

水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いた SPME-GC/MS による飲料の香気分析

著者

野原 健太
加賀美 智史
中村 貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

近年のヘリウムガスの調達難やサステナブルなラボ運用への関心の高まりから、ヘリウムガス以外の代替キャリアガスを用いた GC/MS 分析の需要が高まっています。香気分析などの微量分析では、分離・感度面から特に水素キャリアガスが有力な候補といえます。

本アプリケーションノートでは、水素キャリアガスと水素キャリアガス専用イオン源 HydroInert イオン源を用いた SPME-GC/MS による香気分析を行い、ヘリウムキャリアガスとの比較を行いました。水素キャリアガス条件においても HydroInert イオン源を使用することで、ヘリウムキャリアガス条件に近いマススペクトルが得られると同時に、良好なピーク形状が得られました。また、連続測定による HydroInert イオン源の耐久性確認を行い、高い堅牢性が示されました。

1. はじめに

ヘリウムガスは近年調達難や価格高騰のリスクが高まっており、GC・GC/MS ユーザーにとってその調達は喫緊の課題です。ヘリウムガスの代替キャリアとして水素ガスや窒素ガスが候補として挙げられますが、特にGC/MSで微量分析を行う場合には、分離・感度面から水素ガスが有力な候補といえます。ヘリウムガスは天然ガスの副生成物である一方で、水素ガスはさまざまな資源から生成できる再生可能なガスであり、特に二酸化炭素の排出が少ないグリーン水素等を用いることで、環境負荷の少ないサステナブルなラボ運用が可能になります。

しかし、水素キャリアガスでのGC/MS分析における課題の1つとして、イオン源内部での水素反応が挙げられます。水素は反応性があるためイオン源内部で反応が生じ、一部化合物においてマススペクトルが変化することが確認されています¹⁾。そのため水素キャリアガスでは、ヘリウムキャリアガス条件で構築された既存のマススペクトルライブラリによる従来の定性分析が困難になる可能性が考えられます。水素キャリアガス専用開発されたHydrolnertイオン源は特殊な表面処理が施されたイオン源であり、水素キャリアにおいてもヘリウムキャリアに近いマススペクトルが得られます。そのため、水素キャリアにおいても既存ライブラリを用いた従来通りの定性分析が可能になると期待されます¹⁾。

本アプリケーションノートでは、水素キャリアおよび水素キャリアガス専用のHydrolnertイオン源を用いた固相マイクロ抽出 (SPME) -GC/MSによる香気分析を行い、ヘリウムキャリアガスで得られた定性結果と比較しました。また、実試料の連続測定によるHydrolnertイオン源の耐久性試験を実施したので、報告します。

2. 分析条件

1. 水素キャリアとヘリウムキャリアの比較

(多機能オートサンブラ : GERSTEL MPS robotic^{PRO})

注入モード	: 固相マイクロ抽出 (SPME)
SPME ファイバ	: PDMS/DVB/Carboxen (Gray)
抽出条件	: 40 °C (15 min)
脱着条件	: 2 min
サンプル	: 10 mL (NaCl 3 g 添加)

(GC : Agilent 8890 GC MS : Agilent 5977B MSD)

注入口	: スプリット/スプリットレス注入口
カラム (He)	: DB-WAX UI (30 m, 0.25 mm, 0.25µm; 122-7032UI)
カラム (H ₂)	: DB-WAX UI (40 m, 0.18 mm, 0.18µm; 121-7042UI)
ライナー	: Ultra Inert, straight 0.75 mm i.d. SPME (5190-4048)
注入モード	: パルスドスプリット (5:1, 25 psi 2 min)
注入口温度	: 250 °C
オープン条件	: 40 °C (3 min) - 10 °C /min - 250 °C (10 min)
キャリアガス (He)	: コンスタントフロー (1 mL/min)

キャリアガス (H ₂)	: コンスタントフロー (1 mL/min)
インタフェース温度	: 250 °C
イオン化法	: 電子イオン化法 (EI)
イオン源 (He)	: エクストラクタイオン源
イオン源 (H ₂)	: Hydrolnert イオン源 or エクストラクタイオン源
イオン源温度	: 280 °C
四重極温度	: 150 °C
測定モード	: Scan (m/z = 29 - 350)

(データ解析)	
ソフトウェア	: MassHunter Unknowns Analysis
ピーク検出	: デコンボリューション
ライブラリ	: NIST20
香気成分データベース	: AromaOffice ^{2D} (GERSTEL)

