

パージトラップ (炭素樹脂二次濃縮) 法による 塩化ビニルの微量分析法について

山中 栄美¹・舟越 伸一¹・松原 英隆¹

A trace analysis of vinyl chloride by Purge and Trap
method with carbonaceous resin as an adsorbent

Emi YAMANAKA, Shinichi FUNAKOSHI
and Hidetaka MATSUBARA

土壌及び地下水汚染物質であるテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンは、生物学的あるいは化学的に分解され、ジクロロエチレン・塩化ビニル・酢酸・二酸化炭素へと分解する。塩化ビニル (塩化ビニルモノマー) は、テトラクロロエチレン・トリクロロエチレン等と比べるとその毒性は強く、発ガン性も認められている。したがって、塩化ビニルの定量を行うことは非常に重要なことである。本研究では、炭素樹脂二次濃縮法を用いてGC/MSによる塩化ビニルの分析法について検討した。その結果、 $0.01 \mu\text{g}/\text{l} \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲の塩化ビニルの定量が可能であることを確認した。

Key Words: 塩化ビニル vinyl chloride, パージアンドトラップ法 purge and trap method,
炭素樹脂 carbonaceous resin, 微量分析 trace analysis

I はじめに

塩化ビニルは、テトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの分解生成物と考えられているが、濃度が他の有機塩素化合物に比較すると低いため、現在のところ問題とされていない。しかし、その毒性は強く、発ガン性も認められていることから、塩化ビニルの地下水中の濃度を把握し、経時変化を調査していくことは重要なことだと考えられる。そのためには非常に低濃度の塩化ビニルの定量が要求される。微量分析に関する報告としては、今村ら¹⁾による、大気中の塩化ビニルを低温濃縮法を用いて分析する方法等があるが、水試料に関する報告は非常に少ない。本研究では、二次濃縮操作を用いるパージトラップ-GC/MS法により塩化ビニルを高感度かつ高精度に分析する方法について検討した。

II 実験方法

1. 試薬

1) 塩化ビニルモノマー標準溶液: 濃度 $1 \text{ mg}/\text{l}$ および

$10 \text{ mg}/\text{l}$ のエタノール標準溶液 (関東化学(株)製) を用いた。

2) 内標準溶液: 濃度 $2.5 \text{ mg}/\text{l}$ および $0.25 \text{ mg}/\text{l}$ のフルオロベンゼン (和光純薬(株)製) のエタノール溶液を調整して用いた。

3) エタノール: 塩化ビニルモノマー分析用エタノール (関東化学(株)製) を用いた。

2. 分析方法

標準試料の分析の際は、 5°C 以下に冷却した市販のミネラルウォーター 20 ml をパージ瓶にいれ、30分間窒素ガスでパージし、有機塩素化合物を除去した後、塩化ビニル標準溶液を添加し、また、実試料の場合は、 5°C 以下に冷却した試料水 20 ml をパージ瓶にとり、これらに内標準溶液としてフルオロベンゼンのエタノール溶液を $4 \mu\text{l}$ 加えた。次に5分間窒素ガス ($50 \text{ ml}/\text{min}$) を吹き込み、塩化ビニルを CARBOTRAP 300 に吸着させ、一次濃縮し、更に水分を除去するため、吸着管に $50 \text{ ml}/\text{min}$ の流量で窒素ガスを2分間通気した。一次濃縮した CARBOTRAP 300 を熱脱離装置に移し、ヘリウムガス ($20 \text{ ml}/\text{min}$) を通気しながら 280°C で2分間熱脱離を行い、CARBOTRAP 301 に二次濃縮した。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

二次濃縮した CARBOTRAP 301 は熱脱離装置につけて、ヘリウムガス (20 ml/min) で通気しながら、280℃ で3分間熱脱離させ、10:1のスプリット比でGC/MSに導入し、SIM分析を行った。塩化ビニルは、フラグメントイオン m/z : 62, 64で、フルオロベンゼンは、フラグメントイオン m/z : 96, 70で分析した。分析装置および分析条件を以下に示す。

分析装置

GC/MS: 島津製 GC-14 A/QP 2000

パーティトラップ装置: SUPELCO製

MODEL 1000/100

熱脱離装置: SUPELCO製 MODEL 890

吸着管: CARBOTRAP 300 (長さ 11.5 cm, 内径 4 mm, ガラス製)

(充填剤 Carbotrap C, Carbotrap B, Carbosieve SIII)

