

7890B GC/ 5977A MSD を用いた VOC、 1,4-ジオキサンの高感度分析および 水素キャリアによる高速分析



<要旨>

5977A MSD のエクストラクタイオン源により、さらに高感度な VOC の分析が可能となりました。これにより、高スプリット分析を用いて、より長期的なシステムの安定性を確保することが可能となりました。また、分析コストを抑えるため、水素キャリアを用いた検討も行いました。さらに 7890B GC にキャリアガス切り替えスイッチを搭載することで、簡単にヘリウムガスの節約、水素ガスの安全使用が実現できました。

Key Words: 7890B GC, 5977A MSD, Extractor Ion Source, VOC, 1,4-ジオキサン, 水素キャリア

1. はじめに

2013 年 2 月にリリースされた 5977A シリーズ MSD には新たなイオン源としてエクストラクタイオン源が加わりました。このイオン源を使用することにより、四重極および、検出器に導入されるイオン量が増加し、高感度の分析が可能となります。

ヘッドスペース法(HSS)による VOC および、1,4-ジオキサンの分析は既に広く行われていますが、ルーチン分析においてはシステムの長期安定性が不可欠です。特に1,4-ジオキサンは他の VOC に比べ、感度が得にくく、レスポンスを維持するが最も難しい化合物の一つです。本アプリケーションノートでは、最新の 7697A HSS-7890B/5977A を使用し、長期的にシステムが安定的に使用できるメソッドを紹介いたします。

また、2012 年からのヘリウムガスの供給不足に対応するため、ヘリウムガスの節約および、代替ガスである水素ガスをキャリアガスとして用いたメソッドも紹介します。水素キャリアを使用した場合、ヘリウムガスを一切使用しない GC/MSD システムとなります。

2. 分析条件

7890B/5977A

注入口温度: 150°C

ライナー: Ultra inert direct liner(P/N: 5190-4047)

注入: スプリット 50:1

カラム: DB-624 (25m, 0.2mm, 1.14µm, P/N: 128-1324)

キャリアガス: ヘリウム 0.8mL/min

※フルオロベンゼンを 5.37min に RTL

オープン:

40°C(1.5min)-15°C/min-120°C-20°C/min-200°C

(分析時間 10.83min)

イオン源温度: 250°C

四重極温度: 180°C

チューニング: オートチューニング(Etune)

測定モード: SIM モード (m/z は表 1 を参照)

水素キャリアでの分析条件

キャリアガス: 水素 0.6mL/min

オープン: 40°C(1min)-40°C/min-220°C

(分析時間: 5.5min)

※1 その他の条件はヘリウムキャリアと同じ

※2 水素ガスは高純度水素発生装置から供給

7697A HSS

オープン: 60°C

ループ/バルブ: 60°C

トランスファライン: 120°C

バイアル平衡化時間: 30min

バイアル攪拌: 5

バイアル加圧: 15 psi

ループ最終圧力: 7psi

ループサイズ: 3mL

バイアル加圧ガス: 窒素

サイクルタイム: ヘリウムキャリアの場合 15min

水素キャリアの場合 10min

3. サンプル調整、分析内容

20mL のバイアル瓶に NaCl を 3g 量りとり、10mL の試料を入れてサンプルとしました。標準試薬には水質試験用 VOC24 成分混合標準液(GL サイエンス社)、内



部標準として *p*-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液および、1,4-ジオキサン-d8(和光純薬)を使用しました。ブランク水および、希釈水として市販のミネラルウォーターを使用しました。

これらの試薬から0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10ppbの標準溶液を作成しました。なお、1,4-ジオキサンは他のVOCの10倍の濃度で含まれるため、1, 2, 5, 10, 20, 50, 100ppbとなります。これらの溶液に内部標準として *p*-ブロモフルオロベンゼン、フルオロベンゼンを2.5ppb、1,4-ジオキサン-d8を20ppbとなるよう添加しました。これらの溶液を分析し、検量線の作成を行いました。

その後、0.5ppb標準溶液(1,4-ジオキサンは5ppb)を30本、連続分析し、再現性の確認を行いました。ついで、水道水サンプルを10本分析するごとに、0.5ppb標準溶液の挟み込み試験を行い、100検体の連続分析におけるシステムの安定性を評価しました。

