

窒素をキャリアーガスとした LP-GC/MSとその応用

ムラタ計測器サービス株式会社
分析部 大塚克弘
Email : ohtsuka1209@murata-s.co.jp

1

ヘリウム不足

2012年 ヘリウム・ショック

アメリカからの輸出が難しくなった。
米国の産出地での設備定期修理が長引いたため
日本向けヘリウムの出荷港であるロスアンゼルス港のストライキ



2000年代、米国は軍需等国家利用の少量のみを備蓄
これまで備蓄していた多くのヘリウムを売却する方向に転換。
2018年には、売却がすべて終了して、買い取った米国企業は、ほぼすべてのヘリウムを米国内向けにすると表明。

米国のシェールガス(Heを含まない)の生産が増加
他国産出の中国、ヨーロッパなどへの売却も多くなった。

ヘリウムガス不足慢性化のため、価格が高騰、入手が難しい

2

窒素をキャリアーガスとするLP-GC/MSの応用

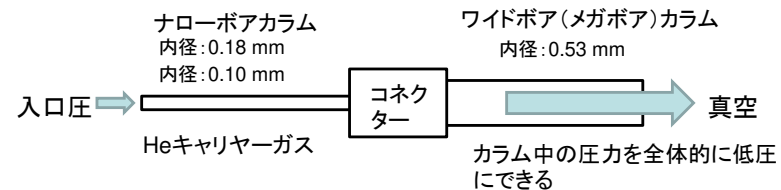
窒素をキャリアーガスとする低圧GC/MSによる水道水中の
ハロ酢酸、ホルムアルデヒド及びフェノール類の定量

相澤 朋子、浜田 秀昭、大塚 克弘

分析化学、Vol 64、No.9、pp.705-713 (2015)

3

LP(Low Pressure)-GC/MS とは



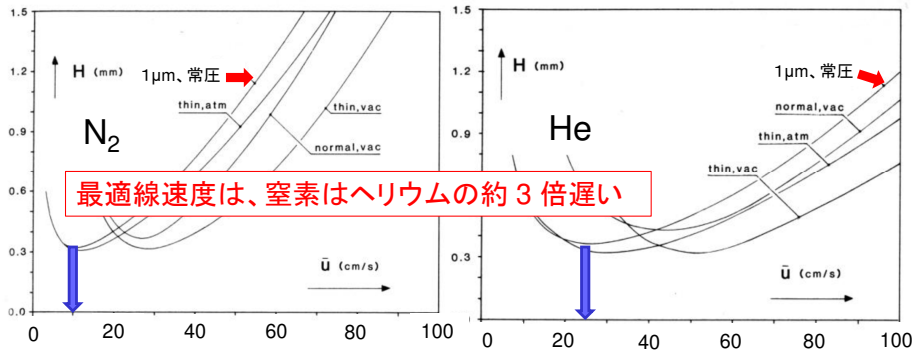
MSの真空で分析種等を誘導する
カラム長さは、10~15 m くらい

最適線速度は、約3倍速くなる

4

キャリアーガスをN₂にした時の問題点 ①

理論段相当高さ(H)と線速度(\bar{u})との関係



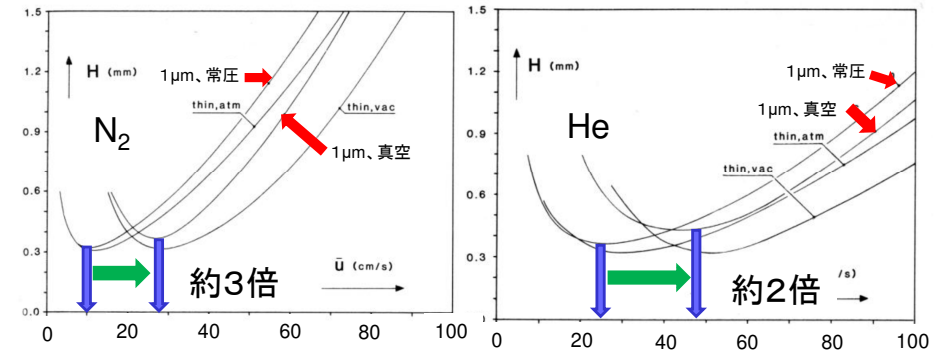
窒素 (a) およびヘリウム (b) を大気圧および真空出口でキャリアーガスとして使用した測定対曲線 (溶質: Tc を調整して $k=2$ に調整された n-ドデカン。カラム: 0.38 mm ID SE-30; 「薄い」: $L=30$ m, $df=0.4$ μ m, $Tc=127$ °C; 「1 μ m」: $L=34$ m, $df=1$ μ m, $Tc=149$ °C)。

C.A. Cramers, P.A. Leclercq, CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 20 (1988) 117. より

5

キャリアーガスをN₂にした時の問題点 ①

理論段相当高さ(H)と線速度(u)との関係(真空出口との比較)



窒素 (a) およびヘリウム (b) を大気圧および真空出口でキャリアーガスとして使用した測定対曲線 (溶質: Tc を調整して $k=2$ に調整された n-ドデカン。カラム: 0.38 mm ID SE-30; 「薄い」: $L=30$ m, $df=0.4$ μ m, $Tc=127$ °C; 「1 μ m」: $L=34$ m, $df=1$ μ m, $Tc=149$ °C)。

