

目次

1. ガスクロマトグラフ質量分析計による溶剤中の微量水分の定量分析・・・1
2. 2016 14th APMP/TCQM GAWG Workshop 出席報告・・・9
3. 最近のトピックスから・・・・・・・・・・・・・・・・・・12
4. 編集後記・・・・・・・・・・・・・・・・・・15

ガスクロマトグラフ質量分析計による溶剤中の微量水分の定量分析

一般財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所 化学標準部技術第一課
楠本 謙二

1. はじめに

水は地球上の様々なところに分布しており、動植物など生き物にとってなくてはならない物質の一つである。一方で水分が混入すると乾燥食品が湿る、半導体製造で歩留まりを悪くする、有機合成で収率を悪くするなど、やっかいな物質として管理が必要な場合がある。水分の測定法は、試料の種類や測りたい濃度により多く存在するが、最も汎用的に利用されている測定法は、カールフィッシャー法（以下、KF 法）である。KF 法は、1935年にドイツの Karl Fischer により報告された水分測定法で、よう化物イオン、二酸化硫黄、アルコール及び塩基などで構成された試薬（KF 試薬）と水が定量的に反応する原理

を利用した滴定法で、容量滴定法と電量滴定法が存在し、比較的微量の水分を測る場合は電量滴定法が用いられる。電量滴定法の特徴は、

- (1) μg レベルの水分の絶対値を知ることができる
- (2) 試験操作が簡便で測定時間が短い
- (3) 気体、液体、固体の試料に適用できる

などであるが、測定原理の化学反応を妨害する物質が含まれていると正確に測ることができない弱点がある。したがって、KF 法と異なる原理の測定法を確立できれば、KF 法を適用できない試料の測定の可能性が広がり、また、KF 法の値が正しいかの確認分析に利

用することができる。

水分の測定において最も注意し、配慮しなくてはならないことは、水分が大気中に高い濃度で存在するため、測定操作の途中で汚染を受けることや、また、一部の条件で逆に水分が揮散してしまうことである。今回、これらの問題に対し対策を講じるとともに感度の優れているガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC/MS）を用いて、溶剤中の微量水分の定量を検討した。

2. 大気中の水分からの汚染

日常で使用している湿度は相対湿度のことをいい、その温度における水の飽和水蒸気圧を100%にした時の割合で表す。例えば気温23℃、相対湿度60%を濃度に換算すると1.7 vol%(17 000 volppm, 12 g/m³)となり、非常に高い濃度で水が存在していることが分かる。また、水は極めて高い吸着性を示すことから微量の水分を定量する場合、試験に使用する器具や装置に細心の注意と管理が必要になる。

実際にどの程度大気の影響を受けるかをみるために、103 mg/kgの水標準液（キシレン溶液）をGCバイアルに入れ、開放系と密閉系の条件で時間経過時の水分の濃度変化をGC/MSにより測定した（図1）。相対湿度60%大気中の開放系の場合、速やかに吸水して28分後には初期濃度の4倍の409%に上昇した。一方、乾燥窒素中（2 L/min）の開放系の場合、水分が揮散する現象が起こり28分後には初期濃度の半分の50%に減少した。なお、乾燥窒素中の密閉系においては揮散する現象はみられず、水分濃度を維持することが可能であった。以上の結果から、試料は汚染や揮散を防ぐために密閉系で扱う必要が示唆された。

