キャピラリー GC/MS における大試料量注入 その 2: 減圧インターフェイスの検討

Large Sample Volume Injection on Capillary GC/MS Part 2: The Investigation of Reduced-Pressure Interface

渡辺忠一^{*a)}・寺石訓子^{a)}・P. W. LANGVARDT^{b)}・橋本圭二^{c)}

Chuichi WATANABE, Kuniko TERAISHI, P. W. LANGVARDT, and Keiji HASHIMOTO

(平成 2 年 4 月 20 日受理)

Direct injection method for large volume samples, 10 to 100 μ l, into an ordinary capillary column (0.3 mm i.d.) using a packed column injector has many advantages in GC/MS application. In order to suppress a large volume of solvent, a reduced-pressure interface which operates under reduced-pressure is selected as a GC/MS interface. The interface which provides complete transfer of analyte is investigated in view of peak band broadening, chemical activity and suppression of unwanted sample components, and furthermore advantages and disadvantages are discussed.

1. 緒 言

キャピラリー GC/MS は分離分析の一手法として広く使用されている。検出感度を増加させる一方法としては試料注入量を増加することであり¹⁾、前報では溶媒除去弁を有するジェットセパレータを用いたキャピラリー GC/MS の大試料量注入法について報告した²⁾。その結果この方法は 50 μ l 程度の大容量の溶媒除去に有効であり試料注入量の増加が検出限界を高めることを確認した。問題点はセパレータ中における若干のピーク幅の広がり、ジェット部の詰まりであった。これらを解決できしかも大量の溶媒が除去可能なものとしてオープン・スプリット (Open Split) インターフェイス^{3, 4)}と減圧 (Reduced-Pressure) イン

ターフェイス⁵⁾がある。オープン・スプリット法はカラム出口が大気圧である利点 (ガスクロマトグラフ (GC) と同一の保持時間及び分離) を有するが、問題点は質量分析計 (MS) へのキャリアガス流量が構造上制限されることによる感度低下と毛細管の詰まりである。また減圧法においては溶媒をジェットセパレータと同様に除去し、その後はカラム出口を大気圧に近い減圧状態でダイレクト結合法⁶⁾と同様に 100% の溶質を MS へ流入させる方法である。この減圧法はオープン・スプリット法と比べ感度、簡単な構造による保守の容易さと自作可能である点で優れている。インターフェイスとして要求される項目は 1) ピーク幅の広がり (死空間の有無), 2) 活性の有無, 3) 使用温度範囲, 4) 溶媒等の不要成分の除去, 5) 溶質の

^{*a)} ダウ・ケミカル日本 (静岡県御殿場市小倉野)

Dow Chemical Japan, R&D (Ogurano, Gotemba, Shizuoka 412, Japan)

^{b)} ダウ・ケミカル USA

Dow Chemical USA (Midland, Michigan, USA)

^{c)} 京都薬科大学 (京都市山科区御陵)

Kyoto Pharmaceutical University (Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto 607, Japan)

Fig. 1. Schematic of reduced-pressure interface.

(A) and (B) correspond to a 300 mm (0.1 mm i.d.) and a 250 mm (0.21 mm i.d.) of 0.3 μm film of 5% phenyl methylsilicone fused silica capillary column, respectively; X, distance (4~5 mm) between (A) and (B); (V), electromagnetic valve; RP, rotary pump; (C), glass lining tube (1/16 inch o.d., 0.5 mm i.d.).

通過率, 6) 保守の容易さ (簡単な構造) があげられる。そこで本報ではこの減圧インターフェイスを試作し, これについて詳細に検討されていない1)~4)を選び, 大試料量注入法とGC/MSとの組み合わせについて基礎的検討をした。さらに本注入法を用いた分別蒸留現象と他の問題点についても言及した。

