

# 燃料油（ガソリン，軽油，C重油）中の 有機ケイ素化合物の同定及び定量

上田 守男\*・細川 歩\*・福田 真博\*・天日 美薫\*

## 1. はじめに

有機ケイ素化合物の一種であるシロキサンは，塗料や化粧品などの消費者商品，医薬品で幅広く使用されている。シロキサンは，安定性が高く，生理学的に不活性であり，更に潤滑性能を有するなどの物理化学性により，一度，環境中に放出されると，分解せずに蓄積されることが知られている<sup>1~3)</sup>。土壌，河川水，底質及び魚からシロキサンが検出されており，生物濃縮することも明らかになっている<sup>4~5)</sup>。また，下水汚泥から発生する消化ガス中にもシロキサンが含まれており，ガスエンジン等の発電機中で燃焼したシロキサンは，二酸化ケイ素のスケールに変化し，エンジンの稼働部に悪影響をおよぼすことがわかっている<sup>6)</sup>。

近年の研究では，石油製品も非常に低濃度ではあるがシロキサン，シランそしてシラノール等の有機ケイ素化合物を含んでいることが明らかになっている<sup>7)</sup>。Chainetらは，芳香族（ベンゼン，トルエン，キシレン）を分離する前の中間製品である分解ガソリン，自動車や航空機の燃料および石油化学製品の原料として使用されるナフサについてガスクロマトグラフ質量分析計で測定して，含有される有機ケイ素化合物及びその濃度を明らかにしている<sup>8)</sup>。また，石油産業では，ケイ素は各種処理過程で使用されている触媒の失活の原因となることも知られており，存在する有機ケイ素化合物の同定・定量は，触媒の適切な交換時期を知るための指標として，重要な要因であるとされている<sup>9)</sup>。

上記のように，水質や底質などの環境媒体試料や

分解ガソリンやナフサなど一部の石油製品中のシロキサン濃度については，報告されているが，一般に市販，使用されているガソリンや軽油に含まれる有機ケイ素化合物等の測定結果についての報告は少ない。

そこで，本研究では，燃料油として使用されるガソリン，軽油そしてC重油に含まれるケイ素総量及びシロキサン（環状及び直鎖形の化合物）やシラノール等の各有機ケイ素化合物（図1参照）の個別定量をChainetらの報告に準拠して実施し，測定方法の検証及び精度の確認を行なった。さらに，それらの測定結果から，ケイ素総量との量的関係を解明することを目的として解析を行なった。また，燃料油に含まれる未知の有機ケイ素化合物の定性分析を，包括的2次元ガスクロマトグラフィー飛行時間型質量分析計（GC×GC-TOF質量分析計）を用いて試み，若干の知見を得たので報告する。

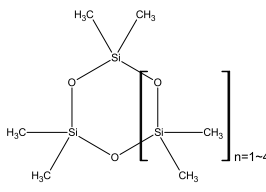
## 2. 実験方法

### 2.1 試薬類

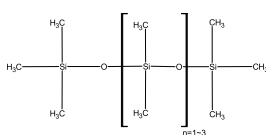
#### 2.1.1 標準物質

ケイ素標準液：和光純薬工業製，原子吸光分析用  
ヘキサメチルシクロトリシロキサン：Fluorochem Ltd. 製  
オクタメチルシクロテトラシロキサン：Fluorochem Ltd. 製  
デカメチルシクロペンタシロキサン：Fluorochem Ltd. 製  
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン：Fluorochem Ltd. 製  
オクタメチルトリシロキサン：Sigma-Aldrich 製  
デカメチルテトラシロキサン：Sigma-Aldrich 製  
ドデカメチルペンタシロキサン：Sigma-Aldrich 製

