

〔資料〕

GC-MS 更新に係る課題と対策

— VOC分析における水素キャリアガスの使用及び

ノニルフェノール分析におけるキャピラリーカラムバックフラッシュの使用—

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 能生弘

〔和文要旨〕

GC-MS更新にあたり、昨今のヘリウムの供給不足及びノニルフェノール分析における課題と対策を検討した。VOC分析では水素キャリアガスの使用、ノニルフェノール分析ではヘリウムと窒素のキャリアガス切替スイッチ、マトリックス対策としてのキャピラリーカラムバックフラッシュ及び異性体の組成比を求めめるためFIDの導入を行い、いずれも目的どおりの結果を得ることができた。

キーワード：水素キャリアガス、キャピラリーカラムバックフラッシュ、ディーンズスイッチ

1 はじめに

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）にはキャリアガスとしてヘリウムの使用が一般的であるが、近年、ヘリウムの供給不足の影響により、当センターにおいても価格の高騰や納期の遅れが顕在化してきている。今回、GC-MSの更新に伴い、ヘリウムの使用量削減対策を行い、また、これまでの分析に係る課題の対策を併せて実施したので、その内容及び検討結果について報告する。

2 課題と対策

2.1 課題

(1) 揮発性有機化合物（VOC）分析における使用ガス
ア キャリアガス

更新前のGC-MSでは、キャリアガスとしてヘリウムのみを使用しており、分析待機時は手動でヘリウムの流量を必要最小限に下げる対策を講じていたが、ヘリウム使用量の削減は限界となっていた。

イ 試料導入装置で使用するガス

試料導入装置にはパージアンドトラップを使用しており、装置内で使うパージガスにヘリウムを使用していたことから、地下水など年間で約200検体の分析に47Lポ

ンベで2、3本のヘリウムを使用していた。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

VOC分析と同様に、キャリアガスにヘリウムを使用しており、分析待機時のヘリウム消費量の削減が困難であった。

イ マトリックス効果

これまでノニルフェノール分析に使用していたGC-MSでは、繰り返しの分析によってキャピラリーカラム内に汚染物質が蓄積し、マトリックス効果によるクロマトグラムのピークの強度低下やブロード化があった。一例として、内標準（*p-n*-ノニルフェノール_d₄）のSIMクロマトグラムを図1に示す。1検体目（上）に比べ58検体目（下）に分析したクロマトグラムでは、ピークの強度低下と共にテーリングが生じている。このため、マトリックス効果対策として、分析用キャピラリーカラムの前にガードカラムをつけて、試料約30検体の分析ごとにガードカラムの先端を切断していた。

ウ ガスクロマトグラフ水素炎イオン検出器（GC-FID）

ノニルフェノール標準物質の異性体の組成比を求めめるためにGC-FIDを使用していたが、GC-MSと異なるメーカーであったためカラム流量等について同一条件下で分

Issues and Measures for GC-MS Replacement -Using of Hydrogen Carrier Gas in VOC Analysis and Using Capillary Column Backflush in Nonylphenol Analysis-. by YASUDA Nobuhiro (*Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science*)

