

イオン液体を脱離溶媒とするヘッドスペース法による室内空气中揮発性有機化合物の分析

分担研究者 内山茂久，稲葉洋平，櫻田尚樹 国立保健医療科学院

研究協力者 富澤卓弥 東京薬科大学

研究要旨 ヘッドスペースサンプラーを用いた空气中揮発性有機化合物の高感度分析法を開発した。本研究では幅広い温度範囲で液体状態として存在するイオン液体に注目し、脱離溶媒としての適用を検討した。活性炭を充填したパッシブサンプラーを用いて空气中的 VOC を捕集し、その後、2-ヒドロキシピリジン（HP）とイオン液体との混合溶媒と活性炭を共にバイアルに入れ混合し密封する。これを所定の条件下で加熱を行うことによって、活性炭中の VOC を脱離させ、生じた気相部を GC/MS に導入することで分析を行う。様々な分析条件を検討した結果、脱離溶媒は HP とテトラブチルホスホニウムブロミド（TBPB）の混合物、ヘッドスペースサンプラーの加熱温度は 175℃、加熱時間は 40 分、HP/TBPB 混合物の添加量は 300 mg が適当であることが分かった。二硫化炭素を用いた従来の溶媒脱離法との比較では、20~40 倍の感度の向上が認められた。検出感度が高いため、スキャンモードで GC/MS 分析を行うことが可能となった。また、蒸気圧が極めて低いイオン液体を脱離溶媒として用いることで、脱離溶媒が GC/MS に導入されず、溶媒ピークの干渉を受けずに分析することができることが明らかになった。

A. 研究目的

シックハウス症候群の主な原因物質として、VOC が挙げられている。VOC はトルエンやキシレンといった常温・常圧で容易に揮発する有機化合物の総称であり、接着剤や塗料等に有機溶剤として用いられている。また、住宅の高気密高断熱化による自然換気回数の減少等によって、室内に化学物質が滞留しやすくなり、居住者がめまいや吐き気といった様々な健康障害を引き起こすことが懸念されている¹⁻³⁾。シックハウス症候群は、低濃度であっても長期的な曝露によって発症することがある。従って、人体への健康影響を評価する上でも、VOC の捕集、分析にはより高精度かつ高感度が求められる。

VOC の捕集はアクティブサンプリング法⁴⁾、パッシブサンプリング法⁵⁾、容器捕集法⁶⁾に大別することができる。固体捕集法は、吸着剤を充填した捕集管に吸引ポンプを用いて試料空気を一定量吸引する方法であり、厚生労働省が定める「室内空気測定ガイドライン」においても標準的な方法として選定されている。このアクティブサンプリング法はポンプの流速を制御できる利点がある

が、ポンプを稼働させるための電源の他、流速を一定に保つための定流量装置や吸引量を求めるための積算流量計が必要である。拡散捕集法は、気体分子の自然拡散により吸着剤に捕集する方法である。この方法はポンプや電源など大型の装置を必要としない。また、捕集速度は物質固有の値であり、分子拡散係数から求めることができる。従って、捕集速度を制御することはできないが、一定の値を維持できる利点がある。容器捕集法は、減圧した容器を開放することで空気試料を採取する方法である。捕集容器が比較的大きく高価であるため、同時多地点での捕集には不向きである。また、長時間のサンプリングは困難である。

固体捕集した室内空気の分析方法として、加熱脱着法^{7, 8)}と溶媒脱離法が挙げられる。固体捕集-加熱脱着法は、活性炭等の吸着剤を用いて室内空気を捕集し、加熱脱着装置を用いて加熱脱離した後、脱離した成分を低温濃縮して分析する方法である。比較的高感度の分析が可能であるが、一度の分析で全量を脱離するため、繰り返し分析ができない欠点がある。固体捕集-溶媒脱離法は、吸着剤に捕集した空気成分を二硫化炭素等の溶媒で脱

