

Technical Report

ヘッドスペース用高耐熱セプタムの優位性と幅広い分析条件への有用性

Superiority of Ultra Heat Resistant Septa for headspace and usefulness for a wide range of analytical conditions

初雪^{1,2}、工藤 恭彦²、青野 晃²、布施 泰朗¹

Abstract:

ヘッドスペース法は揮発性有機化合物を簡便に分析できる手法であり、GCおよびGCMS用の前処理方法として幅広く使用されており、種々のヘッドスペースサンブラが市販されている。近年、高温領域（200-300℃）での分析に対応しているヘッドスペースサンブラも販売されており、化成品からの発生ガス分析など使用用途はさらに拡大している。一方、高温領域における分析では、装置の仕様上は対応しているが、バイアルセプタムからの溶出物や劣化による分析精度への影響が問題となっていた。これらの問題を解決するため、高温分析に適した高耐熱セプタム（Ultra Heat Resistant Septa）を開発した。本報告では高耐熱セプタムと既に流通している耐熱セプタムについて耐熱性、耐溶媒性等を比較評価し、その有用性を確認した。また、本耐熱セプタムを多環芳香族炭化水素などの分析に適応し、ヘッドスペースサンブラによる新たな分析手法への展開を示した。

Keywords: 高耐熱セプタム、HS-GC/MS、半揮発性化合物分析、PAHs、PM2.5、廃棄物処理、反応容器、バグフィルター

1. はじめに

GCMSの代表的な自動前処理装置の一つであるヘッドスペースサンブラは、水試料中揮発性有機化合物（VOCs）の定量分析を中心に用いられてきた。島津製作所ではヘッドスペースサンブラの可能性を拡大するため、オープン温度を300℃まで上昇させられるヘッドスペースサンブラHS-20を開発した。200-300℃は熱脱着成分の測定が可能な温度領域であり、これまで熱分解・熱脱着前処理装置により実施されてきた高分子材料の分析や半揮発性成分の定量など幅広い分野への適用が期待された。しかし、200℃以上の温度領域においてHSバイアルのセプタムに由来するポリシロキサン類の大量ブリードの影響が分析精度及び機器管理上の問題となっていた。そこでこれらの問題を解決するため250-300℃の高温領域においてポリシロキサン類のブリードを大幅に抑制し、耐溶媒性、耐薬品性に優れた高耐熱セプタム（P/N: 225-40950-91、島津製作所）を開発した。本報告では、高耐熱セプタムを評価し、HS-20の適用範囲の拡大について検討し、適用例として多環芳香族炭化水素（PAHs）の定量法への試みと、HSバイアルを反応容器として用いた発生ガスのオンライン分析法を紹介する。

2. 実験

新たに開発した高耐熱セプタムと比較するために国内で最も多く流通している300℃まで使用可能な2つのセプタム製品（Aセプタム及びBセプタム）を用いた。高耐熱セプタムは試料側がポリイミド（PI）フィルムで覆われ、シリコンゴムで保持されている。AセプタムとBセプタムはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムで覆われ、シリコンゴムで保持されている。以上の3種類のセプタムを用いて以下の評価を行った。

2-1. ブランク試験

ブランク試験では、不活性ガスなどに置換することなく一般的な室内空気環境中で各セプタムを用い、クリンキャップ部材で密栓したHSバイアルの保温温度と保温時間を変化させ、ブリード量の変化を評価した。

2-2. ピンホールの影響評価

HS-GC/MSで分析する前にシリンジポンプを用いてセプタムを貫通して試料を添加する場合がある。そこで、開けたピンホールの影響を評価する試験では、ハミルトン製シリンジポンプ（針外径：0.47 mm）でセプタム中央部に1つのピンホールを開けたHSバイアルを用い、保温温度と保温時間を変化させ、ブリード量の変化を評価した。

2-3. 耐溶媒性評価

高温条件下における耐溶媒性試験では、標準試料の希釈溶媒としてよく用いられているメタノール、アセトン、n-ヘキサン、トルエンをHSバイアルに5μL添加し、密栓したものを評価試料とした。用いた溶媒はすべて商業的に入手可能な分析グレード（和光純薬製）のものを用いた。溶媒添加後、保温温度のみ変化させてブリード量を評価した。

ヘッドスペース前処理装置は島津製作所製ヘッドスペースサンブラHS-20を用い、ガスクロマトグラフ質量分析計には島津製作所製GCMS-QP2010 Ultraを用いた。分析条件をTable 1に示す。

Table 1 分析条件

システム構成		GC	
HS	: HS-20 (島津製作所)	キャリアガスコントロール	: 線速度 40.0 cm/sec
GC/MS	: GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)	カラム流量	: 1.19 mL/min
カラム	: SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mmI.D., df=0.25 μm) (P/N: 221-75954-30、島津製作所)	注入モード	: スプリットモード (1:10)
		昇温プログラム	: 70℃ (1 min)→15℃/min→320℃ (3 min)
HS		MS	
オープン温度	: 100, 200, 250, 300℃	インターフェース温度	: 250℃
サンプルライン温度	: 250℃	イオン源温度	: 230℃
トランスファーライン温度	: 250℃	検出器電圧	: 1.2 kV
バイアル加圧用ガス圧力	: 150 kPa	分析モード	: FASST (SCAN/SIM同時測定)
バイアル保温時間	: 2, 5, 10 min		
バイアル加圧時間	: 1 min		

