SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

ガスクロマトグラフ質量分析計　GCMS-QP™2020 NX

加熱脱離GC-MSシステムを用いた室内空気中の揮発性有機化合物の分析

北野 理基[1]、Elgin Ting[2]、Cynthia Lahey[2]
1. 株式会社島津製作所、2. Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd

ユーザーベネフィット

- ◆ 加熱脱離GC-MSシステムにて、VOCsを高感度・高精度に分析することが可能です。
- ◆ スキャン/SIM同時測定(FASST)により、定量・定性分析を一度に行えます。
- ◆ 室内空気中のVOCsを測定することにより、周辺環境の情報を得ることが出来ます。

■はじめに

揮発性有機化合物(VOCs)は、塗料や家庭用品から発生する室内空気中の汚染物質とされており、時には外部から侵入することもあります[1)]。目や鼻の炎症、肝臓や中枢神経系への障害といった人体への重大な健康被害を引き起こす可能性があり[1)]、VOCsをモニタリングすることが重要です。

空気中のVOCsは、加熱脱離GC-MS（TD-GCMS）を用いることで分析可能です。国際標準化機構(ISO)16000-6-2011は、TD-GCMSを用いてスキャンまたはSIMにて各VOCを定量することを認めています[2)]。しかしながら、SIMで分析するとターゲット化合物のみ同定することになり、他のVOCsを確認することが困難です。一方、スキャンでは低い定量下限を満たすことができない場合があります。そこで、スキャンとSIMを同時に測定することが理想です。

本アプリケーションニュースでは、TD-GCMSを用いた室内空気中のVOCs分析結果を示します。スキャン/SIM同時測定（FASST, Fast Automated SCAN/SIM Type）によって、ターゲット化合物の定量とターゲット以外のVOCの同定を同時に行うことができます。

■実験方法

標準試料の調整および分析条件

各標準試薬をメタノールで希釈し、標準溶液としました。更に、これを2.5, 5, 10, 25, 50 ng/μLとなるようにメタノールで調製した各標準溶液を用意しました。これらを吸着剤Tenax TAを含むTDサンプルチューブに1 μL ずつ添加し、検量線作成用の標準試料としました。全5本のサンプルチューブに、各々絶対量として2.5, 5, 10, 25, 50 ngの各VOCが含まれることになります。分析条件は、表1に示します。

表 1　分析条件

[装置構成]	
GC-MS：	GCMS-QP 2020 NX
試料導入装置：	TD-30
カラム：	SH-I-624Sil MS (60 m × 0.32 mm I.D., 1.8 μm) *1
[TD-30]	
チューブデソーブ温度：	250 ℃で10 min
チューブデソーブ流量：	70 mL/min
トラップ冷却温度：	-25 ℃
トラップデソーブ温度：	250 ℃（2 min）
ジョイント温度：	75 ℃
バルブ温度：	185 ℃
トランスファライン温度：	220 ℃
[GC]	
制御モード：	圧力
圧力：	200 kPa
キャリアガス：	ヘリウム
注入モード：	スプリット
スプリット比：	10
カラムオーブン温度：	35 ℃ (5 min) – (5 ℃/min) – 280 ℃(5 min) (100 ℃までは-10 ℃/minで降温)
[MS]	
イオン源温度：	230 ℃
インタフェース温度：	200 ℃
測定モード：	FASST (スキャン/SIM)
スキャン質量範囲：	*m/z* 20-600
SIMモニター*m/z*：	表2参照

*1　P/N：221-75963-60

表 2　ターゲットVOCsのSIMモニター*m/z*

No	化合物	ターゲット*m/z*	確認用*m/z*
1	Chloroform	83	85, 47
2	Benzene	78	77, 50
3	1,2-dichloroethane	62	64, 27
4	Ethyl Acrylate	55	73
5	Methyl Isobutyl Ketone	43	58, 100
6	Toluene	91	92
7	Ethylbenzene	91	106
8	m-Xylene and p-xylene	91	106
9	o-Xylene	91	106
10	1,2-dichlorobenzene	146	111, 148
11	Hexadecane	57	71, 85

実試料のサンプリング

室内空気サンプルは、流量制御可能なサンプリングポンプ(GL Sciences, P/N: 2702-17576)にTenax™ TAが充填されたTDサンプルチューブ(P/N: 223-57102-91) を接続して捕集しました(図1)。サンプリングポンプの流量は66.7 mL/minに設定し、1時間連続でサンプリングしました。合計の空気捕集量は4 Lになります。

大気は3つの異なる場所（Room A, B, C）から採取しました。Room Aは分析実験室に隣接しており、Room Bは実験室から離れたところに位置しています。Room Cはリノベーションされた部屋で、実験室からは離れて位置しています。

Room Bに関しては壁面の塗装前後に捕集しており、塗装前のサンプルをRoom B1、塗装後のサンプルをRoom B2としました。Room A, B1, Cの室内大気は同日捕集しました。

サンプル捕集後は標準試料を先に測定し、その後に各サンプルを測定しました。Room B2の定量には、別途新しく調製した標準試料を用いました。定量結果は、ng/Lと体積ppb (ppbv)で提示しています。

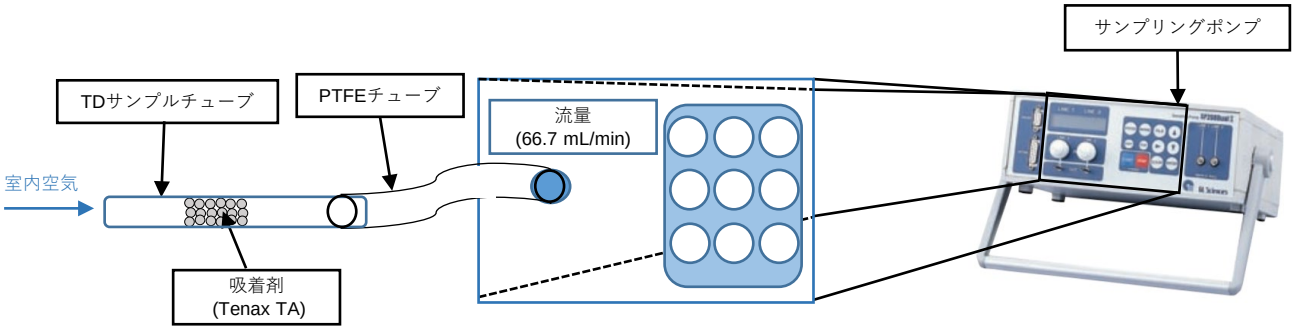

図 1　サンプリングポンプと空気捕集用セットアップ

■結果と考察

加熱脱着の堅牢性評価

本アプリケーションでは、ISO-16000-6やCompendium Method TO-17に記載されている化合物を選択して定量試験を行いました[2),3)]。図2にトータルイオンカレントクロマトグラム(TICC)を示します。m-xyleneとp-xylene(ピーク8)は分離できないため、併せて定量しています。

堅牢性評価のために、全てのターゲット化合物(2.5 ng)の面積再現性を確認しました（表3）。Tolueneと1,2-dichlorobenzeneを除く全ての化合物において%RSD(n = 5)が5.0 %未満と良好な結果が得られました。Tolueneは6.1 %、1,2-dichlorobenzeneは5.0 %となりました。これはTD-30の短いトランスファーラインにより、活性点での化合物の損失が抑制されているためです。加えて、サンプルラインにコールドスポットが無く、半揮発性化合物(SVOC)であるhexadecaneであっても、%RSD(n = 5)が4 %以下という良好な結果が得られています。

本アプリケーションでは、S/N比が10以上である量を定量下限としました。2.5 ngの標準試料の測定結果では、ほとんどの化合物でS/N比100以上を示し、一番低いもので47という結果になりました。検量線の最小濃度である2.5 ngは、定量下限として妥当と言えます。

表 3　面積再現性および平均S/N比(n = 5, SIM)

No	化合物	保持時間 (min)	%RSD	S/N比
1	Chloroform	13.285	2.6	241
2	Benzene	14.655	3.3	477
3	1,2-dichloroethane	14.801	4.2	47
4	Ethyl Acrylate	16.648	4.0	314
5	Methyl Isobutyl Ketone	19.442	4.5	731
6	Toluene	20.017	6.1	1255
7	Ethylbenzene	24.485	4.2	2605
8	m-Xylene and p-xylene	24.891	4.3	1537
9	o-Xylene	26.068	4.3	538
10	1,2-dichlorobenzene	32.700	5.0	576
11	Hexadecane	48.780	3.9	361

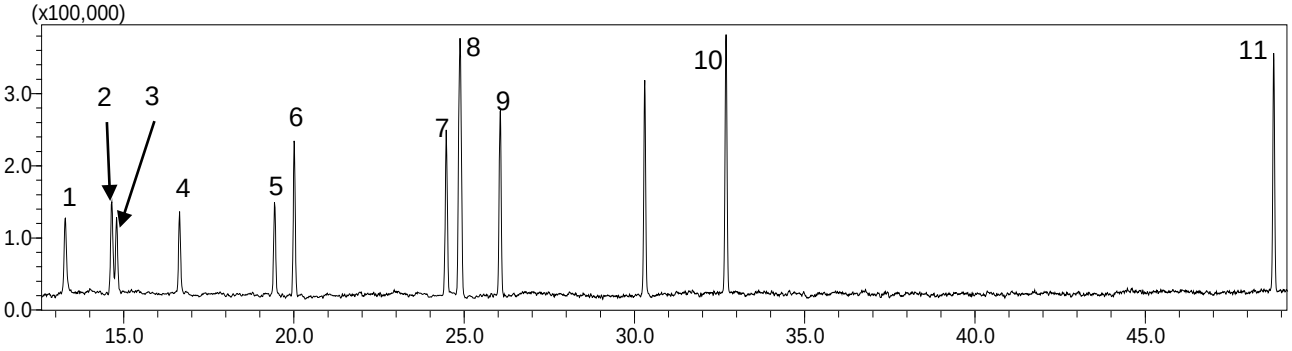

図 2　ターゲット化合物のTICC(スキャン、50 ng標準試料)

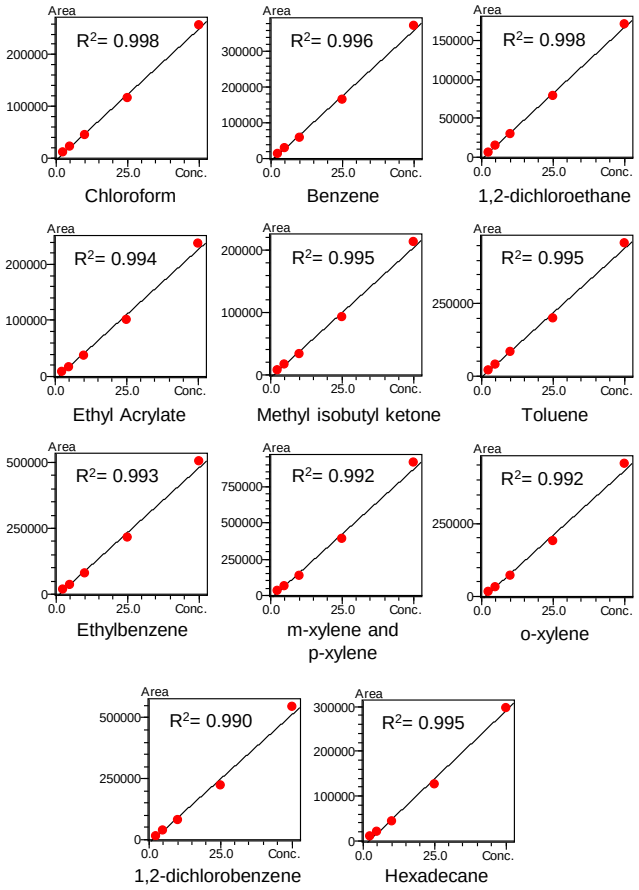

図 3　ターゲット化合物の検量線(Room A, B1, C用)

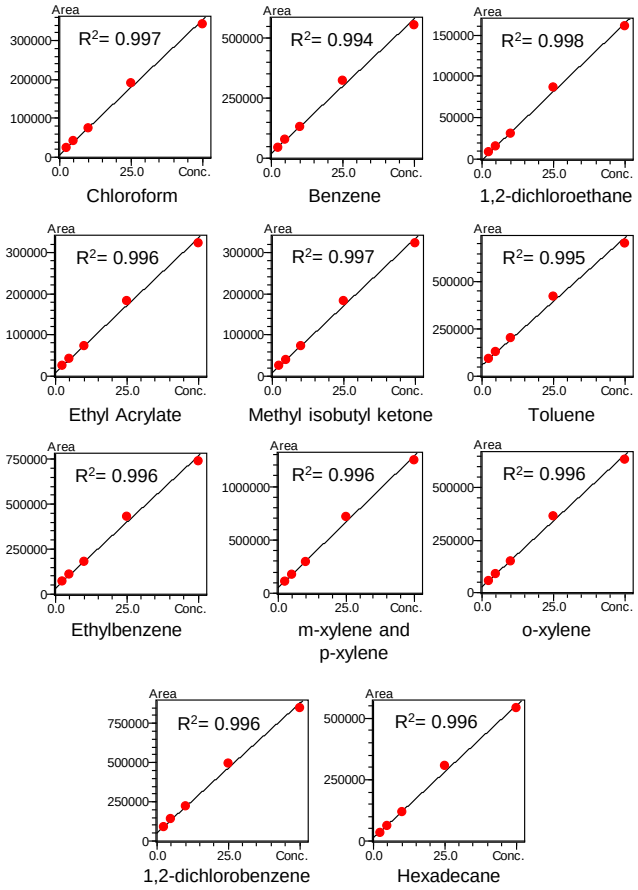

図 4　ターゲット化合物の検量線(Room B2用)

<u>実試料の分析結果</u>

5点検量線の結果を図3、4に示します。これらの検量線を用いて、大気サンプルの定量を行いました。結果はチューブにサンプリングされた絶対量(ng)で算出されます。そして、実際に捕集した大気量(L)からng/L単位となるように計算しています。更に、ppbv単位になるように再計算しました(式(1))。

各サンプルは、室温25 ℃下でサンプリングしています。また、海抜0mでサンプリングされているため、捕集時の圧力は101325 Paに設定しています。

$$ppbv = \frac{ug}{m^3} \times \frac{Molecular\ Volume\ (litres)}{Molecular\ Weight} \qquad (1)$$

Where:

$$Molecular\ volume\ (litres) = 22.41 \times \frac{sample\ collection\ Temp\ (K)}{273.15} \times \frac{101325}{sample\ collection\ Pressure(Pa)}$$

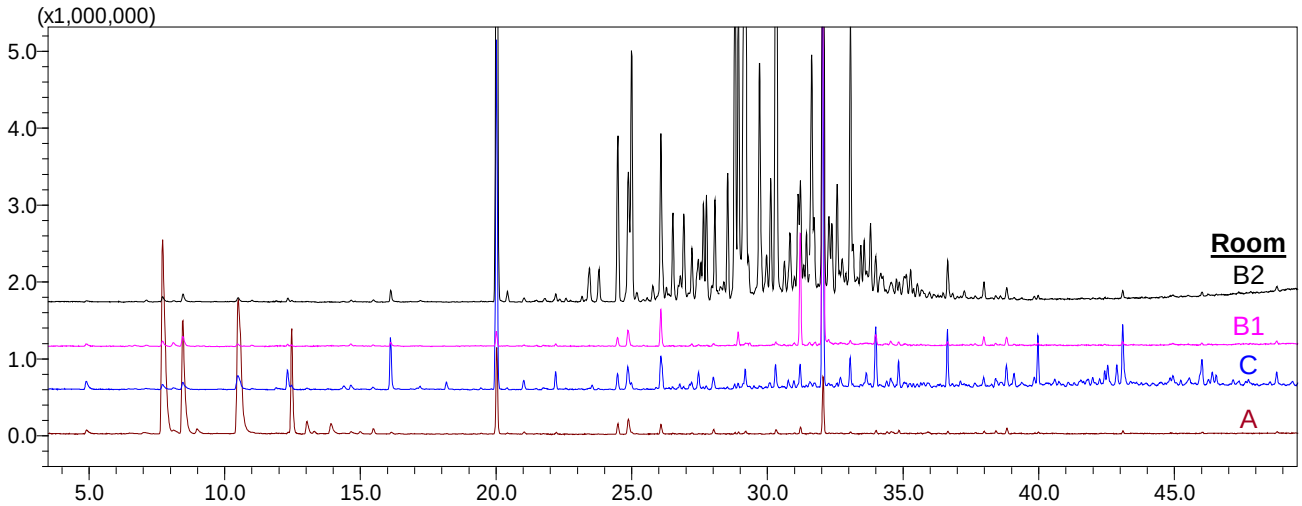

図 5　各サンプルのTICC(スキャン、黒：Room B2、ピンク：Room B1、青：Room C、茶：Room A)

表 4　各サンプルの定量結果(ng/L, ppbv)

Compound name	Concentration (ng/L)				Concentration (ppbv)			
	Room A	Room B1	Room B2	Room C	Room A	Room B1	Room B2	Room C
Chloroform	5.053	0.453	0.042	1.028	1.035	<LOQ	<LOQ	0.211
Benzene	3.705	2.844	1.366	7.547	1.160	0.891	0.428	2.364
1,2-dichloroethane	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ethyl Acrylate	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Methyl Isobutyl Ketone	1.310	0.762	0.310	2.816	0.320	0.186	0.076	0.688
Toluene	76.871	11.922	707.54 *1	322.171	20.398	3.165	187.86 *1	85.538
Ethylbenzene	8.379	6.533	85.889	11.455	1.930	1.505	19.790	2.639
m-Xylene, p-xylene	6.916	7.307	40.292	9.445	1.593	1.684	9.285	2.177
o-Xylene	5.035	5.241	48.027	7.737	1.160	1.208	11.067	1.783
1,2-dichlorobenzene	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ
Hexadecane	1.255	1.808	0.871	5.114	0.136	0.195	0.094	0.553

*1　Room B2において、Tolueneの定量イオンが飽和したため、飽和していない確認イオンを用いて定量計算を行いました。

Room B1は長い間リノベーションされておらず、実験室からも距離があるため、Room A, Cと比較すると多くのVOCで低い濃度結果となりました(図5、表4)。このRoom B1と他の測定結果を比較します。

Room AはRoom B1と比較すると、最近リノベーション等がないにも関わらずVOC濃度は高めとなりました(表4)。これは、実験室の傍に位置しているためと考えられます。更に、これらの2部屋間には、完全な仕切り等がありませんでした。スキャンデータからは、図5が示す通り、Room AはRoom B1と比較するとTICの前半部分に幾つかピークが確認されました。シミラリティ検索結果から、それらはacetone (7.713 min)、acetonitrile (8.462 min)、hexane (10.489 min)、ethyl acetate (12.468 min)であると確認できました。これらの4つの有機溶媒は、隣接する実験室で主に使用されているものであり、Room Aまで拡散してきたと考えられます。

Room B2は新しく塗装された部屋であり、一番高いVOC濃度を示しました(表4)。この部屋のサンプルは、塗装が完了した次の週に採取しています。保持時間24分から26分の間に多くのピークが確認でき、toluene (20.017 min)、mesitylene (30.321 min)、some aliphatic hydrocarbons (24から36 minの間)が検出されました。これらの化合物は塗料用シンナー、添加材、接着剤で一般的に使用されているものです。そのため、新しく塗装された室内にて、これらの化合物が検出されたと考えられます。特にtolueneは高い濃度で検出されており、ターゲットイオンは検出器で飽和する結果となりました。そのため、Room B2のtolueneの定量には飽和していない異なる*m/z*を使用しました。

Room Cに関しては、リノベーション後、2か月経過していたのでRoom B2ほど高いVOC濃度は確認されませんでした(表4)。多くのVOCがこの2か月で消散したと考えられます。しかしながら、実験室が隣接していないにも関わらず、tolueneは高い値を示しました。他には1-butanol (16.107 min)が主要ピークとして検出されており、リノベーション中に使用された防水セメントから発生したものと思われます[4)]。これらの結果からRoom Cは、リノベーション後、あまり時間が経過していないと示唆されます。

■まとめ

本アプリケーションでは、TD-GCMSを用いてスキャン/SIM同時測定を行いました。これにより、ppbvレベルの定量分析のみならず、室内空気サンプルの定性解析も可能にしています。SIMによって高感度分析と高い再現性(2.5 ng)を実現し、同時にScan分析からターゲット以外の毒性VOCsの存在を確認することが出来ました。定量と定性分析を同時に実現し、効率の良い分析を提供します。

＜参考文献＞

1) United States Environmental Protection Agency. Introduction to Indoor Air Quality. Retrieved From the Environmental Protection Agency website: https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality
2) International Organization for Standardization 16000-6-2011. Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID, 2011
3) Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 1999
4) Kozicki et al,. Emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Dispersion and Cementitious Waterproofing Products. *Sustainability*. 10, 2178 (2018)

GCMS-QPは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。
Tenaxは、Buchem B.V.の登録商標です。
本稿は、2020年にSHIMADZU (Asia Pacific) Pte. Ltd より発行された内容です(AD-0233)。

初版発行：2020 年 12月
A改訂版発行：2023 年 3月
M313B　B改訂版発行：2023年12月

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/
島津コールセンター　0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2020