

# GC-MS法によるVOC成分の 精密同定技術

(公社)日本環境技術協会

2017年10月26日

発表者: 相川 浩之

# 講演内容

- VOC測定対象成分
- GC-MSによる分析方法
- VOC前処理方法
- 保持指標による保持時間修正
- GC-MS/MSによるVOC測定
- GC×GC-MSによるVOC測定

# VOC測定対象成分

- VOC は、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds) の略称
- 塗料、印刷インキ、接着剤、洗淨剤、ガソリン、シンナーなどに含まれるトルエン、キシレン、酢酸エチルなどが代表的な物質で、約200成分

トルエン、酢酸エチル、n-プロピルアルコール、酢酸ブチル、メチルアルコール、1-クロロ-1,1-ジフルオロ、エタン、テトラクロロエチレン、アセトン、酢酸ビニル、クメン、ブチルセロソルブ、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、フェノール、キシレン、トリクロロエチレン、クロロエタン、イソブタノール、n-ヘキサン、エチルアルコール、1-プロパノール、イソプロピルベンゼン、スチレン、エチレングリコールモノメチル、エーテル、n-メチル-2-ピロリドン、メチルエチルケトン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノエチル、エーテルアセテート、シクロヘキサン、エチルベンゼン、メチルイソブチルケトン、n-ブチルアルコール、クロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、二硫化炭素、クロロエチレン、クレゾールなど(メタン、フロン系は除外)

# 世界保健機関(WHO)のVOC定義

英語表記(略称)	日本語呼称	沸点範囲( ° C)	化合物の例
Very Volatile Organic Compounds (VVOOC)	高揮発性有機化合物 (超揮発性有機化合物)	氷点下(< 0) から 50-100	プロパン,ブタン,塩化メチル
Volatile Organic Compounds (VOC)	揮発性有機化合物	50-100 から 240-260	ホルムアルデヒド, d-リモネン,トルエン,アセトン,エタノール, 2-プロパノール, ヘキサナール
Semi Volatile Organic Compounds (SVOC)	準揮発性有機化合物 (半揮発性有機化合物)	240-260 から 380-400	殺虫剤 (DDT, クロルデン), 可塑剤 (フタル酸化合物), 難燃剤(PCB, PBB)
Organic compound associated with particulate matter or Particulate Organic Matter (POM)	粒子状有機化合物	380 以上	

# VOCの排出規制制度(関係法令等)

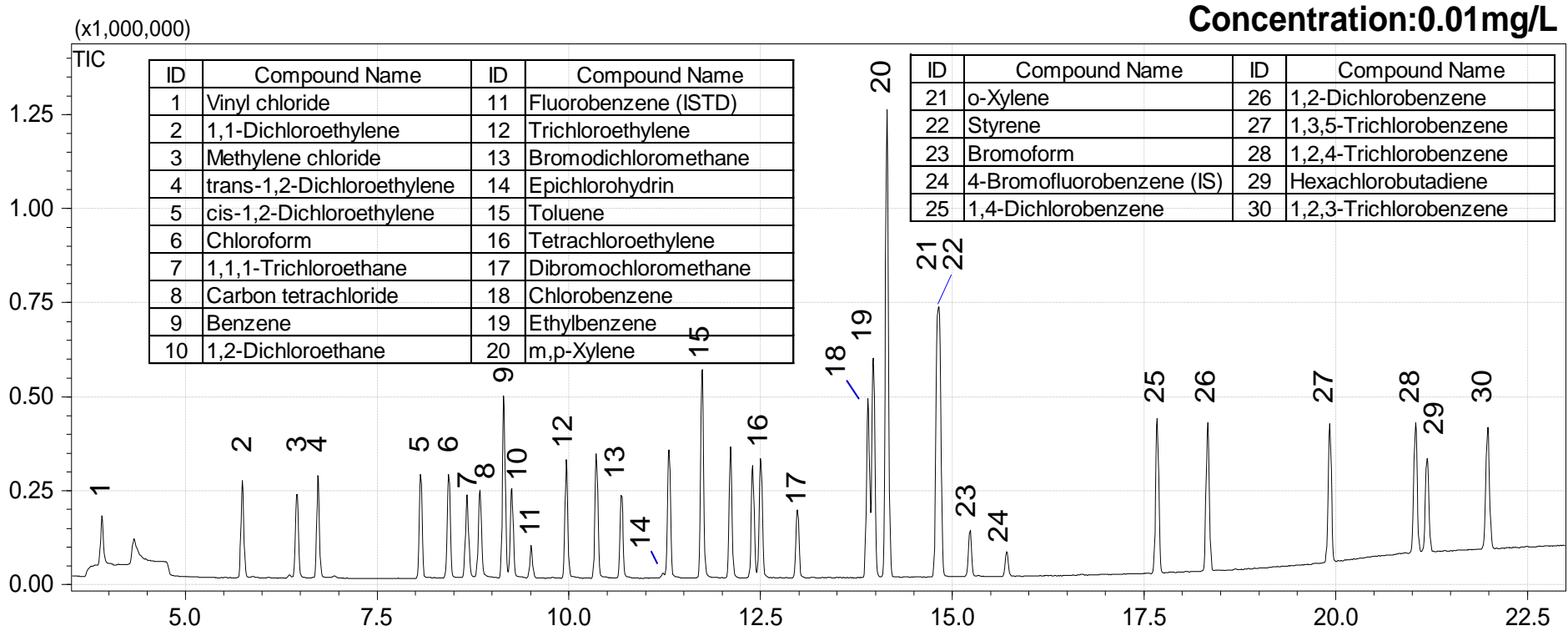
## 環境省

- 大気汚染防止法の一部を改正する法律(2004年5月26日法律第56号)
  - 工場・事業場など固定発生源からのVOCの排出規制制度を規定
  - 自動車からの炭化水素の排出規制に追加
- 揮発性有機化合物濃度の測定法(2005年6月10日環境省告示第61号)
  - 触媒酸化-非分散形赤外線分析計(NDIR)
  - GC-FID(除外物質「メタンに限る」の濃度の測定法)
  - GC-FID/ECD/MS(除外物質「メタンを除く」の濃度の測定法)
- 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(2011年3月改訂)
  - 容器採取-GCMS法
  - 固体吸着-加熱脱着-GCMS法
  - 固体吸着-溶媒抽出-GCMS法

# GC-MS装置によるVOC分析

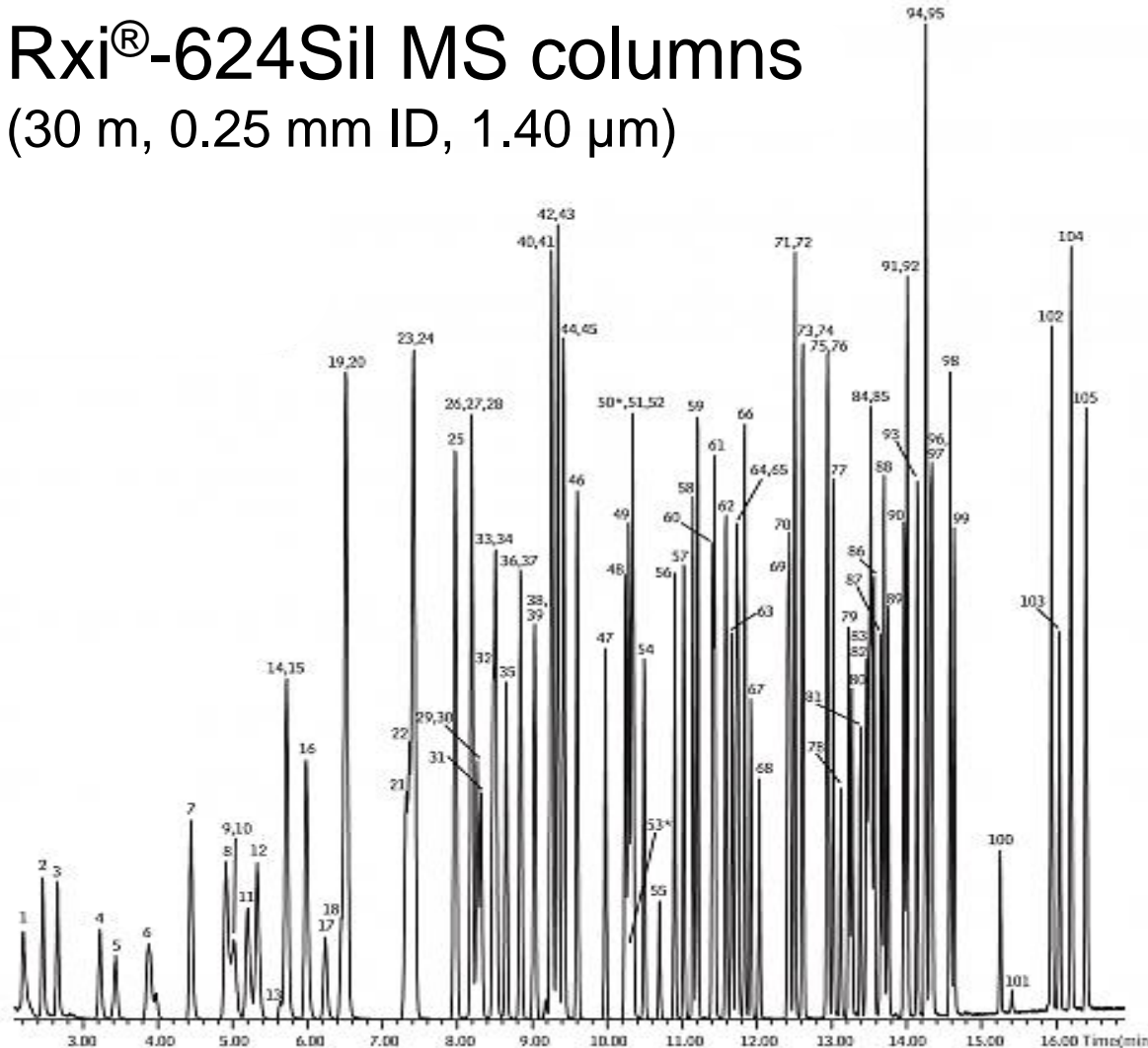


- VOC対象成分が多成分であるため、分離分析が必要
- 複雑なマトリックス試料もあり、選択的検出器が必要
- 測定濃度が低いため、高感度検出器が必要



# VOC分析のための624キャピラリーカラム

Rxi<sup>®</sup>-624Sil MS columns  
(30 m, 0.25 mm ID, 1.40  $\mu$ m)



Oven Temp.:

35 ° C (hold 5 min) to 60 ° C at

11 ° C/min to 220 ° C at

20 ° C/min (hold 2 min)

Carrier Gas: He

Flow Rate: 1.0 mL/min

Injection: purge and trap split

(split ratio 30:1)

Inj. Temp.: 225 ° C

Sample: 25 ppb (5 mL)

Mode: Scan (m/z 36-260)

Transfer Line Temp.: 230 ° C

Electron Energy: 70 eV

Ionization Mode: EI

# VOC分析のための624キャピラリーカラム

## ■ VOC105成分一斉分析

No.	Name	No.	Name	No.	Name	No.	Name
1	Dichlorodifluoromethane (CFC-12)	28	2,2-Dichloropropane	55	2-Nitropropane	82	1,1,2,2-Tetrachloroethane
2	Chloromethane	29	Ethyl acetate	56	cis-1,3-Dichloropropene	83	trans-1,4-Dichloro-2-butene
3	Vinyl chloride	30	Propionitrile	57	4-Methyl-2-pentanone (MIBK)	84	Bromobenzene
4	Bromomethane	31	Methyl acrylate	58	Toluene-D8	85	1,2,3-Trichloropropane
5	Chloroethane	32	Methacrylonitrile	59	Toluene	86	n-Propylbenzene
6	Trichlorofluoromethane (CFC-11)	33	Bromochloromethane	60	trans-1,3-Dichloropropene	87	2-Chlorotoluene
7	Diethyl ether (ethyl ether)	34	Tetrahydrofuran	61	Ethyl methacrylate	88	1,3,5-Trimethylbenzene
8	1,1-Dichloroethene	35	Chloroform	62	1,1,2-Trichloroethane	89	4-Chlorotoluene
9	1,1,2-Trichlorotrifluoroethane (CFC-113)	36	1,1,1-Trichloroethane	63	Tetrachloroethene	90	tert-Butylbenzene
10	Acetone	37	Dibromofluoromethane	64	1,3-Dichloropropane	91	Pentachloroethane
11	Iodomethane	38	Carbon tetrachloride	65	2-Hexanone	92	1,2,4-Trimethylbenzene
12	Carbon disulfide	39	1,1-Dichloropropene	66	Butyl acetate	93	sec-Butylbenzene
13	Acetonitrile	40	1,2-Dichloroethane-d4	67	Dibromochloromethane	94	4-Isopropyltoluene (p-cymene)
14	Allyl chloride	41	Benzene	68	1,2-Dibromoethane (EDB)	95	1,3-Dichlorobenzene
15	Methyl acetate	42	1,2-Dichloroethane	69	Chlorobenzene-d5	96	1,4-Dichlorobenzene-D4
16	Methylene chloride	43	Isopropyl acetate	70	Chlorobenzene	97	1,4-Dichlorobenzene
17	tert-Butyl alcohol	44	Isobutyl alcohol	71	Ethylbenzene	98	n-Butylbenzene
18	Acrylonitrile	45	tert-Amyl methyl ether (TAME)	72	1,1,1,2-Tetrachloroethane	99	1,2-Dichlorobenzene
19	Methyl tert-butyl ether (MTBE)	46	Fluorobenzene	73	m-Xylene	100	1,2-Dibromo-3-chloropropane (DBCP)
20	trans-1,2-Dichloroethene	47	Trichloroethene	74	p-Xylene	101	Nitrobenzene
21	1,1-Dichloroethane	48	1,2-Dichloropropane	75	o-Xylene	102	1,2,4-Trichlorobenzene
22	Vinyl acetate	49	Methyl methacrylate	76	Styrene	103	Hexachloro-1,3-butadiene
23	Diisopropyl ether (DIPE)	50	1,4-Dioxane (ND)	77	n-Amyl acetate	104	Naphthalene
24	Chloroprene	51	Dibromomethane	78	Bromoform	105	1,2,3-Trichlorobenzene
25	Ethyl tert-butyl ether (ETBE)	52	Propyl acetate	79	Isopropylbenzene (cumene)		
26	2-Butanone (MEK)	53	2-Chloroethanol (ND)	80	cis-1,4-Dichloro-2-butene		
27	cis-1,2-Dichloroethene	54	Bromodichloromethane	81	4-Bromofluorobenzene		

# GC-MSによる高感度・高選択モード

SCAN mode (定性モード)

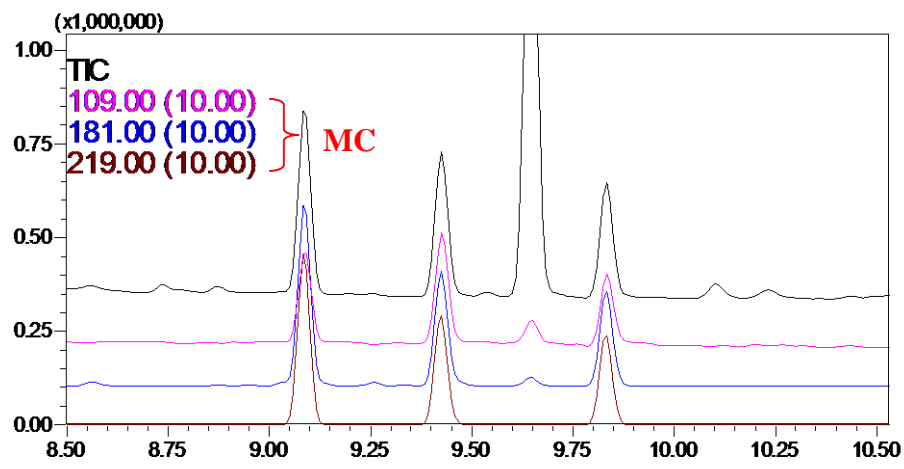
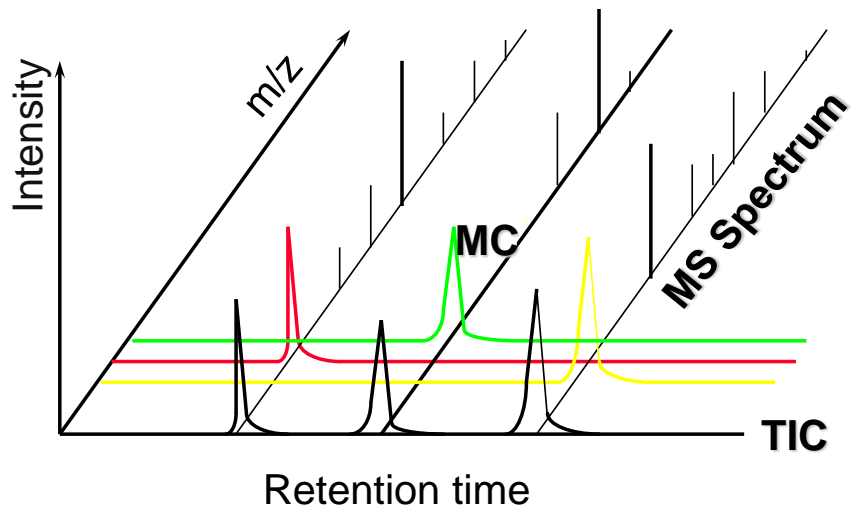
TIC: Total Ion Chromatogram