CARBOTRAP 301 (長さ 11.5 cm, 内径 1 mm, ガラス製)

(充填剤 Carboxen 1000)

分析条件

使用カラム: QUADREX製 HALOMATICS 007-624 (0.32 mm×30 m, 3.0 μm)

カラム温度: 30℃ (2 min) - 10℃/min - 150℃ (0 min)

注入口温度: 150℃

III 結果および考察

1. 標準試料の分析

塩化ビニルを吸着管に一次濃縮させた後、SIM分析を行なったクロマトグラムを図1に示す。塩化ビニルの濃度は、 $1.0 \mu\text{g/l}$ 、フルオロベンゼン (内標) の濃度は、 $0.5 \mu\text{g/l}$ である。2分過ぎのブロードなピークが塩化ビニルであり、8分過ぎのピークがフルオロベンゼンである。図2に二次濃縮法によって図1と同濃度の塩化ビニルを分析したときのSIMクロマトグラムを示す。図1と図2から明らかなように、一次濃縮だけではブロードであった塩化ビニルのピークが二次濃縮によって鋭いピークとなった。このことから、二次濃縮法を用いることにより、高感度かつ、妨害を受けにくい分析ができることが明らかとなった。

本研究では、 $0.01 \mu\text{g/l}$ から $1.0 \mu\text{g/l}$ の濃度範囲の塩化ビニルの分析を試みたが、100倍の濃度差があり、内標面積との差が著しく違い面積比が比べにくい濃度範囲を $0.1 \mu\text{g/l}$ ~ $1.0 \mu\text{g/l}$ と $0.01 \mu\text{g/l}$ ~ $0.1 \mu\text{g/l}$ の二段階に分けて分析する方法について検討した。

内標濃度を $0.5 \mu\text{g/l}$ とし、塩化ビニル濃度を $0.1 \mu\text{g/l}$ 、 $0.5 \mu\text{g/l}$ 、 $1.0 \mu\text{g/l}$ としたときのSIMクロ

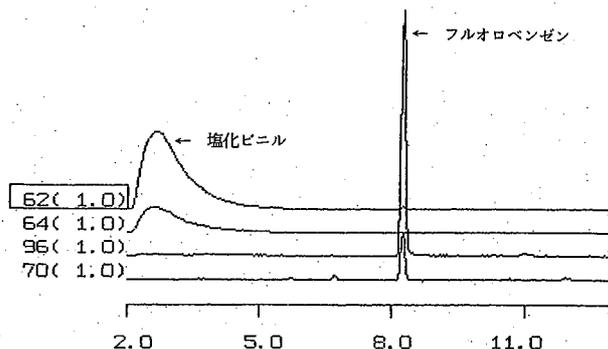


図1 一次濃縮の塩化ビニル $1.0 \mu\text{g/l}$ 、フルオロベンゼン $0.5 \mu\text{g/l}$ のSIMクロマトグラム

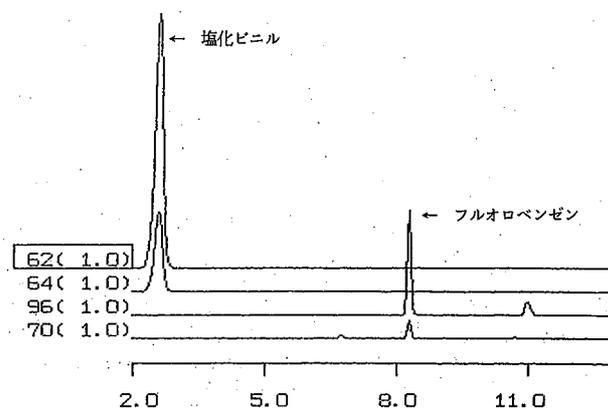


図2 二次濃縮の塩化ビニル $1.0 \mu\text{g/l}$ 、フルオロベンゼン $0.5 \mu\text{g/l}$ のSIMクロマトグラム

マトグラムを図3-1~図3-3に示す。塩化ビニルのピーク面積と内標のピーク面積の比を縦軸に、塩化ビニルの濃度を横軸にとった検量線を図4に示す。一次濃縮法では塩化ビニルの濃度 $0.1 \mu\text{g/l}$ の測定が限界であったが、二次濃縮法では、はっきりとしたピークとして分析できることが明らかとなった (図3-1)。また、 $0.1 \mu\text{g/l}$ ~ $1.0 \mu\text{g/l}$ の濃度範囲ではほぼ直線性のある検量線が得られた。