3. 結果と考察

3-1. ブランク試験における保温温度・時間の違いによるブリード量の変化

空のバイアルに高耐熱セプタム、Aセプタム及びBセプタムを用いて不活性ガスで置換することなく密栓し、100、200、250、300℃で5分間保温したときに得られたそれぞれのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を Fig. 1 に示す。Bセプタムのブリード量は非常に多かったため、高耐熱セプタムとAセプタムに対して縦軸の範囲を10倍にしたTICを示す。ブリード量が最も低い高耐熱セプタムで保温温度300℃の条件において保持時間5-7分にポ

リシロキサン類と起源特定できていないナフタレンなどのピークは検出されたが、その他の小さいピークはS/Nが20未満であり、微量成分分析においても支障ないレベルであった。Aセプタムでは保持時間5.3分に低分子量シロキサン類の大きなピークが検出され、保持時間13分まで高分子量のポリシロキサン類と多種成分がブリードした。また、300℃で熱分解生成物と推測されるテトラデカンが検出されたが、低いブリード量であった。一方、Bセプタムでは、ポリシロキサン類が大量ブリードするため、保温温度200℃以上の分析に供することは困難であり、流路等の致命的な汚染も懸念された。

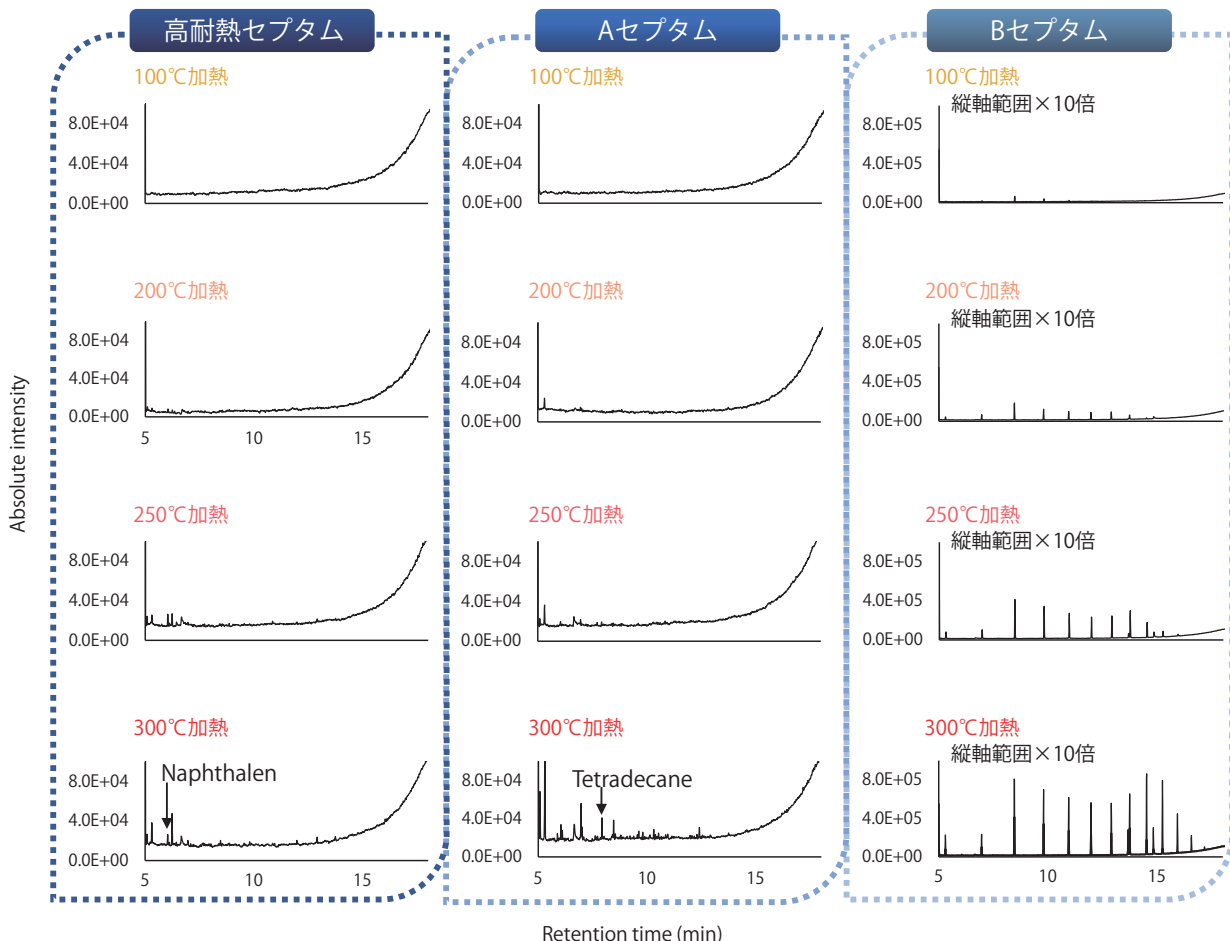


Fig. 1 保温時間5分、保温温度100、200、250、300℃の条件で分析したブランク試料のTIC

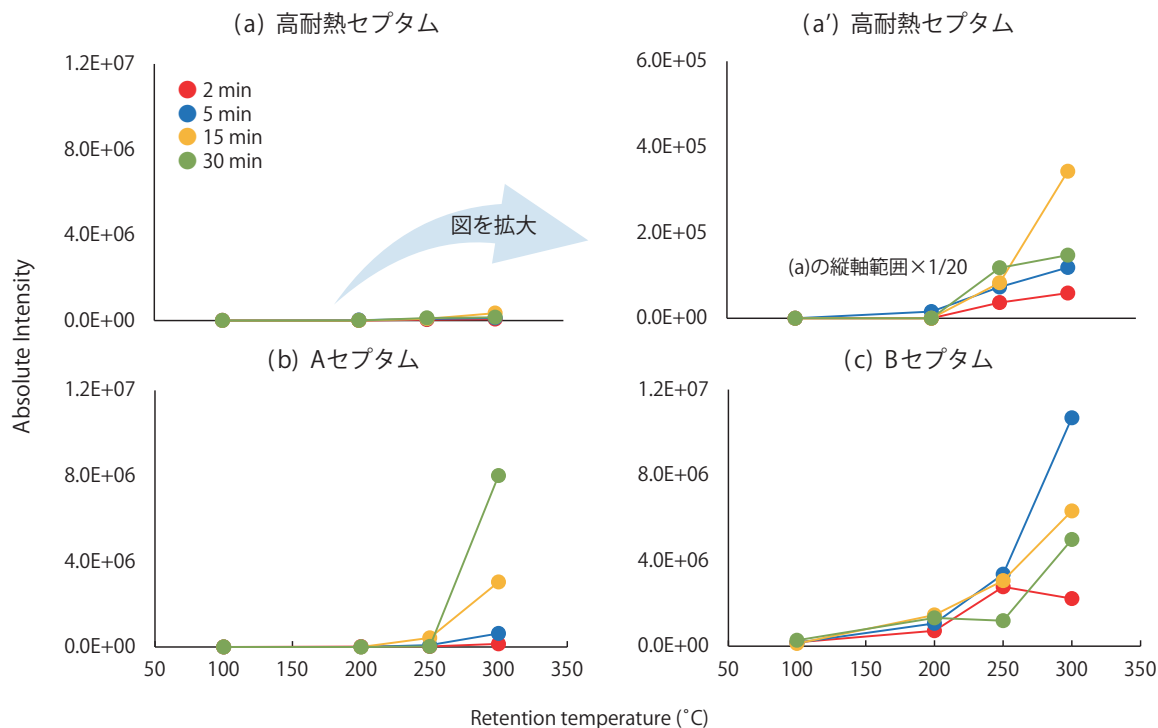


Fig. 2 保温温度と保温時間を変化させたときのセプトラム由来のブリード量変化

各セプトラムで密栓した空のバイアルの保温温度及び保温時間を変化させたときのブリード量の変化をFig. 2に示す。ブリード量はTICでS/Nが10以上となるピーク面積を積算して評価した。高耐熱セプトラムは300 °Cまで良好な状態を維持していた (Fig. 2 (a))。高耐熱セプトラムのブリード量は、セプトラムA及びBよりも極めて少なかったため、Fig. 2(a)の縦軸の範囲を1/20にした結果をFig. 2(a')に示す。

