

水素キャリアガスによる GC/MS分析の基礎

(社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会
第323回 ガスクロマトグラフィー研究会(2013年2月22日 開催)にて講演

アジレント・テクノロジー株式会社
代島茂樹

本日の内容

- 1) GC/MSにおける水素キャリアガス等の特徴と測定上の注意
- 2) 測定感度とノイズ
- 3) マススペクトルの質
- 4) まとめ

GC/MSにおけるヘリウム以外、水素等のキャリアガス使用とその注意 - 1

- 1) 水素、窒素は発生装置及びボンベでの入手が容易でヘリウムの代替候補
- 2) キャピラリーカラムでの分離やMSの感度の観点から水素の方が窒素より有利だが、可燃・爆発性、反応(還元)性のあるガスのため取り扱い注意(最近ではGCに多くの安全機構が搭載)
- 3) 市販のGC-MSはヘリウムで最高の性能が得られるように設計(水素等の使用では十分な性能は発揮しにくい)
- 4) 水素の場合、真空ポンプによる排気効率が下がるため真空度の低下が起こり種々の問題の原因となる(特に測定感度の低下)
- 5) 水素等を使用する場合、カラム流量を出来るだけ下げ(1ml/min以下)、真空度の低下、イオン化の際の影響を最小限にする必要あり
- 6) 水素の場合、溶媒にジクロロメタンや二硫化炭素の使用は避ける(塩化水素や硫化水素の発生あり)

GC/MSにおけるヘリウム以外、水素等のキャリア ガス使用とその注意 - 2

- 7) 水素の場合、注入口での反応を抑えるため出来るだけ温度を下げる
- 8) カラム流量を下げるには内径の細かいカラムが最適、また、水素の場合、内径を細くしないと制御が困難になる恐れ(後で例示)、メソッドの変更(例えば30m x 0.25mm x 0.25 μ mを20m x 0.18mm x 0.18 μ mにする)
- 9) 内径の細かいカラムではクロマトピーク幅が狭くなるためSCAN速度、SIMのdwell timeを調節し、sampling points数を一定以上確保する必要あり(特に水素)
- 10) カラム流量が少ないため高圧(パルスド)注入を推奨
- 11) 水素は金属にもぐりこみ脆弱化させる性質があるため、イオン源周りの材質(特にマグネット)に 対策が必要
- 12) 水素は配管等に吸着した成分を引き剥がし、イオン源まで運び、BGの増大を招くことがあるため、切替後、暫くは実測定は行わず安定化するまで一定 時間待つ必要あり (一週間にわたる場合あり) (後で例示)

GC-MSにおける各カラムにおけるキャリアガスとカラムヘッド圧 (p s i) の関係

	オープン温度	He	H2	N2	
30mx0.25mmi.d.	50℃	7.7	1.1	6.8	
	(1.0ml/min)	100℃	10.5	3.0	9.5
		200℃	16.3	6.8	14.7
(30cm/sec)	50℃	3.8	-5.5	2.5	
		100℃	5.7	-4.7	4.1
		200℃	9.6	-3.0	7.2
(45cm/sec)	50℃		-0.9		
		100℃		0.3	
		200℃		2.8	
(15cm/sec)	50℃			-6.1	
		100℃		-5.3	
		200℃		-3.8	
20mx0.18mmi.d.	50℃	20.5	10.1	19.2	
	(1.0ml/min)	100℃	25.1	13.1	23.4
		200℃	34.1	19.1	31.6
(30cm/sec)	50℃	9.1	-2.9	7.4	
		100℃	11.6	-1.8	9.4
		200℃	16.5	0.3	13.4
(45cm/sec)	50℃		3.1		
		100℃		4.6	
		200℃		7.8	
(15cm/sec)	50℃			-3.6	
		100℃		-2.6	
		200℃		-0.6	

黒字 : 高精度での制御可能
青字 : 制御可能
赤字 : 設定不可能(困難)

