

# ガスクロマトグラフィーによる大気中 フェノール、クレゾール類の分析

Analysis of phenol and cresol isomers in  
ambient air by gas chromatography

古 川 修\* 長谷川 隆\* 重田 芳 廣\*

Osamu Furukawa, Takashi Hasegawa and Yoshihiro Shigeta

## 1 はじめに

大気中に存在する数10ppb以下の濃度のフェノール、クレゾール類を捕集する手段として溶液吸収法、ろ紙法<sup>1,2)</sup>、ビーズ法等が考えられるが、著者らは Tenax-GC (吸着性有機高分子の粉末) を充てんした捕集管で常温濃縮し、これを直接ガスクロマトグラフ分析する方法<sup>3)</sup>について検討し、良好な結果を得た。Tenax-GC 捕集管を使ったフェノール、クレゾール類の捕集についてはほぼ問題なく、通常の大気中に存在する炭化水素類とフェノール、クレゾール類との分離は可能であった。また、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール (以後、とくに断わらない限り単にフェノール類と略す) の各物質とも十分に分離定量できた。本法での定量下限は、大気を2l採気すると1ppb程度となる。

## 2 実験方法

### 2-1 試 薬

フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールおよびエチルアルコールは、和光純薬 (株) 製の試薬特級を使用した。その他の試薬も試薬特級程度のものを使用した。溶媒として用いたエチルアルコールは、ガスクロマトグラフ分析によってフェノール類に相当するピーク成分が見られないことを確認した。

### 2-2 捕集管

図1に示すように長さ18cm、内径5mmの硬質ガラス管に Tenax-GC を0.6g 充てんし、両端をガラスウールで固定する (図1)。これを数本用意し、いずれも使用前には200°C に加熱した状態で毎分100mlの割合で窒素

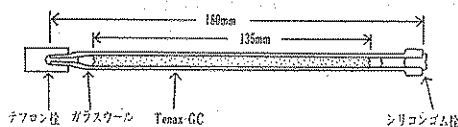


図1 Tenax-GC 充てん捕集管

ガスを5分間流し洗浄する。洗浄した捕集管は両端をシリコンゴム栓、およびテフロン栓で密閉し汚染を避ける。

### 2-3 ガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフは島津 GC-3BF 型を使用した。カラムは3m×3mmφのガラス製、カラム充てん剤はガスクロ工業 (株) 製のもので、chromosorb W (NAW) 60~80メッシュに FFAP を5%、Bentone 34を10%、PR を1%被ふくしたものである。このカラムのベースラインが安定するまで、180°Cで24~48時間エージングする必要があった。エージングを終えた後、カラム槽温度を160°Cに下げ、キャリアーガス流量を毎分80mlに設定した。

### 2-4 標準液および検量線

100mlのメスフラスコにフェノール約1gを精秤し、エチルアルコールで溶解して正確に100mlとする。クレゾール類についても同様に行う。これを標準液とする。各標準液を適宜正確に希釈して約10ng/μl~約1μg/μlの範囲の濃度の溶液を数種類つくり、この数μlを注射器を用いて直接ガスクロマトグラフに注入し分析する。

### 2-5 捕集実験

内容積1lの真空びんにフェノール類を注入気化させ、これを捕集管で捕集し、ガスクロマトグラフ分析し、注入量と捕集量との比を算出する。注入量は300ngとし、5回繰返す。脱着時の捕集管温度は200°C~220°Cが適当であった。捕集管の加熱操作等については、石黒<sup>9)</sup>が記したのと同じである。図2に本捕集実験に使用した気化捕集装置の略図を示す。

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

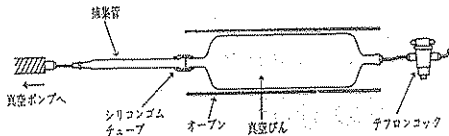


図 2 気化捕集装置の概略図

3 結果および考察

3-1 カラムの選択

分析カラムについては、はじめに脂肪酸分析用カラム充てん剤を検討して一応の成果をみたが、前記の FFAP 系カラム充てん剤が適当であることがわかったのでこれを採用した。2-3 項で示した条件のもとに、測定した各種炭化水素のリテンションタイムを表 1 に示す。このカラムで通常の大気中に含まれる炭化水素類とフェノール類は十分に分離し、フェノールと 3 種類のクレゾール異性体もそれぞれ分離することがわかった。キシレノール類とクレゾール類とは分離できなかった。フェノール類の標準物質のガスクロマトグラムを図 3 に示す。