2. Hydrolnert イオン源の耐久性試験

(多機能オートサンブラ : GERSTEL MPS robotic^{PRO})

注入モード	: 固相マイクロ抽出 (SPME)
SPME ファイバ	: PDMS/DVB/C-WR (Gray)
抽出条件	: 40 °C (10 min)
脱着条件	: 2 min
サンプル	: 表 1 参照

(GC : Agilent 8890 GC MS : Agilent 5977B MSD)

注入口	: スプリット/スプリットレス注入口
カラム	: DB-WAX UI (20 m, 0.18 mm, 0.18µm; 121-7022UI)
ライナー	: Ultra Inert, straight 0.75 mm i.d. SPME (5190-4048)
注入モード	: 表 1 参照
注入口温度	: 250 °C
オープン条件	: 40 °C (3 min) - 15 °C /min - 240 °C (3 min)
キャリアガス	: コンスタントフロー (H ₂ , 0.7 mL/min)
インタフェース温度	: 250 °C
イオン化法	: 電子イオン化法 (EI)
イオン源	: Hydrolnert イオン源
イオン源温度	: 280 °C
四重極温度	: 150 °C

表 1. Hydrolnert イオン源の耐久性試験で測定したサンプルと条件

測定	サンプル	注入条件
1-250	5 mL ぶどうジュース (25 検体) と コーヒー (25 検体) を交互	パルスドスプリット (5:1)
251-500	10 mL ぶどうジュース (25 検体) と コーヒー (25 検体) を交互	パルスドスプリット (5:1)
501-750	10 mL ぶどうジュース (25 検体) と コーヒー (25 検体) を交互	スプリットレス
751-1000	10 mL 赤ワイン	スプリットレス

* 25 検体毎にブランク水

* 100 検体毎に標準試料を測定してリナロールと 2-MIB のマススペクトルを確認

* 200 検体毎に SPME ファイバ・セプタム交換、250 検体毎にチューニング、500 検体毎にライナー交換

3. 結果と考察

3-1. 香気分析におけるヘリウムキャリアと水素キャリアの比較

市販の缶コーヒーをサンプルとして、SPME-GC/MS で香気分析を行った際のキャリアガス間の比較を行いました。ヘリウムキャリアガス条件では従来型のエクストラクタイオン源（以下、従来イオン源）、水素キャリアガス条件では従来イオン源と HydroInert イオン源の両方で検討を行いました。

トータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) において、ヘリウムキャリアガス条件で検出された主要なピークは水素キャリアガスでも同様に確認されました (図 1)。ただし、水素キャリア (従来イオン源) ではフェニルエチルアルコールやピラジン類などの一部化合物において、ヘリウムキャリア (従来イオン源) では観測されなかったテーリングが生じました。一方、水素キャリア (HydroInert イオン源) では水素キャリア (従来イオン源) に比べてピーク形状が大幅に改善し、それに伴いピーク高さも向上しました。

