



加熱脱着 (TD) 技術サポート

ノート 79 : 大気モニタリング - キャニスターとチューブ それぞれの利点とアプリケーション

キーワード :

環境、有害大気汚染物質、キャニスター、オンラインサンプリング

はじめに

大気中の揮発性 (気相) 有害大気汚染有機物質 (HAPS) は、大気質の指標として、多くの産業環境や都市環境でモニタリングされています。そうした物質は、塩化メチルからヘキサクロロブタジエンやトリクロロベンゼンなど、さまざまな揮発性を持ち、極性化合物や無極性化合物が含まれます。有害大気汚染物質に関連する大気モニタリングについては、複数の各国および国際的標準メソッドが開発されています。おもなメソッドは、以下のとおりです。

- US EPA メソッド T0-17。吸着剤チューブへのアクティブサンプリングを用いた環境大気中揮発性有機化合物の測定。
- US EPA メソッド T0-15 (および旧版の T0-14)。SUMMA キャニスターを用いて採取した大気中揮発性有機化合物の測定および GCMS 分析。
- ASTM D-6196-03。大気中揮発性有機化合物の吸着剤の選択、サンプリング、加熱脱着手順に関する標準手法。
- ASTM D-5466。大気中揮発性有機化合物の測定に関する標準試験手法 (キャニスターサンプリングメソッド)。
- ISO EN 16017 大気質。吸着剤チューブ/加熱脱着/キャピラリガスクロマトグラフィを用いた環境大気、室内空気、労働環境空気中揮発性有機化合物のサンプリングおよび分析。パート 1 : ポンプドサンプリング、パート 2 : 拡散サンプリング。

- ISO EN 16000-6。Tenax TAによるアクティブサンプリング、加熱脱着、ガスクロマトグラフィ MS/FID を用いた室内空気中 VOC 測定。

すべての標準メソッドで、キャニスターまたは吸着剤チューブのいずれかを用いた大気サンプリング (図 1) と、それに続く加熱脱着 (TD)-GC/MS による分析が規定されています。



図 1 : Markes シリーズ 2 (ULTRA-) UNITY-Air Server/CIA TD システム。標準メソッドに準拠した、冷媒不要の吸着剤チューブおよびキャニスター分析に対応

環境大気有害汚染物質のモニタリングの必要性が世界中で高まっていることを受け、冷媒不要の TD 技術が開発されました。これにより、キャニスターおよびチューブの両方に対応できる、標準メソッドに準拠した自動分析プラットフォームが実現しています(図1参照)。通常、最先端のシステムは、吸着剤チューブの繰り返し分析機能、

キャニスターおよびチューブ分析に対応する内標準添加オプションといった革新的な機能を備えています。図2に、GC/MS と連結した TD システムと、US EPA 624 (水に含まれる VOC) 用に設計されたキャピラリカラムを用いた有害大気汚染物質標準試料のスプリットレス分析結果を示しています。

- | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 プロピレン | 16 Tert-ブチルメチルエーテル | 32 トリクロロエチレン | 48 キシレン |
| 2 ジクロロジフルオロメタン | 17 Cis-1,2-ジクロロエチレン | 33 1,2-ジクロロプロパン | 49 キシレン |
| 3 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン | 18 n-ヘキサン | 34 1,4-ジオキサン | 50 スチレン |
| 4 塩化メチル | 19 酢酸ビニル | 35 プロモジクロロメタン | 51 トリプロモメタン |
| 5 1,2-ジクロロエタン | 20 1,1-ジクロロエタン | 36 Trans-1,3-ジクロロプロペン | 52 1,1,2,2-テトラクロロエタン |
| 6 1,3-ブタジエン | 21 メチルエチルケトン | 37 メチルイソブチルケトン | 53 1,2,4-トリメチルベンゼン |
| 7 臭化メチル | 22 Trans-1,2-ジクロロエチレン | 38 トルエン | 54 1,3,5-トリメチルベンゼン |
| 8 クロロエタン | 23 酢酸エチル | 39 Cis-1,3-ジクロロプロペン | 55 1-エチル-4-メチルベンゼン |
| 9 トリクロロトリフルオロエタン
(フレオン 113) | 24 テトラヒドロフラン | 40 1,1,2-トリクロロエタン | 56 1,2-ジクロロベンゼン |
| 10 エタノール | 25 クロロホルム | 41 テトラクロロエチレン | 57 1,3-ジクロロベンゼン |
| 11 1,2-ジクロロエチレン | 26 1,1,1-トリクロロエタン | 42 メチル n-ブチルケトン | 58 クロロメチルベンゼン (アルファ) |
| 12 1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン | 27 シクロヘキサン | 43 ジブromoクロロメタン | 59 1,4-ジクロロベンゼン |
| 13 イソプロピルアルコール | 28 四塩化炭素 | 44 1,2-ジブromoメタン | 60 1,2,4-トリクロロベンゼン |
| 14 二硫化炭素 | 29 ベンゼン | 45 クロロベンゼン | 61 ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン |
| 15 塩化メチレン | 30 塩化ビニル | 46 エチルベンゼン | |
| | 31 n-ヘプタン | 47 キシレン | |