C.A. Cramers, P.A. Leclercq, CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 20 (1988) 117. より

6

キャリアーガスをN₂にした時の問題点 ②

ヘリウムと比べると低感度

- > ヘリウムよりも分子量が大きい
- > ヘリウムよりも拡散係数が小さい

真空度が悪くなる
分析種の拡散阻害

$$\bar{u}_{opt} = 8 \frac{\bar{D}_m}{d_c} \sqrt{\frac{3(1+k)^2}{11k^2 + 6k + 1}}$$

\bar{u}_{opt} : 最適線速度
 \bar{D}_m : 移動相中の分析種の平均拡散係数
 d_c : 内径 k : 分析種の保持係数

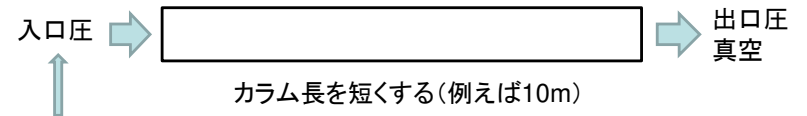
\bar{D}_m のより高い値にするためには、

- ① キャリアーガスの分子量を小さくする $N_2 \rightarrow He, H_2$
- ② 必要最小限の理論段数を備えた短くて幅の広い真空カラムの使用。つまり、カラム入口圧の絶対値が最小になる場合

7

キャリアーガスをN₂にした時の問題点 ②

ワイドボア(メガボア)カラム



入口圧が、真空に引っ張られる

内径が大きいと試料注入量を増加できる

例えば、内径0.53mmでは、5 μ Lまで可能

しかし、内径0.53mmのカラムだけでは無理

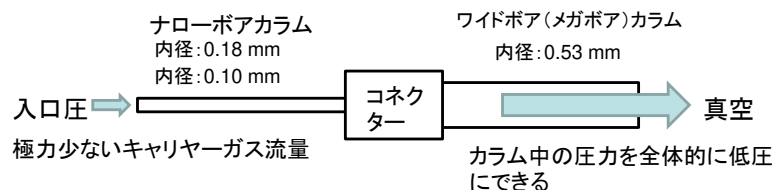
8

キャリアーガスをN₂にした時の問題点 ③

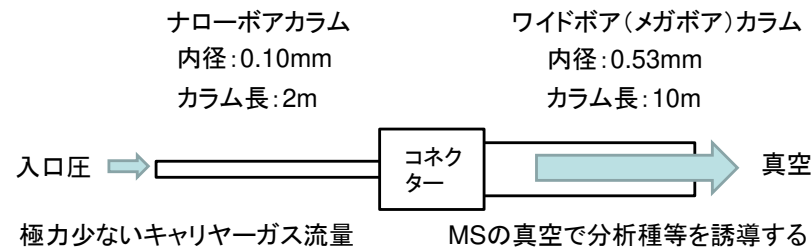
➢ ヘリウムよりもイオン化エネルギーが小さい He: 24.6eV N₂: 15.6eV
 イオン化室で、N₂がN⁺になり、エネルギーを消費。
 N⁺の生成でECD同様、電子捕獲化合物に影響？
 分析種のフラグメントイオン生成を妨害するのではないか。

窒素の流量を減らす 分析時間が長くなる。分離が悪くなる。

$$G = \frac{p_{i,opt,atm}^3 - 1}{p_{i,opt,vac}^3} \quad G: \text{大気圧出口圧力と比較して真空出口圧力を使用した場合の分析速度の向上}$$



水道水中のハロ酢酸、ホルムアルデヒド及びフェノール類に使用したカラム



non-coated capillary (2 m × 0.1 mm i.d., Restek)
 Rxi-1ms (10 m × 0.53 mm i.d. × 1 μm, Restek)
 SilTite μ-Union (SGE Analytical Science)

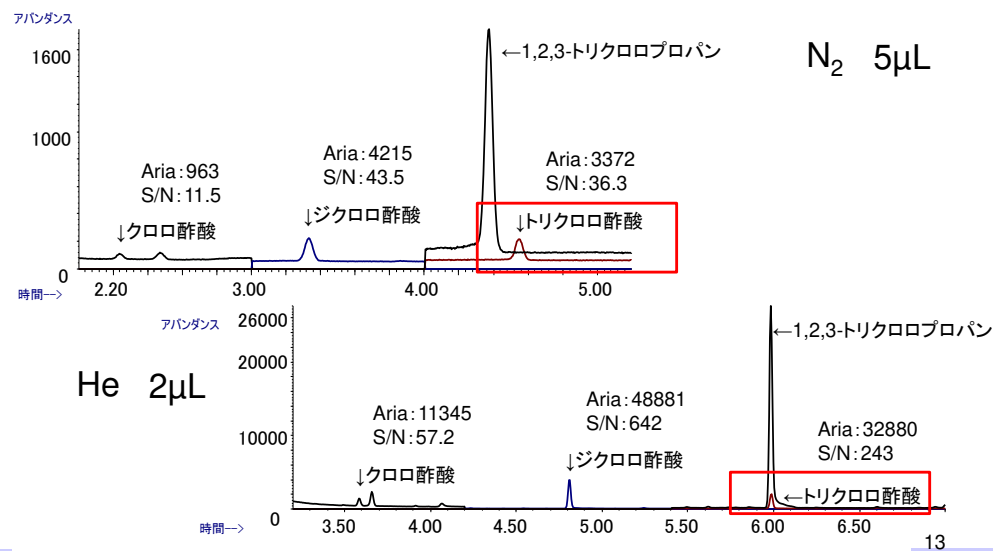
ハロ酢酸

GC及びMSの条件 (ハロ酢酸)

