

水素キャリアガスを用いた PAH の GC/MS/MS 分析

分析困難な土壌マトリックスでの Agilent HydroInert イオン源の
利用

著者

Samuel P. Haddad, Bruce
D. Quimby, and Anastasia
A. Andrianova, Agilent
Technologies, Inc.

概要

Agilent 8890 GC および 7000E トリプル四重極 GC/MS システム (GC/TQ) と、水素キャリアガス用に最適化された新しい電子イオン化 (EI) 源である Agilent HydroInert イオン源を用いて、多環芳香族炭化水素 (PAH) を分析しました。HydroInert イオン源を使用して最適化されたメソッドでは、優れたピーク形状、感度、 $R^2 \geq 0.999$ という直線性が得られます。これは、分析した 27 種類の成分すべてで、それぞれのキャリブレーション範囲 (26 種類の分析対象物については 0.1 ~ 1,000 pg、残りの 1 つの成分については 0.25 ~ 1,000 pg) にわたって示されました。メソッド検出限界 (MDL) は 0.03 ~ 0.16 pg の範囲で、平均は 0.09 pg でした。500 回の注入にわたる計算濃度の安定性を示していますが、定期的なメンテナンスとバックフラッシュにより、注入 RSD はすべての分析対象物について < 12 % でした。さらに、Agilent ユニバーサルウルトライナート (UI) ミッドフリット注入口ライナが複雑なマトリックスを処理できることを実際に示しています。水素キャリアガスを使用したシステムは、機器の構成と使用条件を適切に選択することにより、ヘリウムを使用したシステムと同等以上の結果を生み出すことができます。

はじめに

PAH は、分子内の環の間で共有される一対の炭素原子を持つ 2 つ以上の縮合共役ベンゼン環で構成される化合物のグループです。さらに、PAH には複数の発生源があるため、汚染物質として世界中に広く分布しています。この化合物クラスは遍在する性質があるため、食品（食用油、燻製肉、魚介類など）および環境（空気、水、土壌など）中の微量汚染の監視が行われています。PAH の最も一般的な検出方法は、シングルまたはトリプル四重極機器の GC/MS を使用する方法です。ヘリウムは GC/MS 分析に推奨されるキャリアガスですが、たび重なる供給不足と価格高騰により、キャリアガスとして水素を使用するアプリケーションの需要が高まっています。

このアプリケーションノートでは、水素を GC キャリアガスとして使用するマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードでのトリプル四重極 GC/MS による PAH の分析に焦点を当てます。GC/MS 分析に水素を採用する場合、考慮すべきことがいくつかあります。第 1 に、水素は反応性ガスであり、注入口やカラム、場合によっては MS EI イオン源で化学反応を引き起こす可能性があります。この MS イオン源が起こす可能性のある問題に対処するために、Agilent HydroInert イオン源を使用しました。追加情報については、Agilent HydroInert イオン源の技術概要¹を参照してください。第 2 に、GC/MS アプリケーションの場合、水素キャリアガスに切り替え

きにガスクロマトグラフと質量分析計のハードウェアの変更が必要になることがあります。「Agilent Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion Guide (ヘリウムから水素へのキャリアガス切り替えガイド)」²には、ヘリウムから水素キャリアガスへの変更手順が詳細に記載されています。最後に、可燃性ガスまたは爆発性ガスを扱う人は、ガスの適切な取り扱いと使用方法に関するラボ安全コースを受講することが推奨されています。水素の安全な使用に関する詳細は、「Agilent Hydrogen Safety Manual (水素安全マニュアル)」³および「Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性ガイド」⁴を参照してください。

PAH の分析では水素キャリアの課題に加えて、マトリックスに関連した問題がよく起こります。例えば、食品分析や土壌分析では、分析後に溶出する高沸点のマトリックスによる汚染があり、その後の分析のゴーストピークを回避するために長時間のベークアウトが必要となり、その結果カラムの寿命が短くなることがあります。最も沸点の高い汚染物質がカラムヘッドに堆積し、頻繁なカラムトリミングや、リテンションタイムのシフトの発生による MRM およびデータ分析時間帯の調整が必要になることがあります。したがって、このアプリケーションノートでは、ミッドカラムバックフラッシュを使用して、マトリックス関連の課題の一部に対処します。バックフラッシュとは、最後のターゲット化合物がカラムから排出された後にキャリアガス流をリバースフローさせる手法です。MS データの収集後、オープンをポストランモードで最終温度に保ち、第 1 カラムを流れるキャリアガスをリバースフローさせます。データ収集終了時にカラム内に存在した高沸点混入異物は、このリバースフローによってすべてカラムヘッドから出て、スプリットベントラインへ運ばれます。

このアプリケーションノートでは、重いマトリックスに対処するために、水素キャリアガス、HydroInert イオン源、およびカラム中間バックフラッシュを使用した 27 種類の PAH を分析する最適化された MRM メソッドを紹介합니다。溶媒抽出された土壌サンプルを、ウルトライナートミッドフリット注入口ライナと PAH 分析メソッドをテストするための最悪のシナリオとして使用しました。抽出された土壌サンプルの 500 回の繰り返し注入によって、ライナ、カラム、およびシステムの堅牢性を実証しました。

実験方法

材料および試薬

Agilent PAH アナライザキャリアレーションサンプルキット (部品番号 G3440-85009) をイソオクタンで希釈して、PAH 標準溶液を調製しました。このキットには濃度 10 µg/mL の 27 種類の PAH の原液と、濃度 50 µg/mL の 5 種類の内部標準 (ISTD) の原液が含まれます。次の 12 段階のキャリアレーションレベルを調製しました：0.1、0.25、0.5、1、2、10、20、100、200、400、750、1,000 ng/mL。各レベルには ISTD 500 ng/mL も含まれています。

装置構成

この実験で使用したシステム (図 1) は、PAH 分析における水素キャリアガスと複雑なサンプルマトリックスに関して起こる可能性のある問題を最小限に抑えるように構成されています。機器の操作パラメータを表 1 に、MRM を表 2 に示します。表 3 は、このアプリケーションに使用される消耗品のリストです。考慮すべき重要な手法の概要を表 4 に示します。

