

窒素キャリアガスを使用した熱分析ソリューション① ～PY-GC-MSにおけるヘリウムと窒素の比較～

はじめに

GCキャリアガスとして使用されているヘリウム(He)の供給不足が長期化しており、深刻な問題となっている。その対策として水素(H₂)や窒素(N₂)などの代替キャリアガスが用いられ、中でも窒素は安価で安全であることから使用されるケースが増えている。一方で窒素キャリアのデメリットとしては、クロマトグラムのピーク分離と感度の低下、マススペクトルの変化に起因する定性解析精度の低下が挙げられ、解析結果への悪影響が懸念される。

本報告では窒素キャリアを用いた、熱分析-GC-MS法を例に、定性分析において窒素キャリアを利用した際に十分な定性解析を行えるかを検証したので紹介する。測定にはガスクロマトグラフ四重極質量分析計「JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta」を使用し、アタッチメントのEI/PI共用イオン源を使用し、EI法およびPI法でデータ取得を行った。取得したデータを統合定性解析ソフトウェア「msFineAnalysis iQ」を使用して解析し、結果についてヘリウムキャリアと窒素キャリアで比較することで、キャリアガスの影響を評価した。なお今回用いたPI法については、N₂がイオン化しないことから、チャージアップによる影響がなく、窒素キャリアガスでもヘリウムと同等の解析結果を得られることが期待できる。



ガスクロマトグラフ四重極質量分析計
JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta



統合定性解析ソフトウェア
msFineAnalysis iQ

実験

測定試料は市販の天然ゴム製品を用いた。試料量は0.4mgを熱分解装置に供した。熱分解-GC-MSの測定条件をTable1に示す。使用したカラムは、N₂の最適線速度に合わせるために内径の細かいカラムを使用し、流量を0.5mL/minに設定した。測定結果については、TICCと、代表化合物の抽出イオンクロマトグラム(EIC)を比較した。msFineAnalysis iQによる統合解析については、強度上位50ピークに対し統合解析を行った。

Table 1. Measurement condition

	Ionization	EI(He)	PI(He)	EI(N ₂)	PI(N ₂)
PY	Pyrolysis temp.	600°C			
	Interface temp.	300°C			
GC	Column	DB-5(Agilent Technologies, Inc.), 10m x 0.18mm id, 0.18µm film thickness			
	Oven	40°C for 2min, to 320°C at 20°C/min, and hold for 10min			
	Carrier gas	He		N ₂	
	Carrier gas flow	0.5mL/min (Constant flow)			
	Inlet temp.	320°C			
	Injection mode	Split (1/100)			
MS	Interface temp.	320°C			
	Ion source temp.	250°C			
	Ionization	EI	PI	EI	PI
	Ionization current	50µA		50µA	
	Ionization energy	70eV	10.78eV	70eV	10.78eV
	Relative EM voltage	+100V	+800V	+300V	+800V
	Acquisition mode	Scan			
	Scan range	m/z 33 ~ 600			

測定結果

TICCの比較

EI法におけるTICCをFigure1に示す。天然ゴムの熱分解測定では開始直後にMonomer($\rightarrow C_{10}H_{16}$)が強い強度で観測され、その後3分あたりから複数のDimer($\rightarrow C_{15}H_{24}$)成分が、7分あたりからTrimer($\rightarrow C_{20}H_{32}$)成分が観測される。比較の結果、窒素では概ね全てのピークについて3~6秒弱程度保持時間が早くなるものの、ピーク分離はヘリウムとほぼ同等であった。窒素キャリアで懸念された感度低下についても、質量分析計の検出器電圧をヘリウムに対し、+200V上げることで、ヘリウムとほぼ同等のピーク強度を得ることができた。