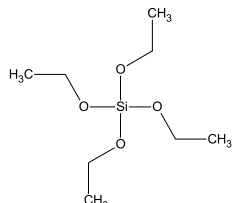
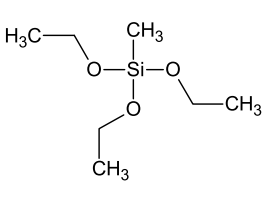
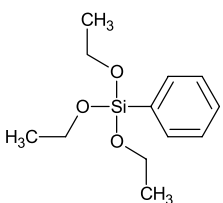
\*一般財団法人 九州環境管理協会 調査分析部

	化合物名	沸点 (°C)	モル質量 (g/mol)	ケイ素含有量 (%)
	ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)	134	222	37.76
オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)	175	296	37.76	
デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)	211	370	37.76	
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)	245	444	37.76	

直鎖シロキサン (Linear siloxanes)				
	化合物名	沸点 (°C)	モル質量 (g/mol)	ケイ素含有量 (%)
	オクタメチルトリシロキサン (L3)	153	236	35.51
デカメチルテトラシロキサン (L4)	194	310	36.05	
ドデカメチルペンタシロキサン (L5)	210	384	36.38	

テトラエトキシシラン	トリエトキシメチルシラン	フェニルトリエトキシシラン
		
沸点 (°C) 168	沸点 (°C) 143	沸点 (°C) 265
モル質量 (g/mol) 208	モル質量 (g/mol) 178	モル質量 (g/mol) 240
ケイ素含有量 (%) 13.44	ケイ素含有量 (%) 15.73	ケイ素含有量 (%) 11.68

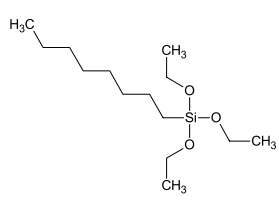
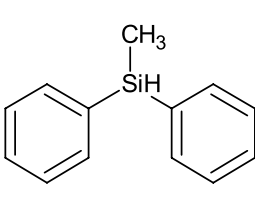
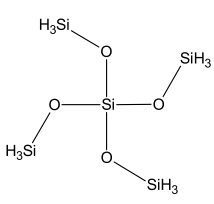
トリエトキシオクチルシラン	ジフェニルメチルシラン	テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン
		
沸点 (°C) 168	沸点 (°C) 266	沸点 (°C) 106
モル質量 (g/mol) 276	モル質量 (g/mol) 198	モル質量 (g/mol) 384
ケイ素含有量 (%) 10.16	ケイ素含有量 (%) 14.12	ケイ素含有量 (%) 36.46

図1 測定対象の有機ケイ素化合物について

テトラエトキシシラン：Sigma-Aldrich 製  
トリエトキシメチルシラン：Sigma-Aldrich 製  
フェニルトリエトキシシラン：Sigma-Aldrich 製  
トリエトキシオクチルシラン：Sigma-Aldrich 製  
ジフェニルメチルシラン：Sigma-Aldrich 製  
テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン：Sigma-Aldrich 製

### 2.1.2 分析試薬

硝酸：和光純薬工業製，精密分析用  
塩酸：和光純薬工業製，精密分析用

ヘキサン：和光純薬工業製，残留農薬試験用  
アセトン：和光純薬工業製，残留農薬試験用

### 2.2 測定試料

軽油及び灯油は，福岡市内のガソリンスタンドで購入し，C重油はJX日鉱日石エネルギー株式会社より入手したものを測定に供した。

## 2.3 装置等

### 2.3.1 ICP 発光分光分析計

#### [ 測定機器 ]

SPS3520UV：エスアイアイテクノロジー製

#### [ 測定条件 ]

プラズマガス：アルゴン (17 ℓ /min)

補助ガス：アルゴン (0.5 ℓ /min)

キャリアーガス：アルゴン (0.3 ℓ /min)