2. 1 グローブボックスによる汚染対策

大気中でGCバイアルに試料を分取すると

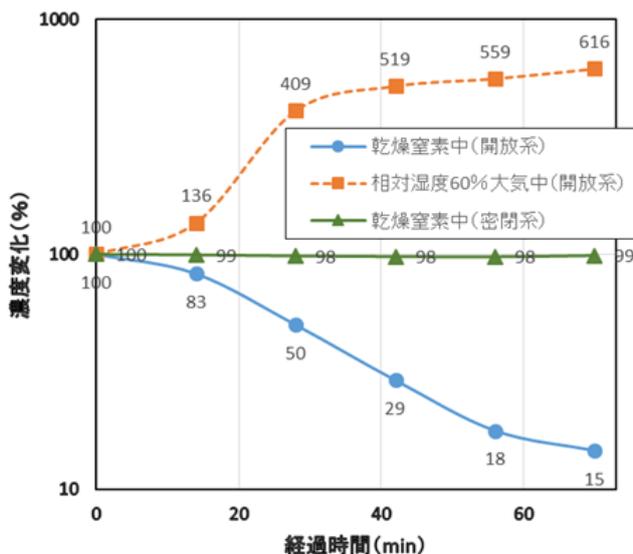


図1 開放系と密閉系のキシレン中の水分の濃度変化（縦軸は対数目盛）
（水分の初期濃度：103 mg/kg）

きの汚染源は、

- (1) 試料容器から分取するときの大気からの汚染
- (2) GCバイアル内壁に付着している水
- (3) GCバイアルキャップ内面に付着している水
- (4) 試料容器からGCバイアルに分取する器具（例えばピペット類）

などが考えられたため、グローブボックスの使用により大気と隔離することで汚染を防止できるか検討を行った。グローブボックスに供給するガスは、数 L/min と流量が多くなることが予想されたため、コストや供給面で有利な液体窒素を気化させた窒素を使用した。また、グローブボックスの出口から排出されるガスは周辺の作業員へのリスクを考慮し、クリーンベンチを経由して外気に排出した。グローブボックスに供給する窒素の流量は、効果が確認された最少量の2 L/minの条件を原則とし、必要に応じてグローブボックス内の相対湿度を簡易

湿度計により確認して試験を実施した。

窒素を流したグローブボックスの使用は、試料への水分の混入を防ぐことができる反面、開放系においては試料から水分が揮散し、濃度が低く測定されることが前述の検討で判明している。このため、試料を容器から GC バイアルに分取するときは、セプタム付きの密閉系の

状態で、ガスタイトシリンジを使用して採取する必要があった。なお、試験に用いた GC バイアル、バイアルキャップ、ガスタイトシリンジなどは、事前にグローブボックス内に入れて乾燥したものを使用した。

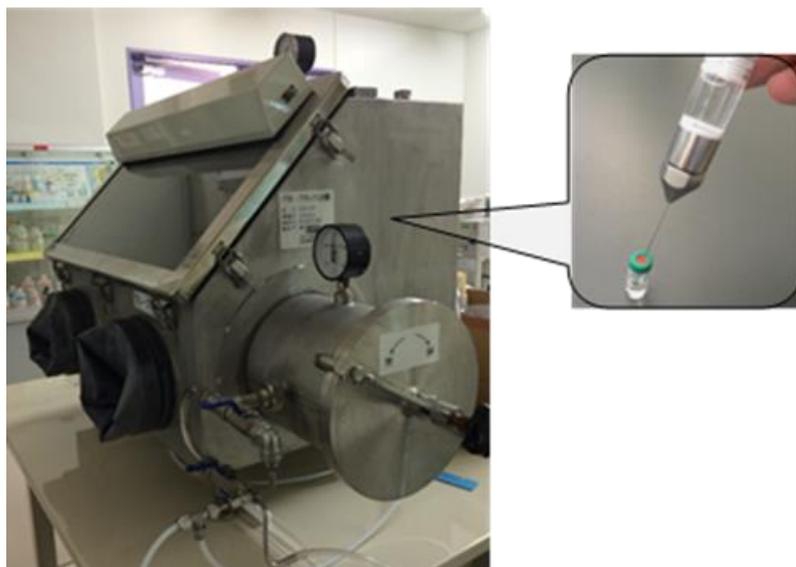


図 2 使用したグローブボックスとガスタイトシリンジ

2. 2 GC/MS 注入時の汚染対策

試料を GC/MS に注入する際に大気由来の水分やシリンジに付着した水分によると考えられる汚染があった。そこで GC/MS のオートインジェクター部を自作したケースで囲って、内部をグローブボックスと同様に窒素を流すことで大気と隔離する方法を検討した (図 3)。

GC/MS 注入時に水分の汚染が生じない流量と時間を把握するために、オートインジェクターケース内のガス $2\mu\text{L}$ を GC/MS に注入し、酸素と水分のピーク面積を経過時間ごとに測定した。得られたピーク面積から酸素と水分の残存率を求めたグラフを図 4～図 5 に示す。



図 3 自作したオートインジェクターケース

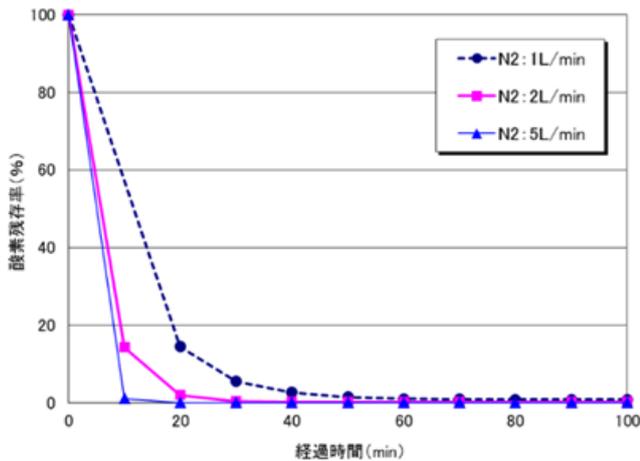


図 4 オートインジェクターケース内の酸素の残存率

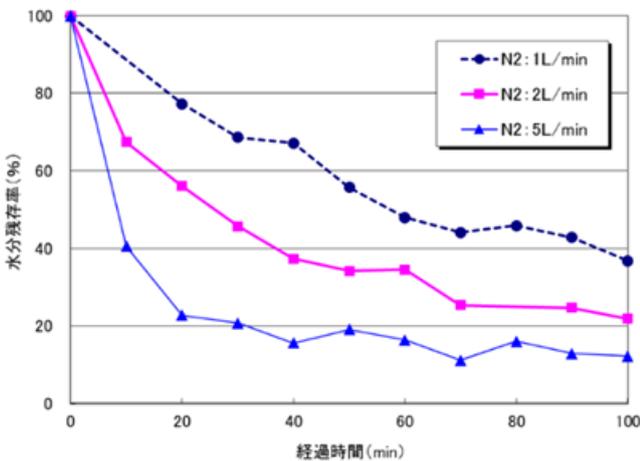


図 5 オートインジェクターケース内の水分の残存率

例えば、窒素の流量を 2 L/min でケース内部をパージした場合、酸素濃度は速やかに減少し、60 分後には 1/500 程度まで低下した。このことから自作したオートインジェクターケースは、大気からの汚染を防止するための気密性は十分保たれていると考えられた。一方、60 分後の水分濃度は 1/3 程度までの低下にとどまり、内部の様々な部材表面に水分が強く吸着していることが推察された。測定当日に試料を入れた GC バイアルをオートインジェクターケース内にセットし、2 L/min の流量で 3 時間以上窒素を流した後に GC/MS 測定を開始する条件により、水のブランクピークが検出されない程度まで防ぐことが可能であった。

3. GC/MS 分析条件の検討

液相の異なる 3 種類のキャピラリーカラムを用い、空気、水、メタノール及びアセトンを GC/MS に注入してリテンションタイム及び水のピーク形状の確認を行った (表 1)。

検討した 3 種のカラムのうち、水の分離がメタノールやアセトンに対し良好で、水のピーク形状が比較的良かったのはポリエチレングリコール系液相の DB-WAX であった。実際の測定では、より分離度を高めるために長さを 30 m から 60 m に変更するとともに分析時間を短縮するためにカラム槽温度の条件を変更した。今回使用した GC/MS の分析条件を表 2 に示す。また、この分析条件におけるクロマトグラム例を図 6 に示す。

4. 標準添加-GC/MS 法による検量線の作成

一般的に検量線用の標準液を調製する場合、全量フラスコに溶質を所定量とり溶媒でメスアップした後、順次全量ピペットと全量フラスコを用いて希釈して数段階の検量線用の標準液を調製する。しかし、前述したとおり試験室内の調製では大気やガラス器具に付着した水分からの汚染があり、また、グローブボックスを用いた窒素中の調製では逆に水分が揮散する現象により、正確な濃度の標準液を調製することは困難であった。

以上の理由により、試料を密閉系で所定量とった GC バイアルに高濃度の標準液をマイクロシリンジで添加する標準添加法で行った。標準添加用の標準液は、定量範囲の数 mg/kg ~ 数百 mg/kg を想定して脱水メタノールで 4 濃度の標準液を調製した (表 3)。この標準液を脱水メタノールに数 mg/kg ~ 数百 mg/kg の範囲になるように添加して濃度とピーク面積の関係線を作成し、GC/MS の直線性の確認を行った。5 mg/kg ~ 450 mg/kg の添加濃度の範囲で濃度とピーク面積の間に直線関係が得られたことにより、定量性の良好な範囲が確認され

表 1 各成分のリテンションタイム

製品名	Quadrex MS	DB-624	DB-WAX
長さ,内径,膜厚	50m,0.32mm,2 μ m	60m,0.32mm,1.8 μ m	30m,0.32mm,0.5 μ m
カラム槽温度	40 $^{\circ}$ C(5min) --- 10 $^{\circ}$ C/min --- 120 $^{\circ}$ C(2min)		
成分名	リテンションタイム (min)		
空気	2.70	3.46	1.30
水	3.13	4.46	8.27
メタノール	3.59	5.30	4.22
アセトン	5.27	7.64	2.76

表 2 GC/MS 分析条件

装置	HP6890/HP5973 (アジレントテクノロジー製)
カラム	DB-WAX 60m,0.32mm,0.5 μ m
カラム温度	80 $^{\circ}$ C(1min) --- 10 $^{\circ}$ C/min --- 150 $^{\circ}$ C
注入口温度	200 $^{\circ}$ C
注入量	2 μ L Split=25:1
キャリアガス	He 1.2mL/min (定流量モード)
測定モード	SIM $m/z=18,(17)$ SCAN $m/z=10\sim 250$

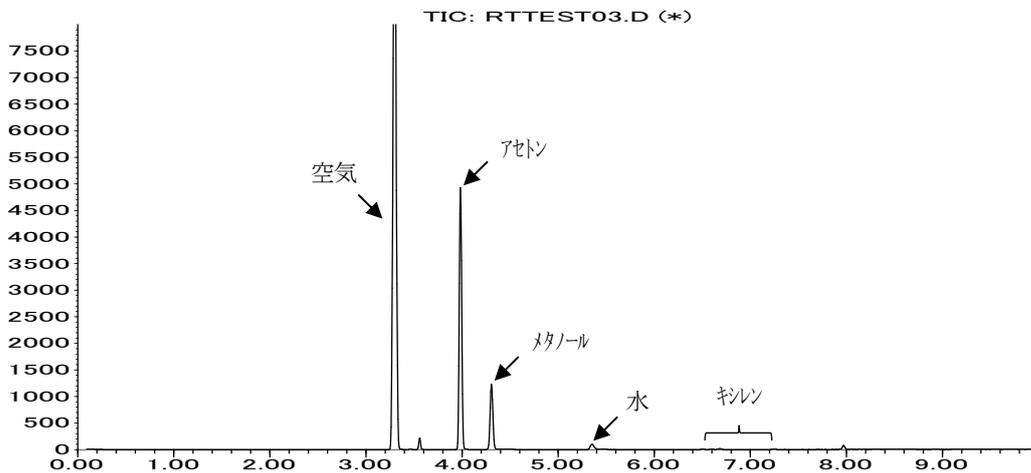


図 6 DB-WAX カラムのクロマトグラム例 (測定モード : SCAN)