GC メソッドトランスレーション

ヘリウムのメソッドを水素へトランスレーション可能

GC-MSにも適用可能

GC Method Translation

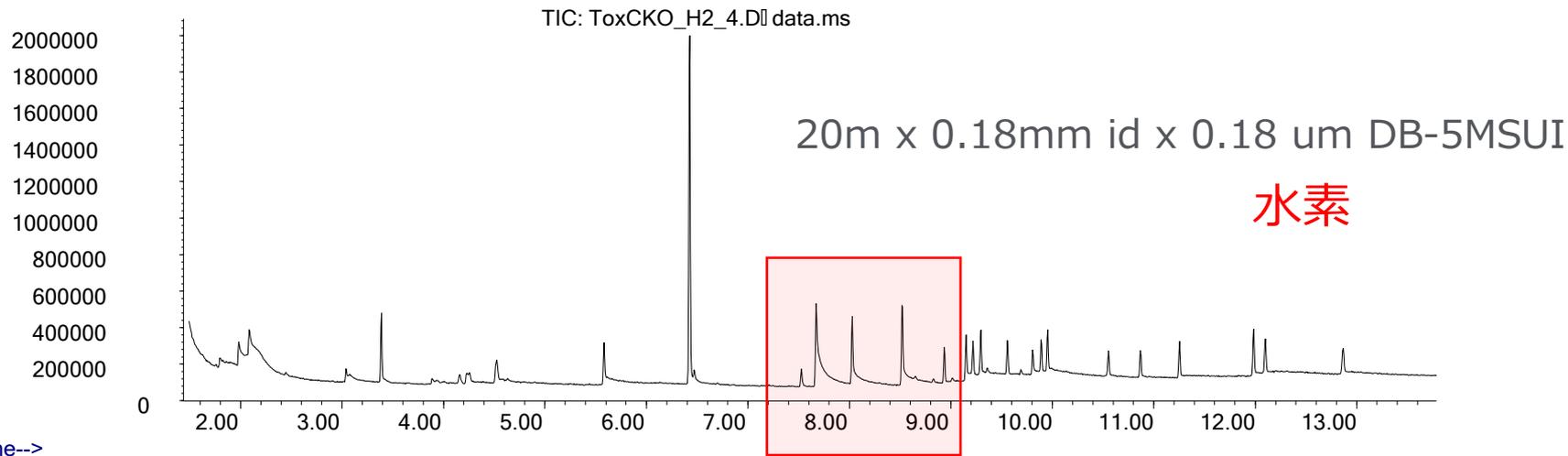
Criterion: Translate Only Best Efficiency **Fast Analysis** None Speed gain: 1.58172

	Original Method	Translated Method																								
Column																										
Length, m	60	<input type="checkbox"/> 60																								
Internal Diameter, 寸	320	<input type="checkbox"/> 320																								
Film																										
Thickness, 寸	0.500	<input type="radio"/> Unlock																								
Phase Ratio	160.0	<input type="radio"/> 0.500																								
		<input checked="" type="radio"/> 160.0																								
Carrier Gas	Helium	<input type="checkbox"/> Hydrogen																								
Enter one Setpoint																										
Head Pressure, psi	20	13.993																								
Flow Rate, mL/min	2.3477	3.2000																								
Outlet Velocity, cm/sec	56.35	76.80																								
Average Velocity, cm/sec	31.79	50.29																								
Hold-up Time, min	3.14531	1.98854																								
Outlet Pressure (absolute), psi	14.696	<input type="checkbox"/> 14.696																								
Ambient Pressure (absolute), psi	14.696	<input type="checkbox"/> 14.696																								
Oven Temperature 1-ramp Program																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ramp Rate</th> <th>Final Temp.</th> <th>Final Time</th> </tr> <tr> <th>度/min</th> <th>度</th> <th>min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>70</td> <td>24</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>210</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time	度/min	度	min		70	24	20	210	1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ramp Rate</th> <th>Final Temp.</th> <th>Final Time</th> </tr> <tr> <th>度/min</th> <th>度</th> <th>min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>70</td> <td>15.173</td> </tr> <tr> <td>31.634</td> <td>210</td> <td>0.632</td> </tr> </tbody> </table>	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time	度/min	度	min		70	15.173	31.634	210	0.632
Ramp Rate	Final Temp.	Final Time																								
度/min	度	min																								
	70	24																								
20	210	1																								
Ramp Rate	Final Temp.	Final Time																								
度/min	度	min																								
	70	15.173																								
31.634	210	0.632																								
Sample Information None																										

