



加熱脱着 (TD) 技術サポート

ノート 47: 加熱脱着 GC/MS と リテンションタイムロックデータベースを用いた 埋立地ガス化合物の分析

キーワード:

VOC、指令、コンプライアンス、同定

はじめに

家庭ごみや産業ごみが廃棄される埋立地では、そうしたごみの成分や分解プロセスにより、さまざまな臭気や毒性をもつ揮発性有機化合物 (VOC) が経時的に生成されます。埋立地に関する最近の欧州指令 (1999/31/EC) では、埋立地へのごみ廃棄に関与する地方当局が以下の措置をとるよう定めています。指令の内容は、以下のとおりです。

- 埋立地を有害、無害 (局地的)、非稼働のいずれかに分類しなければなりません。
- すべての埋立地について、モニタリング要件が以下のように定められています。
 - 浸出物の量と組成。
 - 地下水および近隣の河川 (適用される場合) の水の組成。
 - バルクガス (CO₂、CH₄、O₂ など) のモニタリングについては、埋立地の稼働中は毎月、使用後の期間は 6 か月ごとに実施すること。他のガスについても、必要に応じてモニタリングすること (以下参照)。
 - 臭気と粉塵の放出を最小限に抑えること。「非稼働」の埋立地を除くすべての埋立地で、少なくとも年 1 回、必要に応じてそれ以上の回数で優先汚染物質 (表 1 参照) のモニタリングをおこなうこと。優先汚染物質のほとんどは揮発性有機化合物 (VOC) です。

- 英国では、環境庁により、この指令のモニタリング要件を遵守した標準サンプリングおよび分析プロトコルが策定されています。このプロトコルでは、2 ベッドシルコスチール吸着剤チューブへのポンプドサンプリングと、それに続く TD-GC/MS 分析が規定されています。その他の欧州各国でも、コンプライアンスプロトコルが策定されています。

目的

表 1 に記載した 20 種類のターゲット化合物に加えて、埋立地ガスには数百種類の VOC やその他の気体が含まれることがあります。そのため、各ターゲット化合物をサンプリングおよび分析し、存在の有無を明確に測定することのできる、完全な分析メソッド (加熱脱着 - ガスクロマトグラフィ - 質量分析 (TD GC/MS)) の開発が求められています。Markes ULTRA-UNITY TD システムの独自機能と Agilent 6890 GC 5973 MS、Chemstation ソフトウェアを組み合わせれば、以下のことを実現できます。

- 一般的な埋立地ガスのチューブサンプリングプロトコルの開発
- 20 種類のターゲット化合物の分析に対応できる TD メソッドの開発
- 時間対質量比で最大限の化合物分離が可能な GC/MS 分析メソッドの開発
- リテンションタイムロック (RTL) メソッドの作成
- RTL ターゲット化合物データベースの作成

1) 塩化ビニル (毒性)	11) 1,2-ジクロロエテン (毒性)
2) 1,3-ブタジエン (毒性)	12) 1,1-ジクロロエタン (毒性)
3) メチルメルカプタン (臭気)	13) プロピルメルカプタン (臭気)
4) クロロエタン (毒性)	14) テトラクロロメタン (毒性)
5) 1-ペンテン (臭気)	15) ベンゼン (毒性)
6) フラン (毒性)	16) トリクロロエテン (毒性)
7) エチルメルカプタン (臭気)	17) ブチルメルカプタン (臭気)
8) 1,1-ジクロロエテン (毒性)	18) ジメチルジスルフィド (臭気)
9) ジメチルスルフィド (臭気)	19) 酪酸エチル (臭気)
10) 二硫化炭素 (臭気) (毒性)	20) 2-プトキシエタノール (毒性)

表 1: 優先毒性化合物および臭気化合物

実験手法

サンプリング

埋立地ガスはその性質上、加熱脱着 GC (/MS) 分析用の吸着剤チューブにサンプリングしようとする、多くの問題が生じます。

まず、多くのターゲット化合物は化学的に不安定であるため、通常のステンレススチール製吸着剤チューブを使用することはできません。こうしたチューブ内で加熱すると、ターゲット化合物の多くは分解してしまいます。そのため、シリカベースの不活性コーティングで特別に処理されたチューブを使用する必要があります。こうしたチューブでは、きわめて薄い (オングストロームレベル) 不活性コーティングが、チューブのステンレススチール表面に付着しています。チューブのほか、チューブフロントや各吸着剤のあいだで使用される吸着剤保持ガーゼ (金網) も、すべてコーティングされています。こうした不活性チューブでは、サンプリングおよび加熱脱着のプロセスで、不安定な化合物の分解がほとんど、またはまったく生じないことが証明されています (詳細については TDTS 14 を参照)。