た (図 7)。また、原点を通らない理由は使用した脱水メタノールにもともと含まれる水分

の影響が主であると考えられた。

表 3 添加用の標準液濃度

標準液	標準液濃度 (メタノール溶液)	
	(mg/g)	(mg/mL)
No.1	1.27	1.01
No.2	6.08	4.82
No.3	24.3	19.4
No.4	110.1	90.5

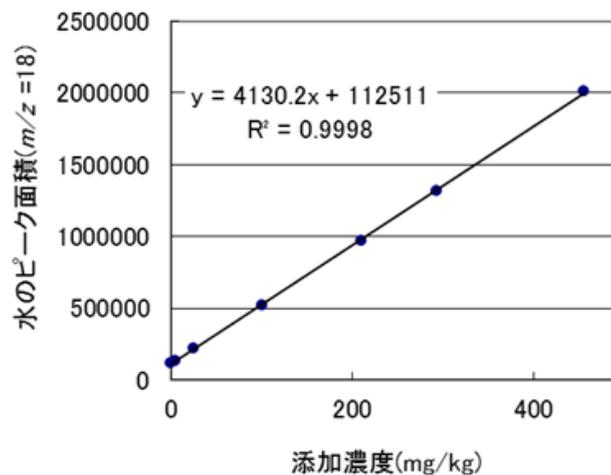


図 7 標準添加-GC/MS 法による添加濃度とピーク面積の関係線 (メタノール溶液)

5. 水標準液の測定

市販されている水標準液 (103 mg/kg ± 3 mg/kg、k=2 / キシレン溶液) を用い、今回検討した標準添加-GC/MS 法と KF 法で水分の測定を行った。表 4 に測定結果、標準添加-GC/MS 法で求めた関係線とクロマトグラム例を図 8 に示す。

KF 法で求めた濃度が 101 mg/kg、標準添加-GC/MS 法で求めた濃度が 102 mg/kg となり、両者ともに水標準液に記載された不確かさの範囲で濃度が一致した。この時、標準添加

-GC/MS 法で測定した 453 mg/kg 添加濃度の面積は、それより低い濃度の関係線の延長より低くなる傾向があった。確認のためにロットの違う水標準液 (102 mg/kg ± 4 mg/kg、k=2 / キシレン溶液) で再測定を行ったところ、同様に 453 mg/kg 添加濃度で面積が低く測定された。この原因は水標準液がキシレンで調製されており、キシレンに対する水の溶解度が過飽和付近にあったため、GC バイアル内の気相に水が移行した結果、低く測定されたと考えられた。

表 4 水標準液の測定結果

水標準液濃度	試験法	測定濃度
103 mg/kg ± 3 mg/kg (k=2 /キシレン溶液)	KF 法 (電量滴定)	101 mg/kg
	標準添加-GC/MS 法 (1 回目)	102 mg/kg
102 mg/kg ± 4 mg/kg (k=2 /キシレン溶液)	標準添加-GC/MS 法 (2 回目)	99.5 mg/kg

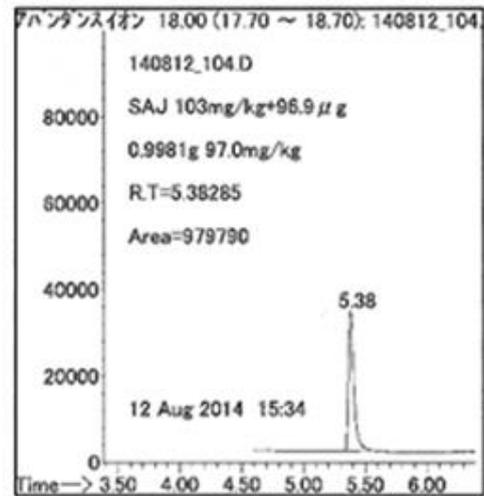
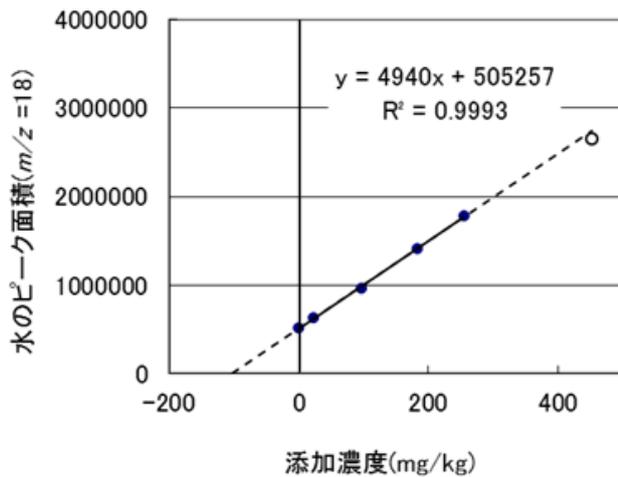