内標の濃度を $0.05 \mu\text{g/l}$ とし、塩化ビニルの濃度を

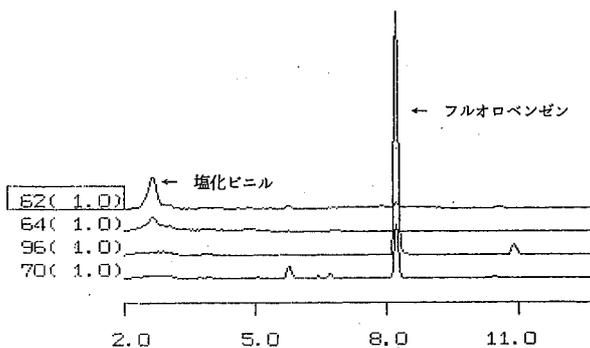


図3-1 塩化ビニル $0.1 \mu\text{g/l}$ 、内標 $0.5 \mu\text{g/l}$ のSIMクロマトグラム

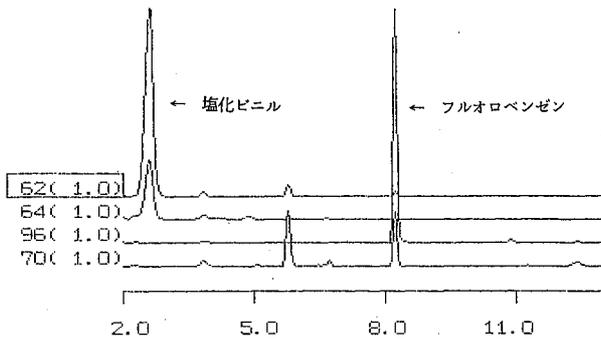


図3-2 塩化ビニル 0.5 µg/l, 内標 0.5 µg/lのSIMクロマトグラム

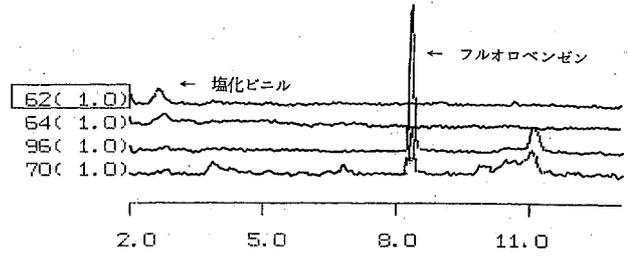


図5-1 塩化ビニル 0.01 µg/l, 内標 0.05 µg/lのSIMクロマトグラム

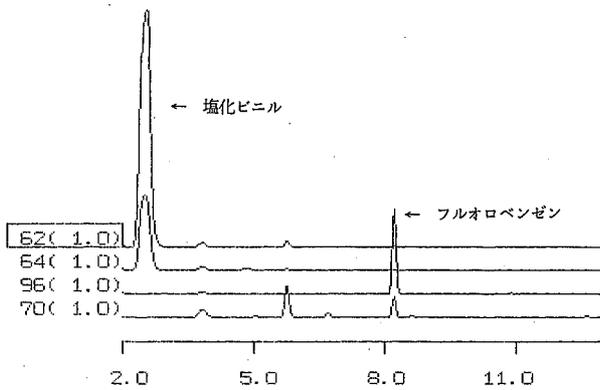


図3-3 塩化ビニル 1.0 µg/l, 内標 0.5 µg/lのSIMクロマトグラム

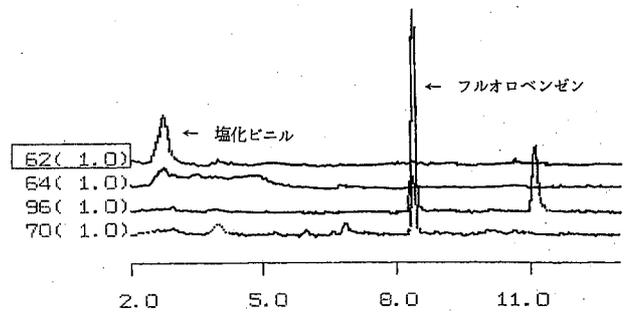


図5-2 塩化ビニル 0.05 µg/l, 内標 0.05 µg/lのSIMクロマトグラム

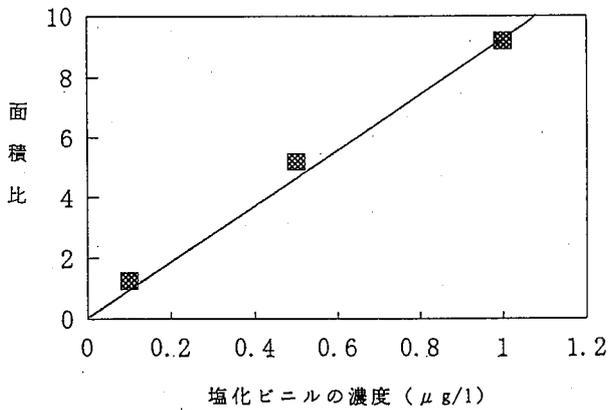


図4 0.10 µg/l ~ 1.0 µg/lの塩化ビニルの検量線 (内標 0.5 µg/l)

0.01 µg/l, 0.05 µg/l, 0.10 µg/lとしたときのSIMクロマトグラムを図5-1~図5-3に示す。縦軸に面積比、横軸に濃度をとった検量線を図6に示す。0.01 µg/lのピークも何とか定量することができ、このときの変動係数 (CV%) は、7回連続測定で11%であった (表1)。また、0.01 µg/l ~ 0.1 µg/lの間で検量線はよい直線性を示した。以上より塩化ビニルは0.01

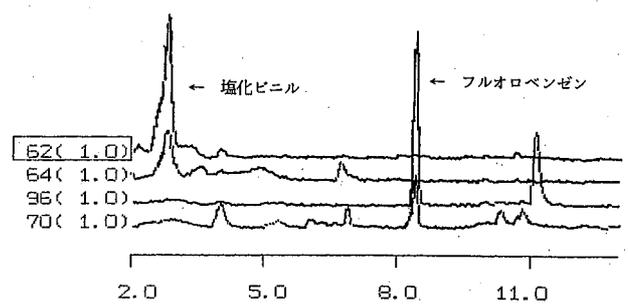


図5-3 塩化ビニル 0.10 µg/l, 内標 0.05 µg/lのSIMクロマトグラム

µg/l ~ 1.0 µg/lの濃度範囲で十分定量できることが明らかになった。

2. 実試料の分析

実試料A, 実試料Aに0.5 µg/lとなるように塩化ビニルを添加した試料, および実試料Bの3種の地下水試料を分析したときのSIMクロマトグラムと定量値を図

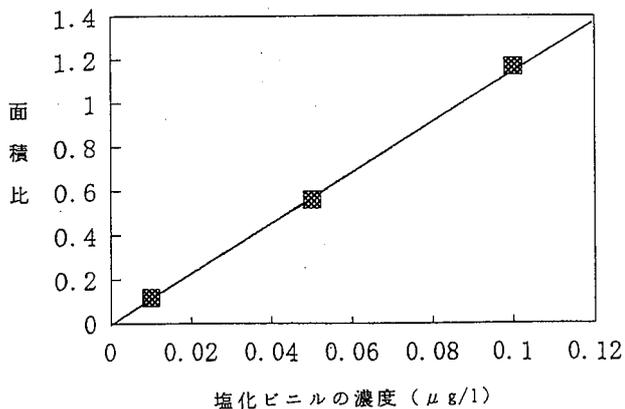


図6 0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$ ~ 0.10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の塩化ビニルの検量線 (内標 0.05 $\mu\text{g}/\text{l}$)

表1 塩化ビニル測定の変動係数 (CV %)

回数	塩化ビニルの面積と内標の面積比	CV %
1	0.483	11.9 %
2	0.355	
3	0.405	
4	0.320	
5	0.420	
6	0.409	
7	0.407	
平均	0.3998	

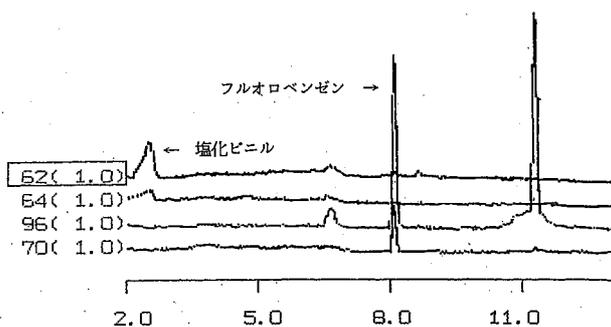


図7-2 実試料A+塩化ビニル 0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ のSIM クロマトグラム

