



Atomx P&T- 7890B GC/ 5977A MSD を用いた塩化ビニルモノマー、VOC、 1,4-ジオキサンの一斉分析、および、 窒素キャリアによる分析の評価

<要旨>

Atomx P&T-7890B/5977A MSD(エクストラクタイオン源)という最新の装置構成による、塩化ビニルモノマー、VOC、および 1,4-ジオキサンの高感度一斉分析を紹介します。さらに、5977A エクストラクタイオン源による高感度化により可能となった窒素キャリアによる一斉分析についても評価を行いました。

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



1. はじめに

2013 年 2 月にリリースされた 5977A シリーズ MSD には新しいイオン源としてエクストラクタイオン源が加わりました。このイオン源を使用することにより、四重極および、検出器に導入されるイオン量が増加し、高感度の分析が可能となります。

また、Atomx パージ&トラップ(P&T)は最新の不活性化処理、U 字管トラップの採用により、安定的な分析が可能な装置です。さらに自動希釈機能、内部標準物質(IS)の可変ボリューム添加機能といった高機能を兼ね備えた最新の装置です。

本アプリケーションノートでは、Atomx P&T-7890B/5977A を使用した塩化ビニルモノマー、VOC、1,4-ジオキサンの一斉分析を紹介します。

また、一時的なヘリウムガスの供給不足に対応するため、ヘリウムガスの節約および、代替ガスである窒素ガスをキャリアガスとして用いたアプリケーションを紹介します。キャリアガスに窒素を使用した場合、ヘリウムガスを一切使用しない GC/MSD システムを実現することができ、ラボのランニングコストを削減することが可能です。

2. 分析条件 (ヘリウムキャリア) 7890B/5977A

キャリアガス: ヘリウム

注入口温度: 150°C

ライナー: Ultra inert direct liner(P/N: 5190-4047)

注入: スプリット 60:1

カラム: DB-624 (25m, 0.2mm, 1.14µm, P/N: 128-1324)

キャリアガス: ヘリウム 0.8mL/min

オープン: 40°C(2min)-10°C/min-160°C(1min)

* * * * *

(分析時間 15min)

イオン源温度: 250°C, 四重極温度: 180°C

チューニング: オートチューニング(Etune)

測定モード: SIM モード (m/z は表 1 を参照)

溶媒待ち時間: なし

Atomx P&T

キャリアガス(パージガス): 窒素(高純度窒素発生装置より供給)

サンプル量: 25mL

パージ温度、時間: 35°C, 11min

トラップ管: Trap9 (P/N: 5188-8816)

分析サイクル: 25-35min※

※自動希釈の有無、倍率により変動。

3. サンプル調製、および分析

メスフラスコを使用し、10ppb の標準溶液を作成しました。(1,4-ジオキサンは 100ppb)この溶液を、P&T 用の 40mL バイアル瓶を満水にしてサンプルとしました。また、内部標準物質はメタノールで希釈し Atomx の内部標準自動添加用のボトルに入れ、自動添加しました。標準試薬には水質試験用 VOC24 成分混合標準液(GL サイエンス社)、塩化ビニルモノマー標準溶液(Sigma-Aldrich 社)、内部標準として *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および、1,4-ジオキサン-*d*₈(和光純薬工業)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。

10ppb 溶液は Atomx の自動希釈機能を用いて、0.1, 0.2, 0.4, 1, 5, 10ppb(1,4-ジオキサンはこの 10 倍の濃度)に自動希釈し分析を行いました。内部標準として *p*-ブロモフルオロベンゼン、フルオロベンゼンを 5ppb、



1,4-ジオキサン-d8を4ppbとなるよう自動添加しました。これらの溶液を測定し、検量線の作成を行いました。

その後、0.1ppb 標準溶液(1,4-ジオキサンは1ppb)を5回連続分析しました。このサンプルも同様に自動希釈機能(100:1)を用いて10ppb 標準溶液から作成しました。このため再現性の結果からは、自動希釈の精度、およびシステムの分析精度を評価することが可能です。

下記には Atomx に搭載されており、今回使用した主な機能を挙げました。

- A. サンプルの自動希釈
100:1, 50:1, 25:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1(希釈なし)から選択可能。
- B. 自動ブランク水サンプリング
希釈水から自動サンプリングを行い、システムブランクの評価が可能。
- C. 自動内部標準(IS)添加
1, 2, 5, 10, 20 μ L から選択可能。3つのボトルそれぞれで異なる量を選択可能。

