

容器捕集-GC/MS法による揮発性有機化合物の測定法の検討

東京都環境科学研究所 星 純也

1. はじめに

大気汚染防止法の改正とともに平成9年度より全国の自治体において有害大気汚染物質のモニタリングが開始された。自治体で測定すべき項目のうち揮発性有機化合物の測定については多くの自治体で容器捕集-GC/MS法を採用している。この方法はキャニスターと呼ばれるステンレス製の採取容器に大気を捕集して実験室に持ち帰り、濃縮装置を用いて試料を濃縮し、GC/MS分析を行うものである。現在、数社からこのキャニスター捕集に対応した濃縮装置が市販されているが、メーカーによって水分や炭酸ガスなどの除去システムが異なっている。環境庁の発行した有害大気汚染物質測定マニュアルに示されている測定精度についてはいずれのメーカーの装置も確保できるとされているが、全国的なモニタリング事業を行うことを考えると、異なるシステムの濃縮装置を用いても測定値が同様の値になる必要がある。そこで、当研究所では仕様の異なる2種類の濃縮装置について測定値の比較検討を行った。

2. 濃縮装置

検討に用いた濃縮装置の特徴は以下のとおりである。

(濃縮装置A) + (X社製四重極型GC/MS)

この濃縮装置は3つのトラップを用いて水分と炭酸ガスを除去するシステムである。まず、トラップ1を液体窒素で -180°C 程度まで冷却し、試料を濃縮する。次に、トラップ1を室温(20°C)程度に加熱して試料を脱着させ、トラップ2を -10°C 程度に冷却して試料を再捕集する。この際、トラップ1に水分は残り、脱着された成分のうち炭酸ガスはトラップ2には捕集されない。最後にトラップ3(クライオフォーカス)で再度濃縮しGCに導入する。

(濃縮装置B) + (Y社製四重極型GC/MS)

この濃縮装置はドライパージによる炭酸ガスの除去とMCSと呼ばれるコイル状のサンプルラインによる水分除去システムを採用している。試料はまず液体窒素で冷却されたトラップで捕集される。次にトラップを -20°C 程度に加熱し、窒素(あるいはヘリウム)でパージすることにより炭酸ガスを除去する。その後トラップを 300°C 程度に加熱し試料を脱着し、 40°C に保温したMCSを通して水分を除去した後クライオフォーカス部に再濃縮してGCに導入する。

3. 分析条件

分析条件は2種の装置とも共通で以下の通りであった。

キャニスター: Silico Can (フューズドシリカライニング処理)

標準ガス: 大陽東洋酸素製 HAPs41 種 1 ppm

内部標準ガス: 大陽東洋酸素製 toluene-d8 1 ppm

カラム: HP-1 長さ 60m、内径 0.32mm、膜厚 1.0 μm

昇温条件: 40°C (4min) $\rightarrow 5^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 140^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$ (5min)

4. 結果

(1) 市販の標準ガスによる検討

まず、現在市販されている標準ガスを用いて2種の機器の測定値の比較を行った。標準ガスはHAPs41種(1 ppm)を1 ppbに希釈し、内部標準ガスもToluene-d8(1 ppm)を10 ppbに希釈したものをを用いた。作成した標準ガスと内部標準ガスを2種の機器とも同一のキャニスターから同一量ずつ濃縮してレスポンスを求めた。Fig. 1に各々の化合物の標準ガスと内部標準のレスポンス比を示した。横軸はTable 1に示した化合物の番号である。高沸点側の化合物(番号の大きいもの)は2種の機器とも同様なレスポンス比を示しているが、低沸点側ではレスポンス比に相違が見られる。また、濃縮装置Bの方がレスポンス比は小さくなるが化合物による変動は小さい傾向が見られた。2種類のGC/MSについてはモニターイオンと参照イオンとの強度比にそれほど大きな違いは見られなかった。

Table1 に2種の機器で標準ガスを繰り返し測定した際の変動を示した。濃縮装置Bについては低沸点側の化合物で大きく変動する物質があり、また、レスポンス応答の変動とともにリテンションタイムのずれも見られた。しかし、高沸点側については2種の機器とも変動は少ない結果となった。

(2) 溶液から調整した標準ガスによる検討

Table2 に示したアルコール、エステル類の9種について市販の溶液から標準ガスを調整して検討を行なった。標準ガスは市販の溶液の等量混合物 1 μ l を蒸留水で 50 ml に希釈し、希釈液 200 μ l を真空にしたキャニスターに導入し 29.4psi まで窒素ガスで加圧して作成した。Fig. 2 に各々の化合物の標準ガスと内部標準のレスポンス比を示した。横軸は Table2 に示した化合物の番号である。両機種とも n-Propyl alcohol は極端にレスポンスが小さく、十分に濃縮分離ができていない可能性がある。レスポンス比の傾向は両機種とも類似していたが、濃縮装置Bの方が全体的に高い応答が得られた。

