

ガラスキャピラリーカラムを用いた大気中 炭化水素のガスクロマトグラフ分析

Gas chromatographic analysis of hydrocarbons in the
ambient air using glass open tubular columns

古 川 修* 長 谷 川 隆* 重 田 芳 廣*

Osamu Furukawa, Takashi Hasegawa and Yoshihiro Shigeta

1 はじめに

環境大気中には、主要な成分だけで数十種類、微量なものを含めると数百種類に及ぶ有機化合物が存在しており、これらの物質をガスクロマトグラフ分析する場合、従来の充てん型の分析カラムでは分離が不十分であった。Golay によって提案されたキャピラリー（毛細管）カラムは、理論段数が非常に大きく、ガスクロマトグラフィの分析カラムとして用いた場合、高い分離性能をあげることができる。しかし、キャピラリーカラムを実際に使用する場合、充てん型の分析カラムと比較して、試料負荷量が小さい、キャリア流量が小さいため直接注入ができない、スプリット操作を含めると感度が極端に低下する等の欠点があるため、その利用を制限されており、大気汚染の分析にキャピラリーカラムを応用した報告例^{1,2)}でも、十分に解決しているとはいえないように思われる。著者らは、キャピラリーカラムを環境大気成分の分析に応用する手法について検討を加え、濃縮操作の改善、高感度化、ブランク成分の除去等に良好な結果を得た。また、不安定な化合物に対する分解性を考慮してガラスキャピラリーカラムを採用した。

2 実 験

2-1 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³⁾。捕集管は使用前に不純物を十分加熱追出しをする必要がある。250°C で24時間窒素を通じることで、初期のエージング処理をする。以後の再使用時

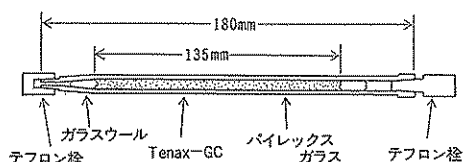


図 1 Tenax-GC 充てん捕集管

は、250°C、10分の処理で洗浄を完了する。洗浄を完了し、室温に冷却された捕集管は、両端をテフロン栓で密閉して保存する。後述する妨害除去のため、シリコン樹脂類は使用しない。

2-2 再濃縮管（キャピラリー濃縮管）

捕集管とキャピラリーカラムは、内径、最適流量とも全く異なるので、両者を直接接続することは不可能である。キャピラリー濃縮管はこの接続に使う。

内径0.25mm、長さ約2mのステンレスパイプの一部を直径3~4cmのコイル状に巻き、外部に絶縁されたニクロム線を巻く。この概略を図2に示す。

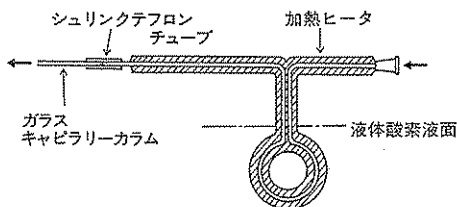


図 2 濃縮管

キャピラリーカラムと濃縮管の接続には熱収縮性のテフロン管を用いた。これは数100°Cに加熱すると径方向に収縮する特殊なテフロン管で、シュリンクテフロンチューブの商品名で市販されている。この接続部分は、ひんぱんに脱着をくり返すため、機械的なコネクターが最適であるが、通常のコネクター類は死容積が大で、キャピラリーカラムによる分類に悪影響があり、使用できな

* 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

った。

2-3 キャピラリーカラムの作製

内径2.5mm, 外径7.5mm のパイレックスガラス管を, 島津製作所製のガラス延伸器を使って内径0.35mm, 長さ50m, コイルの直径11cm に延伸する。

延伸したガラスカラムに HMDS-TMCS (4 : 1) 混合液を通過させ, 両端を封じて, 200°C で10時間放置し, シリル化する。これに200°C で窒素ガスを通じて残余のシリル化剤を除去し, 冷却する。処理を終えたカラムに OV-101, 10%クロロホルム溶液を毎秒2cm の線速度で通過させ, そのまま窒素ガスを通じて乾燥する。コーティングを終了したカラムを240°C で10時間エージングする。カラムの両端は通常コーティング状態が不良であるため, 両端は捨てる。最終的に得られたカラムの全長は約30m であった。

