

## 水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いたヘッドスペース GC/MSD による飲料水中の揮発性有機化合物の分析



### 著者

Bruce D. Quimby, PhD, and  
Anastasia A. Andrianova, PhD  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

Agilent 8890/5977C GC/MSD システムを Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラと組み合わせて、水素キャリアガスを使用した飲料水中の揮発性有機化合物 (VOC) の分析で良好な結果が得られました。最近になって、ヘリウムの価格高騰や供給の不安定化が懸念されるようになり、GC/MS メソッド用の代替キャリアガスを探すラボもでてきました。GC/MS の場合、水素はヘリウムの最良の代替手段であり、クロマトグラフィーの速度と分離能の点では有利に働く可能性もあります。ただし、水素が不活性ガスではないため、質量分析計の電子イオン化 (EI) イオン源で化学反応を引き起こすおそれがあります。水素では、質量スペクトルでイオン比が乱れたり、スペクトルの忠実度が落ちたり、ピークテーリングが生じたり、一部の分析対象物のキャリブレーションで非線形性が現れたりする可能性があります。その対策として、GC/MS および GC/MS/MS 用の新しい EI イオン源 HydroInert が開発され、水素キャリアガスでの使用に最適化されました。今回の評価システムでは、その新しいイオン源 HydroInert を使用しました。クロマトグラフィー条件を最適化し、80 種類の揮発性化合物を 7 分間で分離しました。標準およびサンプルを、スキャンモードおよび SIM データ取り込みモードの両方で分析しました。スキャンデータについては、MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアでスペクトルをデコンボリュートし、NIST 20 で検索してスペクトルの忠実度を評価しました。どちらのモードでも、0.05 ~ 25 µg/L の範囲で 80 種類の化合物に対して定量キャリブレーションを実行しました。このアプリケーションノートで示すように、このシステムは飲料水中の VOC の分析で優れた結果を得ることができます。

## はじめに

飲料水の品質を保証するために一般的に使用される分析の1つは、揮発性有機化合物 (VOC) の測定です。揮発性有機化合物は、産業や商業活動をはじめとする多数の発生源からの汚染によって飲料水で検出される可能性があります。もう1つは、一般的な塩素 (水を消毒するために使用される) が添加され源水中の天然有機物と反応し、VOC が生成されるケースです。飲料水中の VOC の許容濃度を管理する規制は、国や地域によって異なりますが、通常は低  $\mu\text{g/L}$  (ppb) の範囲です。汚染物質となる可能性のある物質が多数存在し、このように低レベルで測定する必要があるため、GC/MS システムが一般的に使用されています。GC/MS は、VOC の同定と定量に必要な感度と選択性の両方に対応できます。パージ & トラップ<sup>1</sup>と静的ヘッドスペース<sup>2, 3</sup>は、水サンプルから VOC 成分を抽出して GC/MS に注入するために一般的に使用される自動化されたサンプリング技術です。このアプリケーションノートでは、水素キャリアの使用に最適化され、飲料水中の VOC の静的ヘッドスペース/GC/MS 分析を実行するために構成されたシステムについて説明します。

このシステムでは、水素キャリアの使用に最適化するため、次に示すカラムやテクノロジーを採用しています。

- Agilent J&W DB-624 ウルトライナートカラムDB-624 UI カラム、20 m × 0.18 mm、1  $\mu\text{m}$  (部品番号 121-1324UI) は、水素キャリアガスを使用する場合に VOC のクロマトグラフィー分離能が高くなるように設計されています。これにより、7 分未満で 80 種類の VOC を分離できるようになりました。

- アジレント注入口ライナ、ウルトラライナート、スプリットレス、ストレート内径 1 mm (部品番号 5190-4047) は、ヘッドスペースユニットから注入口の GC カラムにトランスファーラインを接続するために必要です。内径がさらに大きいライナの使用中では、ここで使用したスプリット比が小さいものと比べて、分析対象物のピーク幅が広がる可能性があります。
- パルスドスプリット注入：パルスドスプリット注入は、ここで使用したカラムに適合するように十分に狭い注入帯域幅を得るのに役立ちます。この手法で、今回の 21:1 などの低いスプリット比でも、注入中に高いスプリット流量を実現しながら感度を維持し、ヘッドスペースサンプルループからの導入を迅速に行えます。サンプルループからの迅速な導入は、最も早く溶出する化合物のピークの広がりを抑える鍵となります。
- Agilent Hydrolnert イオン源、9 mm エクストラクタレンズ付き：キャリアガスに水素を使用するため、Hydrolnert イオン源<sup>4</sup>を使用します。この新しいエクストラクタ EI イオン源は、水素キャリアガスで使用するために開発され最適化されており、スペクトルの不忠実性、ピークテーリング、ニトロベンゼンなどの一部の分析対象物の非線形キャリブレーションなど、問題を引き起こす可能性のあるイオン源内での反応を大幅に低下させます。
- Agilent MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアによるスペクトルのデコンボリューション：Agilent Unknowns Analysis ソフトウェアは、スペクトルをデコンボリュートして、重複するピークのスペクトルからクリーンな分析対象物スペクトルを抽出します。これにより、ライブラリの一致スコアが高くなり、ピーク同定の信頼性が高くなります。参照ライブラリとして NIST20 を使用しました。

- 塩析：水性ヘッドスペースサンプルへの塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムなどの塩を添加する塩析が、分析の感度を高めるためによく行われます。塩の存在により、気相に分配される化合物の量が増加します。この検討には硫酸ナトリウムを選択しました。

データ取り込みについてはスキャンモードと SIM モードの両方を評価しました。スキャンは、検出されたターゲットの同定の確認や、ノンターゲット化合物の同定に役立ちます。また、遡及的 (レトロスペクティブ) に解析して、将来分析対象とする可能性のある化合物を検索することもできます。SIM は、S/N 比において極めて優れており、低濃度での定量が必要な場合に適しています。

## 実験

Agilent 5977C Inert Plus MSD を、マルチモード注入口 (MMI) と Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラを備えた Agilent 8890 GC に接続しました。Hydrolnert イオン源 (9 mm レンズを備えた完全に組み立て済みのイオン源用 G7078-60930) を MSD で使用し、Etune チューニングアルゴリズムを使用してオートチューニングしました。分析メソッドでは、Agilent Ultra Inert ストレートスルー 1.0 mm GC 注入口ライナ (部品番号 5190-4047) と DB-624 UI カラム、20 m × 0.18 mm、1  $\mu\text{m}$  (部品番号 121-1324UI) を使用しました。8697 ヘッドスペースサンプラ (HSS) は、GCのEPC制御と GC 注入ポートの間の GC キャリアガス注入口に接続しました。スプリット比を 21:1 に設定して、パルスドスプリット注入を使用しました。

0.05 ~ 25  $\mu\text{g/L}$  の範囲の 8 つのキャリブレーションレベル濃度は、対応する原液 (内部標準も含む) 5  $\mu\text{L}$  を 20 mL ヘッドスペースバイアル内の 10.0 mL の水にスパイクすることにより調製しました。水とスパイク溶液を加える前に、各バイアルに 5 グラムの無水硫酸ナトリウムを秤量して添加しました。キャップをした後、各バイアルを 20 秒間激し

くボルテックス（攪拌）し、ヘッドスペースサンブラ（HSS）にセットします。スパイク原液は、Agilent 73 成分標準（DWM-525-1）、Agilent 6 成分ガス標準（DWM-544-1）、フルオロベンゼン（内部標準）、1,2-ジクロロベンゼン-d4（サロゲート）、および BFB（サロゲート）を含むAgilent 3 成分 ISTD 混合物（STM-320N-1）を使用して、メタノールで調製しました。ISTD/サロゲート混合物を、水中での各成分濃度が 5 µg/mL となるように各キャリブレーション原液に添加しました。データの取り込みと処理には、Agilent MassHunter ワークステーションソフトウェアを使用しました。図 1 に、今回使用したシステム構成を示します。操作パラメータを表 1 に示します。

