

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誘導体（BTEX）の分析



ベンゼンとその誘導体であるトルエン、エチルベンゼン、キシレン異性体は、多くの工業プロセスで溶媒として使用される鉱物油製品の構成成分であり、石油誘導体の主要な水溶性成分です。これらの物質は通常、古い地下貯蔵燃料タンクや配管からの漏れによって、石油の生産・保管場所の近くの土壌や地下水のサンプルから検出されます。これらの汚染物質は、飲料水目的で使用される地下水に浸出する場合や、古いガソリンスタンドや燃料貯蔵所が再開発される場合に問題となります。環境や公衆衛生にとって有害であるため、環境機関はこれらの化合物を優先汚染物質とみなしています。

米国環境保護庁（EPA）は、飲料水中のベンゼンの最大許容レベルを 5 ppb に設定しています。一般にベンゼンとその誘導体は、主な取水口（地表または地下）からの飲料水の品質を監視するのに適した混合物であり、いくつかの機関がこれらを分析するための分析メソッドを確立しています。

米国では、ほぼすべての揮発性有機化合物（VOC）メソッドを BTEX の分析に使用できます。これらのメソッドには、EPA 524.2 および EPA 8260 などがあります。¹

水中の揮発性有機化合物を測定するための ISO メソッド 17943-2016 も欧州連合で広く使用されており、BTEX 化合物の分析に適用できます。²

中国では、ベンゼンとその誘導体を対象とする特定のメソッド、メソッド HJ 1067-2019³ がありますが、水中の VOC を扱うメソッド、または BTEX を VOC のサブセットとして扱うメソッドもいくつかあります。HJ 686-2014、GB 11890-1089、HJ 810-2016、HJ 639-2012 などです。

BTEX の環境への影響を制限するには、その存在を検出する信頼性の高い正確で高感度な分析メソッドを開発する必要があります。多くの場合、サンプルは他の多くの混入遺物で構成されており、これらの汚染物質が分析を阻害し、ガスクロマトグラフィーシステムを汚染する可能性があります。静的ヘッドスペースは、さまざまなマトリックス中の VOC を分析するための最も一般的な手法の 1 つであり、面倒なサンプル前処理手順を省略し、汚染の問題を防ぐことができます。HJ-1067-2019 は、静的ヘッドスペース分析を使用して、表流水、地下水、および生活排水の BTEX を分析します。³ Agilent 8890 GC は、8697 ヘッドスペースサンブラと組み合わせて用いると、HJ 1067-2019.4 に詳述されている化合物の性能仕様を簡単に達成できます。⁴

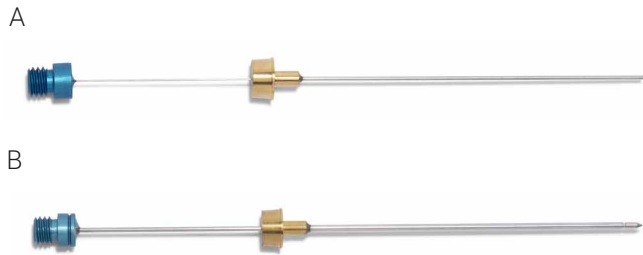


図 1. (A) CAR-WR/PDMS 95 μm SPME ファイバ (部品番号 5191-5875)⁸
(B) 120 μm CAR WR/PDMS Arrow (部品番号 5191-5859)⁶

静的ヘッドスペースによるサンプル前処理では元のマトリックスに分析成分の一部が残りますが、動的ヘッドスペース（パーミアントラップ）を使用するとサンプルからすべての揮発性成分が取り除かれ、非揮発性汚染物質がマトリックスに残ります。⁵VOC 分析用の US EPA メソッドは、パーミアントラップ技術を利用します。一般にパーミアントラップ技術によって感度は改善されますが、サンプル通路のバルブやライン、ニードル、スパージベッセルへの塩の蓄積・閉塞・腐食などのハードウェアの問題が発生しやすくなります。

水中の微量の BTEX を測定するには、サンプルの保管および輸送中にこれらの揮発性物質が失われないようにすることが重要です。EU でよく用いられる ISO 17943-2016 メソッドは、固相マイクロ抽出（SPME）を推奨しています。これは、抽出と濃縮を 1 つのステップで組み合わせて、水サンプル中の微量 BTEX を測定するための高速で効率的なメソッドです。⁶⁻⁸

アジレントは、上記のいずれかの手法に従って、水中のベンゼンおよびその誘導体を分析するための信頼性が高く完全に経済的なソリューションを提供します。ヘッドスペースから検出器までの流路全体が、信頼性の高い不活性流路で構成されており、優れたピーク形状、分解能、優れた再現性が得られます。

ベストプラクティス

- 揮発性分子の損失を避けるために、サンプル収集後、分析をできるだけ迅速に（できれば温度管理されたラボで）実施することが推奨されます。
- サンプリング中、気泡はすべてバイアルから除去する必要があります。
- サンプル収集から 14 日後に分析を行う場合は、1 滴の HCl 1:1 を加えてサンプルを保存します（14 日以内に分析を行う場合は必要ありません）。
- ヘッドスペース使用時の検出限界を下げるには、注入量を増やします。NaCl を加えると、SPME 抽出効率が向上します。これは、液相と気相の間の分配係数が小さくなり、より多くの分析成分がヘッドスペースに容易に分配されるからです。

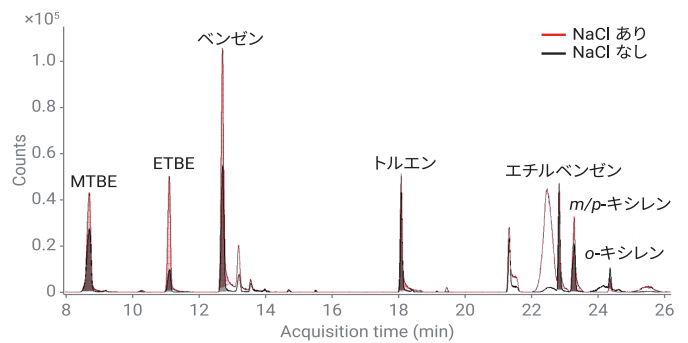


図 2. 120 μm CAR WR/PDMS SPME Arrow で分析した 0.8 ppb BTEX 標準のクロマトグラム。NaCl あり (赤のトレース) と NaCl なし (黒のトレース)⁸

- ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンは、ほとんどのパーミアントラップで放出されます。Carbopak B/Carbopak C は、BTEX を効率的にトラップするのに最適です。
- SPME による抽出は、複数の要因の影響を受けます。
 - 攪拌
 - 温度
 - サンプル量
 - ヘッドスペースバイアルのサイズ
 - 水相に対するヘッドスペースの比率
 - HS 内での被覆ファイバの位置

ISO 17943:2016 メソッドでは 75 ~ 85 µm の SPME 膜厚が推奨されていますが、水中の BTEX の分析には、ガスおよび低分子量化合物 (30 ~ 225 g/mol) に対する選択性があるため、CAR-WR/PDMS 95 µm が推奨されます。CAR-WR/PDMS 95 µm SPME ファイバは、各ターゲット化合物のキャリブレーション範囲全体で、0.99 を超える直線性 (R^2)、98.8 ~ 100.9 % のキャリブレーション精度を維持しています。すべての化合物の MDL と LOQ は、それぞれ < 0.80 と < 2.39 ppb でした。⁶

表 1. SPME ヘッドスペースパラメータ⁶

パラメータ	設定値
品名	ARROW-STD-V2.0
ツール	SPME 1
SPME ファイバ相	CAR-WR/PDMS 95 µm (図 1)
インキュベーション時間	5 分
スターラ	Heatex スターラ 1
Heatex スターラ速度 (攪拌)	1,000 rpm
Heatex スターラ温度 (抽出温度)	40 °C
アジテータ	なし
サンプル抽出時間	24 分
抽出温度	40 °C
サンプルバイアル貫入深さ	40 mm
サンプルバイアル貫入速度	20 mm/秒
注入口貫入深さ	40 mm
注入口貫入速度	100 mm/秒
注入信号モード	ファイバ露出の前
サンプル脱着時間	4 分
コンディショニングポート	SPMEArrowCond 1
脱着前コンディショニング時間	5 分 (分析実行) / 60 分 (プレコンディショニング)
ファイバコンディショニングステーション温度	297 °C
脱着後コンディショニング時間	0 分
GC サイクル時間	5 分 (シーケンスオーバーラップ用にセット)

GC カラムの選択基準

Agilent J & W HP-INNOWax GC カラムは、高い極性と温度上限を特徴とするポリエチレングリコール (PEG) 固定相であり、炭化水素処理産業 (HPI) アプリケーションにおける o/m キシレンの完全な分離に最適です。これらのカラムは、不活性寿命が長く、カラムの上限温度まで繰り返しの温度サイクルに耐えることができます。o/m キシレンの分離は、水中の BTEX 汚染物質を測定する目的での重要性はありませんが、HJ 1067-2019 メソッドでは、GC/FID システムでの BTEX 分離に PEG カラムを使用することを推奨しています。Agilent J & W DB-624 などの 6 % シアノプロピル - フェニル 94 % ジメチルポリシロキサン (PDMS) カラムは、偽陽性または偽陰性の結果を除外するための確認カラムとして推奨されます。

表 2. メソッド HJ 1067-2019⁴ を使用した BTEX 分析のための Agilent 8890-8697 ヘッドスペース GC 機器設定

パラメータ	設定値
Agilent 8697 ヘッドスペースサンブラ	
ループサイズ	1 mL
加圧ガス	窒素
オープン温度	80 °C
ループ温度	80 °C
トランスファライン温度	100 °C
バイアル平衡化時間	40 分間
注入時間	0.5 分
バイアルのサイズ	20 mL
充填圧力	15 psi
ループ充填モード	デフォルト
バイアル振とう	レベル 8
Agilent 8890 GC	
注入口	スプリット/スプリットレス 200 °C、スプリット比 10:1 ライナ: ストレート、不活性化、内径 2 mm (部品番号 5181-8818)
カラム	Agilent J & W HP-INNOWax、30 m × 0.32 mm、0.5 µm (部品番号 19091N-2131)
キャリアガス	窒素、2 mL/min の定流量
オープン	40 °C (5 分間)、5 °C/min で 80 °C まで昇温 (5 分間)、 30 °C/min で 200 °C まで昇温 (5 分間)
FID	250 °C、水素: 30 mL/min、空気: 300 mL/min

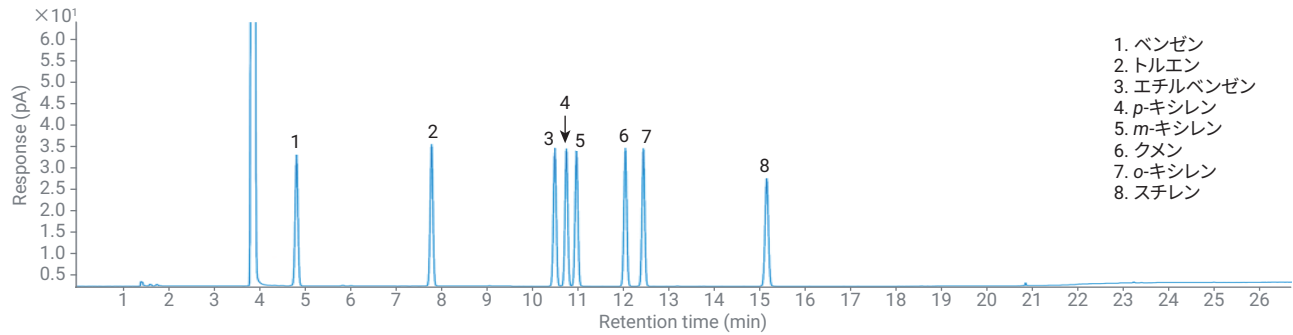


図 3. 濃度 200 µg/L における 8 種類のターゲット化合物のクロマトグラム⁴

ISO 17943:2016 メソッドでは、次のことが推奨されています。

- ジフェニル/ジメチルポリシロキサン (PDMS) 相を備えた特定の VOC タイプの GC カラム。Agilent J & W CP-Sil 5 CB は、100 % PDMS 相を含む汎用の無極性カラムです。広範囲の架橋により、CP-Sil 5 CB は非常に不活性であり、大量の溶媒注入やキシレン異性体の分離が不要な場合に最適です。
- Agilent J & W DB-5ms UI (122-5532UI) などの 5 % フェニル 95 % PDMS。他の低極性相と同様に、この GC カラムは *m/p*-キシレンの分離が必要でない場合に使用できます。
- DB-624 UI (122-1334UI) のような 6 % シアノプロピルフェニル、94 % PDMS を含む中極性相。これらのカラムはキシレン異性体を分離でき、GC/MS による揮発性有機化合物 (VOC) の分析用に設計されています。より長く (60 m) 厚い (>1 µm) 固定相は、VOC が多量に含まれる場合に推奨されますが、これは BTEX 分析には必要ありません。

EPA 8260 B/C/D、EPA 524.2、および EPA 624.1 メソッドを使用した VOC 分析用のカラムと消耗品のリストについては、水中の揮発性有機化合物分析 – ワークフロー消耗品クイックリファレンスガイド (5994-0345JAJP) を参照してください。

参考文献

1. SW-846 Test Method 8260D: Volatile Organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS).
2. ISO 17943:2016: Water quality – Determination of volatile organic compounds in water – Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) following GC-MS.
3. HJ 1067-2019: Water quality – Determination of benzene and its analogs – Headspace/Gas Chromatography.
4. Determination of Benzene and its derivatives in water with the Agilent 8697 headspace sampler and 8890 GC system (5994-3074EN).
5. Volatile Organic Compounds in Water – Agilent GC/MS workflow consumables guide. (5994-0345EN).
6. Analysis of BTEX in water with a CAR-WR/PDMS 95 µm SPME Fiber (5994-1104EN).
7. Analysis of BTEX in Natural water with SPME (SI-01251).
8. Determination of VOCs in Water by GC/MS after Headspace-Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) (5994-1045EN).

表 3. Agilent J & W CP-Sil 5 CB GC カラムを使用した BTEX 分析の GC/FID/MS 機器設定⁶

設定項目	設定値
注入ロライナ	注入ロライナ、ウルトライナート、スプリットレス、ストレート、内径 0.75 mm (部品番号 5190-4048)
注入口モード/温度	スプリットレス/290 °C
オープンプログラム	30 °C (4 分保持)、4 °C /min で 100 °C まで (0 分保持)
平衡化時間	0.5 分
コントロールモード	定流量 (3 mL/min、1.4 mL/min で MSD へ)
カラム	Agilent J & W CP-Sil 5 CB GC カラム、30 m、0.25 mm、1.00 µm (部品番号 CP8770)
MSD リストリクタ	フューズドシリカチューブ、1.7 m、0.15 mm (部品番号 CP801505)
FID リストリクタ	フューズドシリカチューブ、0.7 m、0.25 mm (部品番号 CP802505)
セプタムパージ流量モード	標準、3 mL/min
スプリットバントへのパージ流量	0.75 分で 15 mL/min
GC/FID パラメータ (一定メークアップと燃料流量)	
メークアップガス	He
ヒーター	300 °C
空気流量	400 mL/min
H ₂ 流量	40 mL/min
メークアップガス流量	25 mL/min
Agilent 5977B GC/MS の条件	
トランスファーライン	260 °C
取り込みモード	スキャン
溶媒ディレイ	4 分
チューニングファイル	atune.u
ゲイン	1
MS イオン源温度	280 °C
MS 四重極温度	150 °C

標準品、カラム、消耗品などの情報

すべての商品は、通常のアジレント営業所や販売店から注文できます。

HJ 1067-2019 のカラムと消耗品

説明	部品番号
標準と溶媒	
B.E.T.X.標準、1 mL、メタノール、2000 µg/mL	BTX-2000N
B.E.T.X.標準、1 mL、メタノール、100 µg/mL	BTX-100-1
InfinityLab UltraPure LC/MS 純水、1 L	5191-4498
InfinityLab UltraPure LC/MS メタノール	5191-4497
GC カラムおよびカラムコネクタ	
Agilent J & W HP-INNOWax, 30 m × 0.32 mm, 0.5 µm	19091N-213I
Agilent J & W DB-624 UI, 30 m × 0.25 mm, 1.4 µm (確認カラム)	122-1334UI
カラムナット、カラー付き、セルフタイト、注入口/検出器	G3440-81011
フェラル、内径 0.4 mm、15% グラファイト/85% ポリイミド、0.1 ~ 0.25 mm カラム、10 個	5181-3323
GC 注入口の消耗品	
ライナ：ストレート、不活性処理済、内径 2 mm、スプリット/スプリットレス	5181-8818
BTO 注入口セプタム、11 mm、50 個	5183-4757
BTO 注入口セプタム、11 mm、100 個	5183-4757-100
ウルトラライナートゴールドシール、ワッシャ付き、10 個	5190-6145
ウルトラライナートゴールドシール、ワッシャ付き、50 個	5190-6149
ヘッドスペース消耗品	
サンプルプローブ、不活性処理済、Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラ用	G4556-63825
1 mL サンプルループ、不活性	G4556-80106
トランスファーライン接続	
フューズドシリカチューブ、不活性処理済、5 m、0.32 mm、外径 0.43 mm	160-2325-5
フェラル、ポリイミド-グラファイト、1/32 インチ、5 個	0100-2595
フィッティング、インターナルリデュース、1/16 ~ 1/32 インチ	0100-2594



説明	部品番号
ヘッドスペースバイアルとキャップ	
バイアル、スクリュートップ、ヘッドスペース、茶色、丸底、20 mL、23 x 75 mm、100 個	5188-6537
キャップ/セプタム、スクリュー、ヘッドスペース、18 mm、銀、マグネティック、PTFE/シリコンセプタム、100 個。	8010-0139
茶色、クリンプ、平底、20 mm、20 mL、100 個	5067-0226
キャップ、クリンプ、PTFE/シリコン、20 mm、100 個	5183-4477
マニュアルクリンパ、20 mm キャップに対応	5040-4669
20 mm キャップ用、A-ラインオートクリンパ	5191-5615
ガススクリーンシステム	
8890 および 8860 用ガススクリーンキット (キャリアガスフィルタ、1/8 インチ接続ユニット、取り付けブラケット、ガススクリーンセンサ付属)	CP179880
ガススクリーンキャリアガスフィルタ交換カートリッジ	CP17973
7890 用ガススクリーンキャリアガスキット	CP17988

ISO 17943-2016 のカラムと消耗品

説明	部品番号
標準と溶媒	
B.E.T.X.標準、1 mL、メタノール、2000 µg/mL	BTX-2000N
B.E.T.X.標準、1 mL、メタノール、100 µg/mL	BTX-100-1
InfinityLab UltraPure LC/MS 純水、1 L	5191-4498
InfinityLab UltraPure LC/MS メタノール	5191-4497
GC カラムおよびカラムコネクタ	
Agilent J & W DB-5ms Ultra Inert GC カラム、30 m、0.25 mm、0.25 µm (推奨)	122-5532UI
Agilent J & W DB-624 Ultra Inert GC カラム、30 m、0.25 mm、1.40 µm (m/p キシレン異性体を分離)	122-1334UI
Agilent J & W CP-Sil 5 CB GC カラム、30 m、0.25 mm、1.00 µm	CP8770
カラムナット、カラー付き、セルフタイト、注入口/検出器	G3440-81011
カラムナット、カラー付き、セルフタイト、MSD	G3440-81013
フェラル、内径 0.4 mm、15% グラファイト/85% ポリイミド、0.1 ~ 0.25 mm カラム、10 個	5181-3323
Ultimate Plus 不活性化フューズドシリカチューブ、5 m、0.15 mm (MSD リストリクタ)	CP801505
Ultimate Plus 不活性化フューズドシリカチューブ、5 m、0.25 mm (FID リストリクタ)	CP802505
GC 注入口の消耗品	
注入口ライナ、ウルトラライナート、スプリットレス、ストレート、内径 0.75 mm	5190-4048
注入口ライナ、ウルトラライナート、スプリットレス、ストレート、内径 0.75 mm、5 個	5190-4056
BTO 注入口セプタム、11 mm、50 個	5183-4757
BTO 注入口セプタム、11 mm、100 個	5183-4757-100
ウルトラライナートゴールドシール、ワッシャ付き、10 個	5190-6145
ウルトラライナートゴールドシール、ワッシャ付き、50 個	5190-6149
HS-SPME 用消耗品	
CAR-WR/PDMS 95 µm SPME ファイバ、3 個	5191-5875

説明	部品番号
スマート SPME ファイバ、カーボンワイドレンジ/PDMS、95/10、ダークブルー、3 個	5610-5875
SPME Arrow、カーボン WR/PDMS (カーボンワイドレンジ、ポリジメチルシロキサン)、1.10 mm、120 µm、ライトブルー、3 個	5191-5859
SPME Arrow、カーボン WR/PDMS (カーボンワイドレンジ、ポリジメチルシロキサン)、1.10 mm、120 µm、ライトブルー、3 個	5610-5859
SPME ファイバまたは Arrow マニュアル注入キット	5191-5877
PAL3 位置決めリング (グレー)、f S/SL 注入口 (5191-5877 用)	G7371-67001
Merlin マイクロシール 100 psi ナット	5182-3445
Merlin マイクロシール汎用 (100 psi)、交換用マイクロシール	5182-3444
Merlin マイクロシール SPME キット、Varian/Bruker 1079 GC 用、23 ゲージ	392609901
Merlin マイクロシール SPME 交換用マイクロシール、Varian/Bruker 1079 GC 用、23 ゲージ	392609902
SPME Arrow 用 Merlin マイクロシールナット	5182-3446
交換用マイクロシール、1.1 mm Arrow SPME プローブ用	5182-3447
交換用マイクロシール、1.5 mm Arrow SPME プローブ用	5182-3448
ヘッドスペースバイアルとキャップ	
バイアル、スクリュートップ、ヘッドスペース、茶色、丸底、20 mL、23 x 75 mm、100 個	5188-6537
キャップ/セプタム、スクリュウ、ヘッドスペース、18 mm、銀、マグネティック、PTFE/シリコンセプタム、100 個	8010-0139
MS イオン源部品	
フィラメント、不活性	G7005-60061
ドローアウトプレート 9 mm (推奨)	G3440-20022
ドローアウトプレート 6 mm、不活性	G2589-20045
ガスクリーンシステム	
8890 および 8860 用ガスクリーンキット (キャリアガスフィルタ、1/8 インチ接続ユニット、取り付けブラケット、ガスクリーンセンサ付属)	CP179880
ガスクリーンキャリアガスフィルタ交換カートリッジ	CP17973
7890 用ガスクリーンキャリアガスケット	CP17988

見えない価値を目に見える成果につなげる

Agilent CrossLab は、サービスと消耗品を統合し、お客様のワークフローのサポート、生産性の向上や運用の効率化を実現するためのお手伝いをいたします。アジレントは、あらゆる場面で「見えない価値」を提供し、お客様の目標達成を支援します。また、お客様が機器やラボを管理して最高の性能を実現できるように、メソッドの最適化やトレーニングから、ラボ全体の移設と運用分析まで、幅広い製品とサービスを提供しています。

CrossLab の詳細については[ホームページ](#)をご覧ください。



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。

DE41945709

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, September 22, 2022

5994-5344JAJP