2. 実験

2.1 本インターフェイスの構造及び装置

Fig. 1 に本報で用いたインターフェイスの構造を示す。大試料量注入法—GC/MSの原理および全体の流路については前報で示した^{1,2)}。このインターフェイスは外径 1/16 インチ, 内径 0.5 mm のガラスライニング管 (SGE 社製) を図のように T 構造とし, 溶融キャピラリー抵抗管 (A), (B) および電磁弁 (V) を接続した。この (A), (B) は 0.3 μm 膜厚の 5% フェニル・メチルシリコンカラム (ヒューレット・パッカード社製) を用いた。(A) はピークの保持時間を GC の結果と同一とする目的で長さ 30 cm, 内径 0.1 mm とした。インターフェイス内における (A) (B) の間隔は 4~5 mm とし 1/16 インチナットとキャピラリーカラム用グラファイトフェラルを用いてインターフェイスに接続した。さらに (A) は図のようにカラム

恒温相内で分離用キャピラリーカラムの中に挿入し, インターフェイス内における (A), (B) と同様に 1/16 インチユニオンとナット, フェラルを用いて接続してこの接続の死空間を無くした。(A) の外径は 0.22 mm のためそれより太い内径のカラムは接続可能である。電磁弁 (V) の開放時間は溶媒などの不要成分がインターフェイスを通過している数分間であり, これによりキャリアガスを含むカラム溶出成分のほとんどはロータリーポンプ (RP) により系外に排気される。また電磁弁 (V) を閉じると Fig. 1 の構造ではダイレクト結合のインターフェイスとなるため, すべてのカラム溶出成分が MS へ導入される。使用した装置はヒューレット・パッカード社製充填カラム注入口及びスプリット・スプリットレス注入口付き 5890A ガスクロマトグラフと日本電子(株)製のセクター型質量分析計 DX-303 及びデータシステム DA-5000 であった。本インターフェイスは DX-303 のジェットセパレータを取り外して設置した。その他の条件は図中に示した。

3. 結果と考察

3.1 溶出ピーク幅の拡がり

3.1.1 インターフェイス内における拡散

ジェットセパレータを用いた場合, ジェット濃縮部とイオン源間のガラス管内 (長さ 150 mm, 内径 1.5 mm) でピーク幅の拡がりが生じた²⁾。本法でも Fig. 1 に示したように二つのキャピラリー抵抗管 (A), (B) の間に内径 0.5 mm, 長さ 4~5 mm の間隙がある。GC においてはこの間隙は明らかに死空間となるが, 減圧下においては大きな問題にはならないと考えられる。そこでこの空間におけるピーク拡散度合いを Fig. 2 に示すようにヘキサン溶媒の流出直前に溶出する二つの鋭い不純物ピーク—1, 2 (約 1.5 秒の半値幅) の形状と分離度を選択イオン検出法 (SIM, Selected Ion Monitoring) を用いて検討した。この SIM 測定ではイオン強度が飽和しないイオン (m/z 56) を選び, さらにピーク形状を正確に再現するため 1 ピーク当たりのデータ測定点を 20 以上^{7,8)}とした。Fig. 2(B) のダイレクト結合法のピーク分離度

Fig. 2. Comparison of peak shapes and resolution using direct connection and reduced-pressure interface under each optimum carrier gas velocity.

(A), SIM chromatogram of *n*-hexane using reduced-pressure interface; (B) and (C), a part of SIM chromatograms of *n*-hexane using direct connection and reduced-pressure interface, respectively. Condition, column 5% phenylmethylsilicone 25 m (0.3 mm i.d.) at 50°C; sample injection volume, 0.1 μ l; split ratio, 100:1; selected ion, m/z 56.

(R) は 1.60 で、本法 (C) は 2.36 であった。この分離度の差は Fig. 3 に示したように最適線速度におけるカラム効率の違いに基づいている。詳細については 3.1.2 で説明した。結果としては本インターフェイスを使用したピーク形状及び分離度はダイレクト結合と同等以上であった。しかし Fig. 1 のキャピラリー抵抗管 (A), (B) の間隔が 10 mm 以上ではピークの終了裾部のみがわずかに尾を引く傾向を示した。

Fig. 3. van Deemter curves with 0.21 and 0.31 mm i.d. columns with different interfaces

Column, 5% phenyl methylsilicone fused silica capillary column; (A), 12 m (0.21 mm), 0.33 μ m; (B), 20 m (0.32 mm), 0.17 μ m; column temperature, 140°C; sample, 0.1% *n*-C₁₅H₃₂; injection volume, 1 μ l; split ratio, about 100/1.