4. 分析結果

クロマトグラムおよび、感度

図1には、0.1ppb (1,4-ジオキサンは1ppb)のSIM 積算クロマトグラムを示しました。各ピークに番号を表記しています。各番号に対応する化合物名および、SIM 条件は表1をご確認ください。

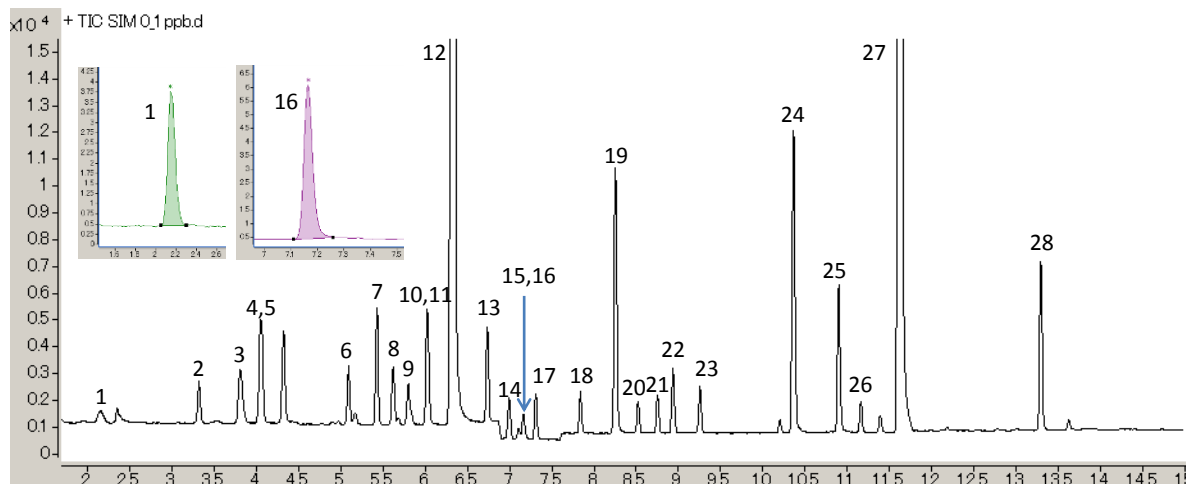


図1. 0.1ppb (1,4-ジオキサンは1ppb)のSIM 積算クロマトグラム。フルオロベンゼン、*p*-ブロモフルオロベンゼンは5ppb、1,4-ジオキサン-d8は4ppb。

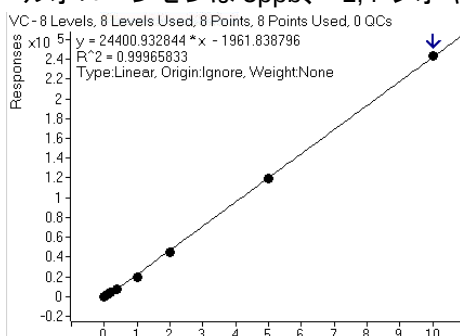


図2. 塩化ビニルモノマーの検量線
(X軸の単位はppb)

すべての化合物において非常に良好な感度が得られました。最も感度が得にくい1,4-ジオキサンにおいても十分なレスポンスが得られているため、1ppbという低濃度サンプルにおいても安定的な分析が可能でした。なおシステムの高感度化による高スプリット分析によりDB-624 カラム(0.2mm 内径)においてISの1,4-ジオキサン-d8と1,2-ジクロロプロパンが分離され、良好なクロマトグラムが得られました。

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0.1ppb 標準溶液の繰り返し再現性 (%RSD, $n=5$)を示しました。検量線の濃度範囲は0.1-10ppbです。(1,4-ジオキサンは1-100ppb) Atomxの自動希釈性能を評価するため、外部標準法で検量線を作成しました。 r^2 の値は0.998-0.999であり、非常に良好な直線性が得られました。この結果より、Atomxの自動希釈性能が非常に優れていることが確認できます。例として最も揮発性が高く、標準溶液の作成、希釈が難しい、塩化ビニルモノマーの検量線を図2に示しました。サンプルバイアルは満水で密閉しているため、揮発による減少を抑えることができます。また、Atomxはシリンジで標準溶液の計量を行い、パージ管に溶液を排出します。このため、すべてシステム内で行われる希釈操作は、操作中の揮発がほとんどないため、非常に精度の高い希釈が可能です。

