

# ガスクロマトグラフ質量分析におけるヘリウムに代わる キャリアガスの使用検討

小林興尚・小松秀和

Study about the use of carrier gas instead of helium in gas chromatograph mass spectrometry

Okihisa KOBAYASHI and Hidekazu KOMATSU

ガスクロマトグラフ質量分析計のキャリアガスとして一般的に使用されるヘリウムガスが世界的供給不足に陥っていることから、窒素ガスを代替えガスとして用い、定性分析可能か検討した。窒素ガスをキャリアガスとして使用して8種の成分を含有した標準試薬を分析したところ、5種の成分について定性が可能であり、高い強度を示す成分についてはヘリウムガス使用時と同様に定性可能であることが示唆された。また、増設した窒素ガス配管を活用することで、週間ヘリウムガス使用量を約52%削減できることが分かった。

キーワード：ガスクロマトグラフ質量分析、ヘリウム、窒素、キャリアガス

Since helium gas, which is commonly used as a carrier gas for gas chromatograph mass spectrometry, is in short supply worldwide, we examined whether qualitative analysis was possible by using nitrogen gas as a substitute gas. Analyzing a standard reagent containing eight components using nitrogen gas as a carrier gas, it is possible to qualify five components, and to qualify components with high strength as equivalent as when using helium gas. Furthermore, it was found that the weekly helium gas consumption can be reduced by about 52% by using the expanded nitrogen gas piping.

KEY WORD: gas chromatograph mass spectrometry, helium, nitrogen, carrier gas

## 1 はじめに

群馬産業技術センター（以下「当センター」という。）では、これまでガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という。）を使用し、さまざまな企業からの依頼試験を実施してきた。GC-MSを使用するためには、キャリアガスと呼ばれる試料を運ぶための不活性ガスを供給する必要があり、一般的にはヘリウムガスが使用されることが多い。当センターでもヘリウムガスをキャリアガスとして使用しているが、近年のヘリウムガス生産量減少等による世界的な供給不足の影響を受けている。今後ヘリウムガスの供給状況が改善しない場合、

機器運用に深刻な影響を与える恐れがある。

近年では水素ガスをキャリアガスとして使用する事を前提に設計された機器や、イオン化法を変更することで窒素ガスを使用しても感度低下を起こさない機器が販売されているが、機器の更新は容易に行うことはできない。そのため本研究では既存機器に配管を増設し分析条件等を変更することで、使用するキャリアガスの変更を検討した。安全性の観点から、代替えキャリアガスには窒素ガスを選定し、後述する標準試薬の定性分析結果を比較することで代替えガスとしての可能性を確認した。また、窒素ガス供給配管及び3方弁を設置したことにより、ヘリウムガスと窒素ガスを容易に切替え可能となったため、待機時にヘリ

ウムガス流量を削減できるよう運用方法の変更を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

定性分析の対象として、カラムテスト用標準試薬（以下「標準試薬」という。）として販売されている、GCカラム標準試料, DB-5msキャピラリー/メガボア用（部品番号：200-0185）を使用した。標準試薬にはカラムの分離能特性、効率および不活性をテストする成分として、表1に示す8種の成分がそれぞれ0.25mg/mL含まれている。

表1 評価対象成分

No.	成分
1	2-エチルヘキサノール
2	1,6-ヘキサジオール
3	4-クロロフェノール
4	トリデカン
5	1-メチルナフタレン
6	1-ウンデカノール
7	テトラデカン
8	ジシクロヘキシルアミン

### 2.2 測定機器

ガスクロマトグラフ四重極型質量分析計である、アジレント・テクノロジー株式会社製6980 Plus GC 及び5973N MSD を使用した。カラムはDB-5MS( 30mm × 0.25mm, 0.25 $\mu$ m )を使用した。

