Agilent 5975T LTM GC/MSD と Markes TD を用いた環境大気中 VOC の継続的な高速オンライン分析

アプリケーションノート

環境

著者

Xiaohua Li
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
412 Ying Lun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R.China

概要

揮発性有機化合物 (VOC) をモニタリングする能力は、移動式の環境ラボにとって重要な要件となります。一体型の可搬式システム Agilent 5975T LTM GC/MSD を用いて、環境大気中の毒性揮発性有機化合物 (VOC) のオンラインサンプリングと分析を組み合わせた高速メソッドを開発しました。このメソッドで定量したターゲット化合物は、炭化水素 (C4-C6)、ハロ炭化水素、ベンゾール系炭化水素 (C6-C9)、および多数の極性および活性の高い酸素化揮発性有機化合物 (OVOC) です。空気サンプル 1 L 中の各 VOC のメソッド検出下限 (MDL) は、化合物によって異なりますが、0.019～0.218 ppbv の範囲でした。このメソッドを用いて実際の空気サンプルを分析し、ターゲット化合物の継続的な変動傾向を示すレポートテンプレートをカスタマイズしました。

Agilent Technologies

はじめに

大気環境は、人間の健康と密接に関連していることから、世界でもっとも重要な懸念事項の 1 つに数えられます。環境大気中の毒性揮発性有機化合物 (VOC) (大気毒性) は、大気環境の指標として、多くの産業環境や居住環境でモニタリングされています。大気毒性および関連アプリケーションについては、US EPA メソッド TO-15 および TO-17 をはじめとする複数の国内および国際標準メソッドが開発されています。この研究では、62 種類のターゲット大気毒性化合物をオンライン測定するための高速メソッドを開発しました。ターゲット化合物には、US EPA メソッド TO-15 で規定された VOC 種のほとんどと、多くの極性および活性の高いカルボニル化合物が含まれます。メソッド開発には、一体型の可搬式システム Agilent 5975T LTM GC/MSD を使用しました。このシステムは、ラボから離れたフィールド環境で使用できるように設計されています。

フィールド可搬型 GC/MS 機器の分析上の課題は、高速スクリーニング機能に加えて、ラボレベルの性能を備えることです。この論文の実験結果では、大気中に低 ppb～ppm レベルで含まれる 60 種類以上の VOC の測定において、このメソッドの精度、スピード、感度が証明されています。このメソッドは、サイクル時間が短く、検出下限に優れ、機器の設置面積も小さいため、フィールドでの緊急モニタリングにも、ルーチン分析にも活用できます。

Agilent 5975T LTM GC/MSD と、冷媒不要のフロー制御オンラインまたはキャニスターサンプリングに対応する英国 Markes 社の UNITY-Air Server を組み合わせれば、大気モニタリングに対応できる完璧な自動ソリューションが実現します。このソリューションでは継続的なオンラインデータモニタリングが可能です。風向きや降水量、温度といった現地の天候パラメータと空気モニタリングデータを相関させれば、地域の各産業と放出量を関連付けることができます。LTM (Low Thermal Mass : 低熱容量) 技術により、継続モニタリングでも優れた時間分解能が得られます。このソリューションの総サイクル時間は、約 20 分です。環境大気に含まれる 62 種類の VOC について、30 分で体系的なオンラインサンプリングおよび分析をおこなう場合、きわめて大量で複雑なデータが生成されますが、Agilent ChemStation ソフトウェアのカスタマイズレポートテンプレートを使えば、ターゲット化合物の継続的な変動プロファイルを簡単に表示することができます。

実験手法

標準ガスの前処理

ダイナミック希釈システムを構築し、濃度の異なる標準ガスを作成しました。このシステムの概略を図 1 に示しています。乾燥窒素中に保存された 71 種類のターゲット化合物を約 1 ppmv の濃度で含むガス標準混合物 (TO15 でカスタマイズしたガス標準混合物 @SPECTRA) を湿性窒素で希釈し、実際の大気サンプルをシミュレートしました。加湿器を調節可能なマスフローコントローラ (MFC) に接続し、相対湿度の異なる較正用ガス標準を作成しました。約 1: 2000 の最大希釈係数で、ターゲット VOC の検出下限に近い混合比を持つガス混合物を作成しました。2 つのマスフローコントローラ (MFC) の流速を調節するために、較正用ガスの希釈係数を設定し、希釈ガス混合物をステンレススチール製のキャニスターに保存しました。図 1 の概略の点線で示されているガス標準のフローパスは、希釈システムへの極性化合物の吸着のリスクを小さくするために、テフロンチューブおよびコネクタで構築しました。

