

GC/MS からはじめる SDGs

～定量分析における生産性の向上と代替キャリアーガスについて～

日本電子株式会社・〇生方 正章（うぶかた まさあき）、阿部 吉雄（あべ よしお）

【はじめに】

2015 年の国連総会で採択された SDGs（持続可能な開発のための 17 の国際目標, Sustainable Development Goals）は、目標の達成に向けてあらゆる企業が取り組むべき課題として、近年重要視されている。SDGs が掲げる目標は様々あるが、我々は、目標 12「持続可能な消費と生産のパターンを確保する」において掲げられている、ターゲット 12.2「2030 年までに天然資源の持続可能な管理及び効率的な利用を達成する。」に関連し、ヘリウムに代わる代替ガスをガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)のキャリアーガスとして利用する方法について検討を進めている。

現在、GC のキャリアーガスとして使用するヘリウムは、昨年から深刻化している世界的な物流網の混乱に加え、今年に入って発生した米国 BLM とカタールプラントのメンテナンスによる減産によって、供給が切迫している状況となっている。今回の危機に限らずヘリウムの供給は、世界的な需要の高まりと、近年立て続けに発生している供給サイドの混乱によって極めて不安定な状態が続いており、安定的な装置稼働のためにはヘリウムの代替として水素あるいは窒素をキャリアーガスとして利用することが必須となってきた。さらにヘリウムは、石油や天然ガス同様に限りある資源であるため、SDGs 的な観点からも代替ガスの利用は推進されるべきと考える。

今回、定量分析における代替キャリアーガスに関連する事例として、以下 2 点について報告する。

- ① 窒素キャリアーガスを使用した水質基準・環境基項目の測定
- ② 水素キャリアーガスを使用した食品中残留農薬の測定

【窒素キャリアーガスを使用した水質基準・環境基項目の測定】

ヘリウムガスの供給不足は過去にも何度か発生しているが、今回のヘリウム供給不足の主な要因としては産出国の社会情勢やプラント稼働状況、世界的な需要拡大、コロナ禍による輸送コストの増加、が挙げられる。仮に上記の原因のいくつかが解決し供給不足が解消しても、ヘリウムガスの価格は高止まりする可能性が考えられる。そのため、安定的な装置稼働のためにはヘリウムの



図1 日本電子製 GC/QMS : JMS-Q1600GC 外観

代替として水素あるいは窒素をキャリアーガスとして利用することが必須となってきている。表1に水素及び窒素をキャリアーガスとして使用した際の特徴をまとめた。

窒素は不燃性ガスのため、取り扱いが容易であるが、ヘリウム使用時に比べて GC/MS 感度低下が大き

く、また最適線速度が狭いという短所を持つ。水素は窒素とは逆の特徴を有しており、感度低下は小さく、最適線速度が広いという特長を持つが、可燃性ガスのため取り扱いに注意を要する。

一般的に窒素では水素使用時に比べて感度低下が大きいが、これは大量の窒素分子が電子イオン化法でイオン化された窒素イオン (m/z 28 イオン) に由来する。窒素イオンがイオン源チャンバ内で大量に生成され、それによるスペースチャージの影響などにより、その他のサンプルイオンが影響を受け検出器に到達できなくなるため、感度低下が顕著に生じると考えられる。そのため、水素が代替キャリアーガスとして使用されるケースが多いが、窒素使用時に幾つかの点を留意することで、感度低下を抑制することが可能である。窒素使用時の感度低下を抑制する点は以下の3つが挙げられる。

