



揮発性有機化合物(VOC)の試料を メスフラスコで希釈してみたら…

～『VOC分析を正確にそしてもっと簡単に！』不可能を可能にするための検証～

川口 真央

1. はじめに

揮発性有機化合物 (VOC : Volatile Organic Compounds) は、揮発性のある大気中で気体状となる有機化合物の総称です。それはトルエン、キシレン、ベンゼンなど多種の物質を含み、塗料、印刷インキ、接着剤などに使われています。

環境省によれば、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況はいまだ深刻であり、現在でも、浮遊粒子状物質による人の健康への影響が懸念され、光化学オキシダントによる健康被害の届出が多いとされます。VOCは、その光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の主な原因物質となっています。大気汚染防止法を始めとする排出基準の制定や自主的排出削減の取り組みなど多くの施策がとられています。

また地下水の環境基準超過は、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンが硝酸態及び亜硝酸態窒素、砒素、ふっ素、鉛に次いで多く確認されており、大気汚染だけでなく VOC の地下水汚染も深刻な問題になっています。

2. 測定方法と試料の希釈

水質試料中の VOC の測定は当社でもガスクロマトグラフィー質量分析法などで行われ、その測定方法を規定した代表的な規格が JIS K 0125 です。今回改正されたその JIS K 0125 (2016) 「用水・排水中の揮発性有機化合物の試験方法」は、VOC を定量する分析方法をいくつか規定します。

この試験方法は濃度が変化しやすい性質の VOC を対象とするため、無機物など他の物質の方法と異なり注意すべき点があります。例えば、金属イオンなどの定量分析は一般的に試料の希釈を全量フラスコ (メスフラスコ) で行いますが、JIS K 0125 の 5.4 項に規定された「ヘッドスペースーガスクロマトグラフ法」は「試料中の揮発性有機化合物の濃度が高い場合、全量フラスコなどを用いて試料をあらかじめ希釈すると、揮散による損失のおそれがあるので、5.5 (5.5 項は溶媒抽出ーガスクロマトグラフ法) を用いるとよい」と記載し、希釈に注意を与えています。

一方当社も採用する 5.2 項に規定の「ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法」は、希釈の規定がなく、前述と同様に揮散損失の可能性があるため、試料に含む VOC の濃度に合わせ検量線の範囲を変更したり、5.5 項への変更などを余儀なくされます。

3. 希釈の方法

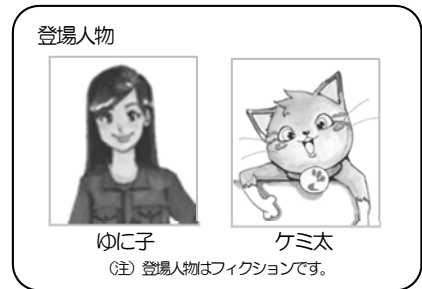
一般的に試料などの希釈は、全量フラスコや全量ピペット (メスピペット) などを用いて行います。液体であれば希釈したい試薬や試料の一定量を、全量ピペットを用いて全量メスフラスコに量り取り、全量フラスコの定められた体積まで例えば水を注ぎ希釈します。全量フラスコは、標準や試料の正確な希釈そして溶解した試料を一定の体積の溶液にする場合に利用します。

全量フラスコ及び全量ピペットはいずれも一定の体積を量る主にガラス製の器具で、JIS R 3505 に規定があり、ガラス体積計とも称されます。ガラス体積計は、全量フラスコと全量ピペットのほか、ビュレットなどがあり、化学分析におなじみな道具です。その全量フラスコは、おおよそ 5mL から 5000mL の体積の製品が市販され、体積の許容誤差により二つの等級クラス A とクラス B があります。

さてもし揮散損失のない希釈法さえあれば、それを利用して正確にそして効率よく分析できるため、なんとか良い方法がないものかと当社社員が色々議論しています。早速分析室を覗いてみましょう。

