



7697A ヘッドスペースサンプラを用いた、 1,4-ジオキサン、VOC の安定的な分析



<要旨> 7697A ヘッドスペースサンプラはその優れた温度コントロール、不活性処理ラインから、正しい条件を設定すれば、優れた再現性を長期間にわたり得ることが可能です。

本アプリケーションノートではヘッドスペース条件だけではなく、GC、及び GC/MS 条件についても検討を行い、すべてのパラメータを最適化した条件を作成しました。これらの設定条件に従い分析することで、装置状態を安定的に保ち、1,4-ジオキサン及び VOC について再現性の良いデータを確保することが可能です。

Key Words: 7697A ヘッドスペースサンプラ、7890GC/5975CTAD、1,4-ジオキサン、VOC

1. はじめに

1,4-ジオキサンはヘッドスペース法で最も感度が低い化合物のひとつです。また、サンプルパス、及び、カラム等に対する吸着性も他の VOC 成分に比べて極めて高く、装置の状態、設定条件に測定精度が大きく依存します。このため、1,4-ジオキサンを他の VOC 成分と一斉分析し、かつ、高感度で安定的なデータを確保するため、7697A ヘッドスペースサンプラ(HSS)、7890A GC、5975CTAD MSD のすべてのパラメータの最適化を行いました。

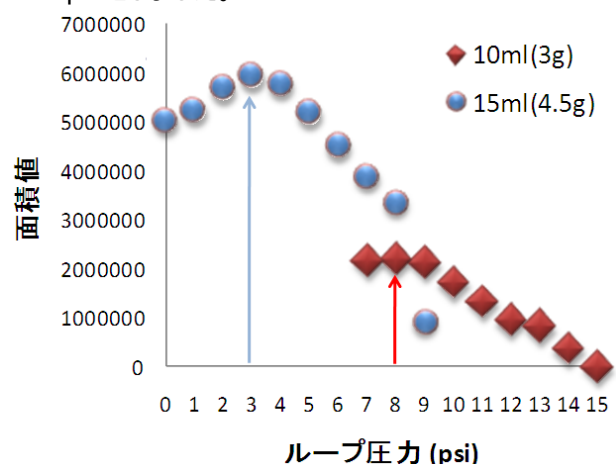
また、サンプル調製もひとつの大きなパラメータです。一般的に 10ml の水溶液に 3g の NaCl を添加する方法、15ml の水溶液に 4.5g の NaCl を添加する方法が用いられています。また、簡易試験のため、NaCl を添加しない場合もあります。これらの場合ではヘッドスペース相の容積が大きく変わるため、最適化されたメソッドを使用する事が重要です。

2. 7697A HSS の条件

HSS で最も重要なパラメータは温度コントロールです。オープン温度のコントロール及び、サンプルループ、トランスファーラインの温度コントロールは直接、再現性に関係します。7697A HSS は従来の装置と比較し、オープンの気密性が高く、さらに、温度が均一となるように温度コントロールが向上しています。サンプルループ、及びトランスファーラインに関しても、全体が均一に設定値になるよう設計されています。また、オープン内のサンプルの攪拌は、気液平衡を十分に安定化させるため、また、サンプル溶液を均一化させるために重要です。このため、温度設定はオープン: 60℃、ループ: 60℃、トランスファーライン: 120℃、攪拌あり、の設定ですべての実験を行いました。オープン温度とループ

温度を同じ温度でコントロールすることは精度を確保する上で重要です。詳しくは「Agilent 7697A ヘッドスペースサンプラの温度ゾーンに関する考慮事項(技術情報) 5990-9892JAJP」を確認して下さい。

次に、バイアル圧力のコントロール、サンプルループの圧力コントロールは感度、再現性に大きく寄与します。7697A HSS には GC と同じ精度の圧力制御モジュール(EPC)が使用されているため、非常に精密なコントロールが可能です。下の図は 10ml(3g の塩析)、15ml(4.5g の塩析)の溶液を 20ml のバイアル瓶に入れ、サンプリング時のループ圧力を変動させた場合のフルオロベンゼンの面積値です。バイアル加圧圧力はすべて 15psi としました。