高耐熱セプトラムは、250 °Cから極少量のブリードが始まり300 °Cまで僅かに増加し、保温時間15分のとき最大となったが、S/Nは最も大きいピークが35程度であり、十分に低いブリード量を維持していた。Aセプトラムは、250 °Cまでいずれの保温時間でもブリード量は少なかったが、300 °Cになると保温時間に応じて大幅に増加した (Fig. 2(b))。Bセプトラムはオープン温度が100 °Cでもポリシロキサン類のピークが検出され、高温になるほどブリード量は大きく増加した (Fig. 2(c))。また、オープン温度300 °C、保温時間5分で最大となり、長時間保温すると減少する傾向がみられた。これはバイアル中で分解縮合などの副反応により、さらに高分子量の物質に変化したことを示唆する結果であり、ヘッドスペースサンプリングの流路汚染や故障を引き起こすことが懸念された。

3-2. ピンホールの影響評価

通常セプトラムにピンホールを2回以上開けて使用する方法は推奨されない、その理由はピンホールを開けることにより、ポリイミドにコーティングされていないゴムの部分が露出し、ゴムからシロキサン等不純物がブリードするためである。今回、セプトラムを厳しい条件下で評価するため、セプトラムで密栓した後、マイクロシリンジで標準物質や試料を添加する場合を想定した評価を行った。実験方法は、ピンホールを開けたブランク試料の保温温

度と時間を変化させ、各セプトラムからのブリード量を確認した (Fig. 3)。高耐熱セプトラムとAセプトラムのブリード量は、保温温度300 °Cの条件下でピンホール有の状態はピンホール無の状態に対してそれぞれ1.4倍と1.8倍であった。また、高耐熱セプトラムの総ブリード量は極めて低く、シリンジポンプにより試料等を後添加しても分析精度に影響しないことが分かった。一方、Bセプトラムはピンホール無の状態の2.8倍に上昇した。Bセプトラムは200 °C以上で保温すると低分子量から高分子量の複数のポリシロキサン類が大量にブリードするため、分析精度に大きく影響することが推測された。

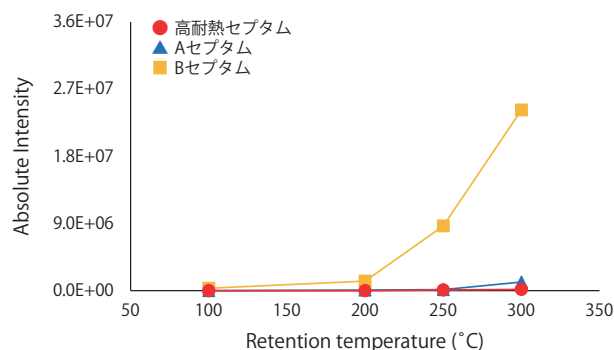


Fig. 3 ピンホールをセプトラムに開けて保温温度を変化させたときのブリード量の変化 (保温時間5分)

3-3. 耐溶媒性評価

アセトン、n-ヘキサン、メタノール、及びトルエンを5 μL 添加し、直ちに密栓したHSバイアルを100-300 $^{\circ}\text{C}$ で5分間保温したときの各セプタムの総ブリード量の変化をFig. 4に示す。また、各セプタムに対してブリードを起こしやすいアセトン溶媒を添加しない場合と添加した場合の高耐熱セプタム及びBセプタムのTICをFig. 5に示す。アセトン、メタノール、及びトルエンを添加した場合は、ブリード量は高耐熱セプタムが最も低く、脂肪酸エステルなどのブリード量が微増するだけであった。一方、Bセプタムはアセトン添加で総ブリード量が4.4倍に増加し、特に保持時間

8-13分で検出されたポリシロキサン類のピーク強度が大きく増加した。Bセプタムを除いてブリード量はメタノール（高極性）が最も低く、n-ヘキサン（低極性）が最も高く、溶媒特性によりブリード量が変化した。また、n-ヘキサンの添加によるブリードの挙動は他の溶媒と異なり、保持時間5-7.5分の範囲に特定できない複数の大きなピークが出現し、250 $^{\circ}\text{C}$ でブリード量が頭打ちとなる変化が確認された。アセトン、メタノール、及びトルエンを添加溶媒として分析する場合、高耐熱セプタム及びAセプタムでは300 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱保温可能であるが、n-ヘキサンを使用するとすべてのセプタムでブリードによる分析精度への影響が懸念された。

