

Agilent 8890/5977 GC/MSD を用いた キャニスターサンプリングによる環境大気中の 65 種類の揮発性有機化合物の分析

HJ 759-2023 標準の要件を完全に満たすスキャンおよび
SIM モードの両方を用いたメソッド

著者

Youjuan Zhang and Yu-tian Xu
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.

Jun Lu
Markes International
Shanghai, China

概要

このアプリケーションノートでは、ガスサンプリングのためのキャニスターの使用について紹介します。Agilent 5977 シングル四重極質量選択検出器 (MSD) および Markes のマルチガス熱脱着 (TD) を組み合わせた Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC) にサンプルを導入し、大気中または半導体クリーンルーム中の揮発性有機化合物 (VOC) を分析しました。直線性、再現性、検出下限の結果は、中国のメソッド HJ759-2023 の要件を完全に満たしました。このメソッドは、環境ラボおよび半導体クリーンルームの両方で、リファレンスとして広く使用されています。65 種類すべての化合物の直線性相関係数は 0.991 を超え、86 % の化合物で 0.999 を上回る値となりました。再現性の結果は、スキャンモードで 0.3 ~ 6.8 %、SIM モードでは 1.1 ~ 6.7 % でした。サンプル量は 300 mL で、検出下限はスキャンモードで 0.013 ~ 0.113 nmol/mol、SIM モードで 0.002 ~ 0.013 nmol/mol となりました。

はじめに

VOC は身近な有機汚染物質であり、非常に煩わしく有害で、環境に大きな影響を及ぼします。大気環境中の VOC の組成は複雑で、大気における光化学スモッグの主な発生要因の 1 つです。VOC は国内外で研究対象として注目されており、多数の国々が空気品質モニタリングのために一連の規制を行っています。中国、欧州、米国、その他の地域において環境中の VOC の測定は、都市、地域、または国の環境モニタリングステーションだけでなく、一部の製造企業にとっても主要課題となっています。これらの製造企業（ウェハメーカーなど）では、クリーンルーム内の VOC を厳格に制御する必要があります。現在、半導体技術の急速な発展、チップ製造のナノメートルスケールへの進化に伴い、製造環境に対応する要件が強化され続けています。クリーンルーム内にある分子レベルの大気汚染物質を制御することがますます喫緊の課題となっています。VOC は厳格に管理する必要がある分子レベルの大気汚染物質の 1 つです。クリーンルームにおける VOC の主な発生源には、内装の材料、設備の材料、洗浄剤、屋外の空気などがあります。¹ 環境大気中の VOC 汚染物質は、半導体ウェハ表面の汚染、接続ワイヤの腐食、製品品質を危うくするその他の問題の原因となります。したがって、VOC 汚染物質は、ウェハの産業発展と歩留まりに影響を及ぼす主要因となっています。

環境大気中の VOC の分析において、熱脱着ガスクロマトグラフィー/質量分析 (TD-GC/MSD) は、環境モニタリングラボおよび半導体業界のクリーンルームの両方で、主に検出のために使用されています。サンプルを採取する一般的な方法は 2 つあります。1 つは、サンプルの捕集と濃縮に吸着チューブを使用し、TD-GC/MSD システムによる分析を行う方法です。HJ 734-2014² メソッドでは、24 種類の VOC を検出するために、吸着チューブと TD-GC/MSD を使用することが規定されています。Markes International は HJ734 メソッドに基づくアプリケーションノートを公開しており、その中で、吸着チューブサンプリングメソッドを使用して得られた性能結果が優れていることを明らかにしています。³ 代替メソッドではサンプル採取のために事前に真空にしたキャニスターを使用し、低温濃縮により予備濃縮を行います。HJ759-2023⁴ 標準では、サンプリングにキャニスターを使用し、環境大気中の 65 種類の VOC を同定するメソッドについて詳しく説明しています。

この研究ではリファレンスとして HJ759-2023 メソッドを使用し、キャニスターサンプリングにより 65 種類の VOC の定性/定量分析を実施します。優れた直線性、高い精度、優れた再現性の結果が実証され、流路全体の不活性度、高い感度、TD-GC/MSD システム全体の耐久性が示されました。

実験方法

この研究は、8890 GC と電子イオン化 (EI) イオン源付き 5977 シングル四重極 GC/MSD を組み合わせて実施しました。Markes のマルチガス熱脱着サンプル導入/濃縮システムを使用し、次の 3 つのモジュールを用いました：

- CIA Advantage-xr (CIA)：キャニスターオートサンブラ
- Kori-xr：水分除去モジュール
- Unity-xr：加熱脱着装置

最初に、CIA によって Unity トラップに 3 種類の内部標準 (ISTD) を導入しました。次にサンプルを加熱トランスファーライン経由で CIA Advantage を通して Kori に送り、水分を除去しました。最後にサンプルを Unity のフォーカシングコールドトラップに導入し、濃縮を行いました。最終的に Unity トラップを高温で脱着し、65 種類の VOC と 3 種類の ISTD をすべて GC/MSD に入れて分析を行いました。図 1 は、複合システムの流路を示しています。表 1 と 2 は、システムで使用した機器条件と消耗品をまとめたものです。

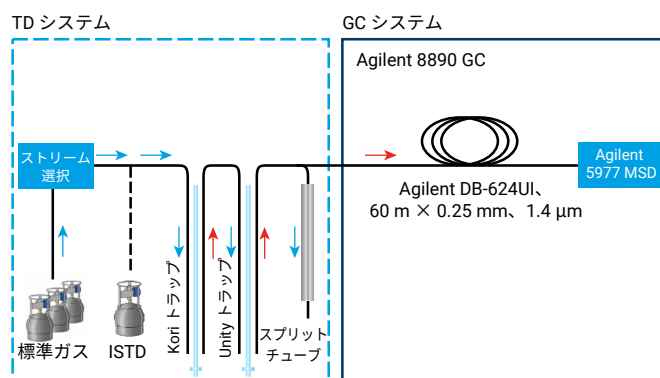


図 1. Markes TD と Agilent 8890/5977 GC/MSD システムの流路図

表 1. TD パラメータ

パラメータ	設定値
機器	マルチガス UNITY-xr、マルチガス CIA Advantage xr、Kori-xr
コールドトラップ	Markes HJ 759 (部品番号 U-HJ759-KXR)
一般	
流路温度	120 °C
サンプリングライン温度	120 °C
プレサンプリング	
サンプルのパーズ時間	0.1 分
サンプルのパーズフロー	50 mL/min
内部標準容量	30 mL
サンプリング	
サンプル量	30 ~ 300 mL
サンプル流量	20、50 mL/min
サンプリング後のパーズ	
サンプリング後のパーズ時間	4 分
サンプリング後のパーズフロー	50 mL/min
CIA サンプリング後のパーズフロー	50 mL/min
Kori 設定	
Kori トラップ低	-30 °C
Kori トラップ高	300 °C
トラップ設定	
トラップパーズ時間	1 分
昇温したトラップパーズ温度	10 °C
トラップパーズ流量	50 mL/min
トラップ低温	-25 °C
トラップ高温	250 °C
トラップ脱着時間	3 分
脱着スプリット流量	2 mL/min