Key words : Hydrogen Carrier Gas, Capillary Column Backflush, Deans Switch

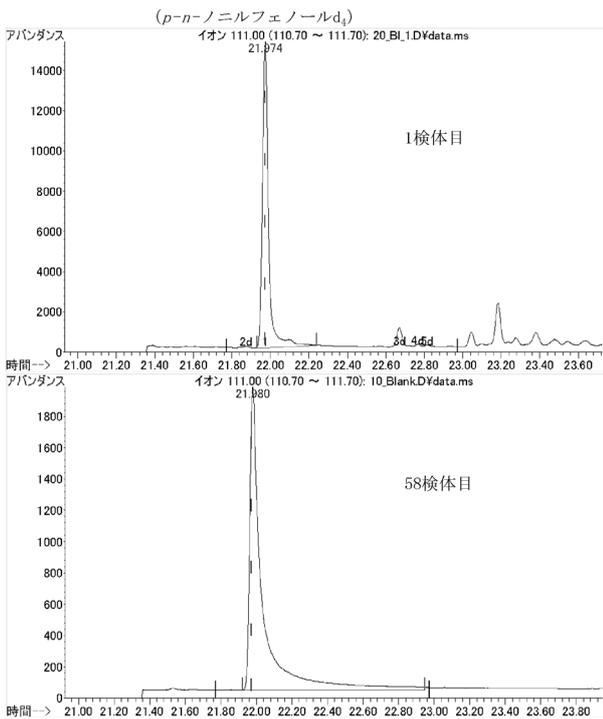


図 1 従来GC-MS使用時の内標準ピークの経時変化

析を行うことができず、クロマトグラフのピーク同定が困難であった。

2・2 対策

GC-MSの更新にあたっては、前述した課題を解決するため、以下の対策を行った。

(1) VOC分析における使用ガス

ア キャリアガス

キャリアガスについては、水素の使用を可能とし、水素の供給は水素ガス発生装置で行うこととした。ただし、現在の日本産業規格K0125:2016「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」(JIS K0125) 5.2.1.2 i) では、キャリアガス (JIS K0125の文中ではキャリアーガスと表記) についてはヘリウム又は窒素によるとされているため、キャリアガスにヘリウムも使用できるように三方弁での切り替え式とした。

イ 試料導入装置で使用するガス

更新前のGC-MSの試料導入装置はパージアンドトラップ式であった。キャリアガスとして水素を使用する場合には、パージアンドトラップ式よりもヘッドスペース式での使用実績が比較的豊富であることから、試料導入装置はヘッドスペース式に変更し、装置内で使用するバイアル加压ガスについては窒素とした。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

ノニルフェノール分析においては感度を確保するためにキャリアガスはヘリウムとし、キャリアガス切替スイッチを導入して、分析終了後、自動的に窒素へ切り替える

ことでヘリウムの消費を抑えることとした。

イ マトリックス効果対策

前述のとおり、ノニルフェノール分析におけるマトリックス効果は、ガードカラムの先端部分の切断により解消することから、ガードカラムを含むキャピラリーカラムの入口付近の汚染が原因と考えられる。この汚染を除去する方法として、ポストラン時にキャリアガスを逆流させるキャピラリーカラムバックフラッシュ (バックフラッシュ) が有効と考えられることから、バックフラッシュを行う装置を導入した。

ウ 水素炎イオン検出器 (FID) の追加

GC-MSとGC-FIDにおける分析をカラム流量等同一条件下で行えるように、今回更新するGC-MSのガスクロマトグラフ (GC) の検出器にFIDを加えることとした。FIDの燃焼ガス、メイクアップガスには、前述のVOC分析における使用ガスである水素、窒素を使用し、助燃ガスとして空気を追加した。

なお、MSとFIDの切り替え装置として、前述のバックフラッシュを行う機能を併せ持つディーンズスイッチを導入した。ディーンズスイッチとは、流路内にバルブ等を用いることなく、キャピラリーカラムとディーンズスイッチへ送られるガスの圧力制御のみで流路を切り替えることができる装置であり、サンプルと接するキャピラリーカラム以外の部位を最小限に抑えられ、また、デッドボリュームを最小限に抑えられる特徴がある。

3 機器の更新と検討結果

3・1 機器構成

更新した機器の構成を表1に示す。また、VOC分析時の機器構成図を図2に、ノニルフェノール分析時の機器構成図を図3に示す。

表 1 機器の構成

装置名	機種名
水素ガス発生装置	Peak Scientific Precision Hydrogen Trace 250
ヘッドスペースサンブラ	Agilent Technologies 8697
自動液体サンブラ	Agilent Technologies 7693A
GC	Agilent Technologies 8890 (・注入口2個 ・ディーンズスイッチ ・キャリアガス切替スイッチ (フロント注入口・ディーンズスイッチ))
FID	
MS	Agilent Technologies 5977C