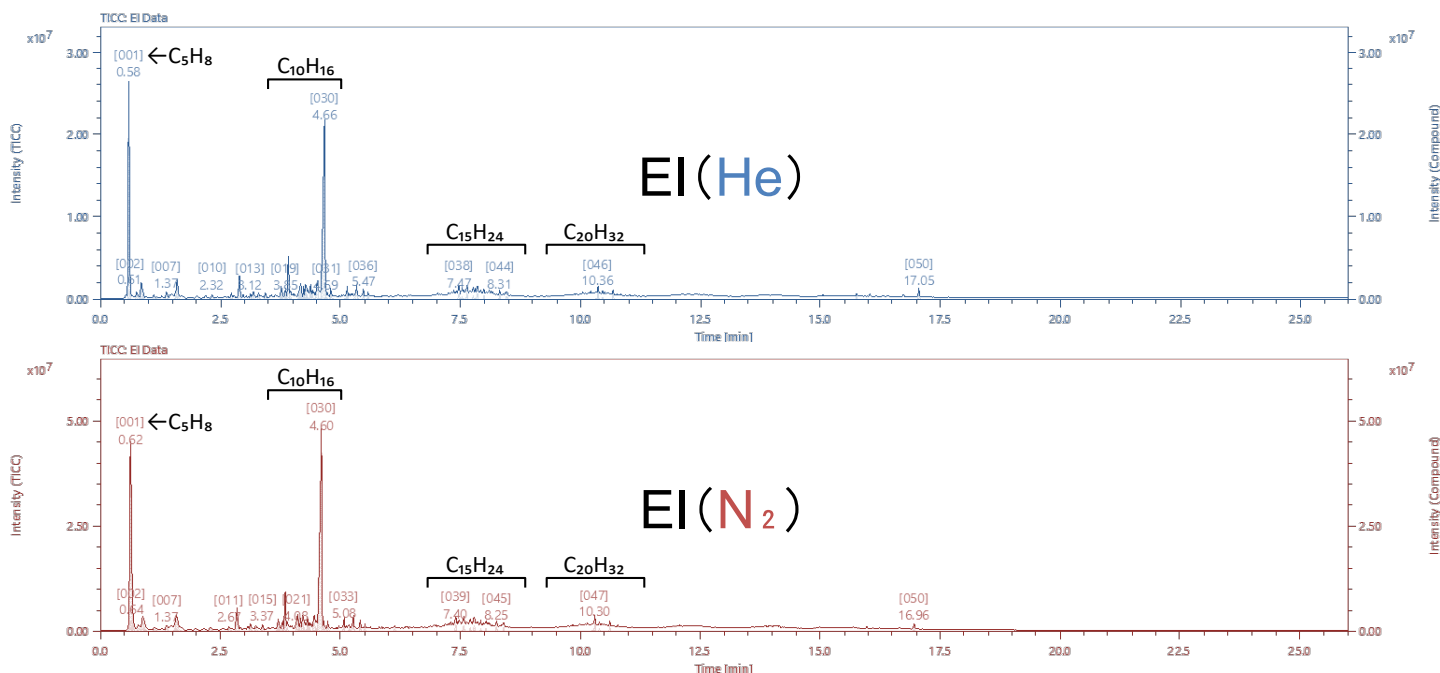


Figure 1. TICCs of EI method

PI法におけるTICCをFigure2に示す。最初に述べたとおり、PIイオン化法については、N₂がイオン化しないことから、チャージアップによる影響がなく、ヘリウムと窒素で全く同じ測定条件においても、ほぼ同等のTICCが得られている。