毒物チェックアウトサンプル測定例

Abundance

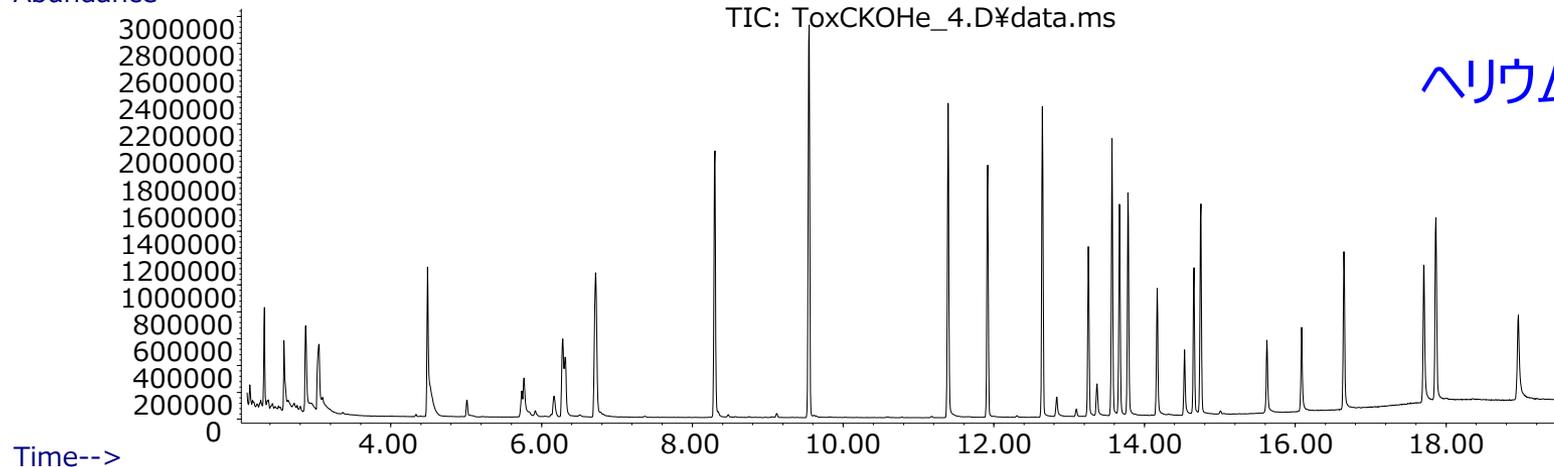
キャリアガスを水素に変更した直後ではTICのピーク形状悪く、テーリングも見られる。



