

# ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いた Agilent 8890-7000E トリプル四重極 GC/MS による食品中の 2-クロロエタノール分析

## 著者

杉立 久仁代、野原 健太、  
大塚 剛史

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

Agilent 7000E トリプル四重極 GC/MS と高温対応の極性カラムである HeavyWAX カラムを用いて、2-クロロエタノールの分析を行いました。キャリアガスとしてヘリウムおよび水素を使用し、水素キャリアの場合にはヘリウムキャリアガスで使用している従来のイオン源 (Extractor イオン源) および水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源の両方を試しました。いずれのキャリアガス、イオン源においても、良好な直線性が得られ、5 ppb レベルでの測定が可能でした。2-クロロエタノールは低分子化合物ですが、実試料として乾燥ネギおよび乾燥ラーメンスープを用いて分析したところ、MRM 分析では SIM 分析より選択性が高い測定が可能でした。

## はじめに

エチレンオキシドは発がん性の高い殺菌剤で EU では食品への使用が禁止されている化学物質です。しかしながら、EU 以外の国ではハーブやスパイスなどの殺菌剤として使用されることがあります。エチレンオキシドは揮発性が非常に高いため、使用しても最終製品からはほとんど検出することはないとされています。一方、エチレンオキシドから非意図的に生成するとされる 2-クロロエタノールが食品中に残留することがあります。

本アプリケーションノートでは、ヘリウムおよび水素キャリアガスを用いた、乾燥ネギおよび乾燥ラーメンスープ中の 2-クロロエタノールの分析を紹介します。なお、水素キャリアガスの場合には、ヘリウムキャリアガスでの分析時と同じイオン源（Extractor イオン源）および水素キャリアガス専用の Hydrolnert イオン源の両方で検討を行いました。

## 分析条件

### Hydrolnert イオン源

Hydrolnert イオン源は水素キャリアガス専用で作られたイオン源です。水素キャリアガスを用いると一部の化合物でマススペクトルやイオン強度比が変わることが知られていますが、Hydrolnert イオン源を用いることで、ヘリウムキャリアガスで測定した場合と同様のマススペクトルが得られることが報告されています<sup>1)</sup>。

### サンプル

乾燥ネギ、乾燥ラーメンスープ（以下、乾燥スープ）

### 前処理

Agilent アプリケーションノート<sup>2)</sup> に従い、サンプル中のエチレンオキシドを 2-クロロエタノールに変換後、酢酸エチルで抽出、分散 SPE で精製

最終溶媒：酢酸エチル

### 分析条件

装置	: 8890-7000E トリプル四重極 GC/MS
カラム	: DB-HeavyWAX (p/n 122-7132) 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm 注入モード : パルスドスプリットレス (He : 25 psi, H <sub>2</sub> : 15 psi, 各1 min)
注入口温度	: 200 °C
注入口ライナ	: ウルトライナートスプリットレスライナ (p/n 5190-2293)
注入量	: 2 μL
カラム流量	: He : 1.3 mL/min, H <sub>2</sub> : 1.6 mL/min
オープン温度	: 60 °C (2 min) - 10 °C /min - 120 °C - 20 °C /min - 260 °C (8 min)
トランスファーライン温度	: 250 °C

イオン源温度 : 250 °C (Extractor Lens, He : 3 mm,  
H<sub>2</sub> : 6 mm)

測定モード : MRM  
ターゲット : 82->31 (5V)  
クオリファイア1 : 80->43 (5V)  
クオリファイア2 : 80->31 (5V)

ゲイン係数 : 20

### 検量線

1, 5, 10, 20, 50, 100, 200 ppb の 7 点

## 結果

### 検量線

ヘリウムキャリア、水素キャリアガスで測定した検量線を図 1 に示します。いずれも決定係数 (R<sup>2</sup>) が 0.999 以上と良好な直線性が得られました。

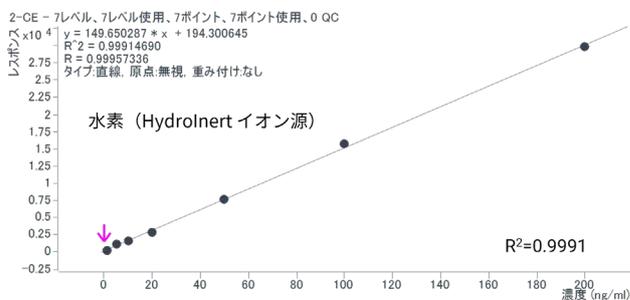
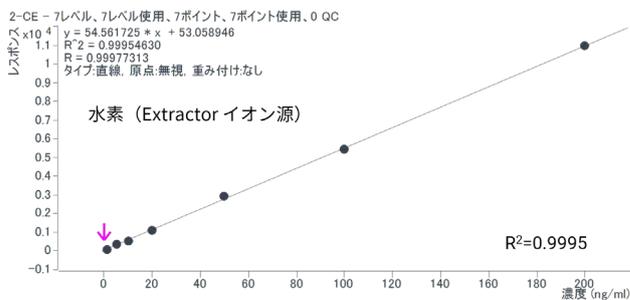
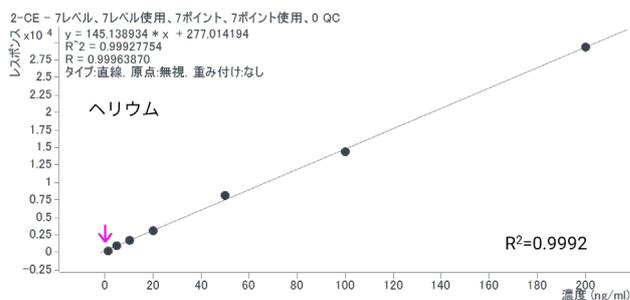


図 1. 検量線 上よりヘリウムキャリアガス, 水素キャリアガス (Extractor イオン源), 水素キャリアガス (Hydrolnert イオン源)

## 再現性

検量線の各濃度で3回ずつ測定しました。いずれの測定でも、相対標準偏差(%RSD)がおおよそ15%以下と良好な再現性が得られました。検量線各濃度のレスポンスの平均値と%RSDの結果を表1にまとめました。

※ただし、各々のキャリアガスおよびイオン源でチューニングをして測定した結果のため、レスポンスはあくまでも目安です。

表 1. 検量線の各濃度3回測定のレスポンス平均と%RSD

	ヘリウムキャリア		水素キャリア (Extractor)		水素キャリア (HydroInert)	
	平均	%RSD	平均	%RSD	平均	%RSD
1 ppb	277	12.8	87	12.4	272	15.4
5 ppb	1020	3.4	363	13.4	1043	7.4
10 ppb	1674	1.3	528	15.0	1643	3.7
20 ppb	3150	0.9	1578	3.5	4584	1.9
50 ppb	8135	0.5	2891	4.1	8082	0.7
100 ppb	14482	0.2	5354	1.6	15356	2.5
200 ppb	29468	1.4	10868	2.4	29689	1.3

## MRM クロマトグラム

標準溶液 1, 5, 10, 20 ppb の各測定における MRM クロマトグラムを図2に示しました。トリプル四重極 GC/MS の場合、検出下限の評価は検出下限値付近濃度での繰り返し再現性から求めることが一般的ですが、参考値として S/N を表示しました。なお、S/N は peak to peak で計算しています。どの測定においても 5 ppb 以上では S/N が 10 以上と良好な結果が得られました。

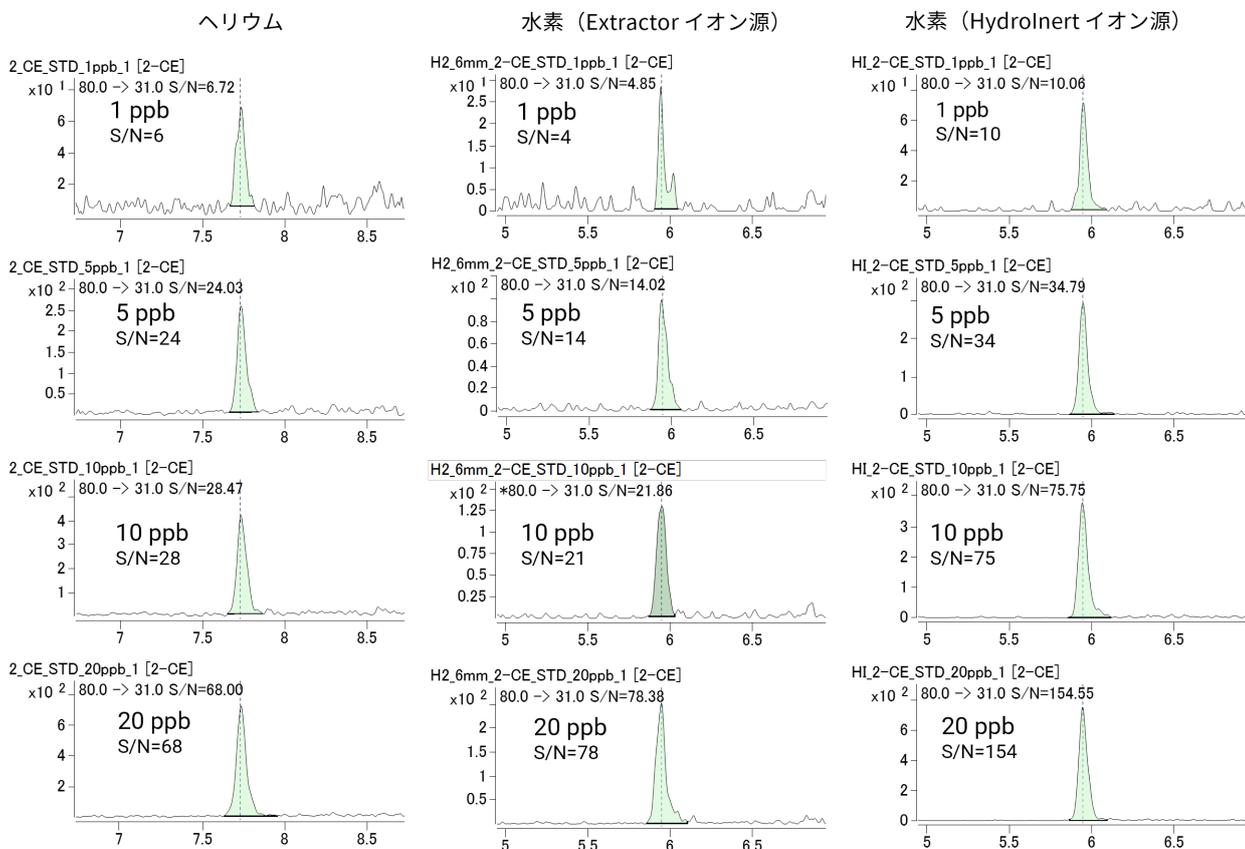


図 2. 標準溶液の MRM クロマトグラム：左よりヘリウムキャリア、水素キャリア (Extractor イオン源)、水素キャリア (HydroInert イオン源)

実試料に 50 ppb 添加したときの MRM クロマトグラムを図 3 に示しました。また実試料に 50 ppb 相当を添加したときの定量値を表 2 に示しました。ヘリウムキャリアガスの場合にはマトリックス効果のため、添加試料で高めの定量値となりましたが、水素キャリアガスの場合にはどちらのイオン源でもおおよそ添加通りの定量値となりました。添加試料は 3 回測定の平均値を記載しました。

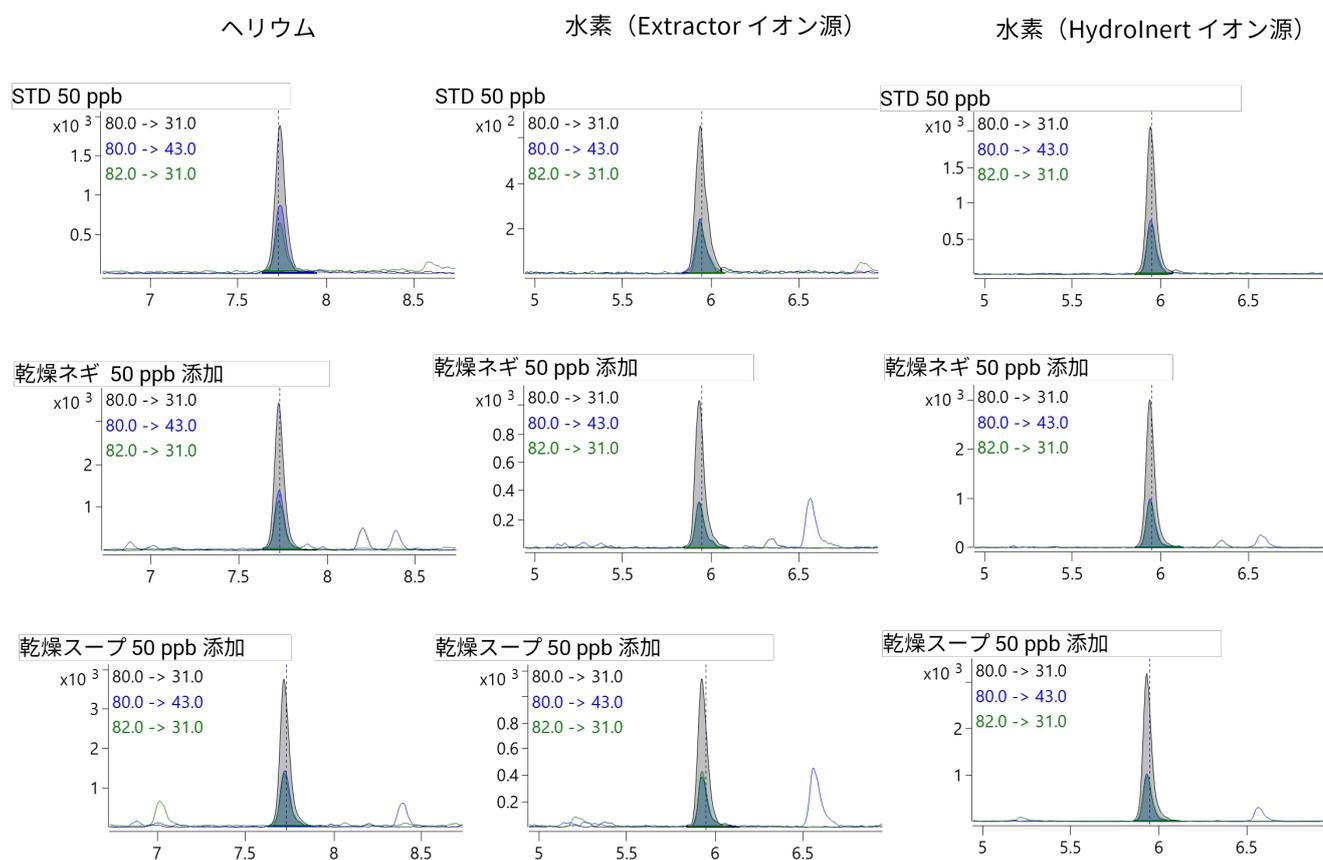


図 3. 実試料に 50 ppb 添加したときの MRM クロマトグラム：左よりヘリウムキャリア, 水素キャリア (Extractor イオン源), 水素キャリア (HydroInert イオン源)

表 2. 50 ppb 添加試料の定量値 (ppb)

	ヘリウムキャリア	水素キャリア (Extractor)	水素キャリア (HydroInert)
乾燥ネギ (50 ppb 添加)	64.1	52.6	49.3
乾燥スープ (50 ppb 添加)	68.3	56.0	49.8

### 酢酸エチル溶媒とカラムについて

試薬メーカーのグレードや保存状態によって酢酸エチルはSIMでの干渉が異なりました。SIMの場合は、 $m/z$  51, 49, 80 が定量に使用できるイオンでした。標準溶液 200 ppb のSIMクロマトグラムを図4に示します。

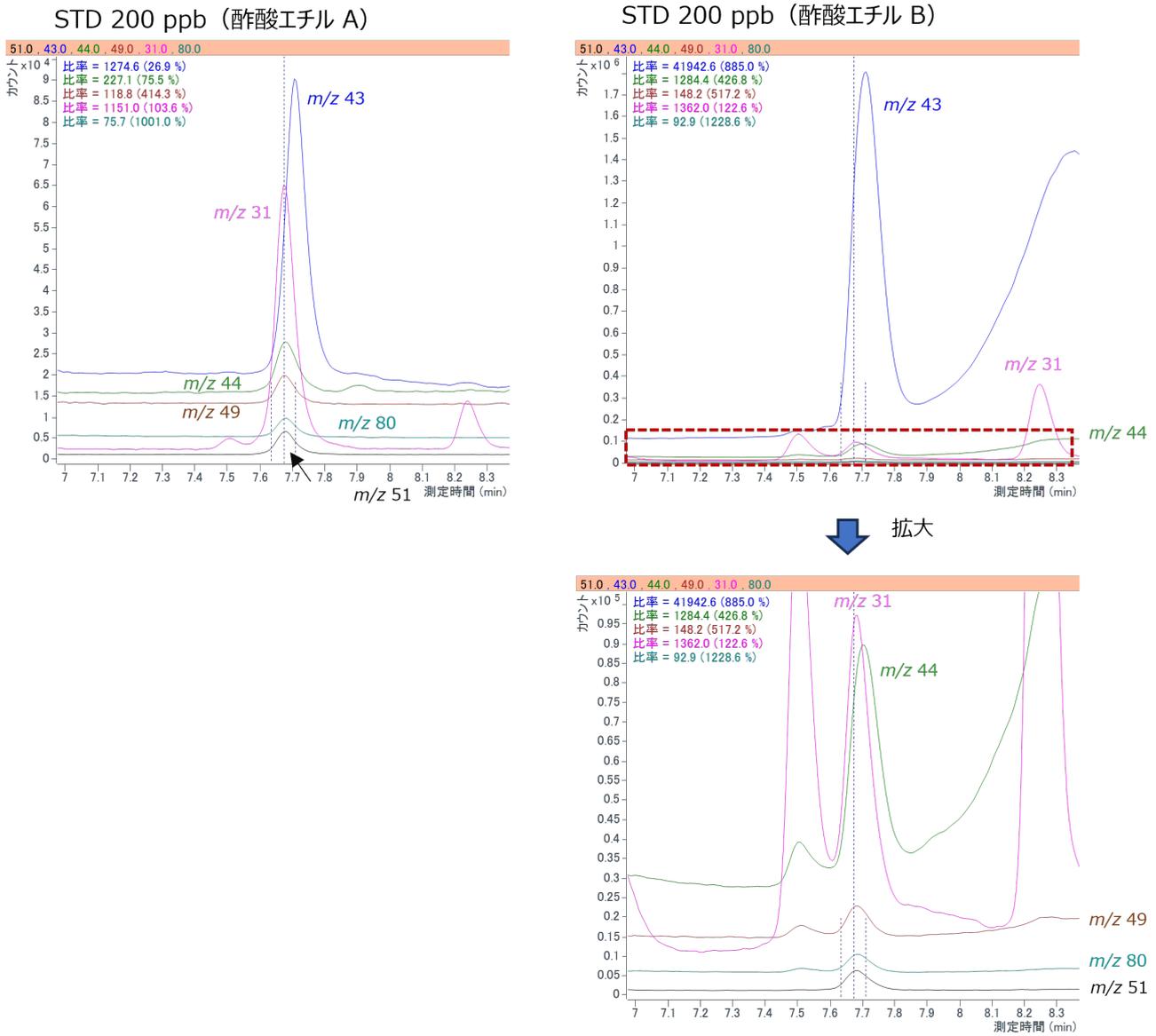


図4. 酢酸エチルの違いによる各イオンのSIMクロマトグラム

## SIM との比較

2-クロロエタノールは分子量の小さい化合物ですが、MRM は SIM と比較すると選択性が向上し、定量しやすいことがわかりました。図 5 には標準溶液と 50 ppb 添加試料の SIM と MRM のクロマトグラムの比較を示しました。

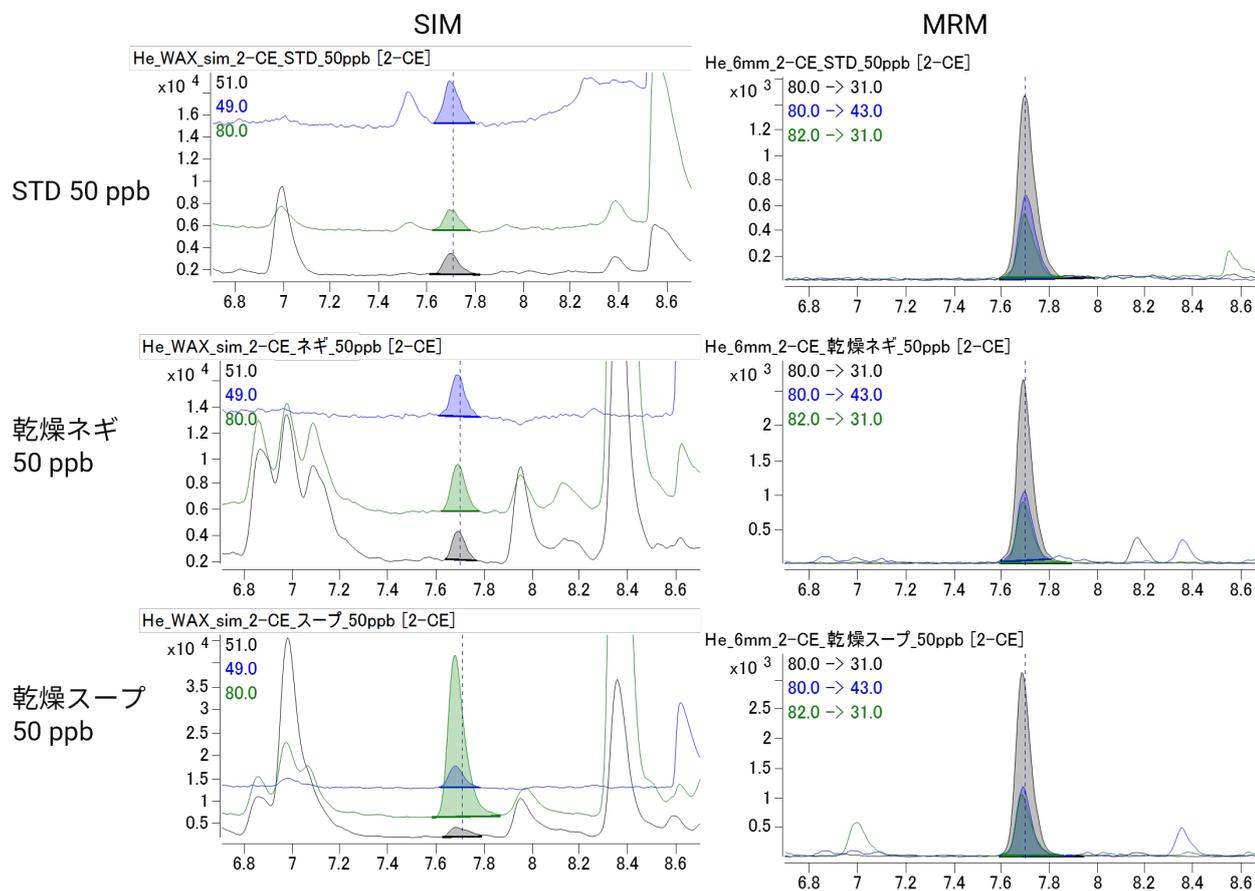


図 5. 標準溶液 50 ppb と 50 ppb 添加試料の SIM クロマトグラムと MRM クロマトグラムの比較

## まとめ

DB-HeavyWAX を用い、ヘリウムキャリアガス、水素キャリアガス（エクストラクタイオン源および HydroInert イオン源）で 2-クロロエタノールの測定を行いました。2-クロロエタノールは分子量が小さい化合物ですが、MRM 分析は SIM 分析より選択性の高い結果が得られました。またヘリウムキャリアガス、水素キャリアガスともに、おおよそ 5 ppb 以上で S/N が 10 以上、再現性（RSD）が 10 % 未満と良好な結果が得られました。

実試料に 50 ppb を添加した試料では、水素キャリアガスを用いた場合、添加値と定量値がほぼ一致しました。ヘリウムキャリアガスでは若干マトリックス効果が認められ、水素キャリアガスの方が正確な分析ができていたことがわかりました。これは水素キャリアガスが JetClean セルフクリーニングイオン源<sup>3)</sup>と同様に、水素の効果によりマトリックス効果が抑制できたためだと考えられます。残留農薬分析においては水素キャリアガスを用いた際にもマトリックス効果が低減できる報告がされています<sup>4)</sup>。

## 参考文献

- 1) Agilent アプリケーションノート 5994-5818JAJP：水素キャリアガス専用 HydroInert イオン源を用いた GC/MS によるエッセンシャルオイル中の香気成分のマスペクトルの検討（2023）
- 2) Agilent アプリケーションノート 5994-3805JAJP：Agilent 8890 GC および 7000D トリプル四重極 MS システムによるゴマ種子中のエチレンオキシドとエチレンクロロヒドリンの推定（2021）
- 3) Agilent アプリケーションノート：JetClean セルフクリーニングイオン源搭載GC/MS/MSを用いた食品中残留農薬分析におけるマトリックス効果の低減（2018）
- 4) Agilent アプリケーションノート GC-MS-202003SG-002：水素キャリアガスを用いたトリプル四重極 GC/MS による食品中残留農薬分析 (1) (2020)

### ※水素ガスの取り扱いについて

水素ガスは酸素との混合により引火爆発を起こしやすいガスです。水素ガスは水素ガス供給源、ガスを導入する分析機器および途中配管を含めた使用環境、機器操作等に、使用者の責任において細心の注意の上で取り扱う必要があります。より詳細な情報は、下記よりご覧いただけます。

<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002538>

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。

DE-000583

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, September 19, 2024

5994-7812JAJP