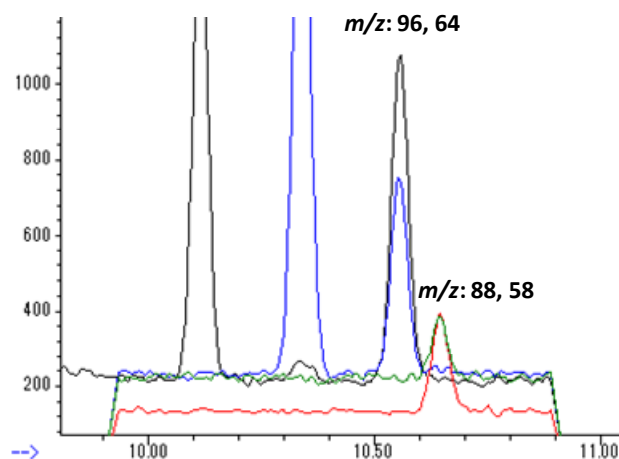
この結果からわかるように、ループ圧力は 10ml (3g) の場合は 8psi、15ml(4.5g) の場合は 3psi において最大の面積値が得られる事が確認できました。



3. 7890A GC の条件

1,4-ジオキサン分析において重要な GC の条件は注入ライナーとカラムの選択です。本実験では、最も不活性度の高いウルトラライナー(内径 1mm)を使用しました。一般的にガスサンプルの注入では、注入口でのガスの拡散を最小限に抑えるため、内径の細かいライナーが適しています。

また、カラムは Sigma-Aldrich 社の VOCOL(60m, 0.25mm, 1.5 μ m)を使用しました。カラムの選択で最も重要な点はピーク形状と分離です。下の図には、本カラムでの 1,4-ジオキサン-d8(m/z :96, 64)及び、1,4-ジオキサン(m/z : 88, 58)の SIM クロマトグラムを示しました。



ピーク形状が良好である事、他の VOC 成分から干渉を受けていないことが分ります。最もピーク形状の良いカラムは Agilent VF-624ms ですが、一般的に 624 カラムでは 1,4-ジオキサン-d8 が他の VOC 成分の干渉を受けます。このため、1,4-ジオキサン-d8 を使用しない場合は VF-624ms が最適なカラムとなります。詳しくは「7697A ヘッドスペースサンプリングを用いた、VOC 及び、1,4-ジオキサンの高速分析 GCMS-201112AZ-001」を参照して下さい。

4. 5975CTAD MSD の条件

MSD の条件で重要な点は 2 点です。1 つは 6mm ドローアウトプレートを使用し、イオン源に滞留する水を最小限に抑えること。2 つ目は新しい BFB オートチューニングを使用することです。この新しいチューニングは MSD ChemStation E02.02. SP1 から搭載されています。このチューニングは EPA524.2、8260B の 4-プロモフルオロベンゼン(BFB)のイオン強度比のクライテリアに適合するように作成されています。具体的には通常のオートチューニングに加えて、エミッション電流、及び、各レンズの最適化を行います。この結果、低質量側のイオン量は増え、高質量側のイオン量は抑えられます。結果として、1,4-ジオキサンのような低質量域のモニターイオン(m/z : 88, 58)の強度は変わらず、低いエミッション電流で分析が可能となります。このため、フィラメント及び、イオン源の経時変化を最小限に抑える事が可能です。詳細は「ページ&トラップを用いた揮発性有機化合物の分析 5991-0029JAJP」を参照して下さい。

なお BFB オートチューニングに対応していないソフトウェアのバージョンを使用している場合はイオン源、四重極温度だけをそろえ、オートチューニングを行っていただくだけでも十分な感度、安定性が得られます。

5. 分析条件

ここまで説明してきた装置の分析条件を下記にまとめました。

7697A HSS

オープン温度:60 $^{\circ}$ C(攪拌 5)
ループ温度:60 $^{\circ}$ C
トランスファーライン:120 $^{\circ}$ C
(Siltek 金属ライン:14-9623-002)
平衡化時間:30 分
注入時間:1 分
サイクルタイム:23 分
バイアルサイズ:20ml
充填モード:指定圧力まで一定流量
充填流量:50ml/min
充填圧力:15psi
ループ充填モード:ユーザー設定
ループポンプ速度:20psi/min
ループ最終圧力:8psi(10ml 溶液)、3psi(15ml 溶液)
ループ平衡化時間:0.05 分
バイアル加圧ガス:ヘリウム (窒素ガスも使用可)

