

〔報告〕

## 加熱脱着 GC/MS を用いた VOC 測定の検討

鈴木 智絵\* 上野 広行 藤田 進 石井 康一郎

(\*非常勤研究員)

### 1 はじめに

近年、光化学オキシダントの濃度は、原因物質である窒素酸化物 (NOx) 及び揮発性有機化合物 (VOC) の環境濃度が低下しているにもかかわらず、増加傾向にある。その原因を解明するにはVOCの成分に着目した実態把握が必要なため、当研究所ではこれまでもVOC成分組成の濃度測定<sup>1-2)</sup> や首都大学東京との共同研究による反応性評価<sup>3-4)</sup> に取り組んできた。VOCの分析はキャニスター採取GC/MS法で行っているが、平成21年度は、キャニスター内壁への吸着等により測定が困難と思われるVOC成分も測定対象とすることを目的とし、加熱脱着GC/MS法を検討した。ここでは、測定法検討結果と環境で検出された成分について報告する。

### 2 調査方法

#### (1)測定条件の検討

##### ア) 捕集管用吸着剤及びカラムの検討

加熱脱着GC/MSは、吸着剤を充填した捕集管に空気を通して測定成分を捕集し、これを加熱脱着装置にセットして加熱脱着しGC/MSに導入する方法である。使用したシステムは、パーキンエルマーATD650・Agilent 7890GC/5975MSDである。吸着剤とGC分離カラムを変えて標準ガス、大気試料を測定し、最適条件を検討した。

吸着剤としては、高沸点成分はTENAX-TA(100mg)で捕集することとし、TENAXで捕集できない成分用の吸着剤として、Carboxen1000 (100mg)及びCarbotrap (100mg)を検討した。

カラムとしては、極性及び膜厚の異なる3種のカラム (DB-5MS、BPX-35、DB-624) を検討した。

##### イ) 標準添加回収試験

21成分の標準ガス(各1ppm)を吸着管に吸着させ、さらに2.5~20Lの大気を捕集した場合の標準ガスの回収率試験を行った。なお、植物起源VOC等は大気中のオゾンと反応すると言われているため、吸着管の前にオゾン除去用の還元銅<sup>2)</sup>をつけたものにつけていないものとの2通

りて捕集中のロスを検討した。また、大気捕集量20Lに関しては、吸着管を2本連結したものでも行った。各大気捕集量に関して下記の3通りの吸着管を2本ずつ調製した。

①標準ガス5mlを添加したもの

②大気捕集のみしたもの (大気捕集量: 100ml/分×25分、50分、100分、200分)

③標準ガス5mlを添加し、さらに②同様に大気を捕集したもの

それぞれ2本の分析値の平均をとり、回収率の算出には次式を使用した。

$$\text{回収率} [\%] = (\text{③} - \text{②}) / \text{①} \times 100$$

#### (2)スキャンモードによるVOC成分の検出状況

住宅地にある狛江測定局で2010年3月に採取したサンプルをスキャンモードで解析した。採取時間は夕方17時から翌9時までの16時間で、大気の総採取量は約10Lであった。

### 3 結果

#### (1)測定条件の検討

##### ア) 捕集管用吸着剤及びカラムの検討

TENAX-TA+Carbotrapでは、低沸点成分が十分に捕集できない傾向があったが、水分影響は見られなかったため、これを採用することにした。

TENAX-TA+Carboxen1000の組み合わせでは、強い吸着剤であるCarboxenが水分を吸着し、MSの感度に大きな影響を与える場合が見られた。水分影響除去のため試料採取時に捕集管を加温する方法があるが、作業が煩雑になるため行っていない。また、加熱脱着装置の機能により、GC/MSへの導入前に捕集管にHeを通気することによる水分除去を試みたが、必ずしも効果が得られない場合があった。

カラムの分離状況では、強極性で膜厚の厚いDB-624が最もピークがシャープであったため、これを採用した。最適と考えられた分析条件は表1のとおりである。

表1 加熱脱着GC/MS分析条件

加熱脱着装置	
捕集管：TENAX-TA(100mg)+Carbotrap(100mg)	
試料採取流量：10~100mL/分程度	
トラップ管：TENAX-TA	
ページ時間：1分	
一次脱着：300℃10分	
トラップ温度：5℃	
二次脱着：300℃10分	
出口スプリット：12mL/分	
GC/MS	
カラム：DB-624 0.25mm×60m 膜厚1.4μm	
オープン：35℃(3分)-6℃/分-250℃(12分)	
MS:SIM/スキャン	

イ) 標準添加回収試験

表2に標準添加回収試験の結果を示した。

還元銅をつけるると吸着管の回収率は一部の化合物で上がる傾向が見られたが、大気捕集時の大気中オゾン濃度は約5~35ppbと低濃度であったためオゾンによる大きな影響は見られなかった。

低分子化合物のブタンやcis-2-ブテン、アセトン、イソプロパノール及びn-プロパノールは、この吸着管では吸着能が低いとほとんど回収できないが、還元銅をつけると約2.5L未満の大気を捕集した場合のみ回収率が高くなることを確認されたので、低量の大気捕集時のみ定量も可能である。

リモネンは、還元銅をつけてもつけていなくても、回収率は大気の捕集量に関わらず全体的に低く、この吸着管中で反応しやすい可能性がある。

α-ピネン、カンフェン、β-ピネンの3化合物は捕集量に対して全体的に同程度の回収率であることが確認された。

n-ブタノールは、還元銅をつけると回収率が約200%と著しい増加が確認された。これは生成過程は明確ではないが、還元銅での反応でn-ブタノールが多く生成するためであり、定量は難しい。

n-ヘキサン、2-ブタノン、酢酸エチル、2-メチル-1-プロパノール、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチルに関しては、還元銅をつけ、かつ大気捕集量が約10Lのケースが回収率もよく、定量に適していると思われる。

(2) スキャンモードによるVOC成分の検出状況

このサンプルから180以上の化合物が確認され、そのうち現在キャニスターGC/MSにより大気モニタリングされている化合物を除いたものを表3に示した。大半はアルカンであった。低沸点化合物(炭素数が約4以下の化合物)は、このサンプリング条件ではほとんど吸着管に吸着されず定量には向かないことが確認された。高沸点側は、キャニスターGC/MSではウンデカンまでしか確認できないが、この吸着管ではさらにヘキサデカンまで確認できた。また、大気モニタリングされている物質以外でも、MIR<sup>5)</sup>(オゾン生成能：g-O<sup>3</sup>/g-VOC)が高い物質、例えば2-メチル-2-ブテン、ヘキセン、テトラメチルベンゼンなども見られた。

表2 標準添加回収試験結果 (%)

回収率[%]	還元銅なし						還元銅あり							
	Air2.5L	Air5L	Air10L	Air20L	Air20L			Air2.5L	Air5L	Air10L	Air20L	Air20L		
					上段	下段	2連合計					上段	下段	2連合計
ブタン	-16	1	1	1	-2	7	5	137	60	-69	-110	-15	-24	-39
cis-2-ブテン	10	1	-1	1	5	0	6	124	8	-6	-2	0	0	0
n-ペンタン	134	131	127	140	154	0	154	118	119	117	112	112	-2	110
アセトン	26	1	7	5	-1	0	-1	72	15	-17	1	7	-7	0
イソプロパノール	71	0	2	2	0	-5	-5	97	22	5	0	2	-2	0
酢酸メチル	132	17	1	1	0	3	3	152	110	14	0	0	0	0
メチル t-ブチル エーテル	136	131	96	108	131	0	131	90	85	82	82	74	0	74
n-ヘキサン	141	134	121	140	159	-1	159	124	125	110	118	101	0	100
n-プロパノール	130	9	2	1	1	0	1	140	92	11	1	1	2	3
2-ブタン	140	125	134	131	147	17	164	125	124	105	97	52	34	87
酢酸エチル	146	130	128	151	166	-1	165	127	129	105	132	97	0	97
2-メチル-1-プロパノール	144	103	89	91	111	-2	109	163	160	108	84	88	0	88
n-ブタノール	134	122	111	121	152	-2	150	244	218	198	184	189	-1	188
メチルイソブチルケトン	133	118	112	127	159	-1	158	121	122	107	110	100	0	100
酢酸ブチル	142	134	115	136	162	-1	162	132	130	110	116	103	0	103
α-ピネン	92	85	84	74	62	0	62	86	84	81	79	70	0	69
カンフェン	97	88	89	99	84	0	84	89	88	86	92	90	0	90
デカン	136	127	104	128	142	0	142	117	115	92	100	83	0	83
β-ピネン	92	77	72	67	58	0	58	83	80	74	67	56	0	56
リモネン	37	32	53	8	15	0	15	54	32	43	13	11	0	11
ウンデカン	129	123	95	122	123	0	123	109	106	85	91	76	0	76

表3 スキャンモードによるVOCの検出結果（ただし大気モニタリングされている化合物は除く。また括弧内の数字はMIR値。）

アルカン	エチルシクロプロパン, cis-1,2-ジメチルシクロプロパン, 2,2-ジメチルヘキサン, cis-1,3-ジメチルシクロヘキサン(2.13), エチルシクロヘキサン(2.25), 1,2,4-トリメチルシクロヘキサン, 2,3,3-トリメチルヘキサン, 4-メチルヘプタン(1.46), シクロヘプタン(2.23), 1,2-ジメチルシクロヘキサン, 3,3-ジメチルヘプタン, cis-1,2-ジメチルシクロヘキサン, エチルシクロヘキサン(1.72), 1,1,3-トリメチルシクロヘキサン, 2,3-ジメチルヘプタン, 4-メチルオクタン(1.05), 3-メチルオクタン, 1-エチル-4-メチルシクロヘキサン, 2,3,4-トリメチルヘプタン, 2,6-ジメチルオクタン, プロピルシクロヘキサン, 1-メチルエチルシクロヘキサン, 5-メチルノナン, 4-メチルノナン, 3-メチルノナン(0.86), 4-メチルデカン(0.78), 5-メチルデカン, トデカン(0.6), トリデカン(0.6), テトラデカン(0.56), ヘンタデカン(0.53), ヘキサデカン
アルケン	イソプテン(6.31), 1,3-ペンタジエン, 2-メチル-2-ブテン(14.44), 2-ヘキセン(8.35), 3-ヘキセン(8.13), 2,4,4-トリメチル-1-ペンテン, 5,5-ジメチル-2-ヘキセン
テルペン	トリシクレン, カンフェン, D-リモネン(3.99), カンファー
芳香族炭化水素	フェニルアセチレン, m-シメン, 1-エチル-2-メチルベンゼン, 1-エチル-3,5-ジメチルベンゼン, 1-メチル-2-プロピルベンゼン, 1-エチル-2,3-ジメチルベンゼン, 1-エチル-2,4-ジメチルベンゼン, 2-エチル-1,4-ジメチルベンゼン, 2-エチル-1,3-ジメチルベンゼン, p-シメン, o-シメン, 1,2,3,5-テトラメチルベンゼン(8.25), 1,2,3,4-テトラメチルベンゼン, 1-メチル-1-プロピルベンゼン
ニトリル	ベンゾニトリル, $\alpha$ -オキシベンゼンアセトニトリル
アルデヒド	プロパナール(7.88), ブタナール(6.68), イソハレルアルデヒド, ペンタナール(5.71), ヘキサナール(4.93), オクタナール(3.62), デカナール
芳香族アルデヒド	フルワール, ベンズアルデヒド(-0.61), メチルベンズアルデヒド
アルコール	エタノール(1.69), 1-ヘキサノール(2.72), シクロヘキサノール(2.23), 2-エチル-1-ヘキサノール(2.18)
フェノール	フェノール(1.82), m,p-クレゾール(2.34), 2-シクロヘキシルフェノール, 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール
ケトン	メチルイソプロピルケトン(1.64), メチルn-ブチルケトン(3.53), シクロヘキサノン(1.59), イソホロン(10.58), ベンゾフェノン
エステル・エーテル	2-エトキシ-2-メチルプロパン, 1-メトキシ-2-プロパノール(2.6), 酢酸n-プロピル(0.86), 2-メトキシエチン(1.46), 2-エトキシエタノール(3.76), エチレンジグリコールモノtert-ブチルエーテル, 2-n-ブトキシエタノール(2.88), ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル, 安息香酸2-エチルヘキシル
カルボン酸	安息香酸, 無水フタル酸, 無水マレイン酸
その他	2,3-ジヒドロ-4-メチル1H-インデン, 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン, ベンズアミド, 安息香酸2-(ベンゾイルチオ)チアゾール-4-イル

参考文献

- 1) 星純也ら：大気中VOCの成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について，東京都環境科学研究所年報，pp.93-94（2008）
- 2) 石井真理奈ら：環境中の植物起源VOC濃度測定，東京都環境科学研究所年報，pp.118-122（2009）
- 3) 中嶋吉弘ら，OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断Ⅱ-東京都心部における総合観測-，大気環境学会誌，44(1), pp.33-41（2009）
- 4) 石井康一郎ら：光化学オキシダント調査の概要と二次生成ホルムアルデヒド，東京都環境科学研究所年報，pp.123-126（2009）
- 5) W. P. L. Carterr：Updated Chemical Mechanisms for Airshed Model Applications、Revised Final Report to the California Air Resources Board（2010）