

Intuvo 9000 GC による EPA メソッド 8270D の分析時間の短縮

革新技術: Agilent Intuvo 9000 GC と 5977 シリーズ MSD



著者

Matthew Giardina^a

Mark Johnston^b

Bruce D. Quimby^a

Anastasia Andrianova^a

^a Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, USA

^b Test America, Inc.
Edison, N.J.

概要

半揮発性有機化合物 (SVOC) の定量の要件とメソッドは、米国環境保護庁 (EPA) が作成したメソッド 8270D に記載されています。このアプリケーションノートでは、EPA 8270D 用に開発された 30 m × 0.25 mm カラムを用いる GC メソッドから、Agilent Intuvo 9000 GC の直接加熱 (ダイレクトヒーティング) で 20 m × 0.18 mm カラムを用いた高速メソッドへの変換について説明します。

はじめに

EPA メソッド 8270D では、固形廃棄物、土壌、水、空気から抽出された SVOC を GC/MS によって定量する手順と要件を規定しています¹。通常、長さ 30 m、内径 0.25 mm のキャピラリーカラムは、一般的なカラムオープン（対流式カラムヒーター）で昇温します。最適化することで、分析時間を 20 分未満に短縮できます。一部のラボでは分析時間をさらに短縮する取り組みを実施しており、分離カインティクスを向上させるためにより小さい内径のカラムを使用することや、より速

い昇温速度とより短い冷却時間を可能にするために対流式カラムヒーターを使用することを検討しています。このアプリケーションノートでは、EPA 8270D 用に開発され、30 m × 0.25 mm カラムを用いる GC メソッドから、Intuvo 9000 GC で直接加熱される 20 m × 0.18 mm カラムを用いた高速メソッドへの変換について説明します。

実験方法

サンプル

サンプルは、濃度 50 µg/mL の 110 種類の酸性、塩基性、中性化合物の混合物と濃度 40 µg/mL の 6 種類の内部標準のジクロロメタン溶液としました。

機器とメソッド

表 1. 機器とメソッド

	元のメソッド	変換したメソッド
GC	Intuvo 9000 GC、シンプルな MS 流路とスプリット/スプリットレスガードチップ (G4587-60565) 付き	Intuvo 9000 GC、シンプルな MS 流路とスプリット/スプリットレスガードチップ (G4587-60565) 付き
MS	Agilent 5977A MSD、不活性 EI イオン源と口径 6 mm のドローアウトプレート付き	5977A MSD、不活性 EI イオン源と口径 6 mm のドローアウトプレート付き
カラム	Agilent J&W DB-UI 8270D Intuvo GC カラム、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (部品番号 122-9732-INT)	J&W DB-5ms UI Intuvo GC カラム、20 m × 0.18 mm、0.18 µm (部品番号 121-5522UI-INT)
注入口ライナ	ウルトライナート、スプリットレス、シングルテーパライナ、ガラスウール入り (部品番号 5190-2293)	ウルトライナート、スプリット、低圧力損失、ガラスウール入り (部品番号 5190-2295)
注入量	1 µL	1 µL
注入口	スプリットレス、250 °C 0.2 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	スプリット、250 °C スプリット比、10:1 セプタムパージ、3 mL/min
カラム圧力/流量	7 psi、0 分間 90 psi/min で 30 psi まで、0.1 分間 99 psi/min で 13 psi まで、2.6 分間 1.5 psi/min で 34 psi まで	1.2 mL/min
ガードチップ温度 プログラム	45 °C で 0.5 分間 20 °C/min で 100 °C まで 25 °C/min で 270 °C まで 10 °C/min で 310 °C まで	200 °C、0.4 分間 25 °C/min で 100 °C まで 32 °C/min で 270 °C まで 12.5 °C/min で 310 °C まで
カラム温度プログラム	45 °C で 0.5 分間 20 °C/min で 100 °C まで 25 °C/min で 270 °C まで 10 °C/min で 310 °C まで、2.45 分間	45 °C で 0.4 分間 25 °C/min で 100 °C まで 32 °C/min で 270 °C まで 12.5 °C/min で 310 °C まで、1.95 分間
バス温度	310 °C	310 °C
トランスファーライン温度	300 °C	320 °C
イオン源温度	300 °C	350 °C
四重極温度	150 °C	200 °C

結果と考察

元のメソッドを長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm のカラムで最適化しました。すべてのターゲット化合物について目的の分離能を得るために、メソッドは 4 つの温度と 4 段階の圧力 - 昇温プログラムとしました (表 1)。分析速度を上げるために、Agilent メソッドトランスレータソフトウェアを用いて、同じ相比 ($\beta = 250$) のナローボアカラム (20 m \times 0.18 mm、0.18 μm) を用いたメソッドに変換しました。最初に、元のメソッドの流量を定流量の 1.5 mL/min に設定し、最高の効率を得られるラジオボタンを選択してナローボアに変換しました。これにより、表 1 に記載の温度プログラムに変換され、流量が 0.72 mL/min に変換されました。しかし、EPA 8270D の分離要件を満たしながら、さらに分析時間を短縮するために、流量 1.2 mL/min を最終的な変換メソッドに適用しました。

ナローカラムは、元のカラムと比べて保持容量が小さいため、10:1 のスプリッドモードで注入し、カラムに導入するサンプル量を減らしました。これにより、変換したメソッドでも元のメソッドで使用したのと同じ標準設定を使用できました。ほとんどの化合物で、キャリアレーションは 0.5 ~ 120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲でした。

図 1 に元のメソッドと変換したメソッドを用いた SVOC の分離を示します。最後のターゲット化合物であるベンゾ[ghi]ペリレンの溶出時間に基づくと、ナローカラムでは、約 1.4 倍の速度上昇が達成されました。

EPA 8270D によると、異性体は最大 50 % に分離する必要があります。この値の計算は、異性体間の谷の深さと 2 つのピーク高の最大値の平均との比で求めます。図 2 に、ベンゾ[b]フルオランテンおよびベンゾ[k]フルオランテンの抽出イオンクロマト

グラム (m/z 252) を示します。異性体間の計算で求めた分離能は、33.5 % で、メソッドの仕様範囲内でした。

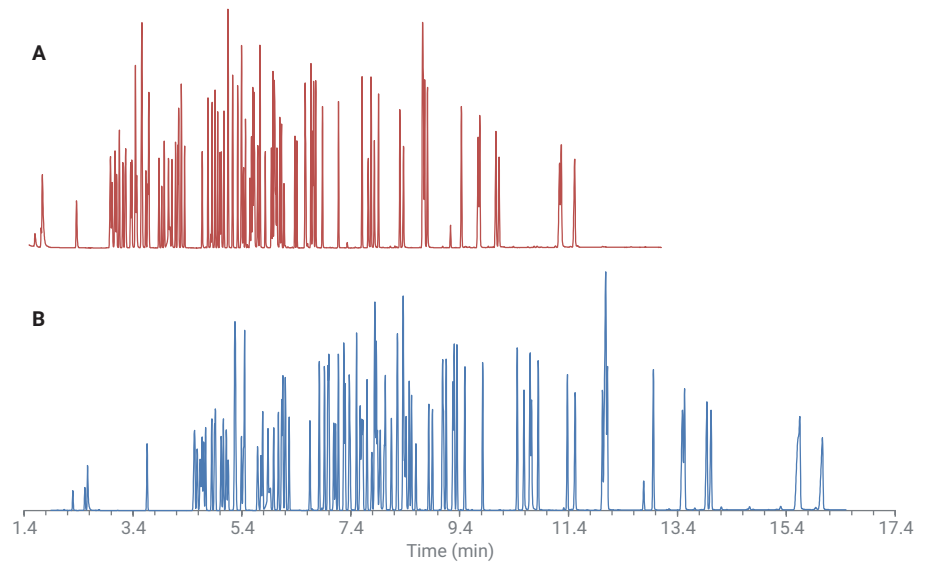


図 1. 高速メソッド (A) および元のメソッド (B) による SVOC の分離

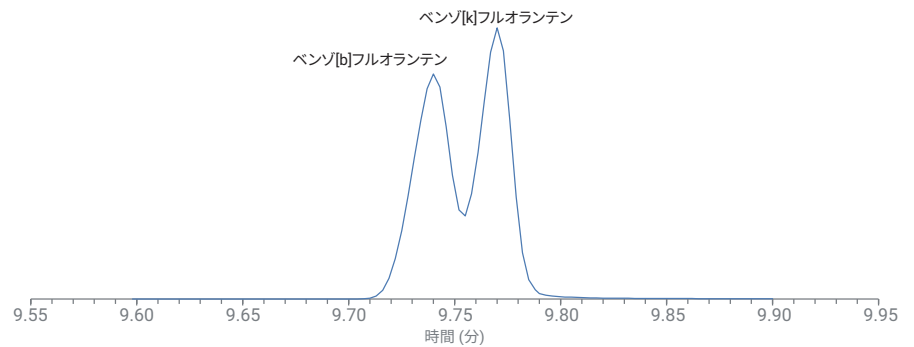


図 2. 高速メソッドによるベンゾ[b]フルオランテンおよびベンゾ[k]フルオランテンの抽出イオンクロマトグラム (m/z 252)

一部のラボでは、ベンゾ[b]フルオランテンおよびベンゾ[k]フルオランテンの分離要件に加えて、インデノピレンとジベンゾアントラセンの分離に分離能の限界を適用しています。この2つのターゲット化合物は異性体ではないものの、ジベンゾアントラセンには、インデノピレンのターゲットイオン (m/z 276) と同じ質量電荷比の定性イオンがあります。デコンボリューション処理をしないと、2つの化合物の共溶出から、インデノピレンの定量エラーにつながる可能性があります。図3に、抽出イオン m/z 276 および 278 の重ね表示を示します。抽出イオンクロマトグラム m/z 276 から算出した分離能は 34.3% であり、これは 50% の要件を満たしました。

Intuvo 9000 は従来の GC と異なり、マイクロ流体の温度設定が可能なりテンションギャップ (ガードチップ) を取り付けています。このメソッドでは、ガードチップは主にトラップとなり、揮発性の低いマトリックスがカラムに到達することを防ぎます。ガードチップに適用される温度プログラムと溶質の揮発性によっては、分析カラムがフォーカスしていない化合物でバンドの広がりが見られる場合もあります。これは、トラックオープンモードでガードチップを使用して分析した最初の3つの溶出物、1,4-ジオキサン、N-ニトロソジメチルアミン、およびピリジンで見られました (図4A)。トラックオープンモードでは、カラム温度プログラムに比べてプラス 25 °C のオフセットがガードチップヒーターに適用され、その結果、開始温度が 70 °C となりました。ガードチップの開始温度を 200 °C に上げると (表1)、化合物がカラムに到達するまで気相に留まるため、図4Bおよび表2に示したように、ピーク形状を改善できます。これにより、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の化合物まで信頼性の高い定量が可能になりました。

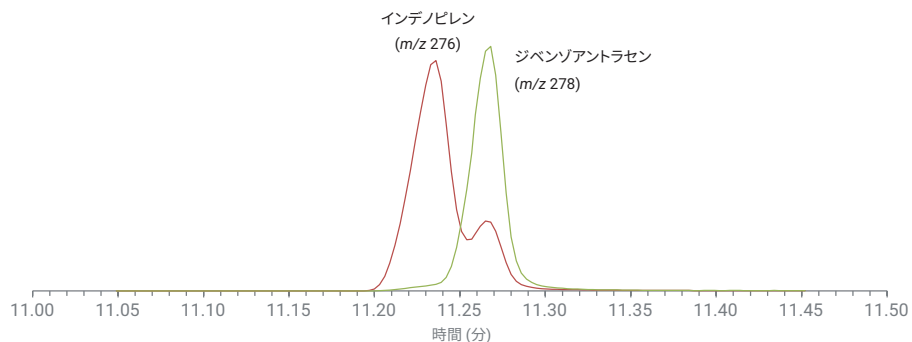


図3. インデノピレン (m/z 276) およびジベンゾアントラセン (m/z 278) の抽出イオンクロマトグラムの重ね表示

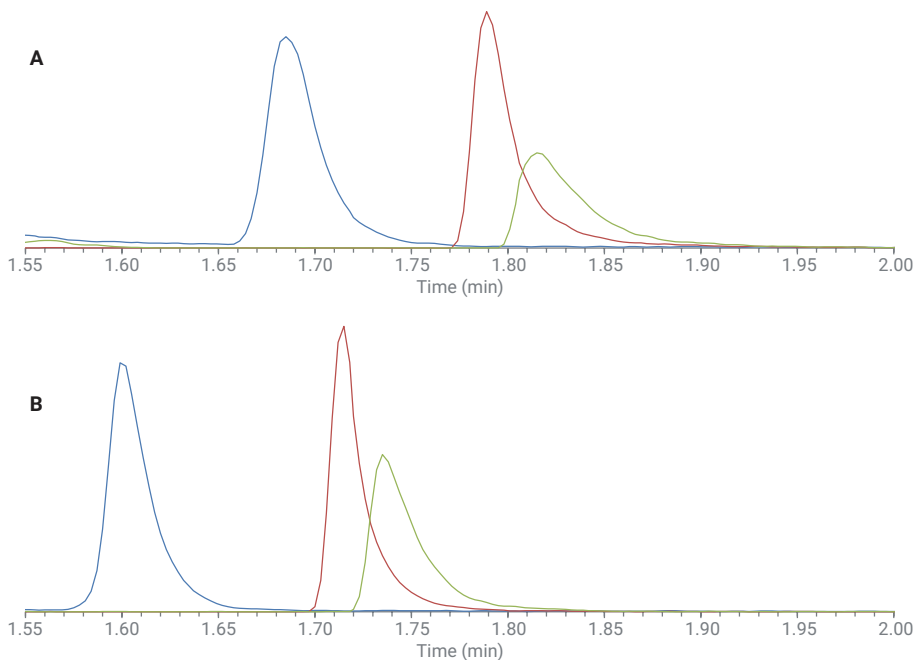


図4. トラックオープンモードのガードチップ (A) およびガードチップの開始温度 200 °C で分析した (B) 1,4-ジオキサン (青、 m/z 88)、N-ニトロソジメチルアミン (赤、 m/z 74) およびピリジン (緑、 m/z 78) の抽出イオンクロマトグラムの重ね表示

表2. ピーク高 5% でのテーリングファクター

	1,4-ジオキサン	N-ニトロソジメチルアミン	ピリジン
70 °C (トラックオープン)	1.8	2.4	3.0
200 °C (プログラム)	1.7	1.9	2.4

結論

EPA 8270D に基づき、30 m × 0.25 mm カラムを用いて SVOC を分離するために最適化された GC メソッドを、Intuvo 9000 GC で 20 m × 0.18 mm カラムを使用するメソッドに変換しました。分析は約 1.4 倍高速化し、メソッドの分離要件も維持されました。

参考文献

1. 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, August 30, 2018
5994-0209JAJP