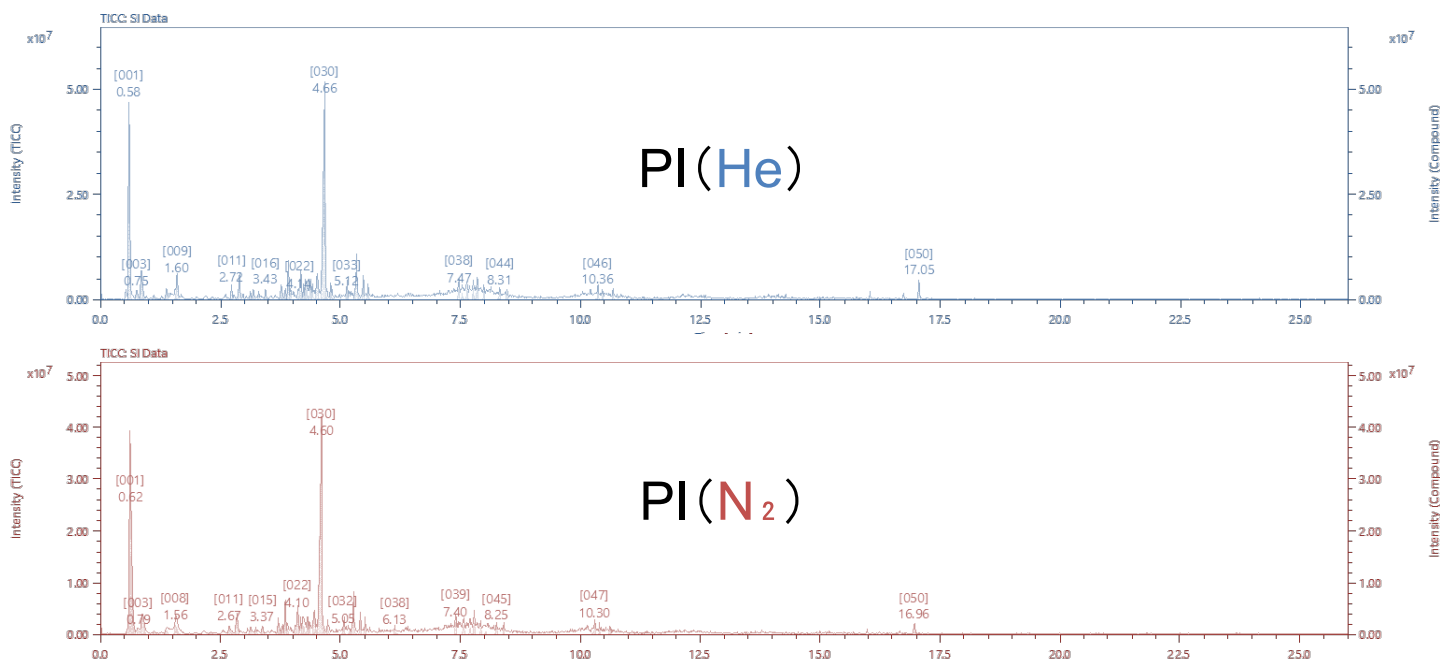


Figure 2. TICCs of PI method

EICの比較

熱分解成分であるm-キシレンについて、EI法およびPI法における分子イオン (m/z 106) のEICをFigure3に示す。EICにおいてもピーク形状はヘリウムと窒素でほぼ同等であり、S/Nについても、概ね同等の結果が得られている。

