

報 文

窒素をキャリアガスとしたガスクロマトグラフィー/
質量分析法

村 田 武*

(1985 年 6 月 6 日受理)

窒素をキャリアガスとしたガスクロマトグラフィー/質量分析法について、基礎的な実験と応用分析を行った結果、微量分析を対象としない場合は実用的に使用できることが分かった。窒素を GC/MS のキャリアガスとして使用するに当たり、熔融シリカキャピラリーカラムがガスクロマトグラフと質量分析計を直結し、差動排気方式の真空系をもった装置で、電子加速電圧 200 eV の条件で測定した。この場合、キャリアガスの流量を減少させていくに従って感度が上昇し、全イオン量の感度がヘリウムの 1/3~1/4 まで近づくが GC 条件が不適になり保持時間が長くなったり、分離やピーク形状が悪くなるので、GC 条件を考慮に入れると、感度は実用的には大体ヘリウムの 1/7~1/10 の全イオン量である。従って、1 ピーク当たり絶対量 100~300 ng 程度であれば、マススペクトルもマスクロマトグラムもヘリウムとほとんど相違のない性能が得られる。

1 緒 言

ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) に使用するキャリアガスは、ジェットセパレーターの原理上、質量数の小さなヘリウムを使用しなければならないのは周知のことである。GC/MS としての性能を発揮させるにはヘリウムで十分であるが、ランニングコストが高い、国や地域によっては入手が困難であるなどの問題があり、窒素での代替の可能性を検討した。

窒素をキャリアガスとして使用した場合、ヘリウムに比べて分子量が大きい、すなわち分子半径が大きいために、i) ジェットセパレーターの濃縮・分離効率が大幅に低下する、ii) 排気容量の大きな真空ポンプを必要とする、iii) 試料分子のイオン化のための電子の透過率が悪くなりイオン化効率が低下する、などの問題があるが以下の方法で解決を計った。i) に対しては熔融シリカ (FS) キャピラリーカラムを用いて、セパレーターを使用せずにイオン源と直接に接続した。ii) は化学イオン化 (CI) 法が可能な装置は差動排気になっており、比較的高い排気量を持っている。iii) は電子衝撃イオン化 (EI) 法での電子加速電圧 70 eV の代わりに CI 法で用

いている 200 eV で行った。この結果、窒素での GC/MS が可能となったので報告する。

2 試料及び分析方法

基礎実験には脂肪酸メチルエステルであるカブロン酸メチルを用いた。応用分析は脂肪酸メチルエステル混合物、ヒト血清中脂肪酸メチルエステル及び精油を用いた。

装置は島津 GCMS-QP1000 (EI/CI) 型でイオン化は EI 法で行った。電子加速電圧は 70 eV と 200 eV を用いた。OV-101 と PEG 20M の FS キャピラリーカラムを使用しガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) を直結した。キャリアガスはヘリウムと窒素を使用した。試料は島津スプリット/スプリットレス試料導入装置 SPL-G9 でスプリットレス導入を行った。ヘリウム、窒素の流量の調節は定圧制御で行った。イオン源の圧力は電離真空計で測定した。

3 結果及び考察

3.1 ヘリウム及び窒素によるキャリアガス入口圧の変化に対するイオン源の圧力と感度の関係

GC と MS を直結した例は多くあるが^{1)~4)}、最近の FS カラムは容易にイオン源と直結できる⁵⁾⁶⁾。しかし、窒素をキャリアガスとした例は見当たらない。

Fig. 1 に 300 ng のカブリン酸メチルを試料として、

* (株)島津製作所応用技術部 : 604 京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1

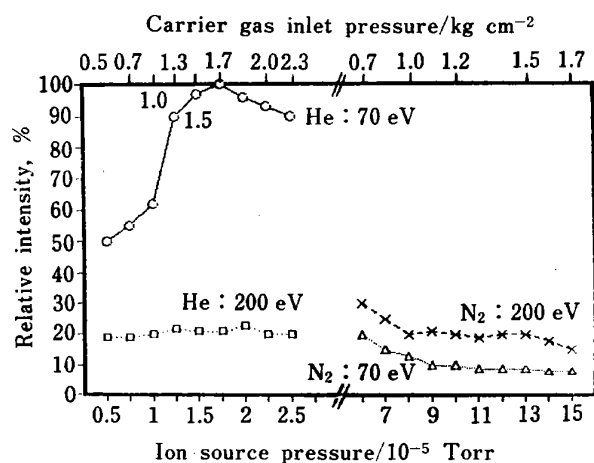


Fig. 1 Plotting of relative intensity of methyl caprate against ion source pressure with helium or nitrogen as a carrier gas