繰り返し再現性は%RSD(相対標準偏差)が10%以内と良好な結果が得られました。この結果よりAtomxの100:1の希釈再現性が十分な精度であることが確認されました。さらに自動添加した内部標準物質の再現性も良好であり、可変IS添加性能も十分な精度であることが確認できます。



表 1. 各化合物の SIM 設定、ピーク No.、決定係数および、繰り返し再現性 (%RSD)

SIM設定	ピークNo.	化合物名	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)	r^2	%RSD
SIM1, Dwell 12	1	塩化ビニルモノマー	62	64	0.999	6.5
	2	1,1-ジクロロエチレン	61	96	0.999	5.5
	3	ジクロロメタン	84	86	0.999	1.6
	4	MTBE	73	57	0.999	2.6
	5	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	61	96	0.999	3.2
	6	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	61	96	0.999	2.6
	7	クロロホルム	83	85	0.999	2.0
	8	1,1,1-トリクロロエタン	97	99	0.999	4.8
	9	四塩化炭素	117	119	0.999	6.2
	10	ベンゼン	78	77	0.999	3.3
	11	1,2-ジクロロエタン	62	64	0.999	4.9
	12	フルオロベンゼン(IS)	96	70	—	1.2
	13	トリクロロエチレン	130	132	0.999	3.1
SIM2, Dwell 28	14	1,2-ジクロロプロパン	63	62	0.999	3.2
	15	1,4-ジオキサン-d8(IS)	96	64	—	3.8
	16	1,4-ジオキサン	88	58	0.998	9.8
	17	ブロモジクロロメタン	83	85	0.999	2.0
SIM3, Dwell 14	18	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	75	110	0.999	2.9
	19	トルエン	91	92	0.999	2.2
	20	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	75	110	0.999	3.2
	21	1,1,2-トリクロロエタン	97	83	0.999	3.3
	22	テトラクロロエチレン	166	129	0.999	4.2
	23	ジブロモクロロメタン	129	127	0.999	2.8
	24	<i>m,p</i> -キシレン	91	106	0.999	2.9
	25	<i>o</i> -キシレン	91	106	0.999	2.9
	26	ブロモホルム	173	171	0.999	1.8
	27	ブロモフルオロベンゼン(IS)	174	176	—	1.1
	28	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	146	148	0.999	1.9

5. 窒素キャリアによる分析

一般的に GC/MS のキャリアガスとして窒素を使用すると、10 倍以上の感度の減少が発生します。このため、極めて高い感度が要求される近年の分析においては、窒素キャリアの選択は現実的ではありませんでした。

P&T では、VOC 成分をトラップ管に濃縮するため、液体注入などのシステムと比べ、目的成分の導入量を増やすことができます。さらに 5977A MSD のエクストラクタイオン源による高感度化により、窒素キャリアにおいても実用性のある感度を確保することが可能となりました。

た。図 3 には窒素キャリアで 0.2ppb のサンプルを分析した SIM 積算クロマトグラムを示しました。

分析条件

キャリアガス: 窒素

カラム流量: 0.4mL/min

オープン: 40°C(2min)-8°C/min-160°C(1min)

分析時間 18min

スプリット比: 50:1

その他の条件はヘリウムキャリアと同じ。

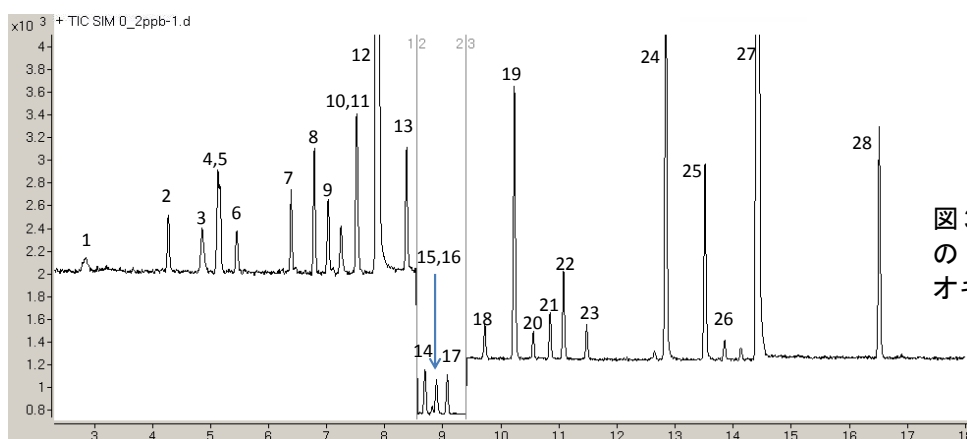


図 3. 窒素キャリアを用いた 0.2ppb の SIM 積算クロマトグラム(1,4-ジオキサンは 2ppb)