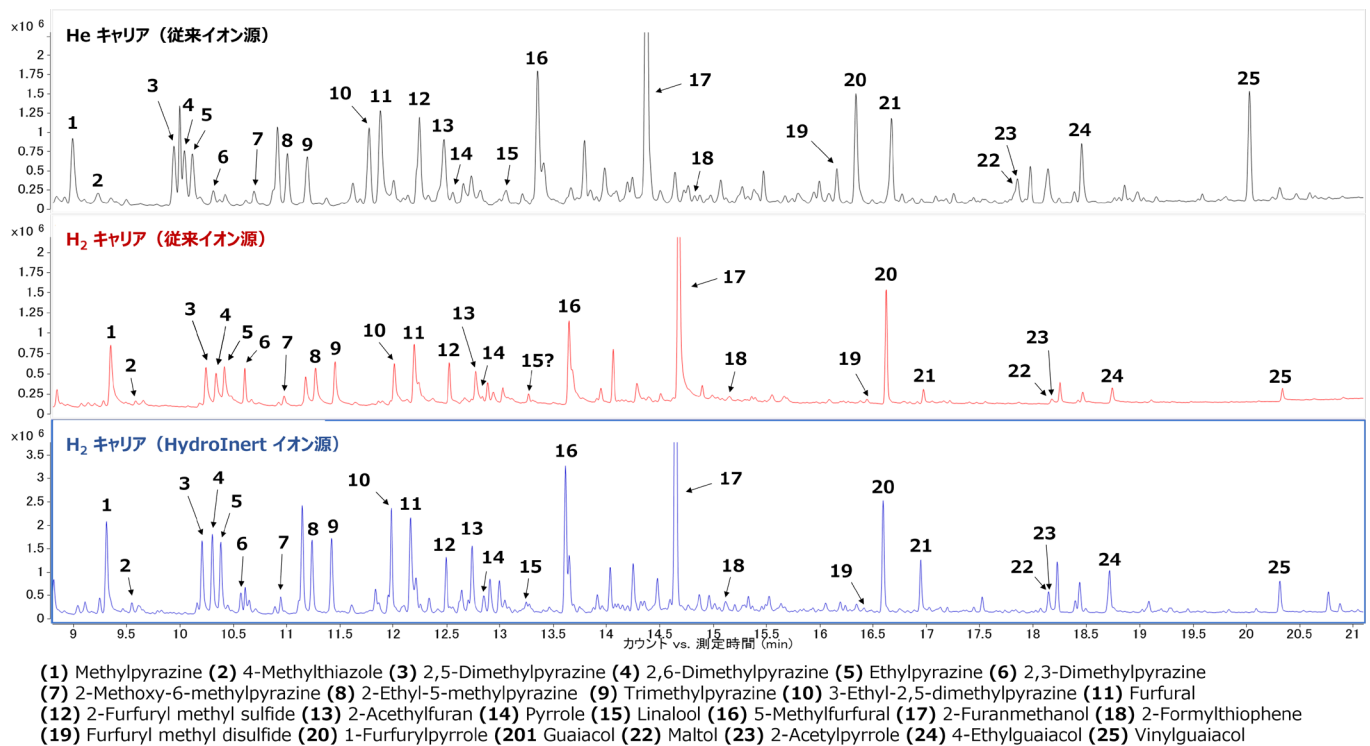
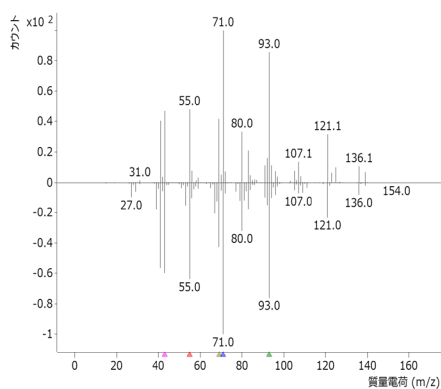


図 1. SPME-GC/MS による缶コーヒーの分析結果 (TICC)

続いて、サンプル中で検出されたリナロールピークに関するマススペクトルの評価を行いました。水素キャリア（従来イオン源）では、ヘリウムキャリア（従来イオン源）のマススペクトルと比較して $m/z = 41$ の増加と $m/z = 71$ の減少が見られ、マススペクトルが変化していると判断されます。ライブラリ検索結果については、水素キャリア（従来イオン源）で 1-Bromo-3,7-Dimethyl-2,6-octadiene や 1,6-Octadiene-3-ol, 3,7-dimethyl, formate などの化合物が上位にヒットし、リナロールは 50 位以下となりました。一方、水素キャリア（HydroInert イオン源）ではそれらのマススペクトル変化は観測されず、ヘリウムキャリア（従来イオン源）と同様にリナロールが最上位でヒットしました（図 2）。以上の結果から、水素キャリアでの分析時には HydroInert イオン源を用いることで、よりヘリウムキャリアガスに近い定性結果が得られると言えます。

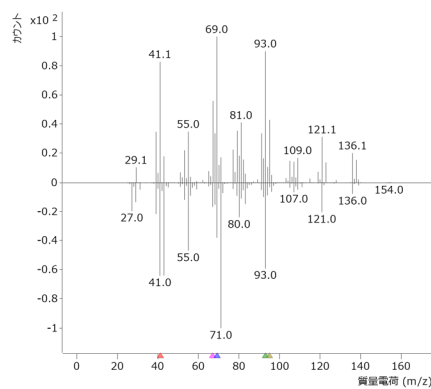
He キャリア（従来イオン源）



ライブラリ検索結果（NIST20、マススペクトル一致率順）

化合物名	マススペクトル一致率 (< 100)
Linalool	80.1
1,5-Dimethyl-1-vinyl-4-hexenyl phenol	79.3
(-)-Isopinocamphehol, 2-methylpropionate	77.1
Linalyl acetate	76.6
...	...

