

## 高速スペクトル記録速度(50スペクトル/秒)におけるGCxGC/EI感度

関連製品: 質量分析計(MS)

お問合せ先: 日本電子株式会社 グローバル営業推進本部 TEL: 03-6262-3568

### 【はじめに】

包括的2次元ガスクロマトグラフ(GCxGC)法は、直列に接続した分離モードの異なる2種類のキャピラリーカラムと、1段目のカラムと2段目カラムの間に設置されたクライオトラップシステム(モジュレータ)により構成されており、一度の測定で2種類の分離モードでの分離分析を行うことが可能となる。1段目のカラムで分離され溶出した成分は、上述のモジュレータにより一定の時間間隔(通常5~10秒程度)でトラップされた後、直ちに2段目のカラムに導入される。2段目のカラムには内径が細く長さの短いカラムが使用され、1段目のカラムからの溶出成分がトラップされている間(5~10秒)の非常に短時間での分離が行われる。つまり、1段目のカラムからの溶出を5~10秒のセグメント毎にトラップし、そのトラップした成分を2段目のカラムで分離することになり、結果的に得られるクロマトグラムは通常のクロマトグラムとは異なり2次元的なクロマトグラムとなる。

GCxGC 分析では、前述のように一定時間毎に溶出成分をクライオトラップするため、溶出成分のピーク幅は非常に狭く、つまり、クロマトグラム上のピークが非常にシャープとなり、クロマトグラム上の見かけの感度は高くなる。一方、質量分析計でシグナルを収集しスペクトルを作成(記録)する場合、スペクトル記録速度と一スペクトルあたりの積算時間は反比例の関係となる。GCxGC測定では早いスペクトル記録速度(20スペクトル/秒以上)で測定を行う必要があるため、一スペクトルあたりの積算時間は通常のGC測定に比べて短くなり、その結果スペクトル上の見かけの感度は低くなる。

本MSTipsでは、通常のGC測定としてモジュレータを動作させずに1スペクトル/秒及び50スペクトル/秒で取得したデータと、GCxGC測定としてモジュレータを動作させ50スペクトル/秒で取得したデータの比較を行い、GCxGC/EI測定における感度について検証したので報告する。

### 【測定方法】

測定条件を Table 1 に示す。テストサンプルはOctafluoronaphthalene (OFN) 1pg/μLを使用した。GCxGCにおけるクライオトラップによる感度向上と、スペクトル記録速度の違いによる感度の違いを検証するために、モジュレータのON/OFF及びスペクトル記録速度以外の条件は全て同一にした。Fig.1にZOEX社のZX2サーマルモジュレータを示す。上部より冷却ガスを吹き付けクライオトラップを行い、横方向から加熱ガスを一定の時間間隔で吹き付けてトラップされた成分を脱着することで、1段目カラムからの溶出成分を5~10秒のセグメントに分けている。このセグメントに含まれている成分は2段目カラムでFast GC的に分離され、検出器に到達する。

Table 1 Measurement condition

| Instrument               | AccuTOF GCv 4G                                                                                       |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | ZX2 thermal modulator (ZOEX)                                                                         |
| 1st column               | BPX5, 30m x 0.25mm, 0.25μm                                                                           |
| 2nd column               | BPX50, 3m x 0.1mm, 0.1μm                                                                             |
| Modulator period         | 4 sec                                                                                                |
| Inlet pressure           | 350 kPa (Out flow: 1.75mL/min)                                                                       |
| Inlet mode               | Splitless, 1μL                                                                                       |
| Oven temperature         | 50°C(2min) -> 10°C/min -> 250°C                                                                      |
| Ion source               | EI standard                                                                                          |
| Ionization mode          | EI+                                                                                                  |
| m/z range                | m/z 45-300                                                                                           |
| Drift compensation       | m/z 207.0329<br>(GC column background)                                                               |
| Spectrum recording speed | 1 spectrum/sec (modulator: OFF)<br>50 spectra/sec (modulator: OFF)<br>50 spectra/sec (modulator: ON) |