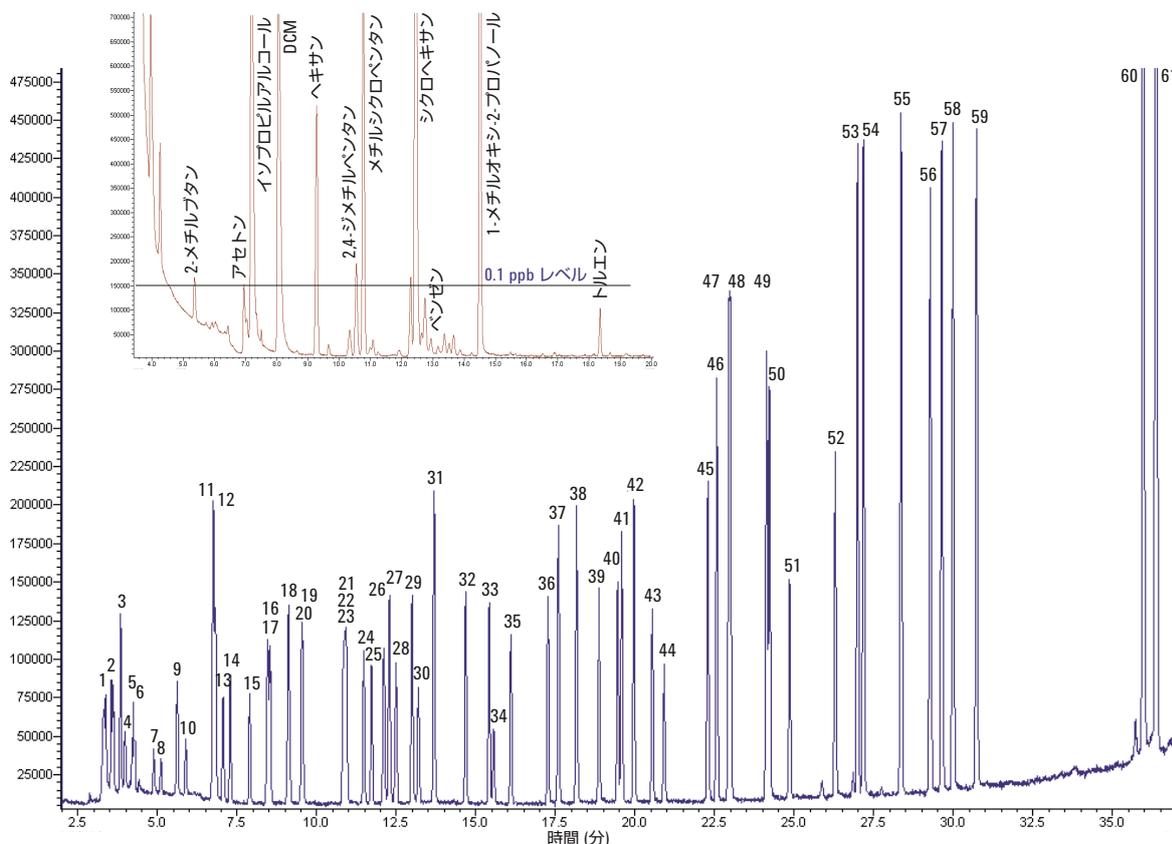


図2: Markes シリーズ 2 UNITY-CIA 8 TD システムと GC/MS を用いてスプリットレス分析した気相 T0-15 有害大気汚染物質標準試料 (1 L 中に 1 ppb)。挿入図は、やや田舎/準工業地域の環境で採取し、同じシステムで分析した全大気サンプルの測定結果を示しています。

チューブとキャニスター – それぞれの大気モニタリングアプリケーション

US EPA メソッド T0-15 および T0-17 で示されているように、キャニスターと吸着剤チューブはいずれも、0.1~25 ppbといった一般的な大気濃度中有害汚染物質に対応することができます。しかし、塩化メチルからヘキサクロブタジエンまでの範囲を外れる化合物や、その他の大気モニタリングアプリケーションでは、2つのサンプリングメソッドで違いが生じます。そのため、特定の状況においては、いずれかの手法のほうが他方より適していることがあります。実際のところ、キャニスターと吸着剤チューブは相補的なサンプリング手法で、両方の装備があれば、どちらかしかない場合よりも幅広い大気モニタリングアプリケーションに対応することが可能になります。

