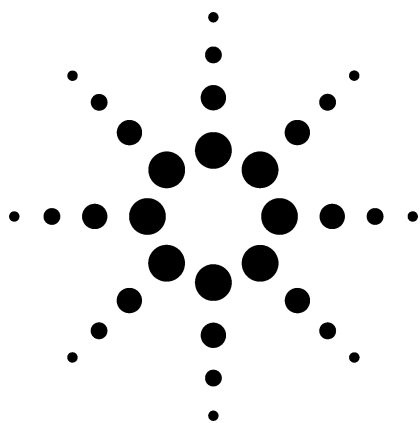




Agilent Technologies 6890/5975 inert GC/MSD を使用した同時 SIM/スキャンScan 低濃度 PAH 分析 アプリケーション

環境

著者

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

要旨

多環芳香族炭化水素 (PAHs) の分析は、PAH がクロマトグラフシステム内の表面に吸着される傾向があるため、困難さを伴う。低濃度での定量分析には選択イオンモニタリング (SIM) 分析が必要とされるが、それらの化合物を同定確認するにはスキャンデータが必要になる。**6890/5975 inert GC/MSD** システムは、幅広いキャリブレーション範囲にわたる直線性を維持しながら、同時 **SIM/Scan** 取り込みを使用することにより PAH 分析が改善されるよう設計されている。

はじめに

PAHs は有機物質の燃焼に伴い生成し、発癌性の疑いがある。環境中にこれらの化合物が大量でかつ広範囲に存在するため、信頼性があり、高感度で、かつ頑強な分析メソッドが求められている。

PAHs は、注入口やイオン源など、GC/MSD システム内にあるあらゆる活性な、または冷たい箇所に吸着される傾向がある。**6890/5975 inert** には、前報で述べた高温フィラメントを持つ不活性イオン源が付属している [1]。適切な注入口ライナを使用することでもまた、クロマトグラフピーク形状および感度は改善される。

低濃度の PAHs を測定する場合、多くのラボでは SIM を使用して 0.1 ppm から 10 ppm の PAHs をキャリブレーションしている。機器の感度および低濃度での PAH の吸着損失のため、これまで、PAHs の測定には SIM が不可欠であった。これらの化合物の詳細な同定確認には、フルスキャンデータが適している。**5975 insert** では、1 回の分析で SIM データおよび Scan データの両方を同時に取り込むことができる。

このアプリケーションノートでは、PAHs 測定での **6890/5975 inert** の性能について紹介し、0.01 ppm ～ 10.0 ppm のキャリブレーション範囲での同時 SIM/Scan モードで、多くの SIM 単独メソッドと同等の直線性が有ることを示す。

機器操作パラメータ

推奨の機器操作パラメータを表 1 にリストした。これらは初回に試みる条件であり、個々の場合に合わせて最適化する必要がある。



Agilent Technologies

表 1 ガスクロマトグラフおよび質量分析計の分析条件

GC	Agilent Technologies 6890			
注入口	EPC スプリット/スプリットレス			
モード	パルスドスプリットレス、1 µL 注入			
注入口温度	300 °C			
圧力	13.00 psi			
パルス圧力	40.0 psi			
パルス時間	0.20 分			
バージ流量	30.0 mL/min			
バージ時間	0.75 分			
トータル流量	34.6 mL/min			
ガスセーバ	オフ			
ガスの種類	ヘリウム			
注入口ライナ	説明			Agilent 部品番号
	ダイレクト接続、デュアルテーパー、4-mm 内径			G1544-80700
	または			
	スプリットレス、シングルテーパー、4-mm 内径			5181-3316
オープン 240 V				
オープン昇温	°C/min	次の温度	ホールド時間	
初期		55	1.00	
昇温 1	25	320	3.00	
トータル分析時間	14.60 分			
平衡化時間	0.5 分			
オープン最高温度	325 °C			
カラム	Agilent Technologies HP-5MS			19091S-433
長さ	30.0 m			
内径	250 µm			
膜厚	0.25 µm			
モード	定流量 = 1.5 mL/min			
注入口	フロント			
出口	MSD			
出口圧力	真空			
RTL	システムリテンションタイムロック			
	10.530 分のリン酸トリフェニル			
MSD	Agilent Technologies 5975			G2589-20045
ドローアウトレンズ	6 mm 超大開口			
溶媒ディレイ	4.00 分			
EM 電圧	オートチューン電圧 = 1294 V で分析			
低質量スキャン	45 amu			
高質量スキャン	450 amu			
SIM	12 グループ、3 ~ 6 イオン/グループ、			
	10 ms ドウエル/イオン			
スレッシュホールド	0			
サンプル	1			
周期/秒	各 5.55、SIM および Scan			
四重極温度	180 °C			
イオン源温度	300 °C			
トランスファーライン温度	280 °C			
エミッション電流	オートチューン値 = 34.6 µamp			

