

Agilent 8890/5977C GC/MSD による 半揮発性有機化合物の分析感度の向上



著者

Eric Fausett
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、従来の感度レベルと高感度レベルでの、半揮発性有機化合物の分析（SVOC）に関する Agilent 8890/5977C ガスクロマトグラフィー / 質量選択検出器（GC/MSD）の性能を評価します。GC/MSD システムは、0.2 ~ 150 µg/mL の範囲で初回のキャリブレーションを行い、76 の評価対象成分の 97 % が平均レスポンス係数（RF）の直線近似の要件を満たしました。0.01 ~ 10 µg/mL の低いキャリブレーション範囲に対応するために、感度を向上させるためのメソッド改変を適用しました。このような改変された条件の下で、97 % の試験対象化合物が平均 RF フィットに関する米国環境保護庁（US EPA）メソッド 8270E クライテリアと同等か、それを上回りました。これらの結果は、分析対象物に対するより低い検出下限への可能性を示しています。

はじめに

半揮発性有機化合物（SVOC）の分析により、残留性汚染物質を対象とした、環境の重要な評価を行うことができます。米国環境保護庁（US EPA）は、これらの分析成分のガスクロマトグラフィー / 質量分析法（GC/MS）による分析について、メソッド 8270E¹ で規制とガイドラインを発行しました。クラスとしての SVOC の分析には課題が伴うとともに、GC/MS プラットフォームの性能を試験するためには妥当なメソッドです。分析対象物は、フタル酸エステル、フェノール、ニトロソアミン、芳香族ニトロ化合物、多環芳香族炭化水素（PAH）など、多岐にわたります。これらの分析成分の分子量と蒸気圧は広範囲に及びます。分析対象物の中にはガスクロマトグラフィーによる分析に適しているものもありますが、一方で、安定性、再現性、クロマトグラフィーの完全性に関して大きな困難をもたらすものもあります。

多くのラボでは当初、20 ~ 160 µg/mL の有効濃度範囲でメソッドを確立していました。分析においてはダイナミックレンジを拡張し、感度を向上させることが望まれています。SVOC 分析の感度の向上に対しては、複数の動機が存在します。例えば、環境保護の拡大やラボ持続可能性の改善などが挙げられます。コスト削減と持続可能性の目的は抽出量を少なくすることで達成できます。それにより、廃棄物のほか、溶媒使用量、サンプルの輸送、抽出物の調製、廃棄物処理に関連のコストが削減されます。近年、最新の機器と優れた技法により、多くのメソッドで改善され、0.2 µg/mL の低い検出下限を達成できるようになりました。² このアプリケーションノートでは、Agilent 8890 ガスクロマトグラフ（GC）と組み合わせた高感度の Agilent 5977C 質量選択検出器（MSD）による分析方法について詳しく説明します。このシステムは最初に、0.2 ~ 150 µg/mL の動作範囲で US EPA 8270E メソッドの性能要件に適合することを実証しました。次に、0.01 ~ 10 µg/mL のより低い濃度で、広い動作範囲にわたり、キャリブレーション性能の要件を満たすという課題に対応しました。GC/MSD 感度の向上のために適用された技法について説明します。

実験手法

機器メソッド

サンプルは Agilent 7693A 自動液体サンブラ（ALS）を使用して Agilent 8890 GC に導入しました。機器には、スプリット/スプリットレス（SSL）注入口と、直径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm の 30 m DB-UI8270D カラムを装着しました。ガラスウール付きの、ウルトライナートスプリット低圧力損失ライナを使用しました。

検出器として Agilent 5977C GC/MSD を使用しました。9 mm 直径のエクストラクタレンズ（部品番号 G3870-20449）を GC/MSD イオン源に使用しました。このレンズを選択したのは、以前の研究^{2,3}において、半揮発性分析対象物に対する広いダイナミックレンジで、より優れたメソッド性能を発揮したことが示されているためです。

スプリット注入法を選択しました。スプリットレス注入モードで優れたメソッド感度を得られるものの、スプリット注入の利点には説得力があります。スプリット注入は、狭いバンドで注入口からカラムへの分析対象物の導入にフォーカスします。それにより、特に溶出の早い分析対象物に対し、ピーク形状と分離能が向上します。高い総流量のスプリット注入により高温の注入口での滞留時間が短縮されます。これは、熱に不安定な化合物を分析する場合に有益となる可能性があります。スプリット注入のもう 1 つの重要なメリットは、GC カラムのヘッドにおける非揮発性物質の蓄積を減少させる点です。これにより、注入口と GC カラムのメンテナンスの頻度が低減されます。

標準的なスプリット注入に対する機能追加として、パルスドスプリット注入に優位性が確認されました。パルスド注入においては、サンプル導入中の短時間、GC 注入口圧力が高くなります。その後、注入口圧力は最適なカラム流量を得るために必要なレベルに戻ります。この技法は注入口に溶媒蒸気を封じ込め、カラムへの成分バンド幅をさらに狭くし、成分のレスポンスを向上させるのに役立ちます。パルスドスプリットでは、パルスなしの場合にライナを通る流量が少なすぎるような、低いスプリット比も可能です。

リテンションタイムロッキング（RTL）も、メソッドでリテンションタイムの一貫性を確保するために使用される重要なツールです。注入口のメンテナンスにおける SVOC 分析のための一般的な処理として、機器性能を低下させる非揮発性物質の蓄積を取り除くために、分析カラムをヘッドでトリミングすることはよく行われています。

