

〔原 著〕

キャピラリーカラムを用いたGC/MSによる 大気中化学物質の分析法の検討 (第1報)

GC/MS analysis of trace organic pollutants in environmental
air using a capillary column

仲山伸次* 石黒智彦*

Shinji Nakayama and Tomohiko Ishiguro

1 はじめに

大気中のガス状化学物質の採取方法としては、ガラス製真空びん^{1) 2) 3) 4)}、プラスチックバッグ、ステンレス製容器^{5) 6)}等の採取容器を用いる方法、吸着剤中に試料を通気させて常温で捕集する方法(常温吸着法)、また吸収びん中の溶媒に試料ガスを吸収させる方法(溶液吸収法)等がある。これらのうち、常温吸着法は、水、二酸化炭素の障害を取り除き、また採取量全量を分析することにより微量分析を可能にする方法として広く採用されてきた。常温吸着法の吸着剤としては、シリコンSE-30等の液相をコーティングしたカラム充てん剤⁷⁾や、活性炭等を用いた方法⁸⁾が試みられたが、近年多くのポリマービーズが開発され、Tenax GC^{9) ~12)}、Porapak Q¹³⁾、Chromosorb 101、XAD-2^{14) 15)}およびCarbosieve B等のカーボンモレキュラシーブを用いた方法が実施されるようになってきた。これらのうち、カーボンモレキュラシーブは、沸点が常温以下の成分を対象とし、その他のポリマービーズは、比較的高い沸点成分を対象としている。この中でTenax GCを用いた分析が広く行われている。Tenax GCは、2,6-ジフェニル-p-フェニレンオキシドのポリマービーズで、他のポリマービーズに比較して、熱安定性の良さや、不純物が少ない等の理由により広く用いられている。

採取した試料の分析カラムとして従来パックドカラムが用いられてきたが、分離能力で画期的に優れたキャピラリーカラムが用いられるようになってきた。キャピラ

リーカラムは、1957年にGolayにより発表され、その後多くの人々により材質、固定相液相のコーティング方法等が研究され、材質については、Destyがガラスキャピラリーカラムを、そしてDandelan¹⁶⁾らにより溶融シリカカラムが考案された。また、コーティング方法も、カラムの長時間安定性を保持するために化学結合相キャピラリーカラムや架橋相(Cross-linking phase)キャピラリーカラムが市販されるようになり、安定した使用が可能となってきた。キャピラリーカラムの試料注入法としては、スプリット法と全試料注入法に大別ができ、全試料注入法としては、スプリットレス法、オンカラム法¹⁶⁾等がある。これら注入法は主として液体試料を対象としており、常温吸着法のようなガス状成分の分析にはスプリット法を除いては直接適用することができない。ガス状成分を全量キャピラリーカラムで分析するために、試料を再濃縮させた後分析する方法が考えられている。分析カラムの前にステンレス細管を付けてそれを液体酸素等で冷却させて再濃縮させる方法、分析カラムの先端部分に液体酸素や窒素を循環させて冷却させる方法、カラム槽そのものを特別な冷却装置で冷却させる方法等が報告¹⁷⁾されている。

本報では、Tenax GCを用いた常温吸着捕集方法についての検討および、キャピラリーカラムへの簡便なガス状成分の導入方法の検討結果について示した。以下報告を行う。

2 分析方法

2-1 器具および装置

(1) 常温吸着管：図1に示す形状で、内径が5mm、長さが18cmのガラス管の一方の開口部に注射針を装着できるもので、内部にTenax GC 0.6gを充てんし、両端に石英ガラスウールを詰めたもの。

* 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

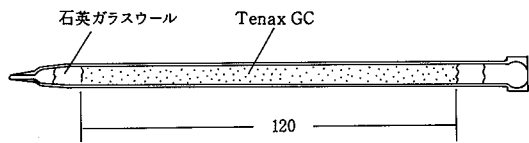


図1 常温吸着管

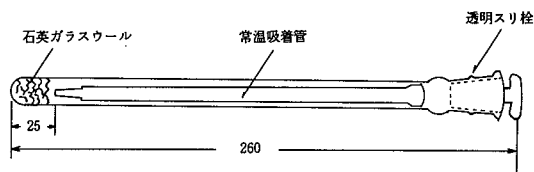


図3 常温吸着管保存容器

(2) 採取装置：図2に示す構成のもので、吸引ポンプは試料捕集管を装着した状態で毎分0.2l以上大気を吸引できる能力を有するものである。またトラップ管は内径5mm、長さが10mmのガラス管に活性炭を充てんし、両端にガラスウールを詰めたもの。

