

# ポータブル質量分析計によるオンサイト VOC 測定

有田 佳彦、米田 有利

株式会社 堀場製作所  
京都市南区吉祥院宮の東町 2

## 概要

近年、有害大気汚染物質として多数の揮発性有機化合物(VOC)が取りあげられ、環境基準値の設定が進められている。これら VOC の分析法として、現場で採取したサンプルを実験室に持ち帰り分析する方法が一般的であるが、排出形態が多様な VOC に対し、現場で直接測定を行うことは発生源の把握、物質の初期判定に有効な手段を提供する。今回、装置を測定現場に持ち込み、定量分析が可能なポータブル質量分析計(Portable Mass Spectrometer)を開発したので、装置の特徴と測定例を紹介し、ポータブル MS の可能性について報告する。

## キーワード

ポータブル質量分析計、TOF-MS、揮発性有機化合物、VOC、Si メンブレン、現場分析

## 1. はじめに

近年、科学技術の発展とともに、発癌性等を有する化学物質による環境汚染問題が注目されている。これら有害化学物質には揮発性有機化合物が多数含まれており、特に Benzene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene については'97年4月から規制が始まっている。現在、その他の物質についても環境基準値の設定が進められており、順次指定物質に追加される見込みである。

これら VOC は分析法として、現場で採取したサンプルを実験室に持ち帰り分析する方法が一般的であるが、発生源や排出形態が従来の大気汚染物質に比べ極めて多様であるため、物の生産、流通、消費、廃棄等の様々な現場で直接測定を行うことは発生源の把握、物質の初期判定に非常に有効である。

本論文では現場分析を可能にしたポータブル質量分析計の特徴と簡単な測定例を紹介し、ポータブル MS の現場分析への応用について述べる。

## 2. ポータブル質量分析計の特徴

今回開発したポータブル質量分析計の特徴は以下の通りである。

- ① DC12V バッテリーにて約 2.5 時間連続測定が可能
  - ② サンプル導入部に Si メンブレンを採用、VOC に高感度
  - ③ 質量分離部に飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を採用
- ① 現場分析計としてバッテリーでの駆動を実現した。これにより、電源を気にせず測定現場を自由に選ぶことができる。
  - ② Si メンブレンは VOC を選択的に透過する特性があり、高感度化を達成した。
  - ③ Fig.1 は飛行時間型質量分析計の原理を簡単に示したものである。TOF-MS は、生成したイオンの重さによって生じる検出器までの到達時間差を利用して質量を分離するもので、イオン化から  $\mu s$  ( $10^{-6}$  秒) 程度で全質量範囲 (0-500amu) の測定が可能であること、生成したイオンを全て検出できること、等の特徴を有する。従って、多成分同時計測を短時間の積算で高感度に行うことができるため、低濃度の有害大気汚染物質測定への応用が期待されている。

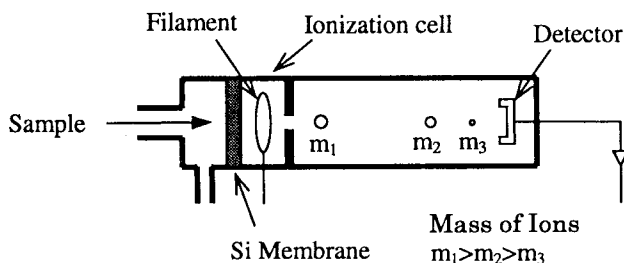


Fig.1 Simple schematic diagram of the Time-of-Flight Mass Spectrometer.

Light ions are faster than heavy ions to reach detector.

### 2.1 Si メンブレンの特性と検出感度

SiメンブレンはVOC高感度化に重要な役割を果たす。以下にその特性を示す実験を紹介する。質量分析計へのサンプル導入部として Fig.2-4 に示す 3 種類のインタフェースを用意し、サンプルとして Benzene, Toluene, Tetrachloroethylene をそれぞれ測定した。

① リークバルブを用いてサンプルを直接導入する場合

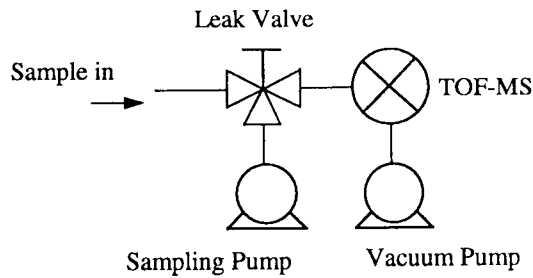


Fig.2 Direct inlet system diagram.

② Si ムンブレン 1 枚を通してサンプルを導入する場合

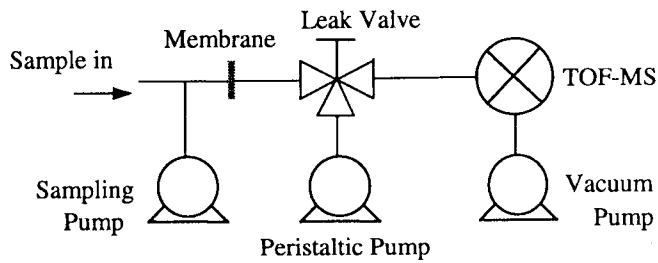


Fig.3 Single membrane inlet system diagram.

③ Si ムンブレン 2 枚を通してサンプルを導入する場合

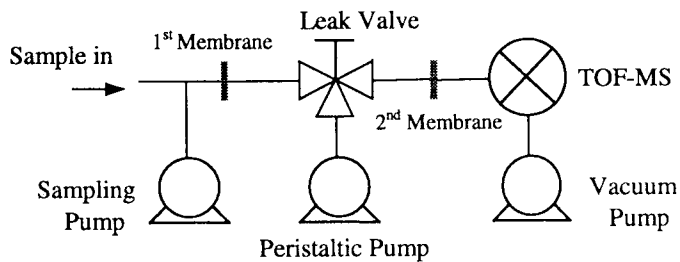


Fig.4 Double membrane inlet system diagram.

それぞれ直接導入(インタフェース ①)したときの MS の感度を 1 とし、②③の相対感度を比較した。Table1.はその結果をまとめたものである。

<i>Component</i>	<i>Interface</i>	<i>Sensitivity</i>	<i>Det. Limit (<math>\sigma</math>)</i>
<i>Benzene</i>	① Direct	1	
	② Single	93	
	③ Double	5570	0.974ppb
<i>Toluene</i>	① Direct	1	
	② Single	88	
	③ Double	10400	0.481ppb
<i>Tetrachloroethylene</i>	① Direct	1	
	② Single	127	
	③ Double	15600	2.93ppb

Table.1 The variation of sensitivity of the Mass Spectrometer with membrane interface and the detection limit by using of double membrane interface.

何れの成分に対しても Si メンブレンを用いることにより、質量分析計の相対感度が劇的に高まることが示された。これは Si メンブレンが VOC を選択透過し、相対濃度を高めたためと考えられる。また、サンプル導入部としてメンブレンを 2 枚採用したとき、その検出感度は sub ppb- ppb オーダーであり、本分析計は VOC に対して非常に高感度であることが示された。

### 3. ポータブル MS のアプリケーション

ポータブル MS の応用として以下の適用分野が考えられる。

- 緊急を要する現場での物質の初期判定
- 有毒ガスによる犯罪や火災現場の残留有毒ガスモニタ
- 鉄鋼メーカーにおけるコークス炉のベンゼンリーク量測定
- 化学プラント設備配管の漏洩検知器としての利用

これらアプリケーションの具体例として、「火災現場付近におけるガソリン等火災促進剤の同定」と「脱脂洗浄剤に Dichloromethane を使用する洗浄室の作業環境測定」、2 例を紹介する。

#### ① 火災現場付近におけるガソリン等火災促進剤の同定

現在、火災発生原因の調査において、ガソリン等の火災促進剤が用いられた(放火)かどうかを分析する手段の開発が望まれている。以下のサンプル 2 種類を用意し実験を行った。

サンプル ① : 裏が合成ゴムのカーペット

サンプル ② : サンプル ①に数 ml のガソリンを染み込ませたもの

サンプル ①、②をそれぞれ燃焼させ、消火後雰囲気中の空気を測定したときの結果を Fig.5, 6 に示す。測定時間はどれも 30 秒である。

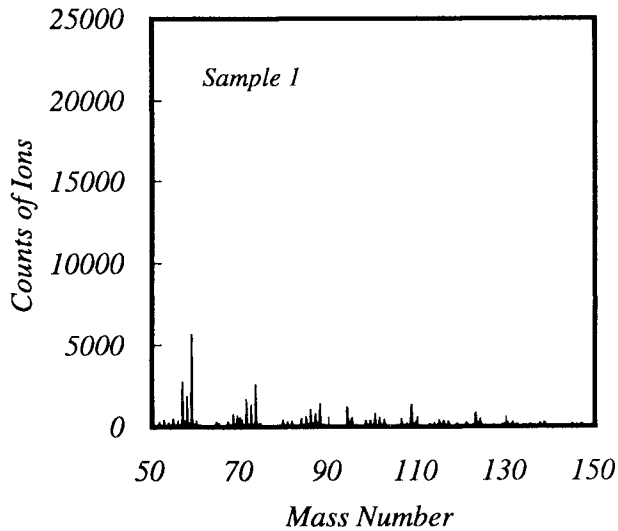


Fig.5 Sample1 spectra without petrol after burning.

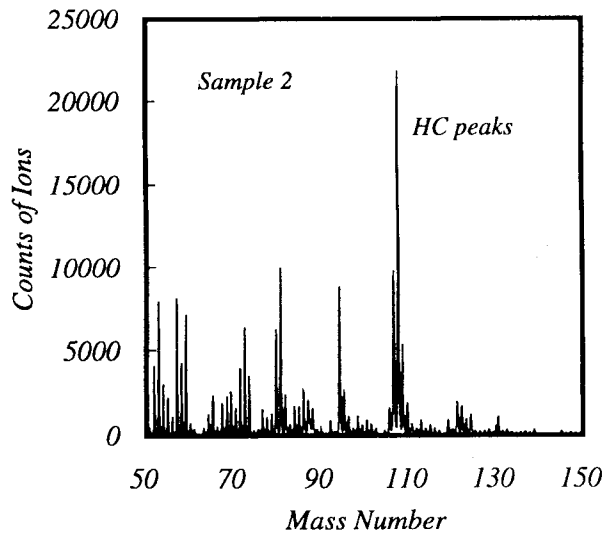


Fig.6 In the case of Sample2 with petrol, HC spectra were appeared at the mass range of 50-110.

サンプル ①のスペクトルに対してガソリンを含むサンプル ②では質量数 50-110 に強い HC の特性が現れた。また、この HC スペクトルは数分後には消滅し、火災直後の迅速な現場分析がガソリン等の火災促進剤同定には非常に重要であることが示された。

## ② 脱脂洗浄剤に Dichloromethane を使用する洗浄室の作業環境測定

部品の接着や洗浄には、しばしば有機溶剤が用いられる。これらの作業従事者の安全と健康を確保する上で、作業環境の濃度管理を行う必要がある。

金属加工部品の脱脂洗浄剤として Dichloromethane を使用している自動超音波洗浄機付近の空気をモニタリングした。測定時間は 300 秒である。Fig.7 にその結果を示す。

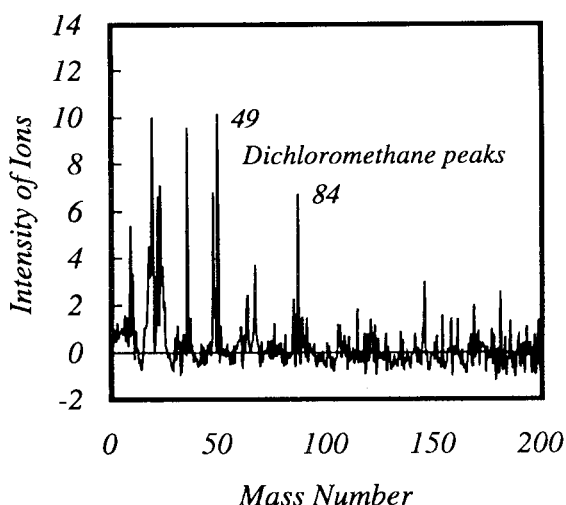


Fig.7 Monitoring of the Dichloromethane peaks around the metal parts washer.

Dichloromethane の特徴的なピークである。質量数 84 と 49 に鋭いピークを得ることができた。この作業現場での濃度は、GC-MS による測定で約 1ppm 程度であり、この濃度で Dichloromethane のモニタリングが可能であることが示された。この現場分析により、洗浄機以外の能力低下や装置の異常を素早く検知することができる。

## 4. まとめ

今回、現場分析を可能にしたポータブル質量分析計について、その特徴と応用例を紹介した。この装置は、サンプル導入部に Si メンブレンを採用し、VOC に対して高感度化が図られていること、質量分離部に飛行時間型質量分析計を採用したことで、有害大気汚染物質等の多成分同時計測を高感度に行うことができる仕様になっている。特にそのポータブル性を活かした、緊急を要する現場での物質の初期判定や化学プラント設備配管の漏洩検知等、揮発性有機化合物類の発生源における現場分析に新しい境地を切り開くものである。