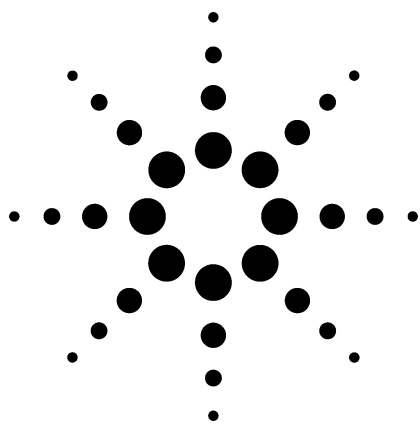




新 Agilent 5975 inert 質量分析計と パージ & トラップ/GC による 水中揮発性有機化合物分析 に使用する eMethod の開発 アプリケーション

環境

著者

Philip L. Wylie
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA
(電子メール: phil_wylie@agilent.com)

要旨

新しい Agilent G1701DA (バージョン2.0.00) ソフトウェアでは、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) の分析メソッドを、わずか数ステップの操作で単一のパッケージにまとめることができ、類似の構成を持つ他の GC/MS システムに容易にメソッドを移植して使用できます。eMethods の持つ真の可搬性は、移植後の装置で個々のパラメータをすべて入れ直す面倒な操作を必要とせず、あらゆる場所に置かれた装置でメソッドを共有できることです。リテンションタイムロッキング (RTL) 機能により、キャリブレーションファイル (保持時間ウィンドウも含む) や複雑な SIM (選択イオン検出) メソッドは、保持時間の編集を必要とせずに移植できます。このアプリケーションノートでは、米国環境保護庁 (USEPA) 8260B による、水中揮発性有機化合物 (VOCs) の分析方法について説明します。8260B Method の範囲内で、この方法はパージ & トラップ (P&T)/GC/MS 装置を使用する多くの VOC 分析に応用できます。eMethod は Agilent のウェブサイト www.agilent.com/chem/eMethods から直接ダウンロードできます。ChemStation の新機能「eMethod Import」を使って、使用するメソッドと関連するパラメータをすべて一括してロードすることができます。パージ & トラップの個々のパラメータは自動的にインストールされませんが、P&T メソッドは eMethod に含まれています。

はじめに

GC/MS メソッドはたいてい 1 つの装置で開発して発表され、しばしば他の研究所の異なる装置にも移植して使用されます。これまでは移植先の装置で、キャリブレーションテーブルや SIM テーブルを含め、すべての GC パラメータと MS パラメータを最初から入れ直す必要がありました。入れ直したとしても、通常は保持時間 (RT) が装置により異なるため、キャリブレーションテーブルや SIM テーブルは再度作り直しが必要でした。メソッドをメディアにコピーして他のシステムに再コピーすることはこれまでも可能でしたが、装置の構成が異なる場合には手間の掛かる複雑なプロセスとなります。

新しい Agilent G1701DA (バージョン2.0.00) ソフトウェアの新機能では、GC/MS メソッドを一括してそっくりインポート (読み込み) およびエクスポート (書き出し) できるようになりました。GC および MS の諸設定、キャリブレーションテーブル、SIM テーブルおよび RTL キャリブレーションファイルを含むすべての電子パラメータは、それぞれ eMethod の一部としてエクスポートされます。eMethod は、ウェブサイトや電子メール添付または記憶メディアにより配布することができます。インストールは数分程度で簡単です。通常、インストール先では最初にメソッドを再ロックしてから、リキャリブレーションを実行します。メソッド開発者が、注入口ライナの種類など電子的に記録されていないパラメータを注記しておく“Notes”も含まれています。

このアプリケーションノートでは、Agilent 6890N GC および新 5975 inert MSD と Velocity XPT パージ & トラップ (P&T) サンプルコンセントレータの組合せによる水中に溶存した 60 種類の VOC 化合物分析に使用する eMethod について説明します。この eMethod には、スキャンモードにおける適切なターゲットイオンおよびクオリファイイオンのキャリブレーションテーブル、すべての分析対象化合物のロックされた RT、RTL キャリブレーションファイルおよび SIM/スキャン同時測定モードで使用する相補的な SIM メソッドが含まれています。



Agilent Technologies

U.S. EPA Method 8260B [1] は、地表水、スラッジ、土壌および底質、濾滓、使用済み活性炭、使用済み触媒などのマトリックスに含まれる VOC 分析の一般的な分析メソッドです。この Method は、GCで分離し質量スペクトルにより検出する (GC/MS) ターゲット VOC の分析のみに使用します。この Method には、分析者が分析マトリックスに適した他のU.S. EPAのサンプル導入メソッドを参照するよう言及しています。Method 8260B は P&T と組み合わせて、環境分析ラボで、地表水や廃水中の VOC 分析に広く使用されています。飲料水分析に関する類似のメソッドは EPA Method 524.2 [2] に記載されています。

このアプリケーションシリーズの前報では、USEPA の BFB 要件 [3] に対応するチューニングと P&T/GC/MS メソッドの最適化について述べました [4]。本報では、メソッドの最適化に関する幾つかの補足的考察と、eMethod に含まれている最新のキャリブレーションデータについて報告します。