Haloacetic acids		
Gas chromatograph	7890A (Agilent Technologies)	
Carrier gas	N ₂	He
Injection mode	Pulsed splitless (20 psi, hold 0.7 min)	Splitless (hold 1 min)
Split ratio	-	-
Injection volume	5 μl	2 μl
Injection temperature	200 °C	200 °C
Initial injection pressure	0.681 psi	7.069 psi
Flow rate (constant flow)	0.2 ml min ⁻¹ * 50 °C (2.8 min hold), 15 °C min ⁻¹ to 75 °C,	1.0 ml min ⁻¹ 40 °C (2.8 min hold), 15 °C min ⁻¹ to 75 °C,
Oven temperature	10 °C min ⁻¹ to 100 °C, 20 °C min ⁻¹ to 200 °C (2 min hold)	10 °C min ⁻¹ to 100 °C, 20 °C min ⁻¹ to 200 °C (2 min hold)
Total run time	13.967 min	14.633 min
Mass spectrometer	5975C VL MSD (Agilent Technologies)	
Ionization method	EI	EI
Electron multiplier (EM) voltage	1694V	1682V
Interface temperature	230 °C	280 °C
Solvent delay time	1.50 min	3.10 min
Foreline pressure	32.0 mTorr	56.9 mTorr

* The flow rate at the guard column outlet.

ハロ酢酸のクロマトグラム(N₂、He比較)



妥当性評価 (ハロ酢酸)

	Chloroacetic acid		Dichloroacetic acid		Trichloroacetic acid	
	N ₂	He	N ₂	He	N ₂	He
Retention Time (min)	2.19	4.60	3.29	5.81	4.53	7.06
SIM Scan parameters	77 (108)		83 (85)		117 (119)	
Quant ion (Qual Ion)	77 (108)		83 (85)		117 (119)	
Peak width at half height(mm)	0.038	0.020	0.047	0.021	0.047	0.024
Tailing Factor	0.99	0.98	1.00	1.06	1.01	1.09
HETP (mm) *	0.55	0.10	0.37	0.07	0.20	0.06
Coefficient of determination (R ²)	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Limit of quantification (mg L ⁻¹)	0.002		0.002		0.002	
Accuracy (Recovery %)	94.3	96.6	90.1	97.3	90.4	98.4
Repeatability (RSD %)	4.3	2.6	2.6	5.3	5.2	6.3
Intermediate Precision (RSD %)	5.4	4.9	11.1	7.4	6.9	7.8

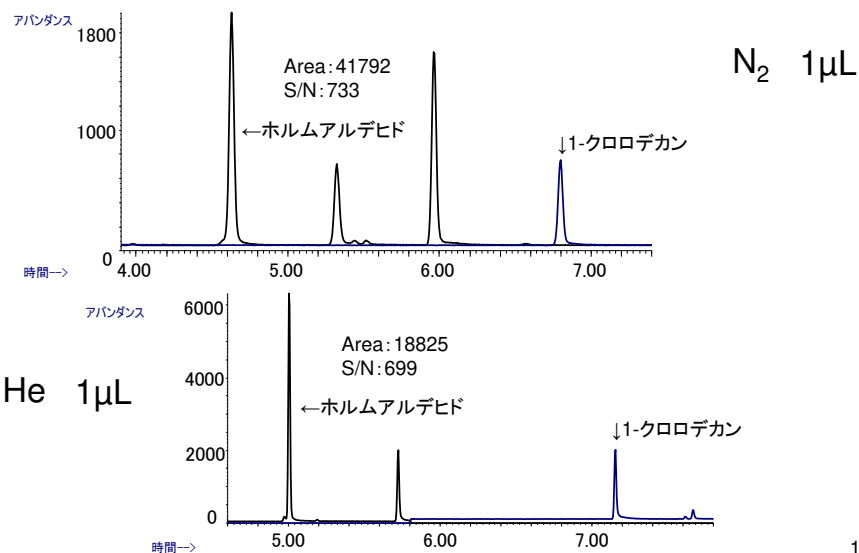
ホルムアルデヒド

GC及びMSの条件 (ホルムアルデヒド)

Gas chromatograph	Formaldehyde	
	N ₂	He
Carrier gas	N ₂	He
Injection mode	Pulsed splitless (5 psi, hold 0.2 min)	Split (hold 1 min)
Split ratio	-	49 : 1
Injection volume	1 μl	1 μl
Injection temperature	200 °C	250 °C
Initial injection pressure	0.681 psi	9.785 psi
Flow rate (constant flow)	0.2 ml min ⁻¹ *	1.2 ml min ⁻¹
Oven temperature	50 °C (2 min hold), 20 °C min ⁻¹ to 200 °C (3 min hold)	50 °C (2 min hold), 20 °C min ⁻¹ to 250 °C (3 min hold)
Total run time	12.5 min	15 min
Mass spectrometer	5975C VL MSD (Agilent Technologies)	
Ionization method	EI	EI
Electron multiplier (EM) voltage	1694 V	1682 V
Interface temperature	230 °C	280 °C
Solvent delay time	3.50 min	3.50 min
Foreline pressure	32.0 mTorr	66.8 mTorr

* The flow rate at the guard column outlet.

