

目次

揮発性有機化合物 (VOC) の一斉分析法

1. 固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法の概要
2. 加熱脱離法を用いた VOC 多成分の一斉分析

環境化学分析サブユニット 牧原 大

今月のキーワード： VOC - Volatile Organic Compounds / VOC の分類

揮発性有機化合物 (VOC) の一斉分析法

環境化学分析サブユニット 牧原 大

はじめに

揮発性有機化合物 (以下、VOC) は、私達の生活環境において非常に身近な化学物質です。接着剤や塗料などをはじめ車の排気ガス等からも排出され、大気中で浮遊粒子状物質や光化学オキシダントの原因物質といわれています。平成 16 年 5 月に改正大気汚染防止法が公布されましたが、そのターゲットは VOC です。これまでは窒素酸化物、硫酸酸化物、浮遊粒子状物質が主な大気汚染物質とされてきましたが、これらに VOC を加え「四大大気汚染物質」という考え方を環境省ではさまざまなメディアで啓蒙し、VOC を大きく問題視しています。また室内環境でも、VOC はシックハウス症候群の主な原因物質のひとつとされていることから、厚生労働省による平成 9 年のホルムアルデヒドの指針値の策定に端を発し、現在までに 13 物質の指針値と TVOC (総揮発性有機化合物) の暫定目標値が策定されています。

このような社会動向を受けて、現在様々な測定方法が開発され多方面で活用されています。そこで今回は VOC の測定方法の一つである「固相吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法」を用いた多成分一斉分析について紹介します。

1. 固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法の概要

固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析法は一般に「加熱脱着法」と呼ばれます。図1のように、炭素系充填剤 (カーボンモレキュラーシーブ、グラファイトカーボンなど)、樹脂系充填剤 (Tenax TA など) を充填した捕集管に空気を通して VOC を吸着捕集します。次に、図2のように前処理装置を用いてその捕集管を加熱することで化学物質を追い出して (これを「脱着」といいます) キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下「GC/MS」) で分析する方法です。



図1 フィールドでの VOCs 採取

一定流量で一定時間試料を捕集管に捕集する。



加熱脱着用捕集管

加熱脱着法の特徴は、捕集管に捕集した VOC の全量を分析器に注入できることであり、一般に感度が高いと言われています。繰り返し分析ができないというデメリットがありますが、採取や分析に自由度が高く、あらゆる場面で利用可能な優れた方法です。捕集場所を選ばず、わずかな捕集時間でも極めて高い分析感度を得ることができるため、通常の VOC 測定以外に、定性分析や実験的な測定にもよく使用されています。

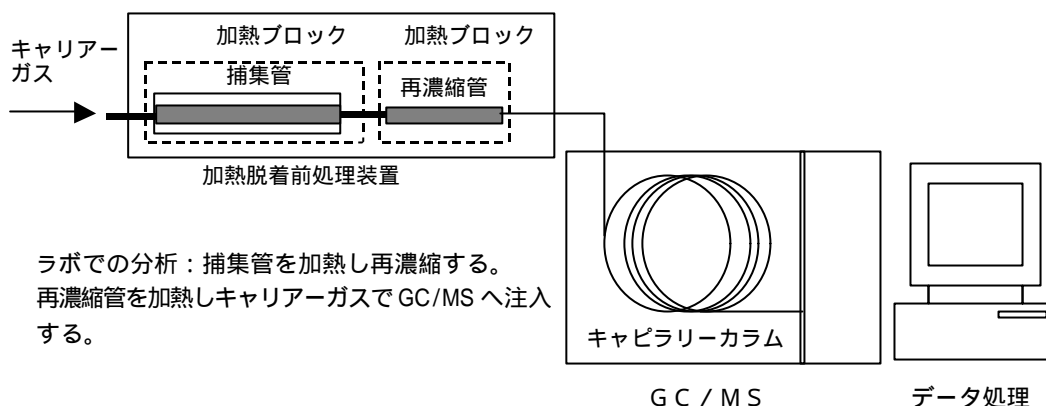


図2 加熱脱着分析装置の概念図

参考までにVOCの代表的な捕集方法には、上記の加熱脱着法のほかに「溶媒抽出法」や「容器採取法」があります。「容器採取法」は試料空気の採取量に制限があり、VOCの濃縮率に上限があります。「溶媒抽出法」は捕集したVOCを抽出で溶媒するので希釈され、感度が低く、その抽出溶媒が分析時に影響を及ぼすことも避けられないといったデメリットがあります。以上のことから、加熱脱着法を採用し一斉分析の検討を行いました。