これによって生じる問題は、分析者が検証を行う必要がある点です。トリミング後にリテンションタイムが変化する可能性があるため、すべての分析対象物（このアプリケーションでは 76 に番号付けしている）のリテンションタイムを調整しなければならない場合があります。GC/MS システム用の Agilent MassHunter Acquisition ソフトウェアは、リテンションタイムロッキングにより、既知の分析対象物の 1 回の注入を使用して、すべての分析対象物のリテンションタイムに適合するように GC カラム流量への微調整を計算します。このメソッドでは、アセナフテン-d10 のリテンションタイムが 10.93 分にロックされました。リテンションタイムロッキングを使用して、複数の機器、さらには複数のラボの間で、すべての分析対象物のリテンションタイムを適合させることができます。これにより一貫性が向上し、データレビューが簡易化されます。

最初の機器パラメータは以前の Agilent アプリケーションノートから取得しました。^{2,4,5} GC および MSD 設定の概要を表 1 に示します。

表 1. GC および MSD パラメータ

パラメータ	値
GC の設定値	
分析カラム	Agilent J&W DB-8270D UI、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (部品番号 122-9732)
注入量	1 µL
注入口温度	280 °C
注入モード	パルススプリット
スプリット比	10:1 / 25:1
注入パルス圧力	30 psi、0.6 分まで
ライナ	ウルトライナーツスプリット、低圧力損失ガラスウール (部品番号 5190-2295)
オープン温度プログラム	40 °C、0.5 分間保持 昇温速度 10 °C /min で 100 °Cまで、0 分間保持 昇温速度 25 °C /min で 260 °Cまで、0 分間保持 昇温速度 5 °C /min で 280 °Cまで、0 分間保持 昇温速度 15 °C /min で 320 °Cまで、2 分間保持
分析時間	21.6 分
平衡化時間	1 分
キャリアガス	ヘリウム、定流量 1.25 mL/min (リテンションタイムロッキング (RTL) で調整)
トランスファライン温度	320 °C
MSD 設定	
イオン源	9 mm レンズ付きエクストラクタ
イオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C
イオン化モード	EI
溶媒ディレイ	2.1 分
EMV モード	ゲイン係数
ゲイン係数	0.4 / 0.8
スキャンタイプ	スキャン

システムの最適化

質量分析計のチューニングと検証

5977C GC/MSD は Etune オートチューニングアルゴリズムを使用して、PFTBA（パーフルオロトリブチルアミン）によりチューニングしました。これはオートチューニングで、GC/MS システム用 MassHunter Acquisition ソフトウェアの Tune and Vacuum Control（チューニングと真空制御）画面の Tune（チューニング）メニューの選択肢として組み込まれています。Etune は従来の Atune アルゴリズムを改変したもので、MS イオン源エクストラクタレンズとイオン体に電圧を印加して感度を向上させます。

メソッド 8270E では MS チューニングを検証する必要があります。最初に MassHunter チューニング評価プログラムを使用しました。このチューニングシステム検証機能は、PFTBA をイオン源に導入し、質量精度、質量分解能、同位体比に対してメーカーの推奨クライテリアが満たされていることを検証します。チューニング評価レポートの例を図 1 に示します。

System Verification - Tune (Detector Optimization) Portion			
Instrument Name	:		
DC Polarity	:	Positive	
Filament	:	1	
Current Vacuum status	:	High Vacuum: 9.81E-06 Torr Turbo:100%	
BasePeak should be 69 or 219			
Position of mass 69		69.00	OK
Position of mass 219		219.00	OK
Position of mass 502		502.08	OK
Position of isotope mass 70		70.00	OK
Position of isotope mass 220		220.00	OK
Position of isotope mass 503		503.07	OK
Ratio of mass 70 to mass 69(0.5 - 1.6%)		1.15	OK
Ratio of mass 220 to mass 219(3.2 - 5.4%)		4.48	OK
Ratio of mass 503 to mass 502(7.9 - 12.3%)		9.80	OK
Ratio of 219 to 69 should be > 40% and is		115.32	OK
Ratio of 502 to 69 should be > 2.4% and is		4.49	OK
Mass 69 Precursor (<= 3%)		0.49	OK
Mass 219 Precursor (<= 6%)		0.86	OK
Mass 502 Precursor (<= 12%)		1.66	OK
597x Air and Water Check			
Tue Jan 17 14:50:19 2023		Instrument:	
Testing for a leak in the system			
Ratio of 18 to 69 (<20%)		0.24	OK
Ratio of 28 to 69 (<10%)		0.36	OK
Electron Multiplier Voltage		918	OK
Tune portion of System Verification passed.			

図 1. システム検証チューニングレポート

次に、8270 デカフルオロトリフェニルホスフィン（DFTPP）評価チェックを実施しました。これは、1 µL の 25 ng/mL DFTPP チューニング溶液を注入し、8270E メソッドのセクション 11.3 の記載に従って性能クライテリアを評価して行いました。図 2 に示されているように、Agilent MassHunter Environmental Quantitative Analysis ソフトウェアに搭載されているチューニング評価プログラムを使用して、これらのクライテリアに対してシステム性能を評価しました。すべての DFTPP チューニング質量比はクライテリア内であることが確認されました。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ーは 2 未満でした。4,4'-DDT の分解も最小限であることが示されました。



図 2. DFTPP チューニング評価レポート

サンプル前処理

SVOC の 2,000 µg/mL 標準原液はアジレントから入手しました（部品番号 US201-1）。初期検量線用標準は、保存標準と作業標準をジクロロメタンで希釈して調製しました。次の濃度で 14 のキャリブレーションレベルを用意しました：0.01、0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10、20、50、100、150 µg/mL。標準検量線は 0.2 ~ 150 µg/mL の範囲に、より高感度の検量線は 0.01 ~ 10 µg/mL の範囲に及びました。2,000 µg/mL 内部標準（ISTD）溶液もアジレントから入手しました（部品番号 ISM-560-1）。この溶液には、次の 6 つの内部標準が含まれています：1,4-ジクロロベンゼン-d4、アセナフテン-d10、クリセン-d12、ナフタレン-d8、フェナントレン-d10、ペリレン-d12。この ISTD 溶液を希釈し、4 µg/mL の濃度でキャリブレーションバイアルに加えました。

スプリット比と検出器ゲインの設定のためのワークフロー

最適化に必要な最初のパラメータの 1 つが、スプリット比を決定することです。スプリット比の設定値が低過ぎると、特に溶出の早い分析対象物に対し、ピーク形状が不良になる可能性があります。また、分析対象物の重要な 2 つのピークの分離能が低くなる場合もあります。ベンゾ[b]とベンゾ[k]フルオランテンのピーク分離能をチェックして適切なスプリット比を決定します。スプリット比の設定値が高過ぎると、感度が低下し、キャリアガスの浪費につながります。合計注入口流量を 20 mL/min 以上に、カラム圧力を 10 psi 以上に保つことを推奨します。これらのガイドラインにはある程度の柔軟性があるものの、カラム圧力の設定が低過ぎると、分析対象成分のディスクリミネーションが増加し、繰り返し注入の精度が低下する可能性があります。最初のデータセットのために、25:1 の初回スプリット比を選択しました。

スプリット比を決定したら、最高濃度の標準溶液（150 µg/mL）を分析し、すべてのピークの間で十分な分離能を検証し、MS 検出器が飽和していないことを検証します。この試験で取得されたデータファイルを MassHunter Qualitative Analysis ソフトウェアにロードします。次に、データファイルからベースピーククロマトグラム（BPC）を抽出します。BPC を解析し、MS 検出器の初期ゲイン設定を決定します。最高の直線性を得るために、最大ピーク高さは 500 万カウント以下、望ましく

は 200 万カウント未満とします。今回の分析では、ゲイン設定は 0.4 に調整し、その結果、約 170 万カウントで最高のピーク高さ（フタル酸ジ-n-ブチル）となりました。検出器レスポンスはゲイン設定に比例するため、この調整は簡単に決定できます。このエクササイズの目的は、最高濃度の標準溶液での最高の反応ピークが、最大に近いものの、検出器レスポンスの直線領域の終端の下にあることを確保することにあります。ゲイン設定が高過ぎると MS 検出器が飽和するリスクがあり、その結果、検量線の上端で直線性が失われます。この手順は、検出器をオーバーロードさせることなく、きわめて広いダイナミックレンジを得るのに役立ちます。

標準検量線が確立され、検証したら、次のステップの作業は、分析感度を向上させ、より低い濃度で分析対象物質リストを検出できる、優れた標準液を作成することでした。前述のとおり、ダイナミックレンジを設定する際に最適化する最初の 2 つのパラメータは、スプリット比と検出器ゲイン設定です。今回も、最初にスプリット比を調整します。目的は感度を上げることであるため、スプリット比は下げました。5:1 の低いスプリット比で実験は成功したものの、10:1 のスプリット比を選択しました。注入口からのトータル流量を最小の 20 mL/min に維持する一般的なガイドラインに従い、これが最小のスプリット比であったからです。スプリット比を決定後、最高濃度の高感度用標準溶液（10 µg/mL）で試験注入を再度行いました。このデータファイルから BPC を抽出し、それを使用して新しいメソッドに 0.8 の新しいゲインパラメータを設定しました。新しいスプリット比と検出器ゲイン設定により、新しい高感度メソッドを作成し、キャリブレーションを実行しました。その結果は、このノートのデータセクションで確認できます。

高感度分析を向上させるためのその他の考慮事項

このアプリケーションノートでは最初のステップで、高感度分析のためにベースラインメソッドを改変するためのツールとしての 5977C MSD の性能を実証します。多数の分析対象物に対し分析の検出下限をさらに低下できる可能性はありますが、GC 注入口で吸着したり、不安定となったりすることがある一部の分析対象物に遭遇したり、非常に低濃度で他の問題が生じたりするなど、制約があります。GC/MS システムの MS 検出器では、低濃度で GC 注入口に常に吸着される化合物を分析することはできません。8270E のメソッドのセクション 1.4.7¹ には、そのような分析成分がいくつかリストされており、それらが不規則なクロマトグラフィー挙動を示す可能性があることが記載されています。分析が困難な分析対象物は、低濃度ではさらに困難になることが予想されます。

そのため、本書で示すデータは、比較のために低濃度と高濃度の両方で SVOC 分析のために従来から行われてきたように、GC/MS スキャンモードで取得しました。超高感度で特定の化合物を検出するために、選択イオンモニタリング (SIM) モードは、検討すべき強力なツールです。SIM モードは未知化合物の分析には適していませんが、分離ピーク全体でより多くのポイントを採取できます。分析対象物が事前にわかっている場合、SIM モードにより大幅に優れた感度が得られます。

さらに高い感度が必要な場合は、マルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで Agilent 7000E トリプル四重極 GC/MS システムなどのトリプル四重極質量分析計を使用することもできます。MRM モードはノイズを低減することで、標準の MSD で可能なレベル以上に大幅に感度を向上させ、半揮発性物質の分析に非常に適していることが明らかになっています。^{5,7}

より優れた検出限界のためにメソッドを向上させる場合には、さらなる課題に遭遇します。それまで軽微だった微量汚染物質と低レベルの干渉が、高感度分析では問題となる可能性があります。以下に考慮すべき主要なガイドラインを示します。

1. キーパッドに組み込まれた Agilent 8890 GC 自動メンテナンス手順を使用して、加熱ゾーンを冷却して、メンテナンス中の流路の劣化を最小化します。
2. MS システムをリークのないように保ちます。GC/MS フィットティングに小さなリークがあると、少量の酸素が GC カラムに入り込む可能性があります。このようなリークによりカラムブリードが高くなり、微量分析で大きな影響を及ぼします。
3. 標準溶液、サンプル前処理や抽出のエリアを清潔に保ち、サンプルや標準溶液を扱う際には新しい手袋を使用します。
4. サンプルと標準の前処理には高純度の溶媒のみを使用し、隔離された場所にこれらの溶媒を保存します。
5. GC 消耗品（ライナ、ゴールドシール、セブタムなど）を扱う際には、手袋やピンセットを使用します。
6. 検出下限 (LOQ) でブランク注入と QC 注入を十分にに行い、サンプルの分析前に機器が汚染されていないことを検証します。
7. 十分に溶媒洗浄を行い、頻繁に空にして補充します。良好にメンテナンスされていない場合に、これらは GC システムの低レベルの汚染がよく確認される箇所です。7693 オートサンブラでサンプルオーバーラップが有効になっている場合、前のサンプルの分析中に洗浄が行われるため、追加の洗浄により分析時間が長くなることはありません。

Washes and Pumps			
	PreInj	PostInj	Volume (μL)
Solvent A Washes:	2	10	Max (8)
Solvent B Washes:	2	10	Max (8)
Sample Washes:	1		2
Sample Pumps:	3		

図 3. GC ドライバのシリンジ洗浄設定

結果と考察

初回キャリブレーション

初期キャリブレーションでは 76 の成分を対象としました。前述の条件の下で、3- および 4-メチルフェノール異性体は共溶出します。これら 2 つの化合物は合わせた結果として報告されます。キャリブレーションは、システム上で 0.2 ~ 150 μg/mL の範囲の 11 の標準溶液を連続注入することにより実施しました。76 の分析対象物のうち 5 つの分析対象物に対しては、メソッドクライテリアを満たすために、検量線の測定範囲の下部から 1 つのキャリブレーションポイントを削りました。すべてのキャリブレーション済み化合物には 9 つ以上のキャリブレーションレベルが含まれています。

直線性は、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア内で、含まれたすべてのキャリブレーションポイントにおいて各成分に対し平均レスポンス係数 (RF) の相対標準偏差 (RSD) を計算することにより検査します。メソッド 8270E のセクション 11.7.5 に従い、RSD が 20 % 未満の場合は、応答係数は定数であると仮定されます。この結果、97 % の分析対象物 (76 のキャリブレーション済み化合物のうち 74) が 20 % 未満の平均 RF RSD で、クライテリアの平均レスポンス係数の直線近似に適合しました。残りの 2 つの分析対象物 (2,4-ジニトロフェノールと 4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール) は、二次曲線近似で検量線を作成できました。8270E リストの多数の分析対象物は、GC 注入口の活性やその他のクロマトグラフィーの課題により、平均レスポンス係数のクライテリアでキャリブレーションが難しい場合があるため、8270E ガイドラインに従い、代替のキャリブレーションクライテリアを選択してもかまいません。代替直線近似を使用した場合、決定係数 (R^2) は 0.99 より大きい値になります。これらの 2 つの化合物の R^2 値はそれぞれ 0.9997 と 0.9992 でした。各分析成分の相対標準偏差を計算すると、各検量線で 20 % 未満であることがわかりました。すべての分析成分の平均相対標準偏差は 9.09 % でした。

高感度キャリブレーション

高感度キャリブレーションでは同じ 76 の分析対象物を対象としました。このキャリブレーションでは最大で 10 キャリブレーションポイントが含まれ、0.01 ~ 10 μg/mL の範囲に及びました。一部の分析対象物に対しては、検量線の下端から最大 3 つのキャリブレーションポイント、および/または検量線の上端から 1 つのキャリブレーションポイントを削り、メソッドクライテリアを満たしました。すべての検量線には 7 つ以上のポイントが含まれています。この場合も、97 % の分析対象物 (76 のキャリブレーション済みのうち 74) が 20 % 未満の平均 RF RSD のクライテリアを満たしました。同じ 2 つの分析対象物 (2,4-ジニトロフェノールと 4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール) は、二次曲線近似で検量線を作成できました。これらの化合物の R^2 値はそれぞれ 0.9991 と 0.9992 でした。各分析成分の相対標準偏差を計算すると、各検量線で 20 % 未満であることがわかりました。すべての分析成分の平均相対標準偏差は 8.66 % でした。

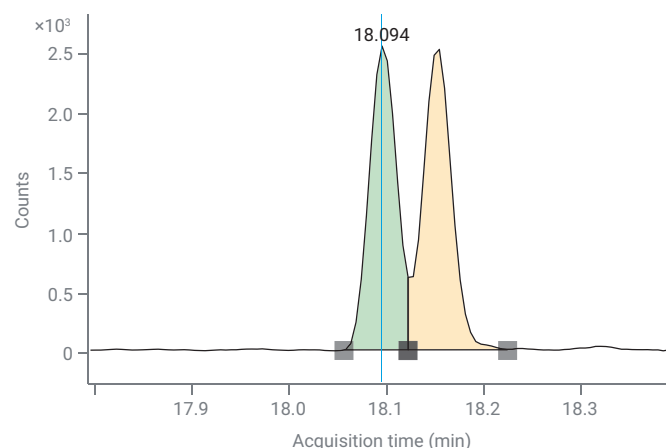


図 4. 0.05 μg/mL におけるベンゾ[b]およびベンゾ[k]フルオランテン。重要な 2 つのピークが良好な分離を示しています。

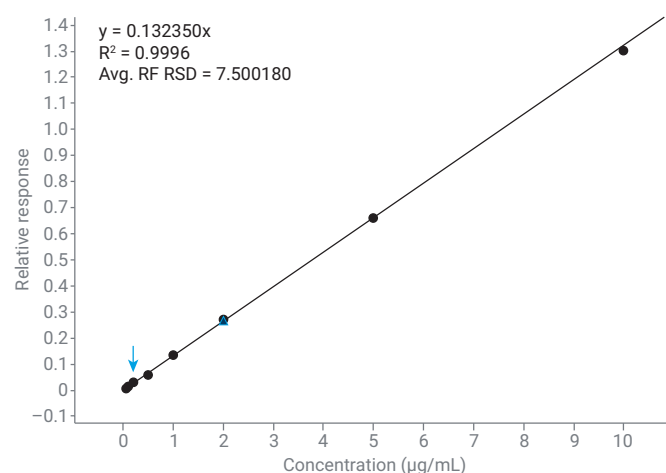


図 5. NDMA 0.05 ~ 10 μg/mL の検量線

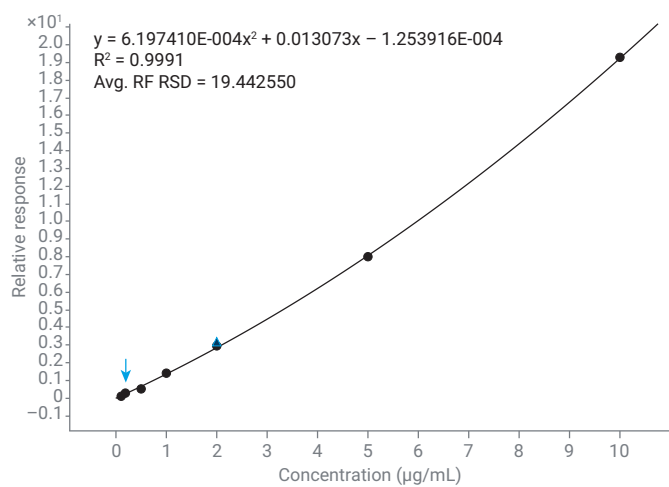


図 6. 2,4-ジニトロフェノール 0.1 ～ 10 $\mu\text{g/mL}$ の二次検量線

最初のキャリブレーションと高感度キャリブレーションの両方で、すべてのキャリブレーションポイントの精度は、検量線の低点に対して理論値の $\pm 35\%$ 以内、その他すべてのキャリブレーションポイントに対して理論値の $\pm 30\%$ 以内と算出されました。

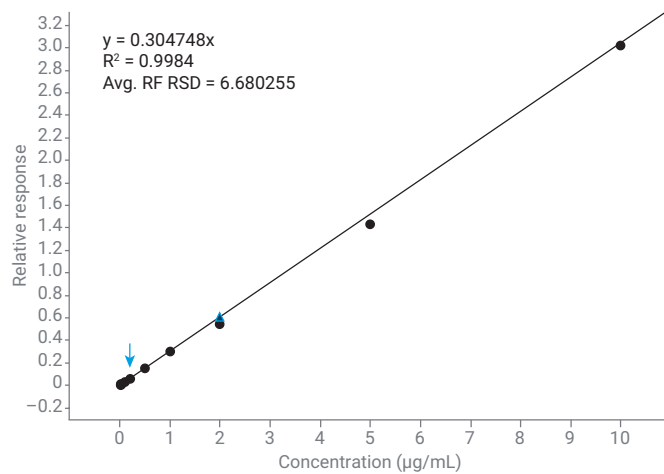


図 7. クリセン 0.01 ～ 10 $\mu\text{g/mL}$ の検量線

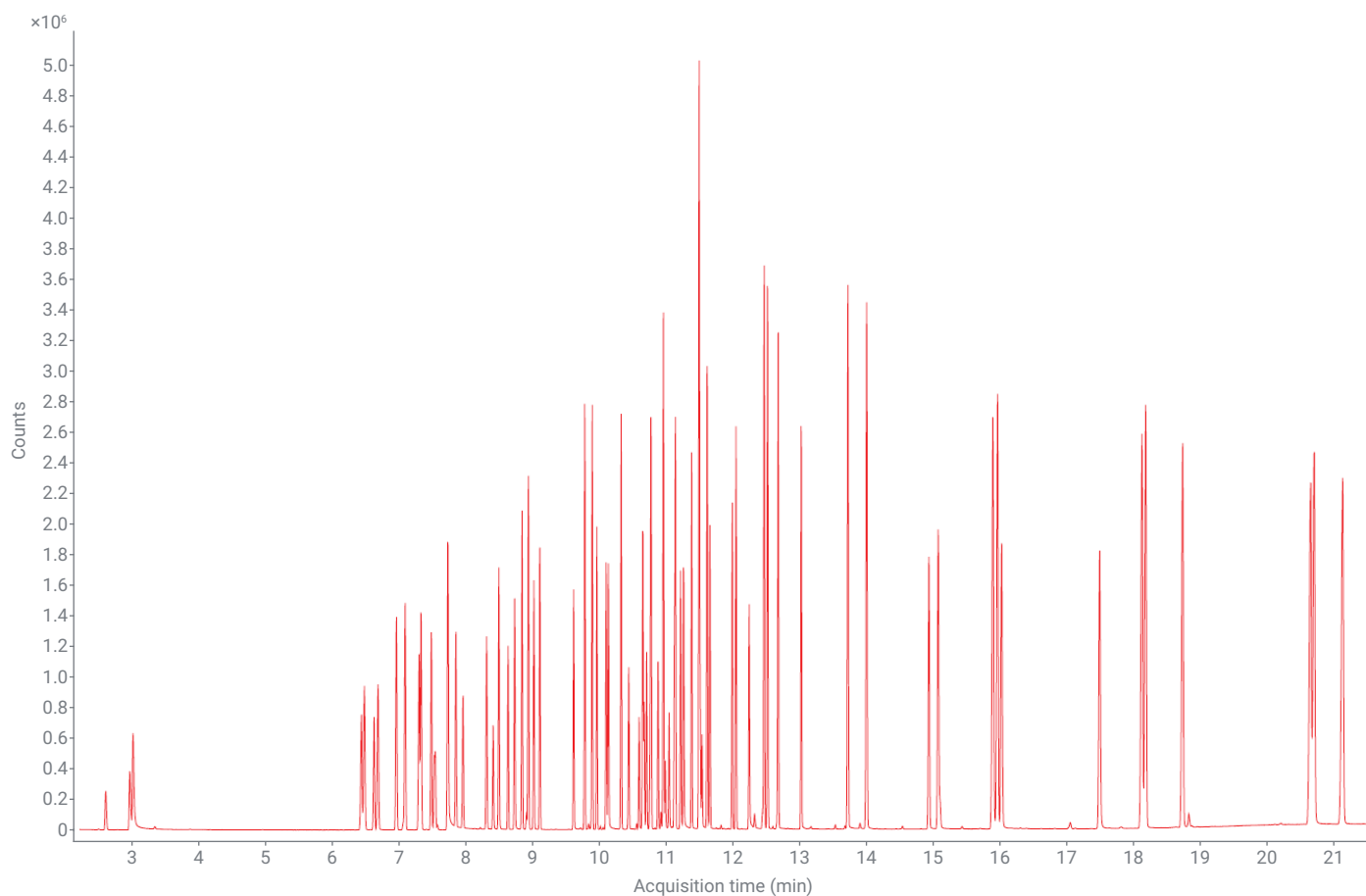


図 8. 22 分の分離を示すスキャンモードからのトータルイオンクロマトグラム

表 2. 分析対象物の直線近似、% RSE、キャリブレーション範囲（次のページに続く）

化合物	リテンション タイム (分)	初期検量線				高感度の検量線			
		直線近似	% RSE	R ² (二次の場合)	キャリブレーション範囲	直線近似	% RSE	R ² (二次の場合)	キャリブレーション範囲
N-ニトロソジメチルアミン	2.99	平均 RF	9.28		0.5 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.50		0.05 ~ 10 µg/mL
ピリジン	3.04	平均 RF	13.24		0.5 ~ 150 µg/mL	平均 RF	16.43		0.1 ~ 10 µg/mL
フェノール	6.44	平均 RF	7.38		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	9.97		0.01 ~ 10 µg/mL
アニリン	6.49	平均 RF	5.64		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.45		0.01 ~ 10 µg/mL
ビス (2-クロロエチル) エーテル	6.64	平均 RF	6.05		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.89		0.01 ~ 10 µg/mL
2-クロロフェノール	6.70	平均 RF	5.95		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.20		0.01 ~ 10 µg/mL
1,3-ジクロロベンゼン	6.97	平均 RF	7.67		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.30		0.01 ~ 10 µg/mL
1,4-ジクロロベンゼン	7.10	平均 RF	7.27		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.48		0.01 ~ 10 µg/mL
ベンジルアルコール	7.31	平均 RF	8.84		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	9.29		0.02 ~ 10 µg/mL
1,2-ジクロロベンゼン	7.34	平均 RF	7.63		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.64		0.01 ~ 10 µg/mL
2-メチルフェノール	7.49	平均 RF	4.73		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	3.20		0.05 ~ 10 µg/mL
2,2'-オキシビス (1-クロロプロパン)	7.55	平均 RF	7.23		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	10.44		0.01 ~ 10 µg/mL
N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	7.74	平均 RF	8.85		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	3.15		0.05 ~ 10 µg/mL
3/4-メチルフェノール	7.74	平均 RF	6.00		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.47		0.01 ~ 10 µg/mL
ヘキサクロエタン	7.86	平均 RF	5.59		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.60		0.01 ~ 10 µg/mL
ニトロベンゼン	7.96	平均 RF	4.73		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	2.12		0.05 ~ 10 µg/mL
イソホロン	8.32	平均 RF	6.42		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.64		0.02 ~ 10 µg/mL
2-ニトロフェノール	8.42	平均 RF	12.45		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.77		0.05 ~ 10 µg/mL
2,4-ジメチルフェノール	8.50	平均 RF	5.69		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	4.92		0.01 ~ 10 µg/mL
ビス (2-クロロエトキシ) メタン	8.64	平均 RF	6.11		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.39		0.01 ~ 10 µg/mL
2,4-ジクロロフェノール	8.74	平均 RF	8.66		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.22		0.01 ~ 10 µg/mL
1,2,4-トリクロロベンゼン	8.85	平均 RF	7.20		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.02		0.01 ~ 10 µg/mL
ナフタレン	8.94	平均 RF	9.87		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.77		0.01 ~ 10 µg/mL
4-クロロアニリン	9.03	平均 RF	6.66		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	3.42		0.02 ~ 10 µg/mL
ヘキサクロブタジエン	9.11	平均 RF	6.39		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.18		0.01 ~ 10 µg/mL
4-クロロ-3-メチルフェノール	9.62	平均 RF	6.00		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.26		0.01 ~ 10 µg/mL
2-メチルナフタレン	9.79	平均 RF	9.12		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.05		0.01 ~ 10 µg/mL
1-メチルナフタレン	9.90	平均 RF	9.30		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.36		0.01 ~ 10 µg/mL
ヘキサクロシクロペンタジエン	9.97	平均 RF	5.67		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.46		0.01 ~ 10 µg/mL
2,4,6-トリクロロフェノール	10.11	平均 RF	8.07		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.61		0.01 ~ 10 µg/mL
2,4,5-トリクロロフェノール	10.14	平均 RF	7.28		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	12.51		0.02 ~ 10 µg/mL
2-クロロナフタレン	10.33	平均 RF	8.81		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.19		0.02 ~ 10 µg/mL
2-ニトロアニリン	10.45	平均 RF	6.20		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	14.39		0.05 ~ 10 µg/mL
1,4-ジニトロベンゼン	10.60	平均 RF	13.96		0.5 ~ 150 µg/mL	平均 RF	12.08		0.02 ~ 10 µg/mL
フタル酸ジメチル	10.65	平均 RF	7.08		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.61		0.01 ~ 10 µg/mL
1,3-ジニトロベンゼン	10.68	平均 RF	12.08		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.64		0.1 ~ 10 µg/mL
2,6-ジニトロトルエン	10.71	平均 RF	17.16		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	9.50		0.05 ~ 5 µg/mL
1,2-ジニトロベンゼン	10.76	平均 RF	13.09		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	17.02		0.02 ~ 10 µg/mL

表 2. 分析対象物の直線近似、% RSE、キャリブレーション範囲（続き）

化合物	リテンション タイム（分）	初期検量線				高感度の検量線			
		直線近似	% RSE	R ² (二次の場合)	キャリブレーション範囲	直線近似	% RSE	R ² (二次の場合)	キャリブレーション範囲
アセナフチレン	10.78	平均 RF	9.82		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	2.98		0.01 ~ 10 µg/mL
3-ニトロアニリン	10.88	平均 RF	14.47		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	12.14		0.02 ~ 10 µg/mL
アセナフテン	10.96	平均 RF	10.03		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.99		0.01 ~ 10 µg/mL
2,4-ジニトロフェノール	10.99	二次	7.81	0.9997	0.5 ~ 150 µg/mL	二次	11.21	0.9991	0.1 ~ 10 µg/mL
4-ニトロフェノール	11.04	平均 RF	16.02		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	12.91		0.05 ~ 10 µg/mL
2,4-ジニトロトルエン	11.13	平均 RF	18.18		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	10.95		0.02 ~ 5 µg/mL
ジベンゾフラン	11.14	平均 RF	9.48		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	4.65		0.01 ~ 10 µg/mL
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	11.22	平均 RF	11.01		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	13.63		0.02 ~ 10 µg/mL
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	11.26	平均 RF	10.14		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.53		0.02 ~ 10 µg/mL
フタル酸ジエチル	11.38	平均 RF	11.34		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.82		0.05 ~ 10 µg/mL
フルオレン	11.49	平均 RF	11.34		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.43		0.01 ~ 10 µg/mL
4-クロロフェニルフェニルエーテル	11.50	平均 RF	7.78		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	12.46		0.01 ~ 10 µg/mL
4-ニトロアニリン	11.51	平均 RF	9.78		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	14.04		0.02 ~ 10 µg/mL
4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール	11.54	二次	16.47	0.9992	0.5 ~ 150 µg/mL	二次	13.36	0.9992	0.05 ~ 10 µg/mL
ジフェニルアミン	11.62	平均 RF	10.64		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	9.69		0.05 ~ 10 µg/mL
アゾベンゼン	11.66	平均 RF	8.58		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	13.95		0.01 ~ 10 µg/mL
4-ブロモフェニルフェニルエーテル	12.00	平均 RF	5.56		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.92		0.01 ~ 10 µg/mL
ヘキサクロロベンゼン	12.05	平均 RF	7.91		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.14		0.02 ~ 10 µg/mL
ペンタクロロフェノール	12.25	平均 RF	15.66		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.20		0.02 ~ 10 µg/mL
フェナントレン	12.47	平均 RF	7.95		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	4.22		0.02 ~ 10 µg/mL
アントラセン	12.52	平均 RF	7.15		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	4.19		0.01 ~ 10 µg/mL
カルバゾール	12.68	平均 RF	8.57		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.21		0.01 ~ 10 µg/mL
フタル酸ジ-n-ブチル	13.02	平均 RF	7.61		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	9.13		0.02 ~ 10 µg/mL
フルオランテン	13.72	平均 RF	6.29		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	5.70		0.01 ~ 10 µg/mL
ビレン	14.00	平均 RF	7.80		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	7.30		0.01 ~ 10 µg/mL
フタル酸ブチルベンジル	14.93	平均 RF	15.86		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	13.38		0.01 ~ 10 µg/mL
アジピン酸ビス（2-エチルヘキシル）	15.07	平均 RF	18.31		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	10.74		0.02 ~ 5 µg/mL
ベンゾ[a]アントラセン	15.89	平均 RF	7.39		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.09		0.05 ~ 10 µg/mL
クリセン	15.96	平均 RF	6.76		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.68		0.01 ~ 10 µg/mL
フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）	16.02	平均 RF	14.87		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	14.18		0.02 ~ 10 µg/mL
フタル酸ジ-n-オクチル	17.48	平均 RF	18.98		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.27		0.01 ~ 5 µg/mL
ベンゾ[b]フルオランテン	18.12	平均 RF	5.28		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	6.86		0.01 ~ 10 µg/mL
ベンゾ[k]フルオランテン	18.17	平均 RF	5.77		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.92		0.01 ~ 10 µg/mL
ベンゾ[a]ビレン	18.73	平均 RF	5.11		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.56		0.01 ~ 10 µg/mL
インデノ[1,2,3-cd]ビレン	20.64	平均 RF	4.52		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.24		0.01 ~ 10 µg/mL
ジベンゾ[a,h]アントラセン	20.69	平均 RF	6.63		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	8.77		0.01 ~ 10 µg/mL
ベンゾ[ghi]ペリレン	21.12	平均 RF	5.87		0.2 ~ 150 µg/mL	平均 RF	11.16		0.01 ~ 10 µg/mL

結論

0.2 ~ 150 µg/mL の検量線を用いて、SVOC の分析のために Agilent 8890/5977C GC/MSD システムを構成し、キャリブレーションを行いました。5977C MSD は、従来のレベルを上回り、高感度分析のために構成することができます。これは、高感度向けに GC/MS メソッドを変換するためのワークフローとガイドラインを提示することにより実証されました。これらを実施することで、0.01 ~ 10 µg/mL の高感度の検量線が得られました。両方のメソッドを検査し、US EPA メソッド 8270E に記載のメソッドキャリブレーションクライテリアを上回ることが示されました。

これまで説明した複数の重要な技法により、メソッドを高感度分析に変換することが可能です。

1. リテンションタイムロッキングにより正確なリテンションタイムの再現性が得られます。これにより、メンテナンス後に手動でリテンションタイムを調整する必要がなくなり、工数が短縮され、複数の機器やラボの間でデータの比較可能性が向上します。
2. パルスドスプリット注入は、標準のスプリット注入で得られる結果以上に感度を向上させ、広いダイナミックレンジを分析するために使用できます。
3. 合計注入口流量と注入口の最小圧力設定を考慮し、前述の説明に従ってスプリット流量を設定します。
4. 最高の反応を示す成分のベースピーククロマトグラム (BPC) の高さにおいて、200 ~ 500 万カウントは超えないものとします。
5. 注入口のスプリット流量を調整してから、MS 検出器のゲイン設定を調整し、ダイナミックレンジを改変します。
6. 高感度分析の性能を向上させるために、上記のワークフローセクションに記載のガイドラインに従います。

参考文献

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E United States Environmental Protection Agency, Revision 4, June **2018**.
2. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890 GC with a 5977 Series MSD, *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-1500EN, **2020**.
3. Anderson, K. A. *et al.* Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Poly Cyclic Aromatic Hydrocarbon Analysis. *J. Chromatog.A* **2015**, 1419, 89-98. Doi:10.1016/j.chroma.2015.09.054
4. Walker, D. EPA Method 8270 for SVOC Analysis on the 5977A Series GC/MSD. *Agilent Technologies application note*, publication number 5991-2153EN, **2013**.
5. Churley, M. *et al.* 5977 イナートプラス GC/MSD による EPA 8270 の再最適化およびキャリブレーション範囲の拡大, アジレント・テクノロジー アプリケーションブリーフ, 資料番号 5994-0350JAJ, **2018**.
6. Prest, H. *et al.* A Quick Start to Optimizing Detector Gain for GC/MSD, *Agilent Technologies*, publication number 5991-2105EN, **2013**.
7. Fausett, E. *et al.* Agilent 7000E トリプル四重極 GC/MS を用いた US EPA 8270E による半揮発性有機化合物の分析. 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 5994-4964JAJ, **2022**.

免責事項

データのレビューのために EPA の文書を参照していますが、この出版物の内容は EPA のレビューの対象ではなく、また著者の意見は EPA のポリシーを反映していません。

表 3. アジレント消耗品リスト

消耗品	部品番号
サンプル容器	
バイアル、スクリュートップ、茶色、不活性化、2 mL、100 個	5183-2072
キャップ、スクリュー、PTFE/シリコンセブタム、100 個	5040-4681
バイアルインサート、250 µL、不活性化、100 個	5181-8872
装置部品	
シリンジ、ブルーライン、10 µL、ニードル固定型、23 ~ 26s/42/コーン、6 個	G4513-80200
注入口セブタム、高性能グリーン、ノンスティック、11 mm、50 個	5183-4759
注入口ライナ、ウルトラライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール	5190-2295
GC 注入口シール、金メッキ、ワッシャ付き、ウルトラライナート、10 個	5190-6145
レンズ、エクストラクション、9 mm	G3870-20449
分離	
J & W DB-8270D ウルトラライナート GC カラム、30 m × 0.25 mm、0.25 µm	122-9732

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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。

DE12881763

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, September 13, 2023

5994-6338JAJP