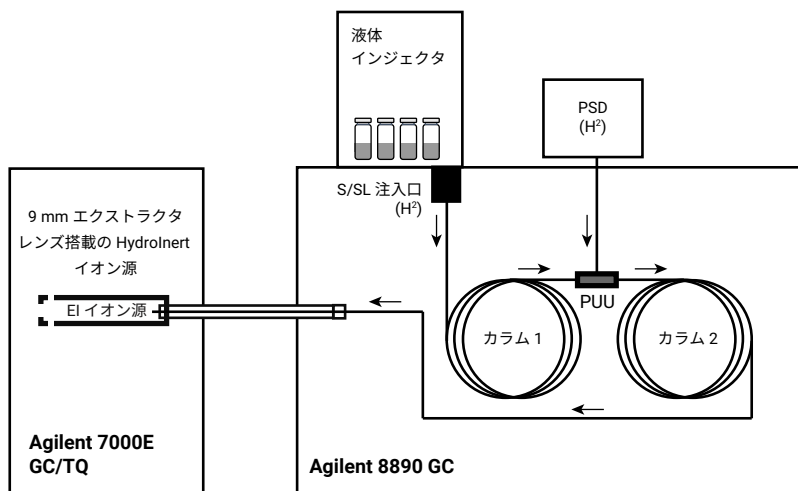


図 1. システム構成

表 1. PAH 分析のための GC および MS 条件

高速オープン、オートサンブラ、トレイ搭載の Agilent 8890 GC システム	
注入量	1.0 µL
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
注入パルス圧力	40 psi、0.7 分まで
スプリットベントへのパージ流量	0.75 分で 50 mL/min
セプタムパージ流量モード	標準、3 mL/min
注入口温度	320 °C
オープン	開始：60 °C (1 分保持) ランプ 1：25 °C/min、200 °C まで ランプ 2：10 °C/min、335 °C まで (4.4 分保持)
カラム 1	Agilent J & W DB-EUPAH、20 m × 0.18 mm、0.14 µm
コントロールモード	定流量、0.9 mL/min
注入口接続	スプリット/スプリットレス
出口接続	PSD (PUU)
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	-5.274 mL/min
カラム 2	Agilent J & W DB-EUPAH、20 m × 0.18 mm、0.14 µm
コントロールモード	定流量、1.1 mL/min
PSD パージフロー	3 mL/min
注入口接続	PSD (PUU)
出口接続	Agilent 7000E GC/TQ
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	5.443 mL/min

Agilent 8890 GC バックフラッシュパラメータ	
注入口圧力 (バックフラッシュ)	2 psi
バックフラッシュ圧力	80 psi
ボイドボリューム	7.2
バックフラッシュ時間	1.5 分
Agilent 7000E GC/TQ	
イオン源	Agilent HydroInert イオン源
ドローアウトレンズ	9 mm
トランスファライン温度	320 °C
イオン源温度	325 °C
四重極温度	150 °C
モード	ダイナミック MRM
EM 電圧ゲイン	10
溶媒ディレイ	5.5 分
コリジョンガス	窒素 (のみ)、1.5 mL/min
自動減算ベースライン	適合
アドバンスト SIM/MRM スレッショールド処理	適合
チューニングファイル	atunes.eiex.jtune.xml

表 2. 定量イオンおよび確認イオンに用いる MRM トランジションと、水素キャリア向けに最適化した
 コリジョンエネルギー

分析対象物	リテンションタイム (分)	定量イオン	コリジョン エネルギー	確認イオン	コリジョン エネルギー
ナフタレン-d ₈ (ISTD)	5.902	136.0 -> 136.0	5	136.0 -> 108.0	15
ナフタレン	5.922	128.0 -> 102.0	20	128.0 -> 127.0	20
1-メチルナフタレン	6.514	142.0 -> 115.0	35	142.0 -> 141.0	20
2-メチルナフタレン	6.675	142.0 -> 115.0	30	142.0 -> 141.0	20
ビフェニル	7.049	154.0 -> 152.0	30	154.0 -> 153.0	20
2,6-ジメチルナフタリン	7.081	156.0 -> 115.0	35	156.0 -> 141.0	20
アセナフチレン	7.738	152.0 -> 151.0	20	152.0 -> 150.0	35
アセナフテン-d ₁₀ (ISTD)	7.841	162.0 -> 160.0	15	164.0 -> 162.0	15
アセナフテン	7.889	154.0 -> 152.0	35	153.0 -> 152.0	40
2,3,5-トリメチルナフタレン	8.085	170.0 -> 155.0	20	170.0 -> 153.0	30
フルオレン	8.539	166.0 -> 165.0	25	166.0 -> 163.0	25
ジベンゾチオフェン	10.1	184.0 -> 139.0	40	184.0 -> 152.0	25
フェナントレン-d ₁₀ (ISTD)	10.265	188.0 -> 188.0	5	188.0 -> 184.0	25
フェナントレン	10.313	178.0 -> 176.0	35	178.0 -> 152.0	30
アントラセン	10.367	178.0 -> 152.0	25	178.0 -> 156.0	35
1-メチルフェナントレン	11.452	192.0 -> 191.0	20	192.0 -> 165.0	40
フルオランテン	12.842	202.0 -> 200.0	40	202.0 -> 201.0	25
ビレン	13.51	202.0 -> 200.0	40	202.0 -> 201.0	30
ベンゾ[a]アントラセン	16.327	228.0 -> 226.0	35	228.0 -> 224.0	55
クリセン-d ₁₂ (ISTD)	16.46	240.0 -> 236.0	35	240.0 -> 240.0	5
クリセン	16.531	228.0 -> 226.0	35	228.0 -> 224.0	55
ベンゾ[b]フルオランテン	18.953	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	40
ベンゾ[k]フルオランテン	19.003	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	40
ベンゾ[j]フルオランテン	19.087	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	45
ベンゾ[e]ビレン	19.793	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	45
ベンゾ[a]ビレン	19.903	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	40
ベリレン-d ₁₂ (ISTD)	20.115	264.0 -> 260.0	35	264.0 -> 236.0	35
ベリレン	20.177	252.0 -> 250.0	40	250.0 -> 248.0	45
ジベンズ[a,c]アントラセン	22.386	278.0 -> 276.0	42	276.0 -> 274.0	40
ジベンズ[a,h]アントラセン	22.488	278.0 -> 276.0	40	276.0 -> 274.0	40
インデン[1,2,3-cd]ビレン	22.526	276.0 -> 274.0	42	138.0 -> 124.0	42
ベンゾ[ghi]ベリレン	23.562	276.0 -> 274.0	42	274.0 -> 272.0	45

