

Self-Cleaning イオン源を搭載 7890B/5977A GC/MS アナライザを 用いた高精度な PAHs 分析

<要旨>

Self-Cleaning イオン源という画期的な技術を PAHs 分析に適用した分析例を紹介します。分析中もクリーニングを行うオンラインモードを使用する事で、安定したレスポンスが得られ、内部標準物質の再現性が向上しました。また、各成分に対する検量線の決定係数も向上し繰り返し再現性も非常に良好な結果が得られました。

Self-Cleaning により常にイオン源を汚れにくい状態に保つことが可能なため、イオン源洗浄の手間を省き、分析のダウンタイムを最小限にすることが可能でした。

Key Words: Self-Cleaning イオン源, 7890B, 5977A, エクストラクタイオン源, 多環芳香族炭化水素 (PAHs)



1. はじめに

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)は発がん性などの健康被害を及ぼす可能性が高く、各国で規制されている化合物です。PAHs は HPLC(蛍光法)、もしくは、GC/MS による分析が一般的ですが最近では高感度、高選択性のため GC/MS が用いられる事が多くなっています。ただし PAHs は分子量が大きくなるにつれ沸点が非常に高くなるため、一般的なGC/MSではキャリーオーバーや検出器 (イオン源)の汚れなどが、トラブルの原因となります。

Self-Cleaning イオン源はアジレントの 5977A シングル四重極、7000C トリプル四重極に搭載が可能な画期的な技術です。極微量の水素ガスをイオン源に導入することにより、イオン源の汚れを抑制します。主な使用方法としては、分析開始前、もしくは終了後に使用するオフラインモード、分析中もガスを流し続けるオンラインモードがあります。分析中もイオン源を汚さないように開発されたオンラインモードを適用することで、PAHs 分析におけるイオン源の汚れを最小限に抑制し、レスポンスの安定性を確保する事が可能です。

本アプリケーションノートでは、Self-Cleaning イオン源を搭載した、7890B/5977A GC/MS アナライザを用いた高精度の PAHs 分析を紹介します。

2. 分析条件

装置: 7890B/ 5977A エクストラクタイオン源
注入口: スプリット/スプリットレス注入口 (S/SL)
注入口温度: 350°C
注入法: パルスドスプリットレス

注入量: 1 μ L

ライナー: Ultra Inert Splitless w/wool (P/N: 5190-2293)

カラム: DB-EUPAH (20m, 0.18mm, 0.14 μ m, P/N: 121-9627)

オープン: 70°C(0.5min)-30°C/min-320°C(5min)

カラム流量: He 1 mL/min (定流量モード)

インターフェース温度: 300°C

イオン源温度: 300 °C

四重極温度: 150 °C

測定 モード: SIM

溶媒待ち時間: 3 min

チューニング: オートチューニング(Etune)

Self-Cleaning: オンラインモード

3. 標準溶液と分析内容

PAHs 標準原液をアセトンで希釈し、標準溶液としました。標準溶液の濃度は 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 ppb です。

内部標準物質として、Anthracene-d10, 9-Bromoanthracene, Chrysene-d12 を 100 ppb となるよう、添加しました。

これらの溶液を分析することで、検量線を作成しました。その後、再度これらの溶液を分析し、検量線を 2 回目、3 回目となるよう分析し、各検量線の安定性、直線性の比較を行いました。



4. 分析結果

図1には、100 ppb 溶液の SIM 積算クロマトグラムを示しました。一般的に、後半に溶出する Benzo[a]pyrene や、Benzo[g,h,i]perylene はカラムの影響を受けやすく、また、イオン源の汚れ等によりテーリングしやすい成分です。本分析結果では低濃度においても顕著なテーリングは見られず、良好なピーク形状が得られました。

また、図2には Self-Cleaning を行っていない場合と、行った場合における内部標準物質のレスポンスの安定性の比較を示しました。Self-Cleaning を行っていない場合、イオン源の汚れに伴い、レスポンスが徐々に増加していく傾向が見られます。一方で、Self-Cleaning を行った場合、このような傾向は見られず、非常に安定したレスポンスが得られました。なお、標準溶液の濃度により、若干の内部標準物質のレスポンスの増減が見られましたが、これはマトリクス効果による変動と考えられます。この変動を防ぐためには、マトリクスマッチング、疑似マトリクスの添加といった対策が有効と考えられます。