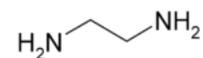
図 8 水標準液の標準添加-GC/MS 法で作成した関係線とクロマトグラム例
(453 mg/kg のデータを棄却)

6. KF 法で測定できない溶剤の測定 (エチレンジアミン)

KF 法 (電量滴定) で水分の測定ができないエチレンジアミン (2 製品) 中の水分の定量を標準添加-GC/MS 法で行った (表 6)。両者ともに添加濃度とピーク面積の間に直線性の良い関係線が作成でき、定量値を比較したところ 8 倍強の濃度差があることが判明した。

表 5 エチレンジアミンの情報

成分名：エチレンジアミン
CAS 番号：107-15-3
分子式：C₂H₈N₂
分子量：60.1
沸点：116~117°C
構造式：



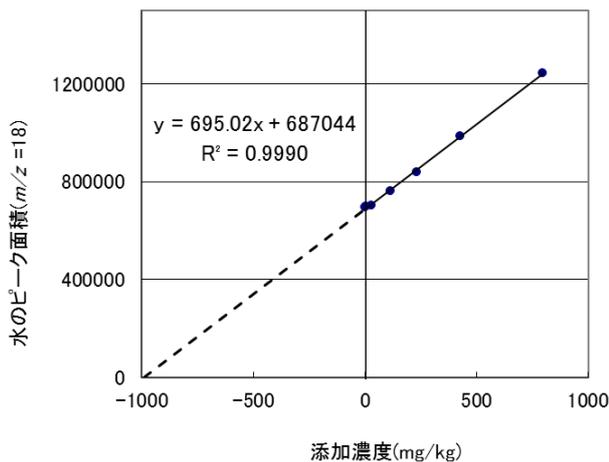


図 9 標準添加-GC/MS 法によるエチレンジアミン (A 製品) の関係線

表 6 標準添加-GC/MS 法によるエチレンジアミンの水分測定結果

試料	水分濃度
エチレンジアミン (A 製品)	990 mg/kg
エチレンジアミン (B 製品)	120 mg/kg

7. まとめ

今回、溶剤中の微量水分の定量法として一般的に使用される KF 法と測定原理が異なる GC/MS を用いた測定法の検討を行った。

GC/MS 法では、試料の GC バイアルへの分取時や GC/MS 注入時に大気からの水分の汚染が確認されたため、グローブボックスの使用やオートインジェクターケースの自作により、水分の汚染対策を実施した。これにより、ブランクピークの低減が図られ、数 mg/kg～数百 mg/kg の濃度範囲で直線性の良い関係線を作成することができた。定量法は、比較的操作が簡便でマトリックスの影響による測定誤差を受け難い標準添加法を採用した。この標準添加-GC/MS 法で既知の濃度の水標準液を 2 回測定したところ、両者ともに水標準液に記載された不確かさの範囲内で濃度が一致した。

応用例として、KF 法で測定ができなかった溶剤のエチレンジアミン (2 製品) を標準添加-GC/MS 法で測定したところ、両者ともに添加濃度とピーク面積の間に直線性の良い関係線が作成でき、定量値を比較することができた。

一方で、溶剤に対する水の溶解濃度が比較的低い場合、GC バイアル内で水分が気相に分配することで定量値に誤差を与える可能性があることから、GC バイアルに入れる試料量や水の添加濃度に注意する必要があり、今後の課題の一つである。

