

テクニカルレター

空気中の揮発性有機化合物分析における熱脱着法の吸着剤
TenaxTA/Carboxen1000 の特性世古 民雄^①, 臼倉 浩一^②, 恩田 宣彦^②Characterization of a TenaxTA/Carboxen 1000 multibed tube
for the thermal desorption analysis of VOCs in airTamio SEKO^①, Koichi USUKURA^② and Nobuhiko ONDA^②^① PerkinElmer Japan Co. Ltd., 5-3 Toyotsu-cho, Suita-shi, Osaka 564-0051^② PerkinElmer Japan Co. Ltd., 2-8-4, Kitasaiwai, Nishi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 220-0004

(Received 22 July 2003, Accepted 28 September 2003)

A sorbent for the thermal desorption-GC/MS to analyze volatile organic compounds (VOC) and phthalic acid esters (PAE) in air was selected and characterized. The combination of commercial sorbents of TenaxTA and Carboxen1000 packed in sequence into a desorption tube was applied to compounds with a wide boiling point, such as ethanol, through diethyl hexyl phthalate (DEHP). The analytical results were confirmed for the linearity of the calibration over a range of 10~500 ng with a correlation coefficient of 0.999~1.000, and also for a repeatability of 1.5~2.0% to VOC and 2.2~6.2% to PAE. The detection limit was found to be 0.07~2.67 ng for 3 liters, or a detection limit of 0.02 µg/m³ for toluene. With the prepared tube, of sampled air a simultaneous analysis of VOC and PAE in indoor air and in the emitted gas from the building materials was performed.

Keywords : VOC; phthalic acid ester; thermal desorption-GC/MS; TenaxTA/Carboxen1000; indoor air.

1 緒 言

「シックハウス問題」などから住宅、オフィスの生活空間の空気質の法制化がされている^①。室内空気汚染物質として、有機化合物では建材などに由来する揮発性有機化合物 (VOC)、環境ホルモンとして注目されている難揮発性化合物のフタル酸エステル (PAE) などがある。VOCには沸点範囲の広い成分が存在しているとともに、有害性の高い成分あるいは化学的に活性な成分が含まれている。これら VOC 及び PAE の分析には固体捕集-熱脱着法が有効である^{②-⑦}。熱脱着法は、試料空気中の分析対象成分を吸着剤の充填されたチューブに直接捕集した後オンストリー

ムで熱脱着-ガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) で、対象成分に対する吸着剤の選択が重要である。従来から使用されている TenaxTA 吸着剤は、破過容量が小さく低沸点成分の採取量に限界がある^{④⑤}。またカーボン系吸着剤では、ノナールの検量線の直線性、テトラデカンのキャリーオーバー、あるいは PAE の回収率が低いなど精度を上げる必要がある。本研究では、TenaxTA と Carboxen1000 の 2 層の吸着剤を用いることにより VOC 及び PAE の分析精度を向上させ、その一斉分析法を確立した。また、本法を室内空気分析及び空気汚染の発生源となる建材からの放散ガス分析に適応し、その有効性を明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

トルエン, エチルベンゼン, キシレン, スチレン, ノナ

^① 株式会社パーキンエルマージャパン大阪支社応用研究部: 564-0051 大阪府吹田市豊津町 5-3

^② 株式会社パーキンエルマージャパン応用研究部: 220-0004 神奈川県横浜市西区北幸 2-8-4

Table 1 Thermal desorption-GC/MS parameters

Thermal desorption	
Desorption temp.	300°C
Desorption flow	30 ml/min
Desorption time	10 min
Cold trap inlet split flow	30 ml/min
Cold trap temp.	5°C
Cold trap desorp. temp.	300°C
Cold trap desorp. time	35 min
Cold trap outlet split flow	10 ml/min
GC/MS	
Column	PE Elite-1 0.25 mm × 60 m, df: 0.25 μm
Oven	50°C (8 min) ~ (10°C/min) ~ 120°C (20°C/min) ~ 280°C (18 min)
Carrier gas	helium, 17 psi
MS mode	SIFI (SIM-Scan)
Mass range	33 ~ 400 <i>m/z</i>

ナール, *p*-ジクロロベンゼン, テトラデカン, トルエン-*d*8 (内標準物質) 及び VOC52 成分の混合標準物質は, シグマアルドリッチ製を用いた. フタル酸ジブチル (DBP) 及びフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) を含む PAE4 成分は東京化成製を用いた. 各成分をメタノールに溶解し 1000 ng/ml の標準原液を調製した. ガスボンベ入り内標準物質トルエン-*d*8 (濃度 25.4 ppmv 窒素バランス) 及び標準試料調製用高純度空気は高千穂化学工業製を用いた. 吸着剤 TenaxTA は Enka Research Institute 製, Air Toxics は PerkinElmer 製, Carboxen1000 は SUPELCO 製を用いた. 捕集チューブ (内径 4 mm, 長さ 89 mm のガラス管) に TenaxTA (60/80 mesh) 100 mg と Carboxen1000 (45/60 mesh) 70 mg を 2 層に充填した.

2.2 装置及び測定条件

熱脱着装置及び質量分析計には, パーキンエルマー製のサーマルデソーバー TurboMatrix ATD (内標準ガス添加アクセサリ付き) 及び Clarus 500 GC/MS を使用した. TurboMatrix ATD の充填トラップには TenaxTA を用い, 捕集温度制御は装置内蔵の電子冷却 (ペルチェ素子) を利用した. 未知試料には, 濃度範囲の広い多種多様の成分が含まれると予想されることから, Clarus 500 GC/MS の SIFI 機能による SIM-Full Scan 同時測定を行った. 分析条件を Table 1 に示す. 定流量ポンプには AMETEK 製の ALPHA-2 を用いた.

2.3 試料調製

検量線作成用標準試料は, VOC9 成分及び PAE2 成分を含む標準原液をメタノールで希釈して 1, 2, 5, 10, 50, 100 及び 500 μg/ml の標準溶液を調製した. また, トルエン-*d*8 をメタノールに溶解し, 100 μg/ml の内標準溶液を

調製した. 標準溶液及び内標準溶液の各 1 μl をマイクロシリンジで正確に採取し, 清浄な空気を一定流量 (100 ml/min) で流しながら, 捕集チューブの入口側のガラスウール部にスパイクした. このとき清浄空気を 30 分間通気することにより成分を気化して捕集剤に吸着させた. 再現性試験は 100 μg/ml の標準溶液を用い上記と同様の方法で添加した. なお, 内標準は, ボンベ入りトルエン-*d*8 を自動添加した. 実分析における室内空気の採取は, 100 ml/min の流量にコントロールされた定流量ポンプを用いて, 捕集チューブの TenaxTA 側から 30 分間捕集した. 建材からの拡散ガスの採取は, 20 リットルの JIS 小型チャンバーの出口から 100 ml/min の流量で 30 分間捕集した. 採取したそれぞれの試料チューブに上記と同様の方法で内標準を添加した.

3 結果と考察

3.1 標準試料のクロマトグラム

VOC52 成分及び PAE4 成分 (各成分 20 ng) を含む混合試料を 2.3 試料調製に記した方法で捕集チューブに添加したときの総イオンクロマトグラム (TIC) を Fig. 1 に示す. エタノールなどの低沸点成分から高沸点成分のフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) まで一つの条件で GC 分析が可能であった.

3.2 破過容量

TenaxTA/Carboxen1000, TenaxTA 及び AirToxics (炭素ベースの吸着剤を 2 層に充填したもの) の各捕集チューブについて, GC 法⁵⁾⁶⁾により求めた各種成分の破過容量を Table 2 に示す. 破過容量が同族の化合物では炭素数の順であることから, TenaxTA/Carboxen1000 及び AirToxics では, 対象とした VOC9 成分及び PAE2 成分を含め, エタノールなどの低沸点 VOC から DEHP などの高沸点物までの広い沸点範囲の成分に適応できることが分かる. 一方, 1 ~ 31 の試料採取量を必要とする室内空気汚染分析では, TenaxTA はエタノール, ジクロロメタン, アセトンなどの低沸点成分では破過のために適応できないことが分かる.

