

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

著者

Melissa Churley,
Mike Szelewski, and
Bruce Quimby
Agilent Technologies, Inc.

はじめに

GC/MS による半揮発性有機化合物の分析について定めた米国 EPA メソッド 8270 に記載の手法は、世界の他の地域でも適用可能です。多様なクラスの化合物を幅広い濃度範囲で同時に測定する必要があることから、このメソッドにはいくつかの分析上の課題があります。5977A および B イナートプラス GC/MSD は、0.2 ~ 160 ppm の検出範囲において、1 回の注入 (1 回のキャリブレーション) で、メソッド 8270D/E の性能要件を満たします。初回のキャリブレーション結果は、持続的なキャリブレーションの継続時間を示すものです。すなわち、オペレータの介入なしにサンプルを分析できる時間の長さを示唆するものであり、これが運用コストの削減につながります。このメソッドでキャリブレーション範囲を広げ、化合物の %RSD を下げることができました。

メソッド

Agilent 7890B GC と Agilent 5977A または B イナートプラス GC/MSD を組み合わせて、SSL 注入口、低圧力損失 (LPD) GC 注入口ライナ (p/n 5190-2295)、良好な分離のための 30 m × 0.25 mm、0.25 μm の 5% フェニル (ポリシロキサン) カラム (p/n DB UI 8270D) を取り付けました。イオン源には、9 mm 径のドローアウトレンズ (p/n G3870-20449) を取り付けました。評価された他の条件には、シングルテーパーガラスウール (STGW) UI ライナ (p/n 5190-2293) の使用や、標準 3 mm および 6 mm のドローアウトレンズなどがあります。Atune は USEPA EPA (8270D および*E) によって規定された DFTPP 基準を用いて評価しました。注入量はパルスドスプリットモードでの 1 μL でした。77 種の混合化合物と 6 種の ISTD を用いて、0.05 ~ 160 ppm の 10 のキャリブレーションレベルを用意しました。ISTD の濃度は中間点でした。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。

システムの最適化

サンプル導入量および検出器ゲインを最適化することで、ダイナミックレンジを最大化することができます。最高濃度の標準溶液 (160 ppm) で、スプリット比を調節してベンゾ[b および k]フルオランテン異性体の分離能の要件を満たし、頂点が丸い幅広いピークを回避できるようにしました。この比率は概して 1:10 以下でした。検出器ゲインを調節して直線性を最大限に広げました。これは分析にとってきわめて重要です。MSD のゲインは、使用する最高濃度の標準溶液のベースピーククロマトグラム (BPC) で最も高いピークが、 $3 \sim 5 \times 10^6$ の範囲になるように設定しました。

合格基準

マルチポイントキャリブレーションを実行し、相対レスポンス係数を各キャリブレーションレベルでコンポーネントごとに測定しました。その後、平均レスポンス係数を各化合物の検量線の平均相対レスポンス係数全体に対して算出し、その相対標準偏差 (RSD) を得ました。合格基準は、平均レスポンス係数 %RSD が 20 以下であることです (デフォルトの基準として望ましい)。そうでない場合は、直線近似で $R^2 \geq 0.990$ が必要であり、最終的には二次曲線近似が用いられる可能性もあります。最も低いデータポイントの真度は $\pm 30\%$ でなければならず、曲線近似を用いる場合は 6 つのポイントが必要です。

表 1. 平均 RF %RSD および実用的な検量範囲

平均 RF %RSD が 20 未満の化合物数	77 化合物の平均 RF %RSD (3 ロットの平均)	実用的な検量範囲 (ppm)	キャリブレーションロット数
66	12	0.2 ~ 160	3

キャリブレーションの結果

異なる日に複数の機器で得られたキャリブレーション結果について妥当性を評価しました。キャリブレーション範囲の下限と上限 (それぞれ 0.05 ppm と 160 ppm) の各化合物のデータポイントはメソッド基準を満たすために削除しました。実用的な検量範囲と、その範囲外の化合物の数 (許容可能であるが、検量範囲より狭い範囲のもの) を決定しました。メソッドの実用範囲の定義は、例外の化合物数がターゲットリスト (表1) の 10% 未満である場合の有用な濃度範囲としました。

表 1 に、1:3 スプリット、LPD ライナ、9 mm 径ドローアウトレンズを用いたメソッドの結果を示します。値は初回キャリブレーション 3 ロットの結果の平均です。平均 RF %RSD 基準に合格したのは 77 化合物中 66 でした。直線近似は平均で 10 種の化合物に使用しました。例外はベンジジンで、通常、二次曲線近似が必要であり、この条件下では基準に合格しないこともありました。各ロット中の 77 種の化合物の平均 RF %RSD を算出したところ、この値の平均値は 3 つのキャリブレーションロットを 12% (ベンジジンを含む) 上回っていました。シングルテーパガラスウール (STGW) UI ライナを用いた場合も、同様の結果が得られました。しかし、3 mm や 6 mm ではなく 9 mm 径のドローアウトレンズを用いることは、きわめて分析困難なクラスの化合物の回収という点で明らかに有利であり、分析の全体的なキャリブレーション範囲を最も広くすることができます。

分析の実用的な検量範囲は、この範囲の例外の化合物数が 6 種以下に維持される場合、0.2 ~ 160 ppm です (これは厳密なアプローチです)。しかし、例外が 10 個以下の場合、全体的な範囲は最大 0.05 ~ 160 ppm の広さになります。分析範囲の狭い安息香酸やベンジジンなどの化合物は概して、GC テクノロジーによる分析が最も困難であることが知られています。

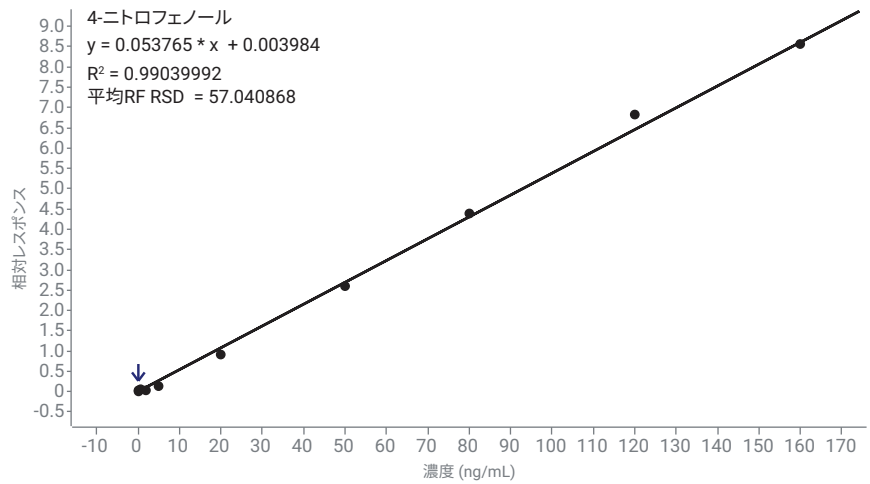


図 1. 分析困難な化合物、4-ニトロフェノールのキャリブレーション結果の例。許容可能な分析範囲は 0.05 ~ 160 ppm ($R^2 = 0.9904$ 、直線近似) で、スプリットは 1:3、LPD ライナ、および 9 mm 径ドローアウトレンズを使用

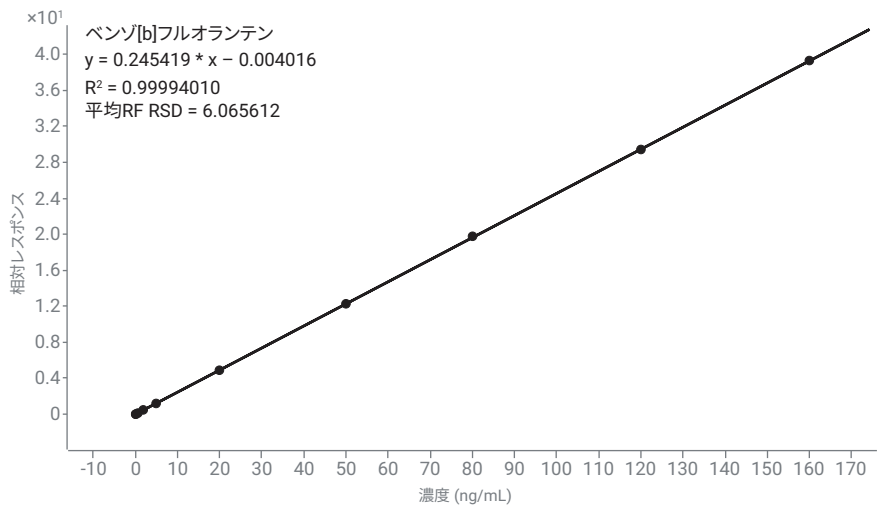


図 2. ベンゾ[b]フルオランテンのキャリブレーション結果の例。許容可能な分析範囲は 0.05 ~ 160 ppm (平均 RF %RSD = 6.1、 $R^2 = 0.9999$ 、直線近似)、図 1 に記載の条件と同じものを使用

結論

EPA 8270D は、現在、環境産業で広く用いられている規制対象の従来型メソッドです。そのEPA 8270D が、最新機器対応のメソッドとして再最適化されました。標準カラム寸法で、77種の化合物を良好に分離することができました。フルサポートのパルススプリット注入によって適切に調整されたサンプル量、GCライナの選択、検出器ゲイン設定、イオン源のドロアアウトレンズ径を組み合わせることで、メソッド性能を大きく向上させ、マニュアル作業を低減することができます。1回の注入で全範囲をキャリブレーションでき、メソッド %RSD が低い場合、持続的なキャリブレーションが長期に及び、ラボの生産性が向上します。

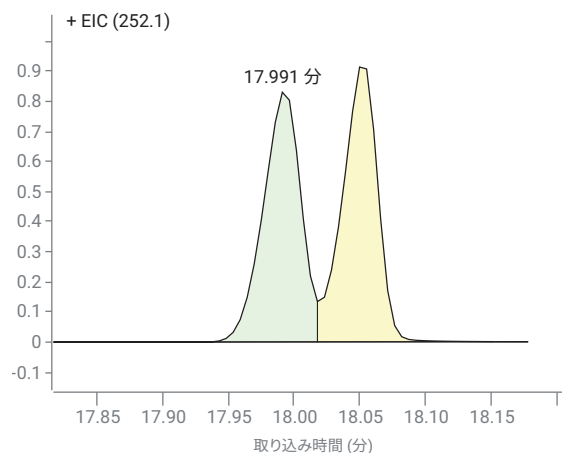


図 3. ベンゾ[b]およびk]フルオランテンの 50 ppm (中間点) での異性体分離能。スプリットは 1:3 (17 ng 注入)、LPD ライナ、9 mm 径ドロアアウトレンズ。十分な分離能が達成されるのは、2つの異性体ピーク間の谷の高さが、中間点濃度での2つのピークの高さの平均の 50% 未満である場合です (8270D)。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマ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. 2018

Printed in Japan, October 12, 2018

5994-0350JAJP