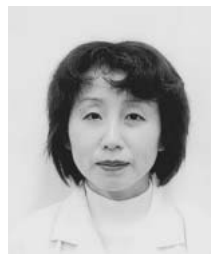


塗膜から揮発する VOCの定量測定

The Determination of VOCs Emitting from
Painted Film

報
文



技術研究所
第2部
波多野直子
Naoko
Hatano



技術研究所
第2部
清田光晴
Mituharu
Kiyota

Summary

Recently indoor pollution by chemical materials, sick building syndrome, is getting serious social problem in this country. A simple and precise method for determining concentration and emission rates of air pollutants from building materials is strongly desired. VOC collector having a silica gel packed tube connected serially to an activated carbon packed tube was selected to collect very small amount of VOCs from dried waterborne coatings. In collection of aldehydes, a tube filled with DNPH absorbed silica gel was selected. After extraction, thirteen sorts of aldehydes could be simultaneously measured by HPLC. This system enables us to measure extremely low concentration of pollutants in air, e.g. $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ of formaldehyde and $0.1 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ of VOCs.

An effective measuring system for the trace of remaining volatile materials in the coating films was successfully developed by a combination of thermal desorption trap device and GC-MS.

要 旨

最近、シックハウス症候群が深刻な社会問題になってきている。そのため、建材から揮散する健康阻害物質の迅速かつ正確な測定法の開発が強く望まれている。水性塗料塗膜から揮散する微量VOCを捕集・分析するためにシリカゲルを充填した管と活性炭を充填した管とを直列につないだ捕集装置を選択し、検討した。アルデヒドについてはDNPHを含浸したシリカゲルを用いた。分離捕集されたサンプルを抽出してHPLCにかけることにより13種のアルデヒドの同時測定が可能となった。この測定方法により非常に低レベルの揮散速度のホルムアルデヒドとVOCの測定が可能となった。揮散速度としてホルムアルデヒド $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、VOC $0.1 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ まで測定可能である。

更に、加熱脱着冷却濃縮装置とGC-MSを用いて、塗膜中に残存する微量の揮発成分の測定法を開発した。これにより、今後揮散するであろうVOCの種類や量の予測も期待できる。

1. はじめに

地球環境保護、人体への安全性の観点から有機溶剤の規制が叫ばれて久しい。近年では建材等に起因するホルムアルデヒドや揮発性有機化合物(VOC)による室内空気汚染が原因でシックハウス症候群・化学物質過敏症などが社会問題化している¹⁾。塗料・塗膜中の有機溶剤の分析から室内空気汚染物質さらには臭気分析まで含めると%レベルからppbレベルの分析法が要求され、分析対象物質も材料自身によるもののみならず環境から吸着された成分までも対象とされることがある。

図1に我々がここ数年で行った塗料・塗膜から発生する微量成分の分析事例を示したが、有機溶剤を主としたVOCの分析はもとより塗料焼付け時に揮散する金属ヒュー

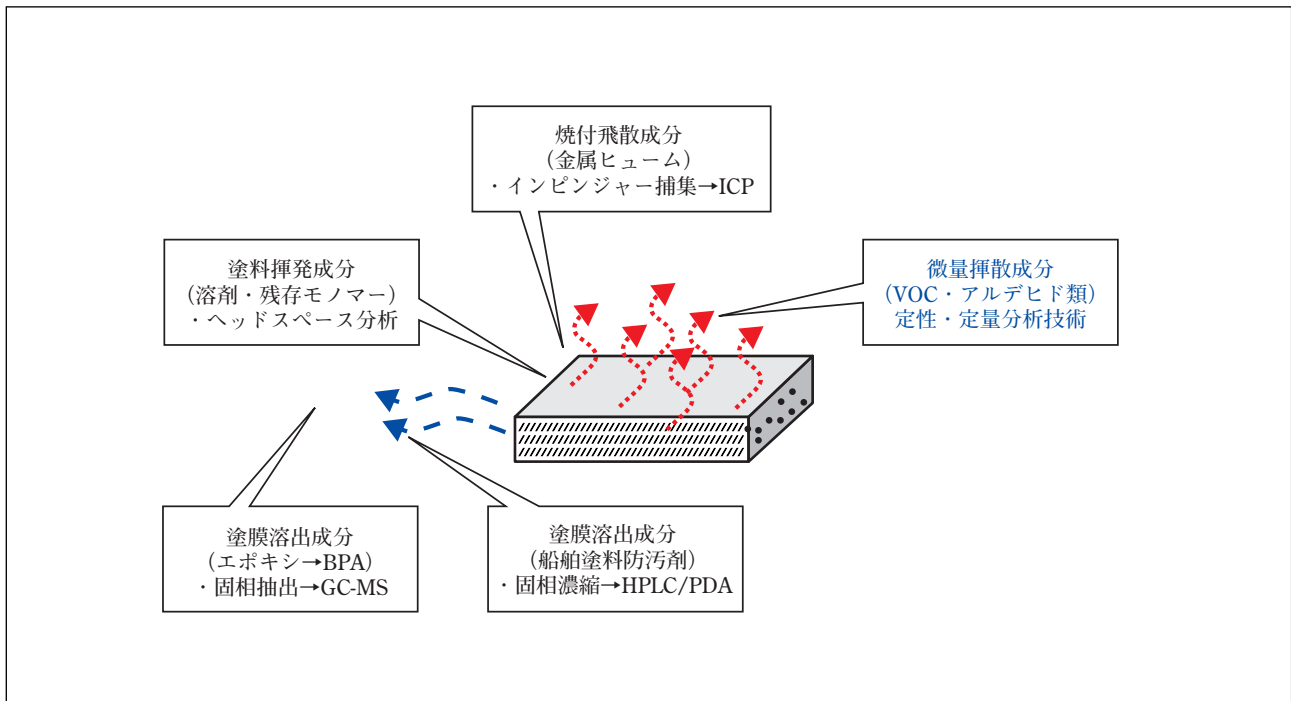


図1 塗料・塗膜から発生する微量成分分析

ムやエポキシ系塗膜から溶出する超微量ビスフェノールAの定量分析を確立している。本稿では、特に塗膜から揮散するVOCの定量測定と題して、先のシックハウス症候群等の原因物質であるアルデヒド類やVOCの微量分析技術の確立を、2000年6月に示された厚生省（現厚生労働省）の室内濃度指針値及び標準測定法に準拠して述べる。

2. 実験

2.1 アルデヒド類の捕集測定

ホルムアルデヒドについては、厚生省が示す²⁾指針値 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (0.08ppm) を目標定量下限とし、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドをはじめとする13種類のアルデヒドの測定法についてHPLCにより検討した。アルデヒド類は分析感度を高めるため、2,4ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) によるヒドラジン誘導体化を用いた。図2にその捕集法を示す。アルデヒドの捕集はDNPHの塩酸水溶液を使用したガス吸収ビンによる溶液吸収法と、DNPHを含浸したシリカゲルを充填したカートリッジ (Sep-Pak DNPH-Silica: Waters製) による固相捕集法がある。図3にそのアルデヒド捕集装置を示す。最適な捕集法を選択した後、ポンプにより空気循環させ塗膜から揮散する微量なアルデヒド類を連続的に捕集する検討を行った。

ド、アセトアルデヒドをはじめとする13種類のアルデヒドの測定法についてHPLCにより検討した。アルデヒド類は分析感度を高めるため、2,4ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) によるヒドラジン誘導体化を用いた。図2にその捕集法を示す。アルデヒドの捕集はDNPHの塩酸水溶液を使用したガス吸収ビンによる溶液吸収法と、DNPHを含浸したシリカゲルを充填したカートリッジ (Sep-Pak DNPH-Silica: Waters製) による固相捕集法がある。図3にそのアルデヒド捕集装置を示す。最適な捕集法を選択した後、ポンプにより空気循環させ塗膜から揮散する微量なアルデヒド類を連続的に捕集する検討を行った。