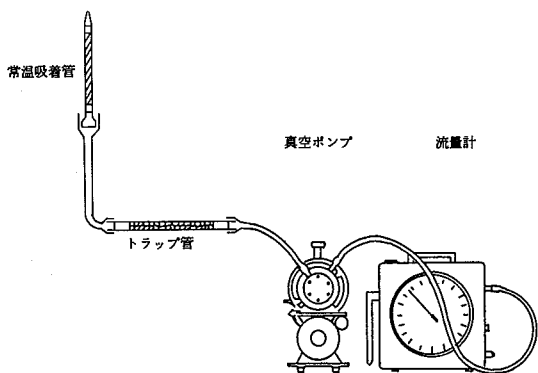


図2 試料採取装置

(3) 常温吸着管保存容器：図3に示す形状で、常温吸着管が収納可能な大きさのガラス容器で、透明ズリの栓を持つもの。

(4) キャピラリーカラム用試料濃縮装置：図4に示す構成で、内径3mmのステンレス製のパイプにヒータを巻き、熱電対を取り付けたもので、100℃程度まで温度調節可能な温度調節器に接続したものである。このステンレス管の中にキャピラリーカラムを通して注入口に接続する。

2-2 捕集方法

図2に示した採取装置に常温吸着管を接続し、地上1~2mの位置に設置し試料を捕集する。常温吸着管の接続に際しては、注射針の接続部から試料を吸引する。試料捕集量は20l以上とした。捕集を終えた吸着管は図3の保存容器に入れ、栓にテフロンテープを巻き、保存する。

2-3 GC/MS分析方法

試料を捕集した常温吸着管に注射針として反対側にシリコンパッキンを取り付け、図4に示すように、キャリアガスの分岐管及びヒータ管を取り付けた後、ガスクロマトグラフの注入口に針を差し込む。キャピラリーカラム濃縮管を液体酸素で冷却した後、分岐ガス流速を10 ml/minにした状態でヒータ管を200℃に加熱し、試料をキャピラリーカラムに濃縮する。15分後、吸着管を注入口より引き抜き、濃縮部を30℃まで加熱し、GC/MS分析を行う。分析条件を表1に示す。

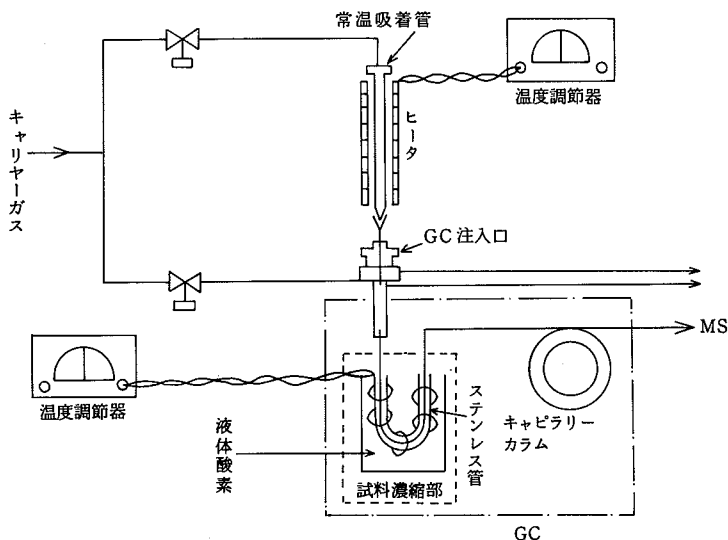


図4 キャピラリーカラム試料濃縮装置

表1 GC/MS分析条件

カラム	5%フェニルメチルシリコン, 溶隔シリカカラム 25 m × 0.32 mm φ
カラム温度	30°C → 200°C, 4°C/min
セパレータ温度	200°C
イオン温度	200°C
注入口温度	200°C
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	300 μA
加速電圧	3 kV
スキャン間隔	1秒
装置	日本電子DX-303