3.1.2 カラム内における拡散

本インターフェイスを用いた場合、抵抗管 (A), (B) によりカラム出口圧力はダイレクト結合と比べ大気圧に近いが減圧状態となる。この (A), (B) を合わせた総通気抵抗は計算上、内径 0.32 mm の分離カラムの 3.7 m に相当する。減圧の影響により溶質の気相中における拡散速度はカラム内径の 2 乗に比例するため、ガスクロマトグラフ/水素炎イオン化検出器 (GC/FID) と比べて大きくなる。その結果として最適キャリアガス線速度 (U_{opt}) は速くなり、最小 HETP ($HETP_{min}$: Minimum Height Equivalent to a Theoretical Plate) は大きくなると予測される⁹⁾。しかしダイレクト結合法と比較して本インターフェイスを用いた場合、カラム出口の減圧度が小さいため U_{opt} と $HETP_{min}$ は GC/FID に近い結果を示すと推測される。そこで本インターフェイス、GC/FID 法とダイレクト結合法を用いて二種類の異なる内径のカラム特性を van Deemter 曲線から検討した。

Table 1. Optimum Conditions for 0.21 and 0.32 mm i.d. Capillary Column Using GC/FID and Two Different Interfaces

		U_{opt} (cm/sec)	HETP _{min} (mm)	Gage pressure* (Kg/cm ²)
Column A (0.21 mm)	GC/FID	33	0.20	1.10
	Reduced-pressure	36	0.22	0.75
	Direct	44	0.25	0.65
Column B (0.32 mm)	GC/FID	22	0.35	0.42
	Reduced-pressure	25	0.46	0.35
	Direct	55	0.71	0.05

* Column inlet gage pressure.

Column A, 12 m (0.32 mm i.d.); Column B, 20 m (0.21 mm i.d.).

Fig. 4. Chromatographic comparison between split injection and developed large sample volume injection using reduced-pressure interface

(a), C_9H_{20} ; (b), $C_{10}H_{22}$; (c), 1-octanol; (d), 4-chlorophenol; (e), methyl caprate; (f), $C_{14}H_{30}$; (g), acenaphthylene; (h), 1-undecanol; (i), $C_{16}H_{32}$; (j), $C_{16}H_{34}$; (k), $C_{18}H_{38}$; (l), methyl palmitate; (m), methyl stearate; (n), $C_{22}H_{46}$; (o), $C_{26}H_{54}$; (p), $C_{28}H_{58}$; (q), diglycidylether bis-phenol A; (r), cholesterol; (s), $C_{32}H_{66}$.

Analytical condition of (A)—Split injection: column, 5 m (0.32 mm i.d.) retention gap and 25 m (0.32 mm i.d.) separation column were connected with a glass press-fit connector; separation column, 0.17 μ m film thickness of 5% phenyl methylsilicone fused silica capillary column; sample injection, 1 μ l split of 1,000 ppm sample; split ratio, 100 : 1; carrier gas (He), 1.5 ml/min (35 cm/sec) at 60°C; column oven temperature, 60°C (3 min hold) $\sim$ 10°C/min $\sim$ 320°C; injection temperature, 280°C; interface temperature, 250°C; ion source temperature, 280°C; ionization, 70 eV; EI, scanning range (m/z), 40 $\sim$ 400; scanning speed, 0.5 sec per decade; electron multiplier, -2kV.

Analytical condition of (B)—Developed injection: Sample injection, 20 μ l of 1 ppm sample (injection speed, 10 μ l/sec); carrier gas (He), 12 ml/min for 3.5 min then 1.8 ml/min; electron multiplier, -1.2 kV. Other conditions were the same as the conditions of (A).

