

7697A HSS-7890B GC/ 5977A MSD を 用いた塩化ビニルモノマー、VOC、 1,4-ジオキサンの分析



<要旨>

ヘッドスペース法による塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサンの一斉分析の検討を行いました。5977A MSD の Extractor Ion Source を使用し、メソッドの最適化を行いました。この結果、高感度かつ安定的に、塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサンの分析が可能なが確認できました。

Key Words: 7890B GC, 5977A MSD, Extractor Ion Source, 塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサン

* * * * *

1. はじめに

一般的に塩化ビニルモノマーの分析は、主にページアンドトラップ(P&T)-GC/MSD システムで行われています。これは、塩化ビニルモノマー以外にも VOC、1,4-ジオキサンといった他の化合物も高感度で同時分析でき、分析の効率が非常に上がるためです。

ヘッドスペースサンプリング(HSS)による塩化ビニルモノマーおよび、他の VOC の分析は以前の GC/MSD システムではレスポンスの安定性の面から非常に困難な分析の一つでした。これは P&T システムが、

①目的成分をトラップ管に濃縮し、GC/MSD に導入できる目的成分量を増加させることができる

②水分除去機能により、効率的にトラップ管に保持された水分を除去できる

という特徴を持つものに対して、HSS では多量の水と、低濃度の目的成分が GC/MSD に導入されることが主な理由です。塩化ビニルモノマーは一般的なキャピラリーカラムでは水とほぼ同じ時間に溶出するため、フィラメントを常に ON の状態に保つ必要があります。この際に、多量の水の影響で、フィラメントの劣化が急速に進むとともに、目的成分のレスポンスが不安定になる現象が発生します。本アプリケーションノートでは 5977A MSD に新しく加わった、高感度の Extractor Ion Source を使用し、これらの問題が改善できるかを検討しました。これには GC/MSD 多量の水を導入せず、かつ高感度分析を維持するメソッドの最適化する必要があります。メソッドのポイントとしては、

①HSS のオープン温度を高く上げすぎない

②できる限り高いスプリット比を使用する

といった点が挙げられます。

2. 分析条件

7890B/5977A

注入口温度: 150°C

ライナー: Ultra inert direct liner

注入: スプリット 40:1

カラム: VF-624ms (30m, 0.25mm, 1.4µm)

キャリアガス: ヘリウム 1mL/min

オープン: 40°C(2min)-40°C/min-240°C
(分析時間 7min)

イオン源温度: 250°C

四重極温度: 180°C

測定モード: SIM モード (m/z は表 1 を参照)

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: 10 psi

ループサイズ: 1mL

バイアル加圧ガス: 窒素

サイクルタイム: 12min



3. システムの安定性試験

まずは塩化ビニルモノマーと他の VOC を同時分析するにあたり、各化合物のレスポンスが安定するかを調べました。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。この試料は塩化ビニルモノマー、VOC が 1ppb(1,4-ジオキサンは 10ppb)となるように調製しました。

1 日目にはこの標準溶液を 15 回分析し、2 日目にはオートチューニングを行い 30 回の分析を行いました。塩化ビニルモノマーおよび、最も感度の低い 1,4-ジオキサンの面積値の変動を図 1 に示しました。各測定 of 1 回目の面積値で標準化して、その変動を示しました。

この結果、塩化ビニルモノマーを始めとして、その他の OC 成分は安定したレスポンスが得られることが確認できました。実験の途中にオートチューニングを行い、MSD の状態を確認し、著しいフィラメントの劣化などが起こっていないことも確認できました。この実験から本メソッドでは塩化ビニルモノマーおよび他の VOC を安定して検出する事が可能と判断しました。

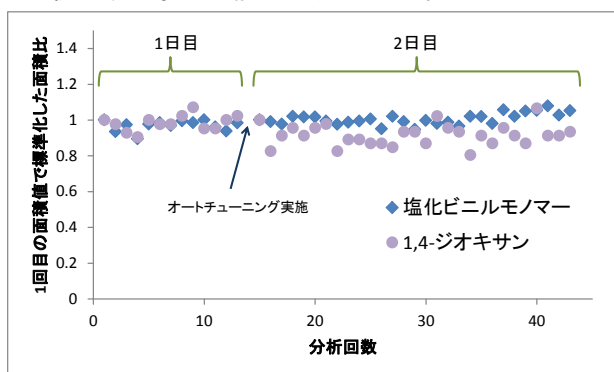


図 1. 塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサンの面積比の変動

4. 標準試料、分析結果

標準試料には塩化ビニルモノマー、水質試験用 24 成分混合標準液(GL サイエンス社)、内部標準として塩化ビニルモノマー-d3、*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(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。

これらの試薬から塩化ビニルモノマーは 0.1, 0.2, 1, 5, 10, 20, 50 ppb の標準溶液を作成しました。VOC は 0.1, 0.2, 1, 5, 10, 20ppb の標準溶液としました。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, 10, 50, 100, 200ppb となります。これらの溶液に内部標準として塩化ビニルモノマー-d3 を 4ppb、*p*-ブロモフルオロベンゼン、フルオロベンゼンを 2.5ppb 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。また、0.2ppb 標準溶液を用いて、再現性の確認を行いました。

