

イオンクロマトグラフィーとエレクトロスプレーイオン化質量分析計を使用したアルカノールアミンスクラブ溶液に含まれる陽イオンおよびアミンの測定

著者

Terri Christison and Jeffrey Rohrer
Thermo Fisher Scientific,
Sunnyvale, CA

キーワード

HPIC、Integrion、Dionex IonPac CS19-4 μm カラム、ISQ EC質量分析計、シングル四重極質量分析計、Dionex CERS 500eサプレッサー、無機陽イオン、IC-MS、ESI

目的

イオンクロマトグラフィー-エレクトロスプレーイオン化質量分析計 (IC-ESI MS) 質量分析計によって、mg/Lの高濃度アルカノールアミンに含まれる $\mu\text{g/L}$ ~mg/L濃度のアンモニウム、カルシウム、アルキルアミンの同定を確認します。

はじめに

天然ガス (メタン) は、2015年の総消費エネルギーの21.6%を占める重要なエネルギー資源であり、主に暖房、調理、自動車燃料、さまざまな化学物質やプラスチック製品を生産するための原材料、発電に使用されます。米国は天然ガスの生産量が中程度でしたが、以前はアクセスできなかったシェール鉱床への水圧破砕法によって、ロシア、イラン、カナダ、カタールに次いで生産量が多くなっています。しかし、水圧破砕法を使用する井戸の多くには、好ましくないほど高濃度の硫化水素 (H_2S) ($>5.7 \text{ mg/m}^3$) と高濃度の炭酸 (CO_2) ガスを含む酸性ガスが含まれています¹。酸性の原油天然ガスは、非常に強い酸性で、毒性があり、腐食性が高いため、 CO_2 を中和して H_2S ガス不純物を除去するために、アミンが豊富に含まれたスクラブ溶液での処理が必要です²。

スクラブアミンプロセスでは通常、メチルジエタノールアミン (MDEA)、ジエタノールアミン (DEA)、エタノールアミン (EA) などのアルカノールアミンを使用して、酸性ガス不純物を中和します。中和能力が不十分と思われる場合は、アミン溶液を再生し、硫黄成分を除去します。溶解塩(熱安定性アミン塩)が残ると、時間の経過とともに堆積して、メンテナンスコストが高くなり、腐食発生率が上昇します³。純度の高い製品と効率的なスクラブプロセスを確保するには、アミン濃度と熱安定性アミン塩の両方の測定が必要ですが、このような測定は濃度の高いスクラブアミン溶液では困難な場合があります。

イオン成分の測定においては、サプレッサー式電気伝導度検出を用いるイオンクロマトグラフィー (IC) が最適な分析方法です。これは以前に熱安定性アミン塩溶液中の陰イオンと有機酸の測定で実証されています^{4,5}。しかし、より濃縮されたスクラブアミン溶液中の $\mu\text{g/L}$ 濃度の陽イオンの測定は困難な場合があります。したがって、分子や構造の情報を得るために、低質量に最適化した質量分析計 (MS) などの低質量確認検出法が必要です。MS検出では、気体のイオン種を質量電荷比 (m/z) によって分けられるため、分子の特異性、選択性、確認情報が得られます。

このようにICとMSを組み合わせることで、両方の技術の長所を活用できます。陽イオン交換クロマトグラフィーは、溶離液ジェネレーターとサプレッサー式電気伝導度検出を組み合わせることで、高い分離能、高感度な検出、MSとの適合性が得られます。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) モードを使用して、ICの検出器通過液を細かい霧状にしてMSに導入します。ESIのインターフェースには改良されたHESI-IIプローブを採用し、メイクアップ溶媒を使用せずに、高温・高電圧による脱溶媒と高感度化を実現しました。

本アプリケーションノートでは、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS19-4 μm (2x250 mm) カラムで、高濃度 (mg/L~

%) アルカノールアミン中のアンモニウム、カルシウム、アルキルアミンの $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L 濃度の分離を確認しました。

MDEA、DEA、EAスクラブマトリックスも1000倍希釈サンプルから測定しました。溶離液は電解生成による4~65 mmol/Lのメタンスルホン酸 (MSA) グラジエントを使用し、分析時間は35分以内となるように分析条件を設定しました。サプレッサー式電気伝導度とMSを直列に接続することによって、連続的にイオンを検出します。また、メイクアップ溶媒を使うことなく、フルスキャンモードと選択イオンモニタリング (SIM) モードでMSを使用できます。本実験では、Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion™ HPIC™ イオンクロマトグラフィーシステムおよびThermo Scientific™ ISQ™ ECシングル四重極質量分析計を使用しました。

実験

イオンクロマトグラフィー

- Thermo Scientific™ Dionex™ Integrion™ RFICシステム、電気伝導度検出器、追加の6ポート2ポジションバルブ (P/N 22153-62027)
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-APオートサンプラー
- Thermo Scientific™ Dionex™ AXP-MSポンプ (P/N 060684)、サプレッサーの再生液の供給に使用
- IC-MS Installation kit、(P/N 22153-62049)

質量分析

- Thermo Scientific™ ISQ EC™シングル四重極質量分析計
- Thermo Scientific™ シリンジポンプ (P/N 1245740)
- Thermo Scientific™ HESI-IIプローブ

ソフトウェア

Thermo Scientific™ Chromeleon™クロマトグラフィーデータシステム (CDS) ソフトウェア、7.2.6

表1は、サブレッサー式電気伝導度検出とMS検出用に構成した Dionex Integrion RFICシステムに推奨される消耗品です。

表1. Dionex Integrion HPICシステムの消耗品一覧

製品名	説明	製品番号 (P/N)
Thermo Scientific™ Dionex™ IC PEEK Viper™ フィッティングキット	溶離液ジェネレーターおよび電気伝導度検出器用に構成したIntegrionシステム用のDionex IC Viperフィッティングキット (P/N 088815~088821) 各1個を含む	088798
Dionex AS-AP オートサンプラーアイテム	バイアルキット、10 mLポリスチレン、キャップおよび青色セプタム付き、各100個入り	074228
	バイアルキット、1.5 mLポリプロピレン、キャップおよびセプタム付き、各100個入り	079812
	2.5 µL注入サンプルループ、長さ7.7インチ (197 mm) の赤色PEEKチューブ (内径0.005インチ (0.127 mm)) を用意	--
Thermo Scientific™ Dionex™ EGC™ 500 MSA 溶離液ジェネレーターカートリッジ	本アプリケーションに推奨される溶離液ジェネレーターカートリッジ	075779
Thermo Scientific™ Dionex™ CR-CTC™ 600 陽イオントラップカラム	Dionex EGC MSA 500カートリッジで使用し、Integrionシステムに必要な連続再生トラップカラム	088663
Thermo Scientific™ Dionex™ HPデガッサー モジュール	Dionex CR-TCトラップカラムの後、注入バルブの前に設置するデガッサー溶離液ジェネレーター使用時に必要 — Integrion RFICモデルに付属	075522
Thermo Scientific™ Dionex™ CERS™ 500e サブレッサー	エクスターナルモードに推奨のサブレッサー、内径2 mmカラム用	302664
Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CG19-4 µmカラム	陽イオンガードカラム、2 x 50 mm	078839
Dionex IonPac CS19-4 µmカラム	陽イオン分離カラム、2 x 250 mm	078836
IC-MS Installation kit	IC-MS Installation kitには、チューブ、T字合流配管、Dionex SRD 10 デバイスを含む	22153-62049
Thermo Scientific™ Nalgene™ シリンジフィルター	ICに適したシリンジフィルター、0.45 µm, PES	725-2545

