

マルチベット型捕集剤(Tenax TA/Carboxen1000) を用いた VOC 測定法の検討

伊佐治信一 折橋 健^{*1} 秋津 裕志 石井 誠^{*2}

Evaluation of a Multisorbent (Tenax TA/Carboxen1000) for Determination of Volatile Organic Compounds

Shin'ichi ISAJI Ken ORIHASHI Hiroshi AKITSU Makoto ISHII

A multisorbent (Tenax TA/Carboxen1000) was evaluated for sampling and quantitative analysis of volatile organic compounds (VOC) using thermal desorption gas-chromatography. When a tube filled with a combination of 100mg Tenax TA and 100mg Carboxen 1000 was used, the recovery rate of VOC with a low boiling range was close to 100% for a 5L sampling volume at 50% relative humidity. The correlation coefficients of the calibration and the quantitation limits were in the range 0.9878-0.9999 and 0.3-6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. These results show that this multisorbent is sufficient for the determination of VOC with a wide boiling range in air.

Key words: volatile organic compounds, adsorbent, Tenax TA, Carboxen1000
揮発性有機化合物, 吸着剤, Tenax TA, Carboxen1000

加熱脱着-GC/MS法を用いたVOC測定におけるマルチベット型捕集剤(Tenax TA/Carboxen1000)の性能を評価した。捕集剤にTenax TA 100mg, Carboxen1000 100mgを充填したとき, 相対湿度50%, 捕集量5Lの条件で, 低沸点部のVOC回収率はほぼ100%となった。検量線の直線性, 定量下限値はそれぞれ0.9878-0.9999, 0.3 ~ 6.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。これらの結果からこの捕集剤の組み合わせは, 幅広い沸点をもつVOCの測定に対して十分な能力があることが示された。

1. はじめに

近年, 室内空気質汚染が問題となっており, 建材や住宅内から放散される揮発性有機化合物(VOC)の測定が広く行われている。現状の室内空気質に影

響を与えるVOCは, トルエン等芳香族化合物類の他に, エタノール, アセトン等低沸点成分や, ワックスから放散される脂肪族炭化水素類と多岐にわたっている。また, 最近では新築住宅内から高濃度のジ

クロロメタンが検出された例もみられる¹⁾。

VOC測定では、加熱脱着 ガスクロマトグラフ質量分析法(加熱脱着 GC/MS法)が多用されており、捕集剤としてTenax TAやカーボン系の捕集剤が主に使用されている。Tenax TAは、トルエンなど中沸点成分の捕集に適しているものの、低沸点成分や一部のハロゲン類を捕集するには適していない^{2,3)}。一方、カーボン系の捕集剤については、低沸点の成分やトルエンなどの捕集に適しているものの、高級脂肪族炭化水素類の定量性に問題があるとされている^{4,5)}。そのため、幅広いVOCを定量する方法として、Tenax TA、カーボン系の捕集剤の長所を併せ持つマルチベット型捕集剤 TenaxTA/Carboxen 1000 の組み合わせが提案されている³⁾。

捕集剤の捕集能力を表す一つの指標として、破過容量がある。破過容量とは、測定成分が捕集剤を通過してしまうまでの流通ガスの総量を表し⁶⁾、この容量が多いほどたくさんの空気を捕集でき、より低濃度のVOCを定量することが可能となる。破過容量の測定には、乾燥空気を通気させて測定するケースが多い^{1,2)}。しかし、スモールチャンバー法でのVOC測定は、28℃、50%RHの条件で空気の捕集が行われる。また、室内空気を捕集する場合も、この温湿度に近い条件で測定が行われることがしばしばある。したがって、実分析では空気中の水分も捕集能力に大きく影響してくると予想される。特に、大気中の水分を吸着しやすいCarboxen 1000のような、モレキュラーシーブ型の捕集剤を使用する際には空気中の水分の影響を考慮する必要がある。現在、TenaxTA/Carboxen 1000の組み合わせによる捕集剤では、乾燥空気をを用いた破過容量は示されている³⁾、水分の影響は考慮されていない。

本研究では、定量対象成分が実分析に近い温湿度条件で破過を起こしていないか確認するために、加湿状態(28℃、50%RH)での回収率(定量対象成分が破過せず捕集剤に吸着される割合)を測定し、捕集剤の有効性を確認することとした。また、検量線の直線性、定量下限値についても検討した。なお、本報の内容の一部は第55回日本木材学会(2005年3月、京都)で発表した。

2. 試験方法

2.1 試薬

VOCの標準試料として、VOC52成分(スペルコ製)を用いた。内部標準物質にはトルエン d-8(関東化学製)を用いた。標準試料の希釈には、メタノール300(和光純薬製)を用いた。捕集剤 Tenax TA(20/30メッシュ)にはGLサイエンス製、Carboxen1000(60/80メッシュ)にはスペルコ製を用いた。

2.2 分析装置及び測定条件

VOCの分析は加熱脱着 GC/MS法により行った。分析装置及び測定条件を第1表に、標準試料のリストと定量イオンを第2表に示した。加熱脱着装置が全量注入型の機器のため、GC導入部においてカラムをYコネクタで分岐させ、一方を検出部へ、もう一方をカラムオープンの外へ排出しスプリットの調整を行った。このときの流量調整はニードルバルブを用いて行い、スプリット比は1:9とした。

2.3 試料の捕集及び分析方法

2.3.1 捕集剤の充填量

捕集剤はガラス製の捕集管(長さ16mm、内径4mm)に充填して使用した。充填量は、Tenax TAを100mgに対しCarboxen1000を70mgあるいは100mg

第1表 分析条件

Table 1. Operating conditions of the thermal desorption -GC/MS.

加熱脱着 Thermal desorption	TCT CP4020 (GLサイエンス製) TCT CP4020 (GL SCIENCE)
脱着温度 Desorption temperature	280
脱着流量 Desorption flow	7ml/min
脱着時間 Desorption time	20min
コールドトラップ温度 Cold trap temperature	-150
コールドトラップ脱着温度 Cold trap desorption temperature	230
コールドトラップ脱着時間 Cold trap desorption time	1min
GC/MS	QP 5050 (島津製作所製) QP 5050 (SHIMADZU)
分析カラム Column	Rtx-Volatiles (0.25mm I.d.×60m, Restek)
昇温条件 Temperature program	50 - (4 /min) -90 - (10 /min) -250 (6min)
キャリアーガス Carrier gas	He 120kPa
イオン化法 Ionization mode	EI
イオン化電圧 Ionization voltage	70eV
マスレンジ MS range	40-400m/z

第 2 表 標準試料のリスト

Table 2. Standard compound list.

番号 No.	定量化合物 Target compounds	定量イオン Quantitative ions	分子量 Molecular weight	番号 No.	定量化合物 Target compounds	定量イオン Quantitative ions	分子量 Molecular weight
1	エタノール Ethanol	45	46.1	27	ノナン Nonane	43	128.2
2	2-プロパノール 2-Propanol	45	60.1	28	エチルベンゼン Ethylbenzene	91	106.2
3	アセトン Acetone	43	58.1	29	<i>m</i> -キシレン <i>m</i> -Xylene	91	106.2
4	ジクロロメタン Dichloromethane	49	84.9	30	<i>p</i> -キシレン <i>p</i> -Xylene	91	106.2
5	1-プロパノール 1-Propanol	59	60.1	31	<i>o</i> -キシレン <i>o</i> -Xylene	91	106.2
6	ヘキサン Hexane	57	86.2	32	スチレン Styrene	78	104.2
7	2,4-ジメチルペンタン 2,4-Dimethylpentane	43	100.2	33	α -ピネン α -Pinene	93	136.2
8	メチルエチルケトン Methyl ethyl ketone	43	72.1	34	デカン Decane	43	142.3
9	酢酸エチル Ethylacetate	43	88.1	35	<i>m</i> -エチルトルエン <i>m</i> -Ethyltoluene	105	120.2
10	クロロホルム Chloroform	83	119.4	36	<i>p</i> -エチルトルエン <i>p</i> -Ethyltoluene	105	120.2
11	1,1,1-トリクロロエタン 1,1,1-Trichloroethane	97	133.4	37	1,3,5-トリメチルベンゼン 1,3,5-Trimethylbenzene	105	120.2
12	イソオクタン Isooctane	57	114.2	38	β -ピネン β -Pinene	93	136.2
13	1-ブタノール 1-Butanol	41	74.1	39	<i>o</i> -エチルトルエン <i>o</i> -Ethyltoluene	105	120.2
14	四塩化炭素 Carbontetrachloride	119	153.8	40	1,2,4-トリメチルベンゼン 1,2,4-Trimethylbenzene	105	120.2
15	1,2-ジクロロエタン 1,2-Dichloroethane	62	99.0	41	リモネン Limonene	93	136.2
16	ベンゼン Benzene	78	78.1	42	1,2,3-トリメチルベンゼン 1,2,3-Trimethylbenzene	105	120.2
17	ヘプタン Heptane	71	100.2	43	<i>p</i> -ジクロロベンゼン <i>p</i> -Dichlorobenzene	146	147.0
18	トリクロロエチレン Trichloroethylene	95	131.4	44	ウンデカン Undecane	43	156.3
19	1,2-ジクロロプロパン 1,2-Dichloropropane	63	113.0	45	ノナール Nonanal	57	144.3
20	ブロモジクロロメタン Bromodichloromethane	83	168.8	46	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン 1,2,4,5-Tetramethylbenzene	119	134.2
21	メチルイソブチルケトン Methyl isobutyl ketone	43	100.2	47	ドデカン Dodecane	43	170.3
22	オクタン Octane	43	114.2	48	デカナル Decanal	43	156.3
23	トルエン Toluene	91	92.1	49	トリデカン Tridecane	43	184.0
24	酢酸ブチル Butylacetate	43	116.2	50	テトラデカン Tetradecane	43	198.0
25	テトラクロロエチレン Tetrachloroethylene	166	165.8	51	ペンタデカン Pentadecane	43	212.0
26	ジブロモクロロメタン Dibromochloromethane	129	208.3	52	ヘキサデカン Hexadecane	43	226.0