2-4 ガスクロマトグラフ装置および分析条件

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-6A 型を使用した。準備したキャピラリーカラムをカラムホルダーに装着し, ガスクロマトグラフに接続する。検出器側は通常のキャピラリーカラム分析法と同じく, スキャベンジガスを流しておく。注入口側のカラムは, ガスクロマトグラフに接続せず, 直接キャピラリー濃縮管に接続する。スプリッターは使用しない。この流路の概略を図3, および図4に示す。

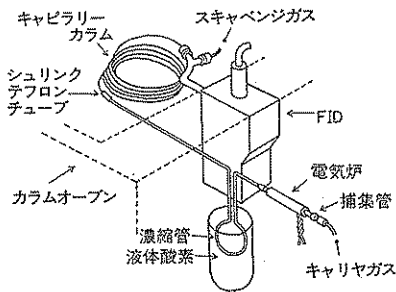


図3 キャリア流路の概略

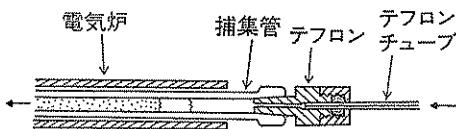


図4 捕集管とキャリアガス経路との接続

キャリアガスには窒素を使い, 定圧型コントローラにより, 約0.4kg/cm² の圧力をかける。この条件で, 常温で毎分約1ml のキャリアガス流量となる。カラム槽温度は30°C で5分間保持し, それ以降毎分4°C の昇温速度で200°C まで上げる。これらの条件は, 実際に使用する

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

型	島津GC-6A
カラム	0.35mmφ×30m ガラスキャピラリー, HMDS, TMCS
液相	OV-101
カラム槽温度	30°C で5分保持後毎分4°C で200°C まで昇温
検出器温度	250°C
キャリアガス	N ₂ 1ml/min
スキャベンジガス流量	100ml/min
検出器	水素炎イオン化検出器

るカラムに応じていくぶん変更する必要があるが, およそ昇温終了時に, n-オクタデカンが溶出する程度に設定する。ガスクロマトグラフ分析条件を表1に示す。

2-5 捕集および分析方法

十分にエージングし妨害成分のないことを前もって確認しておいた捕集管を準備する。これに, 分析すべき大気を毎分1l 程度の流速で通じて, 含まれている有機化合物等を捕集する。捕集を終えた捕集管はただちに密栓して, 分析時まで保存する。妨害成分の混入, 生成の可能性があり, 保存期間は数日程度にとどめる。

カラム, および濃縮管は実試料を分析する前に, 一回昇温操作を行って, その経路にたまった高沸点の不純物を追い出しておく。次にカラム槽を室温まで冷却し, 同時に濃縮管を液体酸素で-183°C まで冷却する。濃縮管が十分に冷却されたことを確認して, これとカラムの接続を切り離し, 分析すべき捕集管を接続する。捕集管は, 220°C で10分間加熱する。再濃縮を終えたら, そのまま濃縮管とカラムを接続し, 濃縮管を200°C まで加熱し, 試料をキャピラリーカラムへ導入する。昇温操作等は前述の通りである。

キャピラリーカラムで分析した場合ピークは, 半値幅が5秒程度以下と非常に鋭く, 正確な半値幅を従来の視認法で測定することがむずかしく, また, ピークがスケールアウトした場合も感度を落とす等の方法で追従することが困難である。このため, 定量計算にはデジタルインテグレータを使用する必要があった。

3 結果および考察

3-1 捕集

前述した捕集管を使って大気試料を濃縮する場合, 低沸点成分の捕集効率が問題となるが, これについては多くの研究がある⁷⁾。捕集管の, ある物質に対する捕集効率は直接その保持容量に比例するが, 保持容量は, 温度の函数であるので複雑である。実際に25°C で測定した

表 2 捕集効率の実測値

物質名 捕集量	n- ペンタン	n- ヘキサン	n- ヘプタン	ベンゼン	トルエン
0.1 <i>l</i>	82%	88%	91%	94%	94%
0.7	38	72	101	105	105
2.8	18	65	99	103	108
7.5	16	53	88	99	107
11	12	39	67	80	101