離する方法である。加熱脱着装置等の特別な装置は必要なく、分析装置に導入する量が微量であるため繰り返し分析が可能であるが、溶媒によって成分が希釈されるため、分析感度が低くなる。

固体捕集-加熱脱着法、固体捕集-溶媒脱離法とは異なる分析方法として、固体捕集-ヘッドスペース法が報告されている^{9,10}。この方法は2-ヒドロキシピリジン(HP)を脱離溶媒とし、作業環境中の有機溶剤の分析法として開発されたものである。HPは常温では固体であるが、融点(104℃)以上に加熱すると液体となり、水にも有機溶剤にも可溶性物質である。空気を捕集した活性炭とHPを混合させた後、融点以上に加熱して液化させることで、活性炭に吸着した有機溶媒を脱離させる。その後、室温まで冷却し再度溶媒を固化し、ヘッドスペース相に存在する溶剤蒸気をガスクロマトグラフィー / 質量分析計(GC/MS)に導入することで分析を行う。HPの蒸気圧は非常に低いためGC/MSに導入されず、溶媒ピークが他の物質と干渉することがなくなるという利点もある。しかし、この方法は作業環境測定のために開発された方法であり、環境大気や室内分析への適用は検討されていない。室内空気は作業環境と異なりVOC濃度が低いことから、より高感度、高精度の分析が求められる。一般にヘッドスペース法による液体試料の分析では、塩が共存するとその塩析効果により、VOCの脱離量が増加する。そこで本研究では、蒸気圧が極めて低く、幅広い温度範囲で液体状態として存在する塩(イオン液体)に着目し、HPと混合することにより、さらに感度を向上させる方法を検討した。

B. 研究方法

B.1. 装置と試薬

GC/MSは島津製作所製QP2010 plusを使用した。分離カラムにはジーエルサイエンス社製のAquatic-2(0.25mm i.d × 60 m, 1.4 μm)を用いた。カラムオープン温度は、40℃を6分間保った後、6℃/minで250℃まで昇温し、24分間保持した。注入条件はスプリット比20:1のスプリット法である。質量分析条件は、m/z 40~350のスキャン測定を行い、インターフェース温度は150℃、イオ

ン源温度は250℃、イオン化電圧は70 eVに設定した。

ヘッドスペースサンプラーはパーキンエルマー社製TurboMatrix HS40を使用した。サンプル加熱温度175℃、加熱時間は40分、トランスファー温度は200℃、加圧時間は0.5分に設定した。

室内空気の捕集には、パッシブガスチューブ(有機溶剤用、柴田科学社製)を用いた。VOCs混合標準原液(1 mg/ml, 45成分、室内環境測定用)は関東化学社製、VOC標準ガス(1 ppm, 44成分、HAPs-J44)は住友精化株式会社製、二硫化炭素(99%、作業環境測定用)は和光純薬工業製を使用した。2-ヒドロキシピリジン(97%)はシグマアルドリッチ社製、テトラブチルホスホニウムプロミド(TBPB)は東京化成工業株式会社製を使用した。

B.2. 固体捕集 / ヘッドスペース法

パッシブガスチューブを木造家屋内に24時間曝露して、室内空気中のVOCの捕集を行う。室内空気捕集後、パッシブガスチューブから活性炭を取り出し、乳鉢で粉末状にしたHPとTBPB混合溶媒300 mgと共に22 mlバイアルに加え、アルミシールで密封して均一に混合する。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、一定条件下で加熱を行い、気相部をGC/MSに導入してVOCの分析を行う。

C. 研究結果と考察

C.1. 脱離溶媒の検討

溶媒脱離として、HPとTBPBの混合物の利用を検討した。混合物添加量を、バイアル内で吸着剤が完全に浸漬する量として300 mgに固定し、HP、TBPBの添加量比を変えて脱離量の比較を行った。パッシブガスチューブ内の活性炭に1 mg/mlのVOC混合標準原液(45成分)を10 μl添加する。これを混合溶媒と共に22 mlバイアルに加え、密封し均一になるよう混合し、ヘッドスペースサンプラーにセットした。なお、TBPB/HP混合物の合計添加量は300 mgで、TBPB/HPの比率を変化させ、脱離温度を175℃、加熱時間を40分間に設定して分析を行った。Fig. 1に代表

的な物質の TBPB / HP 比による脱離量の変化を示す。HP のみでも VOC が脱離したが、TBPB を添加すると脱離量がさらに増加し、TBPB50 mg で脱離量が最大になった。その後、TBPB 添加量を増加していくと

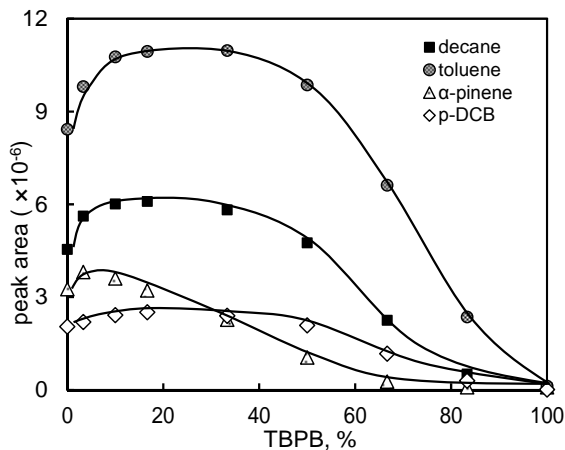


Fig. 1. Changes in desorbed amount of VOCs with the mixed solvent on a sorbent tube-head space method.

脱離量は徐々に減少し、最終的に TBPB だけでは全く脱離しなかった。イオン液体である TBPB を添加すると脱離量が増加したことから、イオン液体の塩析効果により脱離量が増加したことが考えられる。しかし、TBPB の割合が高すぎると HP による溶媒効果が薄れることが推測される。以上の結果から、TBPB/HP の比率は 1:5 が最も適当である。

C.2. 脱離溶媒の添加量

パッシブガスチューブ内の活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、1 mg/ml の VOC 混合標準原液 (45 成分) を 10 μ l 添加した。次に TBPB/HP 混合溶媒 (1:5) を一定量添加し、アルミシールで密閉して軽く攪拌した。TBPB/HP 混合溶媒を 0, 100, 200, 300, 400, 500 mg 添加し、ヘッドスペースサンプラーを用いてこれらの分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプラーの加熱温度は 175 $^{\circ}$ C、加熱時間は 40 分に設定した。検出された代表的な 4 物質について、TBPB/HP 混合溶媒の添加量と検出量の関係を Fig. 2 に示す。全ての炭化水素、テルペン類は添加量 100 mg で脱離が確認された。脱離量は、300 mg で最も多くなり、400 mg を超えると緩やかに減少してい

った。芳香族炭化水素類においては、スチレンを除くすべての物質は添加量 100 mg で脱離が確認された。脱離量は 200 mg で急激に増加し、300 mg まで増加が確認されたが、400 mg 以上になると検出量は緩やかに減少した。スチレンは添加量

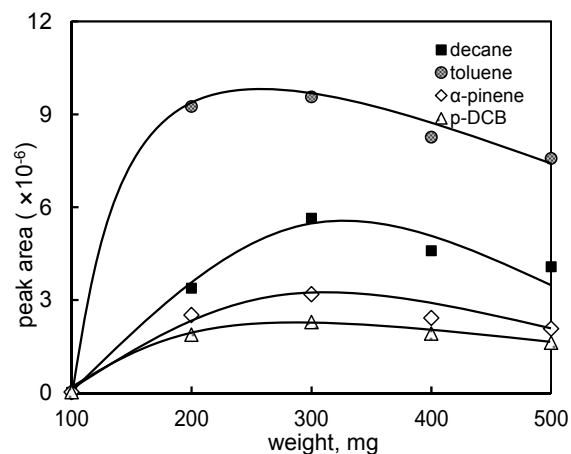


Fig. 2. Changes in desorbed amount of VOCs with the amount of mixed solvent on a sorbent tube-head space method.

検出が確認され、300 mg になると脱離量が急激に増加し、その後は緩やかに減少していった。有機塩素系化合物においては、ジクロロメタンを除く全ての物質で、添加量の増加と共に検出量の増加が確認されたが、添加量が一定量を超えると検出量は減少した。クロロホルムは 100 mg で脱離が確認され、200 mg と 300 mg でほぼ同量の脱離量を示した。1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパンは添加量が 100 mg で脱離が確認され、200 mg で最も脱離量が多くなったが、300 mg を超えると脱離量は徐々に減少した。その他の物質の脱離量は、添加量が 100 mg で脱離が確認され、300 mg まで増加し 400 mg を超えると脱離量は減少した。

C.3. 脱離温度

パッシブガスチューブ内の活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、1 mg/ml の VOC 混合標準原液 (45 成分) を 10 μ l 添加した。次に HP を 250 mg、TBPB を 50 mg 添加し、アルミシールで密閉して軽く攪拌した後、ヘッドスペースサンプラーを用いて分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプ

ラーのオープン温度は 75 から 200 まで 25 ずつ変化させた。トルエン、 α -ピネン、デカン、*p*-ジクロロベンゼンについて、加熱温度と検出量の関係を Fig. 3 に示す。これらの物質を含め、全ての物質は加熱温度 100 までは脱離が確認されなかった。HP の融点は 104 であるため、HP が液化せず活性炭から VOC を脱離することができな

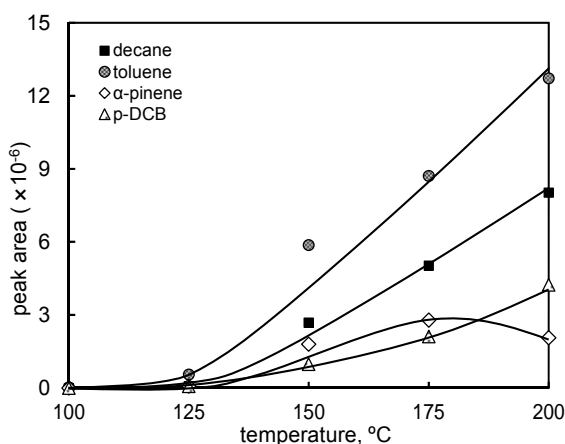


Fig. 3. Changes in desorbed amount of VOCs with the heating temperature on a sorbent tube-head space method.

たことが考えられる。炭化水素類では、ヘプタンやオクタンは加熱温度 150 ~ 175 において検出量増加率が最も高くなった。デカン、ウンデカンと炭素数が多くなるほど、また、高温になるにつれて検出量が増加する傾向が見られた。テルペン類では、 α -リモネンは 125 を超えると検出量の増加が確認され、200 まで増加していった。 α -ピネンは 125 で脱離が確認され、175 まで脱離の増加が確認されたが、200 では脱離量は減少した。芳香族炭化水素では、ベンゼンを除く全ての物質が HP の融点である 104 を超えると検出され、それぞれの物質の沸点付近で検出量の増加率が高くなった。有機塩素系化合物では、ジクロロメタンは 125、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロプロパンは 150、1,1,1-トリクロロエタンは 175 を超えると徐々に脱離量が減少していった。クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレンは 175 まで脱離量の増加が確認されたが、200 では脱離量に変化は見られな

った。テトラクロロエチレン、*p*-ジクロロベンゼンは 200 でも脱離量の増加が確認された。

C.4. 加熱時間

C3.3 と同じ標準溶液を添加した試料を 6 本作製し、ヘッドスペースサンプラーの加熱時間を変化させて分析を行った。なお、ヘッドスペースサンプラーのオープン加熱時間は 10 分ごとに 50 分まで、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度は 175 に設定した。トルエン、 α -ピネン、デカン、*p*-ジクロロベンゼンの加熱時間と検出量の関係を Fig. 4 に示す。パラジクロロベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、ヘプタン、1,3,5-トリメチルベンゼンは加熱時間が 10 分で脱離が確認され、30 分までは緩やかに検出量が増加したが、その後はほぼ一定となった。その他の物質は加熱時間が 20 分になると脱離が確認され、40 分まで脱離量が緩やかに増加し、その後は増加せず一定になった。ほぼ全ての物質で一定時間を経過すると、検出量の増加がみられなくなり、一定量となることから、気液平衡状態の関係が生じていることが推測される。以上の結果から、加熱時間を 40 分に決定した。

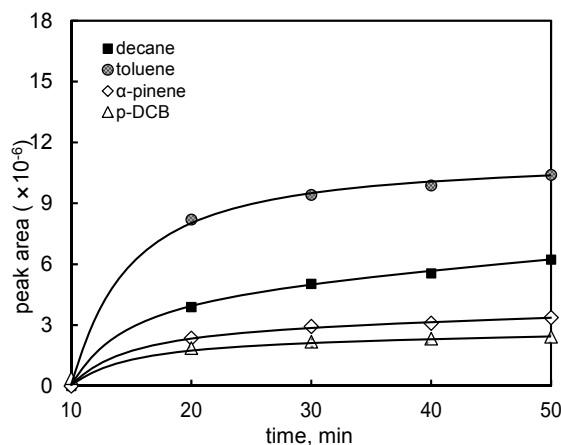


Fig. 4. Changes in desorbed amount of VOCs with the heating time on a sorbent tube-head space method.

C.5. 溶媒脱離法との比較

C.5.1. 標準試料による比較

未使用のパッシブガスタンクの活性炭を 22 ml バイアルに取り出し、そこへ 1 mg/ml の VOC 混合標準溶液 (45 成分) を 10 μ l 添加する。この試料を固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法

で分析を行い，両者を比較した。なお，溶媒脱離法は二硫化炭素を脱離溶媒とし，VOC 混合標準溶液を 10 μ l 添加した活性炭に二硫化炭素 1 ml を加えて脱離を行った後，抽出液を GC/MS に導入して分析を行った。固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法によって得られたクロマトグラムを Fig. 5 に示す。固体捕集/ヘッドスペース法は，溶媒脱離法に比べピーク強度が大きく，分離状態も良好であった。固体捕集/ヘッドスペース法による検出量と溶媒脱離法による検出量の比を Table 1 に示す。検出量は全ての物質において溶媒脱離法より固体捕集/ヘッドスペース法が多いことが確認された。検出量比はテトラクロロメタン，1,2-ジクロロプロパン，スチレン，*d*-リモネン，*p*-ジクロロベンゼン，トリデカンを除くすべての物質で 20~40 倍の値を示した。

Table 1. Peak areas of various compounds detected by the headspace method and the solvent desorption method. H/S indicates the ratio of sorbent tube-head space method (H) to sorbent desorption (S).

Compound	Head-space method	Solvent desorption	H/S
hexane	3907304	81891	48
2,4-dimethylpentane	4364981	105989	41
methyl ethyl ketone	1487031	36668	41
ethyl acetate	5463778	116738	47
chloroform	3273879	82774	40
1,1,1-trichloroethane	2588933	75308	34
heptane	2899063	68227	42
tetrachloromethane	146109	61925	2
benzene	8733920	218872	40
1,2-dichloroethane	218289	6522	33
trichloroethylene	2350417	59053	40
1,2-dichloropropane	747268	53101	14
octane	5403872	113925	47
toluene	11037051	242035	46
tetrachloroethylene	2716469	56970	48
nonane	5857801	129668	45
ethylbenzene	10796621	274718	39
<i>m,p</i> -xylene	8811490	229320	38
<i>o</i> -xylene	6014050	217772	28
styrene	623488	96562	6
α -pinene	3564113	161928	22
decane	6289567	145372	43
1,3,5-trimethylbenzene	7731451	266949	29
1,2,4-trimethylbenzene	7117278	251043	28
<i>d</i> -limonene	1729112	73449	24
undecane	5972702	148970	40
1,2,3-trimethylbenzene	5482991	219341	25
<i>p</i> -dichlorobenzene	2612571	110456	24
dodecane	5414428	143385	38
1,2,4,5-tetramethylbenzene	4696980	241705	19
tridecane	4708505	185131	25

C.5.2. 実試料での比較

木造家屋内にパッシブサンプラーを 24 時間設置して空気中 VOC を捕集し，これを固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法でそれぞれ分析した。

固体捕集/ヘッドスペース法と溶媒脱離法によるクロマトグラムを Fig. 6 に示す。固体捕集/ヘッドスペース法ではベンゼン，トルエン，エチルベンゼン，キシレン， α -ピネンなどが検出された。溶媒脱離法ではトルエンが検出されたが，固体捕集/ヘッドスペース法に比べ検出量は少なかった。また，脱離溶媒として用いた二硫化炭素が溶媒ピークとして現れ，目的成分であるベンゼンなどと重なった。一方，固体捕集/ヘッドスペース法では脱離溶媒の TBPB と HP が，目的成分ピークに重なることは

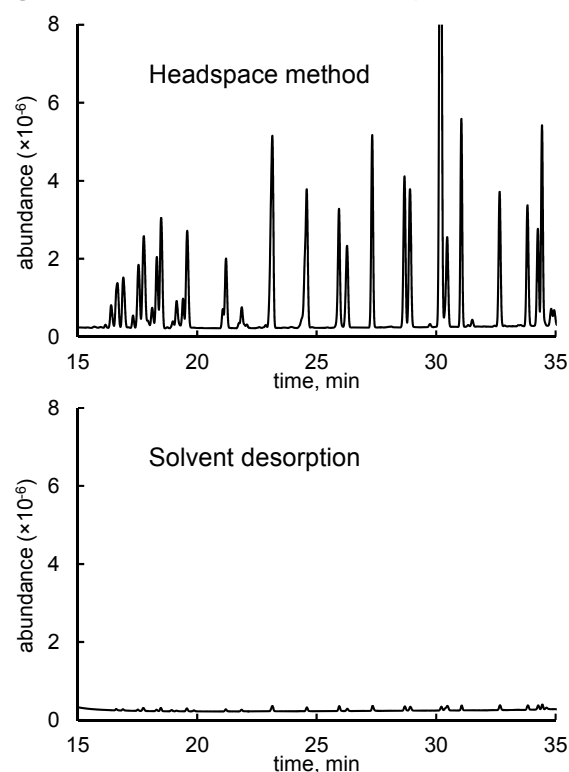


Fig. 5. Chromatographic profiles of VOCs measured by a sorbent tube-head space (upper) and solvent desorption (lower) methods.

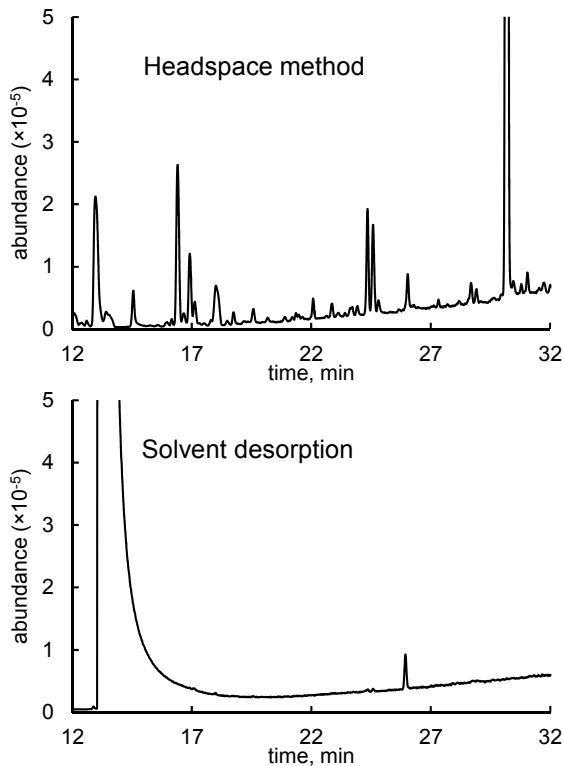


Fig. 6. Chromatographic profiles of indoor air sample measured by sorbent tube- headspace (upper panel) and solvent desorption method (lower panel).

なく、溶媒脱離法では測定が困難なベンゼンをスキャンモードで定性・定量することが可能となった。

C.6. 検量線

パッシブサンプラーから活性炭を取り出し、ガラスチューブに充填する。これに VOC 44 成分標準ガスを 20 ml/min の流速でそれぞれ 5, 10, 15 分捕集した後、活性炭をバイアルに移し、内部標準液としてトルエン-*d*8 を添加した。これを固体捕集/ヘッドスペース法で分析を行い、得られたクロマトグラムから検量線を作成した。トルエンの検量線を Fig. 7 に示す。相関係数は 0.998 を示した。この他、ベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン等の物質で、相関係数 0.998~0.999 の高い直線性が認められた。

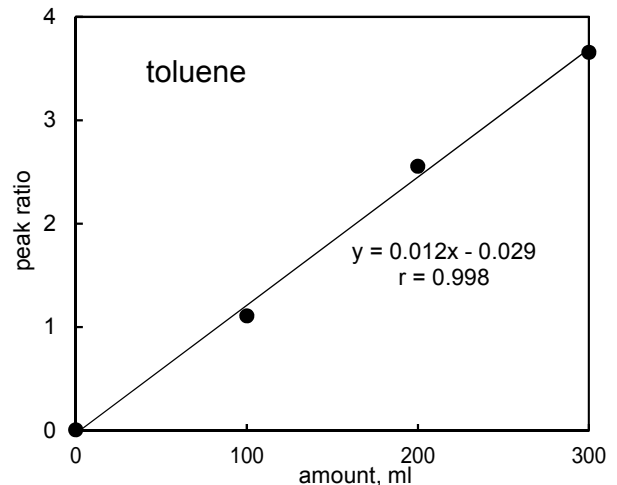


Fig. 7. Calibration curve of toluene by using a sorbent tube-head space method.

D. 結論

HP と、イオン液体である TBPB を混合し、これを脱離溶媒としたヘッドスペース法による室内空气中 VOC の分析法を検討した。その結果、溶媒添加量比は TBPB / HP (1 : 5)、溶媒添加量は 300 mg、加熱温度は 175 °C、加熱時間は 40 分が最適な条件であった。さらに、現行法である二硫化炭素を溶媒とする溶媒脱離法との比較を行った結果、TBPB / HP を脱離溶媒とする固体捕集-ヘッドスペース法は、吸着剤に捕集された VOC を脱離させることが可能であり、溶媒脱離法よりも高感度での検出が可能となることが明らかとなった。

文献

- 1) 吹角隆之: 環境技術, 41(4), 200 (2012).
- 2) 斎藤育江, 大貫文, 戸高恵美子, 中岡宏子, 森千里, 保坂三継, 小縣昭夫: 日本リスク研究学会誌, 21(2):91-100, (2011).
- 3) 市川勇, 松村年郎: 衛生科学, 43(3):162, (1997).
- 4) E. A. Woolfenden, W. A. McClenny: U.S. Environmental Protection Agency; Reserch Triangle Park, NC, March 1989, (1997).
- 5) S. Uchiyama, M. Asai, S. Hasegawa: Atmos. Environ., 33, 1913 (1999).
- 6) USEPA, Compedium Method TO-14: Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using SUMM passivated canister sampling and gas chromatographic analysis. In: compedium of

methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. (1988).

7) E. Woolfenden: J. Chromatogr. A, 1217, 2674 (2010).

8) E. Woolfenden: J. Chromatogr. A, 1217, 2685 (2010).

9) H. Michitsuji, Y. Fujiki, M. Ogata: Kawasaki journal of Medical welfare, 1, 97 (1995).

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 櫻田尚樹, 太田敏博 ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ法による空気中揮発性有機化合物の分析 分析化学 2014, 投稿中.

学会発表

青木麻奈美, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -オゾンおよびカルボニル化合物- 2013年12月, 長崎, 平

10) 道辻広美, 渡辺美穂, 大原昭男, 山口恭平, 藤木幸雄: 松仁会医誌, 34(1), 67(1995).

E. 研究発表 (平成25年度)

論文発表

Uchiyama, S.; Tomizawa, T.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Simultaneous determination of volatile organic compounds and carbonyls in mainstream cigarette smoke using a sorbent cartridge followed by two-step elution. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 314:, 31-37.

Uchiyama, S.; Ohta, K.; Inaba, Y.; Kunugita, N. Determination of carbonyl compounds generated from the E-cigarette using coupled silica cartridges impregnated with hydroquinone and 2,4-dinitrophenylhydrazine followed by high performance liquid chromatography. *Analytical Sciences*, **2013**, 29, 1219-1222.

成 25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

所翌萌, 内山茂久, 稲葉洋平, 中込秀樹, 櫻田尚樹 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -無機ガス状物質- 2013年12月, 長崎, 平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹) 拡散サンプラーを用いた冬季と夏季における室内空気中化学物質の全国調査 -揮発性有機化合物- 2013年12月, 長崎, 平成25年度室内環境学会学術大会講演要旨集

所翌萌, 内山茂久, 稲葉洋平, 中込秀樹, 櫻田尚樹 室内空気中化学物質の全国調査 -無機ガス状物質-, 第54回大気環境学会, 2013年9月, 新潟市, 第54回大気環境学会年会講演要旨集 p.346

青木麻奈美, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻

田尚樹 室内空气中化学物質の全国調査 - カルボニル化合物・オゾン -, 第 54 回大気環境学会, 2013 年 9 月, 新潟市, 第 54 回大気環境学会年会講演要旨集, p.347

富澤卓弥, 内山茂久, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 室内空气中化学物質の全国調査 - 揮発性有機化合物 -, 第 54 回大気環境学会, 2013 年 9 月, 新潟市, 第 54 回大気環境学会年会講演要旨集, p.348

内山茂久, 富澤卓弥, 所翌萌, 菱木麻祐, 稲葉洋平 櫻田尚樹 居住環境中に存在するガス状化学物質の全国実態調査 第 22 回環境化学討論会, 2013 年 7 月, 東京農工大学, 第 22 回環境化学討論会講演要旨集 USB

坂元宏成, 内山茂久, 木原顕子, 都竹豊茂, 稲葉洋平, 櫻田尚樹 冬季および夏季における室内空気質の実態調査 第 22 回環境化学討論会, 2013 年 7 月, 東京農工大学, 第 22 回環境化学討論会講演要旨集 USB

田中礼子, 坂井 清, 高津和弘, 稲葉洋平, 内山茂久 櫻田尚樹 夏季における公共建築物と個人住宅の室内環境実態調査 第 22 回環境化学討論会, 2013 年 7 月, 東京農工大学, 第 22 回環境化学討論会講演要旨集 USB

富澤卓弥, 内山茂久, 所翌萌, 伊豆里奈, 青木麻奈美, 稲葉洋平, 太田敏博, 櫻田尚樹 空气中揮発性有機化合物のヘッドスペース/ガスクロマトグラフ方による分析 第 22 回環境化学討論会, 2013 年 7 月, 東京農工大学, 第 22 回環境化学討論会講演要旨集 USB