キャリブレーション標準

16 種の PASs のストックミックスをジクロロメタンで希釈してキャリブレーション標準とした。10 段階の濃度、10、5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、および 0.01 ppm に調製した。各キャリブレーションレベルに内部標準としてペリレン -d12 および 3 種のサロゲート、1,3-ジメチル 1-2-ニトロベンゼン、ピレン -d10、およびリン酸トリフェニルを、各 1.0 ppm 添加した。

ライナ表面への化合物吸着を最小限におさえるために、6890 の注入口温度は一般的な 250 °C ではなく 300 °C に設定する。重質の PAHs が注入口からカラムへの定量的に移送されるようパルスド注入を使用し、これにより注入口でのディスクリミネーションを最小限に抑える。パルスド注入パラメータは ChemStation ソフトウェアで容易に設定でき、EPC (電子式圧力/流量制御) モジュールにより自動的に制御される。

カラムダイレクト接続注入口ライナにより、溶質はカラム上へほぼ完全に移送される。カラム入口端はライナに密着し、溶質が注入口内のステンレス筒容積に曝されるのを最小限にしている。スプリットレスライナ 5181-3316 により、カラムへ移送される溶質はより少なくなるが、早期に溶出するピークはより良好なピーク形状が得られる。これらのライナはどちらも、スプリット注入にあまり適していない。スプリット注入を必要とする高濃度サンプルでは、シクロスプリッタータイプのライナが必要であり、このライナはスプリットレスにも適している。

最終温度の 320 °C まで 25 °C/min で昇温するには、6890N 240V オープンが必要である。120V オープンも、20 °C/min の昇温で、この高温まで到達できるが、分析時間はわずかに長くなる。HP-5MS カラムは、環境分析に最も幅広く使用されているカラムである。このカラムは、優れた寿命を持ち高温での安定性に優れている。

システムは、10.530 分のリン酸トリフェニルでリテンションタイムロックした。詳細は “Retention Time Locking with the G1701BA MSD Productivity ChemStation” を参照ください [2]。環境ラボにとっての RTL の主な利点は、カラムをカットして短くしたり新しいものと交換した後のリテンションタイムを保持できることである。定量データベースや積分イベントタイムを変更する必要はない。PAH SIM 分析を行っているラボにとって、再現性のあるリテンションタイムは SIM グループタイムを一定に保つために必須である。その他の

RTL アプリケーションノートが

www.agilent.com/chem から入手可能で、RTL の多くの利点を説明している。

5975 inert は、オートチューンを使用してチューニングする。いくつかの公定メソッドで必要とされる、DFTPP ターゲットチューンも自動で実施できる。0.01 ~ 10.0 ppm の幅広いキャリブレーション範囲にわたる直線性を維持するために、超大開口ドロアウトレンズを使用している。イオン源温度は 300 °C に設定され、高温フィラメントでの使用が可能になった。より高イオン源温度と新しいイオン源材質との組み合わせにより、PAHs の分析に優れたピーク形状が得られる。

5975 inert で可能になった同時 SIM/Scan モードを使用して、データを採取した。定量データベースは、フルスキャンデータを使用して最初にセットアップされる。その後で、SIM イオンおよび SIM グループが、Generate AutoSIM Method (自動 SIM メソッド作成) を使用して自動的に決定される。1回の分析から SIM データと Scan データを同時に取り込むには、データ取込にあるチェックボックスにチェックを入れる。同時 SIM/Scan の詳細に関しては、参考文献の [3] を参照されたい。