4. 分析結果

クロマトグラムおよび、感度

図1には、ヘリウムキャリアおよび、水素キャリアでの2ppbのクロマトグラムを示しました。各ピークに番号を

表記しています。対応する化合物名は表1をご確認ください。

ヘリウムキャリアでの分析条件においては、1,4-ジオキサン-d8(ピーク番号14)が、1,2-ジクロロプロパン(ピーク番号13)と分離します。一方で水素キャリアでの分析条件においては、1,2-ジクロロプロパンと分離せず、干渉を受けるため、内部標準として使用することができません。このため、1,4-ジオキサンの内部標準物質としてフルオロベンゼンを用いました。

図2には1,4-ジオキサン、5ppbのSIMクロマトグラム(*m/z*: 88)を示しました。ヘリウムキャリアにおいては感度に余裕があるため、1ppbまで十分に検出をすることが可能でした。一般的に水素キャリアGC/MSDにおいては、ヘリウムキャリアより、2-10倍程度感度の感度低下が発生します。今回の分析結果では水素キャリアの場合においても5ppbの検出が可能でした。

他のVOC成分においては、ヘリウムキャリアでは0.1ppbの検出が可能でした。水素キャリアにおいてはジブromokロロメタン以外の成分においては0.1ppbの検出が可能でした(ジブromokロロメタンは0.2ppbが検出可能)。