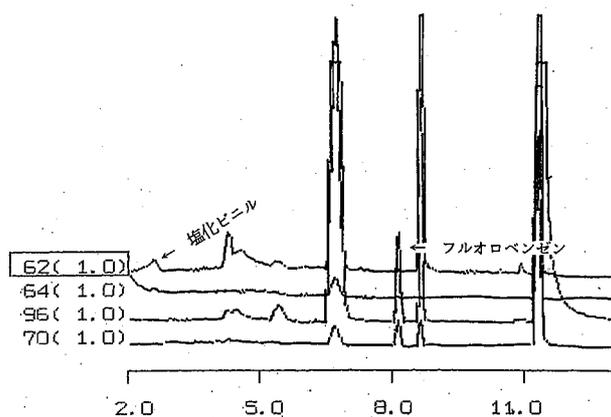


図8 実試料BのSIM クロマトグラム

表2 実試料の測定結果

試料	濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)
A	0.035
A+0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$	0.49
B	0.26

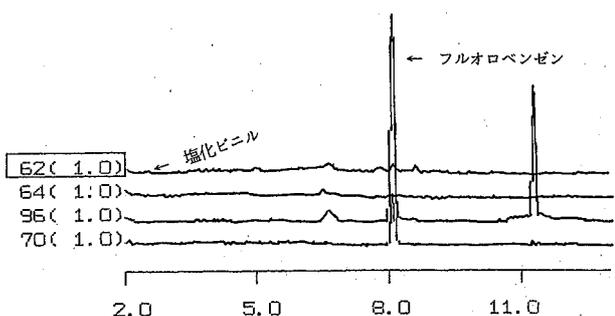


図7-1 実試料AのSIM クロマトグラム

7-1, 図7-2, 図8および表2に示す。クロマトグラムから明らかなように、塩化ビニルのピークに妨害を及ぼすピークは、確認されず、また、添加回収実験(表2)においても91%の回収率が得られた。したがって、本法は実際の地下水の分析に十分適用できることが明らかになった。

揮発性有機塩素化合物の試料は、サンプリング後密封し、クーラーに保存して搬入されるが、塩化ビニルは揮発性が高いため、試料のサンプリングから測定までの時

間に濃度が変わる恐れがある。そこで、保存時間の定量値への影響について検討した。塩化ビニル濃度 $1\mu\text{g}/\text{l}$ および $10\mu\text{g}/\text{l}$ の水溶液を作り、直後に測定した塩化ビニルと内標の面積比を100%とした時の一定時間経過後の塩化ビニルと内標の面積比の割合を表3に示す。サンプリングから検体搬入までは4時間ぐらいかかると考えて表3のように実験条件を設定した。その結果2時間後では、濃度 $1\mu\text{g}/\text{l}$ 、 $10\mu\text{g}/\text{l}$ のいずれにおいても90

表3 冷蔵保存による試料中の塩化ビニル濃度の経時変化

	2時間後	4時間後	1日後	2日後
$1\mu\text{g}/\text{l}$	99 %	81 %	69 %	16 %
$10\mu\text{g}/\text{l}$	93 %	90 %	61 %	42 %

%以上の定量値であった。また、4時間後では $1\mu\text{g}/\text{l}$ では81%、 $10\mu\text{g}/\text{l}$ では90%の定量値を示した。しかし1日後には、それぞれ69%と61%と冷蔵保存(5℃)していたにもかかわらず減少した。したがって、分析はサンプリングしてその日に分析を終了することが必要で、翌日まで冷蔵庫等に保存することはできないことが明らかになった。

IV ま と め

今回、パージトラップ(炭素樹脂二次濃縮)法による塩化ビニルの分析方法の検討を行った。その結果、一次濃縮ではブロードであったピークを鋭いピークにすることができ、妨害を受けにくい感度の良い分析法を作るこ

とができた。定量範囲は、 $0.01\mu\text{g}/\text{l}\sim 1.0\mu\text{g}/\text{l}$ であり、フィールド調査に十分利用できることが明らかになった。本法による1検体当たりの分析時間は、前処理から分析まで約30分と非常に短時間であった。

塩化ビニルは、非常に揮発性が高いため冷蔵保存されて搬入された試料でも、速やかに(4時間以内)に分析する必要があることが明らかになった。

文 献

- 1) 今村 清, 藤井 徹: 低温濃縮法を用いた環境大気中の微量塩化ビニルのガスクロマトグラフ分析, 大阪府公害監視センター所報 調査研究編, NO. 4 Pt 2, 3~12, 1981