



## 加熱脱着 (TD) 技術サポート

### ノート 28 : 室内および車内空気のモニタリングにおける 加熱脱着の分析性能の最適化と応用範囲の拡大

#### キーワード :

汚染、換気、微量ガス、曝露、湿度、アーチファクト、吸着剤、フィックの法則、リアルタイム技術

#### はじめに

加熱脱着 (TD) は、標準的なガスクロマトグラフィパラメータにもとづく手軽な自動ガス抽出技術で、従来の溶媒抽出に代わる、効率と感度の優れた手法です。加熱脱着のプロセスでは、不活性ガス流中でのサンプルの加熱により、吸着剤または物質から揮発性または半揮発性有機化合物が抽出されます。その後、抽出された分析対象物は、濃縮された少量の蒸気として、キャリアガス流によりアナライザ (通常は GC か GCMS) に運ばれます。加熱脱着装置は、実質的には多目的のスタンドアロン型 GC インジェクタとして機能します。最先端のシステムを使えば、105~106 という高い濃縮係数が得られ、数十 L、場合によっては数百 L の空気から抽出した分析対象物を、200  $\mu$ L という少量のガスとしてアナライザに送ることができます。

加熱脱着プロセスは基本的にはシンプルですが、プロセスの性能と効率には多くの要素が影響し、最終的にはそれが TD ベースの分析メソッドの感度と信頼性を左右します。そうした影響要因としては、保持効率 (サンプリング/フォーカシング中)、脱着効率、アーチファクト、バンドブロードニング、分析対象物/システムの安定性などが挙げられます。この文書では、加熱脱着手順の開発およびバリデーションにおける各パラメータの最適化について説明します。精度、直線性、感度という点で最適なメソッド性能の例を示しています。加熱脱着の従来の制約を解消する新たなアプローチについても説明しています。

最適化した TD-GC(/MS) の室内空気関連アプリケーションへの適用範囲を示す例を提示しています。室内空気分析用の新しいサンプリング装置と、代替的なリアルタイム検出システムについても説明します。これらの装置を加熱脱着と組み合わせれば、室内空気分析における加熱脱着の有用性を高めることができます。

#### 分析的加熱脱着のプロセス

分析的加熱脱着 (TD) は、基本的には GC および GCMS などの気相分析システムに対応するガス相導入テクニックです。TD プロセスでは、サンプル前処理/採取、選択的濃縮、分析対象物の抽出、注入といった多くの分析前手順が、労力の少ない単一の自動手順に組み込まれています。このプロセスは、微量 VOC の測定に広く用いられています。しかし、サンプルの種類やアプリケーションの範囲は、きわめて多様です。

- 室内空気汚染の日内変動、リアルタイムのトレーサーガス分析などのリアルタイム研究において、空気/ガス流をサンプリングし、半継続的にオンラインで分析することができます。
- 材料を計量して空のサンプリングチューブに入れ、固体および液体サンプル (塗料、繊維など) の揮発性成分を測定することが可能です。直接加熱脱着 - GC (/MS) による抽出および定量分析に対応できます。
- そのほか、気相サンプルをコンテナ (キャニスター、バッグなど) や吸着剤チューブにオフラインで採取することができます。後者のアプローチの関連アプリケーションとしては、物質から出る排気ガスの放出試験、室内空気汚染プロファイリング、トレーサーガスをを用いた建築物換気の研究、においのキャラクタライゼーションなどがあります。

どの主要サンプリング装置を使う場合でも、最終的には揮発性物質がキャリアガスにより加熱脱着装置内の二次フォーカシング装置に運ばれ、そこで分析対象物が選択的に保持されます。すべての分析対象化合物がフォーカシング装置に移動し、すべての不要な揮発性物質 (水など) がベントされたら、不活性ガスの逆流により、フォーカシング装置できわめて急速に加熱脱着がおこな

われます。このプロセスにおいて、分析対象物が少量の濃縮されたガスとして、アナライザに「注入」されます。

## サンプリングオプション

### 容器 – キャニスターとバッグ:

不動態化キャニスターやテドラーバッグなどの容器は、 $C_2$  炭化水素などの揮発性のきわめて高い物質に適した空気サンプリングオプションです。費用は高価ですが (1 つ £ 500 以上)、真空キャニスターを使えば、単一のバルブを開いてサンプルを採取できるため、きわめて簡単な空気サンプリングが可能です。しかし、テドラーバッグについては、多くの一般的な VOC で保管の安定性の制約 (24 時間未満) が生じます<sup>1</sup>。また、キャニスターについては、揮発性の低い物質や極性の高い物質のほか、高濃度気体に用いる場合に回収率が低くなる傾向があります<sup>2</sup> (極性物質や揮発性の低い物質の多くは、容器の内壁に吸着し、回収して定量することができなくなる場合があります)。湿度も問題の原因となります。容器内に液体の水が凝縮すると、有機化合物、特に極性の高い化合物は、水相と気相のあいだで分配され、再現性の高い結果が得られなくなります。テドラーバッグは通常は使い捨てです。キャニスターは何回でも再利用できますが、各回の使用のあいだに、排気とパージを繰り返して、徹底的に洗浄する必要があります。

### 吸着剤チューブへの蒸気サンプリング:

すべての室内空気アプリケーションに対応できるサンプリングメソッドはありませんが、おそらくもっとも汎用性の高いオプションは、加熱脱着サンプルチューブでしょう。これらのチューブは、空のまま使用してサンプルから揮発性物質を脱着することも (以下を参照)、吸着剤を充てんして気相有機物質を保持することもできます。アセチレンやエチレン、一部のフロンなどの揮発性のきわめて高い物質を除き、あらゆる物質に対応できます。通常は、標準的なポンプを用いて、50 mL/min 前後のスピードで既知量の空気をチューブに吸引します。または、拡散 (受動的) サンプラとして、業界標準のスチールまたはスチールコーティングチューブを使用することもできます。これらのチューブでは、チューブ先端と吸着剤サンプリング表面のあいだに、明確に特徴が定義されたエアギャップが固定されています。このモードの場合、チューブはサンプリング側に開いたままで置かれ、フィックの第 1 法則に従った拡散グラジエントにより制御された速度で、分析対象物が空気から吸着剤に移動します。

空気サンプリングメソッド (ポンプまたは拡散) にもとづく吸着剤チューブの性能を決定する制限要因の多くは、吸着剤の選択と前処理に関連しています。

## メソッドにもとづく吸着剤チューブの分析性能の最適化

### 1. 吸着剤の選択

**吸着剤の強度** – 分析の感度と精度は、おもにサンプリング効率、吸着効率、干渉の程度 (以下のアーチファクトのセクションを参照) によって決まります。吸着剤を決めるにあたっては、サンプリング/濃縮の際にターゲット化合物を保持できるだけの強度を持つと同時に、加熱脱着の際に保持した物質を効率的にリリースできるものを選ぶ必要があります。

**濃度上昇への対応力** – 任意の分析対象物において選択した吸着剤チューブの相対強度 (ブレイクスルー容量) によって異なりますが、サンプリングの際には、最大 100 ~ 200 L の空気をポンプで吸着剤チューブに送り込むことができます。1 次 (チューブ) 脱着の際には、分析対象化合物が 100 ~ 200 mL 程度のキャリアガスに溶出し、フォーカシングトラップに送られます。その後、最先端の高速脱着トラップを使えば、分析対象物をトラップから脱着し、200 mL のガスでスプリットレスでアナライザに送ることができます。これより、全体の濃度上昇は  $10^6$  になります。

一般的な FID 検出でも、優れた検出下限が得られます (図 1)。

現在では幅広い吸着剤が販売されており、一般には弱、中、強に分類されます。揮発性の低い分析対象物の捕捉には弱い吸着剤、揮発性の高い分析対象物には強い吸着剤の使用が適しています。化合物の揮発性の幅が広い場合は、チューブに複数の吸着剤を充てんし、サンプリング側から順に強度が強くなるように配置する必要が生じることがあります。周囲温度では、VCM やプロパン程度の揮発性を持つ化合物の定量的保持に吸着剤を使用することができます。電気冷却された吸着剤フォーカシングトラップでは、アセチレン程度の揮発性物質や、きわめて揮発性の高いフロンでも、液体冷却剤を追加せずに濃縮することができます。

吸着剤の選択に関するその他のおもな考慮事項は、以下のとおりです。

**不活性** – 一部の吸着剤は、製造過程で混入した微量金属などの化学的に活性のある物質に汚染されています。これは特に、カーボンブラックにあてはまります。カーボンブラックの多くは、天然の炭に由来しています。

**疎水性** – 一般的な弱い吸着剤や中程度の吸着剤のほとんどは、疎水性がきわめて高くなっています。そのため、高い湿度 (90 % 以上) でサンプリングする場合でも、吸

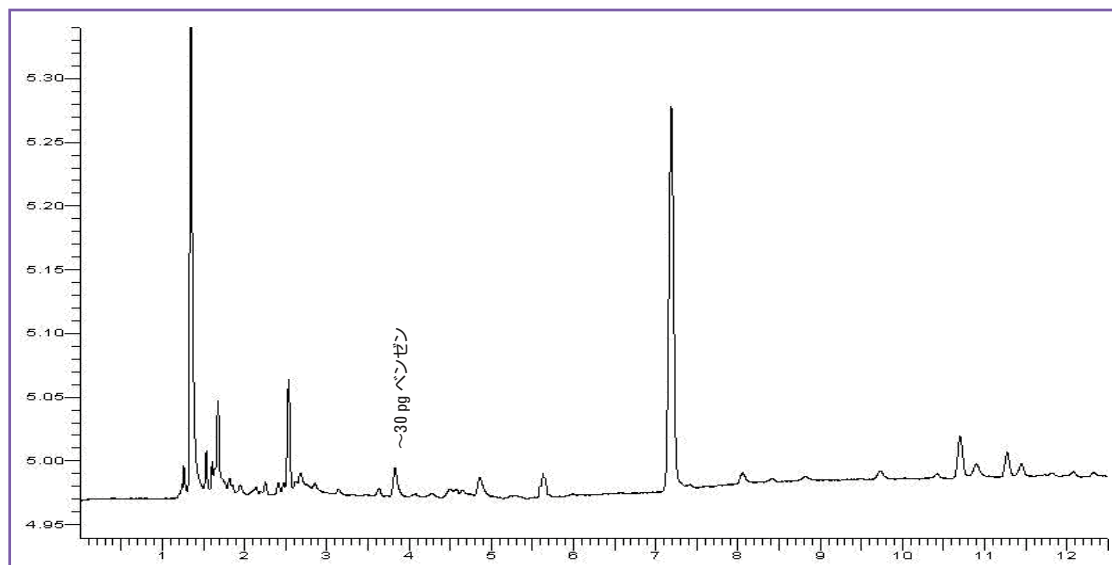


図 1: 吸着剤チューブのベンゼン 30 pg。空気 1 L 中 10 ppt に相当

着剤の強度は損なわれません。しかし、強い吸着剤のほとんどは、ある種のカーボンモレキュラシーブが含まれており、湿度がきわめて高いと、強度が最大 10 分の 1 に弱まる場合があります。チューブに大量の水が保持されている場合、分析にさらに悪影響が出ます。ただし、ほとんどの最先端の脱着システムには、水を選択的に除去するための対策が導入されています。

**アーチファクト** – 吸着剤固有のアーチファクトレベルは、吸着剤によって大きく異なります。Chromosorb Century シリーズや Poropaks などの一部の多孔性ポリマーはアーチファクトのレベルが比較的高く、5~10 ng の濃度で複数のピークが見られます。Tenax TA はそれよりも優れており、良好にコンディショニングされた材料の場合、アーチファクトのレベルは 0.1~1 ng 程度です。カーボンブラックとグラファイトカーボンブラックは、固有のアーチファクトという点ではきわめて優れており、良好にコンディショニングされている場合は、0.01~0.1 ng 程度です。しかし、グラファイトカーボンブラックでは、温度を徐々に高めながらの長時間のコンディショニングが求められます。また、新品を使用する場合、数日にわたって無機気体のバックグラウンドが高くなる場合があります。

**温度安定性** – Tenax TA などのほとんどの吸着剤は 350 °C まで安定が保たれています。炭素吸着剤の多くは、それ以上の温度にも対応できます。その他の多孔性ポリマー (Chromosorbs や Poropaks) については、注意をする必要が

あります。これらのポリマーは、通常は温度上限が 225 °C 以下となっています。そのため、より安定性の高いほかの吸着剤と混ぜてチューブに充てんすることはできません。混ぜてしまうと、ポリマーが過熱するおそれがあるため、高温に対応する材料を適切にコンディショニングできなくなります。

**機械的強度** – カーボンブラックはきわめてもろく、微粒子がしやすい傾向があります。そのため、チューブ充てんの際に圧力をかけすぎないようにして、充てん後はチューブに強い衝撃を加えないように注意する必要があります。カーボン充てん剤が古くなると、微粒子の発生によりチューブの障害物が増え、一部のポンプの上限を超えることがあります。他の吸着剤のほとんどでは、十分な機械的強度を備えています。ただし、Tenax TA については、新品を使う場合に微粒子が多く発生するため、使用前にシービングが必要となることがあります。一般には、標準的な 4~5 mm ポアサンプリングチューブに推奨されるメッシュサイズは、30~80 メッシュ程度です。一般的な吸着剤とそれぞれの特性を表 1 にまとめています。

| 吸着剤                     | 保持力 | 特徴                                                                                                      |
|-------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tenax TA                | 弱   | 不活性、疎水性、各アーチファクトが 1 ng 未満、温度上限 : 350 °C、シービングで微粒子を除去                                                    |
| Carbograph 1            | 弱～中 | 非不活性、疎水性、各アーチファクトが 0.1 ng 未満、温度上限 : >400 °C、微粒子が発生しやすい                                                  |
| Chromosorb 106          | 中   | 不活性、疎水性、各アーチファクトが最大 10 ng、温度上限 : 225 °C、使用前のコンディショニングにより収縮                                              |
| Unicarb/<br>Sphaerocarb | 強   | 不活性、非疎水性、各アーチファクトが 0.1 ng 未満、温度上限 : >350 °C、温度を段階的に上昇させた長時間のコンディショニング、加熱前に徹底的なパージにより O <sub>2</sub> を除去 |
| Carboxen 1000           | 超強  | 不活性、非疎水性、各アーチファクトが 0.1 ng 未満、温度上限 : >350 °C、温度を段階的に上昇させた長時間のコンディショニング、加熱前に徹底的なパージにより O <sub>2</sub> を除去 |

表 1 : 一般的な吸着剤のおもな特徴

## 2. 吸着チューブのポンプドモニタリング/ アクティブサンプリング

ポンプドモニタリングは、もっとも汎用性の高い充てんチューブのサンプリングオプションで、シングルベッドおよびマルチベッド吸着剤の両方に対応できます。室内空気に関連する多くの国際標準メソッドでも指定されています。例えば、建築材の放出試験に関する prENV 13419 および ISO DIS 16000 や、室内空気中の VOC の全般的なモニタリングに関する US EPA メソッド TO-17、ISO 16017 Pt. 1、ASTM D6196-97 に記載されています。業界標準の外径 ¼-インチ、長さ 3.5-インチのチューブを使えば、10～200 mL/min の速度範囲で効率的にサンプリングをおこなうことができます。最適な速度は 50 mL/min です<sup>3</sup>。

「汎用」チューブ – もちろん、汎用チューブというものは実際には存在しません。しかし、未同定空気のポンプドモニタリングの場合、単一のチューブに充てんする吸着剤としてもっとも有効な組み合わせは、Tenax TA を Carbopack B (Carbograph 1) でバックアップし、さらにそれを Sphaerocarb (Unicarb) または Carboxen 1000 でバックアップするというものでしょう。この組み合わせの最大の制約は、中程度の強度のカーボンブラック吸着剤が完全に不活性ではなく、化合物を含む窒素や硫黄、一部のモノテルペンといった不安定な分析対象物が分解される可能性があることです。未同定空気のモニタリングに用いられる究極の「連結」チューブは、3 つの不活性 Silcosteel チューブで構成されています。これらのチューブが、放出の生じない不活性なフィッティングにより、ひとつながりに連結されています。フロントチューブには

Tenax TA、中央のチューブには Chromosorb 106、バックチューブには Unicarb が充てんされます。こうしたチューブの組み合わせや、複数の吸着剤の組み合わせを用いる場合には、まず弱い吸着剤からサンプリングをおこなう必要があります。そうすれば、沸点の高い分析対象物は、最初に弱い吸着剤で保持および脱着されるため、その後使用する強い吸着剤と接触することはありません。

## 3. 拡散サンプリング

**アキシシャルサンブラ:**ポンプドモニタリングの場合、シングルベッド、外径 ¼-インチ、内径 5 mm のステンレスチールまたは Silcosteel 吸着剤チューブに加えて、吸着剤表面とサンプリング表面のあいだに設置する 15 mm エアギャップを用いるのが一般的です (上参照)。しかし、これらのチューブは、1979<sup>4</sup> 年から、アキシシャルフォーマットの拡散サンブラとして使用するようにも設計されています。多くの一般的な吸着剤では、これらのチューブにおける吸収率がすでに十分にバリデーションされています。拡散サンプリングを用いれば、サンプリングポンプの出費や複雑さを排し、大規模空気モニタリングを手ごるな費用でおこなうことが可能になります。拡散サンプリングレートは、サンブラ表面の濃度がゼロに保たれると仮定すれば、フィックの法則で予測されているように、大気濃度の定数関数となります (図 2)。チューブを拡散サンブラとして使用する場合、特別な拡散キャップでサンプリング側にキャップをして、非サンプリング側の密閉を保ちます。拡散キャップは、マクロ粒子がチューブ内に入るのを防ぎ、吸着表面を覆うための金網の表面を備えています。



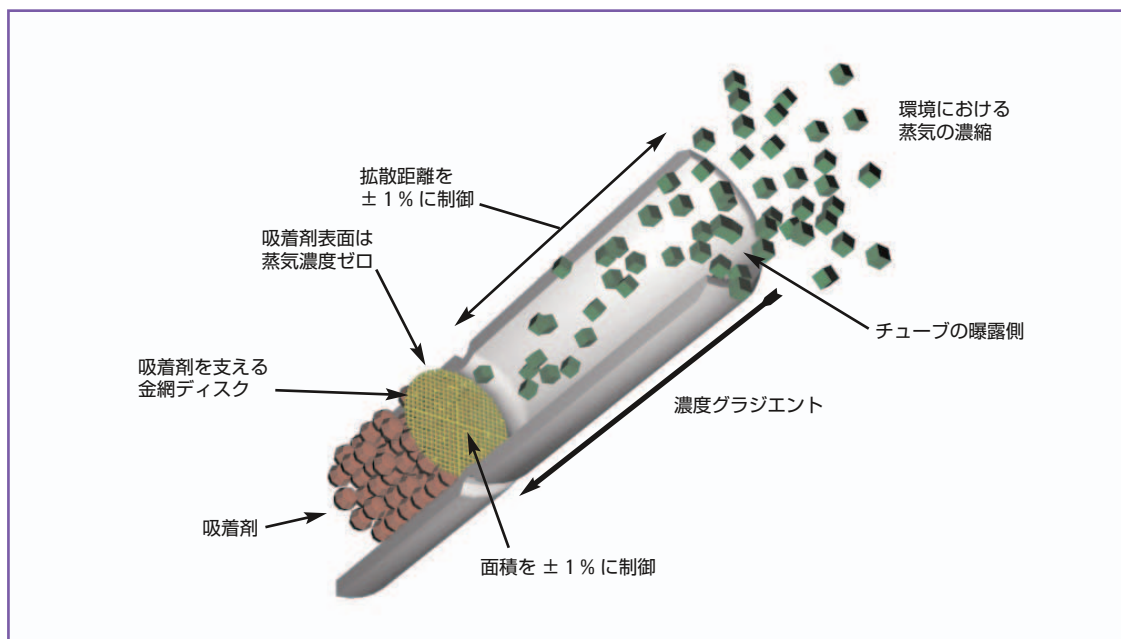


図 2: アキシアル吸着剤チューブにおける拡散サンプリング図

アキシアル拡散チューブの一般的なサンプリングレートは、2 ng/ppm/min (2 pg/ppb/min) 前後とされています。これは、0.5~1 mL/min のポンプ流速に相当します。一般的な吸着剤チューブなら、高濃度エリアの短期モニタリング (1~8 時間)、「一般的な」室内および環境大気の長期モニタリング (3 日~4 週間) の両方において、拡散モードで使うことができます。

**ラジアル拡散サンブラ**：新たに開発されたラジアル拡散サンブラは、多孔性ポリマーボディ内に設置された吸着剤サンプリングカートリッジで構成されています。これにより、サンブラの円筒状の表面全体およびその周囲でのサンプリングが可能になります (図 3)。これらの装置では、50~100 mL/min に相当する速度でサンプリングがおこなわれますが、すぐに飽和します。これらの装置を使用できるのは、30 分~6 時間程度の短期で、環境/室内レベルの濃度 (低 ppb) の空気モニタリングのみです。そのため、アキシアル拡散チューブに代わる補足的な手法として用いられます。サンプリング後、吸着剤カートリッジを多孔性ポリマーハウジングから外し、空の「キャリア」チューブに入れ、加熱脱着-GC/MS により分析します。サンプリングカートリッジは、キャリアチューブ中央に、チューブの流れを妨げるように設置します。これにより、脱着の際に気体が確実にカートリッジ本体を通過するようにします。カートリッジは、標準的な吸着剤チューブと同じく、何回でも再利用できます。

拡散サンプリングは、室内空気に関連する多くの国際標準メソッドとして指定されています。たとえば、室内空気中の VOC の全般的なモニタリングに関する prEN 13528 および ISO 16017 Pt. 2 や、ペルフルオロカーボントレーサーガスをを用いた換気試験に関するオランダ規格に記載されています<sup>5</sup>。

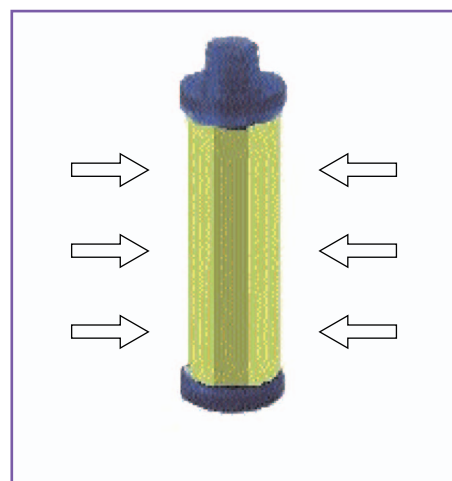


図 3: ラジアル拡散サンブラ

#### 4. 吸着剤チューブのコンディショニングと保管

吸着剤を使用する前には、高温条件下で不活性ガス流を用いて厳密にコンディショニングし、洗浄する必要があります。多孔性ポリマー吸着剤についても、多くの場合、チューブに充てんする前にあらかじめまとめてコンディショニングする必要があります。これは、最初のコンディショニングサイクルの際に、吸着剤の 10~15 % が失われる可能性があるためです。どのタイプの吸着剤でも、洗浄が必要となるケースはまれですが、チューブの洗浄を目的とするコンディショニングは、分析的加熱脱着を目的とするコンディショニングよりも、流速と温度という点でいっそう厳密におこなう必要があります。

コンディショニングおよびサンプリングを終えたチューブは、PTFE フェラルのついた長期保管用の ¼-インスクリューキャップを用いて保管します。この方法でチューブにキャップし、保管すれば、分析対象化合物の化学的活性が高くないかぎり、最長 27 か月<sup>6</sup> にわたって安定が保たれると報告されています。

#### 脱着と分析

加熱脱着および GC(/MS) 分析プロセスの最適化とバリデーションに関する推奨事項は、各種文献に記載され<sup>7</sup>、ポンブドサンプリングおよび拡散サンプリングに関する前述の多くの国際標準メソッドにも記載されています。簡単に言えば、分析的加熱脱着の温度をチューブのコンディショニングの際の温度よりも低く保ち、キャリアガス流速を 20~30 mL/min とすることが望ましいとされます。加熱前にすべての空気 (O<sub>2</sub>) をチューブからパージし、システムのフローパスを短くして不活性を保ち、均一に加熱します。加熱脱着メソッドでは、1 回の脱着で 95 % を超える回収率を容易に達成することができます。

加熱脱着 - GC(/MS) メソッドの直線性は、一般的な液体注入口を備えた GC(/MS) で得られる直線性と同程度です。一般に、TD メソッドの精度は、キャリブレーションの際に標準を吸着剤チューブに手動で導入する場合、1~2 % に制限されます。ただし、この数字は、室内空気または環境大気のサンプリングおよび分析全体の変動に比べれば、それほど大きいものではありません。たいいていの標準メソッドでは、そうした変動は 15~30 % とされています。

各種の国際標準メソッドでも求められているように、データの完全性を維持するためには、自動リークテスト機能と、分析前後に密閉できるチューブを備えた加熱脱着装置が必要です。

#### 加熱脱着における繰り返し分析への対応

溶媒抽出に比べて、感度、チューブの再利用、再現性、環境適合性といった点で大きな利点を得られることを考えると、すべての空気モニタリングアプリケーションにおいて加熱脱着 (TD) が溶媒抽出に取って代わっていない現状には、驚きさえ覚えます。一部の産業アプリケーションにおいて溶媒抽出が依然として用いられている理由は、抽出した各サンプルで複数回の分析を実施できるという点にあります。それに対して、従来の加熱脱着は 1 回限りの分析テクニックであるため、不活性ガス流中で加熱し、加熱脱着をおこなったあとは、サンプルは使用できなくなります。再分析をおこなうためのサンプルは残りません。最新の商用加熱脱着技術では、分割した流出物を定量的に再捕集して繰り返し分析に用いることで、この制約が克服されています。きわめて濃度の低い (ppt) ケースを除いたすべてのアプリケーションで、小規模なスプリットを使用することができます。また、コーティング剤や接着剤の溶媒成分を測定する場合などの一部のケースでは、最適な分析性能を得るために、大規模なスプリットが必要となることもしばしばあります。最新の商用加熱脱着装置は、定量的スプリットを用いた再捕集による繰り返し分析に対応しています。そうしたシステムでは、通常のチャコールフィルターが標準的な吸着チューブと同じ大きさに設計されており、容易に交換できるようになっています。スプリットポイントにつながるフローパスも、均一に加熱され、不活性化されています。サンプルの再捕集の際には、チャコールチューブをコンディショニング済みの吸着剤チューブに置き換えるだけですみます。再捕集チューブの始部に急勾配の温度グラジエントを適用すれば、良好な保持効率が得られます。

再捕集したサンプルについては、サードパーティのラボによる分析のために保管することも、必要に応じて同一条件または異なる条件下ですぐに再分析することも可能です。優れた精度を得ることができます (図 4)。

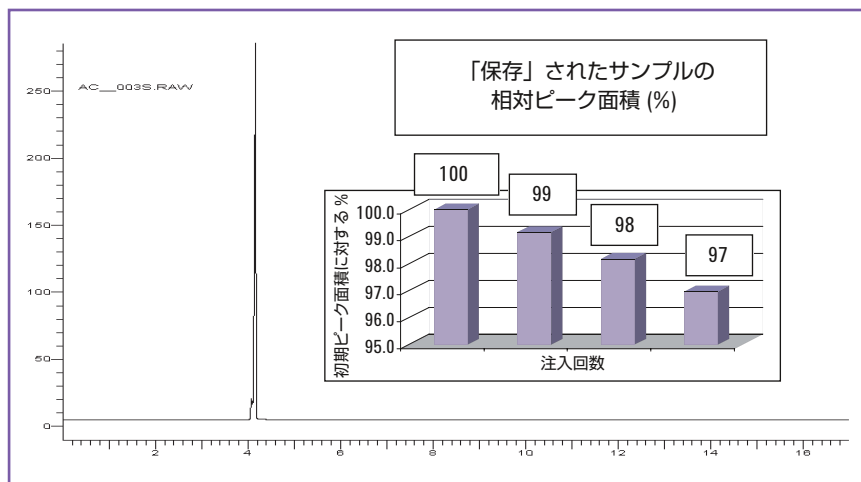


図 4：吸着したトルエンの再捕集および再分析

### 屋内外実験用放出チャンバー (FLEC)

FLEC (図 5) は、建設物や屋内で用いられるその他の材料から放出される VOC を分析するための特別なサンプリング装置です。可搬型のシンプルな物質放出チャンバーで、トランペットの開口部に似た形をしています。この装置を平面材料の表面に設置し、その表面に空気を均一に通過させます。放出ガスが 1 つまたは 2 つの吸着剤チューブに採取されます。採取されたガスは、標準的な TD-GC-MS テクニックで分析されます。

FLEC は、VOC 放出試験に関する新しい欧州基準 prENV 13419 のセクション 2 に適合しています。FLEC のアプリケーションとしては、設置済み壁紙、床板、接着剤、密封剤、塗料、コーティング剤の放出試験などがあります。

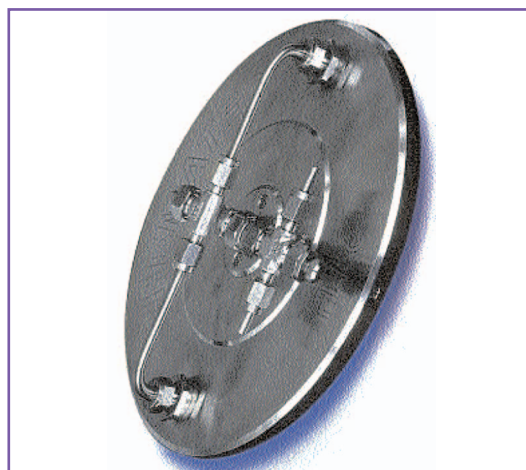


図 5：FLEC – 物質放出試験に対応できる屋内外実験用放出チャンバー

## 生物学的曝露の調査手法としての 呼気サンプリング

Bio-VOC 呼気サンブラ (図 6) は使い捨てのサンプリング装置で、呼吸終期空気サンプル 100 mL を採取し、吸着剤チューブに移すことができます<sup>8</sup>。必要に応じて、同一人物から採取した複数の呼気サンプルを、同じサンプルチューブにロードすることもできます。分析は通常、一般的な加熱脱着 - GC/MS によりおこなわれます。

Bio-VOC 呼気サンブラの室内空気関連アプリケーションとしては、慢性的な個人曝露モニタリング、地域的な放出源の近隣 (ドライクリーニング店の上階など) に住む人のモニタリングや、皮膚に吸収される化合物への曝露 (塩素濃度の高い水など) の可能性がある人のモニタリングなどがあります。呼気サンプリングは、受動喫煙および能動喫煙の研究などの、臨床研究やライフスタイル研究にも使用できます。

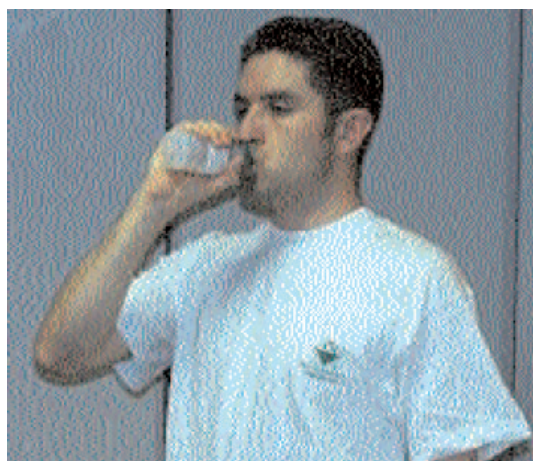


図 6: Bio-VOC 呼気サンブラを用いて採取した肺胞気による生物学的曝露のモニタリング

## 直接脱着

直接加熱脱着は、一部の比較的均質な物質の分析において、パージ&トラップや溶媒抽出の代わりとなる便利で感度の高い手法です。粉末、フィルム、繊維、顆粒、樹脂、液滴といったサンプルを計量して直接空のチューブや特別な PTFE チューブインサートに入れます。

その後、サンプルを不活性キャリアガス流中で加熱し、サンプルから揮発性物質を分離し、フォーカシングトラップへ運びます。このモードでは、加熱脱着はダイナミックヘッドスペース手順として機能します。おもに以下の 2 つの形で用いられます。

1. 残留揮発性物質の完全かつ定量的な抽出による、溶媒またはサンプルの揮発性成分の測定 - このアプローチに適した物質例: 印刷ポリマー / 紙、水性塗料、ニス塗り板、接着剤など。
2. においまたは香料のキャラクタライゼーションにおける揮発性成分の典型的なフィンガープリントまたはプロフィールの脱着 - 家庭用洗剤など。

多くの品質管理およびトラブルシューティングアプリケーションでは、直接加熱脱着により、従来のサンプル前処理を数時間単位で短縮することができます。多くの場合、3 ウェイ分離が可能です。分析システムの汚染を防ぐために、固体はサンプルチューブ内に残されます。また、フォーカシングプロセスの際に、水やエタノールといった不要な干渉が排除されます。これにより、ターゲット有機物のみがフォーカシングトラップで採取され、最終的にアナライザに送られます。

サンプルを入れる空のチューブを 2 つのガラスウールプラグで補強したり、PTFE ライナなどの不活性チューブインサートに設置したりすれば、チューブ内表面の汚染を防ぐことができます。完全な定量的抽出が必要な場合は、フィルム、粉末、顆粒、液滴、繊維などのように、表面積対質量比が比較的大きいサンプルである必要があります。樹脂の場合は、PTFE インサートの内側かガラスファイバー「ボート」に塗布して、チューブ内部の汚染を防ぐ必要があります。同様に、液体 (エマルジョン、溶液など) についても、PTFE ライナ内のガラスウールプラグ上に液滴として導入することができます。注意すべき点は 2 つです。1 つは、サンプルがチューブをつまらせないようにすることです。つまりが生じると、ガス流が遮断され、完全な加熱脱着ができなくなります。また、サンプルを分解温度以上に加熱しないように注意する必要があります。直接 TD-GC-MS による塗料分析例を図 7 に示しています。

## ラボ外の分析

一部のケースでは、ラボ内の装置や測定では、室内空気アプリケーションで求められるスピードや納期を得られないことがあります。GC(/MS) はおもにラボベースの技術です。また、サンプルに関するきわめて包括的なデータが得られるものの、各サンプルの分析には長い時間がかかり、分析操作や結果のバリデーションには、通常は経験豊富な技術者が必要とされます。いくつかのケースでは、TD-GC-MS で得られるデータの量そのものが、分析を複雑にすることもあります。特に、主要なおい成分がアルコールなどの高濃度成分に覆い隠される香料



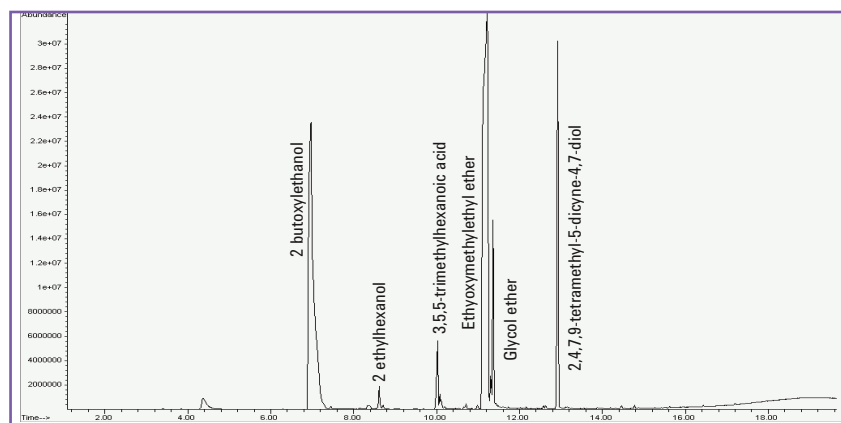


図7：塗料の(半)揮発性有機物の直接脱着

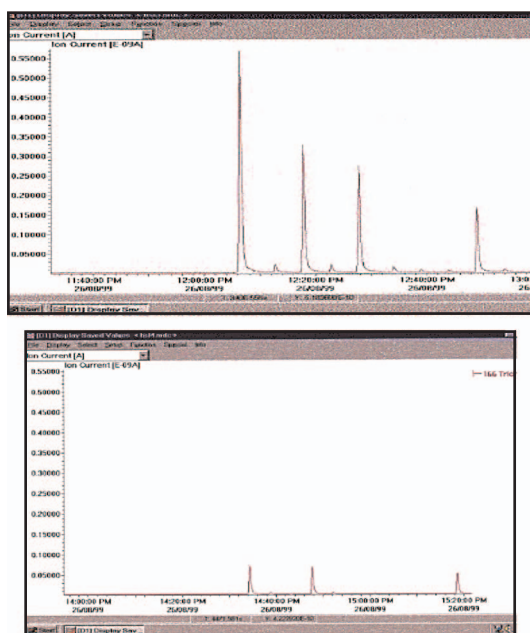


図8：トリクロロエチレンの体内負荷量の経時的減少

モニタリングなどでは、そうした傾向が強くなります。

そうした状況では、ガスや空気ストリームのオンラインサンプリングと直接リードアウト装置(プロセスMS、MS-センサー、「E ノーズ」センサーなど)を組み合わせたリアルタイムシステムが適していることがあります。オンライン加熱脱着を用いれば、分析感度を高め、水や溶媒などの高濃度干渉を選択的に排除することで、E ノーズやプロセスMSといったリアルタイム検出器の性能を大幅に高めることが可能です。

この例を図8および9に示しています。図8は、ドライク

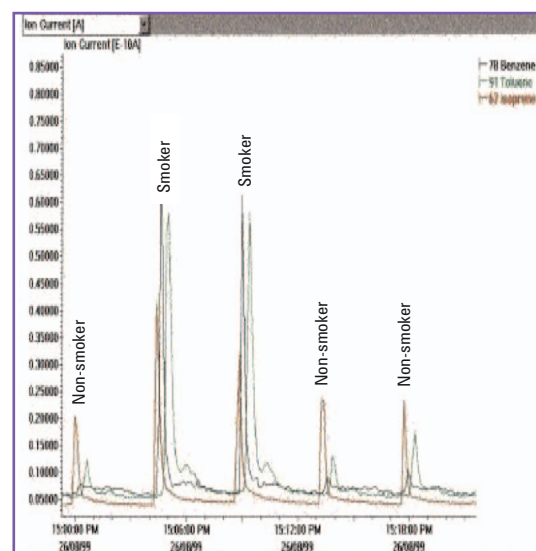


図9：5人の呼気(喫煙者2人、非喫煙者3人)におけるベンゼン、トルエン、イソプレンのモニタリング

リーニング用化学物質への急性曝露後、ある人のトリクロロエチレンの体内負荷量が経時的に減少していくようすを示しています。

この例では、Bio-VOC 呼気サンブラで採取した呼気サンプルを、脱着装置のフォーカシングトラップに直接導入しました。分析には、トリクロロエチレンの主要質量をターゲットとする直接リードアウトMSを使用しました。図9は、5人の呼気を分析した結果を示しています。うち2人は喫煙者、3人は非喫煙者で、それぞれ同じ方法で採取および分析しました。この例では、プロセスMSを使用し、ヒトの呼気の主要マーカーであるベンゼン、置換芳香族化合物、イソプレンをモニタリングするように

調整しました。喫煙者のベンゼンと置換芳香族化合物の濃度は 20 ppb 程度で、非喫煙者の呼気と比べて著しく高くなっています。

通常、リアルタイム技術にもっとも適しているのは、干渉要因の数や質が十分に把握されているサンプルです。したがって、各種産業の重要拠点や特定の室内空気のルーチンモニタリングに適しているといえます。ただし、特徴が把握されていない空気の汎用環境スクリーニングでの使用は適していません。

適用可能な場合、リアルタイムシステムを用いれば、5 分おきの低 ppb レベルの測定や、無人分析、リモート操作が可能になります。

すでに述べたように、最先端のオンライン加熱脱着技術では、2 つまたは 3 つの測定システムを並行して使用することができます。したがって、リアルタイム検出器と従来の GC/MS の両方を用いて、単一のサンプルからデータを採取することも可能です。これにより、リアルタイム測定メソッドの開発とバリデーションがスピードアップします。

### **室内空気モニタリングにおける加熱脱着**

### **アプリケーションのまとめ**

加熱脱着メソッドは、幅広い室内空気関連アプリケーションで優れた感度と堅牢性が得られることが実証されています。ここでは、メソッドの最適化に影響を与える要素を説明し、室内空気に関連する主要アプリケーションを紹介してきました。そうしたアプリケーションやその他の関連 TD アプリケーションを、おもな参考文献とともに以下にまとめています。

- 建築材および家具から放出される VOC の分析<sup>9,10</sup>
- 室内空気プロファイリング<sup>11</sup>
- 換気試験<sup>5</sup>
- 材料の VOC 成分<sup>12</sup>
- VOCプロファイリングによる室内のかび/菌汚染の特定<sup>13</sup>
- 生物学的曝露試験<sup>14</sup>
- 日内変動研究におけるリアルタイム空気プロファイリング<sup>15</sup>
- 材料燃焼で生じる蒸気の分析<sup>16</sup>
- 半導体クリーンルーム加工施設における高沸点汚染物質の気相濃度のモニタリング<sup>17</sup>

## 参考文献

1. ASTM; D6399-99a. Standard guide for selecting instruments and methods for measuring air quality in aircraft cabins.
2. Coutant, R. W. and McClenny, W. A. Competitive adsorption effects and the stability of VOC and PVOC in canisters. Proceedings of 1991 USEPA/AWMA International Symposium: Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, Vol 1, pp 382-388, (1991).
3. Brown, R. H. and Purnell, C. J. (1979) Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube. *J. of Chrom.* **178**: 79-90.
4. Brown, R. H., Charlton, J., Saunders, K. J. (1981) The development of an improved diffusive sampler. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **42**: 865-869.
5. HJTh Bloemen *et al.* Ventilation rate and exchange of air in dwellings Netherlands Nat' l Inst. for Public Health and Environmental Hygiene, with RIVM. 1992 Report.
6. Lindquist, F. and Bakkeren, H. Stability of chlorinated hydrocarbons on Tenax. CEC commissioned report from TNO, the Netherlands, Rpt. No. R90/268, (1990)
7. Woolfenden, E. A. (1997) Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *Journal of Air & Waste Mngmnt Assoc.* **47**: 20-36.
8. Wilson, H. K. and Monster, A. C. (1999) New technologies in the use of exhaled breath analysis for biological monitoring. *Occup Environ. Med.* **56**: 753-757.
9. Wolkoff, P. (1996) An emission cell for measurement of volatile organic compounds emitted from building materials for indoor use – the field and laboratory emission cell FLEC. *Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft* **56**: 151-157.
10. Jensen, B., Wolkoff, P., Wilkins, C. K. and Clausen, P. A. (1995) Characterization of linoleum. Part 1. Measurement of VOC by use of FLEC Indoor Air **5**: 38-43.
11. Brown, V. M., Crump, D. R., Gardiner, D. and Yu, C. W. F. (1993) Long term diffusive sampling of volatile organic compounds in indoor air. *Environmental Technology* **14**: 771- 777.
12. Monitoring materials and processes for trace level VOCs. Markes International Ltd. Thermal Desorption Technical Support Note 9.
13. Bjurman, J. and Kristensson, J. (1992) Volatile production by *Aspergillus versicolor* as a possible cause of odor in houses affected by fungi. *Mycopathologia* **118**: 173-178.
14. Wilson, H.K. (1985) Breath analysis. Physiological basis and sampling techniques. *Scand. J. Work. Env. Health* **12**: 174-192.
15. US EPA, Office of Air Quality Planning and Standards. Enhanced ozone monitoring network design and siting criteria guidance document. EPA – 450/4-91-033, (1991).
16. Jones, G. P. Evaluation of a fully automated thermal desorption device for the headspace screening of fire debris. *Science Miscellany & Forensic Fillips* pp 141-148.
17. ASTM F1982-99 Standard Test Methods for analyzing organic contaminants on silicon wafer surfaces by thermal desorption gas chromatography.

各アプリケーションは記載された分析条件下で実施されたものです。異なる条件下での分析や、適合しないサンプルマトリックスを用いた分析は、記載された性能に影響を与えることがあります。

## 詳細

本書に記載されたデータは典型的な結果です。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト ([www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)) をご覧ください。

## [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

Agilent Technologies

Published July 23, 2013

5991-2827JAJP