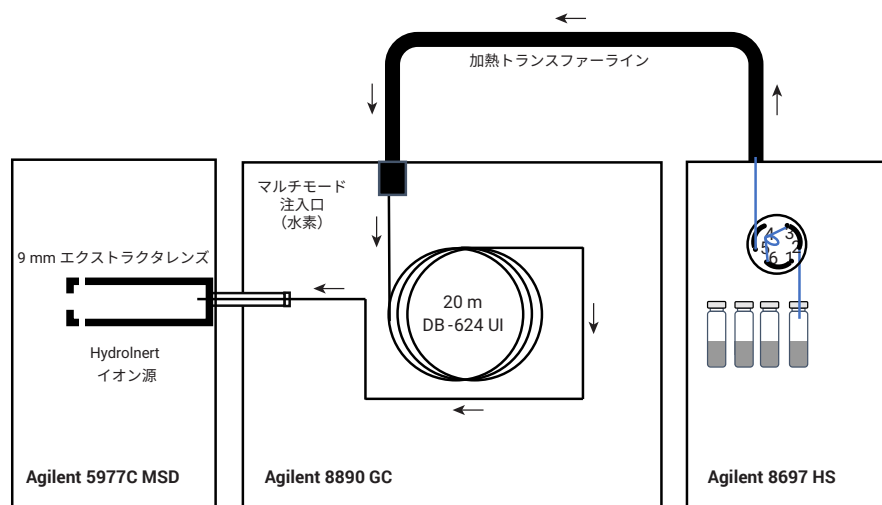


図 1. 機器の構成

表 1. VOC 分析用のガスクロマトグラフ、質量分析計、およびヘッドスペースサンブラ（HSS）のパラメータ

Agilent 8890 GC パラメータ	
パラメータ	設定値
注入口温度	200 °C
ライナ	Agilent ウルトライナートライナ、スプリットレス、ストレート、内径 1 mm (部品番号 5190-4047)
キャリアガス	水素
カラム流量	0.95 mL/min 定流量モード
注入モード	パルススプリット
スプリット比	21:1
パルス圧力	0.3 分まで 26 psig
セプタムパージ流量	3 mL/min
カラム	Agilent DB-624 ウルトライナート、20 m × 0.18 mm × 1 µm (部品番号 121-1324-UI)
オープンプログラム	35 °C (0.25 分) 25 °C/min で 240 °C まで昇温 (0.2 分) 分析時間 8.65 分
Agilent 5977C MSD	
MS イオン源	HydroInert エクストラクタ、9 mm エクストラクタレンズ付き
MS チューニング	Etune
MSD トランスファーライン温度	250 °C
MS イオン源温度	250 °C
MS 四重極温度	200 °C
スキャン範囲	35 ~ 260 Da
スキャンスピード	A/D サンプル 4、TID オン
EM ゲイン係数 (スキャンモード)	5
SIM モードドウェルタイム	10 ~ 60 ミリ秒、6.7 Hz の最小サイクル時間を維持するために時間セグメントによって変化
EM ゲイン係数 (SIM モード)	2

Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラ	
8697 ループサイズ	1 mL
バイアル加圧ガス	窒素
HS ループ温度	75 °C
HS オープン温度	75 °C
HS トランスファーライン温度	115 °C
バイアル平衡化時間	12.00 分
注入時間	0.30 分
GC サイクル時間	15.00 分
バイアルのサイズ	20 mL
バイアル攪拌	レベル 9、加速度 980 cm/s <sup>2</sup> で 250 回/min
充填モード	デフォルト
注入流量	50
充填圧力	10 psi
圧力平衡化時間	0.1 分
注入後パージ	100 mL/min で 2 分間

## 結果と考察

### スキャン結果

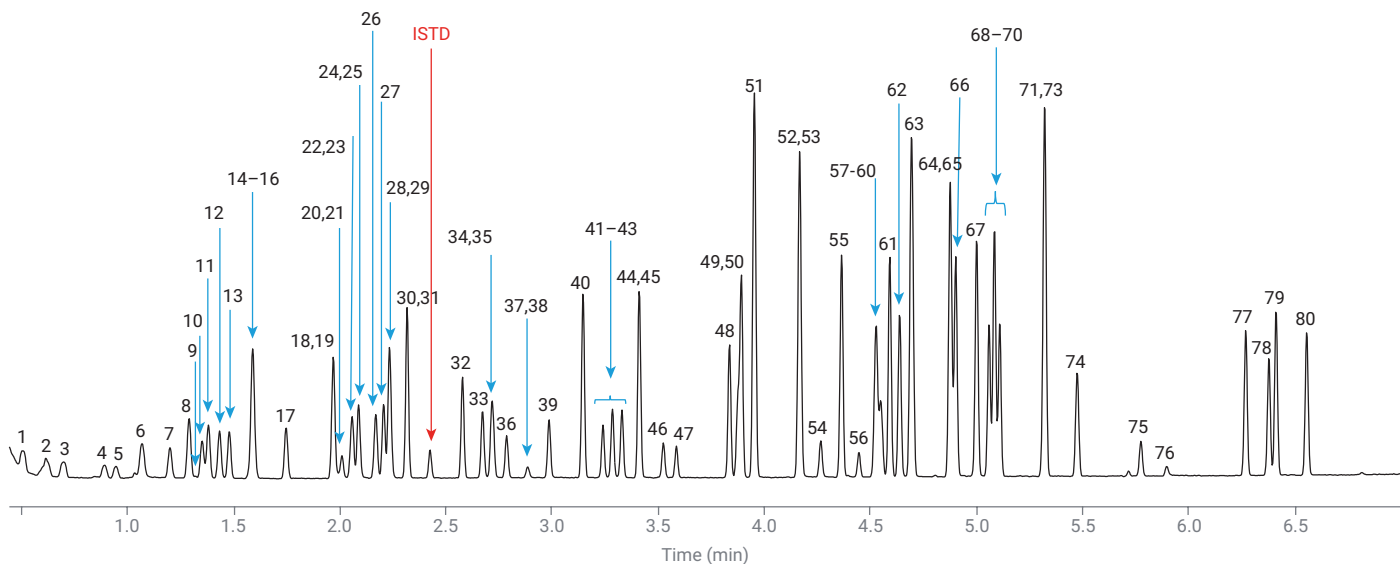


図 2. 25 µg/L 標準のスキャン分析によるトータルイオンクロマトグラム (TIC)。ピークを識別する番号は、表 2 の第 1 列に対応しています。

表 2. スキャン分析におけるピーク同定、キャリブレーション結果、および NIST20 とのデコンボリュートされたライブラリー一致スコア

ピーク番号	化合物	RT (分)	ターゲット m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重量	相対標準誤差	LMS NIST20	
	フルオロベンゼン [ISTD]	2.425	96	77								97	
1	ジクロロジフルオロメタン	0.508	85	87	12.5	0.1	25	0.9989	直線	1/x	17.3	92	
2	クロロメタン	0.615	50	52	14.4	0.25	25	0.9977	直線	1/x	16.2	97	
3	クロロエテン	0.698	62	64	18.4	0.05	25	0.9995	直線	1/x	9	91	
4	ブロモメタン	0.891	94	96	21.7	1	25	0.9995	直線	1/x	4.2	96	
5	塩化エチル	0.945	64	66	13.6	0.25	25	0.9995	直線	1/x	6.5	92	
6	トリクロロモノフルオロメタン	1.067	101	103	9.6	0.05	25	0.9994	直線	1/x	9.6	96	
7	エチルエーテル	1.198	74	59	12.8	0.25	25	0.9992	直線	1/x	11.4	97	
8	1,1-ジクロロエテン	1.288	61	96	6.7	0.05	25	0.9993	直線	1/x	7.3	98	
9	アセトン	1.317	58	43	112.5	1	25	0.9770	直線	1/x	22.9	87	*
10	ヨードメタン	1.350	142	127	14.6	0.05	25	0.9997	直線	1/x	7.4	99	
11	二硫化炭素	1.379	76		16.4	0.05	25	0.9997	直線	1/x	5.7	95	
12	塩化アリル	1.432	76	41	13.9	0.1	25	0.9982	直線	1/x	17.2	97	
13	塩化メチレン	1.478	84	49	5.0	0.1	25	0.9996	直線	1/x	5.1	97	
14	アクリロニトリル	1.572	52	53	16.1	0.5	25	0.9940	直線	1/x	16.3	90	
15	trans-1,2-ジクロロエチレン	1.586	61	96	15.9	0.05	25	0.9991	直線	1/x	17.5	99	
16	メチル-tert-ブチルエーテル	1.592	73	57	8.3	0.05	25	0.9991	直線	1/x	9.6	98	
17	1,1-ジクロロエタン	1.745	63	65	9.4	0.05	25	0.9998	直線	1/x	5.2	97	
18	cis-1,2-ジクロロエチレン	1.966	61	96	7.9	0.05	25	0.9998	直線	1/x	6.1	95	
19	2,2-ジクロロプロパン	1.969	77	79	3.1	0.5	25	0.9994	直線	1/x	3.7	80	**
20	プロパンニトリル	1.993	54	52	14.5	0.5	25	0.9943	直線	1/x	16.4	67	*
21	2-プロペン酸メチルエステル	2.008	55	85	12.2	0.1	25	0.9991	直線	1/x	8.5	97	