MS: Mass Spectrum

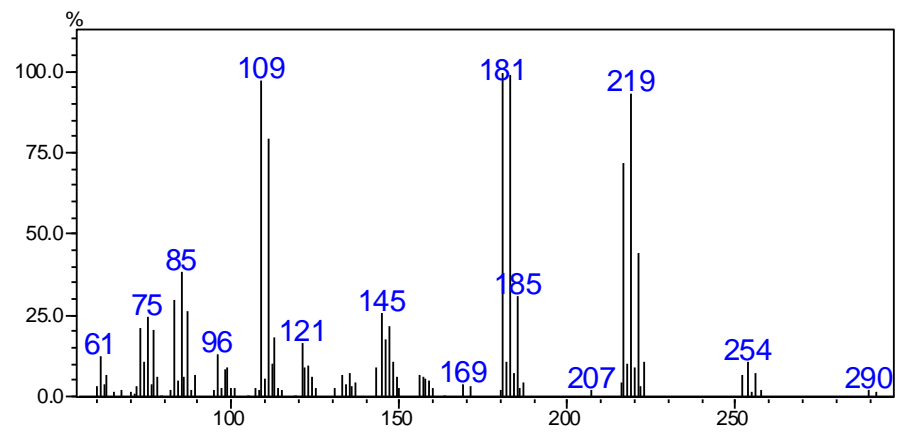
MC: Mass Chromatogram

SIM(Selected Ion Monitoring) mode

(高感度・高選択・定量モード)

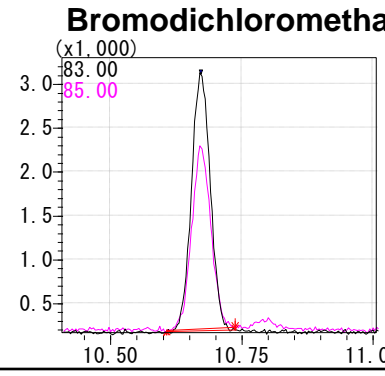
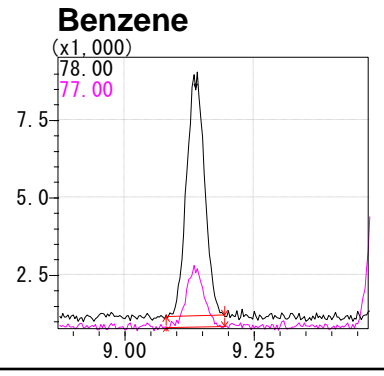
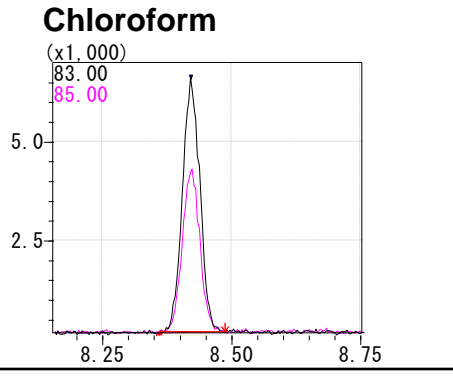
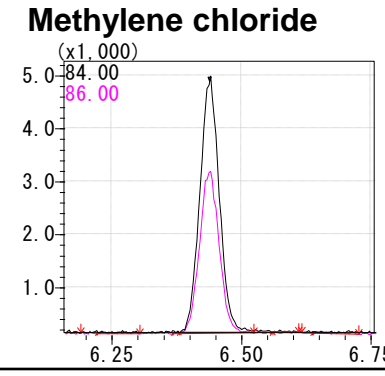
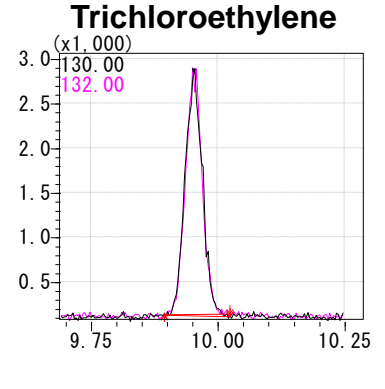
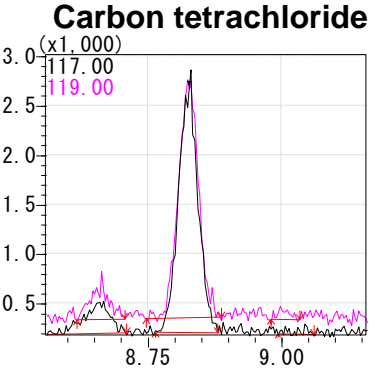
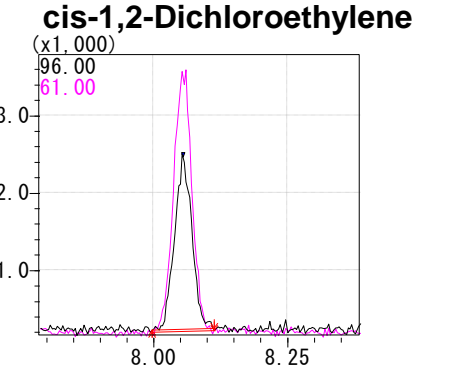
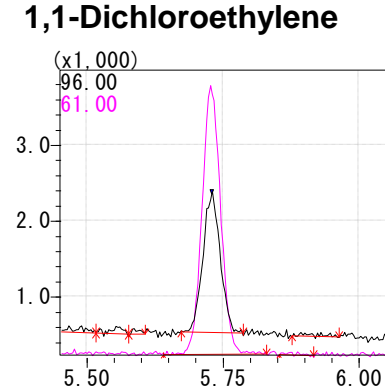
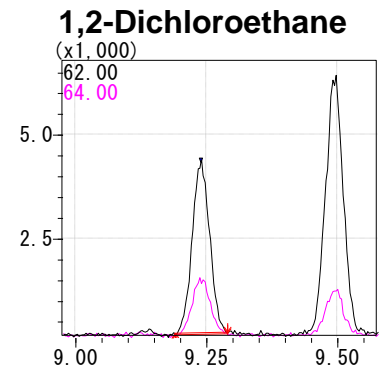
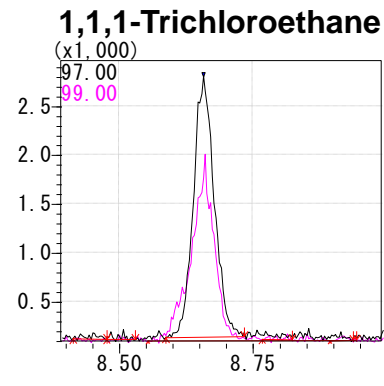
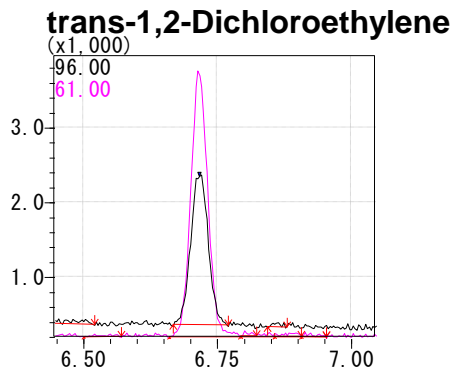
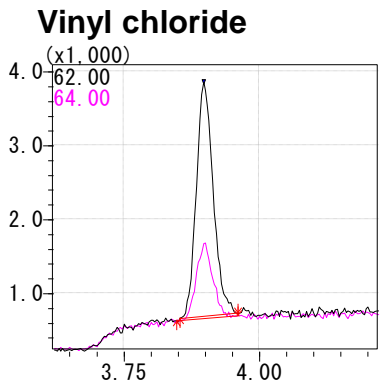


TIC&MC



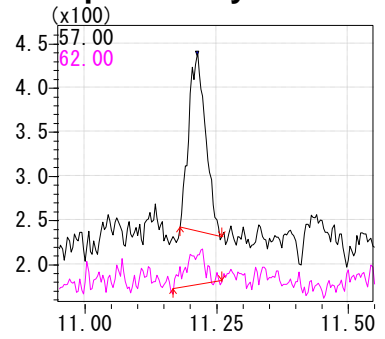
MS

# GC-MSによる高感度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

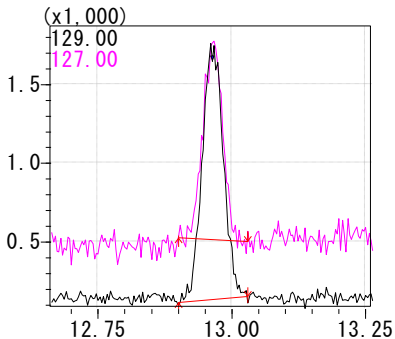


# GC-MSによる高感度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

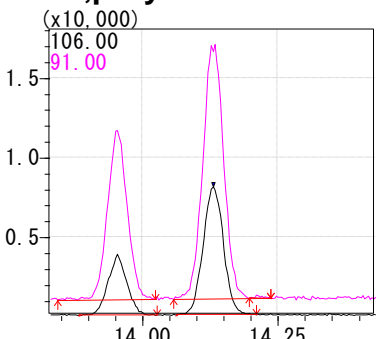
**Epichlorohydrin**



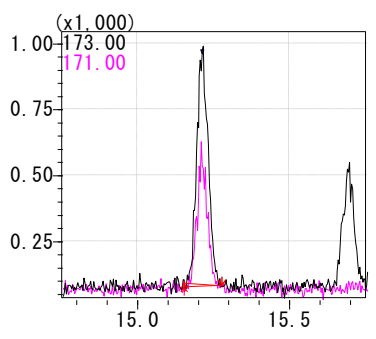
**Dibromochloromethane**



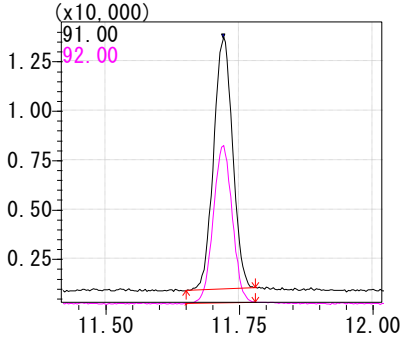
**m,p-Xylene**



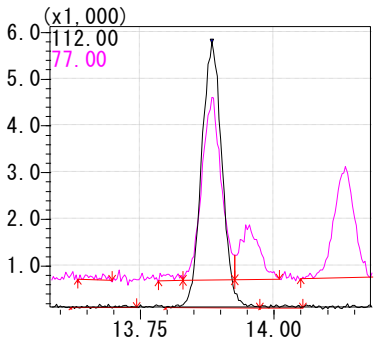
**Bromoform**



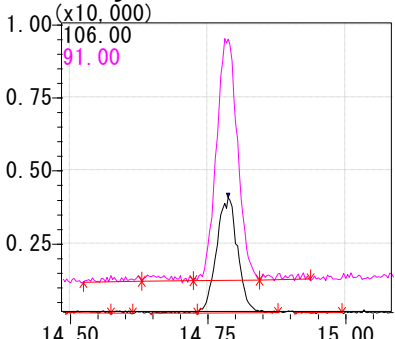
**Toluene**



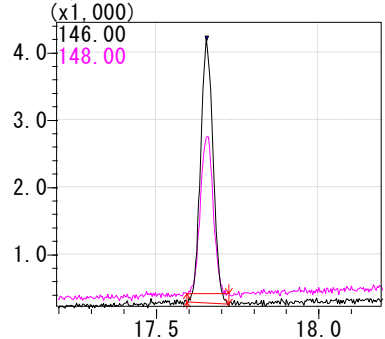
**Chlorobenzene**



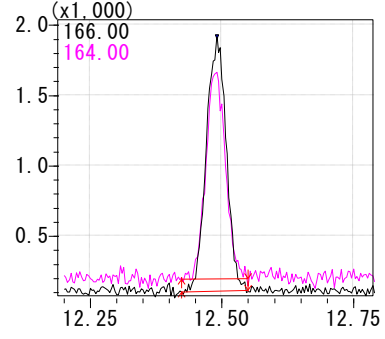
**o-Xylene**



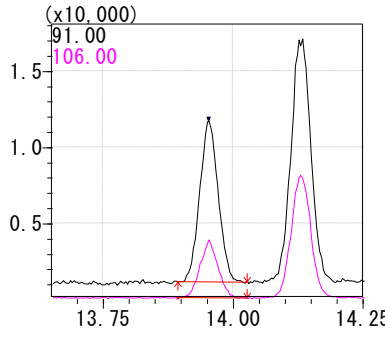
**1,4-Dichlorobenzene**



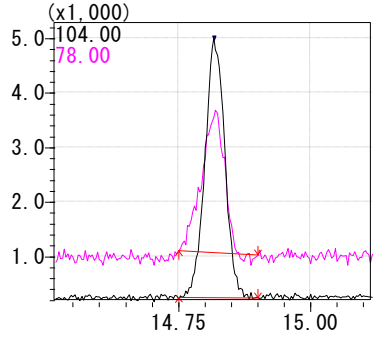
**Tetrachloroethylene**



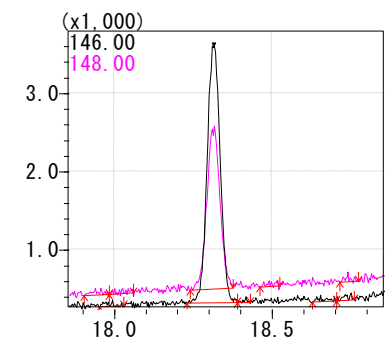
**Ethylbenzene**



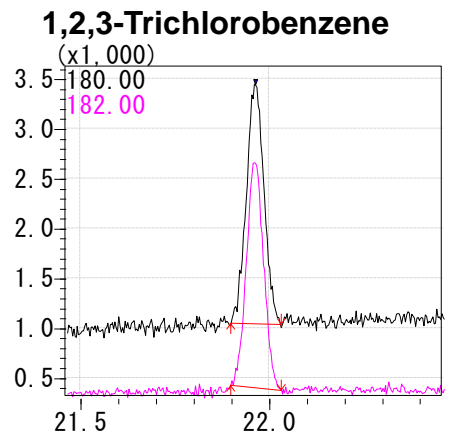
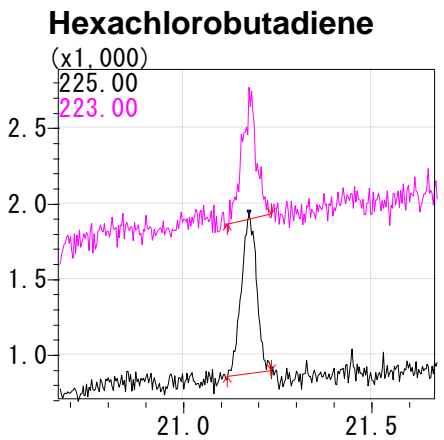
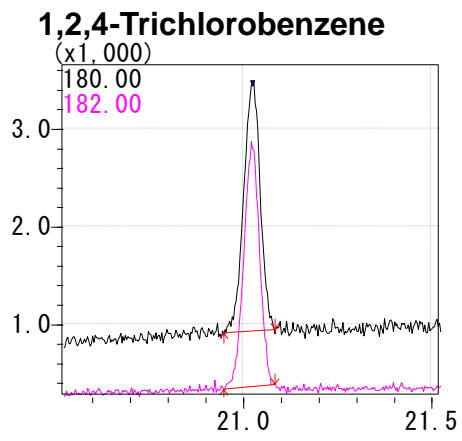
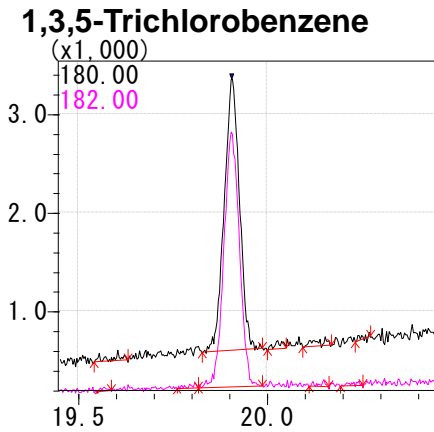
**Styrene**



