



TDTS 16

環境大気中のアセチレンからトリメチルベンゼンまでの炭化水素類の冷媒不要オンライン 24 時間モニタリング

概要

このアプリケーションノートでは、大気中に含まれる揮発性物質ときわめて揮発性の高い炭化水素（「オゾン先駆物質」）からなる複雑な混合物のオンラインモニタリングにおける加熱脱着システムのバリデーションについて説明します。

背景

都市部の大気中に含まれる揮発性炭化水素は、都市部のスモッグの主成分の1つである地表のオゾンの生成に寄与していると考えられています。問題となる化合物はアセチレン（エチン）からトリメチルベンゼンまでで、その揮発性はさまざまに異なり、一般に「オゾン先駆物質」と呼ばれています。こうした化合物のおもな排出源は、自動車の排気ガスとされています。最近の欧州および米国の規則 1,2 では、すべての主要都市中心部でターゲット化合物を 24 時間監視し、交通量の多い時間帯と汚染レベルの高さ（おもな化合物はベンゼン、トルエン、キシレン、1,3-ブタジエンなど）の関連性を特定およびモニタリングすることが求められています。継続的なリアルタイムモニタリングをおこなえば、地域産業における排出事例に関する知見を得ることができます。また、風向きや降水量、温度といった気候条件の影響をモニタリングすることも可能です。

はじめに

UNITY 2 Air Server はコスト効率の良いシステムで、空気や純気体中に含まれる複数の微量揮発性有機化合物 (VOC) の 24 時間スペシエーション測定に対応することができます。このシステムは、フロー制御式の自動サンプリング機能と、冷媒不要の濃縮技術を兼ね備えています。標準的な GC および GC/MS 技術との連結が可能で、遠隔地のフィールドなどでの無人分析に対応できるように設計されています。

簡単に説明すると、サンプルの空気は、制御された流速で、電気冷却式の吸着剤充填フォーカシングトラップに

直接吸引されます。液体冷媒は必要ありません。オプションのメンブレンドライヤーを使えば、水などの低分子量の極性成分を選択的に除去することができます。これにより、未知物質による影響を低減し、MS 検出の代わりに FID を使用することが可能になります。

サンプリングの流速は、電子マスフローコントローラとポンプにより制御されます。これらの装置は、汚染を避けるために、フォーカシングトラップの下流に位置しています。すべてのサンプリングパラメータは、ユーザーによる設定が可能で、分析メソッドの重要な要素としてシステムソフトウェアによりモニタリングされます。サンプル採取後、フローパスはキャリアガスでパージされます。これにより、キャリアオーバーを防ぎ、フォーカシングトラップに残存する酸素を除去します。その後、トラップを 100 °C/min 近いスピードで急速に加熱し、保持された分析対象物を高濃度の蒸気群としてキャピラリカラムに注入します。この移動をスプリットレスで実施すれば、最高の感度が得られます。トラップの脱着が完了したら、トラッピング温度まで再冷却および平衡化され、前回サンプルの分析中に、次のサンプルの採取が開始されます。UNITY 2 Air Server では、最低 3 つのサンプルチャンネル（通常はサンプル、参照、ブランク）を自動で切り替え、ユーザーの要件に応じてリモート操作でシステムのキャリブレーション/バリデーションをおこなうことができます。8 チャンネルバージョンも用意されています。

このアプリケーションノートでは、欧州規則で規定された 27 のオゾン先駆物質と、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、イソブレン（採用したガス標準中に存在）のオンラインモニタリングにおけるこのシステムのバリデーションについて説明します。表 A1（付録参照）では、30 の化合物をすべて紹介しています。このメソッドの開発にあたっては、24 時間無人で操作できるシステムの必要性を考慮しました。そのためには、冷媒不要の操作が必要不可欠です。また、1 時間ごとにサンプルを採取し、できる限り長い時間をサンプリングに割ける機能も求められます。さらに、0.5 ppb 未満 (0.1 ppb が理想的) の検出下限も求められます。

理想的なフォーカシングトラップの定義

このアプリケーションでは、トラップの設計と充填が多くの理由から重要となります。ナローボア設計の UNITY 2 トラップ (図 1) なら、真のスプリットレス操作が可能です。そのため、サンプル全体を GC システムへ移動させ、低濃度化合物の感度を高めることができます。ナローボア設計では、溶出の早い化合物で最高のピーク形状も得られます (図 2)。