測定では注入口におけるピーク拡散による影響を最小とするためにスプリット注入法を用いた。

Fig. 3(A), (B) は $C_{16}H_{32}$ ピークを SIM 法で測定して得た van Deemter 曲線で, (A) は長さ 12

m, 内径 0.21 mm, (B) は長さ 18 m, 内径 0.32 mm のカラムを用いた結果である。Fig. 3(A) と Table 1 に示すように内径 0.21 mm のカラムについてはそれぞれの U_{opt} における HETP_{min} に大

きな差はなかった。この中で GC/FID の $HETP_{min}$ に比べ本法ではその 10% の増加を示したが、この程度の低下はピーク分離に大きな影響を及ぼさない¹⁰⁾。しかしカラム出口の減圧度が大きいダイレクト法ほど、 U_{opt} に影響のあることがわかる。また断面積で 2.3 倍大きな内径 0.32 mm カラムの場合は用いたインターフェイスの種類により Table 1 に示すように U_{opt} と HETP 値に大きな影響を示した。特にダイレクト結合法では、カラム入口圧力がゼロ付近で HETP は最小値を示し、この方法によるカラム効率の低下は明らかに減圧による溶質の拡散速度の増加が原因である。しかし本法のインターフェイスを用いた場合、 U_{opt} はその抵抗管の効果により GC/FID とほぼ同一を示したが、カラム効率は 31% 低下した。またこの抵抗管は、GC/FID の操作条件に近い分析条件を可能とした。この事はピークの保持時間を GC/FID とほぼ同様にし⁵⁾、昇温分析時におけるピーク溶出の逆転現象¹¹⁾及び保持指標のばらつきを最小限にすることを意味する。入口圧力がゼロ付近であることは正確な流量制御の困難さを意味し、またセプタムからの空気洩れが高温におけるカラム液相の分解を促進することも懸念される。

3.2 インターフェイスの不活性さ

インターフェイスが活性であるとピークのテーリングや消滅の原因となるため、インターフェイスの不活性さは重要な項目である。そのため本インターフェイスにおいては、カラムからの溶出成分が通過する流路を不活性な内径の異なる二本の短いカラム (A), (B) とガラスライニング管から構成した。Fig. 4 に極性化合物を混合した本インターフェイスを用いた標準試料のクロマトグラムを示す。Fig. 4(A) 及び (B) はスプリット法と本注入法による結果であり、二つのクロマトグラム上のそれぞれのピーク高さは大きく異なっている。この考察については 3.4 に示した。いずれにしても Fig. 4(B) の大試料量注入では、両末端にエポキシ基を有するピーク (q) や極性化合物 (r) などがテーリングせずに溶出している。これは GC/FID での結果と同一であったことから、本イン

ターフェイスは不活性であることがわかる。初期の実験ではインターフェイス内の (A), (B) の代わりに未処理の溶融シリカ管を高温 (380°C) でオクタメチルシクロテトラシロキサン¹²⁾の熱分解により不活性化処理後使用した¹²⁾。未処理では内表面のシラノール基がルイス酸として働くためアミンやアルコール化合物に対し吸着作用を示したが、処理後は Fig. 4(B) と同様な結果を示した。Fig. 1 の (A), (B) の抵抗管は固体相液体とカラム内表面のシラノール基との化学結合、さらに固定相液体自体の架橋した分離カラムを使用したため、高温でも安定であった。しかし数ヶ月間、インターフェイスを高温 (280~300°C) に保った状態で使用した場合、これら 2 本の短いカラムの劣化が極性化合物に対する吸着現象として徐々に認められた。このようにインターフェイスの不活性さが失われることは検討すべき課題である。この劣化は未使用時にインターフェイスの温度を 200°C 程度に下げることによって防止できるが、劣化した場合の現時点における解決法は (A), (B) 2 本のカラム交換以外に無く、シリル化剤による不活性化は一時的なものであった。まだダイレクト結合においても上記同様インターフェイス内のカラムは劣化するが、カラムの交換が頻繁である場合にはクロマトグラム上への影響は小さいと考えられる。