分光器：シーケンシャル型

測定元素及び波長：ケイ素, 251.687 nm

試料注入量：2 ml

### 2.3.2 ガスクロマトグラフ質量分析計

#### [ 測定機器 ]

ガスクロマトグラフ：Agilent7890A

質量分析計：5975C

#### [ ガスクロマトグラフ条件 ]

注入口温度：200°C

注入方式：スプリットレス

注入量：1 μℓ

キャリアーガス制御：ヘリウム, 1.2ml/min

インターフェース温度：280°C

#### [ 質量分析計条件 ]

イオン源温度：230°C

四重極温度：150°C

イオン化エネルギー：70eV

キャピラリーカラム

：DB-5MSUI (30m × 0.25mm,0.25μm)

昇温条件

：30°C [7分] -5°C / 分 → 120°C [0分] -20°C / 分  
→ 300°C [5分]

測定質量数：

ヘキサメチルシクロトリシロキサン [ 207, 208 ]

オクタメチルシクロテトラシロキサン [ 281, 265 ]

デカメチルシクロペンタシロキサン [ 281, 265 ]

ドデカメチルシクロヘキサシロキサン [ 341, 429 ]

オクタメチルトリシロキサン [ 221, 73 ]

デカメチルテトラシロキサン [ 295, 207 ]

ドデカメチルペンタシロキサン [ 369, 281 ]

テトラエトキシシラン [ 193, 149 ]

トリエトキシメチルシラン [ 163, 164 ]

フェニルトリエトキシシラン [ 240, 195 ]

トリエトキシオクチルシラン [ 163, 133 ]

ジフェニルメチルシラン [ 198, 183 ]

テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン [ 369, 281 ]

### 2.3.3 GC × GC-TOF 質量分析計

GC × GC 装置は、2つの極性の異なる分離カラムを直列に接続するため、沸点及び極性の両性質について検出成分を分離でき、3次元の測定クロマトグラムを得ることができる。さらに、検出成分は、TOF 質量分析計で精密質量が得られるため、通常の高クロマトグラフ質量分析計では測定が困難な試料の定性分析が可能となる。測定機器の仕様等を以下に示した。

#### [ 測定機器 ]

GC × GC：ZOEX KT2006

ガスクロマトグラフ：Agilent7890A

TOF 質量分析計：JMS-T100GCV 4G

#### [ GC × GC, ガスクロマトグラフ条件 ]

1st カラム：BPX5 (30m × 0.25mm,0.25μm)

2st カラム：BPX50 (2m × 0.10mm,0.10μm)

昇温条件：30°C [1分] -3°C / 分 → 320°C [3分]

注入口温度：280°C

注入方式：スプリット

注入量：0.2 μℓ

#### [ 質量分析計条件 ]

インターフェース温度：350°C

イオン源温度：300°C

イオン化エネルギー：70eV

取込スピード：50Hz(0.02sec/spectrum)

質量範囲：m/z 30 ~ 500

## 2.4 試験操作

### 2.4.1 標準溶液の調整

#### ① ICP 発光分光分析法

ケイ素標準液（一次標準溶液：1000mg/ℓ）を、10ml分取し、塩酸5mlを加えてイオン交換水で100mlに定容して、10mg/ℓの二次標準溶液を作成した。また、試料に添加する標準品としては、ドデカメチ

ルシクロシロキサン (D6) をアセトンに溶解させ、100mg/l とした溶液を使用した。

### ② ガスクロマトグラフ質量分析法

各有機ケイ素化合物の標準品は、アセトンに溶解させ、一次標準溶液として 100mg/l の溶液を作成した。一次標準溶液を、アセトンを用いて 100 倍希釈して、1mg/l の二次標準溶液を作成した。

### ③ GC × GC-TOF 質量分析法

GC × GC-TOF 質量分析計による測定は、定性分析であるため、標準品等は使用しなかった。

## 2.4.2 測定試料の調整

### ① ICP 発光分光分析法の測定試料調整

測定用試料 0.2g を、フッ化炭素樹脂 (以下、PTFE) 容器に量り取り、硝酸 20 ml を添加して加圧分解用容器に PTFE 容器ごと入れて、40°C で一晩加圧分解を行なった。翌日以降、徐々に加温していき、最終的に 140°C で計 3 日加圧分解を行なった。その後、内溶液から亜硝酸ガスが発生していないことを確認し、乾固直前まで濃縮した後に内溶液を脱イオン水で 10 ml にメスアップして測定用試料とした。

