

加熱脱着 (TD) 技術サポート

ノート 86a : 吸着剤チューブと冷媒不要の自動加熱脱着を用いた 環境大気中「有害大気汚染物質」のモニタリングに関する EPA メソッド T0-17

キーワード :

環境、チューブ、T0-17、大気モニタリング

はじめに

大気中の揮発性 (気相) 有害大気汚染物質 (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、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) をはじめとして、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。

環境大気有害汚染物質の測定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 (US EPA メソッド T0-15 については、TDTS 81 を参照)。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。

TD-GC/MS 分析システムについて

この研究に用いた分析システムは、Markes International シリーズ 2 ULTRA-UNITY 加熱脱着装置 (TD) (図 1 参照) と GC/MS で構成されています。

この T0-17 に準拠したシステムを用いて、キャリアガスフロー中で吸着剤チューブを加熱し、UNITY 2 内の吸着剤を充填した電子冷却式フォーカシングトラップに分析対象物を移動させました。



図 1 : ULTRA-UNITY 2

これまで、フォーカシングトラップの吸着剤と捕捉温度について、もっとも効果的な組み合わせを決定するために、幅広い研究が実施されています。最終的には、Tenax、Carbopack X、Carboxen 1003 各吸着剤を組み合わせ、捕捉温度を 25 °C で維持すればもっとも効果が高くなり、ターゲット化合物の定量的回収および水の選択的除去が可能になることがわかりました。

注 : これらのフォーカシング条件でこのトラップを用いれば、最大 2 L のパージ量からプロピレン程度の揮発性を持つ化合物の定量的回収ができることも実証されています。

サンプル/吸着剤チューブからフォーカシングトラップへの気相移動プロセスが終了したら (1 次脱着)、乾燥したキャリアガスでトラップをサンプリング方向へパージし、

残った水分を除去します。その後、キャリアガスを逆流させ、トラップを急速に加熱させます。この時点で、保持された有機物がキャリアガス流に脱着し、GC 分析カラムへ移動/注入されます。

UNITY 2 フォーカシングトラップの脱着はきわめて効率がいため、スプリットレス分析でもピークブロードニングが生じません。保持されたすべての有機物が狭いバンドで分析カラムへ移動するため、最適な感度が得られます。

空気サンプリングチューブ

この研究のほとんどで、Carbograph 1TD と Carboxen 1003 の組み合わせを充填した Air Toxic Analyzer (ATA) チューブを使用しました。この吸着剤の組み合わせを用いれば、2 L^{*} を超える空気中に含まれる、きわめて揮発性の高いターゲット化合物を含めた大気汚染物質を、25 °C で定量的に保持できることが証明されています。ポンプドサンプリングの流速は 50 ml/min に維持しました。

一部の実験では、Tenax TA、Carbograph 1TD、Carboxen 1003 を充填した「汎用」チューブも使用しました。「汎用」チューブでは、ほとんどの揮発性大気汚染物質の保持量が 1 L に制限されますが、D-リモネンなどの不安定なモノテルペンの分析が可能となります。

* このブレイクスルーボリュームは、湿度や周囲温度が高い場合に低下することがあります。

分析条件

この研究には、J&W DB- 624 カラムと、さまざまな極性と揮発性の 60 を超える化合物を含む大気汚染物質混合標準試料を使用しました。

UNITY 2 パラメータ

コールドトラップ : Markes Air Toxic Analyser/
Soil Gas トラップ
(部品番号 U-T15ATA-2S)

チューブ : Markes Air Toxic Analyser チューブ
(部品番号 C2-AXXX-5270) Markes
「汎用」ステンレススチールチューブ
(部品番号 C3-AXXX-5266)、Tenax、
Carbograph 1TD、Carboxen 1003 の
組み合わせを充填

コールドトラップ低温 : 25 °C

チューブ脱着温度 : 320 °C

チューブ脱着時間 : 10 分

トラップパージ時間 : 2.0 分

コールドトラップ高温 : 320 °C で 3 分間

スプリット比 : スプリットレスまたは
10:1 アウトレットスプリット

トラップ加熱速度 : 40 °C/s

TD フローパス : 140 °C

GC パラメータ

キャリアガス : He

カラム : 60 m×0.32 mm×1.80 µm DB-624

一定圧力モード : 10 psi

温度プログラム : 35 °C (5 分)、5 °C/min で
35~230 °C (0 分)