3.3 溶媒などの不要成分の除去

本注入法では大量の溶媒が MS へ流入するため種々の問題点を解決しなければならない²⁾。ここでは本インターフェイスの大量の溶媒除去の可能性と不要成分の除去率について検討した。大試料量注入法では、注入から溶媒のカラム溶出までキャリアーガス流量を 10~20 ml/min とするが本実験では 15 ml/min とし測定した。Fig. 5 にはその一例としてヘキサン 1~50 μ l のクロマトグラムを示した。これらは Fig. 1 の電磁弁 (V) を開放してモニターした結果である。電磁弁の開放中及び 50 μ l の溶出時のイオン源圧力は 1×10^{-6} Torr 以下であった。図中のピーク面積比は 1:2:5:10:25:50 μ l の注入量に対して 0.1:0.4:1:1.8:4.4:8.2 とほぼ比例した。また Fig. 5 からイオン源へ流入する溶媒濃度には最大値のあ

Fig. 5. Solvent peak shapes of 1 to 50 μ l of *n*-hexane.

The chromatograms were obtained while the valve (V) in Fig. 1 was opened. Carrier gas, 15 ml/min; column temperature, 60°C. Other conditions were the same as in Fig. 4.

ることがわかる。この濃度はイオン源圧力、抵抗管 (B) の通気性とその条件におけるガス粘度との相互関係によると推定される。

不要成分としては溶媒の他にクロマトグラムの展開中に溶出する主成分や高沸点成分がある。特に試料中の微少ピークを分析対象とする時は注入量を多くするため、主成分の量が溶媒と同様に多い場合は前報で述べたシステムの停止あるいはグロー放電などの問題が生じる²⁾。しかし、このような場合でも本インターフェイスを用いることにより問題を解決できる。そこで、この除去率を Fig. 1 の電磁弁の開閉時におけるピーク面積比から検討した (Fig. 6)。用いた試料は 0.3% の n -C₁₃H₂₈ ヘキサン溶液 2 μ l をスプリット注入し SIM 法により測定した。それぞれのピーク面積から除去率は約 99.5% であることがわかった。

3.4 分別蒸留現象とそれに関する事項

マイクロシリンジ注入による分別蒸留現象 (Discrimination) は高沸点化合物の定量分析において大きな問題となる¹³⁾。この現象の典型的な比較例は Fig. 4(A), (B) で、各ピークの注入絶対量は各々 10, 20 ng としたが、得られたクロマトグラムは大きく異なった。この原因として考えられることは各ピークの注入された絶対量の違いである。(A) では注入量の 1 μ l にシリンジニードル体積分 (約 1 μ l) が加算されてはいるが TIC (Total

Fig. 6. Suppression of solute.

(A) and (B) were obtained while the valve (V) was closed and opened in Fig. 1, respectively. Measured ion (m/z), 184. Full scales of (A) and (B) are 20.7 and 0.12, respectively. Column temperature, 160°C; sample, 0.3% of n -C₁₃H₂₈; split ratio, 100:1; injection volume, 2 μ l; carrier gas, 40 cm/sec.

Ion Chromatogram) のパターン全体からみる限り高沸点化合物のピークは小さい。特にピーク (s) は (k) と比べ推定面積値の 16% であった。これは分別蒸留現象によって残りの 84% がシリンジニードル中に残存していたことが原因であった (これは注入後マイクロシリンジを洗浄せずに 5 μ l 程度の溶媒を吸い込み数分間放置後、再びその溶媒を分析しこの操作を数回繰り返して得た総ピーク面積の考察により確認した)。これに比較して Fig. 4(B) ではシリンジニードルの体積は注入量 (20 μ l) と比べてその 5% に相当するため、分別蒸留現象の影響は小さいと考えられる。それはクロマトグラム上で (B) のピーク (s) について上記の 16% から 95% へと大きく改善していることからわかる。

この分別蒸留現象は定量分析の再現性に大きな影響を及ぼす。この影響を低減するために従来 GC/MS による微量分析においては重水素置換した化合物や類似化合物を用いた内部標準法を用いている。これは非常に有効な方法であるがこの問題を根本的に解決しているわけではない。しかし Fig. 4(B) に示すように注入量を 20 μ l と増加することでシリンジニードル中における分別蒸留現象