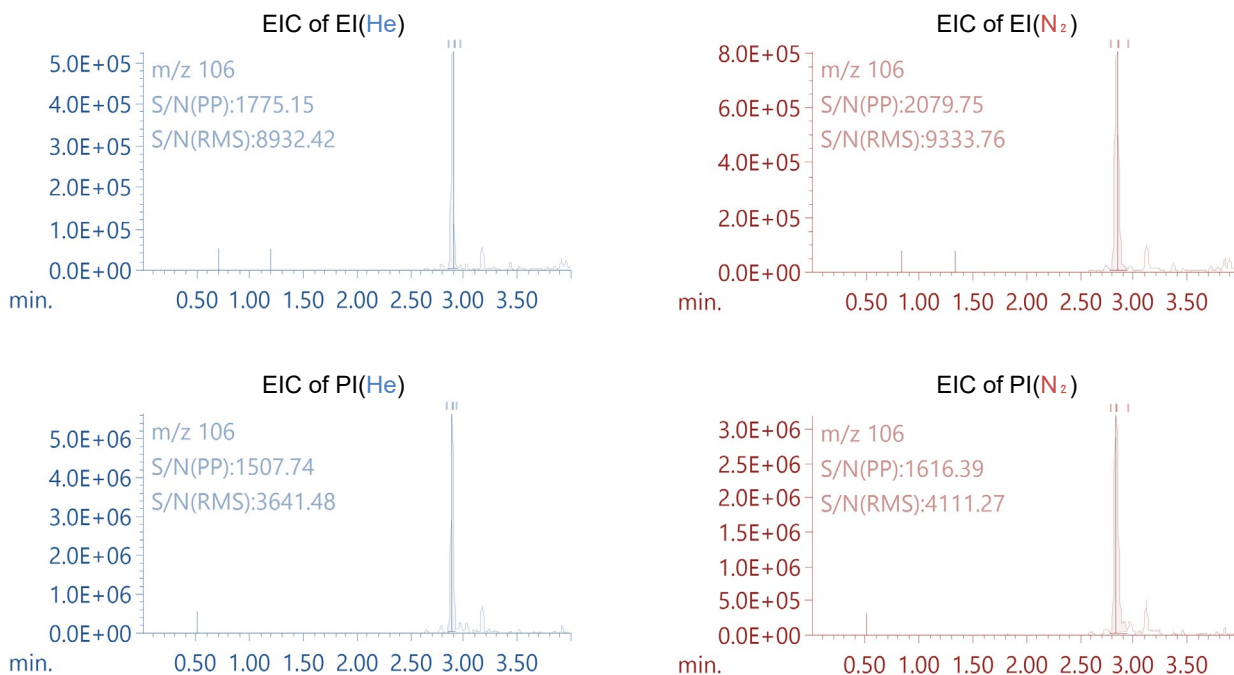


Figure 3. EICs of m-xylene

msFineAnalysis iQにおける統合解析結果の比較

強度上位50ピークの統合解析結果をFigure4に示す。この円グラフではmsFineAnalysis iQの色分けを反映し、高精度の定性結果が得られたものを青、中程度の定性結果が得られたものを橙、十分な定性結果を導き出せなかったものを灰で色分けした。比較の結果はヘリウムと窒素でほぼ同等であり、いずれも6割近いピークにおいて高精度の定性結果を得ることができた。

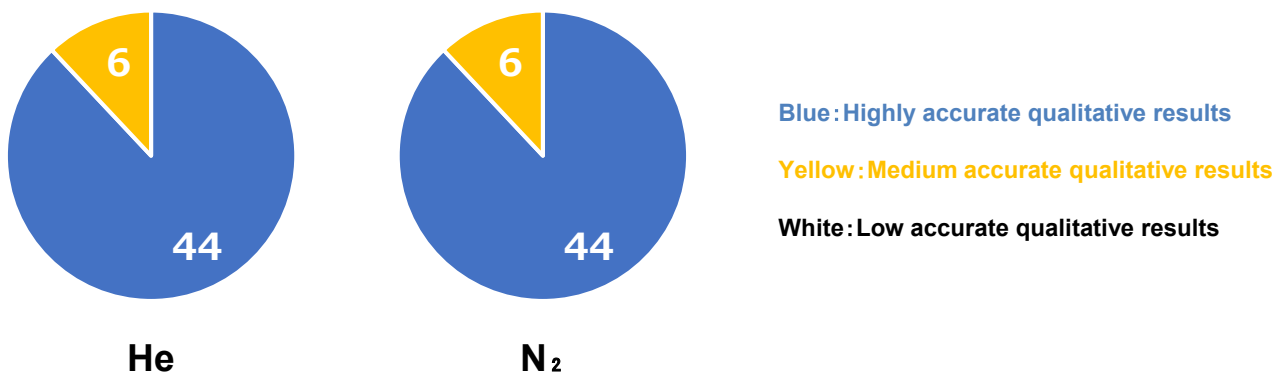


Figure 4. Number distribution of Integrated qualitative analysis result

まとめ

GCキャリアガスにヘリウムと窒素を用いてパイロライザーとGC-QMSによる天然ゴムの熱分解測定を行い、得られた結果を比較した。クロマトグラムのピーク形状・分離はヘリウムと窒素で同等であった。窒素キャリアで懸念された感度低下についても、MS側の検出器電圧を調整することで殆ど低下は見られず、msFineAnalysis iQを用いて、強度上位50ピークに対して行った統合解析結果についても、ヘリウムと窒素でほぼ同等の結果が得られ、msFineAnalysis iQによる定性能力が窒素キャリアにおいても損なわれていないことが示唆された。これらの結果によりGC-QMSを用いた定性分析が窒素キャリアにおいても可能であることが確認できた。

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。 Copyright © 2022 JEOL Ltd.

