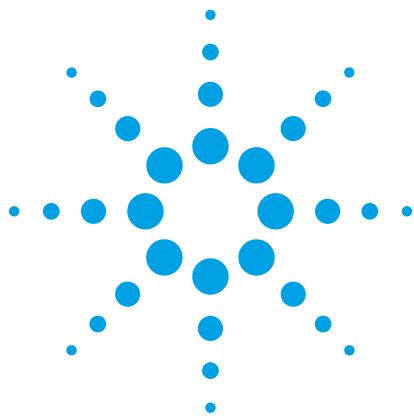




Agilent 7000 トリプル四重極 GC/MS による排水中の PAH および PBDE の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Dr. Mike Pinchin and Dr. Surinder Verik
Anglian Water Services
Huntingdon,
England
Ken Brady
Agilent Technologies, Inc.
Cheadle
UK

概要

Agilent 7000 シリーズトリプル四重極 GC/MS を用いて、排水中の多環芳香族炭化水素とポリ臭化ジフェニルエーテルを分析するメソッドを開発しました。簡単な抽出だけで、精製が不要なメソッドで、英国化学調査プログラムの定める検出下限要件を満たしています。

はじめに

欧州連合水質フレームワーク指令 (2000/60/EC) [1] は、水域環境へ排出される排水中汚染物質の長期的な削減などの持続可能な水利用を推進するためのものです。この指令を補足する優先物質に関する補足指令 (PSDD) では、優先物質に関する環境基準 (EQS) が定められています。EQS は、化学汚染物質の濃度を規定するもので、EU 水質関連当局で調査される化学物質状況と一致しています。PSDD の規定を満たすためには、排水処理において、そうした物質の発生、濃度、挙動を明確に把握することが求められます。

この課題に対応するために、英国 Water Industry Research (UKWIR) は、英国環境局の協力のもと、優先物質の濃度を管理および制御するための化学調査プログラム (CIP) を策定しました。このプログラムには、未処理下水、処理排水、最終流出物、汚泥の分析によるリスク評価、処理オプションの評価などが盛り込まれています。



Agilent Technologies

CIPの主眼は、多環芳香族炭化水素 (PAH) やポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) などの複数カテゴリーの優先物質に置かれています。このアプリケーションノートでは、これら 2 クラスの優先物質の検出について、Agilent 7890 シリーズ GC システムと 7000 トリプル四重極 GC/MS システムを用いた、CIP の要件を満たす簡単な抽出による高感度のメソッドを紹介します。単一のメソッドで 14 種類すべての分析対象化合物に対応できます。1 回の抽出手順のみを用いており、 $\mu\text{g/L}$ および ng/L のいずれの濃度でも精製は最小限または不要です。メソッド検出下限はすべて 3.0 ng/L 未満で、CIP の分析品質管理 (AQC) 要件を大きく下回ります。

実験手法

試薬と標準

試薬と標準	供給元
ヘキサン	HPLC グレード、Rathburn Chemicals Ltd、UK
アンモニア溶液	35 % 水溶液
多環芳香族炭化水素 (PAH)	QMX Thaxted、UK
ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE)	Accustandard、Kinesis、UK
^{13}C 内部標準 (ISTD)	Sigma Aldrich、UK

キャリブレーション用標準溶液の作成にあたっては、各分析対象化合物を正確に計量してフラスコに入れ、ヘキサンで希釈して混合原液を作成しました。その後、この原液をヘキサンで希釈し、キャリブレーション溶液と添加溶液を作成しました。キャリブレーション溶液には、重水素化および ^{13}C 標識化した内部標準混合物も含まれています。

使用機器

このメソッドは、溶媒ベントモードのマルチモード注入口 (MMI) とガラスウール充填 4 mm ライナを装着した Agilent 7890A GC で開発しました。GC を Agilent 7000B トリプル四重極 GC/MS に連結しました。機器条件は表 1 に示しています。

表 1. GC および MS 機器条件

GC 分析条件	
分析カラム	カラム 1: 30 m x 0.25 mm、0.25 μm HP-5 5 % フェニルメチルシロキサン (p/n 19091J-233)
注入量	25 μL
注入モード	MMI、溶媒ベントモード、ガラスビーズ充填 4 mm ライナ
注入温度	60 $^{\circ}\text{C}$
ベント流速	100 mL/min for 0.09 minutes
オープン温度	60 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 60~300 $^{\circ}\text{C}$ 、 8.4 分維持
キャリアガス	ヘリウム、速度 30 cm/s、 コンスタントフローモード
トランスファーライン温度	300 $^{\circ}\text{C}$
分析時間	20 分
MS 条件	
採取パラメータ	EI モード、マルチプルリアクション モニタリング (MRM)
コリジョンガス	窒素、コンスタントフロー、1.5 mL/min
クエンチガス	ヘリウム、コンスタントフロー、 2.25 mL/min
MS 温度	イオン源 300 $^{\circ}\text{C}$ 、四重極 230 $^{\circ}\text{C}$

サンプルの採取、前処理、精製

500 mL ガラスボトルにサンプルを採取しました。

サンプル 100 mL を採取し、250 mL スクリューキャップボトルに入れました。35 % アンモニア水溶液 50 μL をピペットにより加え、超純水でサンプルを約 200 mL に希釈しました。内部標準溶液を添加したのち、ヘキサン 10 mL を加えました。その後、容器を一晚 (12 時間以上) ボトルローラーに置き、分析対象物を有機相に抽出しました。

ピペットを用いて、上澄みの有機ヘキサン層から 5 mL を採取しました。これを窒素気流下濃縮して 250 μL とし、2 mL オートサンプリャバイアルに移して GC/MS/MS で分析しました。冷蔵庫で保管すると、サンプル抽出物の安定性が保たれました。サンプル抽出物は抽出から 28 日以内に分析しました。

分析パラメータ

分析対象物および内部標準の 7000 トリプル四重極 GC/MS 分析パラメータを表 2 と 3 に示しています。

結果と考察

クロマトグラフィー分離

このメソッドでは、分離が不十分であったベンゾ (b)フルオランテンとベンゾ (k) フルオランテンを除き、8 種類の PAH と 6 種類の PBDE を 20 分未満で分析できます (図 1)。マルチプルリアクションモニタリング (MRM) MS 検出と組み合わせれば、干渉の少ない高感度検出アプローチが実現します。

表 2. MS/MS 分析パラメータ

化合物	リテンション タイム (分)	プリカーサ イオン	プロダクト イオン	衝突エネルギー (V)
ナフタレン	6.8	128	127	20
		128	102	22
アントラセン	10.1	178	176	34
フルオランテン	11.3	202	201	30
		202	200	50
PBDE 28	11.8	408	248	22
		406	246	20
		406	167	25
PBDE 47	12.9	486	326	28
		484	324	32
PBDE 100	13.9	566	406	28
		404	297	35
PBDE 99	14.3	566	406	28
		404	297	35
ベンゾ (b) フルオラン テン	14.4	252	250	42
		252	248	40
ベンゾ (k) フルオラン テン	14.4	252	250	42
		252	248	40
ベンゾ (a) ピレン	15.0	252	250	42
		252	248	40
PBDE 154	15.4	644	484	20
		484	375	40
		484	324	35
PBDE 153	16.2	644	484	20
		484	324	35
		484	375	40
インデノ (123cd) ピレン	17.8	276	274	38
ベンゾ (Ghi) ペリレン	18.6	276	274	42

定量精度

最終抽出物に添加したすべての PAH と PBDE の検量線では、優れた相関係数 (>.999) が得られました。このことは、すべての分析対象化合物で正確な定量が可能なことを証明しています。代表的なクオリファイアイオンのトレース図と検量線を図 2 および 3 に示しています。

表 3. 内部標準分析パラメータ

化合物	リテンション タイム (分)	プリカーサ イオン	プロダク トイオン	衝突エネルギー (V)
ナフタレン-d8	6.6	136	108	25
アントラセン-d10	8.1	188	160	34
フルオランテン-d10	11.28	212	210	30
PBDE 28-C13	11.79	420	260	22
		418	258	20
PBDE 47-C13	12.9	498	338	28
		496	336	32
PBDE 100-C13	13.9	578	418	28
		416	308	35
PBDE 99-C13	14.3	416	308	35
		578	418	28
ベンゾ (K) フルオラン テン-d12	14.37	264	260	42
ベンゾ (A) ピレン-d12	15.0	264	260	42
PBDE 154-C13	15.4	496	388	38
		496	336	33
PBDE 153-C13	16.2	496	336	33
		496	388	38
インデノ (123cd) ピレン-d12	17.05	288	284	42
ベンゾ (Ghi) ペリレン- d12	18.6	288	284	42

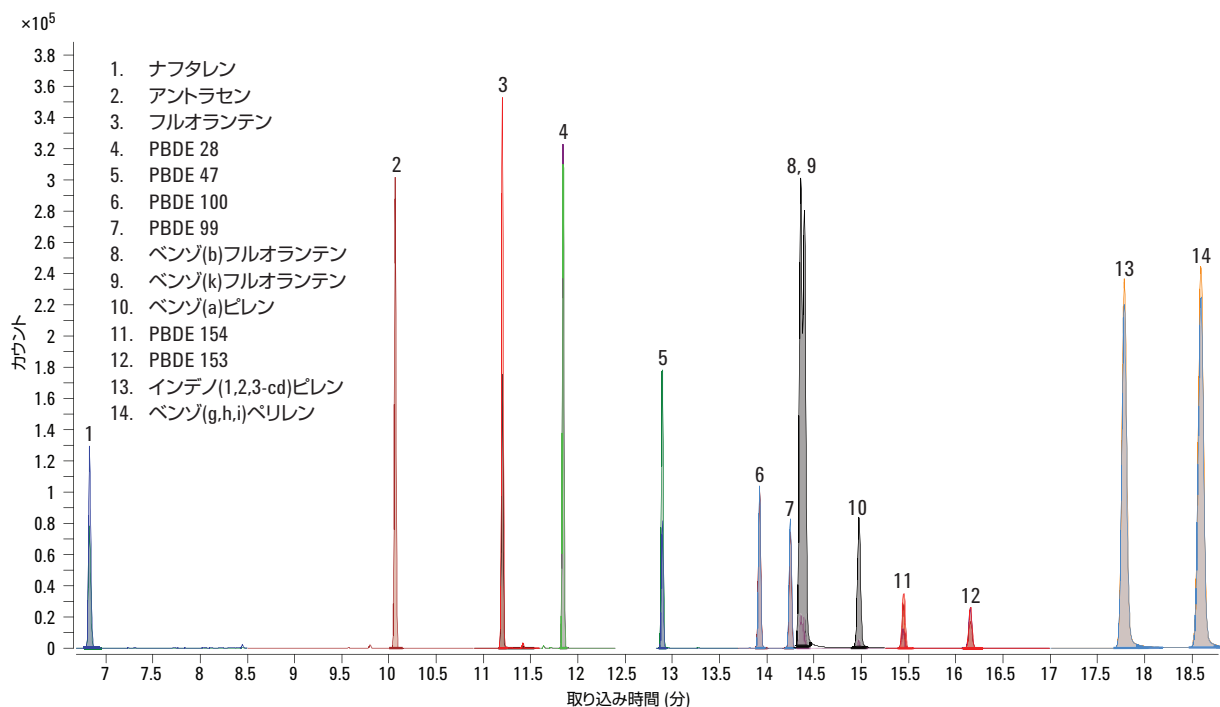


図 1. 中濃度のキャリブレーション標準の抽出イオンクロマトグラム

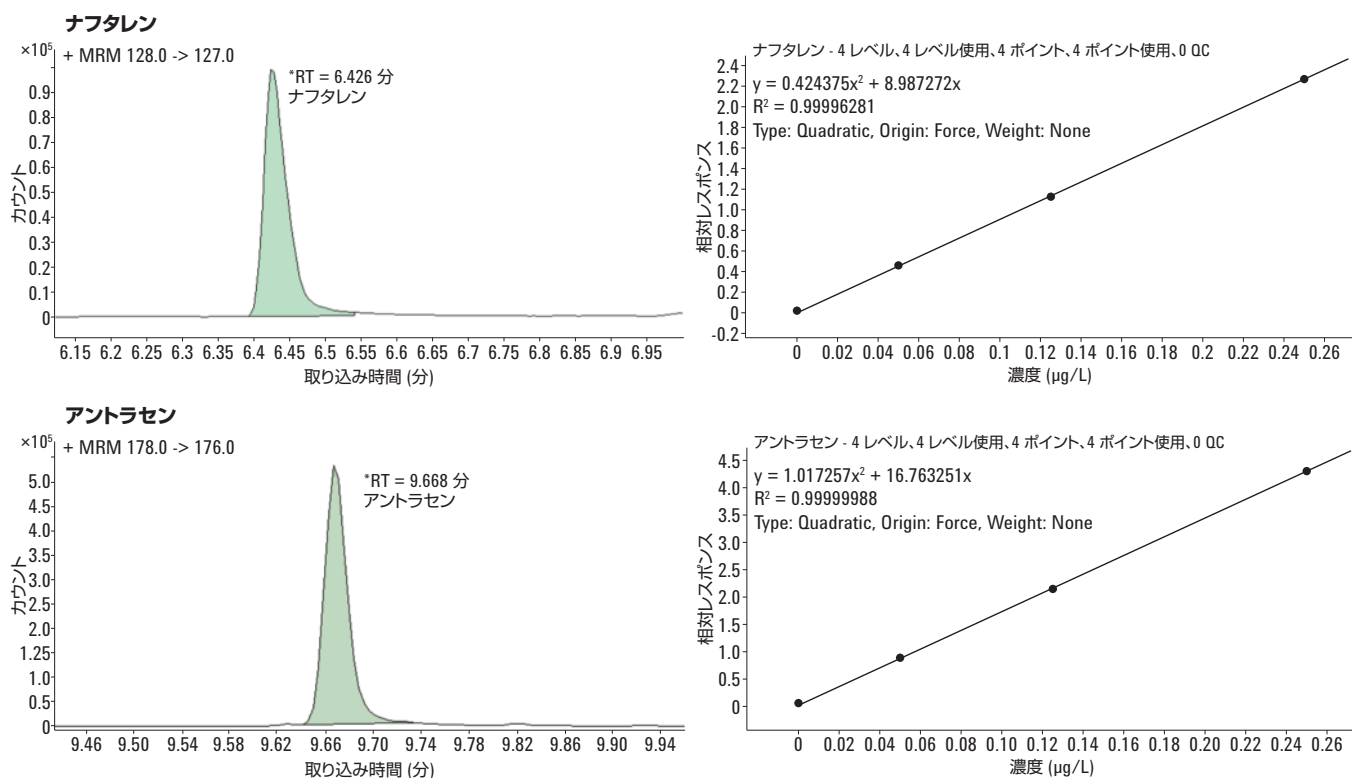


図 2. カラムから最初に溶出する 7 つの化合物の代表的なクオリファイアイオントレース図と検量線 (続く)

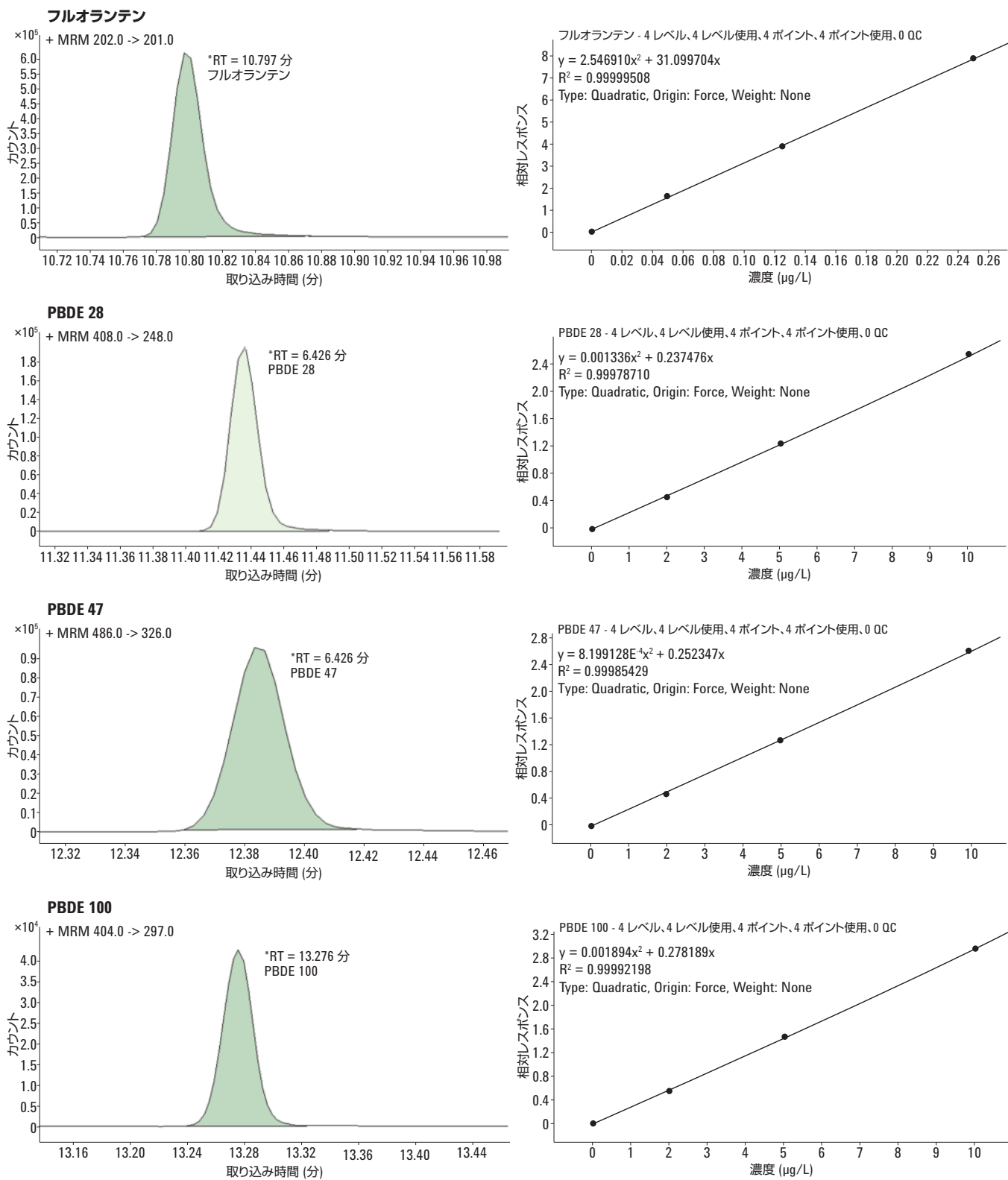


図 2. カラムから最初に溶出する 7 つの化合物の代表的なクオリファイアイオントレース図と検量線 (続く)

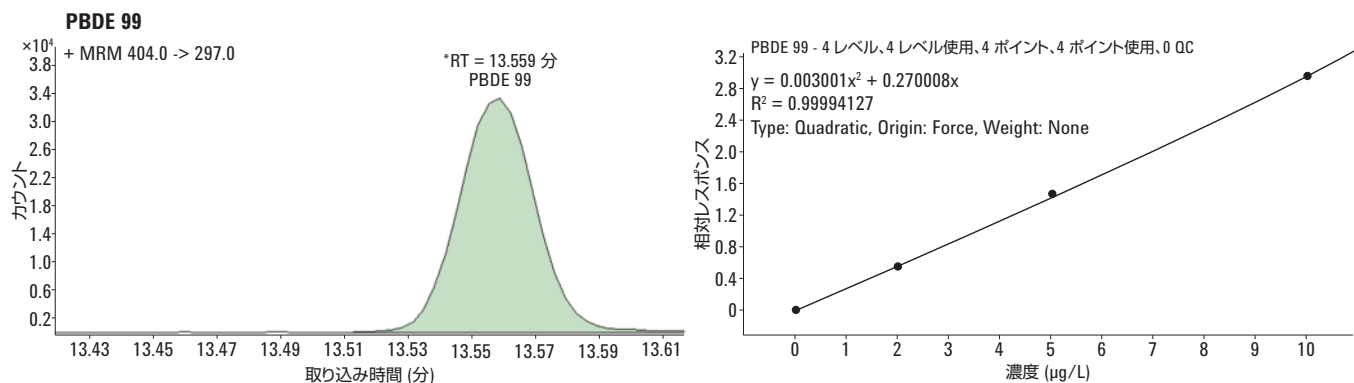


図 2. カラムから最初に溶出する 7 つの化合物の代表的なクオリファイアイオントレース図と検量線

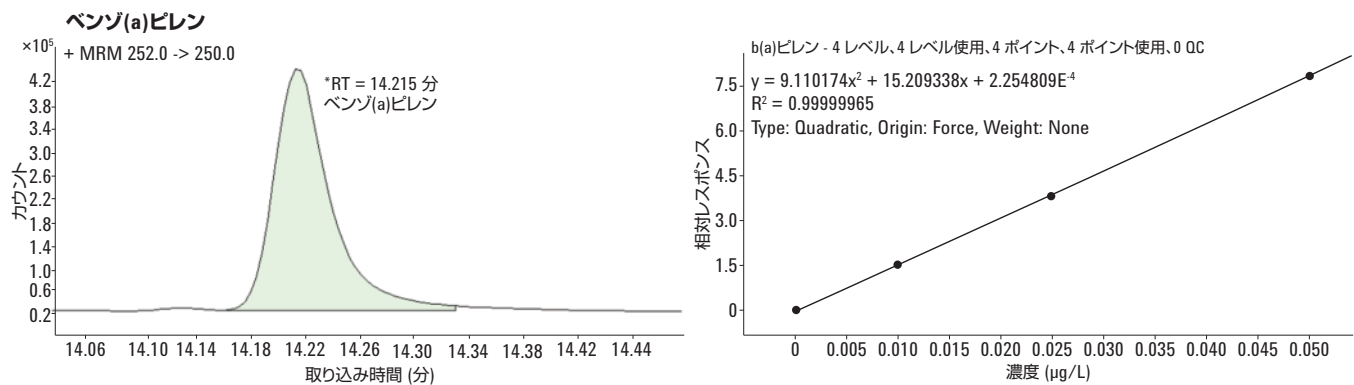
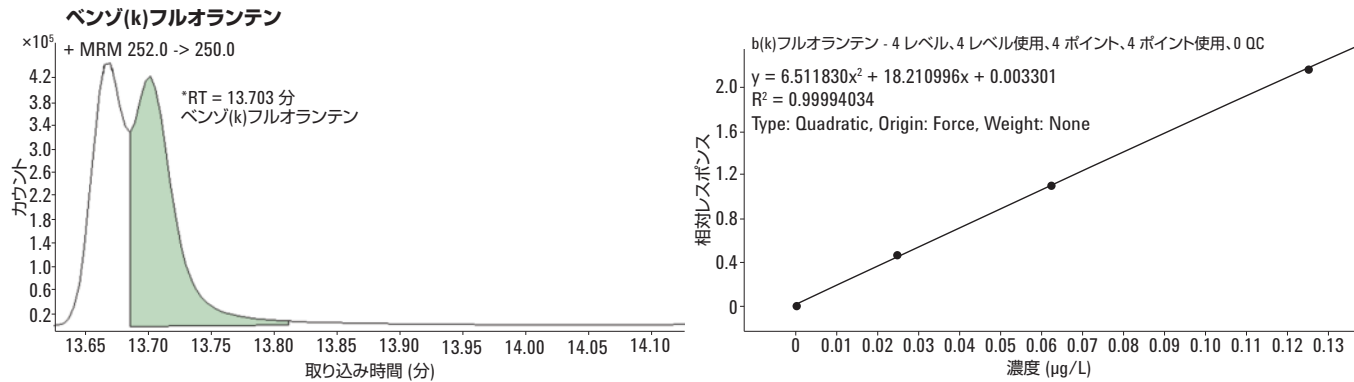
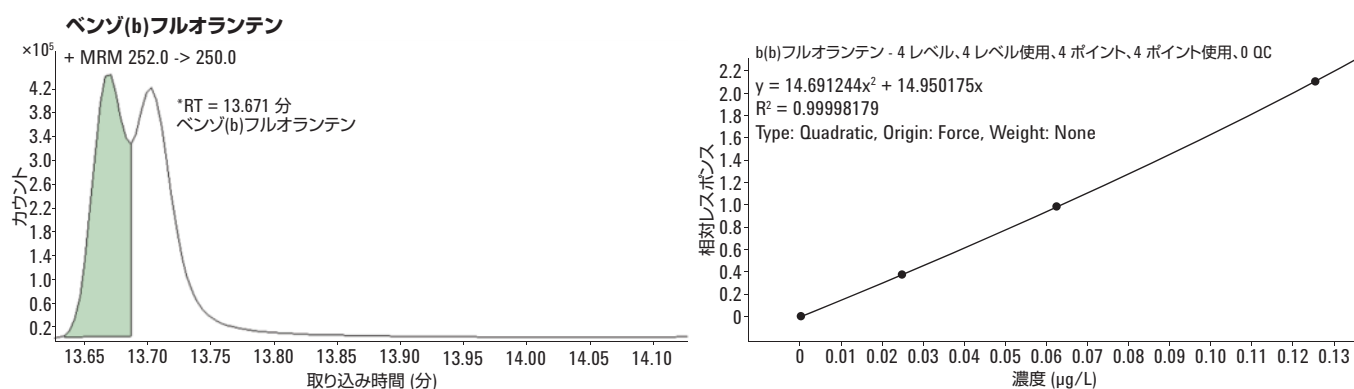


図 2. カラムから最初に溶出する 7 つの化合物の代表的なクオリファイアイオントレース図と検量線

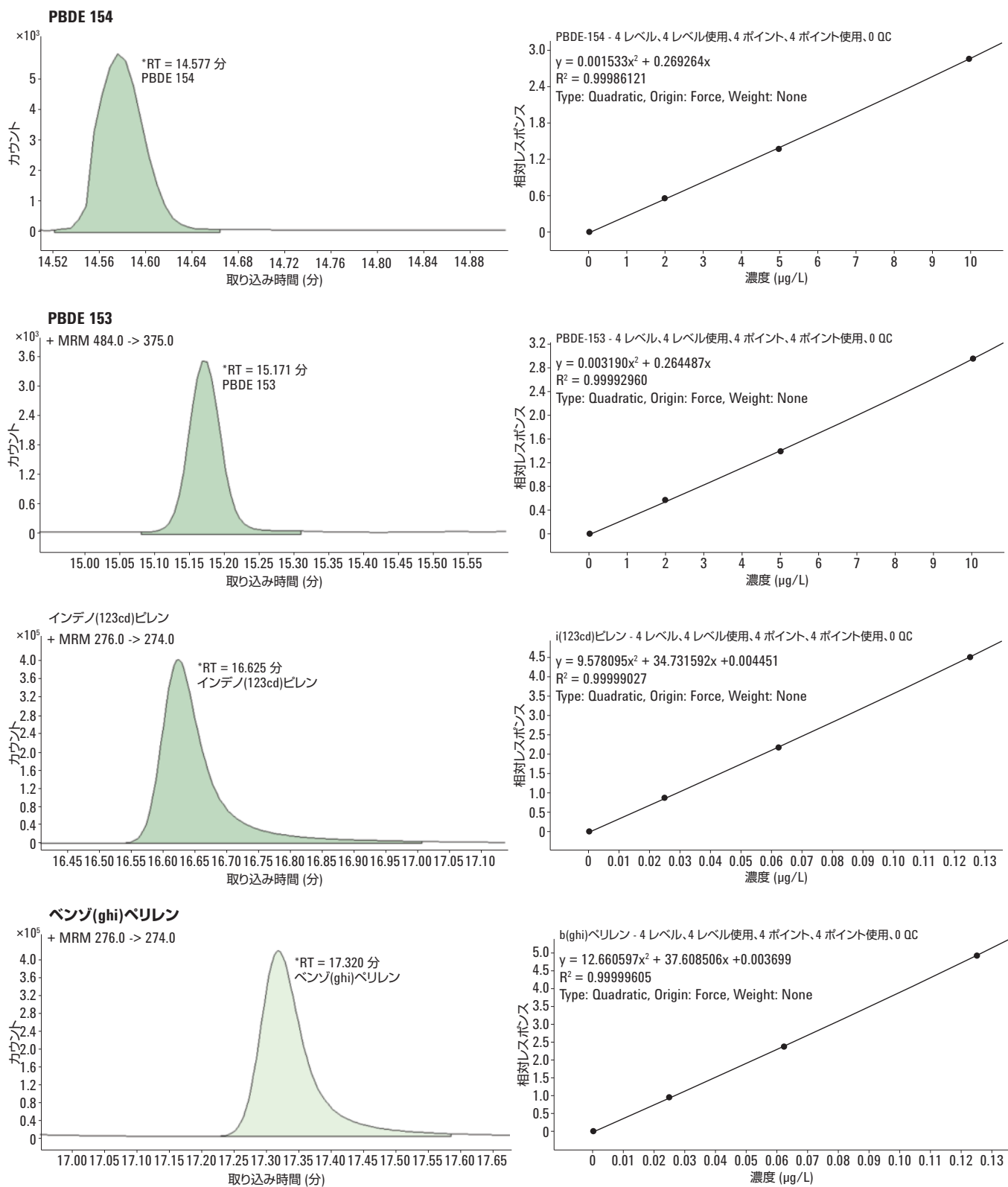


図 3. カラムから最後に溶出する 7 つの化合物の代表的なクオリファイイオンのトレース図と検量線

表 4. CIP 分析品質管理 (AQC) 限界値

化合物	最低キャリブレーション 濃度	+3 σ	+2 σ	-2 σ	-3 σ	LOD
ナフタレン	0.05 $\mu\text{g/L}$	0.0550	0.0533	0.0467	0.0451	0.001 $\mu\text{g/L}$
アントラセン	0.05 $\mu\text{g/L}$	0.0644	0.0596	0.0404	0.0356	0.002 $\mu\text{g/L}$
フルオランテン	0.05 $\mu\text{g/L}$	0.0590	0.0560	0.0440	0.0410	0.002 $\mu\text{g/L}$
PBDE 28	2 ng/L	2.4318	2.2887	1.7163	1.5732	0.057 ng/L
PBDE 47	2 ng/L	2.8056	2.5811	1.6831	1.4586	0.185 ng/L
PBDE 100	2 ng/L	2.4544	2.3166	1.7654	1.6276	0.112 ng/L
PBDE 99	2 ng/L	2.5365	2.3865	1.7865	1.6365	0.074 ng/L
ベンゾ(b)フルオランテン	0.025 $\mu\text{g/L}$	0.0323	0.0299	0.0201	0.0177	0.003 $\mu\text{g/L}$
ベンゾ(k)フルオランテン	0.025 $\mu\text{g/L}$	0.0316	0.0294	0.0206	0.0184	0.002 $\mu\text{g/L}$
ベンゾ(a)ピレン	0.010 $\mu\text{g/L}$	0.0114	0.0109	0.0091	0.0087	0.001 $\mu\text{g/L}$
PBDE 154	2 ng/L	2.7789	2.5521	1.6449	1.4181	0.121 ng/L
PBDE 153	2 ng/L	2.8585	2.6103	1.6175	1.3693	0.152 ng/L
インデノ(123cd)ピレン	0.025 $\mu\text{g/L}$	0.0289	0.0276	0.0224	0.0211	0.001 $\mu\text{g/L}$
ベンゾ(ghi)ペリレン	0.025 $\mu\text{g/L}$	0.0276	0.0267	0.0233	0.0224	0.001 $\mu\text{g/L}$

LOD = 検出下限、この例の報告閾値と同じ

検出下限および報告閾値

表 4 に、各化合物の分析 (AQC) 限界値をまとめています。この例での検出下限または報告閾値は、ベンゾ(b)フルオランテンの 3.0 ng/L から PBDE 28 の 0.06 ng/L の範囲内でした。

結論

7000 トリプル四重極 GC/MS システムにより、濃度 3.0 ng/L までの排水中 PAH および PBDE に対応できる、再現性と感度の高い検出メソッドが実現されました。精製と溶媒交換が不要な単一の抽出メソッドにより、英国化学調査プログラムの最小報告要件を上回ることが可能です。

参考文献

1. Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge, http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_pollutants_xsum.pdf

詳細情報

本書に記載のデータは、代表的な結果です。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト 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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2012
Printed in Japan June 14, 2012
5991-0017JAJP



Agilent Technologies