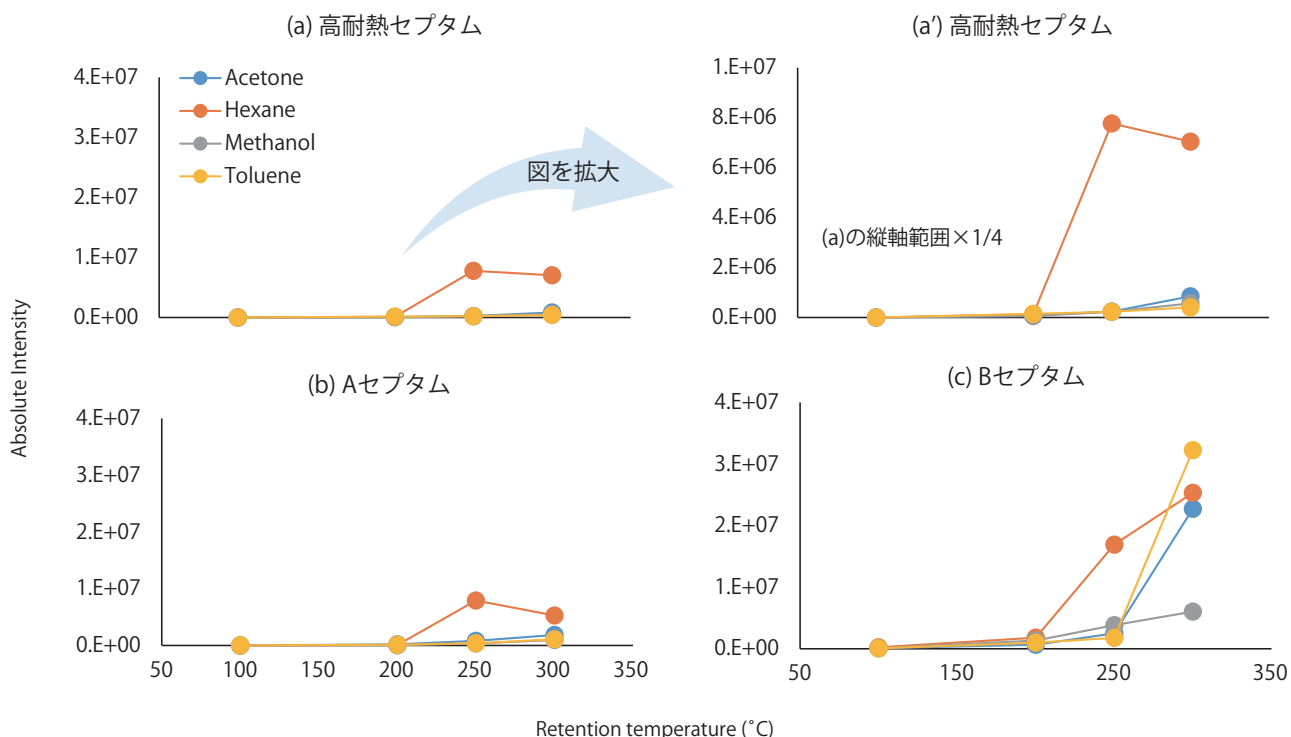


Fig. 4 添加する溶媒による総ブリード量の変化（保温時間5分）

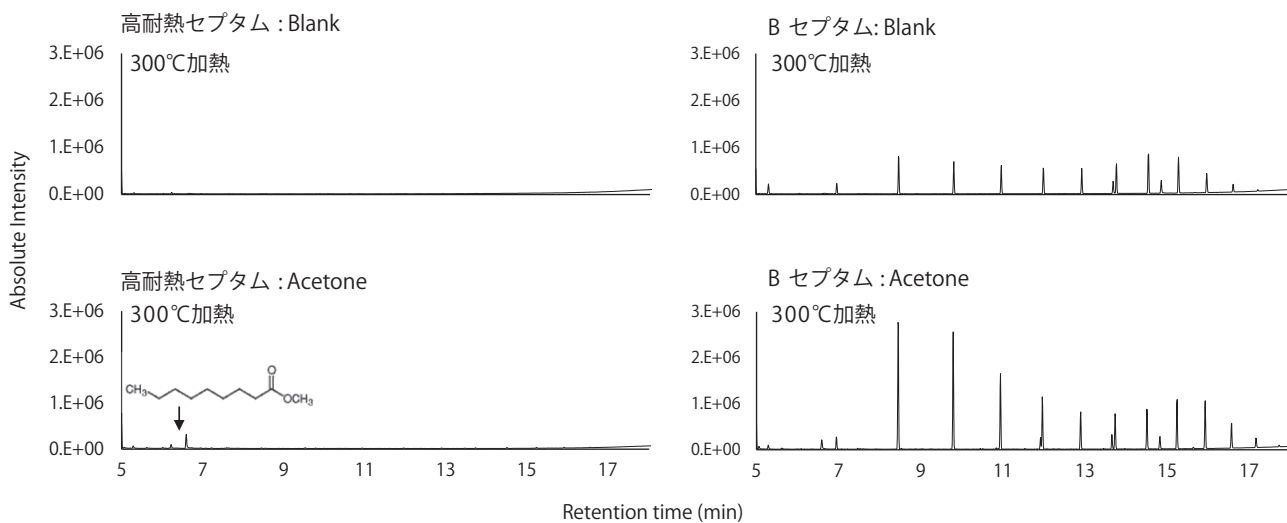


Fig. 5 溶媒添加及びアセトン添加条件における高耐熱セプタムとBセプタムのTIC（保温時間5分、保温温度300 $^{\circ}\text{C}$ ）

4. 高耐熱セプタムの分析適用例

4-1. HS-GC/MSを用いた多環芳香族類 (PAHs) の迅速分析法

ハイボリュームエアサンプラで捕集した大気PM2.5に含まれるPAHsの測定はソックスレー、超音波及び超臨界による複雑な抽出操作を含んだ前処理を必要とし、十分な回収率と再現性を確保するためには極めて高い分析技術が必要である。そのため、自動前処理オンライン分析システムであるHS-GC/MSを用いたPAHsの迅速定量法について検討した (Fig. 6)。

PM2.5 捕集ろ紙試料を角形穴あけポンチで25.5 mm × 15.5 mmに抜き取り、バイアルに入れた。PAHsは高温条件で酸素が共存するとHSバイアル中で酸化分解が進行するため、HSバイアル

内部を窒素ガスでパージし、高耐熱セプタムを用いて密栓した。その後、マイクロシリンジを用いて2.5 µg/mLの16種PAHs標準混合物質 (トルエン溶液) を5 µL添加して試料を調製した。

HSサンプラの条件は保温温度300 °C、保温時間2.5分間とし、GCとMSはTable 1の条件にて分析を行った。得られたPAHsのマスキロマトグラムをFig. 7に示す。PAHsの種類により回収率が異なるなど課題は多いが、PAHs各成分のピークを優れた再現性で得ることができた。しかし、PTFEフィルムを用いたセプタムより高耐熱セプタム (PIフィルム) でのPAHsの回収率が50%程度低くなる傾向を示し、PI表面での分解が懸念された。また、PAHsは容器への吸着と共存物質との反応が懸念されるため、HSバイアル中におけるPAHsの分解とPM2.5マトリックスによる固気吸着平衡の影響について十分に考慮した分析法の開発が必要である。