### ② ガスクロマトグラフ質量分析法

あらかじめアセトンを 5ml 入れた、50ml 容のガラス製メスフラスコに測定試料を 0.1g 分取し、内部標準溶液として 1mg/l に調整したテトラキス (トリメチルシロキシ) シランをホールピペットで 1ml 加え、アセトンで 50ml に定容して、500 倍希釈の測定試料溶液を作成した。

### ③ GC × GC-TOF 質量分析法

試料は調整せず、少量 (0.2 μl) を機器に注入し、測定を行なった。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ICP 発光分光分析計による測定結果

#### 3.1.1 検量線

検量線の作成は、標準添加法で実施した。

検量線について、表 1 に示した。標準添加法では、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) を軽油及びガソリンに、無添加 (0) 及び 10, 20, 30mg/l の濃度になるよう加え、2.4.2 ①と同様の前処理を行なった溶液を検量線溶液として用いた。なお、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) のケイ素含有割合は、37.76% であるため、添加濃度をケイ素濃度に換算すると 0, 3.8, 7.5, 11.3mg/l となる。表 1 から確認されるように、軽油に関しては、相関係数  $r^2 = 0.999$  以上と高い正の相関性を示したが、ガソリンは  $r^2 = 0.989$  と低い値であった。また、C 重油については、同様に標準添加法にて、検量線の作成を試みたが、分解操作などが上手く行かず、直線性のある検量線が得られなかったため、測定の対象外とした。

#### 3.1.2 ケイ素濃度

ケイ素濃度の測定結果を表 2 に示した。軽油及びガソリンに含まれるケイ素はそれぞれ 22700 μg/kg, 23300 μg/kg であった。Fabien ら及び Sanchez らの報告値【分解ガソリン (503 ~ 2527 μg/kg), ナフサ (249 ~ 556 μg/kg)】と比較すると高い値を示した。本研究で分析した試料は、市内の販売店で購

表 1 検量線情報 (ICP 発光分光分析計)

試料	検量線	相関係数 ( $r^2$ )
軽油	$y = 184044x + 7176061$	0.999
ガソリン	$y = 69439x + 4176060$	0.989

表 2 ケイ素濃度 (ICP 発光分光分析計)

	単位	測定試料名					
		ガソリン	軽油	ガソリン3	ガソリン5	ナフサ1	ナフサ2
本研究		34000	22000	-	-	-	-
Sanchez ら <sup>10)</sup>	μg/kg	-	-	1016	2527	528	556
Chainet ら <sup>8)</sup>		-	-	503±12	1509±38	249±8	270±11

表 3 検量線情報（ガスクロマトグラフ質量分析計）

化合物名	保持時間 (分)	検量線	相関係数 ( $r^2$ )	定量下限値 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
<u>環状シロキサン</u>				
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)	10.538	$y=0.142x - 0.0257$	0.999	1.8
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	17.455	$y=0.175x + 0.0749$	0.999	2.4
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)	22.547	$y=45.7x + 0.0537$	0.999	2.3
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)	26.728	$y=0.579x + 0.158$	0.997	2.5
<u>直鎖シロキサン</u>				
オクタメチルトリシロキサン(L3)	13.155	$y=0.236x + 0.0812$	0.999	3.1
デカメチルテトラシロキサン(L4)	19.942	$y=1.19x + 0.120$	0.999	3.5
ドデカメチルペンタシロキサン(L5)	25.232	$y=2.03x + 0.162$	0.997	4.4
テトラエトキシシラン	17.331	$y=0.682x + 0.149$	0.998	11
トリエトキシメチルシラン	28.705	$y=0.420x + 0.0992$	0.999	8.8
フェニルトリエトキシシラン	27.324	$y=4.03x + 0.182$	0.997	7.5
トリエトキシオクチルシラン	13.402	$y=0.183x + 0.225$	0.995	6.2
ジフェニルメチルシラン	28.965	$y=1.04x + 0.170$	0.997	4.8
テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン	23.520	-	-	-

