

Application News

GC-MS TD-30R / GCMS-QP™2050

GCMS-QP2050によるVDA278に準拠した自動車内装材から放散するVOCおよびSVOCの分析

東 祐衣、白井 慧、高倉 誠人

ユーザーベネフィット

- ◆ GCMS-QP2050は、新型インターフェースにより高沸点成分でも良好なピーク形状と感度を得ることができます。
- ◆ サーマルデソープションシステムTD-30Rと組み合わせることでVDA278に準拠した分析が可能です。
- ◆ TVOC計算ツールにより、簡単にVDA278に従った定量値（トルエン換算値、ヘキサデカン換算値）の算出が可能です。

■はじめに

近年、車室内の発生ガス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であるVDA278が作成されています。VDA278は測定試料となる自動車内装材をTD用ガラス管チューブに充填し、TDで加熱することで、試料から発生したVOC（C25まで）やSVOC（C14-C32）をGC-MSに導入し分析します。このように自動車内装材中のVOCやSVOCを簡便かつ迅速に分析することが可能ですが、固体サンプルの直接加熱により高沸点化合物も同時に装置に導入されるため、MS部の汚染が問題になっていました。

図1に示すGCMS-QP2050は汚れに強い新型イオン光学系を搭載しており、MS部の汚染を極限まで低減することが可能です。また、新型インターフェースの搭載により従来吸着を起こしやすかった化合物であっても良好なピーク形状と感度を得ることができるため、高沸点化合物を含むSVOCの分析にも最適です。

本稿ではGCMS-QP2050とNexis™ GC-2030、サーマルデソープションシステムTD-30Rを組み合わせることで、VDA278に準拠した自動車内装材中のVOCおよびSVOCの分析を試みました。

■高沸点成分分析に適したGCMS-QP2050

GCMS-QP2050では、図2に示す通りコールドスポットの生成を抑制する新型インターフェースを搭載しており、吸着を起こしやすい化合物であっても、良好なピーク形状と感度を得ることができます。今回SVOCの分析ではDotriacontane（C32）までの保持時間の化合物を分析する必要がありますが、図3に示す通りDotriacontane（C32）に加え、さらに沸点の高いTritriacontane（C33）も良好なピーク形状を示しました。

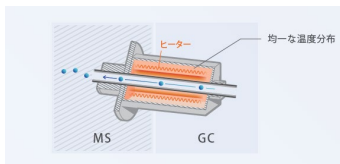


図2 新型インターフェースの模式図

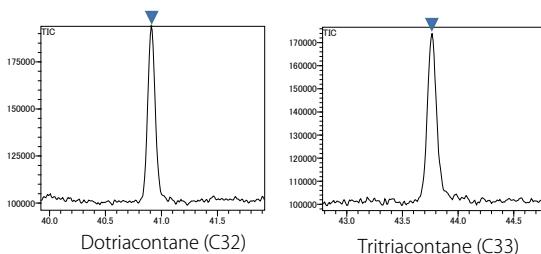


図3 高沸点化合物のTICクロマトグラム



図1 GCMS-QP™2050とNexis™ GC2030、TD-30R

■装置構成と分析条件

分析条件の詳細を表1に示します。チューブの加熱温度は、検量線もしくはコントロール用の標準試料測定時は280℃（5 min）、実試料の測定ではVOCは分析時は90℃（30 min）、SVOC分析時は120℃（60 min）に設定しました。

表1 分析条件

GC Model	: Nexis GC-2030
MS Model	: GCMS-QP2050 Entry
Autosampler	: TD-30R
[TD-30R]	
Tube desorb temp.	
Standard	: 280 °C (5 min)
VOC	: 90 °C (30 min)
SVOC	: 120 °C (60 min)
Tube desorb flow	: 60 mL/min
Trap cooling temp.	: -20 °C
Trap desorb temp.	: 280 °C (10 min)
Joint temp.	: 280 °C
Valve temp.	: 250 °C
Transfer line temp.	: 280 °C
[GC]	
Injection mode	: スプリット
Split ratio(0 min-3 min)	: 100
Carrier gas save mode	: ON (分析開始3 min後以降はSplit Ratio 20)
Carrier gas	: He
Carrier gas control	: 圧力 (200 kPa)
Column	: SH-I-5Sil MS (P/N 227-36036-02) (60 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
Column temp.	: 40 °C (3 min) – 10 °C/min – 300 °C (13.5 min)
[MS]	
TMP evacuation rate	: 60 L/sec
Ion source temp.	: 230 °C
Interface temp.	: 300 °C
Acquisition mode	: Scan
Event time	: 0.3 秒
m/z range	: 35-400