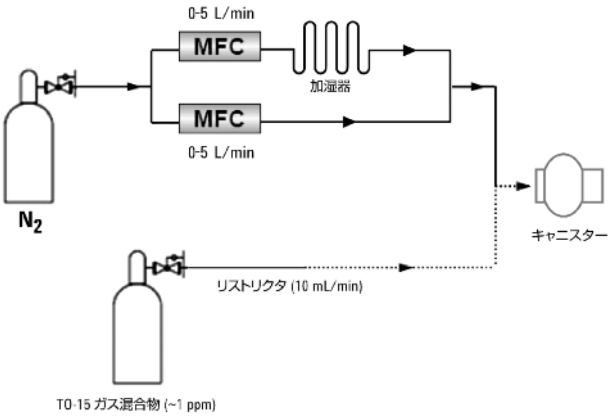


図 1. ダイナミック希釈システムの概略

サンプリング

この研究では、Air Server を備えた Markes 社 Series 2 ULTRA-UNITY Thermal Desorber (TD) をサンプル供給源として使用しました。Air Server モジュールを Series 2 (ULTRA-)UNITY システムに追加し、キャニスターまたは環境大気からの空気全体の流れを制御できるようにしました。システム全体を、TD の電子冷却フォーカシングトラップに直接組み込みました。統合したシステムを、冷媒を使用しない条件で操作しました。これにより、運用コストやメンテナンスコストを最小限に抑え、最適な分析感度を得ることができます。図 2 に、この統合型サンプリング分析システムの概略を示しています。

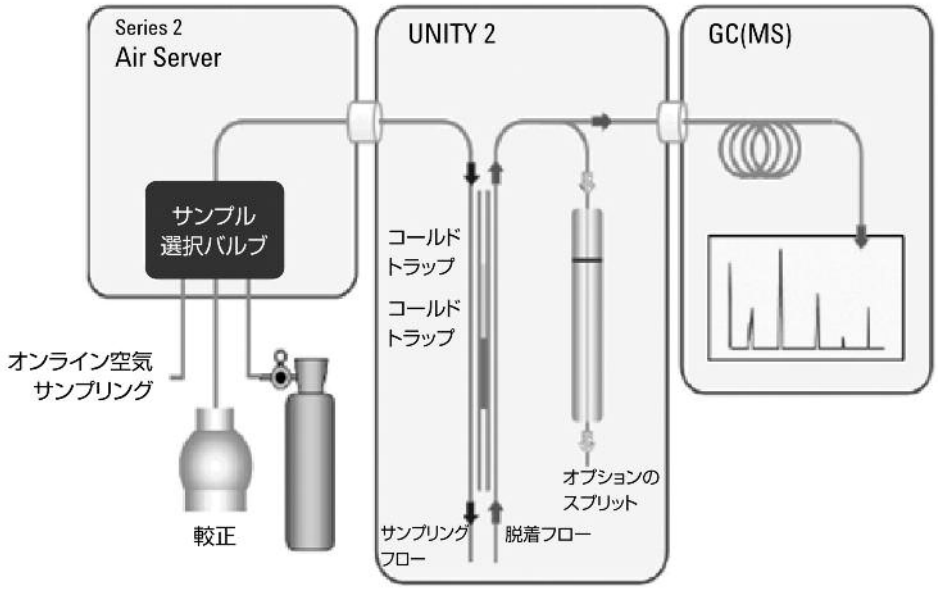


図 2. Air Server によるサンプリング操作の概略

機器条件

サーマルデソープションおよび GC/MS システムの推奨機器条件を表 1 および 2 にまとめています。これらの動作パラメータは、他の機器システムの参考として使用できますが、最適化が必要となる場合もあります。

表 1. VOC 分析の TD 機器条件

サーマルデソープションシステム	
機器	Markes Series 2 ULTRA-UNITY
サンプリングデバイス	Air Server
サンプリング時間	20 分
サンプリング流速	50 mL/min
トラップ脱着スプリット流速	20 mL/min
HV 温度	150 °C
トランスファーライン	150 °C
コールドトラップ	Air Toxic トラップ
トラップ最低温度	–10 °C
トラップ最高温度	300 °C
加熱速度 (°C/s)	40 °C/min
トラップホールド時間	5 分

表 2. VOC 分析の GC/MS 機器条件

可搬型 GC/MSD システム	
機器	Agilent 5975T LTM GC/MSD
LTM プログラム	35 °C (3 分) >150 °C (0 分)、 10 °C/min > 200 °C (1 分)、50 °C/min
GC 総分析時間	16.5 分
注入温度	200 °C
カラム	Agilent LTM DB-624 20 m × 0.18 mm、1.0 µm
カラム流速	0.9 mL/min
小オーブン	220 °C
トランスファーライン	220 °C
溶媒ディレイ	0.8 分
データ取り込みモード	SIM/Scan モード
スキャン質量範囲	35～200 amu
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C

結果

クロマトグラフィー分離

この研究では、ナローボア LTM カラム (Agilent LTM DB-624 20 m x 0.18 mm、1.0 µm) を用いて、高速分離をおこないました。図 3 に、較正用ガス標準混合物 (湿性窒素 1 L 中 1 ppbv に相当) の分析で得られた選択イオンモード (SIM) のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示しています。

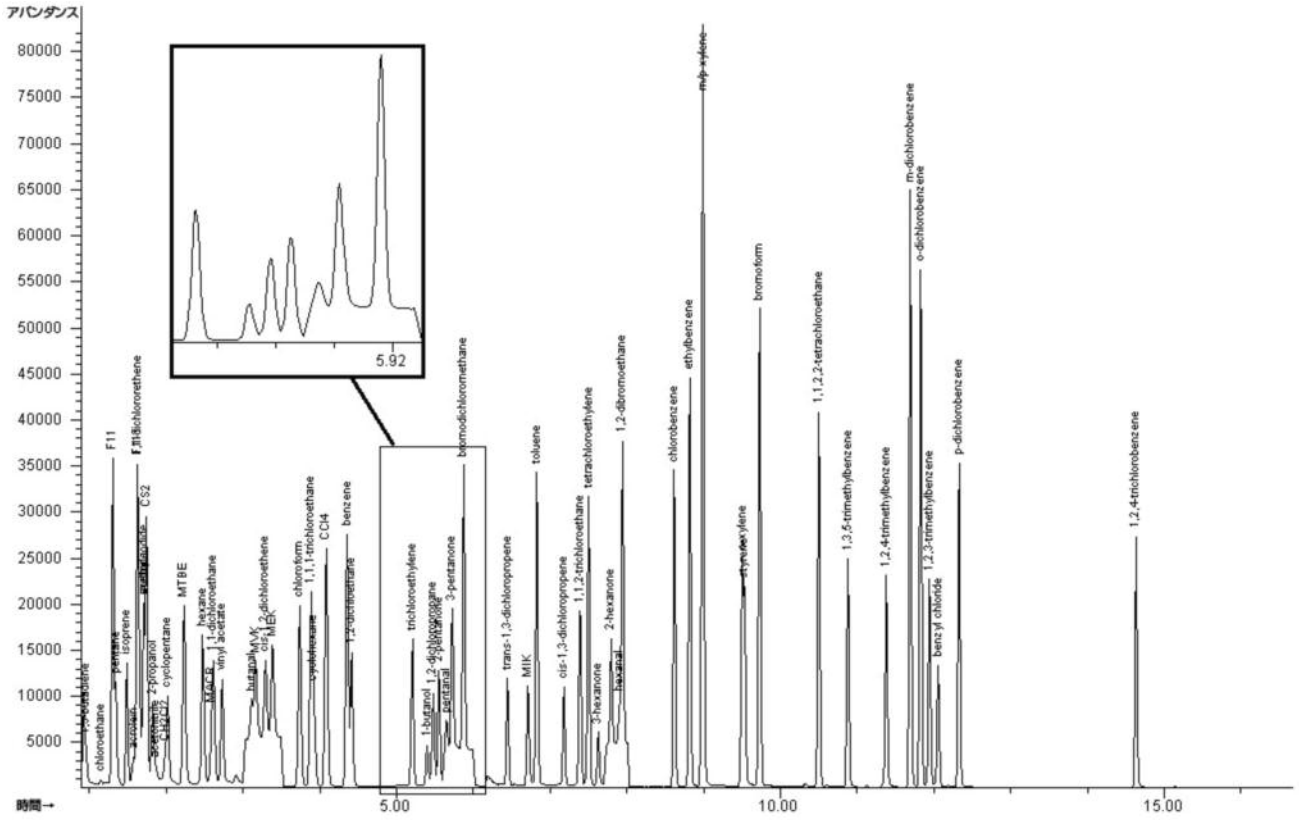


図 3. 1 ppbv の較正用標準混合物の分析で得られた SIM クロマトグラム

メソッド性能 (直線性、メソッド検出下限、再現性)

濃度の異なるガス標準を作成し、キャニスターに採取して、較正、MDL 測定、再現性評価をおこないました。各 VOC 種の検量線を、0.26 ppbv～6.5 ppbv (サンプリング容積 1 L に相当) の濃度範囲で測定しました。この濃度範囲は、環境大気における各 VOC 種の一般的な濃度です。各濃度の標準を分析し、5 ポイント検量線 (0.26 ppbv、0.65 ppbv、1.3 ppbv、2.6 ppbv、6.5 ppbv) を作成しました。メソッド概要 TO-15 の公式を用いて、各濃度について、レスポンスファクター (RF) を算出しました。パーセント相対標準偏差 (%RSD) は、62 種類のターゲット化合物すべてで、4～29.8 % の範囲でした (表 3)。この値は、メソッド TO-15 で規定された 30 % という許容基準を満たしています。図 4 に、1,3-ブタジエンおよび 1,2,4- トリクロロベンゼンの検量線の例を示しています。

EPA TO-15 では、予想される検出下限に近い濃度で対象化合物を 7 回繰り返し測定し、7 回の濃度における標準偏差を算出し、その値に信頼係数 3.14 をかけて、各システムのメソッド検出下限 (MDL) を求めるよう定められています [1]。この手法に従い、較正レベル (Cal Level) 1 (0.26 ppbv) 標準を 7 回繰り返し分析し、最初の検量線を用いて各化合物の濃度を算出しました。算出された VOC 種のメソッド検出下限を表 3 にまとめています。

7 回の繰り返し測定におけるレスポンスの相対標準偏差 (RSD) を算出し、再現性を評価しました。すべてのターゲット化合物で、RSD (%) は 20 % を下回りました (表 3)。図 5 に、較正レベル標準の 7 回繰り返し分析で得られたクロマトグラムを重ねて表示しています。

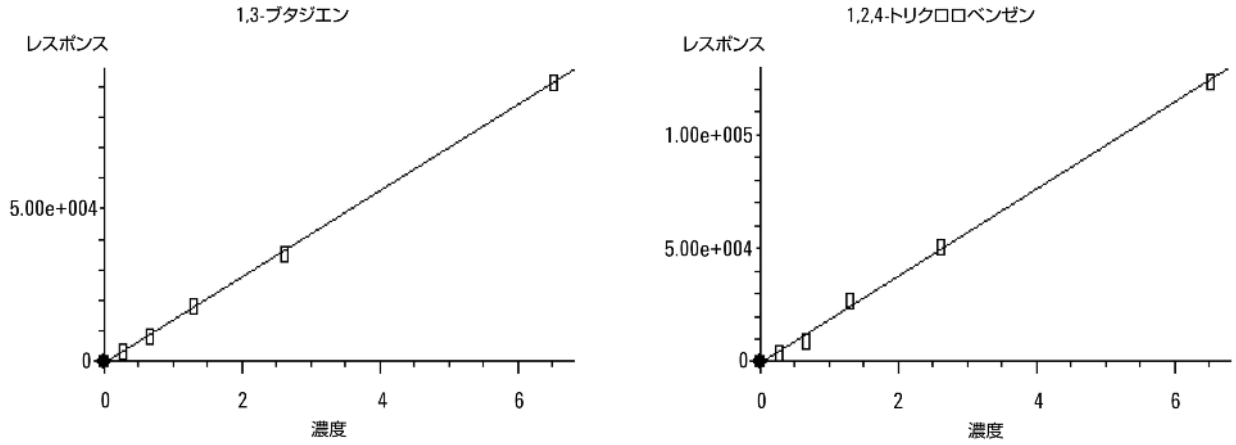


図 4. 1,3-ブタジエンおよび 1,2,4- トリクロロベンゼンの検量線 (0.26～6.5 ppbv)

表 3. ターゲットの揮発性有機化合物 (VOC) の直線性、MDL、再現性

	RF の	Cal level 1 ガス標準の測定濃度 (ppbv)							Cal level 1 の	SD	MDL*
ターゲット化合物	RSD (%)	分析 1	分析 2	分析 3	分析 4	分析 5	分析 6	分析 7	RSD (n = 7) (%)	(n = 7)	(ppbv)
F-12	21.1	0.309	0.263	0.27	0.289	0.255	0.276	0.278	6.42	0.018	0.056
F-22	4	0.279	0.235	0.196	0.201	0.177	0.262	0.209	16.73	0.037	0.117
R114	4.7	0.32	0.252	0.265	0.269	0.256	0.267	0.279	8.33	0.023	0.071
クロロメタン	11.1	0.294	0.202	0.248	0.266	0.226	0.244	0.258	11.81	0.029	0.092
イソブテン	5.2	0.304	0.205	0.256	0.258	0.243	0.257	0.253	11.44	0.029	0.091
塩化ビニル	7.8	0.269	0.181	0.197	0.212	0.192	0.204	0.215	13.58	0.029	0.090
1,3-ブタジエン	14.2	0.289	0.196	0.208	0.229	0.209	0.209	0.225	13.83	0.031	0.097
アセトアルデヒド	14.2	0.352	0.307	0.35	0.338	0.322	0.349	0.338	4.95	0.017	0.052
ブロモメタン	12.3	0.322	0.229	0.246	0.269	0.26	0.277	0.29	11.21	0.030	0.095
クロロエタン	3.9	0.288	0.33	0.212	0.236	0.33	0.216	0.234	19.57	0.052	0.162
F11	11	0.318	0.25	0.26	0.275	0.256	0.261	0.272	8.42	0.023	0.071
ペンタン	14.3	0.37	0.218	0.234	0.261	0.238	0.238	0.25	19.73	0.051	0.160
エタノール	14	0.317	0.193	0.215	0.238	0.214	0.202	0.221	18.16	0.042	0.130
イソプレン	14.7	0.248	0.17	0.165	0.185	0.169	0.171	0.177	15.88	0.029	0.092
F113	4.6	0.14	0.197	0.177	0.184	0.128	0.169	0.181	14.85	0.025	0.078
ヨウ化メチル	19.1	0.208	0.212	0.227	0.253	0.225	0.205	0.245	8.21	0.018	0.058
CS2	21	0.318	0.255	0.212	0.247	0.278	0.237	0.245	13.18	0.034	0.106
CH2Cl2	17.2	0.202	0.116	0.132	0.149	0.132	0.132	0.147	19.22	0.028	0.087
シクロペンタン	18.9	0.21	0.124	0.139	0.158	0.141	0.142	0.149	18.20	0.028	0.087
MTBE	8.6	0.265	0.179	0.192	0.213	0.196	0.198	0.203	13.44	0.028	0.087
ヘキサン	8.7	0.238	0.161	0.173	0.196	0.179	0.18	0.181	13.29	0.025	0.078
1,1-ジクロロエタン	15.2	0.276	0.208	0.194	0.224	0.179	0.213	0.227	14.18	0.031	0.097
酢酸ビニル	15.3	0.301	0.269	0.238	0.257	0.287	0.241	0.245	9.23	0.024	0.076
ブタナール	15.8	0.255	0.178	0.19	0.213	0.195	0.193	0.2	12.32	0.025	0.079
MEK	5.5	0.284	0.183	0.205	0.218	0.233	0.214	0.216	14.12	0.031	0.098
クロロホルム	10.8	0.295	0.21	0.219	0.235	0.219	0.224	0.234	12.16	0.028	0.089

続く

表 3. ターゲットの揮発性有機化合物 (VOC) の直線性、MDL、再現性 (続き)

ターゲット化合物	RF の RSD (%)	Cal level 1 ガス標準の測定濃度 (ppbv) 分析 1	分析 2	分析 3	分析 4	分析 5	分析 6	分析 7	Cal level 1 の RSD (n = 7) (%)	SD (n = 7)	MDL* (ppbv)
1,1,1-トリクロロエタン	13.6	0.184	0.125	0.101	0.169	0.133	0.138	0.163	19.85	0.029	0.090
シクロヘキサン	11.8	0.281	0.213	0.223	0.242	0.267	0.229	0.234	10.12	0.024	0.077
CCl4	10.6	0.299	0.209	0.221	0.234	0.218	0.224	0.234	12.78	0.030	0.094
ベンゼン	7.8	0.115	0.075	0.092	0.115	0.102	0.099	0.131	17.46	0.018	0.057
1,2-ジクロロエタン	13.6	0.201	0.119	0.134	0.143	0.13	0.133	0.139	18.77	0.027	0.084
トリクロロエチレン	6.4	0.265	0.175	0.188	0.211	0.198	0.201	0.204	13.85	0.029	0.090
1-ブタノール	19.8	0.312	0.196	0.204	0.255	0.204	0.208	0.21	18.58	0.042	0.132
1,2-ジクロロプロパン	17.2	0.267	0.19	0.2	0.215	0.199	0.203	0.21	12.05	0.026	0.080
2-ペンタノン	18.9	0.296	0.191	0.194	0.212	0.204	0.206	0.207	16.77	0.036	0.114
1,4-ジオキサン	27.6	0.28	0.197	0.203	0.214	0.209	0.208	0.206	13.10	0.028	0.089
3-ペンタノン	16.1	0.235	0.143	0.146	0.175	0.174	0.164	0.177	17.57	0.030	0.096
ブロモジクロロメタン	7.7	0.345	0.263	0.27	0.284	0.279	0.275	0.281	9.56	0.027	0.086
trans-1,3-ジクロロプロペン	17.5	0.195	0.111	0.121	0.145	0.133	0.131	0.136	19.48	0.027	0.085
MIK	20.8	0.277	0.181	0.185	0.197	0.195	0.192	0.198	16.20	0.033	0.104
トルエン	16	0.26	0.194	0.204	0.222	0.212	0.211	0.214	9.68	0.021	0.066
cis-1,3-ジクロロプロペン	21.6	0.284	0.223	0.227	0.242	0.232	0.235	0.238	8.48	0.020	0.064
1,1,2-トリクロロエタン	4	0.279	0.185	0.196	0.214	0.199	0.204	0.211	14.51	0.031	0.097
テトラクロロエチレン	8.5	0.293	0.212	0.221	0.241	0.232	0.236	0.238	10.85	0.026	0.081
3-ヘキサノン	24.3	0.26	0.178	0.182	0.195	0.19	0.194	0.194	13.91	0.028	0.087
2-ヘキサノン	28.7	0.286	0.216	0.215	0.221	0.218	0.223	0.224	11.08	0.025	0.080
1,2-ジブロモエタン	13.9	0.365	0.279	0.292	0.311	0.285	0.305	0.306	9.31	0.028	0.089
クロロベンゼン	15.5	0.302	0.225	0.236	0.253	0.253	0.252	0.247	9.58	0.024	0.076
エチルベンゼン	29.7	0.286	0.215	0.224	0.242	0.237	0.236	0.235	9.42	0.023	0.071
m/p-キシレン	29	0.282	0.228	0.231	0.246	0.24	0.239	0.242	7.33	0.018	0.056
o-キシレン	27	0.319	0.263	0.267	0.282	0.278	0.278	0.278	6.49	0.018	0.057
スチレン	28.8	0.331	0.291	0.292	0.304	0.302	0.301	0.3	4.39	0.013	0.042
ブロモホルム	22.5	0.31	0.238	0.322	0.322	0.192	0.33	0.319	18.43	0.054	0.168
1,1,2,2-テトラクロロエタン	7.6	0.3	0.209	0.212	0.233	0.221	0.228	0.226	13.27	0.031	0.097
1,3,5-トリメチルベンゼン	28.2	0.311	0.258	0.245	0.264	0.282	0.261	0.26	8.04	0.022	0.068
1,2,4-トリメチルベンゼン	23.7	0.349	0.291	0.295	0.307	0.306	0.308	0.307	6.11	0.019	0.059
m-ジクロロベンゼン	27	0.228	0.165	0.166	0.181	0.184	0.187	0.188	11.30	0.021	0.066
o-ジクロロベンゼン	29.8	0.231	0.176	0.176	0.19	0.193	0.197	0.193	9.53	0.018	0.058
1,2,3-トリメチルベンゼン	26.5	0.332	0.286	0.286	0.307	0.283	0.306	0.293	5.84	0.017	0.055
塩化ベンジル	28.5	0.312	0.277	0.277	0.287	0.288	0.289	0.289	4.05	0.012	0.037
p-ジクロロベンゼン	29.2	0.213	0.137	0.14	0.157	0.169	0.161	0.16	15.47	0.025	0.079
1,2,4-トリクロロベンゼン	26.6	0.242	0.228	0.228	0.233	0.239	0.241	0.238	2.51	0.006	0.019

*各システムの MDL については、予想される検出下限に近い濃度で対象化合物を 7 回繰り返し測定し、7 回の濃度における標準偏差を算出し、その値に信頼係数 3.14 をかけて求めるよう定められています (EPA TO-15)。

実際のサンプルの測定と傾向分析

ラボにおいて、12 時間の無人大気モニタリングを実施し、分析性能を評価しました。この分析で得られた 24 のデータファイルから、継続的な変動傾向分析のためのカスタマイズレポートを作成しました。図で示すように、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンをはじめとする芳香族炭化水素は、ラボの環境大気にもっとも多く存在しています (図 6)。図 7 には、夕方から翌日の朝までのラボ環境分析により得られたトルエンとエチルベンゼンのプロフィールを示しています。

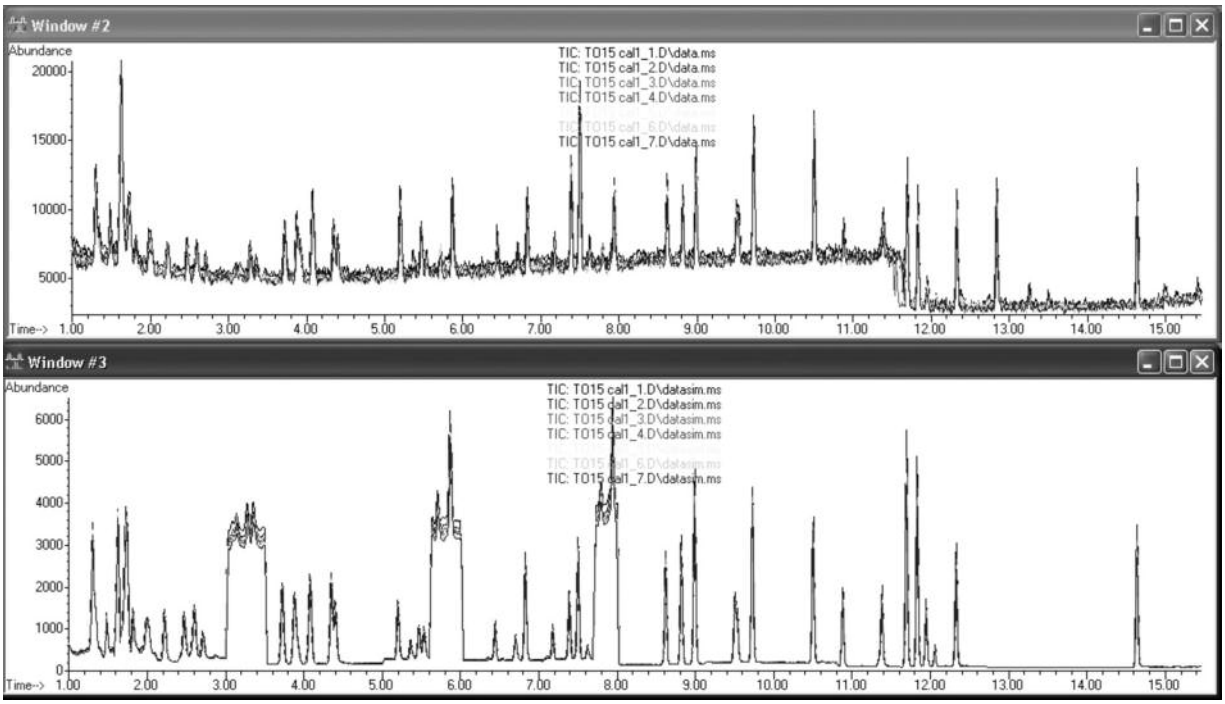


図 5. レベル 1 較正用標準物質のスキャンおよび SIM クロマトグラムの重ね表示 (n = 7)

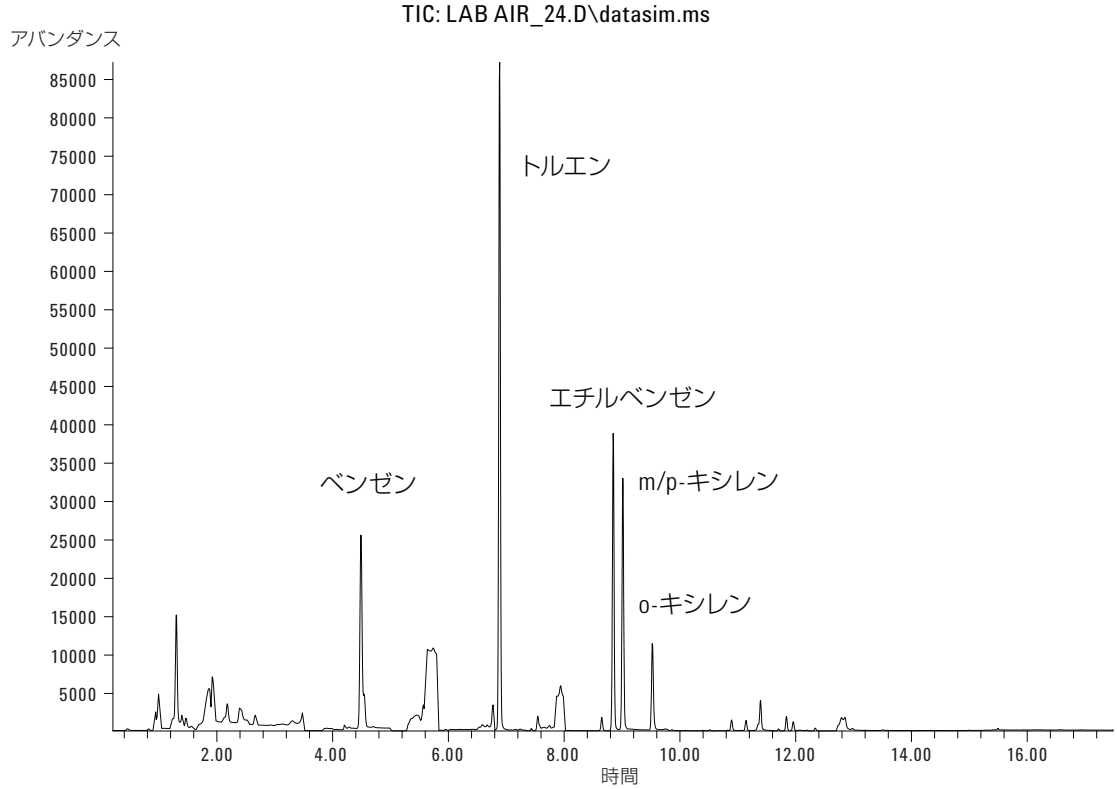


図 6. SIM/Scan メソッドを用いたラボ環境大気分析の SIM クロマトグラム

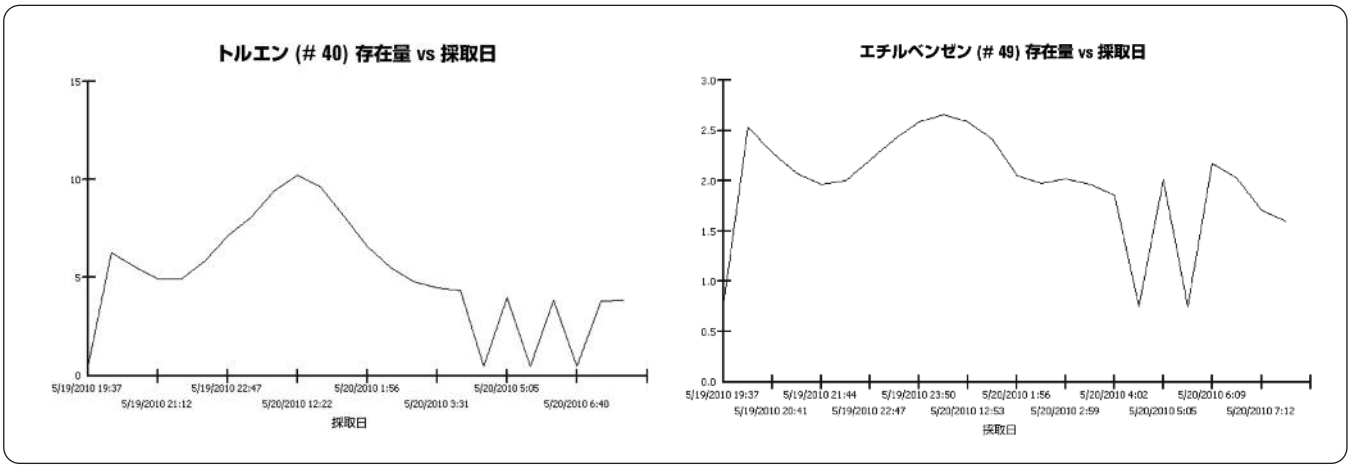


図 7. ラボ環境大気中トルエンおよびベンゼンの 12 時間変動傾向プロフィール

まとめと結論

このアプリケーションノートでは、可搬型 Agilent 5975T LTM GC/MSD を用いて環境大気中 VOC を分析するための簡単なソリューションを紹介しています。この研究の結果から、以下のような結論を導くことができます。

- 継続的な自動オンラインサンプリング技術により、フィールド環境でのモニタリングに適した使いやすいソリューションを実現しています。
- このメソッドは、大気中に低 ppb レベルで含まれるほとんどの VOC の測定において、高い感度が得られます。ほとんどのターゲット化合物について、許容基準を満たす検量線の直線性と、良好な再現性が得られています。
- LTM 技術により、高速の加熱および冷却が実現します。62 種類の VOC 成分の分析を 16 分で実行できます。サンプリングとサーマルデソープションを含めた総サイクル時間は約 20 分です。
- ChemStation ソフトウェアのカスタマイズレポートにより、ターゲット化合物の継続的な変動プロフィールが簡単に得られます。

参考文献

1. EPA Method TO15, Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
2. EPA Method TO17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.

謝辞

本アプリケーションメソッドに用いた TO15 ガス標準混合物、ガス希釈システム、キャニスターを提供してくださった北京大学環境科学科の Shao Min 氏と Yuan Bing 氏に感謝します。

詳細情報

アジレント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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2012

Printed in Japan
September 13, 2012
5990-6321JAJP

Agilent Technologies