表 3. PAH 分析メソッドで使用する Agilent の消耗品と部品番号

消耗品	説明	部品番号
インジェクションリッジ	ブルーラインオートサンプリングリッジ、10 µL、固定ニードル	G4513-80220
注入口セプタム	高性能グリーンセプタム、ノンスティック、11 mm	5183-4759
注入口ライナ	ユニバーサルウルトラライナートミッドフリットライナ	5190-5105
ゴールドシール	GC 注入口シール、金メッキ、ワッシャ付き、ウルトラライナート	5190-6144
カラム	DB-EUPAH、20 m x 0.18 mm、0.14 µm (数量 : 2)	121-9627
バックフラッシュユニオン	ページ付き Ultimate ユニオンアセンブリ	G3186-80580
バックフラッシュフェラル	CFT フェラル Flex Gold フレキシブルメタルフェラル、金メッキ、内径 0.4 mm、 内径 0.1 ~ 0.25 mm フェーズドシリカチューブ用	G2855-28501
ステンレス製チューブ	GC 用インストールキット、ステンレス製	19199S
GC/MS イオン源	7000 GC/TQ 用 HydroInert イオン源アセンブリー式	G7006-67930

表 4. 本検討で考慮すべき重要な手法

考慮事項	説明
水素ガス	純度 99.9999 % 仕様で、水と酸素も個別に低い仕様の水素（インハウス）をキャリアガスとして使用しました。信頼できるクリーンな水素ガス源を使用することが不可欠です。長期使用には、99.9999 % 以上の仕様と、水と酸素に関する個別の仕様が低い発生器をお勧めします。水素発生器には水分フィルタを使用することをお勧めします。短期間の使用の場合は、クロマトグラフィーまたは研究グレードの水素ポンプの使用も許容されます。
バルブスプリットレス注入	PAH、特に重い PAH の GC 注入口からカラムへの移動を最大化するために使用します。
注入口ライナ	Agilent ユニバーサル UI ミッドフリット注入口ライナを用いると、後述する土壌抽出物に対して良好なピーク形状および不活性性、寿命が得られることがわかりました。フリットによって熱が PAH に伝わります。フリットが付いており、中空構造ではありません。PAH が注入口のベースで凝縮すると、PAH の気化とカラムへの流入が難しくなります。
カラム寸法	バックフラッシュ構成で最適なガス流量と入口圧力を維持するために、2 本の Agilent J & W DB-EUPAH カラム（20 m × 内径 0.18 mm、0.14 μm）を使用しました。
8890 PSD モジュールとミッドカラムバックフラッシュ	ニューマティクス切り替えデバイス（PSD）は、バックフラッシュアプリケーション向けに最適化された Agilent 8890 GC 空気圧モジュールで、シームレスなバルブ注入を実現します。このリバースフロー機能は、アジレントのパージ付き Ultimate Union（PUU）が提供する機能です。PUU は、今回の場合は 2 つの同一の 20 m カラムの間に挿入されるティです。分析中は、8890 PSD モジュールからの少量のメークアップキャリアガスで接続部をスワイプします。バックフラッシュ中は、PSD からのメークアップ流量が大幅に増えて、第 1 カラムはリバースフロー、第 2 カラムは MS 側に流れることによって高沸混入異物を排出します。
HydroInert EI イオン源	Agilent HydroInert イオン源は、水素キャリアを使用する場合のエクストラクタイオン源の代替品です。これは、水素とともに使用した場合にスペクトルの忠実度を維持するために、イオン源内の望ましくない反応を大幅に低減する材料で構築されています。一般に知られているように PAH は、キャリアガスとしてヘリウムを使用した場合でも、MS EI ソイオン源に関して独自の課題を抱えています。 ⁵ 水素キャリアガスを使用すると、特に HydroInert イオン源を使用する際に PAH の性能が向上します。9 mm エクストラクタレンスは、HydroInert イオン源にデフォルトで搭載されており、最良の検量線の直線性、応答精度、およびピーク形状を実現できるため、PAH 分析に最適です。 ^{6,7}
コリジョンガス	キャリアガスが水素の場合、GC/TQ ではコリジョンガスとして窒素のみを使用することが推奨されます。コリジョンセルのヘリウム注入口フィッティングにはキャップをする必要があります。最適な窒素ガス流量は 1.5 mL/min であることが示されており、これはユーザーマニュアルの推奨値と一致しています。この流量は、水素キャリア中の PAH に関する以前の検討 ⁸ でも最適であることが実証されています。
MS/MS	GC/TQ に追加された MRM モードの選択性により、マトリックスからの干渉応答が低減または除去されるため、GC/MS に比べて高マトリックスサンプルのデータ確認をより容易に行うことができます。干渉レスポンスがあるときは多くの場合、定量イオンまたは確認イオンのマニュアル積分が必要になります。

マトリックスサンプルの前処理法

応答の安定性と堅牢性のテストを実施するために、市販の表土サンプル（Weaver Mulch、米国ペンシルベニア州コーツビル）を選択しました。抽出について簡単に説明します。表土を 120 °C で一晩乾燥させました。この乾燥土 5 g をジクロロメタン/アセトン（1:1 v/v）30 mL 用いて、一晩攪拌し抽出しました。抽出物をろ過し、ろ液を蒸発させて容量を 7.5 倍に濃縮しました。得られた抽出物に、100 ppb の 27 種類の PAH 分析対象物と 500 ppb の 5 つの内部標準化合物をスパイクしました。

堅牢性テスト

PAH を 100 ppb で添加した土壌抽出物を使用し、500 回の反復注入にわたって、計算濃度の安定性をテストしました。このテストでは、MS はテストの開始時のみ調整し、堅牢性テスト実験全体を通じて再調整の必要はありませんでした。注入 100 回ごとにライナとセブタ

ムを交換し、EM ゲインを更新しました。300 回の注入ごとに、スプリット/スプリットレス注入口のゴールドシールを交換しました。500 回の注入全体を通じて、カラムのトリミングや交換は行いませんでした。このテストは、分析困難なマトリックスの連続注入に対するシステムの堅牢性を実証するために意図的に設計されたものです。

結果と考察

GC/MS 手法

図 2 に、内部標準 500 pg/μL を含む 100 pg/μL 標準液の MRM トータルイオンクロマトグラム（TIC）を示します。これらのパラメータを使用すると、PAH（特に最新のもの）のピーク形状が優れており、以前の水素の検討に匹敵します。⁸概して HydroInert イオン源では、水素キャリアガスを使用した場合、PAH の最適なピーク形状が得られました。現

在の設定で得られたクロマトグラフィー分離性能も、ヘリウムで得られるものより優れています。⁵ヘリウムメソッドで使用される分析時間は 26 分でしたが、水素キャリアとより小さい直径のカラムの組み合わせにより、現在のメソッドの分析時間は 24 分です。現在のメソッドの分析時間は、同程度の解像度を維持しながら、さらに短縮できた可能性があります。ただし現在のメソッド条件は、ジベンズ[a,c]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、およびジベンズ[a,h]アントラセンで最良の分離が達成できるように選択されたものです。メソッドの後半でより積極的な温度上昇をさせると、この難しいクラスターでは解像度が低下する可能性があります。

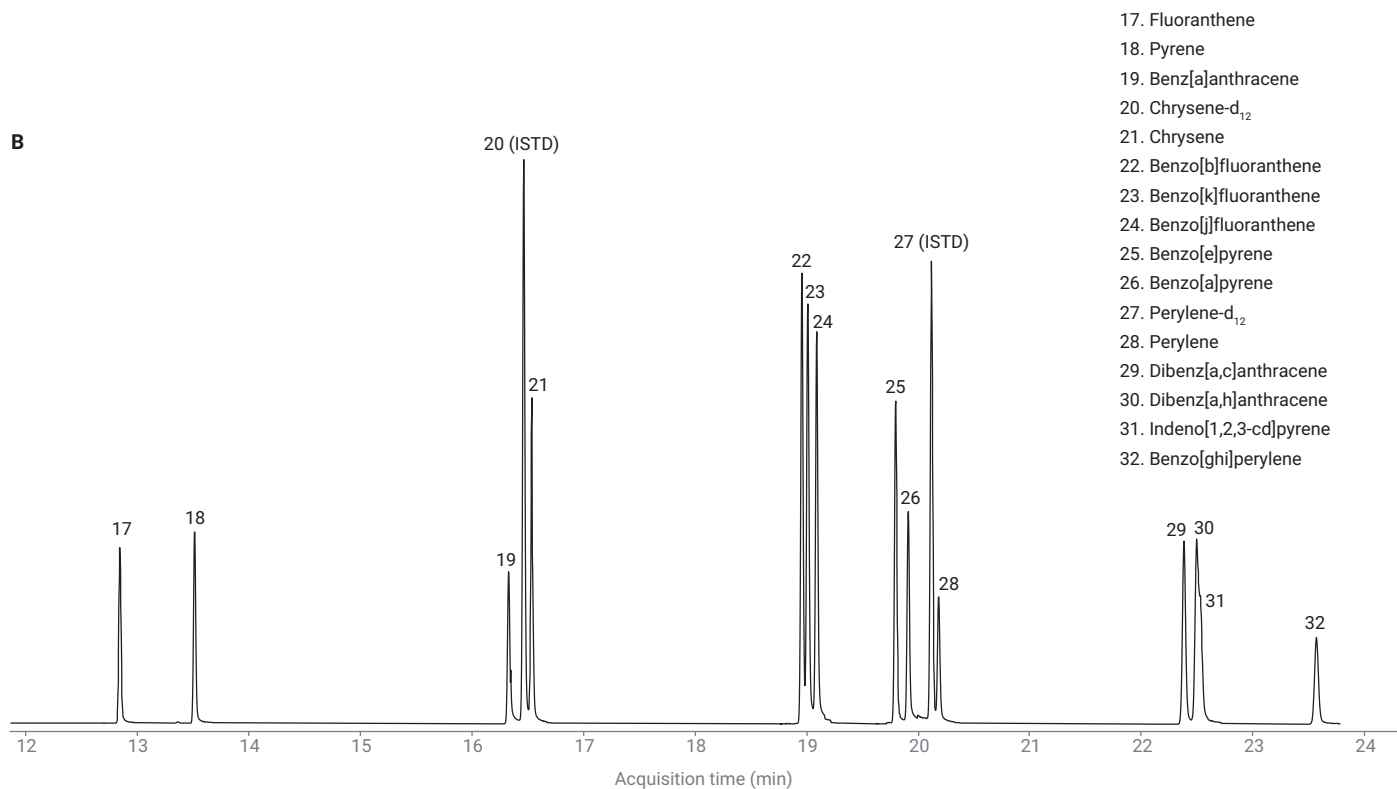
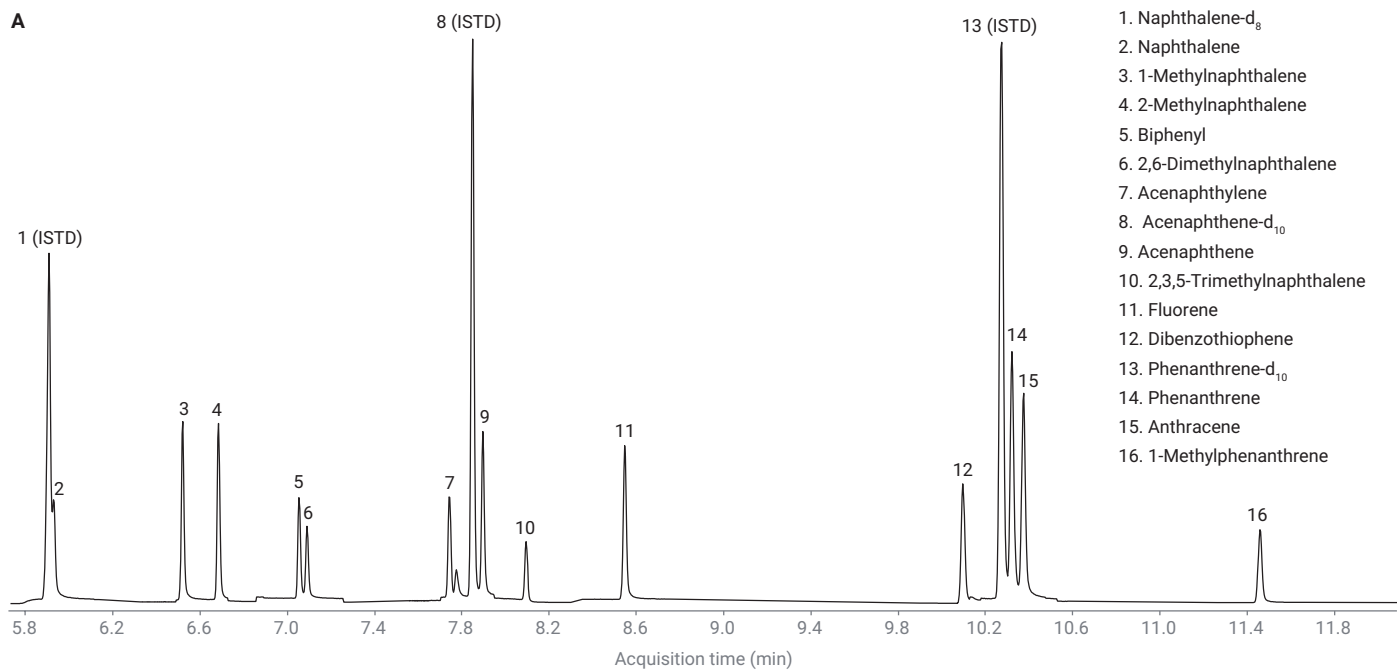


