

GC-MS 法による大気中スチレンの分析方法の検討

Analysis of styrene in ambient air by GC-MS

仲山 伸次* 石黒 智彦* 重田 芳廣*

Shinzi Nakayama, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

1 緒 言

昭和51年に悪臭規制物質として追加指定されたスチレンは、真空ピン採取-低温濃縮及び常温吸着管による濃縮後ガスクロマトグラフによる分析方法が採用されている。また、規制基準値は臭気強度2.5において380 ppbと定められている。告示法のガスクロマトグラフによる分析方法は、0.1 ppb程度以下の低濃度試料の場合、選択性、感度の点より分析が困難となる。本報では、これ以下の濃度である環境大気中スチレンの分析を可能にすることを目的として、GC-MSのSIM法の適用を検討し、併せて試料採取に用いたTenax GC常温吸着管の使用条件についてのいくつかの検討を行った。

GC-MS-SIM法¹⁾は、Sweelyらにより報告されたGC-MSを用いた定量分析法の新しい方法で、質量分析計による質量走査を行わず、ある特定の質量数のみを検出するように磁界の強さを設定した状態で、質量分析計の出力信号を記録することによりクロマトグラムを得る方法で、GC-MSの高感度性を最大限に発揮した分析方法である。この方法の特性は、高感度性ととも、高い選択性が得られることにあり、近年環境微量分析に数多く適用されてきた²⁾。

試料採取方法である常温吸着法は、従来より活性炭やApiezon LやSE-30等をコーティングしたカラム充填剤を吸着剤として用いた方法が報告されている³⁾が、近年Tenax GCという2,6-ジフェニル-p-フェニレンオキサイドを成分とする多孔性ポリマービーズは、熱安定性がよく、バックグラウンド成分が少い等の理由で広く用いられており、フェノール・クレゾール⁴⁾、脂肪酸⁵⁾、インドール・スカトール等炭化水素⁶⁾の適用例が報告されている。また、Tenax GCは水と炭酸ガスが

捕集されないので質量分析計の真空度を悪くすることがなく、GC-MS分析に有利である。以上のような特性のある吸着剤を用いて、GC-MSのSIM法により、大気中のスチレン及びキシレン類の分析条件を検討し、また環境大気の実分析を行い良好な結果を得た。以下報告する。

2 分析方法

2.1 試料採取方法

試料採取は、環境庁告示47号に示されたTenax GCを充填したガラス管(内径5 mm, 長さ180 mm)を試料採取管とした。環境大気の実採取には、試料採取管と軽便な真空ポンプと乾式流量計を接続して1~2 l/minの流量で大気を吸引した。また、発生源用には、ガラス製注射器と試料採取管を接続して試料を採取した。

2.2 試料導入方法

試料を採取した採取管は、注射器を接続した後、所定の方法でGC-MSに接続する。まず、三方コックを切換えて、キャリアーガスを採取管を通る流路にする。カラムから空気が流出した後、ヒータを入れ、常温から200°Cまで約30秒で加熱追い出しを行い、GC-MS分析を行った。GC-MSは、MID-PM、コンピュータシステムPAC-300 DG付島津LKB-9000を用いた。分析条件を表1に示す。

3 試料採取管の検討

3.1 捕集条件の検討

気液カラムにおける温度(T)、比保持容量(V)との関係式として、 $\ln V = -\frac{\Delta H_s}{RT} + K$ (ΔH_s : 1モル当りの溶解熱, K: 定数)が知られている。この関係は気固カラムにも適用され、Butler⁷⁾、田中⁸⁾らは報告を行っている。この関係を利用して、高温(200°C, 170°C, 150°C)においてn-オクタン, n-ノナン, n-デカン, スチレン, エチルベンゼン, m-キシレン, o-キシレンの保持容量を求め、この保持容量(VI)と絶対温度の逆数

* 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

($1/T$) の関係を片対数グラフ上にプロットする。このグラフを外挿して、採取温度 (20°C) における各成分の保持容量を求めた。その結果、*n*-オクタゲン 17.4 l, *n*-ノナン 38.5 l, *n*-デカン 80 l, スチレン 46 l, エチルベンゼン 32 l, *n*-キシレン 34 l, *o*-キシレン 41 l という値を求めることができた。図 1 に保持容量とカラム温度との関係のグラフを示す。以上求めた保持容量は、試料ガスの採取管内におけるガス拡散帯を考えに入れてない。最大保持容量は、この拡散帯を含んだものでなければなら