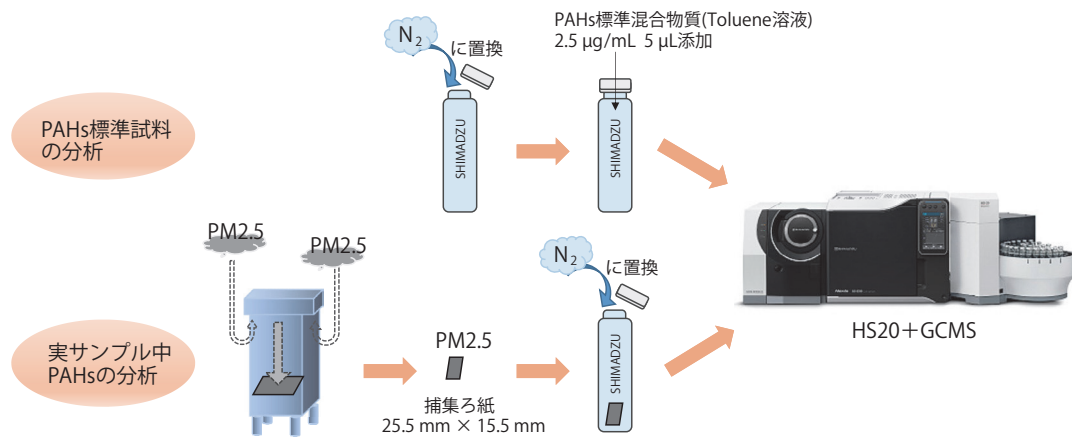


Fig. 6 PM2.5捕集ろ紙上に含有するPAHs濃度の迅速定量法の分析概略図

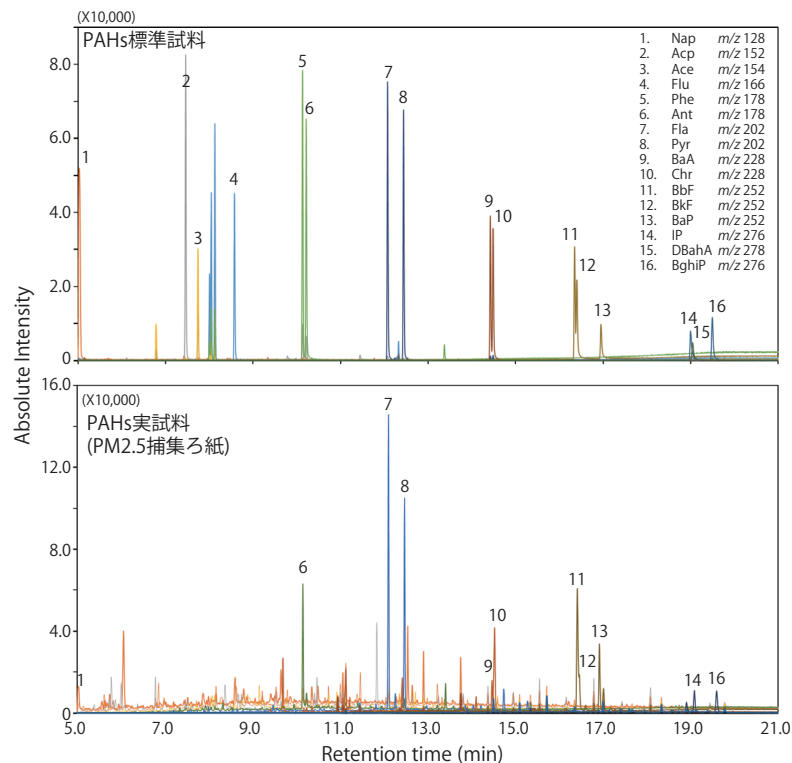


Fig. 7 HS-GCMSを用いて分析した各PAHのマスキロマトグラム (SIMモード)

4-2. 反応容器として使用したHS-GC/MSのアプリケーション

初らは、高耐熱セプトラムにより密栓したHSバイアルを廃棄物焼却処理装置の中和集塵装置であるバグフィルター内の特定の反応環境を再現するために用いた (Fig. 8) ^{1), 2)}。

バグフィルターは表面に高反応性消石灰が塗布され、酸性ガスを中和すると共に飛灰を集塵する機能を持つ。HSバイアルを高反応性消石灰と酸性物質等を添加し、HS-GCMSを用いて高温条

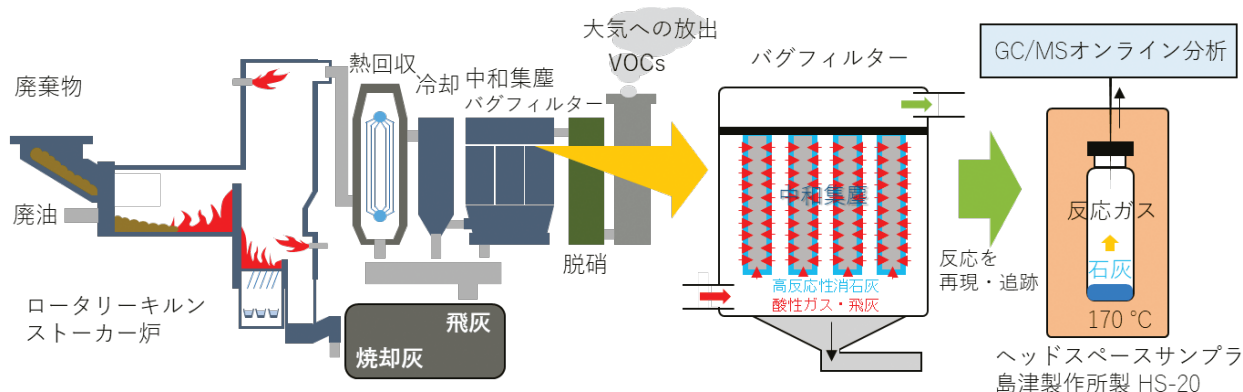


Fig. 8 廃棄物焼却処理施設バグフィルター上の反応環境を再現した分析法のイメージ図

これら再現実験により、バグフィルター上の非意図的な反応によりアルデヒド類及び1,4-ジオキサンが生成し環境中に放出される機構を解明することができた。本法は高耐熱セプトラムを使用し

件下固気界面における反応で生成したガス成分をオンラインで定性、定量評価した。燃焼ガスに残存または再合成により生じたアルコール類と高反応性消石灰との反応を再現した実験では、HSバイアルに高反応性消石灰を入れ、アルコール類を添加後、内標準物質のフルオロベンゼンのトルエン溶液を加え、Table 2 に示した条件で分析した。得られたTICをFig. 9に示す。