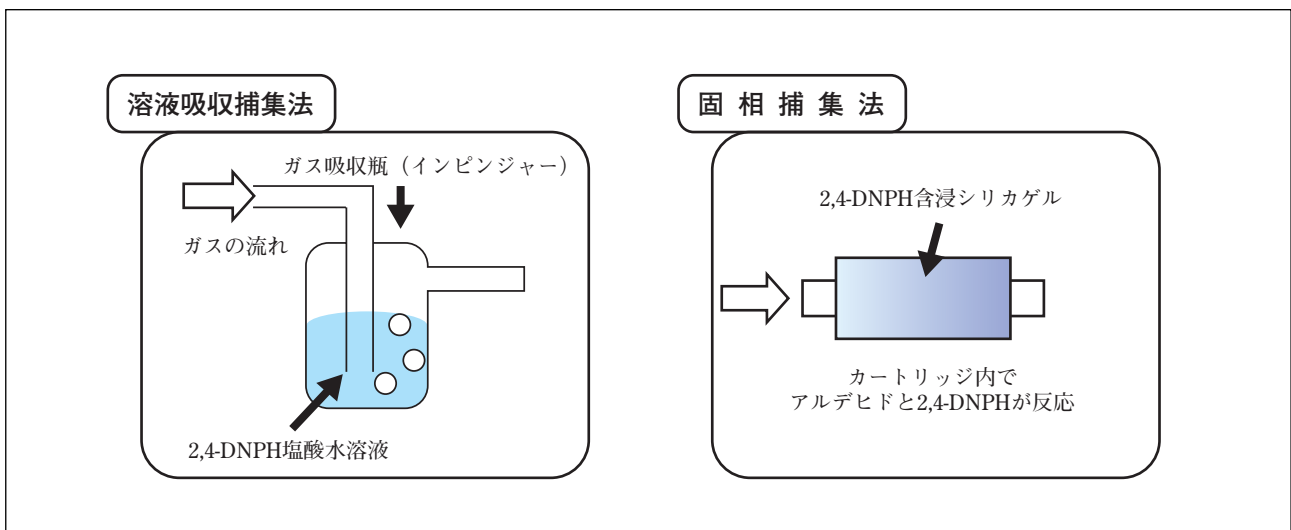


図2 アルデヒドの捕集法

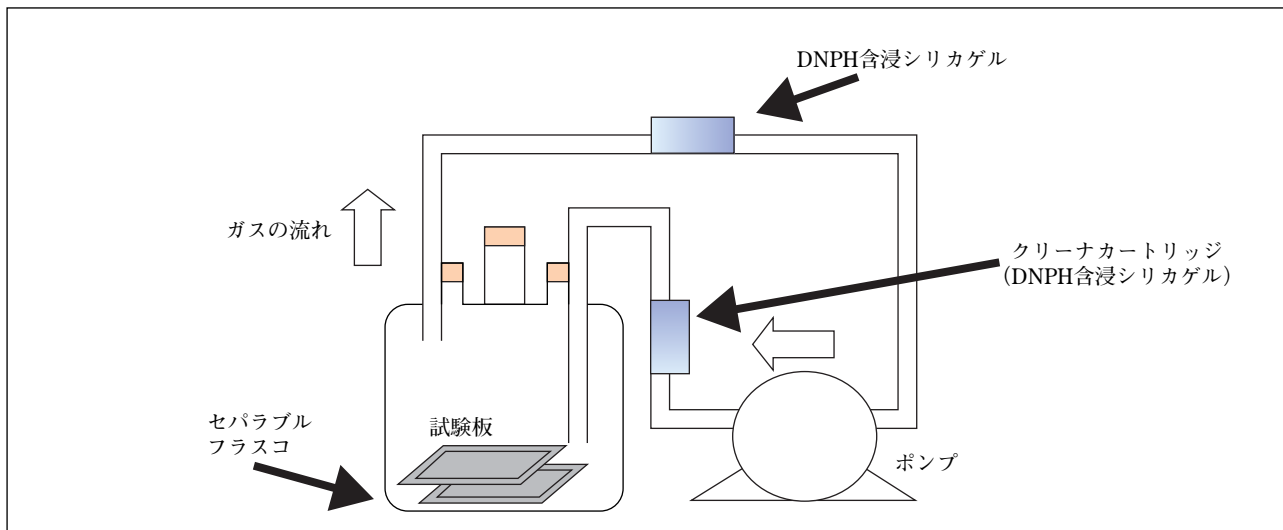


図3 アルデヒド捕集装置

2.2 VOCの捕集測定

VOCの測定は、質量検出器(MS)によるGCを使用した。VOCを吸着捕集する捕集剤として、炭素系、シリカ系、合成樹脂系捕集剤を用い捕集適性を検討した。塗膜から揮散するVOCの捕集はアルデヒドと同様にセパラブルフラスコ容器を使用した連続捕集法を用いた³⁾。

2.3 微量VOCの捕集測定

微量な揮散成分の捕集効率および測定精度を高めるため、精密捕集装置を作製した。図4にその微量VOC測定装置を示す。GC装置を改良し恒温槽内に試験容器を入れ、ポンプによる空気循環ではなく、高純度Heガスを送り込む方法を用いた。捕集剤は、合成樹脂系のTenaxGR (CHROMPACK製)を冷却しながら使用した。TenaxGRで吸着捕集したVOC成分の測定は、250℃の加熱による脱着

後、-100℃による濃縮を行いGCに自動的に注入する加熱脱着冷却濃縮装置(TCT)を用いた。

3. 結果

3.1 アルデヒド測定結果

HPLCによる13種類のアルデヒドを誘導体化したアルデヒド類の同時分析の結果を図5に示す。ヒドラゾン誘導体化を行うと紫外吸収360nmの検出によりアルデヒド類の定量ができ、ホルムアルデヒドで定量下限0.1ng (注入量10μlで10ppb)の検出を可能にした。アルデヒド類の測定では、捕集剤のブランク値を小さくすることで測定精度が向上した。即ち、ブランク試験板を投入した後、3時間捕集したサンプルは容器内アルデヒド量が0.3μgと高い濃度を示した。そこで容器内のアルデヒド汚染を除去するため同じ種類の捕集剤