い。充填管の理論段数 n がわかれば拡散帯の長さが計算できる。最大保持容量を $V_{(max)}$, 先に求めた保持容量を V とすると、 $V - V_{(max)} = 2V_{(max)}/\sqrt{n}$ と概算され、

Table 1 Operation condition of GC-MS

Column	SP-1200 5% + Bentone 34 1.75% on chromosorb W AW, DMCS, 2m × 3mm φ
Temperature	Column: 30°C → 100°C, 6°C/min Injection port: 270°C Separator: 270°C Ion source: 310°C
Carrier gas	He 30ml/min
Trap current	60 μA
Accelerating voltage	3.5kV
Scan speed	9
Scan interval	4 sec.
Electron energy	20eV (for SIM) 70eV (for MC)
Apparatus	Shimadzu LKB-9000, MID-PM, PAC-300 DG System

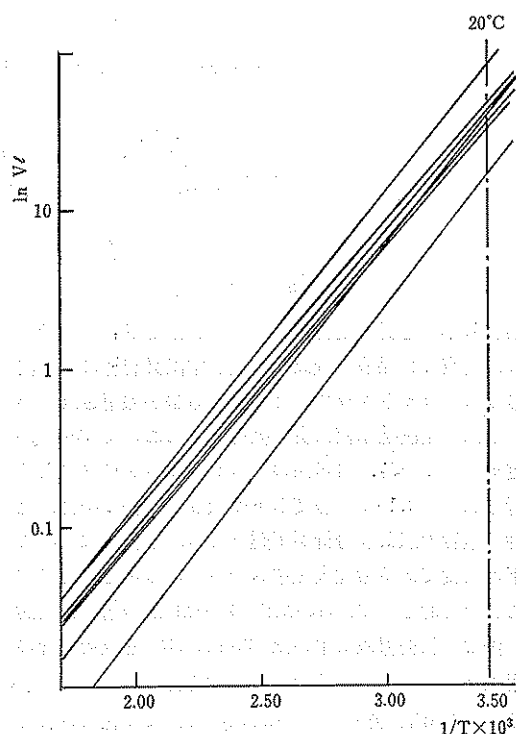


Fig. 1 Plots of the common logarithm of specific retention volume versus reciprocal absolute temperature

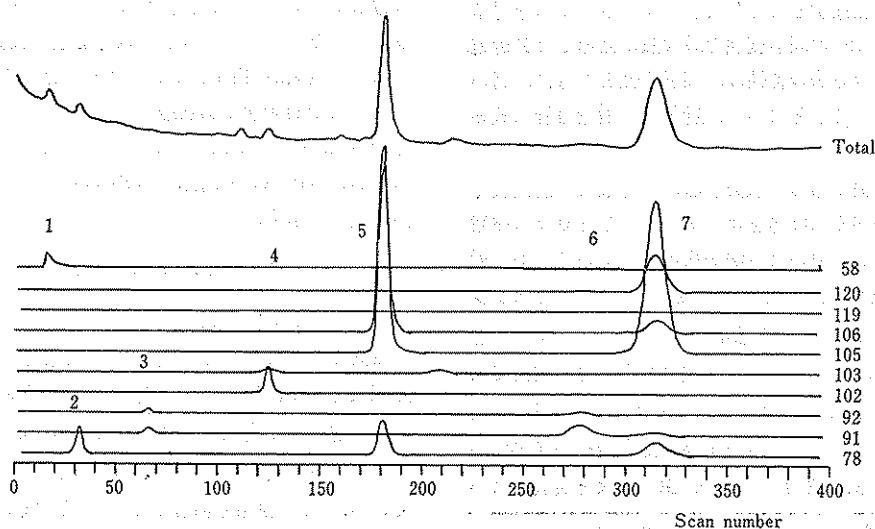


Fig. 2 Mass chromatogram of sampling tube under 5-hs sunlight condition
1: Acetone 2: Benzene 3: Toluene 4: Phenylacetylene
5: Benzaldehyde 6: Tolualdehyde 7: Acetophenone