図3には Benzo[g,h,i]perylene の検量線 3 回分の比較を示しました。なお検量線は外部標準法です。Self-Cleaning を行っていない場合、各濃度においてレスポンスのばらつきがあり、検量線の決定係数(r^2)も若干悪い数値となっています。一方で Self-Cleaning を行った場合はレスポンスのばらつきがなくなったことに加え、 r^2 値も向上したことが分かります。図4には PAHs 全成分の 3 回の検量線の r^2 値を示しました。Self-Cleaning を行っているためすべての成分において 0.999 以上の非常に良好な値が得られ、この値は 3 回の検量線で非常に再現性が良い事が分かります。

No.	RT	Compounds
1	3.41	Naphthalene
2	4.84	Acenaphthylene
3	4.95	Acenaphthene
4	5.37	Fluorene
5	6.28	Phenanthrene
6	6.28	Anthracene-d10
7	6.31	Anthracene
8	7.33	Fluoranthene
9	7.53	9-Bromoanthracene
10	7.59	Pyrene
11	8.60	1,2-Benzanthracene
12	8.63	Chrysene-d12
13	8.67	Chrysene
14	9.61	Benzo[b]fluoranthene
15	9.64	Benzo[k]fluoranthene
16	10.10	Benzo[a]pyrene
17	11.76	Dibenz[a,h]anthracene
18	11.78	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
19	12.48	Benzo[g,h,i]perylene

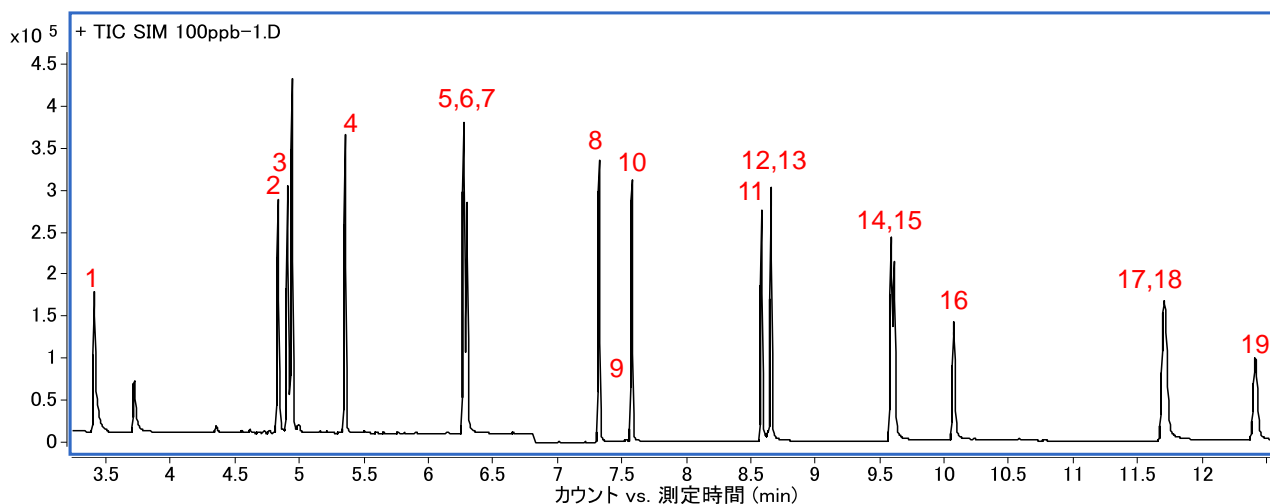


図1. 標準溶液 100ppb の SIM 積算クロマトグラム
(右上には各成分の番号、リテンションタイム:RT を示しました。)