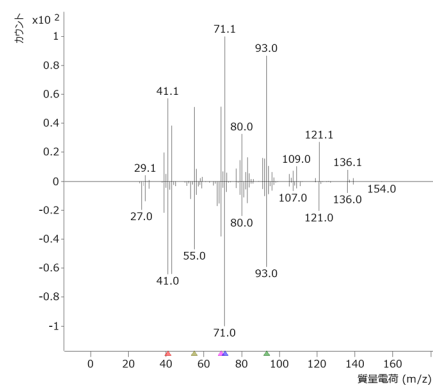
H₂ キャリア（従来イオン源）



ライブラリ検索結果（NIST20、マススペクトル一致率順）

化合物名	マススペクトル一致率 (< 100)
1-Bromo-3,7-dimethyl-2,6-octadiene	84.4
1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl, formate	80.8
.beta-Myrcene	79.4
...	...
Linalool	76.4
...	...

H₂ キャリア（HydroInert イオン源）



ライブラリ検索結果（NIST20、マススペクトル一致率順）

化合物名	マススペクトル一致率 (< 100)
Linalool	84.4
1,5-Dimethyl-1-vinyl-4-hexenyl phenol	80.8
(-)-Isopinocamphehol, 2-methylpropionate	79.4
Linalyl acetate	79.1
...	...

図 2. 缶コーヒーサンプルで検出されたリナロールピークのマススペクトルとライブラリ検索結果。ミラープロット上段 = サンプル 下段 = ライブラリ

さらに、香気成分データベース AromaOffice^{2D} (GERSRTEL) を用いて香気成分の同定を行いました。AromaOffice^{2D} では、マススペクトルと保持指標を用いた検索により香気成分が同定されます。缶コーヒーサンプルにおいてヘリウムキャリア（従来イオン源）で同定された各香気成分について、水素キャリアガス条件でも同一検索パラメータで同じ香気成分が同定できるか確認しました。

ヘリウムキャリア（従来イオン源）では合計 95 成分の香気成分が同定されました。それらの香気成分のうち、水素キャリア（HydroInert イオン源）では 91 成分、水素キャリア（従来イオン源）では 77 成分がそれぞれ同定できました。水素キャリア（HydroInert イオン源）で同定できなかった香気成分はジメチルジスルフィド・3-オクタノール・フェニルエタナール・ノナン酸であり、いずれもヘリウムキャリア（従来イオン源）において比較的強度の低いピークでした。一方、水素キャリア（従来イオン源）では水素キャリア（HydroInert イオン源）に比べて同定できた香気成分数が少なく、リナロールを始めとしてマススペクトルの変化やテーリングに伴う感度不足が原因となり、同定できた香気成分の数が少なかったと考えられます。

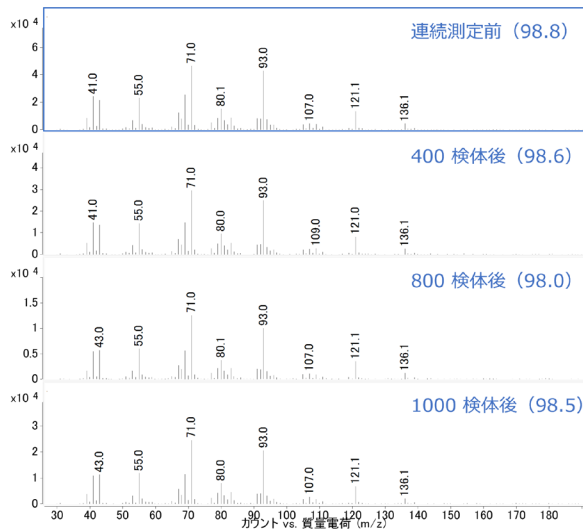
以上の結果より、水素キャリアガスを使用した香気成分においては、従来のヘリウムキャリアガスにより近い結果が得られる HydroInert イオン源が特に有効であると言えます。なお、水素キャリアガスではヘリウムキャリアガスよりも全体的に感度が低くなる傾向がありますが、感度減少への対策としては SPME ファイバよりも液相量の多い SPME Arrow の採用などが挙げられます²⁾。

3-2. HydroInert イオン源の耐久性試験

HydroInert イオン源の堅牢性評価のためにサンプルの連続測定による耐久性試験を行いました。表 1 の条件に従い、市販の缶コーヒー・ぶどうジュース・赤ワインを合計 1000 検体分連続測定しました。