7890A GC

注入口:S/SL 注入口 (200 $^{\circ}$ C)
ライナー:ウルトラライナーストレートライナ(5190-4047)
スプリット比:15:1
カラム:VOCOL(60m,0.25mm,1.5 μ m) 部品番号:
24154-Supelco
オープン:40 $^{\circ}$ C(1min)-10 $^{\circ}$ C/min-140 $^{\circ}$ C-
20 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C(2min)
カラム流量:2ml/min (ヘリウム)
トランスファーライン:220 $^{\circ}$ C

5975CTAD MSD (拡張ターボ仕様)

イオン源温度:250 $^{\circ}$ C
四重極温度:200 $^{\circ}$ C
ドローアウトプレート:6mm
チューニング:BFB オートチューニング
MS モード:SIM
溶媒待ち時間:5.5min
ゲイン係数:5

5. 分析結果

図 1 には 10ml(NaCl3g)の分析結果を示しました。溶液の濃度は 1,4-ジオキサン:5ppb、1,4-ジオキサン-d8:20ppb、VOC: 0.5ppb、フルオロベンゼン、プロモフルオロベンゼン 2.5ppb です。すべての成分において分離、感度ともに良好な結果が得られている事が確認できます。



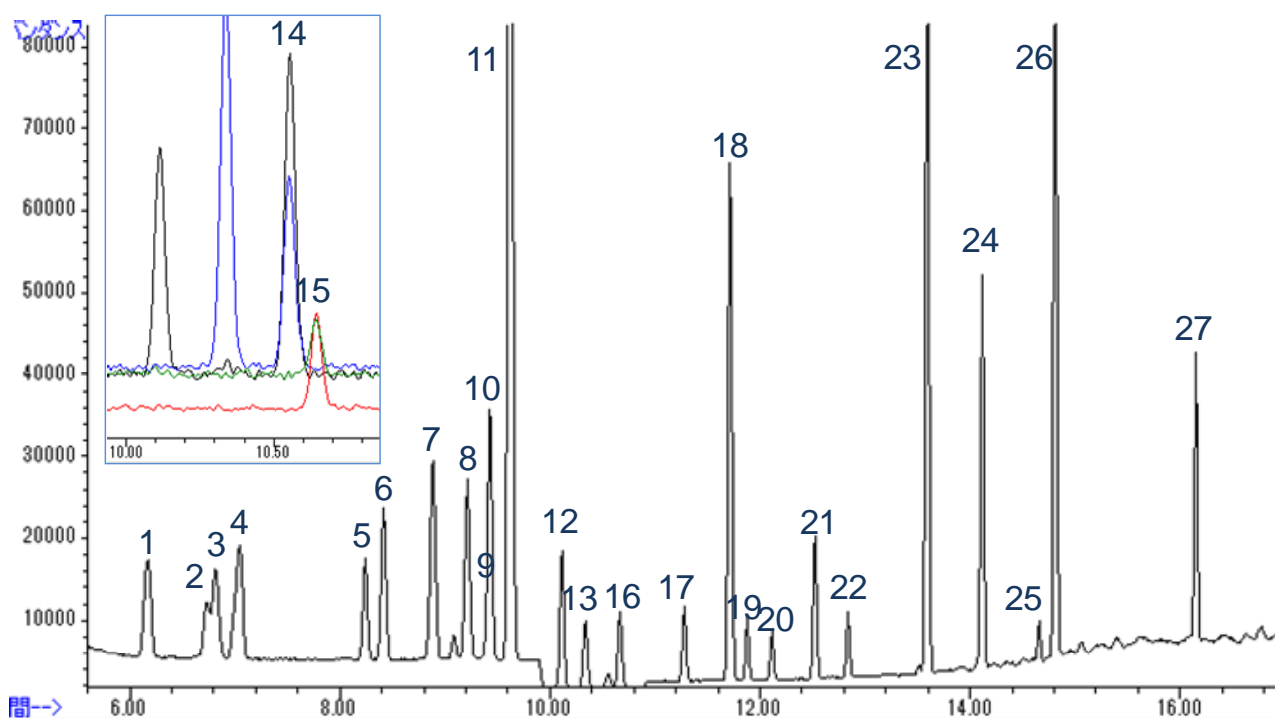


図 1 SIM の積算クロマトグラム (左上は 1,4-ジオキサンの拡大図)