また、図 4 には塩化ビニルモノマー(m/z : 62)0.2ppb、1,4-ジオキサン(m/z : 88)4ppb の SIM クロマトグラムを示しました。

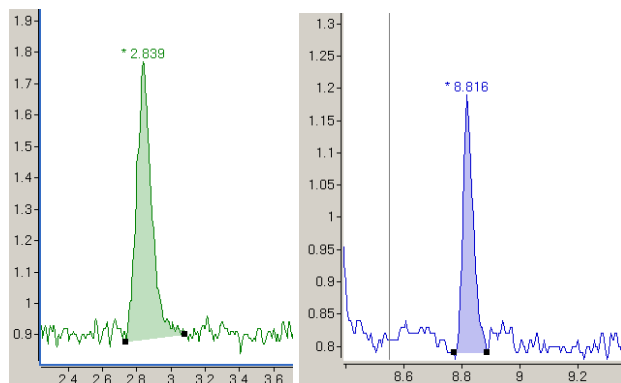


図 4. 塩化ビニルモノマー(0.2ppb)および、1,4-ジオキサン(4ppb)の SIM クロマトグラム

これらの結果から、各化合物の感度は規制値の 1/10 が検出できる事が確認されました。また、0.2-20ppb の直線性(決定係数 r^2)は 0.996-0.999 の範囲内であり、0.2ppb の再現性(%RSD, $n=5$)は 8%以内でした。(1,4-ジオキサンは 10 倍の濃度) これらの評価にはヘリウムキャリアの場合と同様に、Atomx の自動希釈機能を使用しました。

6. 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、常にヘリウムガスの使用量を減らす必要があります。本分析では窒素キャリアでの結果を示しましたが、1,4-ジオキサン 1ppb の安定的な分析や、より高感度な検出を必要とする場合には、ヘリウムキャリアの使用が不可欠です。AtomxP&T は標準で窒素ガスでのペ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搭載しているため、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減らすことが可能です。

更にヘリウムガスを節約する方法として、分析時のみヘリウムを使用し、待機時には他のガス(窒素ガス)を流す、**キャリアガス切り替えスイッチモジュール(図 5)**を使用する事が有効です。

このモジュールにはキャリアガスとして使用するヘリウムと窒素ガスを配管します。シーケンス分析が終了したら直ちに、7890B/ 5977AMSD をスリープモードに設定することで、待機時に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 6)。

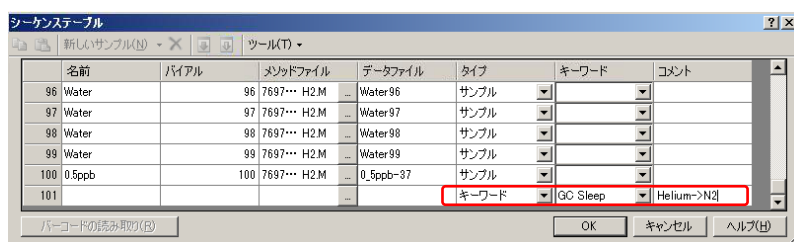


図 6. シーケンス終了後の自動キャリアガス切り替え (GC/MSD をスリープモードに移行)

7. まとめ

Atomx-7890B/5977A MSD により、自動希釈、自動内部標準添加などを使用し、サンプル調製の時間を減少させるとともに、安定した高感度分析を行う事が可能でした。

高感度なエクストラクション源の使用により、P&T システムではヘリウムガスの代替ガスとして窒素キャリアを使用することが可能であることが確認できました。

さらに、ヘリウムガスの消費量を常に削減しながら分析を行うことで、分析のランニングコストを削減することが可能です。



図 5. キャリアガス切り替えスイッチモジュール

【GC-MS-201305AZ-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、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



Agilent Technologies