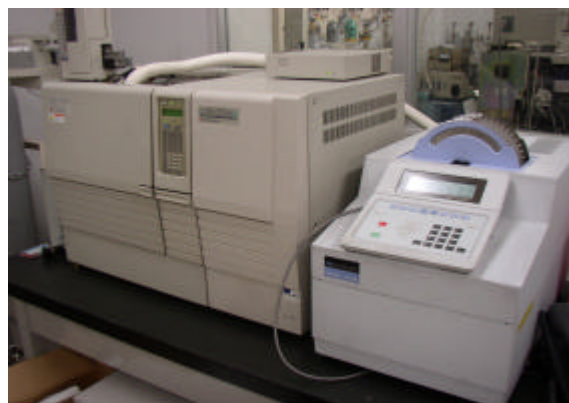


図3 前処理装置(手前)とGC/MS

2. 加熱脱離法を用いたVOC多成分の一斉分析

加熱脱着法は理論的にはほとんどのVOCが測定できると考えられます。そこで、一斉分析が可能な範囲を明確にするために検討を行いました。

2.1 測定方法の概要

VOCを成分ごとに分離するためのカラムには、一般的によく使用されている無極性カラムを使用し、測定機器は四重極型のGC/MS(島津製作所製QP-5050A)を用いました。加熱脱着の前処理装置(パーキンエルマー製ATD400)は、加熱した不活性ラインでGC/MSと接続されており、前処理装置の濃縮は装置内部の充填剤トラップと電子冷却を用いる方式です。GCへの注入量は5%としました。

2.2 分析項目

室内環境で検出される可能性のあるISO13分類の内、アルデヒド類、酸類、フタル酸エステル類を除いた10分類(芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、シクロアルカン類、テルペン類、アルコール類、グリコール類、ケトン類、ハロカーボン類、エステル類、その他)を主に合計142成分を対象としました。分子量範囲は約45~300、沸点範囲は約40~300と広く、厳密にはVOC以外にVVOC(高揮発性有機物質)とSVOC(半揮発性有機物質)も含まれています。

2.3 測定結果

図4に、混合標準ガスを分析したときのクロマトグラムを紹介します。

加熱脱着時の熱分解とカラムとの相性により、一部の物質で十分な下限値が得られませんでした。あらかじめ物質ごとに挙動を押さえて捕集剤を検討したことで、ある程度測定が可能となりました。

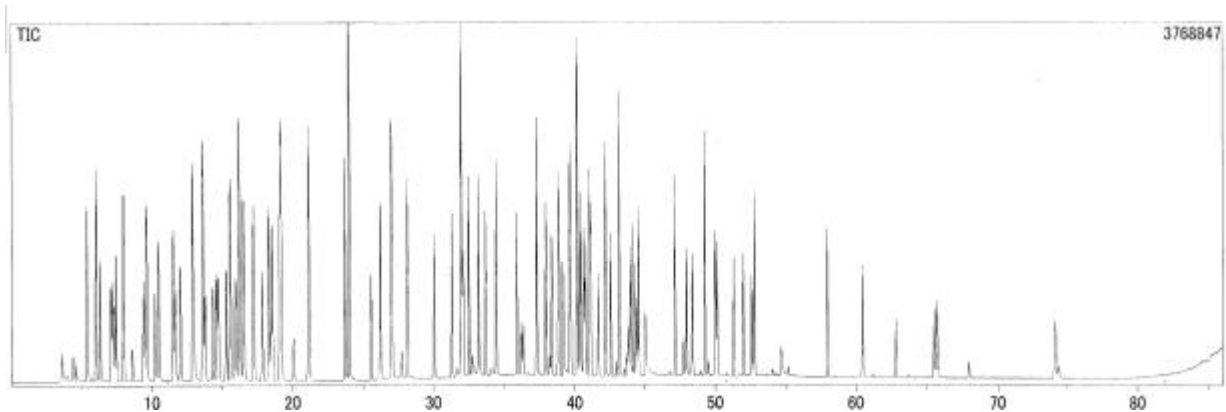


図4 VOC 142 成分混合標準ガスのクロマトグラム

検量線

絶対量 0.1nl ~ 200nl の濃度範囲で検量線を作製しました。一例を図5に示しましたがほとんどの物質に関して良好な結果が得られました。

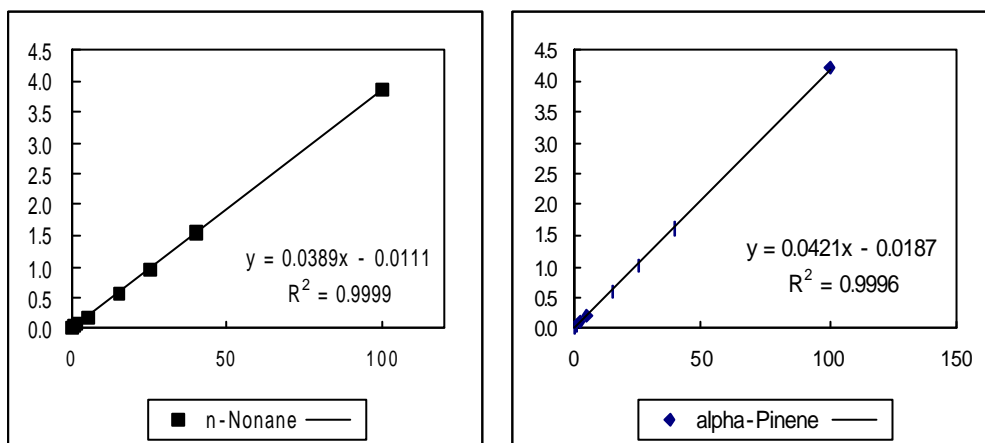


図5 検量線の例 (縦軸：面積比 横軸：nl)

検量線の直線性は、分子量が増えると検量線が反り上がってくる傾向が多く見られ、脂肪族炭化水素は炭素数 14 あたりから、アルコールは低分子量からこの傾向がみられました。図6はアルコールの検量線を示したものです。

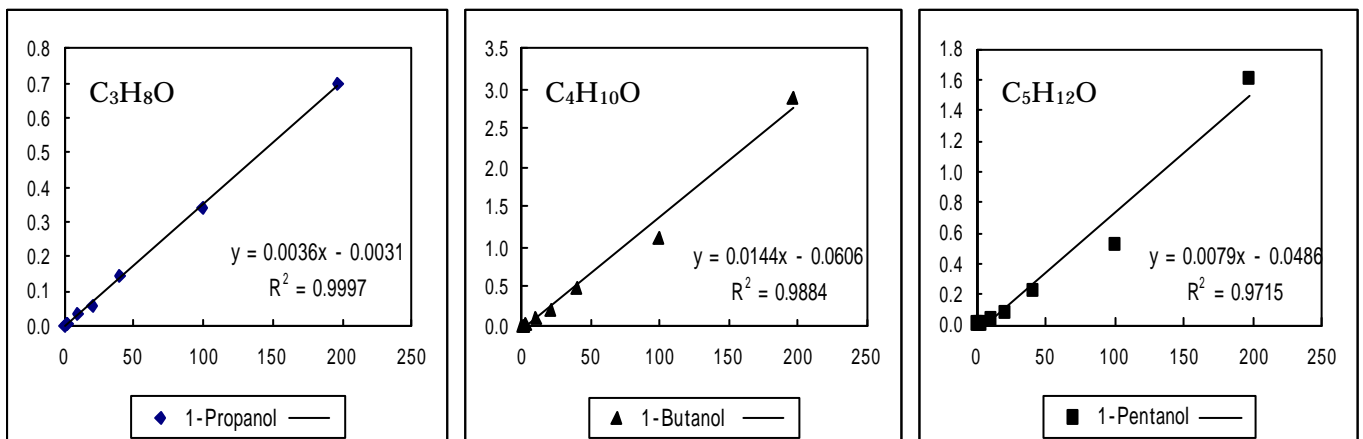


図6 プロパノール、ブタノール、ペンタノールの検量線 (縦軸：面積比 横軸：nl)