### 2.3 測定条件

キャリアガス種ごとの測定条件を表2に示す。なお、ヘリウムガス使用時と同じ条件で窒素ガスを使用して定性分析を行ったところ、適切に分析結果を得ることができなかったため、測定条件を変更している。これは、キャリアガス種ごとに最適なカラム効率を得るための線速度が異なることや、窒素ガス使用時の感度低下が著しいことが原因と考えられる。

### 2.4 ヘリウムガス削減設定条件

GC-MSの待機時のキャリアガス使用量

は、セプタムパージ流量、カラム流量、スプリットベント流量の合計から算出される。GC-MSを1週間待機状態で運用した場合のヘリウムガス使用量を以下の条件で算出した。待機状態とは、分析操作を実施せず分析終了時の設定でGC-MSを保った状態をいう。削減設定時、平日はヘリウムガス流量を必要最低限の流量に変更し、休日は窒素ガスに切り替えることとした。

表2 測定条件

項目	ヘリウムガス	窒素ガス
注入方式	スプリット	スプリット
注入量	1 $\mu$ L	2 $\mu$ L
スプリット比	20:1	15:1
キャリアガス流量	1mL/min	0.5mL/min
カラム温度	125 $^{\circ}$ C (8.5min)-10 $^{\circ}$ C/min-260 $^{\circ}$ C (10min)	125 $^{\circ}$ C (8.5min)-10 $^{\circ}$ C/min-260 $^{\circ}$ C (10min)
イオン化法	EI法	EI法
イオン化電圧	70eV	70eV
イオン源温度	230 $^{\circ}$ C	230 $^{\circ}$ C
質量スキャン範囲	29~550	29~550

表3 ヘリウムガス削減設定時の流量  
(単位：mL/min)

項目	従来	削減設定	
		平日 ※1	休日 ※2
セプタムパージ流量	3	3	0(3)※3
カラム流量	1	0.5	0(0.5)※3
スプリットベント流量	20	15	0(15) ※3

※1 平日は月曜8:30~金曜17:00とした

※2 休日は金曜17:00~月曜8:30とした

※3 ()内の数値は窒素ガスの流量を示す

### 3 結果

#### 3.1 定性分析結果

図1及び図2にキャリアガス種ごとのトータルイオンクロマトグラム（以下「TIC」という。）を示す。また、定性可能であった成分のリテンションタイム（以下「RT」という。）、ライブラリー検索一致率（以下「一致率」という。）及びピーク面積値（以下「面積値」という。）を表4に示す。今回の定性分析では一致率80%以上の成分については定性できた成分と判断し、窒素ガスを用いた場合には8成分のうち5成分を定性することができた。定性できた成分の一致率は、キャリアガス種ごとに大きな差はなかった。なお、スペクトルの減算処理は実施していない。図3及び図4にキャリアガス種ごとのベースラインのマススペクトルを示す。マススペクトルを比較するとヘリウムの場合のスペクトルは検出される成分数が少ないのに対し、窒素の場合のマススペクトルは検出される成分数が多い。また $m/z=42$ のスペクトル強度が高くなっていった。定性できなかった2-エチルヘキサン酸、1,6-ヘキサンジオールについては0.25mg/mLの濃度で得られるスペクトルの強度が低いため、ベースラインを超える強度を検出することができなかったと考えられる。また1-ウンデカノールについてはそれらしきピークを確認することはできたが、成分のマススペクトルとベースラインのマススペクトルが近い強度

で混在しており定性が不可能であったと考えられる。窒素ガスでの定性分析の場合、

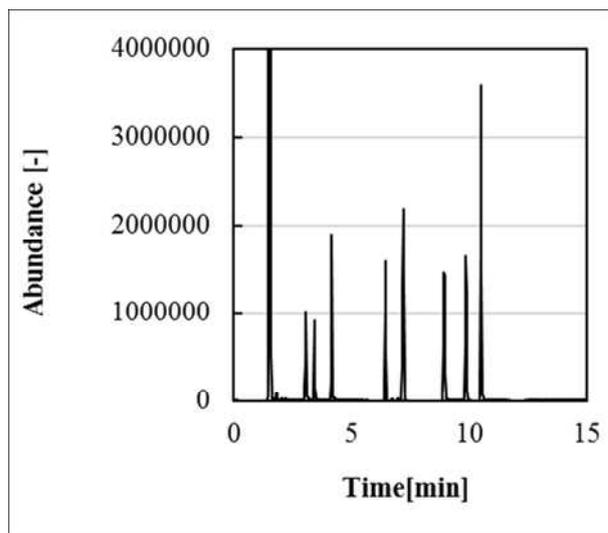


図1 ヘリウムガス使用時のTIC

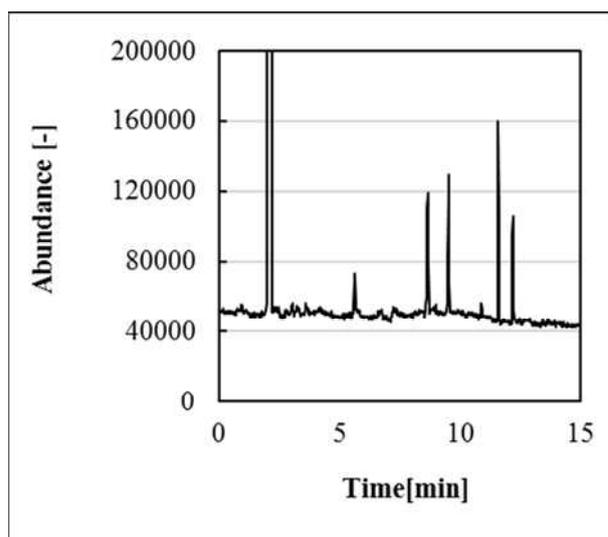


図2 窒素ガス使用時のTIC

表4 各成分のRT、一致率及び面積値（－：定性分析不可能）

No	物質名	ヘリウムガス			窒素ガス		
		RT [min]	一致率 [%]	面積値 [-]	RT [min]	一致率 [%]	面積値 [-]
1	2-エチルヘキサン酸	3.09	81	36,314,604	—	—	—
2	1,6-ヘキサンジオール	3.44	86	16,961,631	—	—	—
3	4-クロロフェノール	4.18	94	57,389,241	5.64	96	1,246,299
4	トリデカン	6.46	96	48,026,588	8.67	95	2,737,814
5	1-メチルナフタレン	7.22	91	77,030,491	9.53	87	2,763,026
6	1-ウンデカノール	8.96	91	55,260,147	—	—	—
7	テトラデカン	9.89	98	50,409,050	11.59	96	3,084,402
8	ジシクロヘキシルアミン	10.52	94	99,907,838	12.19	87	1,870,937

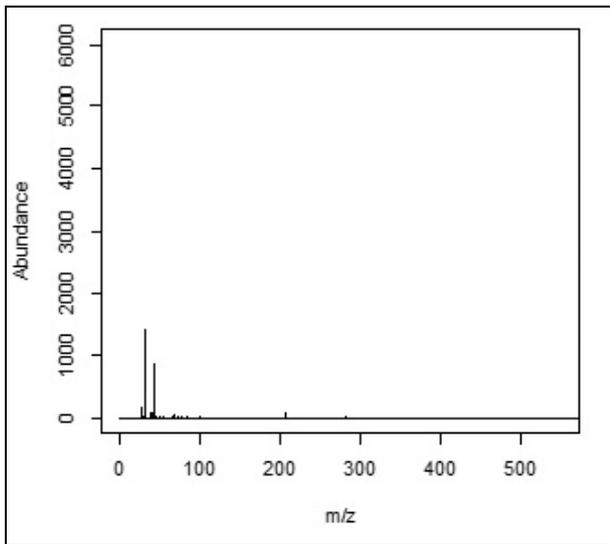


図3 ヘリウムガス使用時のベースラインマススペクトル(RT=1.201)

