

Agilent Intuvo 9000 ガスクロマトグラフによる半揮発性有機化合物の分析

著者

Matthew Giardina, Ph.D.,
Applications Chemist,
Gas Phase Separations
Division,
Agilent Technologies, Inc.

概要

ガスクロマトグラフィー / 質量分析は、環境サンプル中の半揮発性有機化合物の分析における有効な手法です。Agilent Intuvo 9000 GC は、大幅に進歩したガスクロマトグラフィー技術を採用しており、半揮発性物質の分析に多くの利点をもたらします。このアプリケーションノートでは、US EPA メソッド 8270D の仕様に基づく半揮発性物質の分析における Intuvo 9000 GC の性能について説明します。今回の研究では、測定対象化合物の土壌抽出物の繰り返し注入による Intuvo GC システムの評価、さらに環境分析でのハイスループットラボをモデルとした条件下で機器の耐久性も評価しました。

はじめに

ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) は、半揮発性有機化合物 (SVOC)¹ の分析に適した手法として広く認められています。SVOC に分類される多くの化合物は環境汚染物質と考えられています。政府機関の規制当局は、多くの環境および産業マトリックス中に存在する SVOC の測定メソッドを確立し、性能要件 (パフォーマンスクライテリア) を設定しています。例えば、米国環境保護庁 (US EPA) のメソッド 8270D には、固形廃棄物、土壌、空気、水の抽出物中に存在し、GC/MS による分析を適用する 243 化合物がリストされています。²メソッド 8270D には SVOC の定量分析の詳細な仕様および要件が含まれています。

Agilent 7890 GC の耐久性およびデータ品質が、SVOC 分析の標準的な性能となっており、この機器は世界中の環境分析ラボで使用されています。新たな技術を開発するにあたって、次世代の GC 機器が環境分析において SVOC 分析の厳しい基準に適合することを示すことが非常に重要です。

Agilent Intuvo 9000 GC は、ガスクロマトグラフィーの進歩を具現化した機器であり、多数の革新的な設計を採用しているため、SVOC 分析にも最適です。Intuvo GC システムでは、Intuvo カラムとガードチップの取り付けや交換が容易です。ガードチップはプレカラムとして機能し、カラムと流路への微粒子や非揮発性の汚染物質を防ぎます。ダイレクトカラムヒーティングにより、省電力と、迅速なカラム冷却による短い分析サイクル時間も実現します。

このアプリケーションノートでは、Intuvo 9000 GC が US EPA メソッド 8270D で確立された厳格な性能要件を容易に満たせることを実証します。また、リテンションタイム、分離能、分析対象成分のレスポンスが 7890 GC と同等であることを示します。さらに、土壌抽出化合物の繰り返し注入によってシステムの耐久性を実証します。

実験方法

標準およびサンプル

77 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原液は AccuStandard 社 (コネチカット州、ニューヘイブン) から購入しました。標準溶液は酸、塩基、中性化合物の典型的な混合物を選択しました。標準原液は Supelco 社 (ペンシルバニア州、ベルフォント) から購入した 6 種類の内部標準を含んだジクロロメタンで希釈しました。キャリブレーション標準のターゲット化合物とサロゲート化合物の濃度は、0.1、0.2、0.8、1、1.6、2、5、10、15、20、35、50、75、100 µg/mL でした。各キャリブレーション標準の内部標準の濃度は 40 µg/mL でした。表 1 に、この実験で使用した化合物のリストを示します。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。化合物番号はグラフをサンプルにするために割り当てました。

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)、デカフルオロトリフェニルホスフィン (DFTPP) の混合物を含むチューニング標準は AccuStandard 社から購入しました。チューニング標準は最終濃度が 25 µg/mL となるようにジクロロメタンで希釈しました。

メソッド 8270 用に前処理してジクロロメタンで抽出した土壌抽出化合物の混合物は、ESC Lab Sciences 社 (テネシー州、マウント・ジュリエット) から入手しました。抽出物には、ラボで通常検出される最も影響の大きいマトリックス残留物を含む混合物を選択しました。

機器とメソッド

Agilent Intuvo 9000 GC をシングル MS 用流路で構成し、Agilent 5977B MSD に接続して、不活性 EI イオン源と 30 m の Intuvo DB-5ms ウルトライナートカラムを取り付けました。データの比較のために、Agilent 7890 GC も 5977B MSD に接続し、不活性 EI イオン源と 30 m の Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを取り付けました。同じメソッドパラメータを、Intuvo 9000 GC と 7890 GC で用いました。ただし、Intuvo GC ではガードチップを用いていました。表 2 に、この実験で使用した分析条件を示します。

表 1. ターゲット化合物、サロゲート化合物、内部標準

No.	化合物
1	N-ニトロソジメチルアミン
2	ピリジン
3	2-フルオロフェノール (サロゲート)
4	フェノール-d ₅ (サロゲート)
5	フェノール
6	アニリン
7	ビス(2-クロロエチル)エーテル
8	2-クロロフェノール
9	1,3-ジクロロベンゼン
10	1,4-ジクロロベンゼン
11	ベンジルアルコール
12	1,2-ジクロロベンゼン
13	2-メチルフェノール
14	ビス(2-クロロイソプロピル)エーテル
15	4-メチルフェノール
16	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン
17	ヘキサクロロエタン
18	ニトロベンゼン-d ₅ (サロゲート)
19	ニトロベンゼン
20	イソホロン
21	2-ニトロフェノール
22	2,4-ジメチルフェノール
23	安息香酸
24	ビス(2-クロロエトキシ)メタン
25	2,4-ジクロロフェノール
26	1,2,4-トリクロロベンゼン
27	ナフタレン
28	4-クロロアニリン

No.	化合物
29	ヘキサクロロブタジエン
30	4-クロロ-3-メチルフェノール
31	2-メチルナフタレン
32	ヘキサクロロシクロペンタジエン
33	2,4,6-トリクロロフェノール
34	2,4,5-トリクロロフェノール
35	2-フルオロビフェニル (サロゲート)
36	2-クロロナフタレン
37	2-ニトロアニリン
38	フタル酸ジメチル
39	2,6-ジニトロトルエン
40	アセナフチレン
41	3-ニトロアニリン
42	アセナフテン
43	2,4-ジニトロフェノール
44	4-ニトロフェノール
45	2,4-ジニトロトルエン
46	ジベンゾフラン
47	フタル酸ジエチル
48	4-クロロフェニルフェニルエーテル
49	フルオレン
50	4-ニトロアニリン
51	4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール
52	N-ニトロソジフェニルアミン
53	アゾベンゼン
54	2,4,6-トリブromoフェノール (サロゲート)
55	4-ブromoフェニルフェニルエーテル

No.	化合物
56	ヘキサクロロベンゼン
57	ペンタクロロフェノール
58	フェナントレン
59	アントラセン
60	カルバゾール
61	フタル酸ジ-n-ブチル
62	フルオランテン
63	ベンジジン
64	ビレン
65	p-テルフェニル-d ₁₄ (サロゲート)
66	フタル酸ブチルベンジル
67	3,3'-ジクロロベンジジン
68	ベンゾ[a]アントラセン
69	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)
70	クリセン
71	フタル酸ジ-n-オクチル
72	ベンゾ[b]フルオランテン
73	ベンゾ[k]フルオランテン
74	ベンゾ[a]ビレン
75	インデノ[1,2,3-cd]ビレン
76	ジベンゾ[a,h]アントラセン
77	ベンゾ[g,h,i]ペリレン
78	1,4-ジクロロベンゼン-d ₄ (内部標準)
79	ナフタレン-d ₈ (内部標準)
80	アセナフタレン-d ₁₀ (内部標準)
81	フェナントレン-d ₁₀ (内部標準)
82	クリセン-d ₁₂ (内部標準)
83	ペリレン-d ₁₂ (内部標準)

結果と考察

Agilent 7980 GC との同等性

Intuvo 9000 GC は流路やダイレクトヒーティング技術といった多くの技術革新に加え、クロマトグラフィーのリテンションタイムとレスポンスにおいて 7890 GC と同等の性能が得られるよう設計されています。このことは、7890 GC で実証されているパフォーマンスであり、環境分析での SVOC 分析においても特に重要です。

同等性評価のバリデーションとして、ターゲット化合物およびサロゲート化合物を 20 µg/mL の濃度に調製した標準溶液と 40 µg/mL の濃度の内部標準を、7890 GC (5977B MSD と接続し、30 m の Agilent J&W DB-5ms ウルトライナートカラムを取り付け) と、Intuvo 9000 GC (5977B MSD と接続し、30 m の Intuvo DB-5ms ウルトライナートカラムを取り付け) に注入しました。分析に用いたカラム温度プログラムと検出器条件は同じです (表 2)。図 1 に、両方のシステムで得られた正規化後のトータルイオンクロマトグラムを示します。ピークが集中する高ピーク密度 (12.5 分と 16.5 分) 領域でも同等な性能が得られています。

表 2. 一般的な GC/MS パラメータ

パラメータ	設定値
注入量	1 µL
注入口	スプリット/スプリットレス、300 °C パルスドスプリットレス、0.5 分まで 60 psi 0.5 分で 50 mL/min でパージ セプタムパージスイッチドフローモード、3 mL/min
ライナ	Agilent ウルトライナート、スプリットレス、シングルテーパーライナ、 ガラスウール入り (部品番号 5190-2293)
Intuvo ガードチップ (G4587-60565)	60 °C で 2 分間、20 °C/min で 60 °C ~ 260 °C、6 °C/min で 260 °C ~ 330 °C、1.333 分 (標準溶液) または 10.333 分 (土壌抽出物) 保持
カラム	Agilent J&W DB-5ms および Intuvo DB-5ms UI、30 m × 0.25 mm、 0.5 µm (部品番号 122-5536UI、7890用 および 122-5536UI-INT、Intuvo 用)
流量	2 mL/min 定流量モード
カラム温度	40 °C で 2 分間、20 °C/min で 40 °C ~ 260 °C、6 °C/min で 260 °C ~ 330 °C、1.333 分 (標準溶液) または 10.333 分 (土壌抽出物) 保持
トランスファーライン温度	330 °C
ドローアウトプレート	6 mm (オプション)
イオン源温度	330 °C
四重極温度	200 °C
スキャン	35 ~ 550 m/z
ゲイン係数	1
スレッシュホールド	50
A/D サンプル	2

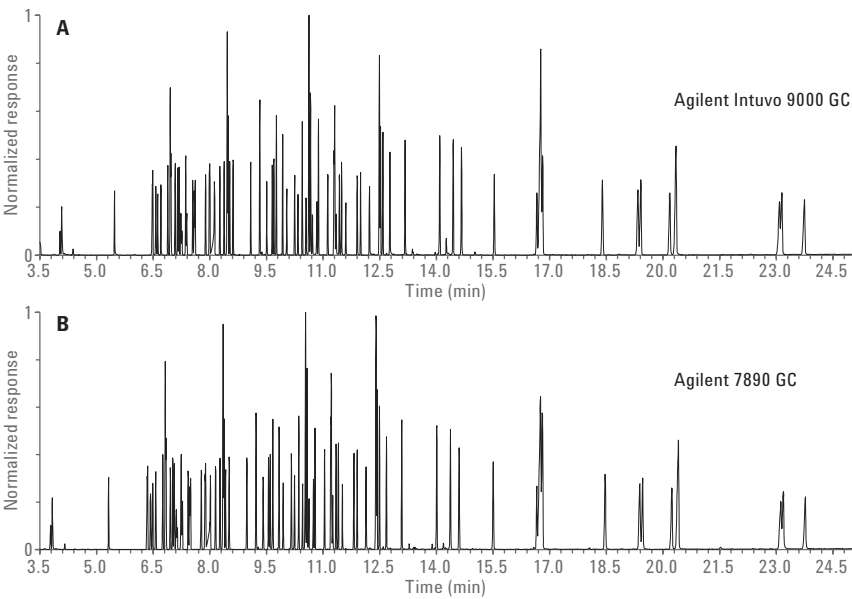


図 1. Agilent Intuvo 9000 GC (A) および Agilent 7890 GC (B) で生成された SVOC クロマトグラムの比較

リテンションをより定量的に比較するため、図 2 では Intuvo 9000 GC と 7890 GC の相対リテンションタイム (すなわち、ターゲット化合物とサロゲート化合物のリテンションタイムの内部標準に対する比率) のプロットを示しています。2 種類の機器の近似性は非常に高い結果となりました。相対リテンションタイムの差異は 2 つの機器で平均 0.0006 でした。

図 2 に示すように、最初の 2 種類の溶出化合物 (N-ニトロソジメチルアミンとピリジン) の相対リテンションタイムには大きな差があります。これは、Intuvo ガードチップの少量のプレカラム容量がプラスされたためです。図 3 に、7890 GC と Intuvo 9000 GC で測定した N-ニトロソジメチルアミンとピリジンのトータルイオンクロマトグラムの拡大図を示します。予想どおり、7890 GC と比較して、容量が増えることでリテンションタイムがわずかに長くなっています。しかし、ピーク形状に対する影響は無視できるレベルです。

Method 8270D では、近接して溶出する異性体を別の分析対象物として報告するよう規定されています。2 つのピーク間のピークバレー (谷) が異性体の平均最大ピーク高さの 50 % 以下で分離する必要があります。異性体を分離するシステム性能の測定には、一般的にベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[k]フルオランテンが用いられます。図 4 に 7890 GC と Intuvo GC での分離能を示します。どちらの場合も異性体間のピークバレー (谷) は 50 % を大幅に下回りました。

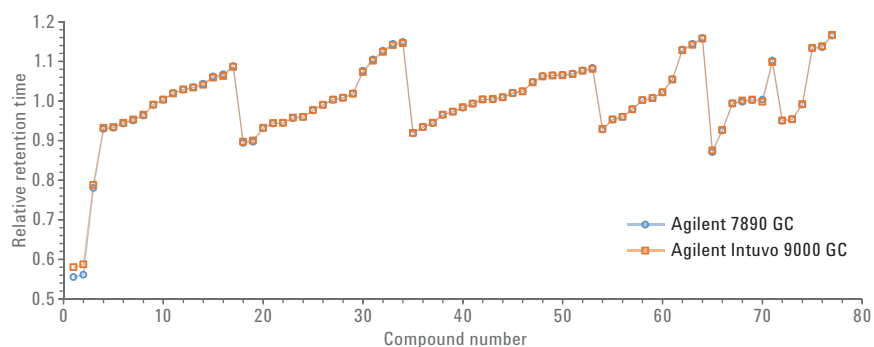


図 2. Agilent Intuvo 9000 GC および Agilent 7890 GC での SVOC の相対リテンションタイムの比較

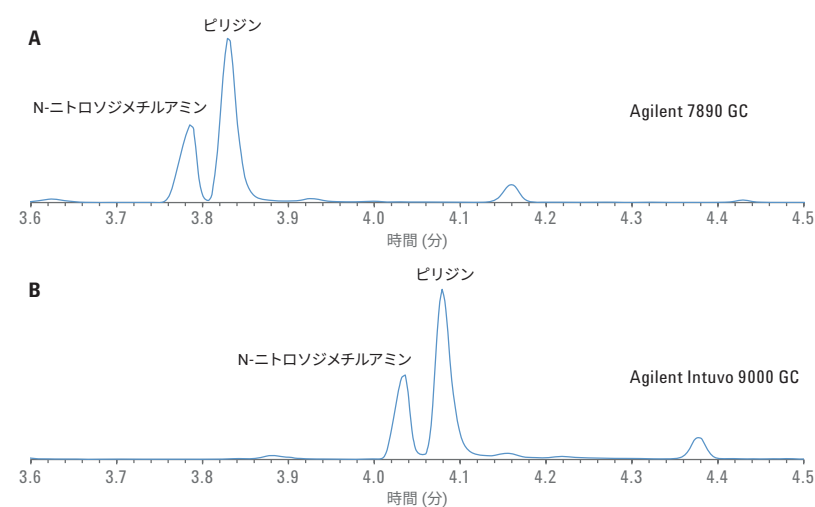


図 3. Agilent 7890 GC (A) および Agilent Intuvo 9000 GC (B) での SVOC の最初の溶出物の比較

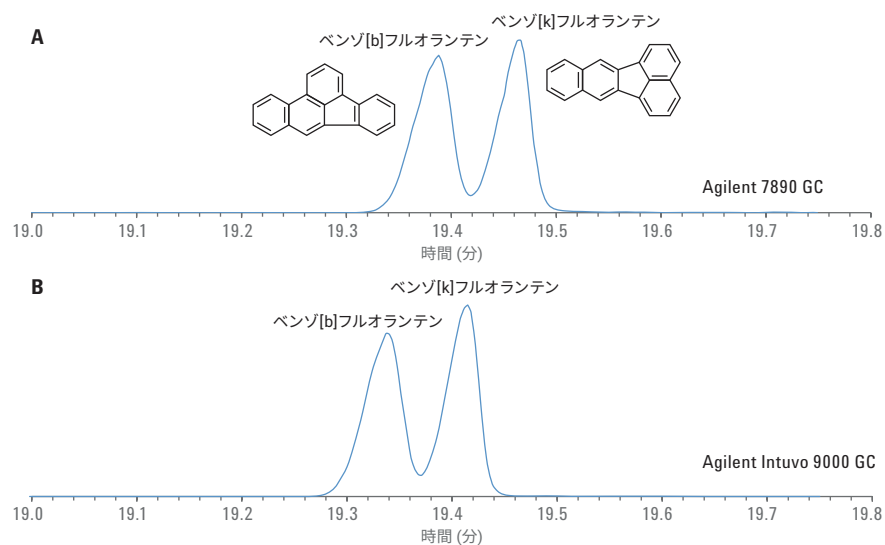


図 4. Agilent 7890 GC (A) および Agilent Intuvo9000 GC (B) での異性体の分離能

多くの GC メソッドと同様に、メソッド 8270D の定量は、内部標準に対する相対レスポンスに基づいています。図 5 に標準溶液を 7890 GC と Intuvo 9000 GC にそれぞれ 20 µg/mL 注入した場合のレスポンスファクタの比較を示します。ここでも良好に一致しました。ターゲット化合物すべてのレスポンスファクタの差異の平均は 4.6 % でした。

図 5 より、最後に溶出する多環芳香族炭化水素 (PAH) のインデノ[1,2,3-cd]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[g,h,i]ペリレンは、Intuvo 9000 GC による測定の方が 7890 GC よりわずかに相対レスポンスが大きいことがわかります。この結果は、Intuvo 9000 GC の流路全体の温度プロファイルが一貫しているため、より高い沸点の PAH が流路を通過でき、回収率とピーク形状が維持されることを示しています (図 1)。

メソッド 8270D への適合性

GC/MS による SVOC の分析では、データを規制当局への報告に使用する場合は特に、データ収集の前にシステムが定量分析に適しているかを証明できることがきわめて重要です。メソッド 8270D では、GC/MS の性能を確認するためのチューニングまたはコントロールスタンダード溶液の使用が規定されています。MS チューニングと不活性度をテストする標準溶液は、DFTTP、4,4'-DDT、ペンタクロロフェノール、ベンジジンの混合物です。

DFTTP は、質量分析計でイオン化および検出の適合性の確認に用いました。4,4'-DDT は、分解生成物の 4,4'-DDD や 4,4'-DDE の測定によるシステム不活性度の評価に用いました。ベンジジンは塩基性度のプローブとして、ペンタクロロフェノールは酸性度のプローブとして用いました。メソッド 8270D で確立された最低限の性能要件を満たせなければ、システムは分析に不適合と見なされます。

図 6 に、濃度が 25 µg/mL のチューニングスタンダード溶液のクロマトグラムを示します。メソッド 8270D では 50 µg/mL の濃度が推奨されていますが、感度の優れた機器であれば、より低い濃度でも使用可能との補足があります。今回は、カラムのオーバーロードを避けるため、またピーク対称性測定にバイアスをかけないようにするため、25 µg/mL を選択しました。

テーリングファクタ (TF) は、ペンタクロロフェノールおよびベンジジンの酸/塩基性度の決定因子として用いました。メソッド 8270D の要件を基にすると、抽出した定量イオンについてピーク高さの 10 % 位置で測定した TF は 2 以下である必要があります。ペンタクロロフェノールおよびベンジジンの測定したテーリングファクタは、それぞれ 1.0 と 0.8 でした。

4,4'-DDT の分解率 (%) を用いてシステム不活性度を測定しました。メソッド 8270D によると、4,4'-DDD と 4,4'-DDE の抽出イオンのピーク面積合計の合算は 20 % を超えないようにする必要があります。Intuvo 9000 GC では、分解率は 1.4 % でした。

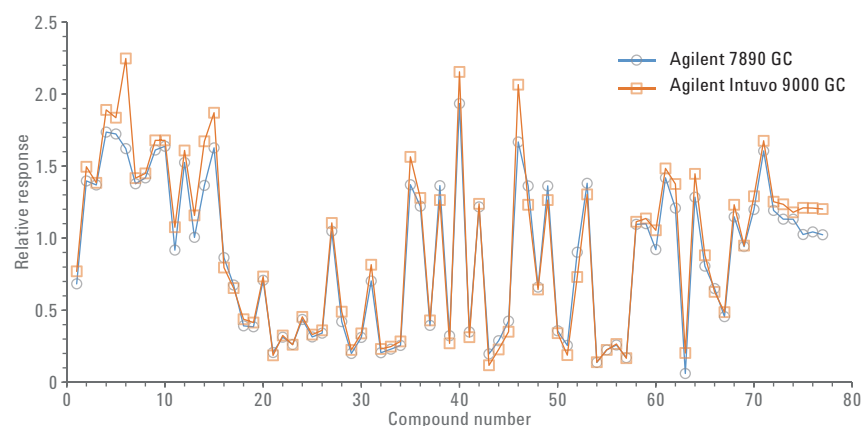


図 5. Agilent Intuvo 9000 GC および Agilent 7890 GC での SVOC の相対レスポンスの比較

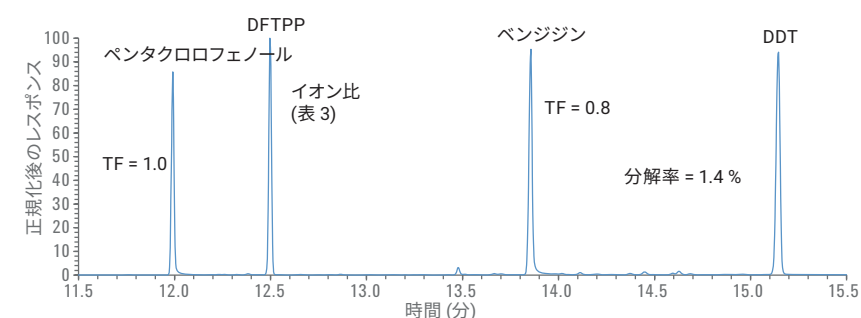


図 6. Agilent Intuvo 9000 GC でのメソッド 8270D チューニングスタンダード溶液のクロマトグラム

表 3 に、測定した DFTPP イオン比と、メソッド 8270D に規定された比率と範囲を示します。測定した比率はすべて、十分に規定の範囲内です。

Intuvo 9000 GC はメソッド 8270D で規定されたシステム適合性の測定基準を十分に満たしました。

キャリブレーション要件

おそらくキャリブレーションは、メソッド 8270D において達成と維持が最も困難な要件です。ターゲット化合物は酸、塩基、中性化合物から成ります。選択した分析対象物のキャリブレーションのタイプおよびキャリブレーション範囲は、主に機器の感度および化合物の性質に基づいています。一部の化合物には表面活性、温度条件または検出効率に対して影響を受けやすい化合物もあります。このため、キャリブレーションでは複数のメソッドが定量に許容されています。

最もシンプルで広く使われているキャリブレーションは、平均レスポンスファクタに基づいたものです。メソッドによると、最低 5 種類の標準レベルを使用し、レスポンスファクタの相対標準偏差 (RSD) は ±20 % 以内である必要があります。図 7 は、77 種類の化合物のうち 57 種類について、14 種類のキャリブレーションレベルを用いて 0.1 から 100 µg/mL の範囲で (No.23 の安息香酸は 4 から 100 µg/mL

の 8 種類のレベルでキャリブレーションをしたために除く) 規定内のパーセント RSD が得られたことを示しています。合計 14 種類のキャリブレーションレベルを用いて各分析対象物の直線範囲を正確に求めました。57 種類の化合物の平均 RSD は 4.98 % でした。

表 3. DFTPP チューニングチェック

ターゲット質量	比較質量	下限 %	上限 %	相対強度 %	合格/不合格
51	442	10	80	31.1	合格
68	69	0	2	0	合格
70	69	0	2	0.4	合格
127	442	10	80	39.4	合格
197	442	0	2	0	合格
198	442	50	100	84	合格
199	198	5	9	6.1	合格
275	442	10	60	22.4	合格
365	198	1	100	4.2	合格
441	442	0	24	15.4	合格
442	442	100	100	100	合格
443	442	15	24	18.7	合格

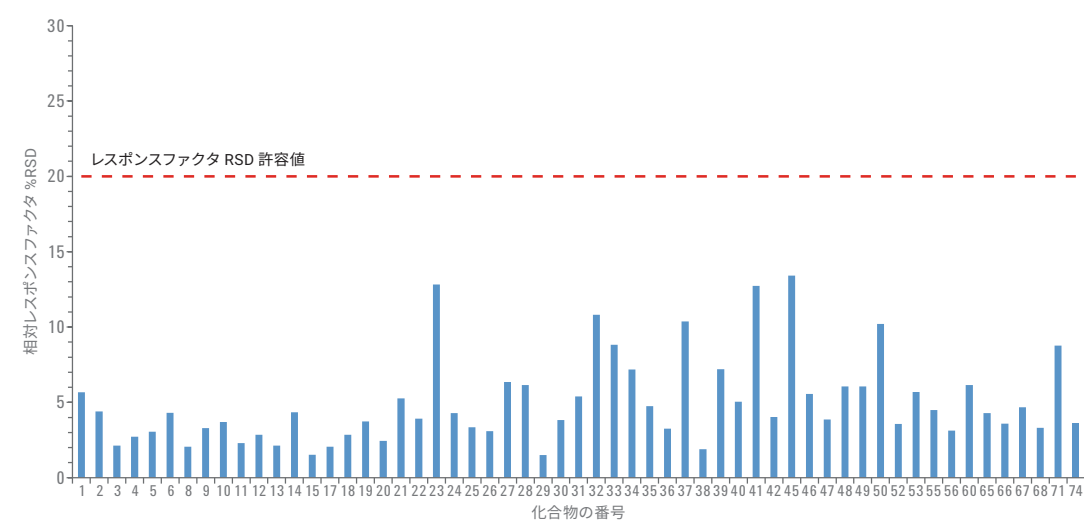


図 7. 100 µg/mL までキャリブレーションした平均レスポンスファクタのパーセント RSD

PAH などの高い感度を持つ化合物は、固定相をオーバーロードさせ、高濃度で検出器を飽和させる傾向があります。今回、キャリブレーション上限を 50 µg/mL に下げて、平均レスポンスファクタを用いてキャリブレーションクライテリアを達成するようにしました。図 8 は、77 種類の化合物のうち 14 種類について、12 種類のキャリブレーションレベルを用いて 0.1 から 50 µg/mL の範囲で (0.8 から 50 µg/mL の 10 種類のレベルでキャリブレーションをした No.69 のベンゾ[a]アントラセンを除く) 規定内のパーセント RSD が得られたことを示しています14 種類の化合物の平均 RSD は 4.10 % でした。

活性が高い化合物や不安定な化合物には、濃度とともにレスポンスファクタが変化する傾向にあるものもあります。メソッド 8270D は、このような分析対象物のキャリブレーションに曲線フィッティングを認めています。このメソッドでは、相関係数 (R) が 0.99 以上で、計算された最低標準溶液の濃度が実際の濃度の ± 30 % 以内の必要があると規定されています。表 4 に、77 種類のうち残りの 6 種類の化合物を、1/x の重み付け係数で重み付き線形最小二乗法回帰を用いてキャリブレーションした結果を示します。すべてのケースで規定のキャリブレーションクライテリアを達成しました。キャリブレーション範囲は、線形モデルを用いてキャリブレーションクライテリアを満たしつつ、きわめて広いダイナミックレンジを得るために選択されたことに注意してください。ダイナミックレンジが狭い場合、あるいはより高次のキャリブレーションモデルを使用した場合は、標準溶液の最低濃度における偏差 (%) はゼロに近い値となります。

マトリックスを使用した実験

Intuvo 9000 GC の耐久性を評価するために、マトリックス注入を繰り返し、性能チェックを実施しました。環境分析ラボでは通常、予防保全のメンテナンス (ライナ交換、カラムトリミングなど) を実施します。これは、カラム

やイオン源の汚染を未然に防ぎ、長期間にわたってシステム適合性やキャリブレーションの完全性を維持するために実施します。

しかし、今回の実験では、不適合またはキャリブレーションミスとなるまでマトリックスサンプルを注入した後、メンテナンス作業により性能が回復するテスト方法を用いました。図 9 にテストスキームのフローチャートを示します。

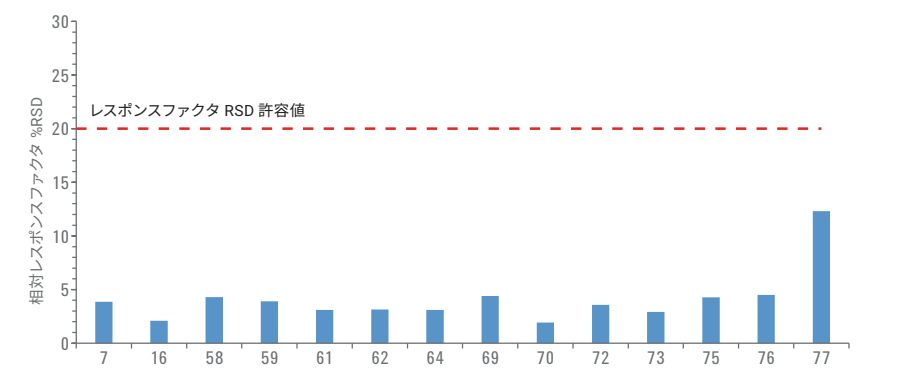


図 8. 50 µg/mL までキャリブレーションした平均レスポンスファクタの パーセント RSD

表 4. 重み付き最小二乗法回帰を用いたキャリブレーション結果

化合物番号	化合物	R ²	キャリブレーション範囲 (ng/mL)	最低標準溶液濃度の誤差 (%) (規定は ±30 %)
43	2,4-ジニトロフェノール	0.9984	1.6-100	23.9
44	4-ニトロフェノール	0.9994	0.8-100	22.9
51	4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール	0.9991	0.8-100	-1.3
54	2,4,6-トリブロモフェノール	0.9997	0.8-100	12.4
57	ペンタクロロフェノール	0.9992	0.8-100	23.4
63	ベンジジン	0.9966	4-100	16.5

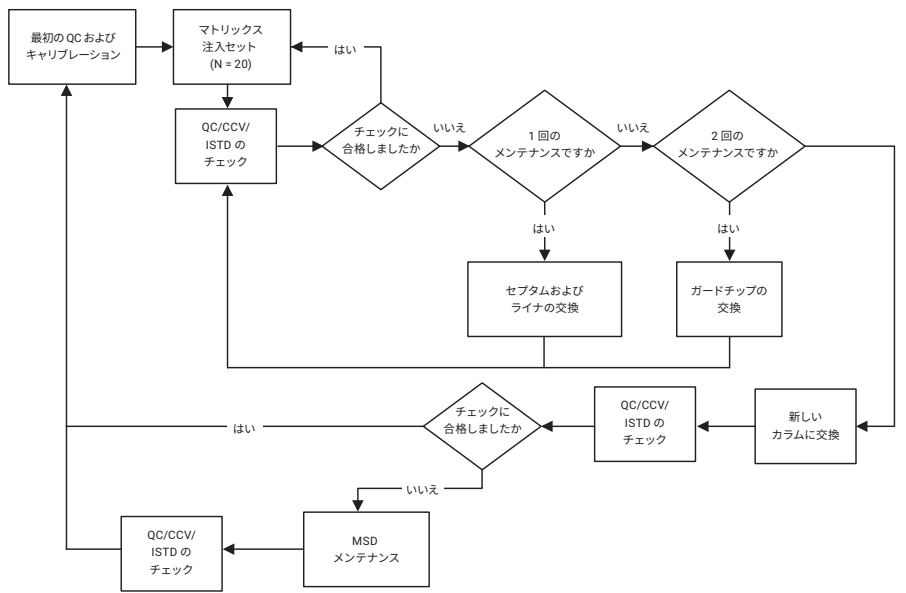


図 9. マトリックスを使用した実験のテストスキーム

テストでは 20 回のマトリックス注入ごとに性能チェックを実施しました。チェックは、メソッド 8270D の仕様に関連する次の 3 つの方法で実施しました。

- **QC:** DFTPP チューニング比の補正、ベンジジンおよびペンタクロロフェノールのテーリングファクタが 2 未満、4,4'-DDT の分解率が 20 % 未満
- **CCV:** キャリブレーションの中間点のドリフトがターゲット化合物の 10 % 以上で ± 20 % 以内
- **ISTD:** 内部標準のピーク面積のドリフトが ± 50 % 以内であることを確認

実験を始めるために、表 1 の化合物および表 2 のメソッド 8270D パラメータを用いてシステムをキャリブレーションしました。マトリックスサンプルは ESC Lab Sciences 社 (テネシー州、マウント・ジュリエット) から入手し、ジクロロメタンで抽出して混合した複数の土壌サンプルから成っています。化合物の抽出物は、ラボで通常検出される最も影響の大きいマトリックスサンプルの代表的なものです。図 10 に抽出物を示します。抽出物是不透明で多くのマトリックス残留物を含んでいることがわかります。



図 10. ジクロロメタン土壌抽出物

実験結果

QC 結果

実験中、合計 680 回のマトリックス注入を行いました。サンプルを 20 回注入するたびに、4,4'-DDT がほぼ完全に分解されるほどマトリックス負荷が高くなりました。プロトコルテストの後、ライナとセプタムを交換してシステムを再テストしました。ライナ交換の後、分解率は 20 % 未満に低下しました (図 11)。

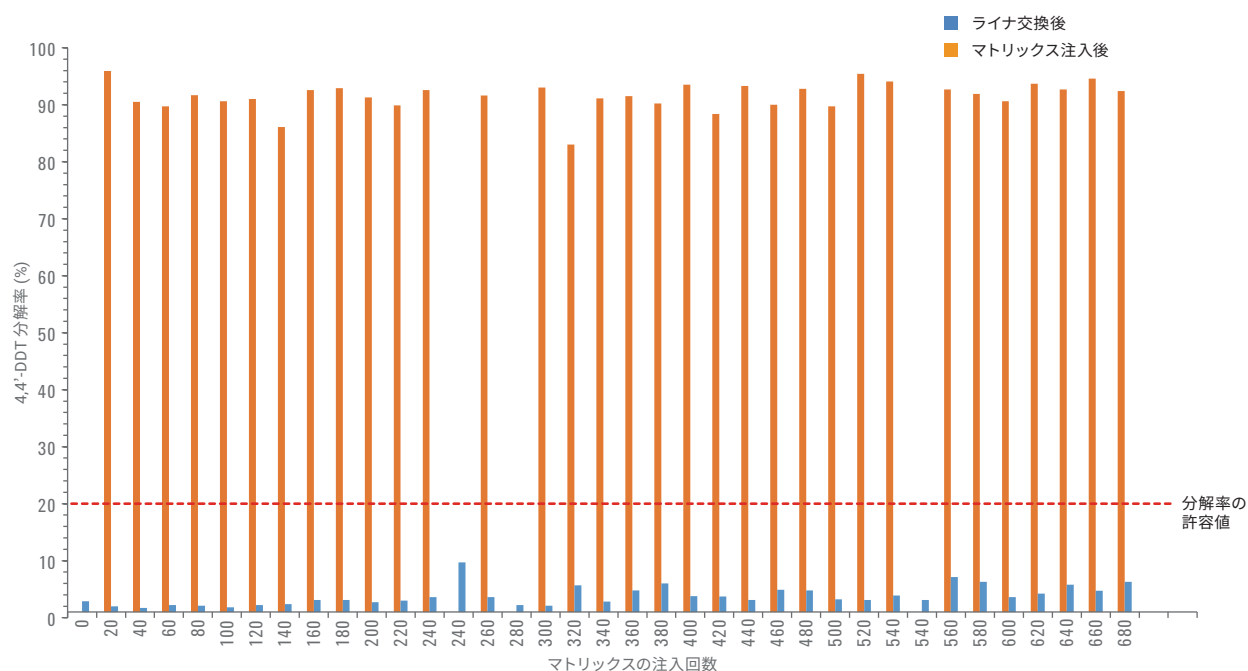


図 11. ライナ交換後 (青) およびマトリックス注入後 (オレンジ) の DDT の分解と回復

図 12 に、土壌抽出物を 20 回注入した後のライナを示します。ガラスウールに蓄積した土壌残留物の層が明らかに見えます。ライナの交換で分解率が 20 % 未満に低下したため、この残留物は 4,4' -DDT の分解が原因であると考えられました。ガラスウールパッキングにより、微粒子汚染からシステムを保護することができました。

QC サンプルには、4,4' -DDT だけではなく、ペンタクロロフェノールとベンジジンも含まれています。図 13 にライナ交換後に測定したペンタクロロフェノールとベンジジンのテーリングファクタを示します。180 回から 240 回のマトリックス注入で、ベンジジンのテーリングファクタは 1.0 から上限値 2 に近い 1.8 に上昇しました。ライナ交換だけでは、テーリングファクタを低下させるには不十分でした。プロトコルテストの後、Intuvo ガードチップを交換し、システムを再テストしたところ、ベンジジンのテーリングファクタは 1.2 に下がりました。520 回の注入後、ベンジジンのテーリングファクタは 1.7 に上昇しました。この場合は、ライナの交換によりテーリングファクタを 1 に低減することができました。

CCV 結果

メソッド 8270D によると、キャリブレーションは 12 時間ごとに、キャリブレーション範囲の中間点で標準溶液を注入して確認する必要があります。曲線のキャリブレーションを確認するには、計算した濃度が実際の濃度の $\pm 20\%$ 以内である必要があります。 20% を超える化合物が $\pm 20\%$ のキャリブレーションチェックを満たさない場合、システムは不適合と見なされ、是正措置が必要となります。今回の実験では、77 種類のターゲット化合物とサロゲート化合物について、是正措置の許容値をより厳しい失敗率 10% (すなわち、7 化合物が CCV に失敗) としました。図 14 に CCV 結果を示します。マトリックスを 20 回注入するたびに、キャリブレーションに失敗する化合物の数が 10% の許容値を超えます。ライナの交換後、キャリブレーションに失敗する化合物の数は 10% 未満に下がりました。



図 12. 20 回のマトリックス注入後のガラスウール入りライナ

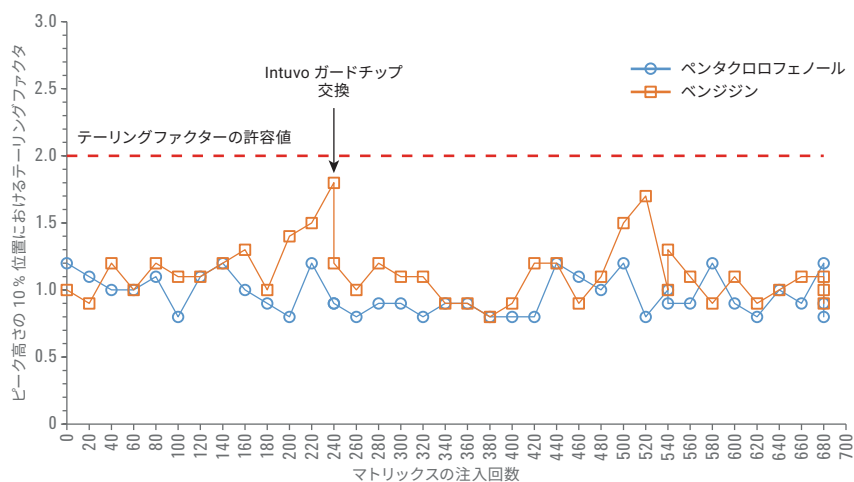


図 13. ライナ交換後のペンタクロロフェノールおよびベンジジンのテーリングファクタ測定

図 14 は、ベンジジンのテーリングファクタが引き金になった (図 13)、240 回のマトリックス注入後の Intuvo ガードチップの交換も示しています。図 14 に示すように、1 つの化合物、ヘキサクロロシクロペンタジエンが Intuvo ガードチップの交換後も CCV チェックに失敗しました。パーセント誤差は -31.3 % から -26.7 % に下がりましたが、Intuvo ガード

チップの交換がパーセント誤差を 20 % 未満に下げることができませんでした。マトリックスに対するこの化合物の感度は、Intuvo ガードチップの交換の頻度を定めるための指標として使用できます。図 15 に、マトリックスのインジェクション回数に対してヘキサクロロシクロペンタジエンの CCV チェックをプロットしたものを示します。

このデータから、マトリックスを 60 回注入して Intuvo ガードチップを 1 回交換するたびに、予防保全のメンテナンスを実施するのが適当であることがわかります。抽出物には多くのマトリックス残留物が含まれることを考慮すると、この Intuvo ガードチップの交換回数がほとんどの土壌マトリックスに適していると考えられます。

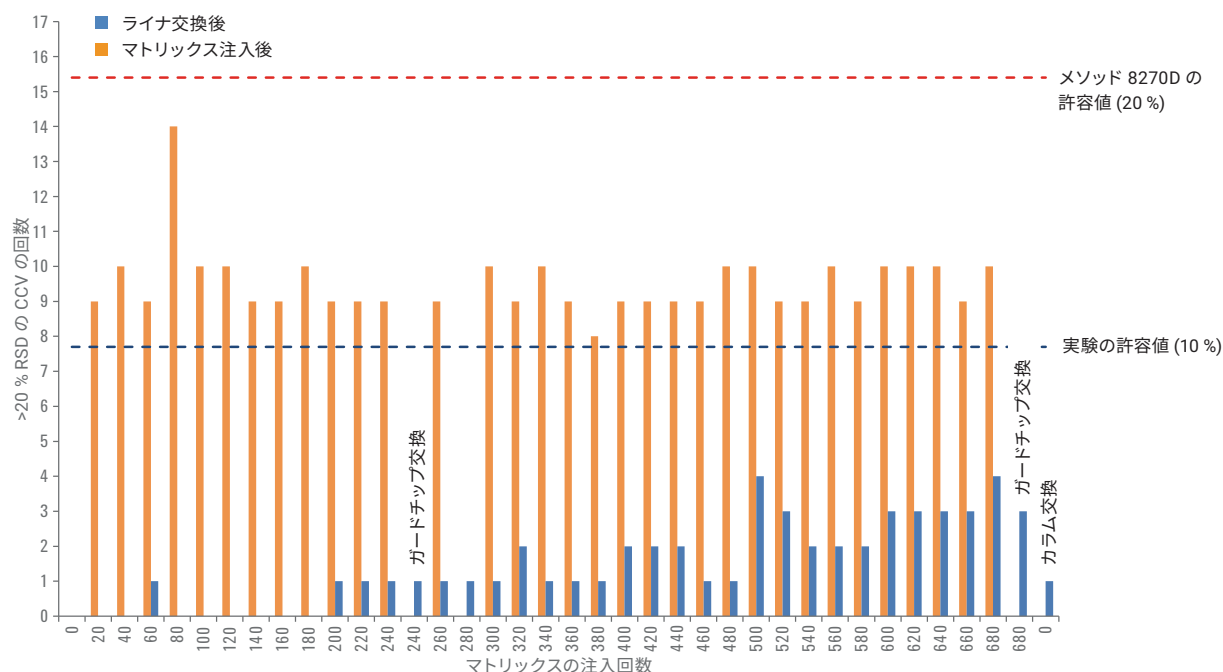


図 14. ライナ交換後 (青) およびマトリックス注入後 (オレンジ) の CCV 失敗回数

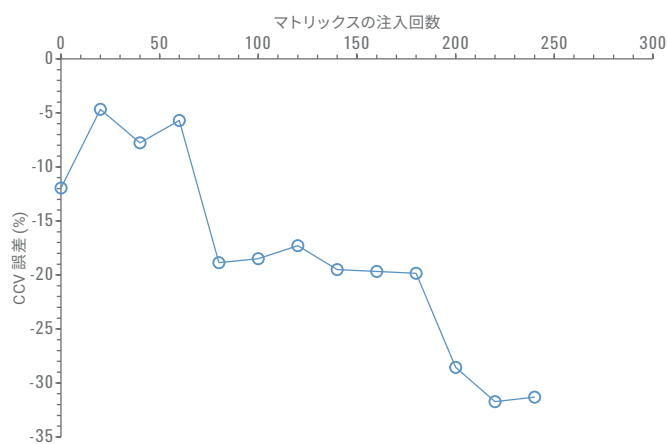


図 15. ヘキサクロロシクロペンタジエンでの CCV チェックのパーセント誤差

影響の大きいマトリックスをロードしてシステムの汚染のレベルを測定するために、マトリックス注入を続けました。680 回以内の注入で 10 % のスレッショールドに達しませんでした。実験を終了しました。図 14 は、680 回目の注入後、ライナの交換により CCV の失敗が 10 回から 4 回に下がったことを示しています。Intuvo ガードチップの交換でさらに 4 回から 3 回の CCV 失敗に減りました。カラムを交換することでシステムが完全に回復しました。カラム交換後にキャリブレーションに失敗した化合物はベンジジンのみで、最初のキャリブレーション以上のレスポンスが得られました (図 16)。このことから、CCV の失敗の原因はカラムにあり、流路やイオン源ではないことが示されました。

ISTD 結果

メソッド 8270D では内部標準の面積のばらつきが 2 倍を超えないように規定されています。超えた場合は、システムは分析に不適とされ、是正措置が必要です。内部標準のレスポンスの低下は通常、イオン源の汚染により生じます。図 17 に、ライナの交換後、680 回の注入における内部標準の正規化後の面積を示します。実験を通して内部標準の面積は規定範囲内でした。

Agilent 7890A GC との比較

評価基準として、図 9 に示したプロトコルで 3 つの同様のマトリックスを使用した実験を、5977 MSD を接続した 7890A GC で実施しました。その結果を表 5 に示します。興味深いことに、5977 MSD を接続した 7890A GC の挙動は、Intuvo 9000 GC と大きく異なるよ

うでした。カラム番号 1 と 3 における失敗は、ISTD レスポンスが 50 % 未満に下がり (イオン源のクリーニングにより回復)、CCV チェックの失敗率が 10 % 以上となった (注入ロメンテナンスまたはカラムトリミングでも回復せ

ず) ことによります。カラム 2 における失敗は CCV チェックの失敗率が 10 % 以上となったためです。

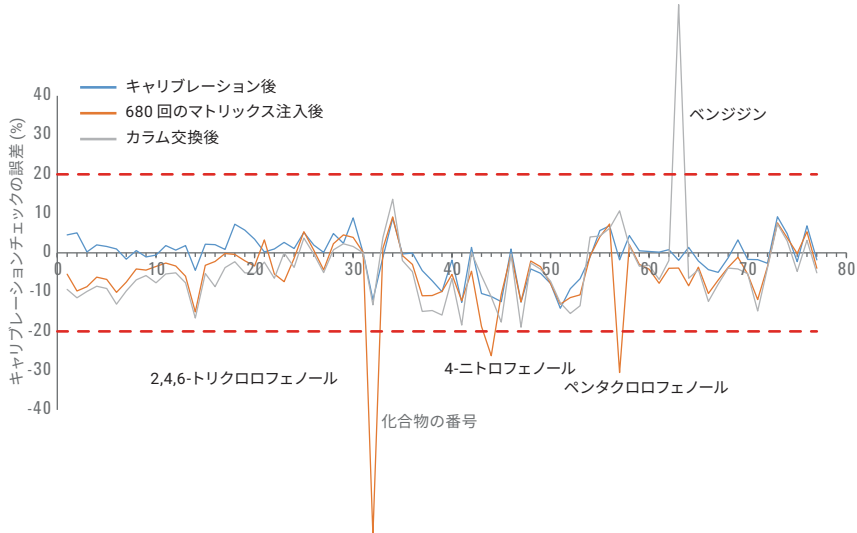


図 16. 最初のキャリブレーション後、680 回のマトリックス注入後、カラム交換後のキャリブレーションチェック

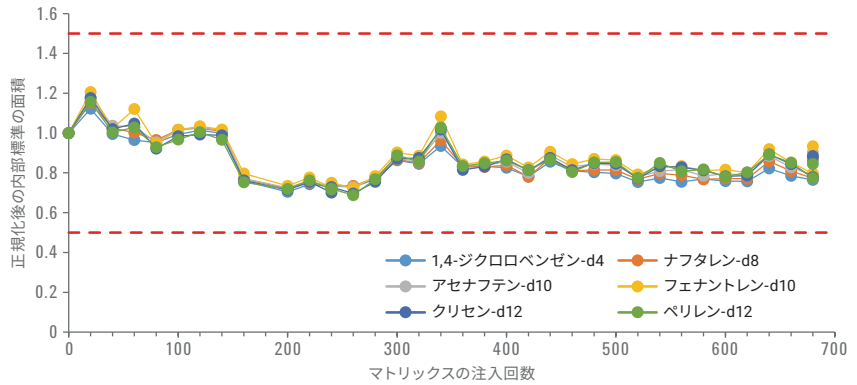


図 17. 680 回のマトリックス注入における正規化後の内部標準のピーク面積

表 5. Agilent 5977 MSD を接続した Agilent 7890A GC で測定した結果

カラム番号	ライナおよびセプタムの交換回数	注入ロシールの交換回数	カラムトリミング回数 (それぞれ 30.5 cm)	マトリックスの注入回数の合計
1	12	2	6	240
2	4	2	5	80
3	6	3	4	120

Intuvo 9000 と 7890 GC で実施したメンテナンスの他の違いは、7890 GC で行うカラムトリミングと比べて、Intuvo 9000 GC で行う Intuvo ガードチップの交換はより迅速で正確にできることです。さらに、7890 GC のカラムトリミングでは、カラムの十分な部分を切除した後、リテンションタイムウィンドウの再調整が必要です。この作業は Intuvo ガードチップの交換では必要ありません。図 18 に、7890 GC のカラムを 30.5 cm トリミングした場合と比較した Intuvo 9000 GC の Intuvo ガードチップの交換後のリテンションタイムの変化を示します。7890 GC のカラムのトリミング後は明らかにリテンションタイムがシフトしましたが、Intuvo 9000 GC の Intuvo ガードチップ交換では重ね表示によりほぼ同一であることがわかります。

結論

今回の実験では、SVOC の分析に対する Agilent Intuvo 9000 GC の適合性を実証しました。Intuvo 9000 GC は、US EPA メソッド 8270D で規定されている性能要件を簡単に満たすことができます。Intuvo 9000 GC は、相対リテンションタイムと相対レスポンスに関する結果が Agilent 7890 GC と同等でした。また、土壌抽出物を繰り返し注入した結果、実質的なマトリックスの課題に対する耐久性とメンテナンスのしやすさという点において、Intuvo 9000 が 7890 GC システムより優れていることがわかりました。Intuvo ガードチップ交換は、メンテナンス時間の点においても、カラムトリミングより良い方法で、リテンションタイムの調整の必要がありません。

謝辞

本実験にご尽力いただきました John Romesburg 氏、混合抽出物をご提供いただきました ESC Lab Sciences、環境分析の専門家である Michael Szelewski 氏に感謝します。

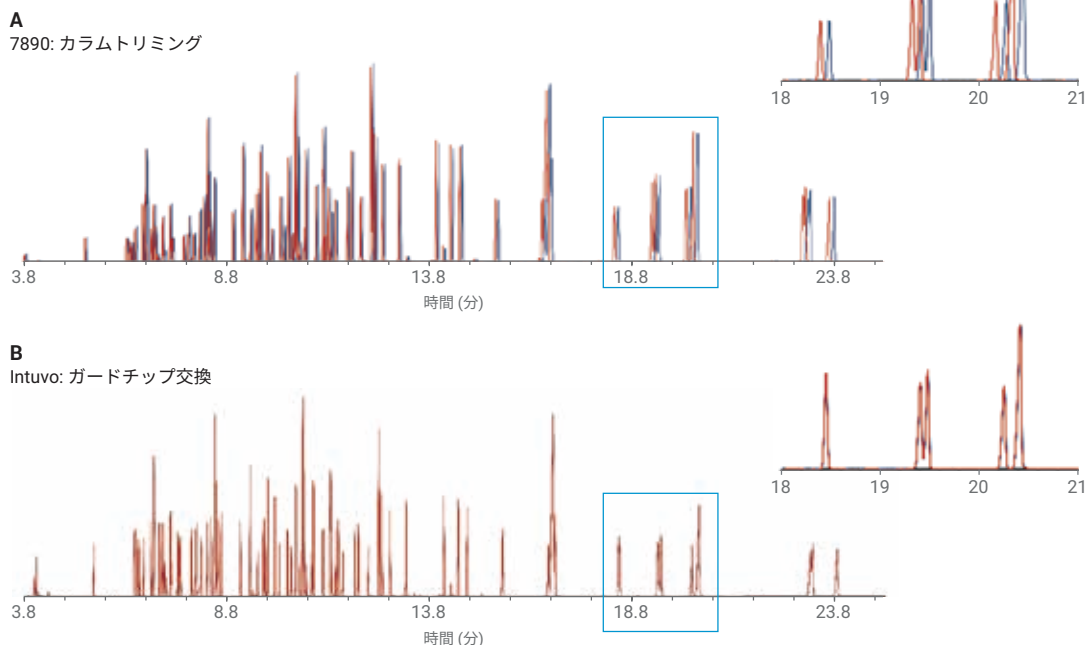


図 18. 7890 でのカラムトリミングと Intuvo 9000 でのガードチップの交換の比較

参考文献

1. Padilla-Sánchez, J.
A.; Plaza-Bolaños, P.;
Frenich, A. G. Applications
and Strategies Based on Gas
Chromatography-Low-Resolution
Mass Spectrometry (GC-LRMS)
for the Determination of Residues
and Organic Contaminants in
Environmental Samples. In *Advanced
Techniques in Gas Chromatography-
Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-
TOF-MS) for Environmental Chemistry*;
Ferrer, I.; Thurman, M. Eds.; Elsevier
Oxford, 2013; Vol. 61, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds
by Gas Chromatography/Mass
Spectrometry (GC/MS); Method
8270D; *United States Environmental
Protection Agency*, Revision 4,
February **2007**.

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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016, 2018

Printed in Japan, August 30, 2018

5991-7256JAJP