Table2 に各々の機種でエステル、アルコール類を繰り返し測定した際の変動を示した。濃縮装置Aについては沸点の低い物質について変動が大きくなる傾向が見られたが、n-Propyl alcohol 以降の物質については変動は少なかった。濃縮装置Bについてはエステル化合物については変動は少ないがアルコール化合物については大きく変動する結果となった。今後これらの物質については濃縮条件の検討を進める必要がある。

Table1 HAPs標準ガスの繰り返し測定の変動

No.		A	B
1	Freon-12	6.8	37.3
2	Chloromethane	13.7	61.8
3	Freon-114	8.9	57.9
4	Vinyl chloride	9.0	60.1
5	1,3-Butadiene	5.7	57.9
6	Bromomethane	20.7	53.7
7	Chloroethane	7.9	64.0
8	Freon-11	3.0	6.2
9	Acrylonitrile	4.0	2.3
10	1,1-Dichloroethene	9.3	6.0
11	Dichloromethane	4.2	8.6
12	Freon-113	5.7	6.9
13	1,1-Dichloroethane	1.8	6.6
14	cis-1,2-Dichloroethylene	6.2	6.0
15	Chloroform	7.0	5.9
16	1,2-Dichloroethane	2.0	9.5
17	1,1,1-Trichloroethane	2.2	6.2
18	Benzene	1.2	5.1
19	Carbon tetrachloride	2.5	5.8
20	1,2-Dichloropropane	20.9	4.0
21	Trichloroethylene	2.1	2.5
22	cis-1,3-Dichloropropene	2.2	5.3
23	trans-1,3-Dichloropropene	4.9	11.2
24	1,1,2-Trichloroethane	2.7	3.1
25	Toluene	2.6	2.5
26	1,2-Dibromoethane	1.7	3.2
27	Tetrachloroethylene	2.5	2.6
28	Chlorobenzene	1.9	2.6
29	Ethylbenzene	2.3	2.6
30	m,p-Xylene	2.5	2.7
31	Styrene	2.9	2.1
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1.0	3.5
33	o-Xylene	3.4	2.6
34	1,3,5-Trimethylbenzene	4.9	2.1
35	1,2,4-Trimethylbenzene	1.6	2.0
36	m-Dichlorobenzene	2.4	2.2
37	p-Dichlorobenzene	4.4	1.8
38	o-Dichlorobenzene	2.7	2.1
39	1,2,4-Trichlorobenzene	2.2	6.0
40	Hexachloro-1,3-butadiene	1.6	1.8

(%)

Table2 エステル、アルコール類の繰り返し測定の変動

No.		A	B
1	Isopropyl alcohol	14.9	38.9
2	Methyl acetate	13.3	6.7
3	n-Propyl alcohol	5.1	44.8
4	Methyl ethyl ketone	6.5	5.5
5	Ethyl acetate	4.4	4.2
6	Isobutyl alcohol	7.0	50.9
7	Methyl isobutyl ketone	3.8	5.7
8	Isobutyl acetate	4.7	1.6
9	n-Butyl acetate	8.8	3.7

(%)

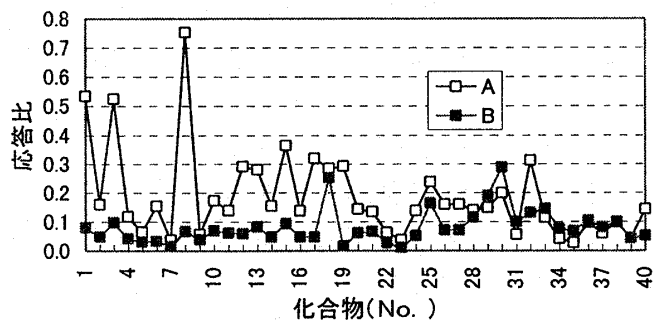


Fig.1 HAPs標準ガス各化合物と内部標準(Toluene-d8)の応答比

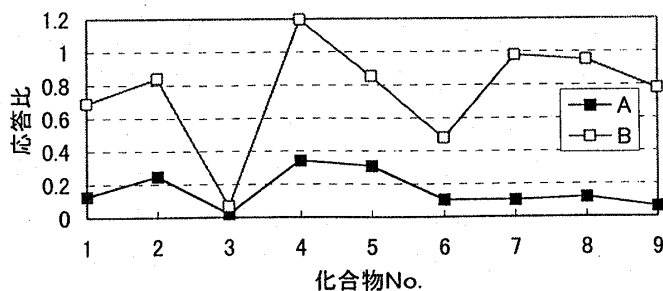


Fig. 2 エステル、アルコール類と内部標準(Toluene-d8)の応答比