■ 検量線用試料とコントロール試料の分析

検量線用の標準試料は、Tolueneおよびn-HexadecaneをMethanolで濃度0.5 µg/µLに調製し、Tenax TA 捕集管に4 µL添加して分析しました。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 µg/µL）の標準試料をコントロール試料として調製し、Tenax TA 捕集管に4 µL添加して分析しました。検量線用の標準試料の測定結果と式1からTolueneとn-Hexadecaneのレスポンスファクターをそれぞれ算出しました。Tolueneのレスポンスファクターからコントロール試料の回収率を計算したところ、表1に示す通りいずれの化合物も60-140 %、Tolueneは80-120 %に収まっており、良好な回収率が得られました。(表2)検量線用標準試料とコントロール試料のTICクロマトグラムを図4、5に示します。

$$R_f = \frac{\mu\text{g (Toluene, C16)}}{\text{Peak area}} \times 1,000,000$$

式1 レスポンスファクター(R_f)の計算式

表2コントロール試料の回収率

化合物	面積値	回収率 (%)
Benzene	1,046,011	93%
n-Heptane	818,314	73%
Toluene	1,315,440	117%
n-Octane	1,006,139	90%
p-Xylene	861,971	77%
o-Xylene	865,129	77%
n-Nonane	709,422	63%
n-Decane	783,710	70%
2-Ethylhexanol-1	1,134,868	101%
n-Undecane	842,626	75%
2,6-Dimethylphenol	1,180,647	105%
n-Dodecane	907,103	81%
n-Tridecane	897,343	80%
n-Tetradecane	913,958	81%
Dicyclohexylamine	882,875	79%
n-Pentadecane	980,758	87%
n-Hexadecane	1,056,643	94%
Di-(2-ethylhexyl)-adipate	1,534,123	137%

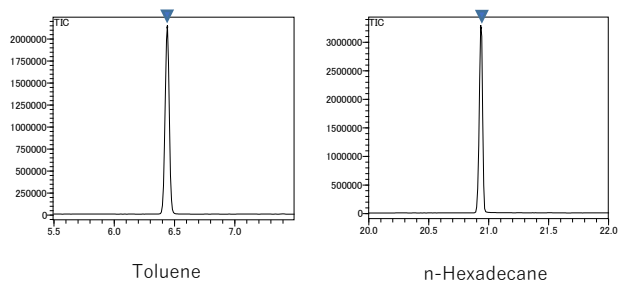


図4 検量線用試料のTICクロマトグラム

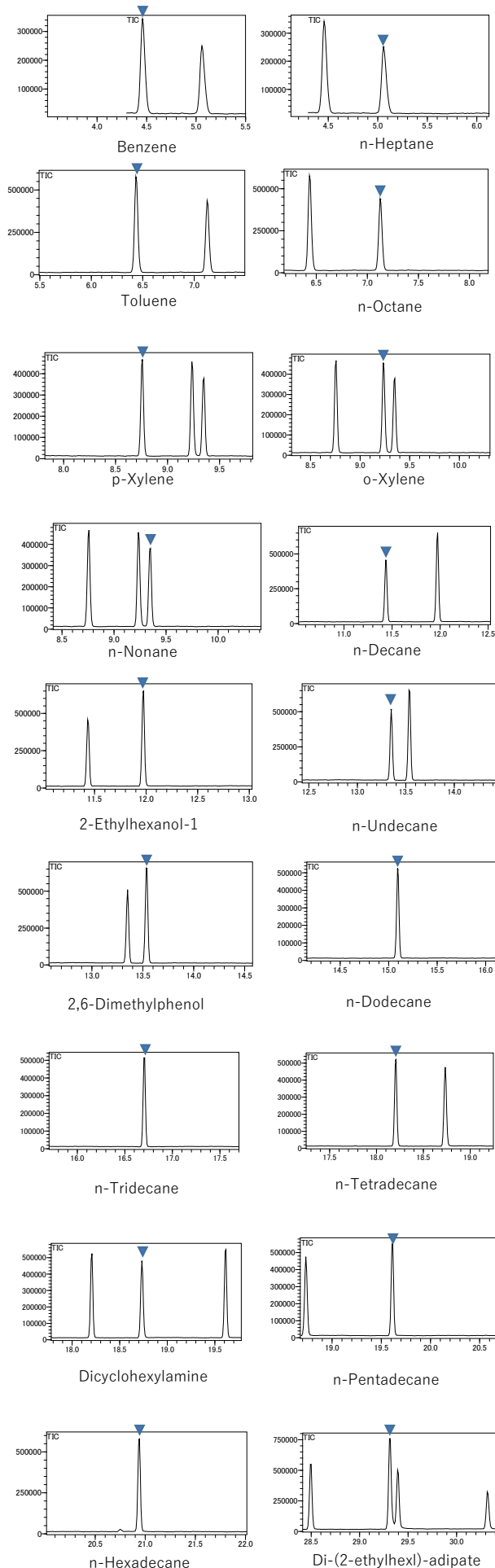


図5 コントロール試料のTICクロマトグラム

■ トルエン・ヘキサデカン換算用ツール (TVOC計算ツール)

VDA278においては、実試料測定の際にVOC (-C25まで)はトルエン換算で定量値を算出し、SVOC (C14-C32)はヘキサデカン換算で算出します。

図6に示す「TVOC計算ツール」を用いると、検出した化合物情報をインポートするだけで、換算定量値の算出とレポート出力まで自動で行うことができます。

【VDA278の定量値の算出方法】

VOC (保持時間の最初-C25まで) : トルエン換算で算出

SVOC (C14-C32まで) : ヘキサデカン換算で算出

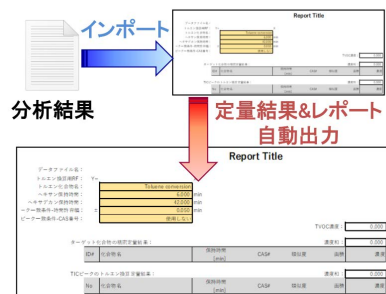


図6 TVOC計算ツール

■ 自動車内装材の分析

自動車内装材(革)を細断し、TD用ガラス管チューブに約11 mg充填しました。ガラス管チューブの両端は5 mgの石英ウールで固定し、VOC分析時は90℃で30分間、SVOC分析時は120℃で60分間加熱して、発生したガスをGC-MSのScanモードで測定しました。革から発生したVOCのTICクロマトグラムを図7に、SVOCのTICクロマトグラムを図8に示します。次に化合物の検出結果をTVOC計算ツールに読み込み、VOCの定量値(μg/g)とSVOCの定量値(μg/g)を算出しました(図9、図10)。

TVOC計算ツールを使用することで以下に示す式2を用いたマニュアル計算の手間を省略することが可能です。またそのままレポートとしても使用可能です。詳細はTVOC計算ツールのマニュアルを参照ください。

$$\text{Emission}[\mu\text{g/g}] = R_f(\text{Toluene, C16}) \times \frac{\text{Peak area}[\text{count}]}{1,000 \times \text{sample weight}[\text{mg}]}$$

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

*事前にLabSolutions™ GCMSのバッチファイル内で、“サンプル量”の項目に実サンプルのサンプル量(mg)、“希釈率”の項目に0.001を設定して分析してください。

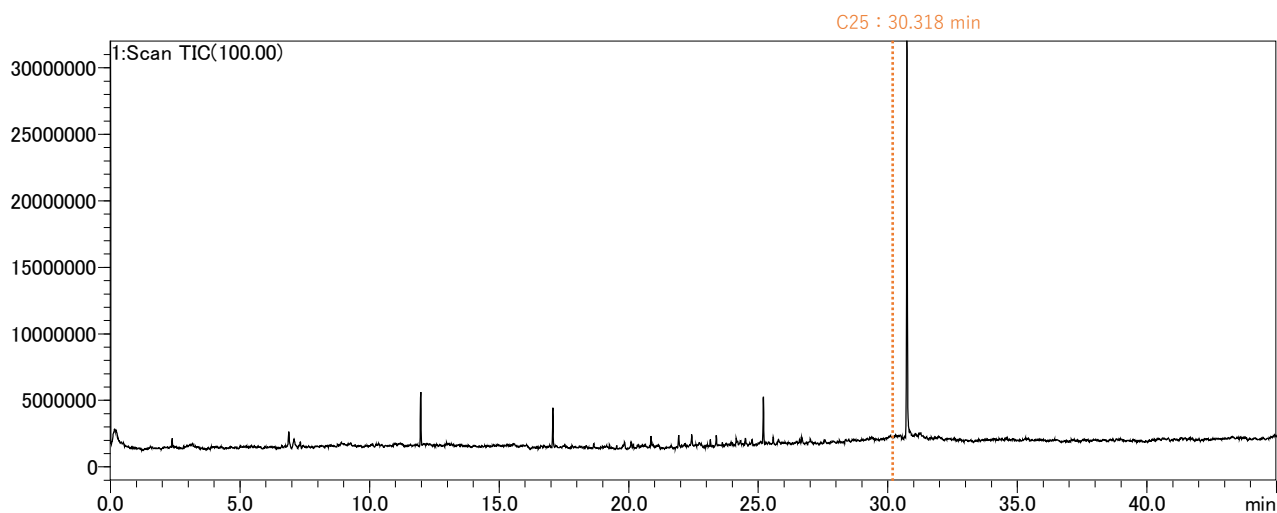


図7 VOCのTICクロマトグラム

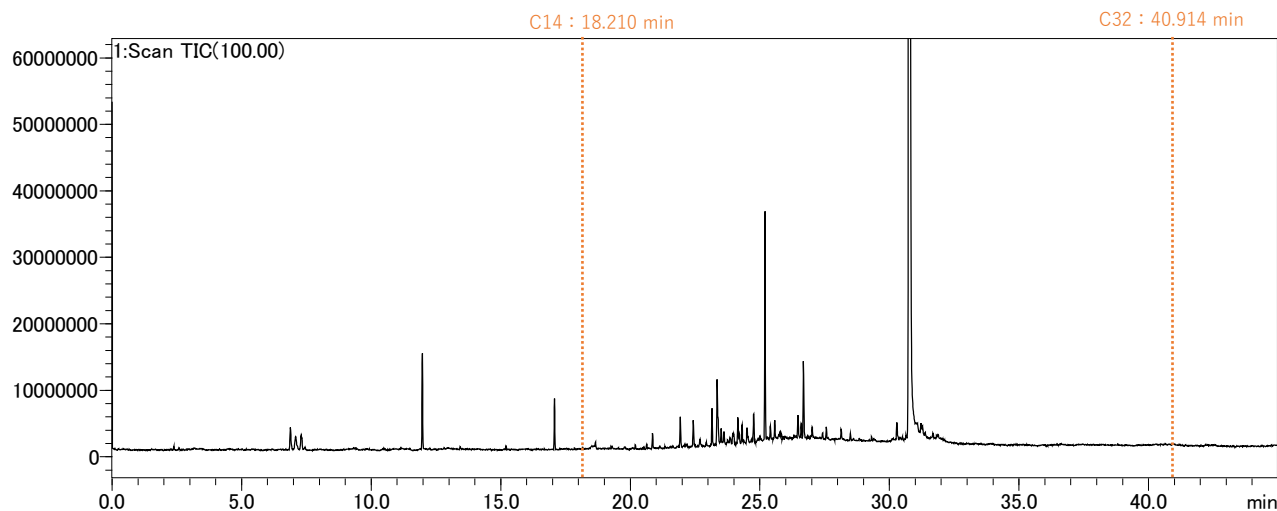


図8 SVOCのTICクロマトグラム

自動車内装材中のVOC定量値 (μg/g)

データファイル名：
 換算用RF： Y= X
 換算用化合物名： サンプル量： 11 mg
 開始保持時間： min
 終了保持時間： min
 ピーク一致条件-時間許容幅： ± min
 ピーク一致条件-CAS番号：

合計濃度： μg/g

ターゲット化合物の精密定量結果：

濃度和： μg/g

ID#	化合物名	保持時間 [min]	CAS#	類似度	面積	濃度
-----	------	------------	------	-----	----	----

TICピークの換算定量結果：

濃度和： μg/g

No	化合物名	保持時間 [min]	CAS#	類似度	面積	濃度
1	Heptane, 3-methylene-	6.882	1632-16-2	94	28145	1.004
2	1-Hexanol, 2-ethyl-	11.973	104-76-7	95	72914	2.601
3	Phthalic anhydride	17.073	85-44-9	97	53192	1.897
4	Sulfurous acid, pentadecyl 2-pentyl es	20.860	0-00-0	71	14195	0.506
5	Trichloroacetic acid, tetradecyl ester	21.927	74339-52-9	88	17948	0.640
6	Malonic acid, 2-butyl tetradecyl ester	22.434	0-00-0	73	11292	0.403
7	Octacosane	23.379	630-02-4	88	12558	0.448
8	Dibutyl phthalate	25.197	84-74-2	97	69347	2.473
9	Docosane, 1-iodo-	27.569	0-00-0	72	9731	0.347

図9 革から発生したVOCの定量結果

*換算用RFは“手動設定”を選択し、式1で算出したトルエンのレスポンスファクターの逆数を入力してください

自動車内装材中のSVOC定量値 (μg/g)

データファイル名：
 換算用RF： Y= X
 換算用化合物名： サンプル量： 11 mg
 開始保持時間： min
 終了保持時間： min
 ピーク一致条件-時間許容幅： ± min
 ピーク一致条件-CAS番号：

合計濃度： μg/g

ターゲット化合物の精密定量結果：

濃度和： μg/g

ID#	化合物名	保持時間 [min]	CAS#	類似度	面積	濃度
-----	------	------------	------	-----	----	----

TICピークの換算定量結果：

濃度和： μg/g

No	化合物名	保持時間 [min]	CAS#	類似度	面積	濃度
6	Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carb	20.860	0-00-0	78	40665	1.154
7	1-Tetradecanol	21.928	112-72-1	96	92182	2.615
8	Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	22.433	5444-75-7	90	77309	2.193
9	n-Pentadecanol	23.153	629-76-5	97	101960	2.893
10	Tris(2-chloropropyl) phosphate	23.350	6145-73-9	94	269764	7.653
11	Tris(2-chloropropyl) phosphate	23.507	6145-73-9	90	54800	1.555
12	Isopropyl myristate	23.614	110-27-0	91	44241	1.255
13	Benzoic acid, undecyl ester	23.955	6316-30-9	85	58701	1.665
14	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-m	24.151	84-69-5	96	79482	2.255
15	Benzoic acid, undecyl ester	24.208	6316-30-9	87	32155	0.912
16	1-Octadecanol	24.314	112-92-5	96	50564	1.435
17	Nonadecane	24.504	629-92-5	89	29761	0.844
18	Hexadecanoic acid, methyl ester	24.763	112-39-0	96	86996	2.468
19	Dibutyl phthalate	25.198	84-74-2	98	634238	17.994
20	Butyl myristate	25.407	110-36-1	93	34528	0.980
21	Eicosane	25.574	112-95-8	94	47053	1.335
22	n-Nonadecanol-1	26.470	1454-84-8	97	74217	2.106
23	Heneicosane	26.595	629-94-7	89	51799	1.470
24	1,2-Benzenedicarboxylic acid isopropy	26.684	0-00-0	93	227298	6.449
25	Hexadecanoic acid, 2-methylpropyl es	27.020	110-34-9	93	27540	0.781
26	Docosane	27.567	629-97-0	95	31543	0.895
27	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-	28.136	85-69-8	95	27551	0.782
28	Tricosane	28.496	638-67-5	91	22030	0.625
29	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) es	29.310	103-23-1	89	11517	0.327
30	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	30.797	117-81-7	96	32933052	934.342

図10 革から発生したSVOCの定量結果

*換算用RFは“手動設定”を選択し、式1で算出したヘキサデカンのレスポンスファクターの逆数を入力してください

■まとめ

新型GCMS-QP2050を用いることで、SVOCなどの高沸点化合物でも安定して分析できます。さらに、サーマルデソープションシステムTD-30RおよびTVOC計算ツールと組み合わせることで、これから分析を始めるユーザーでもすぐにVDA278に準拠した自動車内装材の分析や定量値の算出（トルエン換算値の算出、ヘキサデカン換算値）を行うことが可能です。

* 「TVOC計算ツール」は新機種GCMSに対応したオプションソフトです。詳細は弊社営業までお問い合わせください。

GCMS-QP、NexisおよびLabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

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

01-00668-JP 初版発行：2024年 2月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

お問合せはこちら

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。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。