

## 揮発性有機化合物の標準気体試料の作製

室内空気環境、大気環境および香気分析など様々な分野で気体試料中の揮発性成分を定量分析する場合がある。気体中の揮発性成分の定量分析は一般的にガスクロマトグラフィー法が用いられるが、対象成分の定量分析には気体の標準試料が必要である。ここでは、揮発性有機化合物の標準気体試料の作製方法および注意事項などについて記載したい。

植田 郁生

### 1 はじめに

揮発性有機化合物（VOC）は常温・常圧で揮発し得る有機化合物の総称であり、何千種類もの分子が存在している。ベンゼンやトルエンなど、人体に悪影響を及ぼすことが明らかとなっている化合物も多く存在し、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの症状を引き起こす原因になり得る。そのため、厚生労働省は室内空気中化学物質の測定マニュアルを公表し、13種の有機化合物に対して基準値濃度および標準的な測定方法を公表している<sup>1)</sup>。

一方で、VOCには食べ物や飲み物、香水の香り成分など、我々の生活に有益な化合物も多く存在しており、これら香り成分の定量分析も重要である。

VOCの定量分析は一般的にガスクロマトグラフィー（GC）が用いられている。特に、検出器に質量分析計（MS）を備えたGC/MSは高い測定感度と定性能を有しているため環境測定および香気分析分野において広く使用されている<sup>2)</sup>。

GC/MSは高い感度を有しているものの、多くの場合、測定対象VOCの濃度は非常に希薄であるため、気体試料を直接注入しても測定対象VOCを検出することはできない。そのため、試料前濃縮が必要である。活性炭粒子が充填された捕集管にVOCを捕集し、有機溶媒を用いてVOCを脱離してその溶媒をGCに注入する溶媒脱離法では、検量線作成用の標準試料は脱離溶媒と同じ溶媒を用いて液体試料を作製すれば良い。

捕集したVOCを加熱により脱離してGCに導入する加熱脱着法では、試料導入は気体状であるため、液体標準試料をGCに導入するとVOCの絶対量が同一でもGC装置への試料導入挙動が気体と液体とで変わることが多いため、正確とは言えない。そのため、液体試料を少量捕集管に添加した後に清浄な気体を吸引し、加熱脱

着させることで検量線を作製することが可能である。

一方で、比較的測定対象化合物の濃度が高く、気体試料を直接GCで分析する場合は、測定対象化合物を定量するためには標準の気体試料が必要となる。また、固相マイクロ抽出（SPME）や針型のVOC濃縮デバイス等の小型デバイスは液体試料の添加が困難であるため、これらの場合も正確な定量には標準気体試料の作製が必要である。

標準気体試料の作製方法にはいくつか方法がある。本原稿では、連続的（動的）に多量の標準ガスを調製するのではなく、GC分析用に限られた量の気体試料を簡便に調製することを目的とし、それらの方法の概要および注意点について主に述べる。

### 2 標準気体試料の作製方法

#### 2.1 標準ガスの希釈

標準気体試料を作製する最も簡便な方法は、ガス会社が販売している濃度が正確に値付けされた標準ガス（JCSS標準ガス）を希釈する方法である。これは一般的には高圧ガス容器に充填されて販売されている。また、プッシュ缶入り標準ガスという低圧充填された取扱いやすい標準ガスも市販されている。

ガスサンプリングバッグに採取した標準ガスから、その一部をガスタイトシリンジに採取して、別のガスサンプリングバッグでさらに希薄な標準気体試料を作製する。バッグは事前に純空気や窒素ガスを入れて排気する操作を2~3回程度は繰り返してバッグ内を洗浄しておき、最後に排気する。次に、注射器などを用いて一定量の純空気や窒素ガスを入れ、そこに分析対象物を含むガスを正確に測り取って入れることで規定濃度の標準気体試料を作製する。ガスの種類によっては、バッグからの透過により濃度が変化する可能性がある。また、分子量がある程度大きい化合物はバッグ内への吸着も起こるため注意が必要である。