図 1: フォーカシングトラップの設計。ナローボアアウトレットと長い吸着剤ベッドに注目してください

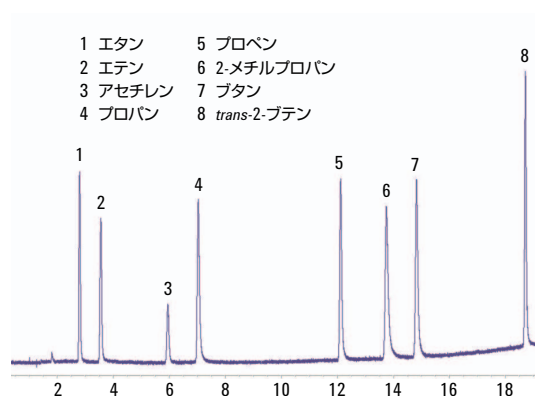


図 2: キャリブレーションガス標準試料 500 mL のスプリットレス注入で得られたクロマトグラム

吸着剤の選択も重要です。選択によっては、揮発性のきわめて高い化合物の保持力を高めることができます。これにより、採取するサンプル量を増やし、より低い濃度まで検出することが可能になります。

実験手法

(a) ブレークスルー試験

TD :

プレパージ時間:	1 分
サンプリングレート:	25 mL/min
サンプリング時間:	条件により異なる
コールドトラップ:	U-T1703P-2S (オゾン先駆物質)
コールドトラップ低:	-30 °C
コールドトラップ高:	325 °C
コールドトラップホールド:	5 分
フローパス温度:	80 °C

GC :

カラム:	Agilent J&W GS-GasPro、 30 m × 0.32 mm
GC プログラム:	40 °C (6 分保持)、20 °C/min で 40~200 °C (1 分保持)

(b) 2 カラム Deans スイッチ GC システム

TD :

プレパージ時間:	2 分
サンプリングレート:	25 mL/min
サンプリング時間:	条件により異なる
コールドトラップ:	U-T1703P-2S (オゾン先駆物質)
コールドトラップ低:	-30 °C
コールドトラップ高:	325 °C
コールドトラップホールド:	5 分
フローパス温度:	80 °C

GC/FID :

注入口圧力:	44.9 psi
中間点圧力:	21.26 psi
GC オープンプログラム:	30 °C (12 分保持)、5 °C/min で 30~170 °C、15 °C/min で 170~200 °C
スイッチング時間:	17.5 分
FID 温度:	250 °C
空気流速:	400 mL/min
H ₂ 流速:	40 mL/min

結果と考察

(a) ブレークスルー試験

すべての C_2 炭化水素は、揮発性の高い化合物です。アセチレン (エチン) の沸点は $-84\text{ }^\circ\text{C}$ で、捕捉はきわめて困難です。液体冷媒を用いずに定量的に保持するためには、コールドトラップの吸着剤とフォーカシング温度を注意深く選択する必要があります。イギリス国立物理学研究所 (テディントン、英国) の作成した ppb レベルの認定ガス標準試料を用いて、「オゾン先駆物質」のコールドトラップについて、定量的保持上限 (ブレークスルーボリューム) を決定する実験をおこないました。導入するガス標準試料のボリュームを段階的に増やし、サンプルボリュームに対して検出器レスポンスをプロットしたグラフを作成しました。

図 3 は、アセチレンについて、キャリブレーションガスのサンプリングボリュームに対してピーク面積をプロットしたグラフを示しています。この図から、サンプリングしたガス量が 1.5 L でも、直線性にずれがないことがわかります。このことは、ブレークスルーが無視できる程度であることを示しています。

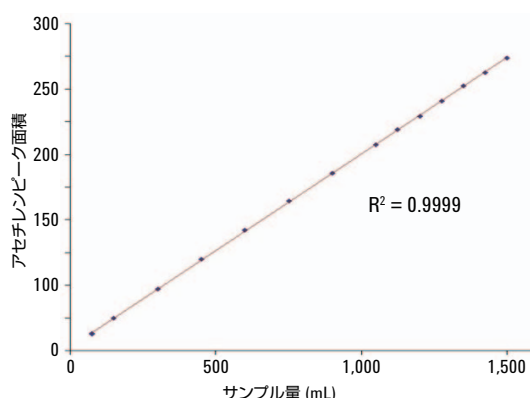


図 3: アセチレンのサンプリングボリュームとピーク面積のプロット。画像提供: Ecole des Mines de Douai

(b) 2 カラム Deans スイッチ GC システム

ここまでのすべての試験では、 $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm i.d.}$ Agilent J&W GS-GasPro カラムを使用しました。残念ながら、このカラムでは標準混合試料中の C_4 および C_5 成分を完全に分離することができませんでした。これらの成分の分離能を高めるためには、Deans スイッチを備えた 2 カラムシステムを用いる必要がありました (概略図を図 4 に示しています)。

