

ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる 水中のベンゼンおよびその同族体の測定 (ISO 11423-1)

著者

You-juan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai)
No. 412 Ying Lun Road,
Pu Dong,
Wai Gao Qiao Free Trade
Zone, Shanghai, Shanghai,
Shanghai, SH 200131,
CHINA

概要

ISO 11423-1 はベンゼンおよびその同族体の分析方法を説明しています。このアプリケーションノートでは、Agilent Intuvo 9000 GC と 7697A ヘッドスペースサンブラを使用した ISO 11423-1 に準拠する分析メソッドを紹介します。

はじめに

環境水サンプル中のベンゼンとその同族体は一般的にヘッドスペース法またはパージ&トラップ法によって分析されます。これらの化合物はガスクロマトグラフィー (GC) によって分離され、水素炎イオン化検出器 (FID) または質量分析計 (MSD) によって検出されます。ISO 11423-1 には、水および廃水中のベンゼンとその同族体を測定するためのヘッドスペース法が記載されています。

Intuvo 9000 GC と 7697A ヘッドスペースサンブラのシステムでベンゼンとその同族体の測定と確認を行うことができます。このアプリケーションノートでは、注入口スプリッタ技術を用いて異なる極性のデュアルキャピラリカラムおよびデュアル FID に注入する方法を解説します。このシステムは、ISO 11423-1 のメソッドで分析される化合物に対する性能仕様を容易に実現できます。

実験方法

図 1 に注入口スプリッタ技術を示します。デュアル FID を搭載した Intuvo 9000 GC と、7697A ヘッドスペースサンプラをこの一連の実験で使用しました。ヘッドスペースサンプラからスプリット/スプリットレス (SSL) 注入口に注入したサンプルは、スプリッタにより 1:1 の比で 2 つの異なるカラムに分けられ、それぞれの FID で検出されました。

表 1 はこれらの実験で使用した HS/GC/FID システムの分析条件です。

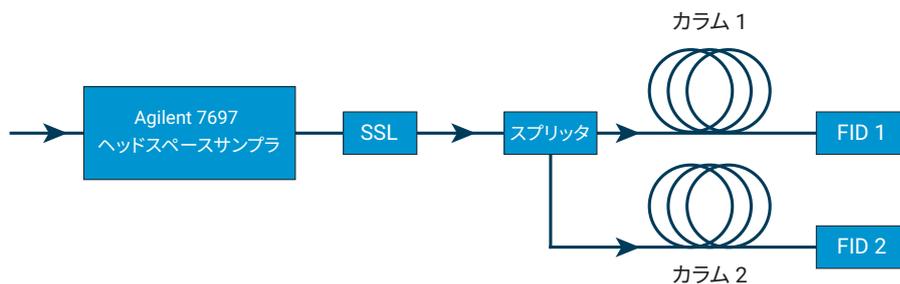


図 1. スプリッタ付きで構成された Intuvo システム

表 1. 分析条件

7697A ヘッドスペースサンプラ

パラメータ	設定値
ループサイズ	1 mL
加圧ガス	ヘリウム
オープン温度	80 °C
ループ温度	80 °C
トランスファーライン温度	80 °C
バイアル平衡化時間	30 分
注入時間	0.5 分
バイアルのサイズ	20 mL
充填圧力	15 psi
ループ昇圧速度	20 psi/min
ループ最終圧力	10
ループ平衡化時間	0.05

Intuvo 9000 GC

パラメータ	設定値
注入口	250 °C、スプリット 10:1
ガードチップ	200 °C
バス温度	200 °C
カラム 1	Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート、30 m × 0.32 mm、0.25 μm (p/n 19091S-413UI-INT)
カラム 2	Agilent J&W HP-INNOWax、30 m × 0.32 mm、0.25 μm (p/n 19091N-113I-INT)
キャリアガス	ヘリウム、2 mL/min の定流量
オープン	40 °C (8 分間)、 7 °C/min で 150 °C まで昇温 (3 分間) 20 °C/min で 200 °C まで昇温 (5 分間)
FID 温度	250 °C
検出器 tail	250 °C
H ₂	30 mL/min
空気	400 mL/min
メークアップ (N ₂)	25 mL/min
トランスファーライン温度	200 °C

サンプル前処理

原液は、メタノール 10 mL とベンゼンおよび他の必要な化合物それぞれ 1 µL を 10 mL 計量フラスコで混合して調製しました。

中間原液は、10 mL メスフラスコにメタノール 9 mL を入れ、原液 1 mL を加えて調製しました。

10 mL の超純水を各バイアルに充填し、異なる量の原液と中間原液をスパイクすることによって、それぞれのキャリブレーションレベルで 7 個のヘッドスペースバイアルを作成しました。キャリブレーション溶液は、10 ~ 1,000 µg/L の標準濃度で準備しました (例えば、100 µL の原液を使用する場合、今回のキャリブレーション溶液のベンゼンの濃度は 878 µg/L です)。表 2 は一連のキャリブレーション溶液の例を示しています。表 3 はベンゼンといくつかの同族体の密度を示しています。表 4 はキャリブレーション溶液で測定された全化合物の質量濃度です。

表 2. キャリブレーション溶液の例

測定範囲 (µg/L)	原液中のベンゼンの量 (µL)	中間原液中のベンゼンの量 (µL)	キャリブレーション溶液中のベンゼンの質量濃度 (µg/L)
1,000	100	NA	878
600	60	NA	527
200	20	NA	176
100	10	NA	88
60	NA	60	53
20	NA	20	18
10	NA	10	9

表 3. ベンゼンとその同族体の密度

化合物	密度 (g/mL), 20 °C
ベンゼン	0.878
メチルベンゼン	0.867
1,2-ジメチルベンゼン	0.881
1,3-ジメチルベンゼン	0.865
1,4-ジメチルベンゼン	0.861
エチルベンゼン	0.867

表 4. キャリブレーション溶液中で測定された全化合物の質量濃度

化合物	L1 (µg/L)	L2 (µg/L)	L3 (µg/L)	L4 (µg/L)	L5 (µg/L)	L6 (µg/L)	L7 (µg/L)
ベンゼン	9	18	53	88	176	527	878
トルエン	9	17	52	87	173	520	867
クロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000
エチルベンゼン	9	17	52	87	173	520	867
<i>p</i> -キシレン	9	17	52	86	172	517	861
<i>m</i> -キシレン	9	17	52	87	173	519	865
<i>o</i> -キシレン	9	18	53	88	176	529	881
1,3,5-トリメチルベンゼン	9	17	52	86	173	518	864
1,3-ジクロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000
1,4-ジクロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000
1,2-ジクロロベンゼン	13	26	78	130	260	780	1,300
1,3,5-トリクロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000
1,2,4-トリクロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000
ナフタレン	10	20	60	100	200	600	1,000
1,2,3-トリクロロベンゼン	10	20	60	100	200	600	1,000

結果と考察

デュアル FID GC システムを使用し、1 回注入でのプライマリ分析と確認分析を実現しました。9000 GC の 2 個のカラムに接続するために、従来の Agilent キャピラリー・フロー・テクノロジー 2 Way スプリッタの代わりに Agilent Intuvo 注入ロスプリッタチップを使用しました。図 2 は注入ロスプリッタチップを示しています。Intuvo では、フェラルフリーシー

ルをサンプル流路のすべてのフィッティングに採用しています。Intuvo フローチップはフェラルが不要で、トルクドライバーで 1 回カチッと音がするところまで回すだけで取り付けることができます。さらに、Intuvo 注入ロスプリッタチップにはスマートキーが搭載されているため、手動での設定は不要です。

このアプリケーションノートでは、10 ~ 1,000 µg/L の濃度範囲にある 7 つの濃度レベルで設定された検量線を評価しまし

た。プライマリ分析には HP-5ms ウルトライナートカラム (30 m × 0.32 mm、0.25 µm) を、確認分析には HP-INNOWax カラム (30 m × 0.32 mm、0.25 µm) を使用しました。7697A ヘッドサンプラから注入されたサンプル 1 mL は 2 つのカラムに分配されました。図 3 は濃度が約 200 µg/L のターゲット化合物のデュアルカラム分析のクロマトグラム例を示しています。



図 2. Intuvo 注入ロスプリッタチップ

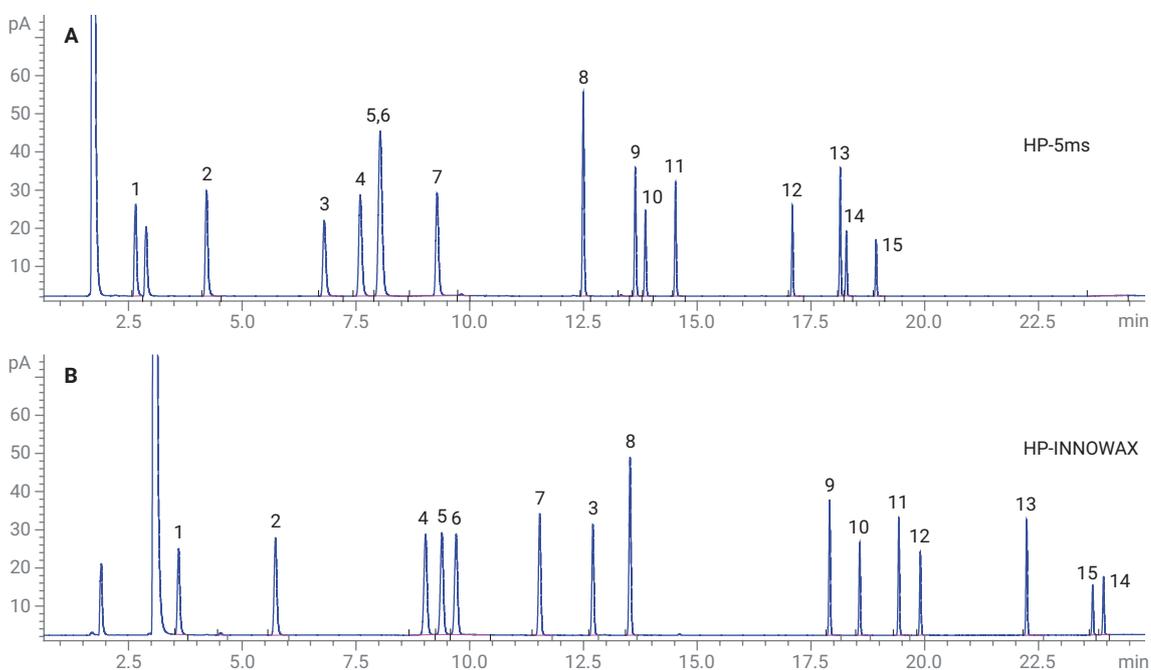


図 3. HP-5ms および HP-INNOWax キャピラリー GC カラムによる 15 個のターゲット化合物 (約 200 µg/L) のデュアルカラム分析のクロマトグラム

表 5 は HP-5ms カラムと HP-INNOWax カラムでの各化合物の相関係数を示しています。すべての化合物について両方のキャピラリカラムで、10 ~ 1,000 µg/L 範囲の直線性は R² 値で 0.9991 以上でした。

約 10、100、1,000 µg/L のレベルで、再現性 (n = 7) をテストしました。面積 %RSD は 1 ~ 4 % でした。ほとんどの化合物の %RSD は両方のカラムの 100 µg/L レベルで 2.4 % よりも低くなりました。

表 5. 10 ~ 1,000 µg/L 範囲のキャリブレーション標準でのベンゼンおよび同族体の R² 値 (RT = リテンションタイム)

HP-5ms

番号	化合物	RT	CF 式	R ²
1	ベンゼン	2.66	Y = 0.497074x + 1.46853	0.9994
2	トルエン	4.22	Y = 0.609804x + 2.312781	0.9993
3	クロロベンゼン	6.81	Y = 0.445891x + 1.98473	0.9993
4	エチルベンゼン	7.61	Y = 0.712809x + 2.69980	0.9992
5, 6	<i>p</i> -および <i>m</i> -キシレン	8.06	Y = 0.691852x + 5.03299	0.9993
7	<i>o</i> -キシレン	9.3	Y = 0.627591x + 2.70487	0.9993
8	1,3,5-トリメチルベンゼン	12.51	Y = 0.768776x + 2.99238	0.9992
9	1,3-ジクロロベンゼン	13.64	Y = 0.39268x + 3.13867	0.9993
10	1,4-ジクロロベンゼン	13.86	Y = 0.256386x + 1.37549	0.9992
11	1,2-ジクロロベンゼン	14.52	Y = 0.253625x + 1.51839	0.9994
12	1,3,5-トリクロロベンゼン	17.1	Y = 0.229307x + 1.16286	0.9992
13	1,2,4-トリクロロベンゼン	18.15	Y = 0.318292x + 1.55345	0.9992
14	ナフタレン	18.28	Y = 0.16730x + 0.67331	0.9994
15	1,2,3-トリクロロベンゼン	18.93	Y = 0.140687x + 0.63567	0.9993

HP-INNOWax

番号	化合物	RT	CF 式	R ²
1	ベンゼン	3.59	Y = 0.485755x + 1.30993	0.9994
2	トルエン	5.69	Y = 0.597445x + 2.32077	0.9993
3	クロロベンゼン	12.74	Y = 0.432706x + 2.27507	0.9993
4	エチルベンゼン	8.98	Y = 0.698082x + 2.47900	0.9993
5	<i>p</i> -キシレン	9.34	Y = 0.684834x + 2.43907	0.9993
6	<i>m</i> -キシレン	9.67	Y = 0.661928x + 2.40304	0.9993
7	<i>o</i> -キシレン	11.57	Y = 0.612867x + 2.96374	0.9992
8	1,3,5-トリメチルベンゼン	13.56	Y = 0.750083x + 2.96220	0.9992
9	1,3-ジクロロベンゼン	17.94	Y = 0.377563x + 1.92033	0.9992
10	1,4-ジクロロベンゼン	18.59	Y = 0.251515x + 1.32254	0.9993
11	1,2-ジクロロベンゼン	19.45	Y = 0.247633x + 1.37955	0.9994
12	1,3,5-トリクロロベンゼン	19.93	Y = 0.223828x + 1.02772	0.9992
13	1,2,4-トリクロロベンゼン	22.27	Y = 0.311953x + 1.58023	0.9991
14	ナフタレン	23.96	Y = 0.164970x + 0.691700	0.9994
15	1,2,3-トリクロロベンゼン	23.72	Y = 0.136769x + 0.687123	0.9992

メソッド検出限界 (MDL) の計算にはシグナル/ノイズ比 (S/N) を使用しました。MDL のテストには濃度が 2 µg/L の標準溶液を使用しました。すべての化合物の MDL 値を表 6 に示します。すべての化合物で、MDL は ≤ 1.4 µg/L となり、ISO 11423-1 メソッドの仕様を満たしました。

メソッドの回収率は、スパイクしてない水サンプルとスパイクした水サンプルを分析して測定しました。ベンゼンとその同族体を含む標準を約 200 µg/L の濃度で水道水にスパイクし、平行にスパイクした 2 つのサンプルを分析しました。回収率は式 1 を使用して計算しました。

200 µg/L の濃度で各ターゲット化合物を 2 回分析して求めた回収率の範囲を表 6 に示しています。200 µg/L での回収率は 95.3 ~ 102.5 % の範囲です。

表 6. ベンゼンおよびその同族体の RSD、MDL、回収率 %

HP-5ms

番号	化合物	RSD			MDL (µg/L)	回収率 %
		約 10 µg/L (n = 7)	約 100 µg/L (n = 7)	約 1000 µg/L (n = 7)		約 200 µg/L (n = 2)
1	ベンゼン	2.4	1.9	1.5	0.5	96.3 ~ 98
2	トルエン	2.4	1.9	1.5	0.5	97.7 ~ 99.1
3	クロロベンゼン	2.3	2.1	1.8	0.8	95.8 ~ 97.7
4	エチルベンゼン	3.5	1.8	1.6	0.6	100 ~ 101.1
5, 6	p- および m-キシレン	3.7	1.9	1.6	0.4	98.8 ~ 100
7	o- キシレン	3	2.1	1.8	0.6	98.2 ~ 99.9
8	1,3,5-トリメチルベンゼン	3.6	1.9	1.8	0.3	101.7 ~ 102.5
9	1,3-ジクロロベンゼン	3.7	2.1	1.7	0.4	96.4 ~ 97.3
10	1,4-ジクロロベンゼン	2.3	2.4	1.9	0.8	95.7 ~ 96.7
11	1,2-ジクロロベンゼン	2.2	2.1	1.7	0.6	97.4 ~ 99.2
12	1,3,5-トリクロロベンゼン	3.5	1.9	2.3	0.7	100.6 ~ 101.1
13	1,2,4-トリクロロベンゼン	3.1	1.9	2.1	0.5	100.1 ~ 100.2
14	ナフタレン	1.7	1.3	1.5	0.8	98.8 ~ 100.9
15	1,2,3-トリクロロベンゼン	1.9	1.9	1.1	1.2	100.2 ~ 101.2

HP-INNOWax

番号	化合物	RSD			MDL (µg/L)	回収率 %
		約 10 µg/L (n = 7)	約 100 µg/L (n = 7)	約 1000 µg/L (n = 7)		約 200 µg/L (n = 2)
1	ベンゼン	1.9	1.8	1.5	1	96.1 ~ 97.3
2	トルエン	2.8	1.9	1.5	0.9	97.5 ~ 98.8
3	クロロベンゼン	2.5	2.1	1.8	0.9	96.3 ~ 97.9
4	エチルベンゼン	4	1.8	1.6	1	100.1 ~ 101.2
5	p- キシレン	3.3	1.9	1.6	1.1	99.3 ~ 100.2
6	m- キシレン	3.3	2	1.6	1	99.5 ~ 100.5
7	o- キシレン	2.9	2.2	1.8	0.8	97.9 ~ 99.5
8	1,3,5-トリメチルベンゼン	3.7	1.9	1.8	0.6	101.6 ~ 102.4
9	1,3-ジクロロベンゼン	2.6	2.2	1.9	0.8	96.7 ~ 97.7
10	1,4-ジクロロベンゼン	2.3	2.4	1.9	1.2	95.3 ~ 96.5
11	1,2-ジクロロベンゼン	2.3	2.1	1.8	0.9	97.8 ~ 99.6
12	1,3,5-トリクロロベンゼン	2.5	1.8	2.2	1.3	100.6 ~ 101.2
13	1,2,4-トリクロロベンゼン	3.2	2	2.1	0.9	100.1
14	ナフタレン	1.8	1.3	1	1.4	99 ~ 101
15	1,2,3-トリクロロベンゼン	2.1	1.8	1.8	2	100.4 ~ 101.3

式 1

$$\text{回収率 \%} = \frac{(\text{スパイクしたサンプルの濃度} - \text{スパイクしていないサンプルの濃度})}{(\text{追加した濃度})} \times 100$$

結論

本検討結果は、Intuvo 9000 GC と 7697A ヘッドスペースサンブラで ISO 11423-1 の性能仕様を容易に実現できることを示しています。相関係数は 0.9991 以上であることが示されました。面積 RSD は 1 ~ 4 % でした。ほとんどの化合物で MDL は $\leq 1.4 \mu\text{g/L}$ でした。

参考文献

1. Water quality – Determination of benzene and some derivatives – Part 1: Headspace gas chromatographic method. ISO 11423-1, **1997**.

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いません。
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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2018
Printed in Japan, June 28, 2018
5994-0014JAJP