Abundance

TIC: ToxCKOHe_4.D\data.ms

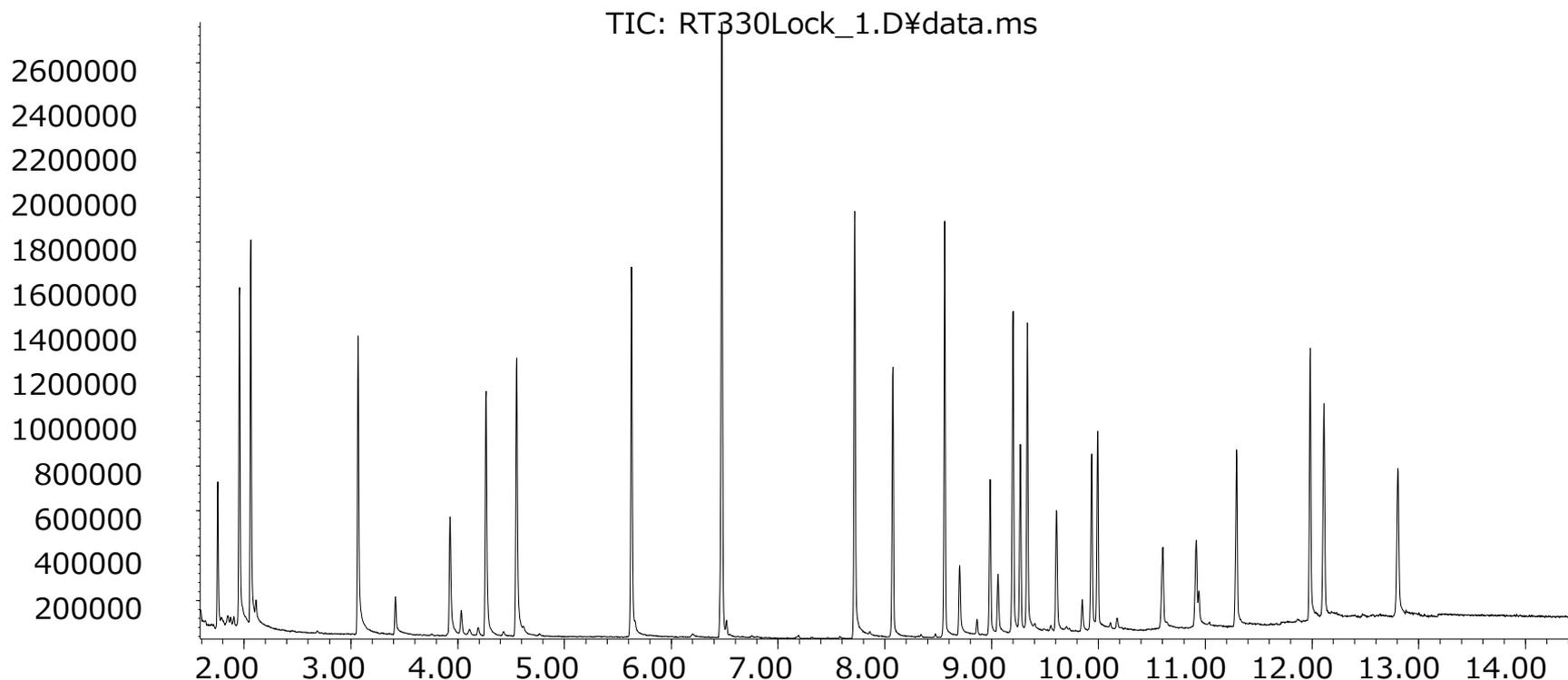
ヘリウム



毒物チェックアウトサンプル測定例(水素キャリア)、 イオン源の焼きだし等の後の測定

TICCのピーク形状の大幅な改善、テーリングもほぼ解消

Abundance



キャリアガス存在下におけるGC-MSの測定感度に及ぼす要因(MS側)

- **イオン化効率**・・・フィラメントからの電子をキャリアーガスが消費してしまうと
試料成分のイオン化率が減少→ N2に特に不利 *
- **イオン透過率**・・・真空度が悪いと透過率下がる→ H2に不利
- **検出器のノイズレベル**→ データからH2に不利

*イオン化断面積； He : H2 : N2 ≒ 1 : 3 : 10 (電子エネルギー:70eV時)
(分子の大きさ、イオン化エネルギー、電子エネルギー等に依存)
イオン化エネルギー：He=24.6eV, H2=15.4eV, N2=15.6eV

検出器(SEM)/PAD(HED)のノイズ増大の考えられる要因

- 中性粒子・・・排気効率の悪さによる数の増大・・・H₂
- 光子（紫外線）・・・イオンのQポールへの衝突(生成するキャリアガス由来のイオンの増大)・・・H₂,N₂
- X線・・・イオンのQポールへの衝突(同上)・・・H₂,N₂
- 熱電子 (Stray electron)・・・ (イオン源で生じる熱電子の増大)・・・H₂,N₂
- (キャリア) ガスに関与する成分由来のイオン・・・H₂(金属表面から付着成分を引き剥がす)