その他にも、グリコール類全般、高沸点のテルペン類にも同様の傾向が見られ、これらの物質測定時は使用できるダイナミックレンジをあらかじめ確認しておく必要があります。

この現象は物質の分子構造あるいは物性由来のライン内部への吸着が主な原因であり、ある濃度を超えるとライン内部の活性点が塞がることにより検出感度が上がるものと思われます。なお、ハロカーボン類は今回の濃度範囲では逆に検量線が若干下を向く結果となり、要因として比較的破過しやすい物質であるためと考えられます。高濃度で問題を多少抱えるものの、実用的な濃度範囲では直線性を示したのでほとんどの物質に対し測定において支障はありませんでした。

感 度

ほとんどの物質について良好な感度が得られましたが、一部の物質についてはカラムとの相性の悪さや加熱脱着時の分解の影響が大きく、十分な感度が得られませんでした。

例えば下限値が高い物質(絶対量 5nl 以上でのみ検出)として

1-Octanol、Texanol、2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol、2-Butoxyethoxyethanol、
Linaloolacetate、Caprolactam、2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol、Cresol、Propyleneglycol、
Hexachlorocyclopentadiene

等が挙げられます。ただし、感度は低いものの Caprolactam は直線性を示し、Cresol は 2 次曲線を示したものの直線領域での応用は可能でした。

ま と め

加熱脱着法の分析条件を検討した結果、142 成分のほとんどの物質が測定可能との結論が得られました。また、定量イオンと参照イオンの選択も重要なポイントでした。今回は捕集剤を 2 層充填した捕集管 1 種類のみを用いましたが、加熱脱着法はいろいろな捕集剤を選べる利点があります。次回は捕集剤を変えた場合の多成分一斉分析結果の比較を紹介したいと思います。

今月のキーワード

VOC - Volatile Organic Compounds

VOC (ブイオーシー)とは、化学物質の中で揮発性の高い有機化合物を示し、その数はきわめて多い。そのうち、健康影響のあるもの、光化学スモッグに關与する物質、それに二次粒子と呼ばれる極微小粒子の生成に關与するものが、主な対象物質となっています。例として、ベンゼン、トルエンなどの溶剤類、ホルムアルデヒドを始めとするアルデヒド類やケトン類、農薬や溶剤などの塩素化炭化水素などがあります。

VOC の分類

世界保健機関 (WHO) では、VOC を有機化合物の沸点によってVVOC, VOC, SVOC, POM の 4 つのグループに分けています。各グループの意味は、VVOC (Very Volatile Organic Compounds : 高揮発性有機化合物)、VOC、SVOC (Semi-Volatile Organic Compounds : 半揮発性有機化合物)、POM (Particulate Organic Compounds : 粒子状有機化合物) を指します。また、TVOC というのは、ガスクロマトグラフなどによって分析された各種揮発性有機物質の総量のことであり、「総揮発性有機化合物」と呼ばれます。

編 集 後 記

今月号は、少し分析化学の専門的なことを題材にしていますので、少々難しいかも知れません。牧原さんの原稿をもとに、長宗さん、藤村さんに編集をおこなってもらい、できるだけ読みやすいものにしてみたつもりです。(堀江)

発行 グリーンブルー株式会社

URL:<http://www.greenblue.co.jp/>

横浜本社 〒221-0822 横浜市神奈川区西神奈川 1-14-12
Tel.045-322-3155 Fax.045-410-3460

東京本社 〒144-0033 東京都大田区東糀谷 5-4-11
Tel.03-3745-1411 Fax.03-3745-1413

編集人 堀江宥治
