

窒素キャリアガスを使用したP&T-GC/MS法による揮発性有機化合物の分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

揮発性有機化合物(VOC)のGC/MS分析では一般的にキャリアガスとしてヘリウムガスが使用される。近年のヘリウムの供給不足や価格の高騰により、ヘリウムガスの確保が問題となっており、その代替キャリアガスとして水素ガスや窒素ガスを用いた検討が進んでいる。窒素ガスは安価・安全等のメリットがあるが、クロマトグラムの分離能力や感度が低下する傾向があるため、条件検討が必要不可欠である。今回ヘリウム代替ガスとして窒素ガスを用い、P&T-GC/MS法による分析を試みたのでその結果を報告する。対象成分は、水道法における水質基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目に含まれるVOC 25成分とし、検量線の直線性及び定量下限値の確認を行った。

分析条件

測定はP&T装置Atomx XYZ (Teledyne Tekmar社製)と、ガスクロマトグラフ質量分析計JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zetaを使用した。内部標準液はAtomx XYZの自動添加機能にて10 μLを添加した。

Table 1. Instrument Conditions

GC : Agilent 8890		P&T : Atomx XYZ (Teledyne Tekmar社製)	
Column	Rtx-VMS (0.25 mm, ID×30 m, df=1.4 μm)	Trap Tube	#9
Inlet temperature	250℃	Purge Gas	Nitrogen
Column oven temperature	40℃(2min) - 7℃/min - 70℃ - 20℃/min - 240℃ (1.2min)	Sample Volume	25mL
Injection mode	Split 40:1	Purge Time	8 min
Carrier gas	Nitrogen, 0.6mL/min, Constant flow	Sparge Vessel Temperature	40℃
MS : JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta		Purge Flow	100mL/min
Ion source temperature	250℃		
Interface temperature	250℃		
Ionization energy	20eV		
Acquisition mode	Peak Dependent SIM		

結果

窒素キャリアによる感度低下の要因として窒素イオン量の増加が挙げられる。イオン化エネルギーを下げることで窒素イオン生成の抑制が期待されるため、イオン化エネルギーを通常70eVと20eVで感度比較を行った。1,4-Dioxane (1μg/L)と内部標準である1,4-Dioxane-d₈ (4μg/L)を例に感度の比較を行った結果をFig.1に示した。70eVと比較して20eVがS/N比が4~5倍高い結果となり、20eVがより感度良く測定できることが確認できた。

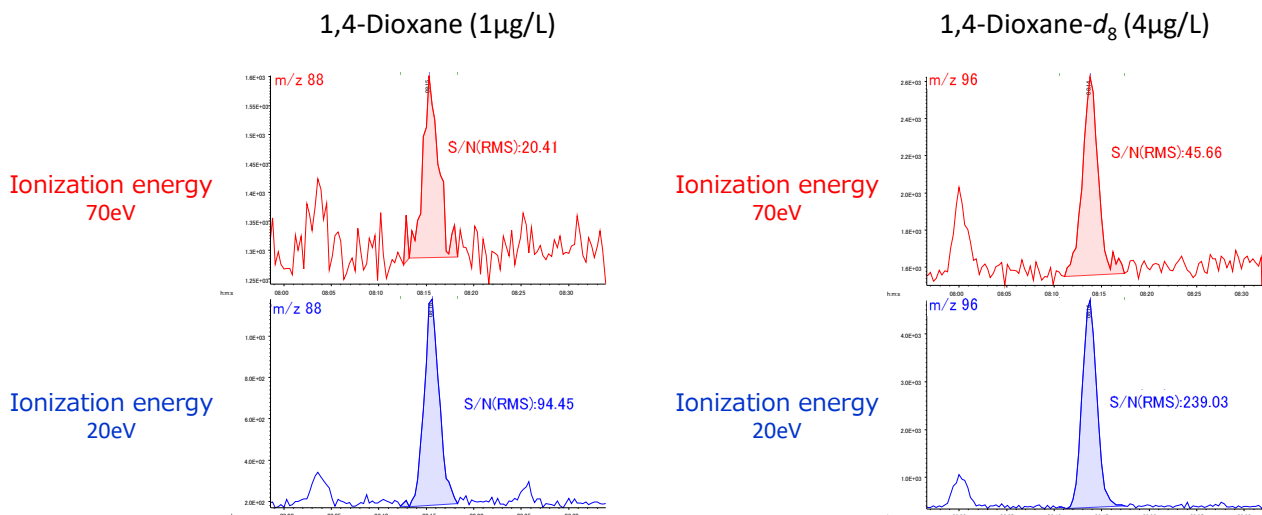


Fig.1 EIC of 1,4-dioxane and 1,4-dioxane-d₈ acquired at 70 eV and 20 eV

VOC 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 µg/L、1,4-Dioxane 1, 2, 5, 10 µg/Lの検量線結果をFig.2に示した。また検量線の決定係数(r^2)および下限値繰り返し再現性(%RSD n=5)をTable2に示す。すべての化合物で検量線の決定係数(r^2)が0.999以上、繰り返し再現性が10%以下と良好な結果が得られた。