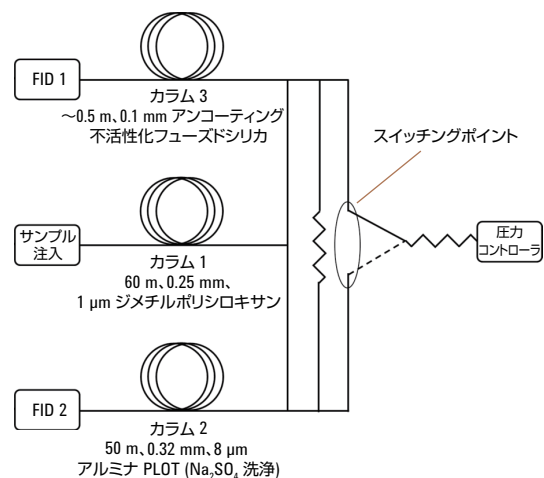


図 4: 2 カラムオゾン先駆物質分析システムの概略図

脱着装置のフォーカシングトラップからの流出物は、すべて $40\text{ }^\circ\text{C}$ でジメチルポリシロキサンカラムへ運ばれます。 $C_2 \sim C_5$ の成分は、この温度ではこのカラムで分離されず、1 次カラムから溶出すると、Deans スイッチを経由して、アルミナ PLOT カラムへ移動します。分析の最初の 17.5 分間は、1 次カラムと 2 次カラムのあいだにある Deans スイッチは、この方向に設定されています。17.5 分以降では、1 次カラムから溶出するすべての化合物は C_6 以上のもので、良好に分離されています。その後、Deans スイッチが切り替わり、1 次カラムからの流出物を不活性化アンコーティングフューズドシリカリンクともう 1 つの FID へ移動させます。

これ以降は、2 つのクロマトグラムが並行して生成されます。1 つはジメチルポリシロキサンカラム (FID 1 とラベル) から送られる C_6 以上の化合物のクロマトグラム、もう 1 つはアルミナ PLOT カラム (FID 2 とラベル) から送られる $C_2 \sim C_6$ 化合物のクロマトグラムです。

図 5 は 2 カラムシステムを用いたキャリブレーションガス分析のプロット、図 6 は同じシステムを用いた 56 成分の US EPA オゾン先駆物質混合物のプロットを示しています。

TDTS 16
ページ 4 / 10

- | | | | | |
|-------------|---------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 1 エタン | 7 アセチレン | 13 1,3-ブタジエン | 19 ベンゼン | 25 m- および p-キシレン |
| 2 エテン | 8 trans-2-ブテン | 14 trans-2-ペンテン | 20 2,2,4-トリメチルペンタン | 26 m- および p-キシレン |
| 3 プロパン | 9 1-ブテン | 15 1-ペンテン | 21 n-ヘプタン | 27 o-キシレン |
| 4 プロペン | 10 cis-2-ブテン | 16 2-メチルペンタン | 22 トルエン | 28 1,3,5-トリメチルベンゼン |
| 5 2-メチルプロパン | 11 2-メチルブタン | 17 イソブレン | 23 オクタン | 29 1,2,4-トリメチルベンゼン |
| 6 n-ブタン | 12 ペンタン | 18 n-ヘキサン | 24 エチルベンゼン | 30 1,2,3-トリメチルベンゼン |