Peak#	Compounds	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)
1	1,1-ジクロロエチレン	61	96
2	ジクロロメタン	84	86
3	MTBE	73	57
4	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	61	96
5	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	61	96
6	クロロホルム	83	85
7	1,1,1-トリクロロエタン	97	99
8	四塩化炭素	117	119
9	1,2-ジクロロエタン	62	64
10	ベンゼン	78	77
11	フルオロベンゼン(IS)	96	70
12	トリクロロエチレン	130	132
13	1,2-ジクロロプロパン	63	62
14	1,4-ジオキサン-d8(IS)	96	64
15	1,4-ジオキサン	88	58
16	ブロモジクロロメタン	83	85
17	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	75	110
18	トルエン	91	92
19	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	75	110
20	1,1,2-トリクロロエタン	97	83
21	テトラクロロエチレン	166	129
22	ジブロモクロロメタン	129	127
23	<i>m,p</i> -キシレン	91	106
24	<i>o</i> -キシレン	91	106
25	ブロモホルム	173	171
26	ブロモフルオロベンゼン(IS)	174	176
27	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	146	148

また表 1 には 1,4-ジオキサン 5ppb の再現性(%RSD, n=5)を示しました。溶液量が 10ml、15ml のどちらでも 5%以内の良好な再現性が得られています。

表 1. 1,4-ジオキサンの繰り返し再現性(m/z: 88)

10ml (NaCl 3g)		15ml (NaCl 4.5g)	
分析回数	面積値	分析回数	面積値
1	7456	1	6967
2	8074	2	7170
3	7295	3	6980
4	7968	4	7624
5	7445	5	7670
平均値	7648	平均値	7282
S.D.	349	S.D.	343
%RSD	4.6	%RSD	4.7

ここで重要なのは溶液量が多い分、面積値が増加しているわけではないという事です。1 ページ目で示したフルオロベンゼンの結果では 10ml と 15ml の溶液量の違いで、2 倍以上の感度差がありました。これはフルオロベンゼンが水から気相に出やすい化合物だからです。一方で 1,4-ジオキサンは非常に気相に出にくい成分であるため、気相が減少する 15ml 溶液では若干面積値が小さい傾向となりました。

図 2 には 10ml(NaCl3g)、10ml(塩析なし)のクロマトグラムの比較を示しました。この図から、塩析により、ほとんどの VOC 成分が、1.5-2 倍のレスポンスの増加したことが分ります。図 2 には 1,4-ジオキサン(m/z:88) 5ppb の重ね書きの拡大図も示しました。塩析なしでも十分なレスポンスが出ている事が確認できます。ただし、塩析により 2 倍以上レスポンスが増加している事が分ります。このため、1,4-ジオキサンを長期的に、かつ安定的に分析するためには塩析が重要であると言えます。