ホルムアルデヒドのクロマトグラム (N₂、He比較)



17

妥当性評価 (ホルムアルデヒド)

	Formaldehyde	
	N ₂	He
Retention Time (min)	4.63	5.77
SIM Scan parameters	181 (195)	
Quan ion (Qual Ion)	181 (195)	
Peak width at half height(mm)	0.037	0.015
Tailing Factor	1.01	1.15
HETP (mm) *	0.12	0.04
Coefficient of determination (R ²)	0.998	1.000
Limit of quantification (mg L ⁻¹)	0.008	
Accuracy (Recovery %)	97.1	98.4
Repeatability (RSD %)	1.6	3.4
Intermediate Precision (RSD %)	3.5	7.1

18

フェノール類

GC及びMSの条件 (フェノール類)

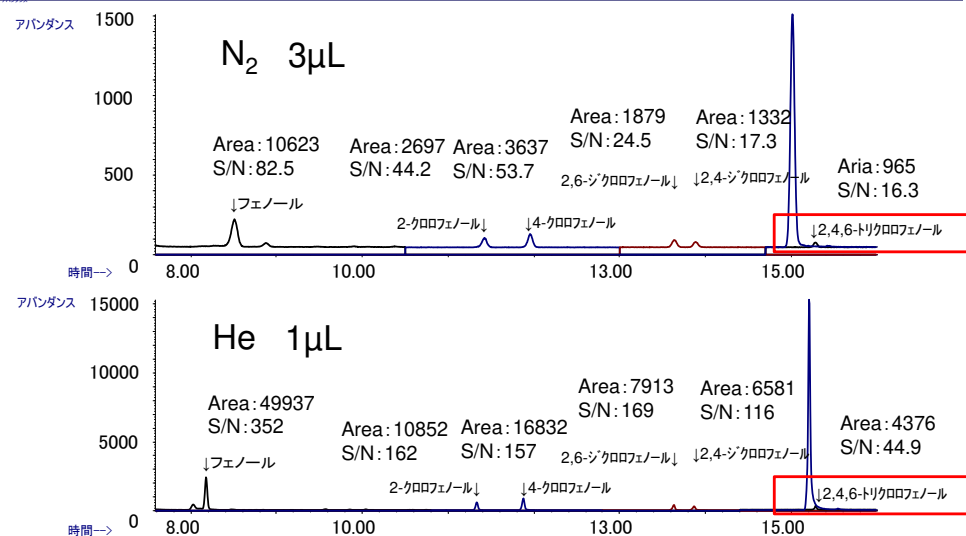
	Phenols	
	N ₂	He
Gas chromatograph	7890A (Agilent Technologies)	
Carrier gas	N ₂	He
Injection mode	Pulsed splitless (10 psi, hold 0.4 min)	Splitless (hold 1 min)
Split ratio	-	-
Injection volume	3 µl	1 µl
Injection temperature	150 °C	250 °C
Initial injection pressure	0.681 psi	12.675 psi
Flow rate (constant flow)	0.2 ml min ⁻¹ * 50 °C (2 min hold), 5 °C min ⁻¹ to 80 °C,	1.5 ml min ⁻¹ 50 °C (2 min hold), 5 °C min ⁻¹ to 80 °C,
Oven temperature	10 °C min ⁻¹ to 140 °C, 20 °C min ⁻¹ to 200 °C (5 min hold)	10 °C min ⁻¹ to 140 °C, 20 °C min ⁻¹ to 280 °C (5 min hold)
Total run time	22 min	26 min
Mass spectrometer	5975C VL MSD (Agilent Technologies)	
Ionization method	EI	EI
Electron multiplier (EM) voltage	1694 V	1682 V
Interface temperature	230 °C	280 °C
Solvent delay time	7.50 min	7.50 min
Foreline pressure	32.0 mTorr	81.3 mTorr

* The flow rate at the guard column outlet.

19

20

フェノール類のクロマトグラム(N₂、He比較)



21

妥当性評価 (フェノール類)①

	Phenol		2-Chlorophenol		4-Chlorophenol	
	N ₂	He	N ₂	He	N ₂	He
Retention Time (min)	8.50	8.18	11.42	11.34	11.95	11.88
SIM Scan parameters	151 (166)		185 (200)		185 (200)	
Quan ion (Qual Ion)						
Peak width at half height(mm)	0.071	0.034	0.057	0.031	0.057	0.032
Tailing Factor	0.91	1.00	0.91	1.00	0.97	0.99
HETP (mm) *	0.13	0.09	0.05	0.04	0.04	0.04
Coefficient of determination (R ²)	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Limit of quantification (mg L ⁻¹)	0.0001		0.0001		0.0001	
Accuracy (Recovery %)	89.4	100.7	99.5	102.7	101.1	104.5
Rpeatability (RSD %)	4.9	2.5	2.5	1.4	1.9	2.2
Intermediate Precision (RSD %)	12.2	8.5	5.7	4.3	5.8	5.3

