

GC/MS での回収率の異常を考える

(日本自動車研究所¹⁾ ○秋山 賢一¹

1. はじめに

GC/MSで分析をしたとき、ルーチン分析を除いて、結果に異常が見られることは比較的頻繁に起こる。原因としては、GCやMSのハードに問題がある場合もあるが、試料の注入方法、前処理方法などに問題がある場合も多い。また、標準物質の信頼性の問題や、データ処理の誤り、さらにデータベースとの不一致などのこともあり、若干意味を広く解釈してアーティファクトなどの問題も含まれると考える。ここでは、前処理に関連した話題を取り上げてみたい。

2. 加熱脱着（熱抽出）による回収率の異常

加熱脱着法は、米国のT0メソッドでも採用されているガス状物質や半揮発性物質の捕集分析法であり、現在も広く応用されている。理論的には、高沸点物質にも利用可能なはずであるが、従来は高沸点物質には用いられてこなかった。

図1¹⁾に、熱脱着による高沸点脂肪族炭化水素の回収率を示す。捕集剤に用いたTENAX-TAは、分離カラム充填剤として用いればトリアコンタンでも分析可能であるが、この図のように熱脱着の捕集剤として用いた場合は、テトラデカン程度までしか分析できなかった。このように、理論的には分析可能であるはずなのに、結果がうまく得られないとい

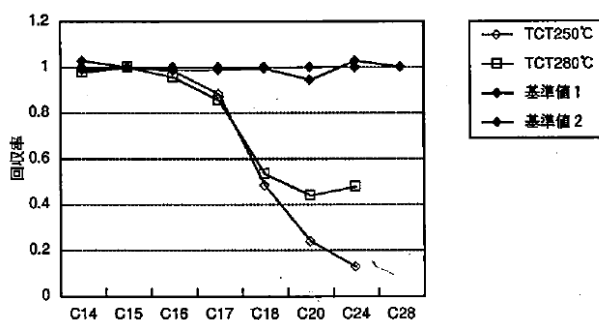


図1 熱脱着による高沸点炭化水素の回収率¹⁾

うのは、GCを用いた分析では頻繁に経験することであるので注意を要する。熱脱着法については、文献1では接続法の改良で改善できることが示されており、最近の市販装置ではそれぞれのアイディアで改良されてきている。

3. 装置からの発生や吸着

図2に、自動車排出ガス中の炭化水素類を測定する装置の検量線の例²⁾を示す。ここでは、トルエンとパラキシレンを例にとって示すが、いずれも決定係数は1.00であり、傾きも0.994と0.995、y切片も0.1以下と非常に良好な原点を通る直線であることを示している。同じデータを、図3では縦軸を導入量と回収量の比で示してある。図3は、理想的には横一直線になるべきだが、トルエンでは、低濃度で検出量が上昇する傾向が観察され、キシレンでは低濃度側でばらつきの増加が観察される。これは、トルエンは装置からの発生があることが原因と

考えられ、キシレンは低濃度側で分析精度の低下が観察されていると考えられる。この場合、キシレンでは、検出限界を 3σ で求めても Y 切片を考慮した検量線にしても大きな差は無い。しかし、トルエンでは、 3σ では 0.068ppb が検出限界となるが、 y 切片を考慮すれば 0.114ppb となる。ここに大きな差が観察される。

このデータは、装置発生を改善してからのデータであるが、このような形での過大評価も良く起こるので注意を要する。

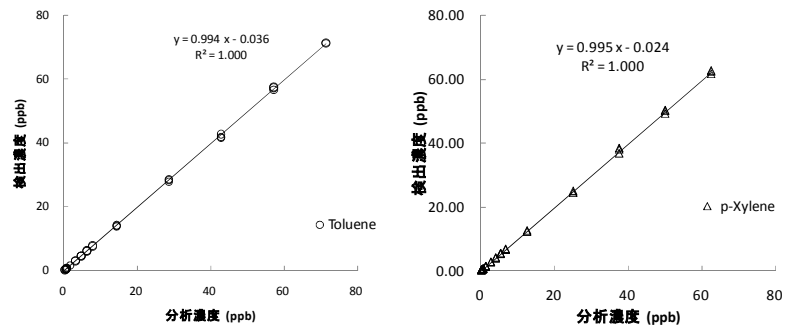


図2 トルエンとキシレンの検量線

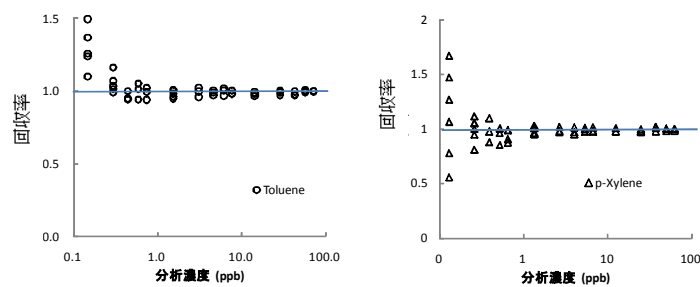


図3 トルエンとキシレンの検量線（検出濃度と検出濃度の比）

3. 装置からの発生や吸着

図4に、GCの注入口で分解する物質分析時の検量線を示す。図4左の普通の検量線では、傾き 1.01 、 y 切片は -0.1 、決定液数が 0.999 と一見リニアな関係に見える。しかし、右図のように回収率を見ると、導入濃度の低下以上に検出濃度が下がっているのが分かる。これは、試料が熱分解する場合の例である。

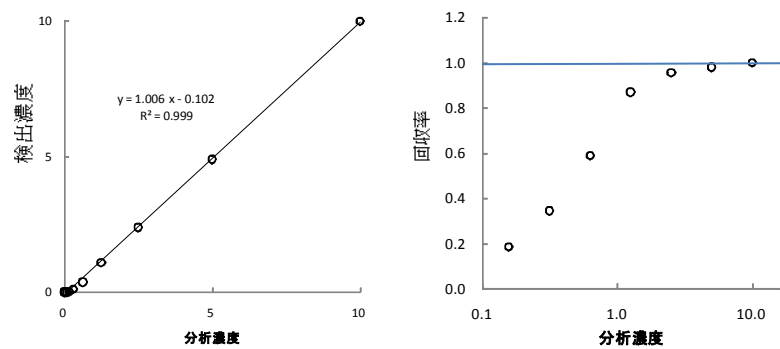


図4 注入口で熱分解する物質の検量線

以上の話題提供をベースに、本日の座談会を進めてゆきたい。

文献

- 1) 秋山, 浅野, 小林, 熱脱着法による大気中の半揮発性物質の分析法の検討, 自動車研究Vol. 18 No. 12 (1996)
- 2) 小野村, 秋山, 自動車排出ガス分析の精度 — その1. 自動車排出ガス中の個別炭化水素 —, 自動車研究Vol. 21 No. 9 (1999)

GC/MS での回収率異常を考える

西川計測株式会社 山上 仰（やまがみ たかし）

GC/MS では、往々にして予想した（期待した）測定結果が得られないことがあるが、回収試験において回収率が 100%から大きく外れる「回収率異常」はその代表例の一つであろう。回収率が 100%前後に収まらない原因としては、前処理操作にともなう損失など、多くの要素が考えられるが、本項では試料溶液と標準溶液で得られる MS 応答が異なることに由来する回収率異常、特に試料溶液の方で高くなる場合、を考える。最近では、試料マトリックスの影響により MS 応答が異なる現象は、「マトリックス効果」として認識されつつあり、試料溶液で MS 応答が高めになるケースは「プラスマトリックス効果」とも言われている。

図 1 は玄米抽出液注入前後の 4 種類の農薬の 1ppm 標準溶液のクロマトグラムである。いずれも注入後の方が高めにしているが、農薬間で差の生じ方に違いがあることが認められる。このようにプラスマトリックス効果には化合物依存性があると言える。これ以外の特徴としては筆者の経験上、①同じ化合物でも濃度により影響に差がある、②マトリックスの量と質に左右される、③同一 GC/MS システムでも測定時のシステム状態で影響の出方が異なる、などがあるように思われる。

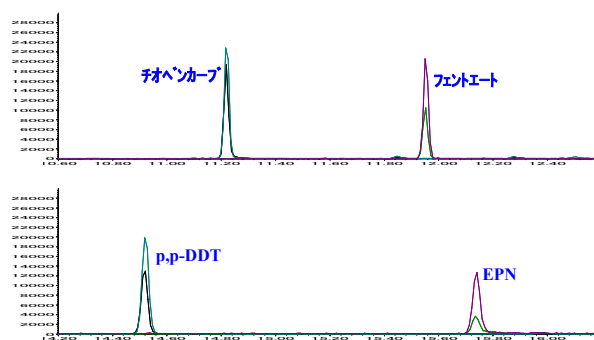


図 1 玄米抽出液注入前後のMS応答の差
(いずれの成分も「後」の方が高い)

現時点で本効果は、GC/MS 系内に存在する活性点に由来すると考えられている。すなわち、標準溶液では測定対象とする化合物が活性点に吸着されるのに対して、効果発現時にはマトリックスがこの点をマスクして化合物の吸着が抑えられる結果、より多量の測定対象成分が検出されるということである。このメカニズムを踏まえて、本効果を緩和する（試料溶液と標準溶液間の MS 応答の差を小さくする）手段として、①測定に先立ちなんらかのマトリックスを含む溶液を注入して活性点をマスクしておく（起爆注入）、②標準溶液にポリエチレングリコールのような擬似マトリックスを添加する、③試料溶液と同等の溶液で標準溶液を作成する、および④安定同位体による補正、などが考えられるが、対費用効果など実用性の観点から局面に応じて使い分けられているようである。

ここでは、上記のような内容に基づき論議していきたいと考えている。また、可能であれば本効果以外のマトリックスの影響についても触れたい。

GC/MS での回収率異常を考える

佐々野 僚一 (株式会社アイスティサイエンス)

【検量線について】

回収率異常の原因と考えられている GC/MS 系内に存在する活性点は検量線においても大きな問題を引き起こしている。この活性点の影響は低濃度になればなるほど、大きく影響する。そのため、検量線を作成した場合、測定対象物質により異なるが2次曲線型のような検量線が多くみられる。特に、近年の GC/MS の感度向上により低濃度まで測定可能になることで、これらの問題点がより顕著にみられるようになってきている。

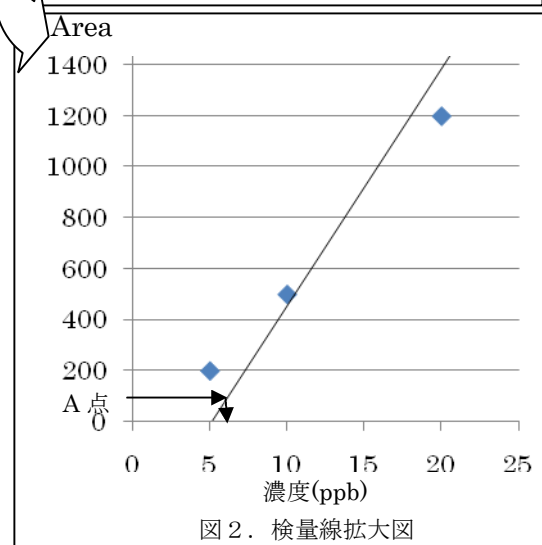
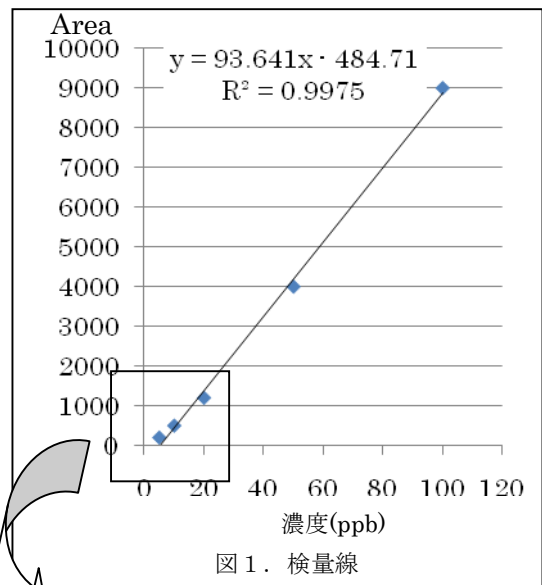
定量値について

食品中残留農薬の多成分一斉分析では、4～5点検量線を作成し、通常、絶対検量線の直線で定量している機関が多い。上記の2次曲線になるような測定対象物質の場合、図1に示すように原点を下回る直線になることが多い。そのため、わずかな定量面積値で実際の濃度より大きな定量値を示すことになる。例えば Area=100 (図2のA点) の場合、定量値は濃度=6.24 ppb を示すことになり、実際の Area=200 の時の濃度 5ppb より大きな値となってしまう。

そのため、上記の4～5点検量線による添加回収試験を行った場合、正確な評価を行うことが難しくなることが考えられる。

測定順序について

食品中残留農薬分析において GC/MS で測定する順序は、まず試料検体を測定し、その後に検量線用のスタンダードを測定することが多い。試料検体を測定した直後のスタンダードはマトリックス効果(夾雑物による活性点のコーティング)により面積値が高く、その後、スタンダードを打つほど、そのマトリックス効果による影響が薄れ(コーティングがはがれることで活性点が増加)面積値が低くなる傾向がある。それゆえにスタンダードを測定する順序も考えさせられる。



本座談会では、これらの検量線に関する問題点やその対策についても議論していきたい。