

Agilent 7890B GC システムと 7697A ヘッドスペースサンプラを用いた 水サンプル中揮発性ハロゲン化 炭化水素および芳香族炭化水素と 有機リン殺虫剤の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Chunxiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co Ltd.
412 YingLun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R.China

Jingqiang Zhang, and ShunNa
Agilent Technologies (China) Co Ltd.
5F, 18F Citic Plaza ShenHong Square
No.1350 North Sichuan Road
Hongkou District, Shanghai 200080
P.R.China

概要

Agilent 7890B GC システムを用いて、水中の揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素と有機リン殺虫剤を分析しました。Agilent 7890B GC システムは、(1) ECD (電子捕捉検出器)、(2) FID (炎イオン化検出器)、(3) FPD (蛍光光度検出器) の3つの検出器で構成しました。サンプル平衡化のためにヘッドスペースサンプラ (HS) のバイアル加熱温度および平行化時間を最適化し、1回のHS注入でFIDとECDにより芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素を同時に分析できるようにしました。有機リン殺虫剤の分析には、液体注入用オートサンプラ (ALS) を備えた FPD チャンネルを使用しました。芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素のいずれについても、再現性はおおむね 2.0 % RSD 以内となりました。有機リン殺虫剤の再現性と回収率の範囲は、それぞれ 1.45~2.74 % および 90.4~98.8 % と良好な結果となりました。



Agilent Technologies

はじめに

揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素と有機リン殺虫剤は、人体の健康にさまざまな影響を及ぼします。米国環境保護庁 (EPA) は、米国内の上水道の5分の1に揮発性有機化合物が含まれていると推定しています。そうした化合物は、さまざまな場所から地下水に侵入します。たとえば、ベンゼンは地表面に漏れたガソリンやオイル、地下燃料タンクのリークなどから地下水に侵入することがあります。

一般に、このような化合物の分析では、多くのサンプルを日常的に分析する必要があります。したがって、コストを削減するためには、サンプル前処理が最小限で済む高度な自動化が求められます。揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素の測定には、静的 HS/GC が最適で、広く用いられています。また、FPD は、微量有機リン殺虫剤の分析に適しています。そのため、3つのチャンネル (ECD、FID、FPD) を備えた 7697A/7890B GC システムは、水に含まれる揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素と有機リン殺虫剤のルーチン分析に適した汎用的なシステムといえます。

実験手法

図 1 に、FID、ECD、FPD を備えた 7697A/7890B GC システムを示しています。

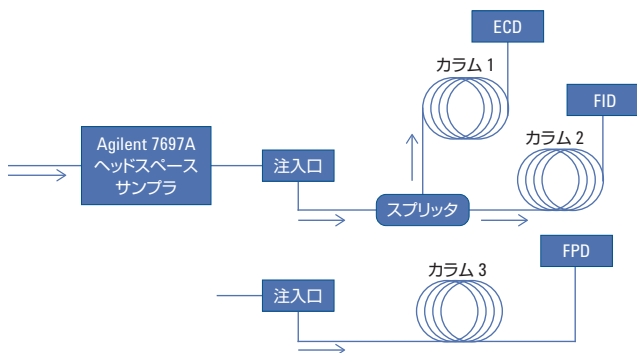


図 1. Agilent 7697A/7890B GC と 3 つのチャンネル。
 (1) FID チャンネルと HS : 芳香族炭化水素用
 (2) ECD チャンネルと HS : ハロゲン化炭化水素用
 (3) FPD チャンネルと ALS : 有機リン殺虫剤用

表 1. 一般的な GC 条件

揮発性芳香族およびハロゲン化有機化合物メソッド

Agilent 7890B GC

注入口	スプリット/スプリットレス 温度: 150 °C スプリットメント: 50 mL/min
カラム	カラム 1: 19091s-413UI、HP-5 MS UI、 30 m × 0.32 mm、1 μm カラム 2: 123-3234、DB FFAP、 30 m × 0.32 mm、1 μm
キャリアガス	N ₂ 、2.5 mL/min 定流量
オープン温度	6 °C/min で 40 °C (2 分)~120 °C
検出器	ECD: 温度: 320 °C、 メイクアップ: N ₂ 、30 mL/min FID: 温度: 200 °C、 H ₂ /Air: 40 mL/min/400 mL/min

Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラ

	20-mL バイアル
温度	HS オープン: 70 °C バルブ/ループ: 70 °C トランスファーライン: 100 °C
時間	バイアル平衡化 時間: 40 分 注入時間: 0.5 分
バイアルサンプリング パラメータ	バイアル圧力 値: 15 psi バイアル最終サンプリング 圧力: 10 psi ループサイズ: 1 mL

有機リンメソッド

注入口	スプリット/スプリットレス 温度: 230 °C スプリットレスモード、 30 mL/バージ流量、0.75 分
サンプル量	1 μL
カラム	DB-1701、30 m × 0.25 mm、1 μm
キャリアガス	N ₂ 、1 mL/min 定流量
オープン温度	25 °C/min で 100~170 °C、 15 °C/min で 170~210 °C (1 分)、 10 °C/min で 210~220 °C、 15 °C/min で 220~240 °C (5 分)
検出器	FPD Plus 温度: 270 °C エミッションブロック: 150 °C

結果と考察

揮発性芳香族炭化水素およびハロゲン化炭化水素の分析

デュアルチャンネル ECD および FID を用いて、水に含まれる揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素の同時静的ヘッドスペース分析をおこないました。図 1 に構成を示しています。

不活性化リテンションギャップで注入口とパージなしスプリッタを接続し、30 m × 0.32 mm HP-5 カラムと DB-FFAP カラムのスプリット比を 1:1 としました。芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素の分離および検出には、それぞれ DB-FFAP (カラム 2) と FID、HP-5 MS UI (カラム 1) と ECD を使用しました。

ヘッドスペースパラメータの最適化

ヘッドスペース感度におけるバイアル加熱温度とサンプル平衡化時間の影響を調べました。

温度が上昇すると、分離係数 k の値が減少します。この変化がヘッドスペース感度に与える実際の影響は、 k と相対比 β の相対値

により決まります。 k が β よりも大幅に大きければ、ヘッドスペース感度は k に直接左右され、温度が高くなるとヘッドスペース感度も高くなります。しかし、 k が β よりも小さい場合、ヘッドスペース感度は相対比 β の値により決まります。この場合、サーモスタット温度はヘッドスペース感度にほとんど影響を与えません [1]。ガス相の濃度は、次の方程式で表されます： $C_g = C_o / (k + \beta)$ 。 C_g はガス相中の分析対象物濃度、 C_o はマトリクス中の分析対象物の初期の濃度です。

温度の影響を調べるために、ターゲットとなるすべての芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素を同じ濃度で含む添加水サンプルを入れた 5 つのバイアルを作成しました。バイアル加熱温度を徐々に上昇させ、ピーク面積をプロットしました (図 2)。その他の温度は一定に保ちました。サンプル量は、20 mL バイアル中で 9 mL です。原則として、温度の影響は各分析対象物固有の関数です。このアプリケーションノートでは、温度が上昇すると異なる濃度レベルのターゲット化合物のヘッドスペース感度が向上することが観察されました。ほとんどの化合物で、サンプル温度が 70 °C の場合にピーク面積が最大になりました。

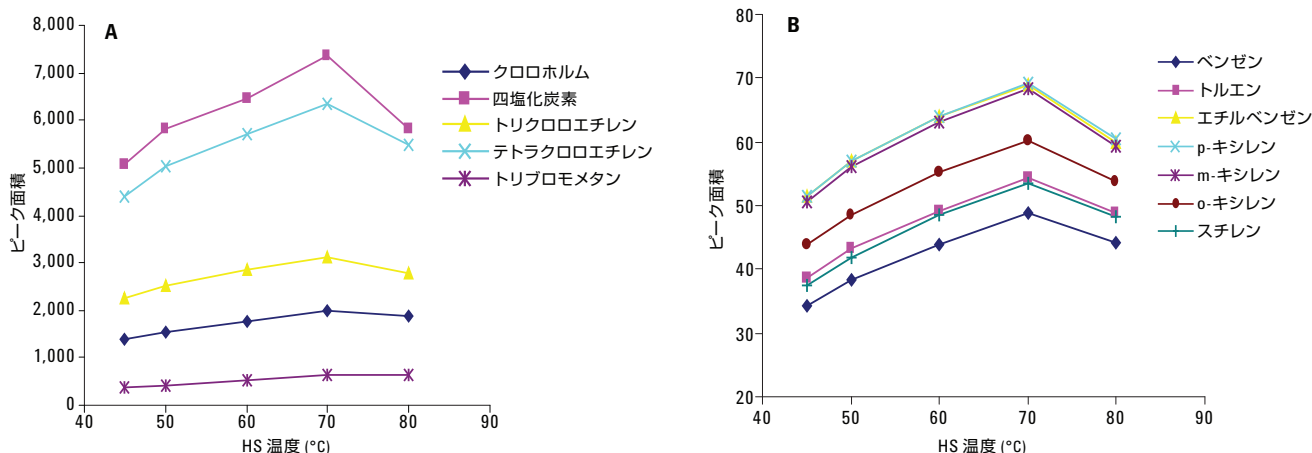


図 2. 水に含まれるハロゲン化炭化水素 A) と芳香族炭化水素 B) の HS 温度とピーク面積のプロット

平衡化時間

最適な平衡化時間を調べるために、ターゲットとなるすべての芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素を同じ濃度で含む添加水サンプルを入れた6つのバイアルを、異なる時間を用いて平衡化しました。ただし、それ以外の条件はすべて同じです。その後、平衡化時間に対して、得られたピーク面積をプロットしました。図3に示すように、平衡化時間が40分を超えると、ピーク面積は増加しなくなります。図2および3から、サンプル平衡化温度および時間を70℃および40分と決定しました。

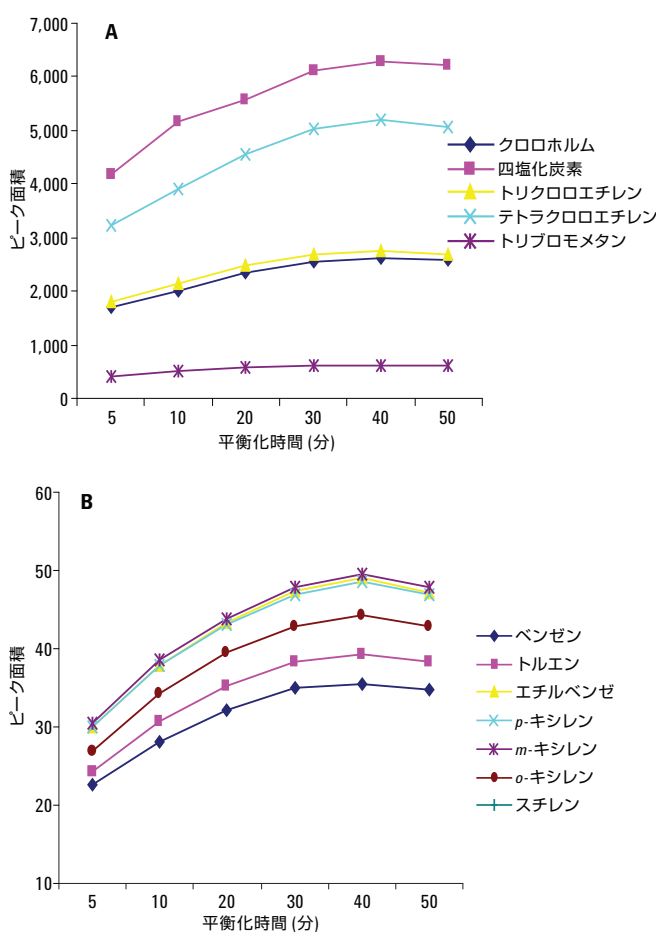


図3. 水に含まれるハロゲン化炭化水素 A および芳香族炭化水素 B の平衡化時間とピーク面積のプロット

サンプルループ温度

Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラでは、温度ゾーン設計により、オープンループゾーンとヘッドスペースオープンゾーンを異なる温度で使用する必要がなくなっています [2]。7697 ヘッドスペースサンブラで最高のピーク再現性が得られるのは、オープンおよびループゾーンを同じ温度で使用した場合です。7697A の設計では、バイアルが規定時間にわたって HS オープンで温度平衡化されたのち、物理的にループゾーンに移され、サンプリングされます。バイアルが HS オープンにある間に、バイアル内で熱力学的平衡が達成されます。この平衡を維持するために、バイアル温度を一定に保つ必要があります。7697A HS オープンのループゾーンがオープンと同じ温度に設定されていれば、バイアルの平衡が維持されます。

再現性と回収率

この実験では、添加水サンプルを分析しました。結果を表2に示しています。相対標準偏差 (RSD) は 2.0 % を下回り、回収率は 97.3~102.7 % の範囲内でした。図4にクロマトグラムを示しています。

表2. 揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素の再現性と回収率

化合物名	RSD % (n = 7, 1 回目の分析を除く)				
	濃度 (µg/L)	RSD%	リテンションタイム (分)	RSD%	回収率 (%)
クロロホルム	3.98	1.82	2.15	0.016	99.59
四塩化炭素	1.95	1.74	2.49	0.017	97.33
トリクロロエチレン	3.98	1.51	2.86	0.013	99.44
テトラクロロエチレン	1.98	1.33	4.61	0.007	99.00
ブロモホルム	4.05	1.92	6.25	0.006	101.23
ベンゼン	406.86	1.94	5.30	0.009	101.71
トルエン	407.15	1.85	7.48	0.006	101.79
エチルベンゼン	406.65	1.60	9.54	0.012	101.66
p-キシレン	406.54	1.55	9.75	0.006	101.63
m-キシレン	406.39	1.58	9.92	0.006	101.60
o-キシレン	406.73	1.68	11.04	0.006	101.68
スチレン	410.80	1.87	12.84	0.005	102.70

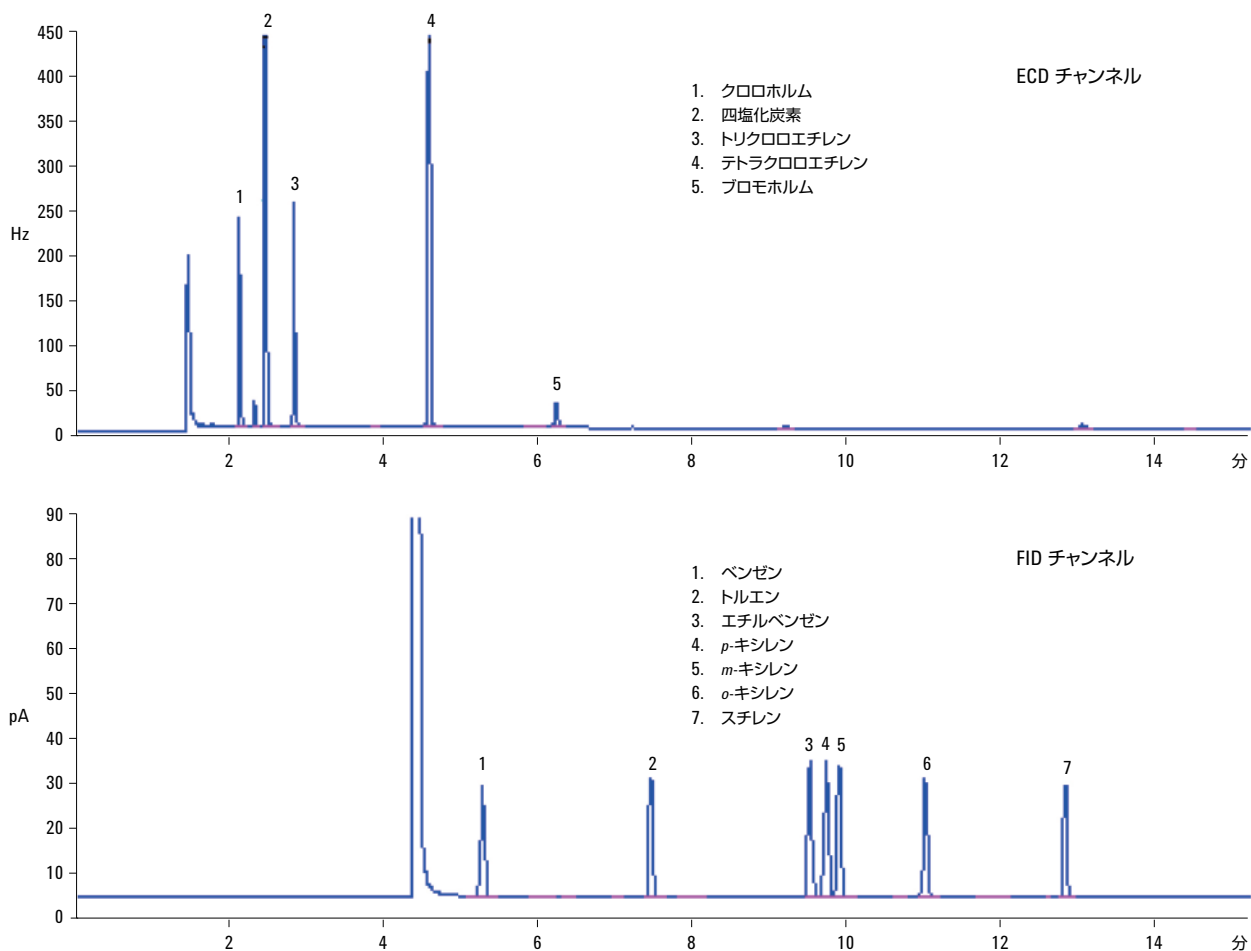


図 4. 水に含まれる揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素の同時分析

有機リン殺虫剤の分析

DB-1701 カラムと液体注入用オートサンプラ (ALS) を用いて、有機リン殺虫剤を分析しました。検出には FPD を使用しました。

活性の高い有機リン殺虫剤の吸着と分解を最小限に抑えるために、不活性化処理をした注入口スプリット/スプリットレスウェルドメントを使用しました。さらに不活性を高めるために、ウルトライナーライナ (p/n 5190-3162) も使用しました。また、温度ゾーン制御が改良された (独立型のエミッションブロックおよびトランスファーライン温度) 新しい FPD Plus を使えば、検出感度が向上します。

有機リン殺虫剤標準と添加水サンプルを分析しました。RSD% は 2.8 % を下回りました。直線相関係数 R^2 は 0.9996~0.9999、回収率は 90.4 %~98.8 % の範囲内でした。すべての結果を表 3 に示しています。濃度 0.05 mg/L の有機リン殺虫剤標準のクロマトグラムを図 5 に示しています。

サンプルは塩化メチレンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水しました。回転エバポレータまたは Kuderna-Danish (KD) コンセントレータを用いて、過剰な溶媒を除去しました。詳細については、中国環境保護局「Water and Wastewater Monitoring Methods (Fourth Edition)」[3] または米国環境保護庁メソッド 614.1 「The Determination of Organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater」[4] を参照してください。

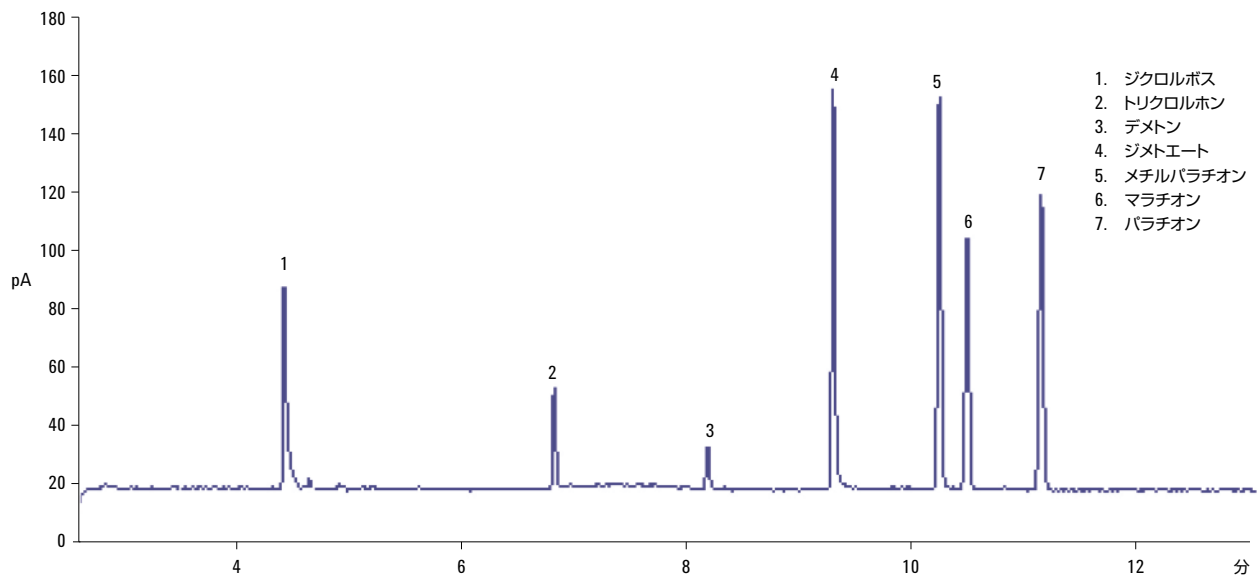


図 5. 濃度 0.05 mg/L の有機リン殺虫剤標準のクロマトグラム

表 3. 有機リン殺虫剤の分析結果

化合物名	相関係数 R^2	RSD (0.05 mg/L、n = 6)			
		リテンションタイム	ピーク面積	添加水 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
ジクロルボス	0.9997 (0.02–1 mg/L)	0.017	1.47	5	90.4
トリクロルホン	0.9996 (0.02–1 mg/L)	0.009	2.74	5	96.2
デメトン	0.9998 (0.02–1 mg/L)	0.007	2.48	5	98.8
ジメトアート	0.9999 (0.02–1 mg/L)	0.006	2.20	5	97.3
メチルパラチオン	0.9999 (0.02–1 mg/L)	0.005	1.75	5	96.9
マラチオン	0.9997 (0.02–1 mg/L)	0.006	1.73	5	95.3
パラチオン	0.9998 (0.02–1 mg/L)	0.007	1.45	5	95.9

結論

3つの検出器 (FID、ECD、FPD) で構成した Agilent 7890B ガスクロマトグラフを用いて、水中の揮発性ハロゲン化炭化水素および芳香族炭化水素と有機リン殺虫剤を分析しました。このシステムでパージなし CFT スプリッタとヘッドスペースサンブラを用いることで、芳香族炭化水素とハロゲン化炭化水素の同時分析が可能になります。注入口ウェルドメント、シェル、ライナを含む完全な不活性スプリット/スプリットレス注入口を使えば、加熱した金属部品と接触する際の有機リン殺虫剤の吸着と分解を最小限に抑え、レスポンスを高めることができます。新しい FPD では、リン感度が向上しています。リン感度は、旧世代の FPD では 60 fgP/sec でしたが、新しい FPD では 45 fgP/sec に向上しました。

参考文献

1. B. Kolb, and L.S.Ettre, "Static Headspace-Gas Chromatography:Theory and Practice", Second Edition, 2006, Hoboken, New Jersey:John Wiley & Sons, Inc. 349.
2. J. Bushey, 「Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラの温度ゾーンに関する考慮事項」、アジレント資料番号 5990-9892JAJP.
3. Bureau of environmental protection of the People's Republic of China, Water and Wastewater Monitoring Methods (Fourth Edition).
4. US Environmental Protection Agency, "Method 614.1 The Determination of Organophosphorus Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater" .

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

August 5, 2013

5991-2787JAJP



Agilent Technologies