ/オートサンブラ

関連分野

▶ 電気・電子

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