ピーク 番号	化合物	RT (分)	ターゲット m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重量	相対標準 誤差	LMS NIST20	
22	メチルアクリロニトリル	2.052	67	52	4.6	0.5	25	0.9994	直線	1/x	4.4	95	
23	ブロモクロロメタン	2.059	130	128	15.4	0.1	25	0.9946	直線	1/x	14.2	97	
24	トリクロロメタン	2.086	83	85	7.0	0.1	25	0.9989	直線	1/x	11.5	98	
25	テトラヒドロフラン	2.090	72	71	19.1	0.25	25	0.9959	直線	1/x	10.3	96	
26	1,1,1-トリクロロエタン	2.168	97	99	14.9	0.05	25	0.9995	直線	1/x	9.6	98	
27	1-クロロブタン	2.205	56	41	5.1	0.1	25	0.9997	直線	1/x	6.6	97	
28	1,1-ジクロロプロペン	2.231	75	110	18.5	0.05	25	0.9980	直線	1/x	13.8	96	
29	四塩化炭素	2.235	117	119	8.7	0.1	25	0.9983	直線	1/x	9.4	96	
30	ベンゼン	2.315	78	77	10.4	0.05	25	0.9991	直線	1/x	11.4	94	
31	1,2-ジクロロエタン	2.316	62	64	15.5	0.05	25	0.9989	直線	1/x	9.8	98	
32	トリクロロエチレン	2.577	130	132	18.7	0.1	25	0.9981	直線	1/x	12.4	99	
33	1,2-ジクロロプロパン	2.671	63	62	10.8	0.1	25	0.9997	直線	1/x	9	98	
34	メタクリル酸メチル	2.713	100	69	8.4	0.1	25	0.9991	直線	1/x	10.5	98	
35	ジブロモメタン	2.722	174	172	13.6	0.1	25	0.9989	直線	1/x	18	98	
36	ブロモジクロロメタン	2.785	83	85	14.5	0.1	25	0.9997	直線	1/x	4.1	98	
37	2-ニトロプロパン	2.883	43	41	19.4	0.5	25	0.9973	直線	1/x	16.2	93	
38	クロロメチルシアニド	2.887	75	77	51.4	1	25	0.9947	直線	1/x	9.7	63	*
39	cis-1,3-ジクロロプロペン	2.985	75	110	12.9	0.1	25	0.9956	直線	1/x	12.4	98	
40	トルエン	3.145	91	92	2.9	0.05	25	0.9995	直線	1/x	4.3	99	
41	trans-1,3-ジクロロプロペン	3.239	75	110	7.1	0.05	25	0.9963	直線	1/x	9.3	98	
42	メタクリル酸エチル	3.283	69	41	9.6	0.05	25	0.9989	直線	1/x	10.5	98	
43	1,1,2-トリクロロエタン	3.328	97	99	11.0	0.1	25	0.9994	直線	1/x	7.8	98	
44	テトラクロロエチレン	3.410	164	166	10.0	0.1	25	0.9991	直線	1/x	11.3	91	
45	1,3-ジクロロプロパン	3.412	76	78	17.9	0.05	25	0.9978	直線	1/x	10.7	90	
46	ジブロモクロロメタン	3.524	129	127	6.0	0.1	25	0.9998	直線	1/x	5.2	98	
47	1,2-ジブロモエタン	3.585	109	107	6.9	0.25	25	0.9989	直線	1/x	9.1	99	
48	クロロベンゼン	3.835	112	114	8.7	0.05	25	0.9951	直線	1/x	12.8	99	
49	1,1,1,2-テトラクロロエタン	3.875	133	131	10.4	0.1	25	0.9968	直線	1/x	14.4	96	
50	エチルベンゼン	3.892	91	106	5.6	0.05	25	0.9992	直線	1/x	4.3	98	
51	m-キシレン	3.953	91	106	7.7	0.05	25	0.9991	直線	1/x	4.6	99	
52	o-キシレン	4.164	91	106	6.7	0.05	25	0.9995	直線	1/x	10.8	89	
53	スチレン	4.169	104	103	13.0	0.05	25	0.9972	直線	1/x	8.8	96	
54	トリプロモメタン	4.266	173	171	14.1	0.1	25	0.9993	直線	1/x	11.2	99	
55	イソプロピルベンゼン	4.364	105	120	15.9	0.05	25	0.9978	直線	1/x	6.9	98	
56	p-ブロモフルオロベンゼン [SURR]	4.446	174	176								97	
57	1,1,2,2-テトラクロロエタン	4.521	83	85	9.4	0.1	25	0.9981	直線	1/x	12.4	97	
58	ブロモベンゼン	4.530	158	156	11.4	0.1	25	0.9963	直線	1/x	15.9	97	
59	1,2,3-トリクロロプロパン	4.548	110	112	8.5	0.25	25	0.9960	直線	1/x	14.7	84	
60	trans-1,4-ジクロロ-2-ブテン	4.555	89	88	9.9	0.25	25	0.9985	直線	1/x	10.7	65	**
61	プロピルベンゼン	4.592	91	120	8.6	0.05	25	0.9989	直線	1/x	8.1	98	
62	2-クロロトルエン	4.638	91	126	7.9	0.05	25	0.9993	直線	1/x	7.3	98	
63	メシチレン	4.692	105	120	11.6	0.05	25	0.9972	直線	1/x	8	91	
64	tert-ブチルベンゼン	4.876	134	91	17.4	0.25	25	0.9954	直線	1/x	15.5	97	
65	ペンタクロロエタン	4.881	167	165	13.3	0.1	25	0.9967	直線	1/x	17.2	86	
66	1,2,4-トリメチルベンゼン	4.903	105	120	11.8	0.05	25	0.9975	直線	1/x	8.4	98	
67	1-メチルプロピルベンゼン	5.001	105	134	19.0	0.05	25	0.9955	直線	1/x	11.9	98	

ピーク番号	化合物	RT (分)	ターゲット m/z	Q1	平均 RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重量	相対標準誤差	LMS NIST20	
68	1,3-ジクロロベンゼン	5.060	146	148	10.8	0.05	25	0.9979	直線	1/x	13.3	99	
69	p-シメン (4-イソプロピルトルエン)	5.086	119	134	9.9	0.05	25	0.9994	直線	1/x	6.9	97	
70	1,4-ジクロロベンゼン	5.110	146	148	9.7	0.05	25	0.9979	直線	1/x	17.2	99	
71	1,2-ジクロロベンゼン-d4 [SURR]	5.313	152	150								78	**
72	n-ブチルベンゼン	5.322	91	92	9.5	0.1	25	0.9956	直線	1/x	12.9	96	
73	1,2-ジクロロベンゼン	5.325	146	148	12.0	0.05	25	0.9993	二次	1/x	12.6	92	
74	ヘキサクロロエタン	5.476	166	164	13.7	0.1	25	0.9979	直線	1/x	14.4	97	
75	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	5.775	155	75	5.1	0.25	25	0.9982	直線	1/x	8.2	98	
76	ニトロベンゼン	5.896	77	51	15.6	1	25	0.9981	直線	1/x	5.5	94	
77	1,2,4-トリクロロベンゼン	6.270	180	182	13.5	0.05	10	0.9990	直線	1/x	15.1	99	
78	1,1,2,3,4,4-ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	6.380	225	223	8.6	0.05	25	0.9997	直線	1/x	9.6	91	
79	ナフタレン	6.413	128	127	7.1	0.05	25	0.9986	直線	1/x	11.4	99	
80	1,2,3-トリクロロベンゼン	6.558	180	182	13.4	0.05	25	0.9942	直線	1/x	12.5	99	