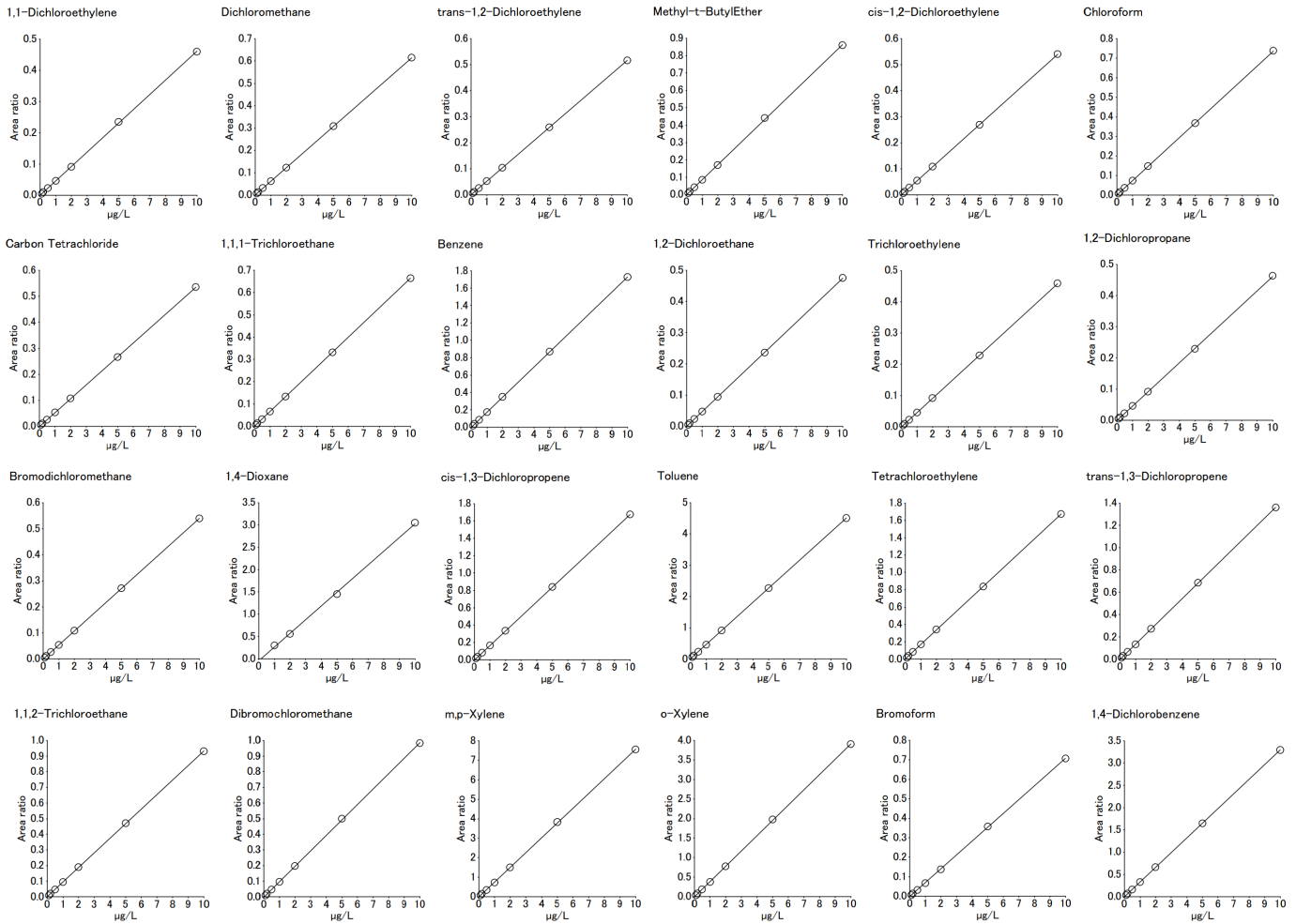


Fig.2 Calibration curve for VOC

Table 2. %RSD and correlation coefficients (r^2) for VOC

Compound Name	% RSD	r^2	Compound Name	% RSD	r^2
1,1-Dichloroethylene	2.6	0.9999	Bromodichloromethane	1.5	0.9999
Dichloromethane	1.7	0.9999	1,4-Dioxane	3.5	0.9991
trans-1,2-Dichloroethylene	4.2	0.9999	cis-1,3-Dichloropropene	1.9	0.9999
Methyl-t-ButylEther	1.5	0.9998	Toluene	1.4	0.9999
cis-1,2-Dichloroethylene	2.7	0.9999	Tetrachloroethylene	5.8	0.9999
Chloroform	1.7	0.9999	trans-1,3-Dichloropropene	2.7	0.9999
Carbontetrachloride	2.1	0.9999	1,1,2-Trichloroethane	1.5	0.9999
1,1,1-Trichloroethane	2.1	0.9999	Dibromochloromethane	0.8	0.9999
Benzene	1.2	0.9999	<i>m,p</i> -Xylene	2.5	0.9999
1,2-Dichloroethane	2.1	0.9999	<i>o</i> -Xylene	1.8	0.9999
Trichloroethylene	2.8	0.9999	Bromoform	0.8	0.9999
1,2-Dichloropropane	1.3	0.9999	1,4-Dichlorobenzene	4.5	0.9999