1. イオン化エネルギーを下げる

- イオン化エネルギーを 20eV まで下げることで、キャリアーガスの窒素のイオン化が抑制され、MS における感度低下が緩和される。

2. カラム流量を落とす



- カラム流量を落とし、そもそもの感度低下の原因である MS に導入される窒素の量を減らすことで、MS における感度低下が緩和される。

3. 検出器電圧を上げる

- ヘリウムで測定する場合より、検出器電圧を高めに設定することで MS 側の感度を上げて、窒素による感度低下分を補う。

上記留意点を考慮することで窒素使用時においても十分な感度をもって GC/MS 測定することが可能である。その事例として、水質基準・環境基項目である VOCs、カビ臭原因物質、ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類の窒素キャリアーガスによる測定結果を報告する。表2に今回用いた測定条件を示す。測定結果として、図2に各成分の検量線、図3に

表1 主なヘリウム代替ガスとその特徴

| | 長所 | 短所 |
|---|---|---|
|  窒素 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 不燃性ガスなので取り扱いが容易。 ・ 粘度がヘリウムと変わらないので、ヘリウムと同一のGC条件・カラムを使用してほぼ同じ保持時間が得られる。 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 感度低下が大きい (ヘリウムの1/10~1/20)。 ・ 最適線速度域が狭い (8~16cm/秒)。 |
|  水素 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 感度低下が小さい (ヘリウムの1/5~1/3)。 ・ 最適線速度域が広い (30~55cm/秒)。 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 可燃性ガスなので取り扱いに注意を要する。 ・ 還元作用によりGC注入口・MSイオン源でマススペクトルが変化する可能性がある。 ・ 粘度がヘリウムの半分程度しかないため、GC条件・カラムの変更が必要。 |

検量線の下限濃度におけるクロマトグラム、表 3 に検量線の相関係数及び下限濃度における再現性を示す。

表 2 窒素キャリアガス GC/MS 測定条件

| | VOC | カビ臭気原因物質 | ハロ酢酸類 | ホルムアルデヒド | フェノール類 |
|----|--------------|---|--|---|---|
| HS | サンプル加熱 | 70°C | 80°C | | |
| | トランスファーライン温度 | 150°C | 160°C | | |
| | バルブブロック温度 | 100°C | 160°C | | |
| | 加熱時間 | 15min | 30min | | |
| | サンプリングモード | トラップ(1回) | トラップ(3回) | | |
| GC | GCカラム | ジールサイエンス株式会社 AQUATIC 長さ 60m、内径 0.32mm、 膜厚 1.4μm | ジールサイエンス株式会社 InertCap-1 長さ 30m、内径 0.25mm、 膜厚 0.4μm | Phenomenex Inc. ZB-1 長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 1μm | |
| | オープン | 40°C(3min)→5°C→100°C(0min)→10°C/min→250°C(5min) | 40°C(3min)→5°C/min→150°C→20°C/min→280°C(5min) | 50°C(2min)→5°C/min→100°C(0min)→10°C/min→280°C(0min) | 50°C(2min)→5°C/min→100°C(0min)→10°C/min→280°C(0min) |
| | キャリアガス制御 | 定流量制御 2mL/min (N ₂) | 定流量制御 1.5mL/min (N ₂) | 定流量制御 0.6mL/min (N ₂) | |
| | 注入口温度 | 200°C | | 250°C | |
| | 注入方法 | Split (1/5) | | Pulse splitless | |
| | 注入量 | | | 3μL | |
| | | | | | |
| MS | インターフェース温度 | 250°C | | | |
| | イオン源温度 | 250°C | | | |
| | イオン化電流 | 50μA | | | |
| | イオン化エネルギー | 20eV | | 70eV | |
| | 測定モード | SIM | | | |

