

キャピラリトラップサンプラ、 サーマルセパレーションプローブ、 Agilent 5975T LTM GC/MS を用いた 空気中の化合物の 迅速なフィールドサンプリング

アプリケーションノート

著者

Suli Zhao
Agilent Technologies, Inc.
Shanghai 200131
China

概要

アジレントは、フィールドでのガスサンプリングを数秒間から数分間で実行できる、Snifprobe 技術に基づく画期的なキャピラリトラップサンプラ (CTS) を開発しました。ガスサンプルをキャピラリトラップカラムに吸着した後、サーマルセパレーションプローブ (TSP) を使用して、サンプルをガスクロマトグラフィ (GC) 注入口のキャピラリカラムに脱着します。これは揮発性 (VOC) 化合物と半揮発性 (SVOC) 化合物の両方の分析に適しています。

はじめに

フィールドで空気中の対象化合物をすばやくサンプリングできる優れたメソッドと持ち運びが容易なデバイスの開発が常に求められており、その必要性はますます高まっています [1]。空気中のサンプルには、大気汚染、食品および飲料中の香料、化粧品、化学処理、加工原料の排出ガス、見えない爆発物、依存性薬物、化学兵器など、さまざまな発生源があります。

アジレントは、フィールドでのガスサンプリングを数秒間から数分間で実行できる、SnifProbe 技術 [1] に基づく画期的な CTS を開発しました。CTS ではミニポンプを使用して、空気中の化合物を吸着する短いキャピラリカラムに空気を通します。ここには 20 mm のトラッピングカラムを 6 本同時に接続することができます。このハンドヘルド設計とサンプリング速度は、フィールドでのサンプリングと測定に最適です。



Agilent Technologies

TSP は、CTS を使用して捕集したサンプルを直接脱着するために使用します。各コレクションキャピラリは、ディスポーザブルマイクロバイアルに入れ、このマイクロバイアルを TSP 内に置きます。これを、Agilent 5975T LTM GC/MS の加熱したスプリット/スプリットレス注入口に挿入します。この結果、トラッピングカラムから脱着した化合物は、迅速かつ効果的に GC インジェクタに入ります。TSP を使用することで、離れた場所では実施が難しく、誤差が生じる可能性があった、多くの時間とコストが必要な手動によるサンプルクリーンアップが不要になります。

5975T LTM GC/MS は、ラボ品質の結果をフィールドにもたらす唯一の可搬式 GC/MS システムです。CTS を TSP および 5975T LTM GC/MS ソリューションと組み合わせると、フィールドにおける空気中の微量化合物の幅広い測定に最適なシステムとなります。このアプリケーションノートでは、空気中の VOC および SVOC の測定にこのシステム構成を使用する方法について説明します。

実験方法

試薬および標準

このアプリケーションノートで使用したすべての標準と試薬は、中国で購入したバーム油を除き、Supelco から取得しました。標準は、1 µL または 10 µL の液体サンプルを加え、静的希釈ボトル技術を使用して、1-L ガラスボトル中で空気により希釈しました。すべてのトラップカラムは、同じタイプのアジレントカラムから切断しました。

装置

このメソッドは、スプリット/スプリットレス注入口、空気中のサンプル捕集用の CTS (p/n G1181A)、およびサンプル脱着用のスプリット/スプリットレス注入口に取付けた TSP (p/n G4381A) を使用した 5975T GC/MS システム上で開発しました。表 1 に装置の条件を示します。

サンプル前処理

標準は、前述のように前処理しました。ガスのサンプリング用にアダプタカバーを各標準ボトルの開口部の上に配置しました。2 m³ の溶媒キャビネットも微量ガスの供給元として使用しました。溶媒蒸気の残留レベルを分析して、CTS が微量の溶媒蒸気を吸着し、脱着する能力を確認しました。キャビネットには、CTS サンプリングによって変化しない一定濃度の溶媒蒸気があるものと仮定しました。すべてのサンプリングは室温で行いました。

表 1. CTS および GC/MS の分析条件

CTS	
サンプリングポンプレート	VOC および SVOC 分析では 60 mL/min
サンプリング時間	VOC および SVOC 分析では 1 分間
GC の分析条件	
ガードカラム	分析カラムと同じ液相を使用した 0.5 m のカラム、インジェクタに接続
分析カラム	VOC 分析: カスタム部品番号 100-2000LTM として注文した 20 m × 0.18 mm、1.0 µm カラム (p/n G3900-63010) を使用した DB-624 LTM モジュール SVOC 分析: 10 m × 0.18 mm、0.18 µm カスタマイズカラムを使用した DB-5MS LTM モジュール
注入量	1 µL
注入口温度	220 °C
注入モード	スプリット、10:1、TSP を使用
LTM 温度プログラム	35 °C で 4 分間保持、 15 °C/min で 35~240 °C、 240 °C で 0.33 分間保持
インターフェース温度	200 °C
キャリアガス	ヘリウム、0.7 mL/min の定流量
トランスファーライン温度	230 °C
MS の条件	
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
イオン化	EI モード
スキャンモード	フルスキャン、 <i>m/z</i> 30–300
EMV モード	ゲイン係数
ゲイン係数	5.00
EM 電圧	1,450 V
溶媒待ち時間	0.2 分間

結果と考察

トラッピングカラムの選択

Agilent CTS では Wall Coated Open Tubular (WCOT) または Porous Layer Open Tubular (PLOT) カラムを使用します。GC カラムの理論により、カラム径が大きくなり、カラム膜が厚くなるほど、カラム容量は大きくなります。膜厚 5 μm の内径 0.32 mm の WCOT カラムの容量は 5,000 ng で、良好な定量と予測可能な直線範囲を提供します。最適な容量を得るためには、WCOT カラムでは膜厚 3 μm 以上、PLOT カラムでは 10 μm 以上のワイドポアまたはメガポアカラム (内径 0.32 mm または 0.53 mm など) を推奨します。

溶質と相の極性の適合が最適なときに最大の容量が得られます。この理由により、高揮発性化合物のトラップに最適な HP-PLOTQ カラム (内径 0.53 mm、膜厚 20 μm) と、SVOC に最適な HP-5 カラ

ム (内径 0.53 mm、膜厚 5 μm) の両方を使用して VOC をトラップしました。この 2 種類のカラムを同じ CTS に同時に取り付け、ポンプレート 24 mL/min、1 分間で VOC 蒸気と SVOC 蒸気の混合物を使用しました。 m/z 91 のイオンを使用して高揮発性芳香族化合物を測定し、 m/z 180 イオンを使用してトリクロロベンゼンなどの低揮発性化合物を測定しました。図 1 は、HP-5 カラムが低揮発性化合物を高い効率でトラップし、HP-PLOTQ カラムが高揮発性化合物を高い効率でトラップする傾向があることを示しています。

トラッピングカラムは、再利用する前にコンディショニングし、GC インジェクタ内で脱着することができるため、すべてのカラムをキャリアオーバーなしに繰り返し使用することができます。新しいカラムと長期間使用していなかったカラムは、GC インジェクタ内で 1~2 分間コンディショニングし、すべてのバックグラウンドを軽減する必要があります。

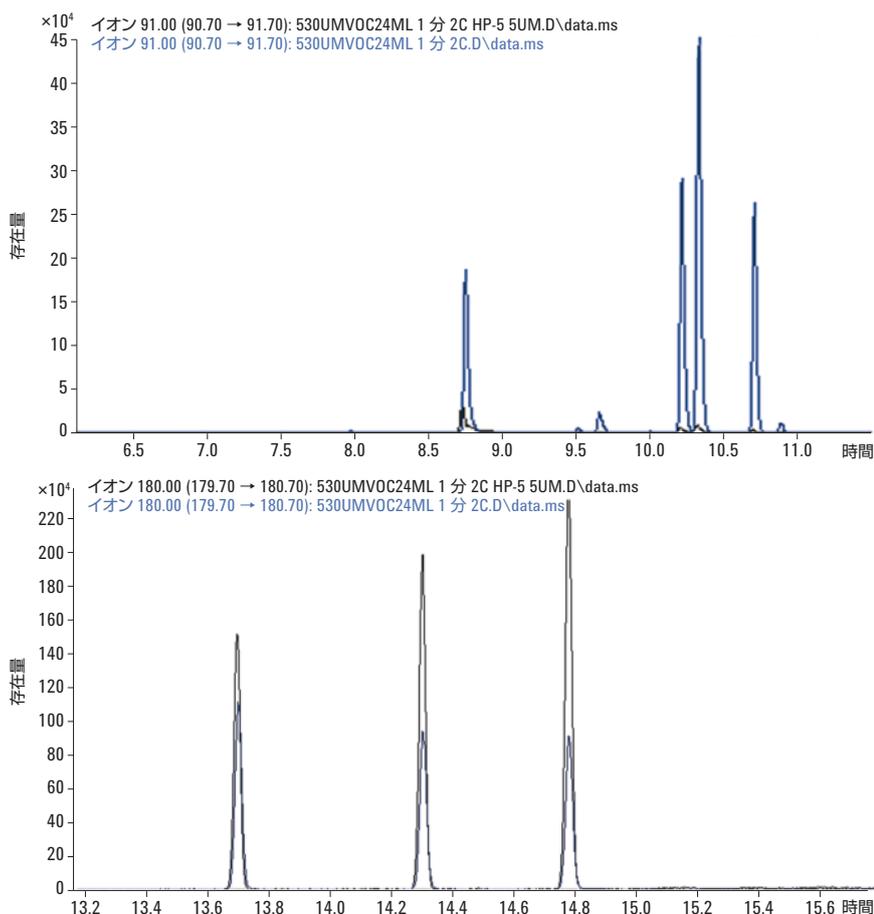


図 1. 上: m/z 91 イオンを高揮発性化合物の代表的な化合物として使用したときの抽出イオンクロマトグラム (EIC)。下: m/z 180 イオンを低揮発性化合物の代表的な化合物として使用したときの EIC。青のトレースは HP-PLOTQ カラム、黒のトレースは HP-5 カラムです。

膜厚の影響

トラッピングカラムの膜厚の影響を確認するために、膜厚 20 μm および 40 μm の PLOT カラムを 5 種類の VOC 混合物の分析で使用しました。両方のカラムで類似したトラッピング効率が得られました (図 2)。ガスサンプルは、さまざまな溶媒の保存に使用していた 2 m³ の溶媒キャビネットから取りました。トルエンの液体注入を GC/MS のキャリブレーションに使用したところ、キャビネット内のトルエンガス濃度は約 10 ng/mL でした。

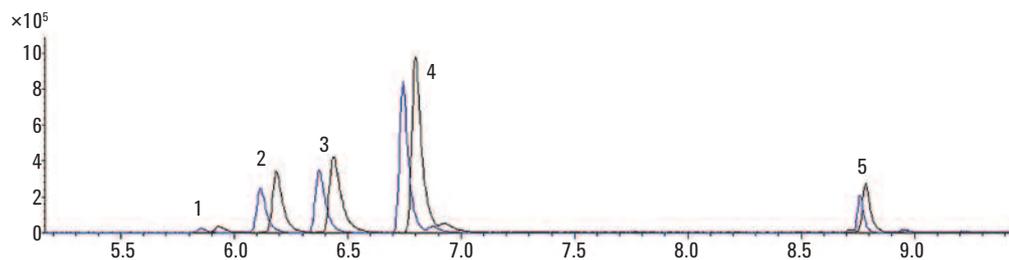


図 2. PLOT Q (内径 0.53 mm、膜厚 20 μm (青のトレース) および 40 μm (黒のトレース)) カラムを接続した CTS を使用した 5 種類の VOC の分離。1.酢酸エチル、2. トリクロロメタン、3.シクロヘキサン、4.ベンゼン、5.トルエン

VOC 混合物の分析

29 種類の VOC の混合物、EPA8260 を使用して、VOC 分析における CTS の有効性をテストしました。表 2 に、CTS で Pora PlotQ (内径 0.53 mm、膜厚 20 μm) カラム を使用して分析した VOC の名前を示します。濃度 1,000 μg/mL の VOC 標準溶液 10 μL を 1 L ボトルに注入し、1 時間室温で平衡化させ、最終的なガス濃度を 10 μg/L にすることで、29 種類の VOC のガスサンプルを前処理しました。

表 2. CTS をトラップに使用した空気サンプルで分析した 29 種類の VOC

番号	名前	CAS	R.T (分)	番号	名前	CAS	R.T (分)
1	塩化ビニル	75-01-4	?	16	テトラクロロエテン	127-18-4	9.3210
2	1,1-ジクロロエチレン	75-35-4	3.1590	17	ジブromokロロメタン	124-48-1	9.5576
3	塩化メチレン	75-09-2	3.9107	18	クロロベンゼン	108-90-7	10.1414
4	trans-1,2-ジクロロエチレン	156-60-5	4.4108	19	エチルベンゼン	100-41-4	10.2509
5	cis-1,2-ジクロロエチレン	156-59-2	5.8366	20	m,p-キシレン	108-38-3	10.3588
6	クロロホルム	67-66-3	6.2494	21	o-キシレン	95-47-6	10.7412
7	1,1,1-トリクロロエタン	71-55-6	6.4341	22	スチレン	100-42-5	10.7474
8	四塩化炭素	56-23-5	6.6204	23	ブromホルム	75-25-2	10.9203
9	ベンゼン	71-43-2	6.8522	24	1,4-ジクロロベンゼン	106-46-7	12.374
10	1,2-ジクロロエタン	107-06-2	6.8718	25	1,2-ジクロロベンゼン	95-50-1	12.7285
11	トリクロロエチレン	79-01-6	7.5366	26	1,2,4-トリクロロベンゼン	120-82-1	13.695
12	1,2-ジクロロプロパン	78-87-5	7.7579	27	1,3,5-トリクロロベンゼン	108-70-3	14.296
13	ブromジクロロメタン	75-27-4	8.0400	28	ヘキサクロロブタジエン	87-68-3	14.473
14	トルエン	108-88-3	8.7996	29	1,2,3-トリクロロベンゼン	87-61-6	14.770
15	1,1,2-トリクロロエタン	79-00-5	9.1850				

CTS は塩化ビニルを除くすべての VOC を捕捉しました (図 3)。TSP を使用した CTS 注入では、これらの条件でシャープなピークが生成されます。たとえば、ベンゼンの半値幅は 0.12 秒間です。CTS は低揮発性化合物について高いトラッピング効率を持っていますが、揮発性の高い化合物ではトラッピング効率は低くなります。これは、高揮発性化合物は吸着速度が遅く、トラップ後にすばやく脱着するからです。TSP を高い注入温度 (220 °C) で使用しました。これが、非常に揮発性の高い化合物の損失の原因になった可能性があります。

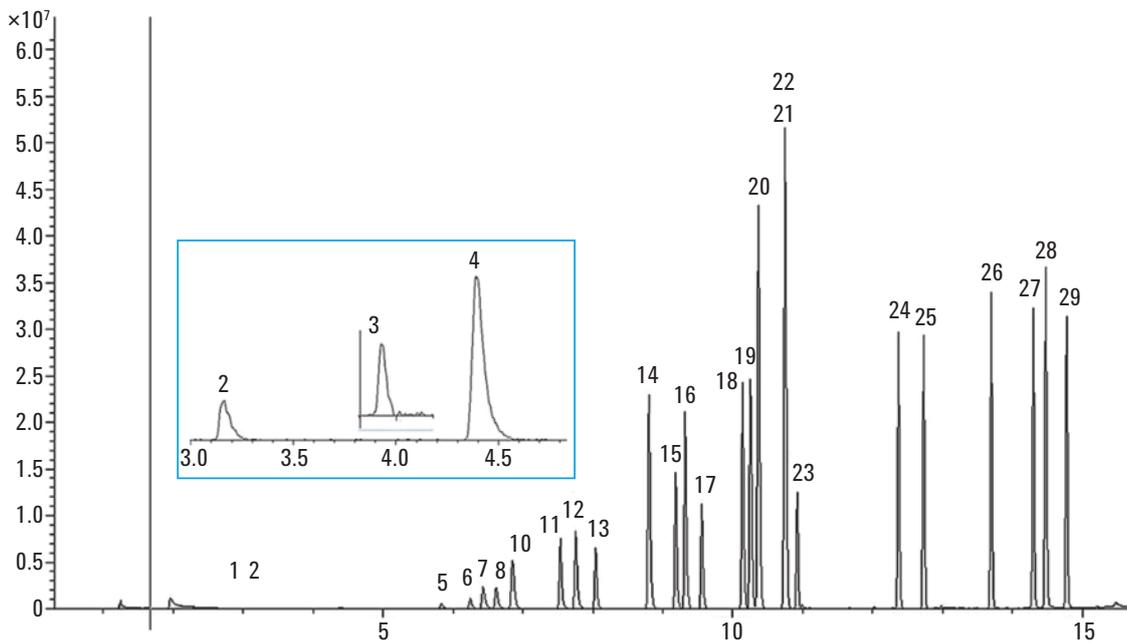


図 3. ベースライン分離を示す 29 種類の VOC 混合物の分離の全イオン電流 (TIC) トレース。塩化ビニルだけが CTS に吸着せず、検出されませんでした。挿入図は、TIC では小さすぎて見えない化合物 2、3、4 (1,1-ジクロロエチレン、塩化メチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン) の拡大図です。低いノイズとベースライン分離に注目してください。

その他のガスおよび蒸気サンプルの分析

CTS は、他の種類の化合物の効率的なトラップにも使用できます。図 4 に、3 本の HP-5 (0.53 mm、膜厚 5 μm) トラッピングカラムを使用し、空気中 0.5 ng/L の農薬、b-ヘキサクロロシクロヘキサン (BHC) の 4 つの異性体の効率的なトラップを示します。バーム油蒸気を 3 本の HP-PLOT Q (0.53 mm、膜厚 20 μm) カラムを使用して

トラップし、分析して、香料分析における CTS メソッドの有効性を確認しました (図 5)。サンプルは、1 滴のバーム油を 1-L ボトルに入れて 1 時間平衡化させ、CTS を使用してボトルのヘッドスペースをサンプリングすることで前処理しました。表 3 に、このメソッドを使用して検出し、AMDIS NIST EPA ライブラリを使用して同定した主な成分を示します。

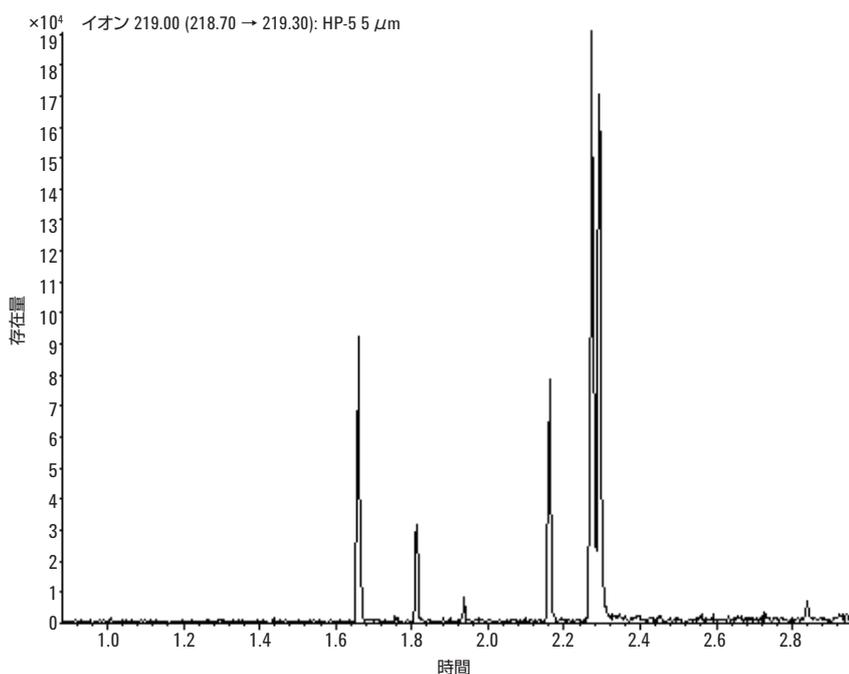


図 4. HP-5 (内径 0.53 mm、膜厚 5 μm) トラッピングカラムを使用した、空気中の b-ヘキサクロロシクロヘキサン (BHC) 異性体の 0.5 ng/L 混合物の EIC

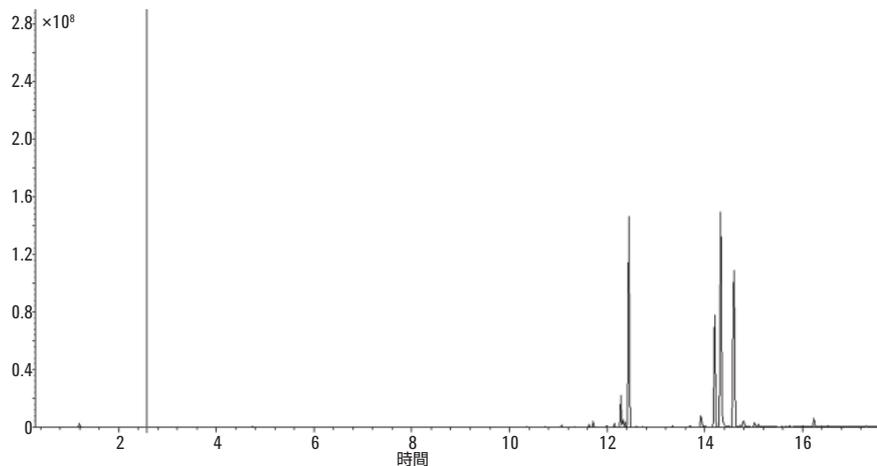


図 5. CTS を使用してトラップしたバーム油蒸気 の TIC

表 3. バーム油の主成分

RT (分)	成分
11.0763	α -ピネン
11.106	エタノール、2-プトキシ-
11.3381	カンフェン
11.7192	ビスクロ[3.1.1]ヘプタン、6,6-ジメチル-2-メチレン-、(1S)-
12.0134	ベンズアルデヒド
12.0461	3-カレン
12.1523	1,3-シクロヘキサジエン、1-メチル-4-(1-メチルエチル)-
12.2814	リモネン
12.4517	ユーカリプトル
12.6063	シクロヘキセン、1-メチル-4-(1-メチルエチリデン)-
13.4428	ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン、1,3,3-トリメチル-
13.9245	フェニルエチルアルコール
13.9471	ボルネオール
14.2096	カンファー
14.3403	メントール
16.241	オイゲノール

結論

キャピラリトラップサンブラ (CTS) は、フィールド分析での便利で効率的な使いやすいガスサンブラとして使用することができます。このサンブラは、簡単に入手できる適切なトラッピングカラムを使用することで、揮発性化合物に広く適用することができます。CTS をサーマルセパレーションプローブ (TSP) や可搬式の Agilent 5975T LTM GC/MS と結合すると、VOC、SVOC、その他の化合物向けのフィールド分析に理想的な高感度分析システムが実現します。

参考文献

1. A. Gordin and A. Amirav, "SnifProbe: new method and device for vapor and gas sampling." *J. Chromatogr.A* 903, 155-172 (2000).

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web 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。

本資料に記載の情報、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. 2013

Printed in Japan

January 14, 2013

5991-1519JAJP



Agilent Technologies