

常温吸着法 (Tenax GC) によるスチレンの 測定方法の検討

Analysis of styrene monomer by gas chromatography
using thermal desorption method

長谷川 隆* 重田 芳 廣*

Takashi Hasegawa and Yoshihiro Shigeta

1 緒 言

大気中微量スチレンのガスクロマトグラフによる測定方法は、真空びんやバッグに一旦試料ガスを捕集した後、試料濃縮管へ低温濃縮する方法が用いられている。この方法は低沸点成分の分析には最適であるが、大気の採取量を多くすると水分、炭酸ガス等多量に捕集される。そこで、試料採取の際には脱水脱炭酸操作を行って、採取量を多くしている。

ポラスポリマービーズを用いる常温吸着法は、寒剤(ドライアイス・液体酸素・液体窒素・液体アルゴン)・冷凍機等を使用することなく、大気中のスチレンを捕集でき、また真空びんやバッグを使用せず、直接試料捕集管に捕集ができ、そのままガスクロマトグラフに接続して分析が行える。従来の寒剤等を使用する低温濃縮法よりも、試料採取・分析操作が簡便であることが特徴である。

著者らは、ポラスポリマービーズに Tenax GC を用いる常温吸着法を大気中のスチレンのガスクロマトグラフ分析に応用し、良好な結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2-1 試 薬

本実験に用いたスチレン、その他の試薬は和光純薬工業製、東京化成工業製の純品をそのまま用いた。

2-2 装 置

2-2-1 試料捕集管

本実験に用いた試料捕集管の形状を図1に示した。図1は、内径5mm、長さ18cm(または、5cm)のバ



図1 試料捕集管

- ① 注射針
- ② 石英ウール
- ③ シリコン栓
- ④ Tenax GC (ポラスポリマービーズ)

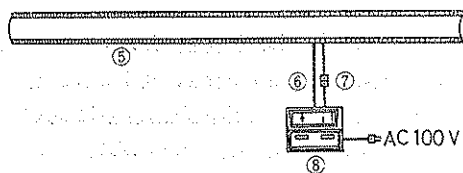


図2 加熱炉

- ⑤ 加熱炉
- ⑥ 熱電対(銅-コンスタンタン)
- ⑦ ニクロム線
- ⑧ 加熱制御装置

イレックスガラス製で、一方の開口部に注射針を装着できる直形の試料捕集管を作製し、使用した。

2-2-2 試料捕集管加熱炉

試料捕集管加熱炉断面の形状を図2に示した。

図2は、内径6mm、長さ18cm(または5cm)で、アルミニウムを円筒形にしたものにガラス繊維管を被服したニクロム線を密に巻き、温度測定に銅-コンスタンタン熱電対を取り付け、加熱と温度測定が可能である。

2-2-3 試料ガス採取装置

市販品のエアポンプ、真空ポンプまたは200mlの注射器を使用した。流量計は、品川製作所のDP-2A-1型乾式テストガスメータを使用した。

2-2-4 ガスクロマトグラフ、その他

ガスクロマトグラフ：日立073形

試料捕集管の温度制御に用いる加熱制御装置：試作品

3 実験方法

3-1 スチレンのサンプリングと濃縮

本実験に用いたサンプリングと濃縮装置を図3に示し

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Oder Laboratory, Department of Environmental
Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

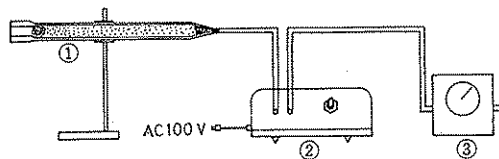


図3 試料採取と濃縮装置

- ① 試料捕集管 ② エアーポンプ
③ 乾式流量計

た。

試料捕集管の内部をアセトンで洗い乾燥したものに、充てん剤 Tenax GC を0.6g (または、0.2g) 充てんした後、窒素ガスを流しながら230°Cに加熱し、一夜空焼きを行う。

試料ガス採取にあたっては、図3に示した試料採取装置により、毎分200ml~700mlの吸引速度で1l~10l捕集を行う。この試料捕集管は、試料ガスを捕集および濃縮操作を同時に行えることが一つの特徴である。

3-2 試料捕集管を用いたガスクロマトグラフ導入操作

試料捕集管に捕集された試料を、ガスクロマトグラフに導入し、分析を行う操作系統を、図4に示した。

被検成分を捕集した試料捕集管を加熱炉に挿入し、ガスクロマトグラフに接続する。ついでガスクロマトグラフの流路を切り換えて試料捕集管にキャリアガスを流し、キャリアガスの流路が安定し、かつ検出器の応答のないことを確認した後、試料捕集管を室温(約25°C)から200°C迄約30秒で加熱昇温し、200°Cの温度を保持しながら、ガスクロマトグラフ一般操作に従って被検成分を測定する。なお、導入系統において流路に液体窒素または液体酸素で冷却したモレキュラシーブ5Aを充