IC-MS分析条件

カラム:	Dionex IonPac CG19-4 μm ガードカラム、 2 x 50 mm Dionex IonPac CS19-4 μm 分離カラム、 2 x 250 mm
溶離液:	4 mmol/L MSA (0~0.1 min) 、 4~60 mmol/L (0.1~27.5 min) 、 4 mmol/L (27.6~35 min)
溶離液 ジェネレーター 構成:	Dionex EGC 500 MSA溶離液ジェネレーター カートリッジ、Dionex CR-CTC 600連続再 生陽イオントラップカラムおよび高圧脱気モ ジュール
流量:	0.25 mL/min
カラム温度:	30 °C
検出/サプレッサー コンパートメント:	15 °C
検出:	サプレッサー式電気伝導度、Dionex CERS 500eサプレッサー、2 mm、48 mA、エク スターナルモード (AXP-MS ポンプにより供 給、0.5 mL/min)

IC-MS条件 (続き)

分析時間:	35分
バックグラウンド伝導度:	< 1 $\mu\text{S/cm}$
ノイズ:	< 1 nS/cm
システム背圧:	約2200 psi
MS検出:	+ESI、+3000 V、フルスキャン、 18~250 m/z
ガス流量 (N_2):	Sheath: 50 psi、Aux: 4 psi: Sweep: 0.2 psi
温度:	Vaporizer: 250 °C、 Ion Transfer: 250 °C
サンプリング速度:	15秒で10ポイント
メイクアップ溶媒:	なし
SIMフィルター:	1 AMU
CID (V):	表2を参照

表2. 分析対象とSIM表

分析対象	化学式	モノアイソトピック質量	イオン m/z	CID (V)
NH_4^+ としてのアンモニウム	NH_4^+	18.031	18	10
$\text{NH}_4^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ としてのアンモニウム	$\text{NH}_4^+\cdot\text{H}_2\text{O}$	36.045	36	5
$\text{Ca}^{2+}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としてのカルシウム	$\text{Ca}^{2+}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75.985	76	10
ジブチルアミン	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	129.152	130	10
ジエタノールアミン (DEA)	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	105.079	106	20
ジエチルアミン	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	73.089	74	15
ジメチルアミン	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45.058	46	10
2-ジメチルアミノエタノール	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	89.084	90	20
エタノールアミン (EA)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	61.053	62	15
エチルアミン	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45.058	46	10
ヒドラジン	N_2H_4	32.037	33	10
マグネシウム	Mg	23.985	24	10
$2\text{Mg}^{2+}\cdot\text{H}_2\text{O}$ としてのマグネシウム	$2\text{Mg}^{2+}\cdot\text{H}_2\text{O}$	65.981	66	10
メチルアミン	CH_5N	31.042	32	10
メチルエタノールアミン	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$	75.068	76	10
メチルジエタノールアミン (MDEA)	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	119.095	120	10
カリウム	K	38.964	39	10
Naとしてのナトリウム	Na	22.990	23	10
$\text{Na}^{+}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としてのナトリウム	$\text{Na}^{+}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59.011	59	10
トリエタノールアミン (TEA)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	149.105	150	25

注意事項: 最適な設定と応答は、装置によって異なる場合があります。このため、最良の結果を得るには、ISQ EC MSローカルソース条件と取得パラメーターを最適化することを強くお勧めします。

試薬および標準液

- ASTMタイプI脱イオン水⁶ (DI)、真空攪拌によって脱気
- Thermo Scientific™ Dionex™ Combined Six Cation Standard II (P/N 046070)
- Thermo Fisher™ アセトニトリル、HPLCグレード (P/N A998)。カラムのコンディショニングに使用
- Thermo Scientific™ Dionex™ CS12A溶離液濃縮液 (400 mMメタンサルホン酸 (MSA)) (P/N 057562)。カラムのコンディショニングに使用

Fisher Chemical™ 製品、ACS認証取得グレード:

- 塩化ナトリウム、結晶 (P/N S271-500)
- 塩化カリウム、結晶 (P/N P217-500)
- 塩化アンモニウム、結晶、A661-500または水酸化アンモニウム、w=28-30% (P/N A669-500)
- 塩化カルシウム二水和物、結晶 (P/N C79-500)
- 塩化マグネシウム六水和物、結晶 (P/N M33-500)

Sigma-Aldrich™ 製品、ACS試薬グレード:

- ジブチルアミン (P/N 471232-100ML)
- ジエタノールアミン、結晶 (P/N D8885-500G)
- ジメチルアミン、無水 (P/N 295280)
- 2-ジメチルエタノールアミン (P/N 471453-100ML)
- エチルアミン、無水 (P/N 301264)
- ヒドラジン、w=98%無水 (P/N 215155-50G)
- モノエタノールアミン (P/N 411000-100ML)
- メチルモノエタノールアミン (P/N 471445-25ML)
- メチルジエタノールアミン (P/N 471825-250ML)
- トリエタノールアミン (P/N 90279)
- メチルアミン溶液、水溶液w=40% (P/N 426466-100ML)

標準液およびサンプルの調製

溶存ガスを除去するため、攪拌しながら真空ろ過を行うことで、溶存ガスを除去したASTMタイプIの脱気水を用意します。

検量線標準液と検出下限測定用 (MDL) 標準液を調製します。標準液の調製はDionex Combined Six Cation II標準溶液 (50 mg/Lリチウム、200 mg/Lナトリウム、250 mg/Lアンモニウムとマグネシウム、500 mg/Lカリウムとカルシウム) を脱イオン水で希釈 (100,000倍、50,000倍、10,000倍、5000倍、1000倍、500倍、100倍、50倍) して調製します。標準液の濃度範囲は、アンモニウムとマグネシウムでは0.025~25 mg/L、ナトリウムでは0.020~20 mg/L、カリウムでは0.005~50 mg/L、カルシウムでは0.10~50 mg/Lです。

また、表3に示す試薬を用いて各ストック標準液を調製して使用することもできます。100 mL HDPPボトルに試薬と脱イオン水 100 gを加え、ボトルにキャップをして、試薬が完全に溶解するまで振り混ぜて調製します。この溶液は20 °Cで保存します。

