

水素キャリアガスを用いた ヘッドスペース-GC/MS によるクロロエチレン および VOCs の分析

著者

加賀美 智史

伊藤 結花

大塚 剛史

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

昨今のヘリウムガス供給不足を受け、代替キャリアガスによる分析の需要が高まっています。本アプリケーションノートでは、水素キャリアガスを用い、GERSTEL 社多機能型オートサンブラ (MPS) のヘッドスペース-GC/MS システムによるクロロエチレン (塩化ビニルモノマー) および揮発性有機化合物 (VOCs) の分析を行いました。検量線の直線性、各濃度ポイントの真度、併行精度について良好な結果が得られ、水道水質分析に水素キャリアガスを問題なく適用できることが確認できました。

1. はじめに

ヘリウムガスは、世界的な需給の逼迫により価格が高騰しており、入手困難な状況が続いています。揮発性有機化合物（VOCs）は、水道水において日常的にモニターしなければならない項目で、LC/MS 法への代替が困難なパージ・トラップ-GC/MS 法やヘッドスペース-GC/MS 法が採用されています。このような水道水質分析においてもヘリウムガスの消費量をなるべく抑えたいというニーズが高まっており、これに対して、キャリアガスに水素、窒素などの代替ガスを使用するアプローチがあります。本アプリケーションノートでは、水素キャリアガスに伴う感度の低下やマススペクトルの変化を低減するように設計された水素キャリアガス専用イオン源（HydroInert イオン源）を用いて測定条件の最適化を行い、ヘッドスペース-GC/MS システムによるクロロエチレンおよび VOCs の分析結果を紹介します。

2. 測定条件

GERSTEL MPS Robotic pro を接続した Agilent 8890/5977B GC/MS を使用しました。

JIS K0125 では、1,4-ジオキサンと塩化ビニルモノマーとを同時に定量することはできないとの記載があるため、1,4-ジオキサンを含む VOC 化合物とクロロエチレンで別測定としました。測定条件を表 1 に示します。

表 1. 測定条件

GERSTEL MPS Robotic pro ヘッドスペース	
シリンジサイズ	2.5 mL
シリンジ温度	70 °C
シリンジフラッシュ時間	60 sec (窒素)
バイアル平衡化温度	60 °C
バイアル平衡化時間	30 min
バイアル攪拌	250 rpm
バイアル攪拌	オン : 10 sec, オフ : 1 sec
注入量	1 mL
吸引速度	200 μ L/sec
吸引量	2 mL
注入速度	クロロエチレン : 1000 μ L/sec, VOCs : 200 μ L/sec
試料量	10 mL (塩析 3 g)
バイアルサイズ	20 mL
Agilent 8890 GC	
カラム	Select Volatiles (25 m, 0.2 mm, 1.12 μ m) (p/n CP7410)
注入口温度	150 °C
スプリット比	クロロエチレン 1:150, VOCs 1:15
カラム流量	0.75 mL/min (水素)
オープン温度	40 °C (2 min) -10 °C /min- 100 °C -20 °C /min- 230 °C (3 min) (測定時間 17.5 min)
Agilent 5977B MSD	
イオン源種類	HydroInert イオン源 (6 mm レンズ : p/n G7078-20908)
イオン源温度	250 °C
四重極温度	150 °C
取り込みモード	SIM

3. 測定結果

3-1. 標準試料の感度 (クロマトグラム)

図 1, 2 にクロロエチレンと VOCs の 0.2 μ g/L (1,4-ジオキサンは 5 μ g/L) 標準試料の SIM クロマトグラムをそれぞれ示しました。水素キャリアガスを用いても、水質基準の 1/10 以下の濃度レベルが問題なく検出されていることを確認できました。