表 2. GC 分析条件

パラメータ	設定値
Agilent 8890 GC	
カラム	Agilent DB-624 UI、60 m × 0.25 mm、1.4 μm (部品番号 122-1364 UI)
キャリアガス	ヘリウム、定流量、1 mL/min
オープンプログラム	35 °C (5 分間)、5 °C/min で 150 °C まで昇温 (7 分間)、10 °C/min で 200 °C まで昇温 (4 分間)
Agilent 5977 MSD	
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
チューニングファイル	Atune.u
測定タイプ	スキャン/SIM、m/z スキャン範囲 35 ~ 500
ゲイン係数	1
ドロアアウトプレート	6 mm

この研究で用いた標準ガスは Zhongce Standards Technology Co., Ltd. (中国・成都) から購入しました。1 本の容器に、65 種類の VOC の混合標準 (それぞれ濃度は約 1 μmol/mol) が入っています。もう一方の容器には 4 種類の化合物が入っています。そのうち 3 種類は ISTD (プロモクロロメタン: ISTD 1、1,4-ジフルオロベンゼン: ISTD 2、クロロベンゼン-d₅: ISTD 3)、4 つ目の化合物は 4-ブロモベンゼン (BFB) です。濃度はすべておよそ 1 μmol/mol です。システム全体、特に質量分析計が適切な条件で動作しているかどうかを確認するために、チューニング評価中、注入のために BFB が必要でした。これらの 2 本の標準ガス容器にはどちらも、バランスガスとして窒素を使用しました。

65 種類の VOC 標準ガスの調製

検量線を作成する前に、1 μmol/mol の標準ガスをそれぞれ 0.5、5、20 nmol/mol に希釈し、キャニスターで保管しました。HJ 759 メソッドの要件に従って、実際のサンプルを可能な限りシミュレートするため、標準ガスも加湿する必要がありました。最終希釈後のキャニスター内の標準ガスの相対湿度は 50 % でした。したがって、J 759 の付録 B に記載の加湿メソッドに準じて、キャニスターの洗浄後、キャニスターに特定の量の脱イオン水を追加しました。次に、希釈ガスとして高純度の窒素 (99.999 % 純度) を使用した静的希釈システムにより、1 μmol/mol の標準ガスをターゲット濃度に希釈しました。表 3 と表 4 に示すとおり、スキャンモードのターゲット濃度はそれぞれ 5 nmol/mol と 20 nmol/mol、SIM モードのターゲット濃度はそれぞれ 0.5 nmol/mol と 5 nmol/mol でした。複数の濃度のキャリブレーションレベルを得るために、CIA によって量を変えて注入しました。

表 3. スキャンモードのための 65 種類の VOC キャリブレーション混合物の調製

スキャン	5 nmol/mol			20 nmol/mol		
	30	60	150	60	150	300
サンプル量 (mL)	30	60	150	60	150	300
キャリブレーションレベル (nmol/mol)	0.5	1	2.5	4	10	20

表 4. SIM モードのための 65 種類の VOC キャリブレーション混合物の調製

SIM	0.5 nmol/mol			5 nmol/mol		
	60	150	300	60	150	300
サンプル量 (mL)	60	150	300	60	150	300
キャリブレーションレベル (nmol/mol)	0.1	0.25	0.5	1	2.5	5

ISTD ガスの調製

1 $\mu\text{mol/mol}$ の ISTD を高純度窒素により直接 50 nmol/mol に希釈しました。HJ 759 メソッドに細説されているように、システムに送られたサンプル量は 300 mL でした。CIA を通じて 30 mL をシステムに導入することにより、300 mL のサンプルに配分された内部標準の対応する濃度は 5 nmol/mol でした。

HJ 759 メソッドではサンプル採取のためにキャニスターが必要です。65 種類の VOC の一部は高極性で、吸着されやすかったため、不活性化キャニスターを使用する必要がありました。さらに、極性化合物または高沸点化合物が内部で吸着するのを低減するため、キャニスターを念入りに洗浄する必要がありました。高純度窒素が充填されたキャニスターを用意することが推奨されます。サンプルの各バッチを分析する前に、キャニスターとシステムのブランクチェックを実行する必要があります。

結果と考察

TD パラメータの最適化

実際のサンプルの湿度をシミュレートするために、調製の間に標準ガスに 50 % の加湿処理を施しました。UNITY-CIA Advantage-xr Kori-xr 機器はガス相サンプルの湿度を効率的に処理する Dry Focus3 を採用することで、GC カラムの寿命を延ばし、MSD のイオン源洗浄の頻度を低減しつつ、堅牢な結果を確保しました。

Dry Focus3 は、高湿度サンプルの水分除去、フォーカシング、注入のための 3 段階の自動プロセスです。図 2 に 3 段階プロセスを示します。ステップ 2 ではコールドトラップの温度プログラムパージを利用し、HJ 759 で必要とされる強い吸着剤に貯まった水分を除去します。少量の水分でも、質量分析計のイオン化効率が影響を受け、水と共溶出するターゲット化

ステップ 1 – サンプリング

サンプルは水分除去トラップを通して、フォーカシングトラップでの成分の濃縮前に、選択的に水分が除去されます。

ステップ 2 – トラップパージ

フォーカシングトラップの温度プログラムパージにより、捕集されたすべての成分を保持しつつ、水分を除去できます。

ステップ 3 – 脱着

フォーカシングトラップはキャリアガスを逆方向から流しながら急速に加熱され、成分を GC カラムへと注入します。同時に、乾燥トラップは次のサンプルのために再生されます。

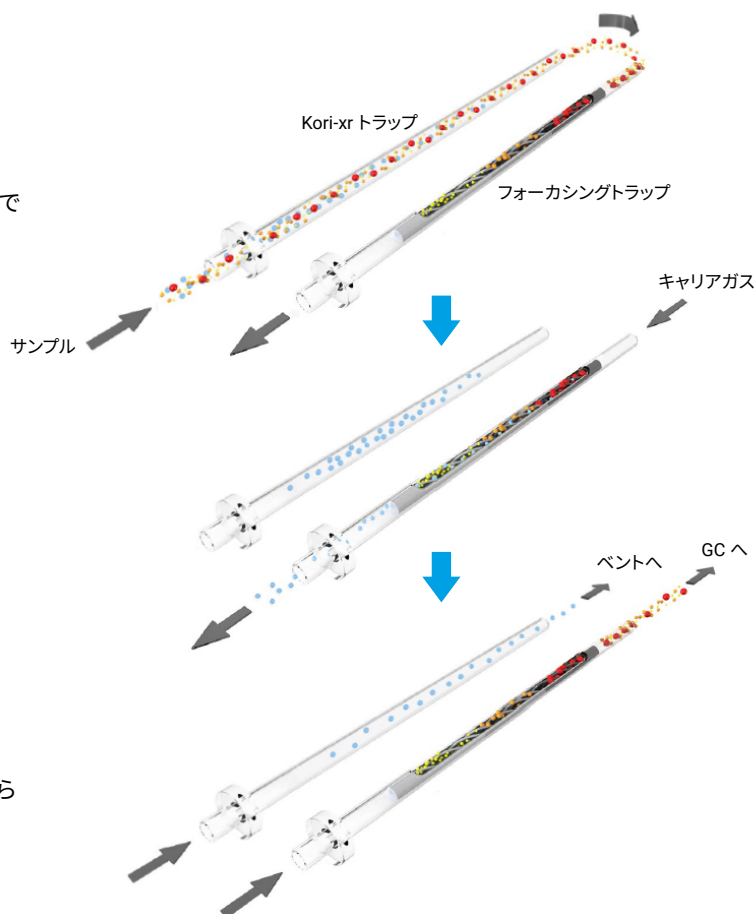


図 2. 概略図は Dry Focus3 の全プロセスを示しています。

化合物に非常に大きな影響をもたらす可能性があります。この研究では、 -25°C での成分トラップによりターゲット化合物の高感度検出を実現するとともに、パージ時の温度を最適化することで水分を除去しました。パージ温度がより高く、時間がより長くなるほど、より早く揮発性の高いターゲット化合物はブレイクスルーを生じ始め、Unity トラップから消失し

ます。パージ温度が低すぎたり、時間が短すぎたりすると、有効な水分除去効果が得られません。図 3 と図 4 に、 10°C の最適化された昇温パージ条件と、1 分間の 50 mL/min のパージフローを示します。これにより、揮発性の高いターゲット成分のリテンションと、有効な水分除去のバランスが図られます。

— 10°Cに昇温したトラップパージ温度で1分間
— トラップパージ時の昇温なし

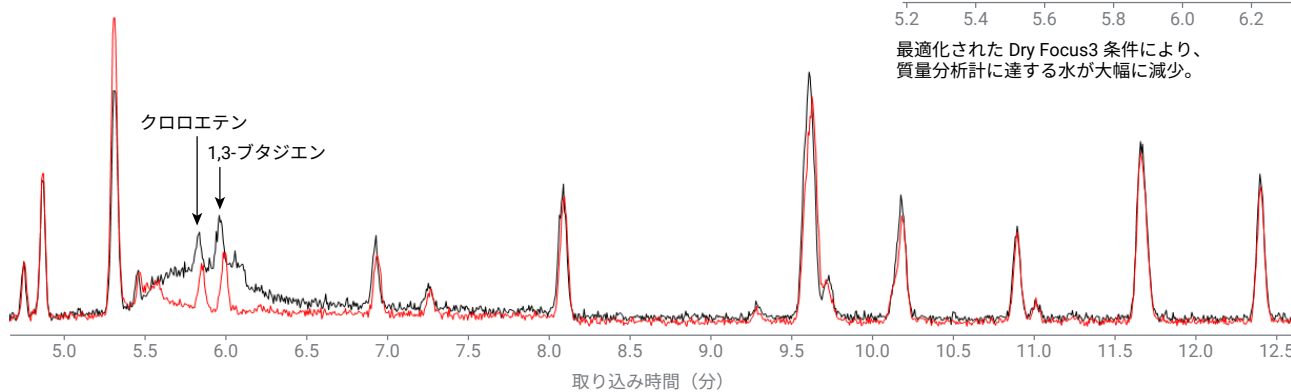


図 3. 「トラップパージ時に温度を上げる」機能あり/なしでの、スキャンモード (m/z 35 からスキャン) でのクロマトグラムの比較。水分チェックのために、 m/z 12 からスキャンを実施

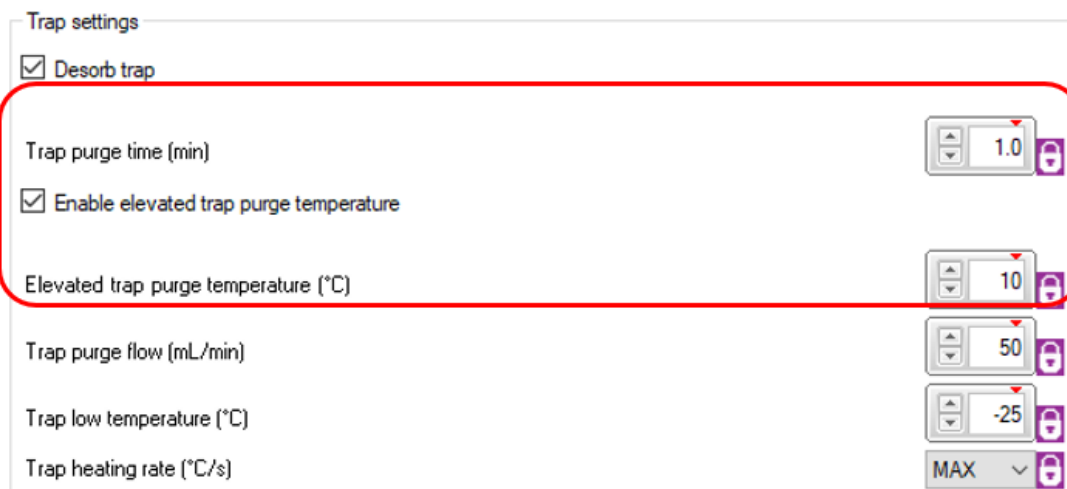


図 4. TD ソフトウェアで「トラップパージ時に温度を上げる」機能を有効にします。

スキャンモードの結果

ターゲット定量分析と、未知の化合物の定性分析の両方のために、スキャンモードを使用します。ライブラリ検索機能を用いて、未知のピークの質量スペクトルをライブラリの標準の質量スペクトルと比較し、簡便な定性結果を得ることができます。図 5 は、65 種類の VOC に対し、フルスキャンモードで取得した 2.5 nmol/mol 標準ガスのトータルイオンクロマトグラム (TIC) です。すべての化合物ピークはシャープで左右対称です。1,4-ジオキサンやイソプロパノールなど、一部の極性化合物では、サンプルの相対湿度が 50 % の場合でも優れたピーク形状が維持されます。ほとんどの化合物はベースライン分離を達成しましたが、少数の化合物は共溶出しました。定量中に異なる定量イオンを選択できるため、定性/定量分析の精度には影響しません。図 5 には、65 種類の VOC および 3 種類の ISTD に加え、BFB ピークも示されています。これは、BFB が標準ガス容器で 3 種類の内部標準物質により調製されたためです。したがってスキャンモードで BFB のピークを確認できます。反対に、SIM モードでは、ターゲット物質と ISTD 物質のイオンのみが採取されたため、SIM モードの TIC で BFB のピークは確認できません (図 7)。

