

Agilent J&W Select PAH GC カラムと Agilent Intuvo 9000 GC による EU および EPA の PAH 分析の再現性向上

著者

Vanessa Abercrombie
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 7890 GC と Agilent Intuvo 9000 GC で Agilent Select PAH GC カラムを使用して、25 種類の多環芳香族炭化水素 (PAH) を分析します。欧州連合 (EU) と米国環境保護庁 (EPA) では、24 種類の PAH を組み合わせたリストを、必須の分析対象成分として定めています。これにトリフェニレンを追加して、25 種類の分離困難な異性体のリストを作成しました。これらの化合物を検出、分離するには、Select PAH GC カラムとともに、選択イオンモニタリング (SIM) モードでの MS 検出を使用する必要があります。Intuvo ガードチップを使用すれば、リテンションタイムの安定性と注入間の再現性を高めることができます。

はじめに

EU と US EPA で分析が必須となっている PAH のリストには、24 種類の化合物の組み合わせが含まれます。これらの成分には異性体が含まれるため、クロマトグラフィーでの分析が困難です。これら 24 種類の PAH 化合物の分離を最適化するため、Select PAH GC カラムは芳香族セレクトで修飾されてきました。マトリックス濃度が高いため、サンプルを前処理して GC システムに注入する際に注意が必要です。サンプルを前処理しても、ピーク形状、感度、全体性能を維持するには頻繁なメンテナンスが必要になります。

サーモンオイル中の PAH の分析は、システムの全体性能をテストできる分析タイプの一例です。サーモンオイルの高マトリックスと、EPA と EU で求められる低い検出下限が、分析上の課題となります。サーモンオイル中の PAH は石油由来や燃焼由来で、水源中の石油成分の蓄積によって魚介類が汚染される可能性があります。1 ng/mL 程度の PAH 濃度でも問題となる可能性があるため、正確に検出するには堅牢で効率的な分析メソッドが必要です。

7890 GC などの従来の GC では、感度が低下すると、まずフロントエンドメンテナンスを実行して回復する必要があります。このメンテナンスの後に、カラムのフロントエンドから約 1 m クリッピングしてセブタム、ライナ、ゴールドシールを交換すると、感度が回復します。ただし、リテンションタイムは少し前にシフトします。SIM 検出を必要とする高感度メソッドの場合、リテンションタイムシフトによって、分析メソッドで SIM ウィンドウの更新が必要な場合があります。

Intuvo 9000 GC では、化合物の分離に、従来の空気浴オープンに代わりに平面的なカラム、ダイレクトヒーティング、金属マイクロ流体チャンネルを使用します。Intuvo 9000 の注入口では、ゴールドシールの代わりに簡単に交換できる Intuvo ガードチップが使用されます。ガードチップはゴールドシールとガードカラムの機能を持つ金属マイクロ流体技術部品で、光路長が同じであるため、交換後も一定のリテンションタイムを維持できます。

実験方法

試薬と実験方法

スプリット/スプリットレス注入口付き 7890 GC、スプリット/スプリットレス注入口付き Intuvo 9000 GC、Agilent 5977B GC/MSD、および Agilent 7693A シリーズオートサンブラと Agilent MassHunter ソフトウェアを用いて GC/MSD 分析を実施しました。

7890 GC 分析条件	
カラム	Agilent J&W Select PAH, 30 m × 0.25 mm, 0.15 mm (p/n CP7462)
キャリア	ヘリウム、定流量、1.2 mL/min
オープン	70 °C (0.7 分間)、 85 °C/min で 180 °C まで昇温 (0.0 分間)、 3 °C/min で 230 °C まで昇温 (7.0 分間)、 28 °C/min で 280 °C まで昇温 (10 分間)、 14 °C/min で 330 °C まで昇温 (3.0 分間)
注入口	スプリットレスモード、300 °C
注入口ライン	ウルトライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ガラスワール (p/n 5190-2293)
GC/MSD	7890B GC、5977 GC/MSD 付き
サンブラ	7693 オートサンブラ

Intuvo 9000 GC 条件	
カラム	Agilent J&W Select PAH Intuvo GC カラムモジュール、30 m × 0.25 mm, 0.15 mm (p/n CP7462-INT)
キャリア	ヘリウム、定流量、1.2 mL/min
オープン	70 °C (0.7 分間)、 85 °C/min で 180 °C まで昇温 (0.0 分間)、 3 °C/min で 230 °C まで昇温 (7.0 分間)、 28 °C/min で 280 °C まで昇温 (10 分間)、 14 °C/min で 330 °C まで昇温 (3.0 分間)、
注入口	スプリットレスモード、300 °C
注入口ライン	ウルトライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ガラスワール (p/n 5190-2293)
ガードチップ	ガードチップ、Intuvo スプリット/スプリットレス (p/n G4587-60565)、300 °C 等温
バス温度	300 °C
GC/MSD	Intuvo 9000 GC、5977 GC/MSD 付き
サンブラ	7693 オートサンブラ

サンプル前処理

クラス A のガラス器具とピペットを用いて、GC EU PAH 標準 (p/n 5190-0487)、US-EPA 混合物 (p/n 8500-6035)、トリフェニレン (Sigma-Aldrich) を個別に 20 mg/mL の濃度になるまで希釈しました。これらの溶液を、全 24 種類の規制対象 PAH とトリフェニレンの最終濃度が 1 ~ 2 mg/mL になるまで混合しました。

市販のサーモンオイルをジクロロメタン (DCM) (Sigma-Aldrich) で 1:10 に希釈し、7890 GC と Intuvo 9000 GC で Select PAH GC カラムを用いて分析しました。サーモンオイルを 50 回注入するたびに、1 ~ 1,000 ng/mL の濃度の PAH 化合物の標準試料を注入しました。カラムメンテナンスを実行して感度を維持しました。

消耗品	
バイアル	2 mL、スクリュートップ、茶色、ラベル付、認定、(p/n 5182-0716、100 個入り)
バイアルキャップ	9 mm 青色スクリュューキャップ、PTFE/RS (p/n 5185-5820、500 個入り)
セプタム	ブリード/温度最適化 (BTO)、11 mm セプタム (p/n 5183-4757、50 個)
ゴールドシール (7980)	ウルトライナートゴールドシール (p/n 5190-6145、10 個)
ガードチップ	ガードチップ、Intuvo スプリット/スプリットレス (p/n G4587-60565)
フローチップ	Intuvo 注入口チップ (p/n G4581-60031) フローチップ、Intuvo、D2-MS (p/n G4581-60033) フローチップ、Intuvo、固定済み HES MS テール (p/n G4590-60109)
注入口/MSD (7890)	85:15 ポリイミド: グラフアイトフェラル (p/n 5062-3508、10 個)
注入口/MSD (Intuvo)	ポリイミド Intuvo ガスケット (p/n 5190-9072)

MSD SIM パラメータ

ピーク	成分	CAS	SIM グループ	m/z	Q1	Q2	EU 15+1	EPA
1	ナフタレン	91-20-3	1	128				X
2	アセナフチレン	208-96-8	1	152				X
3	アセナフテン	83-32-9	1	154	128	152		X
4	フルオレン	86-73-7	1	166				X
5	フェナントレン	85-01-8	2	178	76			X
6	アントラセン	120-12-7	2	178	76			X
7	フルオランテン	206-44-0	3	202	101			X
8	ピレン	129-00-0	3	202	101			X
9	ベンゾ(c)フルオレン	205-12-9	3	216			X	
10	ベンゾ(a)アントラセン	56-55-3	4	228	226	113	X	X
11	シクロペンタ(c,d)ピレン	27208-37-3	4	226	113		X	
12	トリフェニレン	217-59-4	4	228	226	113		
13	クリセン	218-01-9	4	228	226	113	X	X
14	5-メチルクリセン	3697-24-3	4	242	226		X	
15	ベンゾ(b)フルオランテン	205-99-2	5	252			X	X
16	ベンゾ(k)フルオランテン	207-08-9	5	252			X	X
17	ベンゾ(j)フルオランテン	205-82-3	5	252			X	
18	ベンゾ(a)ピレン	50-32-8	5	252			X	X
19	インデノ(1,2,3-cd)ピレン	193-39-5	6	276	138		X	X
20	ジベンズ(a,h)アントラセン	53-70-3	6	278	139		X	X
21	ベンゾ(g,h,i)ペリレン	191-24-2	6	276	138		X	X
22	ジベンゾ(a,i)ピレン	191-30-0	7	302			X	
23	ジベンゾ(a,e)ピレン	192-65-4	7	302			X	
24	ジベンゾ(a,i)ピレン	189-55-9	7	302			X	
25	ジベンゾ(a,h)ピレン	189-64-0	7	302			X	

結果と考察

25 種類の PAH 化合物の分離は困難な場合がありますが、図 1 は Select PAH GC カラムと SIM モードの質量スペクトル採取により、異性体を分離できることを示しています。サー

モンオイルのような高脂質マトリックスは、適切に前処理しないと分析が困難となる場合があります。DCM などの従来の溶媒で希釈しても、流路にマトリックスが蓄積する可能性があります。

図 2 は、DCM で 1:10 に希釈したサーモンオイルの 50 回の注入前後に、50 ng/mL の標準試料を注入した結果です。

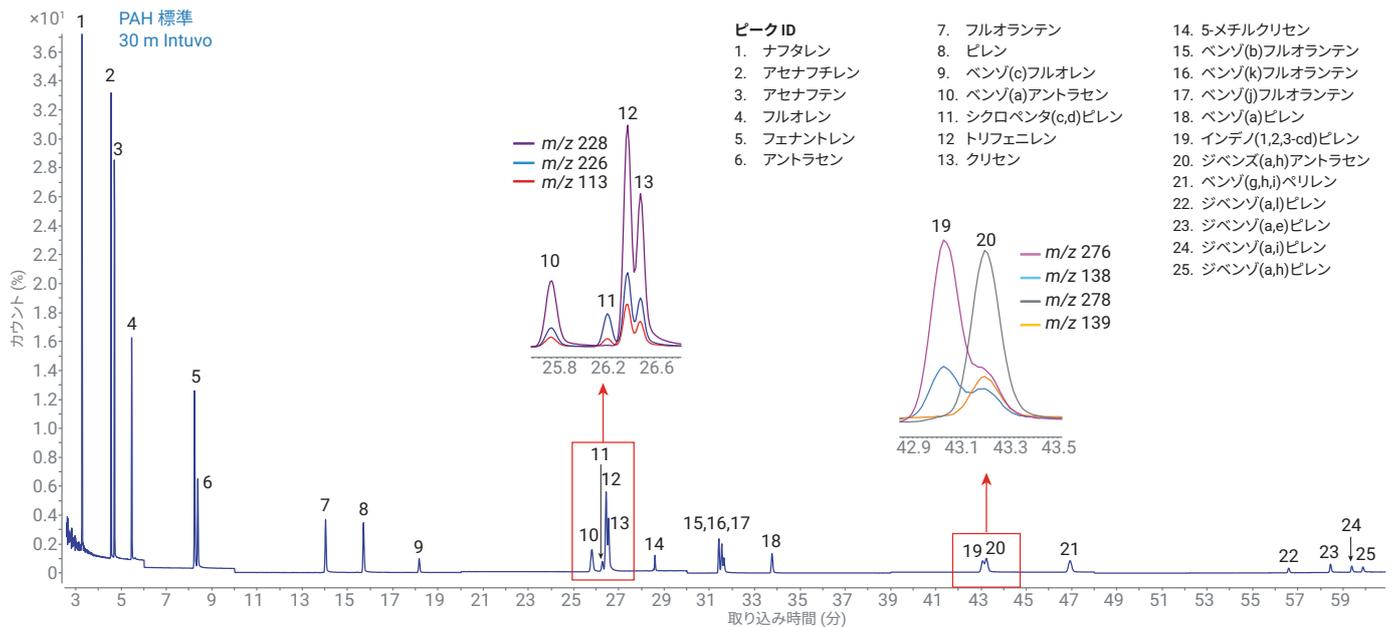


図 1. 25 種類の PAH 化合物の 50 ng/mL の標準試料を 7890 GC と Select PAH GC カラムで分析

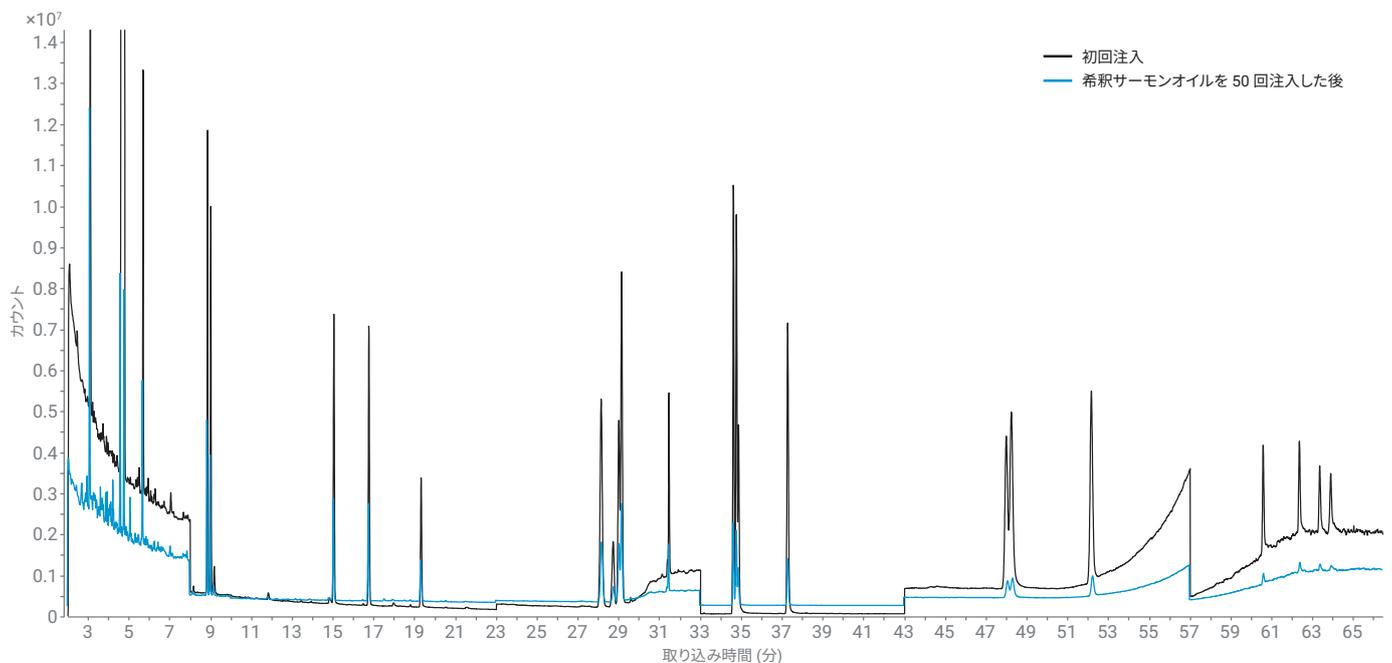


図 2. 希釈したサーモンオイルを 50 回注入した前後に 50 ng/mL の標準試料を 7890 GC で分析

希釈したサーモンオイルを 50 回注入した後には、感度が大幅に低下し、図 3 のように、注入口ライナ、ゴールドシール、セプタム部分に蓄積物が見られます。

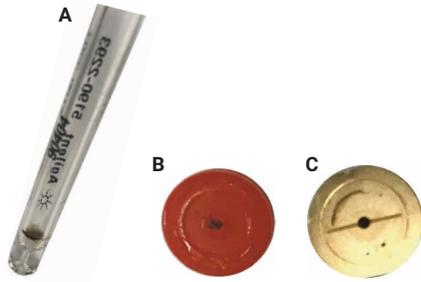


図 3. 希釈したサーモンオイルを 50 回注入した後のライナ (A)、セプタム (B)、ゴールドシール (C)

7890 GC と同じメソッドを、Intuvo 9000 GC にも適用しました (7890 GC がないガードチップは除く)。Intuvo 9000 は平面的なカラムデザインで、クイック接続ができます。

従来の 7 インチケージの 7890 GC 用に設計された Select PAH GC カラムと、平面カラムの Intuvo 9000 用に設計された Select PAH GC カラムで、25 種類の PAH 成分が 100 ng/mL の濃度で含まれる同じ標準試料

を分析しました。Intuvo 9000 と 7890 GC で使用した温度プログラム、圧力設定、カラム相、カラム寸法は同一です。図 4 のように、同一条件下での 2 つのクロマトグラムの時間とピークの高さはほぼ同じです。

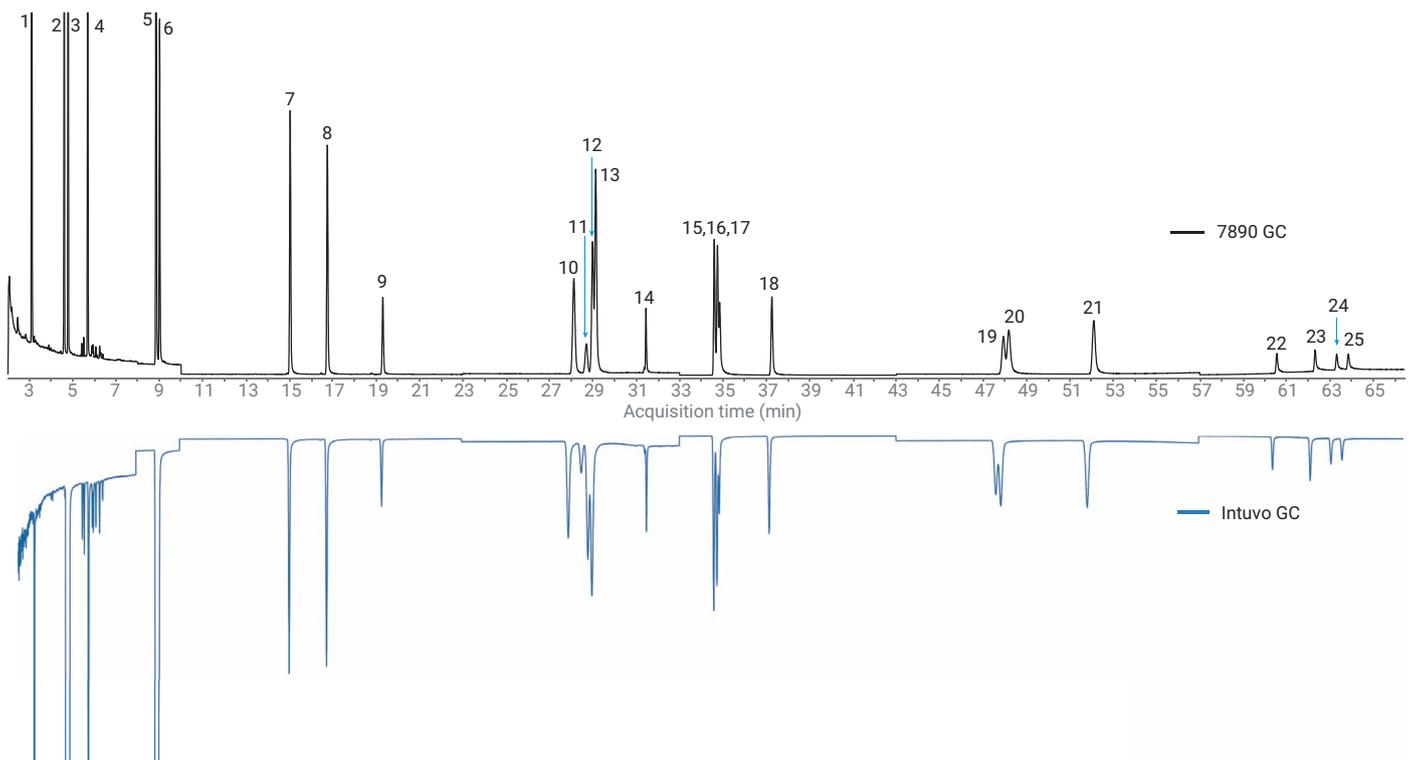


図 4. 25 種類の PAH 化合物の 100 ng/mL の標準試料を 7890 GC と Intuvo 9000 GC で分析

感度回復のため、フロントエンドメンテナンスを実行しました。7890 GC では注入ロライナ、ゴールドシール、セプタムを交換し、カラムを 1 m クリップングしました。Intuvo 9000 では、ガードチップ (同一光路長の金属マイク

ロ流体技術部品) を交換しました。図 5A は 7890 GC でフロントエンドメンテナンスを実施した後の成分のリテンションタイムシフトです。これに対し、Intuvo 9000 GC でガードチップを交換した場合はリテンションタイムシフト

が発生していません (図 5B)。リテンションタイムを維持できると、サーモンオイルなどの高脂質マトリックスに含まれる PAH 化合物の分析の再現性が向上します。

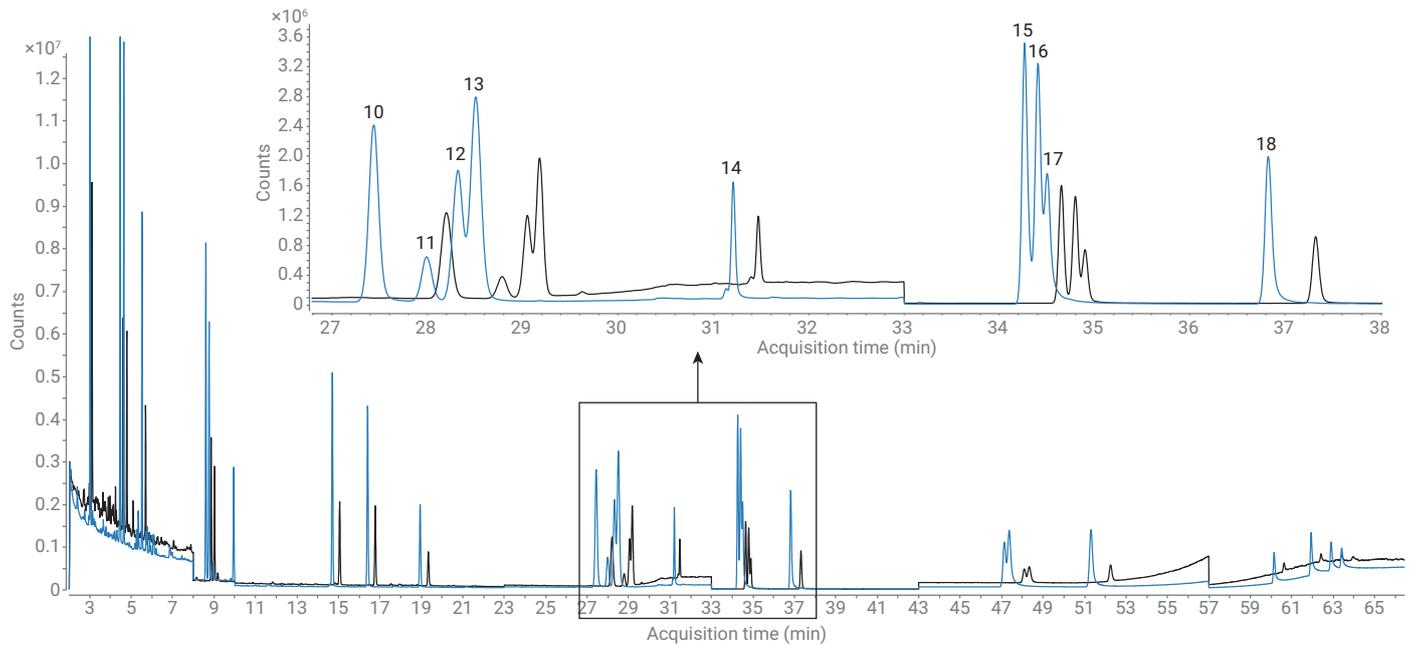


図 5A. 7890 GC のフロントエンドカラムメンテナンスの前後に、25 種類の PAH 化合物の 50 ng/mL の標準試料を分析

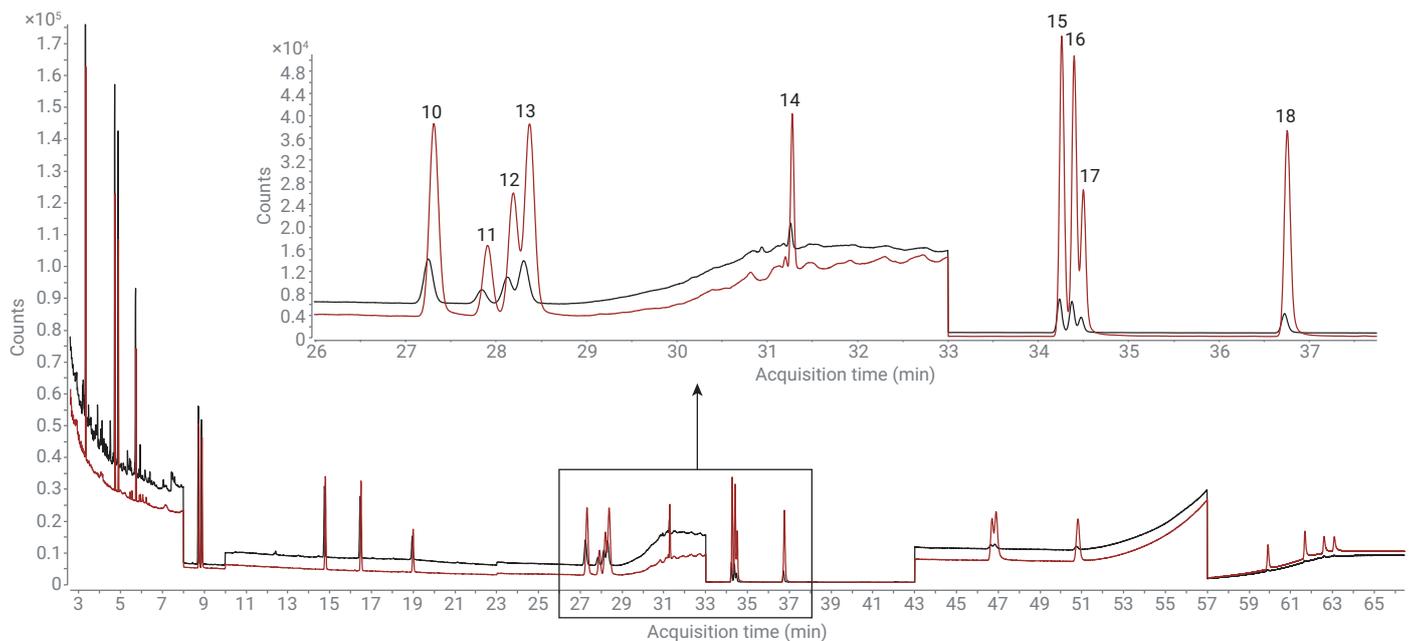


図 5B. フロントエンドカラムメンテナンスの前後に、25 種類の PAH 化合物の 50 ng/mL の標準試料を Intuvo 9000 GC で分析

結論

従来の 7890 GC と Intuvo 9000 GC で Select PAH GC カラムを使用すると、25 種類の PAH 化合物で優れた分離能を達成できます。Intuvo 9000 の金属マイクロ流体ガードチップを交換すると、フロントエンドメンテナンス後のリテンションタイムが安定します。

参考文献

1. Lynman, K. PAH Analysis with High Efficiency GC Columns: Column Selection and Best Practices. *Agilent Technologies*, publication number 5990-8572EN, **2010**.
2. Lucas, D.; Zhao, L. PAH Analysis in Salmon with Enhanced Matrix Removal. *Agilent Technologies*, publication number 5991-6088EN, 2015.
3. Oostdijk, J. Separation of 54 PAHs on an Agilent J&W Select PAH GC Column. *Agilent Technologies*, publication number SI-02232, **2010**.

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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, April 10, 2019
5994-0877JAJP