\* 化合物の応答が低い場合、ライブラリの一致スコアが低くなっています。

\*\* デコンボリューションによるスペクトルの重複除去が完全でないため、ライブラリの一致スコアが低くなっています。

### スキャンデータによる 初期キャリブレーション (ICAL)

図 2 に示すメソッドのパラメータにより、80 種類の VOC 化合物が 7 分未満で良好に分離されました。重なり合うピークがありますが、選択した定量イオンで妨害を受けずに選択的に測定されました。大半の化合物は、0.1 µg/L 以下の濃度で測定するのに十分な応答を示し、非常に優れた直線性を示しました。平均キャリブレーション範囲は 0.16 ~ 25 µg/L で、平均 R<sup>2</sup> は 0.9978 でした。必要に応じて、相対標準誤差 (RSE) 値を使用し、RSE 値が 20 % 未満になるように、最も低いキャリブレーションポイント (あるいは最も高いキャリブレーションポイント) を除外しました (アセトンを除く)。平均応答係数 RSD は、76 成分で 20 未満でした。予想どおり、水への溶解度が高い極性化合物で、結果が最も悪くなりました。アセトンがその一例であり、ブランクで観察されたように汚染の問題もあり、キャリブレーション結果が悪くなりました。典型的な例を図 3 に示します。ヨードメタンのキャリブレーションと検量線が最も低くなっています。

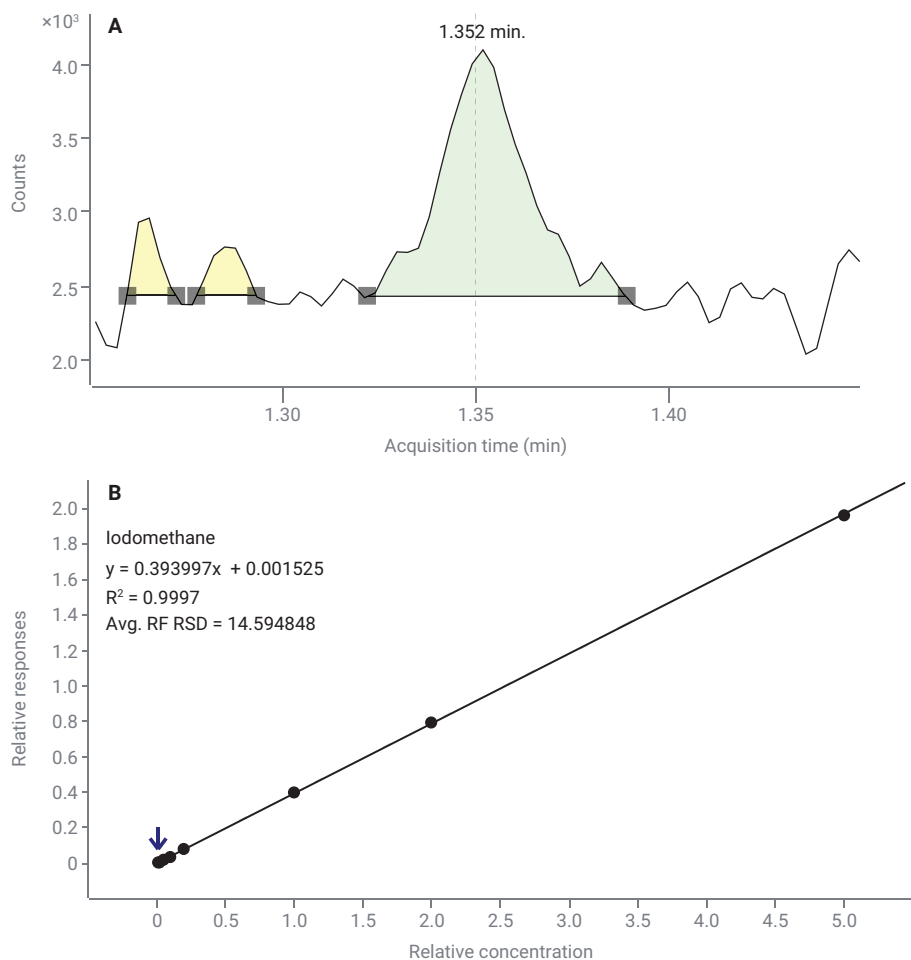


図 3. (A) ヨードメタン 0.05 µg/L キャリブレーション標準の定量 EIC。(B) 0.05 µg/L ~ 25 µg/L のヨードメタンの検量線

## スペクトル忠実度

25 µg/L VOC 標準は、MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアで分析し、化合物のスペクトルがデコンポリュートされ、NIST20 ライブラリで検索されました。表 2 に示すように、ライブラリー一致スコア (LMS) は高く、平均は 94 です。LMS スコアが 90 未満の化合物は 6 種類しかありませんでした。これらは、デコンポリューションによって完全に除去されなかった重複ピークからの低い応答および/または干渉によるものでした。ニトロベンゼン (表 2 の化合物 76) は、94 という非常に良好な LMS 値を示しました。ニトロベンゼンは、従来の MS MS イオン源では水素と容易に反応してアニリンを生成し<sup>4</sup>、通常は 60 ぐらいの低い LMS 値になりま

す。HydroInert イオン源により水素とのイオン源内反応が大幅に減少し、ニトロベンゼンの LMS が高い値が得られました。

## SIM データによる初期キャリブレーション

SIM モードのキャリブレーション結果を表 3 に示します。予想どおり、ほぼすべての化合物について、SIM は優れたキャリブレーション直線性と 0.05 µg/L 以下での測定を実現しました。平均キャリブレーション範囲は 0.07 ~ 24 µg/L で、平均 R<sup>2</sup> は 0.9990 でした。必要に応じて、相対標準誤差 (RSE) 値を使用して最低および最高のキャリブレーションポイントの除去の目安とします。RSE 値を 20 % 未満に、直線または二次近似のいずれかを選択しました。一部の化合物では、直線近似は 20 % 未満の RSE 基準を満たしましたが、

限界に近いものでした。二次近似を使用すると、RSE が大幅に改善されました。例えば、*tert*-ブチルベンゼンの RSE は直線近似では 18.3 でしたが、二次近似に変更すると 8.1 に低下しました。他の置換ベンゼンの一部でも同様の改善が見られました。スキャンデータのキャリブレーションで観察されたように、平均応答係数 RSD は 76 種類の成分で 20 未満でした。

## SIM の結果

表 3. キャリブレーション結果、および SIM 取り込みを使用したメソッド検出下限 (MDL)