$V_{(max)} = V \cdot \sqrt{n} / (\sqrt{n} + 2)$ となる。捕集管の理論段数は10前後であった。以上の結果より各成分の最大保持容量は、n-オクタン10.7l, n-ノナン23.7l, n-デカン49.2l, スチレン28.3l, エチルベンゼン19.7l, m-キシレン20.9l, o-キシレン25.2l と求めることができた。すなわち、以上の吸引量まで Tenax GC 試料採取管を用いて100%捕集が可能である。

3.2 採取管の安定性の検討

Tenax GC を充填した採取管の安定性を検討するため、熱を加えた場合と日光を照射した場合の影響を実験した。まず、温度による影響をみるために、両端をテフロン栓で封じた捕集管を100°Cに1時間加熱した。その結果 GC-MS 分析においてブランク成分は見出せなかった。次に、光による影響をみるために、充分エージングした試料採取管を3本用意しそのうち1本は、アルミ箔を巻いておいた。この3本を直射日光に曝露させた。アルミ箔を巻いていない2本のうちの1本は、曝露時間を30分とし、他の2本は5時間とした。なお天気は、最高気温32°Cで快晴であった。日光曝露後、3本の採取管は GC-MS の MC 法により分析を行った。30分露光の場合、ベンズアルデヒド、アセトフェンが検出されたが微量であった。5時間露光のうちアルミ箔でカバーをしない試料は、アセトン、ベンゼン、トルエン、フェニルアセチレン、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、アセトフェンが確認され、ベンズアルデヒドは0.804 μg, アセトフェンは0.522 μg の量に相当した。一方、アルミ箔でおおった試料については、これらの成分は見られなかった。図2に5時間露光後試料の GC-MS 分析のマスプロトグラムを示す。

4 SIM 法の検討

スチレン及びキシレン類は、それぞれ図3に示すように、m/e=104, m/e=106 に強い分子イオンピークを示す。用いたカラムのリテンションタイムの同じ位置に、同じフラグメントを持つ成分は見当たらないことから、SIM 法の適用に当っては、この分子イオンを検出用イオンとして選んだ。また、イオン化エネルギーは20 eVで行った。スチレンについて、試料量とピーク面積について検量線を求めた。図4に示す。なお、標準液は、特級スチレン溶液を n-ヘキサンで10⁻⁶に希釈して作製した。本法によるスチレン及びキシレン類の検出限界は、S/N 比を3とした場合、スチレン17 pg, エチルベンゼン25 pg, p-キシレン・m-キシレン18 pg, o-キシレン20 pg であった。なお、図5に標準液試料のマスフラグメントグラムを示す。

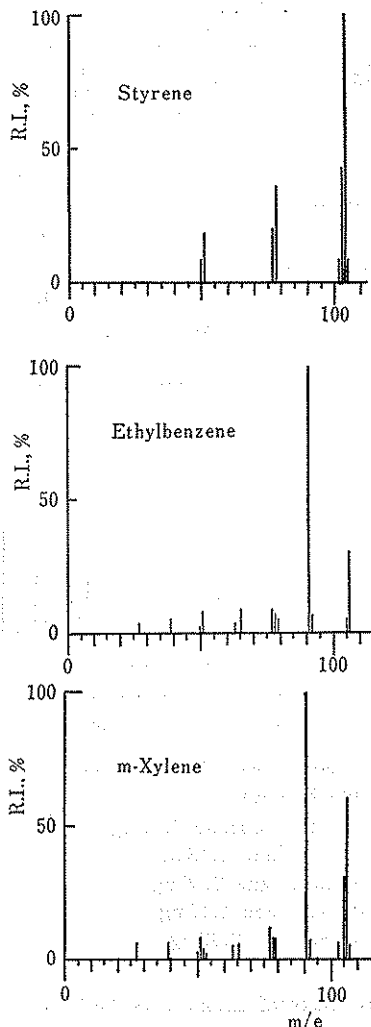


Fig. 3 Mass spectrum of styrene and xylenes

5 マスクロマトグラフ法の検討

マスクロマトグラフ法は、定性分析において多く用いられており、SIM 法検出成分においても、濃縮、その他の手段で試料量を多くして、定性確認のために本法を用いることは必要なことである。本項では、定性分析ではなく定量方法として、スチレン、キシレン類の適用の検討結果について示す。n-ヘキサンで2×10⁻³に希釈したスチレン、キシレン類の標準液を用いて、再現性の検討を行った。標準液からマイクロシリンジで4 μl 採り、GC-MS に注入、MC 法により分析を5回くり返して行い、再現性を求めた。結果を表2に示す。多少のばらつきは認められたが、定量方法として適用可能な範囲であ

Table 2 Reproducibility of styrene and xylenes

Sample	m/e	Coefficient of variation (%)
Styrene	103	6.87
	104	6.59
Ethylbenzene	105	4.09
	106	8.83
m-Xylene	105	6.08
	106	9.90
o-Xylene	105	4.08
	106	8.21

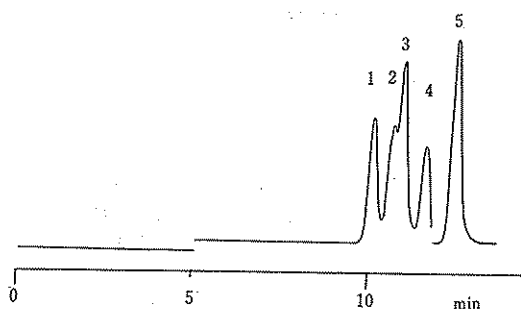


Fig. 5 Typical mass fragmentgram of styrene and xylenes

- 1: Ethylbenzene 2.31 ng
- 2: p-Xylene 1.15 ng
- 3: m-Xylene 2.30 ng
- 4: o-Xylene 1.17 ng
- 5: Styrene 2.42 ng

ると考える。本法の定量限界は、スチレン 4.3 ng, エチルベンゼン 6.9 ng, p-キシレン 6.0 ng, m-キシレン 5.3 ng, o-キシレン 6.3 ng であった。

6 環境大気中スチレンの分析

環境大気中炭化水素の分析は、ガスクロマトグラフ法

Table 3 Styrene and xylenes in urban air (Kawasaki) and in automobile exhaust gas

	Sampling data and time	Concentration volume	Styrene	Ethylbenzene	p-Xylene	m-Xylene	o-Xylene
urban air	9 July, 13:00	4 l	0.18	0.59	0.26	0.64	0.34
		8 l	0.22	0.86	0.35	0.88	0.40
	10 July, 10:00	4 l	0.21	1.07	0.49	1.20	0.55
		4 l	0.078	1.24	0.46	1.11	0.51
		6 l	0.084	1.67	0.57	1.41	0.61
automobile	13:30	2 ml	462	1980	2290	5450	2220

(ppb)

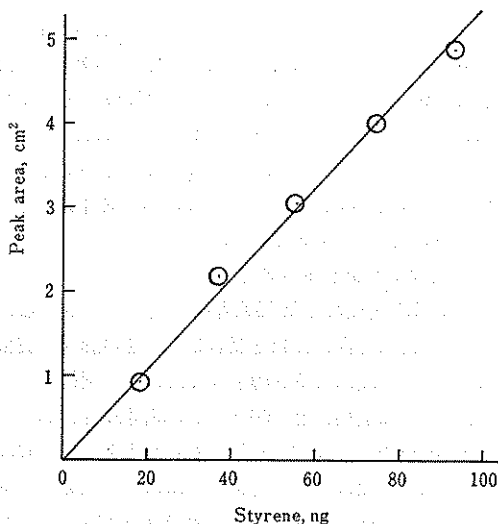


Fig. 4 Calibration curve

により数多く行われている。しかしながら、スチレンの濃度についての報告はまだなされていない。そこで、検討を行った本法を用いて、当センター（川崎）の屋上で試料を採取し、スチレン及びキシレン類の分析を行い、スチレンの環境大気中濃度を求めた。試料採取量は、4l~8lであった。結果を表3に示す。その結果、最大0.22 ppb, 最小0.078 ppb のスチレンが検出された。この値は、総キシレンの 1/20 程度の濃度であった。都市大気中のキシレン類の発生源は自動車排気ガスによるものであるが、スチレンの発生源を推定するため、同じく本法により自動車排気ガスの分析を行った。採取量は、2 ml である。結果を表3に併せて示す。環境大気と同様に検出することができた。また、同じ自動車排気ガスについてマスキロマトグラフ法により分析を行った。結果のマスキロマトグラムを図6に示す。