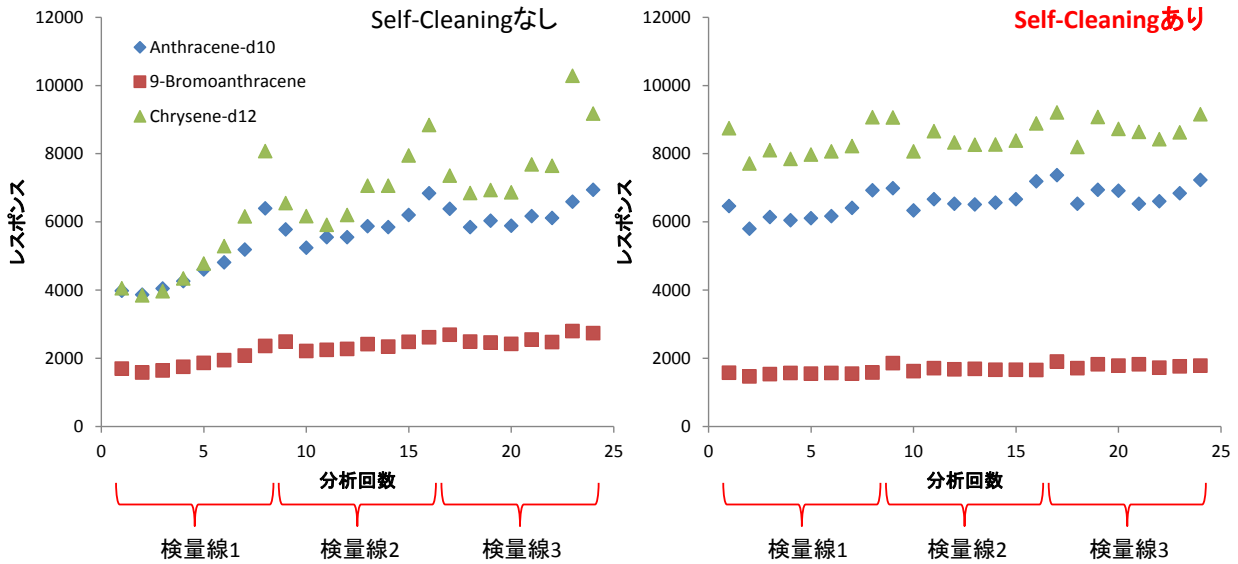


図 2. 内部標準物質のレスポンスの安定性 (左が Self-Cleaning なし、右が Self-Cleaning あり)

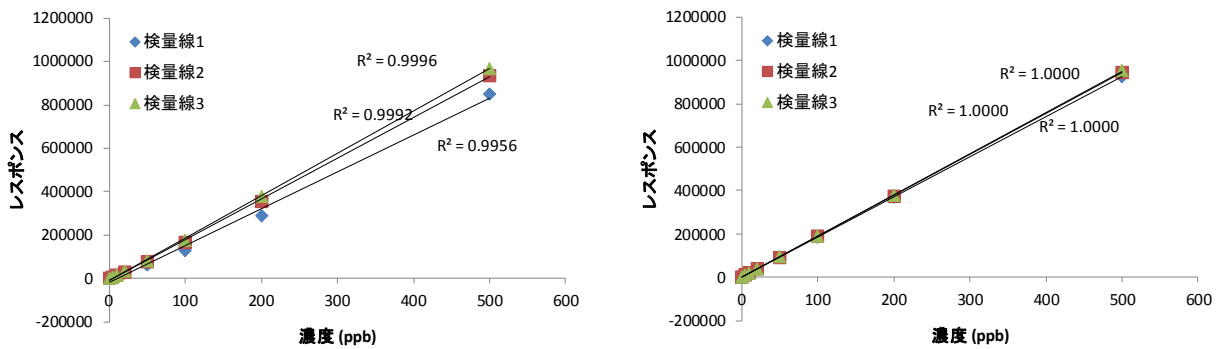


図 3. Benzo[g,h,i]perylene の検量線の比較 (左が Self-Cleaning なし、右が Self-Cleaning あり)

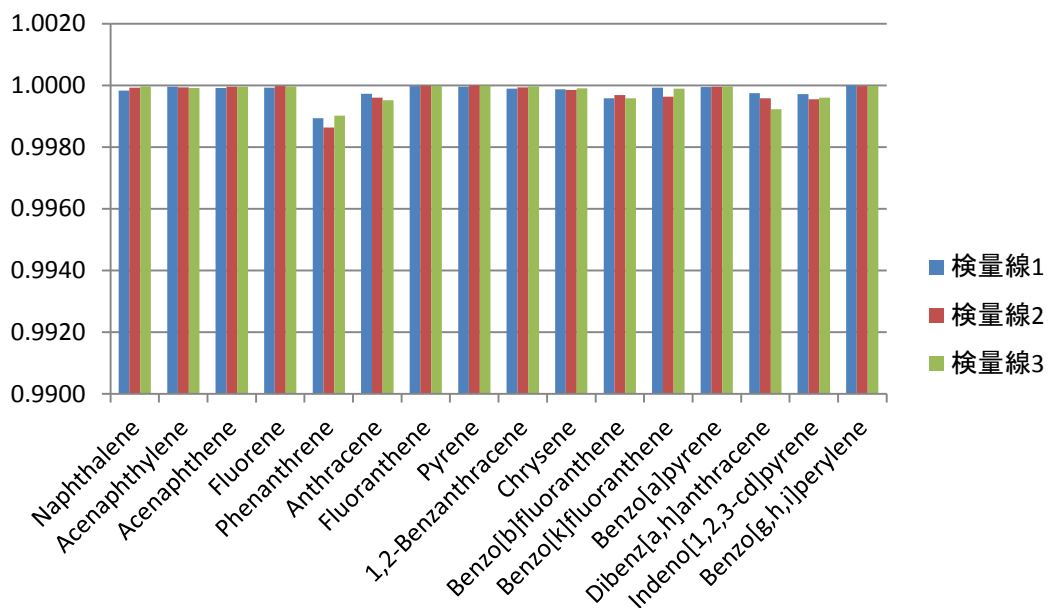


図 4. PAHs 全成分における 3 回の検量線の r^2 値の比較

5. 特許技術: Self-Cleaning イオン源について

PAHs の安定した高精度の分析に非常に効果的である Self-Cleaning イオン源は極微量の水素流量をコントロールし、イオン源に流し続ける技術に基づいています。水素ガスの還元性により、イオン源表面の汚れ(酸化)が抑制されるとともに、水素には金属面から汚れを除去する性質があるため、常に安定した測定を行うことが可能となります。

図 5 にはイオン源断面の模式図を示しました。通常はインターフェースより、カラムで分離された化合物(青)及び、キャリアガス(黄)がイオン化室内に供給されます。Self-Cleaning イオン源ではさらに、水素ガス(赤矢印)を供給します。

この水素ガスのコントロールにより、主に 3 つのモードを使い分けることが可能です。

①オフラインモード: 分析前、もしくは分析後だけ水素を供給。

②オンラインモード: 分析中、常に水素を供給

③OFF モード: 水素を流さない

※これらの使用法は GC/MS アナライザのメソッドパッケージとして提供されます。

この 3 つのモードにより、例えば従来のシステムと同等に使用するために水素ガスを流さない OFF モードの利用も可能です。今回の分析例のように、オンラインモードを利用し、常にイオン源をよりクリーンな状態に保つことで、MS の安定性も保てる他、システムダウンタイムを最小限にすることが可能です。

今回は水素ガスの供給源として、高純度水素発生装置を使用しました。安全性、水素純度、部品などからの有機物の汚染を防ぐために、高純度水素発生装置の利用を推奨いたします。

※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極めて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。

より詳細を

<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538>

からご覧いただけます。

6. まとめ

Self-Cleaning イオン源のオンラインモードを使用する事により、非常に安定した PAHs 分析が可能となりました。レスポンスの安定性ととも直線性の向上も達成しました。

さらに、イオン源の汚れを最小限に抑制するため、イオン源洗浄のためのシステムダウンタイムを最小限にすることが可能です。

今後、本 Self-Cleaning イオン源技術を用いて、農薬などのその他の化合物にも対応したアナライザの開発を予定しています。

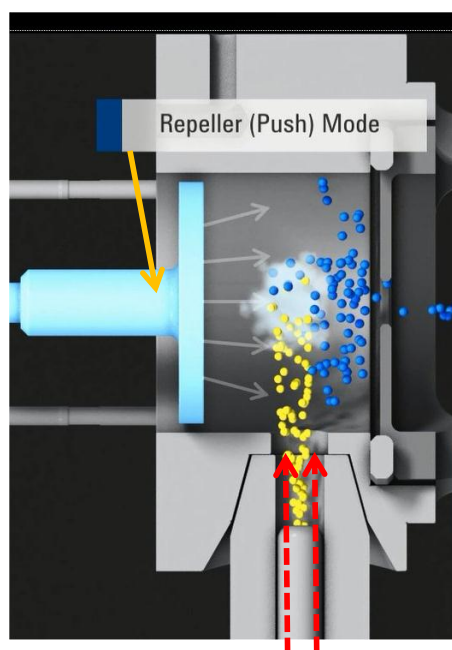


図 5. イオン源断面の模式図

【GC-MS-201309AZ-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies