Agilent7693A オートサンプラによる有機溶剤作業環境測定における標準溶液の自動調製



＜要旨＞有機溶剤の作業環境測定における標準溶液の調製を、自動前処理機能を備えた Agilent7693A オートサンプラにより行いました。原点を強制通過させた 0,40,80ppm(気中濃度に換算した濃度値)の検量線を自動前処理機能により作成した結果、すべての化合物において相関係数 0.99999 以上と良好な値を示しました。また、40ppm の自動調製を 3 回行って作成した 3 つの標準溶液を GC/FID で測定した結果、ピーク面積値の再現性はすべての成分において RSD%で 0.40 以内と良好な結果を示しました。また、オートサンプラの自動前処理機能によって得られた検量線の傾きとマニュアル操作で得られた検量線の傾きの差が 1 割程度に収まっていたことから、2 つの方法で同等の定量結果が得られることが確認されました。

Key Words：7693 A オートサンプラ、自動前処理、希釈、内部標準添加

＊ ＊ ＊ ＊ ＊ ＊ ＊

1.はじめに

労働安全衛生法第 65 条により有機溶剤を製造または取り扱う作業環境では、対象有機溶剤の大気環境濃度を測定することが義務付けられています。シリカゲルや活性炭による固体捕集法では、標準溶液を用いた絶対検量線法により測定を行います。測定は 6 ヶ月以内に 1 回の頻度のため、その都度、標準溶液の調製を行う必要があります。Agilent 7693 オートサンプラは自動前処理機能を備えており、標準サンプルの希釈を自動化することができます。これにより誰がいつ調製しても、精度良く検量線を作成することが可能です。本分析では気中濃度に換算した値が 40, 80ppm となるように標準試料の自動調製を行い、検量線を作成しました。また、マニュアル操作でも同様の検量線を作成し双方を比較しました。

2. Agilent 7693A オートサンプラの構成

オートサンプラの構成を Fig.1 に示します。フロントインジェクタには 10μL 容量のシリンジを取り付け、希釈時の溶剤 1～6μL の添加および GC への注入に使用しました。また、バックインジェクタには 100μL 容量のシリンジを取り付け、希釈時のアセトン溶媒 10～60μL の添加に使用しました。一度に注入できる最大量は、シリンジ容量の 65%であるため、それを越える場合は数回に分けて添加します。また、溶液の混合はオートサンプラのトレイにあるミキサーにより自動で行いました。

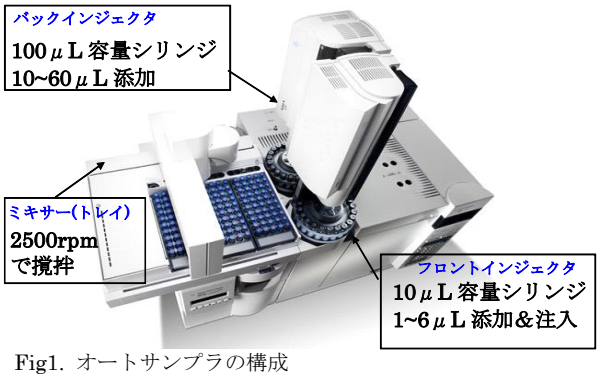


Fig1. オートサンプラの構成

3.自動前処理について

メチルエチルケトン(MEK)、酢酸エチル(EtOAc)、イソブチルアルコール(IBA)、1-ブタノール(NBA)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、トルエン(Tol)、酢酸イソブチル(IBuOAc)、酢酸ノルマル-ブチル(n-BuOAc)、o-キシレン(o-X)、m-キシレン(m-X)の 10 成分を対象の溶剤としました。固体捕集の前処理条件は測定対象空気を 1 L 捕集し、脱着溶媒量 2 mL とした時を想定しました。下記の①~④の流れで自動希釈を行います。

① **10 成分の 1%(v/v)溶液の調製**
アセトン 500μL を 10 個の空バイアルへ添加し、さらに各溶剤 5μL を添加します。

② **400ppm(気中濃度)混合溶液の調製**
①で調製した各溶液の Table1 で示す量を 1 個の空バイアルへすべて添加し、さらにアセトン 100μL を添加します。

③ **80ppm(気中濃度)混合溶液の調製**
アセトン 400μL と 400ppm 混合溶液 100μL を空バイアルへ添加します。

④ **40ppm(気中濃度)混合溶液の調製**
アセトン 450μL と 400ppm 混合溶液 50μL を空バイアルへ添加します。

・溶剤および混合溶液を添加後、アセトンによるシリンジ洗浄を行いました。
・各ステップにおいて溶液を添加後、2500rpm で 10 秒間トレイのミキサー機能を用いて自動撹拌しました。

Table1 400ppm(気中濃度)混合溶液調製時における各溶液 1%(v/v)の添加量(μL)

MEK	EtOAc	IBA	NBA	MIBK	Tol	IBuOAc	n-BuOAc	o-X	m-X
74	68	76	75	103	87	109	108	99	101

4.マニュアル操作による標準試料の調製

比較としてマニュアル操作による標準試料の調製を下記の①～④の流れで実施しました。

① **800ppm 混合溶液(気中濃度)の調製**
100mL 容量のメスフラスコにアセトンを適量入れ、Table1

に示す 2 倍量の各溶剤を 100μL 容量シリンジで添加し、アセトンで 100mL にメスアップします。

② **80ppm 混合溶液(気中濃度)の調製**
10mL 容量のメスフラスコに 800ppm 混合液をホールピペットで 1mL 採取し、アセトンで 10mL にメスアップします。

③ **40ppm 混合溶液(気中濃度)の調製**
10mL 容量のメスフラスコに 80ppm 混合液をホールピペットで 5mL 採取し、アセトンで 10mL にメスアップします。

4.分析条件

装置: Agilent 7693A オートサンプラ/7890A GC/ FID
カラム: DB-624(30m,0.32mm,1.80μm) (p/n 123-1334)
注入量: 1μL
注入法: スプリット 20:1
注入口温度: 200℃
オーブン: 40℃(5min) -5℃/min-220℃(5min)
キャリアガス: ヘリウム、流量 2 mL/min
検出器: 温度 220℃、水素 : 40mL/min、Air 450mL/min、メークアップ（窒素）: 20mL/min

5.結果および考察

5-1.検量線の直線性

検量線は原点を強制通過させた 3 点(0,40,80ppm)で作成しました。なお、各点は 3 回の繰り返し自動調製によって得られた試料のピーク面積値の平均値を用いました。Fig.2 は、自動調製によって作成した MEK と EtOAc の検量線です。相関係数(r)はどちらも 0.99999 以上となり、良好な値を示しました。また、その他の成分についても同様の結果が得られました。(Table2)

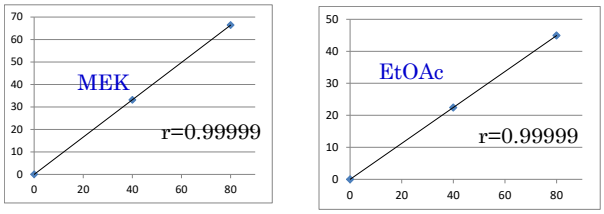


Fig.2 自動調製で作成した MEK および EAs の検量線

Table2 自動前処理によって調製した試料における各成分の検量線の相関係数

MEK	EtOAc	IBA	NBA	MIBK	Tol	IBuOAc
0.99999	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999

n-BuOAc	o-X	m-X
0.99999	0.99999	0.99999

5-2.再現性

自動前処理機能の再現性を評価するために、自動調製を繰り返し行い、40ppm 標準溶液を 3 回調製しました。この標準溶液の測定によって得られたピーク面積値の再現性は、RSD%で最大の場合でも 0.40 以下となり、良好な結果を示しました。(Table3)

Table3 自動前処理により調製した 40ppm(気中濃度)標準溶液のピーク面積値 (n=3)

	MEK	EAs	IBA	1-BT	MIBK	Tol	BAs	IBAs	o-Xyl	m-Xyl
1	33.02	22.38	39.41	37.03	53.27	73.31	52.27	46.79	85.22	84.93
2	33.12	22.46	39.61	37.24	53.43	73.58	52.54	46.98	85.61	85.33
3	33.28	22.46	39.62	37.30	53.47	73.58	52.56	47.00	85.64	85.32
Mean	33.1	22.4	39.5	37.2	53.4	73.5	52.5	46.9	85.5	85.2
SD	0.131	0.046	0.118	0.142	0.106	0.156	0.162	0.116	0.234	0.228
RSD%	0.40	0.21	0.30	0.38	0.20	0.21	0.31	0.25	0.27	0.27

5-3.マニュアル操作との比較

自動前処理機能による操作とマニュアル操作でのデータの比較を行いました。Fig.3 は自動前処理操作ならびにマニュアル操作によって得られた標準溶液 40ppm のクロマトグラムの重ね書きを示したものです。自動前処理の方が、やや高い強度を示しているものもありましたが、ほぼ同等のクロマトグラムが得られることが確認されました。

続いて、マニュアル操作で 5-1 の方法による検量線を作成しました。ここでも 3 回の希釈調製および測定によって得られたピーク面積値の平均値を用いています。自動前処理によるものとマニュアル操作で得られた検量線の傾きを Table4 に示しました。ここで作成した検量線は、原点通過であるため、マニュアル操作に対する自動前処理の検量線の傾きの割合は、定量値の割合と等しくなります。自動前処理はマニュアル操作との傾きのずれは、1 割程度に収まっており、2 つの検量線で同等な定量値を得ることができると考えられます。

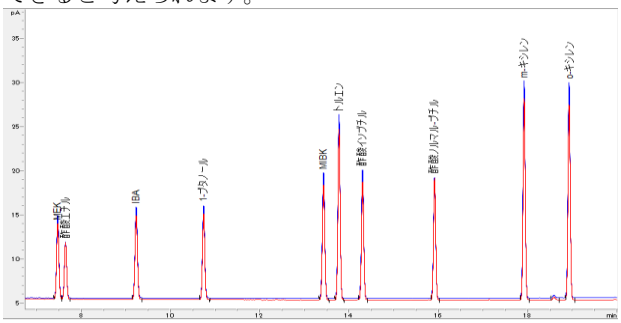


Fig.3 自動前処理とマニュアルの重ね書きクロマトグラム (40ppm 標準溶液、青 : 自動前処理、赤 : マニュアル操作)

Table4 自動前処理(A)とマニュアル操作(M)によって作成した検量線の傾きの比較

	MEK	EtOAc	IBA	NBA	MIBK	Tol	IBuOAc	n-BuOAc	o-X	m-X
A	0.830	0.561	1.00	0.936	1.34	1.84	1.32	1.18	2.14	2.14
M	0.758	0.561	0.915	0.861	1.21	1.71	1.19	1.17	1.95	1.95
A/M	1.10	1.00	1.09	1.09	1.10	1.08	1.11	1.01	1.10	1.09

6.まとめ

分析のワークフローにおいて、標準試料を調製する過程は、最もヒューマンエラーやオペレータの習熟度の差が表れ、引いては最終的な分析結果や正確さにも影響します。希釈機能を備えた Agilent 7693 A オートサンプラを用いることで、今回、例として示した作業環境測定のように、非常に精度良く試料調製を行うことが可能です。自動前処理で得られた 10 成分の検量線は、すべての成分で相関係数(r)0.99999 以上の値を示し、その再現性も良好な結果となりました。また、自動前処理で作成した検量線は、マニュアル操作で作成したものと同等な定量値が得られることが判りました。

【GC-201306TW-001】
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障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町9-1
www.agilent.com/chem/jp