



Rtx-VMS GCカラムによる キャニスター中大気試料の 極性VOCおよび分離が難しいVOC分析の最適化

By Jason S. Herrington, Ph.D.

キャニスターによるサンプリングをおこなった大気試料中の揮発性有機化合物(VOC)分析は多くの場合、EPA(U.S. Environmental Protection Agency)メソッドTO-15[1]に準拠しておこなわれています。ほとんどの分析者はこのメソッドには、60m x 0.32 mm x 1.00 μ mの1系カラムを使用するべきと考えています。しかし、メソッドTO-15はガイドラインを示しているにすぎず、GCカラムの固定相やサイズは限定されていません。カラムに関して、メソッドTO-15の7.2.2.2には、「内径0.25~0.53 mmの100%メチルシリコンまたは5%フェニル、95%メチルシリコンで、非極性化合物も含め目的化合物の分離に合わせた長さが推奨される。しかし、目的化合物の多様性を考慮し、セクション11のパフォーマンススタンダードに従い、選択はオペレータに任せられる」となっています。

目的化合物は研究所によって異なるため、この柔軟性はメソッドの最適化には重要です。メソッドTO-15は、大気汚染防止法改訂のタイトルIIIに含まれている189の有害大気汚染物質(HAPs)のうち、97のVOCに対して適用されます。ほとんどの研究所では65成分程度までを分析しており、一部の研究所ではさらに12種類上乘せし、97成分全てを分析している研究所はほんのわずかです。カラムの液相やサイズは限定されておらず、下記の基準をみたせばよいため、Restekはキャニスター中の大気中VOC分析に適したカラムの検討をおこないました。メソッドTO-15の基準は、目的VOCのブランクが 0.2 ppbv未満で、各化合物における相対感度係数(RRF)に対するRSD(%)は30%未満、検出限界(MDLs) \leq 0.5ppbv、再現性は25%以内、通常予想される濃度(0.5~25 ppbv)の場合、監査精度は30%以内となっています。

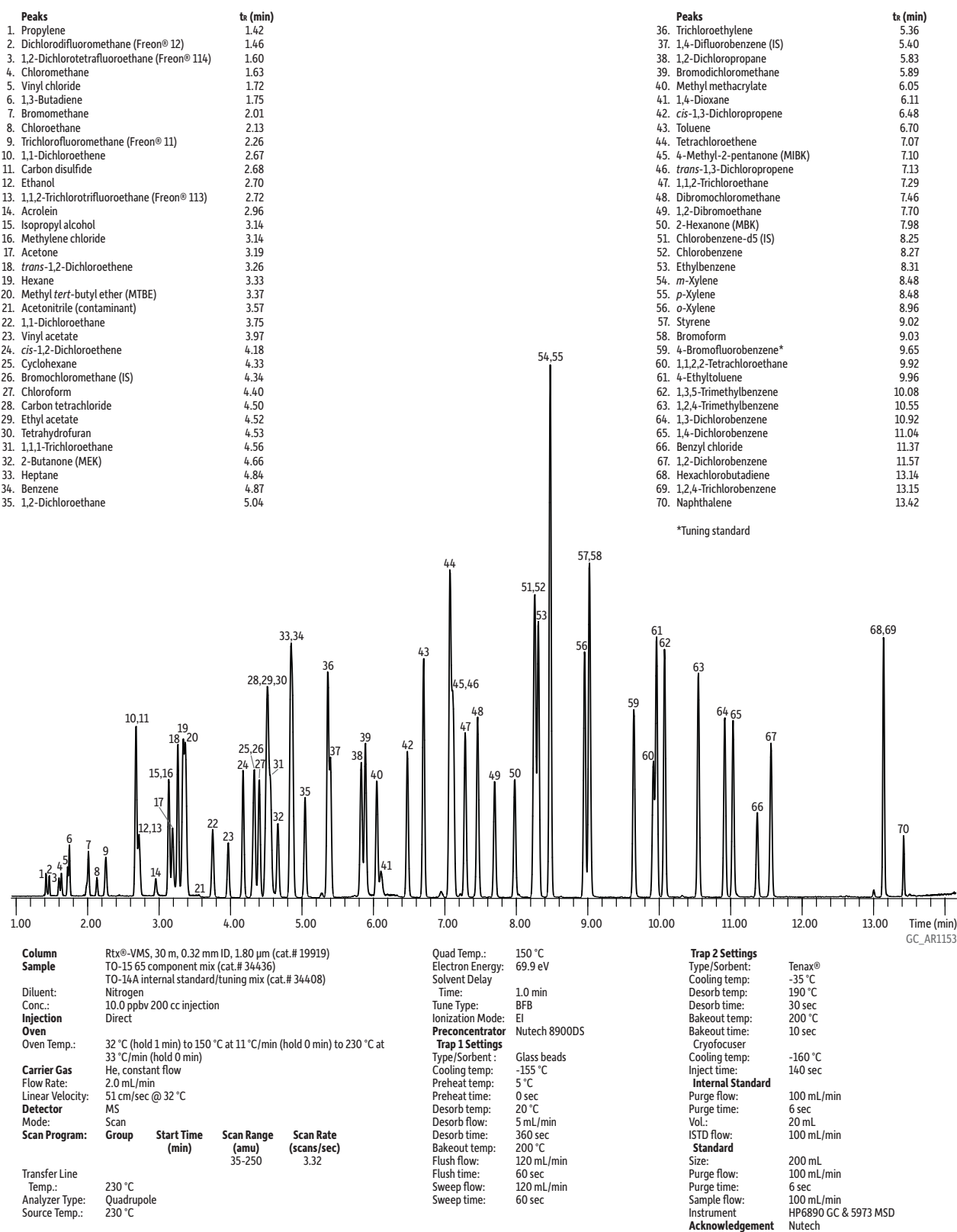
最初の検討では、60mカラムの代わりに30mカラムを使用することで大幅な時間の短縮がはかれることがわかりました。30m x 0.32 mm、1.00 μ mのRxi-5Sil MSを用いたところ、分析時間は20分未満で、全ての基準をクリアできました[2]。さらに最近の検討では、VOC65成分に対して、長さ30mの1-、5-、624-およびVMS-の液相でも全ての基準をクリアできることを確認しました[3]。これらの全ての液相でうまくいきましたが、各カラムには良い点と悪い点があります。しかし、Rtx-VMS(30 m x 0.32 mm、1.8 μ m、cat.# 19919)は、分析時間だけでなく、極性VOCに対する優れた性能からキャニスターによる大気中VOC分析において最も優れたカラムといえます(図1)。Rtx-VMSは、揮発性化合物を質量分析計(VMS=Volatile Mass Spec)で分析するために開発された唯一のカラムなので、この結論は想定内です。Rtx-VMSの目的に合わせた液相とサイズにより、分析中に目的VOCは問題となるような共溶出をせず、均等に分配されます(図1)。さらに、この分析の流量とオーブンプログラムはシンプルで、150°Cまでは、Speed optimized flows (SOFs)とOptimal heating rates (OHRs)に近い条件を用いています(詳細については、SOFとOHRに関するRestekのブログをご参照ください。)これは他の液相でも実現は可能かもしれませんが、設定はより困難となるでしょう。



Pure Chromatography

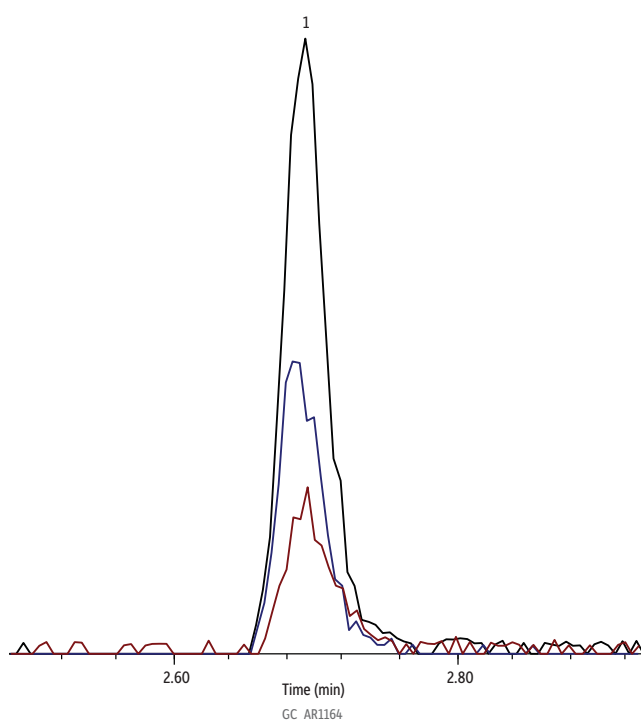
www.restek.jp

図 1: 質量分析計によるVOC分析用に開発されたRestekのRtx-VMSカラムは、キャニスター捕集の大気中 VOC分析において分析時間の短縮と優れた分離をもたらします。



さらに、図2に示すように、Rtx-VMSの中極性と独自の選択性により極性VOC(特にエタノールとイソプロピルアルコール)において、テーリングのない良好なピーク形状を得ることができます。対称性の高いピークにより、精度と再現性が向上します。

図 2: Rtx-VMSは、エタノールなどの極性VOCに対し優れたピーク形状をもたらします。

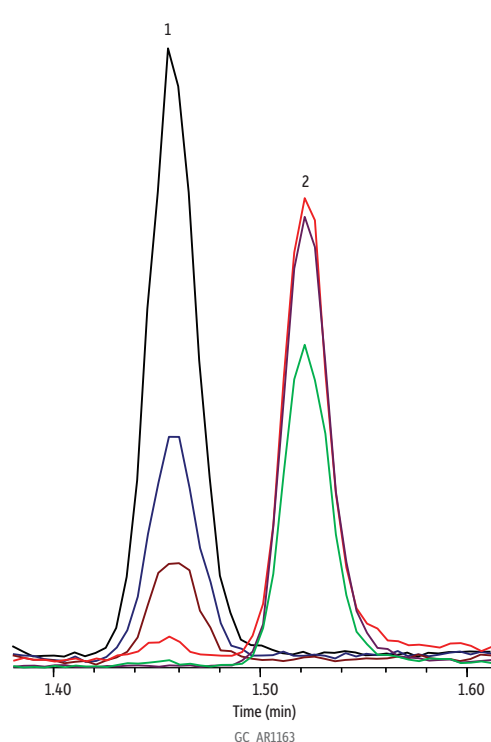


Peaks	t _R (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3
1. Ethanol	2.689	45.0	46.0	43.0

Column	Rtx®-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (cat.# 19915)								
Sample	75 Comp T015 + NJ mix (cat.# 34396)								
	TO-14A internal standard/tuning mix (cat.# 34408)								
Diluent:	Nitrogen								
Conc.:	10.0 ppbv 250 mL injection								
Injection	Direct								
Oven									
Oven Temp.:	32.0 °C (hold 5 min) to 150 °C at 8 °C/min to 230 °C at 33 °C/min								
Carrier Gas	He, constant flow								
Flow Rate:	2.0 mL/min								
Linear Velocity:	51 cm/sec @ 32 °C								
Detector	MS								
Mode:	Scan								
Scan Program:									
	<table><tr><th>Group</th><th>Start Time (min)</th><th>Scan Range (amu)</th><th>Scan Rate (scans/sec)</th></tr><tr><td>1</td><td>0</td><td>35-250</td><td>3.32</td></tr></table>	Group	Start Time (min)	Scan Range (amu)	Scan Rate (scans/sec)	1	0	35-250	3.32
Group	Start Time (min)	Scan Range (amu)	Scan Rate (scans/sec)						
1	0	35-250	3.32						
Transfer Line									
Temp.:	230 °C								
Analyzer Type:	Quadrupole								
Source Type:	Extractor								
Extractor Lens:	6 mm ID								
Source Temp.:	230 °C								
Quad Temp.:	150 °C								
Electron Energy:	70 eV								
Tune Type:	BFB								
Ionization Mode:	El								
Preconcentrator	Markes CIA Advantage								
Instrument	Agilent 7890B GC & 5977A MSD								
Acknowledgement	Markes International								

最後に、質量分析計によりほとんどの共溶出するVOCは分析できますが、ブタンと1,3-ブタジエンのように共通のイオンがある化合物では、正確な定量にはクロマトグラフィー分離が必要です。Rtx-VMSではブタンと1,3-ブタジエンは分離しますが、他のほとんどのカラムでは共溶出します。Restekが評価した65のVOCにおいて、Rtx-VMSは問題となるような共溶出がないため、クロマトグラフィー分離を必要とする場合にはRtx-VMSを推奨します。

図 3: 質量分析計での分離が困難なVOCをクロマトグラフィー分離することで、より正確な結果を得ることができます。



Peaks	t_R (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3
1. <i>n</i> -Butane	1.461	43.0	41.0	39.0
2. 1,3-Butadiene	1.521	39.0	54.0	53.0

Column	Rtx®-VMS, 30 m, 0.25 mm ID, 1.40 µm (cat.# 19915)			
Sample	75 Comp TO15 + NJ mix (cat.# 34396) TO-14A internal standard/tuning mix (cat.# 34408)			
Diluent:	Nitrogen			
Conc.:	10.0 ppbv 250 mL injection			
Injection	Direct			
Oven				
Oven Temp.:	32.0 °C (hold 5 min) to 150 °C at 8 °C/min to 230 °C at 33 °C/min			
Carrier Gas	He, constant flow			
Flow Rate:	2.0 mL/min			
Linear Velocity:	51 cm/sec @ 32 °C			
Detector	MS			
Mode:	Scan			
Scan Program:				
	Group	Start Time (min)	Scan Range (amu)	Scan Rate (scans/sec)
	1	0	35-250	3.32
Transfer Line				
Temp.:	230 °C			
Analyzer Type:	Quadrupole			
Source Type:	Extractor			
Extractor Lens:	6 mm ID			
Source Temp.:	230 °C			
Quad Temp.:	150 °C			
Electron Energy:	70 eV			
Tune Type:	BFB			
Ionization Mode:	EI			
Preconcentrator	Markes CIA Advantage			
Instrument	Agilent 7890B GC & 5977A MSD			
Acknowledgement	Markes International			

結論として、メソッドTO-15に基づいてキャニスタ捕集による大気中のVOC分析をおこなう場合、カラムは基準を満たせば選択可能です。60mから30mに変更することで分析時間の短縮がはかれます。Rxi-1ms、Rxi-5ms、Rxi-5Sil MSや Rxi-624Sil MS など様々な種類の30mカラムで良好な結果を得ることができますが、目的VOCに極性VOCや共溶出する化合物がある場合には、Rtx-VMSが推奨されます。

参考文献

- [1] U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-15, Determination of volatile organic compounds [VOCs] in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), January 1999. <http://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>
- [2] J.S. Herrington, Rapid determination of TO-15 volatile organic compounds (VOCs) in air, Application note, EVAN1725A-UNV, Restek Corporation, 2014. http://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-Library/Environmental/env_EVAN1725A-UNV
- [3] J.S. Herrington, Air columns – part II: You only need a 30 m column for EPA Method TO-15!, ChromaBLOGraphy, Restek Corporation, 2013. <http://blog.restek.com/?p=10191>
- [4] J. Cochran, Speed optimized flow and optimal heating rate in gas chromatography, ChromaBLOGraphy, Restek Corporation, 2010. <http://blog.restek.com/?p=1735>