

ユーザーベネフィット

- ◆ Nexis GC-2030 (230V) およびオープンインサートを用いた高速昇温に加えて水素をキャリアガスとして用いることで高い流量でも分離能を損なわずに分析時間を短縮することができます。
- ◆ 環境省が発表している油汚染対策ガイドラインに基づいてTPH (C6~C44までの沸点範囲の鉱油類) の分析を行うことができます。

■はじめに

化学工場やガソリンスタンドなどの土壌中には鉱油類が蓄積されている場合があります。これらの鉱油類にはベンゼンなど毒性の高いものも含まれる可能性があり、その状況把握と対策を講じる必要があります。環境省が発表している中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会報告書「油汚染対策ガイドライン」では油臭や油膜が生じている土壌や井戸水などの分析について「GC-FID法によるTPH試験法」（以下ガイドライン法と表記、TPH：Total Petroleum Hydrocarbon）が記載されています。

本アプリケーションニュースではキャリアガスとして水素を用いて、ガイドライン法に基づいたTPHの分析を行いました。オープンインサート (P/N: 221-85807-41、図1) を用いた高速昇温により、これまでの測定 (アプリケーションニュース: No.G251A、No.G247A) に比べて分析時間を半分以下にすることができました。面積再現性及び検量線の直線性についてご紹介いたします。



図1 オープンインサートの外観

■GC-FID法によるTPH試験法

TPHの分析法にはGC-FID法の他に赤外分光分析法、重量法などがあげられます。赤外分光分析法と重量法については振とう法を用いた場合、操作が簡便といった利点があります。しかし、ガソリンや軽油、残油等の油種判別はできません。一方、GC-FID法では標準軽油と実試料のクロマトグラムの比較による鉱物油であるか否かの判定や油種の判別が行えます。

ガイドライン法におけるTPH (ガソリン、軽油、残油) の溶出範囲を表1に示します。また、いずれの試料の分析でも油分濃度を求めるため、ASTM標準軽油を用いて検量線を作成することになっています。同様のTPH分析法が定められている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」との主な相違点については表2をご参照ください。

表1 ガソリン、軽油、残油の溶出範囲

炭素範囲	溶出開始点	溶出終了点
ガソリン C ₆ ~C ₁₂	n-C ₆ H ₁₄ のピーク 立ち上がり前0.1分	n-C ₁₂ H ₂₆ のピーク
軽油 C ₁₂ ~C ₂₈	n-C ₁₂ H ₂₆ のピーク	n-C ₂₈ H ₅₈ のピーク
残油 C ₂₈ ~C ₄₄	n-C ₂₈ H ₅₈ のピーク	n-C ₄₄ H ₉₀ のピーク 溶出終了後0.1分

表2 ガイドライン法とISO規格の比較

	ガイドライン法	ISO 9377-2-2000
炭素範囲	C ₆ ~C ₄₄	C ₁₀ ~C ₄₀
抽出溶媒	二硫化炭素	ヘプタン (一例)
検量線の濃度範囲 (µg/mL)	50~1000及び 250~10000	任意 ex.)~1000
分析時間 (min)	13 (本稿)	4.2*
妥当性基準	記載なし	C40/C20 (面積比) > 0.8

*アプリケーションニュース: 01-00355A-JP

■試料調製

以下の①、②の試料を調製しました。

①パラフィン混合液

TPHの溶出範囲を調べるためにASTM D2887キャリブレーション混合液 (Merck 社: 48882) を二硫化炭素で5000ppmに希釈しました。

②検量線試料

ガイドライン法ではASTM標準軽油を用いて低濃度領域と高濃度領域の2種類の検量線を作成しています。ガイドライン法と同様、ASTM標準軽油 (Merck 社: 48873) を二硫化炭素で希釈し、低濃度領域と高濃度領域の標準試料を作成しました。

低濃度領域: 50, 100, 250, 500, 1000 µg/mL

高濃度領域: 250, 500, 1000, 5000, 10000 µg/mL

■分析条件

分析条件を表3に示します。抽出溶媒である二硫化炭素とTPHの溶出開始点 (n-C₆H₁₄のピーク立ち上がりの0.1分前) を十分に分離するためにカラムの初期温度を40 °Cに設定し、スプリット比は20としました。

表3 分析条件

Model	: Nexis GC-2030 (230 V) / AOC-30i+s
Injection Volume	: 1µL
Injection Temp.	: 280 °C
Carrier Gas	: H ₂
Split Ratio	: 1:20
Carrier Gas Control	: カラム流量 (0.80 mL/min)
Column	: SH-1 Cap. Column (P/N: 227-36378-01) (10 m × 0.18 mm I.D. × 0.40 µm)
Column Temp.	: 40 °C(1 min)→ 110 °C/min→ 115 °C→ 70 °C/min→ 250 °C→ 55 °C/min→ 320 °C(8 min)*
Detector	: 水素炎イオン化検出器 (FID-2030)
Detector Temp.	: 330 °C
Detector gas	: H ₂ 32 mL/min, Air 200ml/min
Makeup gas	: N ₂ 24 mL/min

*Nexis GC-2030 (230 V) 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。

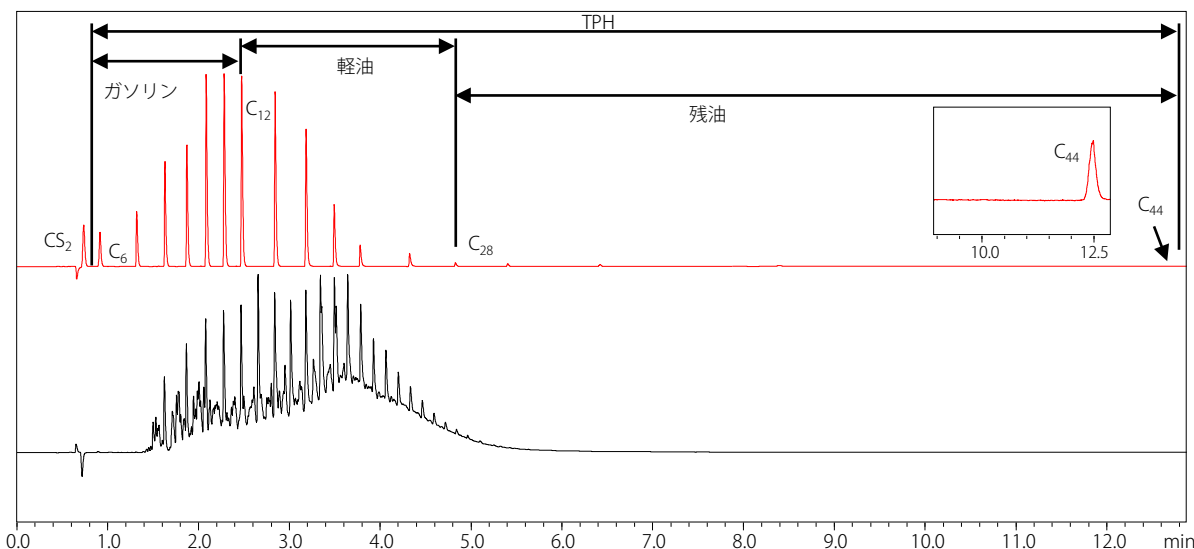


図2 ASTM標準軽油（黒色）とキャリブレーション混合液（赤色）のクロマトグラム

■ 溶出範囲の決定

TPHの溶出範囲を調べるためにキャリブレーション混合液とASTM標準軽油を測定しました。得られたクロマトグラムから二硫化炭素のみを測定したクロマトグラムを差し引き、バックグラウンドの補正を行いました。結果を図2に示します。

■ 面積再現性と検量線

500 µg/mLの検量線試料において7回測定を行いました。面積値再現性RSD%は1%未満となり良好な結果となりました（表4）。次に検量線試料を測定し、検量線を作成しました。検量線の直線性R²は低濃度領域と高濃度領域でそれぞれ0.9998、0.9996となりました（表5、図3）。

表4 ASTM標準軽油（500 µg/mL）の面積再現性（n=7）

No.	面積値
1	573,412
2	577,405
3	567,724
4	574,824
5	575,295
6	575,186
7	570,244
平均	573,441
RSD%	0.583

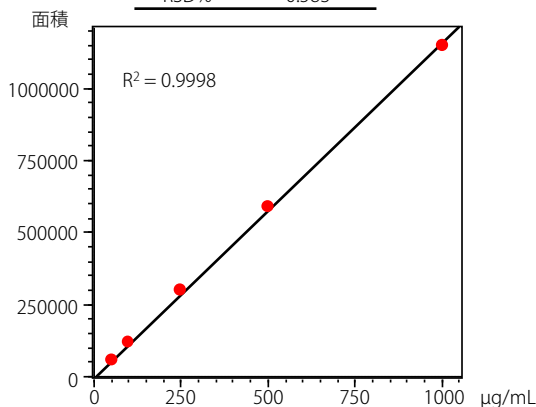


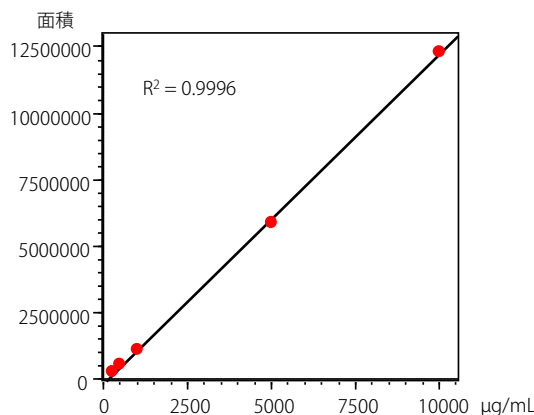
図3 ASTM標準軽油の検量線（n=4、左：低濃度領域、右：高濃度領域）

■ まとめ

キャリアガスとして水素を用い、Nexis GC-2030（230 V）とオープンインサートによるTPHの高速分析を行いました。TPHの面積再現性RSD%は1%未満となり良好な結果が得られました。また、検量線の直線性R²は低濃度領域と高濃度領域でそれぞれ0.9998、0.9996となり、良好な結果となりました。分析時間は約13分、オープン冷却時間は約7分、平衡化時間は1分、試料導入時間は約2.5分です。したがって分析サイクル時間は約24分となります。オーバーラップ機能、デュアルシステムを用いることでさらにスループットを高めることができます。オーバーラップ機能の詳細についてはアプリケーションニュース：01-00355A-JPをご参照ください。

表5 ASTM標準軽油の平均面積値（n=4、左：低濃度領域、右：高濃度領域）

濃度 (µg/mL)	ASTM標準軽油 平均面積値	濃度 (µg/mL)	ASTM標準軽油 平均面積値
50	58279	250	281172
100	119940	500	576964
250	302113	1000	1134803
500	588614	5000	5899932
1000	1149684	10000	12321625



Nexis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/>

01-00613-JP 初版発行：2023年 8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

関連分野

▶ 石油・化学工業

▶ 石油・石油系化学物質

▶ 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