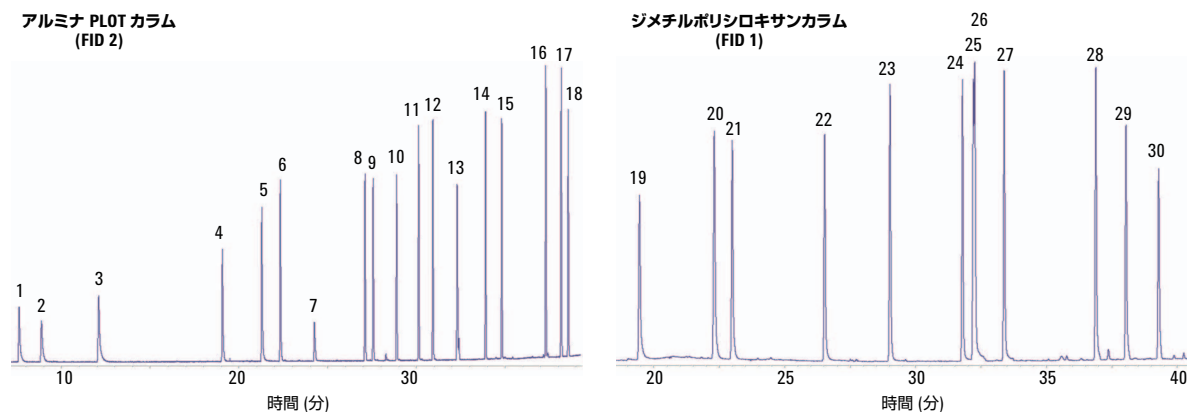


図 5 : 2 カラム分析システムで得られた ppb レベル 30 成分キャリブレーション標準試料 (NPL が作成) のクロマトグラム。
すべての化合物の濃度は 3.83~4.16 ppb で、各化合物の不確かさは ± 0.08 ppb です

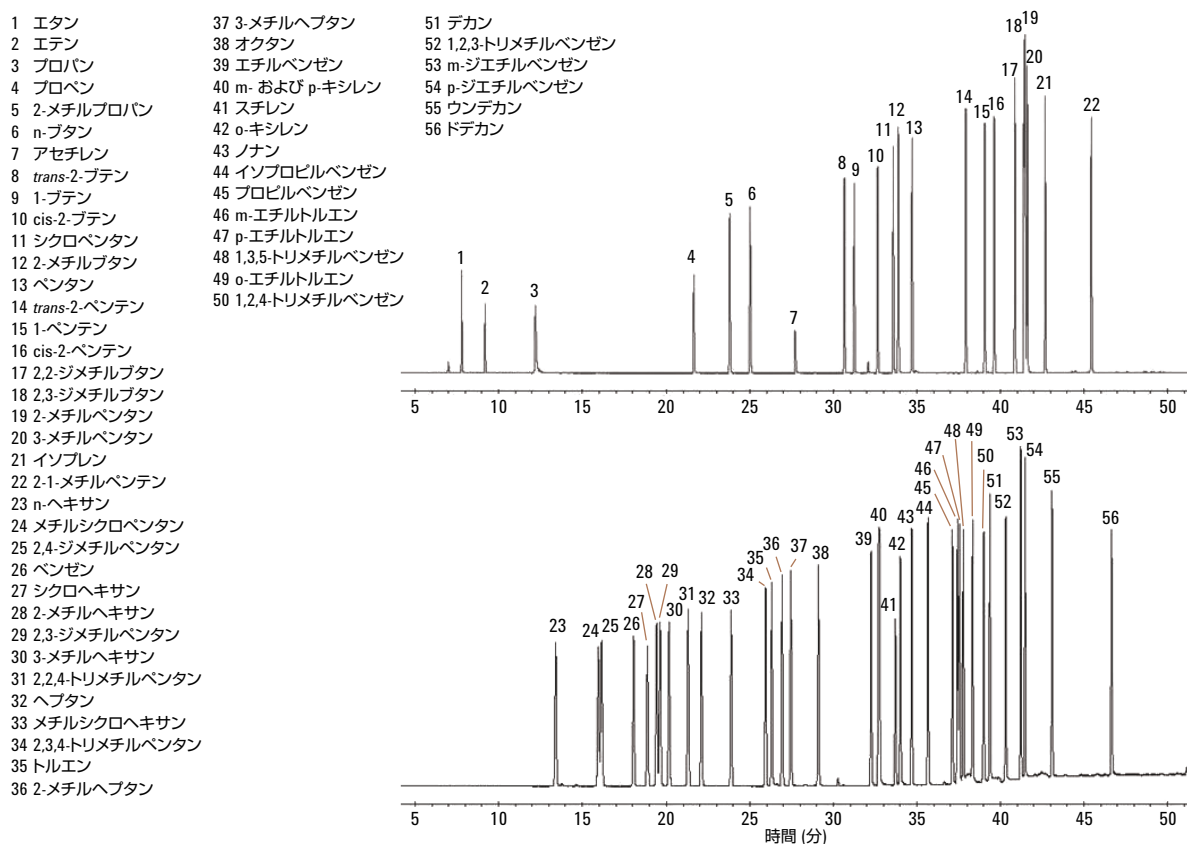


図 6 : 2 カラム分析システムで得られた ppb レベル 56 成分キャリブレーション標準試料 (US EPA) のクロマトグラム。
データ提供 : ITC、韓国

リテンションタイムの再現性

2 カラム設定の性質上、リテンションタイムの安定性は、システムの圧カバランスと関連付けることができます。UNITY 2 Air Server に電子キャリアガスコントロール (ECC) 機能を追加すれば、両方のカラムで安定したリテンションタイムが得られます。表 A1 および A2 (付録参照) に、30 成分標準試料に含まれる化合物の相対標準偏差を示しています。ジメチルポリシロキサンカラム (C₆ 以上の化

合物) の値は 0.01 % 程度、アルミナ PLOT カラム (C₂~C₆ の化合物) の値は 0.04~0.32 % の範囲内でした。

信頼性評価 – マルチポイントキャリブレーション

システムの信頼性を確保するためには、厳密な試験を実施する必要があります。図 7 は、2 カラムシステムを用いてオゾン先駆物質キャリブレーション標準試料 500 mL を 5 回繰り返して分析した結果を示しています。

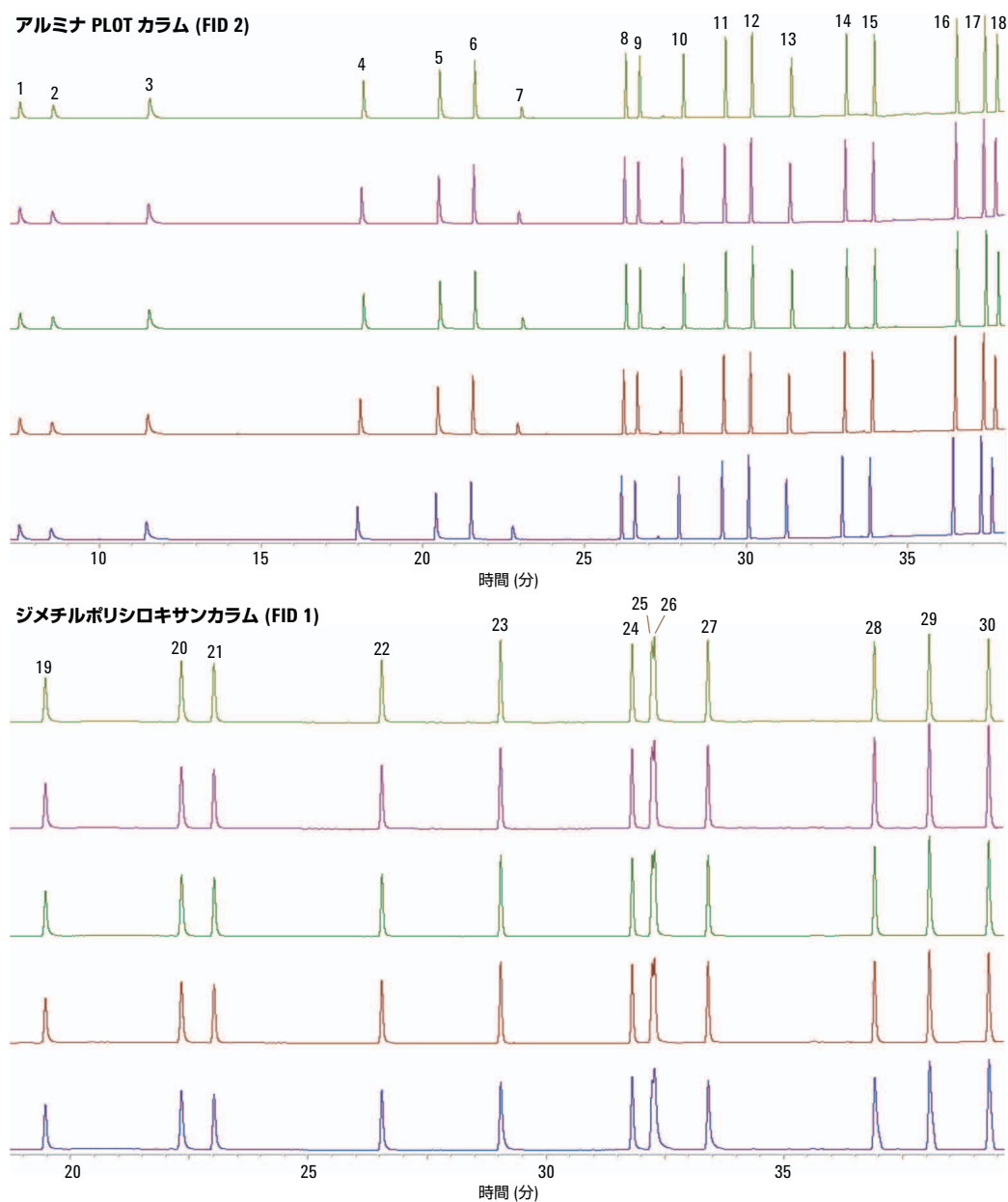


図 7: ガス標準試料 500 mL をスプリットレスガス注入した繰り返し分析

図からもわかるように、繰り返し分析の結果はほぼ同一ですが、その点を数的に確認するために、5 ポイント検量線を作成し、各濃度で 5 回繰り返し分析を実施しました (付録の表 A3 参照)。ほぼすべての相対標準偏差が 1% を下回り、メソッドの信頼性が実証されました。

その後、各繰り返し分析をプロットし、直線性を導出しました。対応する R^2 値を表 A4 (付録参照) に示しています。データの 98% 以上で、0.99 以上の R^2 値が得られました。この結果は、キャリブレーションの信頼性を示しています。

フランス基準 NF T90-2103 では、厳密な適合度試験に従って、キャリブレーションデータとシステムを試験する手法が定められています。この研究では、この F-試験手法を用いて、5 つの 5 ポイント実験キャリブレーションと理論上のキャリブレーションを比較し、分散が均一と仮定しました。臨界値 (F_{crit}) は、F がその値を超えるとこの仮定が成り立たなくなる値に対応しています。このケースでは、リスクレベル 1% で 4.103 です。

表 1 に、各化合物の F-値を示しています。いずれも F_{crit} を下回っていることから、キャリブレーションは許容範囲内といえます。

検出下限/定量下限

2 カラムシステムを用いた場合の標準試料 500 mL のシグナル/ノイズ比は、4 ppb までの軽質炭化水素で 250:1、4 ppb までの n-ブタン以上の化合物で 350:1 程度です。最小検出シグナルを 3:1 と仮定し、空気サンプル 500 mL の概算検出/定量下限値を、以下のように算出しました。

$C_2 \sim C_3$ の炭化水素:

検出: 0.05 ppb、定量: 0.1 ppb

C_4 以上の炭化水素:

検出: 0.03 ppb、定量: 0.06 ppb

化合物	算出した F-値
エタン	3.738
エテン	2.063
プロパン	1.172
プロペン	3.422
2-メチルプロパン	0.132
n-ブタン	3.149
アセチレン	3.199
trans-2-ブテン	0.178
1-ブテン	0.466
cis-2-ブテン	1.713
2-メチルブタン	0.373
ペンタン	0.417
1,3-ブタジエン	0.388
trans-2-ペンテン	1.036
1-ペンテン	0.309
2-メチルペンタン	0.433
イソブレン	1.221
n-ヘキサン	1.855
n-ヘプタン	1.456
ベンゼン	0.495
1,2,4-トリメチルペンタン	0.279
オクタン	1.333
トルエン	1.267
エチルベンゼン	2.322
m-キシレン	3.186
p-キシレン	
o-キシレン	2.381
1,3,5-トリメチルベンゼン	2.813
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.952
1,2,3-トリメチルベンゼン	3.958

表 1: 算出した F-値

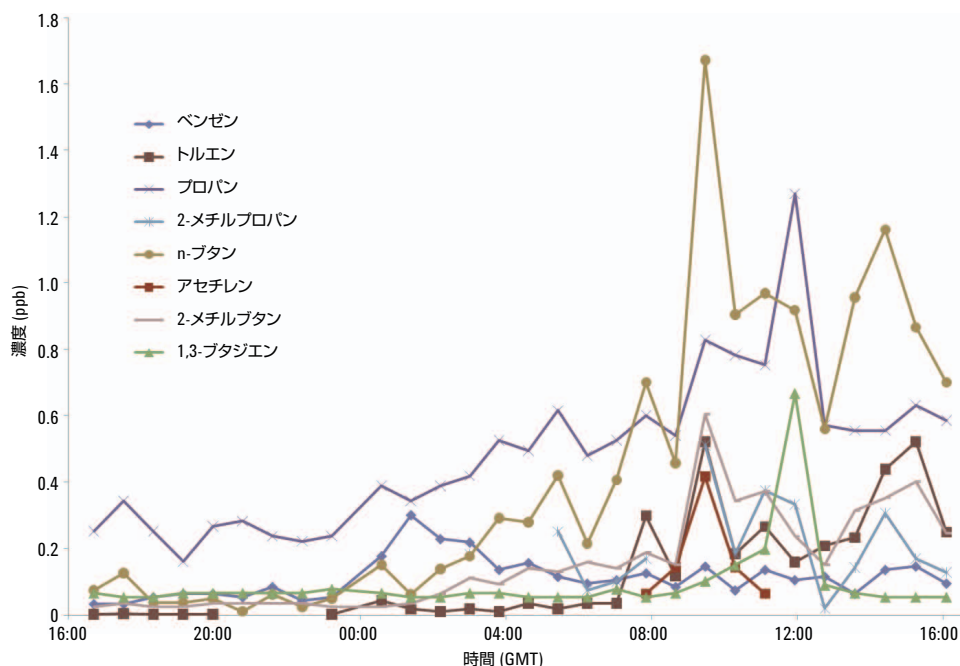


図 8：一部炭化水素の日内プロフィール。交通量の多い時間帯と少ない時間帯の違いが明らかに示されています

郊外大気モニタリング

無人フィールド分析におけるアナライザ性能を検証しました。分析実施場所は木々の生い茂ったやや田舎の地域で、平日は交通量が多く、週末は交通量がきわめて少なくなります。図 8 に、日曜 16:40 から月曜夜までの各化合物の日内プロフィールを示しています。週末と平日の違いが明らかに見てとれます。

ほとんどの炭化水素は、交通量の少ない時には低濃度でしたが、交通量がピークとなる時間帯に急速に増加しました。これらのデータは試験の終了間近に採取したもので、良好な分析性能が維持されていたことを示しています。重要なポイントは、試験中、ユーザーによる操作が必要なかった点です。また、この比較的クリーンな環境でも、検出下限は満足のいくものでした。

結論

揮発性化合物と揮発性のきわめて高い炭化水素の複雑な混合物のモニタリングにおいて、冷媒不要の信頼性が高い半継続的サンプリングおよび分析システムの性能を実証しました。環境空気中のオゾン先駆物質を定量する場合に、Markes の UNITY 2 Air Server システムが優れた選択肢となることが裏づけられました。

参考文献

1. Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management, Council of the European Parliament, 1996; and its 'daughter' directive, Directive 2000/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air, Council of the European Parliament, 2000. 詳細については <http://ec.europa.eu/environment/air/legis.htm> 参照。
2. Provisions for attainment and maintenance of national ambient air quality standards (US Clean Air Act Amendments of 1990). 詳細については <http://www.epa.gov/air/caa/> 参照。
3. Revision de la norme NF T90-210:Qualite de l' eau. Protocole d' évaluation initiale des performances d' une méthode dans un laboratoire, Association Francaise de Normalisation, 2009.http://www.boutique.afnor.org/NEL5DetailNormeEnLigne.aspx?nivCtx=NELZNELZ1A10A101A107&ts=3162565&CLE_ART=FA160221. で提供。

付録

化合物	リテンションタイム RSD (%) (n = 15)
ベンゼン	0.0090
2,2,4-トリメチルペンタン	0.0122
n-ヘプタン	0.0119
トルエン	0.0123
オクタン	0.0127
エチルベンゼン	0.0121
<i>m</i> -および <i>p</i> -キシレン	0.0131
<i>o</i> -キシレン	0.0133
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.0119
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.0108
1,2,3-トリメチルベンゼン	0.0104

表 A1 : ジメチルポリシロキサンカラム (C₆ 以上の成分) のリテンションタイム安定性

化合物	リテンションタイム RSD (%) (n = 15)
エタン	0.0413
エテン	0.1375
プロパン	0.1695
プロペン	0.2976
2-メチルプロパン	0.1776
n-ブタン	0.1600
アセチレン	0.3204
<i>trans</i> -2-ブテン	0.1644
1-ブテン	0.1552
<i>cis</i> -2-ブテン	0.1360
2-メチルブタン	0.1339
ペンタン	0.1217
1,3-ブタジエン	0.1558
<i>trans</i> -2-ペンテン	0.1013
1-ペンテン	0.1145
2-メチルペンタン	0.1008
イソブレン	0.0972
n-ヘキサン	0.1313

表 A2 : アルミナ PLOT カラム (C₂~C₆ の成分) のリテンションタイム安定性

化合物	レスポンス RSD (%) (n = 5)				
	250 mL	375 mL	500 mL	625 mL	750 mL
エタン	0.8	0.4	0.3	0.4	0.9
エテン	0.6	0.4	1.2	1.2	0.5
プロパン	0.3	2.0	1.4	1.5	1.6
プロペン	0.7	0.3	0.2	0.7	0.6
2-メチルプロパン	1.0	0.8	0.5	0.3	0.5
n-ブタン	1.3	0.8	0.5	1.2	0.6
アセチレン	3.4	2.9	2.2	3.5	0.8
<i>trans</i> -2-ブテン	0.7	0.5	0.4	0.3	0.6
1-ブテン	0.4	0.9	0.8	0.9	1.9
<i>cis</i> -2-ブテン	0.5	0.6	0.2	0.5	0.4
2-メチルブタン	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
ペンタン	0.5	0.3	0.4	0.3	0.4
1,3-ブタジエン	0.9	0.9	0.8	0.5	0.4
<i>trans</i> -2-ペンテン	0.8	0.5	0.2	0.3	0.4
1-ペンテン	0.5	0.5	0.2	0.4	0.4
2-メチルペンタン	1.2	0.5	0.6	0.7	0.6
イソブレン	0.7	0.4	1.0	0.4	0.3
n-ヘキサン	0.3	0.4	0.5	0.4	0.5
ベンゼン	0.8	0.5	0.6	0.6	0.5
2,2,4-トリメチルペンタン	0.2	0.4	0.5	0.5	0.6
n-ヘプタン	1.0	0.4	0.7	0.7	0.9
トルエン	0.8	0.8	0.6	0.9	1.2
オクタン	1.1	1.2	1.0	1.4	1.4
エチルベンゼン	0.5	1.0	1.2	0.9	2.1
<i>m</i> -および <i>p</i> -キシレン	1.3	0.3	0.5	2.8	0.4
<i>o</i> -キシレン	3.8	2.2	2.1	2.9	3.2
1,3,5-トリメチルベンゼン	1.9	1.2	4.3	3.1	1.3
1,2,4-トリメチルベンゼン	5.5	1.7	1.8	2.0	2.7
1,2,3-トリメチルベンゼン	4.5	1.6	2.3	2.5	2.0

表 A3 : 5 種類のサンプル量における 30 成分ガス標準試料の再現性

化合物	キャリブレーション 1	キャリブレーション 2	キャリブレーション 3	キャリブレーション 4	キャリブレーション 5
エタン	0.9999	0.9997	1.0000	0.9997	0.9997
エテン	0.9996	0.9997	0.9984	0.9989	0.9998
プロパン	0.9998	0.9991	0.9987	0.9998	0.9999
プロペン	1.0000	0.9999	0.9998	0.9997	0.9997
2-メチルプロパン	0.9999	1.0000	0.9999	0.9999	0.9999
n-ブタン	0.9996	0.9995	0.9996	0.9997	0.9998
アセチレン	0.9994	0.9973	0.9992	0.9897	0.9911
<i>trans</i> -2-ブテン	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1-ブテン	0.9999	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
<i>cis</i> -2-ブテン	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2-メチルブタン	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
ペンタン	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1,3-ブタジエン	0.9999	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
<i>trans</i> -2-ペンテン	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
1-ペンテン	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2-メチルペンタン	1.0000	1.0000	0.9999	0.9998	0.9999
イソブレン	0.9997	0.9999	0.9999	1.0000	0.9998
n-ヘキサン	0.9999	1.0000	0.9999	0.9998	0.9999
ベンゼン	0.9997	1.0000	0.9999	1.0000	0.9999
2,2,4-トリメチルペンタン	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
n-ヘプタン	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000	1.0000
トルエン	1.0000	0.9999	1.0000	0.9998	1.0000
オクタン	0.9999	1.0000	1.0000	0.9999	1.0000
エチルベンゼン	0.9993	0.9998	1.0000	0.9996	0.9995
<i>m</i> - および <i>p</i> -キシレン	0.9934	0.9992	0.9995	0.9998	1.0000
<i>o</i> -キシレン	0.9996	0.9988	0.9990	0.9985	0.9998
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.9994	0.9967	0.9916	0.9850	0.9860
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.9991	0.9927	0.9994	0.9986	0.9957
1,2,3-トリメチルベンゼン	0.9945	0.9998	0.9968	0.9901	0.9992

表 A4 : 5 ポイントキャリブレーションの 5 回繰り返し分析の R² 値

詳細

本書に記載されたデータは典型的な結果です。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

Published July 19, 2013

5991-2823JAJP