各10 mg/Lの混合標準液を調製します。100 mLのHDPPボトルに、それぞれの1000 mg/Lストック標準液を1 g加え、脱イオン水を加えて、最終重量を100.00 gにします。ボトルにキャップをして、軽く振り混ぜて混合します。必要になるまで標準液を20 °Cで保存します。

EA、DEA、MDEAの混合標準液を調製します。10000 mg/Lの各ストック標準液を脱イオン水で希釈し、3333、2000、1000、500、200 mg/Lの混合標準液にします。

MS最適化実験用の標準液

MS最適化実験には、各10 mg/L標準液を注入します。これら標準液は、1000 mg/L標準液200 µLを脱イオン水で総重量20 gになるように希釈して調製します。今回のIC-MS最適化実験には、10 mg/Lアンモニウムおよびナトリウム、1000倍希釈DEA標準液を使用します。DEA試薬20 mg、1000 mg/Lアンモニウムおよびナトリウム標準液200 µLをそれぞれ脱イオン水で総重量20 gに希釈して調製しました。

表3. 1000 mg/Lの個々のストック標準液100 mLを調製するのに必要な試薬の量

分析物・試薬	分子量、式量 (g/mol) (密度、g/mL) ¹⁰	試薬 (mg)	脱イオン水 (g)
アンモニウム： 塩化アンモニウム	53.489	297	100.00
アンモニウム： 水酸化アンモニウム (w=29%)	35.04 (0.90)	345	99.89
カルシウム： 塩化カルシウム、二水和物	147.01	368	100.00
ジブチルアミン	129.247 (0.76)	100	99.87
DEA	105.137	1000 ⁺⁺	98.77
ジエチルアミン	73.139 (0.71)	100	99.86
ジメチルアミン	45.085 (0.67)	100	99.85
2-ジメチルアミノエタノール	89.138 (0.89)	100	99.89
エタノールアミン	45.085 (0.81)	1000 ⁺⁺	99.88
エチルアミン	45.085 (0.67)	100	99.85
ヒドラジン	32.046 (1.01)	100	100.00
マグネシウム： 塩化マグネシウム、六水和物	203.29	847	100.00
メチルアミン、w=40%	31.058	250	99.75
メチルエタノールアミン	75.111 (0.93)	100	99.90
MDEA	119.164 (1.04)	1000 ⁺⁺	99.04
塩化カリウム	74.548	191	100.00
ナトリウム： 塩化ナトリウム	58.44	254	100.00
TEA	149.19 (1.1)	100	99.91

¹⁰密度の値はPubChem™ Data Sourceより引用

⁺⁺ストック標準液の最終濃度は10,000 mg/L

Dionex IonPac CS19-4 μ mカラムのコンディショニング用のMSA-アセトニトリル溶液

オフラインのグラジエントポンプが利用可能な場合は、3溶液を調製します。

- 溶離液A：200 mLの脱気したタイプI脱イオン水
- 溶離液B：200 mLの80 mmol/L MSA (Dionex CS12A溶離液濃縮液40 mLを160 mLの脱気した脱イオン水で希釈して調製)
- 溶離液C：200mLの95%アセトニトリル (アセトニトリル 190 mLを脱気した脱イオン水10 mLで希釈して調製)

脱イオン水、80 mmol/L MSA溶液、95%アセトニトリル溶液のボトルを、それぞれ溶離液A、溶離液B、溶離液Cに接続します。3つの溶離液ラインをプライミングします。

オフラインのイソクラティックポンプでのDionex IonPac CS19-4 μ mカラムのコンディショニングでは、Dionex CS12A溶離液濃縮液4 mLを196 mLの脱イオン水に希釈して、200 mLの8 mmol/L MSAを調製します。Dionex CS12A溶離液濃縮液4 mLとアセトニトリル20 mLを脱気したタイプI脱イオン水176 mLに加えて、8 mmol/L MSA 10%アセトニトリル水溶液200 mLを調製します。8 mmol/L MSAボトルをポンプに接続し、ポンプをプライミングします。

サンプル調製

分析前に、アルカノールアミンスクラブ溶液サンプルを1000倍に希釈します。微粒子が存在する場合は、サンプルをろ過します(0.45 μ m、ナイロン)。

機器の設定

Dionex Integriion HPICシステムとISQ ECシングル四重極質量分析計の接続

Integriion HPICシステムは、溶離液ジェネレーターを使用するReagent-Free IC (RFIC) システムとして設定し、サプレッサーはエクスターナルモードでDionex AXP-MS補助ポンプで再生液を供給します。さらに、IC-MSアプリケーションでは、追加の6ポート注入バルブをダイバーターバルブとして使用し、Dionex SRD-10デバイスを使用してサプレッサー再生液の流れをモニターします。この2つ目のバルブは、ICとMSの間に配置し、サンプルマトリックスは排液ラインに流します。

Dionex SRD-10デバイスは、サプレッサーのRegen OutポートとDionex CR-CTC連続再生陽イオントラップカラムのRegen Inポートの間に配置します。

再生液の流れではなく気泡がかなりの時間検出されると、Dionex SRD-10デバイスは、Integriionポンプをオフにし、それによって中和されていない酸がMSに流れるのを防ぎます。このアプリケーションでは、Dionex SRD-10デバイスは、再生液の流れが停止してから約5分後にポンプをオフにします。図1に従って、IC-MSシステムをセットアップします⁹。詳細な手順は、当社のテクニカルノート^{7,9}、機器の操作マニュアル、MSメンテナンスビデオ¹⁰⁻¹²で説明しています。

電解デバイスとカラムのコンディショニング

カラムと消耗品デバイスの消耗品追跡タグは取り外さないでください。このタグは、消耗品監視機能に必要です。

Integriion ICシステムのChromeleon装置パネル画面から消耗品取り付け手順に従って、Dionex EGC 500 MSAカートリッジとDionex CR-CTC 600連続再生陽イオントラップカラムのコンディショニングをします。サプレッサーの取扱説明書に従って、Dionex CERS 500e 2 mmサプレッサーを水和し、コンディショニングします¹⁴。

Dionex IonPac CS19-4 μ mカラムのコンディショニング

Dionex IonPac CS19-4 μ mカラムは、使用前にオフラインでのコンディショニングが必要です。アセトニトリルは一部のデバイスを損傷する可能性があるため、溶離液ジェネレーターカートリッジ、トラップカラム、サプレッサーにアセトニトリル溶液をポンプで送らないでください。カラムオープン推奨温度は15~30 $^{\circ}$ Cですのでご注意ください。

グラジエントポンプの利用が可能な場合は、Dionex IonPac CG19-4 μ mガードカラムとDionex IonPac CS19-4 μ m分離カラムをオフラインで0.13 mL/min (表4) でコンディショニングし、カラムの出口から出る液は直接排液にします。

