

ガス分析における内部標準法の適用

大気中キセノン (Xe) を内部標準物質とした微量低級炭化水素の定量分析



Authors

太田瀬 亮

亀田 洋

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

近年、微量ガス分析のニーズが高まっており、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を使用するケースも増えております。クロマトグラフィーにおいて、微量成分を精度良く定量するためには一般に内部標準法が用いられます。本アプリケーションノートではバルブを用いることでガス分析に内部標準法を適用し、微量低級炭化水素分析を GC/MS によって行いました。絶対検量線法と比較して良好な再現性が得られる結果となりました。

Key word : GC/MS、ガス分析、内部標準法、低級炭化水素、バルブ、キセノン

1. はじめに

ガスクロマトグラフ (GC) を用いてガスを直接分析する場合、ガスタイトシリンジを用いてガスを注入口へ導入する方法やバルブによりサンプルループで導入する方法が用いられます。どちらの方法も標準ガスを用いて絶対検量線法 (外部標準法) で濃度を算出するという手順が一般的です。

近年では微量濃度のガスの分析ニーズが高まっており、パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) などの高感度なGC検出器やGC/MSが使用されています。^{1) 2)} 特にGC/MSを使用する場合は真空度の変化などをはじめ種々の要因により、絶対的なレスポンスを長期に渡って同水準に保つことは困難とされてきました。また、チューニングを行った場合もその前後でレスポンスが変化します。そのため、GC/MSで絶対検量線法により高精度な定量を行うためにはサンプル分析毎に標準ガスの分析を行い検量線を引き直す必要があります。

微量成分をより高精度な定量を行う方法の一つに内部標準法があります。(JISでは内標準法と表記)³⁾ 内部標準法は液体サンプルの分析で用いられることが多く、ガスサンプルの分析において応用されている例は多くありません。本アプリケーションノートではバルブを用いて内部標準法を適用したガス分析の例を示します。

2. システム構成

バルブを用いた内部標準法の流路図を図1に示しました。また、分析条件は下記のとおりです。

装置：Agilent 5977B GC/MSD (超高感度イオン源, HES)
サンプルループサイズ：0.1 mL(サンプルガス), 0.1 mL(内部標準ガス)
バルブオープン温度：50 °C
キャリアガス：ヘリウム (He)
カラム：HP-PLOT Q (30m, 0.32mm, 20um, PN: 19091P-Q04)
カラム流量：1.5 mL/min – 50 mL/min² – 4 mL/min (0.55 min) – 10 mL/min² – 1.5 mL/min (分析終了までホールド)
オープン温度：40 °C (3.8min) - 10 °C/min - 80 °C (5 min), Total: 12.8 min
バルブタイムイベント：0.1 min ON, 0.6 min OFF
トランスファーライン温度：100 °C
イオン源温度：230 °C
四重極温度：150 °C
イオン化電圧：70 eV
ゲイン係数：0.1
取り込みモード：SIM (m/z : 26, 27, 29, 41, 132)
チューニング：HES Atune

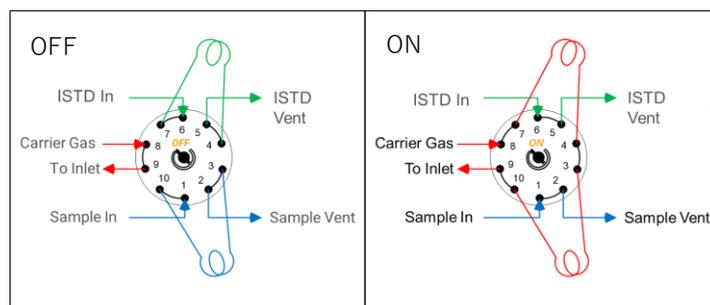


図1 バルブによる内部標準法の流路図

10ポートバルブには2つのサンプルループが接続されており、それぞれサンプルガスと内部標準ガスが満たされます。バルブをONに切り替えることにより、サンプルガスと内部標準ガスの両方が同時にカラムへ導入されます。内部標準ガスはサンプルガス中の対象成分ピークと干渉しないことが条件となります。

3. 結果

本アプリケーションノートではサンプルガスとして高純度Heガス(99.9995%)、混合低級炭化水素標準ガス(1ppm C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈/He)、内部標準ガスとして室内大気を用いました。大気中には約90ppbのXeが含まれていることが知られており、大気中のXeを内部標準物質として採用しました。

図2に内部標準物質であるXeのSIMクロマトグラム(1ppm混合標準ガスを分析した際のデータ)、図3に高純度Heガス、1ppm混合標準ガスを分析した積算SIMクロマトグラムを示しました。Xeについて十分な感度が得られたこと、また高純度Heのクロマトグラム上に分析対象である炭化水素のピークに干渉するピークが検出されていないことが確認でき、内部標準ガスである大気由来の影響がないと判断できました。

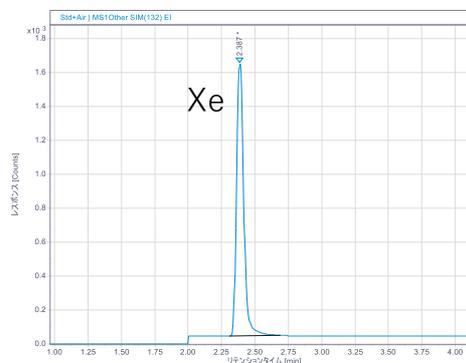


図2 大気中XeのSIMクロマトグラム

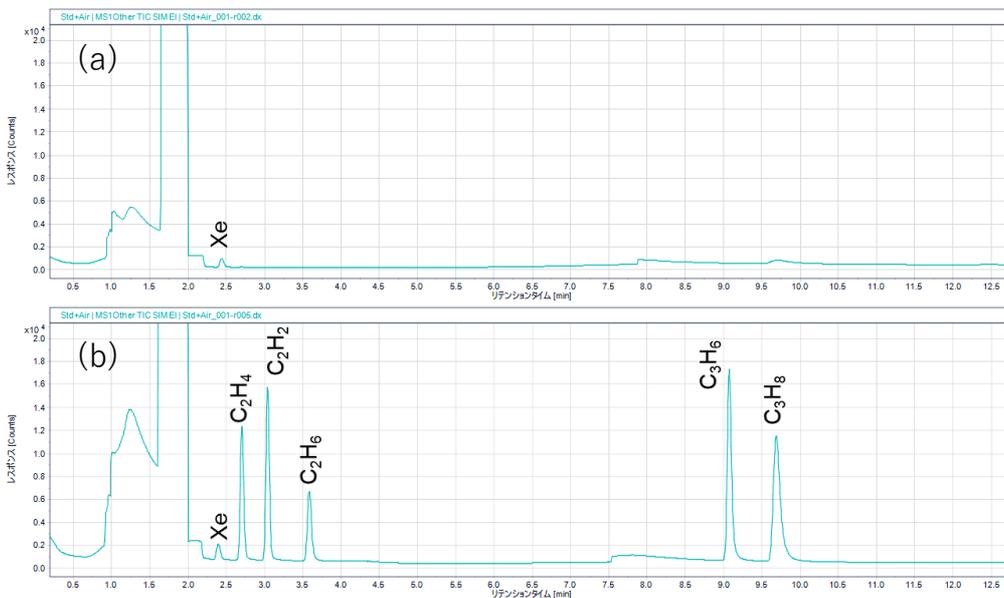


図3 積算 SIM クロマトグラム (a) 高純度 He ガス, (b) 1ppm 混合標準ガス

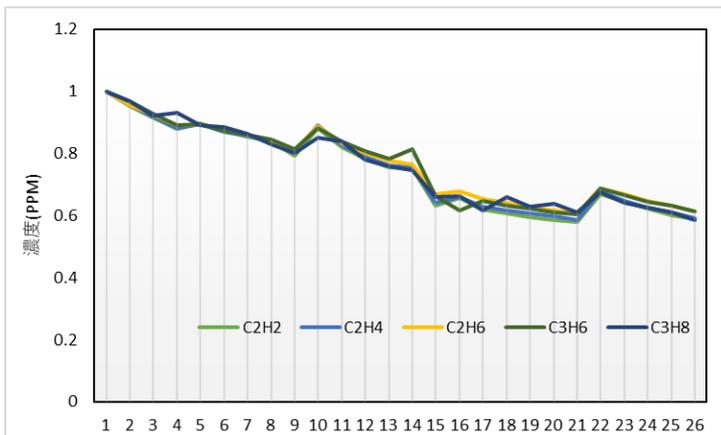


図4 絶対検量線法による定量値の推移

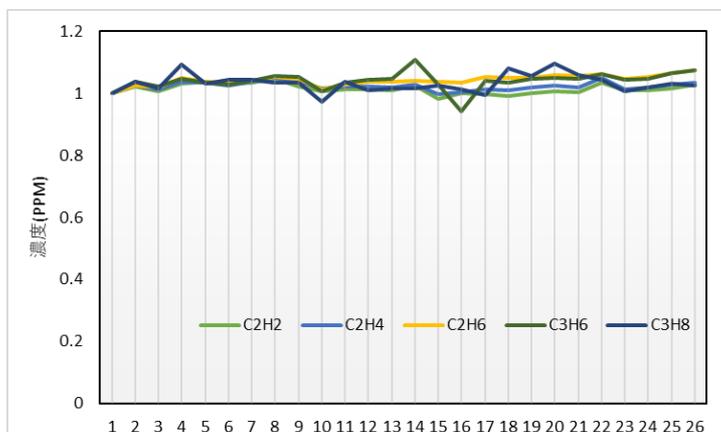


図5 内部標準法による定量値の推移

次に定量値の安定性を確認するため、連続3日間で26データを取得し検証を行いました。1日目に取得した1回目のデータを1.00ppmとして検量線を作成し、絶対検量線法、内部標準法で算出した定量値の推移を図4、図5に示しました。なお、一連の分析途中でチューニング操作は行っておりません。

絶対検量線法による定量値の推移を見ると、レスポンス（この場合、面積値）が徐々に低下している影響を受け、結果として定量値も低下の傾向にあります。

一方で内部標準法による定量値の推移を見ると、レスポンス（面積値）の変化が補正され、定量値を同水準に維持することができています。表1に内部標準法による定量値の再現性を示しました。定量値のRSDがすべての化合物で3%以下となり、良好な結果を得ることができました。

表1 内部標準法による定量値の再現性 (n=26)

	C2H2	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8
平均値 (ppm)	1.02	1.02	1.04	1.04	1.03
標準偏差 (ppm)	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03
RSD(%)	1.54	1.33	1.59	2.80	2.80

4. まとめ

GC/MSによるガス分析において内部標準法を適用し、大気中Xeを内部標準物質として微量低級炭化水素を分析した結果、絶対検量線法と比較して良好な再現性が得られました。

微量ガスをより高精度に定量する手法の一つとして内部標準法が有効であり、また本手法の採用により標準ガスによる再校正の頻度を低減できる可能性があります。

本アプリケーションノートでは大気中Xeを一定濃度として内部標準物質に採用し、低級炭化水素を対象化合物として検証を行い良好な結果が得られましたが、分析対象化合物、対象濃度等が異なる場合は、それらに合わせて適切な内部標準ガスをご用意いただくことが必要となります。ご検討の際は弊社までご相談下さい。

【参考文献】

- 1) アジレント・テクノロジー, パルス放電ヘリウムイオン化検出器 (PDHID) を用いた無機ガス及び低級炭化水素の分析, アプリケーションノート GC-2017070S-001, 2017
- 2) アジレント・テクノロジー, Agilent 5977B GC/MSによる微量無機ガスの分析, アプリケーションノート GC-MS-2019010S-001, 2019
- 3) JIS K0123 ガスクロマトグラフィー質量分析通則, 2018

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, June 1, 2020

GC-MS-2020060S-001

DE44316.9438888889