キャニスターは、きわめて揮発性の高い、非極性化合物に適しています。おもな例は、 C_2 炭化水素、一部のきわめて揮発性の高いフレオン (CF_4 および C_2F_6 など) です。これらの化合物は、地球汚染マッピングなどの環境研究における重要化合物ですが、揮発性がきわめて高いため、通常の周囲温度では吸着剤チューブで定量的に保持することができません。そうした化合物は、キャニスター内ではきわめて安定性が高く、内表面への吸着や分配効果も生じにくいという傾向があります。

それに対して、吸着剤チューブは、揮発性の低い化合物(極性および無極性)に適しています。こうした化合物は、キャニスターの内壁で凝縮したり、内表面に吸着した水の層に分配したりする傾向があります。キャニスターには適さず、吸着剤チューブによるサンプリングが適しているアプリケーション例としては、燃料ガス(土壌ガスなど)、ほとんどの物質放出研究、臭気/香料プロファイリングなどがあります。

2つの技術における実施/操作の違いも、特定のアプリケーションにおいて重要となる傾向があります。たとえば、真空キャニスターでは、グラブサンプリングを容易に実行できます。サンプル採取に必要な操作は、バルブを開き、数秒後にまたバルブを閉じるだけです。それに対して、吸着剤チューブは、時間加重平均(TWA)モニタリングに適しています。ポンプを用いる場合(アクティブサンプリング)にも、受動的(拡散)モニターにも対応できます(ISO EN 16017-2 および ASTM D 6196-03 参照)。この手法は、TWA データと上限値を比較する多くの労働環境および環境大気規則の要件に対応しています。同様に、サイズの小さい吸着剤チューブは、通常の活動を

妨げずに呼吸ゾーンの近くに設置することができるため、個人曝露モニタリングなどのアプリケーションにも適しています。

洗浄手順が容易な吸着剤チューブは、蒸気濃度が高くなる可能性のある大気環境での使用にも適しています。高 ppb または ppm レベルの有機気体が生じる可能性のあるアプリケーションとしては、労働環境大気、一部の室内環境、車内空気(図3参照)、物質放出テストチャンバーからの排気などがあります。

キャニスターの場合、高濃度の気体に曝露すると、特に汚染物質が極性化合物であったり、沸点がトルエンよりも高かったりする場合には、分析後に徹底的な洗浄が必要となります。通常、キャニスターを洗浄する場合は、高温で排気と空気パージをおこなったのちに、洗浄済みキャニスターのゼロ空気分析を実施し、すべての汚染が除去されていることを確認する必要があります。アーチファクトレベルが下がっていない場合には、適切なレベルに達するまで、排気、パージ、TD-GC/MS ブランク分析のシーケンスを繰り返します。

それに対して、吸着剤チューブでは、加熱脱着プロセスにより自動的にチューブが洗浄されます。通常、脱着効率は99.95%以上です。そのため、脱着/分析後のチューブは、別途コンディショニングをおこなわずに、たいていはそのままフィールドモニタリングに再利用することができます。ppm レベルのモニタリングなどの最悪のケースでは、直後に微量分析に再利用する場合は、分析後に

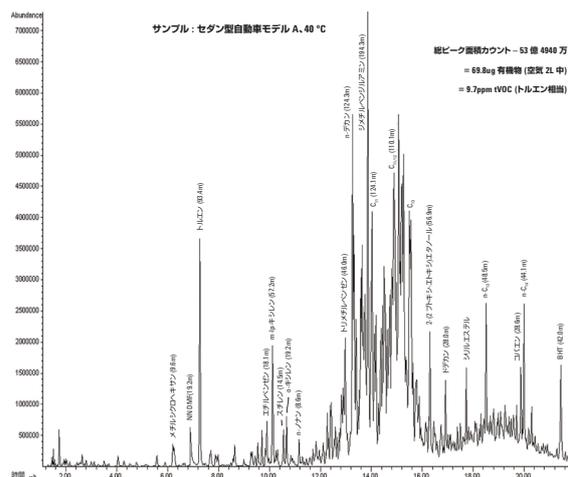


図3: 40 °C でセダン型自動車内で採取された空気。
総 VOC 濃度: 9.7 ppm

もう一度加熱サイクルを繰り返す必要が生じることもあります。ただし、そうした別途のコンディショニングが必要な場合でも、オンラインまたはオフラインでコスト効率良く実施することが可能なので、分析装置やラボの生産性に与える影響はほとんどありません。高濃度 (100 ppb 以上) の気体を含む大気のモニタリングでは、洗浄

コスト/時間という点だけでも、吸着剤チューブのほうがキャニスターよりも適しているといえます。

各種大気モニタリングアプリケーションにおけるキャニスターと吸着剤チューブの利点を、以下の表にまとめています。

吸着剤チューブの特徴：	キャニスターの特徴：
<p>労働環境、室内、環境大気中の気相有機物モニタリングや物質放出試験に関して、国際標準メソッドとして裏づけられている。(ISO 16017、ASTM D6196、EN ISO 16000など)</p> <p>「有害大気汚染物質」に関して十分に有効性が認められている。(US EPA メソッド T0-17)</p> <p>小型で邪魔にならないため、個人曝露モニタリングにおいて、労働環境や周囲環境で身に着けるのに適している。</p> <p>n-C₃~n-C₃₀ 以上の揮発性を持つ化合物の定量的保持および回収に適している。</p> <p>アルコール、エステル、ケトン、ハロカーボン、アルデヒド、芳香族化合物、および ppt~% の濃度など、幅広い極性や濃度の化合物に適している。mg レベルの分析対象物でも、1 回の分析でチューブから完全に除去できる。</p> <p>分析プロセスにより、チューブが自動的に洗浄される。別途のコンディショニングは不要。時間の短縮/コストの削減が可能。</p> <p>購入、輸送、保管のコストが比較的低い。再利用可能。</p> <p>拡散サンプリングおよびポンプドサンプリングに適している。</p> <p>湿度の高い空気中で極性の高い化合物を分析する際に、分配/回収率低下の問題が生じない。</p> <p>繰り返し使用が可能。(スプリットを用いればチューブ分析を実施できる気体濃度の場合 (きわめてクリーンな田舎の大気以外すべてを含む)、Markes UNITY 2 および ULTRA 50:50 などの最先端 TD システムを使えば、繰り返し分析用の定量的再捕集が可能)</p> <p>大容量サンプリングに対応可能。(一部のケースでは 100 L 以上)さらに、TD 経由で GC に 100 % のサンプルを送れるため、最適な感度を得られる。</p> <p>多くの大気汚染防止および産業衛生規則で求められている時間加重平均 (TWA) サンプルの捕集が容易。</p> <p>保管安定性が実証されている。マルチ吸着剤チューブでは最長 30 日、シングル吸着剤チューブの安定した化合物なら 1~2 年。</p>	<p>環境大気中の揮発性「有害大気汚染物質」(塩化メチルからヘキサクロロブタジエンまで) に関して十分に有効性が認められている。(US EPA メソッド T0-15)</p> <p>環境大気中のオゾン先駆物質 (C₂~C₁₀ の炭化水素) に関して十分に有効性が認められている。</p> <p>C₂ 炭化水素などの超軽質化合物や、揮発性が高く周囲温度では吸着剤チューブで定量的に保持できないフロンなどに適している。</p> <p>H₂S などのきわめて揮発性および反応性の高い化合物の高速輸送 (保管ではない) に適している。</p> <p>グラブサンプリングが容易。</p> <p>厳密に洗浄すれば、アーチファクトが生じにくい。</p> <p>繰り返し利用が可能。(部分的なキャニスター空気サンプルの分析により十分な感度を得られる場合は、キャニスターを用いた繰り返し分析が可能)</p> <p>超軽質化合物の長期保管に関して十分に有効性が認められている。</p>

結論

標準メソッドに準拠した冷媒不要の加熱脱着技術により、有害大気汚染物質の高感度測定において、単一の分析プラットフォームでキャニスターとチューブの両方を使用できるようになっています。

キャニスターと吸着剤チューブはいずれも、屋内外の大気中に含まれる有害大気汚染物質 (塩化メチルからヘキサクロロブタジエンまでの揮発性を持つ有害大気汚染物質) のモニタリングに関して、十分に有効性が実証されています。

このアプリケーション以外でも、キャニスターとチューブは相補的なモニタリング技術となります。キャニスターは、環境大気中のきわめて揮発性の高い有機化合物の微量モニタリングに適したサンプリング技術で、特にグラブサンプリングに適しています。キャニスターは通常、TWA モニタリング、個人曝露評価、沸点の高い化合物 (n-C₉/₁₀ 以上)、高濃度気体には使用されず、高度な洗浄装置/手順が必要とされます。

吸着剤チューブは、n-プロパン、半揮発性物質、フタレート、PCB、ジェット燃料、ディーゼルなどの分析対象物の労働環境、室内、環境大気モニタリングに適しています。TWA モニタリングにも適し、土壌ガス/蒸気侵入研究などの微量または高濃度気体分析にも使用することができます。吸着剤チューブは、揮発性のきわめて高いフレオンや C₂ 炭化水素には適しませんが、個人曝露モニタリングなどでは活動を妨げない分析が可能です。また、物質放出試験においても、一般的な手法とされています。

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 23, 2013
5991-2826JAJP