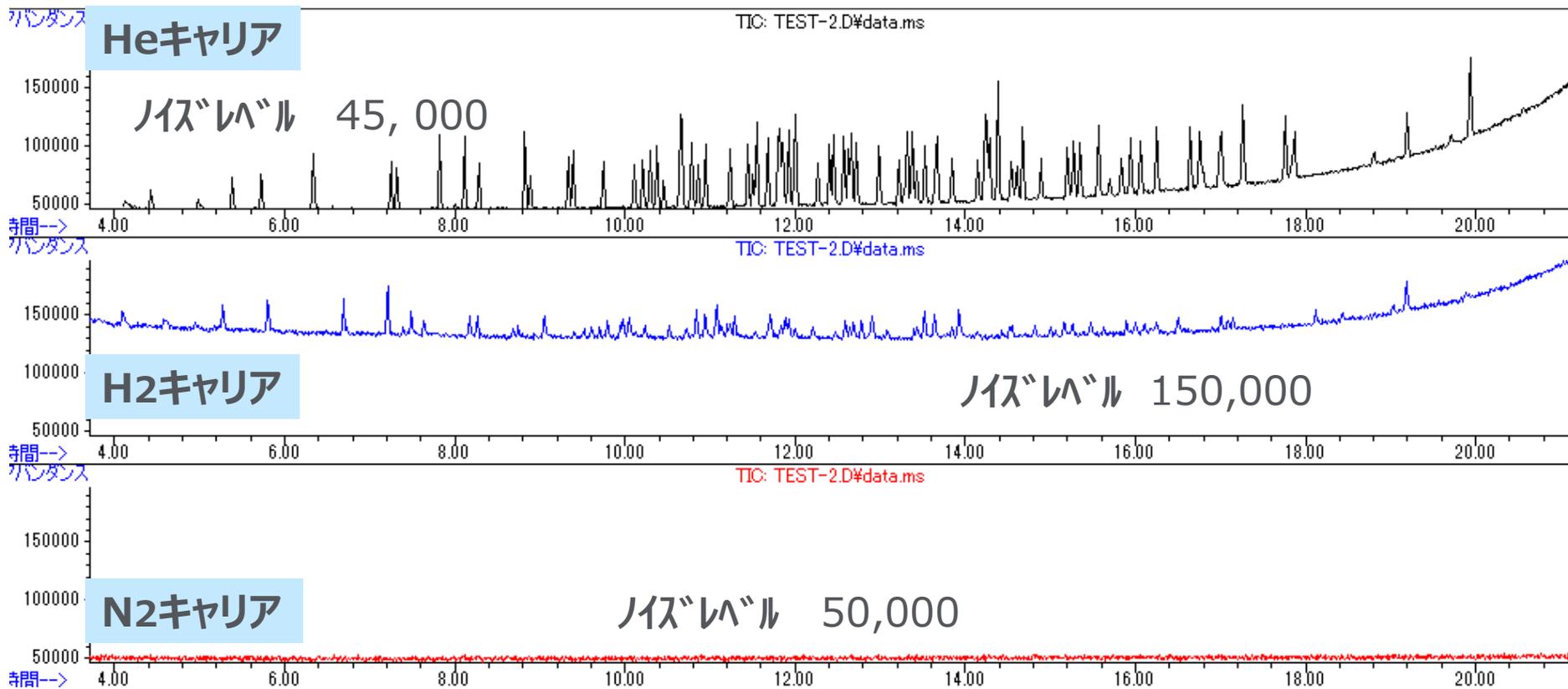
各キャリアガスでのノイズの特徴

- SCANでのノイズレベル、H₂ >> He, N₂ (測定質量範囲にも依存、He, H₂は低質量域にノイズが多く、N₂は全体的にノイズが広がっている)
- SIMのノイズレベル、H₂ > N₂ > He (m/z に依存)

以下のデータは全てAgilentの装置(シングルの四重極) 用い、特定条件下で測定されたもの(一般的な傾向はあると思われるが絶対的なものではない)

Scanモードでの感度比較 (m/z : 45-350)

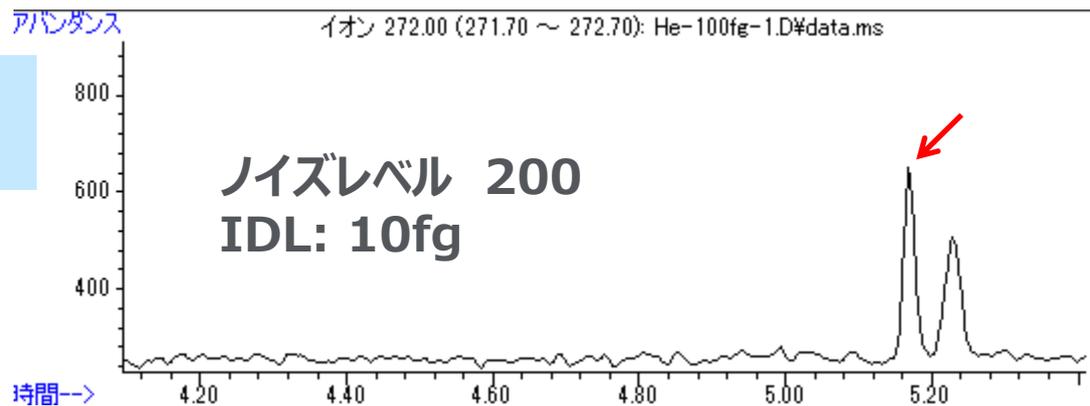
農薬混合標準液100ppb (1 μ l注入)



