

# 大気試料の除湿に用いる Nafion Dryerの VOCs分析に及ぼす影響

中西基晴

## 1 研究目的

環境大気中におけるppbレベルの揮発性有機化合物(VOCs)をガスクロマトグラフ/質量分析装置(GC/MS)を用いて測定するためには、分析に先立ち、試料大気中の水分除去が必要である。

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境省)」及び「EPA(米国環境庁), Method TO-14」では、試料大気の除湿法の一つとして、水を選択的に透過する高分子膜で作られた細管を利用した除湿器(Nafion Dryer<sup>1)</sup>)を用いる方法が挙げられている。しかしながら、Nafion Dryerの環境大気測定への使用例は少なく、極性や反応性が高い炭化水素グループの測定にどの程度応用できるかなど不明な点が多い。

本報では、優先取組物質等のVOCs測定時におけるNafion dryerの使用条件、及び極性や反応性が高い有機硫黄化合物、脂環式化合物への使用の適否について検討を行ったので報告する。

## 2 使用機器、試薬

### (1)使用機器

ガスクロマトグラフ/質量分析計：

HP 5890GC/5971MSD

試料導入装置：Perkin Elmer ATD400

(3)標準ガス：市販の米国EPAのVOCs分析方法TO-14対応標準ガス(44成分:1ppm)を使用した。  
内部標準混合ガス：ペンタンd12及びトルエン d8, 各10ppmを使用した。

## 3 検討項目及び実験方法

### (1) Nafion Dryerのクリーンナップ条件の検討

Nafion Dryerは、その除湿能力を向上させるため一分析毎に、清浄な不活性ガスを流しながら加熱洗浄した<sup>2)</sup>。このクリーンナップ時における加熱温度とTO-14標準ガスに含まれるVOCsの応答値の関係を調べた。

実験には、標準ガス希釈装置を用いて発生させた約5ppbのTO-14の試験ガスを、80±5%に加湿し

て使用した。Nafion Dryerの加熱温度は、75℃～110℃の間で段階的に設定した。通気ガス量は750ml(25ml/min×30min)、ページガス流量は70ml/min、加熱クリーンナップ時のNafion Dryer洗浄ガス流量は50ml/minに設定した。

試験ガスは、連続自動測定装置<sup>3)</sup>に導入することにより分析した。

### (2) 有機硫黄化合物、脂環式化合物の通気回収試験

有機硫黄化合物は、エチルメルカプタン、DMS、及びDMDS、脂環式化合物は、シクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン及び1,5-シクロオクタジエンを対象とした。

連続測定装置の測定シーケンスに従い、段階的に加湿調整したゼロガス(高純度合成空気)をNafion Dryerを介して濃縮捕集させながら、テドラバッグを用いて調整した各試験ガス(約5ppm)の一定量をサンプリング流路にスパイクした後、加熱脱着し、分析した。回収率は、Nafion Dryerを介さずに測定したそれぞれの物質の応答値を基準にして求めた。

## 4 結果と考察

### (1) Nafion Dryerのクリーンナップ時における加熱条件

図1に、Nafion Dryerの加熱温度と優先取組物質及びスチレンの応答値の関係を示す。アクリロニトリルとスチレン以外の物質は、75～110℃の加熱温度では応答値はほぼ一定であった。スチレンは約85℃、アクリロニトリルは約95℃付近から加熱温度の増加とともに応答値が低下した。したがって、検討対象とした44物質を同時分析するためには、Nafion Dryerのクリーンナップ時における加熱温度は、80℃程度が適当であることが分かった。

ニトリル等の極性化合物は、Nafion Dryerの物理・化学的性質によりある程度吸着することが報告されている<sup>1)</sup>。高温側におけるアクリロニトリ

ルとスチレンの損失は、Nafion Dryerの管壁に保持されていた水分の脱離が促進されたため、管本来の分解・吸着能が高まった結果と考えられる。したがって、アクリロニトリルやスチレン等の極性化合物の分析時にNafion Dryerを除湿器として用いる場合は、クリーンナップ後に分解・吸着を抑制できる程度の水分量を残存させることが必要である。

(2) 有機硫黄化合物及び脂環式化合物測定への適用

図2に、各物質の湿度別通気回収試験結果を示す。極性や反応性の高いと考えられる物質ほど回収率は低い結果が得られた。相対湿度0%では、吸着・分解によりほとんど検出されなかった物質もあるが、相対湿度17~75%で80%以上の回収率が得られたDMS、シクロヘキサン及びビニルシクロヘキセンは、Nafion Dryerの使用が可能であろう。回収率の低いエチルメルカプタン、DMS及

び1,5-シクロオクタジエンに対しては、他の除湿方法を検討する必要がある。

極性や反応性のある物質を測定対象にする場合には、あらかじめNafion Dryerによる分解の有無の確認試験が必要である。

参考文献

- 1) Perma Pure inc. Web site, <http://www.permapure.com/newweb/ourtechnology.htm>
- 2) J.D. Pleil, K.D. Oliver, W.A. McClenny: Enhanced performance of nafion dryer in removing water from air sampling prior to Gas Chromatograph analysis. JAPCA, 37, pp244-248. 1987
- 3) 中西基晴, 水上雅義: 固体吸着-加熱脱着-GC/MS法による大気中VOCs連続自動測定法の検討. 第42回大気環境学会講演要旨集, p. 307, 2001

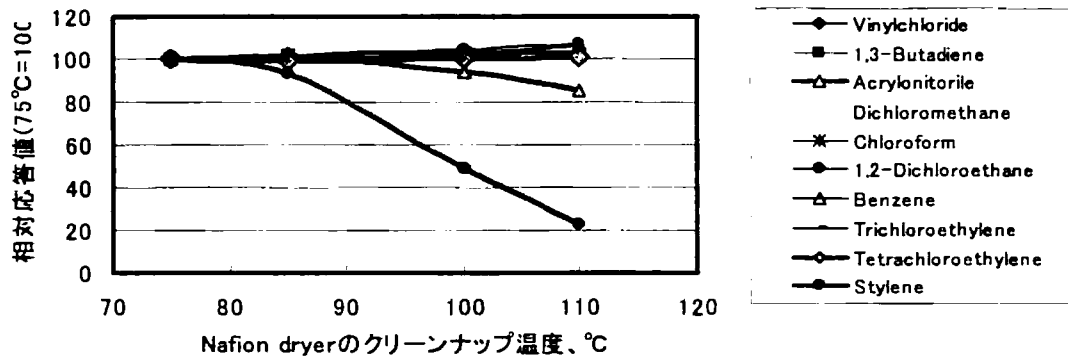


図1 Nafion Dryerクリーンナップ時における加熱温度と優先取組物質等の応答値の関係  
実験には、R. H. 80±5%に加湿した約5ppbのT0-14の試験ガスを使用。  
Nafion Dryerの通気ガス量 (=試料濃縮量)は750ml (25ml/min×30min)。

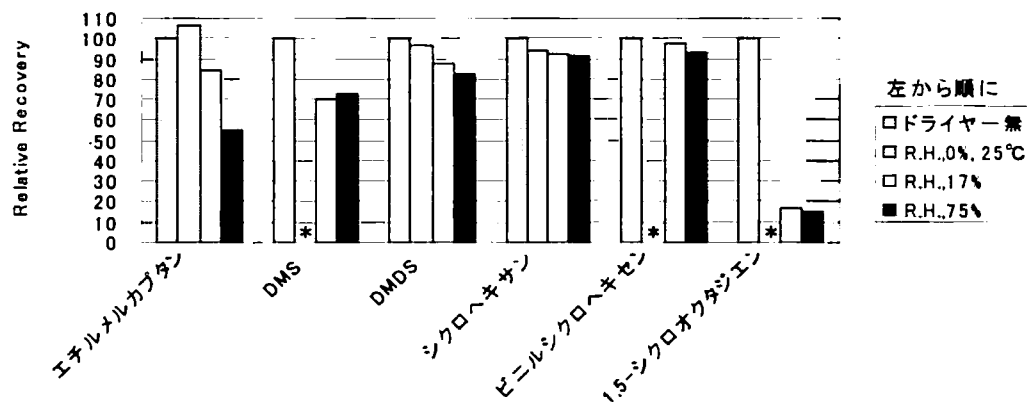


図2 有機硫黄化合物及び環式化合物の湿度別通気回収試験結果  
図中の\*は、R. H. 0%の条件下では検出されなかったことを示す。