3 分析方法の検討

3-1 常温吸着管の保持容量の検討

常温吸着法においては、化学物質各々の保持容量を求めておけば、各物質の最大捕集量を知ることができる。気液カラムにおける温度(T)、比保持容量(V_{sr})との関係式として、 $\ln V_{sr} = -\frac{\Delta H_s}{RT} + K$ (ΔH_s: 1モル当りの溶解度, K: 定数) が知られている。この関係を用いて、高温部における成分の保持容量を求め、外挿して採取温度における各成分の保持容量を求めることができる。この方法により求めた成分の、本分析条件における常温吸着管の保持容量を表2に示す。この結果から、10lの捕集において、オクタンより沸点の高い成分の捕集は可能であることが示された。

表2 常温吸着管の保持容量 (20°C)

中沸点用常温吸着管	
プロパン	34 ml
ブタン	144 ml
ペンタン	530 ml
ヘキサン	1.8 l
ヘプタン	3.4 l
オクタン	11 l
ノナン	38 l
デカン	80 l
ステレン	46 l
エチルベンゼン	32 l
m-キシレン	34 l
o-キシレン	41 l

3-2 常温吸着管の安定性の検討

Tenax GCの安定性を検討するため、熱、共存ガス(NO₂, SO₂)による影響を調べた。

常温吸着管の両端をテフロン栓で封じ、100°Cで1時間加熱し、熱による影響を調べた。その結果、ブランク成

分は見い出せなかった。

共存ガスによる影響を調べるため、NO₂ (2.2ppm) 1l, SO₂ (2.7ppm) 1lを各々吸着管に通気させて実験を行った。特に影響は認められなかった。

光による影響の検討には、光源としてブラックライト(FL20SBLB)を用いた。ブラックライト4本を向い合せてセットし、その中央に両端をテフロン栓で封じた吸着管を取り付け、一定時間(1時間, 3時間, 6時間)照射を行った後分析を行った。また、同時にアルミ箔でつつんだ場合についても同様に実施した。その結果、照射された吸着管からは、アセトン、ベンゼン、トルエン、フェニルアセチレン、フェノール、ベンズアルデヒド、ベンズアセトアルデヒド、ベンジルアルコール、アセトフェノンが検出され、アルミ箔でおおった試料については不検出であった。結果を表3に示す。また、実際の太陽光においても同様の結果が得られ、5時間照射でベンズアルデヒド0.80 μg, アセトフェノン0.52 μgが検出された。なお、図5に照射実験結果のクロマトグラムを示す。以上の検討の結果、試料採取に当っては光の影響を防ぐために、吸着管をアルミ箔でおおって採取することとした。

表3 照射実験結果 (単位: μg)

	1時間照射	3時間照射	6時間照射
アセトン	—	0.11	0.32
ベンゼン	0.025	0.073	0.14
トルエン	0.014	0.017	0.039
フェニルアセチレン	0.0091	0.061	0.019
フェノール	0.037	0.019	0.038
ベンズアルデヒド	0.59	2.9	5.9
フェニルアセトアルデヒド	—	0.012	0.024
アセトフェノン	0.12	0.57	1.1

3-3 常温吸着管の保存についての検討

常温吸着管を用いて微量分析を行うに当って、保存中の環境からの不純物の混入が問題となる。保存における密封性の良否を検討するために、①シリコン栓、②テフロン栓、③透明ズリ栓付ガラス管内、④テフロン栓をし、透明ズリ栓付ガラス管内の4つの状態で密封した常温吸着管を、溶媒ガスの入った容器中に一定期間入れた後に分析を行い、混入の状態を調べた。なお、容器中の溶媒ガス濃度は次の通りである。n-ペンタン2%, n-ヘキサン0.76%, n-ヘプタン0.54%, エチルエーテル1.1%, アセトン2.8%, 四塩化炭素1.4%, ベンゼン1.2%, トリクロエチレン1.1%, トルエン0.57%, エチルベンゼン0.84%であった。結果を表4に示す。透明ズリ栓付ガラス管が保存において有効であった。

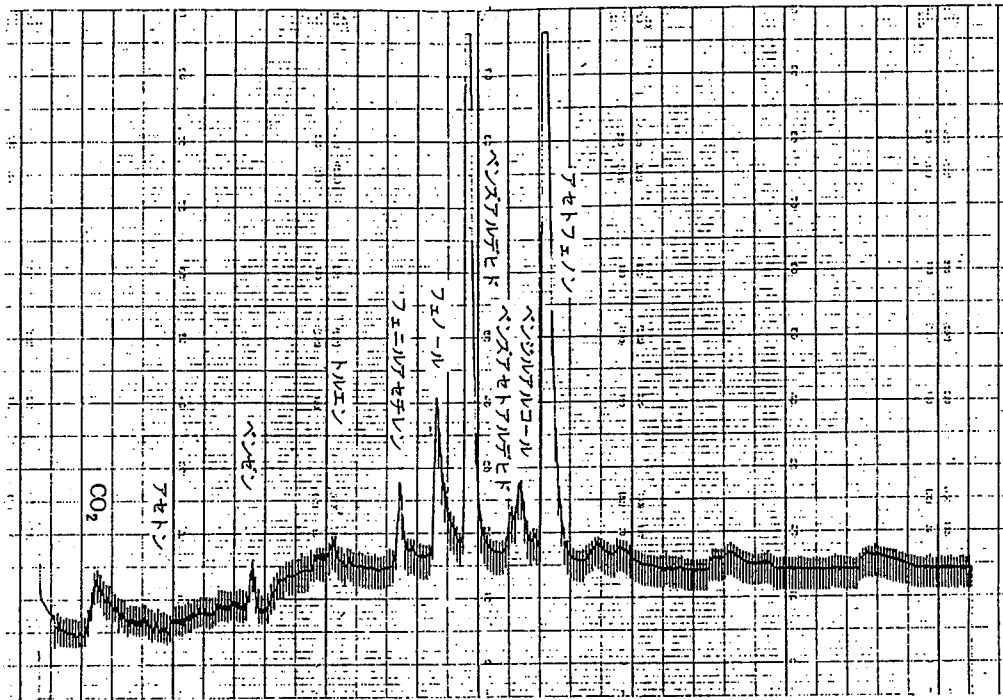


図5 1時間照射後のTICクロマトグラム

表4 不純物混入試験結果

(単位: μg)

	① シリコン栓		② テフロン栓		③ 透明スリ栓付ガラス内		④ テフロン栓付透明スリ栓ガラス内	
	1日	3日	1日	3日	1日	3日	1日	3日
n-ペンタン	1.9	690	0.67	98	0.016	0.84	0.0059	0.030
n-ヘキサン	18	320	6.6	42	0.10	3.2	0.023	0.12
n-ヘプタン	21	437	3.1	180	0.097	2.8	0.013	0.043
エチルエーテル	1.7	400	6.2	87	0.15	3.8	0.022	0.088
アセトン	180	570	8.1	530	0.23	7.3	0.031	0.17
四塩化炭素	270	460	6.5	33	0.47	5.8	0.027	0.40
ベンゼン	56	360	4.7	27	0.19	5.1	0.032	0.15
トリクロロエチレン	227	640	5.0	27	0.60	11	0.096	0.37
トルエン	71	240	1.9	6.6	0.20	2.7	0.021	0.11
エチルベンゼン	83	200	2.0	3.7	0.57	3.8	0.046	0.16

3-4 常温吸着管のキャピラリーカラムへのスプリットレス導入法の検討

現在一般に用いられているクロスリンクされた熔融シリカカラムは、カラムの安定性がよく、保持時間の再現性が良いのが特徴となっている。キャピラリーカラム本来の性能を常温吸着管からの濃縮導入に際してなるべく失うことのないように、流路、接続管の変更をしない簡便な方法として、図4に示す装置を作成した。この導入システムの回収率を求めるために、 $C_{11} \sim C_{22}$ のn-パラフィンの標準を用いて、直接導入と本導入システムの比較

を行った。結果を表5に示す。この結果、n-パラフィンについては、 C_{20} のエイコサンまで良好な回収率が得られた。

表5 キャピラリーカラム導入システムの回収率

成分名	回収率	成分名	回収率
n-ウンデカン	106	n-ヘプタデカン	98
n-ドデカン	98	n-オクタデカン	103
n-トリデカン	94	n-ノナデカン	84
n-テトラデカン	87	n-エイコサン	72
n-ペンタデカン	96	n-ヘンエイコサン	40
n-ヘキサデカン	91	n-ドコサン	18



