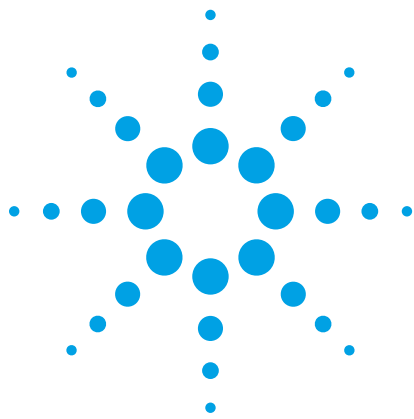




Agilent J&W DB-UI 8270D カラムを用いた 環境分野にフォーカスした 半揮発性物質の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Ken Lynam
Agilent Technologies, Inc.

概要

内径 0.25 mm および 0.18 mm の Agilent J&W DB-UI 8270D カラムを使えば、分析困難な半揮発性化合物において、優れたピーク形状とクロマトグラフィー性能が得られることを実証しました。20 m x 0.18 mm、0.36 μ m DB-UI 8270D キャピラリー GC カラムでは、29 種類の半揮発性物質混合物を 16 分未満で分析できます。高速高分離 GC カラム (内径 0.18 mm) でのウール入り Agilent ウルトライナートライナの使用についても実証しています。

はじめに

世界中の水源には、さまざまな揮発性および半揮発性汚染物質が混入しています。米国では、そうした汚染物質は、半揮発性有機物に関する US-EPA メソッド 8270 に従って分析されます [1]。欧州連合 (EU) では、それらの化合物の多くは、沸点が 250 °C 以下の揮発性物質と見なされ、欧州水質フレームワーク指令 2000/60EC に従って分析されます [2]。規制という点では、これらの分析対象化合物については異なるアプローチがとられていますが、水質を地球規模で監視する必要があることは明らかなです。最先端の高感度 GC/MS 機器と不活性さに優れた消耗品を組み合わせれば、そうした化合物を監視する便利で信頼性の高い手法が実現します。



Agilent Technologies

US EPA 8270 リストにある化合物の多くは、欧州水質フレームワーク指令でも、優先物質または強い懸念がある化学物質として指定されています [3]。これらの化合物は、沸点や化学的活性という点でさまざまに異なります。塩基、酸、リン含有官能基などのさまざまな活性化学部位が存在すると、正確なクロマトグラフィー分析が難しくなることがあります [4]。活性官能基をもつ化合物は、フローパスの活性部位に吸着することがあり、ピークテーリングや検出下限の悪化につながり、最悪の場合には、分析対象化合物を検出できないこともあります。

一貫した不活性性能を得るためには、こうした活性の高い分析困難な化合物を分析できるように特別に設計された GC カラムが重要です。分析に必要なシャープなピーク、低い検出下限、信頼性の高いシステム性能を得るためには、不活性確認テストの実施が欠かせません [5]。Agilent J&W DB-UI 8270D GC カラムは、きわめて活性の高いテストプローブを用いて工場でテストされているため、活性の高い半揮発性化合物でシャープなピークと低い検出下限を確実に得ることができます。

ウルトライナートテスト

ウルトライナートレベルのテスト用半揮発性物質混合物は、DB-UI 8270D カラム専用に設計されたもので、半揮発性物質分析に関連する厳しいテストプローブが使用されています。使用されるプローブには、プロピオン酸、ピリジン、メタキシレン、パラキシレン、1-クロロ-2-フルオロベンゼンが含まれます。これらのプローブにより、酸および塩基の挙動、芳香族異性体、ハロゲン選択性が同時に評価されます。低濃度 (オンカラム成分 5~10 ng) と低等温温度 (45 °C) のきわめて厳しい条件下でテストが実施され、不活性が徹底的に確かめられます。図 1 は、DB-UI 8270D カラムの典型的なテストクロマトグラムを示しています。テストクロマトグラムなどの各カラムに関するテスト結果は、出荷されるすべてのカラムの不活性性能を証明しています。

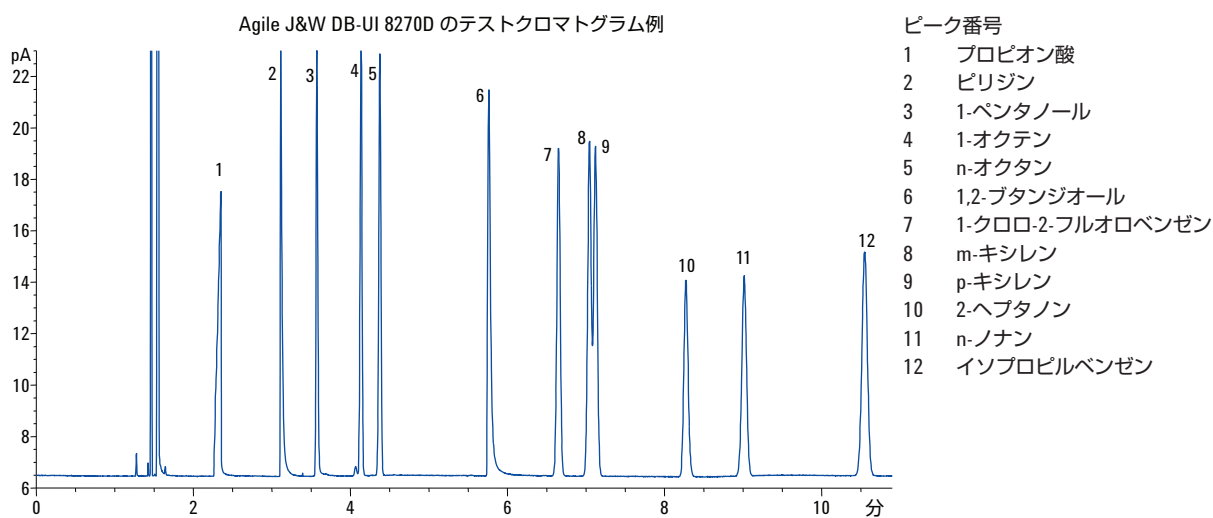


図 1. Agilent J&W DB-UI 8270D カラムにおける半揮発性物質分析のテストクロマトグラム例

注入口ライナの不活性化も、半揮発性物質分析のシステム性能の信頼性を高めるための重要な鍵となります。Agilent ウルトラライナートライナも、厳しいテストプロブを用いてテストされ、従来の不活性注入口ライナよりも一貫した優れた不活性とピーク形状が得られることが保証されています。新たな不活性化戦略により、ウール入りウルトラライナートライナを用いて、活性の高い酸、塩基、オルガノリン酸などの化合物を分析することが可能になっています。

トータルワークフローソリューション

SIM/スキャン同時分析、リテンションタイムロッキング、バックフラッシュカリキュレータ、半揮発性物質分析のデータベースなどの高度なソフトウェア機能を使えば、半揮発性物質分析から最終結果を得るまでの時間が短縮されます。工場テスト済みのすぐに使える半揮発性物質分析システムも提供されているため、納品初日からすぐにトータルワークフローソリューションを開始することができます。

実験手法

GC/MS システム 1 の構成では、Agilent 7890 シリーズ GC と、トリプリアクシステクスタ搭載 Agilent 5975C シリーズ GC/MSD を組み合わせています。このシステムで使用したカラムは、30 m x 0.25 mm、0.25 µm DB-UI 8270D です (表 1)。名目濃度が化合物あたり 10 ng/µL の 78 成分混合物を用いて、このシステムにおけるカラムのクロマトグラフィー性能を評価しました。

GC/MS システム 2 は、7890/5975C 構成の GC および MS ですが、カラムは 20 m x 0.18 mm、0.36 µm DB-UI 8270D を使用しました (表 2)。名目濃度が化合物あたり 10 ng/µL の 29 成分混合物を使用しました。

表 3 に、両 GC/MS システムで用いた消耗品を示しています。

表 1. システム 1 のクロマトグラフィー条件

カラム:	Agilent J&W DB-UI 8270D、30 m x 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-9732)
キャリア:	ヘリウム、1.2 mL/min コンスタントフロー、セプタムパージ 3 mL/min、パージ時間 0.7 分で 50 mL/min、ガスセーバーオフ
オープン:	30 °C (1.0 分)~15 °C/min~100 °C~20 °C/min~240 °C (0.5 分)~15 °C/min~325 °C (6.7 分)
注入口:	MMI 注入口、ノンパルスドスプリットレスモード、1 µL、275 °C
注入口ライナ:	デュアルテーパーダイレクトコネクトラライナ (p/n G1544-80700)
MSD:	トランスファーライン 325 °C、イオン源 280 °C、四重極 150 °C、AMU レンジ 35~500 AMU
GC/MSD:	Agilent 7890 シリーズ GC/5975C シリーズ GC/MSD
サンブラ:	Agilent 7693、10.0 µL シリンジ (p/n G4513-80216)

表 2. システム 2 のクロマトグラフィー条件

カラム 1:	Agilent DB-UI 8270D、20 m x 0.18 mm、0.36 µm (p/n 121-9723)
カラム 2:	1.0 m x 0.15 mm id 不活性化フーズドシリカチューブ (p/n 160-1625-10)
キャリア:	ヘリウム、コンスタントフロー 1.58 mL/min、40 °C
オープン:	40 °C (2.5 分)~25 °C/min~320 °C (4.8 分)
注入口:	S/SL 注入口、1 µL パルスドスプリットレス、300 °C、1.4 分まで 44 psi パルス、1.42 分でパージフロー 50 mL/min、ガスセーバーオフ
注入口ライナ:	Agilent ウルトラライナートライナシングルテーパー、ウール入り (p/n 5190-2293)
MSD:	トランスファーライン 325 °C、イオン源 300 °C、四重極 150 °C、AMU レンジ 30~550 AMU
GC/MSD:	Agilent 7890 シリーズ GC/5975C シリーズ GC/MSD
サンブラ:	Agilent 7683B、5.0 µL シリンジ (p/n G4513-80206)
Aux EPC:	分析中に 2 psi、5 mL/min ブリード
バックフラッシュ:	Aux EPC 75 psi でボストラン 3.5 分、注入口圧力 2 psi

表 3. 使用した消耗品

バイアル:	茶色不活性処理済スクリュートップバイアル (p/n 5183-2072)
バイアルキャップ:	青スクリュキャップ (p/n 5185-5820)
バイアルインサート:	250 µL ガラス/ポリマーフィート (p/n 5181-8872)
シリンジ:	5 µL (p/n 5181-1273)
セプタム:	アドバンスドグリーンセプタム (p/n 5183-4759)
注入口ライナ:	ウルトラライナートライナシングルテーパーライナ (p/n 5190-3162)
ゴールドシール:	ゴールドシール、ワッシャつき (10 個、p/n 5190-2209)
フェラル:	0.4 mm id ショートフェラル、85/15 ベスベル/グラファイト (p/n 5181-3323)
PCT フィッティング:	インターナルナット (p/n G2855-20530)
PCT フェラル:	SilTite フェラル、0.25 mm id (p/n 5188-5361)
拡大鏡:	20 倍拡大鏡 (p/n 430-1020)

サンプル前処理方法

名目濃度 10 ng/µL の塩化メチレン中 78 成分 EPA-8270 混合物を AccuStandard (ニューヘイブン、コネチカット州) から入手し、バイアルへ移し、注入しました。

名目濃度 10 ng/µL の 29 成分 GC/MS 半揮発性物質分析確認用混合物を、アジレント (サンタクララ、カリフォルニア州) から入手しました (p/n 5190-0473)。この混合物をバイアルに移し、そのまま、または Ultra Resi 分析グレードジクロロメタン (J. T. Baker、フィリップスバーグ、ニュージャージー州) で希釈して使用しました。Ultra Resi 分析グレードジクロロメタンは、シリンジ洗浄溶液としても使用しました。

結果と考察

図 2 は、各成分の名目濃度 10 ng/μL の 78 成分半揮発性物質混合物 1 μL を注入した結果を示しています。このロード量 (オンカラム 10 ng) では、明確なピーク形状と、スペクトルライブラリ同定をおこなうのに十分なスキャンシグナルが得られています。24 分未満の分析で、分析対象物すべてのピークが同定および定量され、優れたピーク形状が得られました。酸性成分のペンタクロロフェノールについても、この条件下で良好なピーク形状が得られ、USP ピークテーリングファクターは 1.3 未満でした。

図 3 に、図 2 のトータルイオンクロマトグラムのうち、位置異性体のベンゾ-b-フルオランテンおよびベンゾ-k-フルオランテンが溶出する箇所の拡大図を示しています。この 2 つのピークの間隔は 1.20 で、優れた分離能が得られていることを示しています。

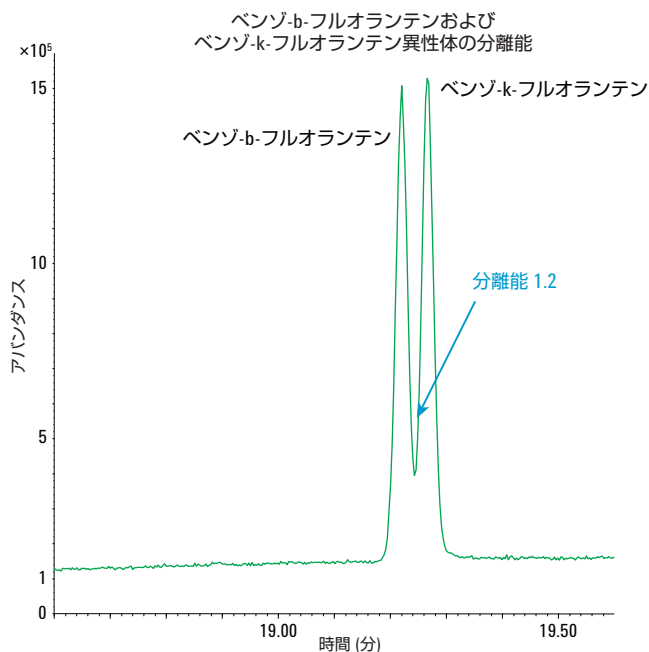


図 3. ベンゾ-b-フルオランテンおよびベンゾ-k-フルオランテン異性体の分離。条件は表 1 参照

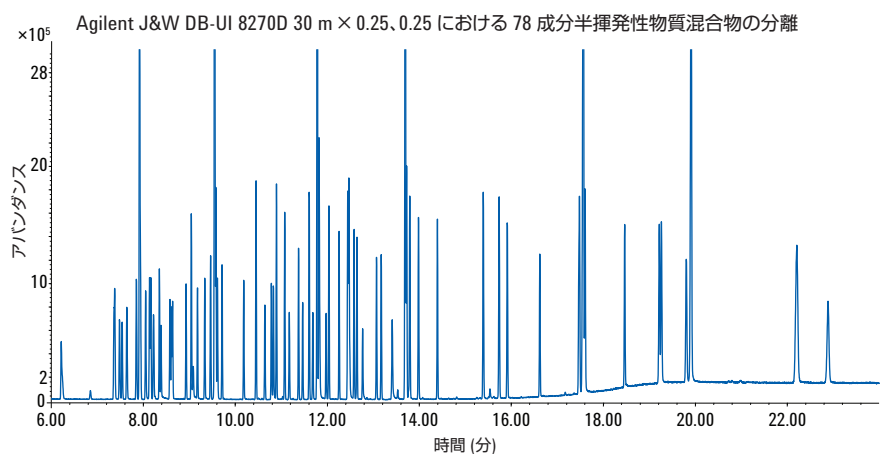


図 2. 78 成分半揮発性標準を各成分のオンカラムロード量 10 ng で注入して得られたトータルイオンクロマトグラム例。条件は表 1 参照

図 4 は、29 成分の半揮発性物質混合物の分離を示しています。すべての成分で、優れたピーク形状が得られています。この結果は、Agilent J&W DB-UI 8270D、20 m x 0.18 mm、0.36 μ m カラムを用いて、16 分未満で得られたものです。この混合物には、N-ニトロソジメチルアミンからペリレン-d 12 まで、幅広い沸点の多様な化合物が含まれています。溶出の早い N-ニトロソジメチルアミンでも溶出の遅いペリレン-d 12 でも、左右対称でシャープなピークが得られています。

この 29 成分の混合物には、酸性フェノール、有機塩基、オルガノリン酸系農薬、有機塩素系農薬など、幅広い化学的活性をもつ化合物が含まれています。DB-UI 8270D、20 m x 0.18 mm、0.36 μ m キャピラリー GC カラムと Agilent ウール入りウルトラライナートライナを用いたこのシステムでは、2,4-ジニトロフェノール、4 ニトロフェノール、ペンタクロロフェノールのいずれについても、優れたピーク形状とレスポンスが得られています。塩基性化合物の N-ニトロソジメチルアミン、アニリン、3,3'-ジクロロベンジジ

ンでも、優れたレスポンスとピーク形状が得られました。DDT やエンドリンなどの有機塩素系農薬は、特に注入口の表面活性に反応し、分解されることが知られています。100 回以上の溶媒ブランクと標準の連続注入後におけるエンドリンと DDT の分解産物は、エンドリンおよび DDT ピークの総面積の 1.5 % 未満にとどまりました。メビンホス、シマジン、アトラジン、テルブホスなどのオルガノリン酸系農薬も、ライナでの相互作用によりピークテーリングが生じることがあります。ウール入りウルトラライナートライナを用いたこのシステムでは、これらの分析困難な農薬でも、優れたピーク形状が得られています。

規制という観点から見ると、この 29 成分の混合物には、指令 76/464/EEC の付属リスト 1 や指令 2008/105/EC の付属 II に記載された EU における重要化合物と、半揮発性物質分析に関する US-EPA メソッド 8270D に記載された化合物が含まれています。水質については世界中で関心が高まっているため、堅牢な分析による慎重な監視が求められます。

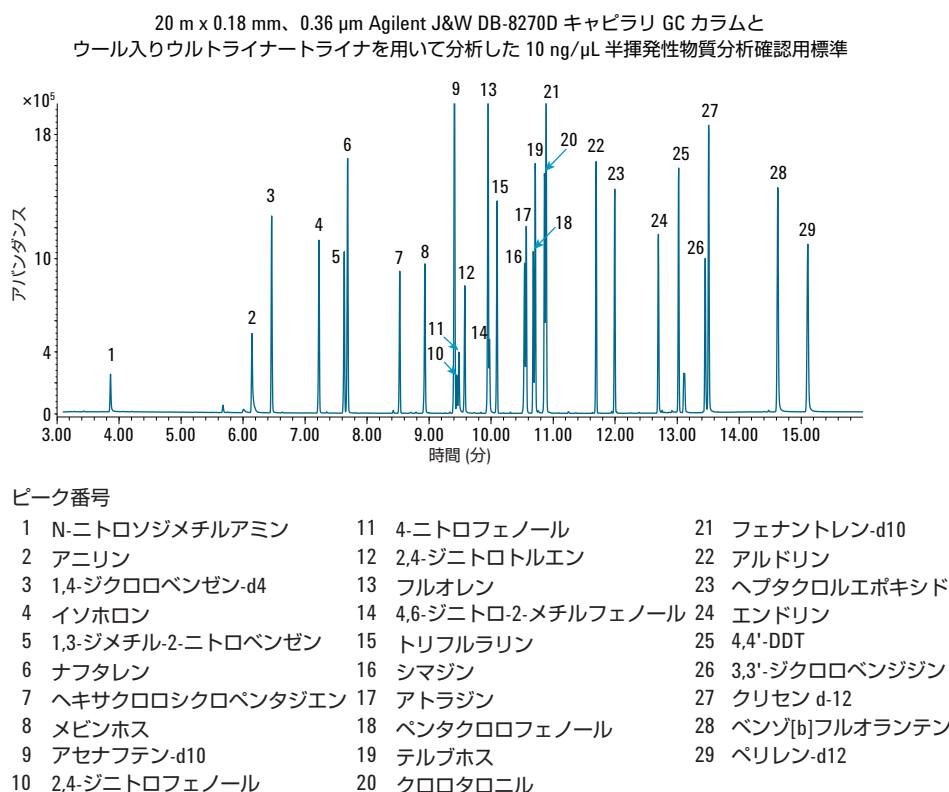


図 4. Agilent J&W DB-UI 8270D 20 m x 0.18 mm、0.36 μ m キャピラリー GC カラム (p/n 121-9723) を用いて分析した 29 成分混合物のクロマトグラム例。条件は表 2 参照

図 5 に、図 3 のリテンションタイム枠 9.3～9.8 分の拡大図を示しています。2, 4 ジニトロフェノールは特に分析が難しい化合物で、しばしばピーク形状に歪みが出たり、レスポンスが低くなったりすることがあります。このケースでは、左右対称でシャープなピークと強いレスポンスが得られています。

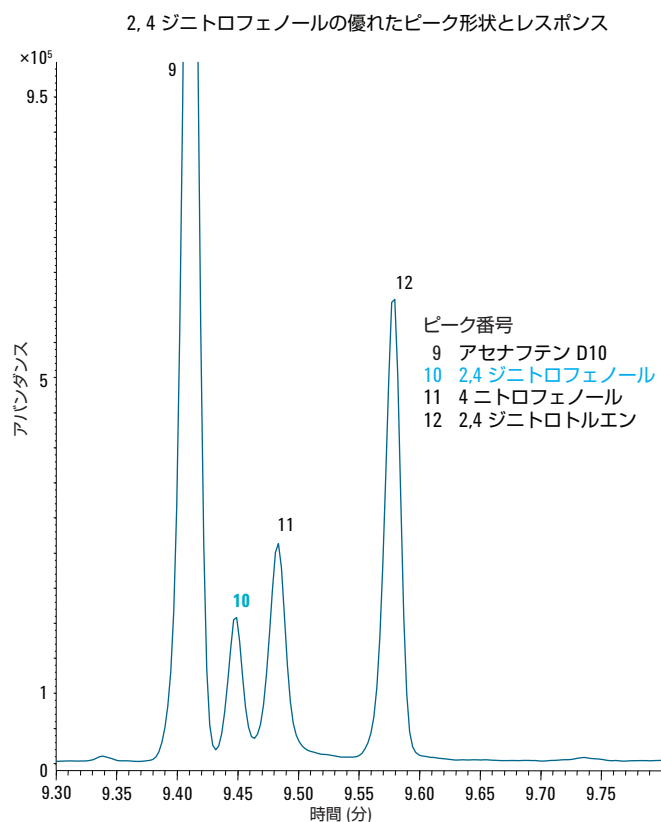


図 5. 2,4 ジニトロフェノールの拡大図。条件は表 2 参照

結論

このアプリケーションノートでは、内径 0.25 mm および 0.18 mm の Agilent J&W DB-UI 8270D カラムを、半揮発性物質分析に効果的に使用できることを示しています。どちらの内径のカラムでも、酸性フェノール、有機塩基、エンドリン、DDT、オルガノリン酸系農薬を含む活性化合物で優れたピーク形状が得られました。内径 0.18 mm カラムの例では、ウール入りウルトラライナートライナの使用により、エンドリンと DDT の分解がきわめて低く抑えられ、29 成分の半揮発性物質分析用混合物に含まれるオルガノリン酸化合物において、左右対称でシャープなピークが得られました。

EU および米国の規制を受けるラボの水質試験におけるシステム性能を評価するうえで、29 成分の半揮発性物質分析用混合物がきわめて有効であることが示されました。この混合物には、EU および米国の規制当局が指定する化合物が含まれています。これらの化合物の多くは、クロマトグラフィー分析が困難です。そのため、この混合物を使えば、システム性能を迅速かつ手軽に評価することができます。

お客様の声

「メソッド 608、625、508、525.2、そしてもちろん 8270x など、ほぼすべての米国 EPA の半揮発性物質分析メソッドを 30 年にわたって扱ってきましたが…Agilent J&W DB-UI 8270D GC カラムの性能は、半揮発性物質分析の水準を引き上げました。従来の 2 つの注入口技術 (スプリット/スプリットレスおよび LVI 注入口) とオンカラム導入のいずれについても、DB-UI 8270D には以下の性能があることが実証されています。

- 優れたクロマトグラフィー分離能 (特に PAH はすばらしい！)
- 優れた不活性 (pKa 値の低い 4-ニトロフェノールや 2,4-ジニトロフェノールなどの酸性フラクション成分の活性が最小限に抑えられます)
- 優れた分解防止特性 (4,4'-DDT およびエンドリンの分解は、あらゆるメソッド要件を大きく下回り、多くの例では 5 % 未満にとどまっています)
- ペンタクロロフェノールとベンジジンの優れたピークテーリング性能 (たとえばベンジジンは、ガウス分布のようなピーク形状です)

継続的な研究とクライアントとの協力の結果、Agilent J&W DB-UI 8270D GC カラムは私の研究で好んで使うカラムになり、米国 EPA のおもな半揮発性物質分析メソッドで分析をおこなうクライアントにも薦めています」

Jeffery S. Hollis

オーナー/コンサルタント

AnalySense - サクラメント、カリフォルニア州

参考文献

1. US-EPA Method 8270D Revision 4 (February 2007).
2. Directive 2000/60EC of the European Parliament and of the Council Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy (23 October 2000).
3. Priority Substances and Certain Other Pollutants Annex 2 of Directive 2008/105/EC (2008).
4. D. Rood. *The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2007).
5. J. Luong, R. Gas, W. Jennings. *J. Sep. Sci.* 30, 2480 (2007).

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

April 16, 2012

5991-0250JAJP



Agilent Technologies