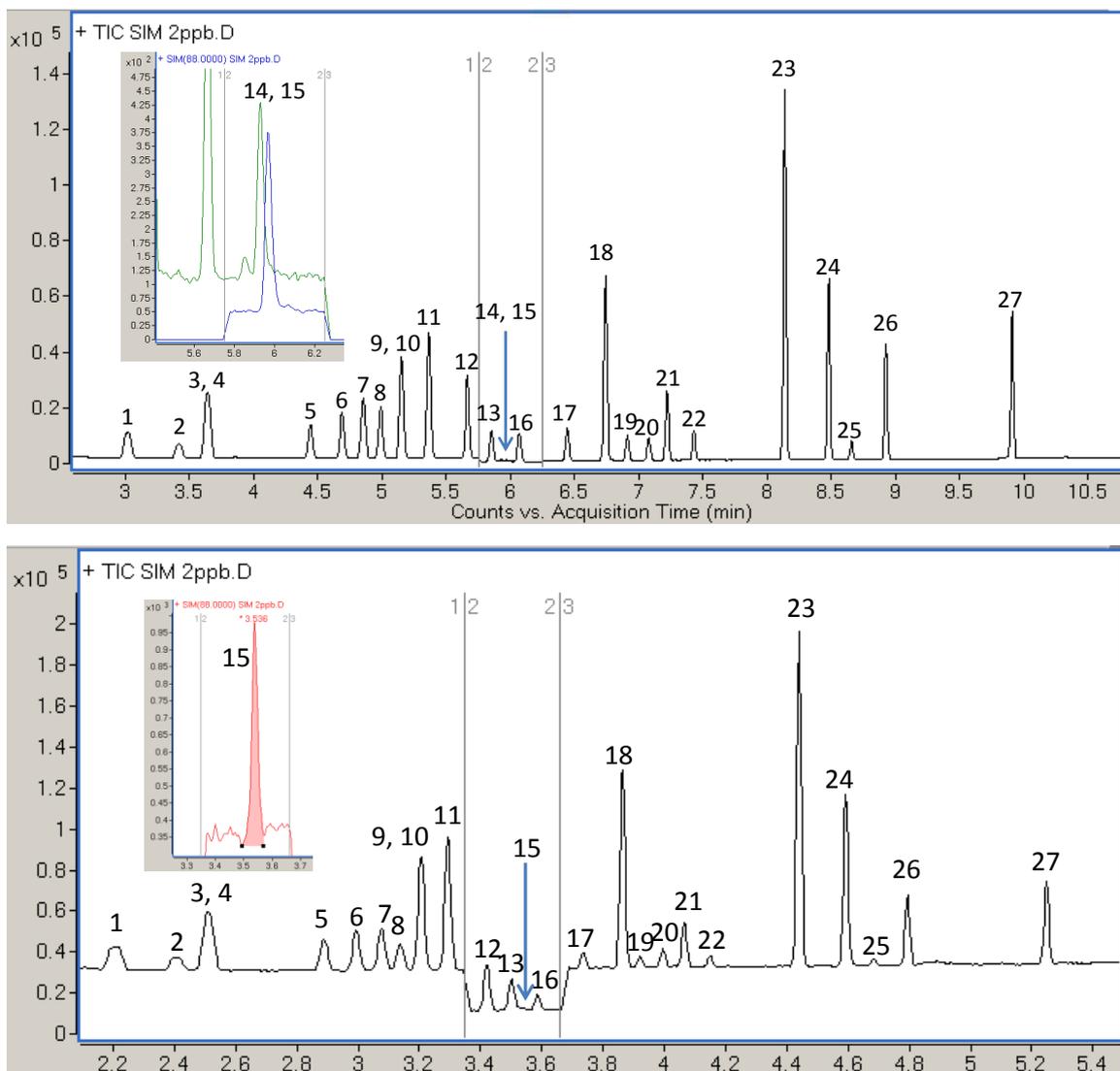


図1. 2ppb (1,4-ジオキサンは20ppb)のSIM積算クロマトグラム。上図がヘリウムキャリア、下図が水素キャリアのクロマトグラム。

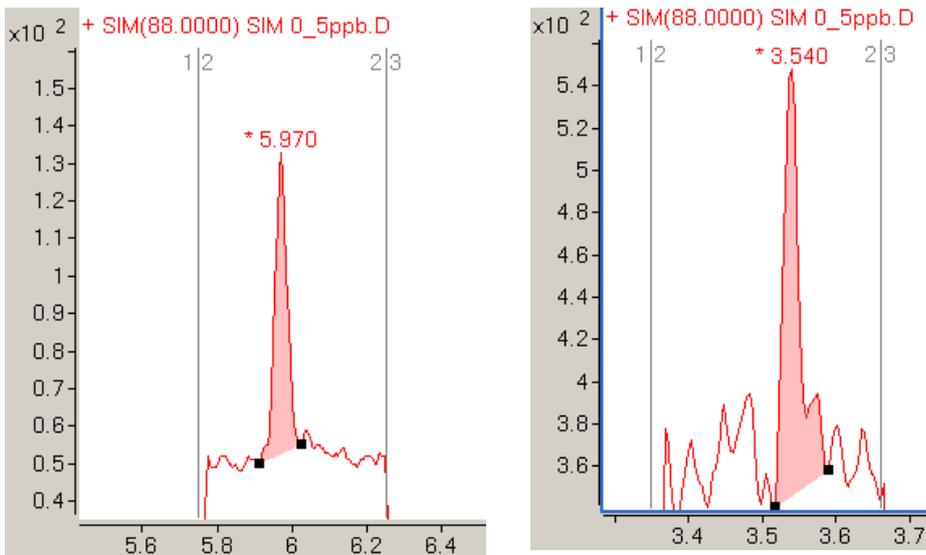


図 2. 1,4-ジオキサン、5ppb の SIM クロマトグラム(m/z: 88)。左図がヘリウムキャリア、右図が水素キャリアのクロマトグラム。

直線性および、再現性

表 1 には各化合物のヘリウムキャリアおよび、水素キャリアにおける決定係数(r^2)と 0.5ppb 標準溶液の繰り返し再現性(%RSD, $n=30$)を示しました。

検量線の濃度範囲は 0.1-10ppb です。(1,4-ジオキサンは 1-100ppb) また、内部標準法で計算を行いました。この結果、ヘリウムキャリアにおいては $r^2=0.997-1.000$ の範囲内で良好な直線性が得られました。水素キャリアにおいても $r^2=0.996-1.000$ と良好な値が得られました。

繰り返し再現性はヘリウムキャリアにおいては、ほとんどの化合物が %RSD(相対標準偏差)5%以内と良好な結果となりました。一方で水素キャリアにおいては、同じ濃度で RSD が 10%を超える化合物もあり、ヘリウムキャリアよりは再現性が劣る結果となりました。これは、ヘリウムキャリアに比べ、水素キャリアでは各化合物のレスポンスが低い事が原因です。特に、レスポンスが小さかったジブromクロロメタンにおいて再現性の低下がみられましたが、この値はあくまで 0.5ppb という低い濃度での値であるため、より濃度の高い試料においては、ヘリウムキャリアと同等の再現性が得られると考えられます。

連続分析におけるシステム安定性

図 3 には 1,4-ジオキサンの面積値の変動を示しました。最初の 30 回は 0.5ppb(1,4-ジオキサン 5ppb)の繰り返し測定の結果で、その後は水道水サンプルの連続分析中に 10 回に 1 回、挟み込み試験を行った結果です。

ヘリウムキャリア、水素キャリアともに、著しい感度の低下といった不具合は全く確認されませんでした。特にヘリウムキャリアにおいては 1 回目の標準溶液から 100 回の分析後でも感度の変化は見られませんでした。水素キャリアにおいては、特に始めの 30 回でばらつきが大きく見られます。これは水素ガスの持つ特性によるものです。ベースラインをモニターすると、水素ガスに

切り替えてすぐの状態では、非常に高いノイズが確認されます。その後、イオン源の焼きだし等を行い、ノイズレベルを下げて分析を開始します。十分にノイズレ

ベルを下げたとしても、サンプルが注入されると、多量の水と VOC 成分、イオン源の間で、若干の反応が起きると考えられます。その後、イオン源の状態が安定すると、30 回目以降のような比較的安定したレスポンスが得られることが確認できます。この現象はあくまで、水素キャリアに切り替えた初期のシステムで起こるものであり、ルーチン分析で水素キャリアを使用し、日常的に使用を続けると、よりレスポンスの安定性は向上すると考えられます。

1,4-ジオキサンは他の VOC 成分より面積値では 10-100 倍程度、感度の悪い化合物です。他の VOC 成分においては、1,4-ジオキサンよりレスポンスが高いため、同等以上の安定性が取れていることが確認されています。

なお今回のシステム安定性の試験において、クロロホルムが実験器具、もしくは実験室内雰囲気より汚染された結果となりました。このため、クロロホルムの面積値は他の VOC 成分と比較し、著しく高かったため、再現性の値は削除致しました。

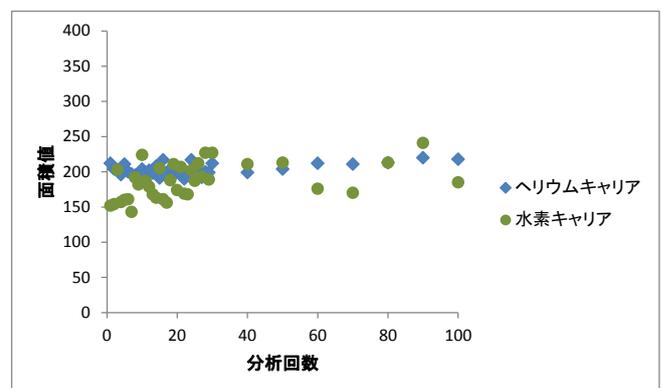


図 3. 100 回の連続分析中における 1,4-ジオキサンの面積値の変動



表 1. 各化合物の SIM 設定イオン、決定係数(r^2)および、再現性(%RSD)

Peak#	化合物名	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)	ヘリウムキャリア		水素キャリア	
				r^2	%RSD (n=30)	r^2	%RSD (n=30)
1	1,1-ジクロロエチレン	61	96	0.997	5.6	0.999	6.3
2	ジクロロメタン	84	86	1.000	4.6	0.999	4.6
3	MTBE	73	57	0.999	3.2	1.000	4.3
4	trans-1,2-ジクロロエチレン	61	96	0.999	5.2	1.000	5.0
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	61	96	1.000	4.4	0.999	10.0
6	クロロホルム	83	85	1.000		0.996	
7	1,1,1-トリクロロエタン	97	99	0.997	4.7	0.999	4.5
8	四塩化炭素	117	119	0.997	5.7	0.998	7.9
9	ベンゼン	78	77	1.000	4.3	1.000	5.1
10	1,2-ジクロロエタン	62	64	1.000	4.0	1.000	5.6
11	フルオロベンゼン(IS)	96	70				
12	トリクロロエチレン	130	132	0.999	4.8	1.000	4.7
13	1,2-ジクロロプロパン	63	62	1.000	4.3	0.999	6.0
14	1,4-ジオキサン-d8(IS)	96	64				
15	1,4-ジオキサン	88	58	0.999	3.6	0.999	13.1
16	プロモジクロロメタン	83	85	1.000	4.1	1.000	10.3
17	cis-1,3-ジクロロプロペン	75	110	1.000	4.3	0.999	5.0
18	トルエン	91	92	1.000	1.8	0.999	3.9
19	trans-1,3-ジクロロプロペン	75	110	1.000	4.4	0.997	4.6
20	1,1,2-トリクロロエタン	97	83	1.000	3.7	1.000	9.0
21	テトラクロロエチレン	166	129	0.999	5.2	0.999	4.8
22	ジブロモクロロメタン	129	127	1.000	4.4	0.999	17.4
23	m,p-キシレン	91	106	1.000	4.6	0.999	4.2
24	o-キシレン	91	106	1.000	4.1	0.999	4.7
25	プロモホルム	173	171	0.999	2.9	0.999	11.9
26	プロモフルオロベンゼン(IS)	174	176				
27	p-ジクロロベンゼン	146	148	1.000	4.5	0.999	2.4