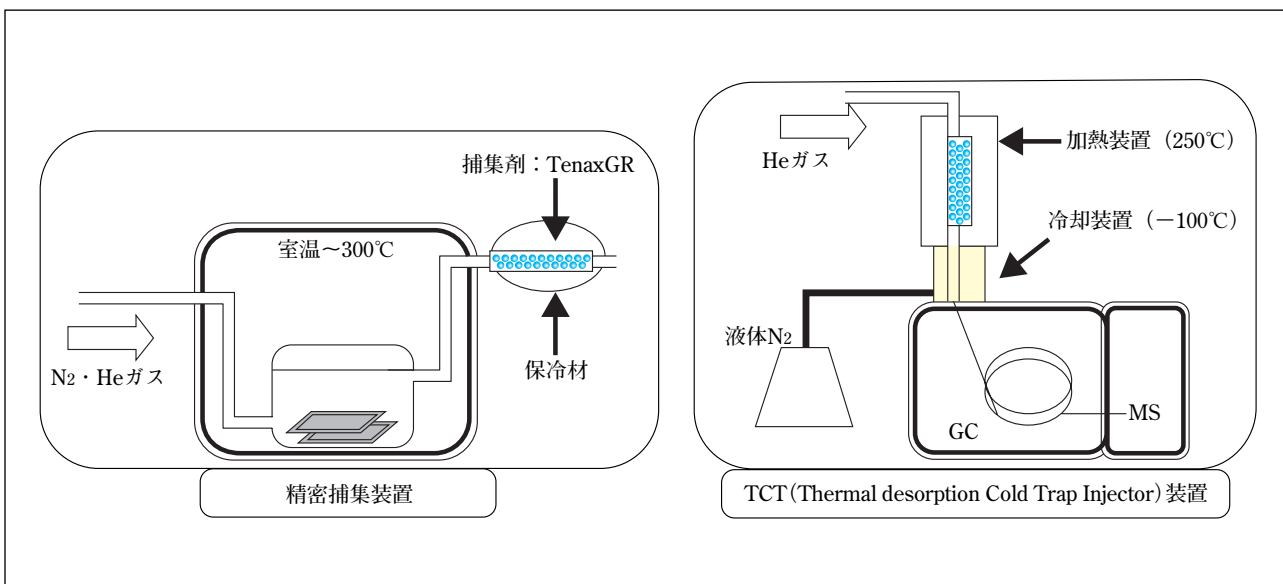


図4 微量VOC測定装置

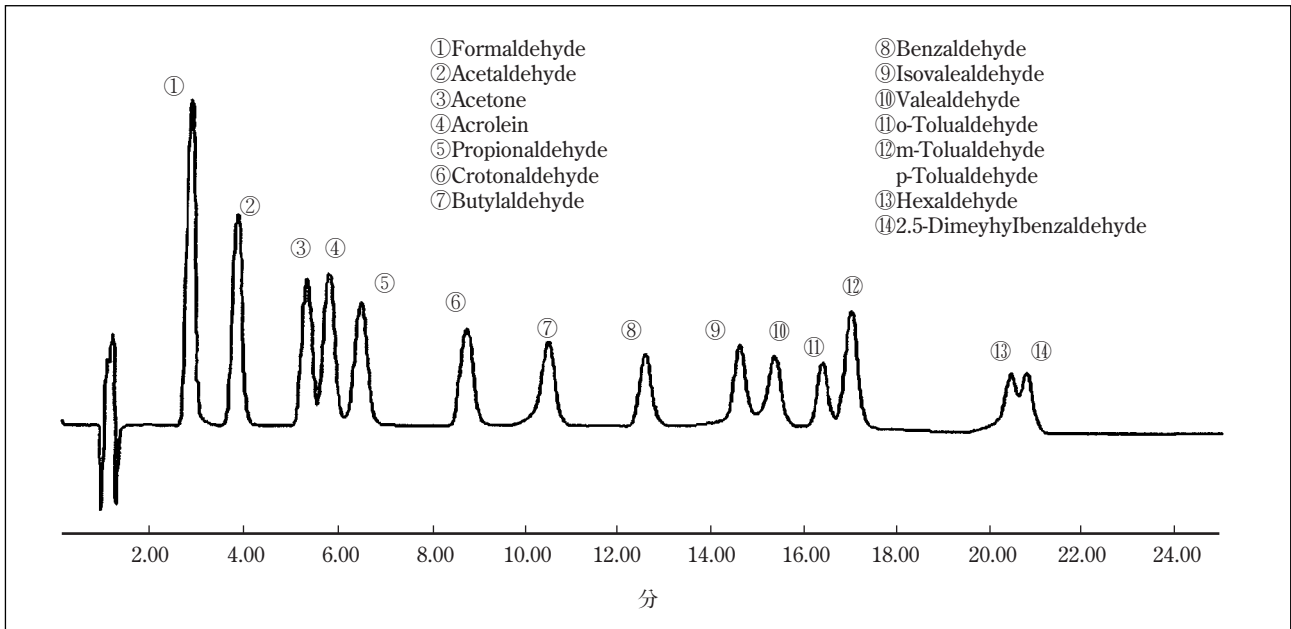


図5 HPLCによるアルデヒド類のクロマトグラム

HPLCの分析条件

カラム : ODS (Nova-Pak C18)
 移動相 A) 水/アセトニトリル/THF (60/30/10)
 B) 水/アセトニトリル (40/10)
 注入量 : 10 μ L
 検出器 : UV at 360nm

をクリーナーとして使用し、ポンプにより1時間以上空気循環を行った後の測定値は容器内に残存するアルデヒドは0.025 μ gを示し、ほぼ除去された。図6にこの結果を示す。装置内の空気循環により汚染を防止することができた。この捕集法の回収率は非常に高く、そのため試薬、容器などの操作過程のアルデヒドの汚染が、測定に大きく影響する。

ガス吸収ビンによる溶液吸収法は、100mlの捕集溶液を使用した。捕集溶液中のホルムアルデヒドのバックグラウンド値は10~70 μ gであった。また、捕集操作の際、液量の揮散に

よるバラツキが生じた。これに対し、固相捕集法に用いるDNPH含浸シリカゲルカートリッジは、ホルムアルデヒドのバックグラウンド値が0.01~0.02 μ gと非常に低く、操作が簡便でバラツキが抑えられた。この固相捕集剤はセバラブルプラスチック容器を用いた連続捕集装置のポンプの吸引側と排気側に取り付けた。吸引側の捕集剤はアルデヒド類を捕集し、排気側の捕集剤はクリーナー用としてポンプからの汚染を低減した。

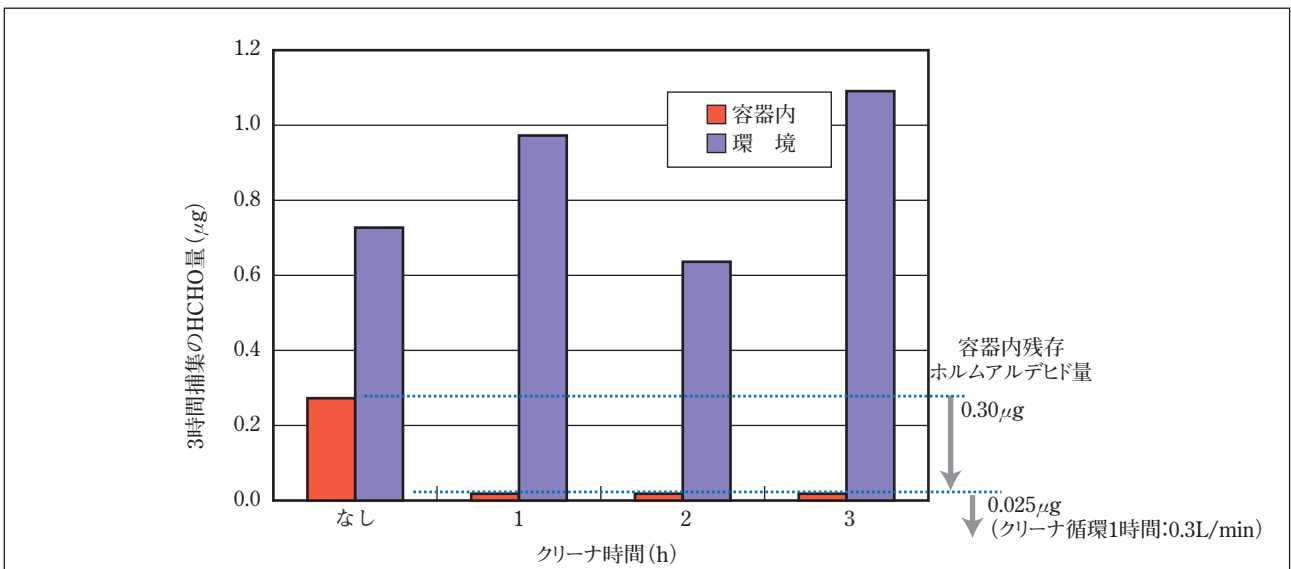


図6 容器内汚染アルデヒド量

表1 建材及び塗膜からのホルムアルデヒド揮散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

経過日数	F2合板	F2合板 アミノアルキド系塗膜	F2合板 ウレタン系塗膜
7日	132	640	13
24日	101	170	9.8

試験面積：0.03 m^2 、捕集時間：3時間 (0.3L/min)
F2合板：規格、ホルムアルデヒド量 5mg/L (デシケータ法)

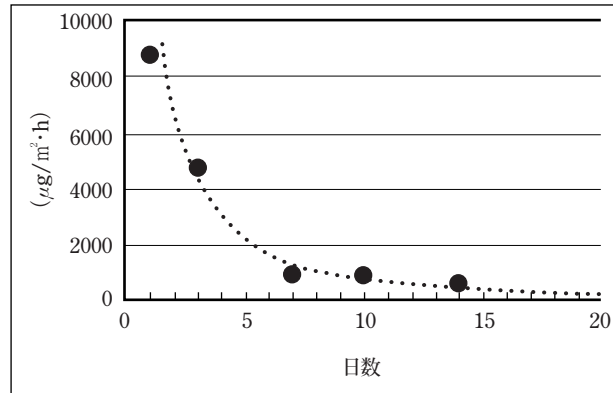
建材に塗装した塗膜表面から揮散するホルムアルデヒドの揮散速度の測定を行った結果を表1に示す。F2合板に塗装したアミノアルキド系塗膜は、ホルムアルデヒドの揮散速度が塗装後7日で640 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、24日では170 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ と低下するが、基材のF2合板の揮散量に対し大きい値である。これに対し、ウレタン系塗膜では、7日で13 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、24日後では9.8 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ とF2合板からのホルムアルデヒドの揮散抑制効果が見られる。

3.2 VOC測定結果

VOCを吸着捕集する各種捕集剤の表面特性や捕集適性の結果を表2に示す。揮散成分の捕集には疎水性の天然活性炭と親水性のシリカゲルとを連結して使用することにより、極性から無極性の揮散成分の捕集が可能であった。吸着捕集したVOCは溶媒で溶出させて回収する簡便な溶媒脱離法を用いた。

捕集操作法は、セパラブルフラスコ容器に試験板を入れ、3時間循環することにより容器内の汚染物を除去し、その後3時間捕集を行った。シリカゲル吸着成分は酢酸エチルで溶出させ、活性炭吸着成分は二硫化炭素により溶出した。各々の溶出成分はGCで測定を行い、ピーク面積をトルエン換算で定量した。

塗膜から揮散するVOC量と塗装後経過日数との関係を図7に示す。これは、30%アクリル樹脂の溶剤型モデル樹脂のVOC揮散速度で、日数が経過するごとに揮散するVOC量が減少する。この捕集法では高濃度のVOCから低濃度のVOCまで広範囲の測定が可能である。また、スチレン-アクリルエマルジョンの水性塗膜のVOC揮散速度の結果を図8に示す。揮発成分は微量と考えられるが、この微量のVOC揮散速度の測定も可能にした。この水性塗膜



試験面積：0.03 m^2 、捕集時間：3時間 (300ml/min)

図7 溶剤型モデル樹脂からのVOC揮散速度 (30%アクリル樹脂：キシレン溶剤)

表2 VOC捕集剤の選定

捕集剤種	タイプ	名称	表面性質	極性	VOC捕集適性
炭素系	カーボン	S-III	疎水性	微	△
	モレキュラシーブ	1003	高疎水性	無	○
	天然活性炭	ヤシガラ	疎水性	低	○
	グラファイト	TRAP-F	高疎水性	低	△
	カーボン	TRAP-X	高疎水性	低	△
シリカ系	シリカゲル	SilicaGel	親水性	強	○
合成樹脂系	2,6-diphenylene	TenaxTA	疎水性	中	○
	oxide polymer	TenaxGR	疎水性	中	◎

VOC捕集適性：一般的塗料のVOC捕集効率 (回収率)

21日後のシリカゲル捕集剤中のガスクロマトグラムを図9に示す。シリカゲル捕集剤中にエチレングリコールとテキサノールの揮散が認められ、活性炭中の無極性溶媒種はほとんど確認されなかった。これらを併せて定量すると、低揮散量では、捕集装置中のシーリング部及び容器壁面と脱離操作時の実験室の影響がある。GCの検出下限は、0.9ppmであるが、このVOC測定操作ブランクは1 μ gであることから塗膜からの揮散速度0.1mg/m²・hの測定を可能にした。

3.3 微量VOC測定結果

更に微量成分のVOCを測定するために、精密捕集装置を利用した。これは、GC装置内で捕集するため、ガスは高純度のものを使用して測定し、捕集剤には熱安定性に優れている合成樹脂のTenaxGRを用いた。加熱することで温度のコントロールを容易にし、装置内汚染によるブランクの影響

を低減し、捕集効率を向上した。次にVOCを吸着した捕集剤を250℃の加熱より取り出し、再度全てを-100℃に冷却して濃縮し、全量をGC-MSに注入する加熱脱着冷却濃縮導入装置(TCT)を用いた。これにより脱離効率が向上し、GCへの全量注入による微量成分の検出や、MSによる成分の解析が可能となり、このことにより塗膜残存微量揮散成分の測定法を見出した。

図10に水性塗膜中の残存揮散成分を示す。塗膜残存モノマーのn-BA、スチレンおよび塗膜形成助剤DBPの存在が確認された。しかしこの測定は非常に高感度測定のため操作ブランクをいかにして低減させるかが今後の課題である。また、DBPなどの高沸点成分の捕集には、GC装置内を加熱することにより容器への吸着を避けることができ、これによりDBPを効率的に捕集することが可能と考えられる。

4. まとめ

アルデヒド類13成分を固相捕集することによりHPLCによる同時分析測定法を確立した。塗膜から揮散するホルムアルデヒド、VOC量の揮散速度を測定した。更に微量のVOCを測定するには、加熱脱着冷却濃縮導入装置(TCT)を用いる塗膜残存揮散成分の測定法を確立した。

引用文献

- 1) 池田耕一: 2000年度室内環境シンポジウム, p.17-25
- 2) 厚生労働省: 2000年室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準測定法について
- 3) 高野亮、繁谷純: 塗料の研究、No.131、p.20-27 (1998)

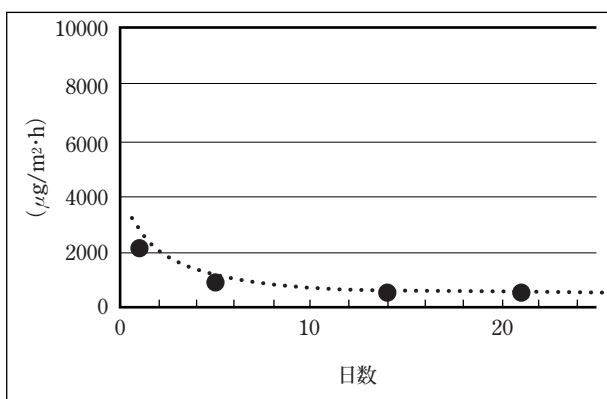


図8 水性塗膜からのVOC揮散速度
(スチレン-アクリルエマルジョン系塗膜)

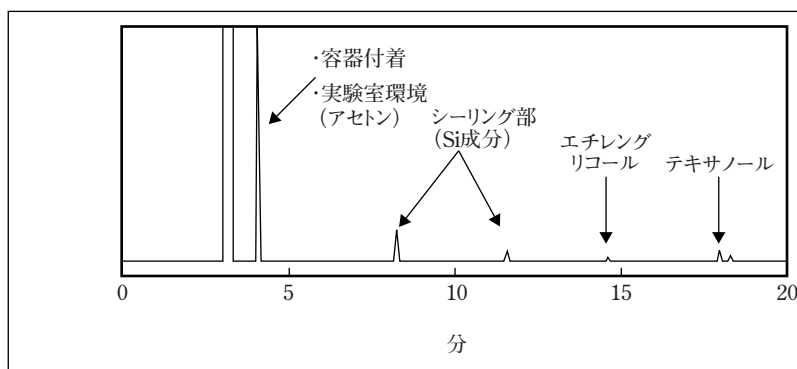


図9 シリカゲル捕集剤中のクロマトグラム

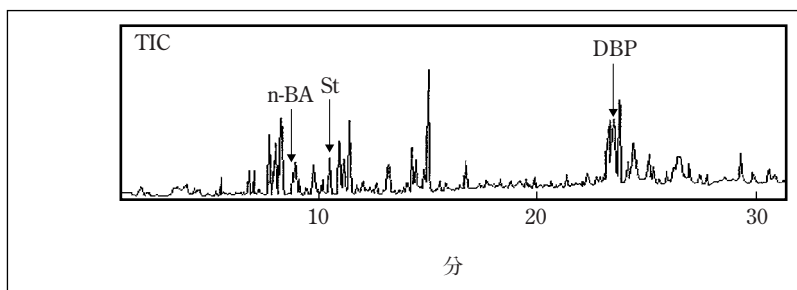


図10 精密捕集装置による塗膜から揮散するVOCのクロマトグラム