

水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いたガスクロマトグラフィー / トリプル四重極質量分析計 (GC/MS/MS) による半揮発性有機化合物の分析

著者

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

概要

ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC/MS) は、環境マトリックス中の半揮発性有機化合物 (SVOC) の分析において重要な役割を果たしています。ユーザーの求める検出下限が下がるにつれ、一部のメソッドでは、ガスクロマトグラフィー / トリプル四重極質量分析計 (GC/MS/MS) を適用した機器に拡張されています。近年のヘリウム (He) の供給不足問題から、各機関は水素 (H₂) キャリアガスの調査を積極的に行っていますが、多くの GC/MS および GC/MS/MS 分析において、既存の質量分析計の製品を使用した場合に感度が低下し、水素化または脱塩素化反応が起こります。質量分析計の進歩により、イオン源での水素化反応と脱塩素化反応が減少しました。Agilent HydroInert イオン源は、H₂ キャリアガスを使用した場合でも、広いキャリブレーション範囲 (一部の化合物で、0.02 ~ 100 µg/mL) で分析でき、米国環境保護庁 (EPA) メソッド 8270 キャリブレーション基準を満たすことができます。

はじめに

GC/MS/MS は、固形廃棄物、土壌、大気、および水抽出物における米国 EPA メソッド 8270 (バージョン 8270E) 向けに適していると判断されています。これまでのアプリケーションノートでは、He キャリアガスを GC/MS/MS に使用して、EPA メソッド 8270 のキャリブレーション範囲の上限を 160 µg/mL に維持しながら、0.02 µg/mL まで拡張することを説明しました。

数年前から He の確保に関して懸念されていましたが、近年、代替キャリアガスへの移行についての関心が著しく高まっています。しかし、既存の質量分析システムでは、ニトロ基など一部の官能基の水素化や、過塩素化合物の脱塩素化などの問題がありました。これらの問題は、ピークの質量スペクトルを変化させ、化合物の誤同定の可能性につながり、プリカーサーイオンやプロダクトイオンがイオン源中の H₂ との反応の影響を受けると化合物の同定ができなくなることもあります。例えば、ニトロベンゼンの場合、H₂ キャリアガスとニトロベンゼンが質量分析計のイオン源などの金属と接触し加熱されると、ニトロベンゼン (分子量 (MW) m/z 123) が水素化されて、アニリン (MW m/z 93) が生成されます。これは、ニトロベンゼンの保持時間内にアニリンが同定され、 m/z 123 と比較して m/z 93 のフラグメント強度が増加していることで確認されました。Agilent 7000C/D/E イナートプラストリプル四重極 GC/MS システム用に新たに設計されたエクストラクタイオン源である HydroInert イオン源は、これらの H₂ に関する問題に対処し、SVOC 分析などの GC/MS および GC/MS/MS アプリケーションにおける H₂ キャリアガスの性能を向上させることができます。H₂ キャリアガスを用いた HydroInert イオン源は、質量スペクトルの忠実度を維持し、ユーザーは既存の He ベースの質量スペクトルライブラリ、定量メソッド、およびマルチプルリアクションモニタリング (MRM) を引き続き使用することができます。

このアプリケーションノートでは、ニトロ基やハロゲンなどの重要な官能基を保持しながら、H₂ キャリアガスの使用を可能にする HydroInert イオン源の能力を実証します。質量スペクトルの忠実度を維持することは、特に EPA メソッド 8270 のような環境分析において、GC/MS システムで H₂ キャリアガスを使用するための突破口となります。また、He キャリアガス分析と同等の感度を維持できる EPA 8270 用のメソッドが開発され、多くの化合物を 0.02 ~ 100 µg/mL の範囲でキャリブレーションでき、直線近似または二次曲線近似を必要とする化合物は 20 % 未満です。

実験方法

酸性、塩基性、中性の化合物の代表的な混合物と、ニトロフェノールから PAH までのさまざまな化合物クラスで構成される混合物を生成するため、120 種類のターゲット化合物とサロゲート化合物を含む標準液のセットを選択しました。ターゲット化合物の 9 つの標準液は、濃度 2,000 µg/mL でした。これらの標準液の部品番号は以下のとおりです。SVM-160、SVM-121、SVM-122、SVM-123、SVM-124、SVM-125、SVM-126-1、SVM-127、US-211。ピリジンは、純粋な標準を 1,000 µg/mL に希釈し、作業標準としました。サロゲート標準 (部品番号 ISM-332) には、表 1 に示すように、6 つの 2,000 µg/mL の化合物が含まれていました。分析対象物の回収率確認と検量線に 6 種類の重水素化 PAH の内部標準混合物を使用しました。標準液を混合してジクロロメタンで希釈し、200 µg/mL の分析用標準を作製しました。次に作成した作業用標準を希釈して、次の濃度、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5、10、20、35、50、75、100 µg/mL のキャリブレーション用のターゲット化合物とサロゲート化合物を調製しました。内部標準物質は、各キャリブレーション標準に 40 µg/mL ずつ添加しました。表 1 は、化合物リストです。表 1 の化合物番号はターゲット化合物とサロゲート化合物の溶出順序に基づいています。内部標準については溶出順ではなく、表の最後にまとめて記載しています。

ベンジジン、ペンタクロロフェノール、4,4'-ジクロロジフェニルトリクロロエタン (4,4'-DDT) およびデカフルオロトリフェニルホスフィン (DFTPP) を混合したチューニング標準 (部品番号 GCM-150) を 25 µg/mL に希釈し、GC 流路の不活性度の確認に使用しました。

ジクロロメタンで抽出した土壌の複合混合物を EPA メソッド 8270 の分析用に調製しました。この混合物は、ラボでよく使用されている代表的なマトリックス残留物で、Pace Analytical (Mt. Juliet, TN) から調達したものです。

表 1. ターゲット化合物、サロゲート化合物、内部標準(溶出順)

No.	化合物	No.	化合物	No.	化合物
1	N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	43	4-クロロ-3-メチルフェノール	85	ペンタクロロニトロベンゼン
2	ピリジン	44	2-メチルナフタレン	86	4-アミノビフェニル
3	2-ピコリン	45	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	87	プロピザミド
4	N-ニトロソ-N-メチルエチルアミン	46	ヘキサクロロシクロペンタジエン	88	フェナントレン
5	メタンスルホン酸メチル	47	2,4,6-トリクロロフェノール	89	ジノセブ
6	2-フルオロフェノール (サロゲート)	48	2,4,5-トリクロロフェノール	90	ジスルホン
7	N-ニトロソジエチルアミン	49	2-フルオロビフェニル (サロゲート)	91	アントラセン
8	メタンスルホン酸エチル	50	1-クロロナフタレン	92	パラチオンメチル
9	フェノール-d ₆ (サロゲート)	51	2-クロロナフタレン	93	フタル酸ジ-n-ブチル
10	フェノール	52	2-ニトロアニリン	94	4-ニトロキノリン-1-オキシド
11	アニリン	53	フタル酸ジメチル	95	パラチオン
12	ビス(2-クロロエチル)エーテル	54	アセナフチレン	96	フルオランテン
13	2-クロロフェノール	55	2,6-ジニトロトルエン	97	ベンジジン
14	1,3-ジクロロベンゼン	56	3-ニトロアニリン	98	ビレン
15	1,4-ジクロロベンゼン	57	アセナフテン	99	p-テルフェニル-d ₁₄ (サロゲート)
16	ベンジルアルコール	58	2,4-ジニトロフェノール	100	アラマイト I
17	1,2-ジクロロベンゼン	59	ペンタクロロベンゼン	101	アラマイト II
18	2-メチルフェノール (o-クレゾール)	60	4-ニトロフェノール	102	4-ジメチルアミノアゾベンゼン
19	ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル	61	ジベンゾフラン	103	クロロベンジレート
20	4-メチルフェノール (p-クレゾール)	62	2,4-ジニトロトルエン	104	3,3'-ジメチルベンジジン
21	N-ニトロソピロリジン	63	1-ナフチルアミン	105	ファミファー
22	アセトフェノン	64	2,3,4,6-テトラクロロフェノール	106	フタル酸ブチルベンジル
23	4-ニトロソモルホリン	65	2-ナフチルアミン	107	ベンゾ[a]アントラセン
24	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	66	フタル酸ジエチル	108	3,3'-ジクロロベンジジン
25	o-トルイジン	67	フルオレン	109	クリセン
26	ヘキサクロロエタン	68	チオナジン	110	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)
27	ニトロベンゼン-d ₅ (サロゲート)	69	5-ニトロ-o-トルイジン	111	フタル酸ジ-n-オクチル
28	ニトロベンゼン	70	4-クロロフェニルフェニルエーテル	112	ベンゾ[b]フルオランテン
29	N-ニトロソピペリジン	71	4-ニトロアニリン	113	7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン
30	イソホロン	72	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール (DNOC)	114	ベンゾ[k]フルオランテン
31	2-ニトロフェノール	73	N-ニトロソジフェニルアミン	115	ベンゾ[a]ピレン
32	2,4-ジメチルフェノール (2,4-キシレノール)	74	ジフェニルアミン	116	3-メチルコラントレン
33	安息香酸	75	アゾベンゼン	117	ジベンズ[a,j]アクリジン
34	ビス(2-クロロエトキシ)メタン	76	2,4,6-トリプロモフェノール (サロゲート)	118	インデノ[1,2,3-cd]ピレン
35	2,4-ジクロロフェノール	77	スルホテップ	119	ジベンズ[a,h]アントラセン
36	1,2,4-トリクロロベンゼン	78	ジメトエート	120	ベンゾ[g,h,i]ペリレン
37	ナフタレン	79	ジアレート I	121	1,4-ジクロロベンゼン-d ₄ (内部標準)
38	4-クロロアニリン	80	ホレート	122	ナフタレン-d ₈ (内部標準)
39	2,6-ジクロロフェノール	81	フェナセチン	123	アセナフタレン-d ₁₀ (内部標準)
40	ヘキサクロロブタジエン	82	4-プロモフェニルフェニルエーテル	124	フェナントレン-d ₁₀ (内部標準)
41	p-フェニレンジアミン	83	ヘキサクロロベンゼン	125	クリセン-d ₁₂ (内部標準)
42	N-ニトロソジ-n-ブチルアミン	84	ペンタクロロフェノール	126	ペリレン-d ₁₂ (内部標準)

機器と分析メソッド

Agilent 8890B GC システムは、Agilent HydroInert イオン源を備えた Agilent 7000E イナートプラストリプル四重極 GC/MS システムにマルチモード注入口 (MMI) と Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート GC カラム (部品番号 121-5522UI) を接続して、構成しました。表 2 に、今回の分析で使用した GC/MS 機器および消耗品をまとめます。GC および MS/MS メソッドパラメータ (表 3) は、12 分のメソッドを実現するために最適化したものです。同時に、異性体に必要な分離能を保持しており、メソッドパラメータについての EPA 8270 ガイドラインにも準拠しています。質量分析計は、電子衝突イオン化モードで動作し、etune でオートチューニングを実施しました。定期的にチェックチューンを実施し、チューン用キャリブ rant であるパーフルオロトリブチルアミン (PFTBA) のフラグメントイオン比と質量値が許容範囲内であることを確認しました。分析メソッドでは、Agilent ウルトライナート低圧力損失注入口ライナを 20:1 のスプリット注入で使用し、Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート GC カラム、20 m × 0.18 mm、0.18 μm を使用しています。このカラムは、H₂ キャリアガス使用時に推奨されるカラムで、適切な注入口圧力を維持し、カラムへの過負荷を避けるためにスプリット注入を必要とします。GC/MS/MS では、ターゲット化合物の濃度が 1 μg/mL 以下の微量分析によく使用されるスプリット注入が適しています。20:1 のスプリットにより、100 μg/mL の最高濃度の標準をカラム上で 5 μg/mL まで少なくすることができます。H₂ キャリアガスを使用し、MMI 注入口で昇温モードによりジクロロメタン溶媒を注入する際には、残留水を除去する前処理を行い、抽出サンプルに水が含まれていないことを確認することが重要です。なぜなら、注入口で塩酸が発生し、機器や消耗品の損傷のリスクがあるためです。分析方法は、内部標準であるアセナフテン-d₁₀ でリテンションタイムロックを行い、カラムの交換後やさまざまな機器間でリテンションタイムを一定に保つことができます。これは非常に重要です。最終的なオープン温度の保持時間は、2 分と 2.7 分でテストしました。ベンゾ[g,h,i]ペリレンは 10.13 分で溶出し、サイクル時間を考慮する場合、2 分間の最終保持により、メソッドの実行時間は 11.3 分になります。H₂ キャリアガスではクエンチガスは使用しません。電子圧力制御モジュールの背面から He チューブを取り外してください。GC/MS/MS の分析時間をより有効に使うため、ダイナミック MRM (dMRM) を用いてデータを収集しました。

この研究では、過去のアプリケーションノートやメソッドを活用して MRM トランジションの開発作業を軽減しましたが、コリジョンエネルギーは Agilent MassHunter Optimizer を使用して再最適化しました。さらに、いくつかの化合物は以前の研究でリストアップされていなかったため、MassHunter Optimizer を使用して、次の化合物について、最適な MRM トランジションとコリジョンエネルギーを決定しました。2,6-ジクロロフェノール、N-ニトロソメチルエチルアミン、N-ニトロソホルリン。GC/MS のチューニング混合液分析では、DFTPP、DDT および DDT の分解生成物が MRM 取り込みメソッドにないため、スキャンモードの取り込みメソッドを使用しました。

装置構成

表 2. GC および MSD 機器および消耗品

パラメータ	値
GC	Agilent 8890 GC システム
MS	Agilent 7000E イナートプラストリプル四重極 GC/MS と Agilent HydroInert イオン源
エクストラクタレンズ	9 mm HydroInert
シリンジ	Agilent ブルーラインオートサンプリングシリンジ、10 μL、PTFE-チップブランジャ (部品番号 G4513-80203)
カラム	Agilent J & W DB-5ms ウルトライナート GC カラム、20 m × 0.25 mm × 0.18 μm (部品番号 121-5522UI)
注入口ライナ	Agilent ウルトライナートライナ、スプリット低圧力損失、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)

分析条件

表 3. GC および MSD 機器の条件

パラメータ	値
注入量	1 μL
マルチモード注入口	20:1 スプリット 250 °C (0.3 分保持) 200 °C /min で 350 °C まで昇温 (分析時間保持) ポストラン: 350 °C /min、スプリットフロー 100 mL/min
カラム温度プログラム	40 °C (0 分保持)、 30 °C /min で、320 °C まで (2 ~ 2.7 分保持*) ポストラン: 320 °C で 2 分間保持
キャリアガスと流量	H ₂ 、1.2 mL/min、定流量
トランスファーライン温度	320 °C
イオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C
コリジョンガスと流量	窒素、1.5 mL/min
クエンチガス	H ₂ キャリアガスでクエンチガス不使用
EMV モード	ゲイン係数
ゲイン係数	1 (システムごとに最適化)
スキャンタイプ	dMRM

* オープンホールド時間を 2 分に設定した場合、11.3 分のランタイムが発生します。

ベンゾ[g,h,i]ペリレンの溶出時間は、10.13 分です。

** RT ロッキングは、機器によって流量が異なる場合があります。

結果と考察

GC/MS チューニング混合液

GC/MS/MS システムは、Agilent 7000 シリーズトリプル四重極 GC/MS システム用のメーカー推奨チューンである etune を行うのがデフォルトですが、H₂ キャリアガスを用いた Hydrolnert イオン源のテストには EPA メソッド 8270E の表 3 の DFTPP チューニングイオン比基準を使用しました^{1,2}。表4には、25 µg/mL での DFTPP イオン比の相対アバundance、メソッド基準、および測定した相対アバundanceが基準に一致したかどうかをまとめました。ここで、測定したすべての相対アバundanceは 8270E イオン比基準にパスしています。

EPA メソッド 8270 が機能するためには、キャリアガスに関係なく、常に注入口とカラムの清浄度が重要であり、DDT、ペンタクロロフェノール、ベンジジンが、注入口とカラムの健全性を追跡するために使用されます。DDT の分解率の上昇は注入口のメンテナンスの必要性を、ベンジジンとペンタクロロフェノールのテーリングファクターの増大はカラムの切断または交換の必要性を示します。H₂ キャリアガスの導入により、DDT のような活性化化合物の注入口での反応増加が懸念される可能性があります。そのため、注入口温度を 230 ~ 250 °C に下げ、MMI のような温度プログラミング可能な注入口を使用して活性化化合物を保護しつつ、320 または 350 °C まで温度を上げ、PAH を排出することを推奨しています。このアプリケーションノートでは、MMI を使用しています。

DDT の分解とスキャンモード分析から得られた化合物のテーリングファクターについて GC/MS 用チューニング混合液の結果を確認すると、DDT 分解率は 1.4 %、ペンタクロロフェノールのテーリングファクターは 1.0、ベンジジンのテーリングファクターは 1.4 でした。これらの値は、EPA メソッド 8270 の基準値である、DDT 分解率が <20 %、テーリングファクターが <2.0 を満たしています。

初回キャリブレーション

図 1 には、120 種類のターゲット化合物と 6 種類の内部標準物質のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示しています。0.02 ~ 100 µg/mL までの 15 段階の濃度でマルチポイントキャリブレーションを実行し、各キャリブレーションレベルにおける各化合物の相対レスポンスファクター (RF) を求めました。平均 RF は、相対標準偏差 (%RSD) とともに各化合物の検量線を作成するために算出しました。EPA メソッド 8270 の推奨合格基準は、平均 RF %RSD が 20 %未満であることです。6 つ以上のキャリブレーションレベルで達成できない場合、直線近似の場合は R² 値が 0.990 以上である必要があり、二次曲線近似の場合も同様です。最も低いデータポイントの真度は、推定濃度の 30 % 以内である必要があります。

表 4. DFTPP チューン、EPA メソッド 8270E2 によるアバundance基準、H₂ キャリアガスを用いた GC/MS/MS システムにおける Agilent Hydrolnert イオン源の相対アバundance実測値とその合否

ターゲット質量 (m/z)	イオン存在量基準	相対アバundanceの実測値	合格/不合格
68	<2 % (m/z 69)	0 %	合格
69	あり	36.4 %	合格
70	<2 % (m/z 69)	1.1 %	合格
197	<2 % (m/z 198)	0 %	合格
198	ベースピークまたは存在	100 % (ベースピーク)	合格
199	5 ~ 9 % (m/z 198)	7.0 %	合格
365	ベースピークの >1 %	1.8 %	合格
441	<150 % (m/z 443)	51.8 %	合格
442	ベースピークまたは存在	46.7 % (ベースピーク)	合格
443	15 ~ 24 % (m/z 442)	21.9 %	合格

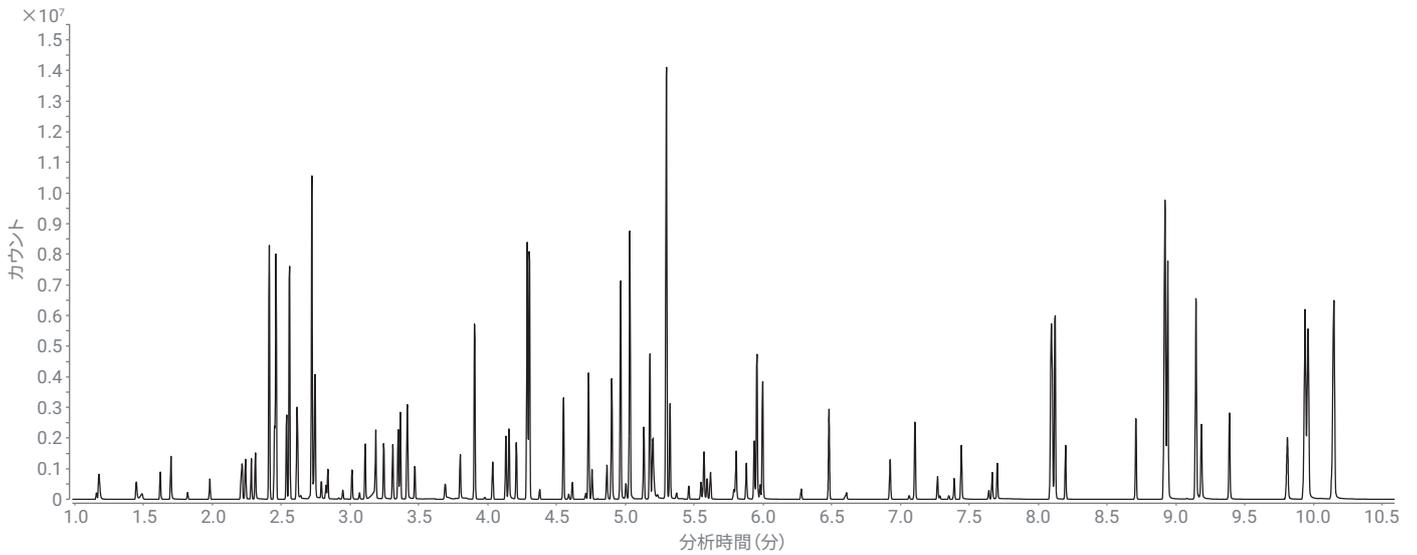


図 1. 50 µg/mL キャリブレーション標準の TIC は、10 分未満で分離することを示しています。

近接したピークの分解能

メソッド時間の短縮とカラムの変更により、フェナントレンとアントラセン (MRM トランジション m/z 178.1 および 152.1)、ベンゾ[a]アントラセンとクリセン (m/z 228.1 および 226.1)、ベンゾ(b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテン (m/z 252.1 および 250.1) で、50% を超える近接したピークの分解能が確認されました。図 2 には、5 µg/mL の中間濃度での 3 つの異性体の結果を示しています。フェナントレンとアントラセン (図 2A) はベースライン分解能、ベンゾ[a]アントラセン とクリセン (図 2B) はほぼベースライン分解能、ベンゾ(b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテン (図 2C) は分解能が約 70% であり、EPA method 8270 基準を満たしていることがわかります。

質量スペクトルの忠実度

H_2 キャリアガスを使用する場合の一般的な懸念事項は、イオン源内部の高温になる金属部分活性点での反応であり、水素化反応や脱塩素化反応が起こる可能性があることです。ニトロ官能基のアミン基への水素化などの化合物の変化は、He キャリアガスで同定された MRM トランジションの応答性の低下または無応答の原因となり、サンプル中の化合物を同定できなくなる、または誤同定をする可能性があります。メソッド開発作業を軽減するためには、既存メソッドの MRM トランジションを保持することが推奨されます。HydroInert イオン源を使用すると、He システムで開発した MRM トランジションを H_2 キャリアガスにそのまま使用できます。特にカラムの寸法やオープンの昇温プログラムを変更した場合は、リテンションタイムやコリジョンエネルギーの再検証が必要です。前

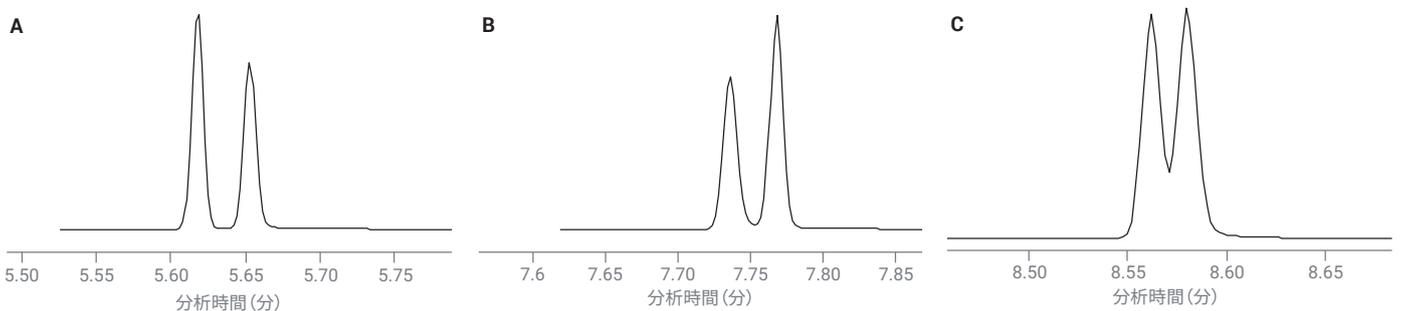


図 2. 重要な異性体の中間濃度の標準液 (5 µg/mL) の MRM トランジション抽出イオンクロマトグラム (EIC) : (A) フェナントレンとアントラセン (MRM トランジション m/z 178.1 および 152.1)、(B) ベンゾ[a]アントラセンおよびクリセン (m/z 228.1 および 226.1)、(C) ベンゾ(b)フルオランテンおよびベンゾ(k)フルオランテン (m/z 252.1 および 250.1)

述の化合物リストには、ニトロベンゼン、ペンタクロロフェノール、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロニトロベンゼンなど、通常のイオン源で H₂ と反応しやすいニトロ化合物や過塩素化合物がいくつか記載されています。MRM トランジション EIC が存在し、定量イオンと確認イオンのそれぞれのトランジションの比率が予想されるものと同等であることを確認することで、官能基の保持を確認することができます。定量イオンに対する確認イオンのトランジションの比率が 100 % に近い場合、H₂ との反応は起きていません。MRM トランジションの比がない、非常に低い、または非常に高い場合は、H₂ との反応が起きていることを示します。図 3 には、ニトロ基を持つ化合物であるパラチオン (図3A) と、過塩素化合物であるヘキサクロロベンゼン (図3B) の MRM トランジションの重ね合わせを示します。図 3A および図 3B のそれぞれ左上には、トランジション比をパーセントで記載しています。パラチオンの場合、ニトロ官能基がアミン基に水素化された場合、MW が m/z 291 ではなく m/z 259 となるため、291 および 109 のトランジションのアバンダンスおよび定量イオンに対する比が低くなります。図 3A に示すように、トランジション比は 100 % であり、ニトロ官能基が保持されていることを示しています。ヘキサクロロベンゼンの場合、脱塩素化により、249 および 214 トランジションのアバンダンスが高くなり、284 および 214 トランジションのアバンダンスが低くなります。ただし、図 3B は、これら 2 つのトランジション間の予想される比率が 100 % で保持されており、著しい脱塩素化は発生していません。

キャリブレーションデータ

120 化合物のうち、直線近似を必要としたのは 6 化合物、二次曲線近似を必要としたのは 10 化合物でした。表 5 は、120 のターゲット化合物およびサロゲートに対するキャリブレーション結果であり、平均レスポンスファクター (RF) %RSD 値、必要に応じて曲線近似と R² 値、および拡大したキャリブレーション範囲 0.02 ~ 100 µg/mL と異なる場合は最低濃度レベルと最高濃度レベルをまとめたものです。120 化合物のうち 86 % 以上は平均 RF %RSD が 20 % 未満であり、キャリブレーション基準にパスしています。120 化合物のうち、13 化合物 (<11 %) は、通常の EPA メソッド 8270 の範囲 (0.1 ~ 100 µg/mL) よりも狭いキャリブレーション範囲でしたが、それでもすべての化合物が 7 つ以上のキャリブレーションレベルで、EPA メソッド 8270E の基準をクリアしています。EPA メソッド 8270E とキャリアガスに He を用いた GC/MS/MS を使用した以前の研究を見ると、8 種類の化合物がキャリブレーション基準に合格するために曲線近似を必要としています。H₂ は He よりも反応性が高いため、直線近似および二次曲線近似が増加することが予想されます。また、キャリアガス起因であれ、またはサンプル抽出手順起因であれ、注入口の高温下や水分の存在下で塩酸が生成されないように、注入口の温度は最初は低く設定されています。He キャリアガスと H₂ キャリアガス両方の結果で、フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) とフタル酸ジ-n-オクチルがキャリブレーション基準に合格するためには、二次曲線近似が必要でした。しかし、曲線近似を必要とする化合物の一部は、2 つのデータセッ

ト間で差異がありました。例えば N-ニトロソジプロピルアミンの場合、He データでは平均 RF %RSD は 12.3 % で合格しましたが、H₂ キャリアガスを使用した Hydrolnert イオン源では直線近似が必要でした。N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、He キャリアガスのデータに対して 0.2 ~ 100 µg/mL の直線近似が必要でしたが、Hydrolnert イオン源で H₂ キャリアガスを使用した場合は、平均 RF %RSD は 17.3 % で 0.02 ~ 100 µg/mL のデフォルト範囲全体にわたってキャリブレーション基準に合格しました。メソッドが不活性ガスから反応性の高いガスに変更され、注入口とオープンのパラメータが変更されたため、特定の化合物においてこのような差が得られたことが予想されます。

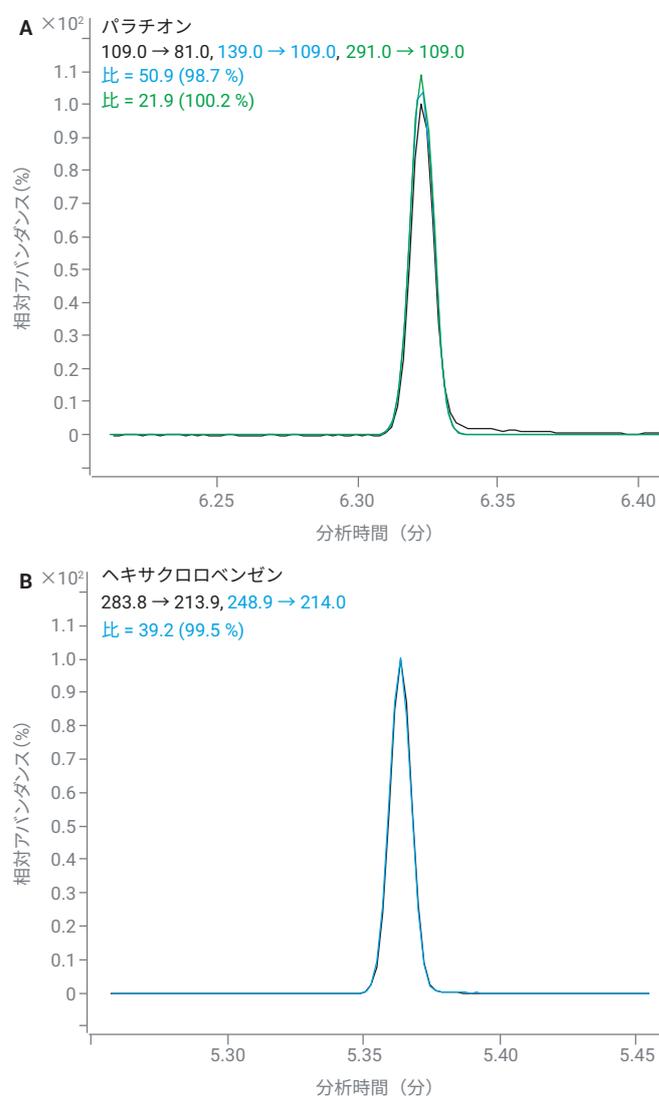


図 3. GC/MS/MS システムで H₂ キャリアガスと Agilent Hydrolnert イオン源を使用した場合の (A) パラチオンと (B) ヘキサクロロベンゼンの MRM トランジション EIC の重ね表示、H₂ 存在下で主要な官能基が保持されることを示しています。

表 5. EPA method 8270 に関して、H₂ キャリアガス、Agilent HydroInert イオン源を用いた GC/MS/MS における 120 種類のターゲット化合物およびサロゲートの初回キャリブレーションの結果

名前	RT (分)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲線近似 R ²	曲線近似	低濃度標準液 (µg/mL)	高濃度標準液 (µg/mL)
						デフォルトは 0.02 ~ 100 µg/mL	
NDMA	1.1613	0.074	17.28			0.02	100
ピリジン	1.1832	0.487	16.17			0.05	100
2-ピコリン	1.4508	0.154	11.23			0.05	100
N-ニトロソ-N-メチルエチルアミン	1.4893	0.101	13.58			0.02	100
メタンスルホン酸メチル	1.6215	0.385	6.18			0.02	100
2-フルオロフェノール (サロゲート)	1.6962	0.515	12.02			0.02	100
N-ニトロソジエチルアミン	1.8184	0.069	15.15			0.02	100
メタンスルホン酸エチル	1.9794	0.307	7.28			0.02	100
フェノール-d ₆ (サロゲート)	2.2064	0.287	9.81			0.02	100
フェノール	2.2135	0.278	12.45			0.05	100
アニリン	2.2394	0.638	11.65			0.02	100
ビス(2-クロロエチル)エーテル	2.2817	0.538	4.95			0.02	100
2-クロロフェノール	2.3106	0.536	11.28			0.02	100
1,3-ジクロロベンゼン	2.413	0.922	2.68			0.02	100
1,4-ジクロロベンジジン-d ₄ (ISTD)	2.450		3.46			0.02	100
1,4-ジクロロベンゼン	2.461	0.917	3.36			0.02	100
ベンジルアルコール	2.5379	0.388	14.57			0.02	100
1,2-ジクロロベンゼン	2.5582	0.879	2.65			0.02	100
2-メチルフェノール (o-クレゾール)	2.6123	0.524	7.24			0.02	100
ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル	2.639	0.031	7.60			0.02	100
N-ニトロソピロリジン	2.7006	0.029	14.89			0.05	100
4-メチルフェノール (p-クレゾール)	2.7173	0.738	8.05			0.02	100
アセトフェノン	2.7202	0.971	7.46			0.05	100
N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	2.722	0.027		0.9951	直線	0.1	100
4-ニトロソモルホリン	2.7331	0.097	16.61			0.02	100
o-トルイジン	2.741	0.735	9.62			0.02	100
ヘキサクロロエタン	2.7897	0.150	6.42			0.02	100
ニトロベンゼン-d ₅ (サロゲート)	2.8228	0.074	11.46			0.02	100
ニトロベンゼン	2.837	0.259	12.83			0.05	100
N-ニトロソピペリジン	2.9445	0.049	15.16			0.1	100
イソホロン	3.0114	0.251	9.29			0.02	100
2-ニトロフェノール	3.0661	0.067	16.02			0.02	100
2,4-ジメチルフェノール (2,4-キシレノール)	3.107	0.441	7.45			0.02	100
安息香酸	3.1093	0.202		0.9965	直線	2	100
ビス(2-クロロエトキシ)メタン	3.186	0.741	6.02			0.02	100
2,4-ジクロロフェノール	3.2418	0.420	17.51			0.02	100
1,2,4-トリクロロベンゼン	3.3073	0.577	7.97			0.02	100
ナフタレン-d ₈ (ISTD)	3.348		3.25			0.02	100
ナフタレン	3.3634	0.902	3.21			0.02	100
4-クロロアニリン	3.4127	0.558	5.69			0.02	100
2,6-ジクロロフェノール	3.4162	0.353	15.57			0.02	100
ヘキサクロロブタジエン	3.4689	0.410	4.92			0.02	100

名前	RT (分)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲線近似 R ²	曲線近似	低濃度標準液 ($\mu\text{g/mL}$)	高濃度標準液 ($\mu\text{g/mL}$)
						デフォルトは 0.02 ~ 100 $\mu\text{g/mL}$	
p-フェニレンジアミン	3.6874	0.232	11.54			0.1	100
N-ニトロソジ-n-ブチルアミン	3.6903	0.069	8.48			0.02	100
4-クロロ-3-メチルフェノール	3.7999	0.372	11.05			0.02	100
2-メチルナフタレン	3.9022	1.689	4.44			0.02	100
ヘキサクロロシクロペンタジエン	4.0322	0.034	18.12			0.02	100
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	4.0348	0.230	6.13			0.02	100
2,4,6-トリクロロフェノール	4.1305	0.171	19.08			0.02	100
2,4,5-トリクロロフェノール	4.1537	0.255	15.58			0.02	100
2-フルオロビフェニル (サロゲート)	4.2061	0.364	3.16			0.02	100
1-クロロナフタレン	4.2848	0.810	4.80			0.02	100
2-クロロナフタレン	4.2998	0.784	4.74			0.02	100
2-ニトロアニリン	4.3763	0.060	15.70			0.02	100
フタル酸ジメチル	4.5458	0.799	10.18			0.02	100
2,6-ジニトロトルエン	4.5829	0.034	9.97			0.02	100
アセナフチレン	4.6136	0.146	7.06			0.02	100
3-ニトロアニリン	4.7069	0.034	16.75			0.1	100
アセナフテン-d ₁₀ (ISTD)	4.731		3.03			0.02	100
アセナフテン	4.7548	0.184	2.87			0.02	100
2,4-ジニトロフェノール	4.801	0.006		0.9988	直線	1	100
ペンタクロロベンゼン	4.8623	0.149	4.46			0.02	100
4-ニトロフェノール	4.8639	0.055	15.34			0.1	100
ジベンゾフラン	4.8969	1.389	4.27			0.02	100
2,4-ジニトロトルエン	4.9036	0.030	17.05			0.1	100
1-ナフチルアミン	4.9616	0.746	10.88			0.02	100
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	5.0024	0.066	18.19			0.1	75
2-ナフチルアミン	5.0276	0.906	7.70			0.02	100
フタル酸ジエチル	5.1254	0.583	12.91			0.1	100
フルオレン	5.1741	1.433	4.42			0.02	100
チオナジン	5.1855	0.037		0.9992	二次曲線	0.05	100
5-ニトロ-o-トルイジン	5.1925	0.052	17.22			0.2	100
4-クロロフェニルフェニルエーテル	5.1941	0.363	8.62			0.02	100
4-ニトロアニリン	5.1986	0.111	15.16			0.1	100
2-メチル-4,6-ジニトロフェノール (DNOC)	5.2271	0.009		0.9992	直線	0.2	75
N-ニトロソジフェニルアミン	5.2922	2.207	5.19			0.02	100
ジフェニルアミン	5.2923	2.697	5.23			0.02	100
アゾベンゼン	5.3216	0.966	19.48			0.1	100
2,4,6-トリプロモフェノール (サロゲート)	5.3661	0.048	18.64			0.05	100
スルホテップ	5.4547	0.046		1.0000	二次曲線	0.1	100
ジメトエート	5.4556	0.004		0.9996	二次曲線	0.1	100
ジアレートI	5.5446	0.056		0.9995	二次曲線	0.2	100
ホレート	5.5454	0.112	19.23			0.05	50
フェナセチン	5.5584	0.395		0.9926	直線	0.2	100
4-プロモフェニルフェニルエーテル	5.591	0.214	4.60			0.02	100

名前	RT (分)	平均 RF	平均 RF %RSD	曲線近似 R ²	曲線近似	低濃度標準液 (µg/mL)	高濃度標準液 (µg/mL)
						デフォルトは 0.02 ~ 100 µg/mL	
ヘキサクロロベンゼン	5.6139	0.411	3.63			0.02	100
ペンタクロロフェノール	5.785	0.106		0.9996	二次曲線	0.5	100
ペンタクロロニトロベンゼン	5.7933	0.053	17.34			0.02	100
4-アミノビフェニル	5.8011	0.415	7.12			0.02	100
プロピザミド	5.8731	0.228	18.96			0.1	75
フェナントレン-d ₁₀ (ISTD)	5.936		2.96			0.02	100
フェナントレン	5.9516	1.117	6.24			0.02	100
ジノセブ	5.9596	0.046	16.84			0.2	100
ジスルホン	5.9761	0.189		0.9999	二次曲線	0.05	100
アントラセン	5.9921	0.857	3.53			0.02	100
パラチオンメチル	6.2746	0.068	18.32			0.02	100
フタル酸ジ-n-ブチル	6.4745	0.567	19.97			0.05	100
4-ニトロキノリン-1-オキシド	6.5908	0.011	19.12			0.2	75
パラチオン	6.6037	0.032	16.40			0.05	100
フルオランテン	6.9204	0.344	4.85			0.02	100
ベンジジン	7.0591	0.029	17.04			0.1	100
ピレン	7.1006	0.361	4.52			0.02	100
p-テルフェニル-d ₁₄ (サロゲート)	7.2656	0.141	3.33			0.02	100
アラマイト I	7.2822	0.014	12.68			0.02	100
アラマイト II	7.3467	0.013	11.52			0.02	100
4-ジメチルアミノアゾベンゼン	7.3855	0.053		0.9989	二次曲線	0.05	100
クロロベンジレート	7.4376	0.171	19.35			0.02	75
ファミファー	7.6348	0.061	11.33			0.02	50
3,3'-ジメチルベンジジン	7.6608	0.097	11.45			0.05	100
フタル酸ブチルベンジル	7.6991	0.155		0.9986	二次曲線	0.05	100
ベンゾ[a]アントラセン	8.0875	1.018	9.47			0.05	100
3,3'-ジクロロベンジジン	8.0933	0.075	16.78			0.1	100
クリセン-d ₁₂ (ISTD)	8.100		3.61			0.02	100
クリセン	8.1151	0.437	6.10			0.02	100
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	8.1936	0.250		0.9992	二次曲線	0.05	100
フタル酸ジ-n-オクチル	8.7044	0.470		0.9991	二次曲線	0.05	100
ベンゾ[b]フルオランテン	8.9096	1.258	3.89			0.02	100
7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン	8.9135	0.603	14.52			0.02	100
ベンゾ[k]フルオランテン	8.9307	1.258	4.48			0.02	100
ベンゾ[a]ピレン	9.1396	0.922	11.99			0.02	100
ベリレン-d ₁₂ (ISTD)	9.183		5.97			0.02	100
3-メチルコラントレン	9.3835	0.455	19.13			0.02	100
ジベンズ[a,j]アクリジン	9.7986	0.375		0.9923	直線	0.2	100
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	9.9277	0.961	12.31			0.02	100
ジベンズ[a,h]アントラセン	9.9494	0.140	10.41			0.02	100
ベンゾ[g,h,i]ベリレン	10.133	1.265	4.92			0.02	100

メソッド開発中、MMI の開始温度を変化させ、全分析時間にわたって最良の結果を得るためのテストを実施しました。この方法では、MMI を 250 °C から 350 °C まで上昇させたときに最良の結果が得られました。また、注入口温度を 230 °C に下げて開始し、テストしたところ、安息香酸のような早くに溶出した反応しやすい化合物の一部では良好な結果が得られましたが、遅く溶出した PAH では直線範囲に関してそれほど良好な結果が得られず、キャリアオーバーのリスクもありました。具体的な注入口パラメータは、ユーザーの分析ニーズに応じて最適化する必要があります。

既存の質量分析計システムにおいて H₂ キャリアガスによる感度の低下については、多く報告されています。この懸念から、特にキャリブレーション範囲に注意を払い、多くの化合物が以前の He 分析と同じキャリブレーション範囲を達成できることを確認しました。感度に関しては、以前の EPA メソッド 8270 準拠のアプリケーションで、He キャリアガスを使用した GC/MS/MS で 77 種類の化合物を分析しました³。これらの化合物について、HydroInert イオン源と H₂ キャリアガス（同じく GC/MS/MS）を使用した同じデータセットと比較すると、直線近似または二次曲線近似を必要とする化合物は、He データの場合より 8 化合物多くなりました。通常どおり、安息香酸は 2 ~ 100 µg/mL のキャリブレーション範囲で直線近似を必要とし、曲線近似とキャリブレーション範囲は He のデータと H₂ のデータで同じでした。2,4-ジニトロフェノールについては、いずれの分析も直線近似が必要でしたが、He では 0.5 µg/mL でしたが、H₂ では 1 µg/mL から始まり、H₂ のデータの方が範囲が狭くなりました。注入口温度を 230 °C から開始した場合、2,4-ジニトロフェノールのキャリブレーション範囲は 0.5 µg/mL から始まりました。2,4-ジニトロフェノールの検出が最も重要であれば、このように反応しやすい化合物に対応したメソッドを設計する必要があります。ペンタクロロフェノールの場合は、

HydroInert イオン源を使用した H₂ と He の両方の結果で、同じ曲線近似、二次曲線近似、および 0.5~100 µg/mL のキャリブレーション範囲が示されました。一方、4-ニトロフェノールは、H₂ キャリアガスを使用した分析では 0.1 ~ 100 µg/mL の範囲で平均 RF %RSD が 15.34 % であり、キャリブレーション基準に合格しましたが、He キャリアガスを使用した分析では 5 ~ 160 µg/mL の範囲で直線近似が必要でした。また、GC/MS/MS で H₂ キャリアガスと HydroInert イオン源を用いたすべての分析で、常にベンジジンが同定されました。この特定のメソッドでは、0.02 ~ 100 µg/mL の拡大したキャリブレーション範囲全体において、平均 RF %RSD は 17.04 % であり、ベンジジンのデータは He キャリアガスの結果に含まれません。H₂ および HydroInert を使用した場合のデータでキャリブレーション範囲が広がったもう一つの例は、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)とフタル酸ジ-n-オクチルで示することができます。両方のフタル酸化合物とも、He の場合の 0.5 ~ 100 µg/mL の二次曲線近似に比べ、H₂ のデータの二次曲線近似では 0.05 ~ 100 µg/mL の広いキャリブレーション範囲となりました。内部標準物質を確認すると、平均 RF %RSD はすべて 6 % 未満であり、H₂ キャリアガス、HydroInert イオン源、および GC/MS/MS での性能に差は見られず、重水素化合物の水素化においても問題がないことが示されました。重水素化サロゲート化合物であるニトロベンゼン-d₅、フェノール-d₆、p-テルフェニル-d₁₄ は、拡張した検量線の平均 RF %RSD が 12 % 以下となり、重水素結合のリテンションをさらに裏付けています。H₂ データと He データの比較可能な 77 化合物のうち 80 % (60 化合物) は、H₂ および HydroInert の結果について、同等またはより広いキャリブレーション範囲を示しました。HydroInert イオン源および H₂ キャリアガスを使用した場合は、多くの化合物で、He データと比較して感度が保たれています。

レスポンスファクター (RF) の比較

分析時のキャリアガスを He から H₂ に変更する際には、シングル四重極およびトリプル四重極システムの感度およびレスポンスファクター (RF) を維持できるかについて常に懸念があります。表 6 は、EPA メソッド 8270E ガイダンス基準 (表 4) の RF を示しています。He キャリアガスをを用いた GC/MS 分析の RF、および Hydrolnert イオン源と H₂ キャリアガスをを用いた GC/MS/MS 分析の RF です。これらの試験システムはすべて、イオン源タイプに応じて 9 mm エクストラクタレンズを使用していました (例えば、Hydrolnert イオン源には Hydrolnert 9 mm エクストラクタレンズが使用されていました)。EPA メソッド 8270E の RF (表 4) はガイダンス基準であり、メソッド合格の要件ではありませんが、理想的に

は RF はこのガイダンス値と同等であるべきです。He キャリアガスをを用いた GC/MS 分析の場合、ヘキサクロロエタンと N-ニトロソジ-n-プロピルアミンの 2 つの化合物の RF はガイダンス基準以下です。H₂ キャリアガスおよび Hydrolnert イオン源を使用した GC/MS/MS 分析では、He キャリアガスをを用いた GC/MS システムに比べ RF 値がガイダンス基準より低い化合物が 14 種類も多く見られました。しかし、通常のキャリブレーション範囲は 100 ng/mL ~ 100 µg/mL ですが、GC/MS/MS では 20 ng/mL までの低濃度分析の可能性も示唆されています。これらの低 RF 化合物のうち 7 つは、推奨 RF 値から 0.2 カウント以内です。参照 RF 値は He キャリアガスをを用いたシングル四重極 GC/MS システムで生成されたデータであるため、その差の有意性を判断することは困難です。

表 6. EPA メソッド 8270E (表 4)⁴、He キャリアガスをを用いた GC/MS シングル四重極分析、Agilent Hydrolnert イオン源と H₂ キャリアガスをを用いた GC/MS/MS トリプル四重極分析から得られた選択化合物の RF (アルファベット順)

化合物	EPA メソッド 8270E から得られた RF	RF He GC/MS	RF H ₂ および Hydrolnert GC/MS/MS
アセナフテン	0.9	1.3	0.2
アセナフチレン	0.9	1.9	0.1
アセトフェノン	0.01	1.2	1.0
アントラセン	0.7	1.1	0.9
ベンゾ(a)アントラセン	0.8	1.4	1.0
ベンゾ(a)ピレン	0.7	1.2	1.0
ベンゾ(b)フルオランテン	0.7	1.4	1.2
ベンゾ (g,h,i) ベリレン	0.5	1.1	1.3
ベンゾ(k)フルオランテン	0.7	1.2	1.3
ビス(2-クロロエトキシ)メタン	0.3	0.4	0.7
ビス(2-クロロエチル)エーテル	0.7	0.8	0.5
フタル酸ビス-(2-エチルヘキシル)	0.01	0.8	0.2
4-プロモフェニルフェニルエーテル	0.1	0.3	0.2
フタル酸ブチルベンジル	0.01	0.6	0.1
4-クロロアニリン	0.01	0.4	0.6
4-クロロ-3-メチルフェノール	0.2	0.3	0.4
2-クロロナフタレン	0.8	2.4	0.7
2-クロロフェノール	0.8	0.8	0.5
4-クロロフェニルフェニルエーテル	0.4	0.7	0.3
クリセシン	0.7	1.2	0.4
ジベンズ(a,h)アントラセン	0.4	1.1	0.2
ジベンゾフラン	0.8	1.7	1.4
フタル酸ジ-n-ブチル	0.01	1.3	0.5
3,3-ジクロロベンジジン	0.01	0.5	0.1
2,4-ジクロロフェノール	0.2	0.3	0.4
フタル酸ジエチル	0.01	1.4	0.6
フタル酸ジメチル	0.01	1.4	0.8
2,4-ジメチルフェノール	0.2	0.3	0.4
4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール	0.01	0.2	0.01
2,4-ジニトロフェノール	0.01	0.2	0.01
2,4-ジニトロトルエン	0.2	0.4	0.02

化合物	EPA メソッド 8270E に示されている RF	RF He GC/MS	RF H ₂ および Hydrolnert GC/MS/MS
2,6-ジニトロトルエン	0.2	0.3	0.03
フタル酸ジ-n-オクチル	0.01	1.3	0.4
フルオランテン	0.6	1.2	0.4
フルオレン	0.9	1.3	1.4
ヘキサクロロベンゼン	0.1	0.3	0.4
ヘキサクロロプタジエン	0.01	0.2	0.4
ヘキサクロロシクロペンタジエン	0.05	0.3	0.03
ヘキサクロロエタン	0.3	0.2	0.1
インデノ(1,2,3-cd)ピレン	0.5	1.2	1.1
イソホロン	0.4	0.6	0.3
2-メチルナフタレン	0.4	0.7	1.7
2-メチルフェノール	0.7	0.7	0.6
4-メチルフェノール	0.6	1.0	0.7
ナフタレン	0.7	1.1	0.9
2-ニトロアニリン	0.01	0.4	0.05
3-ニトロアニリン	0.01	0.3	0.02
4-ニトロアニリン	0.01	0.3	0.1
ニトロベンゼン	0.2	0.3	0.3
2-ニトロフェノール	0.1	0.2	0.1
4-ニトロフェノール	0.01	0.2	0.05
N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	0.5	0.4	0.03
N-ニトロソジフェニルアミン	0.01	2.1	2.9
2,2'-オキシビス-(1-クロロプロパン)	0.01	0.5	0.03
ペンタクロロフェノール	0.05	0.2	0.1
フェナントレン	0.7	1.2	1.1
フェノール	0.8	0.9	0.3
ピレン	0.6	1.3	0.3
1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	0.01	0.4	0.2
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	0.01	0.4	0.07
2,4,5-トリクロロフェノール	0.2	0.3	0.2
2,4,6-トリクロロフェノール	0.2	0.3	0.2

マトリックスサンプルを用いた再現性確認

0.4 µg/mL はキャリブレーションポイントではないため、EPA メソッド 8270 混合液を 0.4 µg/mL に希釈し、キャリブレーション検証標準としました。H₂ キャリアガスをを用いた GC/MS/MS における HydroInert イオン源の再現性をテストするために、標準液を 1 µL の複合土壌マトリックスとサンドイッチ注入し、標準液添加マトリックスサンプルを確認しました。この注入を 10 回繰り返し、メソッドの堅牢性を把握し、マトリックスによる増感、抑制、または土壌マトリックスからの汚染の可能性を探りました。表 7 には、各化合物について、溶媒中 0.4 µg/mL 標準液の計算濃度、土壌マトリックス中 0.4 µg/mL 標準液の 10 回繰り返し注入の平均濃度、土壌マトリックス中の 10 回繰り返し注入の %RSD、および土壌マトリックス中濃度と溶媒中濃度を比較した回収率のデータを示します。

0.2 µg/mL 以下を含まないキャリブレーション範囲の化合物は、表中に含まれていません。0.4 µg/mL の溶媒標準では、スルホテップ、ジメトエート、ジアレート I、アラマイト I、および 7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセンの 5 化合物だけが ±20 % のキャリブレーション検証ウィンドウから外れました。最初の 3 つの化合物はすべて二次曲線近似でキャリブレーションされており、この検証濃度が低いことが高い値の理由と思われる。通常、キャリブレーション確認用標準溶液は検量線の間差点に近いところにありますが、この研究では、オンカラム濃度が 0.02 µg/mL の下限まで達していましたが、アラマイト I は、20 % の上限をわずかに超える 0.481 µg/mL、7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセンは、濃度期待値の約半分の 0.22 µg/mL でした。7,12-ベンゾ[a]アントラセンに近いその他の化合物はすべて 20 % 以内でしたが、この結果が非常に低い理由は不明です。土壌の繰り返し注入では、2 種類の化合物を除き、繰り返し注入の %RSD は 10 % 未満であり、マトリックスでサンプルを分析した場合でも、メソッドが堅牢であることが示されました。

マトリックス中の平均濃度については、17 の化合物が ±20 % の上限を超えています。このうち 5 の化合物は 0.48 µg/mL をわずかに上回り (0.49 µg/mL 未満) でしたが、これはマトリックスからのわずかなシグナル増強が原因と思われる。これらのうち 10 化合物は、濃度期待値 0.4 µg/mL の 140 % 以内に収まっています。さらに、土壌濃度と溶媒濃度を比較して回収率を計算すると、6 化合物だけが ±20 % の回収率の範囲から外れており、ここでもシグナルの増強が示唆されます。フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) の平均濃度は 0.89 µg/mL と報告されており、土壌マトリックス中にフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) が存在することが示唆されました。一方、ファムファーはマトリックス中の平均濃度が 0.272 µg/mL であるのに対し、溶媒中では 0.402 µg/mL であり、マトリックスによって抑制されると考えられます。要約すると、土壌マトリックス試験において、0.4 µg/mL のキャリブレーション確認用標準をマトリックス中で容易に安定して検出でき、85 % 以上の化合物が ±20 % のキャリブレーション範囲要件内で報告されます。通常、キャリブレーション確認は溶媒中で行われ、95 % 以上の化合物が ±20 % のキャリブレーション範囲内で完了します。

表 7. 0.4 µg/mL 標準液(溶媒中)の計算濃度、土壌マトリックス中 0.4 µg/mL 標準液の平均濃度 (10 回繰り返し注入)、10 回繰り返し注入の %RSD、および土壌マトリックス中の 0.4 µg/mL 標準物質の回収率 (溶媒と比較)

No.	名前	計算濃度 (0.4 µg/mL、溶媒中)	0.4 µg/mL スパイクの マトリックス中の平均濃度	10 回繰り返し 注入の %RSD	マトリックスでの 回収
1	NDMA	0.45	0.47	1.95 %	104 %
2	ピリジン	0.46	0.45	2.68 %	97 %
3	2-ピコリン	0.45	0.45	2.54 %	100 %
4	N-ニトロソ-N-メチルエチルアミン	0.44	0.46	1.75 %	106 %
5	メタンスルホン酸メチル	0.47	0.46	0.31 %	99 %
6	2-フルオロフェノール	0.46	0.45	0.94 %	99 %
7	N-ニトロソ-N-ジエチルアミン	0.46	0.46	1.37 %	100 %
8	メタンスルホン酸エチル	0.45	0.45	0.68 %	99 %
9	フェノール-d ₆	0.46	0.45	0.67 %	99 %
10	フェノール	0.46	0.44	1.73 %	96 %
11	アニリン	0.46	0.46	1.51 %	100 %
12	ビス(2-クロロエチル)エーテル	0.46	0.45	0.87 %	99 %
13	2-クロロフェノール	0.44	0.45	1.28 %	101 %

No.	名前	計算濃度 (0.4 µg/mL、溶媒中)	0.4 µg/mL スパイクの マトリックス中の平均濃度	10 回繰り返し 注入の %RSD	マトリックスでの 回収
14	1,3-ジクロロベンゼン	0.46	0.46	0.56 %	100 %
15	1,4-ジクロロベンゼン	0.47	0.46	0.57 %	98 %
16	ベンジルアルコール	0.42	0.45	2.08 %	108 %
17	1,2-ジクロロベンゼン	0.47	0.46	0.87 %	99 %
18	2-メチルフェノール (o-クレゾール)	0.44	0.44	1.50 %	99 %
19	ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル	0.47	0.46	4.86 %	97 %
20	N-ニトロソピロリジン	0.45	0.47	3.45 %	103 %
21	4-メチルフェノール (p-クレゾール)	0.40	0.42	1.65 %	104 %
22	アセトフェノン	0.45	0.45	1.71 %	100 %
23	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	0.42	0.43	5.84 %	103 %
24	4-ニトロソモルホリン	0.42	0.45	3.11 %	107 %
25	o-トルイジン	0.47	0.47	1.44 %	99 %
26	ヘキサクロロエタン	0.44	0.48	2.32 %	109 %
27	ニトロベンゼン-d ₅	0.43	0.49	2.66 %	112 %
28	ニトロベンゼン	0.43	0.48	3.02 %	110 %
29	N-ニトロソピペリジン、	0.42	0.43	2.72 %	104 %
30	イソホロン	0.43	0.44	1.53 %	103 %
31	2-ニトロフェノール	0.46	0.49	2.06 %	106 %
32	2,4-ジメチルフェノール	0.43	0.43	1.30 %	100 %
33	ビス(2-クロロエトキシ)メタン	0.44	0.44	0.54 %	101 %
34	2,4-ジクロロフェノール	0.40	0.43	0.92 %	106 %
35	1,2,4-トリクロロベンゼン	0.46	0.46	0.56 %	100 %
37	ナフタレン	0.47	0.46	0.66 %	98 %
38	4-クロロアニリン	0.45	0.46	1.13 %	102 %
39	2,6-ジクロロフェノール	0.41	0.44	1.32 %	106 %
40	ヘキサクロロブタジエン	0.46	0.46	0.52 %	100 %
41	p-フェニレンジアミン	0.45	0.44	3.75 %	97 %
42	N-ニトロソジ-n-ブチルアミン	0.42	0.44	1.67 %	104 %
43	4-クロロ-3-メチルフェノール	0.43	0.43	1.45 %	101 %
44	2-メチルナフタレン	0.47	0.47	0.60 %	99 %
45	ヘキサクロロシクロペンタジエン	0.41	0.40	3.72 %	96 %
46	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	0.47	0.47	1.39 %	99 %
47	2,4,6-トリクロロフェノール	0.42	0.43	1.47 %	103 %
48	2,4,5-トリクロロフェノール	0.41	0.39	4.58 %	97 %
49	2-フルオロピフェニル	0.47	0.46	0.74 %	99 %
50	1-クロロナフタレン	0.47	0.46	0.78 %	98 %
51	2-クロロナフタレン	0.47	0.46	1.55 %	98 %
52	2-ニトロアニリン	0.44	0.53	0.90 %	120 %
53	フタル酸ジメチル	0.42	0.44	0.92 %	106 %
54	2,6-ジニトロトルエン	0.44	0.47	2.90 %	106 %
55	アセナフチレン	0.44	0.43	2.28 %	99 %
56	m-ニトロアニリン	0.39	0.43	4.35 %	112 %
57	アセナフテン	0.48	0.46	1.14 %	95 %
59	ペンタクロロベンゼン	0.46	0.45	1.85 %	98 %
60	4-ニトロフェノール	0.37	0.44	3.35 %	120 %

No.	名前	計算濃度 (0.4 µg/mL、溶媒中)	0.4 µg/mL スパイクの マトリックス中の平均濃度	10 回繰り返し 注入の %RSD	マトリックスでの 回収
61	ジベンゾフラン	0.47	0.46	0.58 %	99 %
62	2,4-ジニトロトルエン	0.42	0.44	3.98 %	105 %
63	1-ナフチルアミン	0.37	0.47	1.19 %	126 %
64	2,3,4,6-テトラクロロフェノール	0.40	0.42	1.79 %	106 %
65	2-ナフチルアミン	0.40	0.44	1.66 %	110 %
66	フタル酸ジエチル	0.41	0.45	1.02 %	111 %
67	フルオレン	0.47	0.47	0.82 %	101 %
68	チオナジン	0.42	0.46	2.38 %	109 %
69	5-ニトロ- <i>o</i> -トルイジン	0.40	0.45	8.22 %	114 %
70	4-クロロフェニルフェニルエーテル	0.48	0.46	1.00 %	96 %
71	4-ニトロアニリン	0.43	0.38	7.92 %	88 %
72	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール (DNOC)	0.46	0.52	5.22 %	112 %
73	N-ニトロソジフェニルアミン	0.46	0.46	0.97 %	101 %
74	ジフェニルアミン	0.45	0.47	0.94 %	104 %
75	アゾベンゼン	0.47	0.50	2.62 %	107 %
76	2,4,6-トリプロモフェノール	0.42	0.43	3.11 %	104 %
77	スルホテップ	0.53	0.52	4.03 %	97 %
78	ジメトエート	0.64	0.52	12.70 %	81 %
79	ジアレート I	2.70	0.53	2.91 %	102 %
80	ホレート	0.47	0.53	2.47 %	111 %
81	フェナセチン	0.42	0.44	1.40 %	105 %
82	4-プロモフェニルフェニルエーテル	0.45	0.44	2.94 %	98 %
83	ヘキサクロロベンゼン	0.46	0.46	1.43 %	100 %
85	ペンタクロロニトロベンゼン	0.41	0.46	3.62 %	111 %
86	4-アミノビフェニル	0.44	0.45	1.56 %	103 %
87	プロピザミド	0.40	0.43	1.92 %	107 %
88	フェナントレン	0.48	0.48	0.67 %	101 %
89	ジノセブ	0.42	0.43	3.59 %	103 %
90	ジスルホン	0.43	0.48	2.15 %	111 %
91	アントラセン	0.44	0.46	1.26 %	104 %
92	パラチオンメチル	0.42	0.40	1.25 %	94 %
93	フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	0.38	0.41	1.25 %	106 %
94	4-ニトロキノリン-1-オキシド	0.42	0.41	11.49 %	97 %
95	パラチオン	0.41	0.45	2.50 %	112 %
96	フルオランテン	0.47	0.47	0.79 %	100 %
97	ベンジジン	0.42	0.45	7.96 %	105 %
98	ピレン	0.47	0.48	0.38 %	101 %
99	<i>p</i> -テルフェニル- <i>d</i> ₁₄	0.46	0.46	0.82 %	101 %
100	アラマイト I	0.48	0.51	2.28 %	106 %
101	アラマイト II	0.48	0.50	2.85 %	105 %
102	<i>p</i> -ジメチルアミノアゾベンゼン	0.47	0.51	2.10 %	108 %
103	クロロベンジレート	0.41	0.45	1.07 %	108 %
104	ファミファー	0.40	0.27	3.75 %	68 %
105	3,3'-ジメチルベンジジン	0.46	0.47	2.96 %	101 %
106	フタル酸ブチルベンジル	0.40	0.43	1.32 %	109 %
107	ベンゾ[a]アントラセン	0.44	0.45	0.31 %	101 %

No.	名前	計算濃度 (0.4 µg/mL、溶媒中)	0.4 µg/mL スパイクの マトリックス中の平均濃度	10 回繰り返し 注入の %RSD	マトリックスでの 回収
108	3,3-ジクロロベンジジン	0.41	0.43	2.23 %	105 %
109	クリセン	0.47	0.47	0.62 %	99 %
110	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	0.44	0.89	1.80 %	205 %
111	フタル酸ジ-n-オクチル	0.43	0.45	1.37 %	104 %
112	ベンゾ[b]フルオランテン	0.44	0.46	1.25 %	105 %
113	7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン	0.22	0.40	1.83 %	182 %
114	ベンゾ[k]フルオランテン	0.46	0.43	2.74 %	94 %
115	ベンゾ[a]ピレン	0.41	0.42	2.09 %	103 %
116	3-メチルコラントレン	0.40	0.41	1.34 %	104 %
117	ジベンズ[a,j]アクリジン	0.44	0.46	1.56 %	104 %
118	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.41	0.42	1.01 %	104 %
119	ジベンズ[a,h]アントラセン	0.43	0.44	3.11 %	103 %
120	ベンゾ[g,h,i]ペリレン	0.43	0.44	1.87 %	104 %

結論

MRM モードで達成された高感度と、H₂ キャリアガスを使用した Agilent HydroInert イオン源の不活性により、120 種類のテスト化合物の 92.5 % が EPA メソッド 8270E の通常キャリブレーション範囲 0.1 ~ 100 µg/mL で検出およびキャリブレーションでき、77 種類が 0.02 ~ 100 µg/mL の拡大したキャリブレーション範囲に達しました。さらに、EPA Method 8270E のキャリブレーション基準に合格するために曲線近似を必要とする化合物はわずか 16 種類でした。EPA メソッド 8270E のメソッド基準は、H₂ キャリアガスと HydroInert イオン源を使用して、12 分の分析で、0.02 ~ 100 µg/mL の分析範囲にわたる初期キャリブレーションを満たし、H₂ 反応の影響を受けやすい化合物のマススペクトル忠実度と既存の MRM トランジションを維持することができました。

参考文献

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
3. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. 7000 シリーズトリプル四重極 GC/MS による MRM モードでの EPA 8270 用高速メソッド, アジレント・テクノロジー・アプリケーションノート, 資料番号 5994-0691JAJ, **2019**.

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。

DE73549906

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2022
Printed in Japan, May 27, 2022
5994-4891JAJ