%RSD: VOC 0.1µg/L, 1,4-Dioxane 1µg/L (n=5)
 r^2 : VOC 0.1~10µg/L, 1,4-Dioxane 1~10µg/L

VOC 0.1 μ g/L、1,4-Dioxane 1 μ g/LのEICをFig.3に示した。最も感度を得るのが難しいとされる1,4-Dioxaneにおいても十分な感度で検出できた。

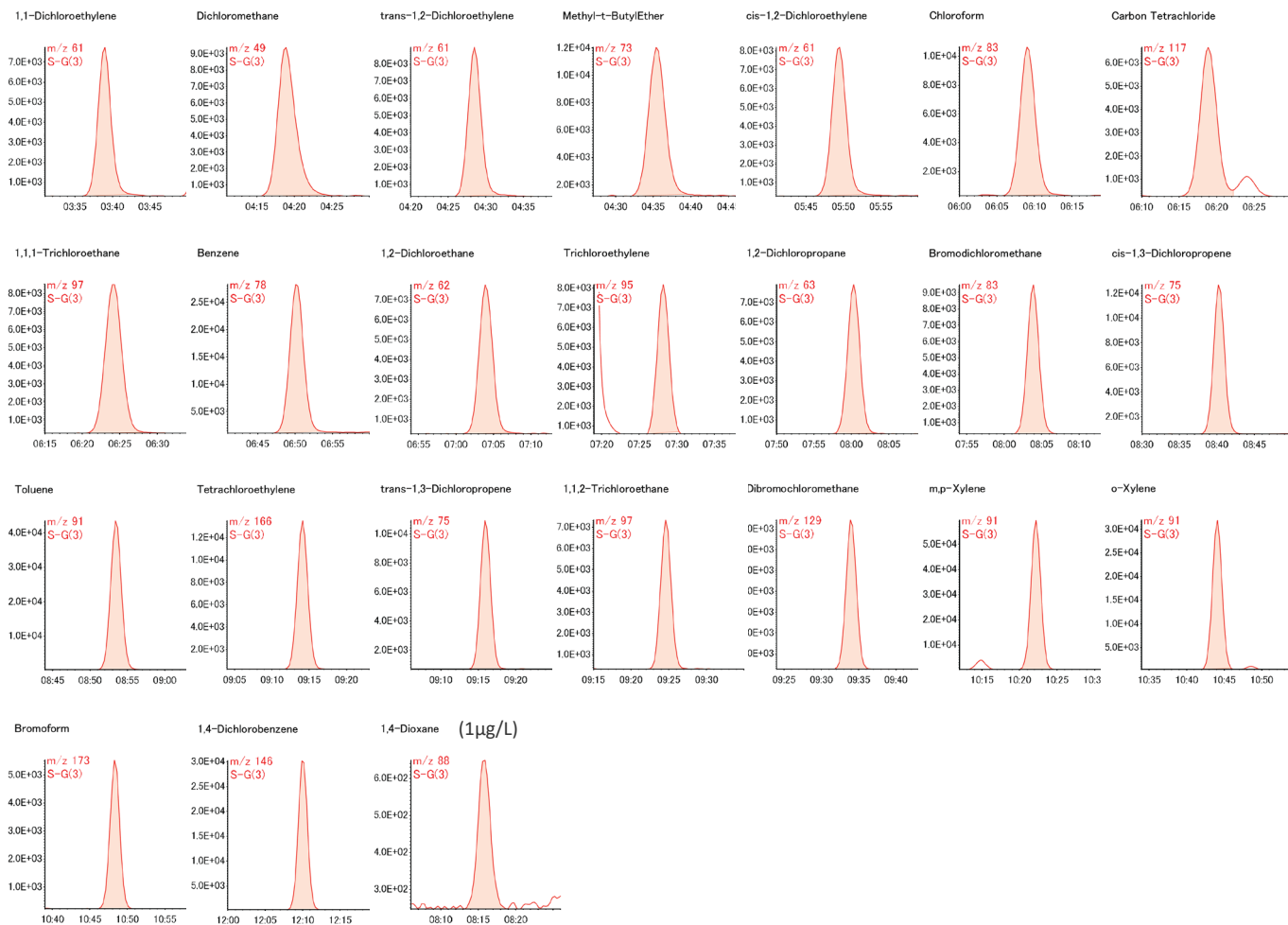


Fig.3 EIC for VOC at the levels of the LOQ (VOC: 0.1 μ g/L, 1,4-Dioxane: 1 μ g/L)

まとめ

窒素キャリアガスを用いてP&T-GC/MSのVOC測定を試みた。窒素キャリアの場合ヘリウムに比べ1/5~1/10に感度低下することが知られているが、イオン化エネルギーを20eVで測定することでVOC、1,4-Dioxaneともに下限値まで十分検出できることが確認でき、検量線及び併行精度に関しても良好な結果が得られた。

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ください。