MS 条件

MS イオン源温度 : 230 °C

MS 四重極温度 : 150 °C

MSD トランスファーライン温度 : 200 °C

フルスキャンモード質量範囲 : 35~300 amu

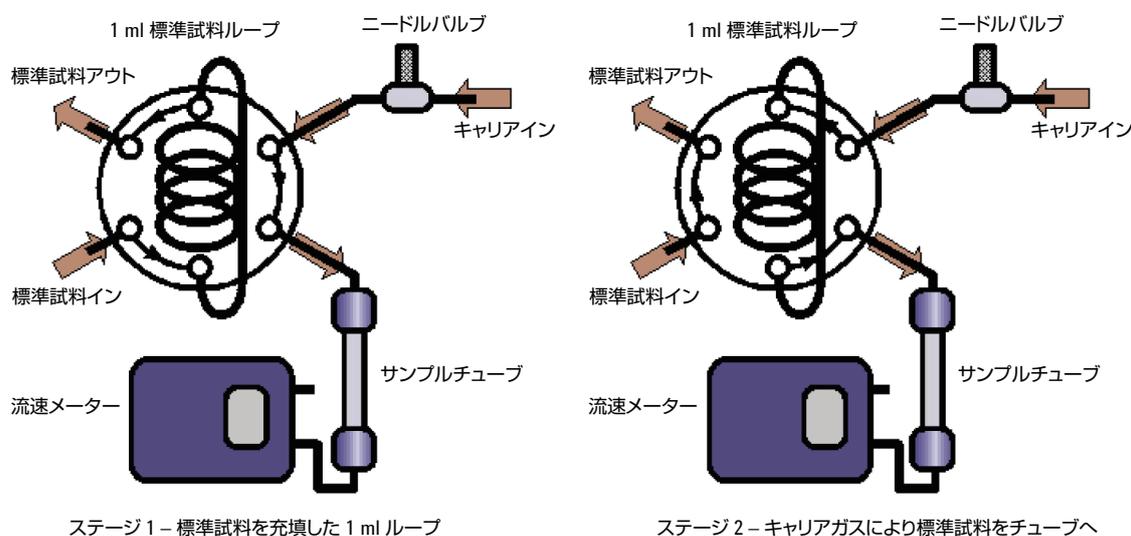


図 2: 純窒素流中のガス標準試料 1 ml を吸着剤チューブにロードするための装置

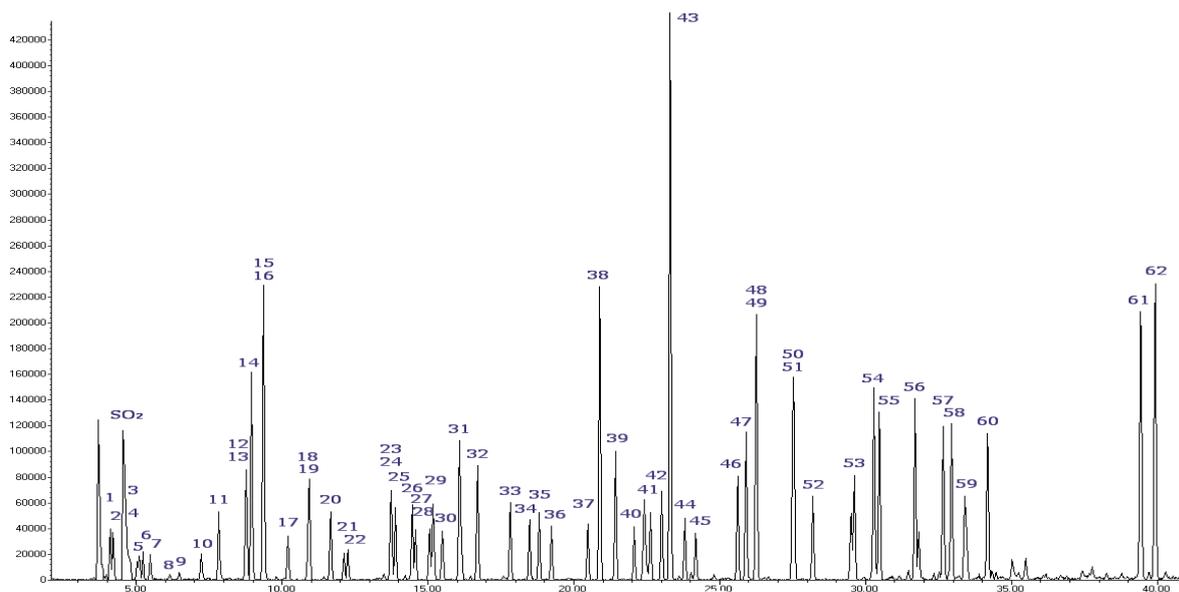


図 3a: ATA チューブと DB-624 カラムを用いて 1 ppb 標準試料 1 L 相当のサンプルをスプリットレス条件で分析した結果

サンプル前処理

Markes International (部品番号 CGS15-1PPM) の提供する 62 成分の窒素中 1 ppm ガス標準試料を使用しました。空気作動式の 6 ポート Valco バルブを用いて、純窒素中のガス標準試料 1 ml を吸着剤チューブに注入しました (図 2 参照)。

結果

図 3a に、1 ppb 標準試料 1 L 相当のサンプルのスプリットレス分析により得られたクロマトグラムを示しています。図 3b に、1 ppb 標準試料 1 L 相当のサンプルをスプリット比 10:1 で分析して得られたクロマトグラムを示しています。4.5 分のピークは、サンプリングチューブ後部に用いられているカーボンモレキュラシーブ吸着剤から放出された SO_2 によるものです。