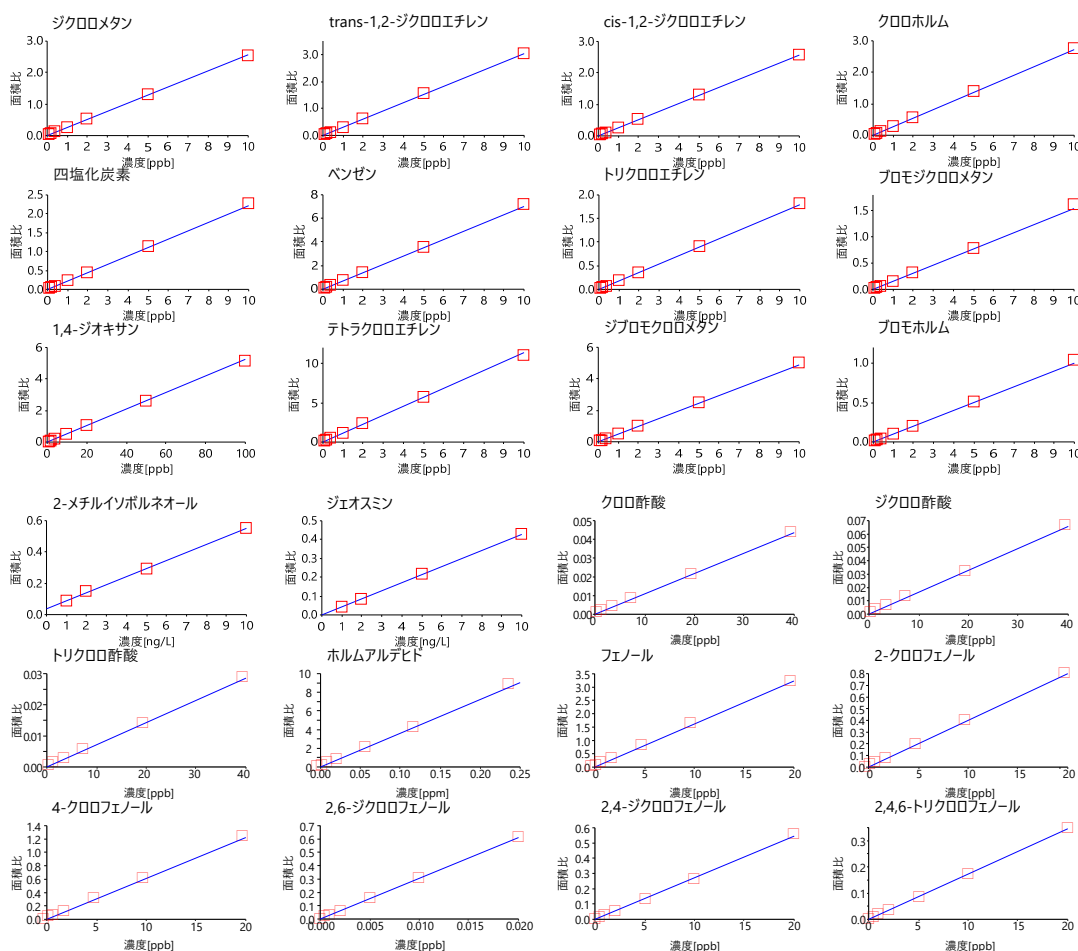


図 2 VOC、カビ臭気原因物質、ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類の検量線