Column: 30 m×0.2 mm i.d., OV-101 FS capillary column; Temperature: 180°C

ヘリウムと窒素の各々のキャリアガス入口圧 (SPL-G9 は定圧制御方式で入口圧を一定に保持する) を変えて測定を行ったときのイオン源の圧力と、その時点での m/z 60~190 の質量範囲の全イオン量を示した。最高値を示したヘリウム、1.7 kg/cm² 入口圧を 100 とした相対感度で示してある。キャリアガス入口圧を増加して、キャピラリーカラムの最適分離条件を見付けなければならないが、一方感度よく、良好なマススペクトルを得るためにはイオン源内を高い真空度に保持しなければならないという両面がある。

ヘリウムの場合、入口圧を 0.5 から 0.7, 1.0, 1.3, 1.5, 1.7, 2.0, 2.3 kg/cm² まで順次高くなるに従って、イオン源の圧力は 0.5×10^{-5} Torr から 2.5×10^{-5} Torr まで変化する。窒素では入口圧をヘリウムと同じように変化させたとき、イオン源の圧力は 6×10^{-5} Torr から 14×10^{-5} Torr と変化する。すなわち、窒素はヘリウムに比較して入口圧を同じにしても、イオン源の圧力は一けた近く高くなる。

全イオン量の大小を電子加速電圧を 70 eV の場合と 200 eV の場合で検討すると、ヘリウムで 70 eV の条件では入口圧が 1.7 kg/cm² のときが最高のイオン量を示し、このときの数値を 100% とすると、ヘリウムでの 200 eV では 20% である。窒素は 70 eV, 200 eV ともに 0.7 kg/cm² の入口圧で最高値であり、ヘリウム (70 eV) に対して各々 20% と 32% である。従って窒素を使用する場合、200 eV でイオン源の真空度を高く保持するために、キャリアガス流量を低く抑えれば、ヘリウムに対して大体 1/3~1/4 のイオン量は得られるが、

試料によっては保持時間が長くなったり、分離や形状が悪くなる。実用的には 1.1~1.3 kg/cm² すなわち、 $9 \sim 11 \times 10^{-5}$ Torr 程度が必要となるので、ヘリウムに比べて 1/8~1/10 のイオン量での測定を行うことになる。

3.2 窒素キャリアガスによる分析

脂肪酸メチルエステルであるミリスチン酸メチル (C14:0), パルミチン酸メチル (C16:0), ステアリン酸メチル (C18:0), オレイン酸メチル (C18:1) の混合物の 1 μ l をヘリウム (70 eV) と窒素 (200 eV) の条件でマスプロマトグラフィーを行い、感度を全イオンクロマトグラム (TIC) のピーク面積で比較した。1 μ l の注入は C14:0, C16:0, C18:0 は 500 ng, C18:1 は 200 ng である。ヘリウム (70 eV) に対して窒素 (200 eV) は 1/9 の感度であった。C18:1 のピークが窒素では実際より小さめに観察されたが、これは試料量が少なくなっていくに従って感度低下が著しくなるからであると考えられる。

Fig. 2 に脂肪酸メチルエステルである炭素数 C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0, C18:1 各々 500 ng, 及び C18:2 200 ng の、窒素をキャリアガスとしたとき