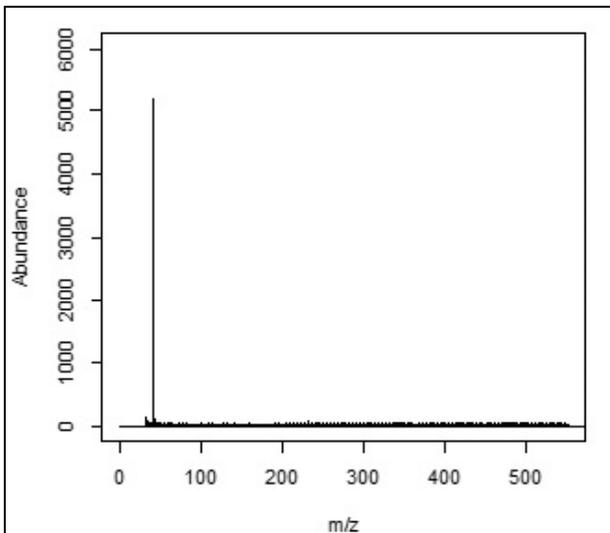


図4 窒素ガス使用時のベースラインマススペクトル(RT=1.519)

RTが平均1.26倍、ピーク面積値が平均0.04倍、ベースライン高さが約10倍になることが確認された。

### 3. 2 ヘリウムガス削減設定の効果

表2の測定条件に従い週間ガス使用量を算出したところ、平日待機時のガス流量を削減することで35L、休日待機時(63.5時間分)のヘリウムガスを窒素ガスに切り替えることにより91L、合計で126Lのヘリウムガスを削減することができることが分かった。週間ヘリウムガス使用量は従来の設定で242L、削減設定で116Lであることから、約52%のヘリウムガスを削減でき

ることが分かった。ヘリウムガスの使用量を図5に示す。なお、窒素ガスからヘリウムガスへキャリアガスを変更した場合には安定化に約8時間必要であった。

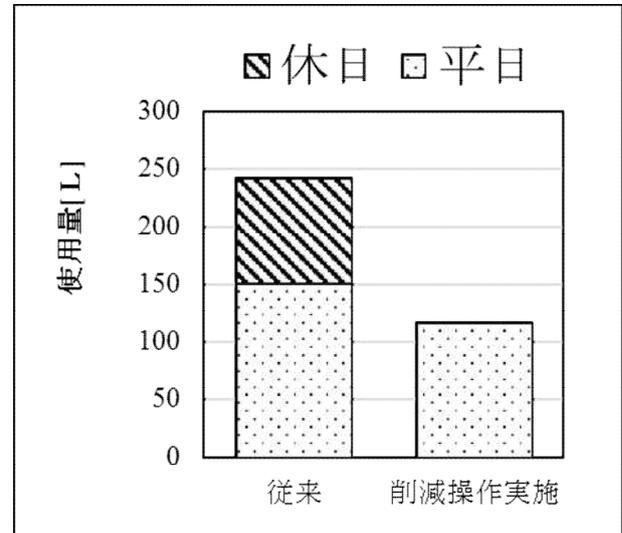


図5 ヘリウムガス使用量の比較  
待機状態における1週間分のガス使用量

## 4 まとめ

GC-MSのキャリアガスを窒素に変更し、標準試料の定性分析を実施したところ、8成分中5成分を定性することができた。また、リテンションタイムが平均1.26倍、ピーク面積値が平均0.04倍、ベースライン高さが約10倍になることが確認された。以上の結果から、窒素ガス使用時にヘリウムガス使用時と同様の定性分析結果を得ることは難しいが、今回の標準試薬よりも高い濃度の成分については、定性分析が可能であることが示唆された。

待機時のヘリウムガス流量を必要最低限の流量に変更し、休日は窒素ガスに切替えることとして1週間待機運転時のヘリウムガス使用量を算出したところ、約52%のヘリウムガスを削減できることが分かった。