4 大気中化学物質の分析

以上検討した結果に基づき、大気試料の分析を実施した。分析結果を表6に示す。また分析結果のTICクロマトグラムを図6に示す。この試料は東京都立川市で採取した。分析の結果、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素を

中心に、有機塩素化合物、エステル類、不飽和炭化水素、アルデヒド、フェノール等55成分を同定することができた。分析により得られたマスペクトルを図7に示す。また、同定の手段としてマスクロマトグラムによる解析も実施した。芳香族炭化水素について解析したマスクロマトグラム例を図8に示す。

表6 環境大気CG/MS分析結果

ピーク番号	成 分 名
1	クロロメタン
2	NO ₂
3	イソペンタン
4	アセトン
5	ジクロロメタン
6	2-メチルヘキサン
7	3-メチルヘキサン
8	n-ヘキサン
9	酢酸エチル
10	メチルシクロペンタン
11	1,1,1-トリクロロエタン
12	C ₇ H ₁₄
13	ベンゼン
14	ギ酸ブチル
15	n-ヘプタン
16	トリクロロエチレン
17	ジオキサン
18	2-ヘキサノン
19	酢 酸
20	トルエン
21	3-メチルヘプタン
22	酢酸ブチル
23	n-ヘキサナール
24	テトラクロロエチレン
25	n-ブチルアセテート
26	酢酸 n-ブチル
27	m, p-キシレン
28	o-キシレン

ピーク番号	成 分 名
29	n-ノナン
30	テルペン (α-ピネン)
31	テルペン (カンフェン)
32	n-プロピルベンゼン
33	ベンズアルデヒド
34	m, p-エチルトルエン
35	o-エチルトルエン
36	テルペン
37	1,3,5-トリメチルベンゼン
38	シアノベンゼン
39	フェノール
40	1,2,4-トリメチルベンゼン
41	n-デカン
42	ジクロロベンゼン
43	C ₄ H ₉ - 
44	アセトフェノン
45	フルフラール
46	C ₄ H ₉ - 
47	ナフタレン
48	n-ドデカン
49	n-トリデカン
50	安息香酸フェニル
51	n-ペンタデカン
52	n-ヘキサデカン
53	n-ヘプタデカン
54	n-ノナデカン
55	フタル酸ジブチル