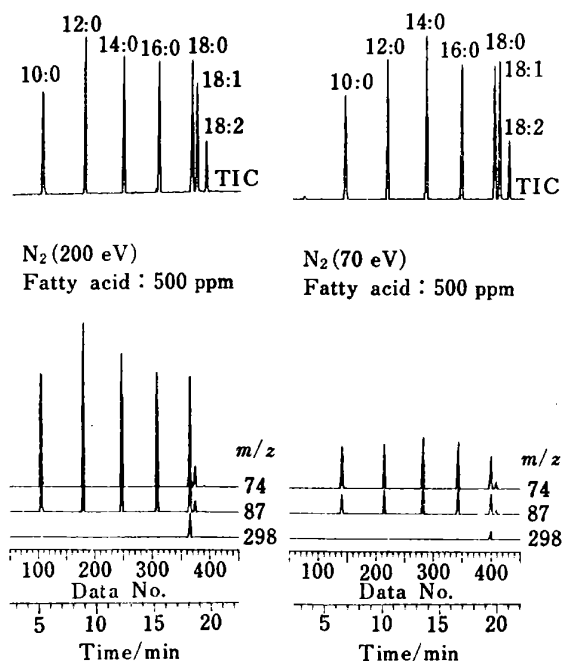


Fig. 2 Total ion chromatograms and mass chromatograms of fatty acids methyl esters mixture with nitrogen as a carrier gas

Mixture of fatty acid methyl esters: C10, C12, C14, C16, C18:0, C18:1, C18:2; Electron impact energy: 200 eV and 70 eV; Column: 50 m×0.31 mm i.d., PEG 20M FS capillary column; Temperature: 170~185°C, 4°C/min

の TIC とマスプロマトグラムを示す。200 eV と 70 eV の電子加速電圧以外は同じ条件で測定した。このときの TIC の脂肪酸 メチルエステルの ピーク 高さは 200 eV のほうが大体 2.5 倍大きい。m/z 74 イオン強度をフルスケールとして m/z 87, 298 イオンによるマスプロマトグラムで 200 eV と 70 eV のピーク高さの相違がよく分かる。

窒素の場合、ヘリウムと同じ入口圧であっても真空度が一けた近く悪くなるが、このことがマスペクトルのパターンに影響を及ぼすかどうかを、C18:0 でヘリウム (70 eV), 窒素 (200 eV), 窒素 (70 eV) の条件で測定した結果を Fig. 3 に示した。ベースピークが m/z 74 でカルボキシル基を示す m/z 74, 87, 分子イオンである M⁺ 298 が観察される。イオン源の窒素の圧力が高くなると Charge Exchange によるイオン化の可能性も考えられるが、圧力が最高で 10⁻⁴ Torr オーダーであり、イオン化は EI モードで行っているために通常の EI マスペクトルと考えてよい。

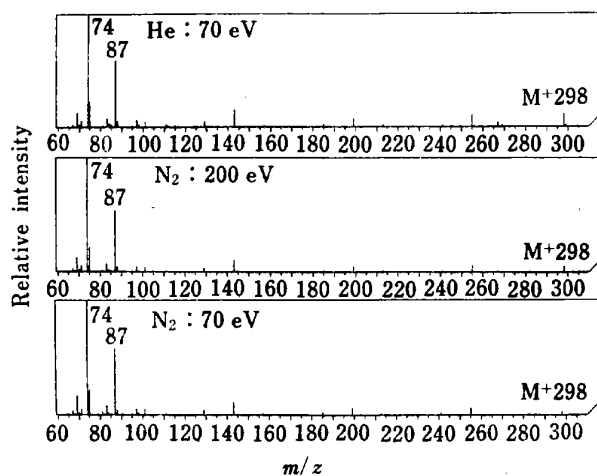


Fig. 3 Mass spectra of C18:0 fatty acid methyl ester with different electron impact energies (eV) and carrier gases

Fig. 4 はヒト血清中の 脂肪酸メチルエステルの 窒素をキャリアガスとしたときの測定結果である。この試料は多成分系で、含まれている成分の濃度差が大きく、70 eV と 200 eV では検出器のゲインを変えてある。70 eV では微量成分を検出させる目的で高い感度に設定してあるため、ベースラインのドラフト、ベースラインのノイズが目立っている。200 eV と比べて C22:5 以外の成分は出現している。ヘリウム (70 eV) と窒素 (200 eV) との比較では、窒素 (200 eV) では観察できなかった C14:1, C18:3, C22:4 (矢印) が出現してい