実試料の測定に伴って HydroInert イオン源の状態が変化することでマススペクトルが変化する可能性を考慮し、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) とリナロールの標準試料を 100 検体ごとに測定し、マススペクトル変化の評価指標としました。リナロールは、前述の通り水素キャリア（従来イオン源）においてマススペクトル変化が見られます。2-MIB は水素キャリア（従来イオン源）で $m/z = 107$ の増加によるマススペクトル変化が報告されていますが、水素キャリア（HydroInert イオン源）ではそのようなイオン比率の変化は見られず、既存ライブラリに対する高い一致率を示します³⁾。

リナロール（標準品のマススペクトル）



2-MIB（標準品のマススペクトル）

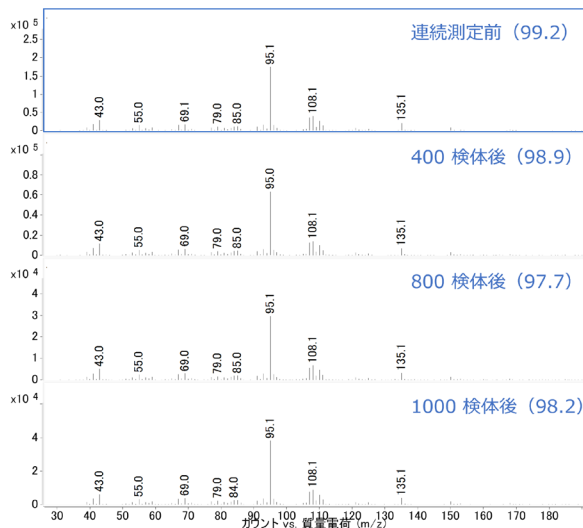


図 3. 水素キャリア（HydroInert イオン源）の耐久性試験におけるマススペクトル評価。() 内の数値はライブラリに対するマススペクトル一致率。

図 3 に示されているように、合計 1000 検体の連続測定において 2-MIB とリナロールのマススペクトルはほとんど変化せず、高いマススペクトル一致率が維持されました。また、オートチューニング時の各パラメータは連続測定前後でほとんど変化が見られず、連続測定において HydroInert イオン源がよく安定していたと考えられます。水素ガスはイオン源内において洗浄効果を発揮し、イオン源の汚染物の蓄積を低減することが確認されているため⁴⁾、水素キャリアガスと HydroInert イオン源の組み合わせでは優れた堅牢性が得られたと示唆されます。

4. まとめ

水素キャリアおよび水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源を用いた SPME-GC/MS による飲料の香気分析を行いました。水素キャリアガス条件においても Hydrolnert イオン源を使用することで、ヘリウムキャリアガス条件に近いマススペクトルが得られると同時に、良好なピーク形状が得られました。ヘリウムキャリアガス条件で同定されたほとんどの香気成分は、Hydrolnert イオン源を使用することで水素キャリアガス条件においても同定できました。また、連続測定による Hydrolnert イオン源の堅牢性評価を行ったところ、一連の測定においてマススペクトルなどの変化はほとんど見られず、Hydrolnert イオン源の堅牢性が示されました。以上の結果から、Hydrolnert イオン源を用いれば SPME-GC/MS による定性目的の香気分析が十分可能であるといえます。

5. 参考文献

1. Hydrolnert イオン源を組み合わせた Agilent イナートプラス GC/MS システムの概要 [5994-4889JAJP](#)
2. Agilent SPME Arrow および Agilent SPME ファイバ DVB/カーボン WR/PDMS の遊離型揮発性フェノールに対するレスポンスの比較 [5994-3160JAJP](#)
3. 水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源を用いたパージ・トラップ-GC/MS によるカビ臭原因物質の分析 [5994-5215JAJP](#)
4. Agilent JetClean : GC/MS イオン源の In-situ クリーニングとコンデショニング [5991-7254JAJP](#)

※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。

各 GC に関するより詳細な情報は、以下の技術概要をご確認ください。

技術概要：Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性（資料番号 5994-5419JAJP）

[Agilent 8860 GC システムにおける水素の安全性](#) (chem-agilent.com)

技術概要：Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性（資料番号 5994-5413JAJP）

[Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性](#) (chem-agilent.com)

技術概要：Agilent Intuvo 9000 GC システムにおける水素の安全性（資料番号 5994-5412JAJP）

[Agilent Intuvo 9000 GC システムにおける水素の安全性](#) (chem-agilent.com)

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いません。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。

DE68882398

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, January 31, 2023

5994-5739JAJP