また、マスフローコントローラーを用いて高純度窒素

ガスで希釈・混合した後に真空にした採取容器に採取する方法もある<sup>3)</sup>。

標準ガスの希釈は簡便な方法であるが、すべてのVOCに対して標準ガスが市販されている訳ではない。また、後述する他の方法と比較すると高価である。

## 2.2 液体試料の揮発による作製

### 2.2.1 ガスサンプリングバッグを用いた作製

測定対象VOCが室温かつ常圧下でもある程度の揮発性を有する場合は、ガスサンプリングバッグ内に直接試料を作製することも可能である。ガスサンプリングバッグに既知量の純空気や窒素ガスを入れておき、そこに数マイクロリットルの分析対象化合物を入れ、しばらく静置して測定対象化合物を揮発させる(図1)。溶媒による影響が無いのであれば、注入する溶液は揮発性の溶媒で希釈した溶液でも良い。筆者は、有機化合物の原液を直接バッグ内に滴下することは控えたいため、事前にバッグ内にウールやワイプ片を入れておき、そこに滴下するようにしている。測定対象化合物の揮発性に依るが、バッグ内で完全に揮発させるには数時間必要な場合もある。バッグを加温すると揮発に要する時間を短縮させることができる。この方法は後述の真空捕集瓶内で揮発させてその一部をバッグに移して希釈する方法よりも揮発に時間を要するが、簡便かつ再現性が高い気体試料作製方法である。

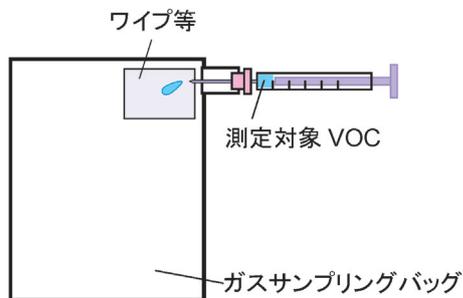


図1 ガスサンプリングバッグを用いる気体試料の作製法

### 2.2.2 真空捕集瓶を用いた作製

容量既知の真空捕集瓶（真空瓶）をまず純ガスで洗浄した後に、ポンプで吸引して瓶内を真空にして密閉する。そこに正確に測り取った分析対象化合物（原液）を数マイクロリットル入れて気化させる。その後、容器内が大気圧になるまで純ガスを入れることで既知濃度の標準ガスを作製することが可能である(図2)。真空捕集瓶内に注入したVOCを確実に揮発させるために、大気圧に戻した後に真空捕集瓶を60℃以上に加熱させる方法も有用である。真空捕集瓶を用いる標準ガスの作成方法は、厚生労働省の「室内空气中化学物質の採取方法と測定方法」にも明記されている<sup>3)</sup>。真空捕集瓶はガラス

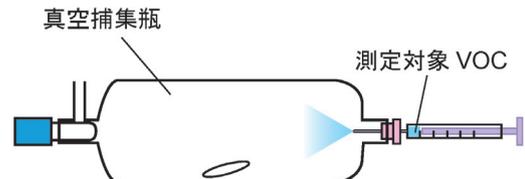


図2 真空捕集瓶を用いる気体試料の作製法

製であり容器が変形しないため、作製した標準ガスの採取体積には限度がある。ガスの採取体積がある程度多い場合は真空捕集瓶から標準ガスを一定量ガスタイトシリンジで採取し、ガスサンプリングバッグで希釈した標準ガスを作製してその希釈した標準ガスを採取する。真空捕集瓶内でのガス濃度はすぐに均一にならないため、容器内にあらかじめテフロン製のボールやガラスビーズなどを入れておき、振り混ぜることで素早く濃度を均一にすることが可能である。ある程度分子量が大きい化合物は、真空捕集瓶の内側に吸着する可能性があるため、濃度の変化には注意が必要である。また、ホルムアルデヒドは気体状でも重合して濃度が増加するため、注意が必要である。

### 2.2.3 動的作製法

標準気体試料を連続的に発生させる動的発生法の一つにパーミエーターを用いる方法がある。パーミエーターは連続的に標準ガスを発生させることができる装置である。分析対象化合物が入ったチューブからの透過・拡散により、一定濃度の気体試料を連続的に作製するため、吸着による損失がほとんど無い。多くの化合物に対応しており、塩素やアンモニアなどの反応性が高い化合物の気体試料の作製に特に適している。

また、拡散セルを用いる方法も作業環境測定の際の標準ガスの作成に用いられている。

## 3 ガスサンプリングバッグの選択

大気試料や室内空気などの実際の気体試料または標準気体試料を入れるためのガスサンプリングバッグは数種類が市販されている。対象とする化合物によっては、バッグからの透過や内側への吸着が起り、組成が変化する場合があるため注意が必要である<sup>4)</sup>。

バッグの材質には、フッ素樹脂、アルミニウム、ポリフッ化ビニル（テドラーバッグ）およびビニルアルコール系ポリマーフィルムなどがある。テドラーバッグは従来から使用されてきているが、バッグからの透過に加え、バッグからの化合物の溶出もあるため注意が必要である<sup>4)</sup>。ビニルアルコール系ポリマーフィルム製バッグは比較的新しいバッグであり、測定対象化合物の透過が少なく、不純物の溶出も少なく、幅広い気体試料に適用できるバッグである上に安価である。

## 4 ガス濃度の表し方

気体試料の濃度の表し方には重量/体積濃度と ppm や ppb といった体積/体積濃度 (体積分率) の 2 つがある。溶液試料の場合は溶媒が水であれば、1 mg/L は 1 ppm となるが、気体試料では値が異なるため注意が必要である。例としてトルエン (密度: 0.87 g/mL, 分子量: 92.14) 1.0  $\mu$ L を室温 (25  $^{\circ}$ C) で容量 1.0 L の真空捕集瓶内に注入して揮発させ、そこに窒素 1.0 L を入れて瓶内を大気圧に戻して標準ガスを作製した場合について考える。

### 【重量/体積濃度】

トルエン 1.0  $\mu$ L の重量は

$$1.0(\mu\text{L}) \times 0.87(\text{mg}/\mu\text{L}) = 0.87 \text{ mg}$$

となり、このトルエンが容量 1.0 L の真空捕集瓶内で揮発した後に窒素 1.0 L 中に存在するため、真空捕集瓶内でのトルエン濃度は重量/体積濃度で表すと 0.87 mg/L となる。

### 【体積分率】

0.87 mg のトルエンのモル数は

$$0.87 \times 10^{-3}(\text{g}) / 92.14(\text{g}/\text{mol}) = 9.44 \times 10^{-6}(\text{mol})$$

となる。25  $^{\circ}$ C における気体の体積は 24.8 (L/mol) であるため 1.0  $\mu$ L のトルエンが気化した際の体積は

$$9.44 \times 10^{-6}(\text{mol}) \times 24.8(\text{L}/\text{mol}) = 2.34 \times 10^{-4}(\text{L})$$

と算出される。この気体状トルエンが 1.0 L の窒素中に存在するため、体積分率で表すと

$$2.34 \times 10^{-4}(\text{L}) / 1.0(\text{L}) \times 10^6 = 2.3 \times 10^2 \text{ (v/v ppm)}$$

となる。厚生労働省が公表している室内空气中化学物質の室内濃度指針値においても、トルエンは 260 ng/L と

0.07 ppm が共に記載されており、他の VOC も同様に二つの濃度単位が表記されている<sup>1)</sup>。

## 5 おわりに

機器の校正や精密な定量分析の場合、計量トレーサビリティが確保された標準ガスの使用が理想である。一方で、実験室で作製する VOC 標準気体試料は正確に値付けされた標準ガスではないものの、簡便かつ安価に様々な有機化合物のガスを作製可能である。VOC の気体試料の作製は、非常に面倒な操作と思われるがちであるが、要領が分かれば簡便な操作で作製が可能である。VOC の気体試料の作製に関する参考書や文献は少なく、本稿が少しでも多くの研究者の参考になれば幸いである。

### 文 献

- 1) 厚生労働省:平成 31 年 1 月 17 日業生発 0117 第 1 号,“室内空气中化学物質の室内濃度指針値について”, (2019).
- 2) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編:“ガスクロ自由自在 GC, GC/MS の基礎と応用”, (2021), (丸善出版).
- 3) 厚生労働省:平成 12 年 6 月 26 日,“シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書—第 1 回~第 3 回まとめ”, (2000).
- 4) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編:“ガスクロ自由自在 Q & A 準備・試料導入編”, 第 2 版, (2024), (丸善出版).

### 植田 郁生 (UETA Ikuo)



山梨大学大学院総合研究部工学域物質科学系 (応用化学科) (〒400-8511 甲府市武田 4-3-11). 豊橋技術科学大学大学院工学研究科機能材料工学専攻修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》揮発性有機化合物濃縮デバイスの開発。《趣味》掃除, バイク磨き。  
E-mail: iueta@yamanashi.ac.jp

## 原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容: 読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意: 1) 1000 字以内 (図は 1 枚 500 字に換算) とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として 2 年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介するこ

とは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]