

Application Data Sheet

No.137

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

TD-30によるVDA278に準拠した自動車内装材から放散するVOC及びSVOCの分析

Analysis of VOC and SVOC emissions from car trim according to VDA278 by using TD-30

近年、車室内の有機化合物の低減に対する取り組みが進められており、ドイツでは自動車内装材から発生する揮発性有機化合物(VOC)や中揮発性有機化合物(SVOC)を分析するための規格VDA278が作成されています。VDA278は測定試料をTD用ガラス管に添加し、VOC(C20まで)とSVOC(C32まで)をそれぞれ異なる温度で加熱し、発生したガスをGC-MSに導入します。自動車内装材中のVOCやSVOCを簡便かつ迅速に分析することが可能ですが、ガスを直接導入するため、SVOCが高濃度で含有されていた場合にキャリーオーバーの注意が必要です。

TD-30はサンプルラインを不活性かつ最短に設計しており、また、最大で300℃まで加熱できるため、SVOCのキャリーオーバーを低減できます。本検討ではTD-30を使用してVDA278に準拠した自動車内装材のVOC及びSVOCの分析を試みました。

実験

自動車内装材(ゴム、プラスチック、皮革)を細断し、TD用ガラス管(SHIMADZU)に約30 mg充填しました。ガラス管の両端は5 mgの石英ウールで固定し、VOCは90℃で30分間、SVOCは120℃で60分間加熱して、発生したガスをGC-MSに導入しました。導入した試料はGC-MSのScanモードで分析しました。分析条件の詳細をTable 1に、分析試料をFig. 1に示します。

Table 1 分析条件

[装置構成]		GCMS-QP®2020	
GC-MS:		TD-30R	
試料導入装置:		GCMSsolution® Ver.4.45	
ワークステーション(GCMS-QP2020):		TD-30制御ソフト	
ワークステーション(TD-30R):		SH-Rxi®-5SII MS (60 m x 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm) (島津ジーエルシー、P/N 227-36036-02)	
カラム:			
[TD-30]		[GC]	
チューブデソープ温度*:	90 °Cで30 min. (VOC) 120 °Cで60 min. (SVOC)	制御モード:	圧力
チューブデソープ流量:	60 mL/min	圧力:	200 kPa
トラップ冷却温度:	-20 °C	注入モード:	スプリット 1 : 100 (カラム流量 1.99 mL/min.)
トラップデソープ温度:	280 °Cで10 min.	カラムオープン温度:	40 °C (3 min) – (10 °C/min) – 300 °C(13.5 min)
ジョイント温度:	280 °C	[MS]	
バルブ温度:	250 °C	イオン源温度:	200 °C
トランスファライン温度:	280 °C	インタフェース温度:	250 °C
		測定モード:	Scan測定
		Scan質量範囲:	m/z 35-400
		Scanイベント時間:	0.5 sec.
		Scanスピード:	769 u/sec.

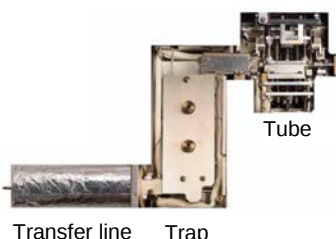
*回収率の確認の際はチューブデソープ温度を280℃ (5 min.)に設定しました。

①試料を直接加熱可能な
水平なサンプルトレイ

②不活性で最短に設計された加熱可能な
サンプルライン



試料をガラス管に直接添加する場合は、ガラス管を水平に維持しなければウールや試料の落下によってコンタミネーションが生じます。TD-30のサンプルトレイはガラス管を水平に格納できるため、コンタミネーションの心配がありません。



TD-30のサンプルラインはGCの試料気化室など不要な部分と接続しない最短の構造です。また、サンプルラインの全ての部分を300 °C以上に加熱できるため、SVOCなど沸点の高い化合物を分析してもキャリーオーバーの心配がありません。

Fig. 1 分析試料と自動車内装材分析時のTD-30の特長

分析結果

検量線と回収率の評価結果

検量線用の標準試料はToluene、n-HexadecaneをMethanolで希釈し、それぞれ濃度0.5 µg/µlに調製しました。試料をTenax® TA 捕集管に4 uL添加して分析し、レスポンスファクターを計算しました。レスポンスファクターは自動車内装材中の化合物の定量値の計算に使用しました。下記に計算式を示します。

また、分析系の回収率を評価するため、代表的なVOCs(濃度約0.11 ug/uL)の標準試料を調製し、Tenax® TA 捕集管に4 uL添加して分析しました。レスポンスファクターから回収率を計算したところ、何れの化合物も70 - 110 %に収まっており、良好な回収率が得られました。

$$R_f = \frac{\mu\text{g Toluene (C16)}}{\text{Peak area}} \times 1000000$$

式1. レスポンスファクター(R_f)の計算式

$$\text{Emission } [\mu\text{g/g}] = R_f(\text{Toluene, C16}) \times \frac{\text{Peak area [count]}}{1000 \times \text{sample weight [mg]}}$$

式2. 自動車内装材から発生した化合物の
定量値(Emission[µg/g])の計算式

Table 2 代表的なVOCsの回収率

化合物名	回収率(%)
Benzene	106.53
Toluene	93.49
p-Xylene	99.91
o-Xylene	75.38
2-Ethyl-1-hexanol	101.26
2,6-Dimethylphenol	94.19
Dicyclohexylamine	89.15

自動車内装材の分析結果

ゴム、プラスチック、皮革試料から発生した化合物の定量値(µg/g)をTable 3に示します。皮革試料から高濃度のBis(2-ethylhexyl) phthalate (濃度333.28 µg/g)が検出されました。皮革試料を分析した直後にBlank試料を分析したところ、キャリアオーバーは0.05 %未満であり、良好な結果が得られました。

Table 3 自動車内装材から発生した化合物の定量値一覧

化合物名	VOC			SVOC		
	ゴム	プラスチック	皮革	ゴム	プラスチック	皮革
C8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Toluene	0.35	0.54	0.53	0.31	0.44	0.24
C9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
C11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31
1,3-Dichlorobenzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
2-Propyl-1-pentanol	0.36	0.52	0.73	0.11	0.18	0.78
C12	0.00	0.00	0.17	0.00	0.03	0.06
Nonanal	0.00	0.00	0.43	0.09	0.06	0.87
C13	0.20	0.14	0.26	0.09	0.13	0.13
C15	0.14	0.12	0.36	0.13	0.16	0.14
C16	0.31	0.00	0.60	0.42	0.16	0.86
C18	0.14	0.00	0.73	0.39	0.00	2.02
C19	0.00	0.00	0.30	0.39	0.00	1.37
Dibutyl phthalate	0.00	0.00	2.92	0.00	0.00	17.53
C20	0.00	0.00	0.18	0.14	0.00	1.28
C22	0.00	1.09	0.17	0.00	0.00	0.82
C23	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.82
C25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	0.41	1.60	33.67	0.00	0.00	333.28

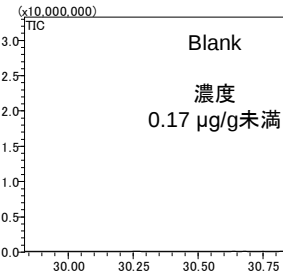
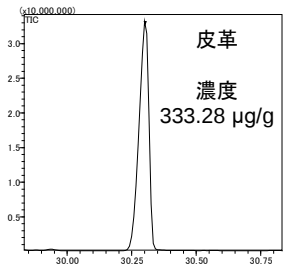


Fig.2 皮革、Blank試料中のBis(2-ethylhexyl) phthalate のクロマトグラム

GCMS-TQ、GCMSsolutionは、株式会社島津製作所の登録商標です。
Rxiは、Restek Corporationの登録商標です。
Tenaxは、Buchem B.V.の登録商標です。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。
掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。
本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。