ターゲット化合物の種類も、化合物捕捉に使用する吸着剤の選択という点で難問が生じる原因になります。使用する吸着剤は、熱に対して不安定な化合物を損なわないようにするために、完全に不活性なものでなければなりません。また、優先汚染物質で見られるような幅広い揮発性化合物に適応できるものでなくてはなりません。したがって、ベンゼンなどの揮発性の低い化合物の捕捉に適した Tenax TA を、UniCarb (旧 Spherocar) でバックアップする組み合わせを選択しました。UniCarb は強いカーボンモレキュラーシーブ吸着剤で、塩化ビニルなどの揮発性化合物の捕捉に適しています。どちらの吸着剤も不活性で、バックグラウンドのアーチファクトレベルはきわめて低くなっています (Tenax < 1.0 ng、UniCarb < 0.1 ng)。

また、埋立地ガスは湿度がきわめて高く、通常は温度も高いため、チューブで捕捉される水の量が比較的多くなります。そのため、サンプルのブレイクスルーが生じ、一部の揮発性化合物が失われる可能性があります。チューブで捕捉される水の量を減らすためには、サンプル量を 100 mL に制限する必要があります。さらに余分な水分を取り除くために、各チューブをパージして乾燥させる必要があります。サンプルチューブをパージ乾燥させる際には、分析に先立ち、一定量 (このケースでは通常 400 ml 程度) 乾燥した純気体または不活性ガスをチューブのサンプリング側から 50 ml/min 程度の速度で通過させます。乾燥パージの際には、保持される分析対象物のブレイクスルーボリュームを超えないように注意する必要があります。

加熱脱着メソッド

3 段階の加熱脱着メソッドを開発しました (詳細は図 1 を参照)。

2 段階のチューブ脱着メソッドを用いて、不安定な硫黄化合物を低温で脱着してから、残りの化合物を 300 °C で脱着しました。300 °C では、不安定な化合物は一部分解するおそれがあります。

コールドトラップにも Tenax TA と Unicarb を充てんしました。低温トラップは 30 °C に設定しました。これにより、サンプル中に存在する水のほとんどをトラップからパージすることができました。トラップ加熱速度は (デフォルト速度の 100 °C/s ではなく) 40 °C/s としました。これにより、トラップからの化合物放出をより厳密に制御し、不安定な化合物の分解を防ぐことが可能になります。

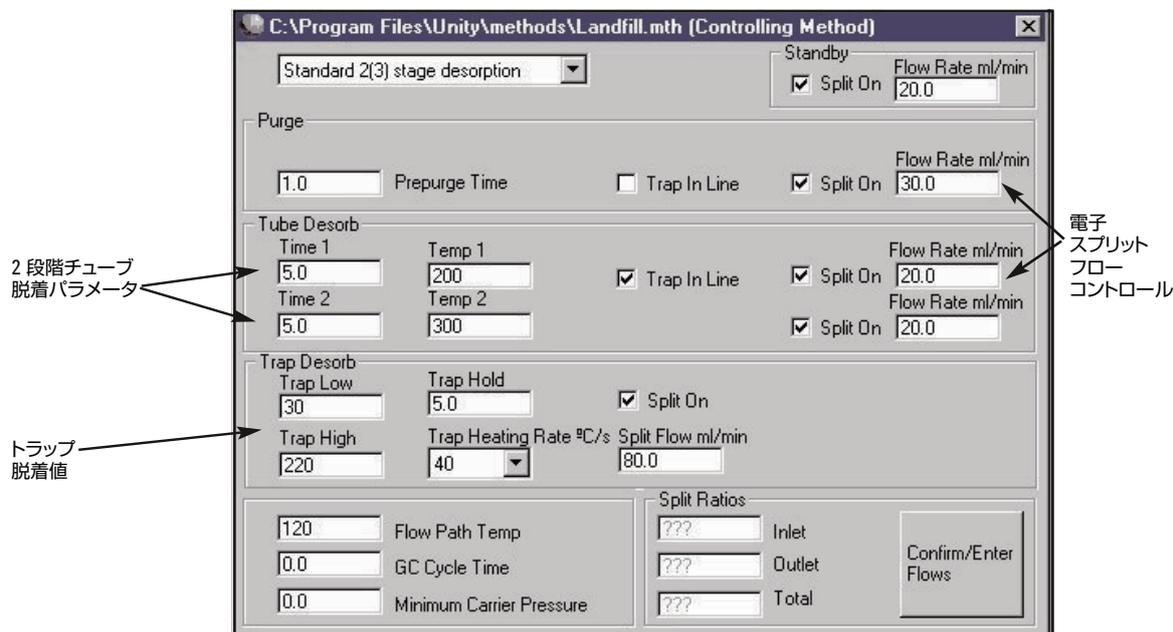


図 1: 加熱脱着メソッド

GC/MS メソッド

カラムについては、揮発性化合物で最適な分離能が得られる 60 m、0.25 mm I.D. 1.4 μm DBVRX カラムを使用しました。GC/MS 条件は以下のとおりです。

キャリアガス：ヘリウム

GC 温度 1： 40 °C

昇温速度： 10 °C/min

GC 温度 2： 225 °C

MS モード： スキャン

質量範囲： 35～260 amu

閾値： 50

スキャン/秒： 3.25

標準混合試料の注入

20 種類のターゲット化合物を含む 50 ppm の液体標準試料を用いて、最適な化合物分離が得られるクロマトグラフィおよび MS メソッドを開発しました (図 2)。完全なクロマトグラフィ分離が不可能な場合は、抽出イオンプロフィールにより化合物を同定しました。今後の定量にも、この方法を用いることができます (図 3)。

不安定なチオールと硫化物を含め、表 1 に記載されたすべての優先毒性化合物および臭気化合物が同定されました (図 4)。

検量線作成ツール (CSLR) を用いて、50 ppm の標準試料を液体として TD チューブに注入し、ULTRA-UNITY システムにロードしました。しかし、埋立地の実際のサンプルは、気体サンプルとして採取されます。この違いがターゲット化合物のリテンションタイムに影響を与えないことを確認するために、メタノール標準試料のヘッドスペースから注入をおこなったところ、ターゲット化合物のリテンションタイムはほぼ同じであることがわかりました (図 5)。

