

エアロゾルに用いられる圧縮ガス分析と 高濃度標準試料混合のための代替標準法

アプリケーションノート

環境

著者

Wendy Howard
California Air Resources Board
PO Box 2815
Sacramento, CA 95812
USA
Shannon Coleman
Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd
Santa Clara CA 95051
USA

概要

二酸化炭素 (CO₂)、プロパン (C₃H₈)、イソブタン (C₄H₁₀)、n-ブタン (C₄H₁₀)、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、ジメチルエーテル (C₂H₆O) といった一般的なエアロゾル圧縮ガスを分析するために、自動 6 ポートガスサンプルバルブ、スプリット注入口、HP-PLOT Q キャピラリカラム、および熱伝導検出器でアジレントのガスクロマトグラフ (GC) を構成しました。各標準試料の 6 点検量線を得るために、6 つの異なるスプリット比にそれぞれ対応した 6 つのメソッドを作成しました。単一の標準試料から狭い濃度範囲で多点検量線の作成が必要な時のために、サンプルをダイナミック希釈するためのメソッドを提供します。



Agilent Technologies

はじめに

さまざまな消費者製品と産業用製品が自己加圧式またはエアロゾル容器にパッケージングされています。エアロゾル圧縮ガスは、通常は揮発性有機化合物 (VOC) の混合物質で構成されているため、人間の健康に悪影響を及ぼすスモッグの原因になる地表オゾンを生じさせる可能性があります。このような圧縮ガスを使用した製品は、スプレー塗料、ヘアスプレー、クリーニング製品、家庭用製品から産業用の密封材や潤滑剤まで多岐にわたります。1998 年には世界中で約 90 億個のエアロゾル製品が生産されました。これらの製品の大多数は米国 (30 億個) と欧州 (40 億個) で生産されました。1990 年代初期に、米国は消費者製品中の VOC 含有量を制限する規制を設けました。現在、米国環境保護庁 (EPA) は VOC 排出に国家標準規格を課しています。[1]

この研究では、一般的なエアロゾル圧縮ガスである二酸化炭素 (CO₂)、プロパン (C₃H₈)、イソブタン (C₄H₁₀)、n-ブタン (C₄H₁₀)、1,1-ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、ジメチルエーテル (C₂H₆O) をガスクロマトグラフィで分析するためのメソッドを考察します。また、スプリット注入口を用いてダイナミック希釈することにより、6 点検量線を作成するメソッドも示します。

実験

標準試料と試薬

使用した標準試料と試薬を表 1 に示します。

表 1. 標準試料と試薬

標準試料	試薬
1	HFC-134a、HFC-152a、 および CO ₂ Matheson-Trigas 各 33 %
2	ブタン、プロパン、イソブタン、 ジメチルエーテル Matheson-Trigas 各 25 %

機器

分析には、6 ポートガスサンプルバルブ、スプリット/スプリットレスキャピラリー注入口、HP-PLOT Q キャピラリーカラム、および Agilent 熱伝導度検出器を取り付けた Agilent 7890A ガスクロマトグラフを用いました。

サンプル前処理

バルク供給された標準試料をテドラーバッグ内に充填することで、すべてのサンプルを準備しました。すべての標準試料濃度は容量パーセントで表しています。検量線作成に用いるサンプルは、Matheson-Trigas が提供したガスボンベから準備しました。検量線作成で使用する標準物質の希釈前試料を、標準試料 1 (HFC-134a (33 %)、HFC-152a (33 %)、二酸化炭素 (33 %)) および標準試料 2 (プロパン (25 %)、n-ブタン (25 %)、イソブタン (25 %)、ジ

メチルエーテル (25 %)) とします。標準試料は、メソッドごとに異なるスプリット比を使用して 6 点で希釈します。

分析パラメータ

圧縮ガスの分析で使用した GC パラメータを表 2 に示します。

表 2. ガスクロマトグラフ

GC 分析条件			
分析カラム	HP-PLOT Q、30 m x 0.53 mm x 40 μm		
ガスサンプルループ容量	0.1 mL		
注入口温度	200 °C		
注入口圧力	6.1513 psi		
キャリアガス	ヘリウム、コンスタントフローモード、7.0 mL/min		
スプリット比/流量	メソッド (%)	スプリット比	スプリット流量 (mL/min)
	5	47.114:1	329.8
	10	22.843:1	159.9
	20	10.707:1	74.949
	50	3.425:1	23.975
	75	1.8:1	12.6
	100	1:1	7
オープンプログラム	100 °C (4.0 分間保持)~160 °C (2.0 分間保持)、 10 °C/min		
カラム線速度	54.189 cm/s		
注入	非加熱ガスサンプルバルブ		
トランスファライン温度	室温		
検出器	TCD		
検出器温度	160 °C		
リファレンス流量	15 mL/min		

結果

HP-PLOT Q カラムは、分析した 7 種類の VOC をベースライン分離することが可能です。6 点を通る検量線を取得するために注入口のスプリット比を変化させました。注入した成分のスプリット比と容量パーセントの相関については、表 3 と 4 を参照してください。7 つの成分すべてについて直線性は良好で、R² の範囲は 0.9982~0.9994 でした。図 3 と 4 に、注入口スプリット比を 1:1 から 47:1 まで変化させることで得られた各成分の検量線を示します。

図 1 のように、スクリーニング用メソッドパラメータを使用した時、容量パーセント濃度 33 % の二酸化炭素、HFC-134a、および HFC-152a 間において良好な分離能と感度があることを TCD の応答は示しています。

図 2 のように、スクリーニング用メソッドパラメータを使用した時、容量パーセント濃度 25 % のプロパン、ジメチルエーテル、イソブタン、および n-ブタン間において良好な分離能と感度があることを TCD の応答は示しています。

表 3. TCD 応答

量 (容量 %)	スプリット比	二酸化炭素	HFC-134a	HFC-152a
1.65	47.114:1	1087.4	1660	1381.2
3.30	22.843:1	2051.7	3077.5	2772.1
6.60	10.707:1	4135.1	6472.5	5750.1
16.50	3.425:1	10162.3	16429.2	14298.9
24.75	1.8:1	14832.8	24254.5	20917.5
33.00	1:1	19122.8	31600.1	27201.5

表 4. TCD 応答レスポンス

量 (容量 %)	スプリット比	プロパン	ジメチル エーテル	イソブタン	n-ブタン
1.25	47.114 : 1	1334.7	1231	1561.5	1619
2.50	22.843 : 1	2960.3	2660.6	3513.8	3628
5.00	10.707 : 1	6113.8	5533.3	7280.5	7549
12.50	3.425 : 1	14875.5	13527.8	17859.6	18629.3
18.75	1.8 : 1	21761.5	19797.5	26245.2	26724.3
25.00	1 : 1	28315.7	25563.2	34117.2	34734.5

表 5. 直線回帰分析

化合物	R ²
二酸化炭素	0.9984
HFC-134a	0.9994
HFC-152a	0.9991
プロパン	0.9989
ジメチルエーテル	0.9986
イソブタン	0.9991
n-ブタン	0.9982