前記の分析条件で、各物質について 10ng ~ 3 μg の範囲で検量線を作成した結果十分な直線性を示した。フェノールの検量線を図 4 に示す。また、同様な検量線を捕集管を含めた系について作成した結果、ほぼ同一の結果が得られた。

3-2 捕集管のフェノール類に対する保持容量について

Tenax-GC 等の吸着性の充てん剤を使った捕集管中では、捕捉された物質は採取に伴う空気の流れに沿って絶えず移動していく。これが採取量の上限を決定する主

因であり、大きく温度に依存する。そこで内径 3 mm のガラスカラムに長さ 5 cm にわたって Tenax-GC を充てんし、これを用いて 60~130°C の温度範囲でフェノールのリテンションタイムと温度との関係の求めた。得られた結果を図 5 に示す。ここでグラフの横軸は、カラムを通過したキャリアーガスの総量をリットルで表現し、対数表示したものである。白丸はリテンションタイムに相当するもので、黒丸は全量の 10% が損失してしまう点に相当する。これより種々の長さの Tenax-GC を充てんした捕集管で採取できる空気の最大量を算出でき、実際の結果とも一致した。

3-3 回収率

得られた結果を表 2 に示す。各物質についていずれも 90% 以上の回収率が得られた。

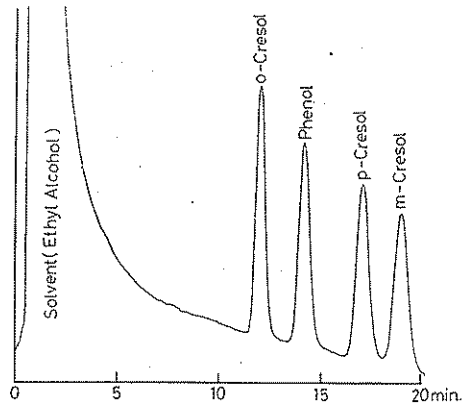


図 3 フェノール類の標準物質のガスクロマトグラム

表 1 リテンションデータ

物質名	リテンションタイム	物質名	リテンションタイム
n-ヘプタン	0'30"	ナフタリン	5'24"
ベンゼン	0'31"	ベンジルアルコール	5'40"
n-オクタ	0'37"	2,6-キシレノール	5'45"
トルエン	0'38"	β-メチルナフタリン	8'12"
n-ノナン	0'45"	o-クレゾール	9'10"
o-キシレン	0'51"	α-メチルナフタリン	9'18"
n-デカン	0'58"	フェノール	10'55"
o-エチルトルエン	1'02"	2,4-キシレノール	11'20"
p-シメン	1'05"	p-クレゾール	13'05"
1,2,4-トリメチルベンゼン	1'08"	m-クレゾール	14'35"
n-アミルベンゼン	1'40"	2,3-キシレノール	14'50"
フェニルエーテル	1'40"	3,5-キシレノール	19'10"
ベンズアルデヒド	2'00"	3,4-キシレノール	21'05"
ニトロベンゼン	4'20"		