5. ヘリウムガスの節約

ヘリウムガスの供給不足、価格の高騰に備え、常にヘリウムガスを節約し使用する必要があります。本分析で使用した、7697A HSS は標準で窒素ガスでのバイアル加圧、パーズに対応しているため、ヘリウムガスの消費量を大幅に削減することができます。さらに 7890B GC はガスセーバー機能を持っているため、待機時、および分析開始、数分後から 15mL/min までヘリウムガスを抑制することが可能です。

ヘリウムガスの節約方法の一つには、分析時のみヘリウムを使用し、待機時には他のガスを流すという方法があります。また、もう一つの方法は分析時のキャリアガスをヘリウムから水素に変更することです。ただしそのためにはメソッドの変換およびそのバリデーションが必要となります。また、キャリアガスを水素に変更した後も、待機時に常に水素を流すことは安全性に対する懸念があります。

これらの問題点を解決するために、待機時には安全な窒素ガスに切り替え、分析時にはヘリウムないし水素に切り替える、**キャリアガス切り替えスイッチモジュール**(**図 4**)を搭載することが可能です。

このモジュールにキャリアガスとして使用するガス(本実験ではヘリウムか水素)と窒素ガスを配管します。シーケンス分析が終了したら直ちに、7890B/

5977AMSD をスリープモードにすることで、キャリアガスを窒素ガスに自動で切り替えることが可能です(図 5)。



図 4. キャリアガス切り替えスイッチモジュール



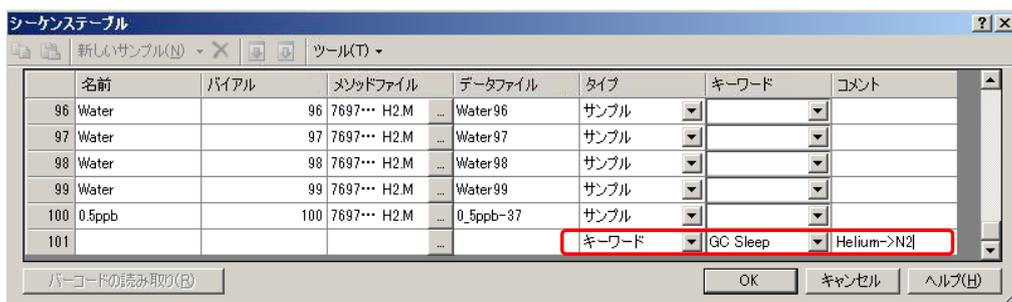


図 5. シーケンス終了後の自動キャリアガス切り替え (GC/MSD を Sleep モードに移行)

6.まとめ

Agilent 5977A シリーズ MSD の高感度化により、1, 4-ジオキサンを始めとする VOC 分析のさらなる安定化が可能となりました。さらに、水素キャリアシステムにおいても十分な感度が確保できるため、ヘリウムガスを使用しない HSS-GC/MSD システムの構築が可能となりました。7890B に搭載可能な Helium Conservation Switch により、これらの分析をさらに節約しながら、もしくは安全性を高めながら、実施することが可能です。

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により極めて引火爆発を起こしやすいガスです。

水素ガスは、水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。

より詳細を

<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538>

からご覧いただけます。

【GC-MS-201304AZ-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies