

Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラを用いた 土壌および堆積物中の揮発性有機化合物の分析

著者

Jie Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co., Ltd, China

概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ、8860 GC、および 5977B GC/MSD システムによる土壌および堆積物中の揮発性有機化合物の分析について取り上げます。このシステムの性能を再現性、直線性、検出下限、定量下限、およびメソッドの回収率の観点から評価したところ、良好な結果が得られました。具体的には、面積再現性は 1.0 ~ 4.3 %、けい砂ブランクにおける LOD および LOQ はそれぞれ 0.51 ~ 1.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と 1.7 ~ 4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、50 および 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度でスパイクした土壌サンプルの回収率はそれぞれ 78.2 ~ 125.9 % と 71.7 ~ 108.7 % でした。また、試験した濃度範囲にわたり優れた直線性が得られ、すべての成分について R^2 が 0.996 を超えました。以上の試験結果は、中国規格 HJ 642-2013 の要件に適合するか、その基準を超える性能であることを示しています。

はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は、多様な産業で溶媒または化学中間物として広く使用されています。工業廃水の流路にある土壌や堆積物は、廃水に漏出するか放出された VOC により汚染されます。多くの VOC は環境に悪影響を与え、土壌修復には多大なコストがかかることから、汚染の深刻さと浄化の重要性の判断基準として、VOC を正確に測定することが不可欠になっています。中国では、土壌汚染に取り組むことを目的に、土地使用权保有者の新たな義務および潜在的責務を定める初の包括的枠組み法として、2018 年 8 月 31 日に土壌汚染防止法が全国人民代表大会で可決されました。この法律により、土地使用权保有者に対し、政府が指定する土壌汚染リスクに関して土壌状態を調査することが義務付けられています。

土壌および堆積物中の VOC 汚染物質の測定には、サンプル濃度に応じてヘッドスペース法またはパージ & トラップ法が使用されています。静的なヘッドスペース法には、操作が容易で、良好な再現性が得られるという利点があります。また、オートサンブラを使用でき、キャリーオーバーが最小限に抑えられます。

中国規格 HJ 642-2013 は、ヘッドスペース GC/MS による土壌および堆積物中の VOC の測定に関する環境保護規格であり、ヘッドスペース法使用時の土壌および堆積物中の VOC の取り扱いガイドラインを定めています。

8697 ヘッドスペースサンブラは、土壌および堆積物中の VOC を GC または GC/MSD に導入し、HJ 642-2013 規格の要件に準拠した分析を可能にするプラットフォームです。8697 ヘッドスペース サンブラには、操作性を高め、診断機能を拡張するために開発された

スマート機能が搭載されています。8697 ヘッドスペースサンブラを 8860、8890、Intuvo 9000 GC をはじめとする Agilent スマート GC に接続することで、統合された通信環境が実現し、ヘッドスペースパラメータの構成や設定をスマート GC またはワークステーションのブラウザインタフェースから行えます。また、従来のヘッドスペース製品よりも幅広い自動診断機能を備え、これらの機能を GC のブラウザインタフェースから実行できます。ユーザーはこの診断プロセスを開始することで、8697 ヘッドスペースサンブラが正常に動作しているか、サンプルの分析準備ができているかが簡単にわかります。さらに、ブラウザインタフェースには、わかりやすいガイダンスがテキスト形式またはグラフィック形式で表示されるため、ヘッドスペースのメンテナンスやトラブルシューティングも容易に行えます。この他、8697 ヘッドスペースサンブラは、バイアル 48 本を収容でき、平衡化時間にわたってすべてのサンプルを正確に温度制御する 12 ポジションエアバスバイアルオープンを搭載しています。これらの機能により、多くの民間試験ラボに日々求められるサンプルスループットにも対応できます。

このアプリケーションノートでは、8697 ヘッドスペース/8860 GC/5977B GC/MSD プラットフォームで、中国規格 HJ 642-2013 に従って土壌中の VOC を分析した結果を紹介します。36 種類のターゲット VOC について直線性、再現性、LOD、および LOQ を評価したところ、このシステムが VOC 分析において優れた性能を発揮することがわかりました。

実験方法

試薬および標準試料の調製

原液：36 種類の揮発性有機化合物 (VOC) のメタノール混合液 (1,000 mg/L)、内部標準 (IS) としてフルオロベンゼン、クロロベンゼン-d₅、および 1,2-ジクロロベンゼン-d₄ のメタノール溶液 (2,000 mg/L)、サロゲート標準としてトルエン-d₈ および 4-ブロモフルオロベンゼンのメタノール溶液 (2,000 mg/L) を使用しました。

マトリックス添加水：500 mL の有機物フリーの水をリン酸で pH ≤ 2 に調整し、分析グレードの塩化ナトリウムで飽和させました。

希釈標準溶液：VOC およびサロゲートの原液を混合し、メタノールで 10 mg/L に希釈して、希釈標準溶液を調製しました。また、後の使用に備えて、IS の原液をメタノールで 50 mg/L に希釈しました。

標準溶液と土壌サンプルの調製

けい砂を 2 g 計量し、5 mL のマトリックス添加水とともに 20 mL ヘッドスペースバイアルに加えました。このマトリックス添加水に適量の VOC/サロゲートと IS の希釈標準溶液をすばやくスパイクし、直ちにバイアルを密封して、標準溶液が十分に混合されるまで振とうしました。最終的な標準溶液は約 4、10、20、50、および 100 µg/L の各濃度に調製し、内部標準は 50 µg/L でスパイクしました。

20 mL サンプルバイアルに土壌サンプル 2 g を計量しました。5 mL のマトリックス添加水を加えてから、IS を 50 µg/L でスパイクしました。その後、直ちにバイアルを密封し、十分に混合されるまで振とうしました。

機器および分析条件

8860 GC には、スプリット/スプリットレス注入口を装着しました。サンプル中の VOC の抽出と GC への移送には、8697 ヘッドスペースサンブラを使用しました。サンプルバイアルのヘッドスペース中のガスは、8697 のトランスファーラインを通してスプリット/スプリットレス注入口から GC に導入し、分析カラムで分離しました。その後、不活性なエクストラクタイオン源を搭載した 5977B GC/MSD でサンプルを分析しました。

データ採取には、Agilent MassHunter Acquisition ソフトウェアバージョン 10.0 を使用しました。ピーク同定と定量には、MassHunter Qualitative Analysis バージョン B.08.00 および MassHunter Quantitative Analysis バージョン B.08.00 を使用しました。

分析条件を表 1 に示します。

結果と考察

HJ642-2013 では、MS データの妥当性と信頼性を確保するために、MSD の性能を毎日確認することが定められています。今回の研究においても、HJ 642-2013 の要件に従い質量スペクトルの品質を確保するために、MSD のチューニング後、5 µL の 100 µg/mL BFB 標準溶液を入れた 20 mL バイアルのヘッドスペースガスを分析することにより、チューニング結果を確認しました。表 2 に、チューニングの評価結果を示します。

表 1. Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ/8860 GC/5977B GC/MSD システムの分析条件

| パラメータ | 設定値 |
|-----------------|--|
| 注入口温度 | 250 °C |
| ライナ | 内径 4 mm ウルトライナートライナ、スプリット (p/n 5190-2295)、ガラスウール除去 |
| カラム流量 | 定流量、1.2 mL/min |
| スプリット比 | 10:1 |
| オープンプログラム | 40 °C (2 分間)、 8 °C /min で 90 °C まで昇温 (4 分間)、 さらに 6 °C /min で 200 °C まで昇温 (10 分間) |
| カラム | Agilent J&W DB-624 GC カラム、60 m × 0.25 mm、1.40 µm (p/n 122-1364) |
| MSD トランスファーライン | 230 °C |
| MS イオン源 | 280 °C |
| MS 四重極 | 150 °C |
| ゲイン係数 | 1 |
| ドロアアウトプレート | 6 mm |
| 8697 ループサイズ | 1 mL |
| バイアル加圧ガス | He |
| HS ループ温度 | 100 °C |
| HS オープン温度 | 80 °C |
| HS トランスファーライン温度 | 110 °C |
| バイアル平衡化時間 | 50 min |
| バイアルのサイズ | 20 mL、PTFE/シリコンセプタム (p/n 8010-0413) |
| バイアル攪拌 | レベル 7、加速度 530 cm/S ² で 136 回/min |
| バイアル充填モード | デフォルト |
| バイアル充填圧力 | 15 psi |
| ループ充填モード | カスタム |
| ループ昇圧速度 | 20 psi/min |
| ループ最終圧力 | 9 psi |
| ループ平衡化時間 | 0.1 min |
| キャリアコントロールモード | GC キャリアコントロール |
| 抽出後のベント | オン |

表 2. MSD Etune 結果の適合性評価

| ターゲット質量 | 基準質量 | 下限 % | 上限 % | Rel. Abn % | 生 Abn | 合格/不合格 |
|---------|------|------|------|------------|--------|--------|
| 95 | 95 | 100 | 100 | 100 | 96,889 | 合格 |
| 96 | 95 | 5 | 9 | 7.3 | 7,109 | 合格 |
| 173 | 174 | -- | 2 | 0 | 0 | 合格 |
| 174 | 95 | 50 | -- | 64.3 | 62,325 | 合格 |
| 175 | 174 | 5 | 9 | 7.4 | 4,612 | 合格 |
| 176 | 174 | 95 | 105 | 96.3 | 60,018 | 合格 |
| 177 | 176 | 5 | 10 | 6.6 | 3,981 | 合格 |

標準溶液のデータは、選択イオンモニタリング (SIM) モードで採取しました。20 µg/L の標準溶液の分離および検出結果を図 1 のトータルイオンクロマトグラム (TIC) に示します。

機器の再現性は、成分の絶対レスポンスにもとづいて確認しました。システムの直線性については、HJ 642-2013 で定量に ISTD メソッドが使用されていることから、面積の絶対レスポンスではなく成分の定量濃度にもとづいて確認しました。再現性は、6 本のバイアルで 20 µg/L のキャリブレーションを分析すること

により評価しました。38 種類の VOC (36 種類のターゲット成分と 2 種類のサロゲート) に対するレスポンスの RSD% は、1.0 ~ 4.3 % の範囲でした (図 2)。この結果から、優れたサンプリング精度と検出精度が得られていることがわかります。機器の直線性は、コントロールマトリックスとして 2 g のけい砂を加えた 5 mL のマトリックス添加水中の VOC を 4 ~ 100 µg/L の濃度範囲にわたり分析することにより評価しました。これは、実際のサンプル中の成分濃度 10 ~ 250 µg/kg に相当し

ます。すべてのターゲット化合物について良好な直線性が得られ、回帰式の決定係数 (R^2) は 0.996 を超えました。クロマトグラムの早期、中期、および後期に溶出する代表的化合物 4 種類の検量線を図 3 に示します。これらの直線性の評価結果は、6 mm の MSD ドロアアウトプレートを使用することで達成されました。3 mm のドロアアウトプレートを使用した場合、数種類の化合物の R^2 が 0.99 を下回り、HJ 規格の要件が満たされませんでした。

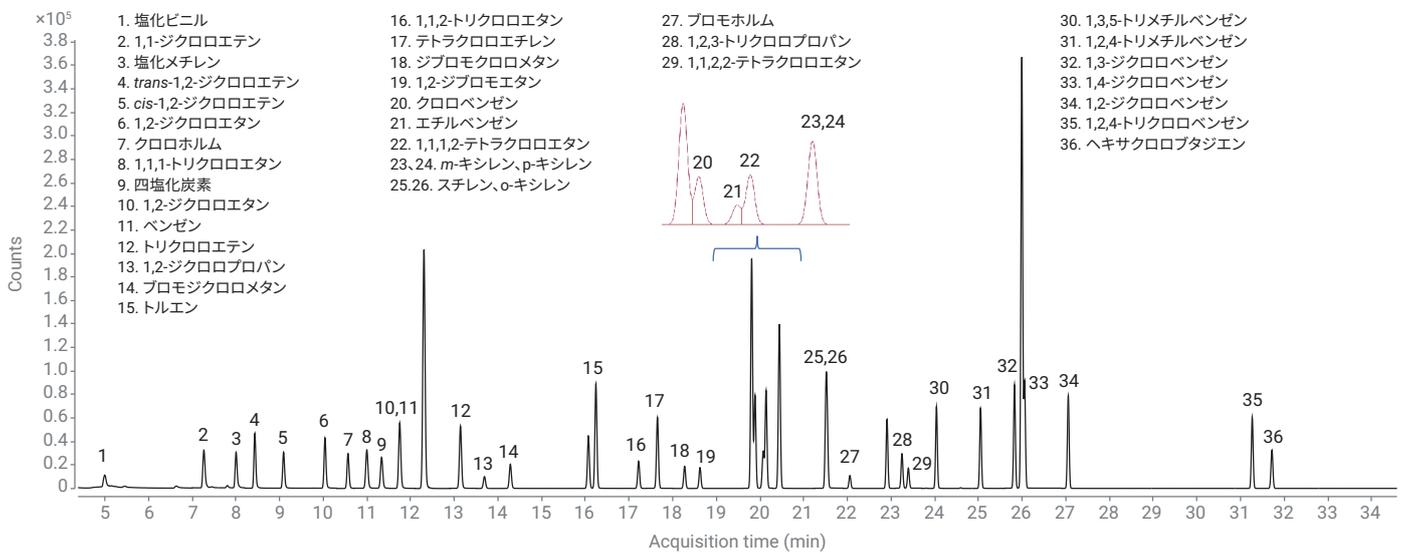


図 1. 5 mL のマトリックス添加水中の 20 µg/L VOC 標準溶液を SIM モードで分析することにより得られた TIC

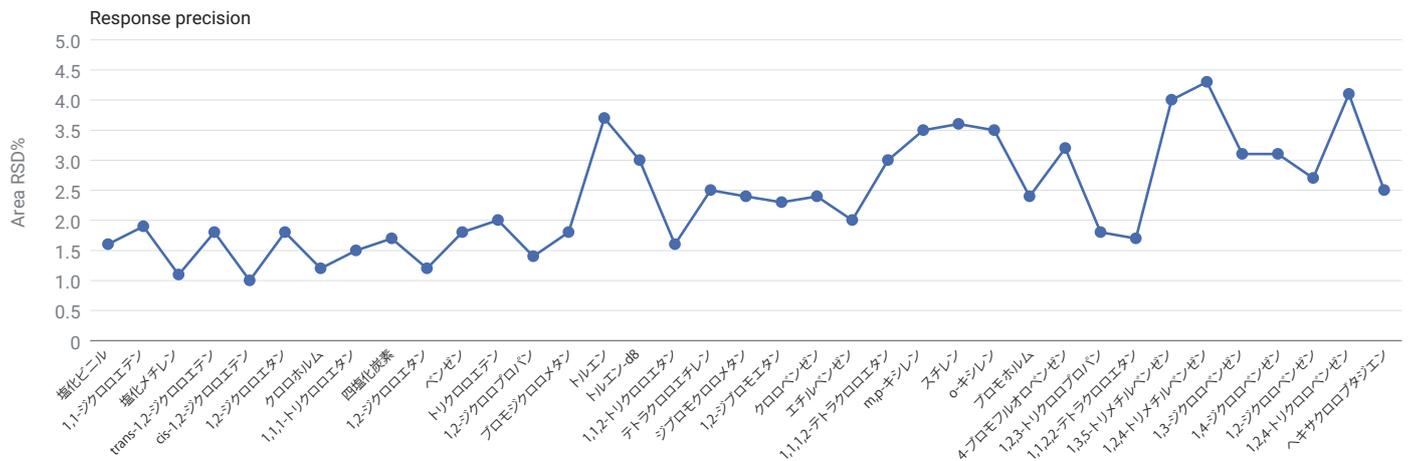


図 2. 6 本のバイアルで測定した 5 mL のマトリックス添加水中の 20 µg/L 標準溶液の面積精度

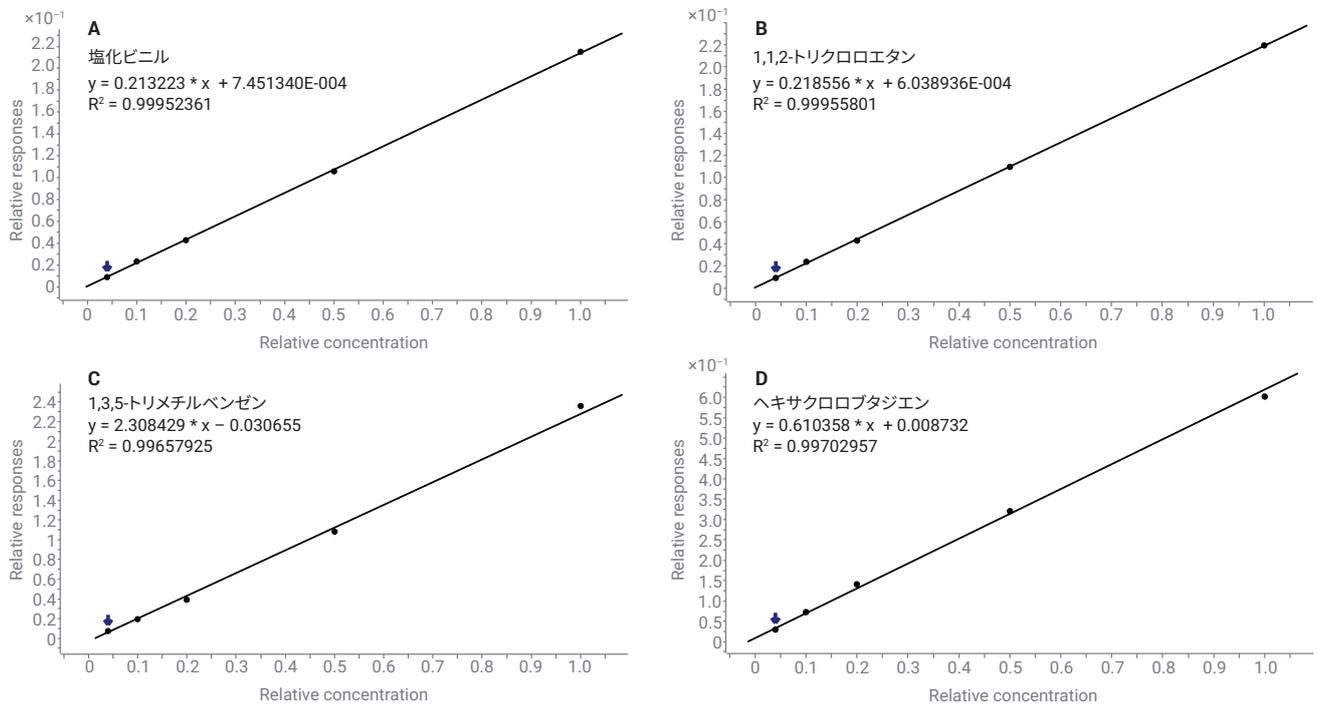


図 3. 代表的な化合物の検量線：(A) 塩化ビニル、 $R^2 = 0.9995$ 、(B) 1,1,2-トリクロロエタン、 $R^2 = 0.9995$ 、(C) 1,3,5-トリメチルベンゼン、 $R^2 = 0.9965$ 、(D) ヘキサクロロブタジエン、 $R^2 = 0.9970$

メソッドの回収率は、20 および 50 μL の 10 mg/L 標準溶液（土壌サンプル中の VOC 濃度 50 および 125 $\mu\text{g/kg}$ に相当）をスパイクした実際の土壌サンプル 2 g で試験しました。また、ブランクとしてスパイクなしの土壌サンプルを分析し、スパイクサンプルとブランクの差から回収率を計算しました。土壌ブランクと 2 種類のスパイク土壌サンプルのクロマトグラムを図 4 に示します。サロゲートの回収率は次のとおりでした。

- 50 $\mu\text{g/kg}$ では、トルエン- d_8 は 103.5 %、4-ブロモフルオロベンゼンは 109.7 %
- 125 $\mu\text{g/kg}$ では、トルエン- d_8 は 93.6 %、4-ブロモフルオロベンゼンは 95.9 %

この結果は、実際のサンプルにおけるサロゲート回収率の規格要件を満たしています。36 種類のターゲット VOC の回収率は、50 $\mu\text{g/kg}$ では 78.2 ~ 125.9 %、125 $\mu\text{g/kg}$ では 71.7 ~ 108.7 % でした（図 5）。この回収率は、HJ 642-2013 規格の参照結果と同等の性能を示しています。

36 種類のターゲット VOC と 2 種類のサロゲートに対する機器検出下限（IDL）は、8 本のバイアルで 4 $\mu\text{g/L}$ 標準溶液を分析することにより得られた定量精度をもとに計算しました。実際の土壌または堆積物サンプルでの LOD および LOQ の参考として、けい砂ブランクでのメソッド LOD および LOQ ($\mu\text{g/kg}$ 単

位) を IDL に基づき計算し、表 3（付録）に示します。けい砂ブランク中の VOC に対する LOD および LOQ は、それぞれ 0.51 ~ 1.21 $\mu\text{g/kg}$ と 1.7 ~ 4.1 $\mu\text{g/kg}$ でした。この結果は、HJ 642-2013 メソッドの規定どおり、1 桁の $\mu\text{g/kg}$ レベルのターゲット VOC 化合物を検出できる十分な性能があることを意味しています。

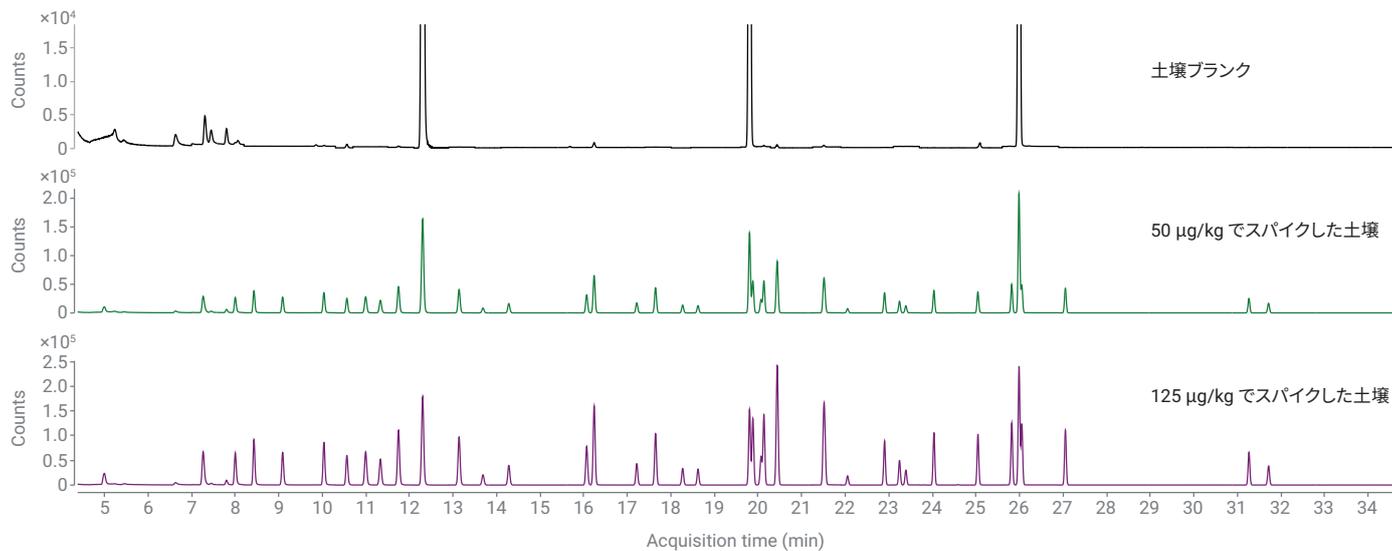


図 4. 土壌ブランクとスパイク土壌サンプルの TIC

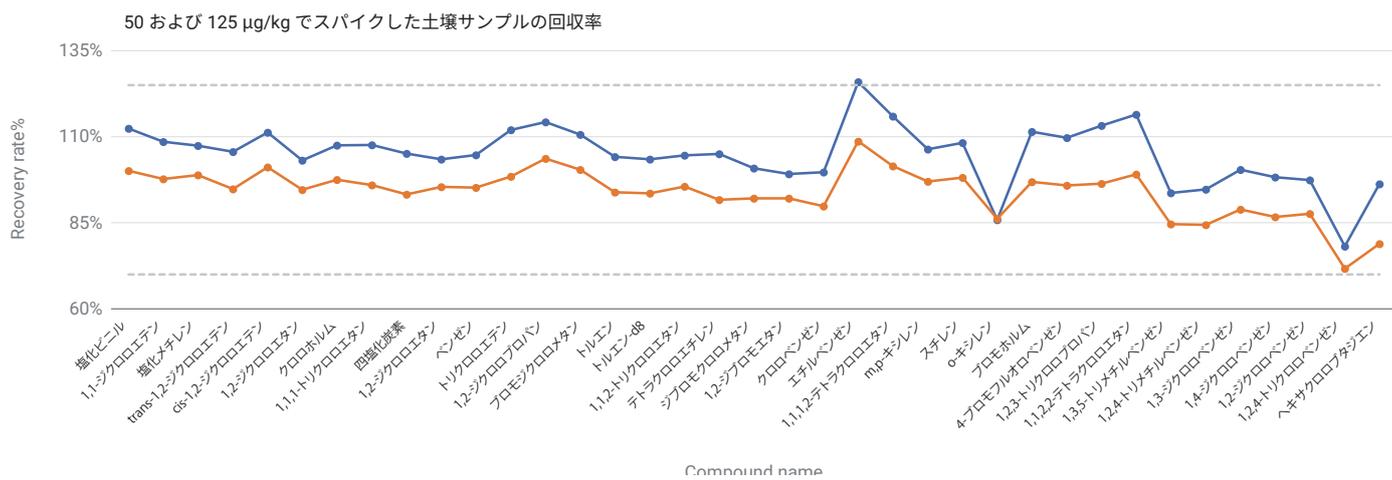


図 5. スパイク土壌サンプルの回収率

結論

このアプリケーションノートで紹介した研究により、8697 ヘッドスペースサンブラが、土壌および堆積物中に捕捉された VOC を、同定および定量のために GC に導入する優れた手段であることが実証されました。また、8697 ヘッドスペースサンブラと 8860 GC および 5977B GC/MSD システムを組み合わせることで、38 種類の VOC について 1.0 ~ 4.3 % のレスポンス精度が得られ、良好な再現性が実現しました。ターゲット化合物の検量線は、試験した濃度範囲 (4 ~ 100 µg/L) にわたって満足できる直線性を示し、全成分の決定係数が 0.996 を超えました。このシステムが達成した LOD および LOQ は、HJ 642-2013 規格で示されている性能と同等でした。50 および 125 µg/kg でスパイクした土壌サンプルの回収率は、それぞれ 78.2 ~ 125.9 % と 71.7 ~ 108.7 % でした。以上の結果から、8697 ヘッドスペースサンブラと 8860 スマート GC を組み合わせたシステムにより、実際の土壌および堆積物サンプル中の VOC を高い信頼性で正確に分析できることがわかりました。

参考文献

1. Chinese Environmental Protection Industry Standard HJ 642-2013: Soil and Sediment–Determination of Volatile Organic Compounds–Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Chinese Ministry of Environmental Protection (published on 21 January 2013).

付録

表 3. 適用使用条件下での機器の直線性、LOD、面積精度、および回収率

| 化合物名 | RT (分) | CF 式 | CF R ² | レスポンス RSD% | LOD (µg/kg) | LOQ (µg/kg) | 回収率 | |
|-------------------|--------|------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|----------|-----------|
| | | | | | | | 50 µg/kg | 125 µg/kg |
| 塩化ビニル | 4.997 | $y = 0.213223 * x + 7.451340E-004$ | 0.9995 | 1.6 | 1.22 | 4.05 | 112.4 % | 100.1 % |
| 1,1-ジクロロエテン | 7.271 | $y = 0.280056 * x + 0.002079$ | 0.9994 | 1.9 | 0.62 | 2.06 | 108.5 % | 97.7 % |
| 塩化メチレン | 8.004 | $y = 0.251349 * x + 0.002364$ | 0.9992 | 1.1 | 0.73 | 2.43 | 107.4 % | 98.9 % |
| trans-1,2-ジクロロエテン | 8.435 | $y = 0.287348 * x + 0.002651$ | 0.9991 | 1.8 | 0.83 | 2.77 | 105.6 % | 94.8 % |
| cis-1,2-ジクロロエテン | 9.093 | $y = 0.397743 * x + 0.003192$ | 0.9994 | 1 | 0.62 | 2.05 | 111.3 % | 101.2 % |
| 1,2-ジクロロエタン | 10.040 | $y = 0.297696 * x + 0.002091$ | 0.9994 | 1.8 | 0.75 | 2.48 | 103.1 % | 94.6 % |
| クロロホルム | 10.566 | $y = 0.369739 * x + 0.005035$ | 0.9992 | 1.2 | 0.60 | 1.99 | 107.5 % | 97.5 % |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 10.999 | $y = 0.329690 * x + 0.002463$ | 0.9995 | 1.5 | 0.62 | 2.06 | 107.6 % | 96.0 % |
| 四塩化炭素 | 11.336 | $y = 0.318289 * x + 0.002059$ | 0.9996 | 1.7 | 0.57 | 1.89 | 105.1 % | 93.3 % |
| 1,2-ジクロロエタン | 11.746 | $y = 0.193792 * x + 0.001507$ | 0.9993 | 1.2 | 0.74 | 2.45 | 103.4 % | 95.4 % |
| ベンゼン | 11.750 | $y = 1.051625 * x + 0.006656$ | 0.9996 | 1.8 | 0.72 | 2.41 | 104.7 % | 95.2 % |
| トリクロロエテン | 13.141 | $y = 0.360773 * x + 0.002391$ | 0.9996 | 2 | 0.65 | 2.15 | 112.0 % | 98.5 % |
| 1,2-ジクロロプロパン | 13.689 | $y = 0.291754 * x + 8.914385E-004$ | 0.9998 | 1.4 | 0.65 | 2.16 | 114.3 % | 103.7 % |
| ブromoジクロロメタン | 14.281 | $y = 0.338244 * x + 0.001356$ | 0.9997 | 1.8 | 0.65 | 2.15 | 110.6 % | 100.4 % |
| トルエン | 16.069 | $y = 1.164353 * x + 0.001734$ | 0.9997 | 3.7 | 0.85 | 2.85 | 104.2 % | 93.9 % |
| トルエン-d8 | 16.243 | $y = 0.883187 * x - 1.193050E-004$ | 0.9995 | 3 | 0.83 | 2.76 | 103.5 % | 93.6 % |
| 1,1,2-トリクロロエタン | 17.217 | $y = 0.218556 * x + 6.038936E-004$ | 0.9996 | 1.6 | 0.67 | 2.24 | 104.6 % | 95.5 % |
| テトラクロロエチレン | 17.652 | $y = 0.384694 * x + 0.002042$ | 0.9997 | 2.5 | 0.68 | 2.26 | 105.0 % | 91.7 % |
| ジブromoクロロメタン | 18.272 | $y = 0.287628 * x + 6.739824E-004$ | 0.9992 | 2.4 | 0.71 | 2.38 | 100.8 % | 92.1 % |
| 1,2-ジブromoエタン | 18.622 | $y = 0.236576 * x + 2.992586E-004$ | 0.9991 | 2.3 | 0.82 | 2.74 | 99.2 % | 92.1 % |
| クロロベンゼン | 19.884 | $y = 1.062315 * x + 0.003659$ | 0.9997 | 2.4 | 0.68 | 2.28 | 99.7 % | 89.8 % |
| エチルベンゼン | 20.071 | $y = 0.587171 * x + 0.002820$ | 0.9995 | 2 | 0.61 | 2.04 | 125.9 % | 108.7 % |
| 1,1,1,2-テトラクロロエタン | 20.135 | $y = 2.915519 * x - 0.001669$ | 0.9997 | 3 | 0.62 | 2.06 | 115.9 % | 101.5 % |
| m,p-キシレン | 20.442 | $y = 2.580795 * x - 0.023563$ | 0.9983 | 3.5 | 0.70 | 2.34 | 106.4 % | 97.0 % |
| スチレン | 21.510 | $y = 1.204945 * x - 0.009297$ | 0.9989 | 3.6 | 0.69 | 2.29 | 108.2 % | 98.1 % |
| o-キシレン | 21.537 | $y = 1.637392 * x - 0.019908$ | 0.9974 | 3.5 | 0.79 | 2.64 | 85.9 % | 86.2 % |
| ブromoホルム | 22.055 | $y = 0.350684 * x + 1.159518E-005$ | 0.9990 | 2.4 | 0.78 | 2.61 | 111.5 % | 96.9 % |
| 4-ブromoフルオロベンゼン | 22.902 | $y = 0.892720 * x + 0.002945$ | 0.9998 | 3.2 | 0.75 | 2.49 | 109.7 % | 95.9 % |
| 1,2,3-トリクロロプロパン | 23.249 | $y = 0.801680 * x + 0.002143$ | 0.9994 | 1.8 | 0.75 | 2.48 | 113.2 % | 96.4 % |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | 23.397 | $y = 0.617940 * x + 0.001429$ | 0.9995 | 1.7 | 0.74 | 2.48 | 116.5 % | 99.1 % |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 24.037 | $y = 2.308429 * x - 0.030655$ | 0.9966 | 4 | 0.72 | 2.41 | 93.7 % | 84.6 % |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 25.046 | $y = 2.284967 * x - 0.033058$ | 0.9963 | 4.3 | 0.82 | 2.74 | 94.7 % | 84.4 % |
| 1,3-ジクロロベンゼン | 25.823 | $y = 1.737283 * x + 0.007524$ | 0.9997 | 3.1 | 0.68 | 2.26 | 100.4 % | 88.9 % |
| 1,4-ジクロロベンゼン | 26.054 | $y = 1.710684 * x + 0.009649$ | 0.9997 | 3.1 | 0.73 | 2.45 | 98.2 % | 86.7 % |
| 1,2-ジクロロベンゼン | 27.052 | $y = 1.626089 * x + 0.010158$ | 0.9995 | 2.7 | 0.64 | 2.12 | 97.4 % | 87.6 % |
| 1,2,4-トリクロロベンゼン | 31.265 | $y = 1.080196 * x + 0.006445$ | 0.9996 | 4.1 | 0.95 | 3.17 | 78.2 % | 71.7 % |
| ヘキサクロロブタジエン | 31.715 | $y = 0.610358 * x + 0.008732$ | 0.9995 | 2.5 | 0.51 | 1.69 | 96.3 % | 78.9 % |

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマ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. 2021
Printed in Japan, March 10, 2021
5994-3073JAJP
DE4429.2920023148