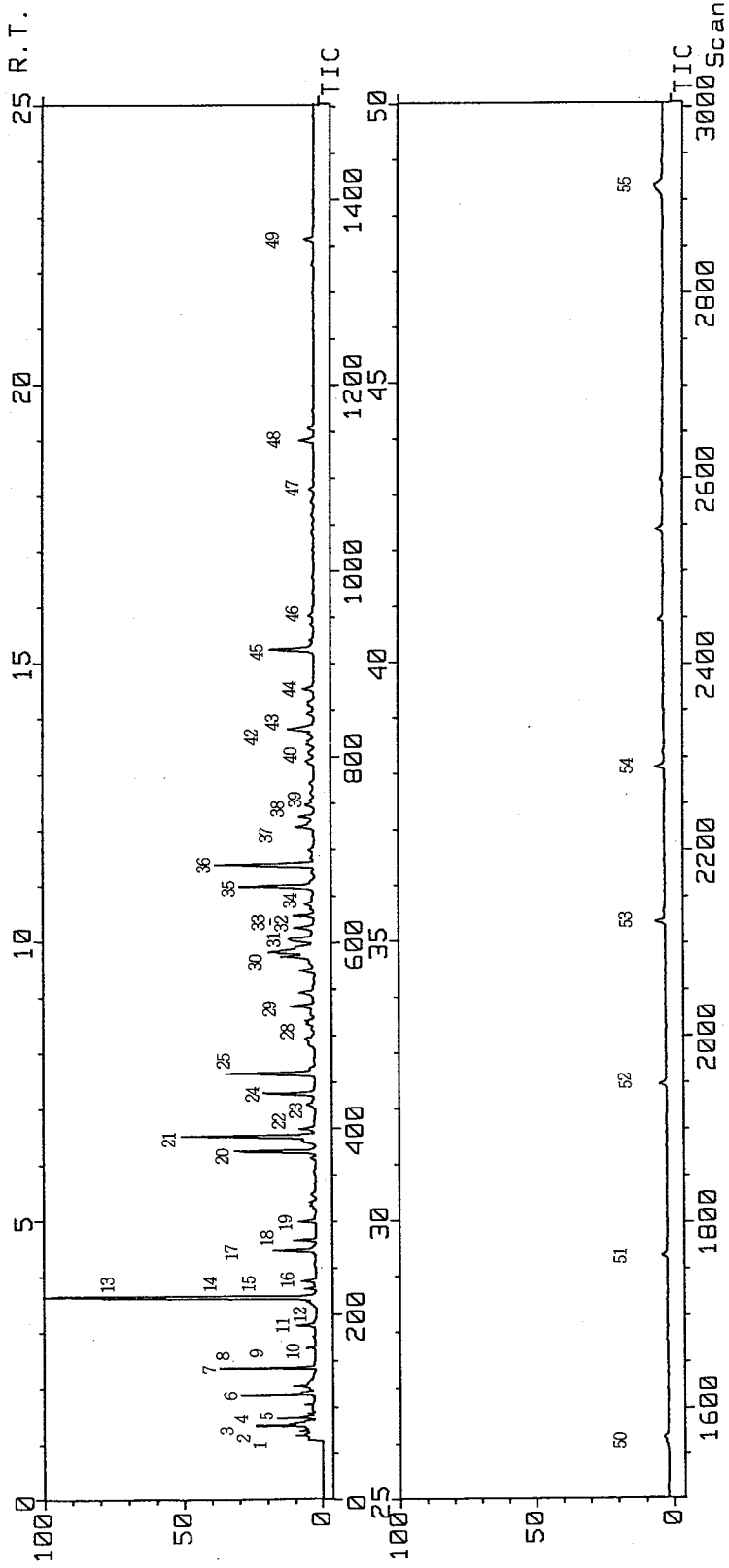


図6 大気試料のクロマトグラム

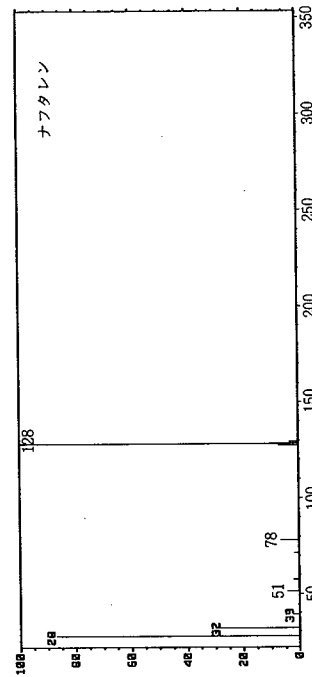
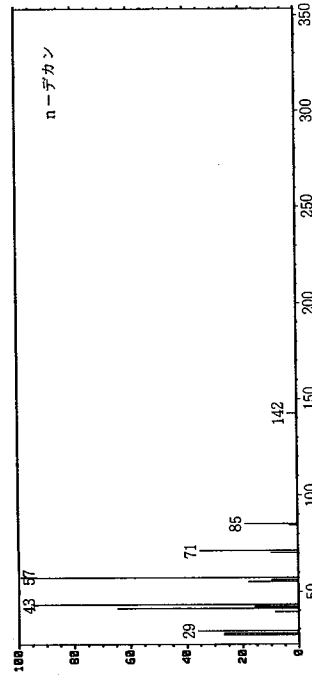
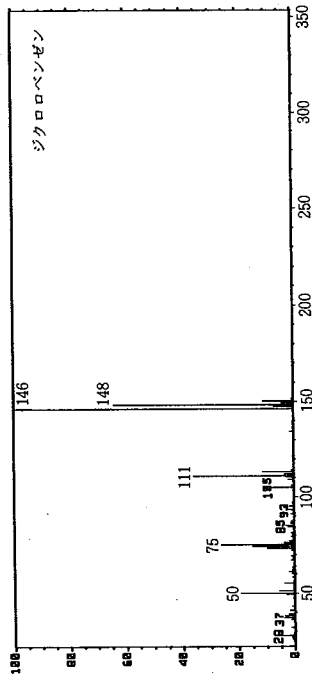
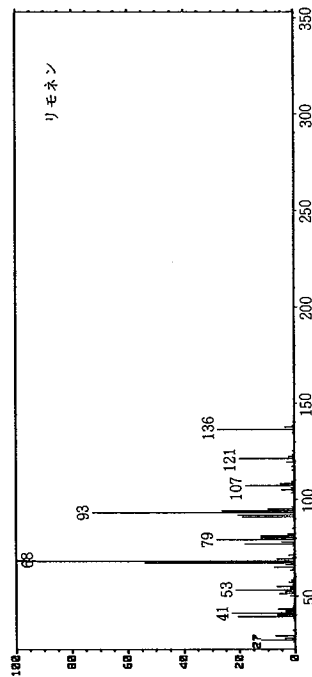
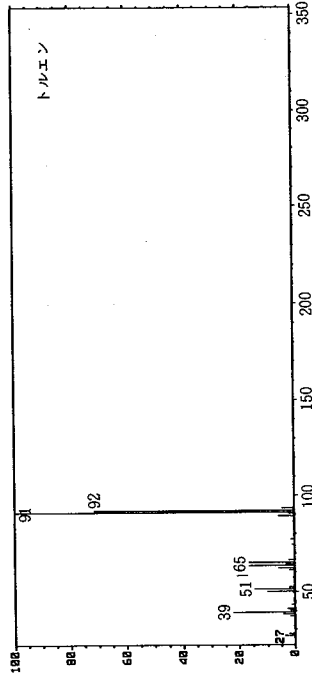
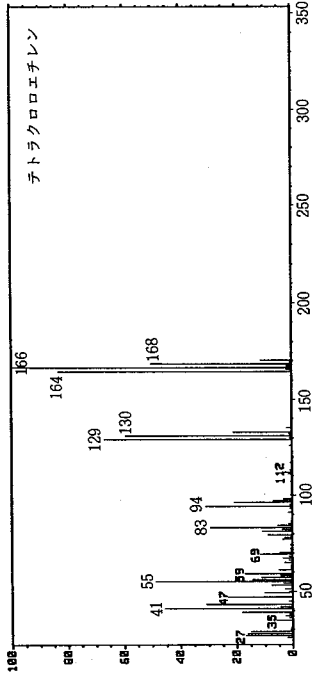


図7 マススペクトル

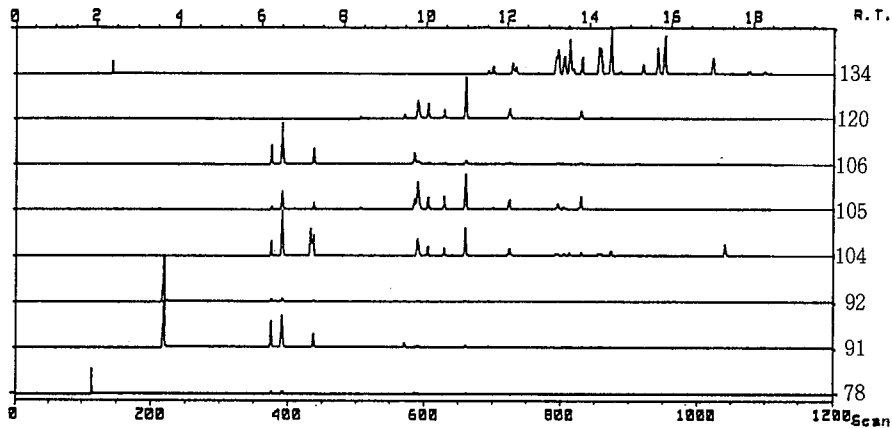


図8 マスクロマトグラム

5 結 論

Tenax GCを用いた常温吸着法の捕集条件の検討及び採取した大気試料に対するキャピラリーカラムの splitted導入方法の検討を行い、それを用いて大気試料の分析を実施した。その結果、 C_8 のn-オクタンから C_{20} のエイコサン程度の沸点に対応する化学物質に対して適用が可能であり、簡便で回収率の良い導入方法を考えることができた。本法は、特別にガスクロマトグラフ部を改造することなく、また、カラム冷却装置のような特別な仕様が必要のない簡便な方法である。大気試料の分析の結果、55種類の化学物質について検出することができた。これらの成分の多くは、自動車のガソリンあるいはディーゼル排ガス成分が中心であると考えられる。なお、GC/MS分析は定性分析を基本としているが、マスクロマトグラフ方法を用いての定量分析が、1ピーク当りの取り込みポイント数によっては可能となる。この定量性に関する点及び C_{20} 以上の沸点の成分については、現在検討を行っている。

文 献

- 1) 加藤龍夫著：“大気汚染のガスクロマトグラフ技術”（三共出版）（1975）
- 2) 加藤龍夫，石黒智彦，重田芳廣：“悪臭の機器測定”（講談社）（1984）
- 3) 環境庁告示第9号（1972）
- 4) 日本環境衛生センター：“悪臭物質の測定等に関する研究報告書（昭和54年度環境庁委託研究）”，（1980）
- 5) D.E.Harsch：“Evaluation of a versatile gas sampling container design”，*Atomos. Environ.*, 14, 1105（1980）
- 6) Y.Makide, T.Tominaga and F.S.Rowland：“Gas chromatographic analysis of halogenated hydrocarbons in air over Japan”，*Chem. Lett.*, 355（1979）
- 7) 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*, 13, 1027（1963）
- 8) 加藤龍夫：“活性炭吸着濃縮による都市空气中自動車排気ガス測定法”，*分析化学*, 15, 14（1965）
- 9) 石黒智彦，永田好男，長谷川隆，竹内教文，重田芳広：“金属印刷工場から排出される臭気の分析”，*日環セ所報*, 3, 79（1976）
- 10) E.D.Pellizzari, J.E.Bunch, R.E.Berkley and J.McRae：“Collection and analysis of trace organic vapor pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax GC cartridge sample for hazardous vapors”，*Anal.Lett.*, 9, 45（1976）
- 11) J.S.Parsons, S.Mitzer：“Gas chromatographic method for concentration and analysis of traces of industrial organic pollutants in environmental air and stacks”，*Environ. Sci. Tech.*, 9, 1053（1975）
- 12) G.M.Russwurm, J.A.Stikeleather, P.M.Killough and J.G.Windsor, Jr.：“Design of a sampling cartridge for the collection of organic vapors”，*Atmos. Environ.*, 15, 929（1981）
- 13) 石黒智彦，長谷川隆，重田芳広：“GC-MS法による下水臭とし尿臭の分析：ポーラスポリマービ

- ーズによる常温吸着法の応用”, 日環セ所報, 2, 78 (1975)
- 14) R.L.Hanson, C.R.Clark, R.L.Carpenter, C.H.Hobbs: "Evaluation of Tenax GC and XAD-2 as polymer adsorbents for Sampling fossil fuel combustion products containing nitrogen oxide", Environ.Sci. Tech., 14, 1105 (1981)
 - 15) G.T.Hunt, N.Pangaro and S.G.Zelensk: "The chemical characterization of potential organic interferences in two commercially available polymeric adsorbents", Anal. Lett., 13, 521 (1980)
 - 16) R. R. Freeman: "High Resdution Gas Chromatography", Henlett-Packard Company, (1981)
 - 17) P. Sandra: "Sample introduction in Capillary Gas Chromatography Vol.1" Huething (1985)

Summary

Sampling condition of a collection tube packed with polymer beads(Tenax GC) and simple capillary column introduction method for organic pollutants in environmental air was investigated for gas chromatograph-mass spectrometric analysis. 20l of air sample was collected using this sampling tube. The sample was introduced to a GC/MS through splitless injection port by heat desorption method, then was reconcentrated to a capillary column cooled by liquid oxygen. Cooled capillary column is covered by stainless steel tube(3mm ϕ) and heater. Heater is controlled by heat regulator. About 15 minutes later, liquid oxygen was taken off and cooled capillary column was heated up to a initial column temperature, then sample was analysed by GC/MS equipped with capillary column. Using this procedure, 55 organic chemicals were detected as follows: paraffins, aromatics, organic halogenic compounds, esters, olefins, aldehyds, phenols.