

試料導入システムと Agilent 8890 GC を 用いた特定悪臭物質の測定

著者

株式会社タツタ環境
分析センター

谷本 琴美
坂井 綾菜

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) を使用し、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。本アプリケーションノートでは、ジーエルサイエンス製 TDI212 を用いて試料導入を行いました。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 と試料導入システムを組み合わせ、環境省告示 9 号に準じた特定悪臭物質の測定を行うことが可能です。

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（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。これらの測定方法では、試料導入システムとガスクロマトグラフ分析装置が採用されています。

硫黄化合物の測定には、β,β'-oxydipropionitrile (ODPN) パックドカラムの他、キャピラリーカラムが採用されています。キャピラリーカラムを用いるとピークがシャープになり、11.4分で測定可能でした。また、排気ガスなどの試料にはメタンやエチレンなどの低級炭化水素が多く含まれる場合がありますが、β,β'-ODPN パックドカラムでは低級炭化水素とH₂Sの分離が困難なため、H₂Sの検出が難しくなります。そのため、夾雑物（低級炭化水素）を多く含むサンプルの測定には、炭化水素とH₂Sの分離が可能な Sunpak-S パックドカラムが使用されています。ただし、Sunpak-Sを用いると低級炭化水素とH₂Sを分離できますが、DMS、DMDSが溶出しなため、4成分すべてを測定する場合は他のカラムによる測定が必要です。

TMAと低級脂肪酸についても、同様の構成のシステムで分析可能であることを確認しました。本アプリケーションノートでは、環境庁告示9号に従って試料導入システムを接続したAgilent 8890 GCにより上記3項目の測定を行いましたのでご紹介いたします。

なお、本報では、状態方程式（83.1 hPa/L、1013 hPa、20 °C）を用いて気体の濃度を算出しました。

2. キャピラリーカラムによる硫黄化合物の測定

2-1. 分析条件

1. 装置構成

ページ付パックド（PP）注入口と炎光光度検出器（FPD）を搭載したAgilent 8890 GCを使用しました。試料導入には、ジーエルサイエンス製TDI212を使用しました。図1に装置構成の例を示しました。

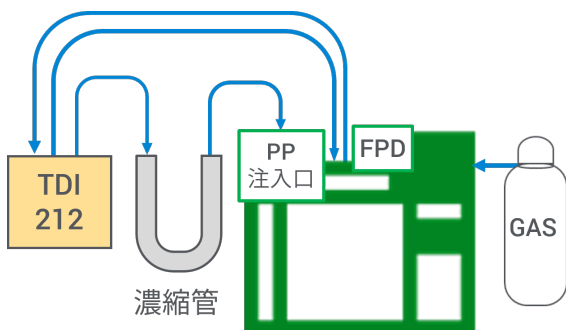


図 1. 濃縮システムとAgilent GCの構成例

2. 試薬および器具

1000 ppm H₂S 標準ガス、0.1 μg/μL DMS 標準液、0.1 μg/μL DMDS 標準液、1 μg/μL MeSH 標準液、窒素ガス
1 L 真空捕集瓶

3. サンプルと調製方法

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

調製方法：

- 1 L 真空捕集瓶を予め減圧。
- 0.1 μg/μL DMS 標準液、0.1 μg/μL DMDS 標準液 各 5 μL 添加。
- 1 μg/μL MeSH 標準液 0.8 μL 添加。
- 窒素ガスで真空瓶内を常圧に戻す。
- 1000 ppm H₂S 標準ガス 0.8 mL 添加。
- よく攪拌し、混合標準ガスとする。

4. 検量線範囲と大気濃度の換算

混合標準ガス 0.5、2、4 mL の 3 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

5. 試料濃縮装置の構成とメソッド

試料濃縮装置：ジーエルサイエンス製 TDI212

試料濃縮管充填剤：ジーエルサイエンス β,β'-oxydipropionitrile (ODPN) 25%、珪藻土充填剤 1 g

試料濃縮管温度（濃縮時）：-178 °C（液体酸素）

脱着流量：12 mL/min（ヘリウム）

試料濃縮管温度（脱着時）：70 °C（2 min）

6. GC 測定メソッド

ガスクロマトグラフ：Agilent 8890 GC
 カラム：DB-1 (60 m、0.53 mm I.D.、5 μ m、p/n 125-1065)
 注入口：パージ付パックド注入口
 注入口温度：230 $^{\circ}$ C
 オープン温度：50 $^{\circ}$ C (4 min) - 20 $^{\circ}$ C /min - 120 $^{\circ}$ C (2 min)
 - 50 $^{\circ}$ C /min - 215 $^{\circ}$ C (測定時間：11.4 min)
 カラム流量：12 mL/min (ヘリウム) (脱着流量と同じ)
 検出器：FPD
 ヒーター温度：180 $^{\circ}$ C
 エミッションブロック温度：125 $^{\circ}$ C
 H₂ 流量：60 mL/min
 メークアップ流量：60 mL/min (窒素)
 Air 流量：60 mL/min

2-2. 結果

1. クロマトグラムの確認

試料濃縮管に 0.5、2、4 mL の混合標準ガスを注入し、ピークの確認を行いました。図 2 に 0.5 mL 注入のクロマトグラムを示しました。

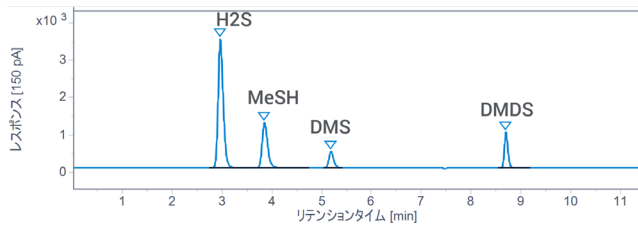


図 2. 混合標準ガス 0.5 mL のクロマトグラム

2. 検量線の確認

混合標準ガス 0.5、2、4 mL の 3 点でそれぞれの被検成分の検量線を作成したところ、検量線の決定係数 (R²) が 0.997 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 3 に検量線、表 2 に 4 成分のピーク高さを示しました。

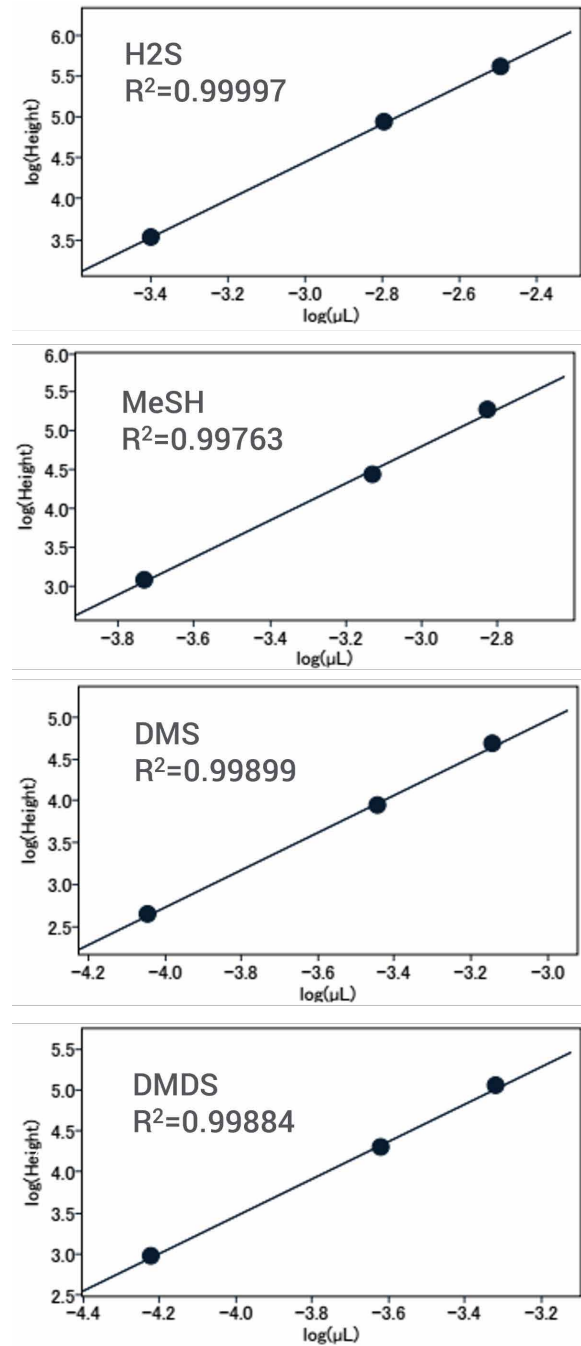


図 3. H₂S、MeSH、DMS、DMDS の 3 点検量線

表 2. 各成分の標準量とピーク高さ

注入量 (mL)	H2S			
	標準量 (μL)	log eX	高さ (150 pA)	log eX
0.5	0.00040	-7.82	3464	8.15
2	0.0016	-6.44	87714	11.38
4	0.0032	-5.74	425510	12.96

注入量 (mL)	MeSH			
	標準量 (μL)	log eX	高さ (150 pA)	log eX
0.5	0.000186	-8.59	1219	7.11
2	0.000744	-7.20	28167	10.25
4	0.001488	-6.52	187849	12.14

注入量 (mL)	DMS			
	標準量 (μL)	log eX	高さ (150 pA)	log eX
0.5	0.00009	-9.32	446	6.10
2	0.00036	-7.93	8843	9.09
4	0.00072	-7.24	48046	10.78

注入量 (mL)	DMDS			
	標準量 (μL)	log eX	高さ (150 pA)	log eX
0.5	0.00006	-10.41	967	6.87
2	0.00024	-9.03	19962	9.90
4	0.00048	-8.33	112704	11.63

2-3. まとめ

H2S、MeSH、DMS、DMDS について、濃縮管を装備した試料導入とキャピラリーカラムを用いた測定を行った結果、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 中の濃度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. パックドカラムによる H2S の測定

3-1. 方法

1. 装置構成、試薬および器具

キャピラリーカラムによる硫黄化合物の測定と同様の装置、試薬および器具を使用しました。

2. サンプル

H2S 0.8 ppm 標準ガス

3. 試料濃縮システムの構成とメソッド

キャピラリーカラムによる硫黄化合物の測定と同様の装置を使用しました。ただし、脱着流量を 50 mL/min としました。

4. GC 測定メソッド

ガスクロマトグラフ：Agilent 8890 GC

カラム：信和化工 Sunpak-S 80/100、3.0 m x 3.0 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：100 °C

カラム流量：50 mL/min (ヘリウム) (脱着流量と同じ)

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：50 mL/min

メイクアップ流量：なし

Air 流量：100 mL/min

3-2. 結果

1. クロマトグラムの確認

試料濃縮管に 0.5、2、4 mL の H2S 標準ガスを注入し、ピークの確認を行いました。図 4 に 0.5 mL 注入のクロマトグラムを示しました。

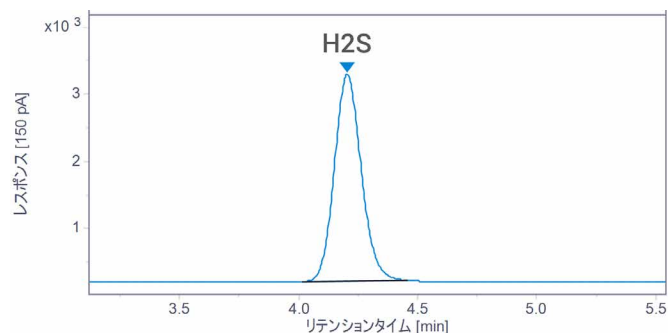


図 4. H2S 標準ガス 0.5 mL のクロマトグラム

2. 検量線の確認

H2S 標準ガス 0.5、2、4 mL の 3 点で検量線を作成したところ、検量線の決定係数 (R²) が 0.998 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 5 に検量線、表 3 にピーク高さを示しました。

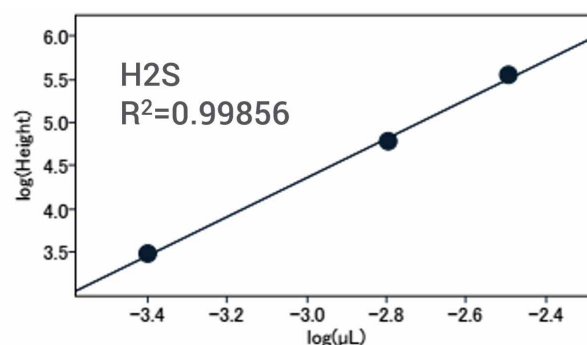


図 5. H2S の 3 点検量線

表 3. 各成分の標準量とピーク高さ

注入量 (mL)	標準量 (μL)	log eX	高さ (150 pA)	log eX
0.5	0.0004	-7.82	3087	8.03
2	0.0016	-6.44	61769	11.03
4	0.0032	-5.74	2346616	14.67

3-3. まとめ

濃縮管を装備した試料導入と Sunpak-S パックドカラムを用いた測定を行った結果、H2S 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。標準ガス 0.5 mL に含まれる H2S 標準量を大気 1 L 中の濃度に換算すると、敷地境界の規制基準値の約 50 分の 1 の濃度です。よって、排気ガスのように低級炭化水素を多く含むサンプルであっても、H2S を本システムを用いて測定することが可能です。

4. トリメチルアミンの測定

4-1. 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。試料導入には、ジーエルサイエンス製 TDI212 を使用しました。図 6 に装置構成の例を示しました。

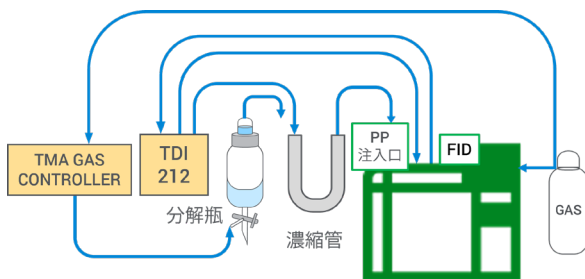


図 6. 試料分解濃縮装置と Agilent GC の構成例

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)、超純水、水酸化カリウム

3. サンプルおよび調製方法

0.001 μg/μL TMA 標準液

1 μg/μL TMA 標準液エタノール溶液を超純水で希釈して調製。

4. 検量線範囲と大気換算濃度

0.001 μg/μL TMA 標準液 20、200、300 μL の 3 点検量線を作成しました。TMA 標準液 20 ~ 300 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 4 となります。濃度範囲は、敷地境界規制基準の約 30 分の 1 から約 2 分の 1 の範囲です。

表 4. 検量線範囲と大気換算濃度

	TMA
標準量 (μg)	0.02~0.3
大気 50 L 換算 (ppm)	0.00016~0.0024
敷地境界規制基準濃度 (ppm)	0.005

5. 試料分解濃縮装置の構成とメソッド

試料分解濃縮装置：ジーエルサイエンス製 TDI212、TMA GAS CONTROLLER

試料濃縮管充填剤：ジーエルサイエンス Diglycerol + TEP + KOH 15+15+2 % Uniport HP 60/80 mesh

分解瓶溶液：50 % KOH、20 mL、上部に吸湿用に KOH (固体) を入れました。

パージガス流量：300 mL/min、10 min (ヘリウム)

試料濃縮管温度 (濃縮時)：-178 °C (液体酸素)

脱着流量：35 mL/min (ヘリウム)

試料濃縮管温度 (脱着時)：70 °C (3 min)

6. GC測定メソッド

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、1.0 m x 3.0 mm I.D.

注入口：パージ付パックド注入口

注入口温度：125 °C

オープン温度：70 °C (20 min)

カラム流量：50 mL/min (ヘリウム) (脱着流量と同じ)

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

メイクアップ流量：1 mL/min (ヘリウム)

Air 流量：450 mL/min

4-2. 結果

1. クロマトグラムの確認

分解瓶に 0.02、0.2、0.3 μg の TMA を添加し、ピークの確認を行いました。TMA 0.02 μg、0.3 μg は大気 50 L 中の濃度に換算するとそれぞれ約 0.00016 ppm、0.0024 ppm です。図 7 にクロマトグラムを示しました。

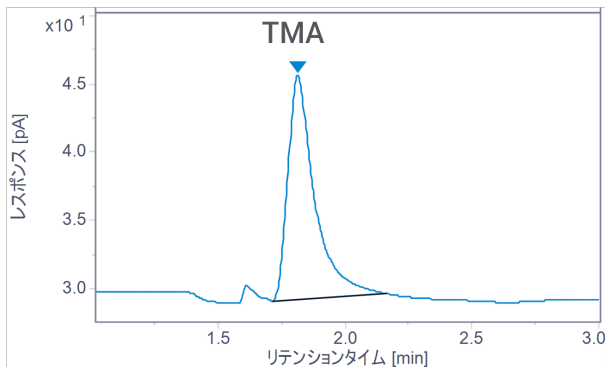


図 7. TMA 0.02 µg のクロマトグラム

2. 検量線の確認

TMA 0.02、0.2、0.3 µg の 3 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 8 に TMA の検量線、表 5 に TMA のピーク面積を示しました。

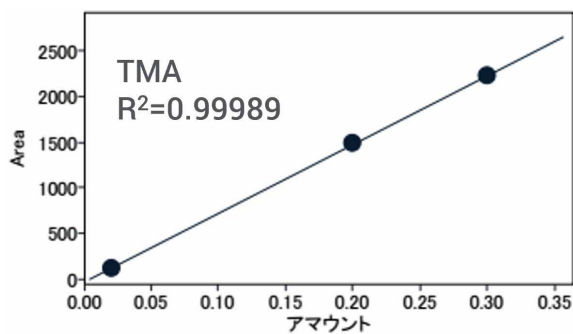


図 8. TMA の 3 点検量線

表 5. TMA のピーク面積

注入量 (µL)	標準量 (µg)	面積 (pA·s)
20	0.02	120.6
200	0.2	1498.9
300	0.3	2234.2

4-3. まとめ

特定悪臭物質のトリメチルアミンについて、試料分解濃縮装置による試料導入とガラスパックドカラムを用いた測定を行った結果、TMA 0.02 ~ 0.3 µg (大気 50 L 換算 0.00016 ~ 0.0024 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である 0.005 ppm の約 30 分の 1 から約 2 分の 1 に相当します。よって、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。

5. 低級脂肪酸の測定

5-1. 方法

1. 装置構成

パージ付パックド (PP) 注入口と FID を搭載した Agilent 8890 GC を使用しました。試料導入には、ジーエルサイエンス製 TDI212 を使用しました。図 9 に装置構成の例を示しました。

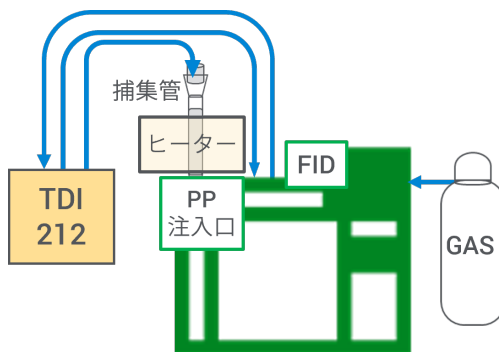


図 9. 試料導入システムと Agilent GC の構成例

2. 試薬および器具

C3 標準液 (1 µg/µL 水溶液)、C4 標準液 (1 µg/µL 水溶液)、C5 標準液 (1 µg/µL 水溶液)、iC5 標準液 (1 µg/µL 水溶液)、ギ酸 試料捕集管

3. サンプルと調製方法

サンプル：2、10、100 mg/L の C3、C4、C5、iC5 低級脂肪酸混合標準液

調製方法：

1 µg/µL の各成分の標準液を超純水で希釈し、2、10、100 mg/L の混合標準液を調製。

4. 検量線範囲と大気換算濃度

試料捕集管に注入する試料体積を同程度にするため、濃度違いの溶液を試料捕集管に注入して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 6、検量線範囲の大気 25 L 換算値を表 7 に示しました。

表 6. 検量線サンプルの各成分の標準量

標準量 (µg)	混合標準液濃度 (mg/L)	混合標準液採取量 (µL)	ガス標準量 (µL)			
			C3	C4	iC5	C5
0.02	2	10	0.00604	0.00506	0.0044	0.0044
0.1	10	10	0.0302	0.0253	0.022	0.022
0.4	100	4	0.121	0.101	0.088	0.088

表 7. 敷地境界の規制基準濃度と検量線範囲

	C3	C4	iC5	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)	0.00024~0.0048	0.00020~0.0040	0.00018~0.0035	0.00018~0.0035

5. 試料濃縮システムの構成とメソッド

試料濃縮システム：ジーエルサイエンス製 TDI212
 試料捕集管充填剤：ジーエルサイエンス 1wt% Sr(OH)2 on GB-VA, 3 g
 試料捕集管温度 (捕集時)：室温
 試料捕集管温度 (脱水時)：190 °C (2 min)
 脱水時流量：50 mL/min (ヘリウム)
 脱着流量：40 mL/min (ヘリウム)
 試料捕集管温度 (脱着時)：180 °C (1 min)

6. GC 測定メソッド

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、1.0 m、3.0 mm I.D.
 アダプタ：アジレント 不活性アダプタ (p/n G3460-60194)
 注入口：パージ付パックド注入口
 注入口温度：225 °C
 オープン温度：40 °C (3 min) - 10 °C /min - 120 °C (1 min) - 20 °C /min - 220 °C (2 min) (測定時間：19 min)
 カラム流量：40 mL/min (ヘリウム) (脱着流量と同じ)
 検出器：FID
 検出器温度：230 °C
 H2 流量：50 mL/min
 メークアップ流量：1 mL/min (ヘリウム)
 Air 流量：450 mL/min

5-2. 結果

1. クロマトグラムの確認

試料捕集管に各標準量の混合標準液を注入し、ピークの確認を行いました。図 10 に各化合物の標準量 0.02 µg のクロマトグラムを示しました。

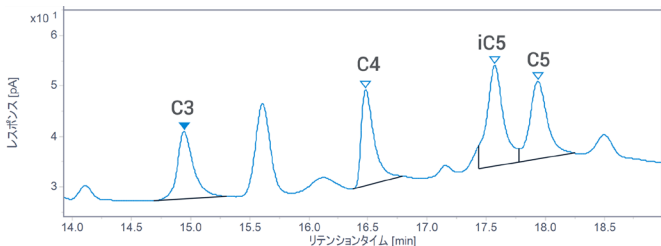


図 10. 各化合物の標準量 0.02 µg のクロマトグラム

2. 検量線の確認

標準量 0.02、0.1、0.4 µg の 3 点でそれぞれの化合物の検量線を作成したところ、検量線の決定係数 (R2) が 0.998 以上となりました。図 11 に検量線、表 8 に 4 化合物のピーク面積を示しました。

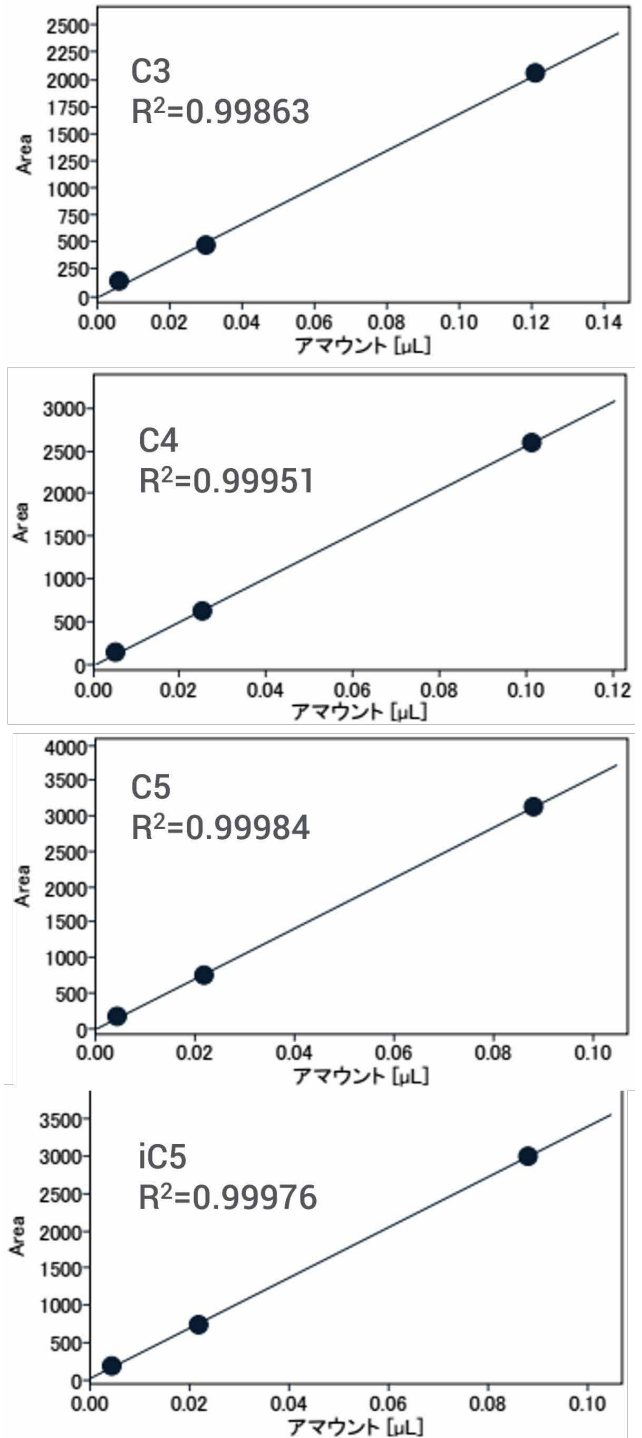


図 11. C3、C4、C5、iC5 の 3 点検量線

表 8. 各成分の標準量とピーク面積

C3			C4	
標準量 (μg)	標準量 (μL)	面積 ($\text{pA}\cdot\text{s}$)	標準量 (μL)	面積 ($\text{pA}\cdot\text{s}$)
0.02	0.00604	128	0.00506	144
0.1	0.0302	466	0.0253	611
0.4	0.121	2056	0.101	2607
C5			iC5	
標準量 (μg)	標準量 (μL)	面積 ($\text{pA}\cdot\text{s}$)	標準量 (μL)	面積 ($\text{pA}\cdot\text{s}$)
0.02	0.0044	162	0.0044	196
0.1	0.022	752	0.022	746
0.4	0.088	3137	0.088	3014

5-3. まとめ

C3、C4、C5、iC5 低級脂肪酸について濃縮装置による試料導入とガラスパックドカラムによる測定の結果、各成分の標準量 0.02 ~ 0.4 μg 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 0.02 μg 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 5 分の 1 から約 10 分の 1 に相当します。よって、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

試料濃縮システムと Agilent 8890 GC 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、被検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。また、Sunpak-S を用いることで、メタンなどを多く含むサンプル中の H₂S の測定が可能であることが示されました。

参考文献

特定悪臭物質の測定の方法（環境庁告示 9 号）
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。

DE49746511

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
5994-5088JAJP