

〈技術レポート〉

P&T-GC/MS法による微量揮発性成分の分析

鶴見研究所 AT解析室 笠間厚子
平野岳史

近年、製品を加熱した際に発生するガスや臭気物質あるいは水中及び大気中の有機化合物など微量揮発性成分の分析の要求が著しく高まっている。本報ではP&T-GC/MS法を用いたそれら微量揮発性成分の分析方法とその分析例について述べる。

1. はじめに

近年、製品やその構成部材を加熱した際に発生するガスや各種素材からの臭気物質あるいは水中及び大気中の有機化合物など微量揮発性成分の分析の要求が著しく増加している。これまでほとんど問題にならないレベルであったものも、より高感度に精度よく定性・定量することが望まれるようになってきている。

これら微量揮発性成分の分析に必要な技術は、捕集・濃縮技術と分離分析技術である。実際は対象物質に応じて各手法を適宜組み合わせる分析を行うのであるが、ここでは、捕集・濃縮技術としてP&T法（パーミアンドトラップ法）、分離分析技術としてGC/MS法（ガスクロマトグラフ質量分析法）を取り上げ、それらの複合技術であるP&T-GC/MS法による微量揮発性成分の分析について紹介する。

2. 微量揮発性成分の分析法

分析対象物質が有機物か無機物かによって大別される。

有機物の場合、分離分析技術はGC/MSまたはGCが一般的である。但し、アルデヒド類は液体クロマトグラフィーで分析する。捕集・濃縮技術にはP&T法とヘッドスペース法があり、C1～C2

の低沸点成分は後者が有利であるが、一般的には高感度で広範囲な成分分析が可能なP&T法がよく用いられている。ガス分析に関しては、目的成分により捕集方法が異なり、通常のバッグ捕集や吸着剤による固体捕集/P&T法以外に、高沸点・粒子状有機物の場合は有機溶媒による吸収やフィルター捕集/溶媒抽出法などを用いる。

無機物の場合、ハロゲンイオンやSO_x、NO₂などは、酸またはアルカリ吸収液に吸収させた後、イオンクロマトグラフィーで分析する。GC法で測定困難な特殊ガスは直接赤外分光法で分析することもあるが、赤外分光法は検出下限が1ppm程度と高いため微量成分の分析にはあまり適していない。

分析目的に応じて、適切な方法を選択することが重要である。

3. P&T-GC/MS法

P&T-GC/MS法は、試料を加熱して揮発性成分を発生させ、それをパーミアンガスで追い出して冷却した吸着剤にトラップ・濃縮した後、熱脱着させてGC/MSに導入・分析する方法である。P&T法は、パーミアンガスを使用し強制的に揮発性成分を追い出すため、分子量の大小を問わず微量揮発性成分の分析に適している。

今回使用した装置の構造を図1に示す。本装置の主な特徴は次の通りである。

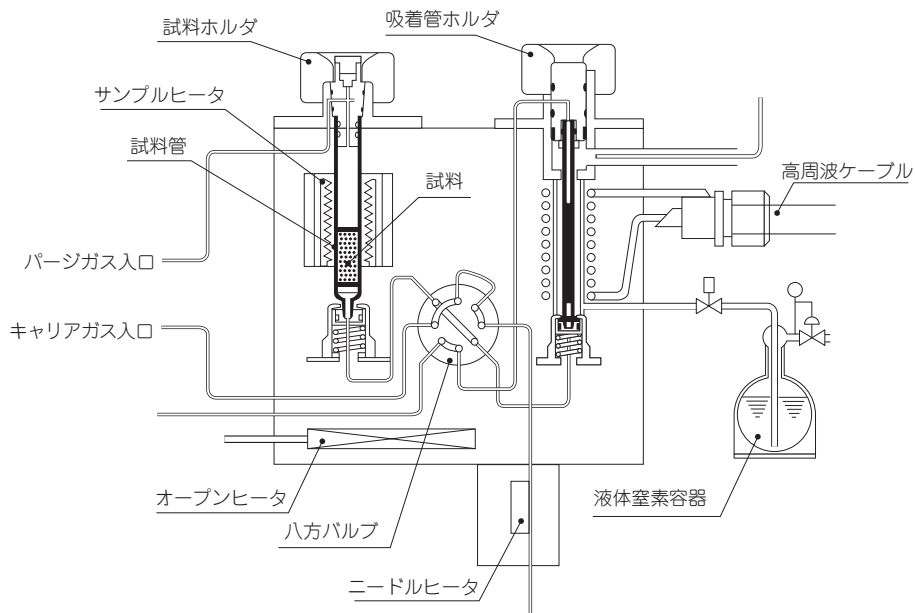


図1 P&T装置（日本分析工業製JHS-100A）の構造

- 1) GC/MSのキャリアガス（通常ヘリウム）と異なる雰囲気中（空気等）での加熱が可能である。
- 2) 試料管の内容積が10mlと大きく、幅広い試料に対応できる。