とし、Carboxen1000 の充填量を変えた 2 種類を用いた。各捕集剤の間には石英ウールで仕切りをした。また、比較のために Tenax TA のみを 100mg 充填した捕集管も使用した。

2.3.2 加湿状態 (28 , 50%RH) での回収率測定

20L テドラーバッグに 28 , 50%RH の条件で清浄

空気を注入し、さらに標準試料をマイクロシリンジで注入した。注入量は各成分 1000ng とした。この注入により、バッグから空気を 1L 捕集すると理論上各成分が約 50ng 捕集されることになる。テドラーバッグ中の空気の捕集は、捕集管を 2 本連結して行い、Tenax TA 側から空気を通した。前段の捕集管での成

分の回収率と空気の捕集量の関係測定するために、定流量ポンプ（GLサイエンス製）を用いて1～5Lの空気を捕集した。前段の捕集管の回収率は次式から計算した。

$$\text{回収率 (\%)} = A \times 100 / (A + B)$$

A：前段の捕集管から検出される各成分の面積値

B：後段の捕集管から検出される各成分の面積値

2.3.3 検量線の作成及び定量下限値の算出

VOC52成分をメタノールで希釈して、1, 10, 100 μg/mLの溶液を調整し、これらを検量線用の標準試料とした。内部標準物質（トルエン d-8）はメタノールで希釈し100 μg/mLに調整した。検量線作製用に標準試料を10～300ng、内部標準物質を100ng マイクロシリンジで採取し、捕集管へ注入した。その後、清浄窒素を4L（100mL/min）通気し溶媒のメタノールを除去した。定量下限値を算出するために、標準試料を1ng注入した捕集管を5回連続して測定を行った。

得られた面積値から標準偏差を求めて、その10倍の値を定量下限値とした⁶⁾。

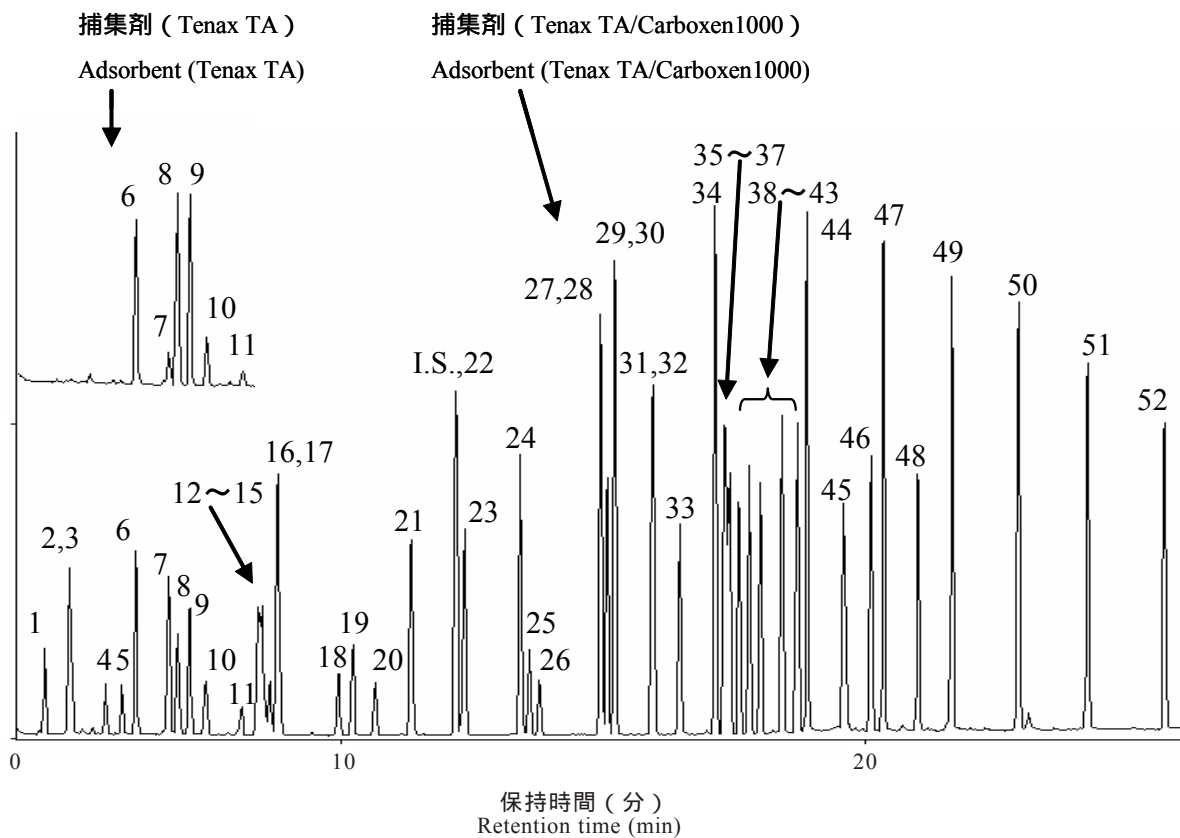
2.3.4 室内空気の捕集

捕集剤はTenax TA/Carboxen1000（100mg/100mg）を使用した。100mL/minで30分間室内空気の捕集を行った。捕集した捕集管に内部標準物質を100ng添加し、清浄窒素を4L（100mL/min）通気したあと分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 回収率

マルチベット型捕集剤（Tenax TA/Carboxen1000）を用いた場合の標準試料に対するトータルイオンクロマトグラムを第1図に示した。図の上段には、捕集剤にTenax TA（100mg）のみを用いた時に得られるクロマトグラムの前半部分を示した。捕集剤にTenax TA/Carboxen1000を用いた場合、Tenax TAのみ



第1図 標準試料のクロマトグラム

Fig. 1. Chromatogram of the standard compounds.

注) 図中の番号(1-52)は第2表の番号に対応している。

Note) Numbers (1-52) in the figure correspond to those in Table 2.

ではほとんど捕集することのできない, エタノール (1), 2-プロパノール (2), アセトン (3), ジクロロメタン (4), 1-プロパノール (5) がはっきりと検出されることが確認された。

次に, マルチベット型捕集剤を用いた場合の Carboxen1000 の充填量を検討した。低沸点成分の加湿状態 (28℃, 50%RH) における前段捕集管の回収率を第3表に示す。Carboxen1000 の充填量が 70mg の場合, エタノールの回収率は 77%, その他の成分の回収率はほぼ 100% であった。EPA TO-17⁷⁾ では, 定量対象成分が後段の捕集管から 5% 以上検出された場合を破過容量としていることから, エタノールの破過容量は 1L 未満となる。捕集剤の組み合わせと充填量が同じで乾燥空気を用いた場合には, エタノールの破過容量は 19L と報告されており¹³⁾, 本研究と比較して破過容量が大きい結果であった。捕集剤に Carboxen1000 を用いた場合, 他のモレキュラーシーブタイプの捕集剤と比較すると水分の保持が少ないことが報告されている⁸⁾。この水分の保持が少ない理由として, Carboxen タイプの捕集剤はマクロ細孔が存在することにより水分子が炭素表面に留まらず速やかに移動するためとされている⁶⁾。エタノールのような極性物質は, 水分子と同じような挙動を示し, 他の低分子化合物と比較して捕集剤に保持されにくく, 加湿状態では破過容量が大きく減少するものと考えられた。