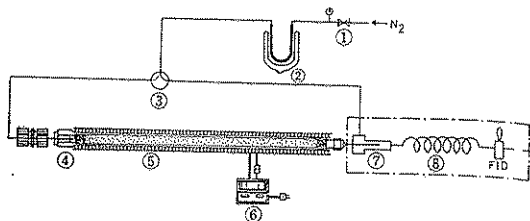


図4 ガスクロマトグラフ導入装置

- ① 圧力ゲージ ② 不純物除去管
③ 三方コック ④ 試料捕集管
⑤ 捕集管加熱炉 ⑥ 加熱制御装置
⑦ 試料導入部 ⑧ カラム

てんした不純物除去管(ステンレス製、3mmφ×30cm)を置き、キャリアガス中に含まれることのある炭化水素の不純物を取り除いた。

4 スチレンの分析条件の検討

4-1 カラム充てん剤の選定

大気中および発生源のスチレンを分析するのに適するカラムを、6種類のカラム充てん剤について調べた。環境大気およびレギュラーガソリンを試料として、これら常存する成分とスチレンの分離に適するカラム充てん剤の選定を行った。この結果を表1に示す。

環境大気およびレギュラーガソリンの分析において5% SP-1200+1.75% Bentone 34を液相とした充てん剤が、常存する成分とスチレンの分離が良好で、最も適当と考えられた。このカラム充てん剤を用いて、スチレンと常存する成分の分離状況のガスクロマトグラフを図5に示す。

レギュラーガソリン・日環センター屋上大気を常温吸着して、上記のカラムで分析したガスクロマトグラムを

表1 各種分離充てん剤によるスチレンの分離状況

分離充てん剤名	スチレンとの分離状況
15% DOP chromosorb W AW, 60~80mesh. 2m×3mmφ 80°C N ₂ 50ml/分	n-デカンとの分離不能
25% アビエソングリースL chromosorb W AW, DMCS 80~100mesh. 3m×3mmφ, 50°C~200°C 7.5°C/分. N ₂ 50ml/分	o-キシレンとの分離不能
5% ベントン 34+5% DOP シマライト 80~100mesh. 2m×3mmφ, 80°C N ₂ 50ml/分	n-デカンとの分離不能
5% SP-1200+1.75% Bentone 34 chromosorb W AW, DMCS 80~100mesh, 2m×3mmφ, 80°C N ₂ 50ml/分	ガソリン・大気分析において 妨害成分は認められなかった
15% PEG 4000 chromosorb W AW, DMCS 80~100mesh. 2m×3mmφ, 90°C N ₂ 30ml/分	o-エチルトルエンとの分離不能
10% DOS Diasolid M 80~100mesh. 2m×3mmφ, 90°C N ₂ 50ml/分	イソプロピルベンゼンとの分離 不完全

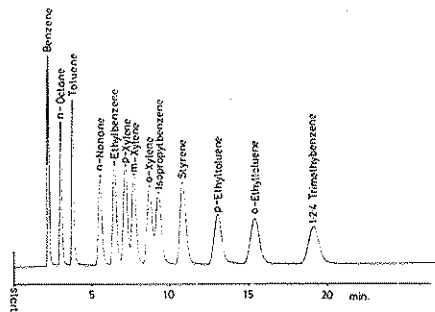


図5 標準溶液による分離例

Sample Gasoline
Liq. 0.6M

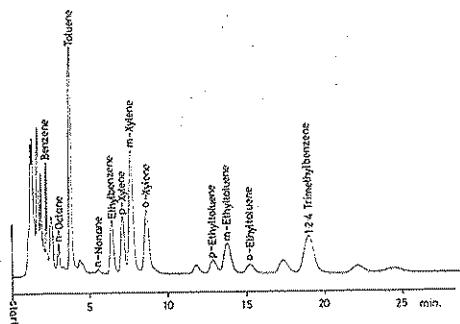


図6 レギュラーガソリンのガスクロマトグラム

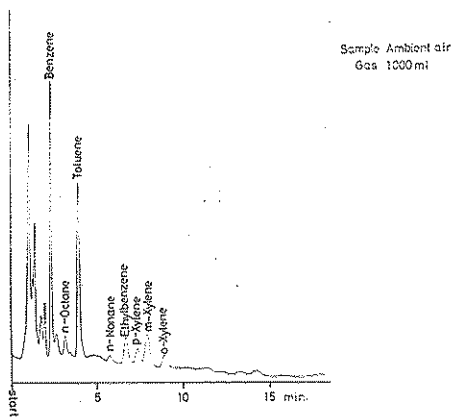


図7 日環センター屋上大気ガスクロマトグラム

図6, 図7に示す。
図5での標準試薬による例より, 図6, 図7においてスチレンの保持時間に妨害する成分はみられなかった。

4-2 分離充てん剤の作り方による分離状態

充てん剤が常に一定品質につくられてくるかどうかを調べるために(昭和50年3月現在), A社, B社, C社の3メーカーから5% SP-1200+1.75% Bentone 34, chromosorb W AW, DMCS, 80~100メッシュの充て