0.5 nmol/mol から 20 nmol/mol までの 6 つの濃度に対し、ISTD メソッドに基づき検量線を作成しました。すべての化合物で最良の直線性を得るために、6 mm ドローアウトプレートを使用しました。各キャリブレーションレベルで、ISTD メソッドにより平均相対レスポンス係数 (RRF) を求めました。パーセント相対標準偏差 (%RSD) の RRF は分析対象のすべての物質で 28 % 未満でした。線形曲線の近似に関して、各成分の相関係数 (R^2) は 0.994 以上であることがわかりました (図 5)。

再現性は、0.5 nmol/mol (低)、2.5 nmol/mol (中)、10 nmol/mol (高) 濃度で、8 回の繰り返し分析から面積の相対標準偏差 (RSD) を計算し、評価しました (図 6)。表 5 は、総体的な面積 %RSD が 0.3 % ~ 6.8 % であったことを示しています。中濃度/高濃度の場合、ほとんどの化合物の面積 %RSD は 3 % 未満でした。低濃度では、小さいピーク面積により、RSD は若干大きくなり、ほとんどの化合物の %RSD は 3 % から 4 % の範囲になりました。

この研究では、0.5 nmol/mol の標準ガスを用いて、8 回の繰り返し試験を実施し、メソッド検出下限 (MDL) を算出しました。個々の化合物の濃度を線形方程式で計算して、その後、標準偏差を計算し、3 を掛けて MDL を求めました。その結果、65 種類の VOC の検出下限は、0.013 ~ 0.113 nmol/mol の範囲でした (表 5)。

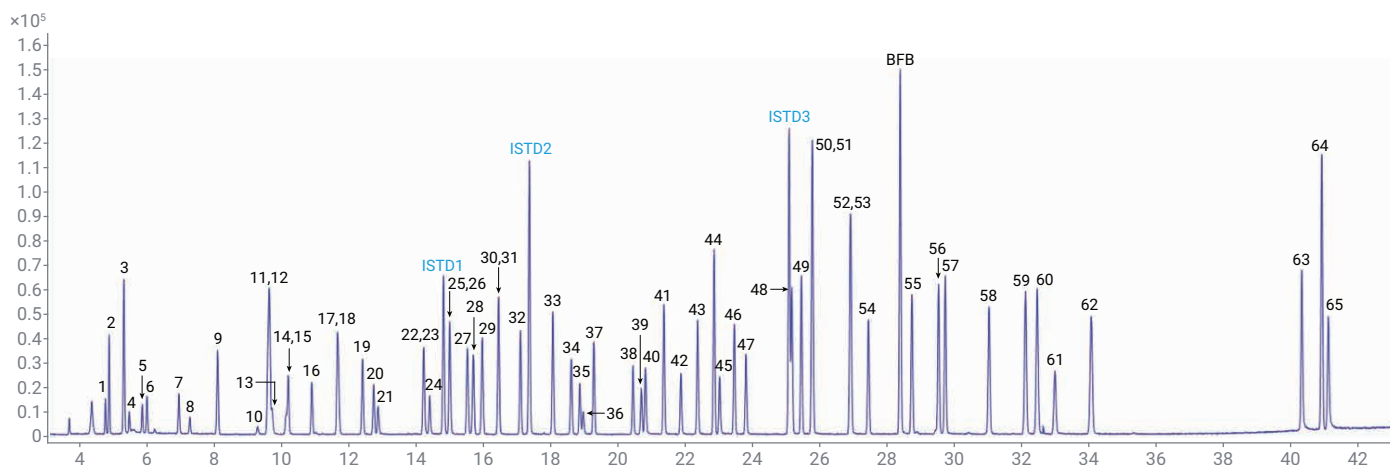


図 5. スキャンモードにおける濃度 2.5 nmol/mol での 65 種類の VOC のトータルイオンクロマトグラム

表 5. スキャンモードでの 65 種類の VOC の直線性、再現性、MDL の結果 (次のページに続く)