表4. 0.13 mL/minでグラジエントポンプを使用するクイックスタート手順¹³

時間 (分)	MSA (mM)	アセトニトリル (%)
0~5	8	0
5~10	8	0~9.5
10~60	8	9.5
60~65	8	9.5~0

グラジエントポンプが利用できない場合は、Dionex AXPまたはその他のイソクラティックポンプを使用して、カラムを0.13 mL/min (表5) でコンディショニングし、カラムの出口から出る液は直接排液にします。新しい溶液ごとにポンプをプライミングします。

表5. 0.13 mL/minでイソクラティックポンプを使用するクイックスタート手順¹³

時間 (分)	MSA (mM)	アセトニトリル (%)
0~5	8	0
5~65	8	9.5
65~75	8	0

カラムのコンディショニング後、オフラインポンプからカラムを取り外し、Integriion RFICカラムオープンに再び取り付けます。オフラインポンプを脱イオン水で洗い流し、酸とアセトニトリル溶液を除去します。

当社のテクニカルノート175⁷と72611に従って、Chromeleon CDSでIC-MSモジュールをコンフィグレーションします。Chromeleon CDS設定パラメーターを表6にまとめます。装置メソッドは、Chromeleon装置メソッドウィザードで、「簡易」モードを使用して開発しました (図2)。「簡易」モードで、「堅牢性」と「熱に安定」のパラメーターについてはデフォルトより1段階下のパラメーターを、移動相についてはデフォルトより1段階上のパラメーターを選択しました。これらのパラメーターの値は「詳細」モードで確認できます。次にCIDとサンプリング速度パラメーターを設定します。さらに、このメソッドをさらに最適化するために、サブレッサー通過後の溶離液に単一成分の10 mg/L標準液を注入して確認しました。