**1,2-Dichlorobenzene**



# GC-MSによる高感度VOC分析(0.04 ppb P&T 5 mL)

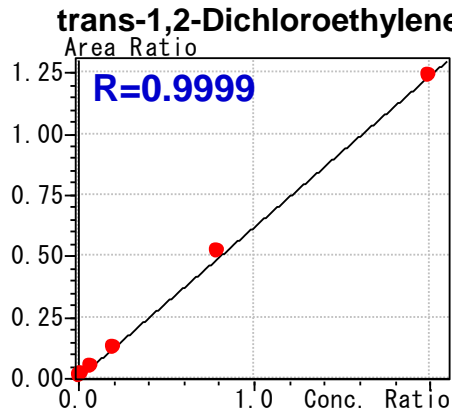
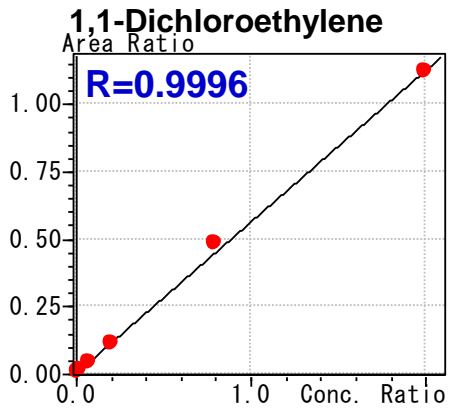
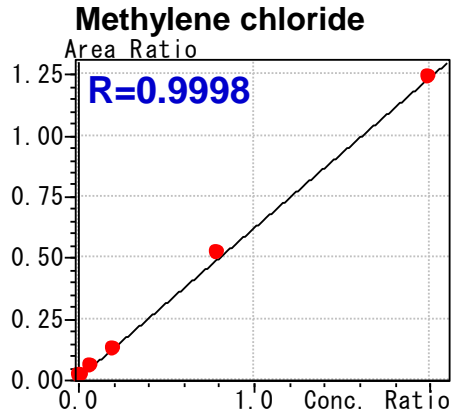
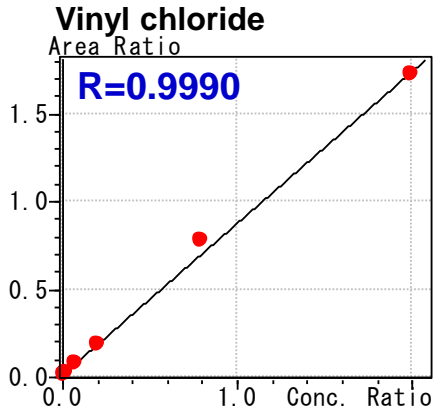


# GC-MS VOC分析における直線性評価

4-Bromofluorobenzene を内標に用いて、  
**0.04 ppbから10 ppb**までの校正曲線の相関係数は、**0.999以上**である。

## 校正曲線の相関係数

ID	Compound Name	Correlation Coefficient (R)
1	Vinyl chloride	0.9990
2	1,1-Dichloroethylene	0.9996
3	Methylene chloride	0.9998
4	trans-1,2-Dichloroethylene	0.9999
5	cis-1,2-Dichloroethylene	0.9998
6	Chloroform	0.9998
7	1,1,1-Trichloroethane	0.9999
8	Carbon tetrachloride	0.9999
9	Benzene	0.9999
10	1,2-Dichloroethane	0.9999
11	Fluorobenzene (IS)	ISTD
12	Trichloroethylene	0.9999
13	Bromodichloromethane	0.9999
14	Epichlorohydrin	0.9997
15	Toluene	0.9999
16	Tetrachloroethylene	0.9999
17	Dibromochloromethane	0.9999
18	Chlorobenzene	0.9999
19	Ethylbenzene	0.9999
20	m,p-Xylene	0.9999
21	o-Xylene	0.9999
22	Styrene	0.9998
23	Bromoform	0.9999
24	4-Bromofluorobenzene (IS)	ISTD
25	1,4-Dichlorobenzene	0.9999
26	1,2-Dichlorobenzene	0.9999
27	1,3,5-Trichlorobenzene	0.9999
28	1,2,4-Trichlorobenzene	0.9999
29	Hexachlorobutadiene	0.9999
30	1,2,3-Trichlorobenzene	0.9999



# GC-MS VOC分析における再現性評価

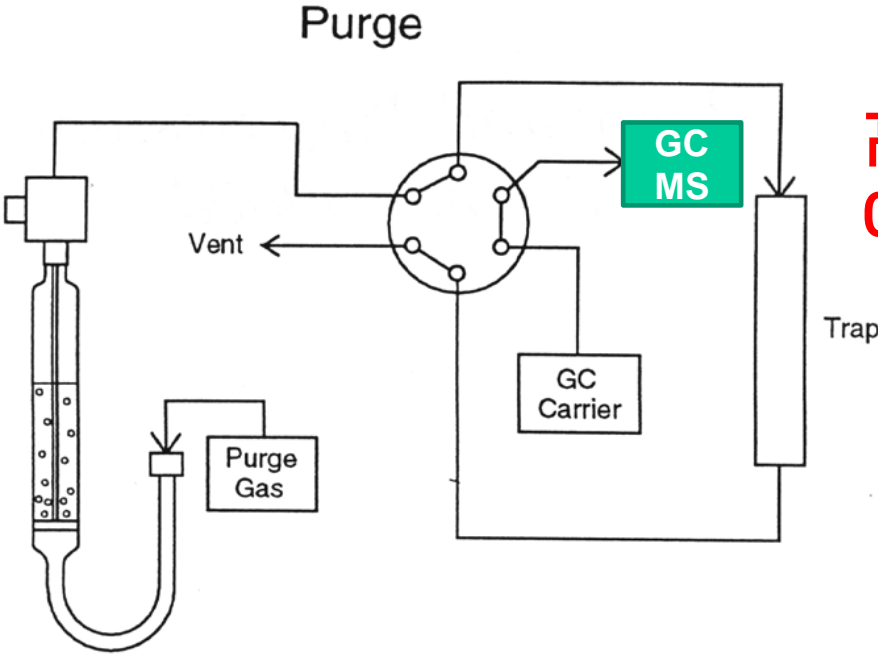
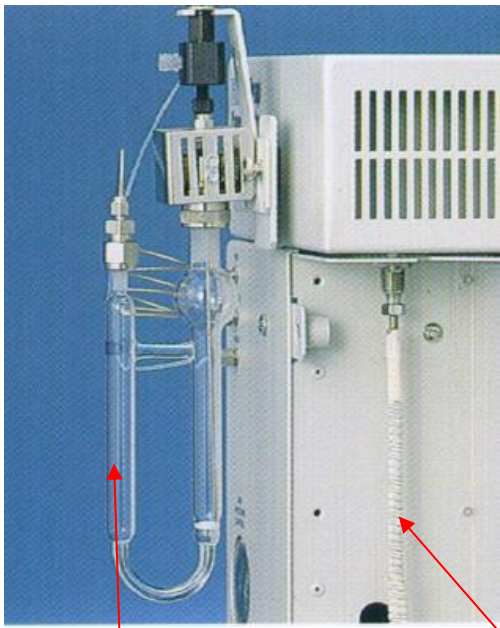
4-Bromofluorobenzene を内標に用いて、0.04 ppb (n=5)の再現性は、RSDで5%以内である。

ID	Compound Name	Data1 Area	Data2 Area	Data3 Area	Data4 Area	Data5 Area	Average	SD	Area%RSD
1	Vinyl chloride	6879	6927	6788	6538	6455	6717	209.80	3.12
2	1,1-Dichloroethylene	4083	4387	4251	3880	3981	4116	204.13	4.96
3	Methylene chloride	12539	12662	11503	11490	11590	11957	590.47	4.94
4	trans-1,2-Dichloroethylene	4617	4761	4670	4542	4382	4594	143.04	3.11
5	cis-1,2-Dichloroethene	5065	4930	5155	4939	4783	4974	142.02	2.86
6	Chloroform	15194	15060	15156	14749	14388	14909	339.88	2.28
7	1,1,1-Trichloroethane	7252	7204	7201	6925	6799	7076	201.57	2.85
8	Carbon tetrachloride	6449	6256	6613	6123	6122	6313	214.67	3.40
9	Benzene	18932	18321	18258	17982	17911	18281	403.80	2.21
10	1,2-Dichloroethane	9539	9607	9365	9659	9250	9484	171.53	1.81
11	Fluorobenzene (IS)	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD
12	Trichloroethene	6560	6341	6779	6526	6263	6494	202.10	3.11
13	Bromodichloromethane	7339	7283	7336	7123	7043	7225	134.36	1.86
14	Epichlorohydrin	441	460	469	454	473	459	12.70	2.76
15	Toluene	31481	31353	30878	30842	30021	30915	574.05	1.86
16	Tetrachloroethene	4767	4552	4753	4549	4629	4650	105.53	2.27
17	Dibromochloromethane	4481	4530	4554	4435	4586	4517	59.83	1.32
18	Chlorobenzene	15091	15074	14590	14698	14624	14815	247.01	1.67
19	Ethylbenzene	26182	26550	26237	25575	26630	26235	416.43	1.59
20	m,p-Xylene	20909	21114	20407	20220	20666	20663	362.53	1.75
21	o-Xylene	10552	10706	10116	10339	10176	10378	249.41	2.40
22	Styrene	12437	12854	12383	12306	12213	12439	247.05	1.99
23	Bromoform	2351	2336	2446	2355	2380	2374	43.45	1.83
24	4-Bromofluorobenzene (IS)	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD	ISTD
25	1,4-Dichlorobenzene	10362	10662	10391	10524	10273	10442	152.22	1.46
26	1,2-Dichlorobenzene	9414	9710	9191	9218	9452	9397	209.62	2.23
27	1,3,5-Trichlorobenzene	7616	7676	7505	7368	7542	7541	117.34	1.56
28	1,2,4-Trichlorobenzene	7833	7546	7600	7546	7456	7596	142.11	1.87
29	Hexachlorobutadiene	2994	3067	3141	3136	3090	3086	59.93	1.94
30	1,2,3-Trichlorobenzene	7870	7470	7137	7224	7159	7372	308.26	4.18

# GC-MS VOC分析の前処理方法

- 測定対象マトリックス
  - 水中
  - 空気中(大気、室内、車内等)
  - 土壌中
- 水中VOC測定の前処理
  - パージ&トラップ法
  - ヘッドスペース法
  - SPME法
- 空気中VOC測定の前処理
  - テトラバックによる捕集
  - キャニスターによる捕集
  - 捕集管による捕集及び熱脱着
  - フィルターによる捕集
- 土壌中VOC測定の前処理
  - 直接加熱法
  - 溶媒抽出法 (有機溶媒、SFEなど)
  - パージ&トラップ法 / ヘッドスペース法

# 水中VOC測定の前処理 パージ&トラップ法



高感度分析可能  
0.01 ppb (LOD)

クライオフォーカス  
モジュール

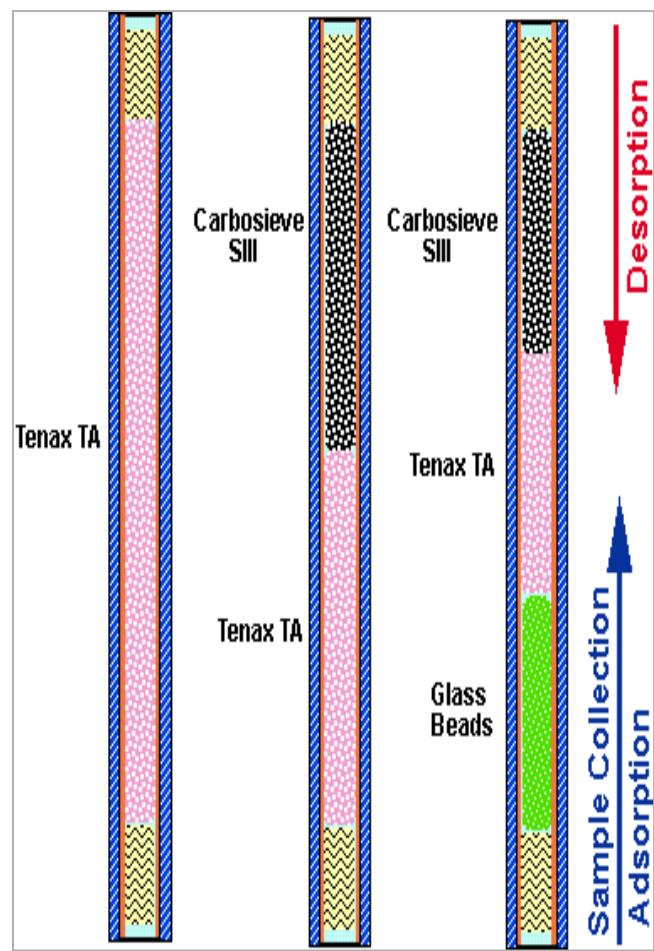
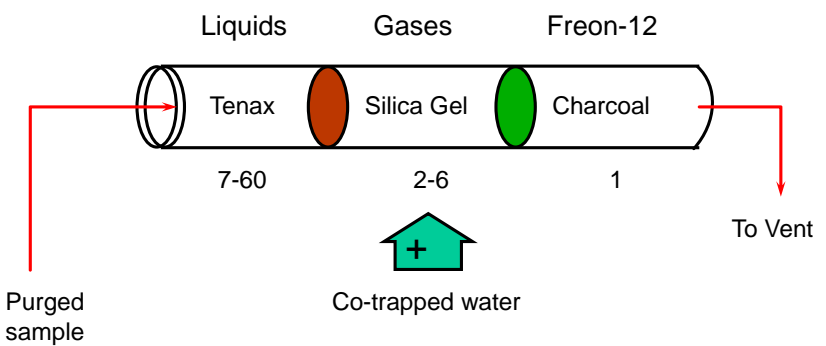
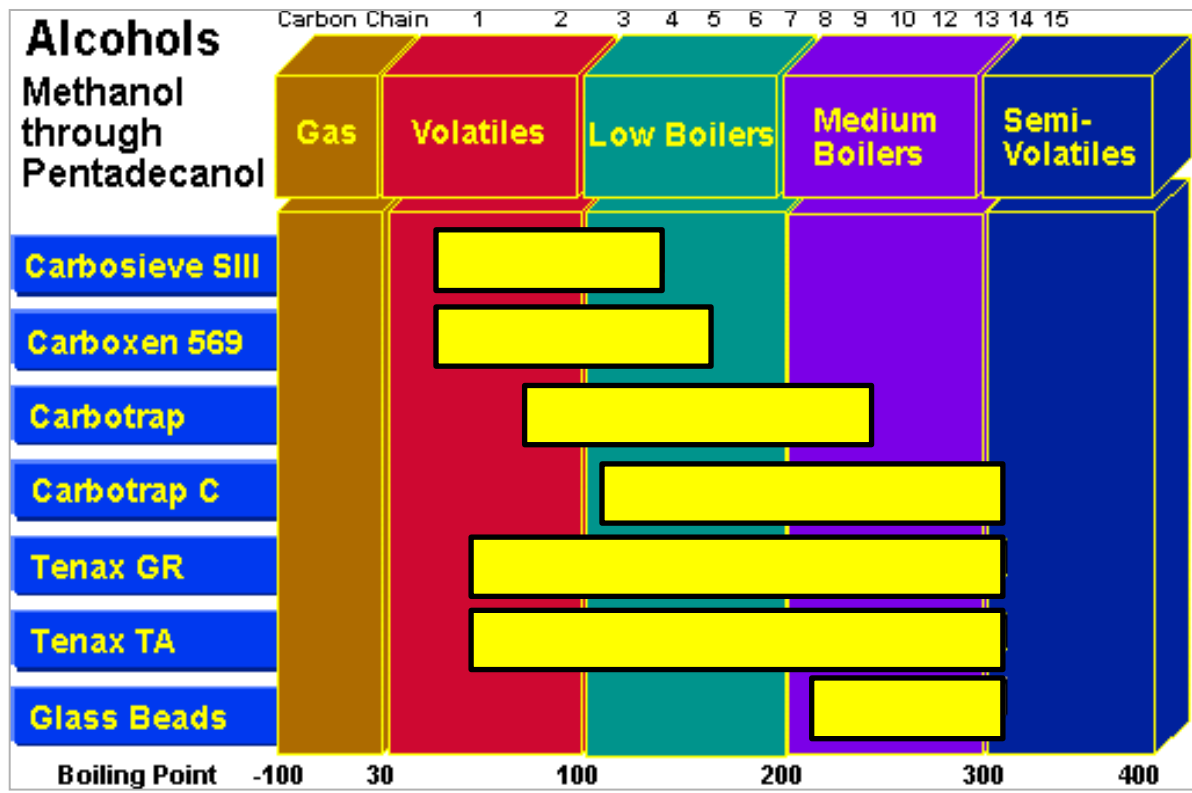


サンプルガラス管  
Heパージ(99.9999%)  
10 mL/min  
5 mL試料水

トラップ管 (40度-190度)

低沸点VOCのピーク形状改善のための液体窒素 (-130度)によるクライオフォーカスモジュール

# 水中VOC測定の前処理 **トラップ管**

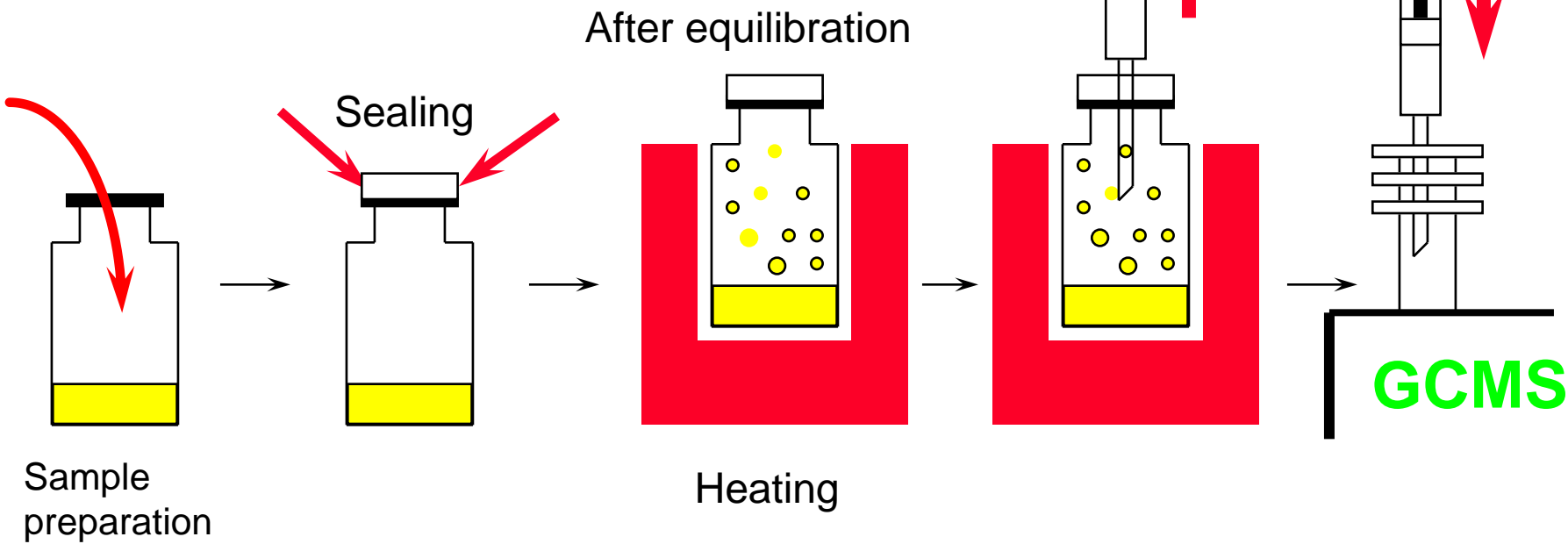


# 水中VOC測定の前処理 ヘッドスペース法



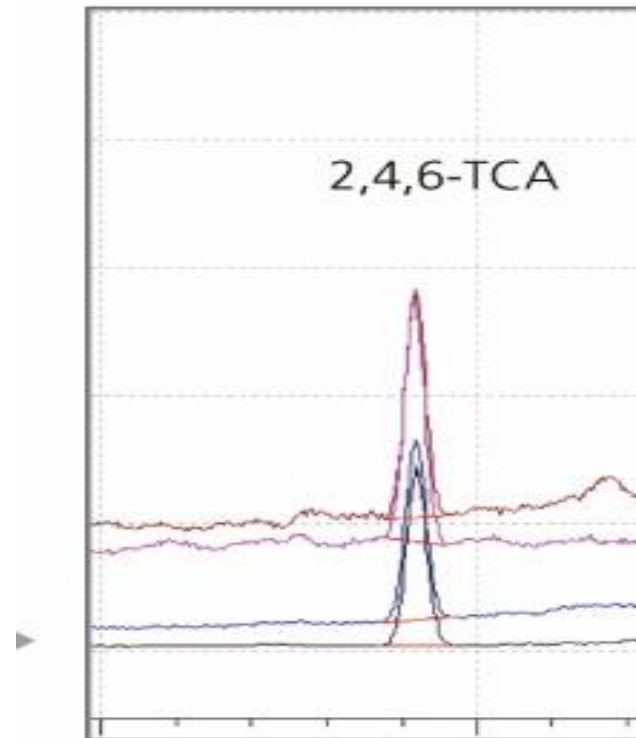
高感度分析可能  
0.1 ppb (LOD)

ヘッドスペース付きGCMS装置の一例



# 水中VOC測定の前処理 ヘッドスペース法

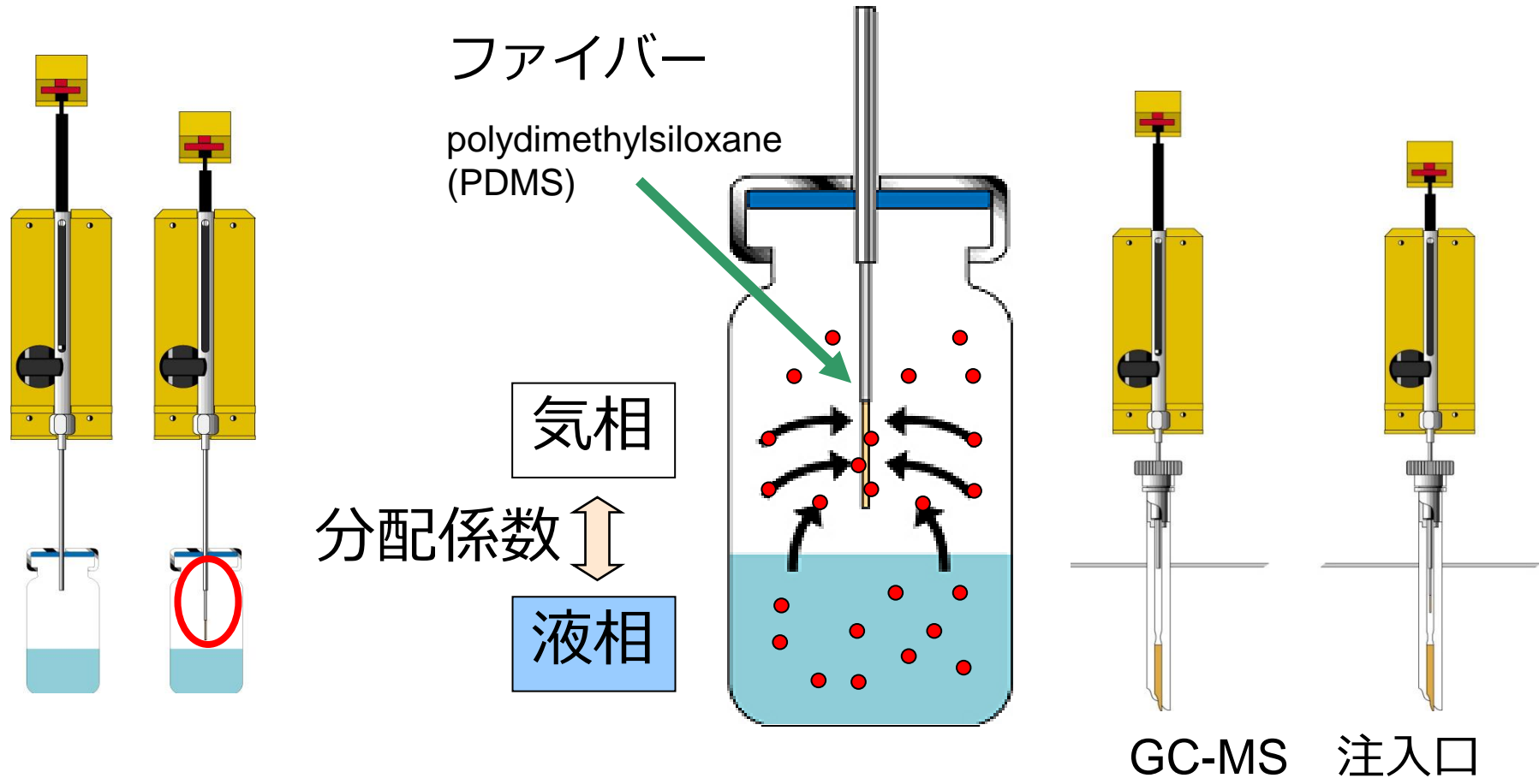
- Trap濃縮付きヘッドスペース
- クライオフォーカスモジュール付きヘッドスペース



1ppt TCA in Wine (Trap mode)

# 水中VOC測定の前処理 SPME法

## ■ SPME: Solid Phase Micro Extraction

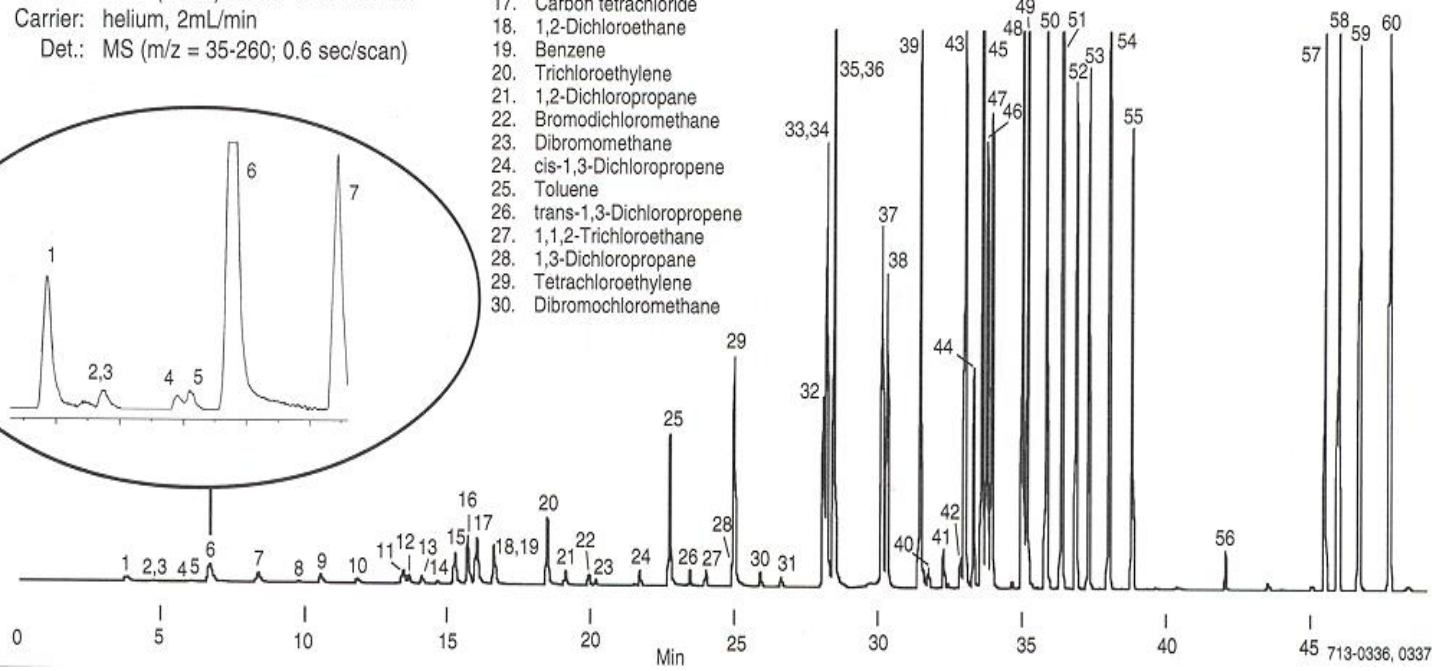
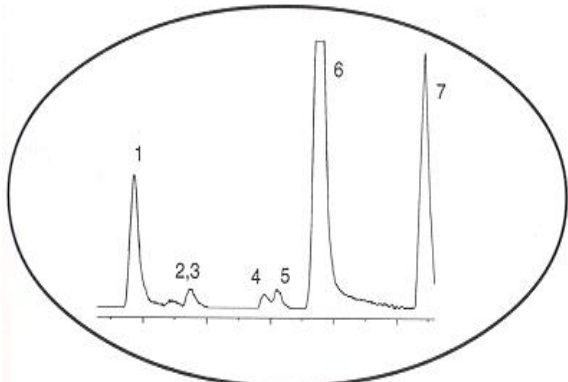


**濃縮効率高く、高感度分析が可能 (0.01 ppb) LOD**

# 水中VOC測定の前処理 SPME法

Sample: spiked drinking water (50ppb each analyte)  
 SPME Fiber: polydimethylsiloxane, 100µm film  
 Cat. No.: 5-7300-U  
 Extraction: 20mL, 5 min headspace  
 Desorption: 6 min, 220°C, splitless (splitter vent closed 6 min, then vented at 100mL/min)  
 Column: VOCOL, 60m x 0.25mm ID, 1.5µm film  
 Cat. No.: 2-4154  
 Oven: 35°C (4 min) to 200°C at 4°C/min  
 Carrier: helium, 2mL/min  
 Det.: MS (m/z = 35-260; 0.6 sec/scan)

1. Dichloroifluoromethane
2. Chloromethane
3. Vinyl chloride
4. Bromomethane
5. Chloroethane
6. Trichlorofluoromethane
7. 1,1-Dichloroethylene
8. Methylene chloride
9. trans-1,2-Dichloroethylene
10. 1,1-Dichloroethane
11. 2,2-Dichloropropane
12. cis-1,2-Dichloroethylene
13. Chloroform
14. Bromochloromethane
15. 1,1,1-Trichloroethane
16. 1,1-Dichloropropene
17. Carbon tetrachloride
18. 1,2-Dichloroethane
19. Benzene
20. Trichloroethylene
21. 1,2-Dichloropropane
22. Bromodichloromethane
23. Dibromomethane
24. cis-1,3-Dichloropropene
25. Toluene
26. trans-1,3-Dichloropropene
27. 1,1,2-Trichloroethane
28. 1,3-Dichloropropane
29. Tetrachloroethylene
30. Dibromochloromethane
31. 1,2-Dibromoethane
32. Chlorobenzene
33. 1,1,1,2-Tetrachloroethane
34. Ethylbenzene
35. m-Xylene
36. p-Xylene
37. o-Xylene
38. Styrene
39. Isopropylbenzene
40. Bromoform
41. 1,1,2,2-Tetrachloroethane
42. 1,2,3-Trichloropropane
43. n-Propylbenzene
44. Bromobenzene
45. 1,3,5-Trimethylbenzene
46. 2-Chlorotoluene
47. 4-Chlorotoluene
48. tert-Butylbenzene
49. 1,2,4-Trimethylbenzene
50. sec-Butylbenzene
51. p-Isopropyltoluene
52. 1,3-Dichlorobenzene
53. 1,4-Dichlorobenzene
54. n-Butylbenzene
55. 1,2-Dichlorobenzene
56. 1,2-Dibromo-3-chloropropane
57. 1,2,4-Trichlorobenzene
58. Hexachlorobutadiene
59. Naphthalene
60. 1,2,3-Trichlorobenzene

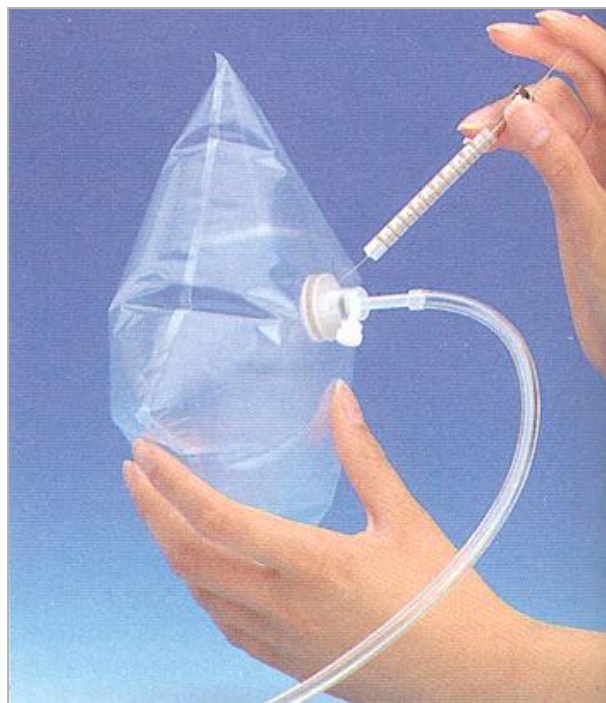


低沸点VOCは、SPME抽出効率が悪い

Supelco, SPME-GC/MS

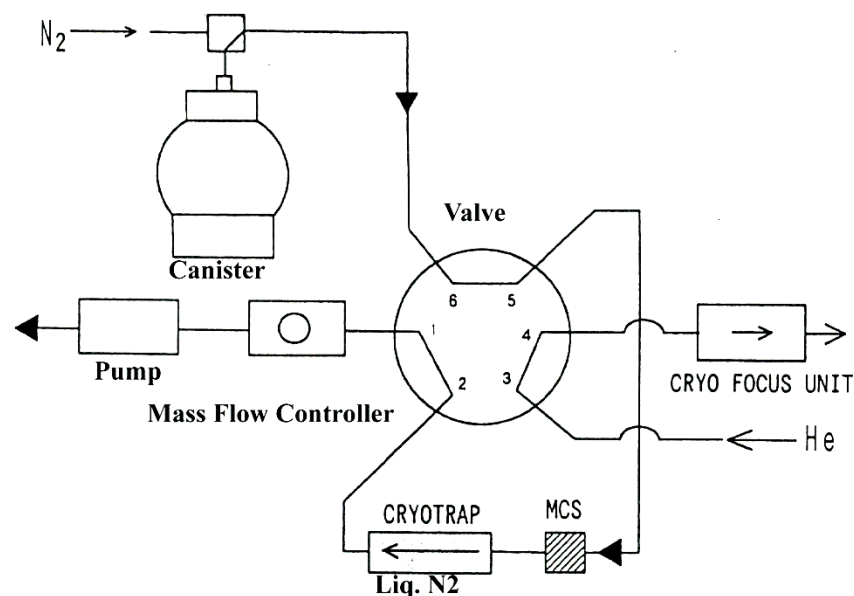
# 空気中VOC測定の前処理 テトラバックによる捕集

- テトラバックやガラス捕集瓶により空気を捕集し、ガスタイトシリングを用いてマニュアルにて注入する。
- 操作は簡易であるが、分析精度が劣る。
- 濃縮が出来ないため、高感度分析が困難である。



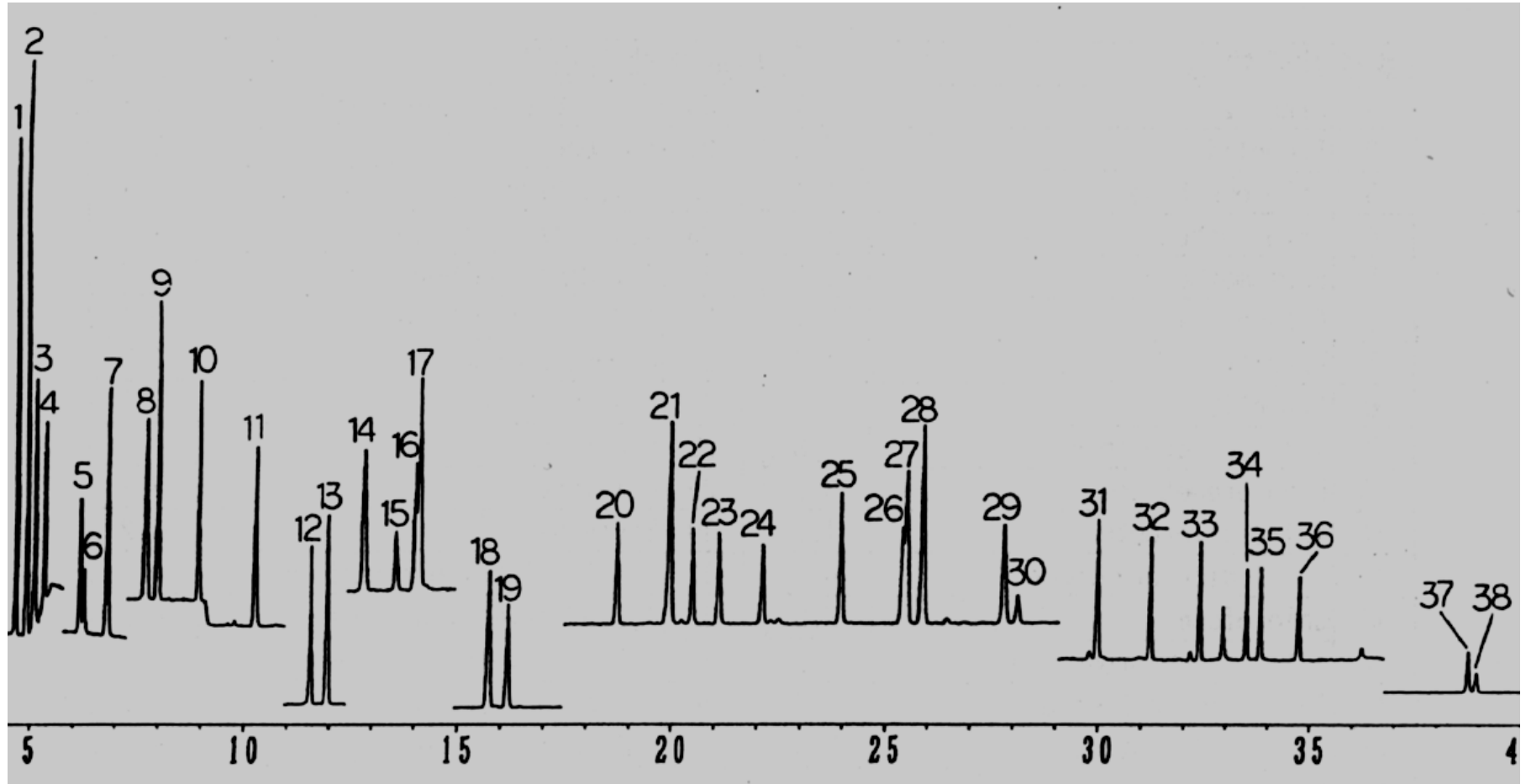
# 空气中VOC測定の前処理 キヤニスターによる捕集

- キヤニスターの洗浄: 100°C程度加熱、高純度窒素を用いて減圧・加圧を8回以上
- 試料捕集法: 0.1mmHg以下にしたキヤニスターを3.0 mL/minで24時間空気を捕集する。
- 加湿高純度窒素を用いて29.4psi程度まで加圧、希釈する。
- キヤニスターを試料濃縮導入装置に接続し、GC/MSにクライオフォーカスして導入。



# 空气中VOC測定の前処理 キャニスターによる捕集

■ TO-14 Standard Gas 0.1ppbv 200ml



# 空气中VOC測定の前処理 キヤニスターによる捕集

- 再現性結果: 0.1 ppbvでRSDにて7%以下の結果

番号	化合物名	cv/%	番号	化合物名	cv/%
1	Freon12	1.7	20	c-1,3-Dichloropropene	3.4
2	Freon114	2.5	21	Toluene	5.0
3	Chloromethane	2.1	22	t-1,3-Dichloropropene	3.4
4	Chloroethene	2.0	23	1,1,2-Trichloroethane	1.4
5	Bromomethane	2.1	24	Tetrachloroethene	5.7
6	Chloroethane	2.4	25	1,2-Dibromoethane	3.1
7	Freon11	1.6	26	Chlorobenzene	2.8
8	Freon113	1.3	27	Ethylbenzene	5.2
9	1,1-dichloroethene	1.8	28	m/p-Xylene	4.7
10	Dichloromethane	3.7	29	o-Xylene	3.8
11	1,1-dichloroethane	1.5	30	Styrene	4.2
12	c-1,2-dichloroethene	0.7	31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.1
13	Chloroform	3.0	32	1,3,5-Trimethylbenzene	4.2
14	1,1,1-Trichloroethane	1.9	33	1,2,4-Trimethylbenzene	3.0
15	Carbon tetrachloride	7.6	34	m-Dichlorobenzene	3.1
16	1,2-Dichloroethane	0.8	35	p-Dichlorobenzene	3.3
17	Benzene	1.3	36	o-Dichlorobenzene	3.1
18	Trichloroethene	4.3	37	1,2,4-Trichlorobenzene	3.9
19	1,2-Dichloropropane	1.3	38	Hexachlorobutadiene	5.5

# 空气中VOC測定の前処理 捕集管捕集及び熱脱着

- 捕集管の種類は、パージ&トラップで使用しているトラップカラムと基本的には同じ。
- 吸引ポンプを用いて、試料空気を捕集管に吸引する。
- 捕集管を熱脱着装置に装着させ、急速加熱によりVOCを脱着させる。



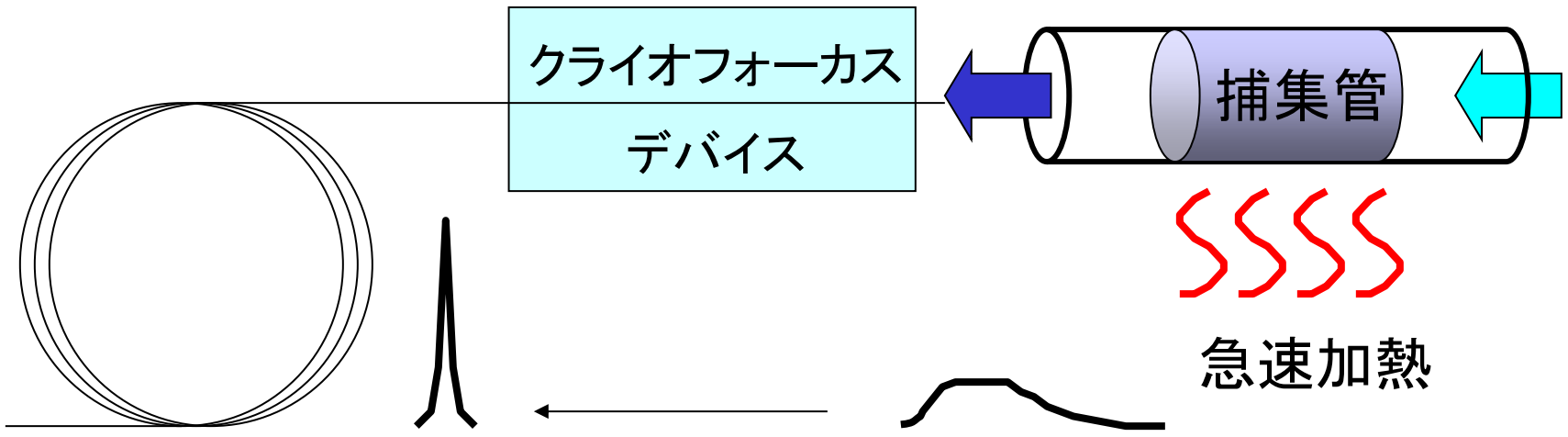
TD付きGCMS装置の一例

# 空气中VOC測定の前処理 捕集管捕集及び熱脱着

## ■ 捕集管の種類

- TenaxTA
- TenaxGR
- Carboxene1000
- Carbopack
- Carbosieve

## ■ クライオフォーカスデバイスによるバンド幅のシャープ化



# 空气中VOC測定の前処理 捕集管捕集及び熱脱着

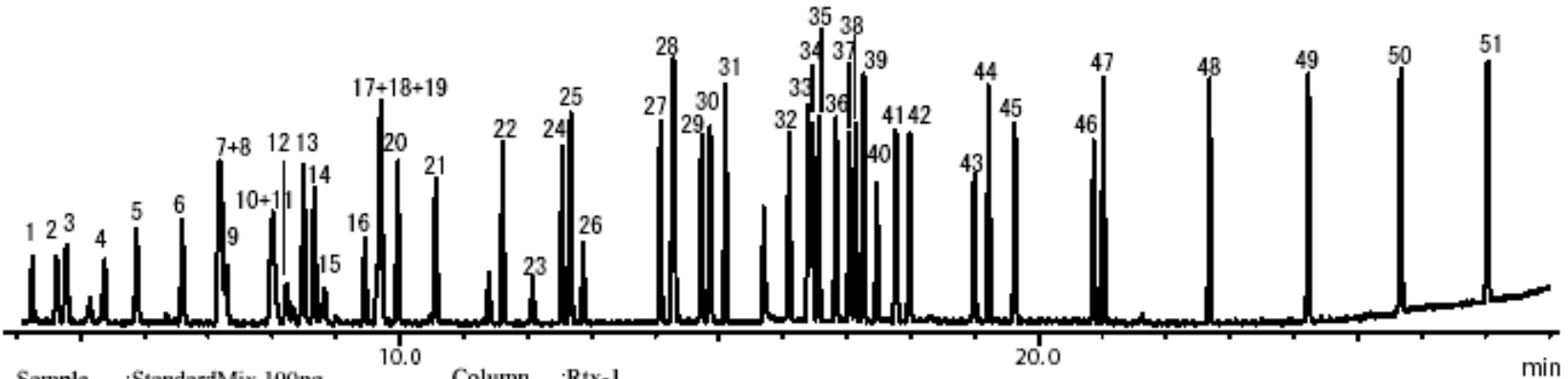
## ■ 室内空気の分析例 (VOC 52種類)

- 1 Ethanol
- 2 Acetone
- 3 IPA
- 4 Dichloromethane
- 5 1-Propanol
- 6 MEK
- 7 Ethylacetate
- 8 Hexane
- 9 Chloroform
- 10 1,2-Dichloroethane
- 11 2,4-Dimethylpentane
- 12 1,1,1-Trichloroethane
- 13 1-Butanol

- 14 Benzene
- 15 Carbondetrachloride
- 16 1,2-Dichloropropane
- 17 Bromodichloromethane
- 18 iso-Octane
- 19 Trichloroethylene
- 20 Heptane
- 21 MiBK
- 22 Toluene
- 23 Dibromochloromethane
- 24 n-Butyl acetate
- 25 n-Octane
- 26 Tetrachloroethylene

- 27 Ethylbenzene
- 28 m,p-Xylene
- 29 Styrene
- 30 o-Xylene
- 31 n-Nonane
- 32 alpha-Pinene
- 33 m-Ethylmethylbenzene
- 34 p-Ethylmethylbenzene
- 35 1,3,5-Trimethylbenzene
- 36 o-Ethylmethylbenzene
- 37 beta-Pinene
- 38 1,2,4-Trimethylbenzene
- 39 n-Decane

- 40 1,4-Dichlorobenzene
- 41 1,2,3-Trimethylbenzene
- 42 D-Limonene
- 43 Nonanal
- 44 n-Undecane
- 45 1,2,4,5-Tetramethylbenzene
- 46 Decanal
- 47 n-Dodecane
- 48 n-Tridecane
- 49 n-Tetradecane
- 50 n-Pentadecane
- 51 n-Hexadecane



Sample :StandardMix 100ng  
 Desorption:280C 5min  
 LineTemp.:250C

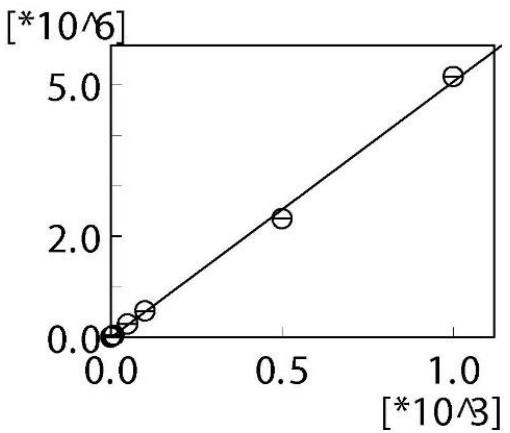
Column :Rtx-1  
 60m x 0.32mm,d.f.1.00um  
 Oven :40C(10min)to320C at 10C/min

Carrier :80kPa Split 1:20  
 MS Scan :m/z =20 - 600

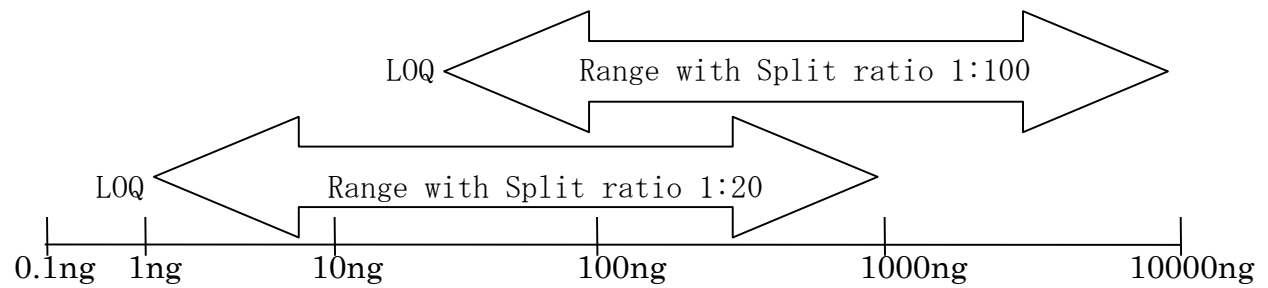
# 空气中VOC測定の前処理 捕集管捕集及び熱脱着

## ■ 直線性および検出下限 (エチルベンゼン)

Ethylbenzene m/z 106  
 $f(x)=5075.219995*x+0.000000$   
 $(R^2)=0.998104$



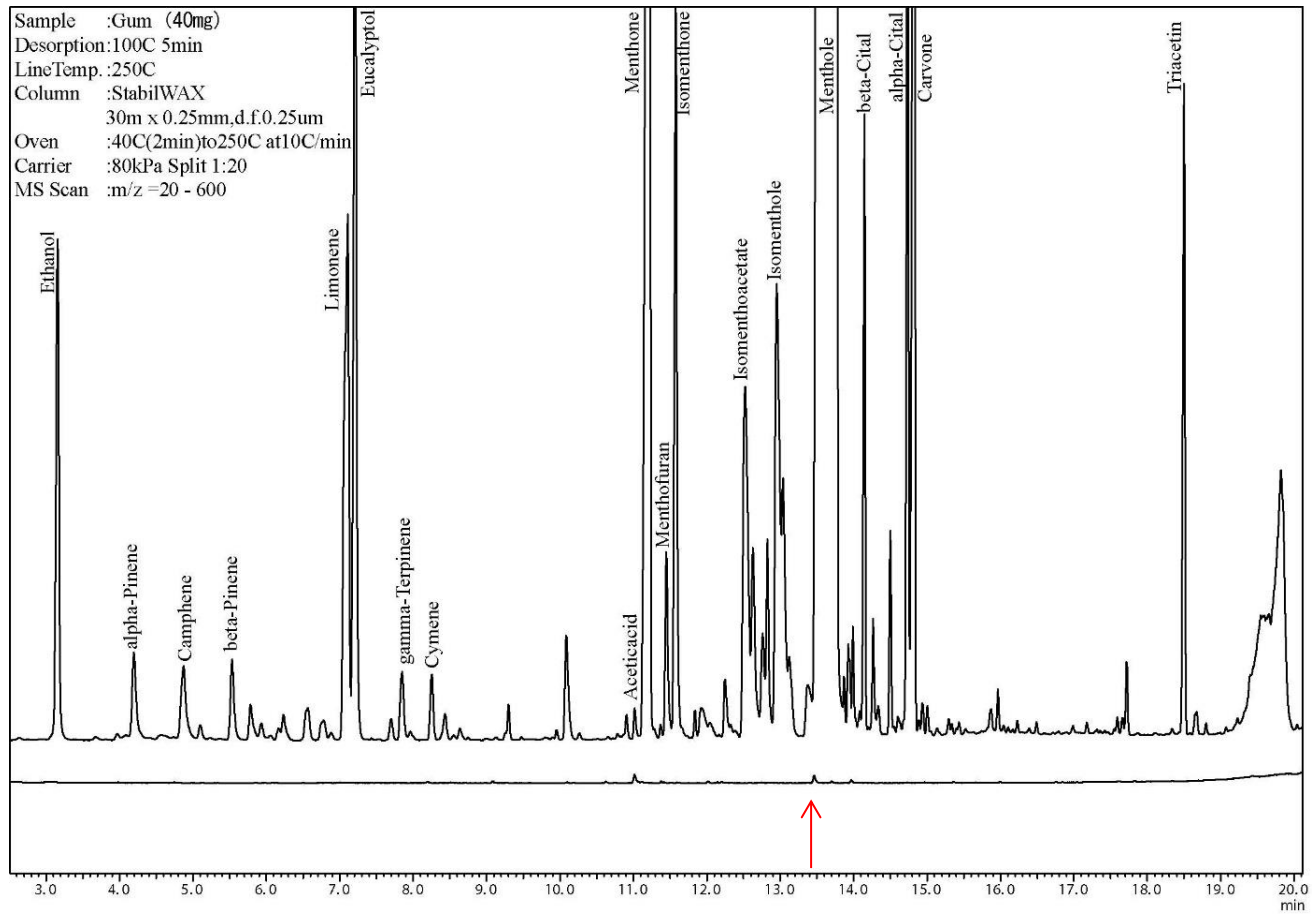
#	(ng)	Area
1	1.000	4941.00
2	5.000	23576.00
3	10.000	46715.00
4	50.000	259269.00
5	100.000	529518.00
6	500.000	2350433.00
7	1000.000	5166383.00



Wt on Sample Tube

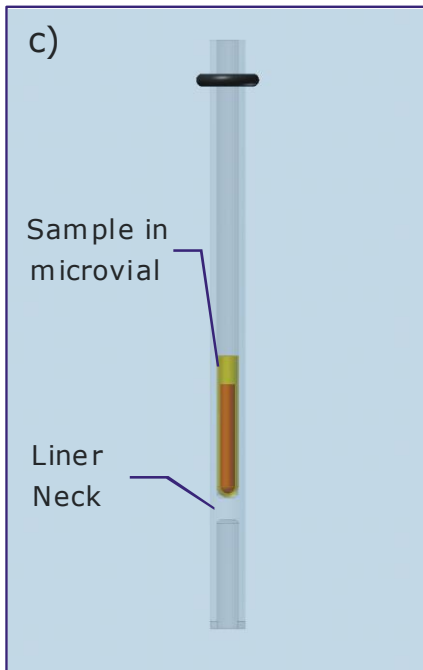
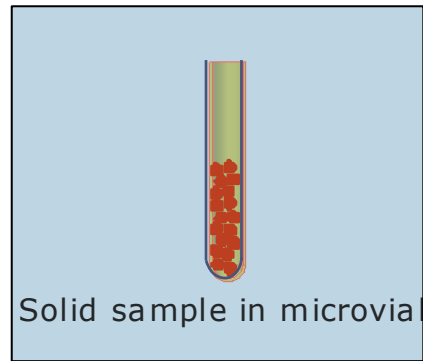
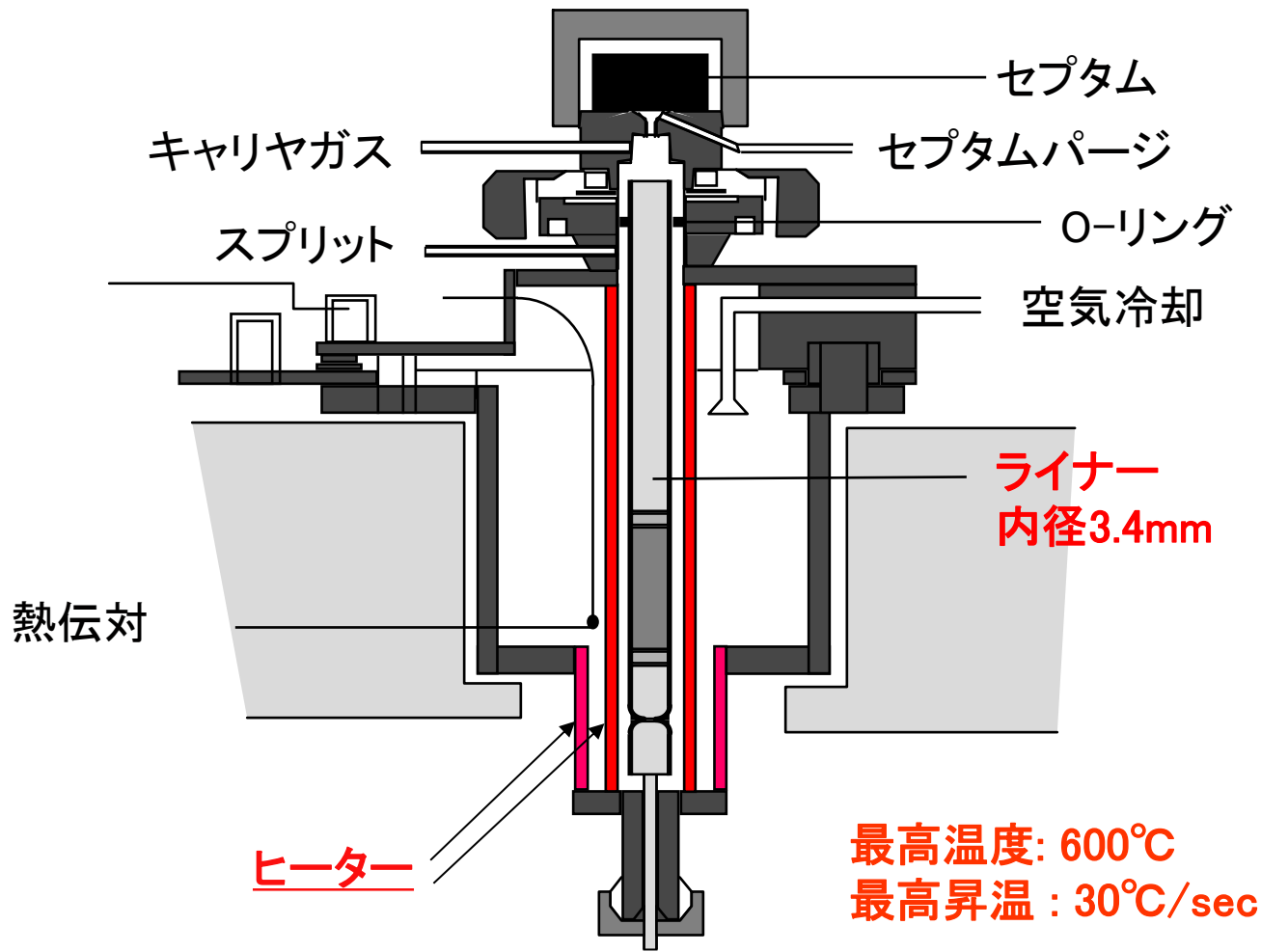
# 空气中VOC測定の前処理 捕集管捕集及び熱脱着

## ■ キャリーオーバーの確認(パージ&トラップも同様)

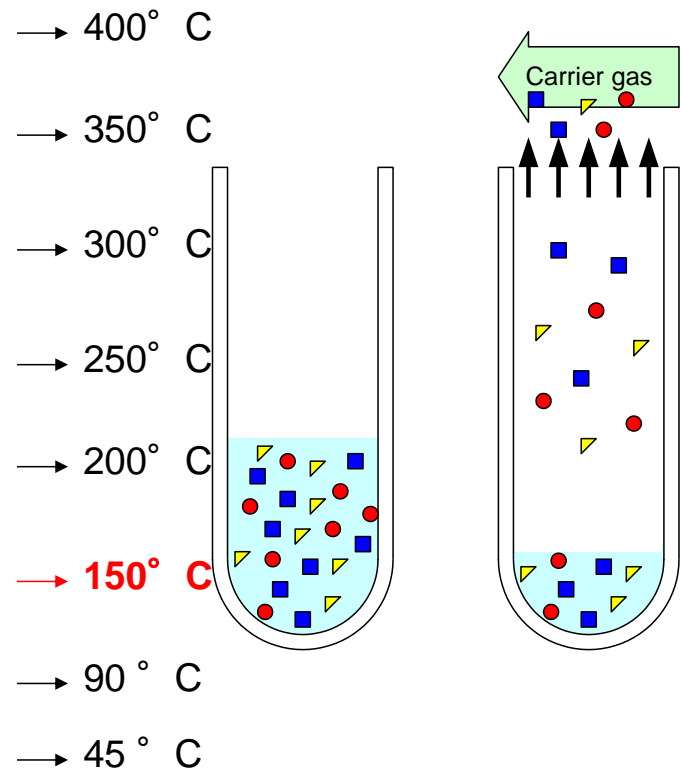
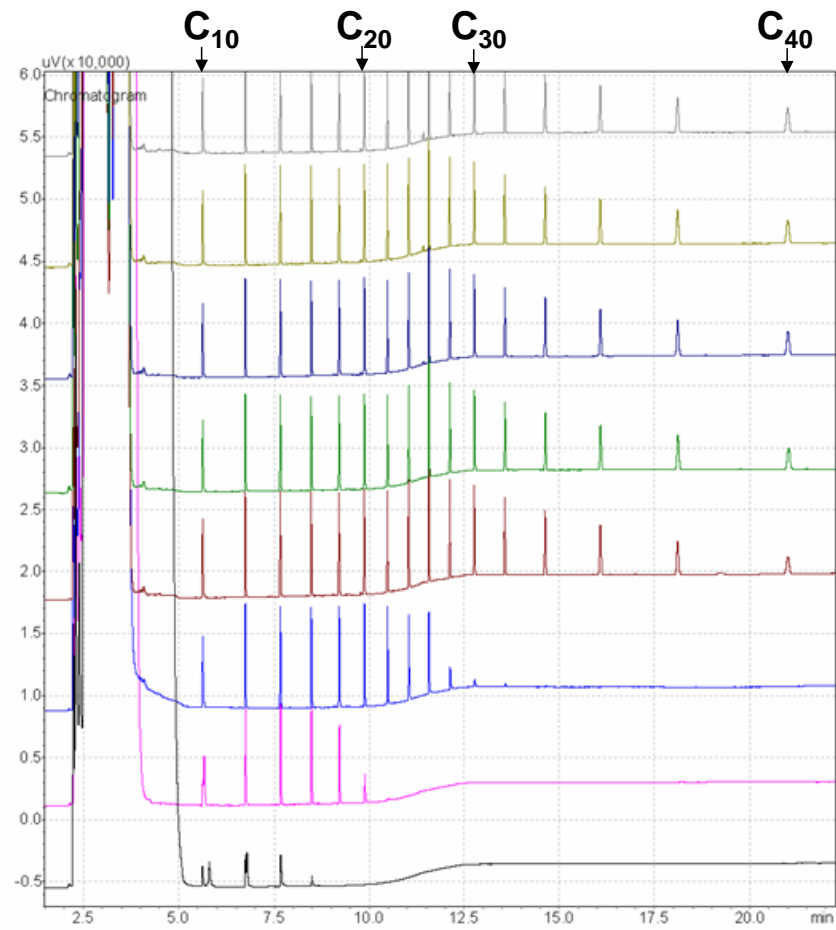


メタノールのキャリーオーバー: 0.03%

## ■ 急速加熱型試料注入口

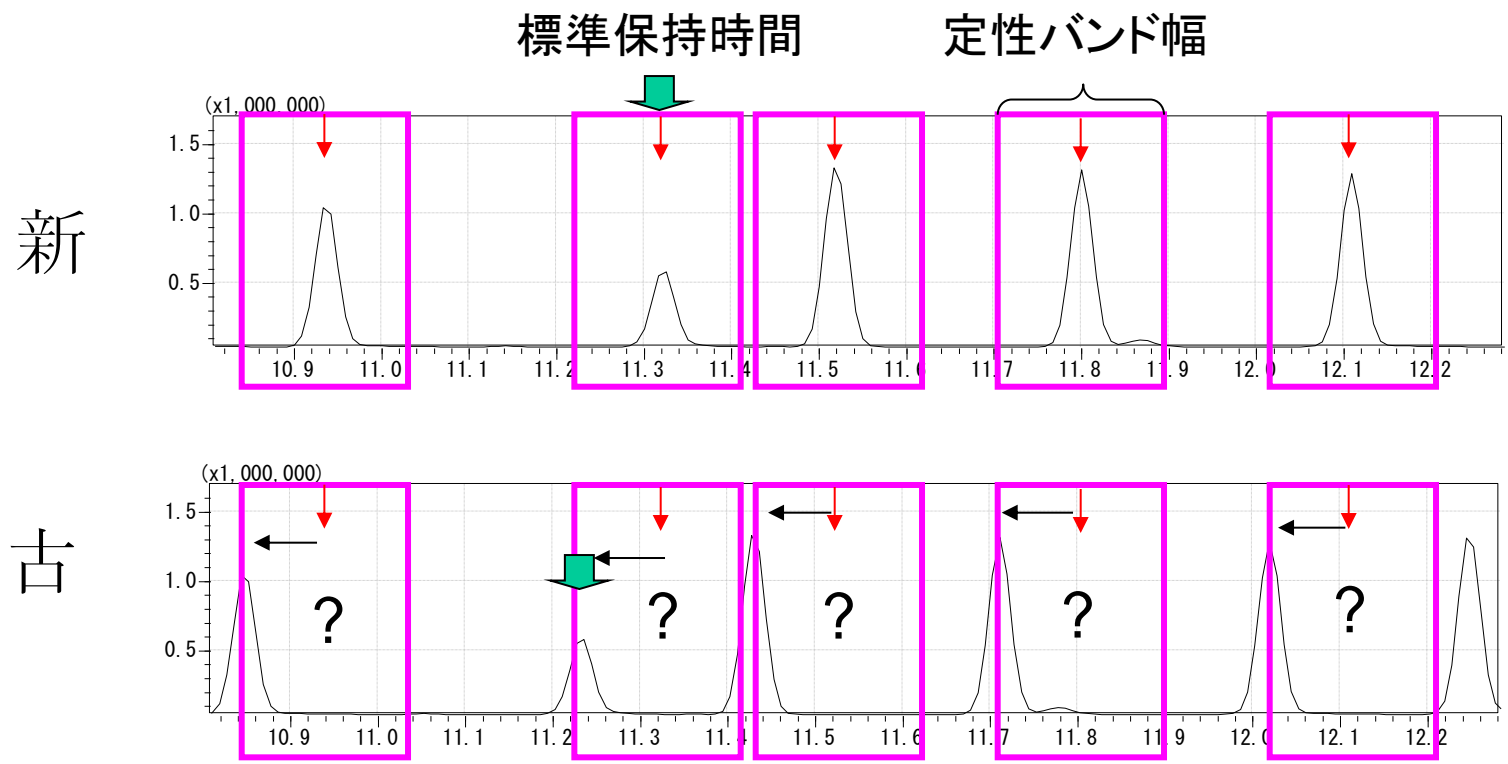


## ■ 加熱温度の違いによって得られた炭化水素のクロマトグラム



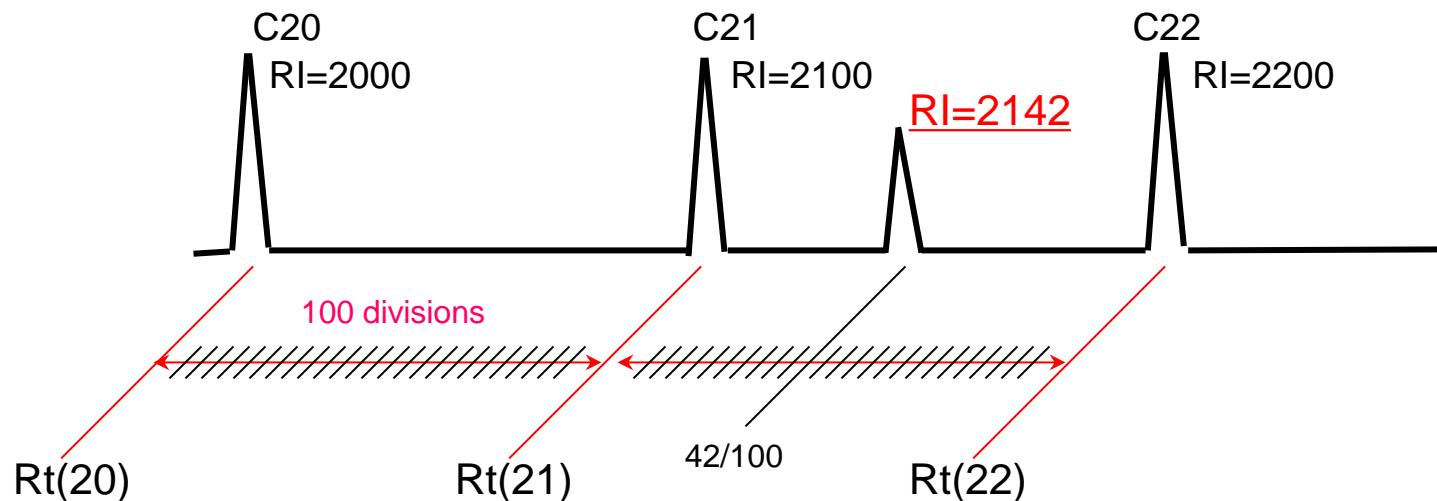
# 保持指標による保持時間修正

- 多成分分析であるため、保持時間修正が面倒
- 保持指標による保持時間修正機能を利用



# 保持指標による保持時間修正

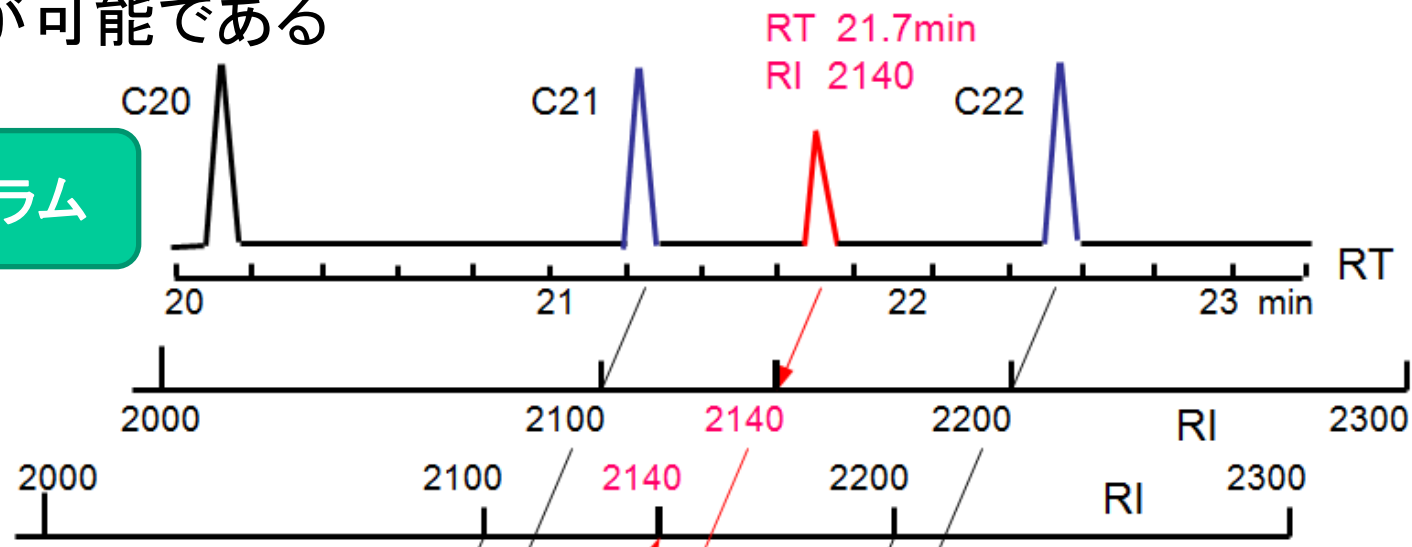
- 保持指標(RI)は、保持時間とは違い、それぞれ化合物固有の値
- 炭化水素の炭素数に100倍したものが保持指標
- 化合物の溶出位置により、保持指標が決まる



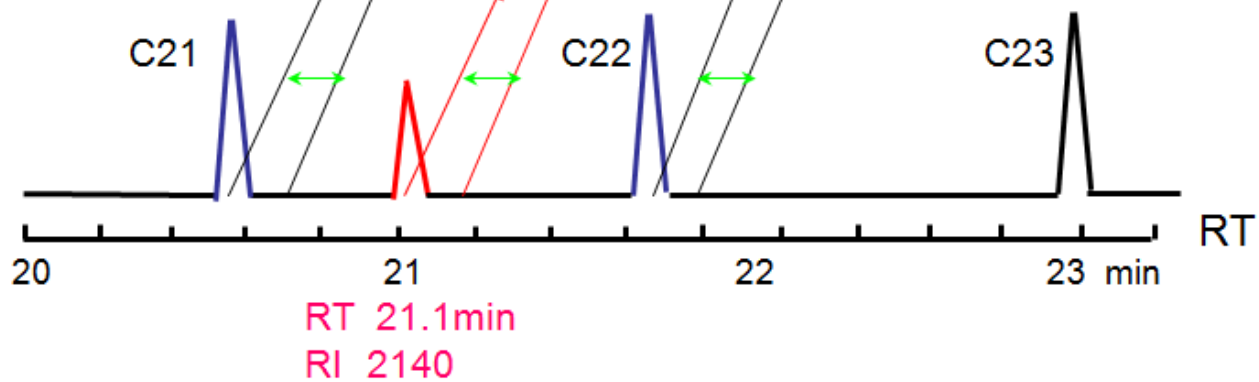
# 保持指標による保持時間修正

- 保持時間が変化しても、保持指標は変化しないので、炭化水素の保持時間を確認することで、多成分のVOC成分の保持時間の修正が可能である

新しいカラム

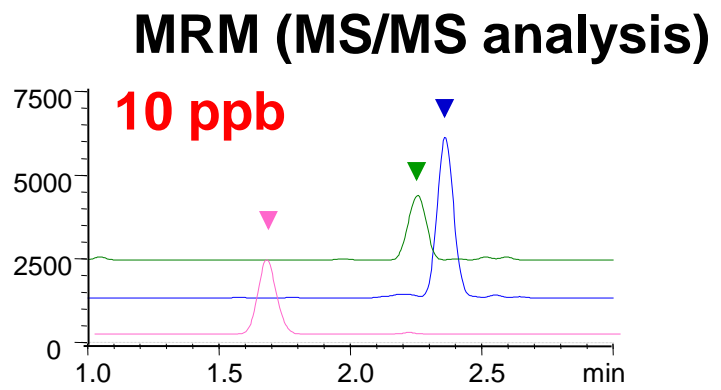
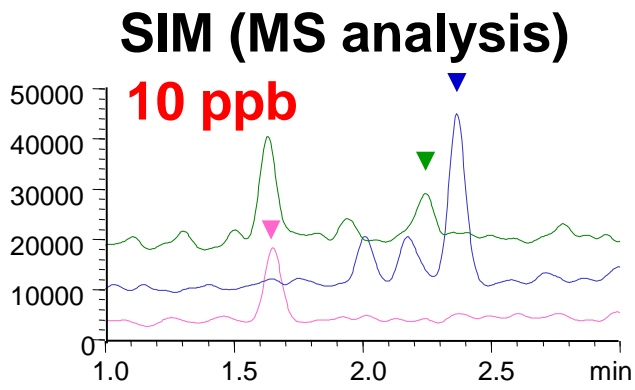
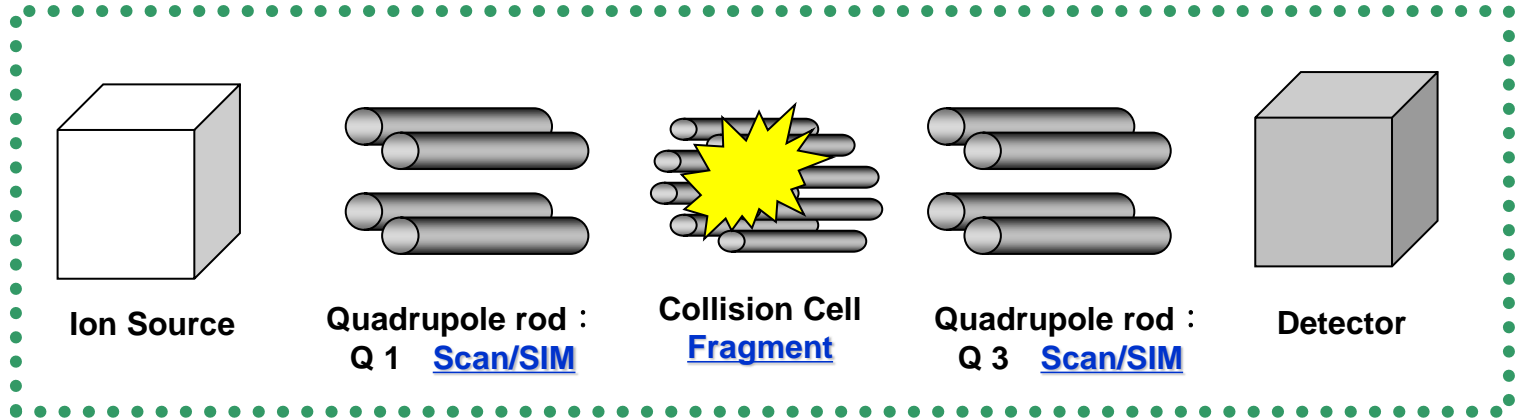


古いカラム



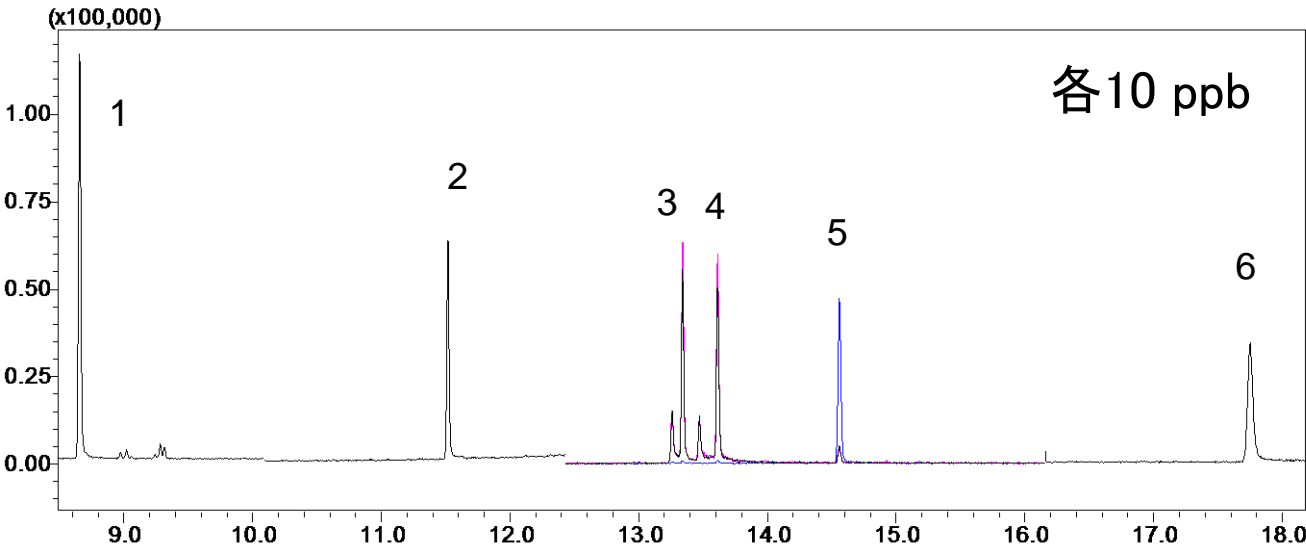
# GC-MS/MSによるVOC測定

- MS/MS分析により、SIMモードよりも更に**選択性**および**高感度化**が実現する。



# GC-MS/MSによるVOC測定 多環芳香族類の分析

- 10 L/minで23時間フィルターにて空気を捕集
- 有機溶媒抽出後、定溶してGC-MS/MSに2μL注入



No.	Compound name	Target Ion	Ref.Ion1	Ref.Ion2
1	1-Nitronaphthalene	127>77.1	115>89.1	173>115.1
2	9-nitroanthracene	176>150.1	193>165.1	223>165.1
3	4- nitropyrene	247>189	217>189.1	189>187
4	1- nitropyrene	247>189.2	217>189.1	189>187.1
5	7-Nitrobenz(a)anthracene	226>224	215>213	215>189.1
6	6-Nitrobenz(a)pyrene	267>239	239>237	250>247.9

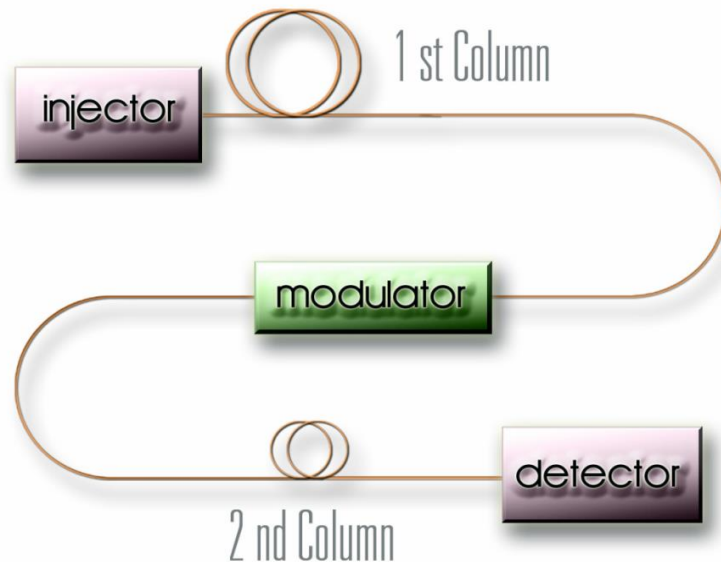
# GC-MS/MSによるVOC測定 多環芳香族類の分析

## ■ 直線性、検出限界、再現性評価結果

No.	Compound name	R	LOD	1µg/L RSD%	2µg/L RSD%
		(0.5 - 100)	(ppb)		
1	1-Nitronaphthalene	0.9998	0.064	6.39	2.61
2	9-nitroanthracene	0.9997	0.073	6.42	4.62
3	4- nitropyrene	0.9992	0.031	8.83	4.93
4	1- nitropyrene	0.999	0.046	5.49	5.6
5	7-Nitrobenz(a)anthracene	0.999	0.082	5.79	3.74
6	6-Nitrobenz(a)pyrene	0.999	0.248	7.03	4.69

# GCxGC-MSによるVOC測定

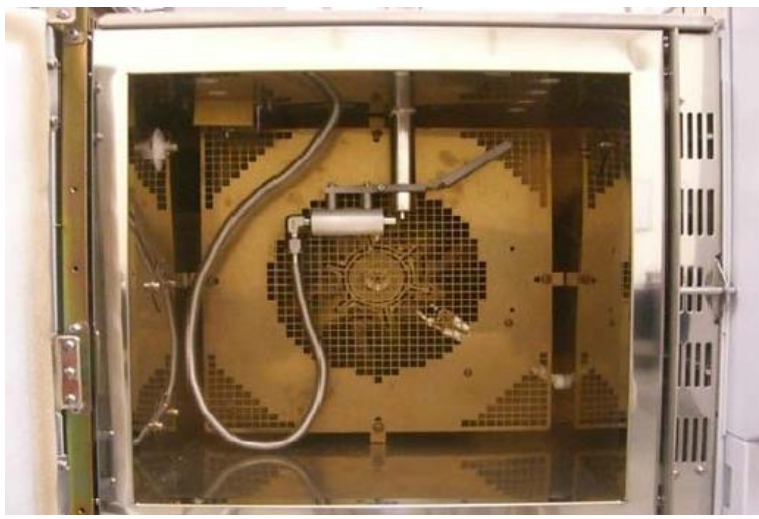
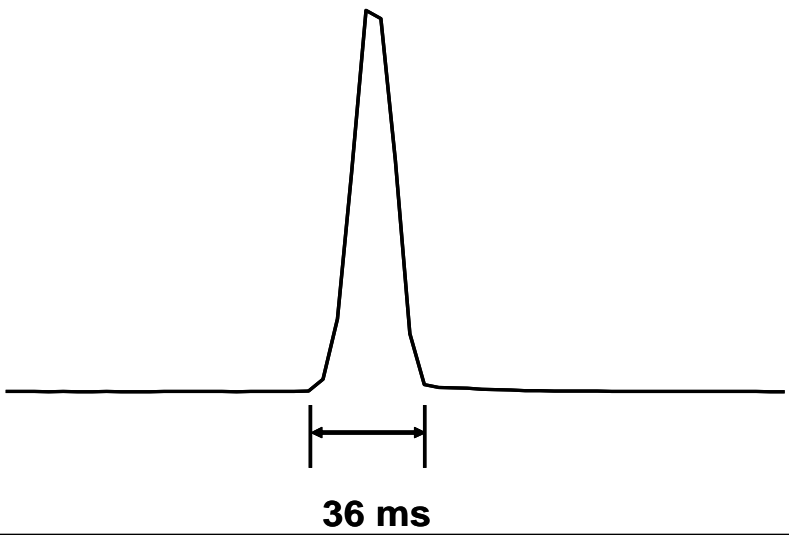
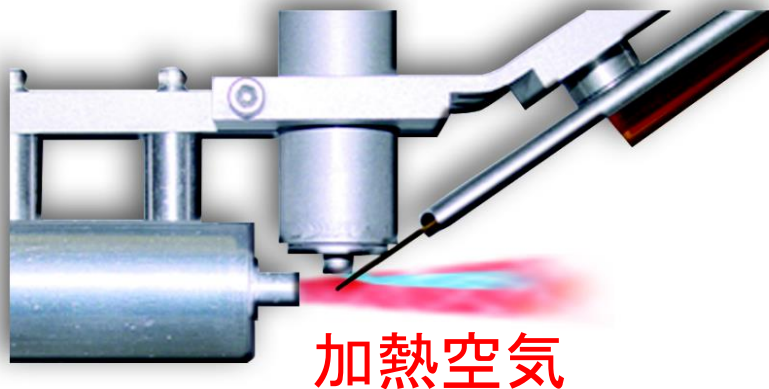
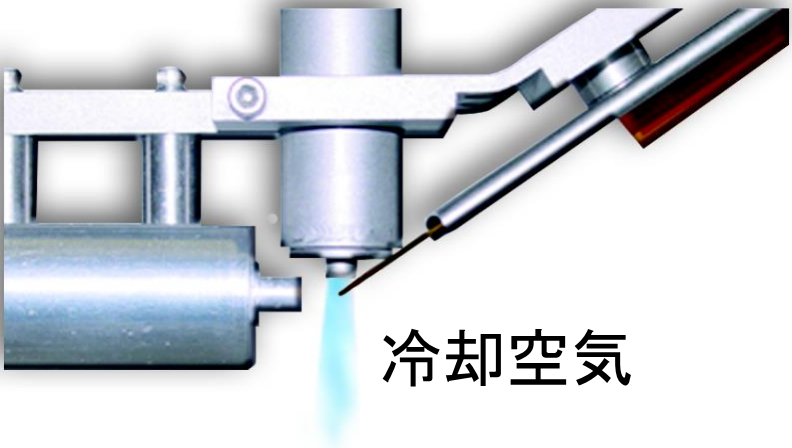
- GCxGC分析により、分離性能を向上させることが可能である。
- 多成分VOC測定にも応用可能である。



GCxGC-MS装置の一例

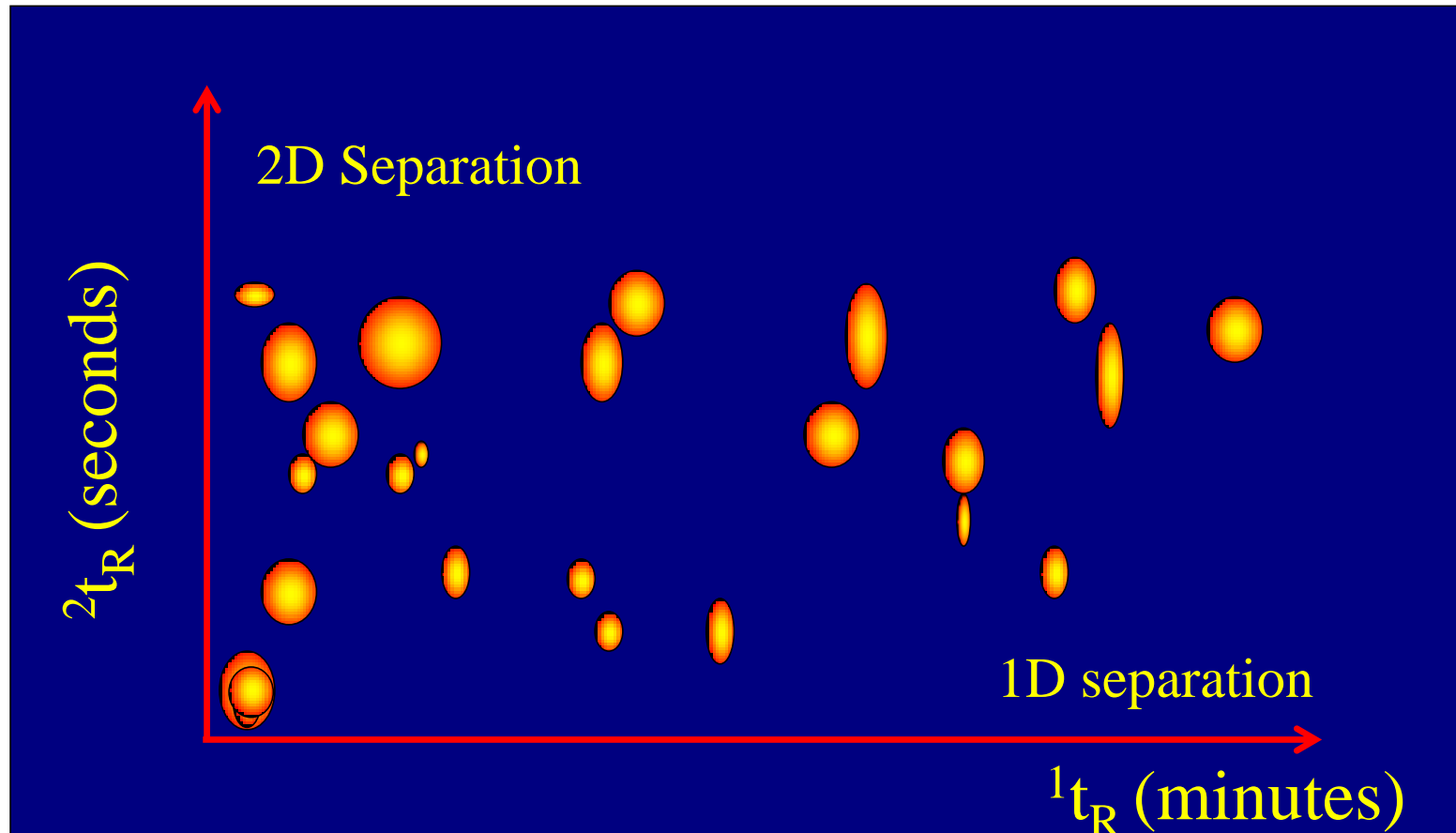
- 1段目のカラムの後にモデューターデバイスがあり、ここで溶出物がトラップされる。
- 急速加熱されて、トラップ成分が2段目のカラムに導入される。
- 2段目のカラムはナローポア-カラムを採用し、数秒で分析が完了する。

# GCxGC-MSによるVOC測定 モデューラーターデバイス



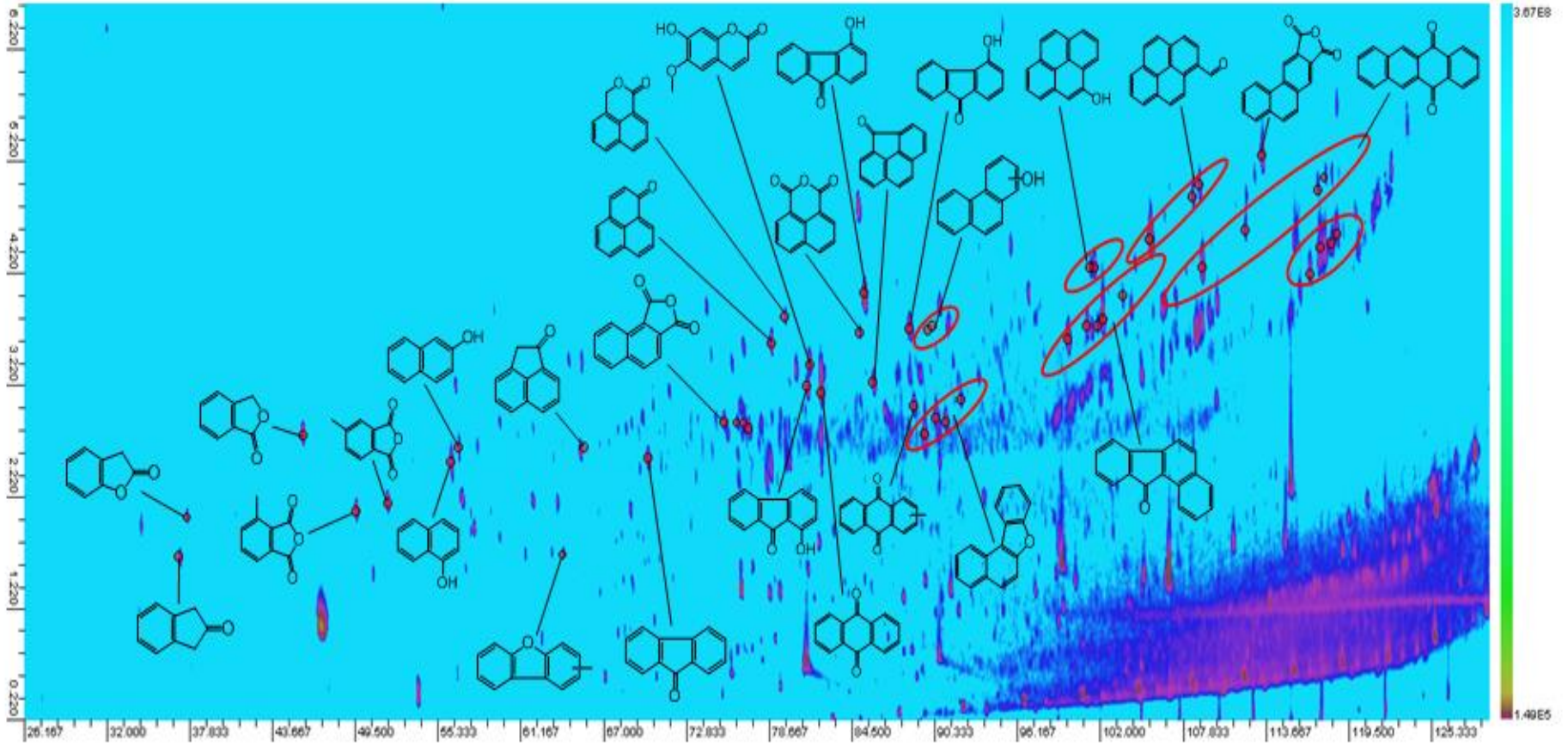
# GCxGC-MSによるVOC測定 2次元クロマトグラム

- 2次元クロマトにより、1次元目のカラムでは分離しなかった化合物が分離できる。



# GCxGC-MSによるVOC測定 多環芳香族類の分析

- フィルターに空気中の多環芳香族類を捕集後、溶媒抽出にて分析



# ポータブルGC-MS装置

- ポータブルGC-MSは、オンライン分析計ではなく、オンサイト分析計である。
- 必要なときに、現場に出向いて直接空気中のVOC等の分析に使用される。緊急分析用としても使用される。
- 前処理が不要で直接測定が可能なのが最大の特長。
- ポータブルGC-MSは、基本的にラボ用GC-MS装置と同じ構成になっている(分離カラム、EIイオン化、MSアナライザー(QP/IT/TOF)、検出器)。
- 基本性能は、ラボ用に比べれば劣るが(感度、測定範囲、SCANスピードなど)、オンサイトでVOC分析は十分対応可能である(1 ppm以下の検出可能)。

# まとめ

- GC-MSにより、多成分VOC一斉分析が可能である。
- マトリックスに応じた適切なVOC前処理方法を採用する。
- 保持指標による保持時間修正の活用で正確な定性が可能である。
- GC-MS/MS装置やGCxGC-MS装置を使用することで、高選択、高感度、高分離にVOC分析が可能になる。

# ご清聴有り難うございました！

(公社)日本環境技術協会

2017年10月26日

発表者: 相川 浩之