ヘッドスペース-GC/MSD を用いた環境揮発性化合物の分析

アプリケーションノート

環境

著者

Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 198091610
USA

概要

Agilent ヘッドスペース揮発性化合物アナライザ (SP1 7890-0567) を用いて、水に含まれる環境揮発性化合物を分析しました。すべての化合物で、98/83/EC 指令で規定されている EC のレポート作成要件が満たされました。0.10 ppb～20 ppb の範囲のキャリブレーションと、もっとも低いキャリブレーションレベルでの再現性は、10 % RSD 未満でした。ピーク形状はほとんどの化合物で良好で、溶出の早い気体でも許容レベルでした。

はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は一般に、パージ&トラップ (P&T) かヘッドスペース (HS) のいずれかの前処理装置と、GC/MS により分析を行います。

P&T は多くの USEPA メソッドで一般に用いられ、米国外でも使用されています。この手法では、水 5 または 25 mL が効率的に抽出されるため、感度がきわめて高くなります。揮発性化合物は充てんトラップで濃縮されたのち、GC に導入されます。P&T は、水のキャリーオーバーという問題の影響を受けることがあります。その場合、ピーク形状が悪化し、感度が低下します。ハードウェアは HS よりも複雑で、多くのパラメータを最適化する必要があります。また、サンプルで気泡が生じることがあります。

HS 抽出による分析では、水に含まれる揮発性化合物をより直接的に分析できます。化合物は密閉バイアルのなかで、サンプルの上にあるヘッドスペース相に気化します。この手順はおもに加熱によりおこなわれ、分析によっては塩を加えて平衡を変化させることもあります。その後、ヘッドスペースがサンプリングされ、ループで計量し、GC に導入されます。HS 抽出では、GC に導入される水が少なく、最適化するパラメータ数も少ないため、導入も簡単です。

ヘッドスペースでは、選択イオンモニタリング (SIM) を用いれば、ppt レベルの感度が得られます。SIM は、ターゲット化合物分析で広く利用されています。最先端機器におけるエレクトロニクスの高速化により、両方のモードで十分なデータポイント維持しながら、SIM/Scan 同時取り込みをおこなうことが可能になっています。SIM データを用いてターゲット化合物を定量し、スキャンデータを用いてその他の化合物を検出することができます。

このアプリケーションノートでは、HS-GC/MSD アナライザ を用いた水サンプル中環境揮発性化合物の分析を紹介します。キャリブレーション、定量下限、再現性、ピーク形状について検証しています。このアプリケーションノートの基礎として、Jacq らによる過去の研究を使用しました [1]。

Agilent Technologies

アナライザシステムの説明

使用したシステムは、Agilent 環境揮発性化合物アナライザ SP1 7890-0567 です。このシステムは工場で設定され、ハードウェアとソフトウェアのセットがあらかじめテストされています。Agilent 7697A ヘッドスペースサンプラ、7890A ガスクロマトグラフ、5975C 質量選択検出器で構成されています。システムはリテンションタイムロックされており、エンドユーザーへの出荷前に確認用サンプルが分析されます。63 化合物にマッチする SIM 採取テーブルとキャリブレーションテーブルが、369 化合物の G1678AA Solvents+ データベース/ライブラリ (DBL) から抽出されています。369 種類の化合物すべての SIM データを採取することは現実的ではなく、どのようなメソッドでも求められることはありません。この SIM データを定量に用いることができます。また、スキャンデータをターゲット化合物と非ターゲット化合物のデコンボリューションと検出に使用できます。デコンボリューションレポート作成ソフトウェアと Solvents+ DRS DBL がアナライザに付属します。SIM テーブルから化合物を追加または削除することができます。また、DRS とスキャンシグナルを用いて、その他のあらゆる化合物を調べることもできます。

実験手法

推奨する機器の動作パラメータを表 1 にまとめています。これらのパラメータは開始条件で、最適化が必要となることがあります。

表 1. ヘッドスペース、ガスクロマトグラフ、質量分析の条件

GC	Agilent Technologies 7890 A		
注入口	EPC スプリット/スプリットレスまたは MMI		
モード	ホットスプリット		
ヒーター	250 °C		
圧力	8.4261 psi		
トータル流量	27.162 mL/min		
セプタムパージ流量	3 mL/min		
分析時間	23 分		
ガスセーバー	オフ		
スプリット比	20:1		
スプリット流量	23.011 mL/min		
クライオ	オフ		
S/SI ライナ	Agilent 1.0 mm ストレート、ウールなし、p/n 392611999		
オーブン	**120 V または 240 V**		
オーブンランプ	°C/min	Next °C	Hold (分)
開始時		40	1.00
ランプ 1	10	250	1.00
総分析時間	23 分		
平衡時間	0.5 分		
オーブン最高温度	325 °C		
代替オーブンランプ			
	°C/min	Next °C	Hold (分)
開始時		32	0.40
ランプ 1	50	40	0.44
ランプ 2	10	250	1.00
カラム	Agilent Technologies DB 5 MS UI、p/n 122-5533 UI		
長さ	30.0 m		
直径	0.25 mm		
膜厚	1.0 µm		
モード	定圧力モード		
圧力	8.4261 psi		
初期流量	1.1506 mL/min		
インレット	フロント		
アウトレット	MSD		
アウトレット圧力	真空		
RTL	システムのリテンションタイムをトルエン-d8 (6.900 分) にロック		
ヘッドスペース	Agilent Technologies 7697A、111 バイアルサンプラ		
バイアル温度	85 °C		
平衡時間	15 分		
バイアル圧力	10 psi		
ループ充てん圧力	4 psi		
ループサイズ	1.0 mL		
ループ温度	85 °C		
抽出時間	0.3 分		
モード	シングル抽出		
トランスファーライン流速	> 20 mL/min		
トランスファーライン温度	120 °C		
トランスファーライン チューブ	530 µm id Silcotek 処理フューズドシリカ		
バイアルサイズ	20 mL p/n 5182-0837		
バイアルキャップ	アルミニウム、PTFE/Si、p/n 5183-4477		
MSD	Agilent Technologies 5975C、Triple-Axis Detector 微量イオン検出オン		
ドローアウトレンズ	3 mm 標準ドローアウトレンズ		
溶媒待ち時間	0.0 分		
SIM グループ	18		
SIM イオン	4〜18 イオン/グループ		
SIM ドウェル	15–25 msec/イオン		
低質量	29 amu		
高質量	275 amu		
Threshold	5		
サンプリング	1		
四重極温度	180 °C		
イオン源温度	300 °C		
トランスファーライン温度	250 °C		
チューニング	オートチューン		
EMV モード	ゲインファクター = 1		

キャリブレーションおよび RT ロッキング標準溶液

RT ロッキングミックス – n-プロパノール中の 20 化合物、各 500 ppm。RT ロッキング用化合物トルエン d8 を含む。Ultra Scientific (ロードアイランド州ノースキングスタウン) からカスタムミックス p/n 12377 を入手。メタノールで 10:1 に希釈後、10 µL を水 10 mL に添加し、6 回の RTL 分析を実施。

キャリブレーション用ミックス – メタノール中の 3 ミックス、各 2000 ppm。20、2、0.2、0.5、0.1、0.02 ppm で、メタノールにより希釈。メタノール希釈溶液 10 µL を水 10 mL に添加し、20、2、0.2、0.5、0.1、0.02 ppb のキャリブレーション濃度としました。54 種類の揮発性化合物 p/n DWM598N、6 種類の気体 p/n DWM544、3 つの IS/SS 化合物 p/n STM320N を使用。Ultra Scientific (ロードアイランド州ノースキングスタウン) から入手。

スプリット注入を用いれば、短い時間で分析対象化合物をカラムに送るための十分なフローが得られます。20:1 のスプリット比により、十分な感度が得られるとともに、カラムに導入される水の量を最小限に抑えることができます。10:1 などの低いスプリット比では、感度は向上しますが、初期に溶出する気体のピーク形状が若干悪化します。10:1 よりも低いスプリット比では、カラムに多量の水が導入され、40 °C で分析対象化合物をリフォーカスできなくなるため、ピーク形状が大幅に悪化します。

ガラスウールなしのストレート 1.0 mm ライナを用いたところ、20:1 のスプリット比で最良のピーク形状が得られました。ガラスウールあり、なしいずれについても、2 mm および 4 mm のライナでは、溶出の早い化合物のピーク形状が悪化しました。ライナにつながるトランスファーラインは、注入口セプタムよりも 35 mm 突き出た状態になります。カラムとフェラルの距離を通常よりも長くとり、カラムをフェラルの 15 mm 上に設置し、ライナの底部につながるようにしました。

注入口トップのウェルドメントを、ヘッドスペース用 7890A S/SL MMI ウェルドメント (p/n G3521A) アクセサリに交換しました。セプタムパージラインは存在しますが、キャリアは注入口 EPC モジュールからヘッドスペースサンプラへ直接供給されます。

オーブンプログラムは、RTL Solvents+ DBL (G1678AA) の設定を使用しました。多くのラボでは周囲温度が高く、オーブンを低い温度にするのが難しいため、初期オーブン温度は 40 °C としました。低い温度を利用できるラボのために、代替的なオーブンプログラムも示しています。初期温度を低くして 32 °C にすると、溶出の早い気体のピーク形状が向上しますが、40 °C でもピーク形状は許容範囲内です。それ以外の RT は変更していません。この研究で用いた 63 種類の化合物のみを分析する場合は、オーブン最終温度を 210 °C に下げ、分析時間を短くすることができます。

30 m x 0.25 mm x 1.0 µm DB 5MS UI カラムを、RTL Solvents データベース/ライブラリ (G1678AA) で使用しました。このカラムを選んだのは、温度上限が 325 °C と高いためです。過去の研究では、温度上限が 260～280 °C の DB624 タイプのカラムが用いられています。DB624 カラムでは、溶出の早い化合物のピーク形状が向上します。しかし、DB 5MS UI は、半揮発性化合物分析に用いる他のカラムとともにオーブンに残すことができます。Agilent 3-in-1 環境分析用アナライザ (SP1 7890-0568) では、揮発性化合物と半揮発性化合物に対応するデュアルカラム構成を利用できます。

システムをトルエン-d8 の 6.900 分でリテンションタイムロックしました。カラムを切断後、ロッキング標準溶液を再分析するだけで、変動したリテンションタイムを復元できます。これにより、SIM グループの時間設定、定量データーベース設定と積分イベントを変更する必要はありません。リテンションタイムロッキングにより、デコンボリューションレポート作成ソフトウェア (DRS) とスキャンデータを用いた化合物同定が容易になります。RTL の利点を詳しく解説した別の RTL アプリケーションノートを、www.agilent.com/chem でご覧いただけます。

ヘッドスペースバイアル温度を 85 °C、平衡時間を 15 分としました。これにより、必要な感度とキャリブレーション範囲が得られます。10 psi というバイアル圧力は、温度のみで生みだされる圧力よりもやや高いため、希釈は最小限になります。

標準 3 mm ドローアウトレンズの使用により、最良の感度と、0.02～20 ppb のキャリブレーション範囲における十分な直線性が得られました。

USEPA メソッド 524 の化合物を採用しました。これは、多くの EU メソッドでも一般的な化合物です。369 種類の化合物を含む Solvents DBL から、63 種類の化合物の定量データベースを構築しました。AutoSIM セットアップを用いて、初期 SIM 設定テーブルを作成しました。最適な同定およびサイクル時間を得るために、このテーブルを 1 化合物あたり 2～3 イオンに修正しました。

3 種類の市販 2000 ppm 標準を共通で希釈し、メタノール標準を作成しました。水 10 mL に 10 µL を添加し、各キャリブレーション濃度の溶液を作成しました。もっとも濃度の高いメタノール混合標準は 20 ppm で、これは数日間ですが安定を保ちます。その他の濃度については、溶出の早い気体の分析で再現性を得るために、毎日作り直す必要がありました。

メタノール標準の濃度は、20、2、0.2、0.5、0.1、0.02 ppm です。水 10 mL に添加したあとの濃度は、20、2、0.2、0.5、0.1、0.02 ppb になります。

IS/SS 化合物も利用可能ですが、これは装置の性能のチェックにのみ使用しました。すべてのキャリブレーションに外部標準 (ESTD) を使用しましたが、ISTD を用いた場合に比べてパフォーマンスが悪化しました。ISTD には、フルオロベンゼンかトルエン d8 のいずれかを使用できます。

キャリブレーションには、RT ロッキング用混合試料は使用しませんでした。毎日の RT ロッキングのチェックと全体的なシステムパフォーマンスの確認には、20 化合物の混合試料を使用しました。

結果

SIM イオンのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 1 に示しています。SIM グループの番号は表 2 に記載のものに対応しています。飲料水に含まれる 63 種類の分析対象化合物すべてが、18 分以内に溶出しました。

マルチレベルキャリブレーションの %RSD を表 2 に示しています。ここに記載されている %RSD は、0.10 ppb～20 ppb の範囲における 5 つのキャリブレーション濃度から得られたレスポンスファクターに対応するものです。63 種類の化合物のうち、61 種類が 10 % RSD 未満でした。残りの 2 つの化合物 (**)(ジクロロメタンとナフタレン) は、14 % RSD でした。これはもっとも低いキャリブレーション濃度である 0.1 ppb において明らかなように、ラボの室内空気からの汚染が原因です。0.02 ppb (20 ppt) という第 6 のキャリブレーション濃度も分析しました。(*) の印をつけた化合物は、依然としてレスポンスファクターで 1 桁の %RSD が得られました。63 種類すべての平均 %RSD は、3 % という優れた値でした。

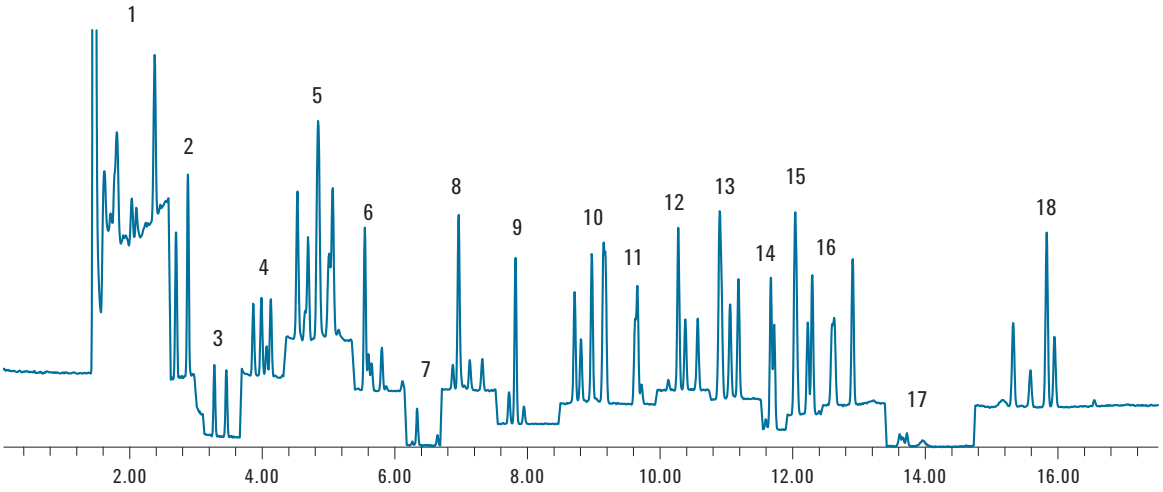


図 1. ラボの水に 200 ppt で添加した各 SIM グループのクロマトグラム

表 2. SIM 分析結果のキャリブレーション %RSD

	化合物	R.T.	CAS 番号	%RSD 20–0.1		ターゲット	Q1	Q2	SIM グループ
1	ジクロロジフルオロメタン	1.687	75718	5		85	87	101	1
2	クロロメタン	1.784	74873	6		50	52		1
3	塩化ビニル	1.874	75014	8		62	64		1
4	ブロモメタン	2.074	74839	6		94	96		1
5	クロロエタン	2.145	75003	7		64	66	49	1
6	トリクロロフルオロメタン	2.404	75694	4		101	103	66	1
7	1,1-ジクロロエテン	2.715	75354	6	*	61	96	98	2
8	ジクロロメタン	2.884	75092	14	**	49	84	86	2
9	1,2-ジクロロエテン (trans)	3.279	156605	4	*	96	98	63	3
10	1,1-ジクロロエタン	3.456	75343	5		63	65	83	3
11	1,2-ジクロロエテン (cis)	3.856	156592	6	*	61	96	98	4
12	2,2-ジクロロプロパン	3.985	594207	2		77	41	79	4
13	ブロモクロロメタン	4.064	74975	7	*	130	49	128	4
14	クロロホルム	4.124	67663	2	*	83	85	47	4
15	1,1,1-トリクロロエタン	4.528	71556	1	*	97	99	61	5
16	1,2-ジクロロエタン	4.636	107062	1		62	64	63	5
17	1,1-ジクロロプロペン	4.679	563586	1	*	75	39	110	5
18	ベンゼン	4.828	71432	3	*	78	77	52	5
19	四塩化炭素	4.851	56235	2	*	117	119	121	5
20	フルオロベンゼン (surr)	5.061	462066	2	*	96	70	50	5
21	トリクロロエテン	5.545	79016	4	*	95	130	132	6
22	1,2-ジクロロプロパン	5.602	78875	2		63	62	41	6
23	ジブロモメタン	5.650	74953	2	*	174	93	95	6
24	ブロモジクロロメタン	5.803	75274	4	*	83	85	47	6
25	Cis-1,3-ジクロロプロペン	6.338	10061015	3	*	75	39	77	7

(続く)

表 2. SIM 化合物のキャリブレーション %RSD

	化合物	R.T.	CAS 番号	%RSD 20–0.1		ターゲット	Q1	Q2	SIM グループ
26	trans-1,3-ジクロロプロペン	6.881	10061026	4	*	75	39	77	7
27	トルエン	6.971	108883	5		91	92	65	8
28	1,1,2-トリクロロエタン	7.140	79005	2	*	97	83	99	8
29	1,3-ジクロロプロパン	7.330	142289	3	*	76	41	78	8
30	ジブロモクロロメタン	7.735	124481	3	*	127	129	131	9
31	テトラクロロエテン	7.833	127184	1	*	166	164	129	9
32	1,2-ジブロモエタン	7.962	106934	5	*	107	109	79	9
33	クロロベンゼン	8.731	108907	3		112	77	114	10
34	1,1,1,2-テトラクロロエタン	8.827	630206	3		131	133	117	10
35	エチルベンゼン	8.992	100414	2		91	106	51	10
36	m-キシレン	9.186	108383	1		91	106	105	10
37	p-キシレン	9.186	106423	1		91	106	105	10
38	スチレン	9.650	100425	3		104	103	78	11
39	o-キシレン	9.685	95476	2	*	91	106	105	11
40	ブロモホルム	9.749	75252	2	*	173	171	175	11
41	1,1,2,2-テトラクロロエタン	10.158	79345	9	*	83	85	95	12
42	イソプロピルベンゼン (クメン)	10.308	98828	2	*	105	120	77	12
43	1,2,3-トリクロロプロパン	10.316	96184	2	*	75	77	110	12
44	4-ブロモフルオロベンゼン (surr)	10.414	460004	2		95	174	176	12
45	ブロモベンゼン	10.601	108861	4		77	156	158	12
46	n-プロピルベンゼン	10.938	103651	2	*	120	92	65	13
47	2-クロロトルエン	10.966	95498	1	*	126	89	63	13
48	4-クロロトルエン	11.096	106434	3	*	91	126	125	13
49	1,3,5-トリメチルベンゼン	11.224	108678	3	*	105	120	77	13
50	tert-ブチルベンゼン	11.717	98066	2	*	119	91	134	14
51	1,2,4-トリメチルベンゼン	11.767	95636	3	*	105	120	77	14
52	sec-ブチルベンゼン	12.083	135988	1	*	105	134	91	15
53	1,3-ジクロロベンゼン	12.107	541731	1	*	146	148	111	15
54	1,4-ジクロロベンゼン	12.280	106467	2	*	146	148	111	15
55	p-イソプロピルトルエン (p-シメン)	12.350	99876	3	*	119	134	91	15
56	1,2-ジクロロベンゼン-d4	12.648	2199691	1	*	150	152	115	16
57	1,2-ジクロロベンゼン	12.687	95501	2	*	146	148	111	16
58	n-ブチルベンゼン	12.967	104518	3	*	91	92	134	16
59	1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	13.734	96128	4		157	75	155	17
60	1,2,4-トリクロロベンゼン	15.431	120821	4		180	182	145	18
61	ナフタレン	15.694	91203	10	**	128	127	129	18
62	ヘキサクロロブタジエン	15.956	87683	2	*	225	227	223	18
63	1,2,3-トリクロロベンゼン	16.070	87616	4	*	180	182	145	18

* 第 6 の濃度 (0.02 ppb) でも十分なキャリブレーション結果が得られ、%RSD が 10 % 未満の化合物。
** これらの 2 つの化合物では、バックグラウンドのブランクレスポンスが最小のキャリブレーション濃度に影響を与えています。

EC 化合物の測定値を、気体の結果とともに図 2 に示しています。一部のラボでは、ここで報告する下限よりも 3 倍低い定量下限 (LOQ) が求められます。そうした LOQ は、最小キャリブレーションポイント (0.10 ppb) が所要値を下回れば得られます。トリハロメタンについては、測定値が総計 100 ppb で、検出下限が問題にならないため、記載していません。

		% RSD ESTD	キャリブレーション範囲 ppb	EC 規定 ppb	所要 LOQ (1) ppb	# Cal レベル
1.629	ジクロロジフルオロメタン	5	0.10–20	–	5	–
1.723	クロロメタン	6	0.10–20	–	–	5
1.815	塩化ビニル	8	0.10–20	0.5	0.15	5
2.022	ブロモメタン	6	0.10–20	–	–	5
2.091	クロロエタン	7	0.10–20	–	–	5
2.356	トリクロロフルオロメタン	4	0.10–20	–	–	5
4.643	1,2-ジクロロエタン	1	0.10–20	3.0	0.9	5
4.828	ベンゼン	3	0.02–20	1.0	0.3	6
5.552	トリクロロエテン	4	0.02–20	10.0	3.0	6
7.851	テトラクロロエテン	3	0.02–20	10.0	3.0	6

1. この LOQ は EC で規定されていませんが、一部のラボでは求められます。
ここで使用したキャリブレーションレベルでは、この要件を容易に満たせます。

図 2. EC 指定化合物および気体の直線性とキャリブレーション

EC 指定化合物の再現性を図 3 に示しています。0.10 ppb 標準を 7 回繰り返し分析しました。未処理面積の %RSD を記載しています。いずれも 10 % を下回っています。ターゲットイオンの平均シグナル/ノイズ比 (S/N) も、最後の列に記載しています。これらのデータは、最小のキャリブレーション濃度において、このシステムがきわめて優れた再現性を得られることを示しています。

		n = 7 0.1 ppb %RSD	0.1 ppb S/N
1.629	ジクロロジフルオロメタン	3	38
1.723	クロロメタン	8	19
1.815	塩化ビニル	4	9
2.022	ブロモメタン	6	11
2.091	クロロエタン	8	6
2.356	トリクロロフルオロメタン	4	76
4.643	1,2-ジクロロエタン	5	25
4.828	ベンゼン	5	160
5.552	トリクロロエテン	7	200
7.851	テトラクロロエテン	3	280

図 3. EC 指定化合物および気体の再現性

積分や正確な定量、再現性においては、ピーク形状が重要となります。図 4 には、4 つの化合物のターゲットイオンを示しています。もっとも溶出の早い化合物では、揮発性が高く、水と共溶出するため、ピーク形状の問題が見られることがあります。このシステムの場合、たとえば塩化ビニルでは、最小のキャリブレーション濃度でも許容範囲内のピーク形状が得られています。

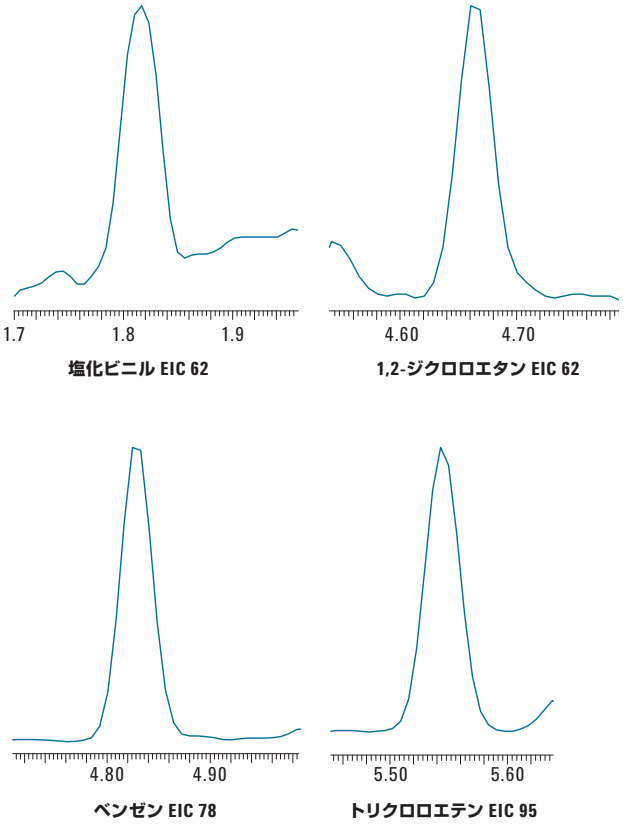


図 4. 4 種類の化合物の 0.1 ppb における SIM 定量イオン

水道水サンプルの SIM TIC を図 5 に示しています。4 種類のトリハロメタンを定量し、一般的な値を表示しています。他の 60 種類の化合物は、SIM で検出されませんでした。このデータセットは、SIM/スキャンにより採取しました。スキャンデータは DRS により処理しました。DRS レポートでは、369 種類の化合物を含む Solvents+ DBL 中の他の化合物は検出されませんでした。

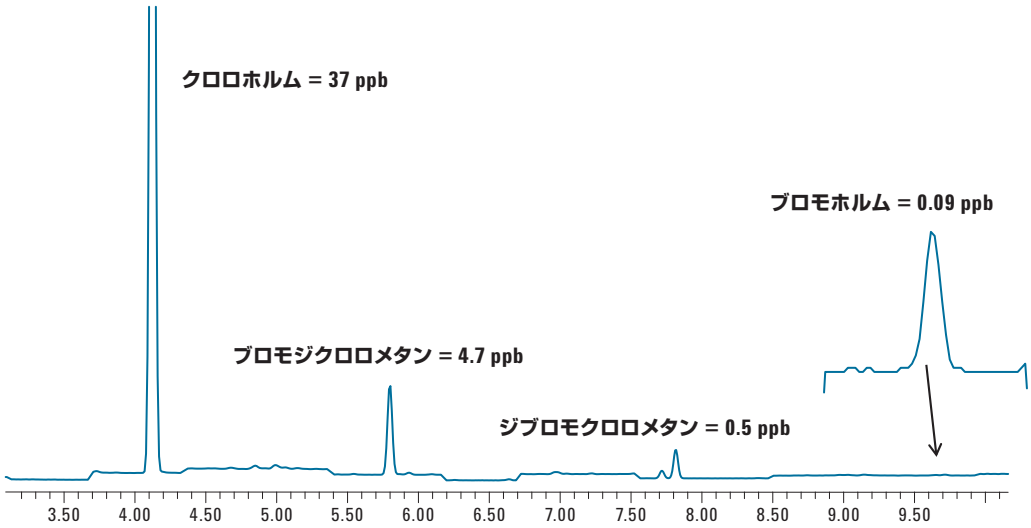


図 5. アジレントの水道水サンプル、SIM TIC

結論

Agilent ヘッドスペース揮発性化合物アナライザ (SP1 7890-0567) は、98/83/EC 指令で規定されている水サンプル中揮発性化合物に関する EC 要件を満たすことができます。0.10 ppb～20 ppb のキャリブレーションでは、すべての化合物で優れた %RSD が得られました。最小のキャリブレーション濃度における再現性は 10 % 未満でした。ほとんどの化合物で、きわめて良好なピーク形状が得られました。規定の下限よりも 3 倍低い LOQ を求めるラボの要件も満たすことができました。

参考文献

1. K. Jacq, F. David, P. Sandra, “Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using Static Headspace-GC/MS,” Research Institute for Chromatography, Pres. Kennedypark 26, B8500 Kortrijk, Belgium, and M. Klee, Agilent Technologies, Application Note, publication 5990-3285EN www.agilent.com/chem.

詳細情報

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., 2011
Printed in Japan May 9, 2011
5990-7907JAJP

Agilent Technologies