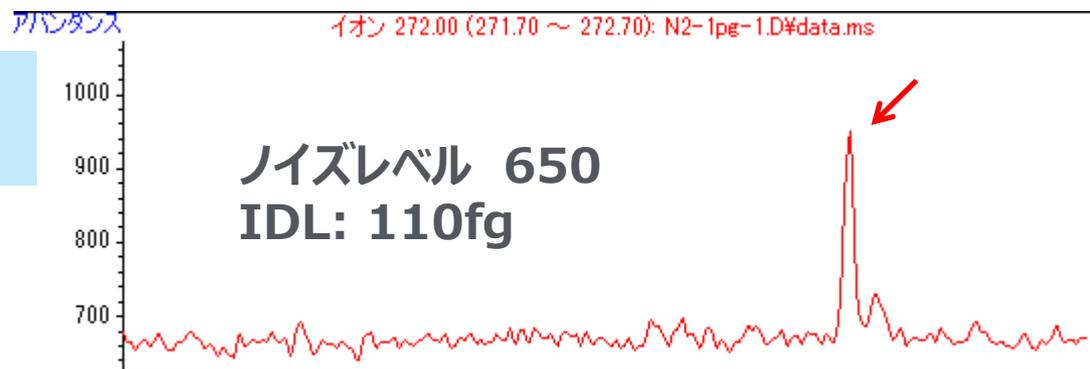
※リテンションタイムは各キャリアガスにより異なります。

OFNのSIMクロマトグラム (m/z : 272)

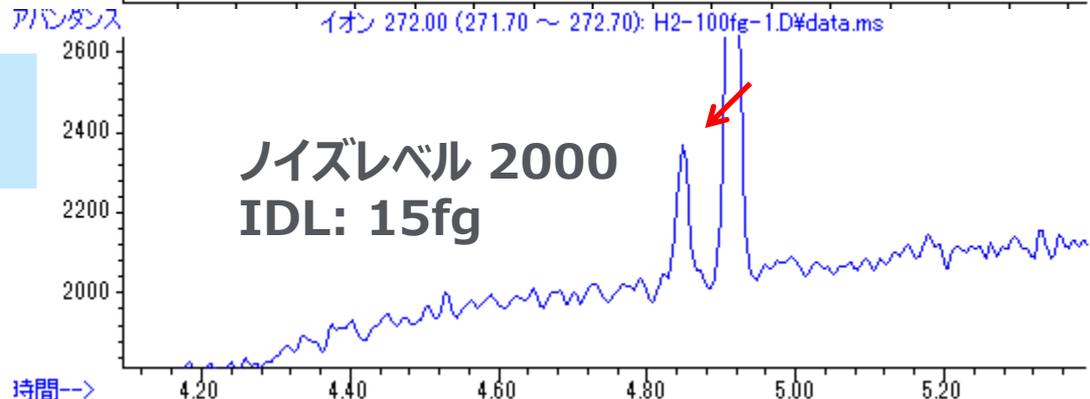
Heキャリア
OFN 100fg



N2キャリア
OFN 1pg



H2キャリア
OFN 100fg



IDL:
Instrument
Detection Limit

CIにおけるノイズレベルの比較（試薬ガス：メタン）

モード	キャリアガス	TICCノイズレベル	SIMクロマトノイズレベル
PCI Scan (<i>m/z</i> 45-550)	He	750,000	
	H2	650,000	
PCI SIM (<i>m/z</i> 183)	He		17,000
	H2		14,000
NCI Scan (<i>m/z</i> 15-550)	He	3,000	
	H2	2,000	
NCI SIM (<i>m/z</i> 272)	He		100
	H2		60

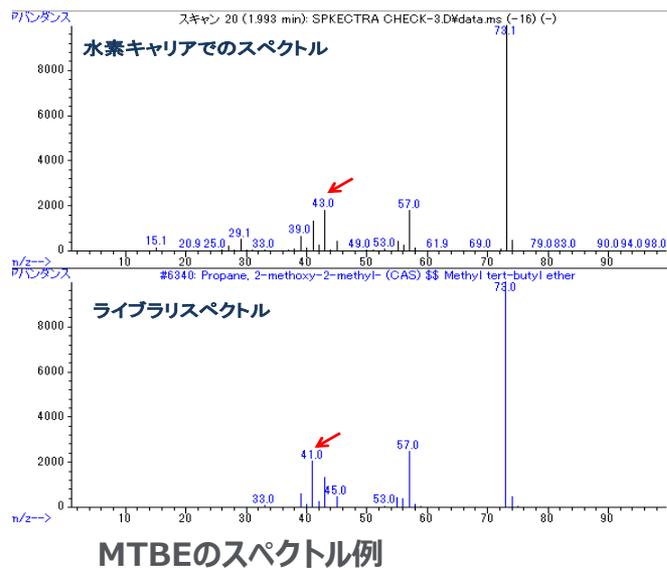
試料: Scan, 農薬混合標準液(100ppb, 1 μ L);
PCI(SIM), ヘンゾフェン(100ppb, 0.1 μ L); NCI(SIM), OFN(100ppt, 0.1 μ L)

CIの特徴

- 1) 水素のノイズレベルはヘリウムの6～8割5分程度
- 2) 絶対強度はヘリウムがやや大きい、SIMにおける検出下限値はノイズが少ない分水素の方が少し低い
- 3) 水素はメタンに一部含まれていても単にプロトン供与体として働くだけでPCIのイオン化に大きな影響なし
- 4) 電子捕獲型NCIでは水素が一部含まれていても熱電子の生成とイオン化に大きな影響なし

水素キャリア GC-MSでのマススペクトルの質

- 各種炭化水素及び特定の官能基を有する化合物についてライブラリーの一一致率を確認。
- 一致率は78-97%と比較的良好（90未満は3/29）。スペクトルの変化を必要以上に懸念する必要はない。
- 一致率が相対的に低い化合物でも全体的なスペクトルの変化は小さい。



No.	化合物名	化学式	分子量	沸点(°C)	ライブラリー致率
1	デカン	C10H22	142	174	96
2	ウンデカン	C11H24	156	196	95
3	アントラセン	C14H10	178	342	93
4	フェナントレン	C14H10	178	340	95
5	1-ヘプチン	C7H12	96	100	93
6	1-オクテン	C8H16	112	123	95
7	エチルシクロヘキサン	C8H16	112	131	91
8	1,3-ジエチルベンゼン	C10H14	134	182	96
9	p-シメン	C10H14	134	177	95
10	1-ウンデセン	C11H22	154	193	97
11	1,4-ジオキサン	C4H8O2	88	101	91
12	2,3-ブタンジオール	C4H10O2	90	77	80
13	メチルtert-ブチルエーテル	C5H12O	88	55	78
14	2-ヘキサノン	C6H12O	100	127	91
15	メチルイソブチルケトン	C6H12O	100	116	90
16	シクロヘキサノン	C6H10O	98	156	95
17	2,6-ジメチルフェノール	C8H10O	122	203	96
18	1-オクタノール	C8H18O	130	195	91
19	ノナナール	C9H18O	142	195	91
20	2-エチルヘキサン酸	C8H16O2	144	228	91
21	デカン酸メチル	C11H22O2	186	224	96
22	ラウリン酸メチル	C13H26O2	214	262	97
23	ウンデカン酸メチル	C12H24O2	200	248	97
24	n-オクタンニトリル	C8H15N	125	199	89
25	2,6-ジメチルアニリン	C8H11N	121	216	97
26	ジシクロロヘキシルアミン	C12H23N	181	256	95
27	1-プロパンチオール	C3H8S	76	68	97
28	チオフェン	C4H4S	84	84	95
29	n-プロピルスルフィド	C6H14S	118	143	90

農薬（300種以上）については別途説明

まとめー 1

- 1) H₂, N₂を用いる際には各特徴・注意事項を把握、特にH₂の場合
- 2) H₂は高感度分析への適用には限界があるが、カバーしうる分析は多い
- 3) Heが入手可能であれば、その使用量を節約するメソッドが必要
(測定時以外はN₂への切替をするメソッド、デバイスの利用)
- 4) Heが入手できない場合
 - GC-MS → H₂の使用を基準に、場合によりN₂
 - GC → H₂, N₂の適宜使い分け

まとめー 2

- 1) EIでの感度はHeと比較してH2は**1/2~1/10**、一般的には**1/5**程度、N2は**1/10**あるいはそれ以下、モニターする質量範囲やイオンの m/z にも依存
- 2) H2の場合、EIマススペクトルの変化はあるが一般的には大きくない、容易に違いが確認できるのは**全体の1/10**程度
(定性、定量分析の際にはあらかじめ標品でマススペクトルを要チェック)
- 3) PCI/NCIとも感度やマススペクトルの変化は余りなし
H2の場合、ノイズが減る分、S/Nやや向上の傾向