

ヘッドスペース GC の高感度化の検討 - TurboMatrix HS シリーズ -

Improvement of Sensitivity in Headspace GC –TurboMatrix HS series–

TurboMatrix HSシリーズは圧力バランス方式を用いた自動ヘッドスペースサンプラーです。加圧されたヘッドスペースをトランスファーチューブを通じてGCに導入する方式です。GC-2010やGC-2014と接続する場合は通常、スプリット法（TurboMatrix HSのトランスファーをGCの注入口に挿入し、スプリットしてカラムに導入する方法）で接続します。（圧力バランス方式およびGC-2010/2014とのスプリット接続についての詳細は（株）島津製作所の会員制Webサイト【Solutions Navigator】GC情報ページ。

（<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/n/equip-s/gc/top.htm>）をご覧ください。）

TurboMatrix HSシリーズで分析条件を検討する際、感度に大きく影響するパラメータは①カラム流量 ②注入時間

①カラム流量

Column flow rate

TurboMatrix HSシリーズでスプリット接続した場合、GCのスプリット比は感度にはほとんど影響しません。

カラム流量を一定にしてスプリット比を小さくする（=スプリットベントから捨てる流量を減らす）と、トランスファーから流れ込むヘッドスペースガスの流量が減るため、実際にカラムに導入される量はほとんど変わらないからです。（同様に、カラム流量が一定ならばスプリット接続も直接接続も、分析の感度は（理論上は）同じです。）

一方、カラム流量を大きくすれば、ヘッドスペースガスの注入量が増えて感度は上がります。

内径の大きいカラムを用いるとカラム流量を上げられるため、高感度化には有利に働きます（分離能力は劣る）。内径0.53 mmのワイドボアキャピラリーカラムを用いて、カラム流量を5・10・20・30 mL/minで分析した比較クロマトグラムをFig.1に示します。

（試料5 mL封入・80 45 min保温・注入時間0.05 min）

カラム流量を上げると、DMSOのリテンションタイムは早

くなり、③保温温度④封入する試料のマトリックス（溶媒）です。

このうち④については、アプリケーションニュースG209およびG223において、医薬品残留溶媒分析における水溶液・DMF溶液・DMSO溶液およびDMI溶液の感度比較を紹介しました。

今回は、ヘッドスペースGCによるDMSO分析の高感度化を例として、①～③のパラメータについて検討した例をご紹介します。

アプリケーションニュースG223でご紹介したDMFおよびDMAcと同様に、DMSOも水溶液からはほとんど検出できません。よって溶媒には1-β-dimethyl-2-imidazolidinone（DMI）を用いて100 ppmのDMSO溶液を調製し、検討試料としました。

Y. Nagai

くなりますが、ピーク面積値は大きくなります。この分析の場合、カラム流量を30 mL/minにするとピーク面積値は5 mL/minの場合の約3.2倍となりました。

他のピークとの分離に問題がなければ、カラム流量を大きくすることで感度を向上させることが可能です。

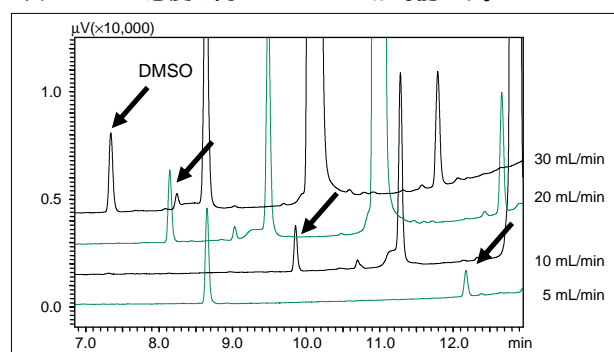


Fig.1 カラム流量の違いによるDMSOの比較クロマトグラム
Comparison of chromatograms of DMSO in the different column flow rate

②注入時間

Injection time

注入時間を長くしてもヘッドスペースガスの注入量が増えて感度は上がります。

注入時間を0.05・0.2・0.5・1.0 minで分析した比較クロマトグラムをFig.2に示します。

（試料5 mL封入・80 45 min保温・カラム流量30 mL/min）

この分析では、注入時間を長くすると0.5 minまではピーク面積値は増加しますが、1.0 min注入してもほとんど変わりませんでした。

注入時間を0.05 minから0.5 minにすると、ピーク面積値は約7.5倍になりました。

一般に注入時間を長くするとピーク幅は広がります。

DMSOは比較的高沸点化合物なので、カラム初期温度が低い状態で注入し、その後昇温することにより、ピークの広がりを抑えることができます。溶出時間の早いピークほど、

注入時間が長くなるにつれてピーク幅が広がることがわかります。

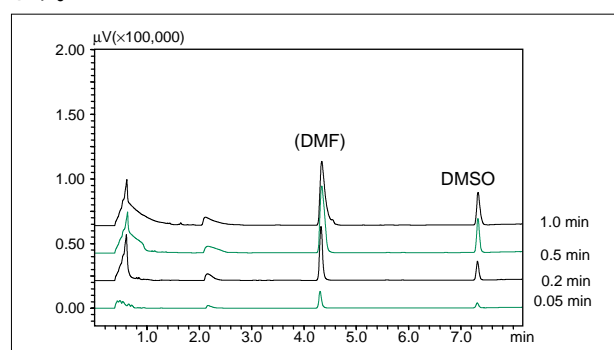


Fig.2 注入時間の違いによるDMSOの比較クロマトグラム
Comparison of chromatograms of DMSO in the different injection time

③保温温度

Thermostatting temperature

アプリケーションニュースG228およびG229において、医薬品残留溶媒分析における水溶液・DMF溶液・DMSO溶液およびDMI溶液の保温温度依存性を紹介しました。