入した燃料油であったため、精製過程でケイ素を含む泡消剤が添加されて濃度が上昇したと推測されるが、原因は不明である。

### 3.2 ガスクロマトグラフ質量分析計による測定結果

#### 3.2.1 検量線

検量線に用いた測定溶液の濃度系列は、0.005, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0mg/l の7点で、それぞれの検量線溶液には、内部標準 0.02mg/l の濃度になるように添加し、内部標準法にて検量線を作成した。各有機ケイ素化合物の検量線について表 3 に示した。

いずれの化合物も、相関係数 ( $r^2$ ) で 0.995 以上と高い相関性を示すとともに、0.005mg/l と極低濃度まで感度良く測定できることが確認できた。

#### 3.2.2 定量下限値

測定方法の定量下限値の算出は、「要調査項目等調査マニュアル」<sup>11)</sup>に基づき実施した。具体的には、アセトンで 500 倍に希釈したガソリン試料に、有機ケイ素化合物の二次標準溶液を、検量線の最低濃度 (0.05mg/l) になるように添加し、ガスクロマトグラフ質量分析計で7回測定し、各測定対象化合物濃度を算出した。算出した7回の測定値から標準偏差 (S) を算出し、その 10 倍を定量下限値とした。

算出結果を表 3 に示した。定量下限値は、ヘキ

サメチルシクロトリシロキサン (D3) が 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$  と一番低く、高いものでも 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$  (テトラエトキシシラン) であった。

#### 3.2.3 有機ケイ素化合物の濃度

各有機ケイ素化合物の測定結果を表 4 に示した。

試料の調整の際に添加した内部標準物質の回収率は、89～93% (平均 91%) と良好で測定の有効性が確認された。環状シロキサンは、いずれの試料からも検出され、その濃度はガソリンが 14000 $\mu\text{g}/\text{kg}$  と一番高く、重油は 970 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、軽油は 480 $\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。また、ガソリンは、揮発性の高いヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3) が最も多く含まれていたのに対して、軽油やC重油ではドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D5) の割合が多かった。この理由としては、製油時の温度等が関与していると考えられる。ガソリンに比べ軽油及びC重油は、蒸留温度が高いため、沸点の低いシロキサンは揮発し消失したと推測されるものであった。その他、検出された有機ケイ素化合物は、ガソリンのドデカメチルペンタシロキサン (L5) が 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、テトラエトキシシランが 280 $\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。Chainet らの報告値と比較すると、ガソリン中のシロキサン濃度は7倍程度高い値を示した。この理由としては、ケイ素総量の濃度と同様で、測定試料が販売油であったことから、含有する消泡剤による影響と考えられ

表 4 有機ケイ素化合物濃度（ガスクロマトグラフ質量分析計）

化合物名	単位	本研究			Chainet <sup>8)</sup>			
		ガソリン	軽油	C重油	ガソリン3	ガソリン5	ナフサ1	ナフサ2
環状シロキサン		-	-	-	-	-	-	-
ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)		8800	不検出	不検出	1331±30	2204±35	659±20	714±14
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)		4500	12	45	不定量	1627±39	不定量	不定量
デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)		380	120	280	不検出	101±6	不検出	不検出
ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)		不検出	350	690	不検出	不検出	不検出	不検出
環状シロキサン総量		14000	480	970	1331±30	4032±91	659±20	714±14
直鎖シロキサン		-	-	-	-	-	-	-
オクタメチルトリシロキサン(L3)		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
デカメチルテトラシロキサン(L4)	μg/kg	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
ドデカメチルペンタシロキサン(L5)		不検出	不検出	不検出	不検出	不定量	不検出	不検出
直鎖シロキサン総量		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
テトラエトキシシラン		280	不検出	不検出	不定量	181±6	不定量	不定量
トリエトキシメチルシラン		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
フェニルトリエトキシシラン		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
トリエトキシオクチルシラン		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
ジフェニルメチルシラン		不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
有機ケイ素化合物総量		14000	480	970	1331±30	4113±97	659±20	714±14
ケイ素総量		34000	22000	未分析	503±12	1509±38	249±8	556±29
有機ケイ素化合物中のケイ素総量/ケイ素総量	%	15	2.2					
回収率								
テトラキス(トリメチルシロキシ)シラン	%	89	91	93	-	-	-	-