No.	物質名	RT	m/z	RRF %RSD	CF R2	面積 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
						低	中	高		
1	プロペン	4.813	41	5.7	0.9984	1.9	1.5	1.5	0.039	1
2	ジクロロジフルオロメタン	4.929	85	3.1	0.9996	2.9	0.9	0.6	0.032	1
3	1,1,2,2-テトラフルオロ-1,2-ジクロロエタン	5.36	134.9	3.3	0.9993	2.7	1.2	0.7	0.041	1
4	クロロメタン	5.515	50	8.1	0.9956	6.3	2.5	2.8	0.113	1
5	クロロエテン	5.921	62	3.4	0.9996	2.7	0.8	0.9	0.040	1
6	1,3-ブタジエン	6.045	54	4.3	0.9997	5.1	1.9	1.7	0.072	1
7	ブロモメタン	7.00	94	7.2	0.9941	5.1	0.8	1.1	0.069	1
8	クロロエタン	7.331	64	3.6	0.9997	4.4	1.7	0.5	0.056	1
9	トリクロロフルオロメタン	8.134	101	3.6	0.9995	2.3	0.3	0.6	0.039	1
10	アクロレイン	9.325	56.1	8.6	0.9997	6.6	2	2.2	0.067	1
11	1,1-ジクロロエチレン	9.63	96	5.0	0.9997	3.6	1.4	1.4	0.050	1
12	1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロロエタン	9.671	150.9	2.8	0.9995	2.9	1.3	1.3	0.047	1
13	アセトン	9.762	58	2.2	0.9999	4.1	1.5	2	0.064	1
14	イソプロピルアルコール	10.187	45	7.5	0.9988	4.6	1.3	1.9	0.056	1
15	二硫化炭素	10.236	76	3.1	0.9997	2	0.8	0.6	0.023	1
16	ジクロロメタン	10.937	84	3.8	0.9996	3.4	1.6	1	0.041	1
17	trans-1,2-ジクロロエチレン	11.693	96	4.3	0.9996	5.1	1.6	1.3	0.072	1
18	メチル-tert-ブチルエーテル	11.73	73	9.0	0.9997	3.1	1.6	2.2	0.033	1
19	n-ヘキサン	12.435	57	6.1	0.9997	2.8	1.4	1.6	0.033	1
20	1,1-ジクロロエタン	12.766	63	3.9	0.9995	2	1.4	1	0.039	1
21	酢酸ビニル	12.9	43	13.2	0.9996	4.3	1.3	2.2	0.044	1
22	cis-1,2-ジクロロエチレン	14.246	96	4.1	0.9997	2	1.3	1.7	0.027	1
23	2-ブタノン	14.272	72	8.6	0.9997	6.8	1.3	2.3	0.068	1
24	酢酸エチル	14.433	43	10.1	0.9998	5.3	2	1.4	0.059	1
25	トリクロロメタン	15.02	83	4.5	0.9998	1.7	0.7	0.8	0.041	2
26	テトラヒドロフラン	15.038	72	12.3	0.9997	5.8	1.3	1.7	0.058	1
27	1,1,1-トリクロロエタン	15.548	97	3.1	0.9998	3.3	0.7	2.4	0.048	2
28	シクロヘキサン	15.721	84	5.9	0.9997	2.8	1.9	3.3	0.027	2
29	四塩化炭素	15.983	116.9	3.3	0.9997	3	1.1	3.2	0.031	2
30	1,2-ジクロロエタン	16.471	62	4.4	0.9999	3.1	1.2	1	0.048	2
31	ベンゼン	16.471	78	5.3	0.9998	1.2	0.5	1.6	0.031	2
32	ヘプタン	17.117	43	6.8	0.9998	4.1	1.4	2.1	0.046	2
33	トリクロロエチレン	18.081	130	5.9	0.9999	2.9	1.1	1.6	0.042	2
34	1,2-ジクロロプロパン	18.627	63	2.7	0.9999	3.3	1.7	1.7	0.039	2
35	メタクリル酸メチル	18.888	100.1	17.4	0.9991	4.8	1.7	2.8	0.058	2
36	1,4-ジオキサン	18.995	88	11.3	0.9951	3.5	2.3	2	0.058	2
37	ブロモジクロロメタン	19.296	83	4.0	0.9999	3.1	1.1	1	0.041	2
38	cis-1,3-ジクロロプロペン	20.459	75	6.7	0.9996	3	0.7	2	0.045	2
39	ジメチルジスルフィド	20.709	94	17.2	0.9978	3.8	2.1	3.1	0.027	2
40	メチルイソブチルケトン	20.839	43	8.6	0.9991	3.2	1.7	2.1	0.040	2
41	トルエン	21.376	91	4.4	0.9999	1.4	1.1	1.7	0.027	2
42	trans-1,3-ジクロロプロペン	21.882	75	8.5	0.9997	2.9	1.2	2.2	0.036	2
43	1,1,2-トリクロロエタン	22.38	96.9	3.2	0.9997	1.7	1.1	1.4	0.032	2
44	テトラクロロエチレン	22.863	165.8	5.6	0.9997	1.6	0.8	1.7	0.046	2
45	2-ヘキサノン	23.042	43	12.4	0.9989	3.7	1.2	1.9	0.047	2

No.	物質名	RT	m/z	RRF %RSD	CF R2	面積 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
						低	中	高		
46	ジブロモクロロメタン	23.467	128.8	4.5	0.9998	1.7	1	1.6	0.029	2
47	1,2-ジブロモエタン	23.815	106.9	3.9	0.9999	2.6	1.8	1.6	0.041	2
48	クロロベンゼン	25.169	112	3.2	0.9999	1.4	1.2	1.6	0.019	3
49	エチルベンゼン	25.455	91	6.9	0.9998	2.5	0.8	1.7	0.020	3
50,51	<i>m,p</i> -キシレン	25.778	91	8.9	0.9998	2.4	0.8	1.4	0.013	3
52	<i>o</i> -キシレン	26.898	91.1	9.3	0.9998	3.1	0.8	2.1	0.027	3
53	スチレン	26.924	104	15.3	0.9997	3.4	0.4	1.4	0.027	3
54	ブロモホルム	27.449	173	6.2	0.9997	3.2	1.3	2.1	0.036	3
55	1,1,2,2-テトラクロロエタン	28.735	83	6.4	0.9997	3.3	1.1	2.4	0.034	3
56	<i>p</i> -エチルトルエン	29.528	105.1	17.6	0.9996	1.8	1.7	2.2	0.016	3
57	1,3,5-トリメチルベンゼン	29.729	105.1	19.6	0.9997	3.1	1.7	1.9	0.024	3
58	1,2,4-トリメチルベンゼン	31.029	105	22.3	0.9996	4.7	1.3	2.3	0.029	3
59	1,3-ジクロロベンゼン	32.115	146	8.4	0.9998	3.4	1	1.8	0.032	3
60	1,4-ジクロロベンゼン	32.46	146	9.3	0.9998	3.8	0.9	2.2	0.032	3
61	塩化ベンジル	32.984	91	27.8	0.9988	3.2	1.4	2.6	0.024	3
62	1,2-ジクロロベンゼン	34.065	145.9	10.3	0.9997	3.6	0.6	2.4	0.036	3
63	1,2,4-トリクロロベンゼン	40.312	179.9	11.4	0.9992	4.7	2.6	2.3	0.054	3
64	ヘキサクロロブタジエン	40.908	224.8	11.3	0.9996	4.6	1.4	1.6	0.046	3
65	ナフタレン	41.101	128	22.4	0.9986	4.9	2.4	2	0.042	3