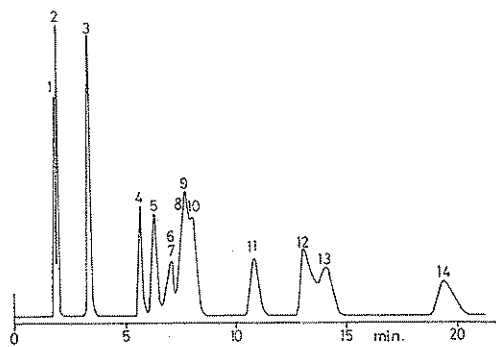


図8 充てん剤調合不完全な場合のガスクロマトグラム

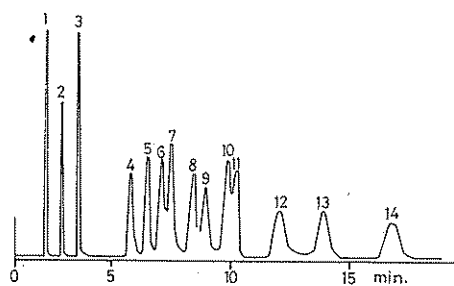


図9 分離不十分例

ん剤を購入して, スチレンと常存する成分との分離状態を調べた。7ロットのうち従来から使用していたA社の3ロットおよびB社の1ロットは, 従来の分離を示したが, C社の1ロットは, O-キシレン, イソプロピルベンゼン・スチレンの分離が不完全であった。そこでさらにC社に別の1ロットについて追試したところ, 従来と同じ分離を示した。また, D社で少量を試験的に調合した場合も, 分離は完全であった。今回7ロットのうち1ロットが不完全であった。分離が不十分なガスクロマトグラムを, 図8に示した。

長期間カラムを使用しているとスチレンとn-デカンとの分離が悪くなる場合があるので, スチレンと他の成分の分離状況をたえずチェックする必要がある。スチレンとn-デカンの分離不十分なガスクロマトグラムを図9に示す。

4-3 ガスクロマトグラフ分析条件

本実験のガスクロマトグラフ分析条件を表2に示す。

5 Tenax GC によるスチレンの捕集法の検討

5-1 Tenax GC の耐久テスト

5-1-1 通気量による耐久

Tenax GC (充てん量0.6g) を充てんした試料捕集管

表 2 ガスクロマトグラフ分析条件

カラム	ガラス 2m×3mm i.d.
液相	5% SP-1200+1.75% Bentone 34
担体	chromosorb W AW, DMCS 80~100mesh
カラム温度	80°C
試料導入口温度	180°C
検出器温度	180°C
キャリアガス	窒素ガス 50ml/分
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)

に毎分0.2l で実験室の空気を数日間採取した。実験には5本の試料捕集管を使用し、それぞれ、1.4m³, 1.0m³, 1.5m³, 1.2m³, 0.7m³ 採取した後、キャリアガスを流しながら200°C に試料捕集管を加熱して、捕集した成分を追い出す。そのうち、スチレンの既知量のガスを捕集して、新しく Tenax GC を充てんした試料捕集管で既知量のガスを捕集したものと比較したところ、同じ捕集効果を示し、長期間(通常1回の採取量は1~10l なので約1,400回に相当する)の使用に耐える。

5-1-2 加熱、冷却の繰り返しによる耐久

試料捕集管を室温(25°C 前後)から200°C まで加熱、冷却を繰り返しても捕集効率には影響はなかった。長期間使用しているとクラッキングを起して、粒径が細かくなっていくので試料ガスの採取の際に通気抵抗が大きくなるので、メッシュをそろえてから再充てんする必要がある。

5-2 試料捕集管の加熱による脱離の違い

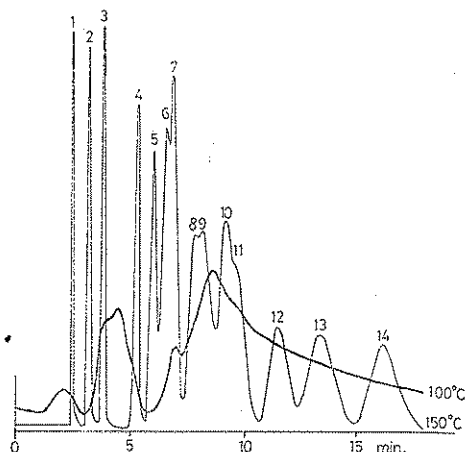


図 10 試料捕集管の加熱温度による脱離

加熱温度を変えた場合の14成分の脱離の違いを図10に示す。

試料捕集管の温度が100°C では各成分が分離せず、150°C においてキシレンまでは分離が比較的よいが、スチレンと n-デカンの分離が悪く、Tenax GC から十分に脱離していない。200°C まで加熱すると、100%脱離する。そこで、試料捕集管の加熱温度を200°C とした。