は大きく改良され、結果として定量分析の信頼性を向上できることがわかった。例えば 20 μ l の注入によりピーク (m) を内部標準物質とした (l) と (q) の各 10 ppb の SIM 法を用いた相対ピーク面積の再現性は、相対標準偏差 ($n=6$) で 5.63% と 6.37% であった。これは 200 ppb の同一試料、1 μ l をスプリットレス注入した結果と比べて約 4 倍の改良であり、さらに注入口の冷却点を無くすることで再現性を 1% 以内に改善することができた¹⁴⁾。

カラムに導入される絶対量が少なくなることは一般にクロマトグラム上における極性化合物のピーク形状に大きな影響を与える。特に微量領域においてはその影響が大きく、この原因となる吸着の可能性は注入口を含む全流路において考慮せねばならない。Fig. 4(A) のエポキシ基を有するピーク (q)、水酸基を有する (r)、飽和炭化水素 (s) の推定注入量は数 ng である。しかし (q) と (s) の相対ピーク高さはクロマトグラム (A), (B) において大きく異なっている。一般にこの現象はカラムやインターフェイスにおける吸着現象が原因である場合が多い。また Fig. 4(A), (B) における各ピークの保持時間の差はキャリヤーガス流量条件の違いに起因している。

3.5 使用可能な分離カラム

本法で使用可能なカラムの液相はすべて架橋処理し、溶媒洗浄が可能なカラムでなければならない。また分離カラム径と長さは本注入法においては一つの使用上の制限因子である。本注入法では注入時におけるキャリヤーガス流量は 10 から 20 ml/min として、大量の溶媒を迅速にカラムから排出させる。そのためには通気抵抗の小さなカラムが適している。しかしながらそのサイズ(カラム長さや径)は分析対象により異なる。一般に注入口圧力の上限は 5~6 kg/cm² と考えられる。したがってこの圧力内において上記流量が設定できるカラムは本注入法において問題なく使用可能であり、そのカラムのサイズは次式により計算できる¹⁵⁾。

$$\Delta P = (\eta \cdot L \cdot U) / B_0$$

ここで ΔP は圧力損失、 η はカラム温度における

キャリヤーガス粘度、 L はカラム長さ、 U は平均キャリヤーガス線速度、 B_0 は Kozeny-Carman の式における比通気性 (Specific Permeability) である¹⁶⁾。例えば Fig. 4 の分析条件 {リテンションギャップを含めたカラム長 30 m (0.32 mm i.d.) で注入時の圧力 5 kg/cm²} における推定 He キャリヤーガス流量は、カラム温度 60°C における η を 2.1×10^{-4} g/cm³・sec とすると、12 ml/min (U は 250 cm/sec) となる。しかし実際の分析では大量の溶媒が全カラムを満たすため η は増加しキャリヤーガス流量はその 1/2 以下になる。実測した 50 μ l のヘキサンピークは注入後 40 秒から溶出し 180 秒で終了する。この溶出時間はキャリヤーガス流量に反比例して短くなる。

3.6 その他の特長と問題点

本手法のその他の特長は 1) キャリヤーガス線速度 (U) の確認、2) カラム交換の容易さ、3) アルミクラウド・溶融シリカカラムの使用、4) 簡易ジェットセパレータとしての使用である。

1) は Fig. 1 の電磁弁を開放することにより溶媒ピークが確認できることである。これは Fig. 3 に示した最適分析条件の再確認となる。従来磁場型 MS を用いた数 μ l のスプリットレス注入法では溶媒ピークの溶出がイオン源圧力で確認できるが、高電圧による放電防止のため TIC 上における確認は困難である。2) については Fig. 1 の内径 0.1 mm キャピラリー管がイオン源圧力を大気圧に戻さずともカラムの交換を可能とした。ここで電磁弁を開放にして 0.1 mm キャピラリー管をカラムと接続せずに大気開放した時のイオン源圧力は 1×10^{-5} Torr 以下であった。また 3) については磁場型 MS イオン源の高電圧によりダイレクト結合ではアルミニウムを外壁に塗布したため使用不可能なカラムが本インターフェイスと併用することにより使用可能となった。このカラムは最高使用温度が 420~440°C¹⁷⁾であるためさらに高沸点化合物への応用が広がると考えられる。4) についてはキャリヤーガス流量が MS の許容排気量 (本報で使用了 MS では最大 5 ml/min 程度) より大きい場合にはインターフェイス内の 2 本のキャピラリー管の間隔を 0.5 mm 以内とし