図 2. 100 pg/μL における 27 種類の PAH および、500 pg/μL における 5 種類の内部標準の MRM TIC

表 5 に、0.1～1,000 pg の 12 のキャリブレーションレベルを用いたシステムのキャリブレーションの結果を示します。すべての分析対象物が範囲全体で優れた直線性を示しています。HydroInert イオン源を使用しても、優れた S/N 比が得られ、キャリブレーション範囲をサブピコグラムレベルまで拡張することができました。27 種類の分析対象物のうち、26 種類には 0.1～1,000 pg のキャリブレーションに十分なシグナルがありました。1 種類は 0.25～1,000 pg のキャリブレーション範囲でした。キャリブレーション範囲と S/N からは、水素を使用して行った以前の PAH 検討⁸と同様に、最も低いキャリブレーションレベルで高い感度であることが実証されました。

PAH の分析にヘリウムキャリアガスと標準的な 3 mm EI イオン源のレンズを使用する際に遭遇する問題の 1 つに、分析対象物の濃度が増加するにつれて内部標準の応答が上昇することがあります。この影響により、ペリレン-d₁₂ の応答がキャリブレーション範囲にわたり 60 % も増加し、定量に大きな誤差が生じる可能性があります。この問題は以前に、Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源と 9 mm レンズを使用して解決されています。³ ⁴JetClean では、ヘリウムがキャリアガスとして使用されますが、水素は通常 0.16～0.33 mL/min の範囲の流量でイオン源に継続的に追加されます。このアプローチにより、クリーピング内部標準効果が軽減され、優れた検量線の直線性と定量性が得られます。

図 3 は、現在のメソッドによるキャリブレーション範囲にわたる内部標準の応答の安定性を示しています。図 3 に示すように、HydroInert イオン源と 9 mm レンズで水素キャリアガスを使用すると、内部標準応答のクリープの問題も解消されています。キャリブレーション範囲全体にわたる面積応答の %RSD はすべて 6.4 % 以下です。これは、表 5 に示す優れた検量線の直線性を実現するために重要です。

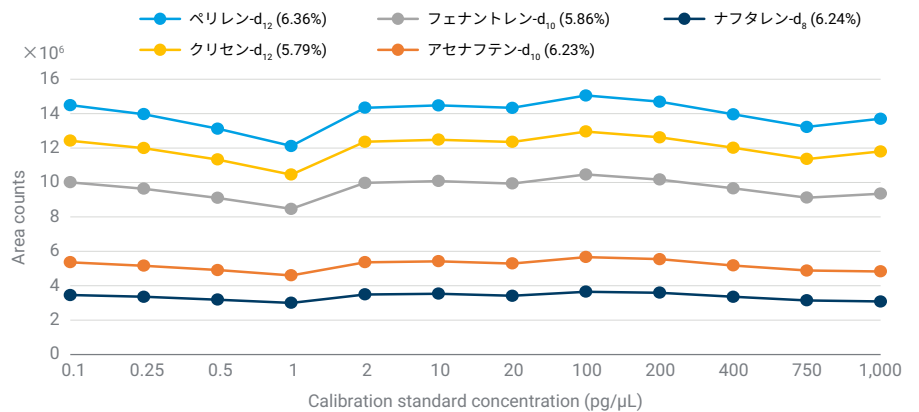


図 3. キャリブレーション範囲にわたる内部標準の応答

表 5. 0.1～1,000 pg の範囲の 12 レベル MRM ISTD 検量線の結果。すべての検量線は直線で、原点を無視し、1/x で重み付けされました。MDL は、 $MDL = t(n - 1, 0.99) \times SD$ として定義しました。ここに、 $t(n - 1, 0.99)$ は、 $n - 1$ 自由度の 99 % 信頼限界における片側学生 t 統計量です ($n = 8$ の場合は 2.998)。SD は 0.25 pg でスパイクした繰り返し溶媒サンプルの標準偏差です。

