

GC/MSを用いた大気中のVOCの分析

今村 清(大阪府公害監視センター)

1. はじめに

環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)を測定する方法には容器採取法(キャニスター法)、固体吸着・溶媒抽出法(溶媒抽出法)及び固体吸着・加熱脱着法(加熱脱着法)等が、また、難揮発性化合物の測定する方法にはろ紙捕集法が用いられている。ここではVOC測定法の内、加熱脱着法の適応例としてフタル酸エステル類(テレフタル酸ジメチル(DMTP)、テレフタル酸ジエチル(DETP)等)の分析法について述べる。

2. 方法

2.1 試料捕集管 フリット付きの捕集管(GESTERL製TDS用ガラス管 内径4mm×17.8cm)にTenax TA(60-80mesh 0.24g、充填長 6.5cm程度)を充填し、両端は石英ウールで止め、更にステンレス製のピンで固定して調製する。試料捕集管は窒素気流中(100ml/min) 300°Cで、3時間エージングした後使用する。

2.2 試料採取 試料捕集管をエアースンプラーに接続し、大気試料を100ml/minの流量で、24時間通気して採取する。試料採取時はフリット側を試料流入口側とする。

2.3 標準試料溶液の調製 各標準物質をトルエンに溶解し(各5.0mg/ml)、混合希釈して各々1.0mg/mlとなるよう調製した溶液を標準原液とする。標準原液をアセトンで希釈し、0.01µg~1.0µg/mlの濃度範囲の標準溶液を調製する。

2.4 試料導入 捕集管を試料捕集とは逆の方向からキャリアーガスが流れるようGESTERL製TDS(Thermal Desorption System)に接続する。自動的に加熱脱着、再濃縮の操作を行い分析する。

2.5 GC/MS及び試料濃縮導入装置の分析条件

GC条件	機種	: Agilent 6890A
	カラム	: HP-5MS 長さ 30m × 内径 0.25mm 膜厚 0.5µm
	キャリアーガス	: He(vent flow) 50ml/min(Solvent vent mode) He 1.0ml/min(4.5psi at 40°C) 定流量モード
	カラム温度	: 50°C(3min保持)---(昇温 20°C/min)---150°C ---(昇温 8°C/min)---210°C(2min保持)---(昇温 25°C/min) ---280°C

注入口温度	: 室温	インターフェイス温度	: 280°C
-------	------	------------	---------

MS条件	機種	: Agilent 5973NT		
	イオン化法	: EI法		
	イオン源温度	: 230°C	イオン化電圧	: 70 eV
	ミッション電流	: 50µA	イオン化電圧	: 1.4 kV

試料濃縮導入条件	使用機種	: GERSTEL TDS 加熱試料濃縮導入装置
Step 1		: ガラス管(1mm.i.d x 7cm, 石英ウール充填約2cm) -50°C(Trap 50ml/min) 吸着管 280°C for 10min
Step 2		: 300°C(Desorb)

3. 結果及び考察

3.1 添加回収率 標準物質 0.1ngを捕集管に添加、窒素ガス1Lを通気して展開した後、通気ガスの種類及びその湿度、カラム恒温槽温度(捕集管温度)、通気ガス流量を変えて回収率を検討した結果

を表1に示す。

表1 添加回収率

物質	窒素 (dry)	窒素 (dry)	空気 (dry)	空気 (dry)	窒素 (dry)
	108L 24°C	108L 35°C	144L 35°C	144L 35°C	108L 45°C
DMTP	104 (2.8)	102 (3.5)	101 (2.7)	99.3 (3.5)	103 (2.3)
DETP	104 (2.5)	103 (1.3)	102 (3.0)	100 (-)	101 (104)

試料添加量 : DMTP及びDETP 各0.1ng (%) : 相対標準偏差
 通気流量 : 600ml/min

3.2 検出限界及び定量限界 標準物質(10pg)を繰り返し分析し、得られた相対標準偏差から検出限界及び定量限界を求めた結果を表2に示す。

表2 検出限界及び定量限界

物質	Run								標準 偏差 (σ)	変動 係数 (%)	検出 限界 (pg)	定量 限界 (pg)
	1	2	3	4	5	6	7	平均値				
DMTP	10.5	10.8	10.1	10.1	10.3	8.9	9.9	10.1	0.6	5.9	1.8	6.0
DETP	9.7	10.0	10.2	9.6	8.8	9.2	9.2	9.6	0.5	5.2	1.5	5.0

標準添加 : DMTP及びDETP各0.01ng
 検出限界 : $3 \times \sigma$ 、定量限界 : $10 \times \sigma$

窒素ガス展開量 : 流量200ml, 5分間

3.3 標準物質のSIMクロマトグラム DETP及びDMTPのSIMクロマトグラムを図1に示す。

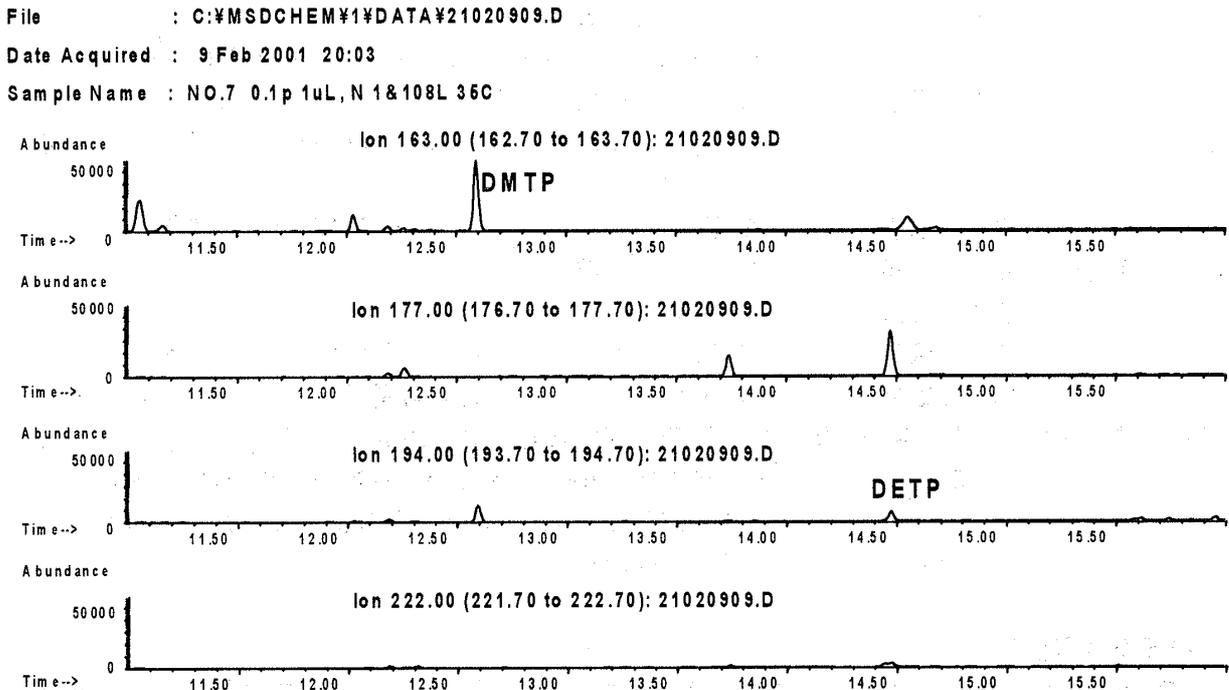


図1 標準試料の分析例
 添加量 : 0.1ng