不定量:検出下限値未満の値

不検出:測定クロマトグラム上にピークが検出されなかった

るが、検証のため今後更なる調査が必要である。

また、検出された有機ケイ素化合物の量は、総ケイ素総量に対して、ガソリンが15%、軽油が2%程度であった。

### 3.3 定性分析

未知化合物の定性分析では、ガスクロマトグラフ質量分析計などで測定を行ない、検出したピークのフラグメントイオンから成分の推定を行なうことが有効な手段である。但し、軽油などマトリックス成分の多い試料は、通常ガスクロマトグラフ質量分析計では、化合物毎の分離が出来ず、検出成分の特定は不可能である。そこで、本研究では、マトリックス成分が多く存在していても良好なピーク分離が得られるGC×GC-TOF質量分析計で、軽油を測定して未知の有機ケイ素化合物の定性を行なった。Vendeuvreらも、GC×GC-TOF質量分析計を用いて軽油の測定を行なった結果を報告<sup>12)</sup>しているが、AMTS規格との比較試験を目的として測定を行っているため、含有される未知の有機化合物について定

性分析は実施していない。

測定で得られたクロマトグラムを図2に示す。本測定によって、今までその存在が知られていなかった、キノキサン及びフェナンスレンにケイ素が結合した化合物が確認できた。

### 4. まとめ

ICP発光分光分析計及びガスクロマトグラフ質量分析計で、それぞれケイ素総量及びシロキサンなどについて、12種類の有機ケイ素化合物の測定を行なった結果、C重油のケイ素総量を除く全ての測定をおこなうことが出来た。検出濃度は、ケイ素総量及び有機ケイ素化合物共に、ガソリンでは他の報告値と比較し高かったが、精製時に添加された消泡剤の影響によるものと推測された。また、未知の有機ケイ素化合物を定性するために、GC×GC-TOF質量分析計を用いて測定を行なった結果、キノキサンやフェナンスレンにケイ素が結合した化合物が確認された。このことより、測定時に妨害となる成分が多く含まれている燃料油でも本測定を用いれば精度