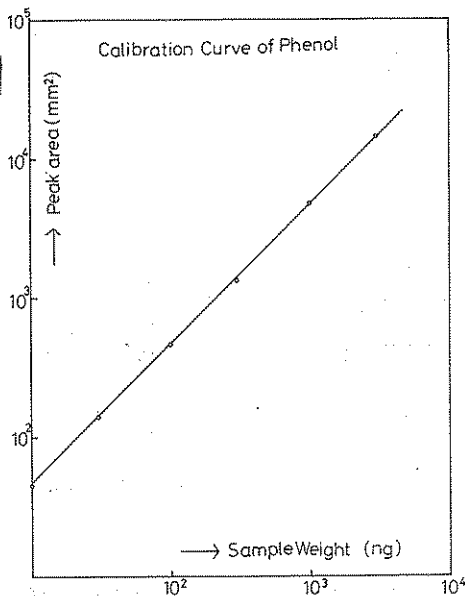


図 4 フェノールの検量線

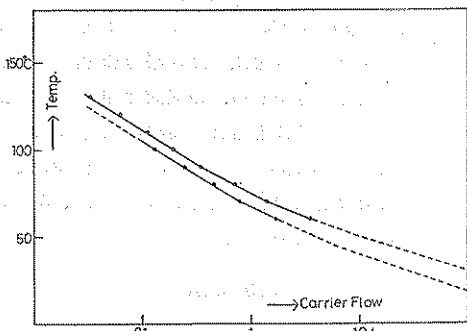


図 5 5 cm 長の Tenax-GC カラムのフェノールに対する保持容量—温度相関

表 2 フェノール、クレゾール類の回収実験結果

物質 回数	フェノール	o-クレゾール	m-クレゾール	p-クレゾール
1	98%	97%	96%	98%
2	93	94	90	94
3	97	96	93	98
4	96	98	95	99
5	96	98	95	99
平均値	96.0	96.6	93.8	97.6

3-4 保存性

捕集管にフェノール、o、m-クレゾール各 3 μg を注入し、密栓して暗所に 1 週間保存した後ガスクロマトグラ

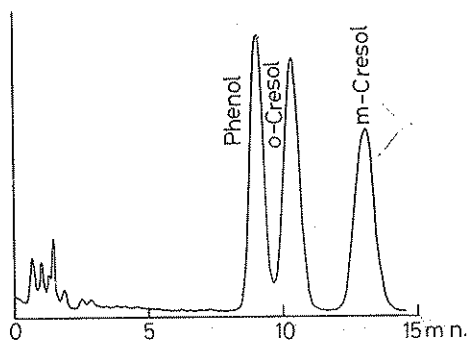


図 6 捕集管に吸着させ一週間放置した試料のガスクロマトグラム

フ分析を行い注入量と比較した。その結果88%以上の回収率で、捕集管中のフェノール類の保存性については問題ないと思われた。なおこの実験に関しては異常なピークは見受けられず、分解等は起こっていない模様であった。図6に得られたクロマトグラムを示す。ただしこの実験に用いたカラムは低級脂肪酸分析用カラム充てん剤 FAL-M を充てんしたものである。フェノール類の溶媒として水を用いた。

3-5 フェノール類の確認方法

本法では、フェノール類と他の炭化水素との分離をたんにカラムの性能のみに負っているので、場合によってはリテンションタイムが一致する妨害成分とフェノール類との判別がつかねることがある。そこで検討した結果、アルカリ処理ビーズを使ってサンプリング時にフェノール類を消去して、消去しないサンプルと比較することによって、定性がより確実になることがわかった。

フッ素樹脂バッグに窒素ガスを満たし、その中にトリメチルベンゼン、n-アミルベンゼン、フェノール、o、m-クレゾールをそれぞれ適量注入し、十分気化する。これを分岐管を用いて、2本の捕集管に同時に1/2ずつ採取する。このうち1本はアルカリ処理したガラスビーズを充てんした消去管を前に置いておく。採取の略図を図7に、そのクロマトグラムを図8、9に示す。図8が消去しないもの、図9が消去したものでほとんど完全にフェノール類が消去されている。なお、同時に入れたトリメチルベンゼン、n-アミルベンゼンはあまり影響を受けていない。フェノールが非常に多量であることと、未同定の二つのピークはバッグ特有の揮発成分に由来する<sup>6)</sup>。なお、この項のガスクロマトグラフ分析条件は3-4と同一である。

4 応用分析

以上の検討の結果、ほぼ問題なく本法が実用できるこ

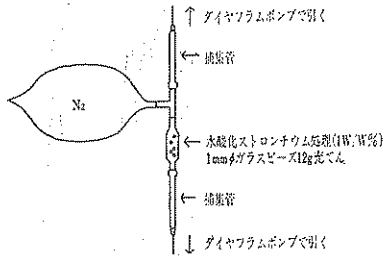


図7 アルカリ処理ビーズによるフェノール類  
消去実験

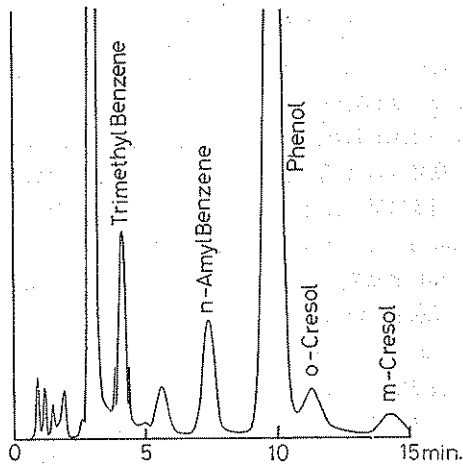


図8 アルカリ処理ビーズ管を通さないで採取  
した場合のガスクロマトグラム

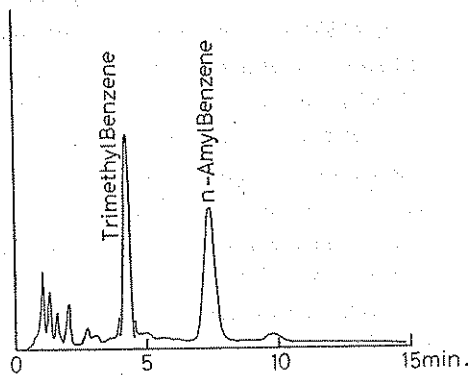


図9 アルカリ処理ビーズ管を通して採取した  
場合のガスクロマトグラム

とがわかった。本法を実際のフィールド調査に応用し、良好な結果を得た。得られたガスクロマトグラムを図10に示す。これは鋳物工場の敷地境界付近の大気を2l採取分析したものであり、フェノール、o-クレゾールが、それぞれ12ppb、3ppb 検出された。また、m-クレゾール

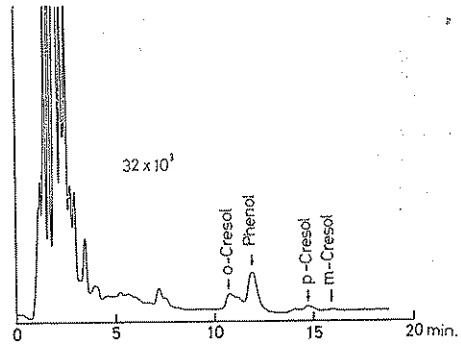


図10 鋳物工場敷地境で採取したフェノール類のガスクロマトグラム

ル、p-クレゾールについても痕跡が認められた。

### 5 ま と め

フェノール、クレゾール類は有臭物質として特有の臭気をもち、人間の嗅覚に対する閾値は低く数 ppb の濃度レベルである。このため悪臭評価のための分析としての測定下限は ppb 以下でなければならない。著者らはポーラスポリマービーズを使った捕集方法を、これらフェノール類の測定に適用するため検討を加え、おおむね良好な結果を得た。これをもとに実際の環境試料の分析に本法を適用し、微量のフェノール類の検出に成功した。本法は厳密な定性の点で問題が残りに、とくにこの点に関しては改善の必要がある。

### 引用文献

- 1) 貴船育英, 大喜多敏一: 大気汚染研究, 66, 1976.
- 2) 斉藤幸一他: 大気汚染研究, 183, 1975.
- 3) Zlatkis, A. et al.: Journal of Chromatographic Science, 175~182, 1974.
- 4) Russell, J. W.: Environmental Science Technology, 1175~1178, 1975.
- 5) 石黒智彦他: 日環セ所報, No.2: 78~82, 1975.
- 6) 加藤龍夫: 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 378~379, 1975.

### Summary

A convenient and accurate gas chromatographic method has been developed for the determination of phenol and cresol isomers in the ambient air.

Organic compounds in air were collected and concentrated on Tenax-GC sampling column. Then these organic components were eluted by heating the sampling column with a carrier gas which flows into an analytical column. Phenol and

cresol isomers were separated from other organic components of the sample in the analytical column.

This method enabled to determine the trace of phenol and cresol isomers in the atmosphere

in the accuracy within error of 5%. The application of this technique to the analysis of samples from property line of a casting iron factory was carried out for phenol and cresol isomers in low ppb range.

の臭  
の濃  
して  
らは  
らフ  
むね  
分析  
功し  
の点

1976.

ato-

Te-

1975.

技術,

gra-  
mi-  
mbi-

and  
mn.  
l by  
gas  
and