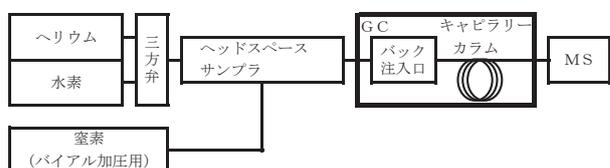


図 2 VOC分析時の機器構成

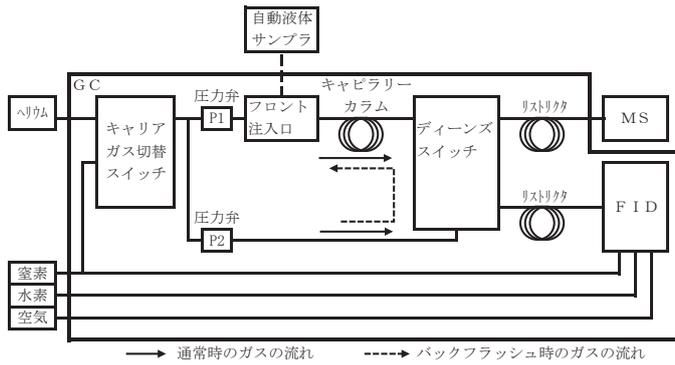


図3 ノニルフェノール分析時の機器構成

3・2 検討結果

(1) VOC分析におけるキャリアガス

キャリアガスに水素を用いるにあたり検出下限値 (IDL), 定量下限値 (IQL) 及び変動係数 (CV) についてヘリウムを用いた場合と比較・検討した。

ア 分析条件

キャリアガスに水素及びヘリウムを使った場合の昇温等の分析条件について高桑らの文献¹⁾を参考に設定した。分析条件を表2に示す。

表2 VOC分析条件

キャリアガス	水素	ヘリウム
ヘッドスペース		
オープン温度	80℃	
ループ温度	80℃	
トランスファライン温度	150℃	
バイアル加压ガス	窒素	
バイアル平衡化時間	30min	
バイアル容量	20mL	
ループ容量	1 mL	
試料量	10mL + 塩化ナトリウム 3g	
GC		
注入口温度	150℃	
注入方式	パルスドスプリット	
スプリット比	15 : 1	
注入パルス圧	35psi (0.4min)	35psi (1min)
カラム	Agilent Technologies CP7410 Select Volatiles	
カラム寸法	25m x 200µm x 1.12µm	
昇温条件	40℃ (1min) - 5℃/min - 65℃ - 10℃/min - 100℃ - 30℃/min - 200℃ (2min)	
キャリアガス制御方式	定流量	
カラム流量	0.75mL/min	1 mL/min
ポストラン温度	220℃ (3min)	
ポストラン流量	1 mL/min	1.3mL/min
MS		
トランスファライン温度	200℃	
イオン源温度	250℃	
四重極温度	180℃	
測定モード	SIM	

イ 試薬

標準品は関東化学(株)の揮発性有機化合物標準原液 XII (26種混合) [ベンゼン, ブロモジクロロメタン, トリ

ブロモメタン (プロモホルム), tert-ブチルメチルエーテル, 四塩化炭素, クロロエチレン, クロロホルム, ジプロモクロロメタン, 1,4-ジクロロベンゼン (*p*-ジクロロベンゼン), 1,2-ジクロロエタン, 1,1-ジクロロエチレン, *cis*-1,2-ジクロロエチレン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, 1,2-ジクロロプロパン, *cis*-1,3-ジクロロプロパン, *trans*-1,3-ジクロロプロパン, テトラクロロエチレン, トルエン, 1,1,1-トリクロロエタン, 1,1,2-トリクロロエチレン, トリクロロエチレン, *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレン各0.1mg/mL (= 0.01%), 1,4-ジオキサン 1mg/mL (= 0.1%) メタノール溶液], 内部標準品は関東化学(株)の内部標準混合原液 5 (VOC分析用) [フルオロベンゼン, 4-プロモフルオロベンゼン各1mg/mL, 1,4-ジオキサン-d₈ 8mg/mL メタノール溶液], 及びジーエルサイエンス(株)のクロロエチレン (塩化ビニルモノマー)-d₃標準液 [0.1mg/mL メタノール溶液]を用いた。

ウ IDL, IQL及びCVの検討

キャリアガスごとに, 標準試料濃度0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10µg/L (1,4-ジオキサンは2, 5, 10, 20, 50, 100µg/L), 内標準濃度5µg/L (1,4-ジオキサン-d₈は40µg/L), 重み付けを1/xとした直線検量線を作成し, 濃度0.2µg/L (1,4-ジオキサンは2µg/L) の混合標準液を繰り返し10回分析してIDL (3σ), IQL (10σ) 及びCVを求めた。

