

パッキングカラムを用いた 窒素キャリアガスによる特定悪臭物質の測定

著者

アジレント・テクノロジー株式会社
伊藤 結花

要旨

Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC) にパッキングカラムを取り付け、窒素キャリアガスにより特定悪臭物質の硫黄化合物 (硫化水素 (H₂S)、メチルメルカプタン (MeSH)、硫化メチル (DMS)、二硫化メチル (DMDS))、トリメチルアミン (TMA)、低級脂肪酸 (プロピオン酸 (C3)、ノルマル酪酸 (C4)、ノルマル吉草酸 (C5)、イソ吉草酸 (iC5)) の測定を行いました。いずれの化合物も敷地境界の規制基準濃度以下の範囲における検量線の直線性、再現性が良好であることが確認できました。Agilent 8890 GC は環境省告示 9 号に準じた測定を行うことが可能な GC です。

1. はじめに

悪臭防止法施行規則第五条において、敷地境界線における硫黄化合物 4 成分 (H₂S、MeSH、DMS、DMDS)、TMA、低級脂肪酸 (C3、C4、C5、iC5) などの特定悪臭物質の測定方法が定められています。

本アプリケーションノートでは、環境庁告示 9 号に従って Agilent 8890 GC により上記 3 項目の窒素キャリアガスによる測定を行いましたので紹介します。

2. 硫黄化合物の測定

2-1 方法

1. 装置構成

パージ付パックド (PP) 注入口と蛍光光度検出器 (FPD) を搭載した Agilent 8890 GC を使用しました。ガスタイトシリンジを用いて試料導入を行いました。

2. サンプル

H₂S 0.8 ppm、MeSH 0.372 ppm、DMS 0.18 ppm、DMDS 0.12 ppm の混合標準ガス

3. 検量線範囲と大気濃度の換算

混合標準ガス 0.5、1、2、4 mL を直接 GC に注入し、4 点検量線を作成しました。混合標準ガス 0.5 ~ 4 mL に含まれる各成分の標準量を大気 1 L 中の濃度に換算すると表 1 となります。濃度範囲は、敷地境界規制基準の約 10 分の 1 の範囲です。

表 1. 検量線範囲と大気換算濃度

	H ₂ S	MeSH	DMS	DMDS
標準量 (μL)	0.00040- 0.0032	0.000186- 0.00148	0.00009- 0.00072	0.00006- 0.00048
大気 1 L 換算 (ppm)	0.00040- 0.0032	0.000186- 0.00148	0.00009- 0.00072	0.00006- 0.00048
敷地境界規制基準 濃度 (ppm)	0.02	0.002	0.01	0.009

4. GC 測定条件

ガスクロマトグラフ: Agilent 8890 GC

カラム: 信和化工 ガラスパックドカラム、12.5% β,β'-oxydipropionitrile (ODPN), Shinwasorb-S 60/80 ST, 3 m, 3 mm I.D.

注入口: パージ付パックド注入口

注入口温度: 180 °C

オープン温度: 60 °C (測定時間: 19 min)

カラム流量: 50 mL/min (N₂)

アダプタ: ジーエルサイエンス (p/n 3006-50047)

DB-1 (0.53 mm I.D., 5 μm, p/n 125-1005)

検出器: FPD

ヒーター温度: 180 °C

エミッションブロック温度: 125 °C

H₂ 流量: 60 mL/min

メークアップ流量: 1 mL/min (窒素)

Air 流量: 100 mL/min

2-2 結果

1. クロマトグラムの確認

図 1 に混合標準ガス 1 mL 注入のクロマトグラムを示しました。

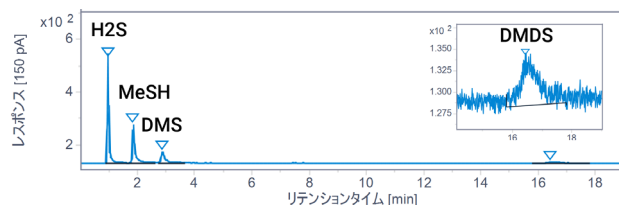


図 1. 混合標準ガス 1 mL のクロマトグラム

2. 検量線の確認

それぞれの被検成分の検量線を作成したところ、DMDS を除く 3 成分の検量線の決定係数 (R²) が 0.999 以上となりました。横軸を標準量、縦軸をピーク高さとし、それぞれ対数をとって検量線を作成しました。図 2 に検量線、表 2 に 4 成分のピーク高さを示しました。

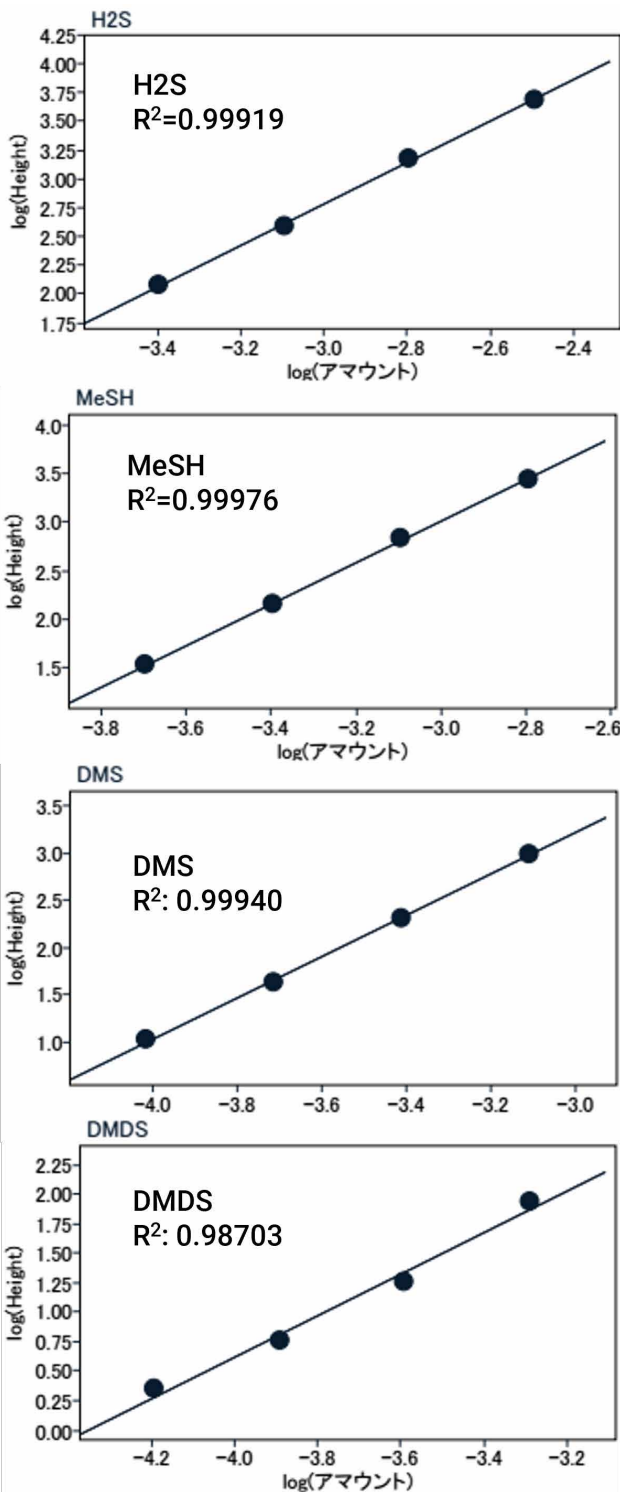


図 2. H2S、MeSH、DMS、DMDS の 4 点検量線

表 2. 各成分の標準量とピーク高さ

注入量 (mL)	H2S		MeSH	
	標準量 (μL)	高さ (150 pA)	標準量 (μL)	高さ (150 pA)
0.5	0.00040	120.0	0.000186	34.3
1	0.00080	399.6	0.000372	145.4
2	0.0016	1540.7	0.000744	685.2
4	0.0032	4897.7	0.001488	2860.6

注入量 (mL)	DMS		DMDS	
	標準量 (μL)	高さ (150 pA)	標準量 (μL)	高さ (150 pA)
0.5	0.00009	10.6	0.00006	2.2
1	0.00018	43.8	0.00012	5.8
2	0.00036	211.6	0.00024	18.5
4	0.00072	1015.0	0.00048	89.1

2-3 まとめ

H2S、MeSH、DMS、DMDS の混合標準ガスをガスタイトシリンジでマニュアル注入し、パックドカラムを用いて窒素キャリアによる測定を行った結果、混合標準ガス 0.5 ~ 4 mL 注入の範囲での検量線の直線性が得られました。混合標準ガス 0.5 mL に含まれる各成分の標準量を大気 1 L に換算するとそれぞれ敷地境界の規制基準値の約 10 分の 1 相当の濃度であることから、本システムは環境庁告示 9 号に準じた測定に適していることが示されました。

3. トリメチルアミンの測定

3-1 方法

1. 装置構成
 パージ付パックド (PP) 注入口と水素炎イオン化検出器 (FID) を搭載した Agilent 8890 GC を使用しました。トリメチルアミン (TMA) 標準液を液体注入し、パックドカラムを用いて窒素キャリアガスによる測定を行いました。
2. 試薬および器具
 トリメチルアミン標準液 (1 μg/μL エタノール溶液、富士フィルム和光純薬)、エタノール
3. サンプルおよび調製方法
 0.01 ~ 0.5 μg/μL TMA 標準液。
 1 μg/μL TMA 標準液エタノール溶液をエタノールで適宜希釈して調製。

4. 検量線範囲と大気換算濃度

0.01 ~ 0.5 µg/µL TMA 標準液を 1 µL 注入し、6 点検量線を作成しました。0.01 ~ 0.5 µg/µL TMA 標準液 1 µL に含まれる標準量を大気 50 L 中の濃度に換算すると表 3 となり、最小濃度は敷地境界規制基準の約 60 分の 1 に相当します。

表 3. 検量線範囲と大気換算濃度

	TMA
標準量 (µL)	0.01-0.5
大気 50 L 換算 (ppm)	0.00008-0.004
敷地境界規制基準濃度 (ppm)	0.005

5. GC 測定条件

ガスクロマトグラフ：Agilent 8890 GC
 カラム：信和化工 Diglycerol + TEP + KOH 7.5+7.5+1%
 Shinwasorb-S 60/80, 3.0 m x 3.0 mm I.D.
 注入口：ページ付パックド注入口
 注入口温度：100 °C
 オープン温度：70 °C (60 min、エタノールを溶出させるため)
 カラム流量：40 mL/min (N2)
 アダプタ：アジレント不活性アダプタ (p/n G3460-60194)
 検出器：FID
 検出器温度：250 °C
 H2 流量：50 mL/min
 メークアップ流量：1 mL/min (N2)
 Air 流量：400 mL/min

3-2 結果

1. クロマトグラムの確認

0.01 ~ 1 µg/µL TMA 標準液を 1 µL 注入し、ピークの確認を行いました。図 3 に 0.01 µg/µL 1 µL 注入のクロマトグラムを示しました。

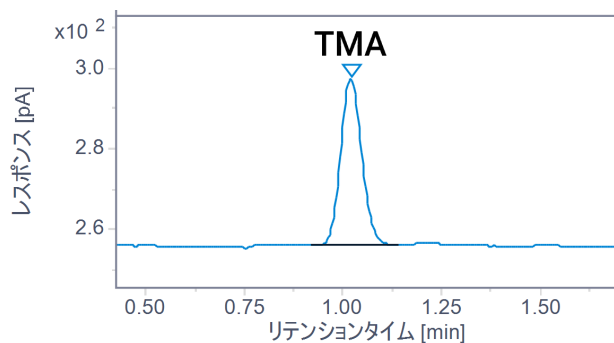


図 3. 0.01 µg/µL 1 µL 注入のクロマトグラム。

2. 検量線の確認

0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 µg/µL TMA 標準液 1 µL 注入の 7 点で検量線を作成したところ、検量線の決定係数 (R2) が 0.999 以上

となりました。図 4 に TMA の検量線、表 4 に TMA のピーク面積を示しました。

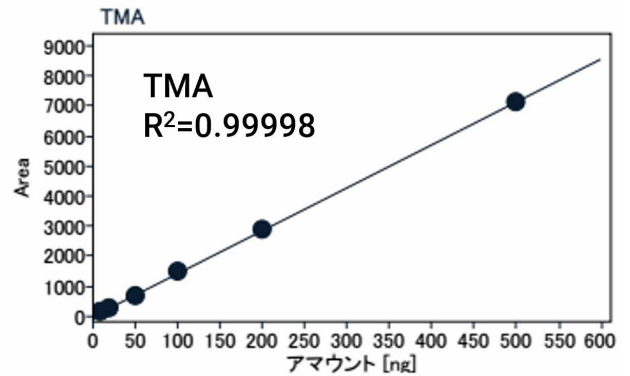


図 4. TMA の 6 点検量線

表 4. TMA のピーク面積

サンプル濃度 (µg/µL)	標準量 (ng)	面積 (pA·s)
0.01	10	151.4
0.02	20	292.8
0.05	50	715.1
0.1	100	1473.4
0.2	200	2889.6
0.5	500	7167.4

3-3 まとめ

特定悪臭物質のトリメチルアミン標準液を液体注入し、ガラスパックドカラムを用いた測定を行った結果、TMA 0.01 ~ 1 µg (大気 50 L 換算 0.00008 ~ 0.008 ppm 相当) の範囲で検量線の直線性が得られました。この濃度範囲は敷地境界の規制基準 0.005 ppm の約 60 分の 1 から約 1.6 倍に相当します。そのため、本システムは環境庁告示 9 号に準じた測定に適していることが示されました

4. 低級脂肪酸の測定

4-1 方法

1. 装置構成

ページ付パックド (PP) 注入口と FID を搭載した Agilent 8890 GC を使用しました。

2. サンプル

低級脂肪酸 (C3、C4、C5、iC5) 混合標準液 (各成分 10 ~ 500 ppm 水溶液)

3. 検量線範囲と大気換算濃度

各成分 10 ~ 500 ppm の C3、C4、C5、iC5 標準液を 1 μL 注入し、6 点検量線を作成しました。検量線作成時の各成分の標準量を表 5、検量線範囲の大気 25 L 換算値を表 6 に示しました。

表 5. 検量線サンプルの各成分の標準量

標準液濃度 (ppm)	標準量 (ng)	ガス標準量 (μL)			
		C3	C4	iC5	C5
10	10	0.00302	0.00243	0.00206	0.00204
20	20	0.00604	0.00486	0.00412	0.00408
50	50	0.0151	0.0122	0.0103	0.0102
100	100	0.0302	0.0243	0.0206	0.0204
200	200	0.0604	0.0486	0.0412	0.0408
500	500	0.151	0.122	0.103	0.102

表 6. 敷地境界の規制基準濃度と検量線範囲

	C3	C4	C5	C5
敷地境界規制基準濃度 (ppm)	0.03	0.001	0.0009	0.001
検量線範囲の大気 25 L 換算 (ppm)	0.00012-0.00604	0.000097-0.00486	0.000082-0.000412	0.000082-0.000408

4. GC 測定条件

ガスクロマトグラフ：Agilent 8890 GC
 カラム：信和化工 FFAP + H3PO4 0.3%+0.3% Graphite Carbon, 1.5 m, 3.0 mm I.D.
 注入口：ページ付パックド注入口
 注入口温度：230 °C
 オープン温度：80 °C (0 min) - 16 °C/min- 220 °C (4.25 min) (測定時間：13 min)
 カラム流量：60 mL/min (N2)
 検出器：FID
 検出器温度：250 °C
 H2 流量：50 mL/min
 メークアップ流量：5 mL/min (N2)
 Air 流量：400 mL/min

4-2 結果

1. クロマトグラムの確認

各標準量の混合標準液を GC に注入し、ピークの確認を行いました。図 5 に各成分 10 ppm 標準液 1 μL 注入のクロマトグラムを示しました。

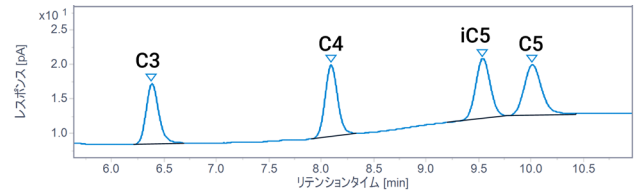


図 5. 各成分 10 ppm 標準液 1 μL 注入のクロマトグラム

2. 検量線の確認

10、20、50、100、200、500 ppm 標準液 1 μL 注入の 6 点で検量線を作成したところ、検量線の決定係数 (R2) が 0.999 以上となりました。図 6 に検量線、表 7 に 4 成分のピーク面積を示しました。

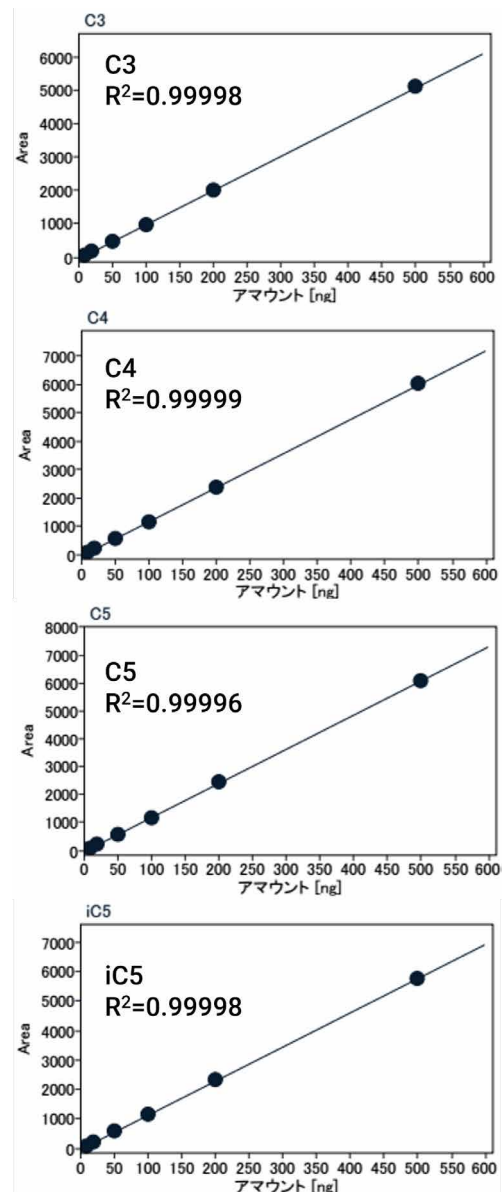


図 6. C3、C4、C5、iC5 の 6 点検量線

表 7. 各成分の標準量とピーク面積

標準量 (ng)	C3		C4	
	標準量 (μ L)	面積 (pA·s)	標準量 (μ L)	面積 (pA·s)
10	0.00302	74	0.00243	87
20	0.00604	178	0.00486	211
50	0.0151	493	0.0122	576
100	0.0302	982	0.0243	1157
200	0.0604	2022	0.0486	2386
500	0.151	5108	0.122	6007

標準量 (ng)	C5		iC5	
	標準量 (μ L)	面積 (pA·s)	標準量 (μ L)	面積 (pA·s)
10	0.00204	85	0.00206	85
20	0.00408	218	0.00412	219
50	0.0102	599	0.0103	572
100	0.0204	1191	0.0206	1140
200	0.0408	2454	0.0412	2315
500	0.102	6105	0.103	5790

4-3 まとめ

10～500 ppm のC3、C4、C5、iC5 低級脂肪酸標準液を液体注入し、ガラスパックドカラムを用いて窒素キャリアガスにより測定した結果、各成分の標準量 10～500 ng の範囲での検量線の直線性が得られました。各成分の標準量 10 ng を大気 25 L 中の濃度に換算すると敷地境界の規制基準値の約 10 分の 1 に相当します。そのため、本システムは環境庁告示 9 号に準じた測定に適していることが示されました。

おわりに

窒素キャリアガスで Agilent 8890 GC とガラスパックドカラムを用いて特定悪臭物質の硫黄化合物、トリメチルアミン、低級脂肪酸の分析を行いました。その結果、各成分の敷地境界の規制基準値以下の範囲での検量線の直線性、再現性が得られました。

本アプリケーションノートで紹介した測定結果により、Agilent 8890 GC が、環境庁告示 9 号に従い、特定悪臭物質の硫黄化合物、トリメチルアミン、低級脂肪酸を高い信頼性で分析するのに適したシステムであることが実証されました。

参考文献

- 1) 特定悪臭物質の測定の方法（環境庁告示 9 号）
- 2) 大阪府特定悪臭物質の濃度による規制基準

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。

DE12973039

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, May 16, 2022

5994-5017JAJP