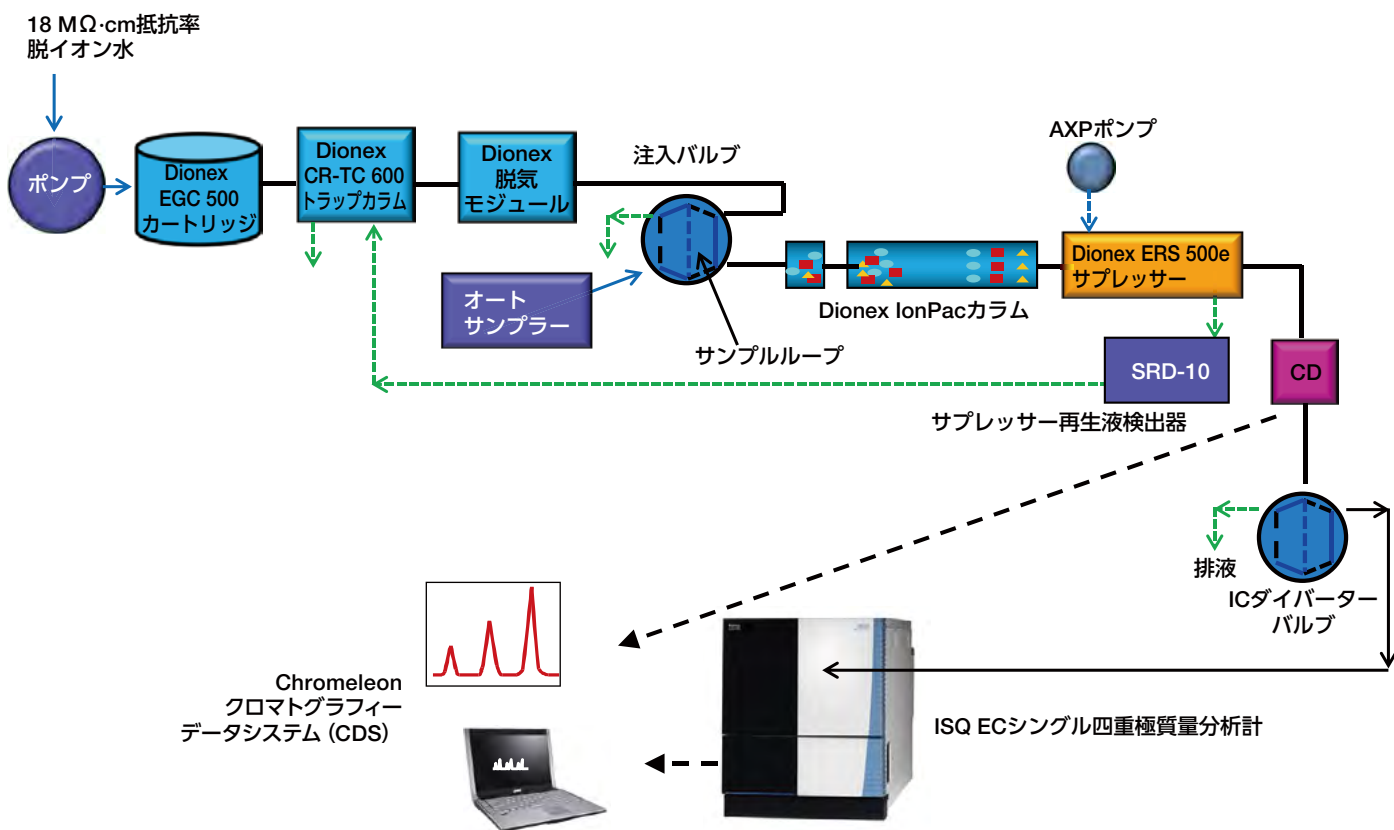


図1. IC-MSの構成図

表6. 高圧Dionex Integrion HPICシステム、Integrion RFICモデルのシステム構成概要

項目	アクション	内容
Dionex Integrion HPICモジュール		ICシステム
全般	USBアドレスにリンク	
ポンプ	--	流速と圧力制限を表示
検出器	--	自動検出
電解デバイス	--	Dionex 溶離液ジェネレーターカートリッジ、Dionex CR-CTC 600連続再生陽イオントラップカラム、サブレッサーを自動検出
注入デバイス	InjectValveとHP_Valveのボックスをクリック	IC-MSアプリケーションで使用するために両方のバルブをアクティブ化 HP_Valveを、IC装置とMS装置間のダイバーターバルブとして使用
	InjectValveをダブル左クリック	注入バルブに関するデバイス設定情報を開く
	オートサンプラーを選択	注入バルブのコントロールをオートサンプラーに割り当て
	HP_Valve	ダイバーターバルブとして使用
温度制御	--	カラム、検出器、サブレッサーの温度制御オプションを自動検出
TTL入力	TTL_Input_1をダブル左クリック	TTL入力1を選択
	Inverted Mode (反転モード) を選択	再生液の流れが5分間停止すると、TTL接続デバイス (Integrionポンプ) が停止するように指示
	Pump On (ポンプオン) ボックスをクリック	ポンプに接続
オプション	--	ポンプデガッサーとシールウォッシュポンプを自動検出
ポンプウェルネスモジュール		Integrionポンプ圧をモニターし、表示可能にする
デバイス	圧力シグナルボックスをクリック	圧力モニタリング機能をアクティブ化
Dionex AS-APオートサンプラーを追加		サンプルをIC注入バルブに送る
モジュールを追加	USBアドレスにリンク	
共有	--	複数の装置が検出された場合のみ。このオプションが存在する場合は、このアプリケーションに使用する装置を選択する
セグメント/ ポンプリンク	--	「レッド」、「ブルー」、「グリーン」セクションに、10 mLポリスチレンバイアルまたは1.5 mLバイアルを選択
オプション	注入モード	プッシュを選択
	オートサンプラーバルブ	バルブが存在する場合、機能を割り当てる。このアプリケーションでは使用しない
	バッファー容量を選択	1200 µL
	シリンジ容量を選択	250 µL
	ループ容量	注入ループサイズを入力 (2.5 µL)
	温度制御ボックス	ボックスをクリックし、温度制御をアクティブ化 温度範囲を設定
Dionex補助ポンプモジュールを追加		サブレッサー再生チャンネルに水を送液
全般	COM3またはCOM5を選択	補助ポンプから設定への通信を接続
ポンプのタイプ	ポンプのタイプを選択	AXPまたはAXP-MSポンプ
ISQ EC質量分析計を追加		質量分析計モジュール
モジュールを追加	「質量分析計、ISQ EC IC-MS」を選択	正しいモジュールを選択
全般	ハードウェア注入同期の選択解除	選択しない。Chromeleon制御注入
	リモートスタートにActiveLowを選択	Dionex AS-APオートサンプラーの設定
装置設定を終了		チェック、保存、閉じる
設定をチェック	コントローラーを選択	(アイコンの上のトップバナーで)
	設定をチェックを選択	設定とレポートエラーをチェック
	保存して閉じる	設定プログラムを保存し、閉じる設定プログラムで行われた変更内容に関してICおよびMS装置を更新



図2. 装置メソッドウィザードを使用し、MS条件を選択

MSの最適化

MSの最適条件を設定するため、MSの最適化を3つの方法で実施します。1) シリンジポンプを用いて各10 mg/L標準液を注入、2) IC溶離液の流れにブレンドした各10 mg/L標準液を注入、3) 1000倍希釈したDEA標準液にスパイクした10 mg/LナトリウムおよびアンモニウムをIC-MSから注入します。最初の2つの実験では、リアルタイムスキャンモードを使用し、CID、温度、ガス流量を変化させてMSを最適化します。

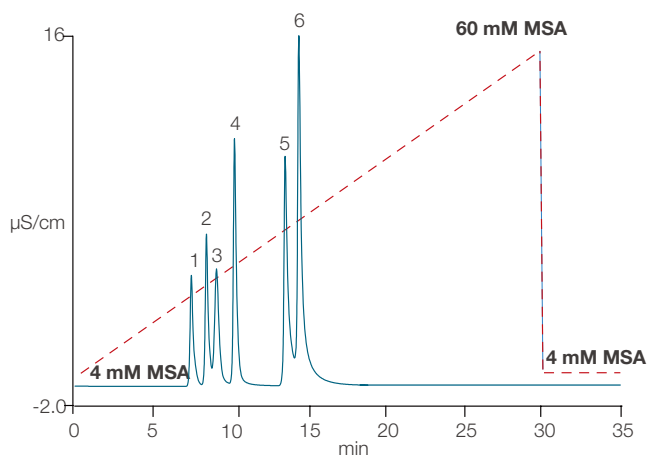
注入実験では、イオンが現在のMS条件に対してどのように応答するか迅速に確認でき、水付加物を容易に特定できるという利点があります。最適化の第3段階では、装置メソッドの「簡易」モードを「詳細」モードに変更し、詳細なパラメーターを変更します。ペーポライザー温度を200 °Cから350 °Cまで50 °Cずつ変化させて、ナトリウム、アンモニウム、DEAの分子イオンとナトリウムおよびアンモニウムの水付加イオンの最適応答を評価します。本測定では最良の結果を示すペーポライザー温度である250 °Cを使用し、イオントランスファー温度を変化させます。同じプロセスを、10 psi刻みで20 psiから60 psiまでシーガスに、2 psi刻みで2 psiから10 psiまで補助ガスに、また0、0.2、0.5 psiでスイープガスに適用します。IC-MS実験には、疑似サンプルを

使用してシステム全体を最適化できるという利点があります。実験の結果、アンモニウム水付加イオン ($\text{NH}_4^+\text{H}_2\text{O}$) とナトリウム水付加イオン ($\text{Na}^+\text{2H}_2\text{O}$) が安定しており、分子イオンよりも応答性が高いため、定量に使用しました。このような最適化実験から得られた条件を、本アプリケーションノートで使用します。IC-MS最適化プロセスについては、当社のテクニカルノートで詳しく説明しています⁹。

結果と考察

本アプリケーションでは、Dionex IonPac CS19-4 μm (2x250 mm) 陽イオン交換カラムを用いて、30 °C、0.25 mL/min、4~60 mmol/Lメタンスルホン酸グラジエント条件で、1000倍希釈アルコールアミンサンプル中の無機カチオン ($\mu\text{g/L}$ から mg/L) を検出できました。(図3)

カラムは本アプリケーションに必要な低極性アミンとアルコールアミンの分離を優先し、Dionex IonPac CS19-4 μm カラムを選択しました。推奨最適カラム温度 (15 °C~30 °C) とIntegrion RFICシステムの装置仕様 (周囲温度より5 °C上から80 °Cまで) の間の妥協点として、カラム温度を30 °Cとしました。



カラム： Dionex IonPac CG19-4 μm , 2 x 50 mm
 Dionex IonPac CS19-4 μm , 2 x 250 mm
 MSAグラジエント： 4 mM MSA (0~0.1 min) 、
 4~60 mM (0.1~27.5 min) 、
 4 mM (27.6~35 min)
 溶離液ジェネレーター構成： Dionex EGC-500 MSA溶離液ジェネレーター
 カートリッジ、Dionex CR-CTC 600
 連続再生陽イオントラップカラム、
 Dionex高圧デガッサー
 流量： 0.25 mL/min
 注入量： 2.5 μL
 カラム温度： 30 $^{\circ}\text{C}$
 検出器1： サプレッサー式電気伝導度、
 Dionex CERS 500eサプレッサー、
 48 mA、30 $^{\circ}\text{C}$ 、エクスターナルモード、
 Dionex AXP-MSポンプで0.5 mL/min
 検出器2： ISQ EC、+ESI、+3000 Vソース、HESI II
 スキャンモード： フルスキャン：18–200 m/z 、SIM
 サンプリング速度： フィルターピーク幅15秒、10ポイント/ピーク
 メイクアップ溶媒： なし
 ソース温度： Vaporizer 250 $^{\circ}\text{C}$ 、Ion Transfer 250 $^{\circ}\text{C}$
 N_2 ガス流量 (psi)： Sheath 50、Aux 4、Sweep 0.2
 標準液： Dionex Combined Six Cation Standard-II、
 脱イオン水で50倍希釈