22

妥当性評価 (フェノール類)②

	2,6-Dichlorophenol		2,4-Dichlorophenol		2,4,6-Trichlorophenol	
	N ₂	He	N ₂	He	N ₂	He
Retention Time (min)	13.64	13.64	13.89	13.87	15.28	15.29
SIM Scan parameters	219 (234)		219 (234)		253 (268)	
Quan ion (Qual Ion)						
Peak width at half height(mm)	0.053	0.032	0.055	0.037	0.041	0.038
Tailing Factor	1.03	0.88	1.01	1.00	1.00	1.01
HETP (mm) *	0.03	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04
Coefficient of determination (R ²)	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Limit of quantification (mg L ⁻¹)	0.0001		0.0001		0.0001	
Accuracy (Recovery %)	101.2	107.6	99.8	111.7	100.2	111.9
Rpeatability (RSD %)	2.7	2.0	3.1	2.1	4.5	1.2
Intermediate Precision (RSD %)	6.6	6.3	6.6	4.7	6.2	3.4

23

農薬(環境水)

24

健康環境項目の2項目

➤ 水質汚濁に係る環境基準について 昭和64年環告59号

人の健康の保護に関する環境基準

試料量(mL)	定容量	検量線の最低濃度(mg/L)	試料中の濃度(mg/L)	基準値(mg/L)	報告下限値(例)(mg/L)	
シマジン	200	2	0.05	0.0005	0.003	0.0003
チオベンカルブ	200	2	0.05	0.0005	0.02	0.002

排水基準、土壤汚染対策法、地下水環境基準 など

N₂キャリアガスでの農薬分析は難しいと言われている

現在、環境省では、GC/MSの N₂キャリアガスを認めていない

25

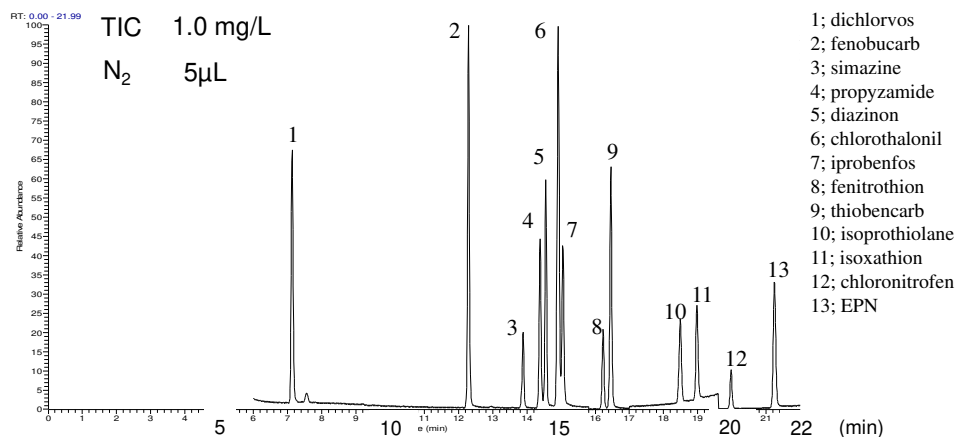
水質要監視項目の農薬11項目

➤ 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について 平成5年 環水規121号

試料量(mL)	定容量	検量線の最低濃度(mg/L)	試料中の濃度(mg/L)	指針値(mg/L)	報告下限値(例)(mg/L)	
ジクロルボス	200	2	0.0025	0.000025	0.008	0.0008
フェノブカルブ	200	2	0.0075	0.000075	0.03	0.004
プロピザミド	200	2	0.025	0.00025	0.008	0.0008
ダイアジノン	200	2	0.025	0.00025	0.005	0.0005
クロロタロニル	200	2	0.0125	0.000125	0.05	0.004
イプロベンホス	200	2	0.0125	0.000125	0.008	0.0008
フェニトロチオン	200	2	0.05	0.0005	0.003	0.0003
イソプロチオラン	200	2	0.05	0.0005	0.04	0.004
イソキサチオン	200	2	0.075	0.00075	0.008	0.0008
クロロニトロフェン	200	2	0.125	0.00125	-	0.0001
EPN	200	2	0.1	0.001	0.006	0.0006