結果を表3に示す。なお, *m*-キシレンと*p*-キシレンのピークは重なっており, *m*-, *p*-キシレンの混合物として定量した。1,4-ジオキサンを除いた各化合物のIQLの最大値は水素, ヘリウムともに0.16µg/L, 1,4-ジオキサンについては, 水素で0.72µg/L, ヘリウムで0.66µg/L, また, CVの最大値は水素で7.0%, ヘリウムで5.5%であった。IDL, IQL及びCVについて, ヘリウムと水素を比較すると, ヘリウムの方が良かったものの, 大きな差は見られなかった。また, JIS K0125 5.2.1表3によれば, 定量範囲は0.2~100µg/L (1,4-ジオキサン5~50µg/L), 変動係数 (JIS K0125では繰返し分析精度) 10~20%であり, いずれのキャリアガスにおいてもJISに示された条件をクリアしていた。

キャリアガスへの水素の使用については, JISや水質汚濁に係る環境基準で定める公定法では現在のところ認められていない。しかし, 水道法第20条に基づく水質検査では, 厚生労働省通知³⁾で, 「ヘリウムガス以外の水素ガス等をキャリアーガスとして使用することは差し支えない。」とされている。また, 環境省が行う令和5年度の環境測定分析統一管理調査⁴⁾ではVOCの調査において「(前略)ヘリウム以外の代替ガス (水素, 窒素)

表 3 各化合物の設定イオン及びリテンションタイム並びに変動係数及び下限値

キャリアガス	水 素						ヘリウム			
	定量イオン (m/z)	参照イオン (m/z)	測定時間 (min)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IQL ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)	測定時間 (min)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IQL ($\mu\text{g/L}$)	CV (%)
クロロエチレン	62	64	1.409	0.01	0.04	1.8	1.803	0.00	0.01	0.4
1,1-ジクロロエチレン	96	61	2.934	0.01	0.04	1.9	3.454	0.01	0.04	1.4
ジクロロメタン	84	86	3.497	0.02	0.08	3.8	4.096	0.04	0.13	5.0
tert-ブチルメチルエーテル	73	57	3.783	0.02	0.06	2.7	4.430	0.02	0.08	3.0
trans-1,2-ジクロロエチレン	96	61	3.794	0.01	0.03	1.2	4.440	0.01	0.03	1.2
cis-1,2-ジクロロエチレン	96	61	5.040	0.01	0.03	1.1	5.872	0.02	0.05	2.0
クロロホルム	83	85	5.440	0.01	0.04	1.7	6.320	0.02	0.06	2.1
1,1,1-トリクロロエタン	97	99	5.688	0.01	0.03	1.3	6.602	0.01	0.02	0.8
四塩化炭素	117	119	5.905	0.01	0.04	2.0	6.828	0.01	0.03	1.2
ベンゼン	78	77	6.197	0.01	0.04	2.1	7.132	0.01	0.03	1.2
1,2-ジクロロエタン	62	64	6.262	0.02	0.07	3.0	7.192	0.04	0.13	4.9
トリクロロエチレン	130	132	7.131	0.02	0.06	3.5	8.087	0.01	0.03	1.1
1,2-ジクロロプロパン	63	62	7.464	0.03	0.10	4.2	8.428	0.02	0.07	2.6
1,4-ジオキサン	88	58	7.631	0.21	0.72	3.9	8.591	0.20	0.66	3.6
プロモジクロロメタン	83	85	7.845	0.02	0.06	2.6	8.808	0.02	0.07	2.6
cis-1,3-ジクロロプロペン	75	110	8.510	0.01	0.03	1.4	9.483	0.02	0.05	2.2
トルエン	91	92	8.958	0.01	0.02	1.1	9.921	0.01	0.02	0.8
trans-1,3-ジクロロプロペン	75	110	9.326	0.01	0.05	2.6	10.220	0.02	0.08	3.0
1,1,2-トリクロロエタン	97	83	9.572	0.05	0.16	7.0	10.424	0.05	0.16	5.2
テトラクロロエチレン	166	129	9.729	0.01	0.04	1.8	10.563	0.01	0.03	0.9
ジブロモクロロメタン	129	127	10.048	0.02	0.07	4.4	10.830	0.04	0.13	4.7
m-, p-キシレン	91	106	10.940	0.04	0.13	3.7	11.621	0.02	0.08	1.2
o-キシレン	91	106	11.298	0.02	0.05	2.7	11.958	0.01	0.04	1.1
プロモホルム	173	176	11.466	0.03	0.10	3.8	12.121	0.04	0.15	5.5
p-ジクロロベンゼン	146	148	12.624	0.02	0.07	3.8	13.245	0.01	0.02	0.9

の使用を可とする。また、代替ガスによる一斉分析の際の感度確認等も調査目的とするため（後略）」とされている。

(2) ノニルフェノール分析

ア キャリアガス

キャリアガス切替スイッチを導入し、キャリアガスに窒素を用いるメソッドを分析シーケンスの最後に sleep メソッドとして加えることで、分析終了後、自動的にキャリアガスがヘリウムから窒素に切り替わるようにした。機器設置時の調整に加え、1 年分の検体数に相当するノニルフェノール 150 検体余りを分析してヘリウムの使用量は、47L ボンベの 2 割程度であった。VOC 分析のキャリアガスの水素への変更と併せると、ヘリウムの使用量は 5 年で 47L ボンベ 1 本程度とすることができ、更新前に VOC 分析だけで年間に 47L ボンベで 2, 3 本のヘリウムを使用していたことに比べて 9 割以上のヘリウム使用量の削減が見込まれる。

イ マトリックス効果対策

バックフラッシュや MS と FID の切り替えのためにディーンズスイッチを導入したが、ディーンズスイッチと MS や FID をつなぐキャピラリーカラム（リストリクタ）の寸法やディーンズスイッチへ送るガスの圧力などを決定するために経験が必要である。そのため、機器設

置時に既存の分析条件²⁾を参照の上、メーカーエンジニアにリストリクタの接続や分析条件の設定を依頼した。分析条件を表 4 に示す。

表 4 ノニルフェノール分析条件

キャリアガス	ヘリウム
GC	
試料量	1 μL
注入口温度	280 $^{\circ}\text{C}$
注入方式	スプリットレス
カラム	Agilent Technologies HP-5ms UI
カラム寸法	30m x 250 μm x 0.25 μm
リストリクタ (MS) 寸法	1.76m x 150 μm x 0 μm
リストリクタ (FID) 寸法	0.5m x 150 μm x 0 μm
オープン昇温条件	70 $^{\circ}\text{C}$ (0min)-8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -230 $^{\circ}\text{C}$ (2min)
キャリアガス制御方式	定圧
カラム圧力	21.015psi
リストリクタ (MS) 圧力	6.436 psi
カラム流量 (初期)	1.5mL/min
ポストラン	
オープン温度	300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
カラム圧力	2psi
リストリクタ (MS) 圧力	40psi
カラム流量	約 -2mL/min
MS	
トランスファライン温度	230 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	280 $^{\circ}\text{C}$
四重極温度	150 $^{\circ}\text{C}$
測定モード	SIM

バックフラッシュ使用時の内標準のSIMクロマトグラムを図4に示す。1検体目（上）と158検体目（下）に分析したクロマトグラムを比較すると、ピークの強度低下やテーリングは見られず、バックフラッシュによるマトリックス効果対策は有効であった。

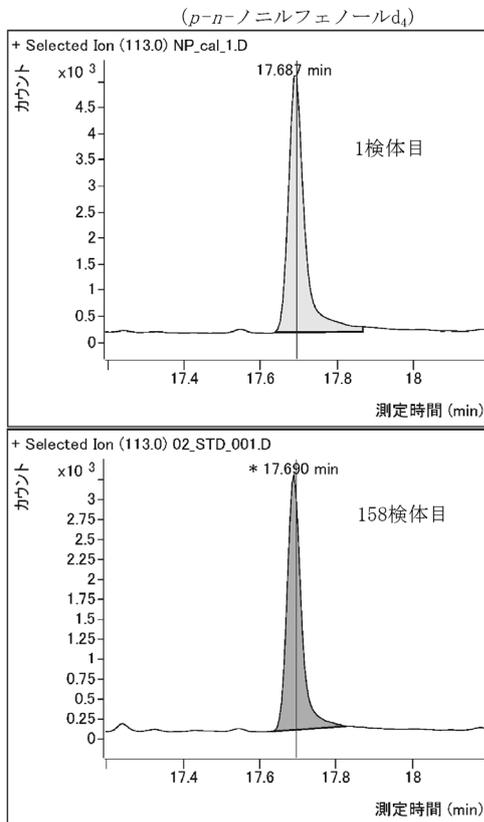


図4 バックフラッシュ使用時の内標準ピークの経時変化

ウ GC-FIDによる分析

ディーンズスイッチを切り替えることで、GC-MSと同じカラム流量・昇温条件でGC-FIDによるノニルフェノールの分析が可能となった。ノニルフェノール100 mg/Lのクロマトグラムを図5に示す。GC-FIDとGC-MSとで、ノニルフェノールの異性体のピークが同じ測定時間で検出されており、異性体のピーク同定が簡単に行えるようになった。