Carboxen1000 の充填量を 100mg とした場合, 5L 空気の捕集を行っても全成分について後段の捕集管でほとんど検出されず, 回収率はほぼ 100% であった。したがって, 破過容量は 5L より大きく, 通常室内空気質の測定で必要とされる捕集量 (1 ~ 3L) を確保できることが明らかとなった。

3.2 検量線の精度及び実際の住宅で測定した例

検量線の直線性, 定量下限値の結果および住宅での測定例について第4表に示した。検量線の直線性は, 相関係数で 0.9878 以上あり, 低沸点部から高沸点部まで一斉分析が可能であることが確認された。3L の空気を捕集したときの定量下限値は第4表に示した通り, 全成分で数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり, 実際の分析に十分対応できることが確認された。

住宅での VOC 測定に適用した結果, エタノール,

第3表 加湿条件下での低沸点成分の回収率

Table 3. Recovery rates under humidified conditions.

番号 No.	捕集剤 Adsorbent	捕集量 Sampling volume		
		100mg 70mg	100mg 100mg	100mg 5L
1	エタノール Ethanol	77	99	100
2	2-プロパノール 2-Propanol	100	100	100
3	アセトン Acetone	99	100	100
4	ジクロロメタン Dichloromethane	98	100	100
5	1-プロパノール 1-Propanol	100	100	100

注) 単位: %
Note) Unit: %

アセトンのような低沸点化合物の全体に占める割合は約 3 割と高い値を示した。厚生労働省の室内濃度指針値において, 総揮発性有機化合物 (TVOC) の暫定目標値は $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とされているが, 捕集剤として Tenax TA のみを使用した場合には, このような低沸点化合物を捕集することが不可能である。TVOC の観点からすると, Carboxen1000 を併用することは有用であると考えられる。

4. 結論

捕集剤として Tenax TA と Carboxen1000 を使用した場合, 空気中に水分が存在する状態では, 乾燥空気中と比べて, エタノールの破過容量は大きく低下することがわかった。しかし, Carboxen1000 の充填量を 100mg とすることで, 実分析に十分耐えられることがわかった。この組み合わせの捕集剤を使用することにより, 建材や住宅内の空気質をより詳しく測定することができると考えられる。

文 献

- 1) 小林智ほか3名: 北海道立衛生研究所報, 54, 25-30(2004).
- 2) UK Health and Safety Executive: MDHS 72. Volatile organic compounds in air, Her Majesty's Stationary Office, London, UK (1992).
- 3) 世古民雄, 白倉浩一, 恩田宣彦: 分析化学,

第4表 検量線の直線性と定量下限値及び住宅での測定例

Table 4. Correlation coefficient of calibration curve, quantitation limit and an example of the determination of indoor air.