ピーク	CID (V)	濃度 (mg/L)
1. リチウム	--	1
2. ナトリウム	10	4
3. アンモニウム	5	5
4. カリウム	10	10
5. マグネシウム	10	5
6. カルシウム	10	10

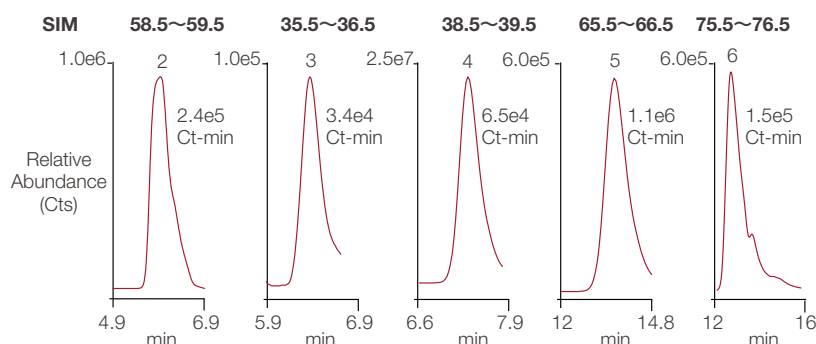
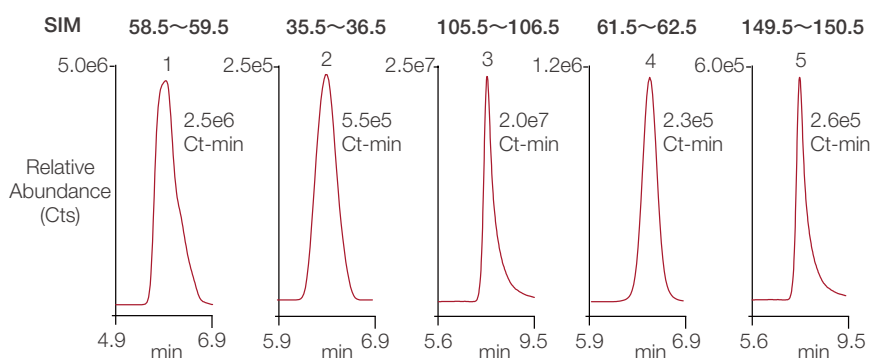
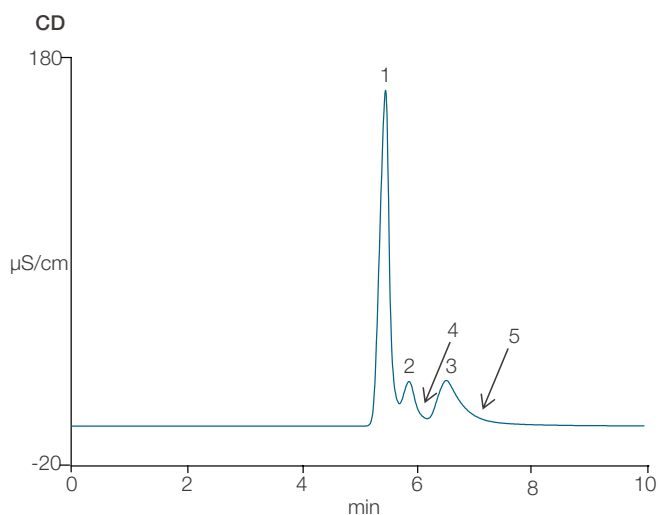


図3. 希釈した6成分陽イオン標準液

サプレッサー式電気伝導度と質量分析によって、イオンを連続的に検出します。HESI IIマイクロプローブによるエレクトロスプレーイオン化モードを使用して、イオン流をISQ ECシングル四重極MSに導入し、イオンをフルスキャンおよびSIMモードで分析します。感度を上げるため、ナトリウム (+ m/z 59)、アンモニウム (+ m/z 36)、マグネシウム (+ m/z 66)、カルシウム (+ m/z 76) は、1 AMUフィルターを使用してSIMモードで水付加イオンとして検出しますが、カリウムとアミンは分子イオンとして検出されず(表3)。新しいHESI-IIインターフェースにより、このアプリケーションにメイクアップ溶媒は不要です。

メソッド開発

本メソッドの妥当性を評価するために、1000倍希釈したMDEAに100 mg/Lナトリウムおよびアンモニウムを添加した疑似サンプルで本メソッドを評価しました。EA、MDEA、DEAなどのアルコールアミンのマトリックスが存在するため、低濃度の分析成分の感度とアルコールアミンによるカラムや検出器の過負荷を防ぐために、少量注入 (2.5 μL) としました。このアプリケーションでは、アルコールアミンは検出されましたが、定量は出来ませんでした。本測定の結果(図4)より、ナトリウム、アンモニウム、MDEAが、MSで完全に分離して検出できるため、クロマトグラフィーでは部分的に分離するだけでよいことを示しています。エタノールアミンとトリエタノールアミンもMDEAの分解生成物として検出されました。



カラム : Dionex IonPac CG19-4 μm , 2 x 50 mm
 Dionex IonPac CS19-4 μm , 2 x 250 mm
 MSA 4 mM MSA (0~0.1 min) 、
 グラジエント : 4~60 mM (0.1~27.5 min) 、
 4 mM (27.6~35 min)
 溶離液ジェネレーター構成 : ジェネレーターカートリッジ、
 Dionex CR-CTC 600連続再生陽イオントラップカラム、
 Dionex高圧デガッサー
 流量 : 0.25 mL/min
 注入量 : 2.5 μL
 カラム温度 : 30 $^{\circ}\text{C}$
 検出器1 : サプレッサー式電気伝導度、
 Dionex CERS 500eサプレッサー、
 48 mA、30 $^{\circ}\text{C}$ 、エクスターナルモード、
 Dionex AXP-MSポンプで0.5 mL/min
 ISQ EC、+ESI、+3000 Vソース、
 HESI II
 検出器2 : フルスキャン : 18~200 m/z 、SIM
 サンプリング速度 : クロマトグラフィー幅15秒、
 10ポイント/ピーク
 メイクアップなし
 溶媒 : Vaporizer 250 $^{\circ}\text{C}$ 、Ion Transfer 250 $^{\circ}\text{C}$
 ソース温度 : Sheath 50、Aux 4、Sweep 0.2
 N_2 ガス流量 (psi) :
 標準液 : ナトリウムとアンモニウムを加えた
 1000倍希釈メチルジエタノールアミン