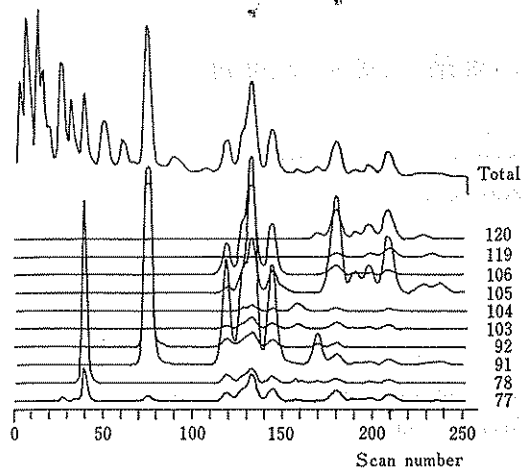


Fig. 6 Mass chromatogram of automobile exhaust gas

7 まとめ

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) の SIM 法及び MC 法を用いて、大気中スチレンの分析法について報告を行った。試料採取管にはポーラスポリマービーズである Tenax GC を充填したガラス管 (5 mmφ×180 mm) を用いた。試料採取には採取管を真空ポンプと流量計に接続し、1 l/min の流速で 10 l 試料を吸引した。

用いた試料採取管のスチレンに対する保持容量は 28 l であるので 100% の回収率を得ることができた。SIM 法のスチレンに対する検出限界は 17 pg であり MC 法は 4.3 ng であった。このことから大気中スチレンを数 ppt オーダで分析することが可能である。検討した方法を用いて、川崎市内大気中において 0.078 ppb~0.22 ppb のスチレンを検出することができた。

引用文献

- 1) Sweeley, C. C., W. H. Elliott, I. Fries, and R. Ryhage: Mass spectrometric determination of unresolved components in gas chromatographic effluents. *Anal. Chem.*, 38: 1549~1553, 1966.
- 2) Hammar, C. C., B. Holmstadt and R. Ry-

- hage: Identification of chlorpromazine and its metabolites in human blood by a new method. *Anal. Biochem.*, 25: 532~548, 1968.
- 3) 花井義道, 加藤龍夫: 大気中アルデヒドとカルボン酸の GC-MS-SIM 分析, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 5: 41~52, 1979.
- 4) 荒木 峻, 加藤龍夫: 高沸点大気汚染成分のガスクロマトグラフィーによる分析, *分析化学*, 12: 1027~1032, 1963.
- 5) 古川 修, 長谷川隆, 重田芳廣: 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, *日環七所報*, No. 4: 101~105, 1977.
- 6) 長谷川隆, 重田芳廣: 常温吸着法 (Tenax GC) によるスチレンの測定方法の検討, *日環七所報*, No. 4: 91~100, 1977.
- 7) Butler, L. D. and M. F. Burke: Chromatographic characterization of porous polymers for use as adsorbents in sampling columns. *J. of Chrom. Sci.*, 14: 117~122, 1976.
- 8) 田中敏之: 常温吸着捕集法におけるポリマービーズ吸着剤の吸着容量について, *公害*, 14: 32~37, 1979.

Summary

The single ion monitoring (SIM) method and mass-chromatograph (MC) method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were applied to the analysis of styrene in ambient air. Glass tube (5 mmφ×180 mm length) packed with porous polymer adsorbents (Tenax-GC) was used for the sampling tube. The sampling procedure was as follows; connected to the sampling tube with a vacuum pump and flow meter and sampled at a flow rate of 1 l/min., then the sampling volume was 10 l.

This sampling tube had a 28 l of retention volume, and thereby 100% recovery could be attained. Quantitative limits of SIM method for styrene was at 17 pg, and of MC method at 4.3 ng.

Therefore we could analyze styrene in ambient air at ppt order. With this method styrene 0.078 ppb~0.22 ppb in ambient air at Kawasaki could be detected.