表 3 高沸点化合物の回収率

物質名	回収率
n-デカン	97%
n-ウンデカン	96
n-ドデカン	101
n-トリデカン	100
n-テトラデカン	103
n-ペンタデカン	101
n-ヘキサデカン	101
n-ヘプタデカン	103
n-オクタデカン	97
n-ノナデカン	99

結果、ベンゼンで7*l*、トルエンで10数*l*が、採取できる空気の量大量であった(表2)。

高沸点成分については、本測定法の場合、上限をノナデカン程度に置いたが、捕集、回収とも問題なかった(表3)。本測定法では再濃縮を行うので、高沸点成分の回収率を上げるため、捕集時の吸引方向と、分析時の追出し方向を逆にするといった配慮は必要でなかった。

3-2 捕集管のブランク

十分にエージングし、密閉して24時間室内に放置した捕集管を分析した結果得られたクロマトグラムを図5に示す。3.5ngのベンゼン、2.3ngのトルエン、数ngのC₁₄~C₁₈の直鎖炭化水素が見られるが、その他に大きなピークはなく良好なブランク値であった。

従来、捕集管の密閉にシリコン栓が使われているが、かなり多量の不純物を含んでおり、また、シリコン樹脂の透過性のためと思われるが、十分な気密性が得られず徐々に空気中の炭化水素により汚染されるため、不適当であった。図6にシリコン栓を使って24時間保存した捕集管を分析した結果得られたクロマトグラムを、また、図7に100°Cに加熱したシリコン栓から発生した物質を分析した結果得られたクロマトグラムをそれぞれ示す。ブランクの捕集管から検出された化合物と、シリコン栓から発生した物質は、その大部分がリテンションタイム

が同一であり、妨害成分がシリコン栓に由来することを示している。妨害成分として多数の芳香族炭化水素、C₉~C₁₆の直鎖脂肪族炭化水素等が検出された。特に大きなピークは通常の空気中に見られないもので、シリコン樹脂の分解生成物と思われる³⁾。

シリコン樹脂を捕集管、および加熱される経路から除去した結果、以上の妨害成分をほぼ除くことができた。

Tenax-GC 自体からの妨害物質の生成は本条件ではほとんど見られなかったが、反応性の強い成分を含む試料の捕集に用いる場合は注意を要する。例えば、NO_x または硝酸と Tenax-GC が反応して2,6-ジフェニル-P-キノンが生成するという報告がある³⁾。

キャピラリーカラムによるクロマトグラムは、そのピークが鋭いために高感度な定量が可能であるが、逆に捕集管のブランク値を十分低くする必要があった。以上の検討の結果捕集管のブランク値は満足すべきものとなった。

3-3 キャピラリーカラムの作製

キャピラリーカラムには大きくわけて担体等を全く使用しない WCOT タイプのものと、炭酸塩等の結晶、石英の粉末、ガラスの針状晶などを細管の内面にコーティング、または成長させて多量の液相を保持できるようにした SCOT タイプの2種類があり、一般に後者の特性がより優れている³⁾。しかし、SCOT タイプのカラムはその製作が難しく、WCOT タイプのものでも十分な性能が期待できるため WCOT タイプのカラムを作製した。分析の目的成分等を考慮して液相には OV-101 を用いた。

カラム内壁の処理、液相のコーティングについては、多くの研究結果が報告されている^{4,5)}。著者らが行った検討によると、延伸しただけの無処理のカラム内面に、無極性のシリコンオイルをコーティングすることは可能であるが、ガラス表面のシラノール基(≡Si-OH)による影響が現われ、極性を持った化合物に対して吸着、テーリングが起こる。そのため、カラム内面に何らかの処理を行う必要があるが、グリニャール試薬による処理、PEG 20Mによる処理、シリル化、炭酸塩のコーティング等、種々の方法について検討したが、いずれも一長一短があり、使用する液相について異なる表面処理が必要であった。OV-101についてはシリル化処理を行ったものが、耐熱性、液相の安定性、試料の吸着、テーリング等の点で良好であった。

3-4 分離その他

カラムの液相である OV-101 の最高使用温度は350°C であるが、安全のためカラムの最高使用温度を200°C と

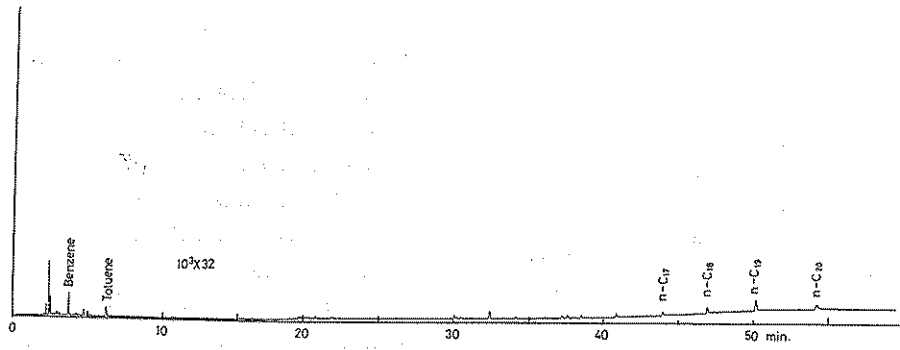


図 5 ブランクの捕集管の分析結果

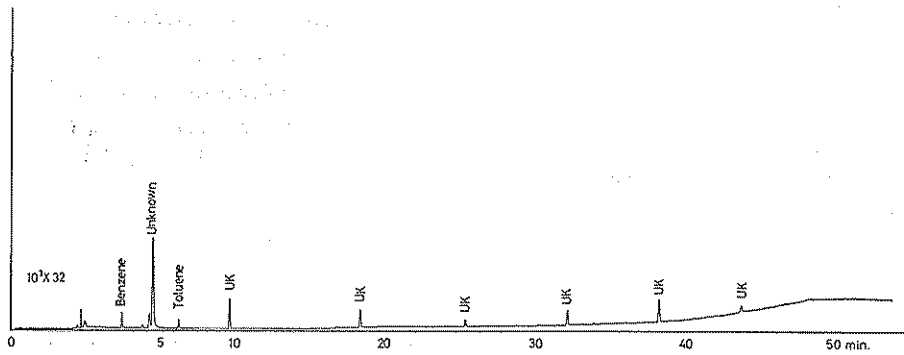


図 6 シリコン樹脂管を使ったブランクの捕集管の分析結果

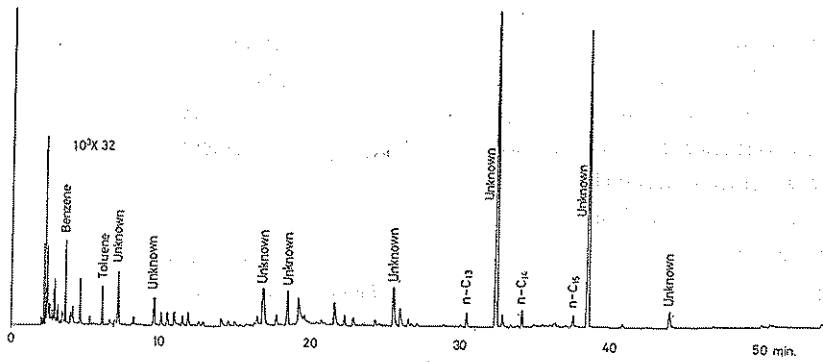


図 7 100°C に加熱したシリコン樹脂管から発生した物質の分析結果

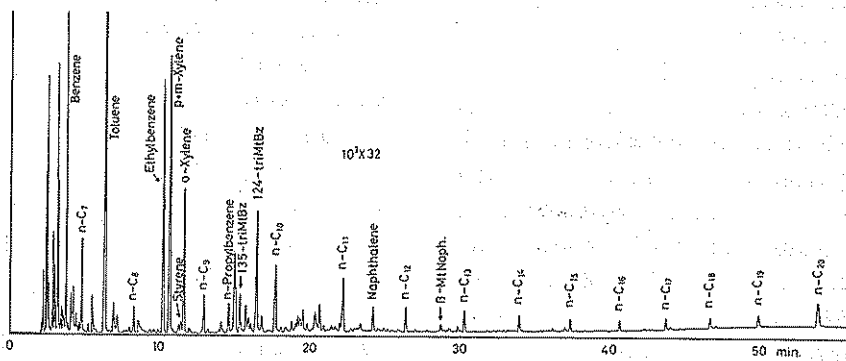


図 8 環境大気試料 67 の分析結果

した。表1の条件下で55分後にエイコサンが溶出するが、ベースラインの上昇は非常に小さい。

通常の充てんカラムの理論段数は $10^3 \sim 10^4$ 程度であるが、今回使用したカラムはn-ヘプタデカンで測定した理論段数が 1×10^6 あり、分離性能は良好であった。p, m-キシレンが全く分離できないが、これはOV-101等の微極性シリコンオイルに特有の現象と思われる。

キャピラリーカラムは一般に低沸点成分の分離が不良であるが、捕集法の制限がベンゼン程度であり問題とならない。また、検出器感度はスプリットレスのため減衰しない。

4 実試料の分析

以上の検討結果をもとに、実際の環境試料について分析を試みた。試料は日本環境衛生センターの屋上付近で採取したもので、微量なものも含めると150種類近く検出された。主要なピークのうち30種類のものが、定性定量された。検出された物質は、主に、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、プロピルベンゼン、トリメチルベンゼン、ナフタリン、メチルナフタリン等の芳香族炭化水素、および $C_6 \sim C_{20}$ の直鎖脂肪族炭化水素であった。定性は、標準物質との比較、異種カラムとの比較をもとにした。得られたクロマトグラムを図8に示す。

5 ま と め

キャピラリー（毛細管）カラムは、分離性能が大で、多成分試料の分析に威力を発揮する。また、環境大気は各種の炭化水素を含んだ典型的な多成分試料であり、その分析にキャピラリーカラムを使用することによる効果は大きい。著者らは環境大気中の炭化水素の分析にキャピラリーカラムを利用する手法について検討を加え、ブランク除去、濃縮操作の改善、高感度化について良好な結果を得た。この結果に基づいて、実際の大気を分析した結果、各種芳香族、脂肪族炭化水素が短時間に有効に分離され、高感度に検出された。

参 考 文 献

- 1) Raymond, A. and G. Guiochon: Gas chromatographic analysis of $C_8 \sim C_{18}$ hydrocarbons in Paris air. *Environmental Science & Technology*, 8: 143~148, 1974.
- 2) 八巻直臣, 喜多孝彰, 吉田耕一, 高橋猛夫, 小早川隆, 坂田衛: 昭和49年度環境庁委託事業報告, ガソリン組成の変化に対応する自動車排出

ガス組成変化に関する調査, 炭化水素組成の分析(2)~(4), 島津評論, 12: 47~108, 1976.

- 3) 田辺省三, 古川修: ホイスカ型キャピラリーのGCキャピラリーカラムへの応用, 日本分析化学会講演要旨集, 26: 441, 1976.
- 4) Gorden, A., P. Taylor and F. Harris: Stabilization of glass open tubular columns for gas chromatography. *J. Chromatographic Science*, 14: 428~433, 1976.
- 5) Overton, E. B., J. Bracken and J. L. Laster: Application of glass capillary columns to monitor petroleum-type hydrocarbons in marine sediments. *J. Chromatographic Science*, 15: 169~173, 1977.
- 6) 長谷川隆, 古川修, 石黒智彦, 重田芳廣: 常温吸着法による測定法の検討I, ガスクロマトグラフィーによる大気中トルエンの分析, 悪臭の研究, 28: 20~29, 1977.
- 7) Butler, L. D. and M. F. Burke: Chromatographic characterization of porous polymers for use as adsorbents in sampling columns. *J. Chromatographic Science*, 14: 117~112, 1976.
- 8) 加藤龍夫: 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 379, 1975.
- 9) Neher, M. B. and P. W. Jones: In situ decomposition product isolated from Tenax-GC while sampling stack gases. *Anal. Chem.*, 49: 512~513, 1977.

Summary

An analytical method is described below, which used high resolution open tubular columns coated with OV-101 liquid phase, Tenax-GC sampling columns and capillary traps to provide detailed analysis on hydrocarbon mixture in ambient air.

Hydrocarbons in the air were collected and concentrated on Tenax-GC sampling column, and stored until ready for analyzing. These hydrocarbon compounds were then reconcentrated on the capillary trap to prevent peak broadening and reduction of components and then chromatogrammed. The use of wall-coated open tubular columns permitted individual hydrocarbon compound identification.

The method is applicable for $C_7 \sim C_{19}$ boiling range hydrocarbons. Hydrocarbons in urban air were analyzed and approximately 150 individual or combinations of compounds have been detected.