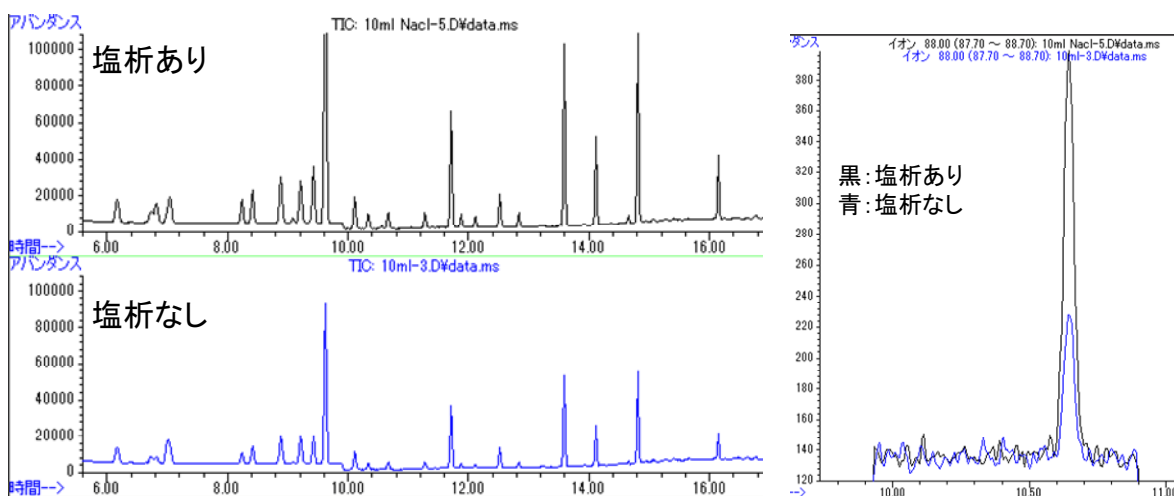


図 2. 溶液量 10ml での塩析あり、なしの SIM 積算クロマトグラムの比較。また 1,4-ジオキサン (m/z:88) の重ね書き (濃度は 1,4-ジオキサン 5ppb, 他の VOC 成分は 0.5ppb)

6. システム安定性

連続分析におけるシステム安定性を評価するために、標準溶液を 100 本用意し、連続分析を行いました。溶液は前の実験の通り、10ml 溶液に NaCl3g を添加しました。また、濃度は、1,4-ジオキサン 5ppb、VOC0.5ppb、1,4-ジオキサン-d8 20ppb、フルオロベンゼン、プロモフルオロベンゼン 2.5ppb です。

すべての成分において、100 回の繰り返し再現性 (%RSD, n=100)は 10%以内でした。図 3 には 1,4-ジオキサン及び、1,4-ジオキサン-d8 の面積値の経時変化を示しました。100 回の連続分析中、面積値の変動及び、低下が非常に小さい事が分ります。1, 4-ジオキサンの繰り返し再現性は 5.9%でした。

このように、本検討で用いたシステムは、感度が低く、また、吸着の影響の大きい、1,4-ジオキサンにおいても十分安定的に分析が可能なシステムである事が確認されました。

7.まとめ

本アプリケーションノートでは、1,4-ジオキサン、及びVOCの一斉分析法における、すべての装置のパラメータの最適化を行いました。溶液量 10ml、15ml の場合ではヘッドスペース相（気相）の容積が変わるため、7697A HSS の最適条件が異なる事に注意が必要です。

また、これらの最適化した条件でシステム構成を行う事で、VOC 成分はもちろん、1,4-ジオキサンにおいても非常に安定的な分析結果を得ることが可能です。

なおこれらの条件は水溶液 10ml、15ml の場合における最適値です。溶液量の違いや、溶媒の種類が異なる場合には最適値が異なります。

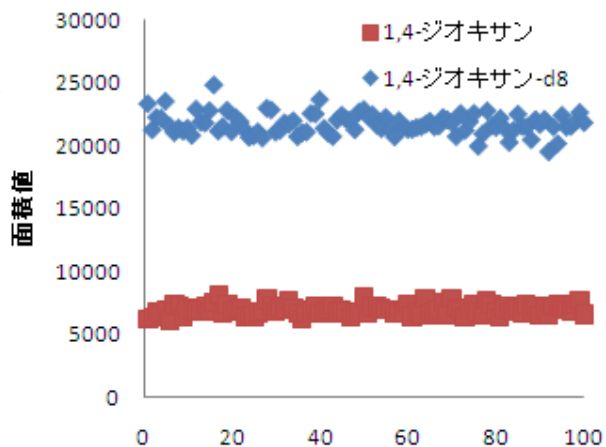


図 3. 1,4-ジオキサン (m/z:88) 及び、1,4-ジオキサン-d8(m/z:96)の面積値の変動

【GC-MS-201209AZ-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