分析対象物	直線範囲 (pg)	相関係数 (R ²)	MDL (pg)
ナフタレン	0.1～1000	0.9999	0.07
1-メチルナフタレン	0.1～1000	0.9995	0.09
2-メチルナフタレン	0.1～1000	0.9995	0.06
ピフェニル	0.1～1000	0.9994	0.16
2,6-ジメチルナフタリン	0.1～1000	0.9994	0.10
アセナフチレン	0.25～1000	0.9996	0.15
アセナフテン	0.1～1000	0.9996	0.13
2,3,5-トリメチルナフタレン	0.1～1000	0.9994	0.10
フルオレン	0.1～1000	0.9996	0.05
ジベンゾチオフェン	0.1～1000	0.9995	0.10
フェナントレン	0.1～1000	0.9997	0.09
アントラセン	0.1～1000	0.9996	0.15
1-メチルフェナントレン	0.1～1000	0.9996	0.08
フルオランテン	0.1～1000	0.9995	0.03
ピレン	0.1～1000	0.9998	0.08
ベンゾ[a]アントラセン	0.1～1000	0.9995	0.13
クリセン	0.1～1000	0.9996	0.11
ベンゾ[b]フルオランテン	0.1～1000	0.9995	0.06
ベンゾ[k]フルオランテン	0.1～1000	0.9999	0.09
ベンゾ[j]フルオランテン	0.1～1000	0.9999	0.12
ベンゾ[e]ピレン	0.1～1000	0.9997	0.07
ベンゾ[a]ピレン	0.1～1000	0.9998	0.11
ペリレン	0.1～1000	0.9996	0.11
ジベンズ[a,c]アントラセン	0.1～1000	0.9997	0.05
ジベンズ[a,h]アントラセン	0.1～1000	0.9994	0.09
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.1～1000	0.9996	0.08
ベンゾ[ghi]ペリレン	0.1～1000	0.9997	0.06

複雑なマトリックスにおけるメソッドの堅牢性

堅牢性テストで使用する土壌抽出物には、システムでの測定が難しい高マトリックスが含まれるものを意図的に選びました。図4は比較のために、スパイク抽出物のスキャン TIC と MRM TIC を示しています。土壌抽出物には高レベルのマトリックスが含まれていたことがわかります。7000E GC/TQ で MRM を使用すると、バックグラウンドが大幅に低減され、現在のメソッドを使用して PAH の低レベルでの定量が可能になります。

また、このレベルの有機物を含む土壌の場合、ルーチン分析では追加のサンプルクリーンアップを検討する必要があります。ここで使用したサンプル前処理法は、システムの性能を評価するためだけの意図的なものです。また、抽出溶媒 (1:1 v/v ジクロロメタン/アセトン) は、水素キャリアガスを使用するルーチン分析には推奨されません。ジクロロメタンなどのハロゲンを含む溶媒は、高温注入ポート内で水素と反応して低レベルの HCl を生成する可能性があり、時間の経過とともにライナやカラムヘッドを劣化させる恐れがあります。

500 回の注入にわたる計算濃度の安定性を図5に示します。表6に示すように、27種類の分析対象物のうち23種類については応答が安定しており、100回の注入の各セットの RSD は5%未満です。ただし、ジベンズ[a,c]アントラセン、ジベンズ[a,h]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレンについては、(100回の連続注入のうち)70回目の注入あたりで計算濃度が減少し始めてお

り、RSD は100回の注入の各セットで5%よりわずかに高くなっています。定期的なメンテナンスやバックフラッシュを行った500回の注入全体で、注入 RSD はすべての分析対象物で12%未満でした。これにより、複雑な土壌抽出物によりシステムへ負荷を継続的にかけながらも、優れた定量安定性があることが実証されました。

