

# 環境サンプル中の 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 分析

シングル/トリプル四重極 GC/MS とヘリウム/水素キャリアガスを用いた分析

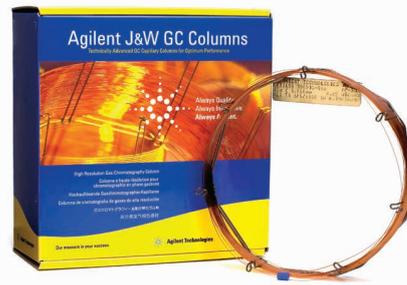
ワークフローと消耗品ガイド



残留性有機汚染物質（POPs）である多環芳香族炭化水素（PAHs）は、エネルギー市場（石炭、オイル、ガス）や製造（アルミニウム、ゴム、セメント、アスファルト）、発電、廃棄物焼却など、さまざまな産業活動によって発生します。これらの汚染物質は生体内に蓄積し、低濃度でも毒性があるため、監視が非常に重要です。

米国環境保護庁（EPA：Environmental Protection Agency）は 16 種類の PAHs を規制しており、工業排水で汚染された公共用飲料水を口にするこによる健康への悪影響を低減するため、公共用水での最大許容濃度（MCLs）を設定しています。

EPA 625.1 と EPA 8270 C/D/E では PAH を半揮発性成分として分析し、EPA 610 と EPA 8100 メソッドではより高い精度、分離度、感度で PAH のみを分析します。PAH は複数の手法で分析されていますが、GC/MS では、水、土壌、その他の複雑なマトリックス中の微量濃度の PAH を高い選択性と感度で分析します。一般的に GC/MS 分析用のキャリアガスとしてヘリウムが最適であると考えられていますが、ヘリウム不足の再発によりキャリアガスとして水素を使用する需要が高まっています。



水素は反応性ガスであり、注入口やカラム内、時には MS EI イオン源内で化学反応が生じる可能性があり、分析結果が変わってしまうことがあります。Agilent Hydrolnert イオン源は、GC/MSD 用に新しく設計されたエクストラクタイオン源であり、これらの問題に対処し、GC/MS での H<sub>2</sub> キャリアガスの性能を向上させます。

### キャリアガスとしてヘリウムの代わりに水素を使用する際に考慮すべき要素

PAH は相対的に耐久性のある化合物であるため、ピークテーリングを回避するように、これらのアプリケーションノート<sup>1~3</sup>で説明されている最適化されたメソッドを使用し、推奨事項に従って実行することにより、水素キャリアガスでの分析が可能となります。

表 1. 水素キャリアガスを使用する際に考慮すべき重要な要素

検討	説明
水素ガス	99.9999 % 純度仕様の水素で、水および酸素がそれぞれ低濃度仕様のもをキャリアガスとして使用することを推奨します。クリーンな水素ガスの信頼できるソースを使用することが大切です。長期間使用する場合は、純度が > 99.9999 % で、水と酸素についてはそれぞれ低濃度であることが仕様で示された発生装置を推奨します。水素発生装置とともに使用するためには水分フィルタを推奨します。短期間の使用には、クロマトグラフィーまたは研究グレードの水素ポンベの使用が可能です。
パルスドスプリットレス注入	特に高沸点の PAH の GC 注入口からカラムへの導入を最大化するために使用しました。
注入口ライナ	Agilent ユニバーサル UI ミッドフリット付き注入口ライナは、土壌抽出物に対して良好なピーク形状、不活性度、長寿命を示すことがわかりました。フリットによって熱が PAH に伝わり、注入口底部に直接接触しなくなります。PAH が注入口底部で凝結すると、PAH の気化とカラムへの導入が難しくなります。
カラム寸法	バックフラッシュ構成内のガス流と注入口圧力を最適に維持するために、2 本の Agilent J&W DB-EUPAH カラム（20 m × 内径 0.18 mm、0.14 μm）を使用することを推奨します。
8890 PSD モジュールとミッドカラムバックフラッシュ	Agilent 8890 GC ニューマティクスモジュールはニューマティクス切り替えデバイス（PSD）で、バックフラッシュアプリケーションに対して最適化されており、シームレスなパルスド注入を実行できます。この逆流は、アジレントのパーズ付き Ultimate ユニオン（PUU）が提供する機能です。PUU は挿入して用いるティであり、今回の場合は 2 本の同一の 20 m カラムの間に挿入します。分析中は、8890 PSD モジュールからの少量のメークアップキャリアガスで接続部をスイープする必要があります。バックフラッシュ中は、PSD からのメークアップ流量を大幅に増やす必要があり、第 1 カラムは逆流、第 2 カラムは MS 側に流れることにより、高沸点汚染化合物を排出します。
Hydrolnert EI イオン源	Agilent Hydrolnert イオン源は、水素キャリアガスを使用する際のエクストラクタイオン源の代替品です。このイオン源は、水素と使用する際にスペクトルの忠実度を維持するために、イオン源での望ましくない反応を大幅に低減するような物質で構成されています。一般的に知られているように、PAH はヘリウムをキャリアガスとして使用した場合でも、MS EI イオン源に対して特有の課題を提起します。 <sup>4</sup> 水素キャリアガスを特に Hydrolnert イオン源と使用する場合、PAH の性能が向上します。9 mm エクストラクタレンスは標準で Hydrolnert イオン源に付属しており、最高の検量線直線性、レスポンス精度、ピーク形状を提供するため、PAH 分析に最適な選択肢です。 <sup>5,6</sup>
コリジョンガス	GC/TQ で水素キャリアガスを使用する際にコリジョンガスとして使用できるのは、窒素のみです。コリジョンセルのヘリウム注入口フィッティングには蓋をする必要があります。窒素ガスの最適な流量は 1.5 mL/min です。この流量は、水素キャリアガスを用いた以前の PAH に関する実験においても最適であることが実証されています。 <sup>3</sup>
MS/MS	GC/TQ の MRM モードの選択性が優れているため、マトリックスからの干渉レスポンスが低減または排除され、高マトリックスサンプルのデータ確認を GC/MS より容易に行うことができます。干渉レスポンスがあるときは多くの場合、定量イオンまたは確認イオンのマニュアル積分が必要になります。

## PAH 異性体の分離

PAH 異性体は化学構造が同じであるため、クロマトグラフィー分離能は PAH 分析での課題のひとつとなっています。質量分析では、これらの分子量が等しい異性体を見分けることができません。

PAH 用に選択すべき適切な GC カラムは、分析の目的によって変わります。表 2 は、環境中の重要な規制対象 PAH および不純物を、推奨カラムがどれほど効果的に分離できるかを示しています。

表 2. 重要な規制対象 PAH および一般的な不純物のピークにおける、Agilent J&W GC カラムによる分離能

重要な規制対象 PAH : EPA 610, EPA 8100, EPA 8270D				
分析対象物質リスト	Select PAH <sup>7~9</sup>	DB-EUPAH <sup>10</sup>	DB-5ms UI <sup>10</sup>	DB-UI 8270D <sup>11</sup>
ナフタレン	X	X	X	X
アセナフテン	X	X	X	X
アセナフチレン	X	X	X	X
フルオレン	X	X	X	X
フェナントレン	X	X	X	X
アントラセン	X	X	X	X
フルオランテン	X	X	X	X
ピレン	X	X	X	X
ベンゾ[a]アントラセン	X	X	X	X
シクロペンタ[c,d]ピレン	X	X	X	X
トリフェニレン (不純物)	X	共溶出	共溶出	共溶出
クリセン	X			
ベンゾ[b]フルオランテン	X	X	共溶出	共溶出
ベンゾ[j]フルオランテン	X	X		
ベンゾ[k]フルオランテン	X	X	X	X
ベンゾ[a]ピレン	X	X	X	X
インデノ[1,2,3-c,d]ピレン	X	X	X	X
ジベンゾ[a,h]アントラセン	X	X	X	X
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	X	X	X	X
トータル分析時間	< 15 分 <sup>7</sup>	< 24 分 <sup>10</sup>	< 18 分 <sup>10</sup>	< 22 分 <sup>11</sup>
最高使用温度	325 ~ 350 °C	320 ~ 340 °C	325 ~ 350 °C	325 ~ 350 °C
ラボにおける利点	PAH への 高い特異性   生産性 	PAH への 高い特異性   経済性 	汎用性   生産性 	最高のデータ インテグリティ: PAH を含む 8270 半揮発性物質すべてで最高 の分離 
選択ガイド	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 16 種類の EPA PAH すべてで精度の高い定量</li> <li>- 異性体すべてを選択性によって分離</li> <li>- クリセン存在時にトリフェニレンからクリセンを分離する唯一のカラム</li> </ul>	クリセンの分離が重要でない場合のトリフェニレンの分離に最適	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 汎用カラム</li> <li>- 報告が必要な PAH 異性体が少ない場合に、多くの EPA メソッドで有効</li> </ul>	EPA メソッド 8270 C/D/E に従った PAH の分析

\*x = 完全なベースライン分離

## ディスクリミネーション

PAH 分析でのもうひとつの課題は、ディスクリミネーションです。次のような場合に起こります。

- a. 注入口の温度設定が低すぎ (<300°C)、インレットライナ内でサンプル気化が不完全である場合。
- b. スプリットレス注入保持時間が、サンプルをすべて分析カラムのヘッドに効果的に移送するように最適化されていない場合。
- c. 選択された注入口ライナが不適切である場合。クロマトグラフでは、高分子量の PAHs の感度反応低下として観察されます。

分子量ディスクリミネーションを起こさせないための推奨事項、および GC/MS または GC/MS/MS での PAH 分析を最適化するその他のベストプラクティス：<sup>4, 12</sup>

- 注入量：1 ~ 2 µL
- 注入口、MS ソースおよびトランスファーライン温度：320 °C。温度が 300 °C より低いと、PAH テーリングを引き起こします。加熱ゾーンを十分に断熱して高温に保ち、システムのコールドスポット発生による感度低下を防ぎます。
- パージ時間：45 ~ 90 秒、スプリットレス
- ミッドフリット（またはガラスウール）付き 4 mm スプリットレスライナ。フリット（またはウール）によって熱が PAH に伝わり、注入口底部に直接接触しなくなります。PAH が注入口のベースで凝結すると、PAH の気化とカラムへの流入が難しくなります。ガラスフリット付きライナは、ウールが破損したりライナが動いたりするリスクがないため、ガラスウールの優れた代替品です。
- 20 ~ 50 psi で 0.9 分間パルスドスプリットレス注入を行い、高沸点の PAH をカラムに移動。PAH などの分子量が大きく沸点の高い分析対象物のスプリットレス/PTV/MMI タイプの注入には、液相の「コールドトラッピング」効果がよく用いられます。通常、初期オープン温度を 75 °C とすれば、多くのサンプル溶媒で高品質のピーク形状が得られます。
- 内径 0.15/0.18 mm の高効率 GC カラムにより、分離度を損なうことなく分析時間を短縮。

- 高カラム流量で注入口（およびシステム）のドウェルタイムを最小化し、MS 検出器の感度を維持。分析を定流量モードで実施します。  
0.15 mm : 1.2 mL/min He  
0.18 および 0.25 mm : 1.2 ~ 1.4 mL/min He  
注：内径 0.18 mm および 0.25 mm の GC カラムは高い流量を扱うことができますが、MS 感度の低下を招きます。1.5 mL/min を超える流量は、HES イオン源には推奨されません。
- リテンションギャップやバックフラッシュを活用することで、サンプルのキャリアオーバーをなくし、メンテナンスを削減して、分析サイクル時間を短縮。
- Agilent JetClean を用いることで、特に高マトリックスサンプルにおけるマニュアルでのイオン源クリーニング頻度を大幅に低減。水素（0.33 mL/min）でイオン源を連続的にクリーニングすることで、検量線の直線性と PAH 分析中のレスポンス精度が大幅に向上することが実証されています。
- 9 mm のエクストラクタレンズを用いて、PAH が堆積する可能性のある表面を最小化。このレンズは標準で HydroInert イオン源に付属しており、水素との使用に最適化されています。このレンズは、最高の検量線直線性、レスポンス精度、ピーク形状を提供するため、PAH 分析に最適な選択肢です。
- PAH の分子量が大きいと冷蔵保存中に溶液から析出することがあるため、PAH 標準はキャリブレーション混合物の希釈や調製前に室温に戻す。

EPA メソッドで最も一般的なサンプル前処理では、塩化メチレンを用いた液液抽出を行います。サンプル数が多い場合、固相マイクロ抽出（SPME）の自動化で、よりサンプル操作が少なく済み、溶媒消費量とサンプルあたりの分析時間も削減できます。<sup>13~14</sup> Agilent SPME Arrow は、PAL3 シリーズおよび RSI と RTC のシステムで利用でき、SPME ファイバと比較して、強度に優れ、表面積が大きく高キャパシティです。この設計により、微量濃度での高感度を実現し、抽出時間を短縮し、スループットを向上することができます。SPME ファイバと Arrow のいずれも、マニュアルでのサンプリングに使用できます。

## 参考文献

1. 水素キャリアガスおよび Agilent HydroInert イオン源を用いた GC/MS による PAH の分析, [5994-5711JAJP](#)
2. 水素キャリアガスを用いた PAH の GC/MS/MS 分析—分析困難な土壌マトリックスでの Agilent HydroInert イオン源の利用, [5994-5776JAJP](#)
3. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier, [5994-2192EN](#)
4. Agilent 8890 GC と Agilent 7000D トリプル四重極 GC/MS システムによる測定困難なマトリックスにおける PAH の GC/MS/MS 分析の最適化, [5994-0498JAJP](#)
5. Anderson, K. A. et al. Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. J. Chromatog. A **2015**, 1419, 89–98. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.09.054
6. Quimby, B. D. et al. In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems. US 8,378,293, **2013**.
7. Fast Separation of 16 US EPA 610 Regulated PAHs on Agilent J&W Select PAH GC Columns, [SI-02263](#)
8. Separation of 54 PAHs on an Agilent J&W Select PAH GC Column, [SI-02232](#)
9. 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, [5994-0877JAJP](#)
10. PAH Analysis with High Efficiency GC Columns: Column Selection and Best Practices, [5990-5872EN](#)
11. Agilent J&W DB-UI 8270D カラムを用いた環境分野にフォーカスした半揮発性物質の分析, [5991-0250JAJP](#)
12. 測定困難なマトリックスにおける PAH の GC/MS 分析の最適化, [5994-0499JAJP](#)
13. Agilent PAL3 と SPME Arrow を用いた飲料水中の低濃度 PAH の分析, [5994-0590JAJP](#)
14. Examination of Lower Molecular Weight PAHs in Drinking Water Using Agilent PDMS SPME Fibers, [5994-1301EN](#)

## 標準品、カラム、消耗品などの情報

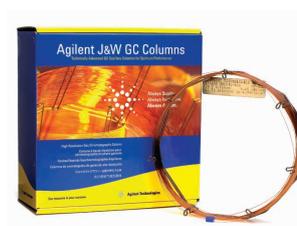
### PAH 標準

説明	部品番号
Agilent PAH アナライザキャリブレーションサンプルキット	G3440-85009
<a href="#">EPA 8100 標準</a>	
PAH 標準 (16 成分：標準溶液)	PM-810-1
PAH 混合物 (16 成分：QC 混合参照標準)	PM-613A-1
<a href="#">EPA 610 標準</a>	
PAH キット (アンプル 17 本)	PK-610
PAH 標準 (2000 µg/mL)	US-106N-1
マトリックススバイク標準 (6 成分)	PM-025-1
<a href="#">EPA 8270 C/D/E 標準</a>	
EPA メソッド 8270 C/D 標準液キット	US-121K
半揮発性物質内部標準	US-108N-1
塩基性および中性物質 サロゲート 標準	ISM-280N-1
酸 サロゲート 標準	ISM-290N-1
半揮発性物質 サロゲート 標準	ISM-333X

別の量および濃度の標準については、アジレントまでお問い合わせください。

### GC カラム

説明	部品番号
Agilent J&W DB-EUPAH, 20 m x 0.18 mm, 0.14 µm (個数：水素キャリアガスを使用する場合は 2 個を推奨)	121-9627
Agilent DB-UI 8270D, 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	122-9732
Agilent DB-UI 8270D, 20 m x 0.18 mm, 0.36 µm	121-9723
Agilent J&W Select PAH, 30 m x 0.25 mm, 0.15 µm	CP7462
Agilent J & W Select PAH, 15 m x 0.15 mm, 0.10 µm	CP7461
Agilent J&W DB-5ms UI, 20 m x 0.18 mm, 0.18 µm	121-5522UI



## H<sub>2</sub> キャリアガスに切り替える際の HydroInert イオン源

説明	部品番号
5977 用 HydroInert イオン源アセンブリ	G7078-67930
7000 TQ 用 HydroInert イオン源アセンブリ	G7006-67930
HydroInert GC/MSD アップグレード。既存の 5977A/B/C イナートプラスイオン源のアップグレードに必要な部品を含む	5505-0083
HydroInert GC/TQ アップグレード。既存の 7000C/D/E イナートプラスイオン源のアップグレードに必要な部品を含む	5505-0084
GC 用据え付けキット、ステンレス。1/8 インチのステンレスチューブ、フィッティング、ステンレスフィッティング付き大型ユニバーサルトラップ、ツールキットを含む	19199S



## GC 消耗品

説明	部品番号
注入ロライナ、汎用、ウルトライナート、ミッドフリット、870 µL、4 mm、1 個 (推奨)	5190-5105
注入口セプタム、Advanced Green、ノンスティック、11 mm、50 個	5183-4759
GC 注入口シール、金メッキ、ワッシャ付き、ウルトライナート、1 個	5190-6144
パージ付き Ultimate ユニオンアセンブリ	G3186-80580
CFT フェラル Flex Gold フレキシブルメタルフェラル、金メッキ、内径 0.4 mm、内径 0.1 ~ 0.25 mm フューズドシリカチューブ用	G2855-28501
ブルーラインオートサンプリング、10 µL、ニードル固定型	G4513-80220
フェラル、内径 0.4 mm、15 % グラファイト/85 % ポリイミド、0.1 ~ 0.25 mm カラム、10 個	5181-3323
セルフタイトカラムナット、カラー付き、注入口用	G3440-81011
セルフタイトカラムナット、カラー付き、MSD 用	G3440-81013



## MS 消耗品

説明	部品番号
EI フィラメント (7000A/B/C/D 用、5977B イナートプラス、5977A エクストラクタ、不活性またはステンレスおよび 5975 システム)	G7005-60061
7010 トリプル四重極 GC/MS 用 HES フィラメント	G7002-60001
ドロアアウトプレート、9 mm、不活性イオン源	G3440-20022
ドロアアウトプレート、9 mm、エクストラクタイオン源*	G3870-20449



\*G3870-20449 には 3 mm ドロアアウトプレートが含まれています。PAH アプリケーションでは、9 mm ドロアアウトプレート (部品番号 G3440-20022) に置き換えてください。

## ガスクリーンフィルタ

説明	部品番号
8890 および 8860 用ガスクリーンキャリアガスケット	CP179880
ガスクリーンキャリアガスフィルタ交換カートリッジ	CP17973
Intuvo 用ガスクリーンフィルタキット	CP17995



## サンプル容器消耗品

説明	部品番号
A-Line スクリューバイアル、2 mL、茶色、ラベル付、100 個。バイアルサイズ：12 x 32 mm (12 mm キャップ)	5190-9590
キャップ、スクリュー、青、PTFE/赤シリコンセプタム、100 個キャップサイズ：12 mm	5182-0717



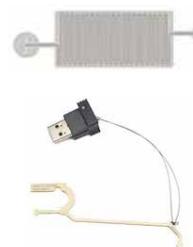
## Intuvo GC カラム

説明	部品番号
Agilent J&W DB-EUPAH Intuvo、20 m x 0.18 mm、0.14 μm	121-9627-INT
Agilent DB-UI 8270D Intuvo、30 m x 0.25 mm、0.25 μm	122-9732-INT
Agilent DB-UI 8270D Intuvo、20 m x 0.18 mm、0.36 μm	121-9723-INT
Agilent J&W Select PAH Intuvo、30 m x 0.25 mm、0.15 μm	CP7462-INT
Agilent J & W Select PAH Intuvo、15 m x 0.15 mm、0.10 μm	CP7461-INT
Agilent J&W DB-5ms UI Intuvo、20 m x 0.18 mm、0.18 μm	121-5522UI-INT



## Intuvo GC 消耗品

説明	部品番号
ガードチップ、Intuvo スプリット/スプリットレス	G4587-60565
Intuvo 注入口チップ	G4581-60031
フローチップ、Intuvo、D2-MS	G4581-60033
フローチップ、Intuvo、固定済み HES MS tail	G4590-60109
注入口/MSD (Intuvo) ポリイミドガasket	5190-9072



## 自動化サンプル前処理消耗品

説明	部品番号
Agilent SPME Arrow PDMS 100 μm、1.1 mm	5191-5862
Agilent SPME Arrow PDMS 100 μm、1.5 mm	5191-5866
SPME ファイバ PDMS 7 μm	5191-5870
SPME ファイバ PDMS 30 μm	5191-5871
SPME ファイバ PDMS 100 μm	5191-5872
SPME ファイバおよび SPME Arrow 用マニュアル注入キット	5191-5877
Merlin マイクロシール SPME 交換用マイクロシール	392609902
PAL3 位置決めリング (マニュアル注入用)	G7371-67001



## CTC/CombiPAL および SPME ヘッドスペース消耗品

説明	部品番号
注入口ライナウルトラライナート、スプリットレス、ストレート、内径 2 mm、SPME Arrow 用	5190-6168
注入口ライナウルトラライナート、ストレート、内径 0.75 mm、SPME ファイバ用	5190-4048
サンプルループ、ヘッドスペース、1.00 mL、不活性	G4556-80106
サンプルプローブ、不活性処理済、Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラ用	G4556-63825
ヘッドスペースシリンジ CTC/CombiPAL、1.0 mL	G6500-80107
ヘッドスペースシリンジ CTC/CombiPAL、2.5 mL	G6500-80109
ヘッドスペースシリンジ CTC/CombiPAL、5.0 mL	G6500-80111
フューズドシリカチューブ、不活性処理済、5 m、0.32 mm、外径 0.43 mm	160-2325-5
フェラル、ポリイミド、グラファイト、1/32 インチ、5 個	0100-2595
フィッティング、インターナルリデュース、1/16 ~ 1/32 インチ	0100-2594
ヘッドスペースクリンプバイアル、透明、10 mL、23 x 46 mm、20 mm キャップ、100 個	5182-0838
ヘッドスペースクリンプバイアル、透明、20 mL、23 x 75 mm、20 mm キャップ、100 個	5182-0837
ヘッドスペースクリンプバイアル、茶色、10 mL、23 x 46 mm、20 mm キャップ、100 個	5190-2287
ヘッドスペースクリンプバイアル、茶色、20 mL、23 x 75 mm、20 mm キャップ、100 個	5067-0226
ヘッドスペースクリンプキャップ、アルミ、PTFE/シリコンセブタム、20 mm、100 個	5183-4477



## Agilent CrossLab : 「見えない価値」を「目に見える成果」へ

CrossLab では、機器にとどまらず、各種サービス、消耗品、およびラボ全体のリソース管理を通してお客様を総合的にサポートします。ラボの効率の向上、運用の最適化、機器の稼働時間の増加、スタッフのスキル育成などにお役立ていただけます。

Agilent CrossLab の詳細と、見えない価値から優れた成果を生み出す例については、[ホームページ](#)をご覧ください。

アジレント消耗品ワークフローガイドの詳細はこちら：

[www.agilent.com/chem/ordering-guides](http://www.agilent.com/chem/ordering-guides)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://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](mailto: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いません。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。

DE.402962963

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2023  
Printed in Japan, June 8, 2023  
5994-2060JAJP