結果

システムは、以下の 10 種類の濃度でキャリブレーションされた。SIM/Scan 取込からの SIM データを使用して、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、および 10.0 ppm。キャリブレーションテーブルでは、ユーザーは SIM データまたは Scan データのいずれかが選択可能である。0.2 ppm 濃度に対する TIC (全イオンクロマトグラム) が、図 1 に示した。SIM および Scan の両方のトレースが表示されている。各キャリブレーション濃度には、16 種の PAHs、ペリレン -d12 (ISTD)、および 3 種のサロゲート、1,3-ジメチル 1-2-ニトロベンゼン、ピレン -d10、およびリン酸トリフェニルが含まれている。

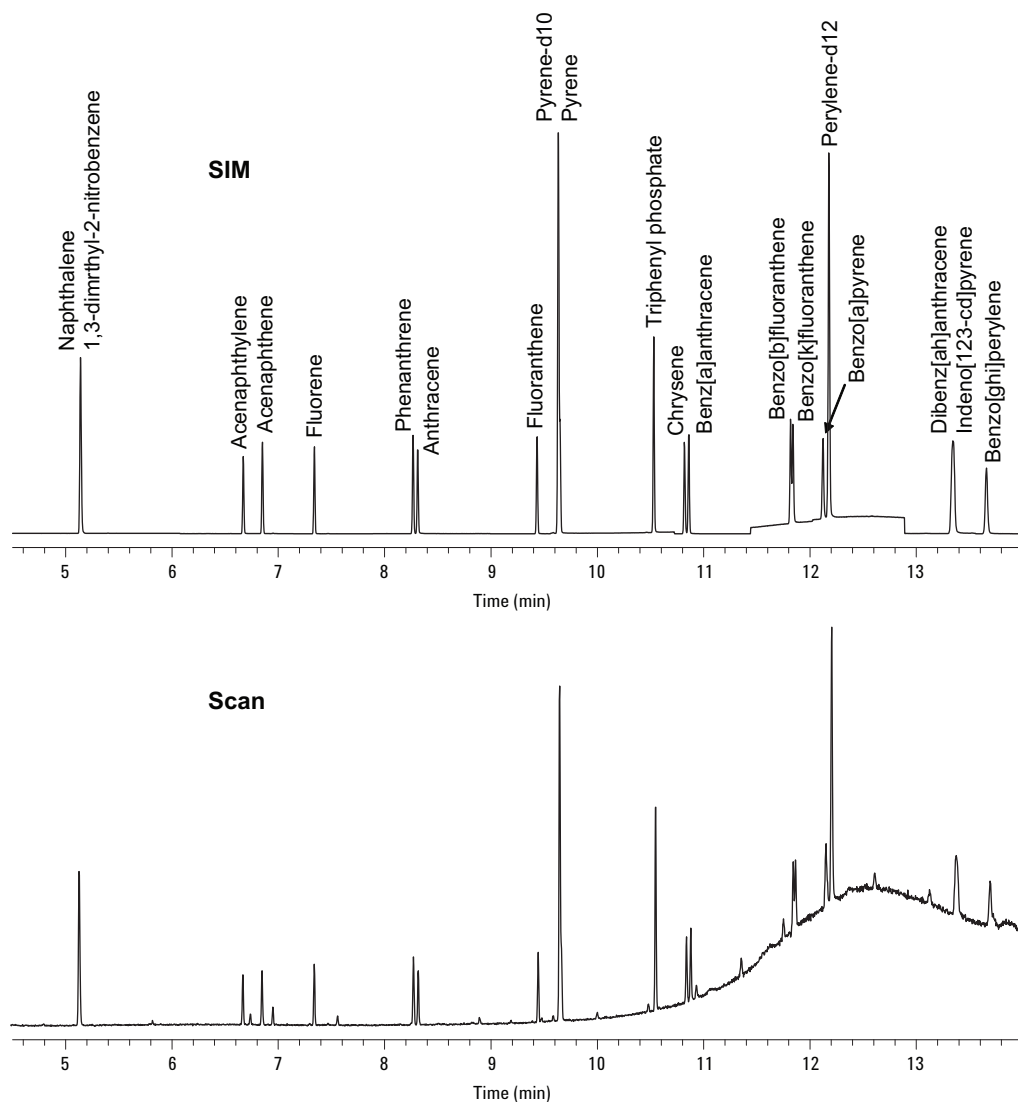


図 1 同時 SIM/Scanモードを使用した、各 0.2 ppm の 16 種の PAHs および各 1.0 ppm のサロゲートと ISTD

各濃度の各化合物に対する RRF (相対レスポンスファクター) は、GC/MSD ChemStation ソフトウェアにより自動的に計算される。各化合物に対するキャリブレーション範囲全域の RRFs の %RSD (パーセント相対標準偏差) を計算することで、直線性が決定された。これは、Excel と連動したソフトウェアにより自動化することもできる。

直線性は、すべての %RSDs の平均で 6% と優れている。これは、SIM だけの他のメソッドや、0.1 ppm までのキャリブレーションのメソッドと比肩できる。

分析の全体で 5.55 SIM 周期/秒および 5.55 スキャン/秒のデータが取り込まれている。これにより、通常のピークあたり 11 個の SIM データポイントおよび 11 個の Scan データポイントが得られている。

フルスキャンデータからは、ライブラリサーチングを使用して、さらに PAH を定性確認できる。図 2 には、ベンゾ [ghi] ペリレンからのフルスキャンスペクトルと、そのライブラリとの一致を示す。SIM データが取り込まれていない未知ピークであってもライブラリサーチは可能である。すべてのピークを同定する迅速で信頼性の高い方法は、デコンボリューションレポートソフトウェアを使用することである [4]。

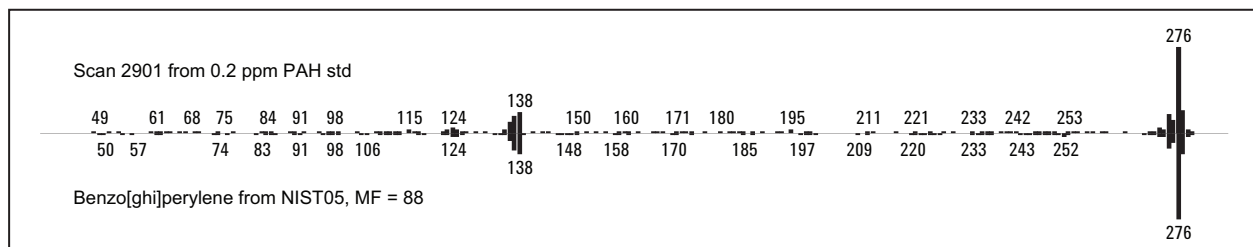


図2 13.662 分のスキャンスペクトルとNIST05 ライブラリとの一致

結論

6890/5975 inert では、イオン源材質が不活性で、またイオン源をより高い温度に維持できるため、PAHs に対するレスポンスおよびピーク形状がさらに改善されている。この改良されたレスポンスにより、キャリブレーション濃度範囲全域で良好な直線性が得られる。0.01 ppm ~ 10 ppm のキャリブレーション範囲にわたる同時SIM/Scanデータ取込を使用して、PAHs の分析を達成し、しかも SIM メソッドと同等の結果を得ることができ、1 回の分析で SIM の感度を達成し、さらにフルスキャンデータから PAHs の確認および未知化合物の同定もできる。

参考文献

1. Mike Szelewski, 「Agilent 6890/5973 inertGC/MSDを用いた低レベル多環芳香族炭化水素のフルスキャン分析」, Agilent Technologies, publication 5989-0264JAJ, www.agilent.com/chem.
2. K. Weiner, N. Mata and P. Wylie, “Retention Time Locking with the G1701BA MSD Productivity ChemStation”, Agilent Technologies, publication 5968-3433E, www.agilent.com/chem.
3. Chin-Kai Meng, 「同時SIM/Scan を利用した生産性の向上」, Agilent Technologies, publication 5989-3108JAJ, www.agilent.com/chem.
4. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, 「デコンボリューションソフトウェア(DRS)を使用したGC/MSDによる農薬スクリーニング」, Agilent Technologies, publication 5989-1157JAJ, www.agilent.com/chem.

詳細情報

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111
 横河アナリティカルシステムズ株式会社
 〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in Japan
November 9, 2005
5989-4184JAJP



Agilent Technologies