

Agilent PAL3 と SPME Arrow を用いた 飲料水中の低濃度 PAH の分析

著者

Luca Godina
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、飲料水中の多環芳香族炭化水素（PAH）を測定するための高速分析メソッドについて取り上げます。このメソッドでは、規制機関により義務付けられている定量下限の達成に必要な感度を損なうことなく、飲料水中の PAH をすばやくサンプリングすることができます。

はじめに

多環芳香族炭化水素（PAH）は、2 つ以上の縮合芳香環を持つ有機化合物の総称です。PAH は、あらゆる環境保護団体から懸念化合物と見なされており、人々の健康を守るため、その水中濃度が厳しく規制されています。

固相マイクロ抽出（SPME）は、環境、食品、および臨床分析に一般的に使用される抽出技術の 1 つとなっています。自動サンプル前処理に非常に適していることから、サンプルスループットを向上し、前処理の手間を減らし、溶媒消費量を削減することができます。

Agilent SPME Arrow は、非常に高い感度と優れた機械的堅牢性を兼ね備えた新たなマイクロ抽出技術です。



図 1. PAL3 SPME Arrow 1.5 mm (a)、1.1 mm (b)、SPME ファイバ (c) の寸法の比較

実験方法

一連の実験には、スプリット/スプリットレス注入口を装着した Agilent 7890B GC、エクストラクタイオン源および 9 mm ドローアウトプレート（直線性向上のため）搭載の Agilent 5977B GC/MSD、および SPME Arrow（部品番号 F7377A）を装着した Agilent PAL3 RSI 120 オートサンプラ（部品番号 G7368A）を使用しました。今回の研究用に選択した SPME ファイバのタイプは、吸着相体積 3.8 µL の 100 µm ポリジメチルシロキサン（PDMS）です。この SPME ファイバは、標準的なファイバの最大 6 倍の吸着相体積を備えています。最大限の感度を達成するために、このタイプのファイバが必要でした。

GC メソッド	
注入口ライナ	SPME Arrow ライナ
カラム	Agilent DB-EUPAH, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm (部品番号 122-9632)
注入口温度 (°C)	280
オーブンプログラム	40 °C (2 分間)、20 °C /min で 260 °C まで上昇、6 °C /min で 335 °C まで上昇 (2 分間)
トランスファーライン (°C)	320
5977B GC/MSD パラメータ	
取り込みモード	SIM
イオン源温度 (°C)	320
四重極温度 (°C)	150
PAL3 RSI 120 オートサンプラメソッド	
サンプル抽出時間 (分) :	30
サンプル脱着時間 (分) :	5
抽出温度 (°C) :	40
インキュベーション時間 (攪拌器) (分) :	5
攪拌速度 (rpm) :	500
脱着前コンディショニング時間 (分) :	15
ファイバコンディショニングステーション温度 (°C) :	280
脱着後コンディショニング時間 (分) :	15

表 1. クロマトグラフィー条件

メソッドの設定、検量線の作成、およびシステムのバリデーションには、標準試料として、Agilent PAH アナライザキャリブレーションサンプルキット (p/n G3440-85009) を使用しました。この標準試料 (濃度 10.0 µg/mL) に含まれる PAH は、次のとおりです。

化合物名	m/z	化合物名	m/z
ナフタレン	128	フルオランテン	202
ナフタレン、1-メチル	142	ピレン	202
ナフタレン、2-メチル	142	ベンゾ[a]アントラセン	228
ビフェニル	154	クリセン	228
ナフタレン、2,6-ジメチル	156	ベンゾ[b]フルオランテン	252
アセナフチレン	152	ベンゾ[j]フルオランテン	252
アセナフテン	154	ベンゾ[k]フルオランテン	252
ナフタレン、2,3,6-トリメチル	170	ベンゾ[e]ピレン	252
フルオレン	166	ベンゾ[a]ピレン	252
チベンゾチオフェン	184	ペリレン	252
フェナントレン	178	ジベンズ[a,h]アントラセン	278
アントラセン	178	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	276
フェナントレン、1-メチル	192	ベンゾ[ghi]ペリレン	276

表 2. PAH アナライザキャリブレーションサンプルキットに含まれる化合物一覧

表 3 に示す各内部標準は、濃度 50 µg/mL で使用しました。

化合物名	m/z
ナフタレン-d ₈	136
アセナフテン-d ₁₀	162
アントラセン-d ₁₀	188
クリセン-d ₁₂	240
ペリレン-d ₁₂	264

表 3：内部標準

サンプルの調製には HPLC グレードの水を使用し、すべてのサンプルの総量 (溶媒+標準試料) を 15 mL にしました。また、5 種類の濃度 (1.0、5.0、25、50.0、および 200 ng/L) の標準溶液を調製し、これらの溶液を使用して検量線を作成しました [3]、[4]、[5]。

結果と考察

前述の標準溶液で作成した検量線の直線性を計算しました。SPME Arrow PDMS ファイバにより、すべての PAH を抽出でき、良好な直線性が得られました。具体的には、検量線の濃度範囲 1 ~ 200 ng/L で、ジベンゾ[a,h]アントラセンを除くすべての化合物については R² >=0.999、ジベンゾ[a,h]アントラセンについては R² >=0.99891 でした。

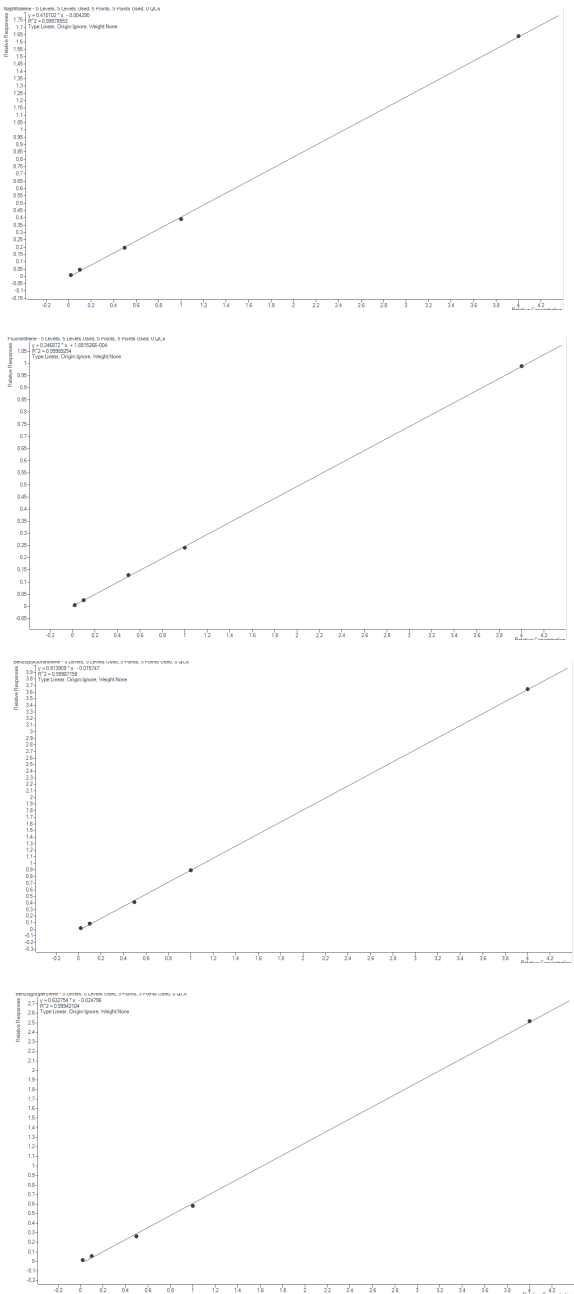


図 2. ナフタレン、フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、およびベンゾ[ghi]ペリレンの検量線

10 ng/L の標準溶液を 11 回注入して得られた分析結果をもとに、NS30 ドキュメント [6] に従ってシステムの再現性を計算しました。結果を表 4 に示します。

化合物名	R2	RSD%	化合物名	R2	RSD%
ナフタレン	0.99979	3.56	フルオランテン	0.99989	6.22
ナフタレン、1-メチル	0.99995	4.85	ビレン	0.99986	3.99
ナフタレン、2-メチル	0.99994	5.06	ベンゾ[a]アントラセン	0.99954	3.67
ビフェニル	0.99999	6.8	クリセン	0.99991	8.03
ナフタレン、2,6-ジメチル	0.99992	7.81	ベンゾ[b]フルオランテン	0.99960	7.49
アセナフチレン	0.99953	6.44	ベンゾ[j]フルオランテン	0.99984	6.15
アセナフテン	0.99976	8.09	ベンゾ[k]フルオランテン	0.99928	4.58
ナフタレン、2,3,6-トリメチル	0.99998	7.58	ベンゾ[e]ビレン	0.99992	6.75
フルオレン	0.99986	7.75	ベンゾ[a]ビレン	0.99992	6.75
ジベンゾチオフェン	0.99979	6.14	ペリレン	0.99919	5.47
フェナントレン	0.99992	6.95	ジベンズ[a,h]アントラセン	0.99891	4.86
アントラセン	0.99985	6.95	インデノ[1,2,3-cd]ビレン	0.99962	5.76
フェナントレン、1-メチル	0.99982	5.35	ベンゾ[ghi]ペリレン	0.99942	6.92

表 4. 再現性テストのキャリブレーション結果

結論

SPME Arrow ファイバは、卓越した堅牢性を発揮します。今回のアプリケーションノートで紹介した実験では、同じファイバで 200 以上のサンプルが分析されています。SPME Arrow と、7890B GC およびエクストラクタイオン源搭載の 5977B GC/MSD を組み合わせることで、飲料水中の 1 ng/L 未満の PAH を検出することができました。SPME Arrow は優れた再現性を示し、今回の研究で調査したすべての PAH の平均ピーク面積 RSD は 7.5 % 未満でした。また、すべての PAH について、検量線の濃度範囲 0.5 ~ 200 ng/L で $R^2 \geq 0.999$ (ジベンゾ[a,h]アントラセンについては $R^2 = 0.99891$) という良好な直線性が得られました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, March 15, 2019
5994-0590JAJP

参考文献

1.Kremser, A.; Jochmann, M. A.; Schmidt, T. C. PAL SPME Arrow - Evaluation of a Novel Solid-Phase Microextraction Device for Freely Dissolved PAHs in Water. *Anal.Bioanal.Chem.* **2016**, 408(3), 943-52.

2.Helin, A.; Rönkkö, T.; Parshintsev, J.; Hartonen, K.; Schilling, B.; Läubli, T.; Riekkola, M. L. Solid Phase Microextraction Arrow for the Sampling of Volatile Amines in Wastewater and Atmosphere. *J. Chromatogr.A* **2015**, 1426, 56-63.

3.GC/MS Analysis of European Union (EU) Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using an Agilent J&W DB-EUPAH GC Column with a Column Performance Comparison. *Agilent Technologies Application Note*, 5990-4883EN.

4.Analysis of Low-Level Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rubber and Plastic Articles using Agilent J&W DB-EUPAH GC Column. *Agilent Technologies Application Note*, 5990-6155EN.

5.PAH Analyses with High Efficiency GC columns: Column Selection and Best Practices. *Agilent Technologies Application Note*, 5990-5872EN.

6.Gardner, M. J.; Wilson, A. L.; Cheesman, R. J. A Manual on Analytical Quality Control for the Water Industry, NS30. **1989**, WRc Medmenham.