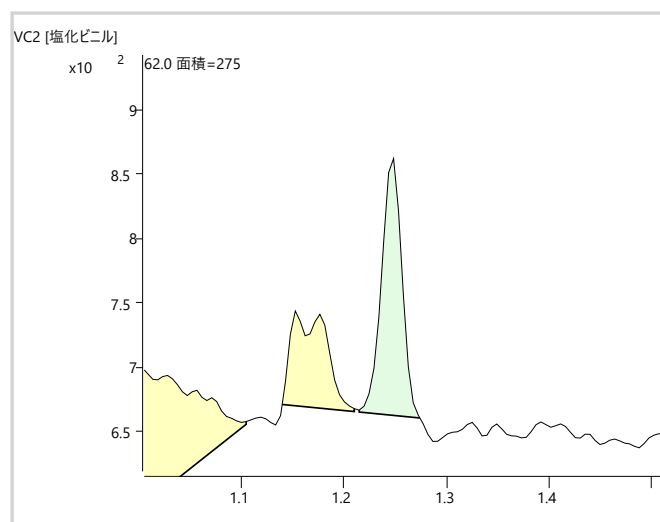


図 1. クロロエチレンの 0.2 μ g/L 標準試料の SIM クロマトグラム

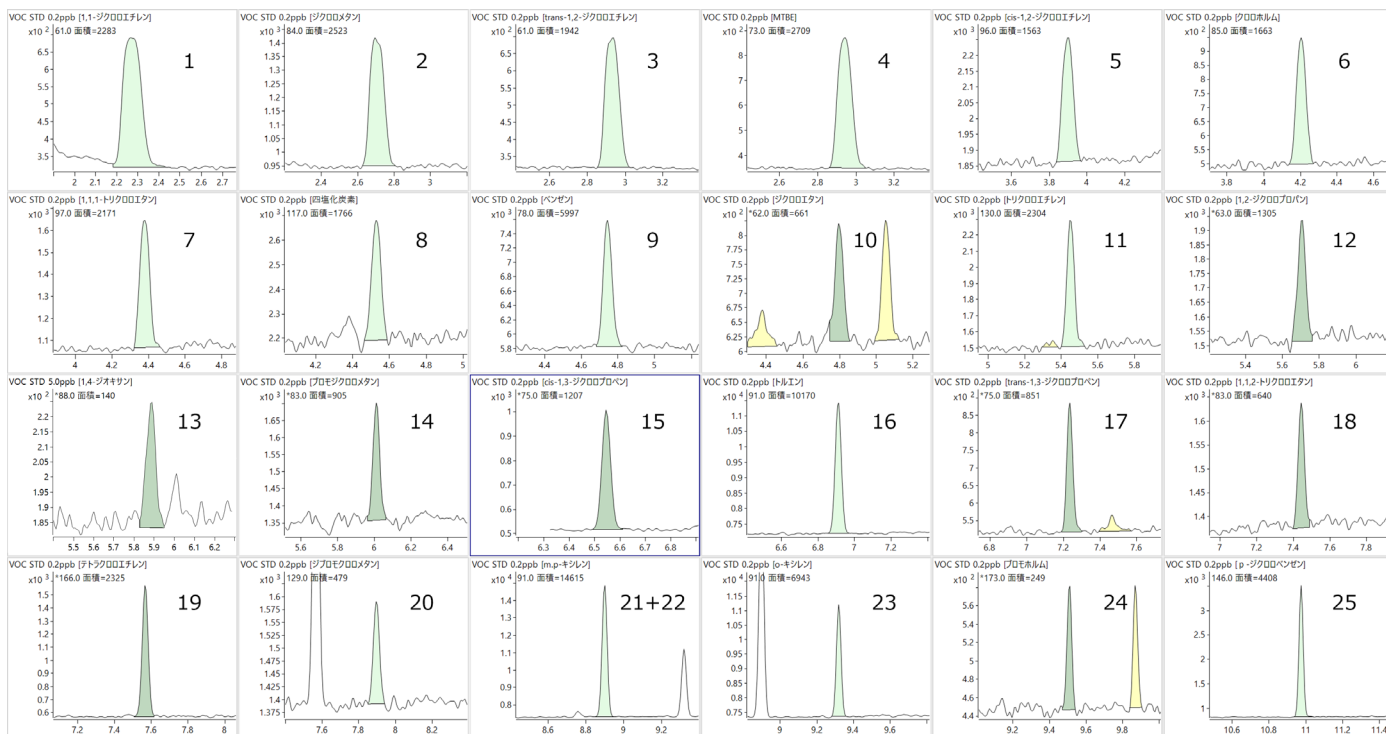


図 2. VOCs の 0.2 µg/L (1,4-ジオキサンは 5 µg/L) 標準試料の SIM クロマトグラム

1. 1,1-ジクロロエチレン, 2. ジクロロメタン, 3. trans-1,2-ジクロロエチレン, 4. MTBE, 5. cis-1,2-ジクロロエチレン, 6. クロロホルム, 7. 1,1,1-トリクロロエタン, 8. 四塩化炭素, 9. ベンゼン, 10. 1,2-ジクロロエタン, 11. トリクロロエチレン, 12. 1,2-ジクロロプロパン, 13. 1,4-ジオキサン, 14. ブromジクロロメタン, 15. cis-1,3-ジクロロプロペン, 16. トルエン, 17. trans-1,3-ジクロロプロペン, 18. 1,1,2-トリクロロエタン, 19. テトラクロロエチレン, 20. ジブromジクロロメタン, 21+22. m,p-キシレン, 23. o-キシレン, 24. ブromホルム, 25. p-ジクロロベンゼン

3-2. 検量線

検量線は濃度範囲 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20 µg/L (1,4-ジオキサンは 5, 10, 20, 50 µg/L) とし、直線、原点を含まない、重み付け 1/x の条件でクロロエチレンは 3 回、VOC は 5 回作成しました。例として 1 回目の検量線の決定係数 (R2)、全濃度ポイントにおける真度 (%) の最小値および最大値を表 2, 3 に示しました。2 回目以降の検量線もほぼ同等の結果が得られ、いずれも 0.994 以上の決定係数が得られました。また、いずれの化合物においても、真度 86.3-110.4 % 以内の結果が得られました。

表 2. クロロエチレンの検量線の決定係数および真度
0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 µg/L

化合物名	検量線 1 回目の決定係数 (R2)	真度 (%)	
		最小値	最大値
クロロエチレン	0.9997	95.9	102.8

表 3. VOCs の検量線の決定係数および真度