クロマトグラムおよび、感度

図 2 には、5 ppb(1,4-ジオキサンは 50ppb)の SIM 積算クロマトグラムを示しました。対応する化合物名は表 1 をご確認ください。塩化ビニルモノマー(d 体含む)のピーク 1,2 が良好なピーク形状を保っている事が分かります。これより前に出ているピークは、サンプルと同時に注入される、空気、水、メタノールによるベースラインの乱れです。

図 3 には、塩化ビニルモノマー0.1ppb のクロマトグラム(*m/z*: 62)および、1,4-ジオキサン 2ppb のクロマトグラム(*m/z*: 88)を示しました。この他の VOC 成分に関しては 0.1ppb の検出が可能でした。これらの結果より、本システムが安定的であるとともに非常に高感度であることが確認できました。

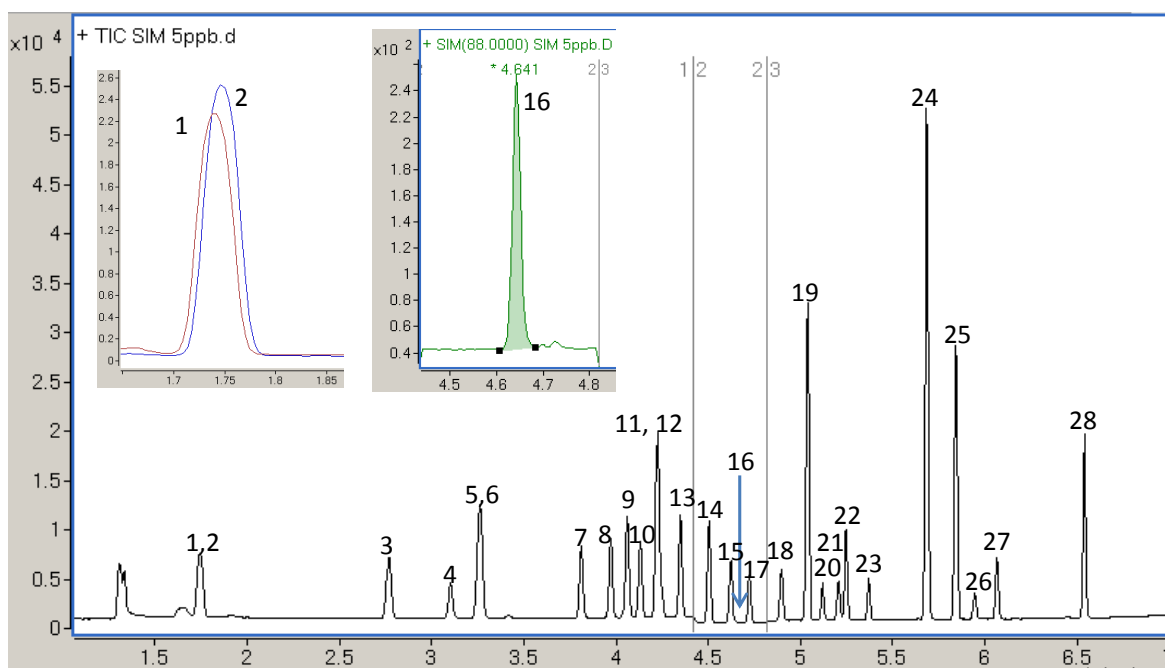


図 2. 5ppb の SIM 積算クロマトグラム。拡大図は塩化ビニルモノマー-d3(4ppb)、塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサン(50ppb)の SIM クロマトグラム(*m/z*: 65, 62, 88)。

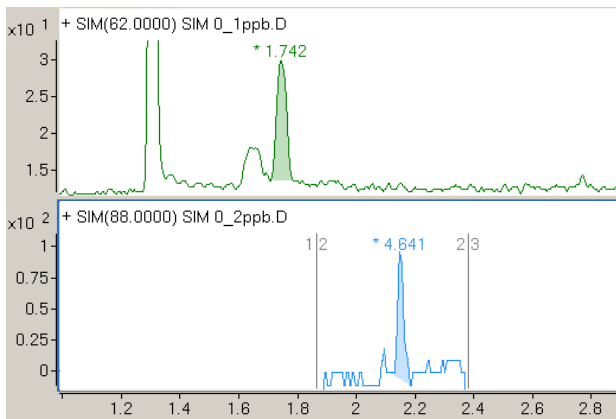


図 3. 上図、塩化ビニルモノマー0.1ppb (m/z : 62)、下図、1,4-ジオキサン 2ppb (m/z : 88)の SIM クロマトグラム

直線性および、再現性

表 1には各化合物の決定係数(r^2)と0.2ppb標準溶液(1,4-ジオキサンは 2ppb)の繰り返し再現性(%RSD, $n=5$)を示しました。

決定係数は内部標準法で計算を行いました。この結果、 $r^2=0.997-1.000$ の範囲内で良好な直線性が得られました。本分析においては塩化ビニルモノマーの内部標準物質として塩化ビニルモノマー-d3を使用しました。しかし、この塩化ビニルモノマー-d3は非常に高額なうえ、高い揮発性により長期保存も不可能です。

このため、ルーチン分析のいはフルオロベンゼンを内部標準と用いることが現実的です。フルオロベンゼンを内部標準物質として用いた場合でも決定係数は0.999以上と良好な値となります。

1,4-ジオキサンの内部標準物質としては一般的に1,4-ジオキサン-d8が使用されます。しかし本分析条件では他のVOCが干渉し、内部標準として使用できないため、フルオロベンゼンを内部標準として使用しました。

また繰り返し再現性もほとんどの化合物で5%以内の良好な再現性が得られました。5%以上となった化合物に関しては面積値が他の成分に比べ著しく小さい事が原因です。これを改善するために、MSDのGain係数を上げて分析することでレスポンスが向上します。本分析ではGain係数1で分析を行いました。実際にはGain係数3-5程度で分析することで、十分なレスポンスを得ることが可能と考えられます。(Gain係数の設定はMSDの状態により変化するため、各装置での最適化が必要です。)

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)	r^2	%RSD($n=5$)
1	塩化ビニルモノマー-d3(IS)	65	67		
2	塩化ビニルモノマー	62	64	1.000	4.2
3	1,1-ジクロロエチレン	61	96	0.997	2.5
4	ジクロロメタン	84	86	1.000	4.3
5	MTBE	73	57	1.000	5.0
6	trans-1,2-ジクロロエチレン	61	96	0.998	1.8
7	cis-1,2-ジクロロエチレン	61	96	0.999	1.3
8	クロホルム	83	85	1.000	3.8
9	1,1,1-トリクロロエタン	97	99	0.998	2.6
10	四塩化炭素	117	119	0.997	2.8
11	ベンゼン	78	77	0.999	2.9
12	1,2-ジクロロエタン	62	64	1.000	4.0
13	フルオロベンゼン(IS)	96	70		
14	トリクロロエチレン	130	132	0.998	2.4
15	1,2-ジクロロプロパン	63	62	0.999	4.3
16	1,4-ジオキサン	88	58	0.999	14.3
17	プロモジクロロメタン	83	85	1.000	5.0
18	cis-1,3-ジクロロプロペン	75	110	1.000	3.8
19	トルエン	91	92	0.999	2.3
20	trans-1,3-ジクロロプロペン	75	110	1.000	4.1
21	1,1,2-トリクロロエタン	97	83	1.000	5.2
22	テトラクロロエチレン	166	129	0.998	2.4
23	ジブロモクロロメタン	129	127	0.999	6.5
24	m,p-キシレン	91	106	0.998	2.7
25	o-キシレン	91	106	0.999	1.9
26	プロモホルム	173	171	0.999	4.1
27	プロモフルオロベンゼン(IS)	174	176		
28	p-ジクロロベンゼン	146	148	0.999	3.0



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、パージ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 までヘリウムガス流量を抑制することが可能です。

分析終了後、待機時といった不必要時にヘリウムガスを節約する方法として Helium Conservation Switch があります(図 4)。このモジュールにキャリアガスとして使用するガスと窒素ガスを配管します。シーケンス分析が終了後、もしくは土曜日、日曜日といった休日に、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. Helium conservation switch モジュール

シーケンステーブル

名前	バイアル	メソッドファイル	データファイル	タイプ	キーワード	コメント
96	Water	7697... H2.M	Water 96	サンプル		
97	Water	7697... H2.M	Water 97	サンプル		
98	Water	7697... H2.M	Water 98	サンプル		
99	Water	7697... H2.M	Water 99	サンプル		
100	0.5ppb	7697... H2.M	0_5ppb-37	サンプル		
101				キーワード	GC Sleep	Helium->N2

接続 | コンフィグレーション | リソースの管理

ガスセーバと機器スケジュールを設定して、ガスと電力の消費を減らします。

機器スケジュール
この機器の使用状況に最もよく当てはまるスケジュールを選択してください

月～金は同じスケジュール、土・日はオフ

時計の同期

平日

ウェイク時間: 7:00 スリープ時間: 0:00

ウェイクメソッド: ウェイクメソッドの編集 **スリープメソッド: スリープメソッドの編集**

スリープ前に使用していたアクティブメソッドでウェイク(再開)する
 ウェイク前にコンディショニングランを実行

図 5. シーケンス終了後、スケジュールによる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

5977A MSD、Extractor Ion Source により、HSS-GC/MSD による塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサンの安定的な分析が可能となりました。また、検出レベルは塩化ビニルモノマー、VOC は 0.1ppb、1,4-ジオキサンは 2ppb と非常に高感度なシステムであることが確認できました。

【GC-MS-201304AZ-002】

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