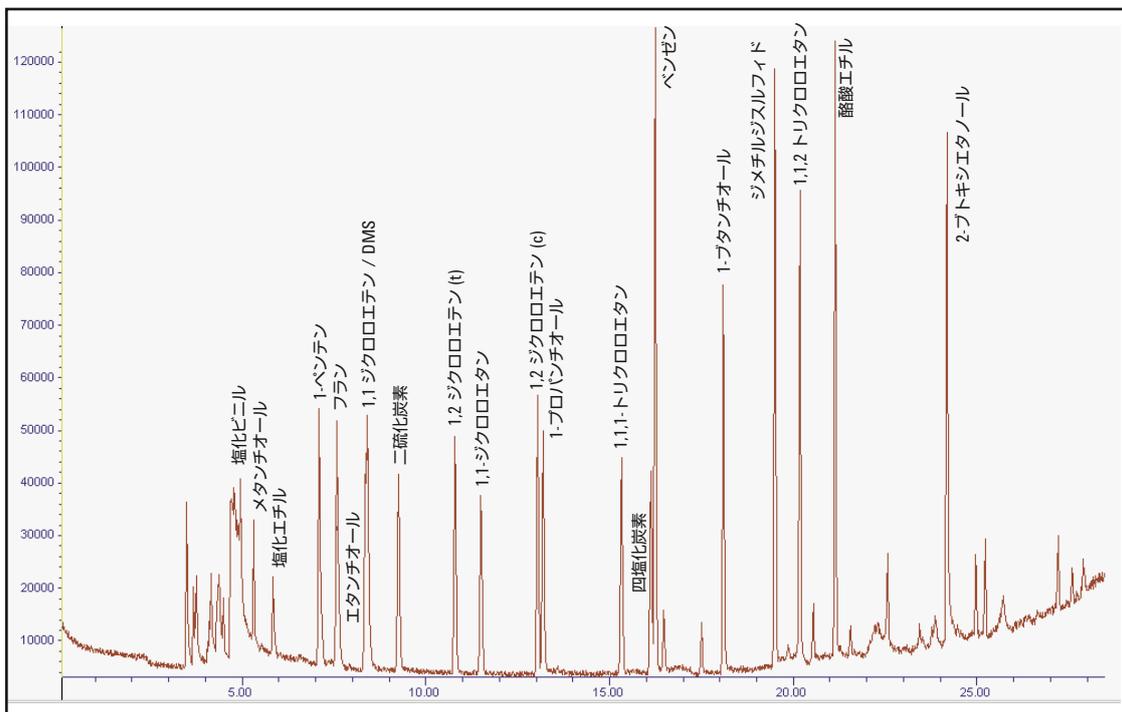


図 2 : 50 ppm 標準混合試料 1 μ l を注入した結果

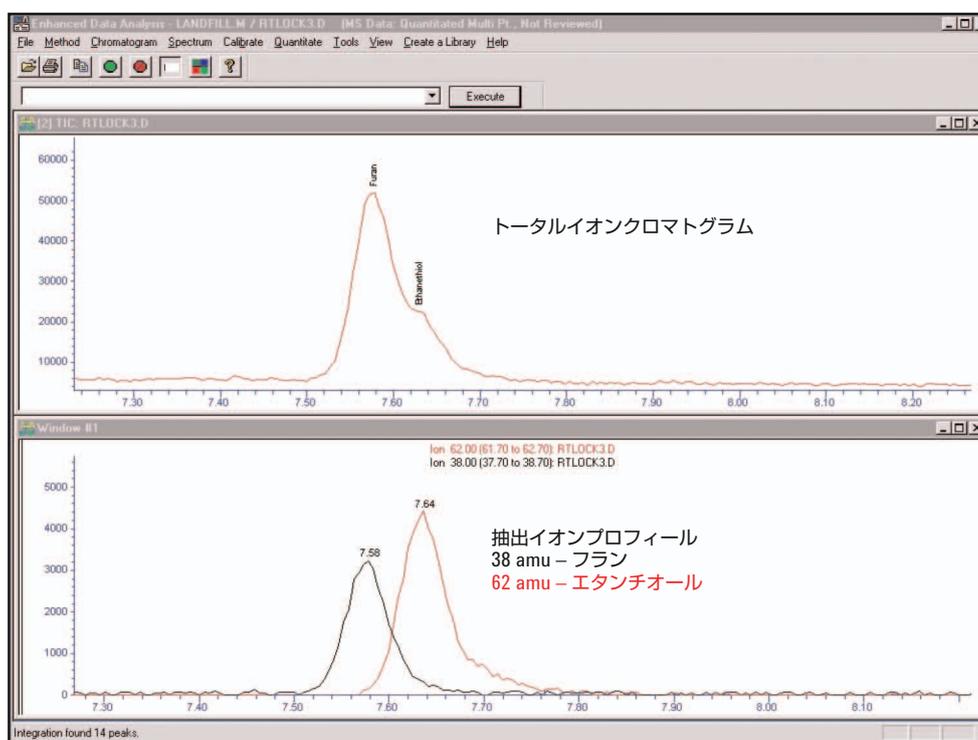


図 3 : フランおよびエタンチオールのトータルイオンクロマトグラムと抽出イオンプロフィール

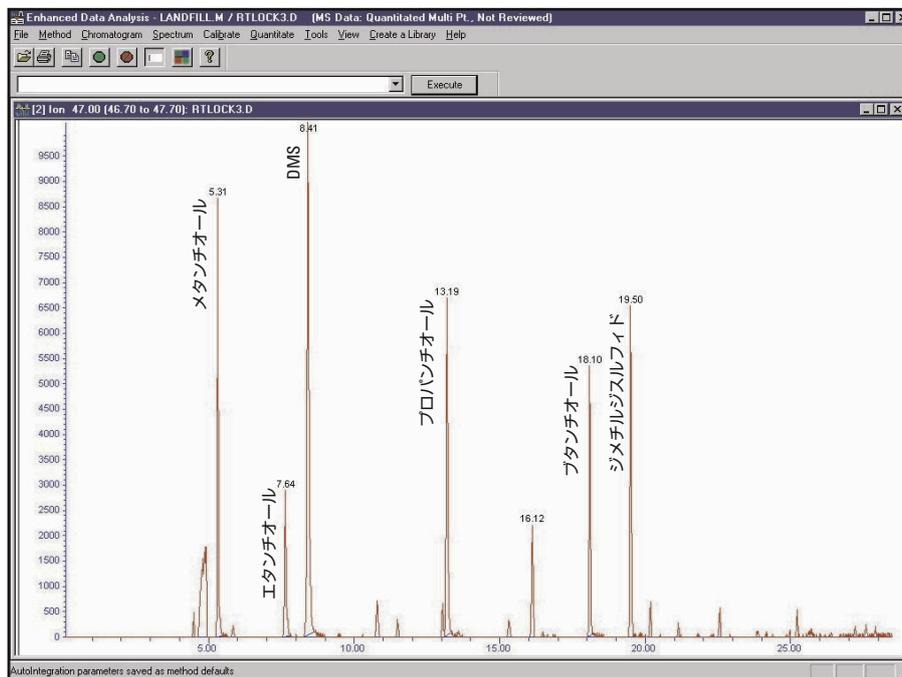


図 4: 47 amu の抽出イオンプロフィール - チオールおよび硫化物

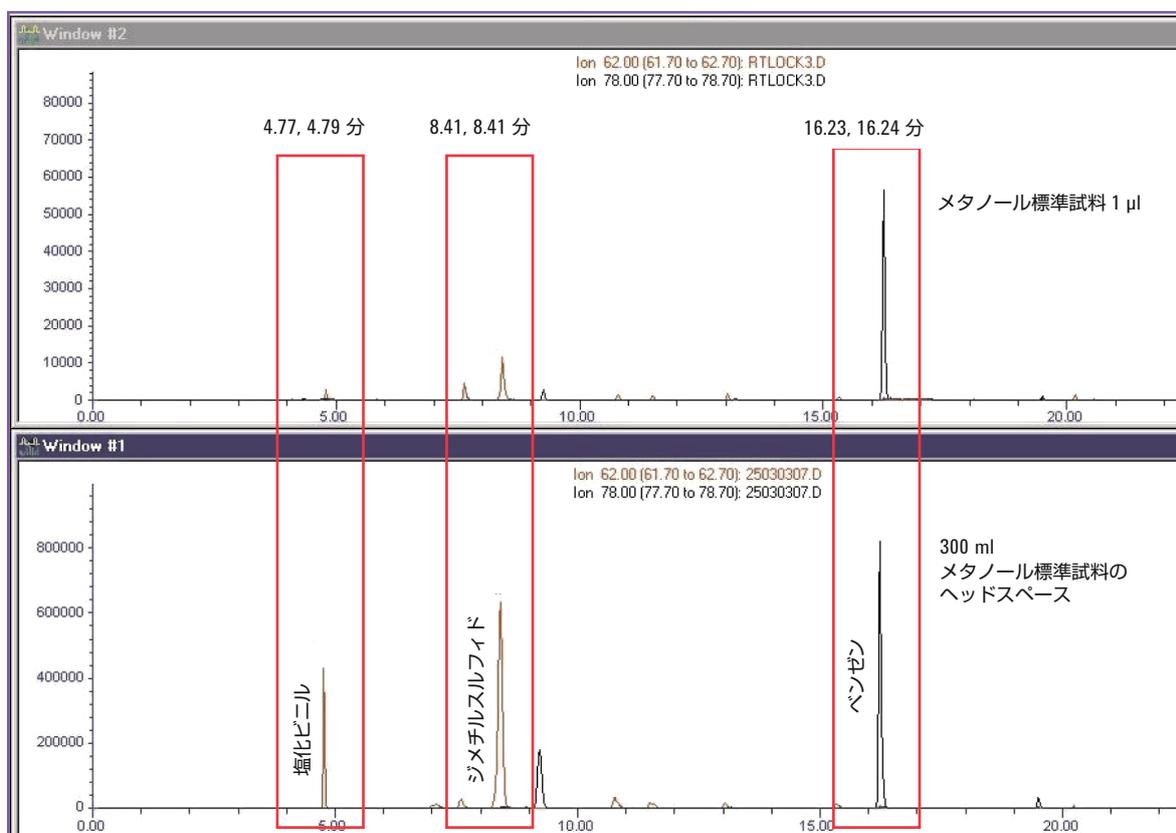


図 5: 液体注入した標準試料とヘッドスペース注入した標準試料の比較

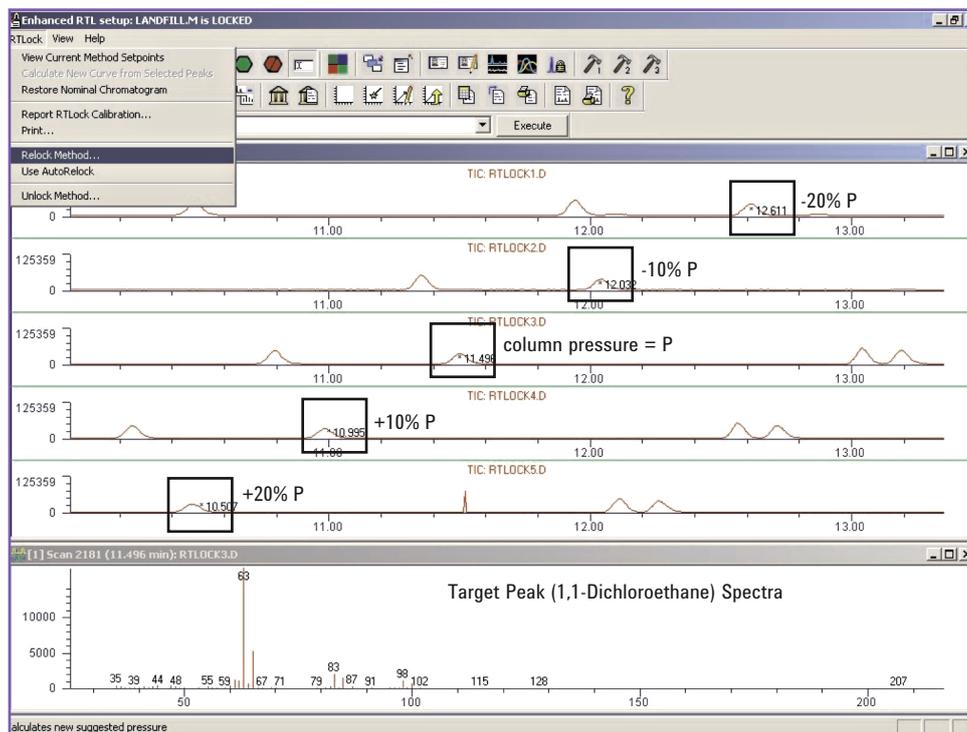


図 6 : 各種キャリアガス圧力で採取した 5 データファイル

化合物同定

標準溶液の各ターゲット化合物について、一般的な MS (PBM) データベースを作成しました。

実際の埋立地ガスサンプルから得られるようなきわめて複雑なクロマトグラムの場合、ターゲットピークが共溶出する化合物に隠れてしまうことがあります。そうした複雑なサンプルでは、各回の GC システム設定におけるキャリアガス圧力の小さな変化により、ターゲット化合物のリテンションタイムがわずかに変動し、明確な同定がさらに困難になる場合があります。

そのため、特定のターゲット化合物の有無を確認するためには、さらなる化合物同定手法が必要とされます。この目的に適うのが、リテンションタイムロックデータベースの作成です。

先ほど同じく 50 ppm の標準試料を用いて、異なるキャリアガス圧力 (± 20%、± 10%、メソッド値) で 5 データファイルを採取し (図 6)、リテンションタイムを圧力に対して校正しました。ターゲットピークを指定し (このケースでは 1,1 ジクロロエタン)、リテンションタイムロックキャリブレーションレポートにあるように、リテンションタイムを定義しました (図 7)。その後、メソッドをターゲットピークのリテンションタイムに対してロックしました。

標準溶液から作成した埋立地 MS ライブラリを RTL ターゲットデータベース (表 2) に変換しました。表 2 では、各ターゲット化合物について、ターゲットイオン、予想されるリテンションタイム、3 つのクオリファイアイオンを記載しています。これらのイオンは、必要に応じてユーザーにより編集することができます。その後、RTL データベースをメソッドに適用しました。

実際の埋立地サンプルの分析

埋立地ガスサンプル 100 mL を、Tenax TA および UniCarb を充てんした吸着剤チューブに吸引し、上述の加熱脱着メソッドを用いて分析しました。クロマトグラムを図 8 に示しています。その後、Chemstation リテンションタイムロックメソッドにより、リテンションタイムロックスクリーンレポートを作成しました。表 3 に、検出されたターゲット化合物を示しています。

この分析のレポートを以下で説明します。レポートには同定ステータスが記載されています。X は明確な一致、? は部分的な一致です。予想されるリテンションタイムと偏差 DRT、ターゲットイオン m/z のおよびレスポンス、部分的 (?) 同定の範囲外のクオリファイアイオン、ライブラリの数値を示す XCR 値も記載されています。XCR 値が低くても、非同定ととらえるべきではありません。正しく

リテンションタイムロッキングキャリブレーションレポート				
リテンションタイムロックメソッド: C:\MSDCHEM\1\METHODS\LANDFILL.M				
リテンションタイムロック較正日: 26 Mar 2003 4:48 pm				
機器: 6890 GC/MS		最大偏差: 66.894 秒		
操作者: Gareth Roberts		RTL カーブ: R = 1.66e+004 A*A - 6.77e+005 A + 7.14e+006		
現時点でメソッドロックはオン				
化合物: 1,1-ジクロロエタン				
リテンションタイムキャリブレーション:				
ファイル	psi 圧力	時間 (分)	スペック Xcor	偏差 (秒)
RTLOCK1.D	17.91	12.611	0.99974	66.894
RTLOCK2.D	20.15	12.032	0.99777	32.178
RTLOCK3.D	22.39	11.496	1.00000	0.000
RTLOCK4.D	24.63	10.995	0.99925	-30.054
RTLOCK5.D	26.87	10.507	0.99830	-59.310
ロックしたリテンションタイムの情報:				
リテンションタイムロックファイル: C:\MSDCHEM\1\METHODS\LANDFILL.M\rtlock\rtlock3.d				
採取日: 26 Mar 2003 4:48 pm				
機器: 6890 GCMS				
操作者: Gareth Roberts				
測定したリテンションタイム: 11.496 圧力: 22.39 (psi)				
ロックしたリテンションタイム: 11.496 圧力: 22.39 (psi)				
** キャリブレーション上限内のロックした RT および圧力 **				
ロック分析スペクトル XCor: 1.0000				
レポート作成: Mon Apr 07 13:51:07 2003				

図 7: リテンションタイムロッキングキャリブレーションレポート

同定されていても、共溶出する非ターゲット化合物の干渉を受け、スペクトル一致度が低くなっている可能性があります。

このレポートから、8 化合物が明確に検出され、5 化合物が存在しないことがわかります。残りの 10 化合物については、サンプル中の有無を確実に判断することは不可能です。こうしたことが起きるのは、「実際の」サンプルが標準試料と比べて複雑であるためです。

スペクトルデコンボリューション (AMDIS) および NIST 検索ソフトウェアを用いた化合物同定の確認をおこなえば、同定結果をさらに確認することが可能です (TDTS 62 参照)。

結論

埋立地ガスに含まれる優先毒性 VOC および臭気 VOC の複雑な混合物の分析に対応できる、完全な加熱脱着 GC/MS メソッドを開発しました。

Markes International 不活性コーティング 2-ベッド吸着剤チューブを用いて、少量 (100 ml) の埋立地ガスサンプルを採取し、分析に先立ってチューブをパージで乾燥させ、過剰な水分を除去しました。

Agilent GC/MS Chemstation の強力な機能により、リテンションタイムロックデータベースを検索して、ターゲット化合物の有無を確認することができました。こうしたマルチレベルの同定確認は、埋立地ガスサンプルなどの複雑な混合物の分析には欠かせない手法です。

AMDIS、NIST などの複数のライブラリ検索アルゴリズムを用いた確認テクニックにより、同定結果をさらに確認することも可能です。

化合物 番号	化合物名	T イオン	予想 RT	Q1	Q2	Q3
1	クロロエテン	62	4.79	27	64	26
2	1,3-ブタジエン	39	5.07	54	53	27
3	メタンチオール	47	5.32	48	45	46
4	塩化エチル	64	5.85	66	49	26
5	1-ペンテン	42	7.10	55	41	70
6	フラン	98	7.58	39	38	40
7	エタンチオール	82	7.64	29	47	34
8	1,1-ジクロロエテン	91	8.36	96	98	63
9	硫化ジメチル	92	8.42	47	45	46
10	二硫化炭素	76	9.26	44	78	77
11	(E)-1,2-ジクロロエテン	61	10.80	96	98	26
12	1,1-ジクロロエタン	63	11.51	65	27	83
13	(Z)-1,2-ジクロロエテン	61	13.05	96	98	63
14	1-プロパンチオール	76	13.20	43	47	42
15	1,1,1-トリクロロエタン	97	15.33	99	61	117
16	四塩化炭素	117	16.13	119	121	82
17	ベンゼン	78	16.24	77	51	50
18	トリクロロエチレン	95	17.63	130	132	97
19	1-ブタンチオール	41	18.10	56	27	90
20	ジメチルジスルフィド	94	19.51	79	45	46
21	1,1,2-トリクロロエタン	97	20.18	83	99	85
2285	酪酸、エチルエステル	71	21.14	43	88	27
2327	2-ブトキシエタノール	57	24.18	45	87	56

表 2: 埋立地 MS ライブラリの RTL ターゲットデータベースへの変換

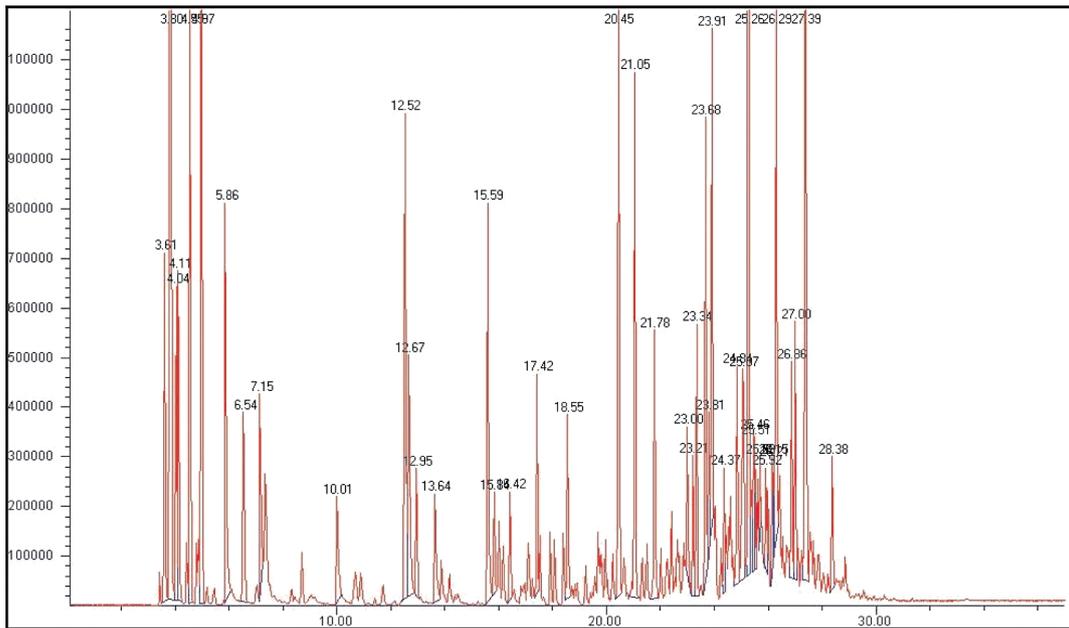


図 8 : 埋立地ガスサンプル 100 mL の分析

	化合物	ステータス	予想 RT	デルタ RT	ターゲット	ターゲットレスポンス	範囲外の Q イオン	XCR
1	クロロエテン	?	4.79	0.008	62	1790570	27,26	0.6
2	1,3-ブタジエン	?	5.07	-0.099	39	2684920 7	54, 53, 27	0.06
3	メタンチオール		5.32		47	-検出されず-		
4	塩化エチル	?	5.85	-0.041	64	118661 6	26	0.64
5	1-ペンテン	?	7.10	0.046	42	301883 0	55, 41, 70	0.06
6	フラン	X	7.58	-0.066	98	289780		0.97
7	エタンチオール		7.64		82	-検出されず-		
8	1,1-ジクロロエテン	?	7.86	-0.050	91	147586	96, 98	0.39
9	硫化ジメチル	X	8.42	-0.094	92	209966		0.82
10	二硫化炭素	X	9.26	-0.078	76	266235		0.98
11	(E)-1,2-ジクロロエテン	?	10.8	-0.099	61	160590	26	0.49
12	1,1-ジクロロエタン	?	11.51	-0.102	63	299526	27	0.97
13	(Z)-1,2-ジクロロエテン	X	13.05	-0.099	61	3006044		0.99
14	1-プロパンチオール		13.20		76	-検出されず-		
15	1,1,1-トリクロロエタン	X	15.33	-0.092	97	79064		0.99
16	四塩化炭素		16.13		117	-検出されず-		
17	ベンゼン	X	16.24	-0.087	78	1570194		0.99
18	トリクロロエチレン	X	17.63	-0.099	95	769325		0.99
19	1-ブタンチオール	?	18.10	-0.021	41	210295	56, 27, 90	0.15
20	ジメチルジスルフィド	X	19.51	-0.099	94	215921		0.98
21	1,1,2-トリクロロエタン		20.18		97	-検出されず-		
22	酪酸、エチルエステル	?	21.14	-0.093	71	6419284	27	0.88
23	2-ブトキシエタノール	?	24.18	-0.131	57	548700	45, 46	0.79

表 3: リテンションタイムロックスクリーンレポート

各アプリケーションは記載された分析条件下で実施されたものです。異なる条件下での分析や、適合しないサンプルマトリックスを用いた分析は、記載された性能に影響を与えることがあります。

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
5991-2825JAJP