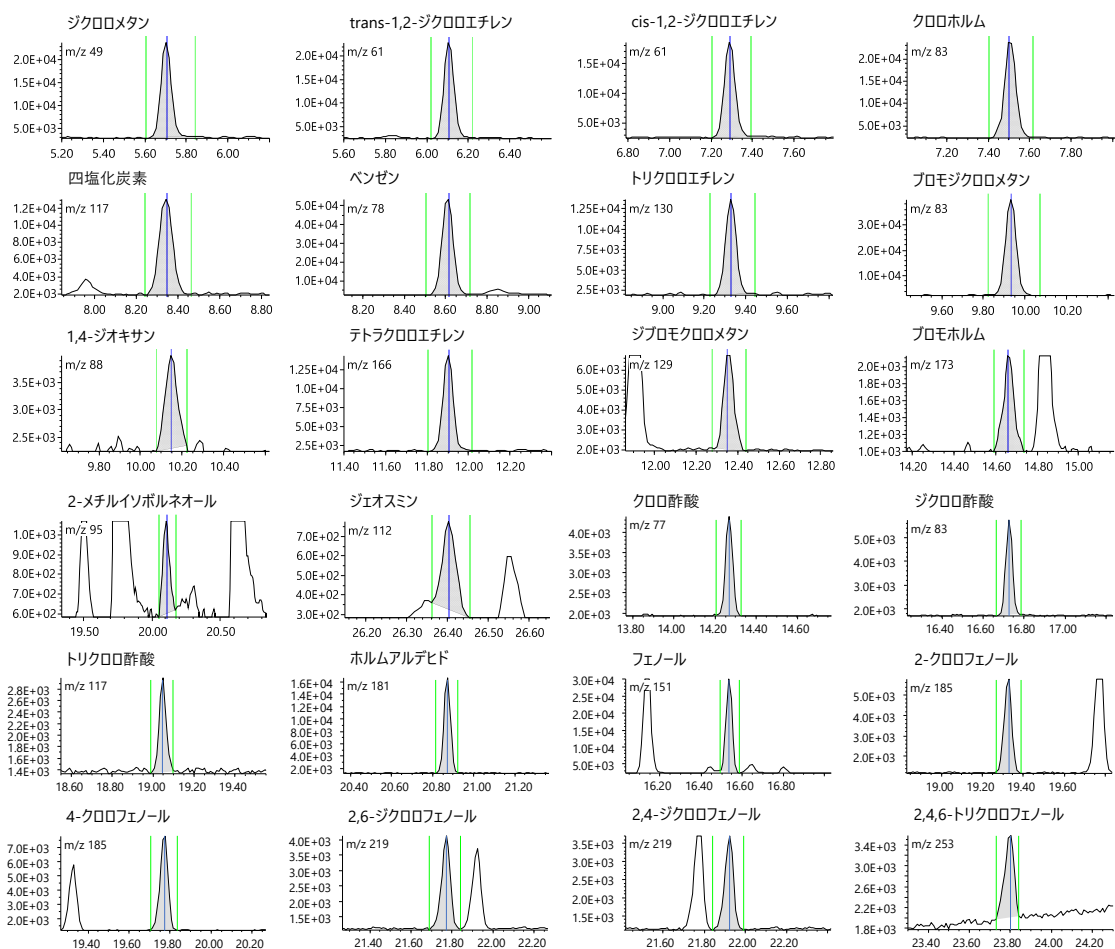


図3 VOC、カビ臭気原因物質、ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類における検量線下限濃度のSIMクロマトグラム