本装置に各種付属装置を用いることにより、気体から固体まで幅広い試料中の微量揮発性成分の分析が可能である。以下にそれらの具体的な分析方法と分析例を示す。

4. 加熱発生ガス分析

4.1 分析方法

試料（固体）を直接P&T装置の試料管に入れて加熱し、発生した揮発性成分を前述のようにトラップ・濃縮した後、GC/MSで分析する。

4.1.1 分析条件

分析条件を検討する際の重要な因子は、加熱温度・時間、雰囲気、試料形態・量である。

加熱温度は室温から350℃まで任意に設定可能である。加熱温度を高くすると、微量の低沸点成分以外に分解ガスなどの高沸点成分が多量に発生する場合があるので注意が必要である。加熱時間は通常10～30分間に設定しているが、残存溶剤

量を定量する場合などは、一度測定した試料を再度測定して発生ガスの有無を確認した上で、加熱時間を設定する。

雰囲気も発生ガスの種類や量に影響する。実際の使用に即した条件で分析するのが望ましい。

試料形態は特に定量値に大きく影響するため、同一形状になるようサンプリングに留意する。試料量は目的成分や濃度によって適宜決めるが、装置内汚染を防ぐため、発生量が予測できない場合はできるだけ少量で測定する。極微量の揮発性成分分析の場合は、逆にできるだけ試料量を多くした方が試料濃度としての検出限界を下げることができる。今回の装置のように、容積の大きい試料管を用いるとその点有利である。

上記以外の分析条件は以下のように設定した。（以後の分析例に共通）

<P&T部>

- ・測定装置 : 日本分析工業製JHS-100A
- ・トラップ温度 : -40℃
- ・吸着剤 : TenaxTA
- ・熱脱着条件 : 358℃, 20sec（キュリーポイント加熱）

<GC/MS部>

- ・測定装置 : 日本電子製
HP-5890 II/JMS-AM II 20
- ・カラム : Ultra Alloy-1 (0.25mm×30m)
- ・注入口温度 : 200℃
- ・キャリアガス: He (1ml/min)
- ・イオン化電圧: 70eV
- ・イオン源/インターフェイス温度:
210℃/250℃

4.1.2 定量分析法

分析手順は次の通りである。

- 1) 目的成分の標準液をマイクロシリンジで試料管上部より注入し、試料と同一条件で測定する。
- 2) 得られたクロマトグラムより、ピーク面積を求め、検量線を作成する。
- 3) 検量線に基づき、試料の目的成分のピーク面から検出量を算出する。

検出成分が多種類の場合は、通常、ある成分を標準物質に選び、換算値として各成分量を算出することが多い。

一例として、デカンの検量線を図2に示す。具

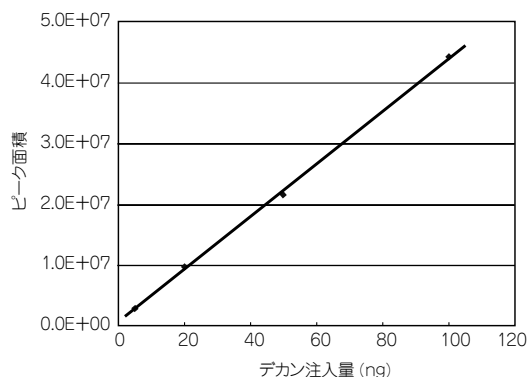
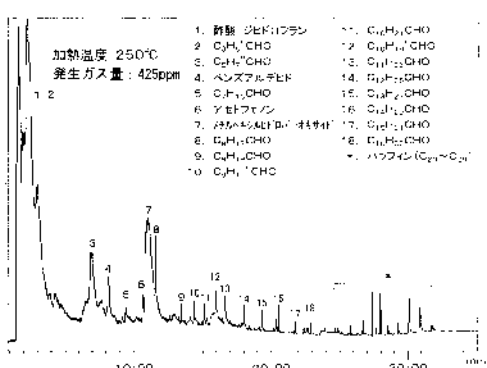
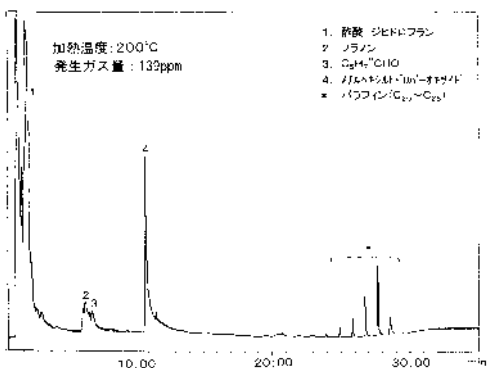
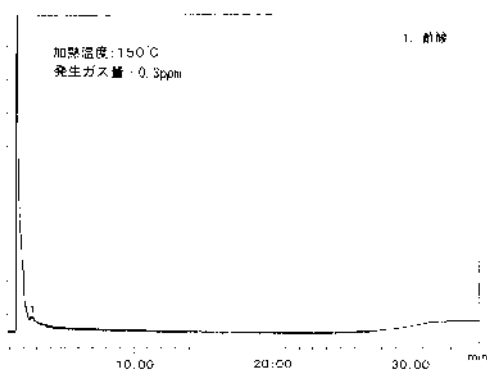
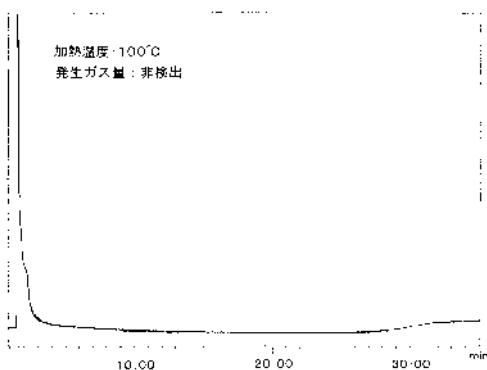


図2 P&T-GC/MS法デカン検量線



<測定条件> 試料量: 200mg 加熱時間: 15min パージガス: 空気 (50ml/min)
カラム温度: 50℃ (5min) - 300℃ (5min), 10℃/min

図3 ガラスクロスの加熱発生ガス分析

体的にはアセトンに溶解した2.5～50ppm濃度液を2 μ l注入して求めた（デカン注入量：5～100ng）。広い範囲にわたって直線関係が成立し、定量性は良好である。デカンの検出下限値は1ng程度であり、仮に試料1gを分析した場合、試料濃度としての検出限界は1ppbとなる。

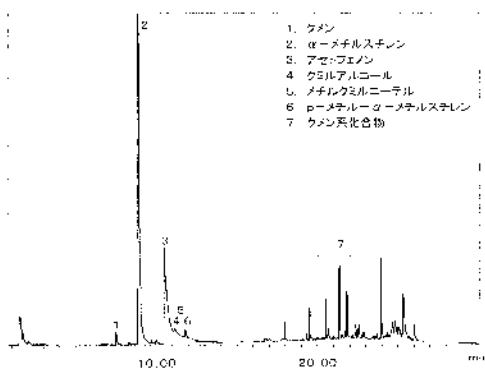
4.2 分析例

4.2.1 ガラスクロスの加熱発生ガス分析

断熱保温材として使用しているガラスクロスを実際の使用雰囲気である空气中で100℃から250℃まで50℃毎に順次加熱した。このとき発生したガスの分析結果を図3に示す。加熱温度により検出成分に違いが見られ、250℃加熱で脂肪族アルデヒドが顕著に検出された。これら検出成分はガラスクロスに使用されているバインダーに由来するものと推定される。各温度での発生ガス総量をデカン換算で算出すると図中の値となり、温度上昇に伴って急激に増加することがわかる。本ガラスクロスを実機を使用する場合、100℃では非検出であるが、150℃では酢酸が0.3ppm検出されていることから、クリーンルーム内のような微量有機ガス汚染が問題となる場所での使用は100℃以下に限定される。

4.2.2 ゴムガasketの臭気分析

熱水暴露試験で異臭が生じたゴムガasketの



<測定条件>

試料量：100mg 加熱条件：15℃×15min
 パージガス：ヘリウム (50ml/min)
 カラム温度：50℃ (5min)→250℃ (5min), 10℃/min

図4 ゴムガasketの臭気分析

臭気分析を行った。熱水温度と同様の150℃に於ける加熱発生ガス分析の結果を図4に示す。 α -メチルスチレンやアセトフェノン等が検出された。これらはいずれも臭気物質である。赤外分光法による分析からガasketのゴム成分はEPDMであることが判明しており、今回の検出成分は、EPDMの加硫剤として通常よく使用されるジクミルパーオキシドの分解生成物であると推定された。よって、異臭はゴムの加硫剤が原因であることがわかった。

5. 液体試料中の揮発性成分分析

5.1 分析方法

P&T-GC/MS法で分析する際、試料中に水が含まれていると冷却された吸着剤に水が氷結し、目的成分のトラップ・濃縮効率が低下する。そこで、液体試料や親水性試料の場合、付属の液体サンプラーを用いて二段トラップP&T-GC/MS法による分析を行う。

一次トラップ管には通常2.5gのTenaxGR吸着剤を充填したP&T装置用試料管を使用し、トラップ中及びトラップ終了後、ドラインガスを流すことによって吸着剤に到達する水を乾燥除去する。その際、水の気化熱によるトラップ管内の結露を防ぐため、トラップ管を25～30℃に加温しておく効果的である。一段目のトラップ終了後、トラップ管を抜き取り、P&T装置（図1）の試料管の位置にセットして、4.1節と同様、揮発性成分の加熱脱着及び吸着剤へのトラップ・濃縮（二段目のトラップ）を行い、GC/MSで分析する。

5.1.1 分析条件

通常の実験条件は以下の通りである。

<第一段トラップ>

- ・試料量 : 10～25ml
- ・熱抽出条件 : 60℃×10min
- ・トラップ温度 : 25℃
- ・吸着剤 : TenaxGR
- ・パージガス : He (50ml/min)
- ・ドラインガス : He (150ml/min)

<第二段トラップ>

- ・加熱条件 : 250℃×15min
- ・パージガス : He (50ml/min)

- ・トラップ温度：-40℃
- ・吸着剤：TenaxTA
- ・熱脱着条件：358℃，20sec（キュリーポイント加熱）

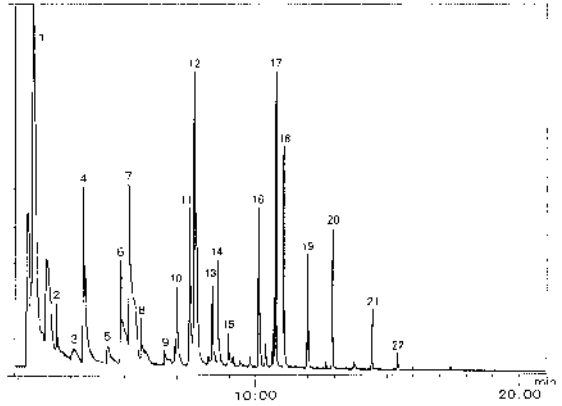
5.1.2 定量分析法

目的成分の標準水溶液を試料と同一条件で測定して検量線を作成し、それに基づいて試料濃度を算出する。

一例として、デカンの検量線を図5に示す。具体的にはアセトンに溶解した2.5～200ppm濃度液を純水25mlに2μl添加して求めた（水中デカン濃度：0.2～16ppb）。良好な直線関係が成立し、二段トラップ法による定量が十分可能であることが確認された。

5.2 分析例

フレーバーティーの香気成分の分析を行った。市販のティーバッグにお湯を注いで得られた液を水で希釈し、5.1.1項の条件で二段トラップP&T-GC/MS法による分析を行った。結果を図6に示す。アルコールやアルデヒド以外に脂肪酸エステル類が顕著に検出された。これらエステル類が香気の主成分であると推定される。



<測定条件>

試料量：100ml
カラム温度：40℃（5min）-200℃，10℃/min

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 1. アセトン | 12. 酪酸エステル(C ₇) |
| 2. ブタノール | 13. 吉草酸エチル |
| 3. プロピオン酸エチル | 14. プロピオン酸エステル(C ₇) |
| 4. メチルブタノール | 15. ヘキサン酸メチル |
| 5. 酢酸エステル(C ₆) | 16. プロピオン酸エステル(C ₈) |
| 6. ヘキサノール | 17. ヘキサン酸エチル |
| 7. 酪酸エチル | 18. 酢酸エステル(C ₈) |
| 8. 酢酸ブチル | 19. 酪酸エステル(C ₉) |
| 9. ヘキセノール | 20. プロピオン酸エステル(C ₉) |
| 10. 酪酸エステル(C ₇) | 21. 酪酸エステル(C ₁₀) |
| 11. ヘキサノール | 22. ヘキサン酸エステル(C ₁₀) |

図6 フレーバーティーの香気成分分析

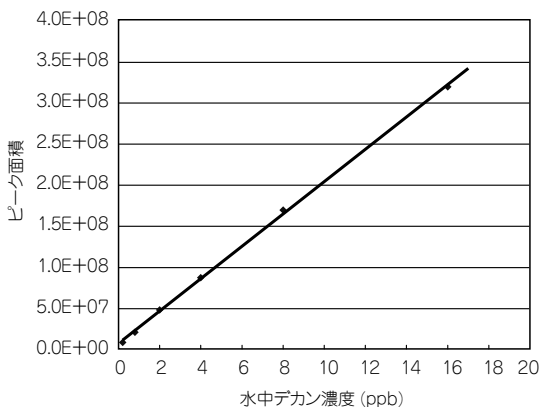


図5 二段トラップP&T-GC/MS法デカン検量線

6. 大気中の微量有機物分析

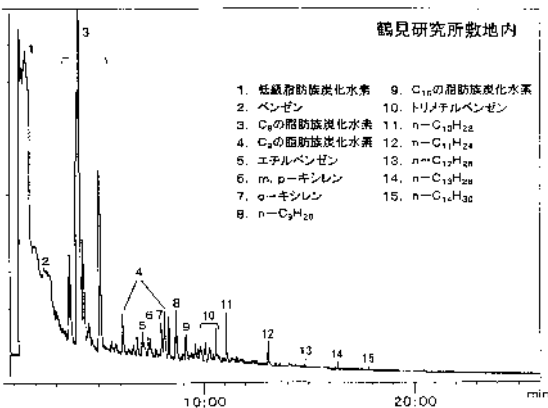
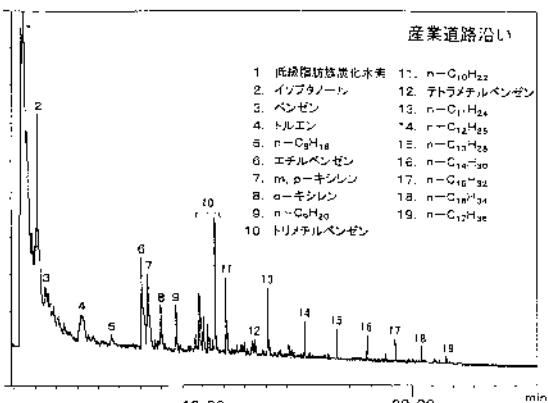
6.1 分析方法

P&T装置用試料管に2.5gのTenaxGR吸着剤を充填したものを吸着管として積算流量計付きポンプに接続し常温で大気を捕集した後、5.1節と同様、吸着管をP&T装置にセットしてP&T-GC/MS法による分析を行う。捕集量は測定対象物質や濃度により適宜決定する。吸着剤の破過容量に注意する。また、クリーンルーム中の大気分析などppb以下の分析を行う際には、装置や器具等からのコンタミに細心の注意が必要である。吸引速度は、通常の吸着管は内径が2mm程度と細いため50～100ml/minの速度でサンプリングが行われているが、今回使用した吸着管は内径が12mmと太いため、1～3l/minの速度でサンプリングができ、

時々刻々の大気環境変化にも対応可能という特徴がある。

6.2 分析例

産業道路沿い（横浜市鶴見区生麦）及び弊社鶴見研究所敷地内の大気の分析を行った。各測定点の大気20リットルをサンプリングし、P&T-GC/MS法による分析を行った。結果を図7に示す。



<測定条件>

大気吸引量：20L 吸引速度：1L/min
 加熱条件：250℃×15min
 パージガス：ヘリウム (50ml/min)
 カラム温度：40℃ (5min)－250℃, 10℃/min

図7 大気中の微量有機物分析

産業道路沿いからはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素やC4～C17程度の脂肪族炭化水素が多数検出された。これらの炭化水素類は、産業道路を走行する大型自動車の排気ガスに起因すると推定される。一方、弊社鶴見研究所敷地内からは芳香族炭化水素はほとんど検出されず、C8を主体とする脂肪族炭化水素が検出された。ただ、同じ脂肪族でも産業道路沿いとは検出パターンが異なっており、測定環境の違いを反映している。総検出量は、産業道路沿いが0.8ppm、研究所敷地内が1.0ppmであった。ちなみにこの条件での検出限界は0.1ppb程度である。

7. おわりに

P&T-GC/MS法による微量揮発性成分の分析について実例を交えて紹介した。環境問題等に関連して今後ますますこれらの分析ニーズが高まると予測される。さらに応用範囲を拡大すると共に微量分析技術の向上を図り、ユーザー各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

筆者紹介



笠間 厚子

鶴見研究所 AT解析室
室長



平野 岳史

鶴見研究所 AT解析室