26

健康環境項目の2項目+ 水質要監視項目の農薬11項目



Guard Column(RESTEK) 1m×0.1mm
Rxi®-5ms(RESTEK) 15m×0.53mm×1 μm

27

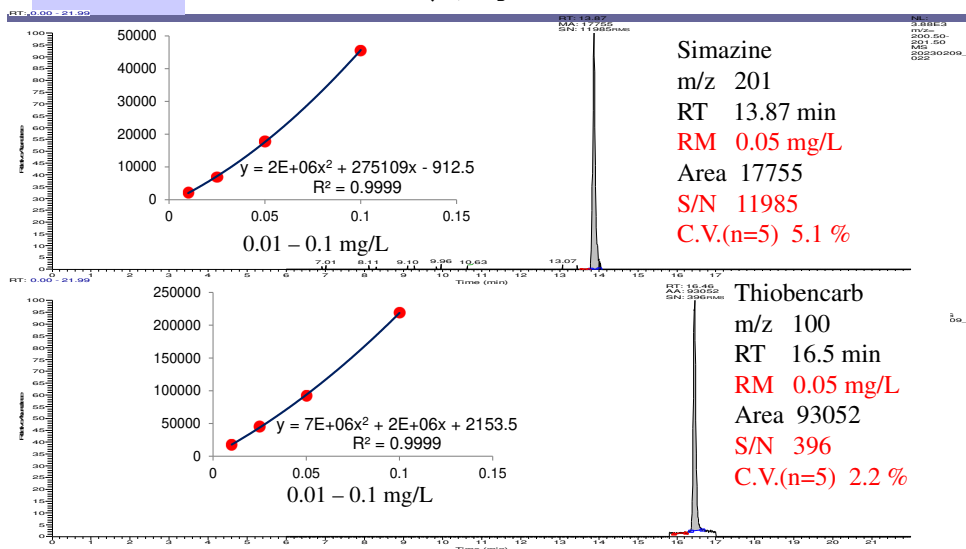
GC/MS測定条件

Parameters of LP-GC/MS (N₂ carrier)

Gas chromatograph	TRACE 1310 (Thermo scientific)	Mass spectrometer	TSQ 8000 (Thermo scientific)
Carrier gas	N ₂	Ionization method	EI
Injection mode	Pulsed splitless (300 kPa, hold 0.7 min)	Measuring method	SIM
Split ratio	-	Electron multiplier (EM) voltage	1743.6V
Injection volume	5 μl	Interface temperature	250 °C
Injection temperature	250 °C	Ion source temperature	150 °C
Initial injection pressure	5 kPa	Foreline pressure	55.0 mTorr
Flow rate (constant flow)	0.04 ml min ⁻¹		
Oven temperature	50 °C (2 min hold), 20 °C min ⁻¹ to 120 °C, 10 °C min ⁻¹ to 280 °C, (2 min hold)		
Total run time	23.5 min		