0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 µg/L、1,4-ジオキサンのみ 5, 10, 20, 50 µg/L

化合物名	検量線 1 回目の決定係数 (R2)	真度 (%)	
		最小値	最大値
1,1-ジクロロエチレン	0.9995	89.9	108.1
ジクロロメタン	0.9996	87.0	107.7
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.9990	90.4	110.4
MTBE	0.9994	91.1	107.8
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.9998	92.4	108.5
クロロホルム	0.9998	94.1	103.4
1,1,1-トリクロロエタン	0.9999	95.0	104.9
四塩化炭素	0.9999	92.9	106.4
ベンゼン	0.9999	92.4	104.9
ジクロロエタン	0.9999	92.7	105.2
トリクロロエチレン	0.9999	90.5	104.8
1,2-ジクロロプロパン	0.9998	92.0	106.8
1,4-ジオキサン	0.9959	91.5	109.5
ブロモジクロロメタン	1.0000	93.3	105.0
cis-1,3-ジクロロプロペン	1.0000	94.9	104.3
トルエン	0.9998	87.4	105.0
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.9999	90.5	104.9
1,1,2-トリクロロエタン	0.9999	91.6	106.9
テトラクロロエチレン	0.9998	90.7	105.6
ジブロモクロロメタン	0.9999	94.3	105.9
m,p-キシレン	0.9994	86.3	108.6
o-キシレン	0.9998	87.3	108.4
ブロモホルム	0.9998	94.1	106.0
p-ジクロロベンゼン	0.9997	90.9	104.0

3-3. キャリーオーバー

20 µg/L 標準試料測定後にブランクを測定し、キャリーオーバーの確認を行いました。例として最もキャリーオーバーの大きかった p-ジクロロベンゼンのクロマトグラムを図 3 に示します。0.2 µg/L との比較から、20 µg/L レベル測定後であっても、キャリーオーバーが小さいことを確認できました。