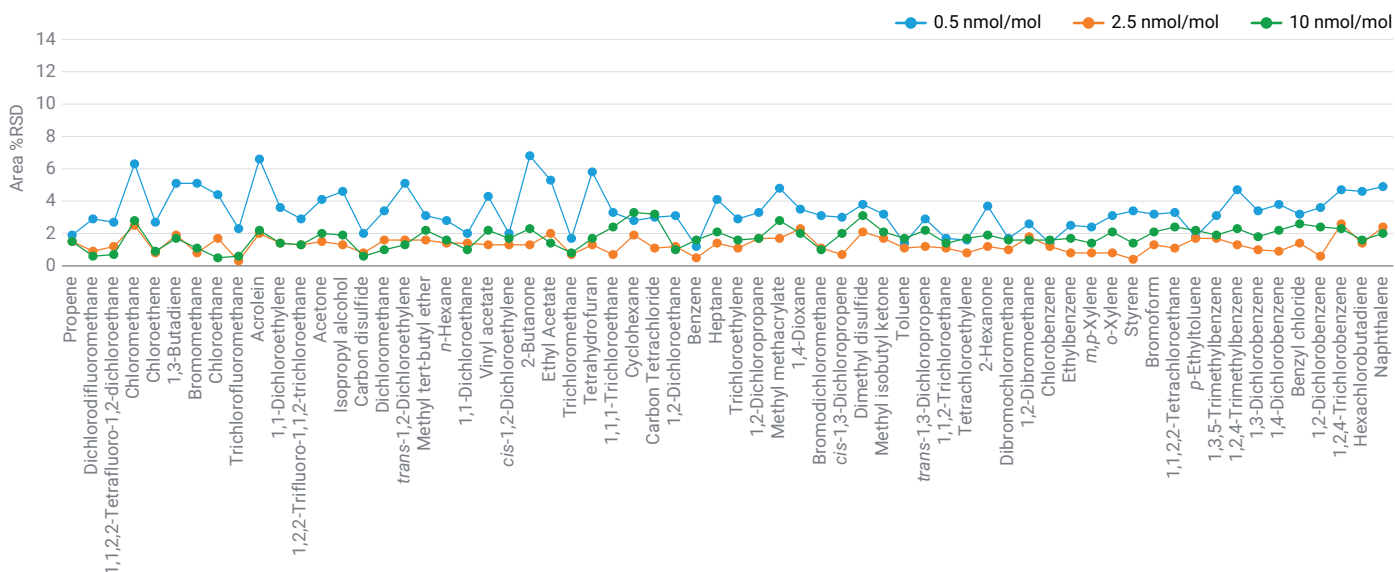


図 6. スキャンモードにおける低、中、高キャリブレーションレベルでの 65 種類の VOC の再現性結果

SIM モードの結果

SIM モードでは指定の化合物リストを使用して、高感度ターゲット分析を実施します。SIM モードでは、事前にターゲット物質をグループ化し、各ターゲット物質の特徴的なイオンを入力して、測定メソッドを確立する必要があります。図 7 は、SIM モードで収集された 1 nmol/mol 標準ガスの TIC です。対象のイオンのみが採取されるため、クロマトグラム上にターゲット物質のピークのみが現れます。したがって、スキャンモードと比較して、SIM モードで収集されたデータは干渉ピークが少なく、BFB ピークは確認できません。スキャンモードデータと同様に、SIM モードでもすべての化合物ピークでシャープで対称的なピークが得られ、TD/GC/MSD システム全体の優れた不活性度と、TD から GC までの高速注入が実証されています。

SIM モードで、包括的なメソッド評価も実施しました。SIM モードの直線範囲は、スキャンモードでの濃度よりも約 5 倍低く、0.1 ~ 5 nmol/mol です。この直線範囲内で、分析したすべての成分の RRF %RSD は 22 % 未満でした。84 % の化合物の相関係数値は 0.999 を上回り、その他 16 % の化合物はすべて 0.99 を上回りました。これは、メソッド HJ759-2023 で規定されている要件を完全に満たします。メソッドの精度と機器の安定性を検証するために、0.1 nmol/mol (低)、0.5 nmol/mol (中)、2.5 nmol/mol (高) の濃度の標準ガスを 8 回測定しました。すべての化合物のピーク面積 %RSD は 7 % 未満、平均 %RSD 値は 2.3 % でした (図 8)。MDL の決定には、0.1 nmol/mol 標準ガスを 8 回繰り返し分析しました。SIM モードで、すべての化合物の MDL 値は 0.002 ~ 0.013 nmol/mol の範囲で、このシステムが超高感度であることが示されています。すべての結果を表 6 に示します。

