

炭素樹脂を用いたパージ・トラップ GC/MS 法 による揮発性有機化合物の分析

舟越 伸一¹・山中 栄美¹・松原 英隆¹

Analytical Method of Volatile Organic Compounds by Purge and Trap—GC/MS Method with Carbonaceous Resin

Shinichi FUNAKOSHI, Emi YAMANAKA
and Hidetaka MATSUBARA

水試料中の揮発性有機化合物 (1,1-ジクロロエチレン, trans-1,2-ジクロロエチレン, cis-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, 1,2-ジクロロエタン, ベンゼン, 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, trans-1,3-ジクロロプロペン, トルエン, cis-1,3-ジクロロプロペン, 1,1,2-トリクロロエタン, テトラクロロエチレン, ジブromokロロメタン, m-キシレン, p-キシレン, o-キシレン, プロモホルム, p-ジクロロベンゼン; 以下 VOC とする) を, 吸着剤として炭素樹脂を用いたパージ・トラップ法で濃縮後, 熱脱離し, 直接 GC/MS へ導入することによって, 高感度かつ高精度の一斉分析法を開発した. VOC の各成分とも検量線の直線性が良く, 1 ppb における変動係数 (CV %) も 3.5 ~ 12.4% と良好であった.

Key Words: 揮発性有機化合物 volatile organic compounds,
炭素樹脂 carbonaceous resin, パージ・トラップ法 purge and trap method,
GC/MS Gas chromatography - mass spectrometry

I はじめに

水道法に基づく水質基準及び水質汚濁防止法に基づく環境基準が相次いで改正され, 延べ 23 の VOC が規制, 監視の対象項目とされた.

VOC の分析方法としては, 溶媒抽出法, ヘッド・スペース法, パージ・トラップ法などがある. なかでも補集した試料の全量を分析機器に導入しうるパージ・トラップ法は最も高感度であり¹⁾²⁾, その操作性や精度を向上させるための様々な検討がなされている^{3)~6)}. 特に, 液体窒素等を使用するクライオフォーカス部 (冷却濃縮部) を要することについては, 分析結果の再現性, 装置のメンテナンス等の多くの問題が指摘されている.

本研究では, 非内蔵型の炭素樹脂吸着剤を用いることにより, VOC を室温で捕集後加熱脱離させ, クライオフォーカス部を使用せずに直接 GC/MS に導入する方法について検討した.

II 実験方法

1. 分析装置及び条件

使用した装置とその分析条件を表 1 に示した.

なお, トラップ管とは, ガラス管 (長さ 115 mm, 内径 4 mm) に構造や表面積の異なる炭素樹脂を段階的に充填したものである. すなわち, 試料導入側から Carbotrap C (20 ~ 40 mesh, 表面積 10m²/g), Carbotrap B (20 ~ 40 mesh, 表面積 100m²/g), Carbosieve S-III (60 ~ 80 mesh, 表面積 800m²/g) の順に充填されており, 導入された VOC は各々の沸点や性質に応じて狭い帯状に吸着されるしくみになっている⁷⁾. トラップ管の断面図を図 1 に示す.

2. 標準溶液

対象物質を 1,000 mg/l 含む SUPELCO JMHVVO-CMix (4-7938) をメタノールで段階的に希釈して標準溶液とした.