4 まとめ

(1) VOC分析

VOC分析において、キャリアガスとしてヘリウムに替えて水素を使用した場合でも、分析に十分な検出下限値、定量下限値及び変動係数であり、ヘリウムを使用せずに分析することができた。

(2) ノニルフェノール分析

ノニルフェノール分析においては分析待機中にキャリアガスを窒素に切り替えることでヘリウム使用量を削減することができた。VOC分析のキャリアガスを水素とすれば、ヘリウムの使用量は更新前に比べて9割以上の削減が見込まれる。

バックフラッシュによるマトリックス効果対策が有効であることが明らかとなった。また、GC-FIDによる分析がGC-MSと同一条件で可能となり、ノニルフェノールの異性体のピーク同定が簡単にできるようになった。

文 献

- 1) アジレント・テクノロジー株式会社 高桑裕史, 中

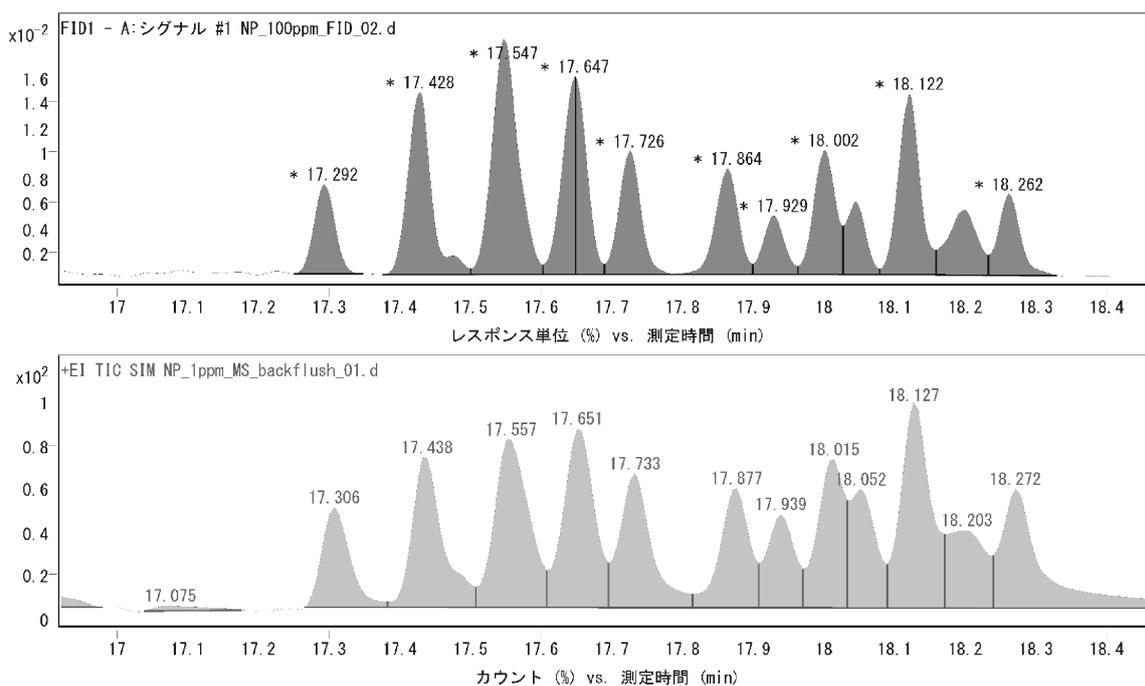


図5 ノニルフェノールのFID(上)とMS(下)のクロマトグラム

- 村李, 大塚剛史: “ヘッドスペース-GC/MSによる水道水の VOC 分析における水素キャリアガスの適用”, https://ee-net.ne.jp/ms/sympo22/pdf/MS02_takakuwa.pdf, (参照 2023-01-16)
- 2) アジレント・テクノロジー株式会社: “7890B GC/5977A MSD によるノニルフェノールの分析”, <https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/GC-MS-201312AZ-001.pdf>, (参照 2022-05-20)
- 3) 「分析用ヘリウムガスの供給不足への対応について」(令和 4 年 5 月 13 日厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 事務連絡)
- 4) 環境省: “令和 5 年度に実施する調査”, <https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/recruit/pdf/searchR05.pdf> (参照 2023-08-10)