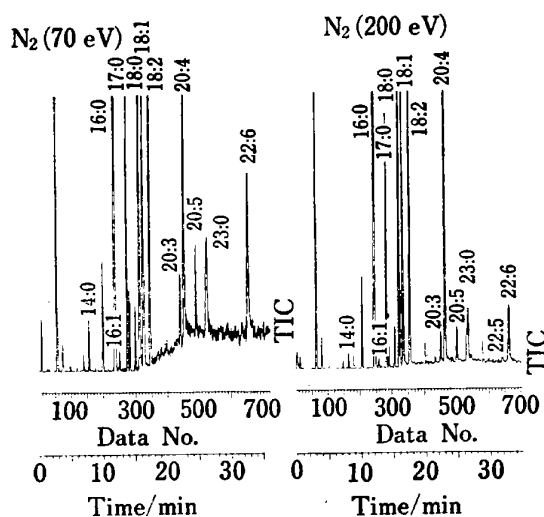


Fig. 4 Total ion chromatograms of human serum fatty acid methyl esters with nitrogen as a carrier gas

Electron impact energy : 200 eV and 70 eV;
Column : 50 m×0.31 mm i.d., PEG 20M FS capillary column; Temperature : 170~210°C, 3°C/min

る。このように微小ピークに関しては検出はかなり困難である。

Fig. 5 に 27 種類の精油成分のヘリウム (70 eV) と窒素 (200 eV) による測定結果を示した。全イオン強度のフルスケール値はヘリウム (70 eV) のほうが約 5 倍であるが、TIC を詳細に検討しなければ差異は認められない。ピークの分離は窒素 (200 eV) の場合、最適流量より低くなっているため、分離が悪くなっているピー

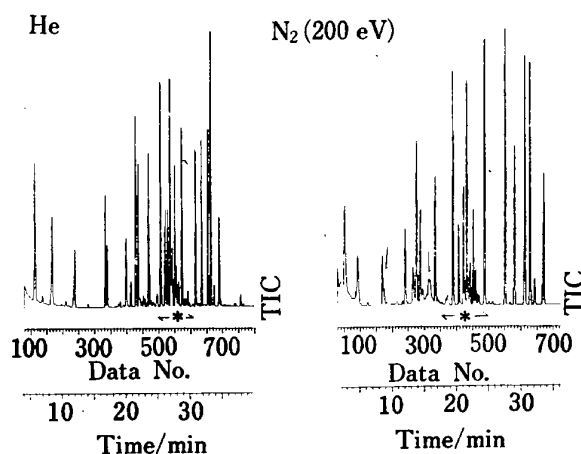


Fig. 5 Total ion chromatograms of 27 standard components of essential oil with helium (70 eV) and nitrogen (200 eV) as a carrier gas

Column : 50 m×0.31 mm i.d., PEG 20M FS capillary column; Temperature : 80~200°C, 2°C/min; * : MC

クや異常なピークが見られる (矢印). Fig. 5 の TIC 中の分離が複雑な部分の マスクロマトグラムを Fig. 6 に示したが, ヘリウム (70 eV) は Data No. 480~600, 窒素 (200 eV) は Data No. 350~500 の範囲内の成分中の主なイオンを 10 個選択した. このマスクロマトグラムから両者の感度の差は見られるが窒素 (200 eV) による条件でも満足できると考えられる.

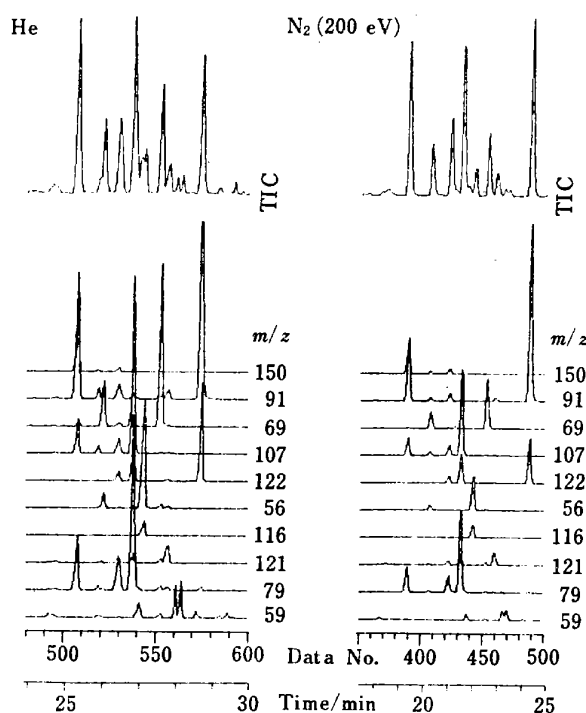


Fig. 6 Total ion chromatograms and mass chromatograms of data No. 480~600 with helium (70 eV) and of data No. 350~500 with nitrogen (200 eV) in Fig. 5