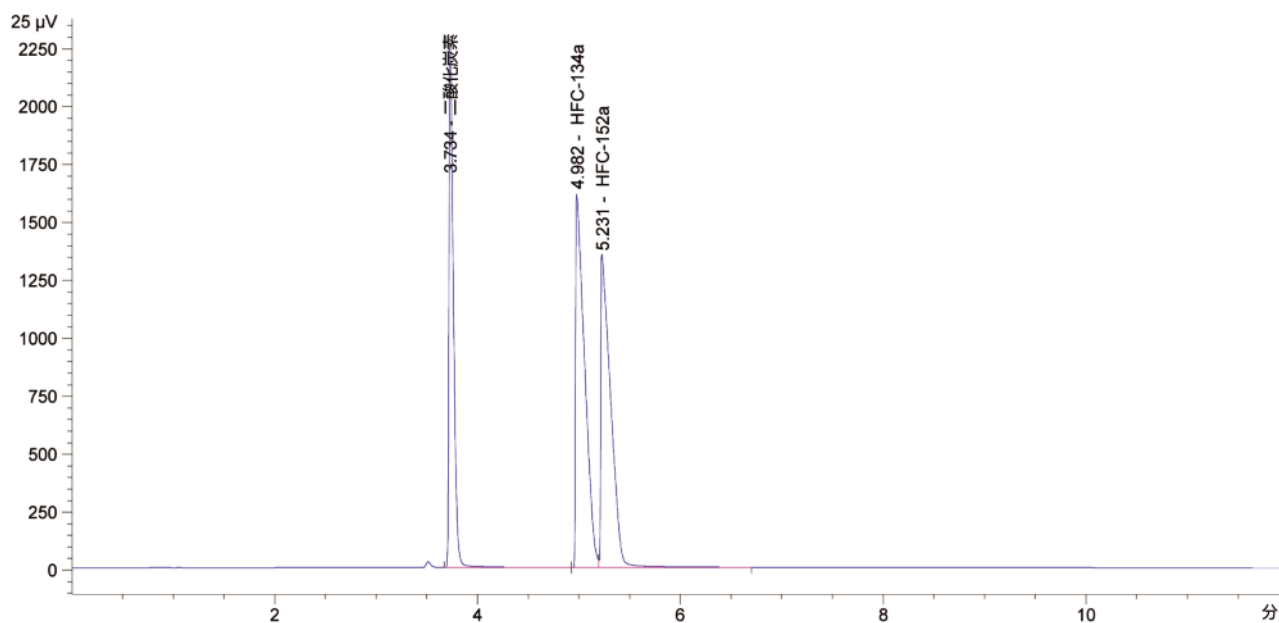


図 1. 二酸化炭素、HFC-134a、および HFC-152a のクロマトグラム

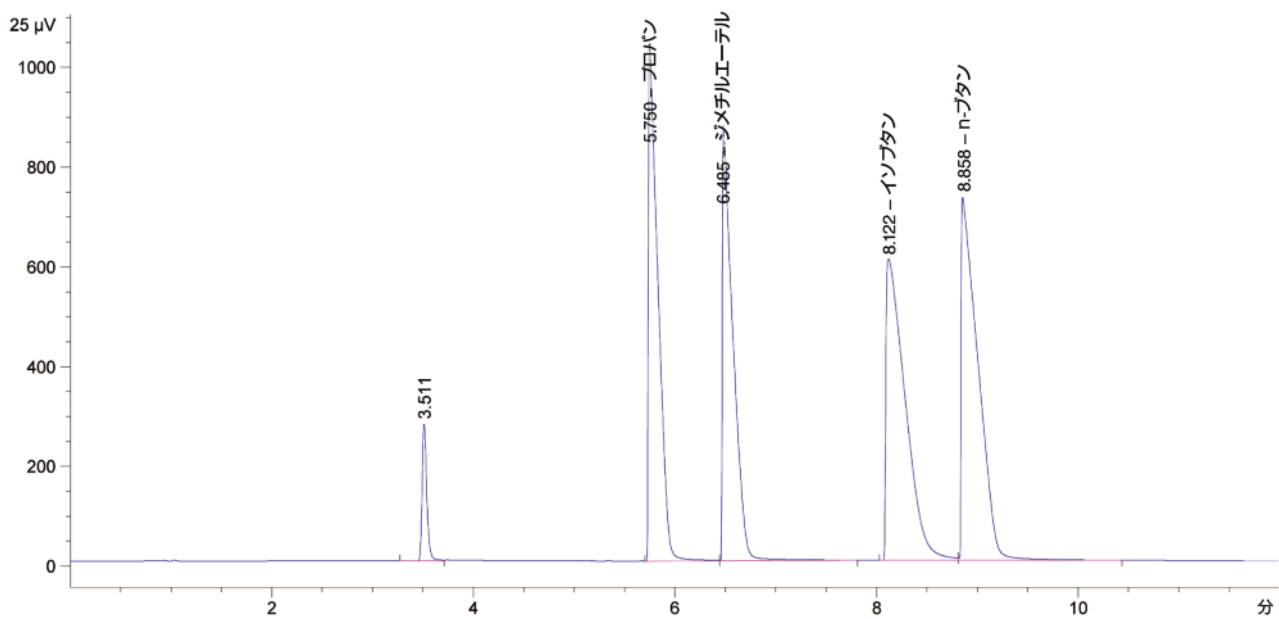


図 2. プロパン、ジメチルエーテル、イソブタン、n-ブタンのクロマトグラム

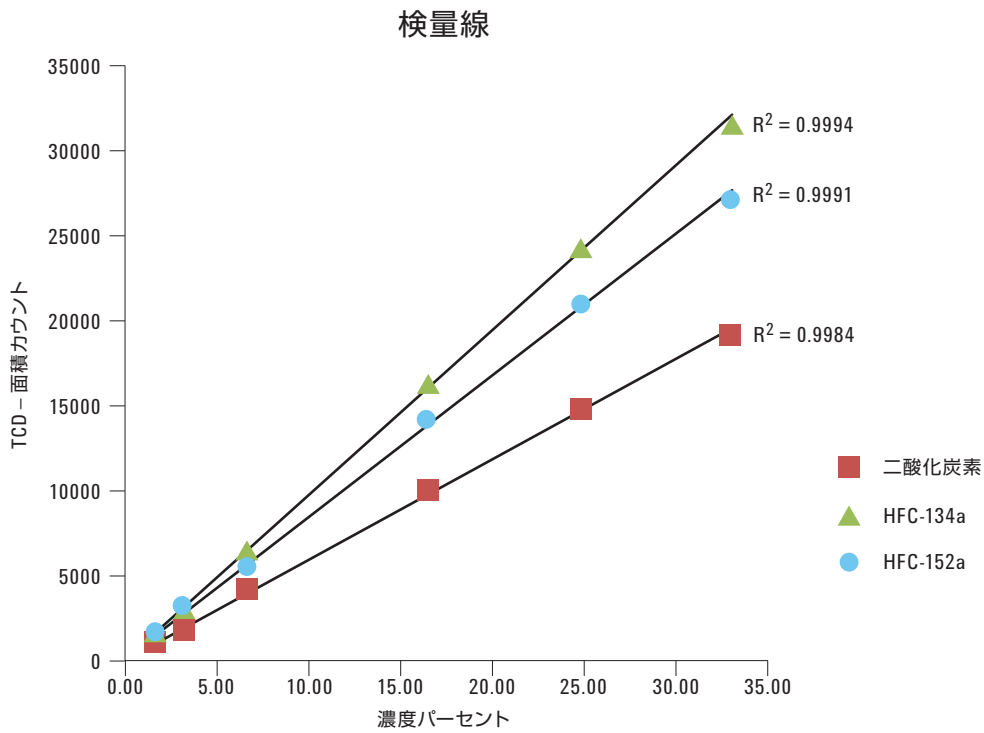


図 3. 1.65%~33% の二酸化炭素、HFC-134a、および HFC-152a の 6 点 検量線。スプリット比の範囲は 1:1~47:1

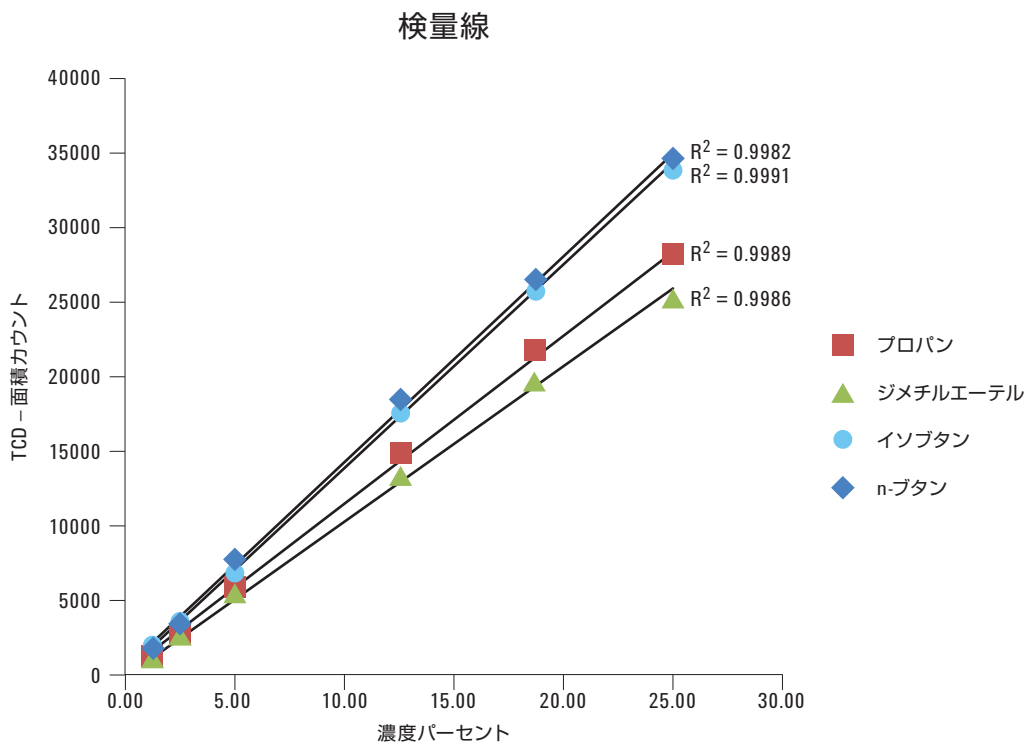


図 4. 1.25%~25% のプロパン、ジメチルエーテル、イソブタン、n-ブタンの 6 点検量線。スプリット比の範囲は 1:1~47:1

結論

ガスサンプルバルブ、スプリット注入口、HP-PLOT Q カラム、および TCD 検出器で構成した基本的な仕様の Agilent GC を使用することで、消費者向けのエアロゾル圧縮ガスを分析可能です。スプリット注入口は、サンプルのダイナミック希釈に使用可能です。これは、狭い濃度範囲で多点検量線の作成が必要な場合に役立ちます。最大 600:1 のスプリット比まで非常に良好な直線性を得られることが確認されました。

参考文献

1. Aerosol Propellants, The Alliance for Responsible Atmospheric Policy, April 12, 2011, <http://www.arap.org/docs/aerosol.html>
2. California Environmental Protection Agency Air Resource Board, Special Analysis Section Northern Laboratory Branch Monitoring and Laboratory Division, October 17, 2003, Standard Operating Procedure for the Determination of Exempt Compounds in Aerosol Consumer Product Propellant by Gas Chromatography, Revision 2.1

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., 2011

Printed in Japan

June 3, 2011

5990-8068JAJP



Agilent Technologies