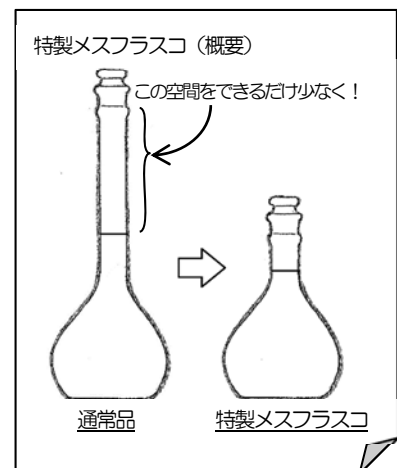
<分析室では・・・>

ゆに子「ねえ、ケミ太。JISのこの記述なんだけど！」
 ケミ太「どうしたにゃあ？」
 ゆに子「VOCの分析はメスフラスコを使うと揮散損失があるってところ。」
 ケミ太「そんなこと、当たり前じゃ。試料採取でも気泡が入らにゃいように苦労しているんだから。メスフラスコにゃんかで希釈したら揮散してしまうにゃ。」
 ゆに子「そうなのよねえ。今測定している試料がいつもの検量線範囲を超えちゃってて、検量線範囲をわざわざ変えないといけないのよお～（泣）
 希釈できればいつもの条件でできるのに、なんとか希釈できないかな…。」
 ケミ太「もう、そんなに無理にゃことを言わずに、範囲を変えて測定しにゃ〜。」
 ゆに子「うーん。。。」
 ケミ太「どうしたにゃ？」
 ゆに子「このメスフラスコって、蓋から標線までこんなに空間があるから揮散するんじゃない？」
 このスペースを無くせば、何とかなるかも・・・？」
 ケミ太「うーん、それはおいらもわからにゃいよ。」
 ゆに子「よし♪あたしやってみるわ！！でも、この試料はいつものように条件変えて測定しておかないと〜♪」



— 数日後 —

ゆに子「できたわ。特製メスフラスコ！」
 ケミ太「…にゃんじゃこりゃ？」
 ゆに子「メスフラスコの空間を思い切って、少なくしたの。」
 ケミ太「精度は大丈夫にゃ？」
 ゆに子「問題ないわ。おじいちゃんの工場で作った
 JIS クラスAのマーク付よ♪ さあーはじめるわよ！」



4. 特製メスフラスコの検証

この特製メスフラスコの性能を検証するため、次の実験を行いました。次頁図①のとおり市販のVOC23種の混合標準液を50倍に希釈して20mg/Lの濃度のメタノール溶液を作り、これを検証に用いる評価基準用標準液のいわば親液となる「20mg/L標準原液」とします。メスフラスコの評価を行う②に示す「評価基準用標準液」は、その20mg/L標準原液1μLを22mLバイアルにほかの試薬とともに量り取り、密栓して混合し溶解します。

バイアルはヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計に試料を投入するための器で、密栓可能なそして分析計が自動で試料を汲み上げる仕組みをもつガラス製の瓶です。

一方希釈方法検証用試料を、特製メスフラスコと通常のメスフラスコに、③の図に示す方法に従い20mg/L標準原液を10μL量り取り、100mLに希釈し準備しました[(A)と(B)]。そして加えてもう一つ、同様に希釈した後に球形のフッ素樹脂を加えた特製メスフラスコを準備しました[(C)]。この3つの溶液(A)(B)(C)からそれぞれ10μLを、ほかの試薬とともに22mLバイアルに量り取り、密栓して混合し溶解します。

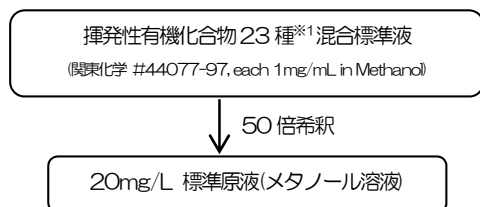
評価基準用標準液を1μLそして希釈方法検証用試料を10μL、それぞれ22mLバイアルに量り取っていますので、22mLバイアルに量り取られた20mg/L標準原液は、いずれも同量となります。このバイアルをヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計にかけて、VOC23種の濃度を測定し、評価基準用標準液3つ(A)、(B)、(C)の結果を比較します。特製メスフラスコの効果がなければ、同じ結果が得られるはずですが。

すると検証結果の図にあるように希釈による減少率はおおよそ(A)が10%、(B)が8%、(C)が6%となっ

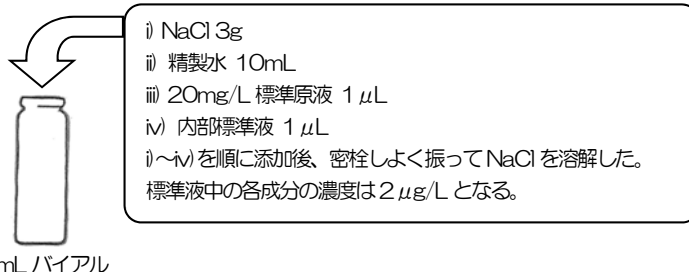
て、特製メスフラスコを用いれば、揮散する VOC の量が通常のメスフラスコより 20%程度少ないことが確認されます。またフッ素樹脂球を加え空間を少なくすると、更に揮散量が少なくなって減少率も 40%程度小さくなります。

【検証方法】

①標準原液の作成

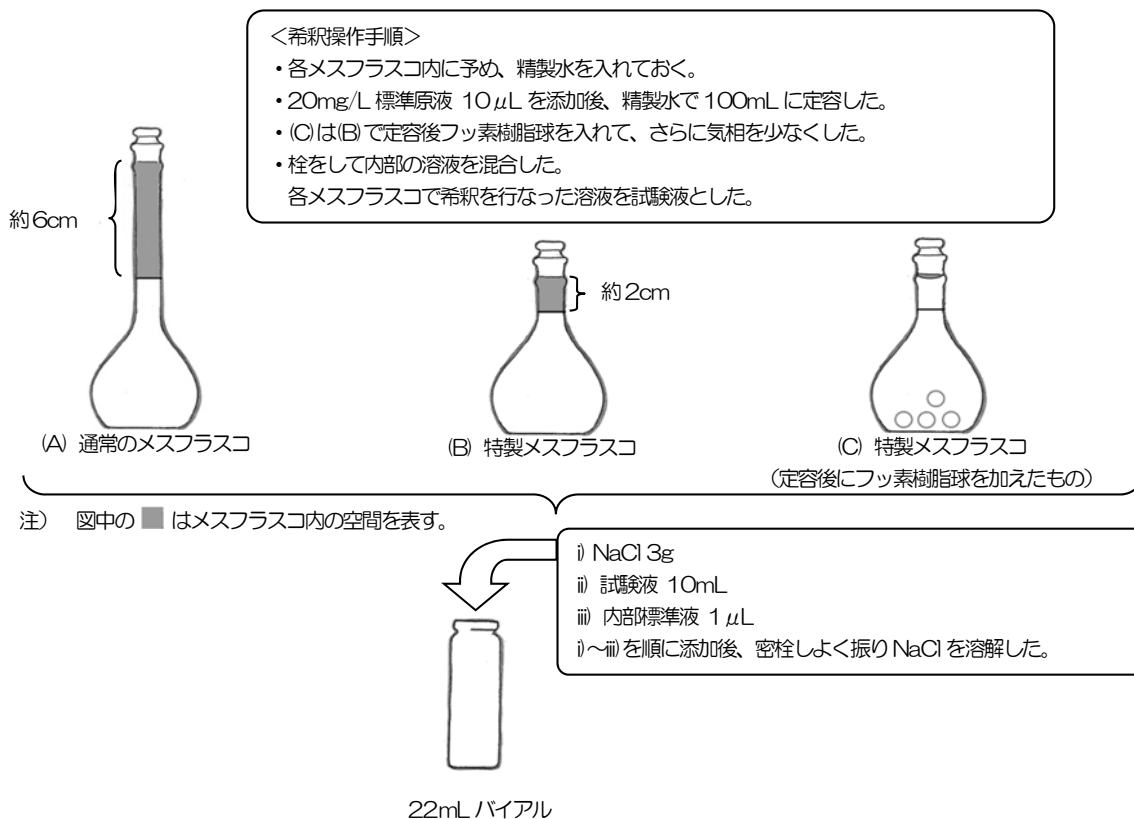


②評価基準用標準液の調製



※1 揮発性有機化合物 23 種: 1,1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, トランス-1,2-ジクロロエチレン, シス-1,2-ジクロロエチレン, クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, ベンゼン, 1,2-ジクロロエタン, トリクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, プロモジクロロメタン, シス-1,3-ジクロロプロパン, トルエン, トランス-1,3-ジクロロプロパン, 1,1,2-トリクロロエタン, テトラクロロエチレン, ジブロモクロロメタン, o-キシレン, m-キシレン, p-キシレン, プロモホルム, 1,4-ジクロロベンゼン

③希釈方法検証用試料の調製



④測定条件

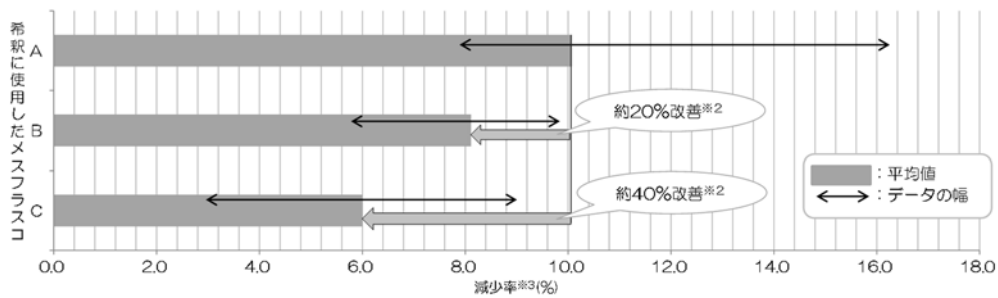
②および③で調製した 22mL バイアル中の試料を用いて測定を行なった。条件の概要を以下に示します。

測定方法: JIS K 0125 5.2 ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

測定サンプル: 評価基準用標準液[4回測定]、検証用試料[各メスフラスコで希釈したものを各3回測定]

測定項目: 揮発性有機化合物 23 種

【検証結果】



※2 減少率の平均値から算出しています。

※3 希釈方法検証用試料測定結果(面積)の評価基準用標準液測定結果(面積)に対する減少率(%)を示します。

＜分析室では・・・＞

ゆに子「やったー！減少率が小さくなってわ〜！」

ケミ太「でもまだ100%じゃないってことは、他にも要因があるかもしれないね〜。」

ゆに子「そうだ！これクロロエチレン（塩化ビニルモノマー）の標準液の調製につかってみようかな〜♪」

ケミ太「ゆに子は本当に分析が好きにゃんだにゃあ〜。」

5. おわりに

揮散損失する VOC は、希釈操作だけでなく、分取操作における温度変動そして溶媒の種類や保管の状態などにも依存し、メスフラスコの空間の影響も比較的大きいとされます。

まだまだ希釈操作に改良の余地がありますが、当社はこのように分析手法の基本に立ち返りより正確にかつ効率的に分析するため日々検討と改善の活動を行っております。

～おしらせ～

最後までお読みいただき、ありがとうございます。
当社はゆに子の『特製メスフラスコ』を販売しております。
購入を希望される方はお気軽にお問い合わせください。



ものづくり支援技術部
試験二課
川口 真央

炭素・硫黄分析装置(CS計)による炭素・硫黄の分析

大森 広高、柘植 珠美、直井 貴之

1. はじめに

炭素や硫黄はセラミックスや鉄鋼・非鉄金属、非金属材料などの各種工業用材料に固溶体、炭化物、酸化物、硫化物など様々な形態で存在し、材質に大きな影響を与えます。例えば鉄鋼中の炭素は硬さや強度に影響し、硫黄が過剰であれば材質が脆くなり強度を低くします。そのため材料中の炭素・硫黄含有量の管理が重要で原材料や製品中の炭素・硫黄を低含有量から高含有量まで精度良く測定することが求められます。

今回は炭素、硫黄の含有量を迅速で高精度に分析する炭素・硫黄分析装置(CS計)を用いた燃焼-赤外線吸収法の特徴を紹介します。

2. 燃焼-赤外線吸収法

燃焼-赤外線吸収法は、試料を酸素気流中におき高温に加熱し燃焼させ、含まれる炭素及び硫黄を酸化物として取り出し、それを測定した赤外線吸収量をあらかじめ求めた検量線から換算して、炭素又は硫黄の量を求める方法です。この方法は、鉄鋼をはじめとする金属分析のみならず、セメントなどの無機材料、汚泥など環境測定にも用いられます。具体的に定められた試験規格の例として、鉄鋼中の炭素と硫黄の分析に適用される JIS G 1211 及び 1215 があります。

現在この方法を迅速にそして高精度に分析する装置の開発が進み、専用の分析装置として使われています。簡便なだけに成分が不明の試料は定性分析の併用などが必要ですし、妨害を生じる場合情報の再検討するなど高度の知識も必要です。

3. 炭素・硫黄分析装置

燃焼-赤外線吸収法を装置とした炭素・硫黄分析装置は、操作が簡便で迅速に分析できるなどの特徴があります。装置は採用する加熱燃焼法の方式、高周波誘導加熱炉(以下高周波炉という)と管状電気抵抗炉(以下管状炉という)から二種類に分類されます。

高周波炉の加熱原理は、導線に流した交流電流のため発生した磁力線の変動により生じる電磁誘導です。磁力線の影響を受け渦電流が発生した誘導コイル中に置かれた金属製の試料容器は、電気抵抗があるため熱を発生し自己加熱します。試料容器だけでなく、試料に混ぜ合わせた鉄やタングステン等により温度を更に高温にして、試料を燃焼させ目的元素である炭素と硫黄の酸化物を放出させます。これは家庭にある IH 調理器と同様の原理です。

管状炉は、磁性管を電気炉で 1450℃に加熱します。溶融しやすくするためスズを加えた試料を加熱して目的の元素を測定します。

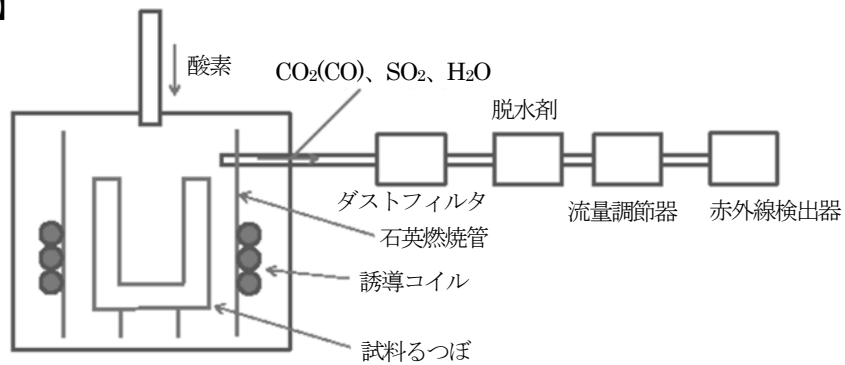
それぞれの装置構成の概略を図に示します。測定は、まず試料をスズやタングステンなどの助燃剤とともに試料ボートに乗せて酸素気流中に置き加熱して燃焼させます。目的の元素である炭素(C)と硫黄(S)はそれぞれ CO₂(又は CO)及び SO₂に酸化されます。燃焼ガスからダストと水分を除去した後に、赤外線検出器に導入し測定します。

4. それぞれの特徴

高周波炉は短時間で目的の元素を放出します。そのため装置は感度が良く鉄鋼や非鉄金属などの材料に含まれる目的の元素を低濃度まで測定できます。測定範囲は装置のメーカーや仕様等で違いがありますがおおむね数 ppm～数%です。

管状炉は、試料の種類を選ばない特徴があります。水分を多く含む試料はあらかじめ乾燥する必要がありますが、鉄鋼や非鉄金属だけでなく樹脂やゴム類、紙、繊維など有機物の試料も同様の操作で測定できます。また管状炉は加熱する温度を任意に設定できるため研究開発や品質管理のニーズに合わせた測定が可能です。

【高周波誘導加熱炉】



【管状電気抵抗炉】

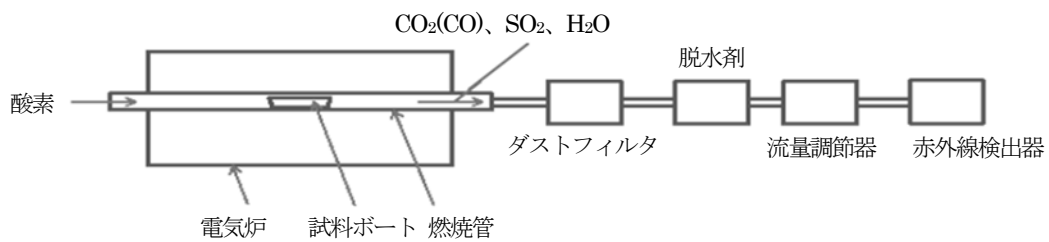


図 炭素・硫黄分析装置の構成概要

5. おわりに

燃焼-赤外線吸収法は金属やセラミックス、耐火物等の炭素や硫黄の分析方法がJIS規格に採用されています。当社は高周波炉だけでなく管状炉による受託分析が可能のため、分析方法の規格が定められていない様々な試料も迅速に測定できます。炭素や硫黄の濃度を把握したい未知試料がありましたらご相談ください。



ものづくり支援技術部
試験二課
柘植 珠美



ものづくり支援技術部
試験二課
直井 貴之

お悩み ユニケミー事例簿

当社は社名の由来である「ユニーク&ユニバーサルなケミストリー」をモットーとする分析会社として、お客様から日々寄せられる種々様々な悩みに対して、独自の発想と技術により問題解決の提案に取り組み続けています。本コーナーでは実際にあったご相談や調査事例を紹介いたします。今後、当社をご利用いただく際の参考として気楽にお読み下されば幸いです。

お悩み No. 16 **洗浄剤の開発で作業環境測定が不要に・・・**

製品洗浄工程の洗浄液に有機溶剤を使用するお客様から相談を受けました。このお客様は法令に従い6ヶ月毎に作業環境測定を実施しており測定結果は第1管理区分（作業環境管理が適切であると判断される状態）です。しかし作業者の負担をより軽減するため有機溶剤特有の刺激臭を少しでも抑えたいとのご相談でした。

まず洗浄前の製品に付着する物質の分析を行いました。その結果、作業環境測定が不要なく作業者の負担が少ない溶剤で洗浄できる可能性が出てきました。そこで当社は溶剤を調製し何度か試作を重ねて洗浄品質の要求を満たしかつ作業環境測定の必要ない洗浄剤を開発しました。

このお客様は当社が開発した洗浄剤に切替えて作業者の負担を減らすだけでなく、定期的な作業環境測定と管理が不要となりコストダウンにも繋がりました。環境関連だけでなく研究開発や品質管理を支援する理化学分析技術と調製試薬など製品を製造・販売する当社の総合力でお客様の問題を解決できた事例です。

“お悩みごと” お気軽に当社営業部まで、ご相談ください。

株式会社ユニケミー営業部

TEL : 052-682-5619

FAX : 052-679-6281

E-mail : eigyobu@unichemy.co.jp