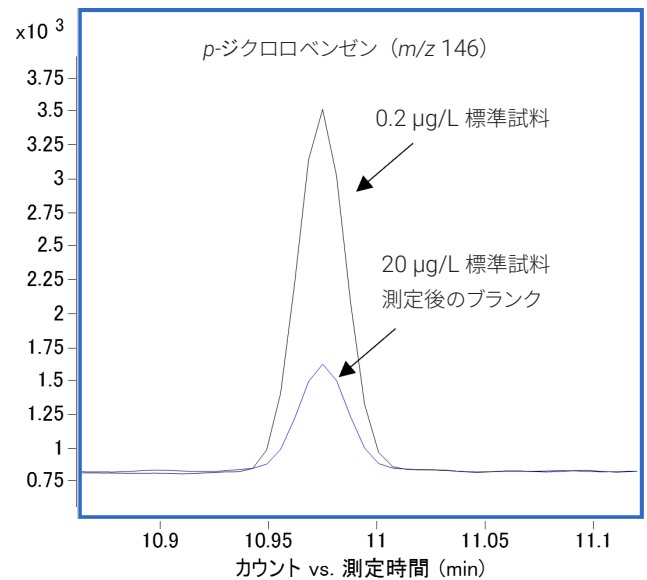


図 3. 20 µg/L 標準試料測定後のブランクと最低濃度ポイントの SIM クロマトグラム

3-4. 最低濃度ポイントの併行精度

クロロエチレンおよび VOCs 0.2 µg/L、1,4-ジオキサン 5 µg/L 標準試料の測定結果を表 4, 5 に示しました。併行精度 (RSD%, クロロエチレン; N=3, VOCs; N=5) は、5.20 % 以下と良好な結果が得られました。

表 4. クロロエチレン 0.2 µg/L の定量値および併行精度

	定量値 µg/L			RSD (%)
	1 回目	2 回目	3 回目	
クロロエチレン	0.199	0.219	0.206	4.84

表 5. VOCs 0.2 µg/L (1,4-ジオキサンは 5 µg/L) の定量値および併行精度

	定量値 µg/L					RSD (%)
	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	
1,1-ジクロロエチレン	0.199	0.200	0.203	0.187	0.202	3.36
ジクロロメタン	0.185	0.183	0.174	0.188	0.181	2.83
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.188	0.189	0.183	0.184	0.181	1.91
MTBE	0.189	0.192	0.182	0.187	0.186	1.93
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.201	0.196	0.185	0.185	0.189	3.66
クロロホルム	0.197	0.202	0.188	0.200	0.195	2.72
1,1,1-トリクロロエタン	0.200	0.203	0.190	0.194	0.202	2.85
四塩化炭素	0.206	0.210	0.186	0.194	0.209	5.20
ベンゼン	0.197	0.196	0.185	0.188	0.191	2.73
ジクロロエタン	0.189	0.189	0.185	0.190	0.190	1.01
トリクロロエチレン	0.202	0.204	0.181	0.192	0.200	4.80
1,2-ジクロロプロパン	0.208	0.185	0.184	0.196	0.189	5.12
1,4-ジオキサン	5.475	5.080	5.015	4.995	4.910	4.34
ブromoジクロロメタン	0.202	0.203	0.187	0.203	0.188	4.28
<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.204	0.201	0.190	0.198	0.194	2.83
トルエン	0.194	0.192	0.175	0.188	0.188	3.97
<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.201	0.194	0.181	0.199	0.193	3.98
1,1,2-トリクロロエタン	0.210	0.197	0.183	0.203	0.196	5.05
テトラクロロエチレン	0.196	0.200	0.181	0.201	0.200	4.18
ジブromojクロロメタン	0.201	0.189	0.189	0.207	0.205	4.51
<i>m,p</i> -キシレン	0.181	0.192	0.175	0.173	0.181	4.23
<i>o</i> -キシレン	0.189	0.197	0.180	0.175	0.187	4.57
ブromoホルム	0.212	0.191	0.191	0.191	0.195	4.72
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.192	0.196	0.182	0.194	0.185	3.14

4. おわりに

本検討により、水道水質検査方法の検量線の妥当性評価ガイドラインを満たす結果が得られました。水素キャリアガスに適した測定条件を用いることで、MPS ヘッドスペース-GC/MS システムがクロロエチレンおよびVOCs の分析に問題なく適用できることが確認できました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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おりません。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。

DE57516351

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, October 20, 2023

5994-6866JAJP