ピーク :	CID (V)	RT (分)	濃度 (mg/L)
1. ナトリウム	10	5.94	100
2. アンモニウム	5	6.35	100
3. ジエタノールアミン	10	7.00	1000
4. エタノールアミン	10	6.51	NQ
5. トリエタノールアミン	10	7.53	NQ

※NQ : 未定量

図4. メチルジエタノールアミン中の100 mg/Lのナトリウムとアンモニウム

さらに、Dionex Combined Six Cation II標準液の5000倍~10倍希釈液を使用して、ナトリウム、アンモニウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの、濃度に対するMSの応答を2回測定し、検量線を作成しました。アルコールアミンの応答も、200~3333 mg/LのMDEAとDEA、および200~2000 mg/LのEAを用いて、3回測定しました。図5に結果を示します。全てのイオンで二次曲線近似を用いて決定係数 (r^2) >0.99でした。よりフィットするように、アンモニウム水付加イオンには、 $1/x$ の重みづけを適用しました (表7)。

感度を評価するため、10,000倍希釈Dionex Combined Six Cation II標準液Iを7回繰り返し注入し、ナトリウム、アンモニウム、マグネシウムの推定メソッド検出限界 (MDL) ($n=7$ 、 $3 \times S/N$) を決定しました。50,000倍および5000倍希釈標準液をそれぞれ使用して、カリウムとカルシウムに対して同様にMDLを決定しました。MDLはナトリウムとカリウムで (< 8 $\mu\text{g/L}$)、

アンモニウム (22 $\mu\text{g/L}$)、マグネシウム (15 $\mu\text{g/L}$)、カルシウム (64 $\mu\text{g/L}$) でした。

サンプル

精油所のスクラブプロセス由来の8種類のサンプルを本メソッドを用いて分析しました。図5に代表的なスクラブサンプル溶液のCDおよびSIMのクロマトグラムを示します。1000倍希釈したEA、DEA、MDEAサンプルでは、ナトリウム、アンモニウム、トリエタノールアミンの量 (mg/L) は少なくなります。MDEAサンプルにはメチルエタノールアミンも含まれていますが、定量していません。EA、DEA、MDEAは、それぞれ2100、220、320 mg/L濃度に希釈したサンプルで定量します。

$\mu\text{g/L}$ 濃度の微量のマグネシウムとカルシウムは、電気伝導度で検出されました。カリウムはどちらの検出器でも検出されませんでした。

表7. 検量線とMDLの結果の概要

イオン	検量線範囲 (mg/L)	タイプ	決定係数 (r ²)	MDL (μg/L)
Na·2H ₂ O	0.040~20	二次曲線	0.9995	8 ⁺⁺
NH ₄ ·H ₂ O	0.0025~25	二次曲線、重み付け1/x	0.9919	22 ⁺⁺
EA	200~2000	二次曲線	0.9994	ND
DEA	200~3333	二次曲線	0.9971	ND
K	0.005~50	二次曲線	0.9991	4 ⁺⁺⁺
MDEA	200~3333	二次曲線	0.9984	ND
2Mg·H ₂ O	0.025~25	二次曲線	0.9989	15 ⁺⁺
Ca·2H ₂ O	0.050~50	二次曲線	0.9962	64 ⁺⁺⁺⁺

MDL= 3xS/N, n=7。ND: 未決定。MDL標準液、Dionex Combined Six Cation II標準液:
⁺⁺10,000倍希釈、⁺⁺⁺50,000倍希釈、⁺⁺⁺⁺5000倍

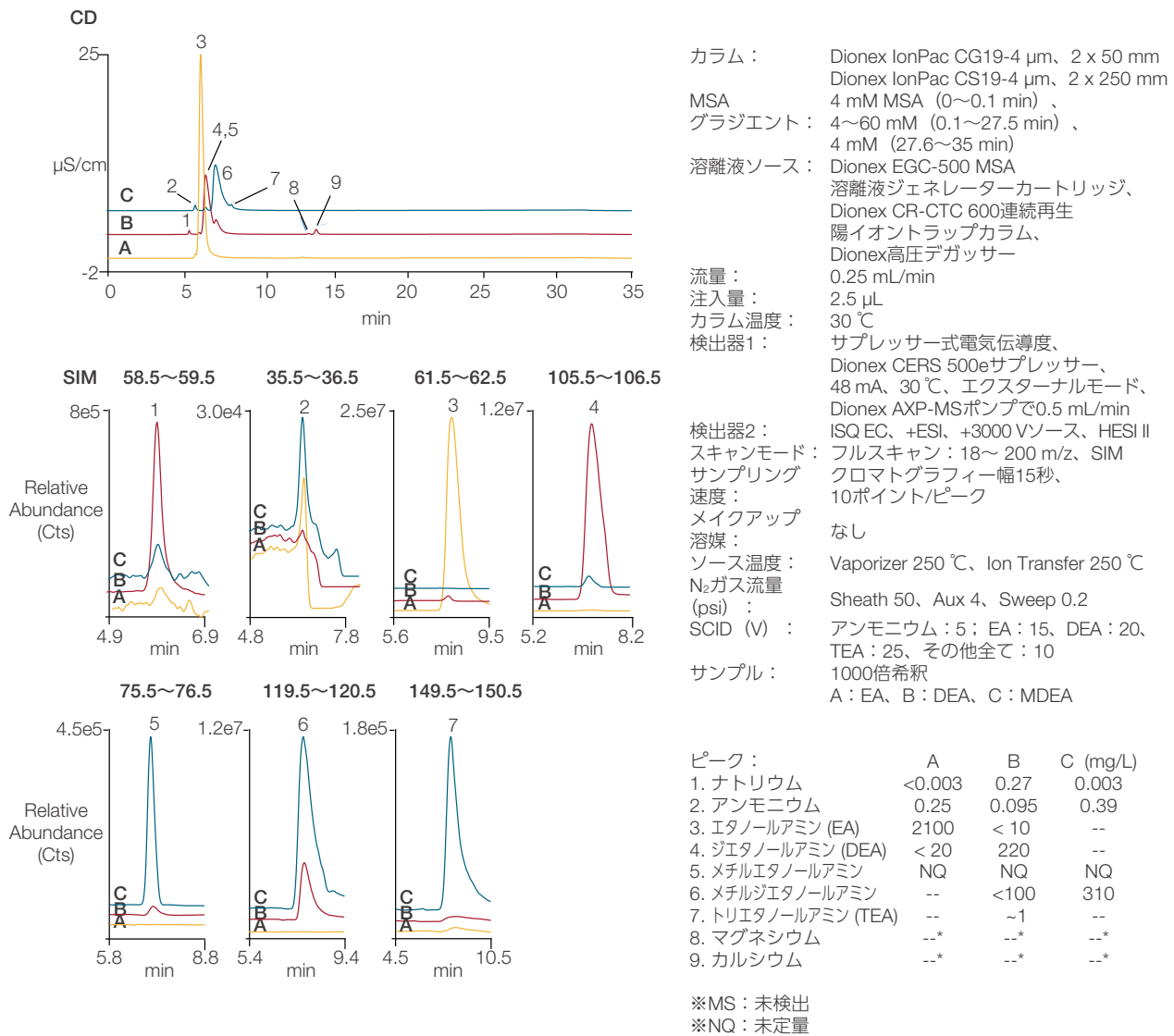


図5. 1000倍希釈のA) EA、B) DEA、C) MDEAベースのスクラブアミンサンプルに含まれるアミンと陽イオンの測定

メソッドの精度は、ナトリウム、アンモニウム、および主成分（アミン）を、1000倍希釈サンプルに添加した添加回収試験で評価しました。

ナトリウムとアンモニウムの回収率（表8）は、99%～104%の範囲でした。マトリクス成分の回収率は89%～101%の範囲でした。

結論

Dionex IonPac CS19-4 μm 陽イオン交換カラムを用いた Dionex Integrion ICおよびISQ ECシングル四重極質量分析計を組み合わせたIC-ESI MSによってアルカノールアミンと無機陽イオンの測定を行いました。このメソッドは、2.5 μL という少量の注入量にもかかわらず、ナトリウムおよびアンモニウム水付加

物は1桁 $\mu\text{g/L}$ という良好な感度を示し、マトリクスアミンも最大2000 mg/Lまで分析できるという利点があります。このメソッドは、添加回収試験で実証されたように、EA、DEA、MDEAで優れた精度を示します。

IC-MSは、高濃度のアルカノールアミン存在下で、低濃度の無機陽イオンを干渉なく定量するために必要な検出選択性を備えています。HESI-IIインターフェースを使用することで、脱溶媒プロセスをサポートするためのメイクアップ溶媒が不要になり、分析アプローチの複雑さとコストを低減します。


詳細は、当社の分析用アプリケーションのためのAppsLabライブラリーを参照してください¹⁵。

表8. 添加回収試験の結果 (n = 3)

サンプル	$\text{Na}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{NH}_4^+\cdot \text{H}_2\text{O}$			マトリクス		
	添加前 (mg/L)	添加量 (mg/L)	回収率 (%)	添加前 (mg/L)	添加量 (mg/L)	回収率 (%)	添加前 (mg/L)	添加量 (mg/L)	回収率 (%)
EA	--	0.42	99.1	0.25	0.21	101	2100	762	89.4
DEA	0.27	0.96	102	0.095	1.3	104	220	1570	101
MDEA	0.003	0.63	104	0.39	0.93	102	310	971	99.4

参考文献

1. Sulfide-producing bacteria dominate hydraulically fractured oil and gas wells, Phys.org, July 5, 2017. [Online] <https://phys.org/news/2017-07-sulfide-producing-bacteria-dominate-hydraulically-fractured.html> (accessed Sep. 21, 2022)
2. Processing Natural Gas, NaturalGas.org. [Online] <http://naturalgas.org/naturalgas/processing-ng/> (accessed Sep. 21, 2022)
3. Rooney, P.C.; Bacon, T.R.; DuPart, M.S. Effect of Heat Stable Salts on MDEA Corrosivity, Parts 1 and 2. Hydrocarbon Processing, 1996, Mar, 95–103; 1997, Apr, 65–71.
4. Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Note 138: Determination of Thiosulfate in Refinery and Other Wastewaters. Sunnyvale, CA, USA. 2001. [Online] <https://apps-lab.thermofisher.com/App/1415/an-138-determination-thiosulfate-refinery-other-wastewaters> (accessed Sep. 21, 2022).
5. Thermo Fisher Scientific. Dionex Technical Note 122: Separation of Heat Stable Amine Salts in Methyl-diethanolamine (MDEA) Solutions. Sunnyvale, CA, USA. 2013. [Online] <https://apps-lab.thermofisher.com/App/1664/tn122-separation-heat-stable-amine-salts-methyl-diethanolamine-mdea-solutions-using-high-pressure-ic> (accessed Sep. 21, 2022).
6. ASTM Specification D 5127, ASTM International. 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.
7. Thermo Fisher Scientific. Technical Note 175 Configuring the Dionex Integrion HPLC System for High-Pressure Reagent-Free Ion Chromatography. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-175-IC-Configuring-Integrion-RFIC-TN71961-EN.pdf> (accessed Sep. 21, 2022).
8. Pubchem Open Online database. NIH, U.S. National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information. [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (accessed Sep. 21, 2022).
9. Thermo Fisher Scientific. Technical Note 72611 Configuring and Optimizing an IC-MS System Using a Compact IC and a Single Quadrupole Mass Spectrometer
10. Thermo Fisher Scientific. Dionex Integrion Installation and Operator's Manual. Dionex P/N 22153-97003, Sunnyvale, CA, 2015.
11. Thermo Fisher Scientific. ISQ EC Mass Spectrometer Operating Manual, included with the instrument. P/N 1R120591-0002, Austin, TX, USA. August 2017.
12. Thermo Fisher Scientific. ISQ EC Mass Spectrometer maintenance videos, [Online] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/ISQEC000IC> (accessed Sep. 21, 2022)
13. Thermo Fisher Scientific. Dionex ERS 500 Suppressor Product Manual. P/N 031956-09, Sunnyvale, CA, November 2013. [Online] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/Man-031956-IC-Dionex-ERS-Suppressor-Man031956-EN.pdf> (accessed Sep. 21, 2022)
14. Thermo Fisher Scientific. Dionex IonPac CS19-4µm Column Product Manual. P/N 065472-02, Sunnyvale, CA. 2014. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065472-IonPac-CS19-4um-Column.pdf> (accessed Sep. 21, 2022)
15. Thermo Fisher Scientific AppsLab Library of Analytical Applications. [Online] <https://apps-lab.thermofisher.com> (accessed Sep. 21, 2022)

 詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/IC

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
ASTM is a registered trademark of American Society for Testing and Materials Corp.
Sigma-Aldrich is a registered trademark of Sigma-Aldrich Co. LLC.
PubChem is a registered trademark of The National Library of Medicine Agency of the United States Government.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc **IC281-A22100B**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

 TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

 Analyze.jp@thermofisher.com

 facebook.com/ThermoFisherJapan

 @ThermoFisherJP

thermofisher.com

代理店

ダイオテック東京株式会社

東京都台東区東上野6-2-1

DIO

TEL : 03-3842-4882

<https://www.diotec.co.jp/>

Mail : info@diotec.co.jp

thermo scientific