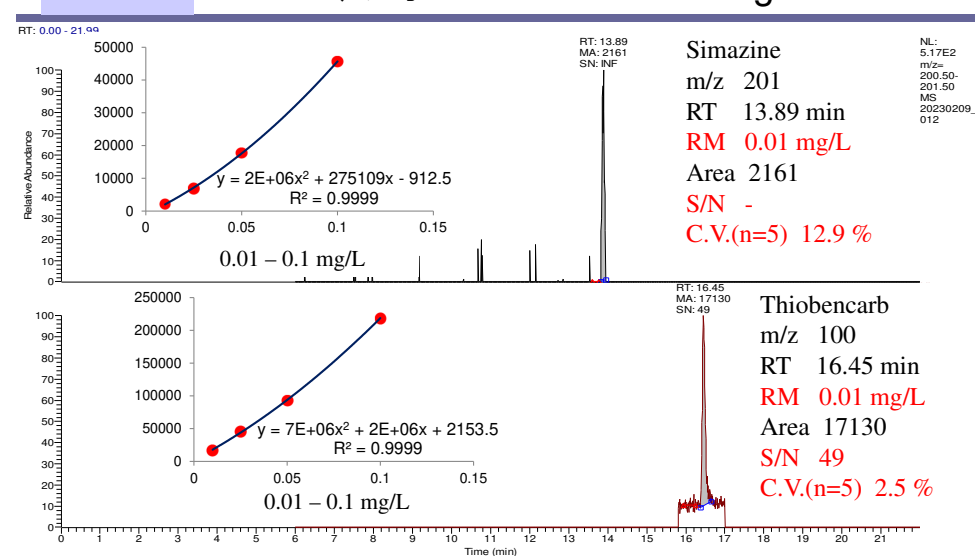
28

健康環境項目の2項目 シマジン、チオベンカルブ



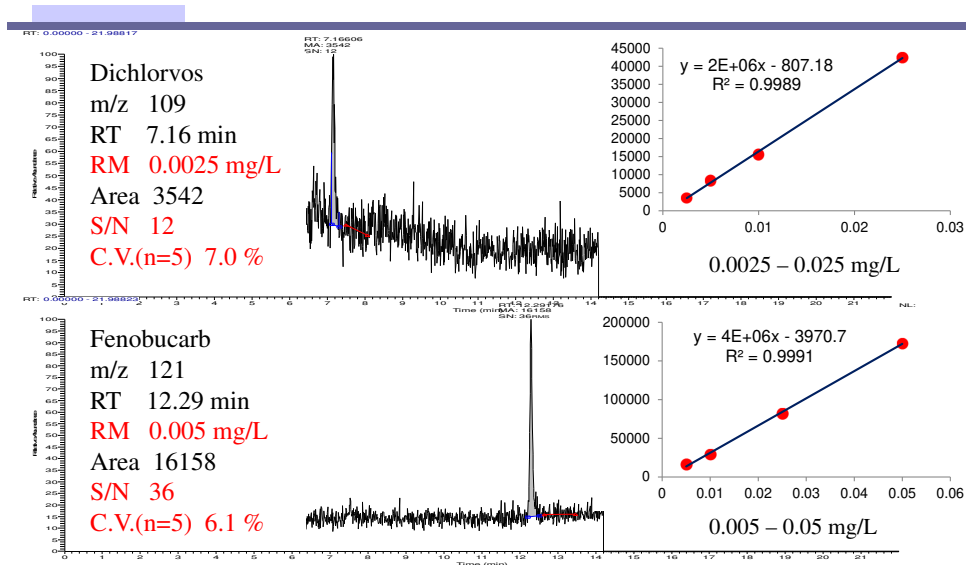
29

健康環境項目の2項目 シマジン、チオベンカルブ 0.01 mg/L



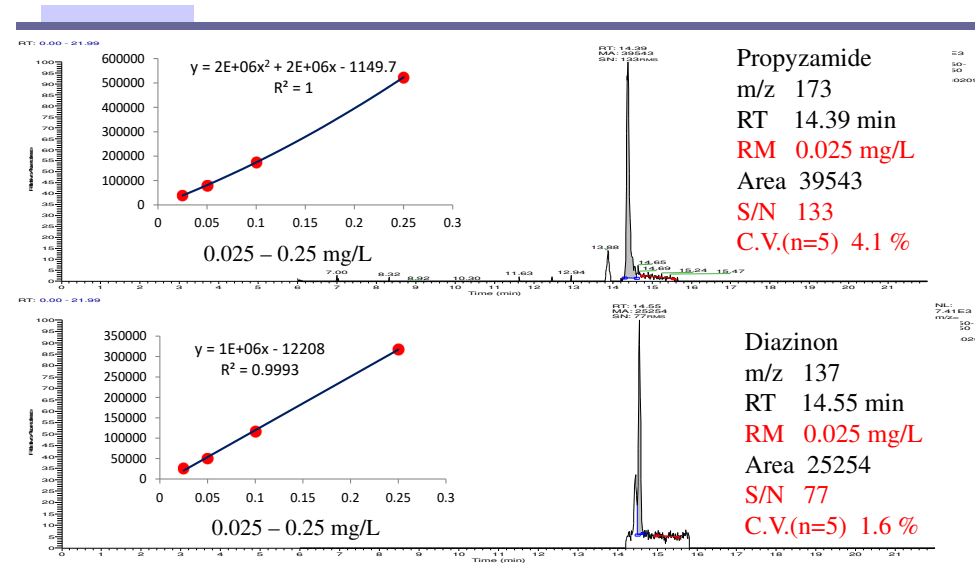
30

ジクロロボス、フェノブカルブ



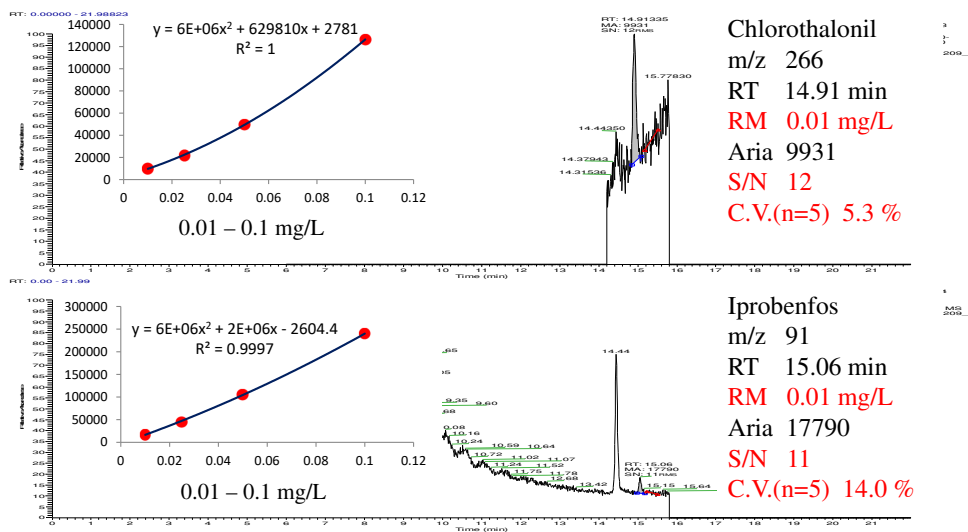
31

プロピザミド、ダイアジノン



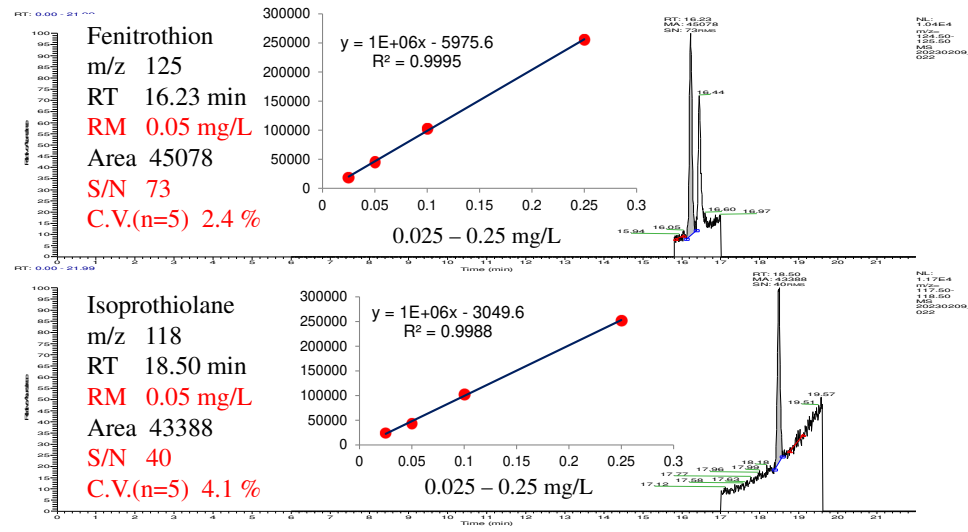
32

クロロタロニル、イプロベンホス



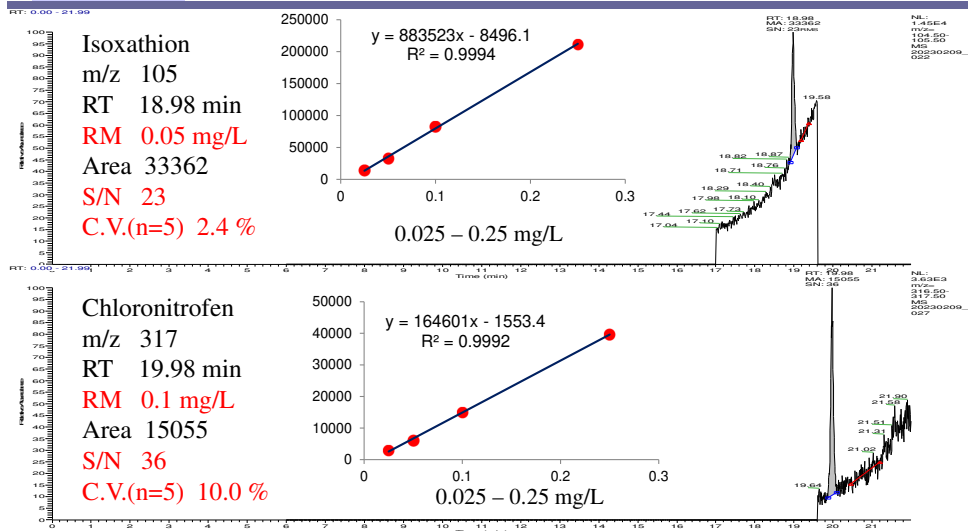
33

フェニトロチオン、イソプロチオラン



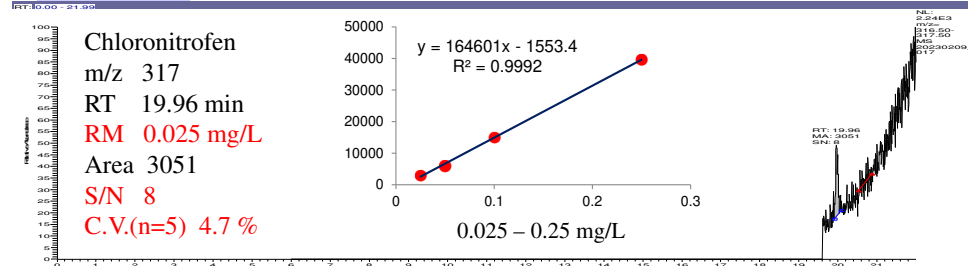
34

イソキサチオン、クロロニトロフェン



35

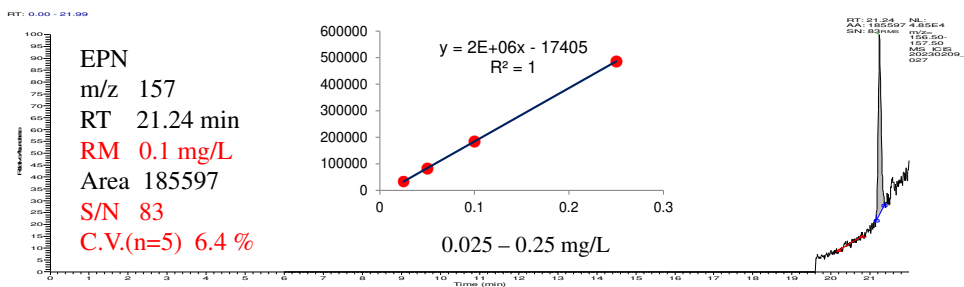
クロロニトロフェン 0.025 mg/L



	試料量(mL)	定容量	検量線の		指針値 (mg/L)	報告下限値 (例) (mg/L)
			最低濃度(mg/L)	試料中の濃度 (mg/L)		
クロロニトロフェン	200	2	0.125	0.00125	-	0.0001
クロロニトロフェン	200	2	0.025	0.00025	-	0.0001
クロロニトロフェン	300	1	0.025	0.0000833	-	0.0001
クロロニトロフェン	500	1	0.05	0.0001	-	0.0001

36

EPN



37

おわりに

1. 特に特殊な装置がいらないので、今あるGC/MSでも対応できる
但し、内径0.53μmのカラムが装着できない装置がある
2. エミッション電流、検出器電圧を故意的に変更していない
3. ピーク幅は広がるが、今回のクロマトグラムでは分離は良い
4. 感度は低下する(低下しない項目もある)が、試料注入量を5μLまで増加
することができる
5. 保持時間が He とほぼ同程度
6. 窒素ガスの使用量が少ない

38

ご清聴、ありがとうございました。

39