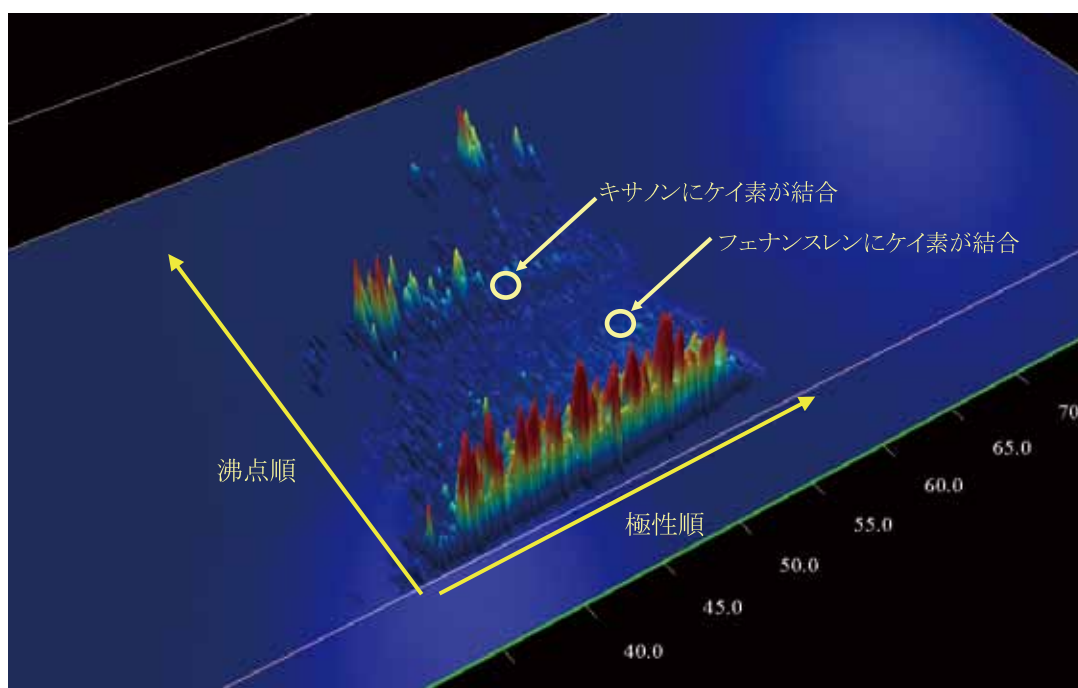


図2 GC×GC-TOFMS測定クロマトグラム

良く測定できることが明らかになった。

今後は、様々な処理過程（水素化処理など）で発生した燃料油を測定し、系統毎のケイ素総量及び各種ケイ素化合物濃度を明らかにすると共に、GC×GC-TOF 質量分析計等の手法で極低濃度の有機ケイ素化合物を測定する手法を確立していきたい。

## 5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導を賜りました国立大学法人九州大学炭素資源国際教育研究センター持田勲特命教授に及び日本電子株式会社内田様そして小野寺様に深謝いたします。

## 6. 引用文献

- 1) Loonery, M.W. Frampton, J. Byam, C. Kenaga, D.M. Speers, C.Cox, R.W.Mast,P.C. Klykeen, P.E. Morow, M.J. Utell, Toxicol.Sci.44 (1998) 114.
- 2) M.J. Utell, R. Gelein, C.P. Yu, C. Kenaga, A. Torres, D. Chalupa, F.R. Gibb, D.M.Speers, R.W. Mast, P.E. Morow, Toxicol. Sci. 44 (1998) 206.
- 3) Y. Lu, T. Yuan, S.H. Yun, W. Wang, Q. Wu, K. Kannan, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6081.
- 4) N.Warner, A.Evenset, G.Christensen, G.W.Gabrielsen, K,Borga. H.Leknes, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 7705.
- 5) C.S.Brunete, E.Miguel, Beatriz.Albero, J.L.Tadeo, J.Chromatogr.A. 1217(2010)7024.
- 6) 大下 和徹, 尾森 圭悟, 高岡 昌輝, 水野 忠雄, 森澤 眞輔, EICA.15(2010)201.
- 7) F. Chainet, C.P. Lienemann, M. Courtiade, J. Ponthusa, O.F.X. Donard, J.Anal.At.Spectrom. 26(2011) 30.
- 8) F.Chainnet, C.P.Lienemann, M.Courtiade, J.Ponthus, O.X.D.Donald, J.Chromatogr.A. 1218(2011)9269
- 9) P.Dufresne,Appl.Catal.A 322(2007)67.
- 10) R.Sanchez, J.L.Todoli, C.P.Lienemann, J.M.Mermet, J.Anal. At.Spectrom. 24(2009)1382.
- 11) 要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）（案）平成16年3月 環境省環境管理局水環境部企画課
- 12) C.Vendeuvre, R.Ruiz-Guerrero, F.Bertoncini, L.Duval, D.Thiebaut, M.Hennion, J.Chromatogr.A 1086(2005)21