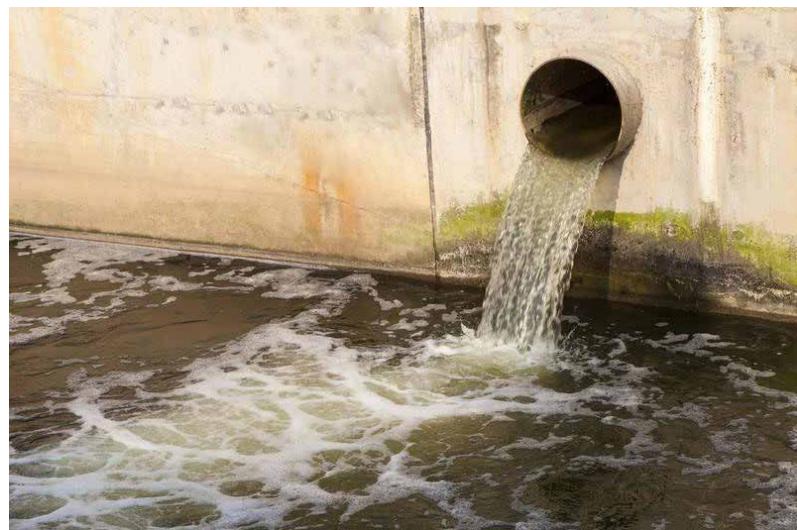


水素キャリアガスを用いたシマジンおよび チオベンカルブの GC/MS 分析



著者

高桑 裕史
笠松 隆志
大塚 剛史
アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

昨今のヘリウム供給不足を受け、環境庁告示 59 号別表 2 付表 6 シマジン・チオベンカルブのガスクロマトグラフ質量分析法においてキャリアガスとして水素も使用ができるように改定されました。本アプリケーションノートでは水素キャリアガスを用いたシマジンおよびチオベンカルブの GC/MS 分析を検討した結果を示しました。従来のエクストラクタイオノン源および水素キャリアガス用の Hydronert イオン源の両方について評価しました。両方のイオン源において、検出感度、検量線の直線性、併行精度について良好な結果が得られ、水素キャリアガスを問題なく適用できることが示されました。水素キャリアガスのスキャン測定によって得られたチオベンカルブのマススペクトルは、NISTライブラリのものと比較して m/z 91 の比率が高くなる現象が見られましたが、Hydronert イオン源を使用することで、この現象を抑制することができました。

1. はじめに

ヘリウムは世界的な需給の逼迫により価格が高騰しており、入手困難な状況が続いています。このような背景から環境庁告示 59 号別表 2 付表 6 シマジン・チオベンカルブのガスクロマトグラフ質量分析法においてキャリアガスとして水素も使用ができるように改定されました。さらに、JIS K 0125 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法においても、追補改正がなされ水素キャリアガスが適用できるようになりました。水素キャリアガスはヘリウムキャリアガスよりも速い線速度領域において高いカラム分離効率が得られるため、短い時間で分析が可能です。さらに、水素ガスの性質により、イオン源などシステム内をクリーンな状態に保ちやすいため、安定した測定とメンテナンス頻度の削減が期待できます。本アプリケーションでは水素キャリアガスを用いたシマジンおよびチオベンカルブの GC/MS 分析結果を紹介します。

2. 測定条件

Agilent 8890 GC/5977B MSD を使用して下記の条件で水素キャリアガスによるシマジン、チオベンカルブの選択イオンモニタリング (SIM) 測定を行ないました。イオン源は従来のエクストラクタイオノン源および水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源で測定しました。また、標準液はアセトン溶媒のものを使用しました。試験法の最短のランタイムは 13.5 min ですが、水素キャリアガスの分析では 10.3 min へ短縮することができました。

【GC】Agilent 8890 GC

注入モード : パルスドスプリットレス (25 psi, 1 min)
注入口温度 : 250 °C
注入量 : 1 μL
カラム流量 : 水素、0.85 mL/min (コンスタントフロー)
カラム : DB-5ms UI (20 m, 0.18 mm, 0.18 μm)
(p/n : 121-5522UI)
オープン : 50 °C (1 min) - 30 °C /min - 300 °C (1 min)
ランタイム 10.3 min

【MS】Agilent 5977B MSD

イオン源 : エクストラクタイオノン源および Hydrolnert
イオン源 :
エクストラクタレンズ : 9 mm
トランスファーライン温度 : 280 °C
イオン源温度 : 280 °C
チューニング : 高感度チューニング (Etune)
測定モード : SIM 測定およびスキャン測定
SIM 設定 (*m/z*) :
シマジン **201***、173、186
チオベンカルブ **100***、72、125
*太字は定量用イオン

3. 分析結果

3-1. 10 ng/mL 標準液の検出感度 (クロマトグラム)

検量線の最低濃度とした 10 ng/mL 標準液の SIM クロマトグラムを図 1、2 に示します。いずれのイオン源においても定量用イオン、定性用イオンのすべてについて両方の化合物でピークが検出されました。出された各ピークの S/N (ノイズ計算はピーク to ピークで算出) は 21.0 以上でした。告示法で示されている定量下限値は検液濃度でシマジンは 30 ng/mL、チオベンカルブは 200 ng/mL です。このことから、告示法の定量下限値以下の濃度において十分な検出感度が得られていることを確認できました。

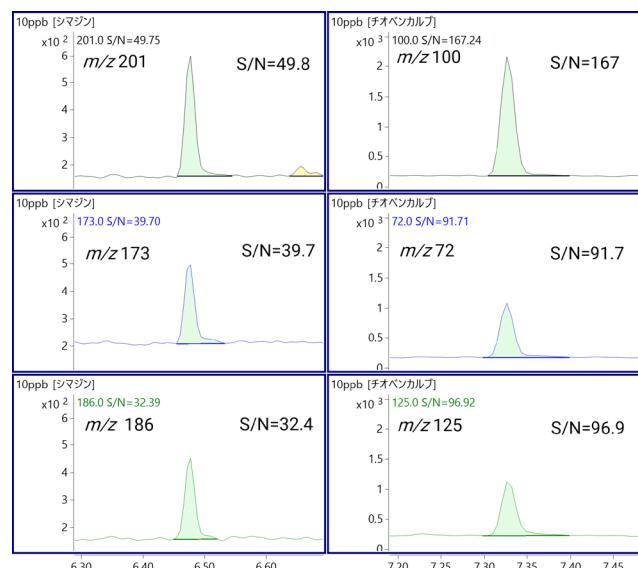


図 1. エクストラクタイオノン源による 10 ng/mL 標準液の SIM クロマトグラム

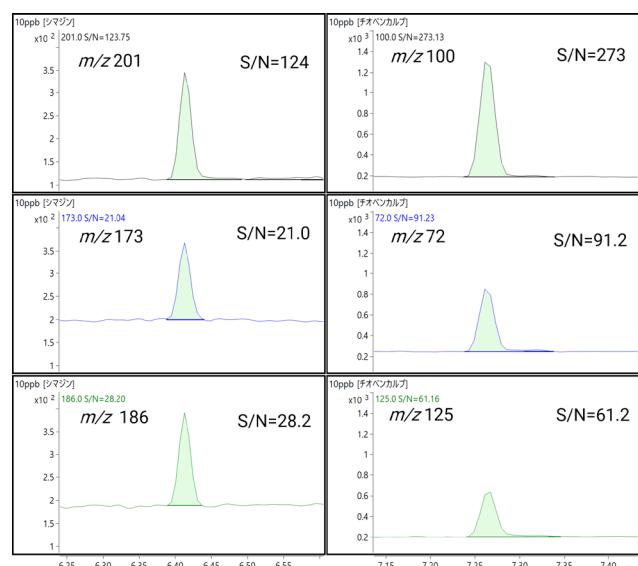
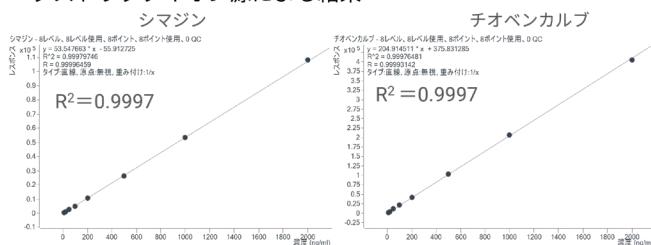


図 2. Hydrolnert イオン源による 10 ng/mL 標準液の SIM クロマトグラム

3-2. 検量線

検量線は 10、20、50、100、200、500、1000、2000 ng/mL の標準液を調製して、絶対検量線法により作成を行いました。検量線のタイプは直線、原点無視、 $1/x$ の重み付けとしました。図 3 に検量線を示しますが、2 つのイオン源とともに両方の化合物において決定係数は 0.9997 以上が得られました。また、各濃度レベルの真度は 90.6 ~ 106 % となり(表 1)、良好な直線性が得られました。

エクストラクタイオノン源による結果



HydroInert イオン源による結果

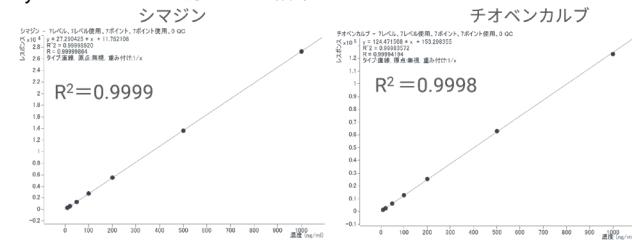


図 3. 10、20、50、100、200、500、1000、2000 ng/mL による絶対検量線 (直線、原点無視、 $1/x$ の重み付け)

表 1. 検量線の各濃度レベルの真度 (%)

調製濃度 ng/mL	真度 (%)			
	エクストラクタ		HydroInert	
	シマジン	チオベンカルブ	シマジン	チオベンカルブ
10	106	90.6	99.5	98.2
20	103	99.3	101	98.0
50	98.5	105	98.8	100
100	95	102	101	102
200	99	102	100	102
500	98.0	101	99.8	101
1000	100	101	100	99.0

3-3. 10 ng/mL 標準液の繰り返し測定の再現性

10 ng/mL 標準液の 7 回繰り返し測定を行って得られた定量値の結果を表 2 に示します。併行精度 (RSD%、 $n=7$) は 2.6 % 以下の良好な結果が得られました。

表 2. 10 ng/mL 標準液の繰り返し測定による定量値

調製濃度 ng/mL	真度 (%)			
	エクストラクタ		HydroInert	
	シマジン	チオベンカルブ	シマジン	チオベンカルブ
1	9.26	8.93	10.1	9.72
2	9.52	8.67	9.87	10.1
3	9.54	8.90	10.5	10.2
4	9.55	8.88	10.1	10.2
5	9.49	8.71	10.4	10.0
6	9.63	9.06	10.0	9.55
7	9.10	8.67	10.1	9.87
平均値	9.44	8.83	10.2	9.95
標準偏差	0.19	0.15	0.23	0.26
RSD%	2.0	1.7	2.3	2.6

3-4. マススペクトル

図 4 に 1000 ng/mL 標準液をスキャン測定して得られたマススペクトルをエクストラクタイオノン源、HydroInert イオン源それぞれについて、NIST ライブライに登録されたマススペクトルと合わせて示します。シマジンの取得スペクトルは、いずれのイオン源においても NIST ライブライとの一致率が高く (エクストラクタイオノン源: 97.6、HydroInert イオン源: 93.4)、一致率へ影響するスペクトルの変化は見られませんでした。一方で、チオベンカルブのスペクトルでは、 m/z 91 の比率が NIST ライブライのものと比較して高くなる現象が見られました。この現象は HydroInert イオン源を使用することで抑制される傾向が見られ、ライブライの一致率が改善することがわかりました。(エクストラクタイオノン源: 80.7、HydroInert イオン源: 93.3) このことから、HydroInert イオン源が水素キャリアガスによる定性分析に有効であることが示されました。一方、エクストラクタイオノン源であっても SIM 測定で選択している m/z の比率に大きな変化が見られない、また、良好な検量線や再現性が得られていることから、この変化が定量分析に与える影響は小さいと推測されます。

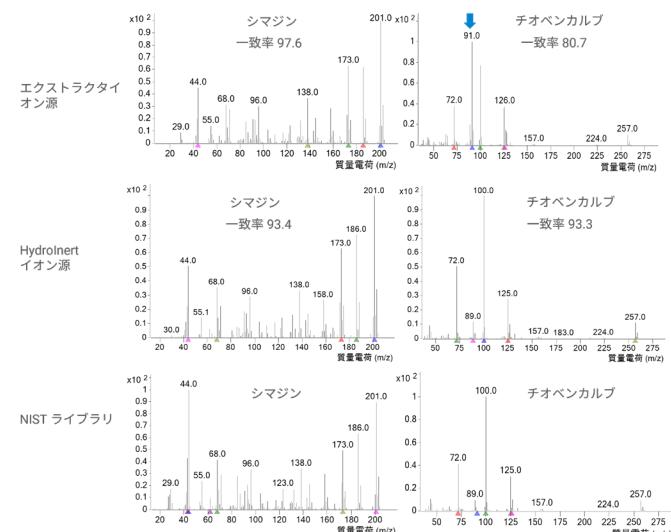


図 4. マススペクトルの比較

4. まとめ

水素キャリアガスを用いたシマジンおよびチオベンカルブの分析検討を行った結果、エクストラクタイオノン源および Hydronert イオン源のいずれも感度、検量線の直線性、併行精度について良好な結果が得られました。水素キャリアガスのスキャン測定によって得られたチオベンカルブのマススペクトルは、ヘリウムキャリアガスで取得された NIST ライブラリのものと比較して m/z 91 の比率が高くなる現象が見られましたが、Hydronert イオン源を使用することで、この現象を抑制することができました。

【水素キャリアガスへの切り替えについて】

GC/MS 分析においてヘリウムキャリアガスから水素キャリアガスへ変更する時の注意点について、弊社の技術資料「Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion User Guide」(5994-2312EN) に詳細な説明があります。代替キャリアガス関連のウェビナーもオンデマンドで視聴いただけます。<https://explore.agilent.com/helium-jp> また、水素キャリアガスへ切り替えるためのサービスも行っていますので、お気軽にご相談ください。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマーコンタクトセンタ

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。

DE43374307

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, October 27, 2023

5994-6912JAJP