たHSバイアルを反応容器として用い、反応生成物をオンラインで追跡することができる新たな手法となりうる。

Table 2 HSバイアルを反応容器として用いて分析する際のHS-GCMSの分析条件

システム構成	
HS	: HS-20 (島津製作所)
GC/MS	: GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)
カラム	: CP-Sil 5 CB for formaldehyde (60 m×0.32 mmI.D., df=8.00 μm)
HS	
オープン温度	: 170 °C
サンプルライン温度	: 200 °C
トランスファーライン温度	: 200 °C
注入モード	: ループタイプ
バイアル加圧用ガス圧力	: 150 kPa
バイアル保温時間	: 20 min
バイアル加圧時間	: 1 min
GC	
キャリアガスコントロール	: 線速度 40.0 cm/sec
カラム流量	: 1.19 mL/min
注入モード	: スプリットモード (1:15)
昇温プログラム	: 35 °C (5 min) → 5 °C/min → 290 °C (10 min)
MS	
インターフェース温度	: 300 °C
イオン源温度	: 240 °C
検出器電圧	: 1.2 kV

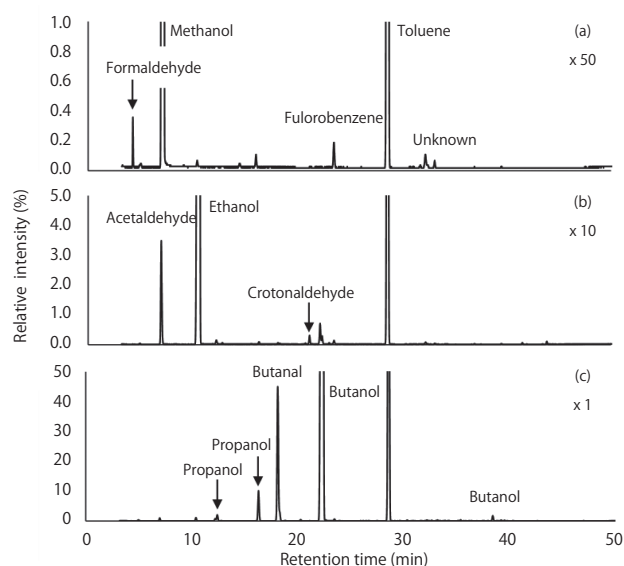


Fig. 9 HSのバイアルを反応容器として用い、高反応性消石灰とアルコール類 (a:メタノール、b:エタノール、c:ブタノール) との反応を追跡した実験のTIC

5. 考察

開発された高耐熱セプタムは、ヘッドスペースサンブラHS-20で設定可能な上限の保温温度300℃に設定しても分析精度に影響を与えるブリードが発生しないことが確認された。また、耐溶媒性に優れ、密栓後シリンジポンプにより試料溶液を添加してもブリードへの影響は僅かであることが分かった。他社製の2種の300℃まで利用可能なセプタムと比較してすべての条件で最も低いブリード量であった。

本高耐熱セプタムを使用した分析適用例として試みたPAHs定量法において、高温条件下で低ブリードを維持できる高耐熱セプタムにより、ヘッドスペースサンブラHS-20を用いた新たな分析への展開が期待できる結果が得られた。しかし、PIフィルム表面でのPAHsの分解が懸念され、微量分析に供するためには表面改質などの改善が必要である。

一方、高耐熱セプタムは耐薬品性、耐温度性に優れるため、定量や定性の分析用途のみにとどまらず、反応容器として用いることも可能であった。

参考文献

- 1) 初雪, 布施泰朗, 分析化学, 65 (5), pp. 339-342 (2019)
- 2) X. Chu, Y. Fuse, T. Sasaki, I. Aizawa, M. Oguchi, Y. Miyake, *Anal. Sci.*, December 2019, Vol. 35, 1347-1352.

Gas Chromatograph Mass Spectrometer GCMS-QP2020 NX

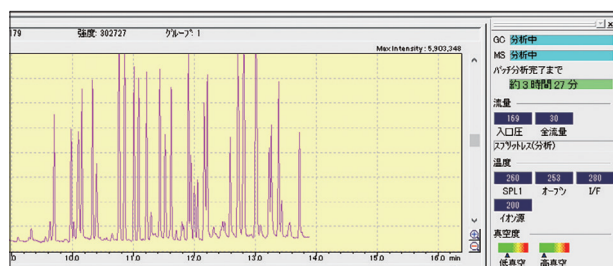
ラボの可能性を最大限に拓ける
Smartソリューション

さまざまな分野で利用されるGC-MSは、今や分析の汎用機となっています。その中で、装置のさらなるコストパフォーマンスの向上、利用するユーザーのワークライフバランスが期待されています。GCMS-QP2020 NXは、分析のあらゆる場面に対する効率化を提案し、ラボの可能性を最大限に拓けます。

待機時間を正確に把握するアクティブタイムマネジメント

分析の汎用機となっているGC-MSは、1台でさまざまな用途の分析に利用されています。

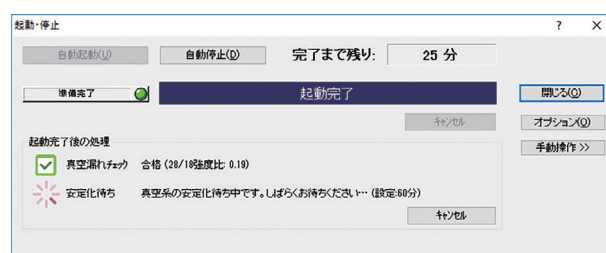
アクティブタイムマネジメントは、メンテナンスやシステム切り替えなどにかかる時間や複数ユーザーで利用される際に発生する待機



連続分析におけるタイムマネジメント



時間を適切に管理します。装置の待機時間を低減して稼働時間（アクティブタイム）を伸ばすことにより、さらなる効率的な運用を図れます。

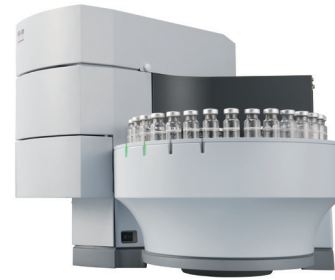


装置の起動停止におけるタイムマネジメント

HS-20 ヘッドスペースサンブラ

性能と使いやすさを追求した革新的システム

揮発性成分分析への最適なソリューションとしてHS-20は開発されました。卓越した基本性能とユーザーフレンドリーなデザインは、研究部門から品質管理まであらゆる分析を強力にバックアップします。



1 優れた基本性能

高い再現性と低いキャリアオーバーによって、いつでも正確な定量ができます。また、最高温度300℃のオープンにより、高沸点化合物の分析にも対応しました。

2 使いやすいデザイン

使いやすさを追求したユーザーフレンドリーなデザインにより、簡単に迷わずサンプルをトレイにセットすることができます。また、ニードルやサンプルループ、トラップなどの消耗部品を装置上面から簡単に交換することができます。

3 優れた操作性

操作方法の取得が容易なユーザーインターフェースとフレキシブルな設定が操作ミスを防ぎます。メソッドの変更履歴を記録するオーディットトレイル、リークテスト結果を記録する機能により、異常な結果の原因のトレースを支援します。

4 優れた拡張性

トラップモデルではヘッドスペースガスを濃縮することで部品、材料からの発生ガスなどの超微量成分の分析が可能です。バーコードリーダーオプションを搭載することで、クロマトデータシステムと連携したサンプル管理が可能です。

5 優れた生産性

ECOモードやシャットダウン機能により、ガスや電力の消費量を低減します。キャリアガスとして水素を安全に使用することも可能です。

仕様、設置条件

型名	トランスファーライン	トラップ
HS-20	ショート (350℃)	なし
HS-20 Trap	ショート (350℃)	あり
HS-20 LT	ロング (200℃)	なし

試料導入方式	Sulfinert® サンプルループ 1mL (標準) 0.2mL、3mL (オプション) またはトラップ (HS-20 Trap)
バイアル数	90本
バイアル	外径 22.5mm×79mm (20mL)、外径 22.5mm×46mm (10mL)、混在可能
バイアル攪拌	5段階
リークチェック	全バイアル自動チェック
バーコードリーダー	オプションで6種類のバーコード読取対応
バイアル保温温度	室温+10~300℃ (設定は0~300℃ 1℃単位設定、精度±0.1℃)
保温バイアル数	最大12本オーバーラップ保温可能
サンプルライン温度	150~300℃ または 室温+10~220℃ (1℃単位設定、精度±0.5℃) ロングトランスファーラインモデル (HS-20 LT) は室温+10~220℃
トランスファーライン温度	室温+10~350℃ (1℃単位設定、精度±0.5℃) ロングトランスファーラインモデル (HS-20 LT) は室温+10~200℃
トラップ	内径2mm×100mm、Sulfinert Tube 充填剤TENAX®-TA (標準) Carboxen®+Carboxen® (オプション)
トラップ冷却温度	-30~80℃ (1℃単位設定、精度±1℃) サンプルライン250~300℃の場合は室温-30℃、150~250℃の場合は室温-40℃、150℃以下の場合は室温-50℃
トラップ加熱温度	0~350℃ (1℃単位設定、精度±1℃)
キャリアガス制御	GC内蔵AFCによる電子制御
バイアル加圧ガス制御	GC内蔵APCによる電子制御
キャリアガス、バイアル加圧ガス	高純度ヘリウム、窒素または水素
PCインターフェース	USB
制御ソフトウェア	LabSolutions LC/GC、GCMSsolution Ver.4と連動して動作 (FDA 21 CFR Part 11対応)
ソフトウェア動作環境	Windows® 10 (32/64Bit)、Waters Empower™3ソフトウェアドライバ
動作保証環境	温度15~30℃、湿度~70%Rh (性能保証18~28℃、温度変動±1.3℃以内)
電源	Max1200VA (HS-20、HS-20 LT)、1500VA (HS-20 Trap)
寸法、重量	553 (W) × 430 (H) × 543 (D) mm、33kg (HS-20、HS-20 LT)、40kg (HS-20 Trap)

GCMS-QPは、株式会社島津製作所の商標です。
Sulfinertは、Restek Corporationの米国およびその他の国における登録商標または商標です。
TENAXは、BUCEM B.V.の登録商標です。
CarboxenおよびCarboxenは、Sigma-Aldrich Co. LLCの米国およびその他の国における登録商標または商標です。
Windowsは、米国Microsoft Corporationの米国およびその他の国における登録商標または商標です。
Empowerは、Waters Corporationの商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 <https://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。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。

初版発行：2020年6月
B改訂版発行：2024年3月
© Shimadzu Corporation, 2024