番号 No.	定量化合物 Compounds	相関係数 Correlation coefficient	定量下限値 ¹⁾ Quantitation limit ¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1F室内濃度 ²⁾ 1F Indoor air ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2F室内濃度 ²⁾ 2F Indoor air ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	番号 No.	定量化合物 Compounds	相関係数 Correlation coefficient	定量下限値 ¹⁾ Quantitation limit ¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1F室内濃度 ²⁾ 1F Indoor air ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2F室内濃度 ²⁾ 2F Indoor air ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	エタノール Ethanol	0.9898	1.6	43.2	40.5	26	ジブロモクロロメタン Dibromochloromethane	0.9960	0.9	n.d.	n.d.
2	2-プロパノール 2-Propanol	0.9903	0.3	4.1	2.1	27	ノナン Nonane	0.9971	0.4	9.5	6.2
3	アセトン Acetone	0.9999	6.3	47.8	58.9	28	エチルベンゼン Ethylbenzene	0.9976	0.5	1.4	1.0
4	ジクロロメタン Dichloromethane	0.9963	1.7	n.d.	n.d.	29,30	m-p-キシレン m-p-Xylene	0.9983	0.7	2.7	1.6
5	1-プロパノール 1-Propanol	0.9878	0.5	n.d.	n.d.	31	o-キシレン o-Xylene	0.9975	0.2	1.0	0.8
6	ヘキサン Hexane	0.9906	1.6	Tr.	Tr.	32	スチレン Styrene	0.9972	0.5	3.2	2.7
7	2,4-ジメチルペンタン 2,4-Dimethylpentane	0.9946	0.7	n.d.	n.d.	33	α ピネン α -Pinene	0.9953	1.9	34.3	34.1
8	メチルエチルケトン Methyl ethyl ketone	0.9907	1.3	4.4	6.0	34	デカン Decane	0.9960	0.4	21.9	13.9
9	酢酸エチル Ethylacetate	0.9977	1.1	2.5	2.5	35,36	m-p-エチルトルエン m-p-Ethyltoluene	0.9958	0.4	4.2	2.9
10	クロロホルム Chloroform	0.9976	1.1	Tr.	Tr.	37	1,3,5-トリメチルベンゼン 1,3,5-Trimethylbenzene	0.9942	0.3	1.9	1.2
11	1,1,1-トリクロロエタン 1,1,1-Trichloroethane	0.9977	2.3	n.d.	n.d.	38	β ピネン β -Pinene	0.9964	0.7	5.4	6.5
12	イソオクタン Isooctane	0.9972	1.2	n.d.	n.d.	39	o-エチルトルエン o-Ethyltoluene	0.9943	0.3	2.0	1.3
13	1-ブタノール 1-Butanol	0.9921	2.0	5.0	4.6	40	1,2,4-トリメチルベンゼン 1,2,4-Trimethylbenzene	0.9942	0.8	4.8	3.2
14	四塩化炭素 Carbontetrachloride	0.9977	1.7	Tr.	n.d.	41	リモネン Limonene	0.9936	0.3	7.5	7.9
15	1,2-ジクロロエタン 1,2-Dichloroethane	0.9913	0.5	n.d.	n.d.	42	1,2,3-トリメチルベンゼン 1,2,3-Trimethylbenzene	0.9948	0.2	1.6	1.1
16	ベンゼン Benzene	0.9852	1.1	Tr.	Tr.	43	p-ジクロロベンゼン p-Dichlorobenzene	0.9954	0.5	Tr.	n.d.
17	ヘプタン Heptane	0.9968	0.4	0.7	n.d.	44	ウンデカン Undecane	0.9963	0.6	16.9	10.5
18	トリクロロエチレン Trichloroethylene	0.9944	0.7	n.d.	n.d.	45	ノナール Nonanal	0.9931	0.6	21.7	25.6
19	1,2-ジクロロプロパン 1,2-Dichloropropane	0.9976	0.6	0.8	n.d.	46	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン 1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0.9947	0.3	0.3	0.4
20	ブロモジクロロメタン Bromodichloromethane	0.9998	0.7	n.d.	n.d.	47	ドデカン Dodecane	0.9958	0.3	10.0	5.7
21	メチルイソブチルケトン Methyl isobutyl ketone	0.9964	0.7	Tr.	Tr.	48	デカナル Decanal	0.9926	2.6	17.0	16.9
22	オクタン Octane	0.9999	0.6	1.1	1.0	49	トリデカン Tridecane	0.9951	1.3	10.0	6.5
23	トルエン Toluene	0.9998	0.3	11.9	11.9	50	テトラデカン Tetradecane	0.9960	1.1	11.0	8.5
24	酢酸ブチル Butylacetate	0.9953	0.4	3.3	2.2	51	ペンタデカン Pentadecane	0.9973	0.9	7.5	5.6
25	テトラクロロエチレン Tetrachloroethylene	0.9999	1.1	n.d.	n.d.	52	ヘキサデカン Hexadecane	0.9969	0.3	2.7	2.4

1) 空気捕集量は3Lとした。

1) Sampling volume was 3L.

2) Tr.: 定量下限値以下。n.d.: 検出せず。

2) Tr.: Under quantitation limit. n.d.: Not detected.

52, 1215-1220(2003).

4) De Bortoli, M. et al.: *Environment International*, **15**, 427-434 (1989).

5) De Bortoli, M. et al.: *Indoor Air*, **2**, 216-224 (1992).

6) (財)日本環境衛生センター: 有害大気汚染物質測定の実際, 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会, 127-130(1997).

7) U. S. EPA: Compendium Method TO-17 (1999).

8) J. Gawlowski, et al.: *Analyst*, **125**, 2112-2117 (2000).

- 性能部 接着塗装科 -

- *1: 利用部 物性利用科 -

- *2: 企画指導部 主任研究員 -

(原稿受理: 05.08.19)