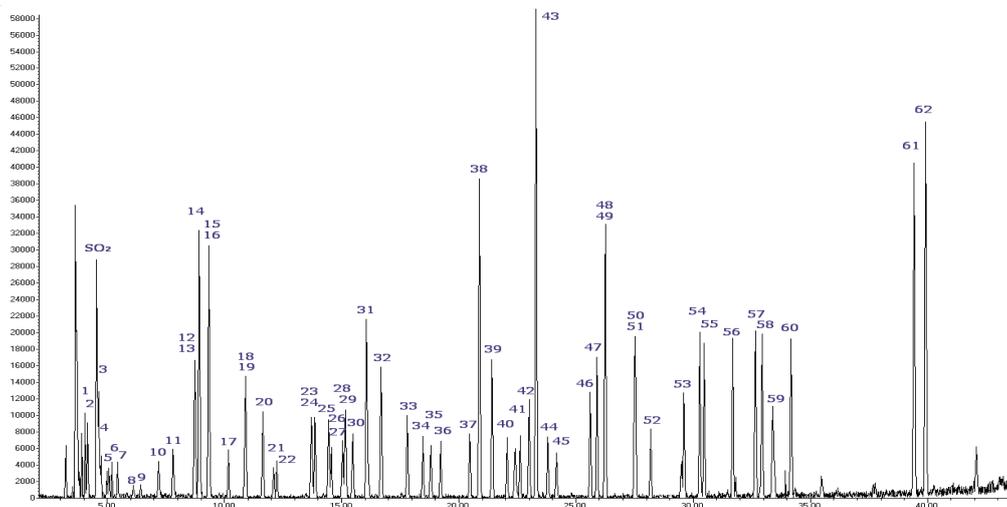


図 3b : ATA チューブと DB-624 カラムを用いて 1 ppb 標準試料 1 L 相当のサンプルを 10:1 スプリット条件で分析した結果

1 プロピレン	15 二硫化炭素	31 ベンゼン	47-50) <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -キシレン
2 ジクロロジフルオロメタン	16 イソプロピルアルコール	32 <i>n</i> -ヘプタン	+ エチルベンゼン
3 1,2-ジクロロテトラフルオロエタン	17 塩化メチレン	33 トリクロロエチレン	51 スチレン
4 塩化メチル	18 Tert-ブチルメチルエーテル	34 1,2-ジクロロプロパン	52 トリプロモメタン
5 クロロエタン	19 <i>Cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	35 1,4-ジオキサン	53 1,1,2,2-テトラクロロエタン
6 1,3-ブタジエン	20 <i>n</i> -ヘキサン	36 プロモジクロロメタン	54 トリメチルベンゼン
7 塩化ビニル	21 1,1-ジクロロエタン	37 <i>Cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	55 トリメチルベンゼン
8 臭化メチル (プロモメタン)	22 酢酸ビニル	38 メチルイソブチルケトン	56 1-エチル-4-メチルベンゼン
9 1,2-ジクロロエタン	23 <i>Trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	39 トルエン	57 ジクロロベンゼン
10 トリクロロトリフルオロエタン (フレオン 113)	24 メチルエチルケトン	40 <i>Trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	58 ジクロロベンゼン
11 エタノール	25 酢酸エチル	41 1,1,2-トリクロロエタン	59 クロロメチルベンゼン (アルファ)
12 1,1-ジクロロエチレン	26 テトラヒドロフラン	42 テトラクロロエチレン	60 ジクロロベンゼン
13 1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン	27 クロロホルム	43 メチル <i>n</i> -ブチルケトン	61 1,2,4-トリクロロベンゼン
14 アセトン	28 1,1,1-トリクロロエタン	44 ジブモクロロメタン	62 ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン
	29 シクロヘキサン	45 1,2-ジプロモエタン	
	30 四塩化炭素	46 クロロベンゼン	

表 1 : DB-624 カラムで分析した大気汚染物質標準試料の溶出順序

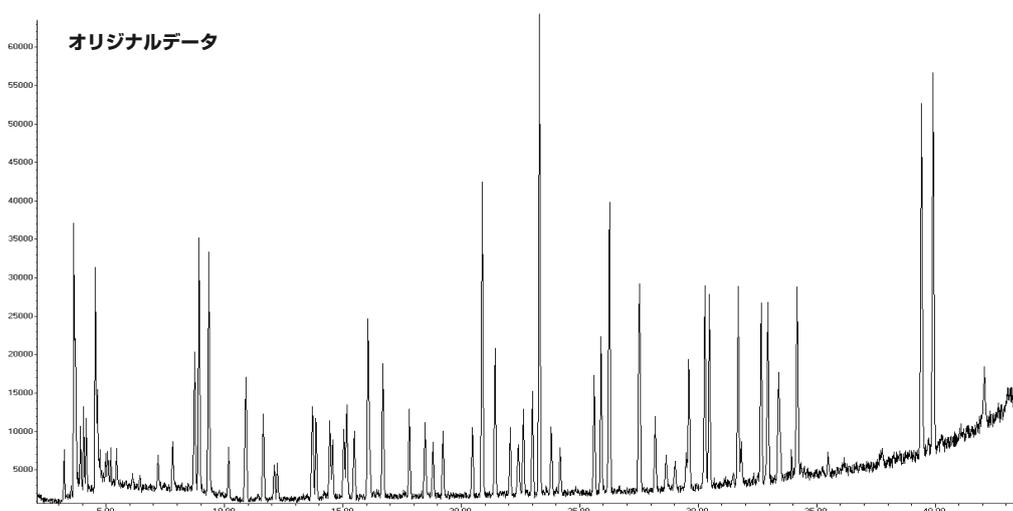


図 4 : 図 3b に示したものと同一 1 ppb 大気汚染物質標準試料 1 L を分析。ベースラインにわずかな乱れが見られます。こうした乱れは、分析初期の残留水分、カラムブリードの増加、GC オープンが最高温度に達した際のノイズが原因となっています。

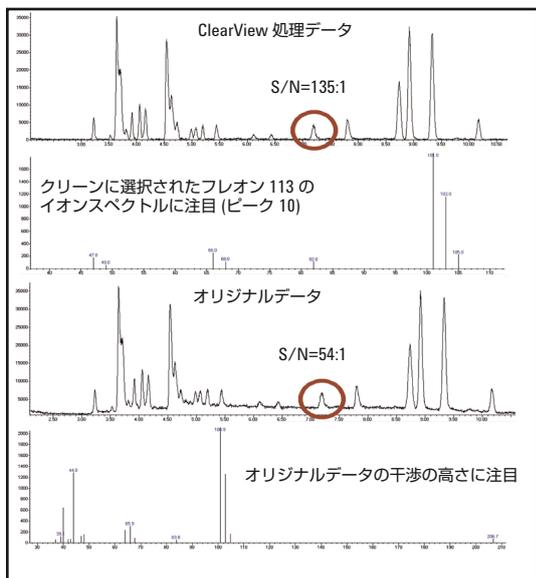


図 5: 大気汚染物質標準試料のスプリット分析結果の拡大図 (図 3b および 4)

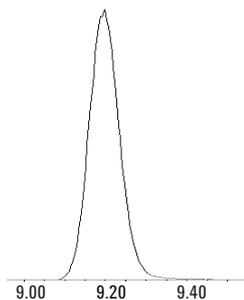


図 6: ATA チューブを用いてスプリットレス条件で分析し、質量イオン 45 で抽出した濃度 1 ppb の IPA のピーク形状

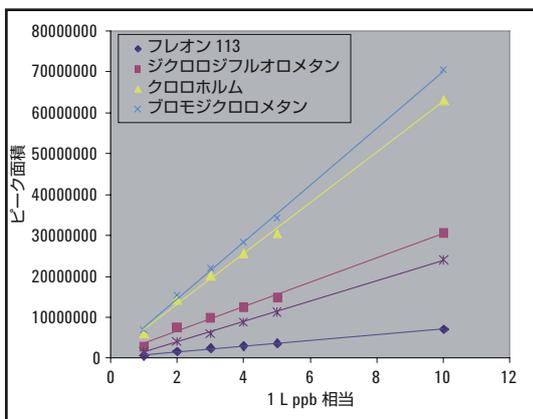


図 7: ATA チューブで採取し、スプリットレス条件で分析した 1~10 ppb の標準試料の直線性プロット

トラップ脱着効率が高ければ、良好なピーク形状と最適な感度が得られます。このケースの優れた性能は、分析困難な極性化合物であるイソプロピルアルコール (IPA) の拡大図で示されています (図 6)。

空気/ガスサンプル量 1 L 以上として、フルスキャンモードを用いた場合、10:1 スプリットおよびスプリットレスのいずれの分析についても、分析対象の 62 成分すべてで、0.1 ppb を下回る検出下限が得られました。MS を選択イオンモニタリング (SIM) モードで使用すれば、さら低い濃度の測定が可能です。

直線性

図 7 は、スプリットレス条件におけるシステムの直線性を示しています。トリクロロトリフルオロエタン (フレオン 113)、ジクロロジフルオロメタン、クロロホルム、プロモジクロロメタン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエンの R^2 値は 0.99 でした。

スプリットレス分析における 10 ppb 標準試料 1 L のキャリーオーバーは、0.5 % 未満でした (図 8 参照)。

SecureTD-Q による定量的なスプリットフローの再捕集を用いれば、繰り返し分析と T0-17 メソッド/データのバリデーションが円滑化します。スプリット比 10:1 における 1 ppb 大気汚染物質標準試料 1 L 相当のサンプルの繰り返し分析 (図 9) では、幅広い揮発性を持つ分析対象化合物の定量的回収が可能なが実証されています。

スプリットレス条件においては、1 ppb 標準試料 1 L 相当のサンプルを 6 回繰り返し分析しました。さまざまな揮発性および極性を持つ 8 化合物の相対標準偏差 (RSD) を表 2 に示しています。一般的に RSD は 6 % 未満でした。

実際の大気サンプル

実際の大気サンプルを「汎用」吸着剤チューブに採取しました。FLEC ポンプを用いて、流速 50 ml/min で 20 分間サンプリングしました。各場合の総サンプル量は 1 L です。オフィス、研究所、やや田舎の郊外という 3 か所の異なる環境でサンプリングをおこないました。10~300 am のフルスキャン MS メソッドを用いて各サンプルチューブをスプリットレスで分析しました。データ処理には ClearView を使用しました。図 10 に結果を重ねて表示しています。

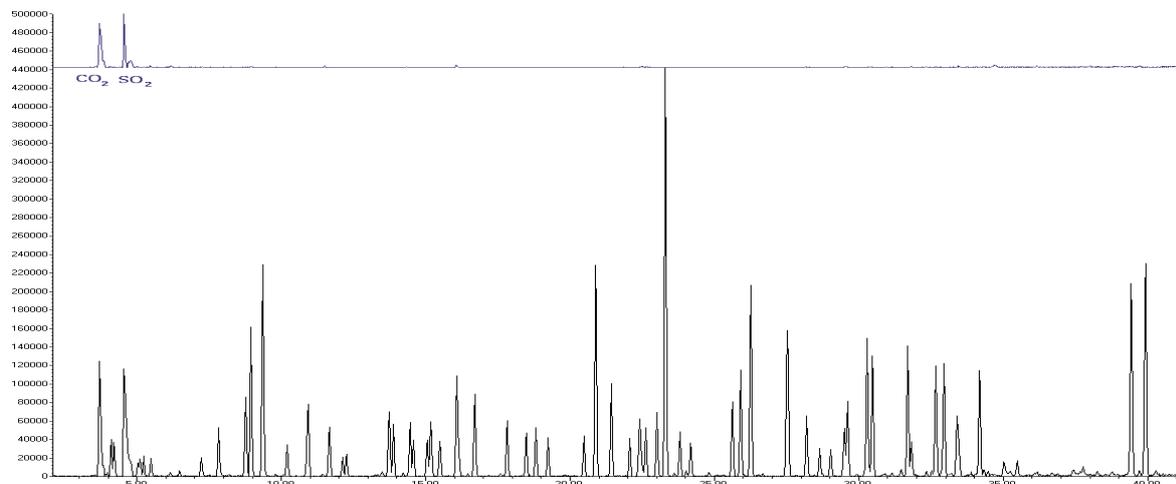


図 8 : ATA チューブを用いてスプリットレス条件で分析した 1 ppb 標準試料 1 L (黒) のキャリーオーバー (青) は 0.5 % 未満です。

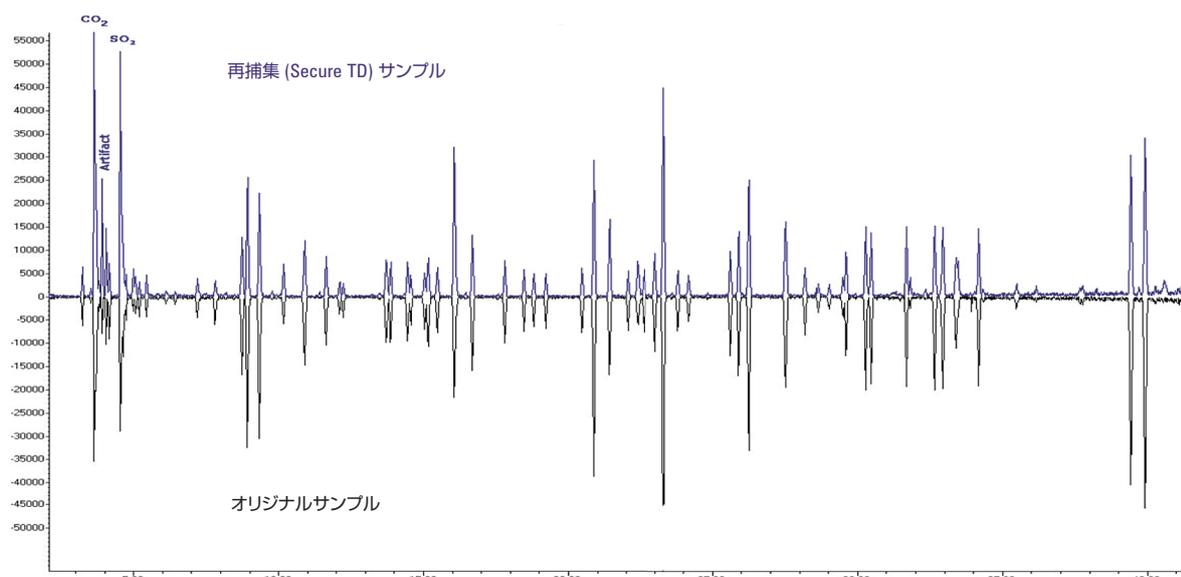


図 9 : ATA チューブと 10:1 アウトレットスプリットを用いて分析した 1 ppb 標準試料の再採取および繰り返し分析の結果

化合物	RSD (%)	化合物	RSD (%)
ジクロロジフルオロメタン	2.8	クロロホルム	1.8
1,3-ブタジエン	5.5	ベンゼン	6.0
塩化メチレン	3.4	トルエン	1.7
フレオン 113	1.8	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	3.8

表 2 : 一般的な「大気汚染物質」の揮発性および極性の範囲をカバーする 8 化合物を用いたシステム再現性の検証 (n=6) 条件 : ATA チューブ、スプリットレス

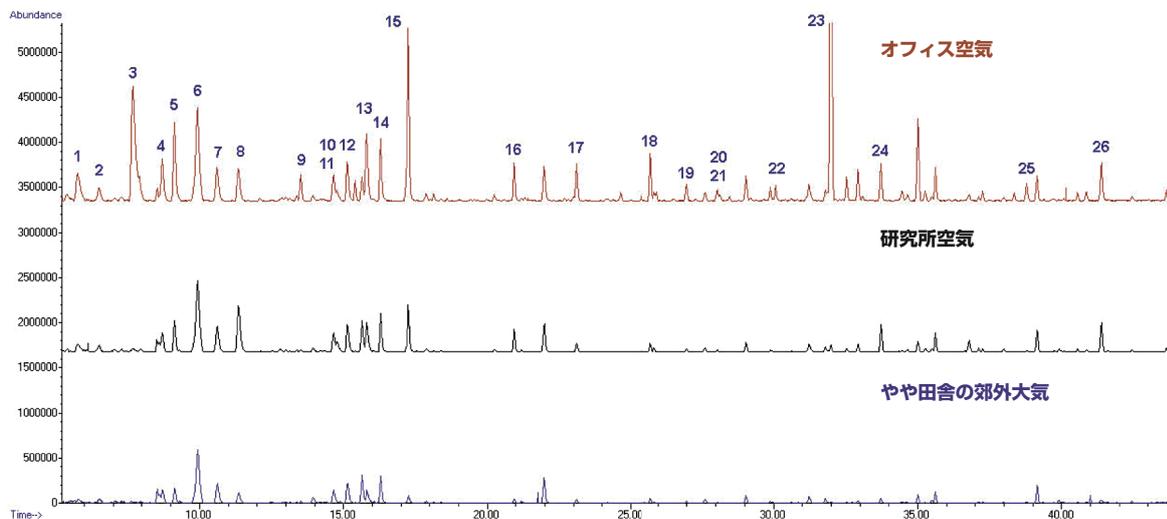


図 10: 「汎用」吸着剤チューブを用いて採取し、スプリットレスで脱着した 3 種類の大気サンプル 1 L から得られたクロマトグラム

1 メタノール	6 2-メチルペンタン	11 シクロヘキサン	16 トルエン	21 シクロヘキサノン
2 2-メチルブタン	7 3-メチルペンタン	12 3-メチルヘキサン	17 ヘキサナール	22 アルファ・ミルセン
3 エタノール	8 ヘキサン	13 ヘプタン	18 キシレン	23 D-リモネン
4 アセトン	9 酢酸エチル	14 酢酸	19 キシレン	24 フェノール
5 イソプロピルアルコール	10 2-メチルヘキサン	15 1-メチル-2-プロパノール	20 アルファ・ピレン	25 メントール
				26 2-フェノキシエタノール

表 3: 3 種類の大気サンプル (スプリットレス分析) で検出された化合物

結論

これらの分析結果は、シリーズ 2 ULTRA UNITY Air Toxics Analyzer と GCMS の組み合わせにより、基本的な感度を得られることを明確に示しています。塩化メチルからヘキサクロロ-1,3-ブタジエンまでの T0-17「大気汚染物質」の分析においては、吸着剤チューブ上濃度 0.1 ppb までの定量的検出が可能なが実証されました。MS を SIM モードで使用するか、サンプリングする大気量を増やせば、さらに低い濃度の測定も可能です。

参考文献

1. “A comparison of sampling and analysis methods for low-ppbC levels of volatile organic compounds in ambient air”, E. Hunter Daughtrey, K. D. Oliver, J. R. Adams, K. G. Kronmiller, W. A. Lonneman, W. A. McClenny, *J. Environ. Monit.*, 2001, **3**, 166-174.

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
5991-2828JAJP