なお, 内部標準液としてはフルオロベンゼン (和光純

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

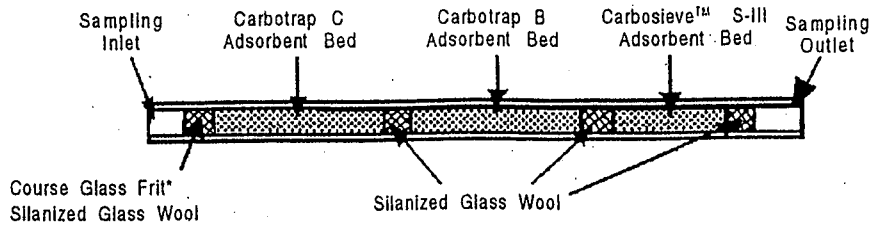


図1 Carbotrap 300の断面図⁷⁾

表1 装置と分析条件

装置	GC: 島津製 GC-14A
	MS: 島津製 GCMS-QP2000
	パージトラップ装置: SUPELCO MODEL 1000 / 110
	熱脱離装置: SUPELCO MODEL 890
	トラップ管: SUPELCO Carbotrap 300
分析条件	カラム: QUADREX HALOMATICS 007-624 (0.32 mm × 30 m, 3.0 μm)
	昇温: 40℃ (2 min) - 10℃ / min - 180℃ (2 min)
	インジェクション温度: 180℃
	パージ条件: 窒素 50 ml / min × 7 min (20℃)
	熱脱離条件: ヘリウム 20 ml / min × 3 min (280℃)

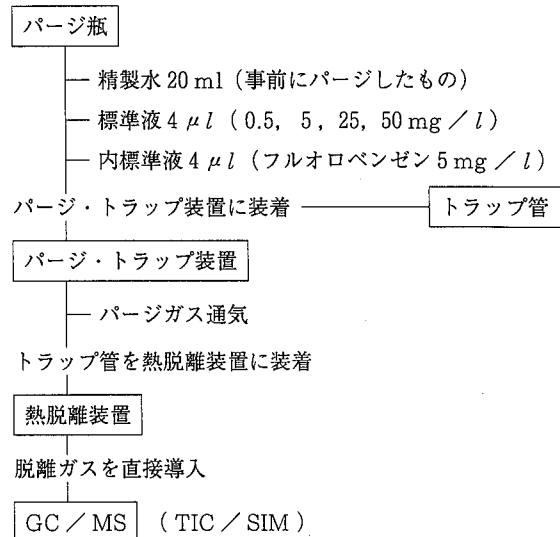


図2 分析操作フロー図

薬工業社)を、希釈用のメタノールはトリハロメタン測定用メタノール(和光純薬工業社)を用いた。

3. 分析操作

操作の手順を図2に示す。

パージ瓶に、事前に窒素ガスで十分にバブリングしてVOCを除去した精製水20mlをとり、これに標準溶液(0.5, 5, 25, 50 mg/lの4段階)、5 mg/lのフルオロベンゼンをそれぞれ4 μl加える。このパージ瓶、及び事前に空焼きしておいたトラップ管をパージトラップ装置に装着後、パージガスとして窒素ガスを50 ml/minで7分間通気しVOCをトラップ管に吸着させる。更に同条件で7分間のドライパージを行った後トラップ管のみを熱脱離装置に移し、ヘリウムガスを20 ml/minで通気しながら280℃で3分間加熱し、脱離したVOCを直接GC/MSに導入し10:1のスプリット比でTIC及びSIMによる分析を行った。なお、パージトラップ装置の略図⁸⁾を図3に示す。