表3 検量線の相関係数及び下限濃度における再現性

| No. | 化合物名 | 濃度範囲 (µg/L) | 相関係数 | 測定濃度 (µg/L) | 変動係数 (%) | 基準値 (µg/L) | |
|-----|--------------------|-------------|--------|-------------|----------|------------|-----|
| 14 | 四塩化炭素 | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 2.2 | 2 | |
| 15 | 1,4-ジオキサン | 1 ~ 100 | 0.9999 | 4 | 1.6 | 50 | |
| 16 | trans-1,2-ジクロロエチレン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | | | | |
| | cis-1,2-ジクロロエチレン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | | | | |
| | 1,2-ジクロロエチレン | | | 0.2 | 1.4 | 40 | |
| 17 | ジクロロメタン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 0.9 | 20 | |
| 18 | テトラクロロエチレン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 3.0 | 10 | |
| 19 | トリクロロエチレン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 2.3 | 10 | |
| 20 | ベンゼン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 1.0 | 10 | |
| 22 | クロロ酢酸 | 2 ~ 40 | 0.9998 | 2 | 2.3 | 20 | |
| 23 | クロロホルム | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 2.6 | 60 | |
| 24 | ジクロロ酢酸 | 2 ~ 40 | 0.9998 | 2 | 1.6 | 30 | |
| 25 | ジブロモクロロメタン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 3.7 | 100 | |
| 27 | 総トリハロメタン | | | | 0.4 | 2.0 | 100 |
| 28 | トリクロロ酢酸 | 2 ~ 40 | 0.9998 | 2 | 4.8 | 30 | |
| 29 | ブロモジクロロメタン | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 2.6 | 30 | |
| 30 | ブロモホルム | 0.1 ~ 10 | 0.9999 | 0.1 | 6.2 | 90 | |
| 31 | ホルムアルデヒド | 6 ~ 240 | 0.9997 | 6 | 1.1 | 80 | |
| 42 | 2-メチルイソボルネオール | 0.001 ~ 10 | 0.9999 | 0.001 | 7.8 | 0.01 | |
| 43 | ジェオスミン | 0.001 ~ 10 | 0.9999 | 0.001 | 9.4 | 0.01 | |
| 45 | フェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9999 | 0.05 | 2.1 | 5 | |
| | 2-クロロフェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9999 | 0.05 | 1.2 | | |
| | 4-クロロフェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9999 | 0.05 | 0.6 | | |
| | 2,6-ジクロロフェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9999 | 0.05 | 4.5 | | |
| | 2,4-ジクロロフェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9996 | 0.05 | 3.7 | | |
| | 2,4,6-トリクロロフェノール | 0.05 ~ 2 | 0.9999 | 0.05 | 5.9 | | |

窒素をキャリアガスとして使用しても十分な感度、検量線の直線性（全成分について検量線の相関係数が 0.999 以上）、下限濃度における再現性 10%以下を得ることができた。窒素を使用した際に適切な測定条件を設定することで、十分な感度をもって定量分析することが可能であった。

【水素キャリアガスを使用した食品中残留農薬の測定】

水素は上述した通り感度低下はそれほど大きくないが、可燃性ガス故に取り扱いに注意を用意する。またその他にも懸念すべき点が幾つかある。



図4 日本電子製 GC/QqQMS :
JMS-TQ4000GC 外観

1. 4%以上の濃度で爆発の危険性がある

- ガスの排気（質量分析計からの真空排気を含む）・スプリットベントの排気など、すべての排気を確実に室外に排出・拡散されていること。
- 水素ガス源から装置までの配管や装置内部でのカラムの接続点などから水素ガスの漏れがないこと。
- 装置設置室環境に十分な換気設備が整えられていること。

2. マススペクトルが変化する可能性がある

- 水素との反応によりイオン強度比が変化、プロトン(H+)付加イオン等が観測される。
- 農薬等、一部の成分で比較的大きくマススペクトルが変化することがある。
- 水素ガスとの反応由来でピーク形状が変化する場合がある。

3. 粘度はヘリウムの半分程度しかない

- ヘリウムと同じカラム・測定条件下では、注入口圧力を制御できない場合がある。

水素に関しては上記のような留意点はあるものの、適切に使用することでヘリウム代替キャリアガスとして充分使用することが可能である。その事例として、水素キャリアガスを使用した食品中残留農薬の測定例測定結果を報告する。表4に今回用いた測定条件を示す。測定結果として、図5に代表成分の検量線、図6に検量線の下限濃度5ppbにおけるクロマトグラムを示す。5ppbにおける検出状況と検量線の直線性を確認したところ、以下の結果が得られた。

- 336成分を測定し **329成分**において、一律基準10ppb以下の5ppbで農薬成分観測
- 上記329成分中 **258成分**において、 $R>0.999$ の直線性が得られた

【まとめ】

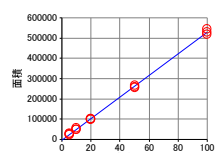
今回、代替キャリアガス定量分析事例として、窒素及び水素を使用した測定結果について報告した。いずれの代替ガスも長短所を有しているが、適切に使用することでヘリウム使用時と同等の定量分析が可能であることが示された。