ピーク番号	化合物名	RT (分)	ターゲット m/z	Q1	平均RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重量	相対標準誤差	MDL 濃度	検出下限 (µg/L)
	フルオロベンゼン [ISTD]	2.425	96	77									
1	ジクロロジフルオロメタン	0.508	85	87	15.3	0.05	25	0.9994	直線	1/x	11.6	0.10	0.011
2	クロロメタン	0.615	50	52	7.3	0.1	25	0.9997	直線	1/x	8.4	0.10	0.022
3	クロロエテン	0.698	62	64	4.1	0.05	25	0.9998	直線	1/x	4.7	0.05	0.008
4	プロモメタン	0.891	94	96	4.1	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.4	0.10	0.029
5	塩化エチル	0.945	64	66	4.5	0.05	25	0.9998	直線	1/x	4.7	0.05	0.010
6	トリクロロモノフルオロメタン	1.067	101	103	4.1	0.05	25	0.9997	直線	1/x	4.3	0.05	0.008
7	エチルエーテル	1.198	74	59	6.4	0.05	25	0.9994	直線	1/x	11	0.05	0.017
8	1,1-ジクロロエテン	1.288	61	96	5.9	0.05	25	0.9996	直線	1/x	5.3	0.05	0.006
9	アセトン	1.317	58	43	102.2	1	10	0.9994	直線	1/x	3.5	[cont]	
10	ヨードメタン	1.350	142	127	3.3	0.05	25	0.9992	直線	1/x	4.8	0.05	0.006
11	二硫化炭素	1.379	76		12.6	0.1	25	0.9994	直線	1/x	4.6	0.05	0.003
12	塩化アリル	1.432	76	41	4.9	0.05	25	0.9997	直線	1/x	6.4	0.05	0.014
13	塩化メチレン	1.478	84	49	12.2	0.1	25	0.9999	直線	1/x	5.2	0.05	0.007
14	アクリロニトリル	1.572	52	53	8.3	0.1	25	0.9999	直線	1/x	5.4	[0.25]	
15	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	1.586	61	96	7.1	0.05	25	0.9997	直線	1/x	5	0.05	0.007
16	メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル	1.592	73	57	4.2	0.05	25	0.9995	直線	1/x	7.5	0.05	0.003
17	1,1-ジクロロエタン	1.745	63	65	3.7	0.05	25	0.9998	直線	1/x	4.6	0.05	0.003
18	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	1.966	61	96	10.1	0.05	25	0.9996	直線	1/x	7.3	0.05	0.007
19	2,2-ジクロロプロパン	1.969	77	79	3.6	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.2	0.10	0.017
20	プロパンニトリル	1.993	54	52	5.0	0.25	25	0.9996	直線	1/x	4.3	[0.25]	
21	2-プロパン酸メチルエステル	2.008	55	85	11.0	0.05	25	0.9996	直線	1/x	14.8	0.10	0.029
22	メチルアクリロニトリル	2.052	67	52	7.0	0.05	25	0.9988	直線	1/x	11.4	0.10	0.032
23	プロモクロロメタン	2.059	130	128	4.2	0.25	25	0.9991	直線	1/x	3.5	0.10	0.019
24	トリクロロメタン	2.086	83	85	12.2	0.25	10	0.9997	直線	1/x	1.8	0.05	0.011
25	テトラヒドロフラン	2.090	72	71	3.3	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.2	0.05	0.030

ピーク 番号	化合物名	RT (分)	ターゲット MZ	Q1	平均RF RSD	CF 下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	CF 上限 ( $\mu\text{g/L}$ )	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重み付け	相対標準 誤差	MDL 濃度	検出下限 ( $\mu\text{g/L}$ )
26	1,1,1-トリクロロエタン	2.168	97	99	4.9	0.05	25	0.9995	直線	1/x	5.5	0.05	0.007
27	1-クロロブタン	2.205	56	41	11.7	0.05	25	0.9997	直線	1/x	7.3	0.05	0.007
28	1,1-ジクロロプロペン	2.231	75	110	7.3	0.05	25	0.9960	直線	1/x	16.7	0.05	0.007
29	四塩化炭素	2.235	117	119	7.5	0.05	25	0.9974	直線	1/x	13.1	0.05	0.015
30	ベンゼン	2.315	78	77	4.0	0.05	25	0.9998	直線	1/x	3.5	0.05	0.004
31	1,2-ジクロロエタン	2.316	62	64	3.0	0.05	25	0.9993	直線	1/x	3.3	0.05	0.005
32	トリクロロエチレン	2.577	130	132	5.6	0.05	25	0.9993	直線	1/x	6.9	0.05	0.006
33	1,2-ジクロロプロパン	2.671	63	62	4.9	0.05	25	0.9998	直線	1/x	4.6	0.05	0.011
34	メタクリル酸メチル	2.713	100	69	9.4	0.05	25	0.9994	直線	1/x	10.6	0.05	0.033
35	ジプロモメタン	2.722	174	172	5.7	0.05	25	0.9996	直線	1/x	6.3	0.05	0.009
36	プロモジクロロメタン	2.785	83	85	3.0	0.05	25	0.9999	直線	1/x	3.8	0.05	0.011
37	2-ニトロプロパン	2.883	43	41	8.9	0.1	25	0.9998	直線	1/x	8.6	0.10	0.041
38	クロロメチルシアニド	2.887	75	77	81.1	0.25	25	0.9997	二次	1/x	7.6	[0.25]	
39	cis-1,3-ジクロロプロペン	2.985	75	110	3.8	0.05	10	0.9994	直線	1/x	3.6	0.05	0.003
40	トルエン	3.145	91	92	5.2	0.05	25	0.9997	直線	1/x	4	0.05	0.003
41	trans-1,3-ジクロロプロペン	3.239	75	110	6.3	0.05	25	0.9956	直線	1/x	12	0.05	0.005
42	メタクリル酸エチル	3.283	69	41	4.6	0.05	25	0.9990	直線	1/x	4.7	0.05	0.008
43	1,1,2-トリクロロエタン	3.328	97	99	5.4	0.05	25	0.9998	直線	1/x	2.5	0.05	0.034
44	テトラクロロエチレン	3.410	164	166	5.9	0.05	25	0.9994	直線	1/x	9.9	0.05	0.005
45	1,3-ジクロロプロパン	3.412	76	78	5.8	0.05	25	0.9988	直線	1/x	5.7	0.05	0.007
46	ジプロモクロロメタン	3.524	129	127	4.2	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.6	0.05	0.008
47	1,2-ジプロモエタン	3.585	109	107	8.1	0.05	25	0.9993	直線	1/x	3.6	0.05	0.005
48	クロロベンゼン	3.835	112	114	6.6	0.05	25	0.9948	直線	1/x	12.9	0.05	0.002
49	1,1,1,2-テトラクロロエタン	3.875	133	131	5.0	0.05	25	0.9991	直線	1/x	9.1	0.05	0.007
50	エチルベンゼン	3.892	91	106	5.0	0.05	25	0.9994	直線	1/x	4.7	0.05	0.005
51	m-キシレン	3.953	91	106	4.6	0.05	25	0.9996	直線	1/x	4.2	0.05	0.001
52	o-キシレン	4.164	91	106	6.5	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.9	0.05	0.004
53	スチレン	4.169	104	103	7.1	0.05	25	0.9988	直線	1/x	6	0.05	0.005
54	トリプロモメタン	4.266	173	171	5.4	0.05	25	0.9999	直線	1/x	4.7	0.05	0.003
55	イソプロピルベンゼン	4.364	105	120	6.0	0.05	25	0.9981	直線	1/x	6.2	0.05	0.004
56	p-プロモフルオロベンゼン [SURR]	4.446	174	176									
57	1,1,2,2-テトラクロロエタン	4.521	83	85	8.0	0.05	25	0.9999	二次	1/x	4.8	0.05	0.006
58	プロモベンゼン	4.530	158	156	7.1	0.05	25	0.9998	直線	1/x	5.4	0.05	0.003
59	1,2,3-トリクロロプロパン	4.548	110	112	8.2	0.05	25	0.9970	直線	1/x	12.2	0.05	0.024
60	trans-1,4-ジクロロ-2-ブテン	4.555	89	88	13.0	0.25	25	0.9999	直線	1/x	2.2	[0.25]	
61	プロピルベンゼン	4.592	91	120	5.4	0.05	25	0.9988	直線	1/x	5.8	0.05	0.008
62	2-クロロトルエン	4.638	91	126	4.1	0.05	25	0.9996	直線	1/x	4.7	0.05	0.006
63	メシチレン	4.692	105	120	5.9	0.05	25	0.9969	直線	1/x	8.6	0.05	0.008
64	tert-ブチルベンゼン	4.876	134	91	10.5	0.05	25	0.9997	二次	1/x	8.1	0.05	0.004
65	ペンタクロロエタン	4.881	167	165	6.6	0.05	25	0.9953	直線	1/x	6.6	0.05	0.009
66	1,2,4-トリメチルベンゼン	4.903	105	120	6.8	0.05	25	0.9985	直線	1/x	5.3	0.05	0.007
67	1-メチルプロピルベンゼン	5.001	105	134	5.3	0.05	10	0.9995	直線	1/x	5.1	0.05	0.004
68	1,3-ジクロロベンゼン	5.060	146	148	5.0	0.05	25	0.9990	直線	1/x	7.6	0.05	0.003
69	p-シメン (4-イソプロピルトルエン)	5.086	119	134	5.1	0.05	25	0.9994	直線	1/x	8.2	0.05	0.009
70	1,4-ジクロロベンゼン	5.110	146	148	5.4	0.05	25	0.9985	直線	1/x	8.5	0.05	0.004
71	1,2-ジクロロベンゼン-d4 [SURR]	5.313	152	150									
72	n-ブチルベンゼン	5.322	91	92	9.8	0.05	25	0.9997	二次	1/x	6.3	0.05	0.012



ピーク番号	化合物名	RT (分)	ターゲット MZ	Q1	平均RF RSD	CF 下限 (µg/L)	CF 上限 (µg/L)	CF R <sup>2</sup>	CF	CF 重み付け	相対標準誤差	MDL 濃度	検出下限 (µg/L)
73	1,2-ジクロロベンゼン	5.325	146	148	5.4	0.05	10	0.9995	直線	1/x	6.3	0.05	0.003
74	ヘキサクロロエタン	5.476	166	164	5.0	0.05	25	0.9996	直線	1/x	8.2	0.05	0.008
75	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	5.775	155	75	15.2	0.05	25	0.9991	直線	1/x	7.9	0.05	0.017
76	ニトロベンゼン	5.896	77	51	8.5	0.25	25	0.9992	直線	1/x	9.3	[0.25]	
77	1,2,4-トリクロロベンゼン	6.270	180	182	6.1	0.05	10	0.9996	直線	1/x	5.5	0.05	0.007
78	1,1,2,3,4,4-ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	6.380	225	223	13.3	0.05	25	0.9996	直線	1/x	5.9	0.05	0.006
79	ナフタレン	6.413	128	127	7.9	0.05	25	0.9989	直線	1/x	8.9	0.05	0.003
80	1,2,3-トリクロロベンゼン	6.558	180	182	4.0	0.05	10	0.9996	直線	1/x	4.9	0.05	0.006

図 4 に、ヨードメタンの最低キャリブレーションと検量線の典型的な例を示します。図 3 に示されているものと比較して、SIM によって得られた S/N 比は明らかに改善されています。

### メソッド検出下限

初期キャリブレーションの終了後、MDL に関する検討を実施しました。最低レベルのキャリブレーション 0.05 µg/L で、8 回分析しました。MDL は、式 1 に示す計算式から求めました。検出下限が大きい化合物の場合は、0.1 µg/L の濃度で 8 回分析しました。表 3 に、80 種類の VOC に対する MDL の計算値を示します。6 種類の化合物で 0.1 µg/L レベルでも十分な応答が得られなかったため、代わりに使用した最低キャリブレーション濃度を角括弧で示しています。スキャン結果で注記しましたが、ブランクで観察されたようにアセトンにも汚染の問題があり、キャリブレーション結果が不十分でした。80 種類の化合物の平均 MDL は 0.026 µg/L でした。

#### 式 1. MDL の計算式

$$MDL = s \cdot t(n - 1, 1 - \alpha = 99) \\ = s \cdot 2.998$$

ただし、

$t(n - 1, 1 - \alpha) =$  自由度  $n - 1$  で信頼度 99 % に対する  $t$  値

$n =$  分析回数 (8)

$s =$  8 回の分析の標準偏差

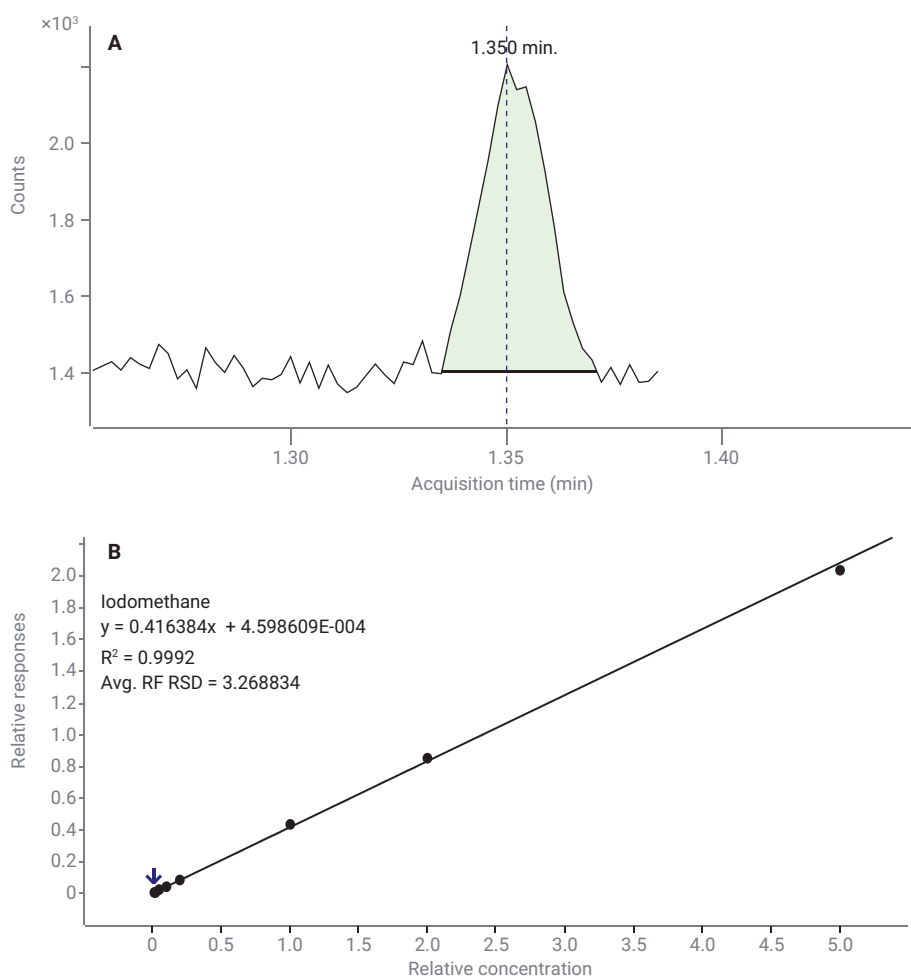


図 4. ヨードメタンの SIM 結果。(A) ヨードメタン 0.05 µg/L キャリブレーション標準の定量 EIC。(B) 0.05 µg/L ~ 25 µg/L のヨードメタンの検量線

### 飲料水中で検出された VOC

ペンシルベニア州を水源とする都市部の水道水サンプルを、スキャンと SIM の両方のメソッドを使用して分析しました。MassHunter Unknowns Analysis を使用し、デコンボリユートされたスペクトルを NIST20 ライブラリで検索することにより、数種類の VOC が同定されました。そのうち 2 つのサンプルのクロマトグラムを図 5 に示します。VOC の濃度は、MassHunter Quantitative Analysis を使用して、スキャンと SIM キャリブレーションの両方で定量しました。結果を表 4 に示します。

トリクロロメタン、プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、およびトリプロモメタン（まとめてトリハロメタンとして知られています）は、消毒目的で塩素処理された都市用水で非常に一般的です。これらの物質は、天然に存在するフミン酸およびフルボ酸と塩素との間の反応生成物であり、多くの場合、原水に存在します。すべての種類のトリハロメタンが両方のサンプルで確認され、リテンションタイムと確認イオン比が正確に一致し、トリプロモメタンを除いて良好な LMS 検索結果が得られました。予想どおり、LMS 値は分析対象物の濃度が低いと小さくなりました。*cis*-1,2-ジクロロエチレンとテトラクロロエチレンは、歴史的に産業活動がある地域の地下水に微量レベルで検出されます。メチル-*tert*-ブチルエーテル (MTBE) は、数年前まではガソリンへの添加剤として、ガソリン中に一定レベルの有機酸素を要求する連邦指令に準拠するために使用されていました。ガソリンスタンドの地下貯蔵タンクからの漏れの結果として地下水に現れ始めたため、その後使用が禁止されました。

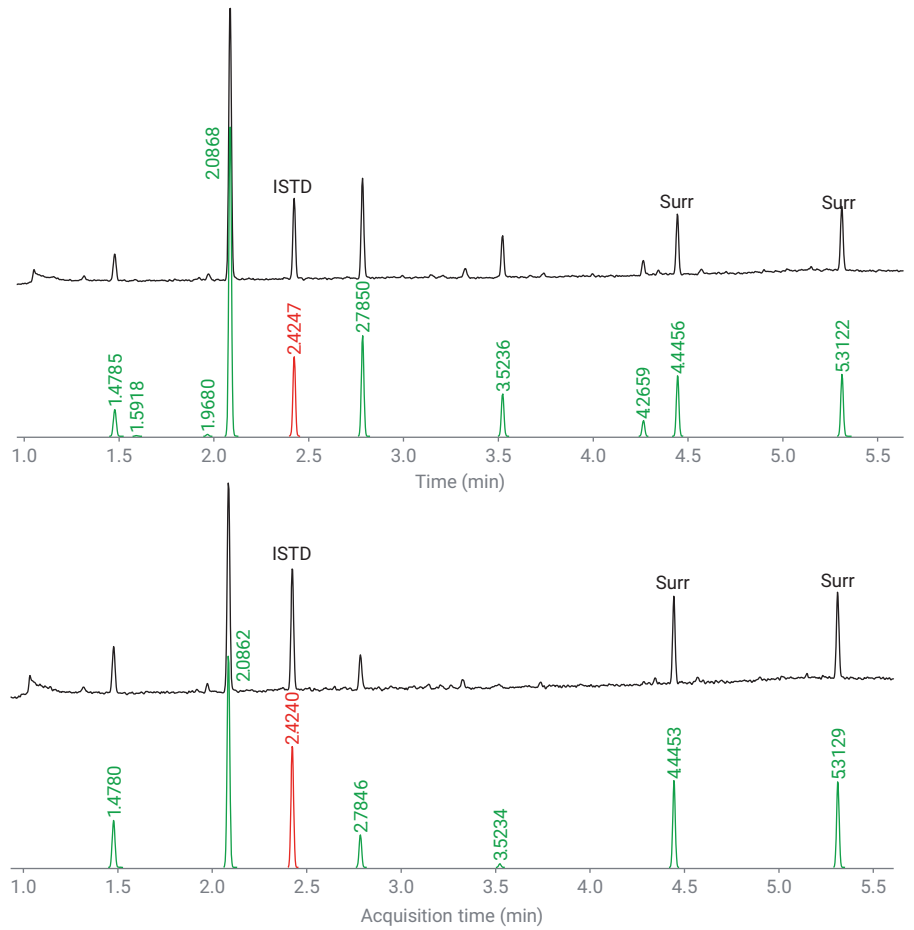


図 5. 水道水サンプルの TIC (黒) およびデコンボリユーション成分 (緑) クロマトグラム。ISTD は赤で表示されています。上：ペンシルベニア州東部からのサンプル。下：ペンシルベニア州南東部からのサンプル

表 4. 水道水サンプルの分析結果

名前	RT (分)	ペンシルベニア東部			ペンシルベニア南東部		
		スキャン	スキャン	SIM	スキャン	スキャン	SIM
		LMS NIST20	濃度 (µg/L)	濃度 (µg/L)	LMS NIST20	濃度 (µg/L)	濃度 (µg/L)
メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル	1.592	56	0.08	0.08			
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	1.968	71	0.19	0.20			
トリクロロメタン	2.087	98	43.47	44.08	97	21.03	20.90
プロモジクロロメタン	2.785	98	21.81	22.07	92	4.82	4.85
テトラクロロエチレン	3.410			0.05			
ジブロモクロロメタン	3.524	98	11.34	10.80	68	0.69	0.69
トリプロモメタン	4.266	97	3.97	3.71			0.02

図 6 は、水道水サンプルに対してスキャンと SIM の両方のメソッドを使用する利点を示しています。スペクトルの照合により、水サンプル中の化合物の同定の信頼性が高まります。その後、効率的な自動化デコンボリューションおよびライブラリ検索機能を備えた Agilent MassHunter Quantitative Unknowns Analysis ソフトウェアで、スキャンデータを処理しました。ライブラリ検索のためにスキャンデータを処理する従来の手法は、ベースライン減算したピークの頂点スペクトルと基準スペクトルとの比較に依存しています。このアプローチは、ピークにクロマトグラフィーによる干渉がない場合の同定に、限られた数のピークで適切に機能します。ただし、重複す

る分離ピークがかなりのレベルで含まれているサンプルでは、プロセスが阻害され、分析対象物の同定が困難になることがあります。MassHunter Unknowns Analysis の自動化されたデコンボリューションとライブラリ検索機能により、スペクトルデータの処理が大幅に簡素化されます。

図 6 は、ペンシルベニア州東部の水サンプルで検出された 7 種類の VOC のうち 4 種類について、抽出された SIM 定量イオンとデコンボリュートされたスペクトルを示しています。ジブromokロロメタン [A] は、RT がキャリブレーションテーブルの RT と正確に一致し、確認イオンと定量イオンの応答比が許容値となっており（表示されていません）、さらにライ

ブラリー一致スコアも非常に高くなっており、高い信頼性で同定されています。

分析対象物の濃度が低下すると、スペクトルと定量クロマトグラムの両方の S/N 比も低下します。図 6 では、スペクトル情報は約 0.1 µg/L まで有用です。正確な RT マッチングおよび、確認イオンと定量イオンの応答比を使用して同定を行う SIM データを利用すれば、レベルを下げるすることができます。