同様に、100 ppmDMSO (DMI溶液) についても、80・100・120 で保温分析した比較クロマトグラムをFig.3に示します。(試料5 mL封入・各温度で45 min保温・注入時間0.5 min・カラム流量30 mL/min)

保温温度を上げると、DMSOのピーク面積値も増加します。この試料の場合、保温温度を80 から120 にすると、ピーク面積値は約4倍になりました。)

試料封入量

Sample volume

気液平衡状態に達するような試料のヘッドスペースGCにおいては、試料のバイアルへの封入量は分析感度には影響しません。(ただし、気液平衡時の分配係数 [液相濃度/気相濃度] が非常に小さい成分(極めて揮発しやすい成分)では、封入量が多いほど感度が高くなる場合があります。)

100 ppmDMSO(DMI溶液)を、2・5・10 mL封入し、120 で保温分析した比較クロマトグラムをFig.4に示します。(120 45 min保温・注入時間0.5 min・カラム流量30 mL/min)

封入量2 mLと5 mLとではDMSOのピーク面積値はほとんど変わりません。むしろ10 mL封入すると、わずかに減少の傾向が見られました。

パラメータ変更時の注意点

Point of caution at time of parameter modification

以上の検討の結果、今回の試料では、

- ①カラム流量を5 mL/minから30 mL/minに上げる
- ②注入時間を0.05 minから0.5 minにする
- ③保温温度を80 から120 にあげる

ことにより、DMI中のDMSOの検出感度を約100倍上げることができました。

これは、パラメータ検討結果の一例です。各パラメータの最適値や変更による効果は、封入する試料やその他の分析条件によって異なります。

その他の試料で同様の検討をする際の注意点は次の通りです。

①カラム流量

- ・他の成分との分離を損なわない程度まで上げます。
- ・カラム流量を増やすと、GC試料気化室(SPL)の圧力も上がります。

TurboMatrix HSシリーズをスプリット接続する場合、ヘッドスペースの加圧圧力はHSキャリアガス圧力で設定しますが、SPL圧力がHSキャリアガス圧を上回ると、GCからTurboMatrixへキャリアガスが逆流してしまいます。

カラム流量(SPL圧力)を変更した場合は、トランスファーには、TurboMatrixからGCへ最低20 mL/min(カラム流量が10 mL/min以上の場合、その3倍程度の流量を流す)のガ

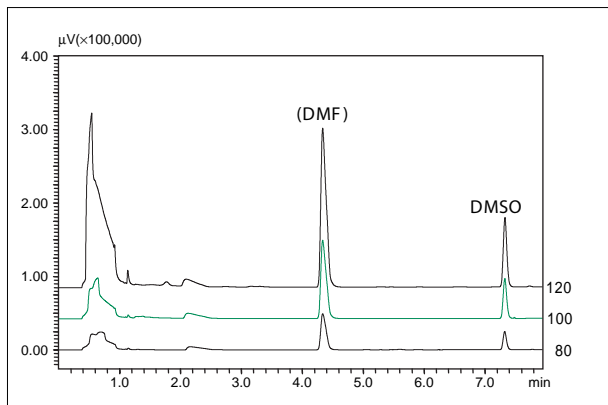


Fig.3 保温温度の違いによるDMSOの比較クロマトグラム
Comparison of chromatograms of DMSO in the different thermostating temperature

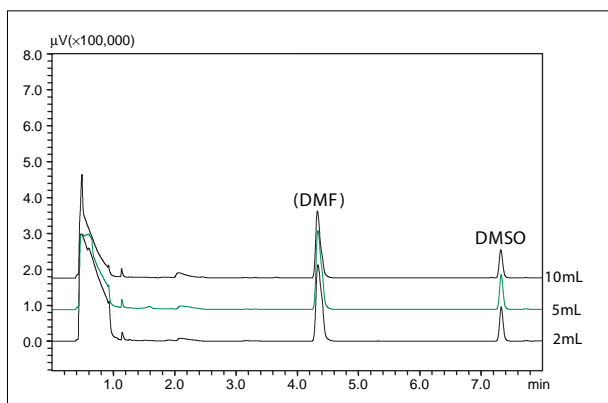


Fig.4 試料封入量の違いによるDMSOの比較クロマトグラム
Comparison of chromatograms of DMSO in the different sample volume

スが流れるように、HSキャリアガス圧力も調節してください。

②注入時間

- ・ピーク幅の広がりには注意(溶出時間の早い成分は、注入時間を長くするとピーク幅が広がってしまいます)。

③保温温度

- ・保温温度を上げると、バイアルの内圧が上がります。バイアル内圧がHSキャリアガス圧を上回るとダブルインジェクション(加圧動作の際にヘッドスペースの一部がGCに注入されてしまう)が起こるので、HSキャリアガス圧力は少なくとも [バイアル内圧 × 1.2 + 20] kPa以上になるように設定してください。(トランスファー流量が大きくなりすぎる場合は、トランスファーチューブを内径の細いものに交換することにより、トランスファー流量を抑えられます。)

Table1 GC分析条件
GC Analytical Conditions

Model	: TurboMatrix HS-40 + GC-2010
Column	: Rtx-WAX (30m × 0.53mm I.D. df=1.0μm)
Column Temp	: 50 °C(0 min)-10 °C/min-200 °C
Inj.Temp.	: 250 °C Det Temp.: 280 °C
Carrier Gas	: He Split Ratio: 1:3

初版発行：2006年9月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は右に示す島津WEBで閲覧できます。

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-09601-660-IK
2006.9