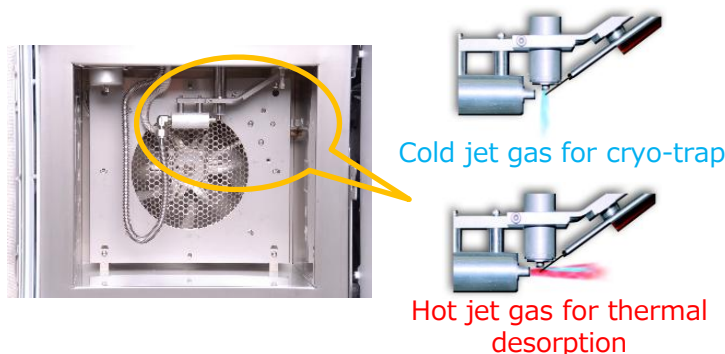


Fig. 1 ZOEX thermal modulator system

### 【結果】

Fig.2にOFN分子イオン $C_{10}F_8$  ( $m/z$  271.9872)の抽出イオンクロマトグラム(EIC)を示す。Fig.2上段(a)は1スペクトル/秒・モジュレータOFF(通常のGC測定を想定)、中段(b)は50スペクトル/秒・モジュレータOFF、下段(c)は50スペクトル/秒・モジュレータON(GCxGC測定)のプロファイル測定データである。Fig.2(c)に示すGCxGC測定では、モジュレータにより4秒間隔で成分のトラップが行われているため、OFNのピークが4秒間隔で複数得られている。Fig.2(c)のデータはあくまで生データであり、通常は得られた生データをモジュレータの動作間隔(今回は4秒間隔)でスライスし、各スライスを90度回転させ縦方向に展開することで2次元データを得ている。Fig.2(c)を2次元データ化したものをFig.3に示す。

Fig.2(a)と(b)データを比較すると、(b)はスペクトル記録速度が早いため一スペクトルあたりの積算時間が少なくなり、その結果クロマトグラムピークの強度値はより低くなった。一方、Fig.2(b)と(c)を比較すると、同じスペクトル記録速度・積算時間に関わらず、クライオトラップを行った(c)データの方がクロマトグラムピークの強度値は約27倍高く、クライオトラップによる大幅な感度向上を確認できた。また積算時間が短ければ、ノイズレベルは低くなる。Fig.2(a)データのS/Nを計算したところ、その値は300程度であった。一方、(c)データではS/N1,500程度が得られた。OFNのGCxGC測定では、クライオトラップと低ノイズレベルの効果により、通常のGC測定と比較してS/Nは向上した。GC測定における感度は、サンプル及び溶媒の性質、カラム種類や状態、GC条件、MS条件などにもよるので、全てのケースでGCxGC測定がGC測定よりも高感度になるとは言えない。しかし今回の検証から、GCxGC測定でもpgオーダーの高感度測定が十分可能であることが示唆された。

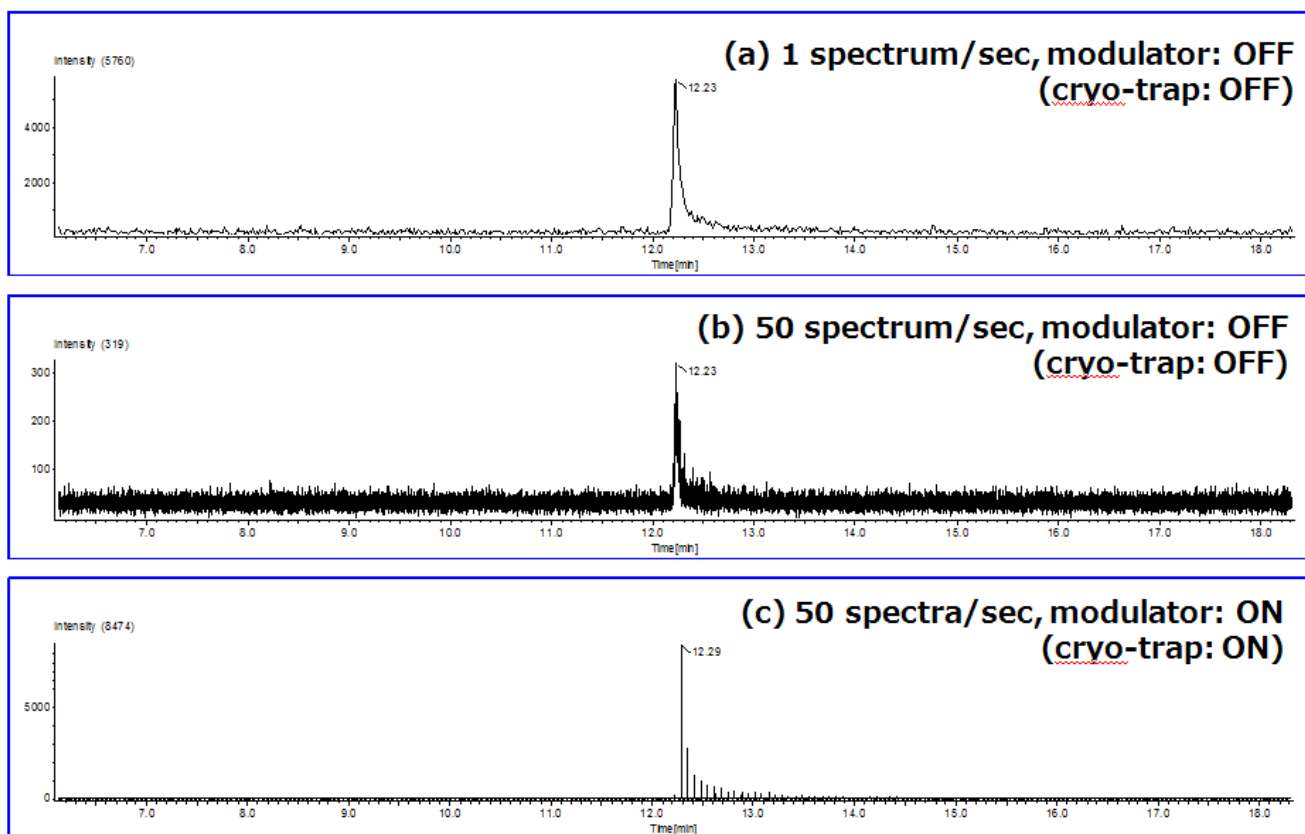


Fig. 2 OFN 1pg,  $m/z$  271.9872 (mass window:  $\pm 50$ ppm) EIC chromatograms:  
(a) 1 spectrum/sec, modulator: OFF, (b) 50 spectra/sec, modulator: OFF, (c) 50 spectra/sec, modulator: ON

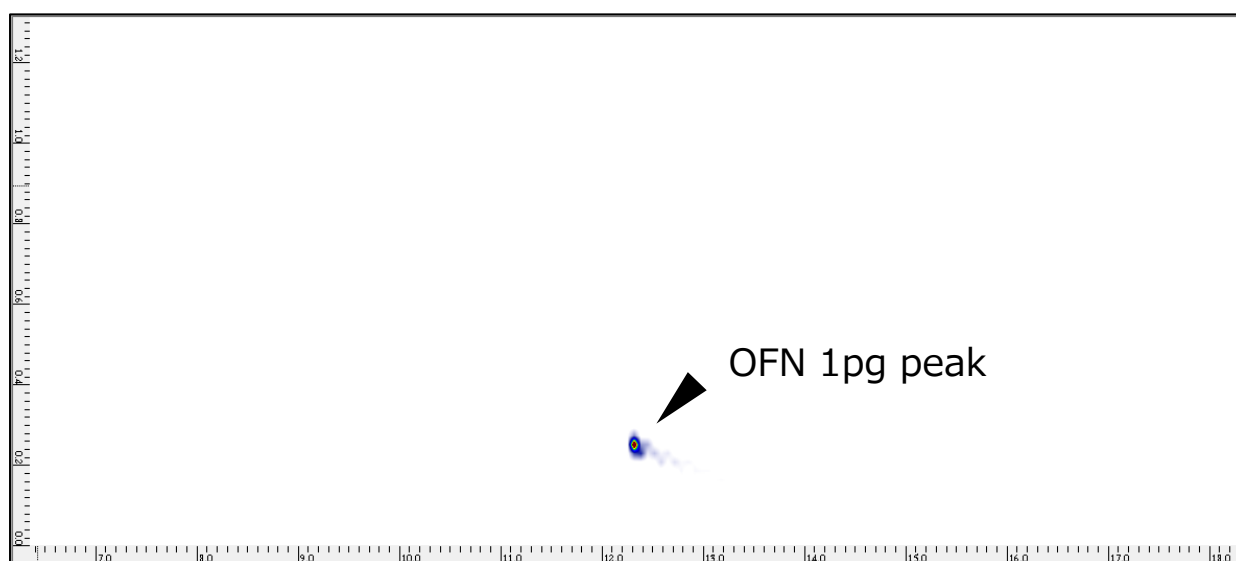


Fig. 3 OFN 1pg,  $m/z$  271.9872 (mass window:  $\pm 50$ ppm) 2 dimensional EIC chromatogram

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright(C)2016 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

**JEOL** 日本電子株式会社

本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353  
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

EO営業推進室 TEL: 03-6262-3567 AI営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 MEソリューション販促室 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

東京 SI1グループ TEL: 03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL: 03-6262-3582

東京 SI3グループ TEL: 03-6262-5586 ME営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階

SE営業部 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事務所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo (ほか)

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1 階

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 NSビル5階

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649