3.3 キャリーオーバー

TenaxTA/Carboxen1000 吸着剤における VOC9 成分及び PAE2 成分を分析した後のキャリーオーバー (500 ng 分析後の同チューブの空試験) の様子を Fig. 2 に示す. また, 各捕集チューブにおけるテトラデカンのキャリーオーバーを Table 3 に示す. カーボン系吸着剤である AirToxics ではキャリーオーバーが 20% であるのに対して TenaxTA/Carboxen1000 では 0.17% に改善された.

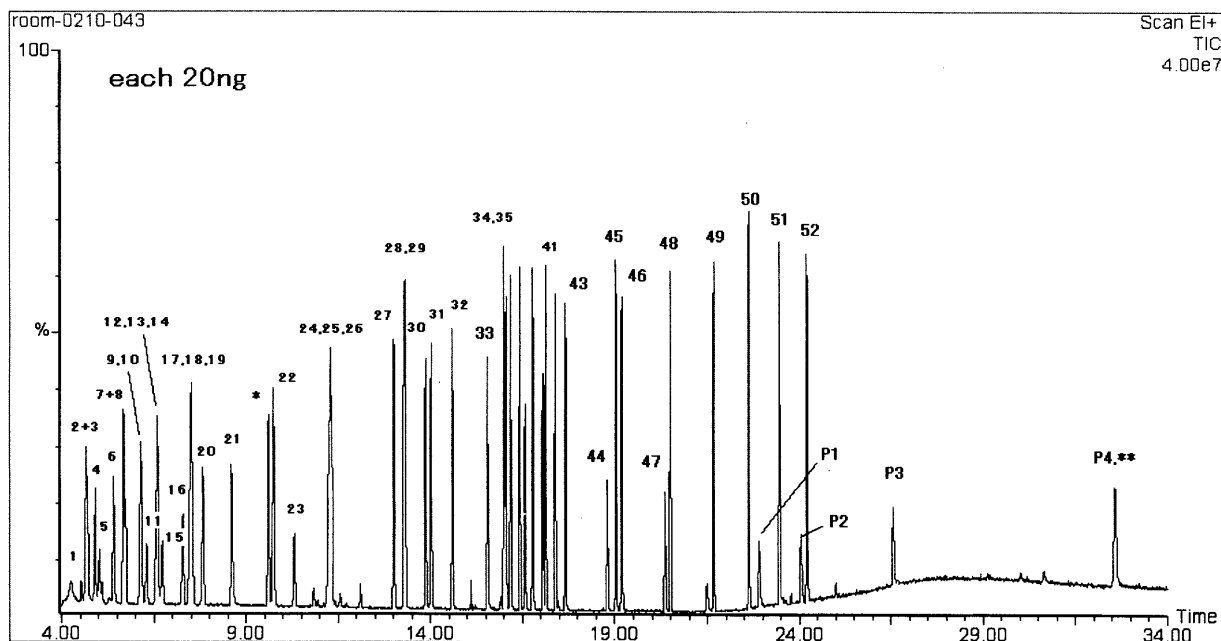


Fig. 1 TIC (Total Ion Chromatogram) of GC/MS analysis of the standard components

1. Ethanol, 2. Acetone, 3. *i*-Propanol, 4. Dichloromethane, 5. *n*-Propanol, 6. MEK, 7. Ethylacetate, 8. *n*-Hexane, 9. Chloroform, 10. 2,4-Dimethylpentane, 11. 1,2-Dichloroethane, 12. 1,1,1-Trichloroethane, 13. 1-Butanol, 14. Benzene, 15. Carbon tetrachloride, 16. 1,2-Dichloropropane, 17. 2,2,4-Trimethylpentane, 18. Trichloroethylene, 19. Bromodichloromethane, 20. *n*-Heptane, 21. MIBK, 22. Toluene, 23. Dibromochloromethane, 24. *n*-Butylacetate, 25. *n*-Octane, 26. Tetrachloroethene, 27. Ethylbenzene, 28,29. *p* + *m*-Xylene, 30. Styrene, 31. *o*-Xylene, 32. *n*-Nonane, 33. *a*-Pinene, 34,35. *m,p*-Ethyltoluene, 36. 1,3,5-TMB, 37. *o*-Ethyltoluene, 38. β -Pinene, 39. 1,2,4-TMB, 40. *n*-Decane, 41. *p*-Dichlorobenzene, 42. 1,2,3-TMB, 43. δ -Limonene, 44. Nonylaldehyde, 45. *n*-Undecane, 46. Durene, 47. Decylaldehyde, 48. *n*-Dodecane, 49. Tridecane, 50. Tetradecane, 51. Pentadecane, 52. Hexadecane, P1.DMP, P2.DEP, P3.DBP, P4.DEHP, *1.Toluene-*d*8, *2.DEHP-*d*4. The compounds underlined were used for the evaluation of sorbent.

Table 2 Breakthrough volume of selected compounds^{a)}

	TenaxTA ^{b)}	TenaxTA/ C1000 ^{c)}	Air Toxics ^{d)}
Ethanol	0.18	19	30
Dichloromethane	0.3	95	40
Acetone	0.54	220	20
Methylacetate	6.4	450	40
Hexane	3.2	500000	—
Benzene	6.2	400000	50

a) unit in L; b) 200 mg; c) C1000: Carboxen1000; d) Carbon base, 2 phases prepacked

3・4 試料保存性

VOC9 成分及び PAE2 成分の各 100 ng を含む標準試料を捕集したチューブをテフロン製フェラルと真ちゅうナット (スウエジロックタイプ) で密閉した後, デシケーター内で保管して保存性試験を行った. 分析当日に調製した試料を基準にその 2, 7, 11 日間保存後の回収率の結果を Table 4 に示す. ノニルアルデヒドは保存期間とともに回収率がやや低下するものの, 1 週間程度の保存が可能であ

った.

3・5 検量線の直線性

VOC9 成分及び PAE2 成分の各 10~500 ng の範囲における検量線の直線性を Table 5 に示す. VOC 及び PAE 各成分の相関係数はそれぞれ $r = 0.999$ 以上, $r = 0.996$ 以上 (10 ng を除くと $r = 0.999$) と良好な直線性を示した. PAE の相関係数が低い原因は分析操作におけるコンタミネーションの影響により⁸⁾, 低濃度域で直線から外れているためであった.

3・6 再現性

VOC9 成分及び PAE2 成分の各 100 ng におけるピーク面積の繰り返し再現性 ($n = 5$) を Table 5 に示す. 相対標準偏差は VOC で 1.5~2.0%, PAE で 2.2~6.2% と良好であった.