5-3 保持値

5-3-1 試料捕集管導入による保持値

試料捕集管導入による、スチレンおよび13成分の保持値を表3に示した。ガスクロマトグラフの分析条件は、表2と同じ条件で行った。

表 3 スチレンと常存13成分の試料捕集管による保持値

成分名	分子式	保持値(分)		
		試料捕集管導入 (0.2g)	試料捕集管導入 (0.6g)	GC 直接導入
ベンゼン	C ₆ H ₆	2.23	2.95	1.72
n-オクタン	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	3.20	3.95	2.48
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	3.85	4.67	3.18
n-ノナン	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	5.70	6.60	5.00
エチルベンゼン	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	6.60	7.50	5.88
p-キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	7.32	8.23	6.58
m-キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	7.75	8.68	7.00
o-キシレン	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	8.88	9.67	8.10
イソプロピルベンゼン	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	9.53	10.57	8.78
スチレン	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	10.58	11.63	9.75
n-デカン	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	12.13	13.27	11.30
p-エチルトルエン	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₃	13.33	14.45	12.47
o-エチルトルエン	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₃	15.58	16.82	14.68
1,2,4トリメチルベンゼン	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	19.00	20.25	18.07

5-3-2 直接導入と試料捕集管導入の比較

スチレンと13成分のガスクロマトグラフへ直接導入した場合と、一旦試料捕集管に捕集した後ガスクロマトグラフへ導入した場合の保持値の関係を図11に示す。

図11より明らかなように、直線関係が得られた。Tenax GC の充てん量によって保持値が変化するが成分の溶出の再現性は良好であった。

5-4 検量線

試料捕集管導入によるスチレンの検量線を、図12に示

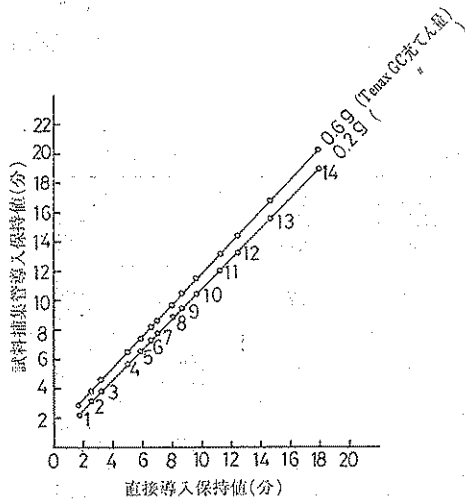


図 11 直接導入と 試料捕集管導入による 保持値の 関係

- 1. ベンゼン 2. n-オクタン 3. トルエン
- 4. n-ノナン 5. エチルベンゼン 6. p-キシレン
- 7. m-キシレン 8. o-キシレン 9. イソプロピルベンゼン
- 10. スチレン 11. n-デカン 12. p-エチルトルエン
- 13. o-エチルトルエン 14. 1,2,4-トリメチルベンゼン

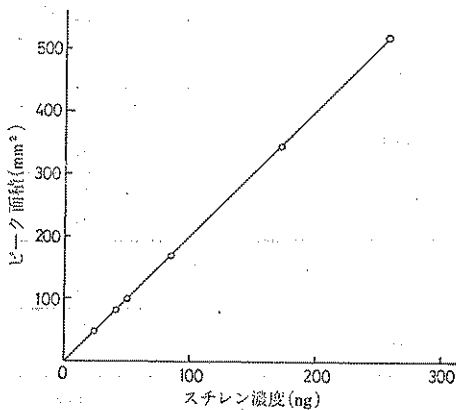


図 12 スチレンの検量線
Range 16 Sens. 1 日立073

した。

スチレン〔和光純薬工業製化学用スチレンモノマー〕1g を100ml メスフラスコに入れて精秤し、ベンゼン〔和光純薬工業製特級〕で100ml にメスアップする。これは、スチレン10 μ g/ μ l に相当する。これをさらにベンゼンを用いて100分の1、1000分の1に希釈して検量線作成用試料とした。なお、ベンゼン溶媒はスチレンの保持値に不純物のないものを使用した。

図12に示したように、直線関係が得られた。

5-5 試料捕集管によるスチレンの再現性

試料捕集管によるスチレンの既知量の再現性を表4に示す。

表 4 スチレンの再現性

		GC 直接導入	試料捕集管導入
繰り返し(回)	1	0.99	1.00
	2	0.99	1.00
	3	0.97	0.97
	4	0.96	1.00
	5	1.00	1.01
平均(μ g)		0.982	0.996
標準偏差(μ g)		1.64×10^{-2}	1.52×10^{-2}
変動係数(%)		1.67	1.52