実験

標準品、試薬類およびバイアル

高純度の B&J 社製メタノールは Honeywell Burdick & Jackson Co. (Muskegon, MI) から入手しました。キャリブレーションサンプル、スパイク液、チューン評価サンプルおよび安定性テストサンプルの調製に使用した標準品混合液は、AccuStandard (New Haven, CT) から購入しました。これらの標準品混合液には下記の化合物が含まれます: 60 種類の VOC 測定対象化合物をそれぞれ濃度 2000 $\mu\text{g/mL}$ で含むメタノール溶液の Part No. M-502-10X-Pak および p-ブロモフルオロベンゼン、クロルベンゼン-d5、ジブロモフルオロメタン、1,4-ジクロルベ

ンゼン-d4、1,2-ジクロルエタン-d4、フルオロベンゼン、およびトルエン-d8 をそれぞれ 2000 $\mu\text{g/mL}$ の濃度で含む p/n M-8260A/B-IS/SS-10X-PAK。標準サンプルおよびテストサンプルの調製には VOC-フリー水を使用しました。TraceClean の 40-mL (表示および実容量は 43 mL) VOA バイアル (p/n 15900-022) は、VWR Scientific (West Chester, PA) から購入しました。

キャリブレーション標準およびスパイク液の調製

100-mL メスフラスコを使用し、キャリブレーション標準液 (60 種類の VOC を含む) 25 μL と内部標準/サロゲート混合液 25 μL をスパイクして、各キャリブレーションレベルについて二次希釈スパイクのメタノール溶液を調製しました。メスフラスコを5回転倒して溶液を混合し、溶液を 2 本の 43-mL の VOA バイアルに注意しながら注ぎました。

表 1 に 7 レベルのキャリブレーション標準について調製方法を示します。内部標準およびサロゲートスパイク液は 2000 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液 40 μL をメタノールで 1.0 mL に希釈して調製しました。各サンプルおよびキャリブレーション標準はこの溶液をスパイクして 20 $\mu\text{g/L}$ にしました。

装置と分析条件

P&T 装置とその設定条件を表 2 に示します。P&T 装置は別のソフトウェアで制御されるため、そのパラメータは eMethod のインポートで自動的に設定されず、手入力する必要があります。次の P&T オプション (DryFrow トラップ、自動による内部標準の添加、サンプル加熱、ドライパージおよびサンプルのクライオフォーカシング) は使用しません。表 2 に示すメソッドは、TekLink 2.4 P&T コントロールソフトウェアに標

表 1 キャリブレーションサンプルの調製方法

A	B	C	D	E
キャリブレーションレベル ($\mu\text{g/L}$)*	2000 $\mu\text{g/L}$ VOC 標準液の容積 (μL)**	メタノールでこの容量に希釈 (mL)***	2 次希釈液の濃度 (ng/ μL)****	100 mL の容量フラスコへスパイクする量 (μL)*****
1	50	25	4	25
2	40	10	8	25
5	50	5	20	25
20	40	1	80	25
50	40	0.4	200	25
100	40	0.2	400	25
200	40	0.1	800	25

* キャリブレーション用最終水溶液に含まれる測定対象化合物の濃度

** 濃度 2000 $\mu\text{g/mL}$ の 60-種類のVOC標準溶液の容積で、C 欄記載の容積に希釈される

*** メタノールによる希釈後の VOC 溶液の最終容積

**** B 欄記載の容積の 2000 $\mu\text{g/mL}$ の標準を C 欄記載の容積に希釈して得られたキャリブレーションスパイク液の濃度

***** A 欄記載のレベルのキャリブレーション標準作成のために、100-mL の水に加えた二次標準溶液(D欄)の容積

準のウィザードで作成したものに、若干の修正を加えました。

表 3 に示すとおり、RTL 化合物にはトルエン-d8 を使用しました。流量一定モードにおける RT は 7.405 min にロックされています。このアプリケーションでは流量一定モードを使用しましたが、流量一定モードにすると高沸点の化合物をそれほど高い温度にしなくても速やかに溶出させることができ、分析サイクル時間を短縮できます。RTL は流量一定モードでもうまく機能しますが、圧力一定モードのようにカラム長さの大きな違いを補正しきれません。したがって、新品の 20-m×0.18-

mm×1.0 μm DB-VRX カラムを取り付けるか、頻繁にカラム先端を切除しないでカラムを使用することが最良の方法です。このアプリケーションでは、一度カラムを取り付ければ、メンテナンスの必要はほとんどありません。

表 2 パージ & トラップサンブラとその設定値

P&T 装置	Teledyne Tekmar Velocity XPT
自動サンブラ	Teledyne Tekmar Aquatek 70
ソフトウェアコントロール	Teledyne Tekmar VOC Teklink バージョン2.4
トラップ	Vocarb 3000 (Agilent p/n 5182-0775)
P&T-GC インターフェイス	GC スプリット/スプリットレス注入口のキャリヤガスラインに接続した P&T トランスファーラインおよび Velocity XPT に接続した GC キャリアガス配管
サンプル量	5 mL
バルブオープン温度	150 °C
トランスファーライン温度	150 °C
サンプルマウント温度	90 °C
パージレディ温度	45 °C
ドライフロースタンバイ温度	60 °C
スタンバイフロー	20 mL/min
加圧時間	0.25 min
フィル IS 時間	0.00 (内部標準はマニュアルで添加)
サンプルトランスファー時間	0.35 min
プレパージ時間	0.00 min
プレパージフロー	40 mL/min
サンプルヒータ	Off (サンプル加熱なし)
サンプルプレヒート時間	1.00 min
プレヒート温度	40 °C
パージ時間	11.00 min
パージ温度	0 °C (パージレディ温度 45°C より低温であること)
パージフロー	40 mL/min
パージリンス時間	0.40 min
パージライン時間	0.35 min
ドライパージ時間	0.00 min (ドライパージは使用しない)
ドライパージ温度	40 °C
ドライパージフロー	200 mL/min
GC スタート	脱着のスタート
脱着プレヒート温度	245 °C
脱着ドレイン	On
脱着時間	2.00 min
脱着温度	250°C
脱着フロー	300 mL/min
ベークリンス	On
ベークリンスの回数	3
ベークドレイン時間	0.50 min
ベークドレインフロー	400 mL/min
ベーク時間	3.00 min
ベーク温度	270°C
ドライフローベーク温度	300°C
ベークフロー	400 mL/min
フォーカス温度	使用しない
注入時間	1.00 min
注入温度	180 °C
スタンバイ温度	100 °C

表3 GC/MS システムの装置条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 6890N
注入口	スプリット/スプリットレス
注入口ライナ	シングルテーパ、不活性化済 (Agilent p/n 5181-3316)
注入口温度	150 °C
スプリット比	50:1
カラム	20 m×0.18 mm×1.0 μm DB-VRX (Agilent p/n 121-1524)
キャリアガス	ヘリウム1.0 mL/min一定流量
RTL	トルエン-d8 の保持時間を 7.405 min にロック
オープン温度プログラム	40 °C (3 min)、10 °C/min で 100 °C (0 min) まで、25 °C/min で 225 °C (3 min) まで
質量分析計	Agilent 5975 inert MSD
トランスファーライン温度	225 °C
四重極温度	150 °C
イオン源温度	230 °C
EM 電圧	1200 ボルト
スキャンレンジ	35-260 u
スレッシュホールド	150
サンプル	2
溶媒ディレイ	0 min
ソフトウェア	MSD Productivity ChemStation Software (p/n G1701DA バージョン D.02.00)

結果と考察

Method 8260B のセクション 1.3 によれば、沸点が 200°C 未満のほとんどの VOC 化合物を Method 8260B で定量できます。種々の前処理や試料導入方法と組み合わせるこの Method により分析できる 123 種類の化合物がリストされています。これらの中で、7 種類の化合物は内部標準またはサロゲートであり、9 種類の化合物では P&T サンプル導入法は推奨されず、3 種類の化合物については十分な回収を得るため 80°C でのパージが必要です。この研究では、EPA Method 502.2 [5] にリストされている 60 種類の VOC、3 種類の内部標準および 4 種類のサロゲートについて分析を行いました (表 4)。

キャリブレーションの結果

Method 8260B または類似のメソッドを使用している多くの分析ラボでは、5~200 μg/L の濃度範囲で 5 点検量線を作成しています。前報のアプリケーションノート [4] では、1~300 μg/L の検量線で、8 種類の化合物を除くすべての化合物のレスポンスファクタ (RF) について変動係数 (%RSD) が 15% 未満であり、1~200 μg/L のキャリブレーションではすべてが 15% 未満でした。このアプリケーションノートに述べた eMethod では、キャリブレーション標準の濃度は 1, 2, 5, 20, 50, 100, 200 μg/L であり、すべての測定対象化合物での 1 μg/L のシグナルはさらに低濃度のキャリブレーションが可能であることを示しています。図1に、各濃度が 20 μg/L の測定対象、サロゲートおよび内部標準を含むキャリブレーション標準の全イオンクロマトグラム (TIC) を示します。

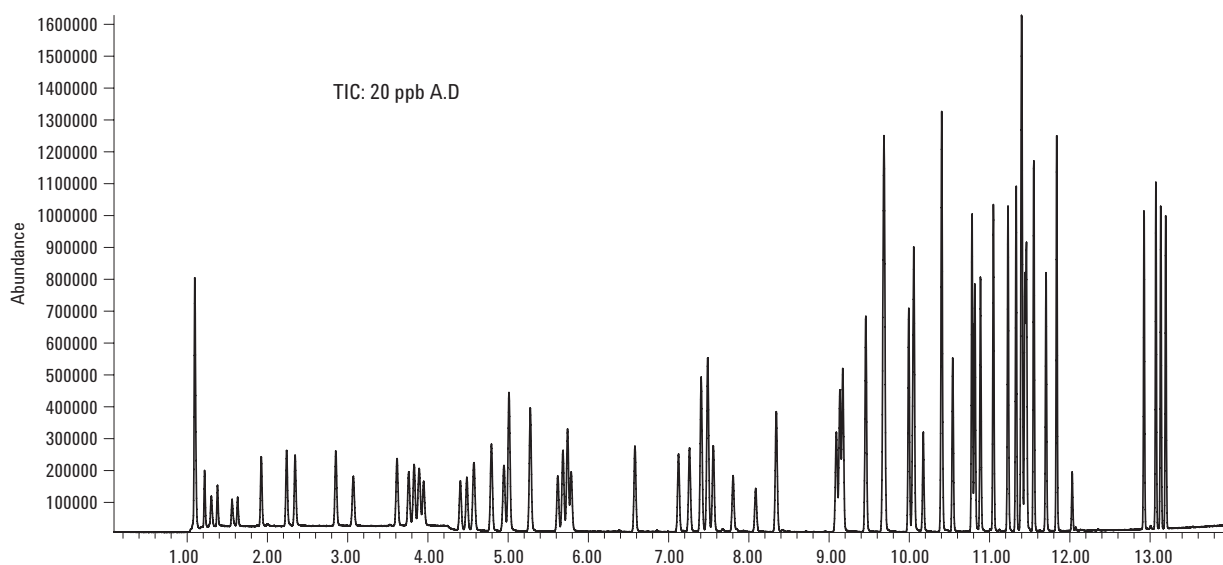


図1 60 種類の VOC 標準品サンプルのクロマトグラム (表 4 記載の 3 種類の内部標準と 4 種類のサロゲートを含む)。分析条件は本資料に記載の eMethod による。

各化合物について平均の RF および RF の変動係数 (RF %RSD) を 1~200 $\mu\text{g/L}$ の範囲で計算しました。表 4 から分かるように、5 種類のシステム性能評価化合物 (SPCCs) は、すべて十分な余裕を持って平均 RF 下限を超えています。さらに、6 種類すべての継続キャリブレーション化合物 (CCC) の RF 変動係数は、EPA Method 8260B に規定されている下限の 30% より顕著

に小さい値です。すべてのターゲット化合物の RF 変動係数は、1~200 $\mu\text{g/L}$ の全キャリブレーション範囲で 15% から十分低く、平均 RF 値をそのままキャリブレーションに使用することができます。すべての化合物について 1~200 $\mu\text{g/L}$ の全範囲で RF 変動係数の平均は、4.3%です。

表 4 種々の化合物の 1~200 $\mu\text{g/L}$ の範囲における 7 レベルのキャリブレーションの平均 RF および RF 変動係数のリスト

タイプ*	化合物	RT (min)	最小の 平均 RF **	キャリブレーション RF の 最小 % RSD***	平均の RF 1-200 $\mu\text{g/L}$	RF % RSD 1-200 $\mu\text{g/L}$
ISTD	フルオロベンゼン	5.277		15		
T	ジクロルジフルオロメタン	1.219		15	0.283	7.00
T,SPCC	クロルメタン	1.301	0.1	15	0.259	8.15
T,CCC	塩化ビニル	1.379		30	0.240	3.36
T	ブロモメタン	1.557		15	0.144	10.74
T	塩化エチル	1.63		15	0.151	3.54
T	トリクロルモノフルオロメタン	1.928		15	0.374	2.98
T,CCC	1,1-ジクロルエテン	2.24		30	0.321	3.14
T	塩化メチレン	2.346		15	0.306	9.32
T	1,2-ジクロルエテン (E)	2.857		15	0.322	2.45
T,SPCC	1,1-ジクロルエタン	3.074	0.1	15	0.406	2.94
T	cis-1,2-ジクロルエテン	3.615		15	0.313	3.23
T	ブロモクロルメタン	3.757		15	0.198	3.13
T,CCC	クロホルム	3.833		30	0.399	3.62
T	2,2-ジクロルプロパン	3.891		15	0.339	7.88
Sur	1,2-ジクロルエタン-d4	4.404		15	0.288	1.26
Sur	ジブロモフルオロメタン	3.947		15	0.225	0.77
T	1,2-ジクロルエタン	4.491		15	0.346	3.32
T	1,1,1-トリクロルエタン	4.574		15	0.398	3.18
T	1,1-ジクロルイ-プロペン	4.789		15	0.346	3.08
T	四塩化炭素	4.948		15	0.359	4.91
T	ベンゼン	5.012		15	1.038	2.75
T	ジブロモメタン	5.626		15	0.216	2.90
T,CCC	1,2-ジクロルプロパン	5.682		30	0.262	3.38
T	トリクロルエチレン	5.743		15	0.305	3.45
T	ブロモジクロルメタン	5.787		15	0.328	4.46
T	1,3-ジクロルプロペン (Z)	6.579		15	0.407	3.84
T	1,3-ジクロルプロペン (E)	7.126		15	0.357	4.89
T	1,1,1-トリクロルエタン	7.263		15	0.196	3.87
Sur	トルエン-d8	7.407		15	0.941	0.37
T,CCC	トルエン	7.489		30	1.109	3.20
T	1,3-ジクロルプロパン	7.558		15	0.421	3.54
T	ジブロモクロルメタン	7.804		15	0.269	6.57
T	1,2-ジブロモエタン	8.088		15	0.259	3.52
T	テトラクロルエチレン	8.345		15	0.357	3.57
T	1,1,1,2-テトラクロルエタン	9.092		15	0.269	4.84
ISTD	クロルベンゼン-d5	9.134		15		
T,SPCC	クロルベンゼン	9.173	0.3	15	0.984	5.09
T,CCC	エチルベンゼン	9.46		30	1.618	5.14
T	m- および p-キシレン	9.683		15	2.644	3.87
T,SPCC	ブロモホルム	9.669	0.1	15	0.288	11.12
T	スチレン	9.993		15	1.034	6.37

表 4 種々の化合物の 1~200 µg/L の範囲における 7 レベルのキャリブレーションの平均 RF および RF 変動係数のリスト (続き)

タイプ*	化合物	RT (min)	最小の 平均 RF **	キャリブレーションRF の 最小%RSD***	平均の RF 1-200 µg/L	RF % RSD 1-200 µg/L
T,SPCC	1,1,2,2-テトラクロルエタン	10.043	0.3	15	0.435	4.64
T	o-キシレン	10.057		15	1.324	4.84
T	1,2,3-トリクロルプロパン	10.174		15	0.378	4.18
Sur	p-ブロモフルオロベンゼン	10.399		15	0.482	2.51
T	イソプロピルベンゼン	10.405		15	1.591	5.33
T	ブロモベンゼン	10.539		15	0.628	4.55
T	n-プロピルベンゼン	10.782		15	2.039	4.88
T	2-クロルトルエン	10.815		15	1.163	5.20
T	4-クロルトルエン	10.885		15	1.234	4.73
T	1,3,5-トリメチルベンゼン	11.047		15	1.438	5.61
T	tert-ブチルベンゼン	11.228		15	1.371	4.90
T	1,2,4-トリメチルベンゼン	11.331		15	1.513	5.55
T	sec-ブチルベンゼン	11.395		15	2.026	4.29
T	1,3-ジクロルベンゼン	11.407		15	0.925	4.36
ISTD	1,4-ジクロルベンゼン-d4	11.44		15		
T	1,4-ジクロルベンゼン	11.46		15	1.530	3.04
T	p-イソプロピルトルエン	11.552		15	2.843	3.48
T	1,2-ジクロルベンゼン	11.705		15	1.459	3.19
T	ブチルベンゼン	11.836		15	2.648	3.56
T	1,2-ジブromo-3-クロルプロパン	12.031		15	0.235	4.94
T	1,2,3-トリクロルベンゼン	12.926		15	1.361	3.25
T	ナフタレン	13.071		15	3.267	3.66
T	ヘキサクロルブタジエン	13.136		15	0.939	3.20
T	1,2,3-トリクロルベンゼン	13.194		15	1.311	2.57
	RF %RSD の平均					4.31

* 化合物の記号: T(ターゲット); SPCC (システム性能評価化合物); CCC (キャリブレーション評価化合物); Surr (サロゲート); ISTD (内部標準)。ターゲット化合物の中には、SPCCs や CCCs に指定されているものもあります。

** SPCCs が超えてはならない平均 RF の下限

*** RFs の %RSD 下限。CCC の RF %RSD が 1 つ以上 30% を超えた場合には、装置のメインテナンスが必要です。ターゲット化合物の何れかの RF %RSD が 15% を超えた場合は、平均 RF に替えて他のカーブフィットを使用する必要があります。

不活性流路の重要性

このメソッドで最初にキャリブレーションしたときは、6 種類の化合物で相対 RF の変動係数が 15% を超え、合計で 15 種類の化合物が 2 桁の変動係数でした。最悪の結果は (E) および (Z) で 1,3-ジクロルプロペン、ジブromokロルメタン、ブromホルム、1,1,2,2-テトラクロルエタン および 1,2-ジブromo-3-クロルプロパンで、RRF 変動係数の平均は 28% でした。古い GC カラムと注入口ライナ

(表 3 に記載) を新品と交換することにより、これらの難しい化合物の変動係数の平均は 6% に低下しました。すべての RF 変動係数は、15% より十分小さく、キャリブレーションした 59 のピークすべての平均値は 4.3% でした (m-および p-キシレンは分離しないでキャリブレーションしました)。結果を表 4 に示します。変動係数 (%RSD) の分布を図 2 に示します。

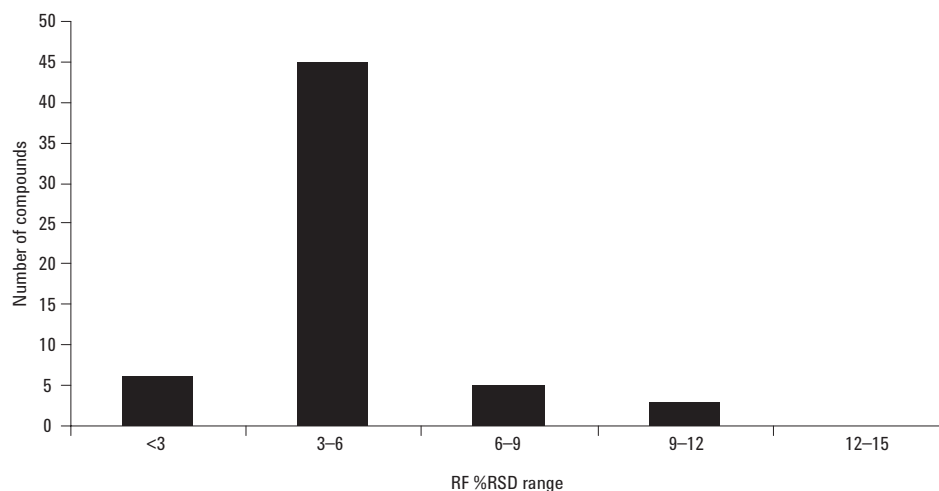


図2 キャリブレーションした 59 ピークの RF %RSD 分布 (m-および p-キシレンは分離していない)

すでに述べたように、VOC の幾つかは流路の活性点に非常に敏感です。この問題は、キャリブレーションカーブが直線でないこと (図 3) に示されています。理想的には、RRF は各キャリブレーションレベルで等しく、水平な直線となるべきです。しかし、活性点が測定対象化合物を吸着したり分解したりすると、濃度の低下に伴い RF は低下します。

この問題の理解には図 4 の説明が役に立ちます。まずサンプル流路に 5 個の活性点があると仮定します (図 4a)。高濃度のキャリブレーション標準は、化合物 X を 500 分子含んでおり、活性点は容易に X を吸着または分解すると仮定します。このケースでは、500 分子の中の 5 分

子が失われるリスクがあり、RF をちょうど 1 % 低下させます。次に、低濃度のキャリブレーション標準は化合物 X を 10 分子含んでいると仮定します。このケースでは、測定対象化合物の 50% もが失われる可能性があり、RF は半分になります (図 4b)。このように化合物 X のキャリブレーションレベルが低下すると、レスポンスファクタも低下し、図 3 に示したブロモホルムのように検量線は直線からずれてきます。

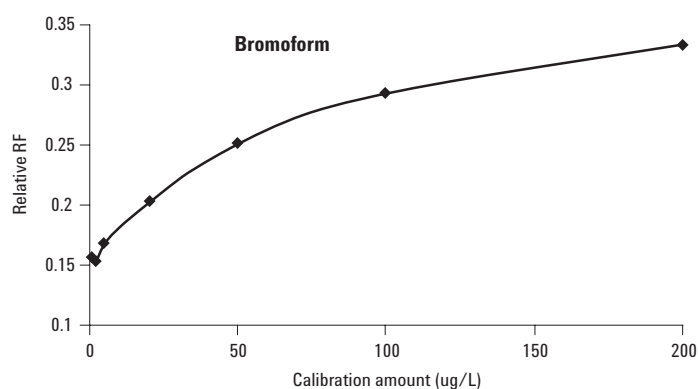


図3 直線性の悪いブロモホルムの検量線、P&T/GC/MS 流路の活性点にブロモホルムが吸着されている

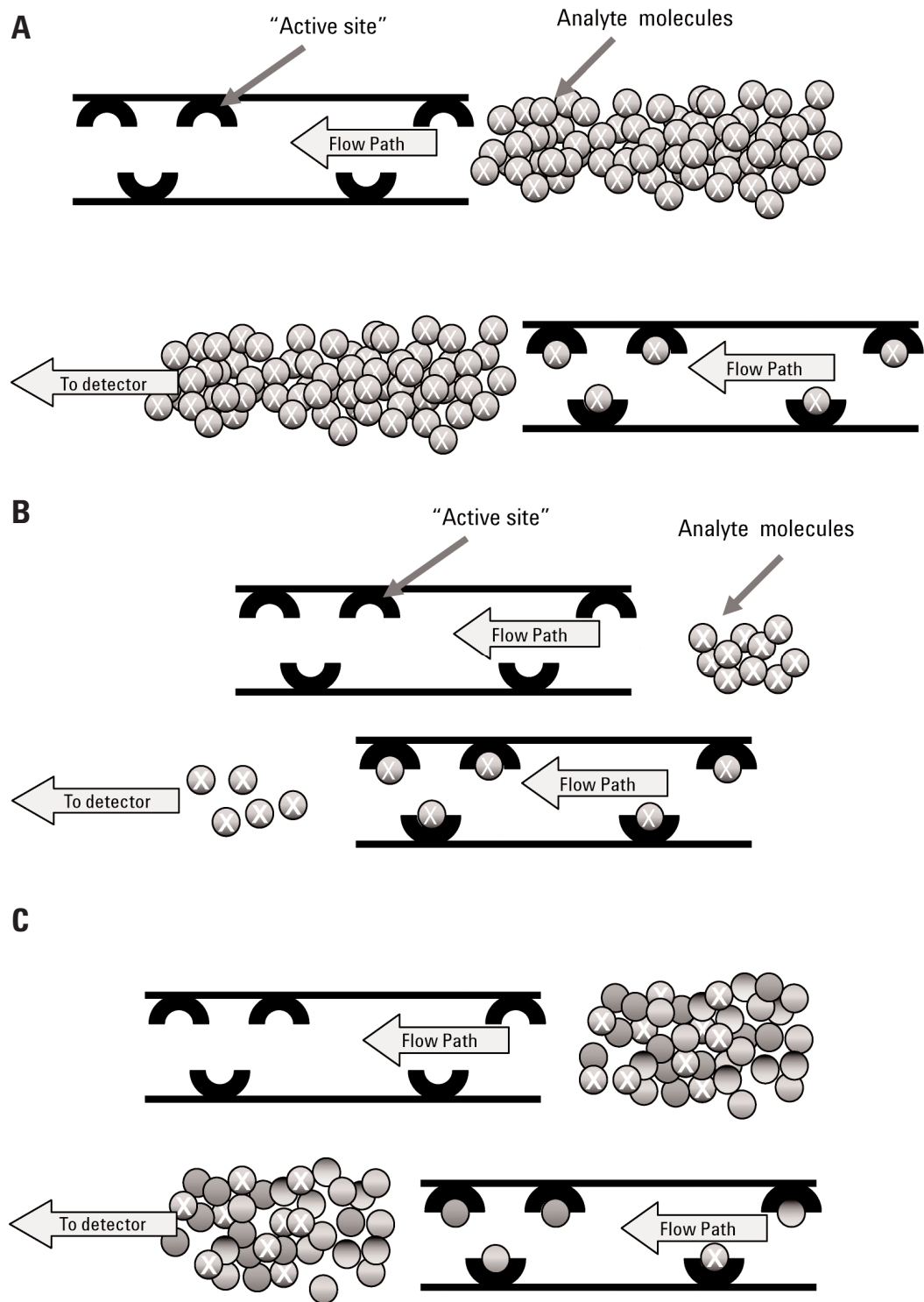


図 4 P&T/GC/MS 流路の "活性点" どのようにして検出器に到達する化合物 (化合物 X) の量に影響するかを示す説明図 A) 僅かな活性点では高濃度の化合物が通り抜けても僅かな割合の化合物しか失われない B) 僅かな活性点でも低濃度の化合物では大きな割合の化合物が失われる C) 異なった化合物同志が活性点に対して競合する場合は、濃度の高い別の化合物との競合により、化合物 X はあまり失われない。

図 4c にこれら活性点の問題のもう 1 つの例を示します。この例でも、活性点は5個で、化合物 X は 10 個と仮定します。しかし、このケースでは高い濃度で存在する他の分子が活性点を奪い合います。活性点の数は有限であり他の分子との競合があるので、ほとんどの X 分子は検出器に到達します。比較的クリーンなサンプルでは測定対象化合物またはサロゲートの回収率が低いことがあり、他の測定対象化合物が混合している場合には、回収率が高いことの原因がこの説明でわかります。

P&T/GC/MS システムの流路の随所に活性点がある可能性があります。化合物の吸着がある場合の解決方法は、流路にある問題を起こす部品を交換することです。このケースでは、カラムと注入口ライナの交換により装置の性能は回復しました。

SIM/スキャンメソッド

揮発性有機化合物の EPA メソッドは SIM/スキャン同時測定メソッドには言及していません。しかしながら、この方法によれば、1 回の分析においてそれぞれのモードの感度をほとんど犠牲にせずに、SIM およびスキャンデータを得ることができます。スキャンメソッドを作成した後、ChemStation の AutoSIM ツールを使って SIM メソッドを作りました。SIM パラメータはデフォルトの AutoSIM 設定を使用しました。

図 5 には、多くの VOC メソッドで一般的な 6 種類の揮発性有機物の抽出イオンクロマトグラム (EICs) (SIM/スキャン分析からの SIM およびスキャン) を示します。一般的に、これらの 6 種類の化合物は今回の研究で使用した 60 種類の分析物の中で最も低い平均 RF しか得られません。むしろ、これらの中で感度が最も低いのは塩化エチルになります。

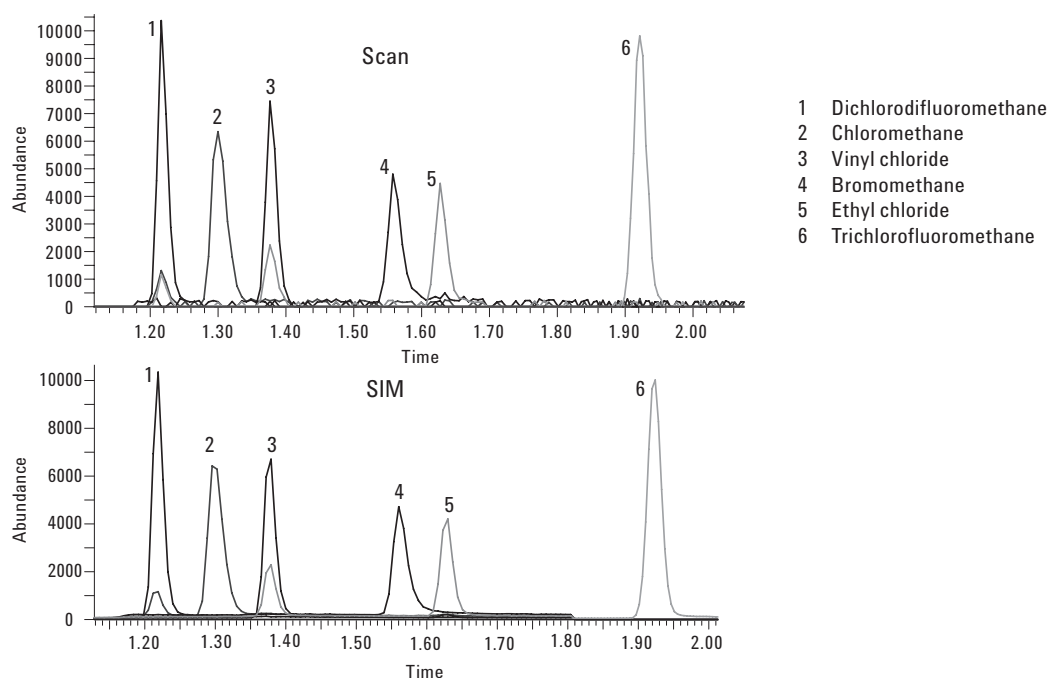


図 5 標準状態で気体である 6 種類の測定対象化合物の抽出イオンクロマトグラム。スキャンと SIM のクロマトグラムは、どちらも 1 回の SIM/スキャン同時測定で得られた。

塩化エチルのシグナル／ノイズ比 (S/N) を測定し、スキャンのみのメソッドの感度を SIM/スキャンモードと比較しました。表 5 示すとおり、スキャンのみの場合でも SIM/スキャンを同時に行った場合でも、塩化エチルについてスキャンの S/N 比はほぼ同じ値です。どちらの場合もサンプリングレートは 4 (n = 2) としました。両者のスキャンの違いは、SIM/スキャンモードのスキャンレートがスキャンのみのモードよりやや遅いことだけです。それでも、SIM/スキャンモードではすべてのピークについて少なくとも 8 回スキャンが行われており、正確な定量が可能になっています。予想通りですが、SIM はスキャンより 10 倍高い感度が得られています。Agilent 5975 inert MSD の使用により SIM/スキャンモードで、スキャン感度を失うことなく、スキャンよりも 10 倍感度の高い SIM クロマトグラムを得ることができます。スキャンレートのみが若干遅くなりますが、定量には十分な速度を持っています。サンプルレートを 2² から 2¹ へ下げることにより、感度を犠牲にせずに各ピークの SIM およびスキャンのデータ取り込み回数を増やすこともできます。

表 5 にスキャンメソッドと SIM/スキャン同時測定メ

ソッドによる塩化エチル (m/z 64 を使用) 分析のシグナルとノイズの比 (S/N) の比較を示します。S/N 比は、自乗平均平方根 (RMS) 法とピーク-ピーク法の 2 種類で計算しました。

表 5 SIM/スキャン分析でのSIMとスキャンのS/N比を比較

	RMS S/N	ピーク/ピークS/N
SIM (SIM/スキャン)	749	254
スキャン (SIM/スキャン) 75		20
スキャン (スキャンのみ) 73		17

図 6 では、60 種類のターゲット VOC (それぞれ 1 ppb)、内部標準 (20 ppb) および表 4 のサロゲート (20 ppb) について同時測定で得られた SIM とスキャンの全イオンクロマトグラムを比較しています。

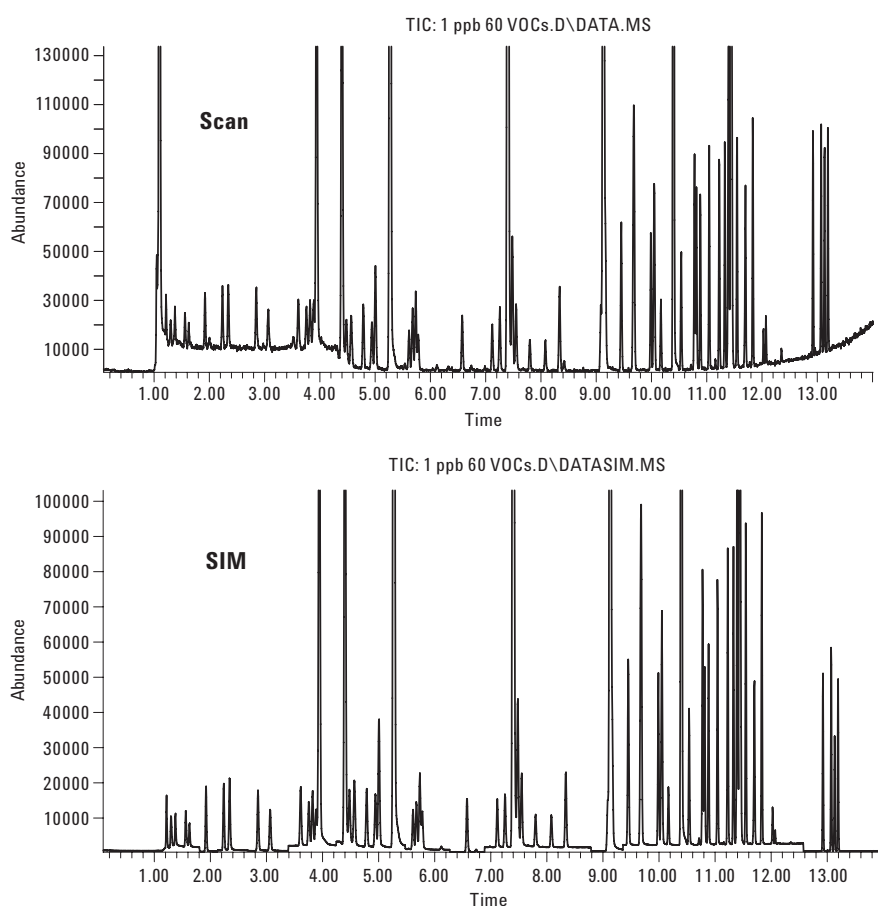


図 6 表 4 に示す 67 種類の化合物の 1 回の SIM/スキャン同時測定で得た、SIM およびスキャンクロマトグラムの TIC

結論

GC/MS メソッドを異なる装置間で共有することのメリットは明らかですが、様々な仕様の装置に複製したメソッドを再構築するのは手間と時間の掛かる煩わしい作業でした。しかし、いまや Agilent の eMethod ソフトウェアと付属する “Method Export” および “Method Import” ウィザードにより、GC/MS メソッドの移植はさわめて簡単な作業となります。

本報で使用したメソッドの移植にご関心のある方は、Agilentのウェブサイト (www.agilent.com/chem/eMethods) から、このメソッドをすべてのパラメータを含めてダウンロードできます。Agilent G1701DA (バージョン 2.0.00 かそれ以降) の Method Import 機能により、メソッドは即座にインストールされ、キャリブレーションテーブルおよび RTL キャリブレーションも揃います。ユーザはトルエン-d8 をロックンガ化合物としてメソッドをリロックし、改めてキャリブレーション標準によるリキャリブレーションが必要です。P&T サンプラの設定値はこのインストールでは自動的に設定されませんが、eMethod の “notes” セクションに記述されています。

参考文献

1. “Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS),” U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, SW-846 Method 8260B, revision 2, December 1996, (<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8260b.pdf>).
2. “Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water-Supplement III (EPA/600/R-95-131),” Method 524.2, revision 4.1, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, Cincinnati, OH (1995).
3. Philip L. Wylie, BFB Tuning for Environmental Analysis: Three Ways to Succeed, Agilent Technologies, publication 5988-4373EN, (<http://www.chem.agilent.com/scripts/Library.asp?OPT=OL>)
4. Philip L. Wylie, Techniques for Optimizing the Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using Purge-and-Trap/GC/MS, (パージ&トラップ GC/MS を用いた水中揮発性有機化合物の分析における最適化テクニック) Agilent Technologies, publication 5989-0603JAJP (<http://www.chem.agilent.com/scripts/Library.asp?OPT=OL>)
5. “Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series,” Method 502.2, rev. 2.1, US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati (1995).

さらに詳しくは...

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社ウェブサイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは: 0120-477-111
横河アナリティカルシステムズ株式会社
〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in the USA
July 26, 2005
5989-3347JAJP



Agilent Technologies