

標準GB/T 37884-2019を参照した 加熱脱離GCMS法による塗料中VOCsの測定

長尾 優*1、Hu Hui*2

*1：株式会社島津製作所、*2：島津企業管理（中国）有限公司

ユーザーベネフィット

- ◆ 加熱脱着前処理装置TD-30Rを用いることで、簡便な操作で塗料中のVOCを測定できます。
- ◆ 試料を正確に脱離させることで、再現性や直線性の良い結果が得られます。
- ◆ 加熱脱着試料は合計120本搭載できるため、多検体を一斉に精度よく分析できます。

■はじめに

現在、塗料は装飾や機能性材料として、工業製品や生活用品など、広範囲に利用されています。一方、人々の環境保護と健康意識の高まりに伴い、塗料の安全な使用について関心が集まっています。塗料中の有害物質は、原材料や生産加工における化学処理の工程で混入します。その中でも揮発性有機化合物（VOCs）は、製品表面から揮発し、毒性、刺激性、発がん性を示したり、体に不快な反応を引き起こすことにより、健康へ大きな影響を与えます。

近年、中国では大気汚染防止の政策を強化し、塗料中のVOCsの含有量などに厳格な限度基準を示しており、中国向けに輸出製品を生産する企業は対応を求められています。

本稿では、中国の国家基準であるGB/T 37884-2019「塗料中の揮発性有機化合物の排出量の測定」を参考にし、加熱脱着装置TD-30Rとガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2020 NXを用いて、塗料中のVOCsを測定した例をご紹介します。

■分析条件

表1に、本稿で使用した装置構成および分析条件を示しました。

表1 装置構成と分析条件

Autosampler	: TD-30R
Instrument	: GCMS-QP2020 NX
[TD-30R]	
Tube desorb temp.	: 300 °C (10 min)
Tube desorb flow	: 60 mL/min
Second trap	: Tenax™ TA
Second trap cooling temp.	: -20 °C
Second trap desorb temp.	: 300 °C (10 min)
Joint temp.	: 300 °C
Valve temp.	: 300 °C
Transfer line temp.	: 300 °C
[GCMS]	
Flow control mode	: Pressure (80 kPa)
Injection mode	: Split (split ratio 20)
Carrier gas	: He
Purge flow rate	: 10 mL/min
Column	: SH-Rtx™-624 Sil MS (60 m × 0.32 mm I.D., 1.8 μm)
Column temp. program	: 40 °C → 10 °C/min → 180 °C → 40 °C/min → 230 °C (10.75 min)
Interface temp.	: 240 °C
Ion source temp.	: 230 °C
Acquisition mode	: Scan
<i>m/z</i> range	: 33~450 amu
Event time	: 0.3 min

■標準試料の分析

10 μLシリンジを用いて、16種VOCs混合標準液を、添加量が20、40、100、200、400 ngとなるよう、捕集チューブ（充填剤：Tenax TA）に添加しました。このチューブを分析し、得られたTICクロマトグラムを図1に、各化合物の寄与率を表2に、代表的な化合物の検量線を図2に示しました。すべての化合物で良好な直線性が確認できました。

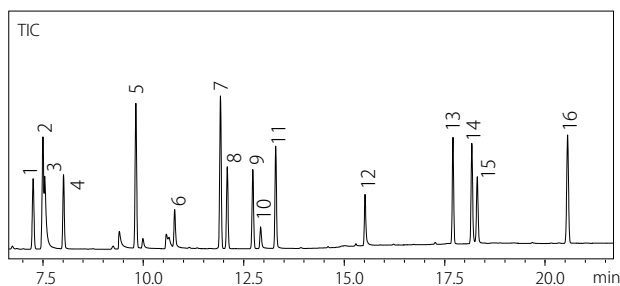


図1 16種VOCs混合標準（100 ng）のTICクロマトグラム

表2 16種VOCs混合標準試料の保持時間と寄与率R²

No.	Compound	R.T. (min)	Quantifying (<i>m/z</i>)	Qualifier (<i>m/z</i>)	R ²
1	<i>i</i> -Butanol	7.258	43	41, 42	0.998
2	Benzene	7.502	78	77, 52	0.998
3	Triethylamine	7.635	86	58, 101	0.999
4	<i>n</i> -Butanol	8.014	56	41, 43	0.999
5	Toluene	9.814	91	92, 65	0.998
6	1, 2-Propanediol	10.780	45	43, 44	0.999
7	Ethyl benzene	11.919	91	106, 65	0.998
8	<i>m, p</i> -Xylene	12.090	106	91, 105	0.999
9	<i>o</i> -Xylene	12.730	91	106, 105	0.999
10	1, 3-Propanediol	12.935	57	58, 45	0.999
11	2-Butoxy ethanol	13.300	57	45, 41	0.999
12	Diethylene glycol	15.517	45	75, 76	0.999
13	2-(2-Ethoxyethoxy) ethyl acetate	17.706	43	87, 85	0.998
14	Diethylene glycol monobutyl ether	18.175	45	57, 41	0.999
15	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	18.320	56	43, 41	0.999
16	Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate	20.570	57	43, 87	0.999

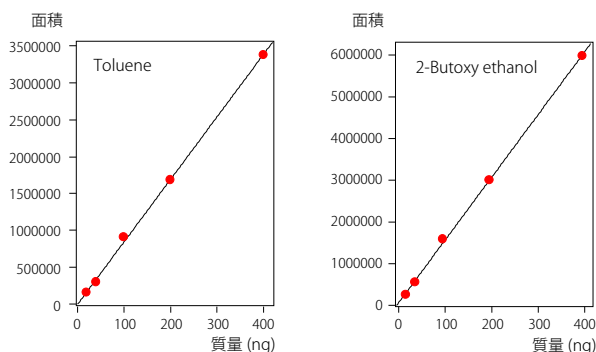


図2 Tolueneと2-Butoxy ethanolの検量線

また、添加量20 ngの標準試料の連続6回分析における再現性を表3に示しました。すべての化合物でRSD8%以下の良好な再現性が得られました。

表3 16種VOCs混合標準試料 (20 ng) の平均面積値と再現性 (n=6)

No.	Compound	平均面積値	再現性 RSD(%)
1	<i>i</i> -Butanol	167782	1.48
2	Benzene	483894	1.20
3	Triethylamine	313300	3.45
4	<i>n</i> -Butanol	154074	2.61
5	Toluene	480977	1.02
6	1, 2-Propanediol	158781	3.86
7	Ethyl benzene	521713	1.18
8	<i>m, p</i> -Xylene	231800	3.61
9	<i>o</i> -Xylene	224712	1.58
10	1, 3-Propanediol	18106	7.79
11	2-Butoxy ethanol	249935	2.35
12	Diethylene glycol	136810	3.84
13	2-(2-Ethoxyethoxy) ethyl acetate	197057	1.91
14	Diethylene glycol monobutyl ether	150222	1.37
15	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentenediol	49058	4.87
16	Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate	172366	2.13

表4 16種VOCsのサンプル定量値と20 ngの添加回収率
N.D.は未検出成分

No.	Compound	サンプル定量値 (ng)	添加回収率 平均値 %
1	<i>i</i> -Butanol	N.D.	87.9
2	Benzene	N.D.	91.1
3	Triethylamine	N.D.	92.5
4	<i>n</i> -Butanol	1.3×10 ³	123
5	Toluene	4.4	97.4
6	1, 2-Propanediol	N.D.	120
7	Ethyl benzene	1.7	98.1
8	<i>m, p</i> -Xylene	5.5	92.3
9	<i>o</i> -Xylene	2.7	94.4
10	1, 3-Propanediol	N.D.	99.9
11	2-Butoxy ethanol	11	100
12	Diethylene glycol	N.D.	128
13	2-(2-Ethoxyethoxy) ethyl acetate	N.D.	92.4
14	Diethylene glycol monobutyl ether	N.D.	121
15	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentenediol	N.D.	130
16	Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate	N.D.	104

■まとめ

熱脱着装置TD-30Rとガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2020 NXを用いて、標準GB/T 37884-2019を参考に、塗料中の16種VOCsを測定しました。

全ての化合物において、20-400 ngの捕集量範囲で検量線の寄与率R²は0.99以上でした。添加量20 ngのVOCs混合標準試料を連続6回分析し、再現性 (RSD) は8%以下と良好でした。サンプルの測定を用いて添加回収率を算出したところ、各成分の回収率は87~130%でした。

TD-30Rを用いることで、非常に精度よく、簡便に塗料中のVOCを測定することが可能です。また検体を120本搭載でき、一斉に多量のサンプルを分析することができます。

本稿は、2020年に島津中国にて発行された内容です (GCM-345)。

■サンプルの測定と添加回収率

一定の温度、湿度条件において、市販の塗料サンプルをポリフッ化エチレン (PVF) の袋に入れ、窒素を適量充填しました。この袋をオープンで加熱し塗料中のVOCsを揮発させ、4本の捕集チューブに同じ体積の気体をポンプにて捕集しました。このうち、1つをサンプルとし、他の3つは混合標準液 (各成分20 ng) を添加し、標準添加試料としました。表4にサンプルの濃度および添加回収率の平均値をまとめました。

GCMS-QPIは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

Tenaxは、Buchem B.V.の登録商標です。

Rtxは、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。