表4から明らかなように、スチレンの再現性はガスクロマトグラフに直接導入した場合と同様に2%以下の変動係数であった。

5-6 Tenax GC の保持能力

5-6-1 Tenax GC の流量による保持能力

1l 真空びんにスチレンガスを既知量(131ng/ml は28.2ppm に相当する)を調製し、ガスタイトシリンジを用いて1ml 採取する。これを試料捕集管に注入した後、毎分400ml の速度で、0~104l の通気量を流し、Tenax GC のスチレンの保持能力を調べた。Tenax GC の流量によるスチレンの保持能力の結果を表5に示す。

表 5 Tenax GC の流量による保持能力

通気量 (l)	初期濃度	1l	10l	20l	50l	104l
スチレンの通気後の濃度 (ng)	131ng	131ng	131ng	129ng	131ng	127ng

5-6-2 Tenax GC の充てん量による保持能力

Tenax GC (充てん量0.6g) にスチレンを捕集した後104l の窒素ガスを流しても、濃度の減少および保持時間の変動はなかった。

スチレンおよび13成分をほぼ同量混合し、その混合溶液1μlを0.6gおよび0.2gのTenax GCを充てんした試料捕集管に注入後、一端をテフロン栓で密栓し、能力が毎分50lの真空ポンプで120分前後吸引を行った場合と、毎分75mlの速度で7l前後の窒素ガスを流した場合のTenax GCの保持能力を調べた。これを表6に示した。

表6から明らかなように、スチレン(1.4%に相当する)をはじめとして13成分の保持能力は良好であった。Tenax GC 0.6g 充てんしたものは、7.5l 窒素ガスを流したときの回収率は99.8%、135分間真空ポンプで吸引

したときの回収率は100.8%であった。0.2g 充てんしたものは、0.6g 充てんしたものに比べて低い値を示し、成分の沸点順に保持能力が低下する傾向がみられ、7.2l 窒素ガスを流したときの回収率は83.4%、120分間真空ポンプで吸引した時の回収率は95.6%であった。

5-6-3 Tenax GC の保持温度によるスチレンの保持能力

5-6-1と同様に捕集した試料捕集管を加熱炉に挿入し、保持温度を25°C、80°C、100°C、120°C、160°Cの温度を保持しながら、キャリアガスを毎分50ml 10分間流し、温度によるTenax GCからスチレンが脱離する

表 6 Tenax GC の充てん量による保持能力

	物 質 名	Tenax-GC 0.6g			Tenax-GC 0.2g		
		7.5l 窒素 ガス流す (75ml/min)	135 分間 真空ポン プで引く	Tenax GC へ 直接導入	Tenax GC へ 直接導入	7.2l 窒 素ガス流 す	120 分間 真空ポン プで引く
1	ベンゼン	6166 98.6%	6541 104.8%	6254	6271	— 0%	4735 75.5%
2	n-オクタン	4840 99.8%	4972 102.5%	4851	4912	1826 37.2%	4642 94.5%
3	トルエン	5125 100.2%	5247 102.6%	5115	5187	1126 21.7%	4757 91.7%
4	n-ノナン	5116 98.8%	5220 100.8%	5177	5219	3167 60.7%	5076 97.3%
5	エチルベンゼン	5903 99.2%	6024 101.3%	5948	6016	3797 63.1%	5866 97.5%
6	p-キシレン	6792 98.8%	6937 100.9%	6871	6878	4564 66.3%	6854 99.6%
7	m-キシレン	6874 98.8%	7010 100.8%	6953	7028	4178 59.4%	6468 92.0%
8	o-キシレン	6738 99.7%	6816 100.8%	6759	6840	4416 64.6%	6686 97.3%
9	iso-プロピルベンゼン	6285 99.7%	6315 100.2%	6303	6327	3954 62.5%	5910 93.4%
10	スチレン	7764 99.8%	7839 100.8%	7775	7850	6545 83.4%	7507 95.6%
11	n-デカン	4472 99.9%	4432 99.0%	4476	4551	3810 83.7%	4238 93.1%
12	p-エチルトルエン	6205 98.7%	6334 100.7%	6289	6281	5921 94.3%	6199 98.7%
13	o-エチルトルエン	7134 98.6%	7273 100.5%	7237	7175	6235 86.9%	7021 97.8%
14	1.2.4.トリメチルベンゼン	6713 98.9%	6764 99.6%	6788	6728	6485 96.4%	6608 98.2%

* 数値はインテグレータによる積分値

違いを調べた。

保持温度で10分が経過してから、試料捕集管を200°Cまで加熱して分析を行う。その結果を表7に示す。

表 7 Tenax GC の温度による保持能力

保持温度 (°C)	25	80	100	120	160
スチレンの保存濃度 (ng)	205	206	200	98	不検出
		100.4%	97.6%	47.8%	0%