KF 法は検量線が不要で短時間で測定できる長所を持っているが、KF 反応を妨害する成分が共存していると正確に測定することができない。今回検討した標準添加-GC/MS 法を併用することで、測定原理の異なる装置間の値を比較することや KF 法を適用できない試料の測定の可能性が広がると考えられる。また、今回は検討に至らなかったが、無水溶剤で抽出する前処理を加えることで、固体試料への適用も期待できると考えられる。

本稿は、一般社団法人日本環境測定分析協会が発行する「環境と測定技術」から許可を得て一部編集を加え転載したものです。転載について快諾下さった一般社団法人日本環境測定分析協会に感謝いたします。

2016 14th APMP/TCQM GAWG Workshop 出席報告

一般財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所 化学標準部技術第一課
小林 緑

2016年7月26日から28日の3日間、モンゴルの首都・ウランバートルにて開催されたAPMP/TCQM GAWG ワークショップに出席しましたので報告いたします。

APMP/TCQM GAWG ワークショップは、アジア太平洋地域における標準物質、特に標準ガス分野の発展のため、若手研究者の育成及び研究発表の場を提供するという目的で開催されています。2003年から毎年1回開催されており、今年で14回目になりました。今年にはモンゴルの計量研究所である Mongolian Agency Standardization and Metrology (MASM) が主催し、韓国、日本、中国、シンガポール、台湾、インドネシア、モンゴル、南アフリカ及びアメリカからの計量機関、ガスメーカー及び装置メーカーの研究者が参加しました。日本からは CERI の上原、筆者、国立環境研究所の勝又氏、高千穂商事/高千穂化学工業株式会社の江上真紀氏、江上三紀氏が参加しました。1日目、MASM の G. Galbadrakh 氏による開会の挨拶があり、参加者の自己紹介、参加者による発表が行われました。発表内容には、国際基幹比較の進捗状況や、NO₂ の測定、ガス容器に関するものがありました。

2日目は1日目と同様、参加者による発表が行われました。発表内容には、それぞれの国の標準物質の供給体系、開発状況や、アルコール検知器の校正、PM_{2.5} の測定に関するものがありました。夜には懇親会があり、参加者の皆様と交流することができました。

3日目はMASMの見学と、チンギス・ハン像テーマパークの見学がありました。MASMは、入口等に標準時が表示されているのが印象的でした。また、天秤やガスクロマトグラフも見せていただきました。チンギス・ハン像テーマパークはウランバートルから約45km離れた大草原にあり、大きなチンギス・ハン像と、モンゴルの自然を楽しむことができました。モンゴルというと、大草原が広がる自然をイメージされる方がほとんどかと思いますが、ウランバートルは高いビルが立ち並び、多くの車が走る都会でした。また、モンゴルはWHOの調査で大気汚染が深刻な国のトップ10に入るほど、大気汚染が問題となっています。その話題に触れながら、大気モニタリングに関する発表がモンゴルの方からありました。そうしたことから標準ガスの重要さを改めて認識しました。

振り返ってみると、私にとって初めての海外出張であり、英語も自信がなかったことから非常に不安でした。しかし、休憩時間等に参加者の方から発表に対してご意見をいただいたり、私の拙い英語でも耳を傾けてくださったりと、皆様の優しさのおかげで有意義な時間を過ごすことができました。参加者の方々並びに発表に関してアドバイスを下さった皆様には大変感謝しております。

(参考)

APMP : Asia Pacific Metrology Programme

アジア太平洋計量計画

TCQM : Technical Committee for Amount of
Substance 物質量技術委員会

GAWG : Gas Analysis Working Group ガス
分析ワーキンググループ。



会場のホテル前での集合写真



MASM の外観(左)、天秤(右上)、ガスクロマトグラフ(右下)



チンギス・ハン像(左)、モンゴルの移動式住居・ゲル(右)

最近のトピックスから

一般財団法人化学物質評価研究機構
四角目 和広

1. 計量行政審議会 計量標準部会 開催

2016年10月7日に経済産業省にて計量行政審議会計量標準部会が開催されました。トルク、流速（気体大流速）、電界の強さ、空気カーマ率及び標準物質（全有機体炭素標準液）の5件について、計量法第135条第1項の規定による特定標準器による校正等の実施について審議され、いずれも承認されました。特に、全有機体炭素標準液については、2017年4月以降のJCSS実用標準液の供給開始に向けて準備を進めていくこととなります。以下のURLで当日の資料を確認できます。

http://www.meti.go.jp/committee/summary/0004535/001_2016_haifu.html

2. 計測標準フォーラム第14回講演会

2016年9月29日に東京ビッグサイト会議棟にて、「計測標準フォーラム第14回講演会—新時代を迎える計量基本単位—新SIと将来技術—」が開催されました。計測標準フォーラムは、標準物質協議会も会員となっている計量・計測関係団体の任意的な集まりです。

現在、国際単位系（SI）の基本単位であるキログラム、モル、アンペア、ケルビンの定義の変更に関する手続きが進められており、特にキログラムの定義変更がもたらす新しい測定技術は大変興味深いものがありました。

以下のURLで当日の講演資料を確認できます。

<https://www.nmij.jp/public/event/2016/Forum2016/>

3. アジア太平洋計量計画 技術委員会、シンポジウム及び総会の開催

APMP（アジア太平洋計量計画：Asia Pacific Metrology Programme）のTC（技術委員会：Technical Committee）、シンポジウム及びGA（総会：General Assembly）が、平成28年11月14日から18日まで、ベトナム・ダナンで開催されました。JCSSなどを含めた各国（経済圏）の計量標準の信頼性確保に直接関係する会議となっています。

TCは技術分野ごとに開催され、標準物質に関連するTCQM（物質量技術委員会）では、各国が参加する国際基幹比較などの現状、APMPとしての食品安全や気候変動など特定研究への取り組みなどが議論されました。

また、GAでは、APMPとして各技術委員会や特定研究実施のための基本的ルール作り、そのための予算、各種活動の計画及び結果報告、APLAC（アジア太平洋試験所認定協力機構）、APEC（アジア太平洋経済協力）、APMP以外の地域計量機関などとの協力関係の現状などが議論されていました。最近の標準物質などの計量標準にとって、トレーサビリティや他国（経済圏）との関係が非常に重要となっており、APMP内での活動が重要な意味を持っています。

なお、APMP議長は、今回の会議からNMIJ/AISTの高辻利之 部門長に交代となりました。



APMP 会議開催会場隣接のビーチ風景



APMP 技術委員会の会議風景



11月16日に開催されたシンポジウムの様子
(主催者、講演者、各NMI関係者の集合写真)



APMP 総会 (GA) の会議風景

編集後記

早いもので今年も残り1か月ほどとなりました。寒さを感じる日も多くなり、インフルエンザなどへの対策が必要な季節ですが、皆さまいかがお過ごしでしょうか。

会報第75号をお届けいたします。

楠本様には、微量水分の定量にガスクロマトグラフィー質量分析装置を用いる方法について実験データを示していただきました。水分測定は、古くて新しいテーマだと思いますが、標準物質にとって含有する水分量が問題になる場合もあります。様々な測定方法が提案されることで、より信頼性の高い標準物質の供給に貢献できることを期待したいと思います。



(埼玉県宮代町に咲く秋バラです。)

小林様には、APMP/TCQM GAWG ワークショップの開催状況を紹介していただきました。APMP 域内に限らず、多くの国が計量標準への取り組みを活発化している様子が伺えます。標準物質を取り巻く環境は、大きく変化しつつあり、国内外に対する情報収集が重要になってくるものと思います。

最近のトピックスにも記載しましたが、新規 JCSS 供給開始、国際単位系の基本単位の定義変更、各国間の校正技術や計量標準の同等性確認など、計量標準に関する様々な動きがあります。電子メールでのご連絡を含め、会報を通じてお知らせできればと思っております。

皆様方のご協力によりまして第75号を発行することができました。引き続き、ご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp