

全自動固相抽出装置を用いた多環芳香族炭化水素の前処理と水素キャリアによるGC/MS分析の検討

Fully Automated Solid Phase Extraction and Hydrogen Carrier GC/MS Analysis for Pretreatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.

○坂井拓斗¹、高原玲華¹、石井一行¹、高柳学¹、太田茂徳¹
 (¹ジーエルサイエンス株式会社)



はじめに

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は残留性が高く、強い発がん性を持つ化学物質である。PAHsは吸着性が高く、環境水中のPAHsを固相抽出等で前処理する場合、器具、容器や自動化装置のラインへ吸着し、回収率が低下することがある。

本検討では、PAHsの前処理を自動固相抽出装置で行うにあたり、試料ピンの洗い込み操作を行うことなく、高い回収率を得られるための手法を検討した。また、今般の状況を鑑み、ヘリウムガスの供給不足に対応することを想定し、水素キャリアを用いてGC/MSにて分析を行い、その結果について報告する。

方法

固相抽出カラムは、水試料からの濃縮を目的とした、逆相系固相のInertSep HLB FF(200 mg/6 mL)、InertSep PLS-2(265 mg/6 mL)、EZ Cartridge RP-1、InertSep C18-ENV(500 mg/6 mL)の4種類の固相抽出カラムを用いて評価を行った。

- 検討①：逆相固相の充填剤の違いによる溶出挙動の確認
- 検討②：試料水への溶媒添加による吸着影響防止効果の確認
- 検討③：全自動固相抽出装置を用いたPAHsの添加回収試験

一連の前処理フローをFig.1、GC/MSの分析条件はTable 1に示す。GC/MSの分析条件はEPA Method 525.2を参考にした。キャリアガスはH₂を使用し、33.4 kPaにて圧力一定、線速度は70.1 cm/sであった。

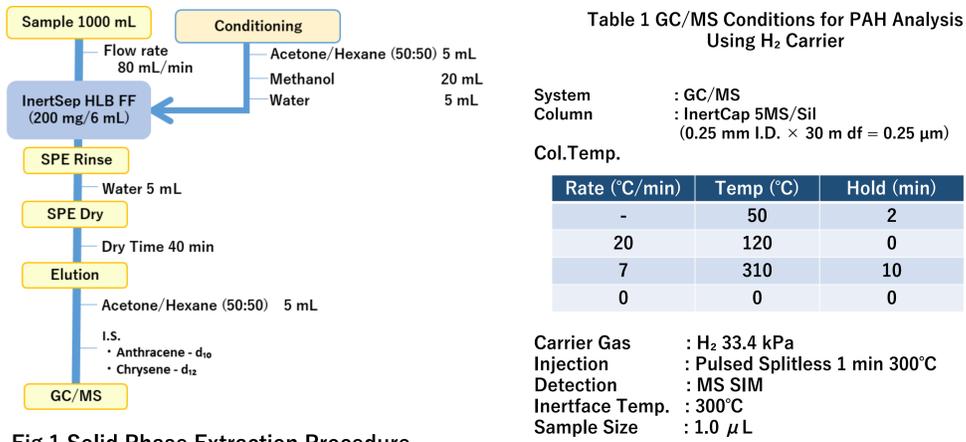


Fig.1 Solid Phase Extraction Procedure For Analysis of PAHs in Water

検討内容及び結果

水素キャリアによるPAHsのクロマトグラム

GC/MSにて各成分50 μg/Lの標準品を分析したクロマトグラムをFig.2へ示す。定量下限値5 μg/Lで良好な検量線を得ることができた。

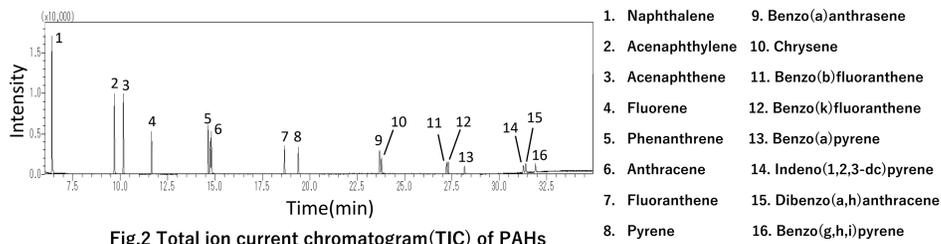


Fig.2 Total ion current chromatogram (TIC) of PAHs at a concentration of 50 μg/L

検討①：逆相固相の充填剤の違いによる溶出挙動の確認

PAHsの損失要因が、固相からの溶出力不足であるかどうかの確認を行うため、溶出挙動の確認を行った。アセトン/ヘキサン (50:50) 5 mLでコンディショニングした、InertSep HLB FF(200 mg/6 mL)、InertSep PLS-2(265 mg/6 mL)、EZ Cartridge RP-1、InertSep C18-ENV(500 mg/6 mL)へPAHs16成分の標準試料を負荷し、アセトン/ヘキサン (50:50) 5 mLにて溶出した。得られた溶出液を1 mL以下となるように溶媒を除去した後、内部標準試料を添加し、1 mLに定容したものをGC/MSで測定した。結果として、4種の固相カラムで回収率に差は見られず、問題無く溶出できていることが確認された(Fig.3)。

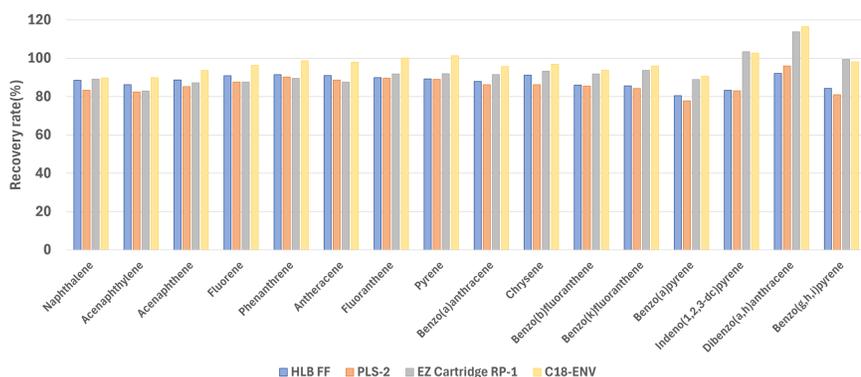


Fig.3 Elution Results Using InertSep HLB FF, InertSep PLS-2, EZ Cartridge RP-1, and InertSep C18-ENV

検討②：試料水への溶媒添加による吸着影響防止効果の確認

PAHsは器具や自動化装置のライン吸着を引き起こす可能性があるため、「検討②」では試料ピンの洗い込みをせず、予め試料溶液に有機溶媒を添加することで、器具やラインへの吸着を防ぐことが可能か検討を行った。試料水の前処理は吸引マニホールドを用いてFig.1のとおり行った。

使用する固相カラムは試料に有機溶媒を添加しても対象成分を強く保持することが可能な保持力の高いInertSep HLB FFを採用し、超純水に対し、10%、15%、20%となるようアセトンを添加した。その後、PAHsの標準品を5 μg/Lとなるよう添加し、回収試験を行った。試料水の通水時には、吸引マニホールドとサンプルラインチューブを使用した。結果をFig.4へ示す。

結果として、15%のアセトンを添加した場合は、対象とした16成分のPAHsについて、70~120%の回収率を得られることが確認された。10%のアセトンを添加した場合、GC/MSのリテンションタイムがBenzo(k)fluoranthene以降の化合物において、回収率が70%以下となった。一方、20%のアセトンを添加した場合、それらの成分については、吸着影響を受けず良好な回収率が得られていたが、Naphthaleneの回収率が低下した。これは、アセトン濃度が高すぎたことによる固相からの破過と考えられる。

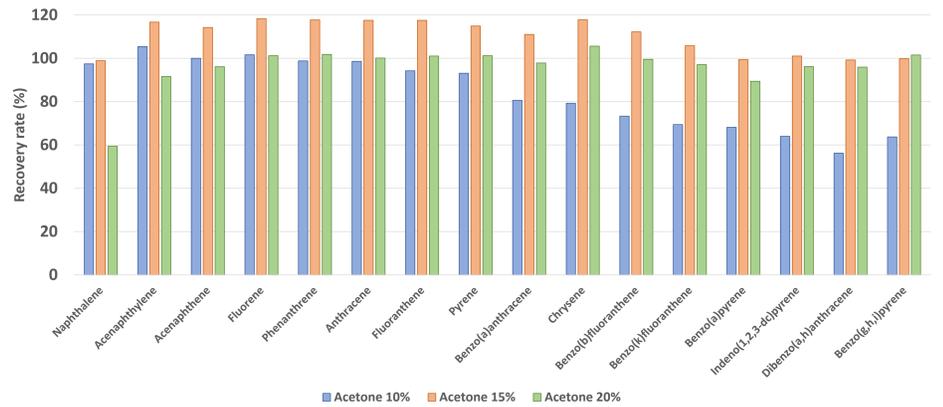


Fig.4 The Effect of Amount of Acetone Added for Each Sample of Water (10%, 15%, 20%) on the Recovery Rate of PAHs in InertSep HLB FF

検討③：全自動固相抽出装置を用いたPAHsの添加回収試験

「検討②」の結果を踏まえ、InertSep HLB FFを用い、850 mLの精製水に対し150 mLのアセトンとPAHsの標準品が5 μg/Lとなるよう添加した試料水を作製し、InertSep HLB FFを用いて添加回収試験を行った。前処理は全自動固相抽出装置 アクアトレースASPE899を使用してFig.1のとおり行った。得られた結果をFig.5へ示す。結果として、対象とした16成分のPAHsについて、70~120%の回収率が得られた。

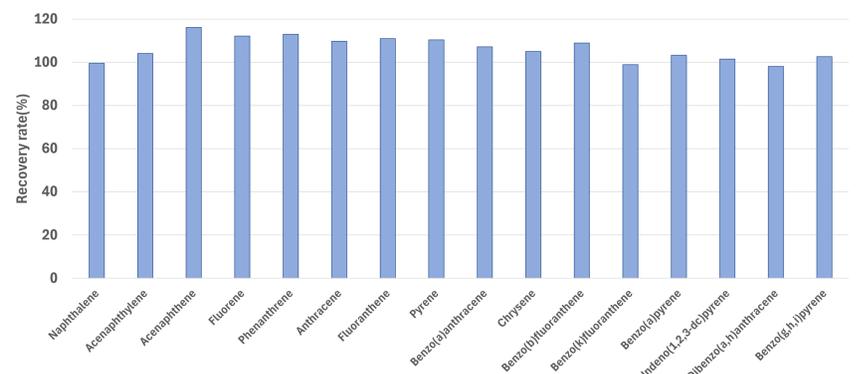


Fig.5 Results of PAHs recovery test using fully automated solid-phase extraction system ASPE899 (n = 5)

結論

器具、容器や自動化装置のラインへの吸着性が高いとされるPAHsを固相抽出処理する場合、試料水に15%のアセトンをあらかじめ添加し、InertSep HLB FFを用いることで、吸着損失を防ぎながら自動固相抽出処理を行うことが可能であった。

本検討によって、容器の洗い込み作業をせずに、自動で前処理を行うことができる可能性が示唆されたため、作業効率化の観点から有用であると考えられる。また、GC/MSのキャリアガスは水素で行ったが、ヘリウムと同等の感度が得られることも確認できたため、水素ガスでの運用も可能であると考えられる。

今後は、河川水などの環境水を用いて、検討を行う予定である。

参考文献

EPA Method 525.2 : Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry

EPA Method 550.1 : Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection