

Agilent 8890 GC/5977B MSD と 加熱脱着サンプラによる車室内の 揮発性有機化合物の測定

著者

Youjuan Zhang
Agilent Technologies, Inc.

概要

HJ/T 400-2007¹ に従って自動車の車室内の揮発性有機化合物（VOC）の濃度を測定しました。このアプリケーションノートでは Agilent 8890 GC/5977B MSD と Markes 社の TD 100-xr 自動加熱脱着（TD）システムを用いた VOC 分析メソッドを紹介します。

はじめに

車室の空気中の VOC に長時間曝露される影響への関心が高まり、ここ 20 年以上にわたって法令が強化されてきました。また、VOC 濃度レベルを確実に限度値以下に抑えるべきというプレッシャーも存在しています。車両の VOC 試験メソッドには、車両全体試験および部品や材料の試験も含まれます。国際標準化機構は、ISO 12219-1:2012² を発行しました。この規格では、車両試験室、蒸気サンプリングアセンブリ、車室の空気中の VOC およびカルボニル化合物の測定動作条件を解説し、提案しています。中国の環境保護部が発行した HJ/T 400-2007 では、車両全体の試験に焦点を当てています。部品や材料からの VOC 放散の検出では、マイクロスケールの試験チャンバ、チューブ、小型チャンバ、バッグなどのさまざまなサンプリングメソッドを使用します。ISO 12219-3³ は、シミュレートされた実使用条件下でマイクロスケール試験チャンバを使用して、車両トリムの材料から放散される蒸気相の VOC を定性および半定量する高速スクリーニングを規定しています。ドイツ自動車工業会 (German Association of the Automotive Industry: VDA) は自動車トリムのコンポーネントからの VOC 放散を評価するためのメソッド一式を発行しています。VDA メソッド 278⁴ では、サンプリングチューブを用いた VOC 分析のための直接 TD/GCMSD メソッドが規定されています。ISO 12219-4⁵ は小型チャンバメソッドによる車両の内装部品や材料からの VOC 放散の測定メソッドを規定しています。ISO 12219-2⁶ は、車両の内装部品から車両内部の空気中に拡散される VOC、ホルムアルデヒド、その他のカルボニル化合物を測定するためのサンプリングバッグ試験メソッドを規定しています。

新車内の VOC の許容濃度レベルに関する規制や任意規格が、複数の国で実施または採用されています。中国の推奨国家規格 GB/T 27630-2011⁷ である乗用車の空気質評価に関するガイドラインは、中国の環境保護部および国家質量監督検閲検疫総局が 2011 年に発行しました。この規格は改訂されて強制国家規格となっており、ベンゼン系の規格限度値についてより厳しい要件が課されました。

TD は、空気中の有機化合物の蒸気相フラクションをモニタリングするための強力で汎用性に優れた GC サンプル導入法です。溶媒抽出法と比べると、TD では保持された分析対象物を分析システムに 95 % 以上移すことができます。また、溶媒抽出法よりも労力が少なく、マニュアルでのサンプル前処理もほぼ必要ありません。今回の研究から、8890 GC/5977B

MSD システムと TD サンプラを組み合わせることで、HJ/T 400-2007 メソッドを用いた場合の VOC に対する性能仕様を簡単に満たせることが示されました。

実験方法

この研究は、Agilent 8890 GC と電子イオン化 (EI) イオン源付き Agilent 5977B シングル四重極 GC/MS を組み合わせて実施しました。TD は、不活性ガス流中のサンプルを加熱することによって、吸着剤や物質から放散される VOC の抽出に使用しました。その後、抽出した分析対象物をキャリアガスにより GC/MSD システムへ移送しました。

表 1 および 2 は、実験で使用した TD/GC/MSD システムの分析条件です。

表 1. TD 100-xr サンプラの条件

TD	
コールドトラップ	汎用カーボン (p/n MKH-U-T11GPC-2S)
チューブ	Tenax TA (p/n C-TBP1TC)
パラメータ	設定値
一般	
スタンバイスプリットオン	20 mL/min
流路温度	150 °C
GC サイクル時間	30 分
最小キャリア圧力	5 psi
プレ脱着	
プレバージ時間	1 分
トラップ流量 (インライントラップ)	50 mL/min
チューブ脱着	
脱着時間	10 分
脱着温度	250 °C
トラップ流量	50 mL/min
スプリットフロー	50 mL/min
トラップ設定	
トラップバージ時間	1 分
トラップバージ流量	50 mL/min
トラップ低温	25 °C
トラップ加熱速度	MAX
トラップ高温	300 °C
トラップ脱着時間	5 分
スプリットフロー	50 mL/min

試薬、標準、サンプル

9種類のVOCの標準は、メタノール(99.9%の純度、J&K)にそれぞれの原液(>98%の純度、ANPEL)を加えて作製しました。異なる量の標準原液をメタノールに加えて5つのキャリブレーションレベルを作成しました。検量線作成ツール(Calibration Standard Loading Rig: CSLR, Markes International社製)を使用して、5つのキャリブレーションレベルの溶液をそれぞれ1 µLずつ、キャリアガスによりTenax TAチューブに個別に導入しました。各チューブのサンプル量は、10、40、100、400、1,000 ngでした。

サンプル採取では、HJ/T 400-2007メソッドの記載に従い、車両内部からポンプで3Lの空気を50 mL/minでTenax TAを充填した吸着剤チューブに送りました。サンプル採取後、チューブをシールしてラボに送り、表1および2の条件に従ってTD/GC/MSD分析を行いました。

結果と考察

SCANモードでMSDデータを採取し、Agilent MassHunter 10.0ソフトウェアで分析しました。図1はオンチューブで濃度400 ngの9つのターゲット化合物の代表的なクロマトグラムです。沸点が近いスチレンとo-キシレンを除くと、大半の化合物をHP-5 msカラムで適切に分離できました。スチレンとo-キシレンについては、異なる定量イオンをMSDによって選択できるため、ベースライン分離しないことの影響は定量分析にはありません。2つの化合物、m-キシレンとp-キシレンは一緒に溶出し、1つのピークとして定量されました。スチレンとキシレンのベースライン分離が必要な場合は、DB-WAXカラムなどの極性カラムを使用できます。

表 2. 分析条件

Agilent 8890 GC	
注入口	スプリットレス、スプリットベントへのパーシ流量 (999.99分)
カラム	Agilent HP-5 ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (p/n 19091S-433)
キャリア	ヘリウム、1.5 mL/minの定流量
オープン	40 °C (5分間)、 その後、10 °C/minで200 °Cまで昇温
トランスファーライン温度	250 °C
Agilent 5977B MSD	
イオン化タイプ	EI
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
ドロアアウトプレート	3 mm
チューニングファイル	Atune.u
取り込みタイプ	スキャン
溶媒デレイ	0分
ゲイン係数	1

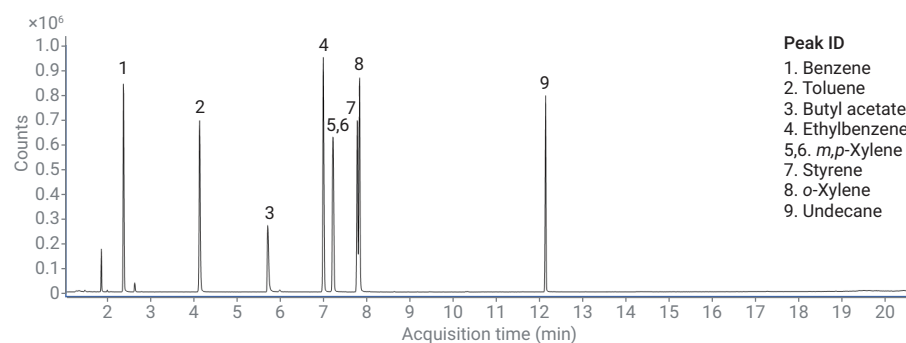


図 1. ターゲット化合物のトータルイオンクロマトグラム (オンチューブで 400 ng)

図 2 は、5 つのキャリブレーションレベルのクロマトグラムの重ね表示で、良好な検量線の直線性およびクロマトグラフィーの一貫性が示されています。表 3 に、再現性と直線性の結果を示します。

9 つの化合物の検量線は、オンチューブで 10 ~ 1,000 ng の濃度範囲において良好な直線性を示しました。表 3 は、各化合物の直線性 (R^2) を示しています。すべての化合物で R^2 値は 0.9996 を超えました。図 3A および 3B は、トルエンおよびウンデカンの検量線を示しています。

また、表 3 は、オンチューブで 10 ng と 40 ng の濃度レベルそれぞれの標準サンプルを 8 回連続注入した結果を示しています。すべての化合物で面積 %RSD は 4 % 未満、リテンションタイム %RSD は 0.05 % 以下でした。

検出下限 (LOD) の計算は EPA モデルに従い、信頼度 99 % での t 値を使用した繰り返し分析による手法を取りました。⁸ 今回の調査では、オンチューブで 10 ng の低濃度レベルの VOC を 8 回繰り返し注入して分析し、LOD を計算しました。HJ/T 400-2007 メソッドは、チューブを通してポンプで送られる空気の量が MDL 測定において加味される必要があることを示しています。送られる空気の量が 3 L の場合、オンチューブのサンプル 10 ng は $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に等しくなります。表 3 に結果を示します。

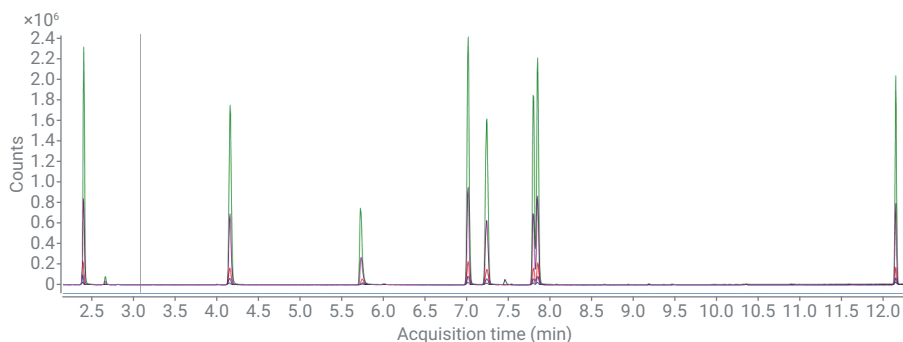


図 2. 5 つのキャリブレーションレベルのクロマトグラムの重ね表示

表 3. 9 種類の化合物の直線性、RSD、MDL の分析結果

No.	化合物名	RT	m/z	CF R^2	% RSD (n = 8)			LOD (ng)	MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
					RT	10 ng	40 ng		
1	Benzene	2.398	78.1	0.9998	0.014	3	1.8	1.9	0.6
2	Toluene	4.166	91.1	0.9999	0.05	2.1	1.8	1.4	0.5
3	Butyl acetate	5.733	43.1	0.9996	0.037	3.7	2.3	3	1
4	Ethylbenzene	7.025	91.1	0.9999	0.03	1.9	1.4	1.4	0.5
5,6	m,p-Xylene	7.251	91.1	0.9999	0.033	2.3	1.6	1.7	0.6
7	Styrene	7.806	104.1	0.9999	0.027	2.5	2.3	1.8	0.6
8	o-Xylene	7.86	91.1	0.9999	0.027	2.3	1.2	1.6	0.5
9	Undecane	12.152	57.1	0.9998	0.002	2.9	2	2.3	0.8

結論

このアプリケーションノートでは、HJ/T 400-2007 メソッドに従って車室内の VOC を分析する Agilent 8890 GC/5977 MSD および TD 100-xr サンプラシステムのパフォーマンスを評価しました。優れた感度、再現性、直線性が示され、HJ/T 400-2007 メソッドのパフォーマンス仕様を満たしていました。自動化された加熱脱着システムの導入により、このシステムは車室内の VOC 分析に有用なツールとなります。

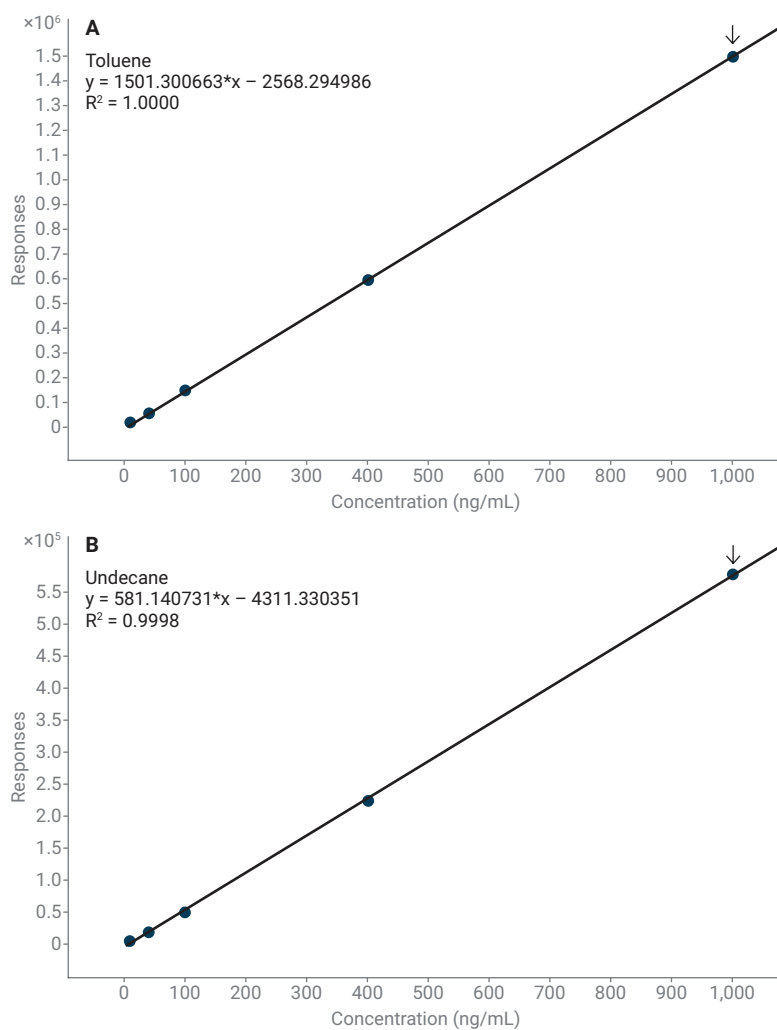


図 3A. (A) トルエンの検量線、(B) ウンデカンの検量線

参考文献

1. Determination of Volatile Organic Compounds and Carbonyl Compounds in Cabin of Vehicles. HJ/T 400-2007.
2. ISO 12219-1:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 1: Whole Vehicle Test Chamber—Specification and Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Cabin Interiors.
3. ISO 12219-3: 2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 3: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Micro-Scale Chamber Method.
4. VDA 278: Thermal Desorption Analysis of Organic Emissions for the Characterization of Non-Metallic Materials for Automobiles, Verband Der Automobilindustrie, 2011.
5. ISO 12219-4: 2013 Interior Air of Road Vehicles—Part 4: Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Small Chamber Method.
6. ISO 12219-2:2012 Interior Air of Road Vehicles—Part 2: Screening Method for the Determination of the Emissions of Volatile Organic Compounds from Vehicle Interior Parts and Materials—Bag Method.
7. GB/T 27630-2011 Guideline for Air Quality Assessment of Passenger Car.
8. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Revision 2. United States Environmental Protection Agency, 2016.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、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. 2019
Printed in Japan, December 5, 2019
5994-1463JAJP
DE.4873032407