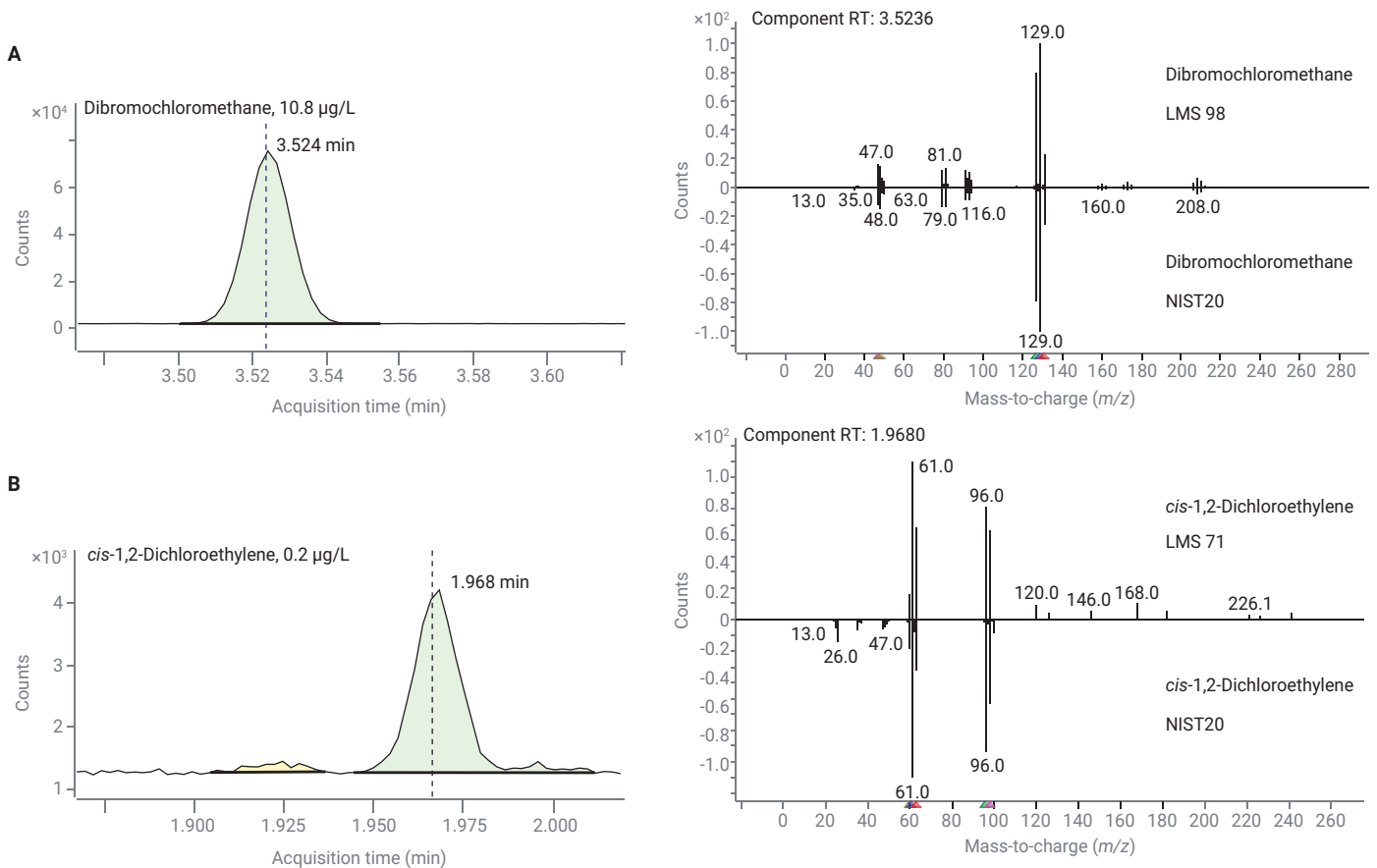
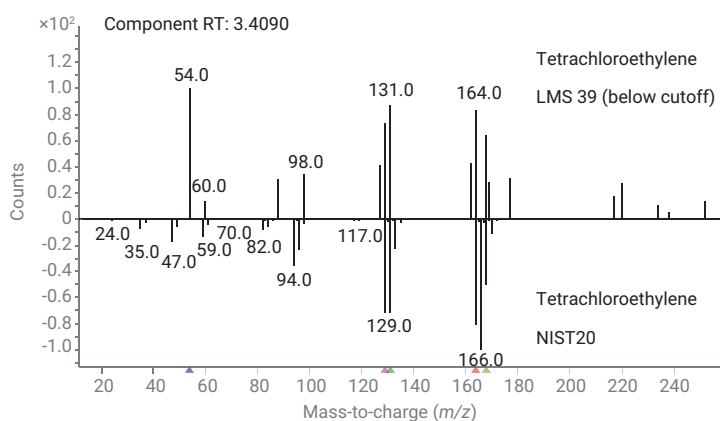
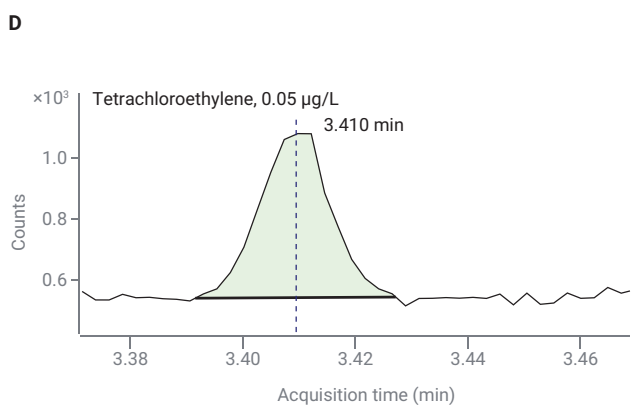
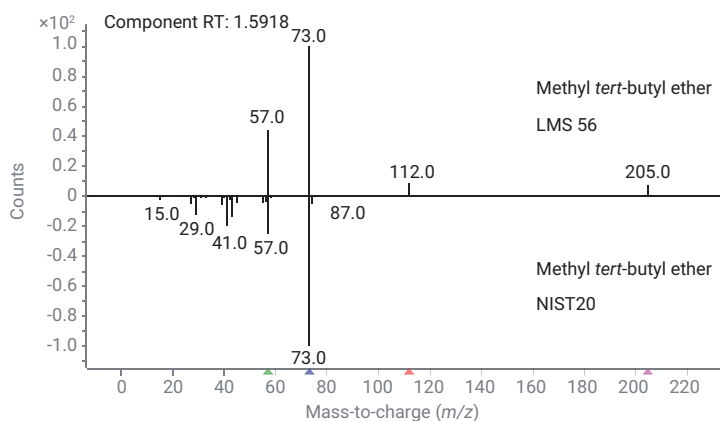
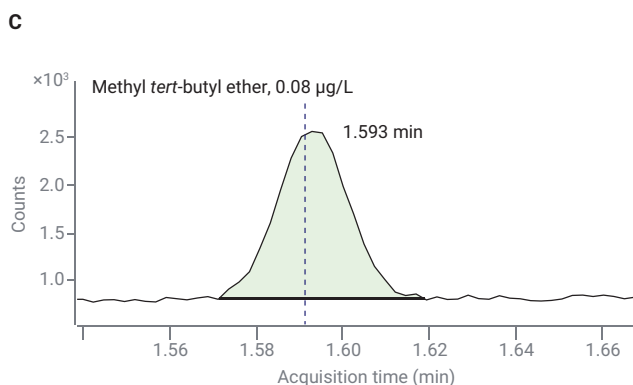


図 6. SIM 分析による定量イオン抽出クロマトグラムと、ペンシルベニア州東部の水道水サンプルのスキャン分析による対応するデコンボリュートされたスペクトル (次のページに続く)



## 結論

Agilent 8890/5977C GC/MSD システムを Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラと組み合わせて、水素キャリアガスを使用した飲料水中の揮発性有機化合物 (VOC) の分析に成功しました。ヘリウムが GC/MS の好ましいキャリアガスであることに変わりはありませんが、ヘリウムの価格および/または供給に問題が生じた場合の実行可能な代替手段として、水素が使用できます。システム性能に貢献する重要なコンポーネントの 1 つが、水

素の使用のために特別に設計された新しい HydroInert イオン源です。この新しいイオン源に加えて、クロマトグラフィー条件を最適化し、80 種類の揮発性化合物を 7 分間で分離しました。

スキャンモード評価の結果として、NIST20 ライブラリでの優れたスペクトルの照合と、平均範囲 0.16 ~ 25 µg/L の優れたキャリブレーション直線性が示されました。SIM モード評価の結果として、平均範囲が 0.07 ~ 25 µg/L の優れたキャリブレーション直線性と、80 種類の化合物の平均 MDL が 0.026 µg/L

であることが示されました。ここで示したメソッドでは、参考文献 2 および 3 のヘリウムベースのヘッドスペースメソッドで計測された結果に匹敵する結果が得られました。

さらに地方自治体の水道水サンプルの分析に適用し、システムの有用性を実証しました。

## 参考文献

1. US EPA Method 524.2: Successful Measurement of Purgeable Organic Compounds in Drinking Water by Agilent 8860/5977B GC/MSD. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0833EN, **2019**.
2. Improved Volatiles Analysis Using Static Headspace, the Agilent 5977B GC/MSD, and a High-Efficiency Source. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-6539EN, **2016**.
3. Fast Volatile Organic Compound Analysis of Drinking Water Using the Agilent 8697 Headspace Sampler in Tandem with Intuvo 9000 GC and 5977B GC/MSD. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4449EN, **2021**.
4. Agilent Inert Plus HydroInert GC-MS System: Applying H<sub>2</sub> Carrier Gas to Real World GC-MS Analyses. *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5994-4889EN, **2022**.

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンタ

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto: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。

DE45493565

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2022  
Printed in Japan, June 28, 2022  
5994-4963JAJP