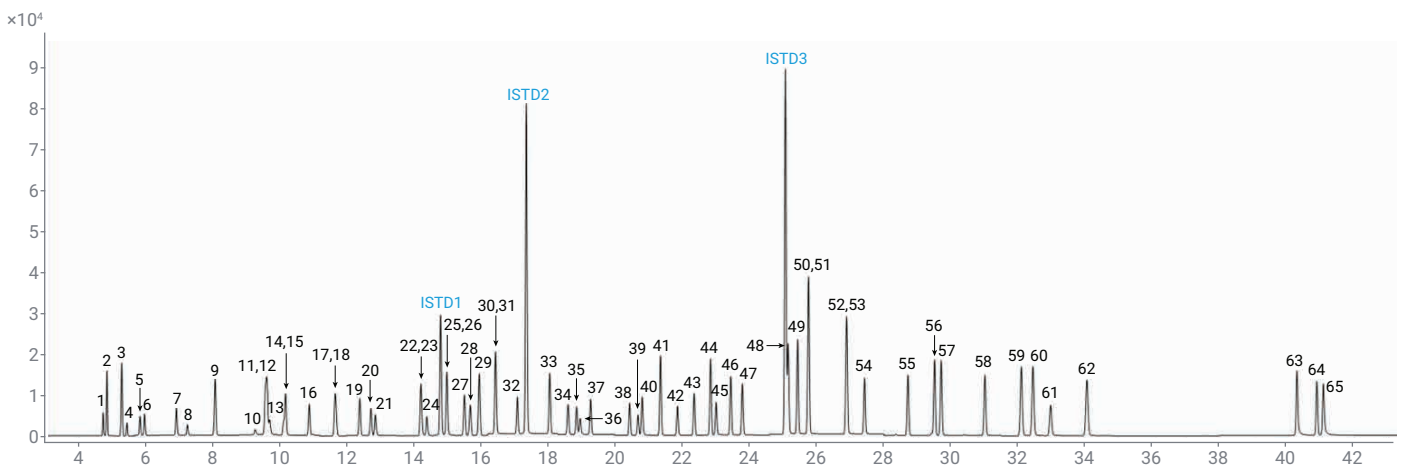


図 7. SIM モードにおける濃度 1 nmol/mol での 65 種類の VOC のトータルイオンクロマトグラム

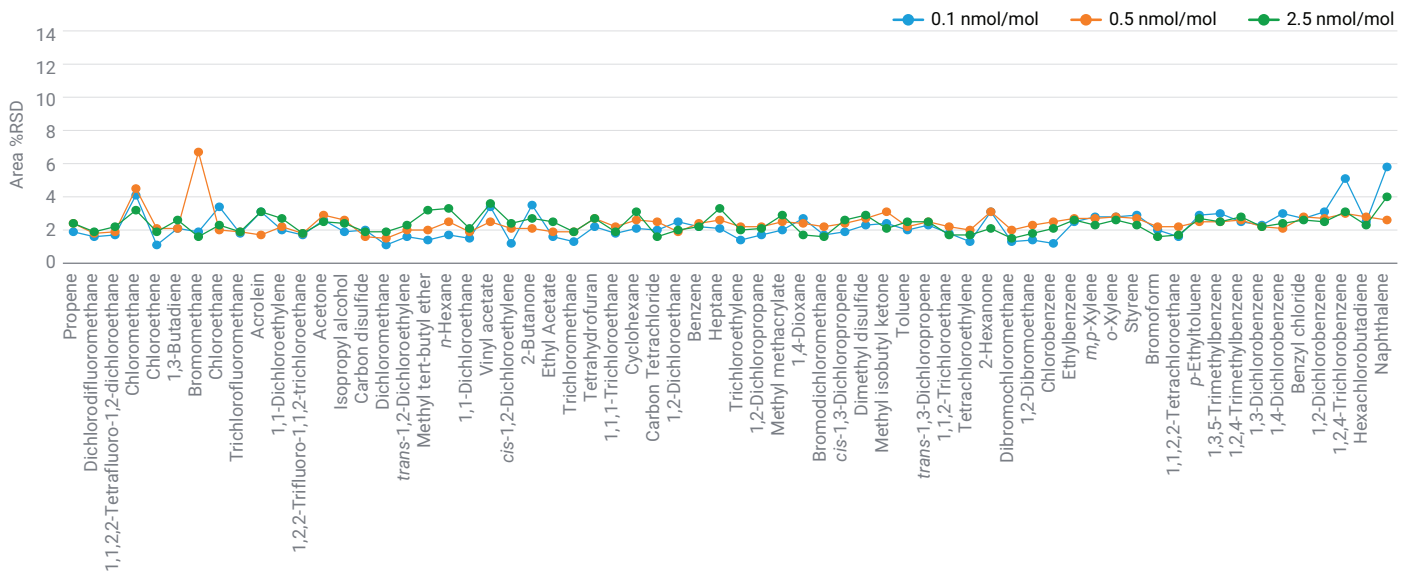


図 8. SIM モードにおける低、中、高キャリブレーションレベルでの 65 種類の VOC の再現性結果

表 6. SIM モードでの 65 種類の VOC の直線性、再現性、MDL の結果 (次のページに続く)

No.	物質名	RT	RRF %RSD	CF2	面積 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
					低	中	高		
1	プロペン	4.618	5.0	0.9999	1.9	2.4	2.4	0.004	1
2	ジクロロジフルオロメタン	4.729	3.1	0.9999	1.6	1.8	1.9	0.002	1
3	1,1,2,2-テトラフルオロ-1,2-ジクロロエタン	5.171	2.5	0.9999	1.7	1.9	2.2	0.002	1
4	クロロメタン	5.46	16.0	0.9989	4.1	4.5	3.2	0.013	1
5	クロロエテン	5.725	2.8	0.9999	1.1	2.1	1.9	0.003	1
6	1,3-ブタジエン	5.865	2.9	0.9998	2.1	2.1	2.6	0.004	1
7	ブロモメタン	6.824	7.0	0.9998	1.9	6.7	1.6	0.004	1
8	クロロエタン	7.149	3.0	0.9998	3.4	2	2.3	0.007	1
9	トリクロロフルオロメタン	7.947	3.0	0.9998	1.8	1.9	1.9	0.003	1
10	アクロレイン	9.202	10.1	0.9998	3.1	1.7	3.1	0.012	1
11	1,1-ジクロロエチレン	9.5	3.4	0.9999	2	2.2	2.7	0.003	1
12	1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロロエタン	9.532	2.9	0.9997	1.7	1.8	1.8	0.004	1
13	アセトン	9.654	21.6	0.9999	2.6	2.9	2.5	0.009	1
14	イソプロピルアルコール	10.081	9.3	0.9981	1.9	2.6	2.4	0.006	1
15	二硫化炭素	10.105	5.8	0.9999	2	1.6	1.9	0.006	1
16	ジクロロメタン	10.824	7.6	0.9998	1.1	1.5	1.9	0.004	1
17	trans-1,2-ジクロロエチレン	11.597	3.5	0.9999	1.6	2	2.3	0.003	1
18	メチル-tert-ブチルエーテル	11.648	5.5	0.9996	1.4	2	3.2	0.003	1
19	n-ヘキサン	12.35	18.5	0.9999	1.7	2.5	3.3	0.007	1
20	1,1-ジクロロエタン	12.689	4.0	0.9996	1.5	1.9	2.1	0.002	1
21	酢酸ビニル	12.827	7.9	0.9996	3.4	2.5	3.6	0.008	1
22	cis-1,2-ジクロロエチレン	14.177	4.0	0.9998	1.2	2.1	2.4	0.003	1
23	2-ブタノン	14.221	5.1	0.9996	3.5	2.1	2.7	0.011	1
24	酢酸エチル	14.384	5.7	0.9997	1.6	1.9	2.5	0.005	1
25	トリクロロメタン	14.966	3.4	0.9997	1.3	1.9	1.9	0.003	2

No.	物質名	RT	RRF %RSD	CF2	面積 %RSD			MDL (nmol/mol)	ISTD
					低	中	高		
26	テトラヒドロフラン	15.005	5.7	0.9996	2.2	2.7	2.7	0.007	1
27	1,1,1-トリクロロエタン	15.495	2.5	0.9999	1.8	2.2	1.9	0.005	2
28	シクロヘキサン	15.665	3.5	0.9999	2.1	2.6	3.1	0.004	2
29	四塩化炭素	15.932	2.7	0.9998	2	2.5	1.6	0.005	2
30	1,2-ジクロロエタン	16.428	8.1	0.9998	2.5	1.9	2	0.007	2
31	ベンゼン	16.428	6.0	0.9996	2.2	2.4	2.2	0.005	2
32	ヘプタン	17.079	3.0	0.9997	2.1	2.6	3.3	0.003	2
33	トリクロロエチレン	18.041	3.4	0.9998	1.4	2.2	2	0.003	2
34	1,2-ジクロロプロパン	18.594	3.9	0.9998	1.7	2.2	2.1	0.004	2
35	メタクリル酸メチル	18.867	6.7	0.9986	2	2.5	2.9	0.003	2
36	1,4-ジオキサン	18.981	15.3	0.9913	2.7	2.4	1.7	0.008	2
37	プロモジクロロメタン	19.265	3.4	0.9999	1.7	2.2	1.6	0.004	2
38	cis-1,3-ジクロロプロパン	20.437	4.8	0.9998	1.9	2.4	2.6	0.002	2
39	ジメチルジスルフィド	20.684	10.0	0.9980	2.3	2.7	2.9	0.003	2
40	メチルイソブチルケトン	20.83	9.1	0.9992	2.4	3.1	2.1	0.004	2
41	トルエン	21.36	5.5	0.9999	2	2.2	2.5	0.004	2
42	trans-1,3-ジクロロプロパン	21.87	6.2	0.9998	2.3	2.5	2.5	0.005	2
43	1,1,2-トリクロロエタン	22.362	4.5	0.9997	1.8	2.2	1.7	0.005	2
44	テトラクロロエチレン	22.851	4.6	0.9997	1.3	2	1.7	0.003	2
45	2-ヘキサノン	23.04	9.7	0.9993	3.1	3.1	2.1	0.007	2
46	ジプロモクロロメタン	23.45	4.1	0.9999	1.3	2	1.5	0.003	2
47	1,2-ジプロモエタン	23.801	4.1	0.9999	1.4	2.3	1.8	0.003	2
48	クロロベンゼン	25.161	4.4	0.9998	1.2	2.5	2.1	0.003	3
49	エチルベンゼン	25.447	5.4	0.9998	2.5	2.7	2.6	0.005	3
50,51	m,p-キシレン	25.767	9.2	0.9997	2.8	2.7	2.3	0.004	3
52	o-キシレン	26.897	8.9	0.9996	2.8	2.8	2.6	0.005	3
53	スチレン	26.921	13.1	0.9992	2.9	2.7	2.3	0.004	3
54	プロモホルム	27.445	5.2	0.9999	2	2.2	1.6	0.004	3
55	1,1,2,2-テトラクロロエタン	28.731	3.3	0.9999	1.6	2.2	1.7	0.003	3
56	p-エチルトルエン	29.528	11.7	0.9987	2.9	2.5	2.7	0.004	3
57	1,3,5-トリメチルベンゼン	29.73	14.4	0.9988	3	2.5	2.5	0.005	3
58	1,2,4-トリメチルベンゼン	31.03	13.4	0.9978	2.5	2.6	2.8	0.004	3
59	1,3-ジクロロベンゼン	32.113	6.6	0.9999	2.3	2.2	2.2	0.003	3
60	1,4-ジクロロベンゼン	32.459	7.6	0.9999	3	2.1	2.4	0.005	3
61	塩化ベンジル	32.993	13.4	0.9978	2.7	2.8	2.6	0.004	3
62	1,2-ジクロロベンゼン	34.07	5.9	0.9999	3.1	2.7	2.5	0.006	3
63	1,2,4-トリクロロベンゼン	40.318	12.0	0.9992	5.1	3	3.1	0.013	3
64	ヘキサクロロブタジエン	40.912	7.4	0.9997	2.5	2.8	2.3	0.006	3
65	ナフタレン	41.107	16.5	0.9978	5.8	2.6	4	0.012	3