Fig. 1 の電磁弁を常時開放することにより、濃縮効率は最適化されていないが、簡易ジェットセパレータとして本インターフェイスは使用できる。さらにインターフェイス内のキャピラリー管は市販溶融シリカカラムを使用できるため保守が容易である。

問題点としては、本インターフェイスに用いているキャピラリー管 (A), (B) の外壁材質 (ポリイミド) が最高使用温度を 300°C 程度に制限していることである。この温度での長期間の使用は、キャピラリー管内壁の液相分解による活性化と外壁ポリイミドの加熱分解による折れやすさ (反応生成物としての炭酸ガスの発生がポリイミド層を内部から破壊する) という二つの問題があり、さらに優れた性能の抵抗管開発が望まれる。しかし四重極 MS では高電圧の問題がないために前述したアルミ塗布カラムが本インターフェイスの抵抗管として使用できると考えられる。

4. ま と め

大試料量注入と GC/MS の組み合わせにおいて、減圧インターフェイスが有効であることがわかった。このインターフェイスは大量の溶媒や不要成分の除去が可能であり、ピークの拡散が極めて小さく、100% の溶出成分を MS へ流入させ、カラム効率の損失を最少限とし、さらにイオン源を大気開放せずにカラムの交換を可能とした。また本報告の注入法との組み合わせによる GC/MS 分析法は分別蒸留現象による影響を最小限とし、定性、定量分析に有効であることがわかった。さらにいくつかの問題点についても論じた。

謝 辞 本論文は主に 1988, 1989 年の質量分析連合討論会において発表したものである。また

報告を許可していただいたダウ・ケミカル日本(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) C. Watanabe and K. Hashimoto, *HRC & CC*, in press.
- 2) 渡辺忠一・橋本圭二, 質量分析, 38, 65 (1990).
- 3) D. Henneberg, H. Henrichs, H. Husmann, and G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 167, 139 (1978).
- 4) H. Stan and B. Abraham, *Anal. Chem.*, 50, 2161 (1978).
- 5) P. W. Langvardt, L. A. Shadoff, and P. E. Kastl, *Proc. 33rd ASMS Conf. Mass Spectrom. Applied Top.*, 1985, pp. 837~838.
- 6) P. Schulze and K. H. Kaiser, *Chromatographia*, 4, 381 (1971).
- 7) J. G. Liscouski, *Anal. Chem.*, 54, 849A (1982).
- 8) 山下 暁・渡辺忠一・分析化学会, 33 年会, 2C 08 (1984).
- 9) 渡辺忠一・橋本圭二, 質量分析, 33, 183 (1985).
- 10) R. R. Freeman, "High Resolution Gas Chromatography", 2nd Ed., Hewlett Packard, 1981, p. 17.
- 11) L. S. Ettre, "Introduction to Open Tubular Columns", Perkin Elmer Co., 1979.
- 12) 渡辺忠一・牧野将治・橋本圭二, 分析化学会, 36 年会, 1C24 (1987).
- 13) C. Watanabe, K. Hashimoto, and H. Tomita, *HRC & CC*, 5, 631 (1982).
- 14) 渡辺忠一・寺石訓子・橋本圭二, 分析化学会, 38 年会, 1D02 (1989).
- 15) L. S. Ettre, "Open Tubular Columns in Gas Chromatography", Plenum Press, New York, 1965, p. 38.
- 16) 藤田重文, "化学工学", 岩波全書, 1964, p. 47.
- 17) S. R. Lipsky and M. L. Duffy, *HRC & CC*, 9, 376 (1986).

Keywords

Large sample volume injection
Capillary-GC/MS
Suppression of solvent and unwanted solutes
Interface dead space and its activity
van Deemter curve
Reduced-pressure interface