Tenax GC を0.6g 充てんした試料捕集管は、100°Cまで安定であったが120°Cになると保持能力は低下しはじめた。

5-7 採取流速による捕集の影響

20l テドラバッグに既知量のスチレンガスを調製し、Tenax GC を0.6g 充てんした試料捕集管と内径1mmのテフロン管でつなぎ、吸引速度を220ml/分~750ml/分の範囲で採取量1lとし、スチレンの捕集量を調べた。これを表8に示す。

表 8 捕 集 量

流 速 (ml/分)	220	310	324	408	705	750
1l 採取の捕集量 (ppm)	1.16	1.10	1.08	1.11	1.09	1.10

表8より明らかなように、220ml/分~750ml/分の範囲では流速による捕集の影響はみられなかった。

5-8 安定性

5-8-1 試料捕集管中のスチレンの保存率

20l テドラバッグにスチレン0.1ppmの濃度を調製したものを、1l 常温吸着してスチレンの Tenax GC 中での保存率を調べた。これを、図13に示した。

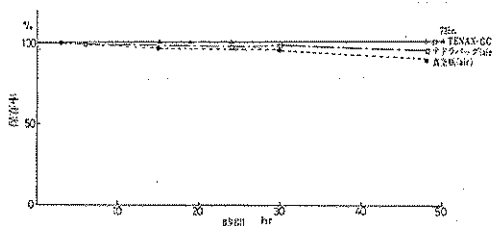


図 13 スチレンの保存率

図13より明らかなように72時間放置しても濃度の減少はなく、良好であった。Tenax GC と比較するために、1l 真空びん・3l テドラバッグ中に日環センター屋上大気を満たしたものを調べたところ、いずれも24時間で95%以上、48時間で90%以上の保存性があつた。

5-8-2 スチレン捕集後の日照射による安定性
試料捕集管にスチレン (1024ng/100ml は220ppb に相当する) を捕集後、試料捕集管をアルミ箔をまいて遮光したものと遮光しないものを、気温32°C のところで日照射を行った。いずれもスチレンの濃度変化はなかったが、遮光しなかった試料捕集管は日照射によって低沸点成分が生じた。

5-9 スチレンの水分による影響

試料捕集管にスチレンを捕集後、100μl の蒸留水を注入し、常温 (室温23°C) で窒素ガスを1l/分で20分流した後分析したところスチレンの減少はなく、また、保持値の変動もなかった。

6 照 合 試 験

6-1 常温吸着法による照合試験

本法によるスチレンの照合試験を4分析機関〔日本電子(株)MCD 事業部応用研究室、味の素(株)分析センター第1分析課、環境科学センター(株)横浜研究所、(財)日本環境衛生センター公害部特殊公害課〕で行った。これを表9、表10に示す。

スチレン濃度30ppbにおける照合試験は、各機関の変動係数から求めた分析精度で3.81%~10.87%であった。また、4機関の平均値の変動係数から求めた分析精度は9.01%と良好であつた。

6-2 低温濃縮法による照合試験

1l 真空びん・3l テドラバッグ中のスチレンを液体酸素を用いた低温濃縮法による照合試験を前述の機関で行った。この結果を、表11、表12、表13に示す。

スチレン濃度97ppbにおける照合試験は、分析機関別のデータをプールした変動係数より求めた分析精度で真空びんの場合12.55%、テドラバッグの場合11.40%であつた。

表 10 4 分析機関における同一試料分析値の平均値の変動係数

	常温吸着 (Tenax GC)
試料数	4
平均値 (μg)	0.1222g
分散	12.135×10^{-5}
標準偏差 (μg)	1.101×10^{-2}
変動係数 (%)	9.01

表 9 照合試験結果 (I)
Tenax GC (0.14 μ g/1000ml) 常温吸着における各機関別分析精度

分析機関		A	B	C	D
繰り返し (回)	1	0.10 ₁	0.11 ₉	0.12 ₈	0.13 ₀
	2	0.10 ₂	0.12 ₀	0.12 ₄	0.13 ₅
	3	0.10 ₆	0.13 ₀	0.12 ₂	0.12 ₂
	4	0.11 ₀	0.12 ₄	0.13 ₄	0.12 ₉
	5	0.11 ₀	0.15 ₃	0.12 ₆	0.12 ₀
	6				
平均 (μ g)		0.105 ₈	0.129 ₂	0.126 ₈	0.127 ₂
分散		18.2 $\times 10^{-6}$	19.57 $\times 10^{-5}$	21.20 $\times 10^{-6}$	37.70 $\times 10^{-6}$
標準偏差 (μ g)		4.04 $\times 10^{-3}$	1.39 $\times 10^{-2}$	4.60 $\times 10^{-3}$	6.13 $\times 10^{-3}$
変動係数 (%)		3.81	10.87	3.63	4.82
分析日時		8月14日 14:00~16:00	8月15日 15:00~17:00	8月14日 17:00~19:00	8月14日 10:00~12:00

表 11 1l 真空びん(0.45 μ g/1000ml) 低温濃縮における再現性

分析機関		A	B	C	D
繰り返し (μ g)	1	0.35	0.33	0.31	0.41
	2	0.45	0.49	0.31	0.39
	3	0.40	0.33	0.32	0.42
	4	0.40	0.37	0.36	0.42
	5	0.35	0.38	0.32	0.37
	6		0.39		
	7		0.41		
平均値 (μ g)		0.390	0.385	0.324	0.402
分散		1.42 $\times 10^{-3}$	2.99 $\times 10^{-3}$	0.43 $\times 10^{-3}$	0.47 $\times 10^{-3}$
標準偏差 (μ g)		4.18 $\times 10^{-2}$	5.46 $\times 10^{-2}$	2.07 $\times 10^{-2}$	2.17 $\times 10^{-2}$
変動係数 (%)		10.72	14.19	6.38	5.40

表 12 テドラーバッグ(0.90 μ g/2000ml) 低温濃縮における再現性

分析機関		A	B	C	D
繰り返し (μ g)	1	0.37	0.41	0.32	0.39
	2	0.40	0.42	0.31	0.36
	3	0.32	0.32	0.31	0.39
	4	0.37	0.38	0.31	0.32
	5	0.32	0.40	0.29	0.35
	6	0.34	0.38		
	7		0.42		
平均値 (μ g)		0.353	0.390	0.308	0.362
分散		1.02 $\times 10^{-3}$	1.76 $\times 10^{-3}$	0.12 $\times 10^{-3}$	0.87 $\times 10^{-3}$
標準偏差 (μ g)		3.20 $\times 10^{-2}$	3.51 $\times 10^{-2}$	1.10 $\times 10^{-2}$	2.95 $\times 10^{-2}$
変動係数 (%)		9.08	9.00	3.57	8.15

* 数値は 1l 換算で統一

表 13 分析機関別のデータをプールした場合の変動係数

	I	II	III
	真空びん (直接導入)	真空びん (低温濃縮)	テドラーバツグ (低温濃縮)
試料数	24	22	23
平均値(μg)	0.439	0.376	0.356
分散	3.07×10^{-3}	2.24×10^{-3}	1.65×10^{-3}
標準偏差(μg)	5.53×10^{-2}	4.72×10^{-2}	4.06×10^{-2}
変動係数(%)	12.59	12.55	11.40