表 4 水素キャリアガス GC/MS/MS 測定条件

| | | |
|--------|------------|--|
| Sample | 使用試薬 | 関東48,63,70,73,77,79,PM1598 混合標準液を調製 |
| | 試料濃度 | 5,10,20,50,100ppb(n=3, 5点検量線を作成) |
| GC | GCカラム | アジレント・テクノロジー株式会社 DB-5ms 長さ 20m、内径 0.18mm、膜厚 0.36 μm |
| | オープン | 50°C(1min)→25°C/min→125°C(0min)→10°C/min→300°C(10min) |
| | キャリアーガス制御 | 定流量制御 0.5mL/min (H ₂) |
| | 注入口温度 | 250°C |
| | 注入方法 | Pulsed Splitless (70 kPa, 1min) |
| | 注入量 | 2 μL (+SFA10mix 0.3 μL) |
| MS | インターフェース温度 | 300°C |
| | イオン源温度 | 280°C |
| | 測定モード | SRM (排出周期可変モード) |

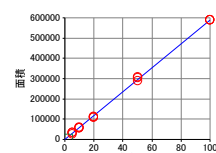
シマジン

検量線直線
面積=5318.231*Q-3272.22904
相関係数=0.9994491
決定係数=0.9989984



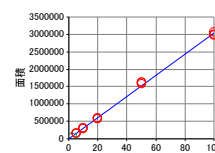
ダイアジノン

検量線直線
面積=5922.92245*Q-1717.76063
相関係数=0.9995695
決定係数=0.9991931



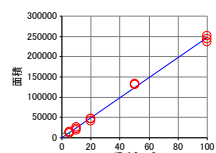
エスプロカルブ

検量線直線
面積=30375.79454*Q+7760.32265
相関係数=0.9990813
決定係数=0.9981634



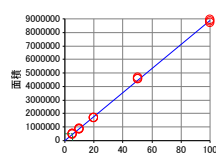
クロルフェナビル

検量線直線
面積=2485.8785*Q-37.046996
相関係数=0.9979036
決定係数=0.9958116



p,p'-DDD

検量線直線
面積=8732.99678*Q+9298.50321
相関係数=0.9895220
決定係数=0.9990441



シフルトリン 1

検量線直線
面積=4418.95774*Q-34.58315
相関係数=0.9997555
決定係数=0.9995111

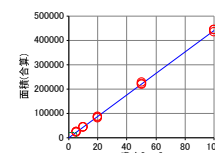
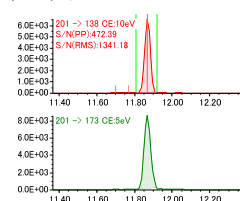
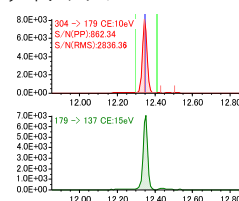


図 5 代表成分の検量線

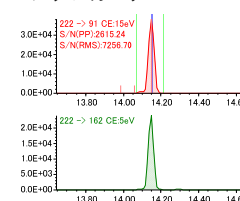
シマジン



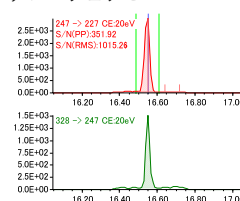
ダイアジノン



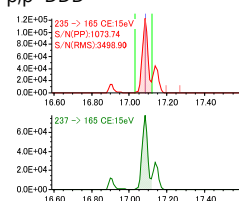
エスプロカルブ



クロルフェナビル



p,p'-DDD



シフルトリン 1

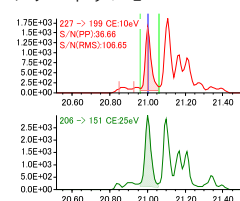


図 6 代表成分の検量線下限濃度の SRM クロマトグラム