図 9 に、スキャンおよび SIM モードで計算した MDL 結果を示します。スキャンモードと比較し、SIM モードの感度結果は約 10 倍向上しました。これは予想と一致しています。したがって、分析で既知の微量成分を定量する場合、より優れた感度を得るために SIM は良い選択肢となります。

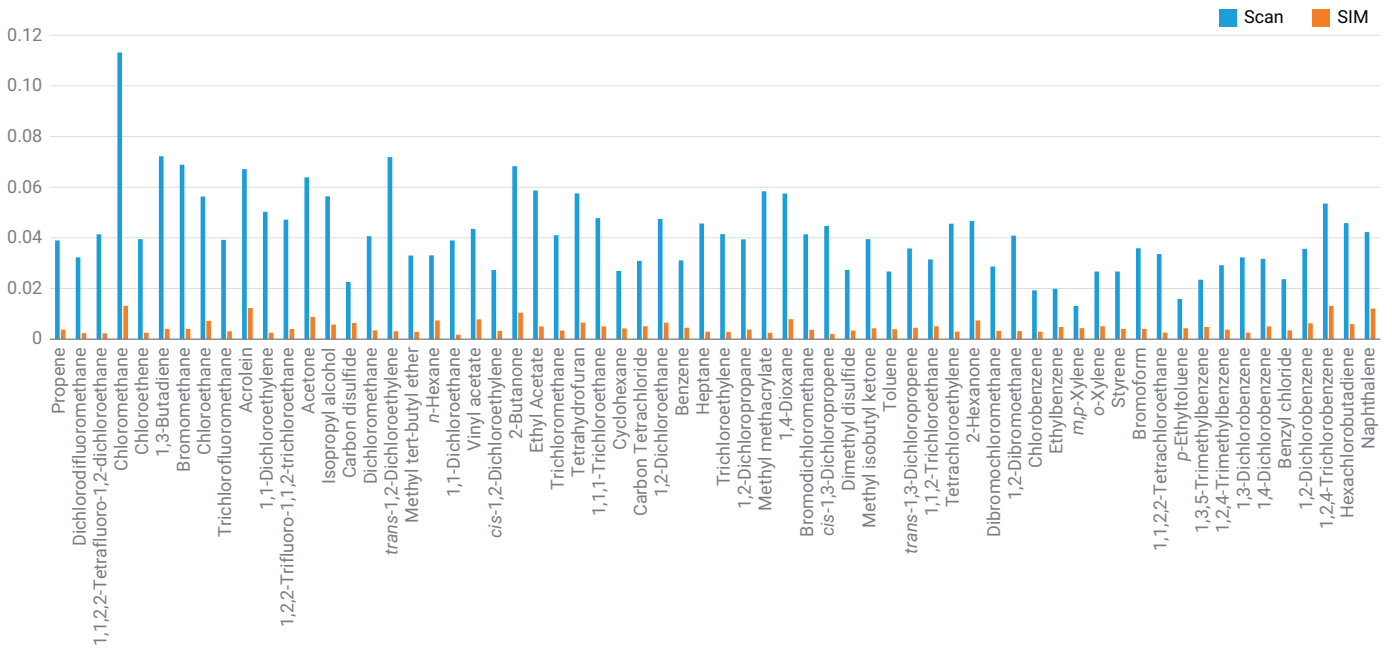


図 9. スキャンモードおよび SIM モードにおける 65 種類の VOC の MDL 結果

結論

マルチガス CIA Advantage-xr TD と組み合わせた Agilent 8890/5977 GC/MSD システムは、環境大気中の 65 種類の VOC 分析のための堅牢な分析手順を実現します。このシステムは、大気質モニタリングラボおよび半導体クリーンルームの両方において、複数の VOC の同時分析のための、有効性と感度の優れたソリューションとなります。さまざまなアプリケーション要件に基づいて、スキャンまたは SIM モードを選択してデータを収集できることから、アジレント機器の柔軟性が示されています。スキャンおよび SIM モードの両方で、このシステムに基づき優れた分析性能が達成され、メソッド HJ 759-2023 に記載の要件に完全に対応できます。

参考文献

1. GB/T25915.8-2021 Cleanrooms and Associated Controlled Environments Part 8: Classification of Air Cleanliness by Chemical Concentration (ACC).
2. HJ 734-2014 Stationary Source Emission – Determination of Volatile Organic Compounds–Sorbent Adsorption and Thermal Desorption Gas Chromatography Mass Spectrometry Method.
3. The Monitoring of Organic Waste Gas VOCs Emitted by Fixed Pollution Sources is Sampled With Adsorption Tubes and Analyzed by Thermal Desorption/Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method, Which Complies with the Chinese Environmental Protection Standard HJ 734-2014. Agilent Technologies application note, publication number, **2021**.
4. HJ 759-2023 Determination of 65 Volatile Organic Compounds–Collected in Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-000635

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, February 11, 2025

5994-7723JAJP