* 経時変化を考慮せず計算

7 応用分析

7-1 FRP 製ポート製造工場

FRP 製ポート製造の積層工程で発生するスチレンガスを作業場付近で500ml採取した。これを、図14に示した。

積層作業からの試料を分析したところスチレン14ppmを検出した。

7-2 ABS 樹脂加工場

ABS 樹脂のペレットを溶融する際に発生するスチレンガスをダクト出口で200ml採取した。これを、図15に示した。

ダクト出口から、14ppm のスチレンが検出された。また、工場内のスチレン濃度は、0.25ppm であった。スチレンと同時に、エチルベンゼン・イソプロピルベン

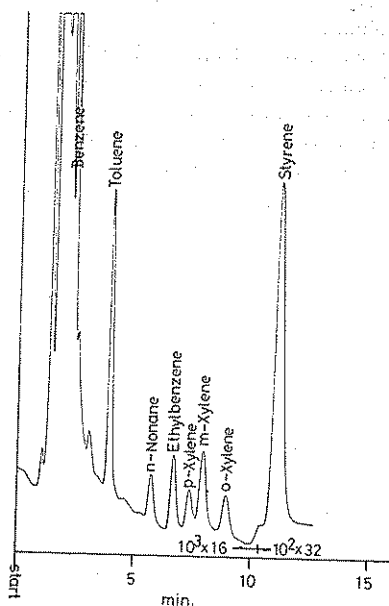


図 14 FRP 製ポート製造工場内のガスクロマトグラム

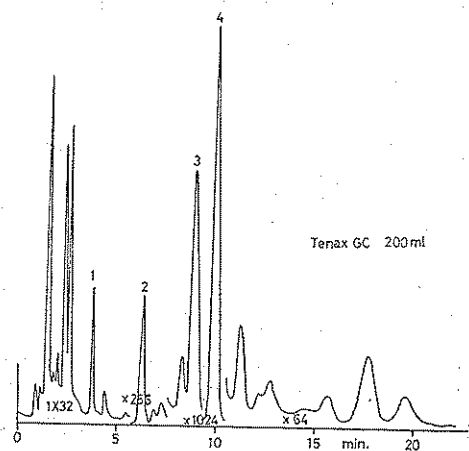


図 15 ABS 樹脂工場排ガスガスクロマトグラム
1. トルエン 2. エチルベンゼン 3. イソプロピルベンゼン 4. スチレン

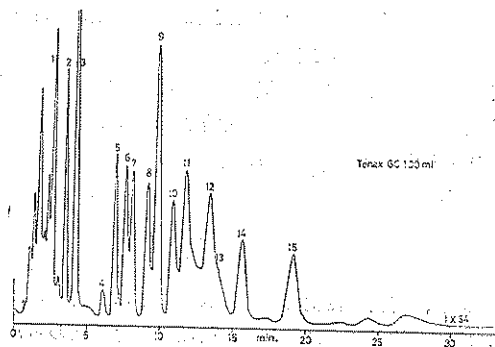


図 16 DC-8 ジェットエンジン排ガスガスクロマトグラム
1. ベンゼン 2. n-オクタン 3. トルエン
4. n-ノナン 5. エチルベンゼン 6. p-キシレン
7. m-キシレン 8. o-キシレン 9. イソプロピルベンゼン
10. スチレン 11. n-デカン 12. p-エチルトルエン
13. m-エチルトルエン 14. o-エチルトルエン
15. 1,2,4-トリメチルベンゼン

ゼンも検出された。

7-3 ジェット旅客機排ガス

DC-8 ジェットエンジン(7%アイドリング状態)排ガスを100ml採取した。これを、図16に示した。

排ガスから、0.32ppm のスチレンが検出された。スチレンと同時にベンゼン、トルエン、n-オクタン、エチルベンゼン、p-, m-, o-キシレン、イソプロピルベンゼン、p-, m-, o-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンが検出された。

8 結 論

スチレンの測定方法の検討において、測定方法の簡便

化、分析精度の向上を計る目的で、ポーラスポリマービーズに Tenax GC を用いた常温吸着法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Tenax GC を充てんした試料捕集管を用い、カラム充てん剤に5% SP-1200+1.75% Bentone 34 chromosorb W AW, DMCS を使用することにより、寒剤を使用しなくとも常温で ppb レベルのステレンを再現性よく測定することができた。
- (2) 液体酸素等寒剤を必要とせず、寒剤を用いた低温濃縮法と比較して同等の分析精度があった。
- (3) 試料捕集と試料濃縮を同時に行うことができ、試料捕集管を加熱炉に挿入して、ガスクロマトグラフに接続するだけでよく、1試料の分析時間は30分以内であった。
- (4) 試料捕集後のステレンの安定性が良好であり、72時間経過しても安定であった。
- (5) 試料捕集管の形状を同一にしかつ Tenax GC の量、加熱速度を一定にすることにより、保持時間の変動をなくすることができる。
- (6) 本法による4分析機関の照合試験において、変動係数による分析精度を調べた結果、9.01%であった。
- (7) 本法による定量下限は、大気を1ℓ採取した場合5 ppb であった。

本研究は環境庁の悪臭物質の測定等に関する研究の一部であり、研究の便宜を与えられたことに感謝する。また、本法を検討するにあたり、終始ご指導を賜った東京都立大学荒木峻先生ならびに横浜国立大学加藤龍夫先生に深謝の意を表します。

島津製作所坂田衛氏、籠谷昭一氏、日立製作所永井久晃氏、柳本製作所北村弘志氏、日本電子菅原慈氏、味の素分析センター松尾則繁氏、環境科学センター関正治氏

には貴重なご助言およびご協力を賜わり、この機会を借りて深謝の意を表します。

(1975年10月、日本分析化学会第24年会において一部発表)

文 献

- 1) Ottensteln, D. M., D. A. Bartley and W. K. Supina: *Analytical Chemistry*, 46(14): 12, 1974.
- 2) Zlotkis, A. et al.: *J. of Chrom. Sci.* (12): 175~182, 1974.
- 3) 桑田・他: 大気汚染研究要旨 9(2): 159, 1974.
- 4) 日本環境衛生センター“悪臭物質測定に関する研究”(昭和49年環境庁委託研究報告書), 16, 1975.

Summary

The method of analysis of styrene monomer in ambient air by gas chromatography was examined. Styrene monomer was collected in a pyrex-sampling tube (5 mm i. d. × 7 mm o. d. × 18 cm length) packed with porous polymer beads (Tenax GC).

The trapped styrene monomer was desorbed by heating at 200°C in desorption chamber and injected into GC. The results obtained were as follow:

- (1) The results of cross check analysis of styrene monomer conducted using same samples and procedures at 4 different laboratories coincided successfully within 9% error.
- (2) Column packing was prepared using 5% SP-1200 and 1.75% Bentone 34 coated on 80/100 mesh chromosorb W AW, DMCS. Column tube was made from glass, 2 m length × 3 mm i. d..
- (3) The detection limit of styrene monomer in 1ℓ of ambient air was 5 ppb.