以上, 今回用いた GC/MS システムは, ヘリウムの代わりに窒素をキャリアガスとして使用することを可能にした. しかしキャリアガス流量を少なくして感度を高くするために GC 側に負担がかかるが, カラム温度 200°C まではクロマトグラム上に影響が現れない. 感度を高くすることが一番の問題であるが, ヘリウムに比べて 1/7~1/10 が妥当なところで, 絶対量で 100 ng 以上の量が測定できる範囲である. 更に高沸点化合物に対する性能や, マスフラグメントグラフィーへの応用などは今後の仕事としたい.

文 献

- 1) R. Teranishi, R. G. Buttery, W. H. Mcfadden, T. R. Mon, J. Wasserman : *Anal. Chem.*, **36**, 1509 (1964).
- 2) N. Sellier, G. Guiochon : *J. Chromatogr. Sci.*,

8, 147 (1970).

- 3) W. Henderson, G. Steel : *Anal. Chem.*, **44**, 2302 (1972).
- 4) J. F. K. Huber, E. Matisova, E. Kenndler : *Anal. Chem.*, **54**, 1297 (1982).
- 5) W. G. Koller, G. Tressol : *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, **3**, 359 (1980).
- 6) T. E. Jensen, R. Raminsky, B. D. McVeety, T. J. Wozniak, R. A. Hites : *Anal. Chem.*, **54**, 2388 (1982).
- 7) M. S. B. Munson, F. H. Field : *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2621 (1966).
- 8) B. Munson : *Anal. Chem.*, **43**, 13 (1971).
- 9) B. L. Jelus, B. Munson, C. Fenselau : *Biomed. Mass Spectrom.*, **1**, 96 (1974).

☆

Gas chromatography mass spectrometry system with nitrogen as a carrier gas. Takeshi MURATA (Analytical Applications Laboratory, Shimadzu Corp., 1, Nishinokyo-Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 604)

The principle of the jet separators used in gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) combined system requires that helium should be used as a carrier gas because it has a small mass number. With helium as a carrier gas, a GC/MS system ensures its highest performance, but helium has the drawbacks that it is costly and hardly available in some countries. A series of investigations has been carried out to see if nitrogen can be used as a substitute for helium. Though the higher molecular weight (large molecular radius) of nitrogen than that of helium caused some problems, practically satisfactory results could be obtained if suitable operational parameters were selected. The GC was directly connected to the MS by using a fused silica capillary column. The system was equipped with an EI/CI dual ion source of a differential evacuation type. The electron impact energy was set to 200 eV so that detecting sensitivity might not lower even if nitrogen was used as the carrier gas. The sample was a methyl caprate solution, which was introduced via the SPL-G9 splitless sample injector. The column inlet pressure, measured with the pressure gauge of the SPL-G9, was raised from 0.5 kg/cm² to 2.3 kg/cm² in step, and the pressure of ion source and the total ion intensities in these steps were investigated. When helium was used, pressure of ion source was found to change from 0.5×10^{-5} Torr to 2.5×10^{-5} Torr, while in the case of nitrogen, it changed from 6×10^{-5} Torr to 14×10^{-5} Torr. This low vacuum resulting in a low sensitivity could be enhanced, however, by 3~4 times by raising electron impact energy from 70 eV to 200 eV. In short, the sensitivity for nitrogen carrier gas could be raised to 1/3~1/4 times than ensured for helium carrier gas, by a suitable selection of MS parameters. When nitrogen was used as the carrier gas, a high flow rate could not be allowed; otherwise it would result in longer retention time, low resolution, and/or asymmetry of peaks. Putting these data together, the GC/MS with nitrogen carrier gas provided a sensitivity 1/7~1/10 lower than ensured for helium carrier gas.

This sensitivity is satisfactory enough except when minor components are to be determined.

(Received June 6, 1985)

Keyword phrases

nitrogen as a carrier gas of GC/MS; coupling of fused silica capillary gas chromatographic column to mass spectrometer; electron impact ionization mass spectrometry.