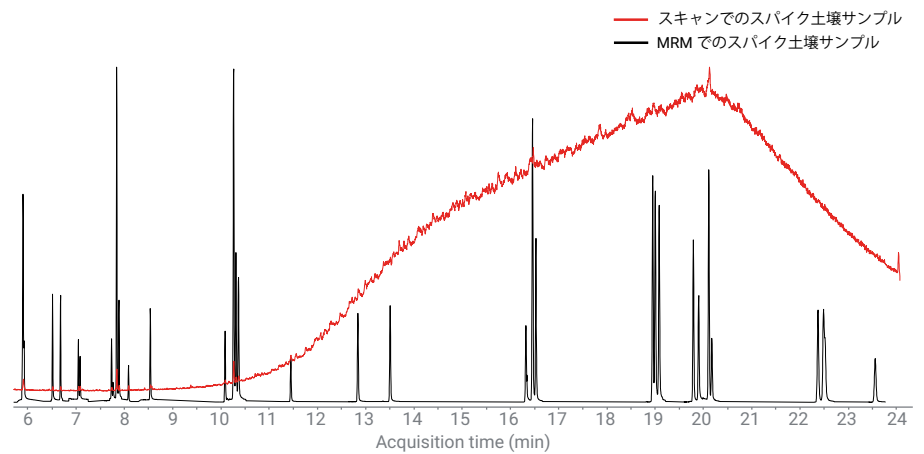


図4. スキャン TIC と MRM TIC のスパイクした土壌サンプルの比較。MRM トレースは、視認性を高めるために1桁拡大されています。

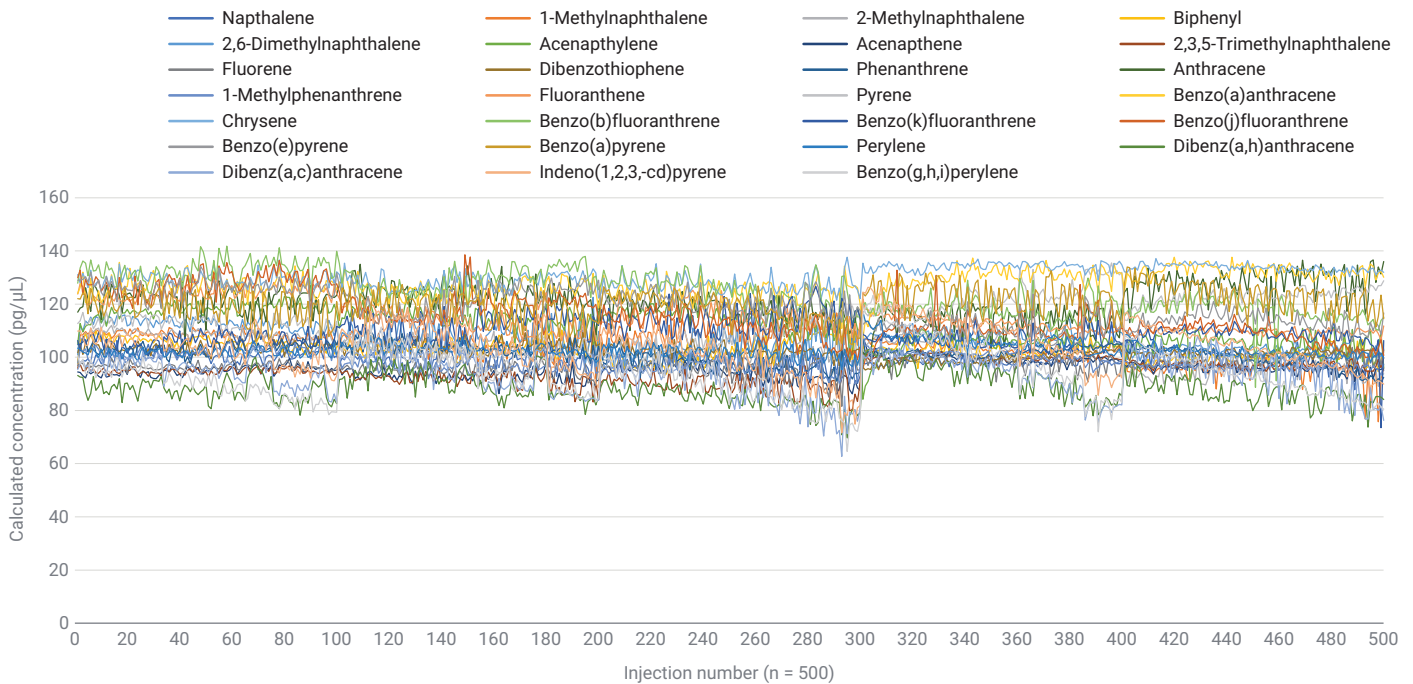


図5. 100 pg PAH 標準および 500 pg 内部標準をスパイクした土壌マトリックスの 500 回の注入にわたる計算濃度の安定性

表 6. 100 pg の PAH 標準および 500 pg の ISTD 標準をスパイクした抽出土壌マトリックスの 100 回の注入ごと、および合計 500 回の注入についての計算濃度の RSD%

分析対象物	注入 RSD (%)					
	1 ~ 100	101 ~ 200	201 ~ 300	301 ~ 400	401 ~ 500	すべて (1 ~ 500)
ナフタレン	2.17	2.86	3.54	1.32	3.18	2.92
1-メチルナフタレン	1.83	3.53	4.15	2.36	4.00	5.77
2-メチルナフタレン	1.91	3.18	3.62	2.39	3.85	5.23
ピフェニル	1.94	2.74	4.86	2.30	2.56	3.55
2,6-ジメチルナフタリン	1.97	4.08	4.56	2.28	1.87	4.50
アセナフチレン	2.43	2.97	3.55	4.07	4.85	5.82
アセナフテン	1.65	2.37	3.28	1.70	1.74	3.25
2,3,5-トリメチルナフタレン	1.09	3.03	4.17	1.09	1.36	4.59
フルオレン	1.25	2.61	3.76	2.98	2.17	3.07
ジベンゾチオフェン	1.78	2.39	2.19	1.95	1.12	2.58
フェナントレン	2.04	2.55	3.56	1.68	4.01	3.74
アントラセン	3.68	3.54	3.58	4.29	4.05	5.58
1-メチルフェナントレン	1.80	2.15	3.11	2.03	1.16	3.29
フルオランテン	2.02	4.19	3.96	2.09	0.97	5.08
ピレン	2.71	2.63	4.84	4.71	2.25	7.93
ベンゾ[a]アントラセン	2.82	2.92	2.93	3.81	1.91	3.71
クリセン	1.96	2.41	2.59	1.14	1.00	2.86
ベンゾ[b]フルオランテン	2.97	3.74	4.22	3.48	4.40	6.07
ベンゾ[k]フルオランテン	2.29	4.24	4.67	2.90	3.78	4.68
ベンゾ[j]フルオランテン	3.29	4.16	4.89	4.89	3.75	7.44
ベンゾ[e]ピレン	2.52	4.32	3.33	3.67	2.79	5.75
ベンゾ[a]ピレン	4.53	4.62	4.60	4.44	4.46	4.92
ベリレン	1.55	1.81	2.49	3.03	1.94	2.65
ジベンズ[a,c]アントラセン	4.61	5.89	4.86	6.91	5.08	6.36
ジベンズ[a,h]アントラセン	5.03	7.49	9.34	7.86	8.80	8.27
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	5.26	7.23	9.31	8.99	6.86	8.38
ベンゾ[ghij]ベリレン	6.40	7.74	9.01	11.13	8.08	9.89

100 回の注入の各セットの後、ライナとセブタムを交換しました。その結果、ジベンズ[a,c]アントラセン、ジベンズ[a,h]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、およびベンゾ[ghi]ペリレンの濃度は、開始濃度に戻りました。UI ミッドフリットライナは、以前の検討^{9,10}と同様に、複雑なマトリックスの捕捉において良好に機能しました。溶出の遅い 4 つの化合物について、約 70 回目の注入において濃度低下が観察さ

れたのは、ライナがマトリックスで飽和し始めていることを示しています。ライナが飽和すると、溶出の遅い化合物の移動が阻害されます。表 7 は、100 回の各セットの最初の 70 回の注入のみの RSD と、最初の 70 回の注入だけで構成される注入セット全体の RSD を示しています。ジベンズ[a,c]アントラセン、ジベンズ[a,h]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、およびベンゾ[ghi]ペリレンの最初の 70 回

の注入のみを考慮すると、各セットの注入および合計注入の RSD が改善されます。また、300 回目の注入でゴールドシールを交換すると、27 種類の PAH のうち 17 種類の RSD が小さくなりました (表 6)。

表 7. 100 pg の PAH 標準および 500 pg の内部標準をスパイクした抽出土壌マトリックスの 100 回の注入および合計注入ごと (各セットの最初の 70 回のみを使用) の最初の 70 回の注入の計算濃度 RSD%

分析対象物	注入 RSD (%)					
	1 ~ 70	101 ~ 170	201 ~ 270	301 ~ 370	401 ~ 470	すべて (1 ~ 500)
ナフタレン	2.19	2.56	3.00	1.18	2.91	2.70
1-メチルナフタレン	1.87	2.80	4.19	2.17	2.38	5.22
2-メチルナフタレン	1.82	2.90	3.38	2.14	3.89	5.31
ビフェニル	1.73	2.35	3.99	2.34	1.78	3.53
2,6-ジメチルナフタリン	1.89	3.09	3.98	2.15	1.55	4.43
アセナフチレン	2.48	2.63	2.22	4.72	4.92	5.73
アセナフテン	1.50	2.05	2.30	1.83	1.29	2.97
2,3,5-トリメチルナフタレン	1.11	2.03	3.21	1.17	1.16	4.11
フルオレン	1.23	1.95	2.75	2.52	1.76	2.55
ジベンゾチオフェン	1.77	2.37	2.26	1.45	1.11	2.70
フェナントレン	2.13	2.42	3.40	1.40	2.58	3.08
アントラセン	3.88	3.24	3.26	4.55	3.77	5.42
1-メチルフェナントレン	1.82	2.00	2.57	1.47	1.12	3.13
フルオランテン	1.94	3.25	3.74	1.73	0.93	4.59
ピレン	2.49	2.56	3.43	3.59	2.25	7.48
ベンゾ[a]アントラセン	2.89	2.80	2.70	4.25	1.91	3.88
クリセン	1.95	2.43	2.28	1.10	0.87	2.93
ベンゾ[b]フルオランテン	2.99	3.53	3.41	3.00	4.76	5.53
ベンゾ[k]フルオランテン	2.36	4.31	4.13	2.34	1.69	3.85
ベンゾ[j]フルオランテン	3.27	4.44	3.64	4.85	2.07	6.52
ベンゾ[e]ピレン	2.55	4.45	2.94	3.01	2.37	5.45
ベンゾ[a]ピレン	3.96	4.09	2.72	4.19	4.16	4.25
ペリレン	1.45	1.65	2.14	2.85	1.99	2.63
ジベンズ[a,c]アントラセン	4.10	5.00	3.43	4.52	4.48	5.64
ジベンズ[a,h]アントラセン	3.10	5.79	6.06	3.98	5.98	5.61
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	3.24	4.26	5.51	5.34	4.49	5.82
ベンゾ[ghi]ペリレン	4.38	5.82	5.37	7.23	6.06	7.83

結論

ここで説明した、水素キャリアガス、Agilent Hydrolnert イオン源、およびバックフラッシュを使用して PAH を分析するトリプル四重極 GC/MS メソッドでは、以前の水素⁸ およびヘリウム⁵ メソッドと比較していくつかの改善が示されています。

- テーリングがほぼない、優れた分離ピーク形状
- ヘリウムで得られるものと同等以上の MDL と直線性
- クロマトグラフィー分離能の向上と、分析時間の短縮
- 4 桁のキャリブレーション範囲にわたる内部標準応答の安定性
- 27 種類の分析対象物中 26 種類について 0.1 ~ 1,000 pg の範囲の優れた直線性
- 27 種類の分析対象物に対する平均 MDL 0.09 pg
- 定期的なメンテナンスにより、分析困難な土壌抽出物を 500 回以上注入しても信頼性が高く正確な定量が可能
- 難しい土壌マトリックスの分析における、Agilent ユニバーサルウルトライナートミッドフリット注入口ライナの優れた性能

PAH 分析をより持続可能な水素キャリアガスに変更したいと考えている研究室にとって、9 mm レンズを備えた Hydrolnert イオン源を使用することで、同等以上の性能での移行が可能です。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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おりません。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。

DE38029448

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, March 2, 2023
5994-5776JAJP

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, *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-4889JAJP, **2022**.
2. Agilent GC/MS Hydrogen Safety, *Agilent Technologies user guide*, manual part number G3870-90101, **2013**.
3. Agilent 8890 GC システムにおける水素の安全性, *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-5413JAJP, **2022**.
4. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, *Agilent Technologies user guide*, publication number 5994-2312EN, **2022**.
5. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. 測定困難なマトリックスにおける PAH の GC/MS/MS 分析の最適化, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0498JAJP, **2019**.
6. Anderson, K. A. *et al.* Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chromatog. A* **2015**, 1419, 89–98. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.054
7. Quimby, B. D. *et al.* In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems. US 8,378,293, **2013**.
8. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2192EN, **2020**.
9. Joseph, S. *et al.* 複雑なマトリックスの分析において GC ライナがラボ生産性に及ぼす影響, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5546JAJP, **2022**.
10. Henry, A. S. 半揮発性有機化合物のガスクロマトグラフィー / 質量分析におけるフリットライナとウールライナの比較, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-2179JAJP, **2022**.