3・7 検出下限値

VOC9 成分及び PAE2 成分各 4 ng の GC/MS の SCAN モードにおけるマスクロマトグラムのピーク高さより算出

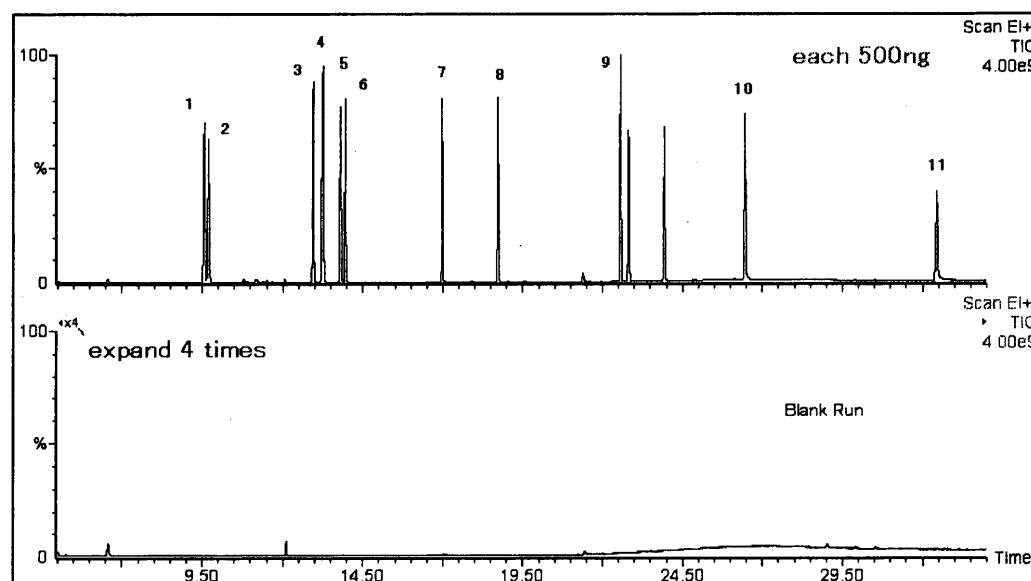


Fig. 2 Carryover for selected compounds

Blank run(lower chromatogram) shows the successive run performed with the same tube and analytical system, following the sample run (upper chromatogram). 1. Toluene-*d*8, 2. Toluene, 3. Ethylbenzene, 4. *p* + *m*-Xylene, 5. Styrene, 6. *o*-Xylene, 7. *p*-Dichlorobenzene, 8. Nonylaldehyde, 9. Tetradecane, 10. DBP (dibutyl phthalate), 11. DEHP (diethyl hexyl phthalate)

Table 3 Carryover of tetradecane

Sorbent	Carryover, % ^{a)}
Air-Toxics	20
TenaxTA/Carboxen1000	0.17
TenaxTA	0.15

a) Blank run after 100 ng analysis

Table 4 Storage and recovery of VOC and PAE

	0	2	7	11
Toluene	100	92.8	98.4	97.9
Ethylbenzene	100	95.0	101.1	97.0
<i>p</i> , <i>m</i> -Xylene	100	94.9	101.5	97.6
Styrene	100	95.2	100.6	97.4
<i>o</i> -Xylene	100	93.7	103.0	96.8
<i>p</i> -Dichlorobenzene	100	96.1	103.0	97.7
Nonylaldehyde	100	89.7	94.7	81.8
Tetradecane	100	96.3	101.5	97.6

した, $S/N = 10$ における検出下限値を Table 6 に示す. 厚生労働省が示すトルエン指針値が $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対して, 検出下限値 0.07 ng は試料採取量 3 l のとき空气中濃度 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当することから実分析に十分適応できる.

3・8 実分析

実際に居住する住宅の室内空気の実分析例を Fig. 3 に示す. また, JIS 小型チャンバー法によるじゅうたんからの

Table 5 Correlation coefficient of calibration curve and repeatability

Compound	Correlation coefficient, R^a	RSD, % ^{b)}
Toluene	0.9999	1.9
Ethylbenzene	0.9998	1.1
<i>p</i> , <i>m</i> -Xylene	0.9998	1.0
Styrene	0.9997	0.9
<i>o</i> -Xylene	0.9998	1.0
<i>p</i> -Dichlorobenzene	0.9996	1.2
Nonylaldehyde	0.9989	2.9
Tetradecane	0.9991	1.3
DBP	0.9979	3.5
DEHP	0.9971	8.1

a) range: 10 ~ 500 ng; b) at 100 ng ($n = 5$)

放散ガスの分析例を Fig. 4 に示す. 室内空気からは, 定量の対象としたすべての成分を検出するとともに, リモネンなど室内に置かれた観賞用植物に由来すると考えられる成分を検出した. じゅうたんからは, $0.1 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を定量した. また, 定量の対象とした成分以外に, 製造の工程で使用したと推定される多くの溶剤成分を検出した. TenaxTA では, 破過容量の小さいアセトンなどの低沸点成分の空気採取量に限界があり, AirToxics では高沸点成分の回収が不完全である. TenaxTA/Carboxen1000 ではこれらの問題を解決し, アセトンなどの低沸点成分から DEHP などの高沸点成分まで, 一斉分析が可能であることを確認した.

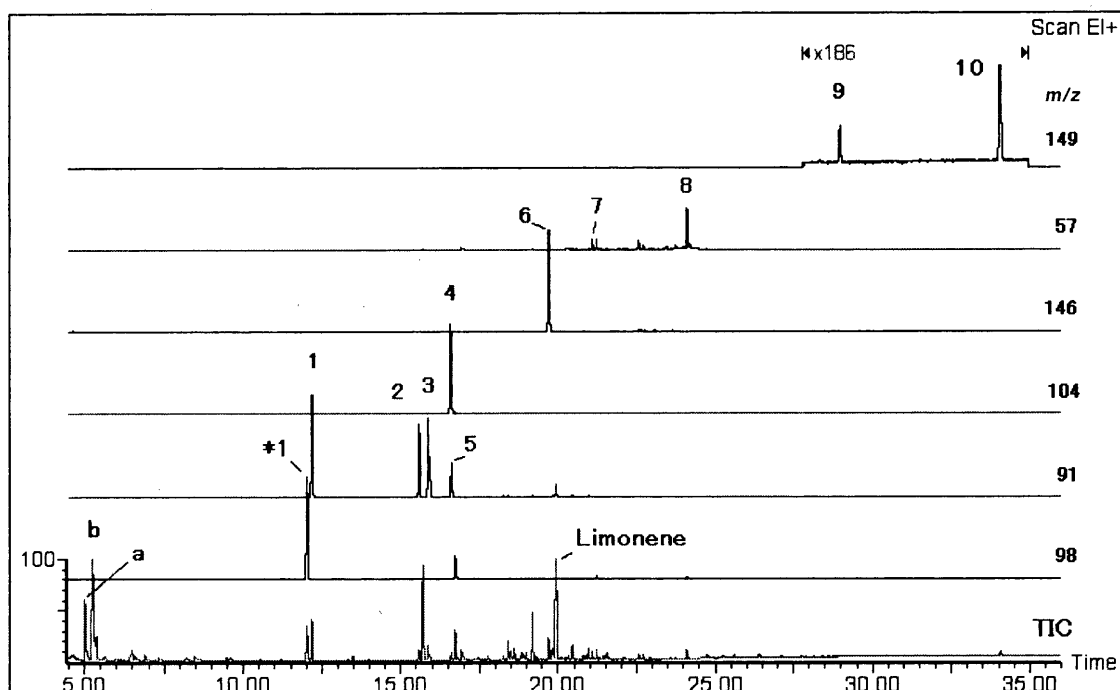


Fig. 3 Indoor air of a living room

The ions specified with m/z in Table 6 are shown. *1. Toluene- d_8 (IS), 1. Toluene (34.4), 2. Ethylbenzene (7.3), 3. *p,m*-Xylene (15.9), 4. Styrene (1.1), 5. *o*-Xylene (4.5), 6. *p*-Dichlorobenzene (20.0), 7. Nonanal (8.8), 8. Tetradecane (2.7), 9. DBP [dibutyl phthalate] (0.46), 10. DEHP [diethyl hexyl phthalate] (5.6), a. Ethanol, b. Acetone
(): ng/l (sampling volume of 3.5 l)

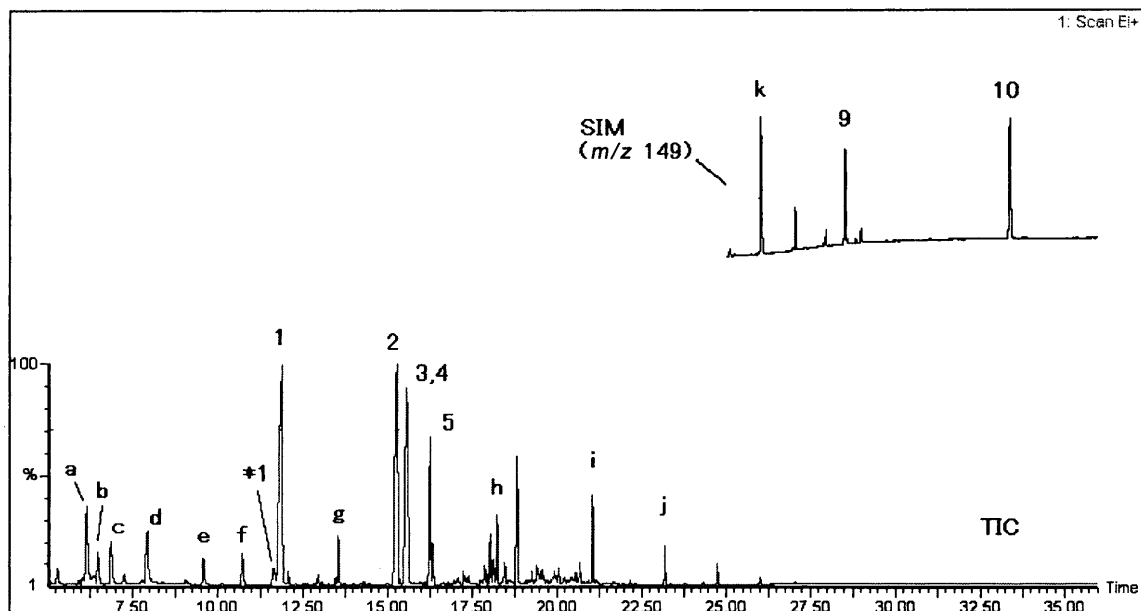


Fig. 4 Outgas emitted from a carpet

The specimen was placed in a 20-liter chamber standardized by JIS A1901 (2003). *1. Toluene- d_8 (IS), 1. Toluene (212), 2. Ethylbenzene (38), 3,4. *p,m*-Xylene (162), 5. *o*-Xylene (71), 9. DBP [dibutyl phthalate] (0.1), 10. DEHP [diethyl hexyl phthalate] (1.00), a. Ethanol, b. Acetone, c. Methylacetate, d. *n*-Butanol, e. Methylmethacrylate, f. MIBK, g. Butylacetate, h. DEP [diethyl phthalate], i. Siloxane-tetramer, j. Siloxane-pentamer, k. Siloxane-hexamer, (): ng/l (sampling volume of 3.5 l)

Table 6 Detection limit for GC/MS scan mode

Compound	Quantitation ion (<i>m/z</i>)	Detection limits (at <i>S/N</i> = 10) ^{a)}
Toluene- <i>d</i> 8	98	0.23
Toluene	91	0.07
Ethylbenzene	91	0.10
<i>p,m</i> -Xylene	91	0.08
Styrene	104	0.22
<i>o</i> -Xylene	91	0.10
<i>p</i> -Dichlorobenzene	146	0.10
Nonylaldehyde	57	2.67
Tetradecane	57	0.12
DBP	149	0.42
DEHP	149	0.37

a) unit: ng

文 献

- 1) 厚生労働省: “室内汚染空気汚染に係るガイドライン”, (2000).
- 2) 厚生労働省: “室内濃度指針値およびそれらの測定方法”, (2000).
- 3) JIS A 1901, 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法 (2003).
- 4) ISO/DIS 16000-6 “Indoor air -Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor, and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption, and gas chromatography MSD/FID”
- 5) 世古民雄, 臼倉浩一: 第7回環境化学討論会講演要旨集, p. 88 (1998).
- 6) T. Seko, N. Onda: *Anal. Sci.*, **13**, Suppl., 437 (1997).
- 7) 世古民雄, 恩田宣彦: 日本分析化学会第49年会講演要旨集, p. 40 (2000).
- 8) 世古民雄, 臼倉浩一, 恩田宣彦: 第7回環境化学討論会講演要旨集, p. 666 (2002).