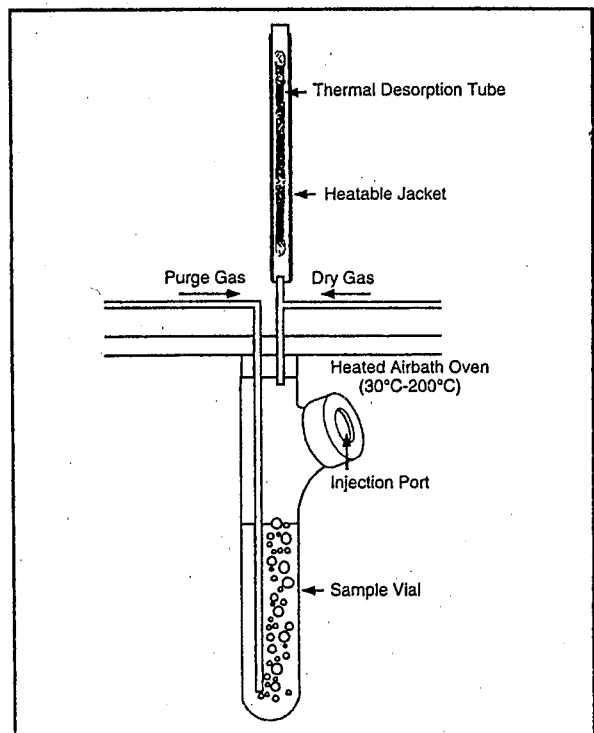


図3 パージ・トラップ装置の略図⁸⁾

Ⅲ 結果及び考察

図4にVOCの各成分500 ngを注入したときのトータルイオンクロマトグラムを示す。ピークがブロードになったジクロロメタンを除いては各成分ともシャープなピークとなり、良好な分離能が得られていた。

次に、ジクロロメタンを除くVOCのSIMクロマトグラムを図5に示す。VOC各成分と内部標準の濃度はそれぞれ $1\mu\text{g}/\text{l}$ である。VOC濃度が0.1, 1, 5, $10\mu\text{g}/\text{l}$ のときのSIMクロマトグラムをとり、各成分と内部標準との面積比を用いて検量線を作成した。検量線の一例を図6に、VOC各成分の検量線の相関係数を表2に示す。各成分とも0.1から $10\mu\text{g}/\text{l}$ の範囲で相関係数が0.967から0.999と良好な直線性が得られており、本法による一斉定量分析が可能であった。なお、分析1サイ

クルあたりに要する時間は約30分と短時間であった。

また、VOCと内部標準を各 $1\mu\text{g}/\text{l}$ 含む試料の5回連続測定を行い、内部標準との面積比による変動係数(CV%)を求めたところ、表2に示すとおり3.5%から12.4%と良好な再現性を示した。

以上のように、トラップ管として非内蔵型の炭素樹脂吸着管を用いることにより、分析操作は簡易化、迅速化され、かつ定量性、再現性の高い一斉定量分析が可能であった。

なお、本試験所では、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルムについては、室内環境からの汚染を考慮して、ヘッド・スペース法(試料は室外でバイヤル瓶に封入)にて行い、その他のVOCは本法によるパージ・トラップ法で分析している。

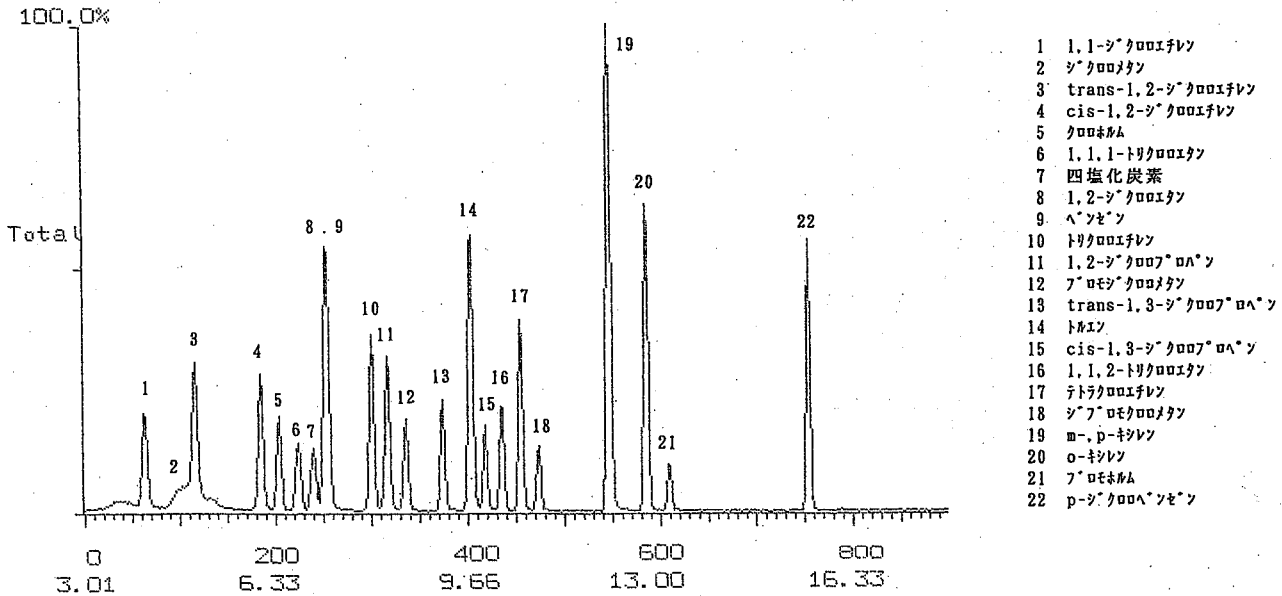


図4 VOCのトータルイオンクロマトグラム

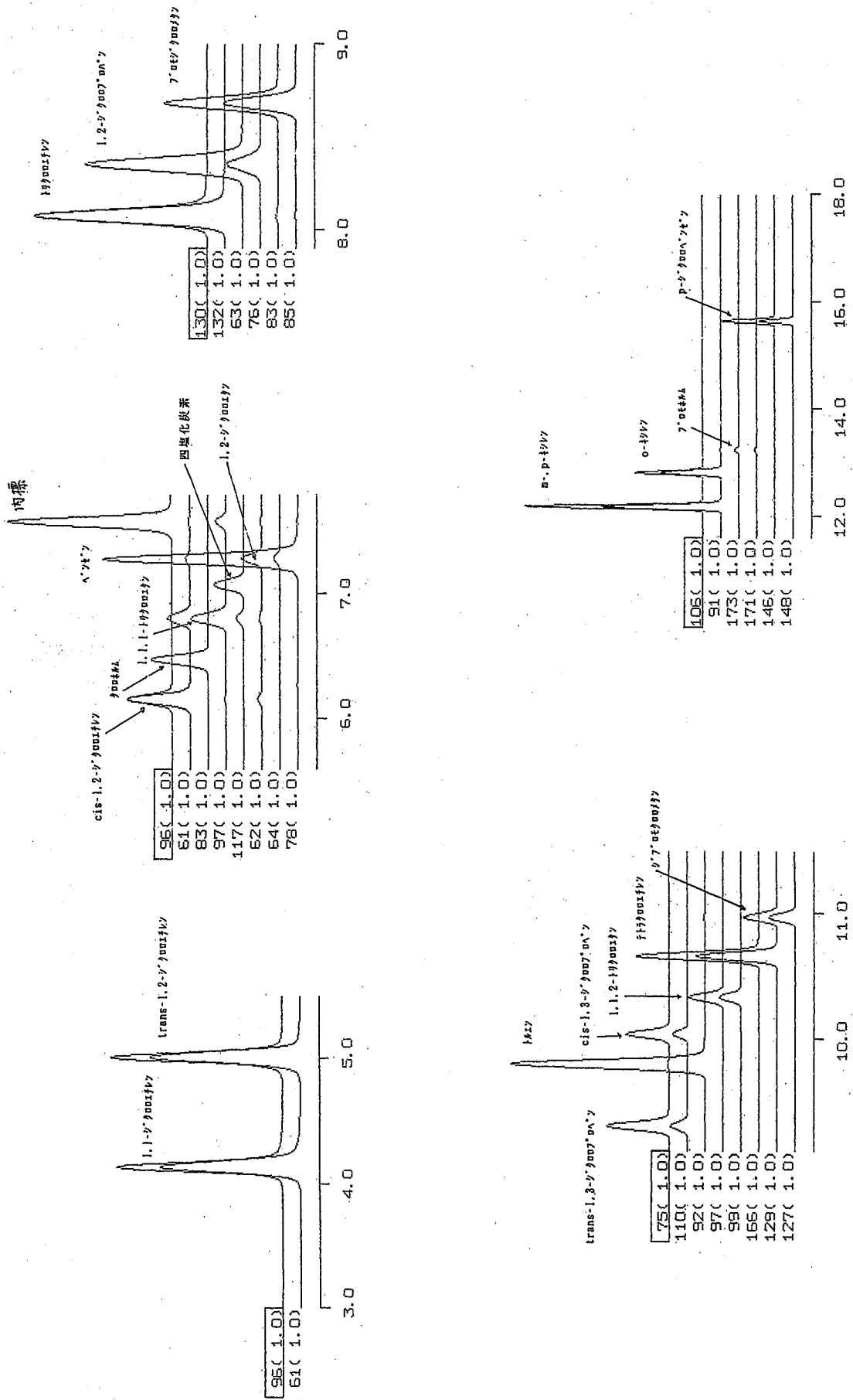


図5 VOCのSIMクロマトグラム

文 献

- 1) 日本水道協会編：上水試験法解説編，462-471，1993
- 2) 環境化学研究会編：環境水質分析マニュアル，251-256，1993
- 3) 中島 淳：クライオフォーカス部の冷却を省略したパージトラップガスクロマトグラフ質量分析計による有機塩素系等 11 揮発性化合物の分析，千葉県水保研年報，49-59，1992
- 4) 徐 紅，他：イオントラップ型質量分析計による水試料中の多成分低沸点有機化合物の一斉分析，環境化学，3，835-841，1993
- 5) 宮林 武司，他：パージ&トラップ法による水中の揮発性有機化合物の分析，第2回環境化学討論会講演要旨集，52，1993
- 6) 寺 正成，他：クライオフォーカスを用いないパージトラップGCMS法による揮発性有機化合物の分析法，第3回環境化学討論会講演要旨集，59，1994
- 7) スベルコジャパン(株)，Carbotrap 300 Multi-Bed Thermal Desorption Tube 取扱説明書，1992
- 8) スベルコジャパン(株)，スベルコ総合カタログNo.30，1992

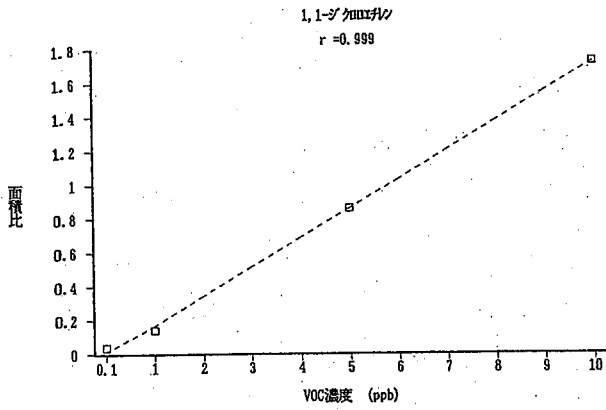


図6 1,1-ジクロロエチレンの検量線

表2 検量線の相関係数と再現性試験の結果

物質名	相関係数	CV %
1,1-ジクロロエチレン	0.999	7.3
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.997	5.5
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.999	6.5
クロロホルム	0.989	7.9
1,1,1-トリクロロエタン	0.999	7.5
四塩化炭素	0.999	10.3
1,2-ジクロロエタン	0.967	8.3
ベンゼン	0.999	5.1
トリクロロエチレン	0.999	4.0
1,2-ジクロロプロパン	0.999	5.7
ブromoジクロロメタン	0.998	8.7
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.999	11.7
トルエン	0.996	5.0
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.996	10.6
1,1,2-トリクロロエタン	0.993	5.9
テトラクロロエチレン	0.999	7.3
ジブromoクロロメタン	0.988	7.7
m-キシレン, p-キシレン	0.997	4.6
o-キシレン	0.998	6.6
ブromoホルム	0.989	12.4
p-ジクロロベンゼン	0.991	3.5