

技術報告

高速液体クロマトグラフィーによる排ガス及び熱分解 ガス中のクロロフェノール類の定量

西川治光[®], 加藤邦夫, 早川友邦^{*}, 酒井忠雄^{**}

(1989年11月18日受理)

排ガス及び熱分解ガス中の9種類のクロロフェノール類をHPLCによって迅速に定量する方法を検討した。試料ガスを1 l/minの流量で1%水酸化ナトリウム溶液10 mlに通気し、クロロフェノール類を捕集する。捕集液をpH 3に調節した後、Sep-Pak C₁₈に通してメタノール2 mlで溶出する。溶出液を減圧気化させた後、メタノール/水(1:1)溶媒2 mlを加える。この液をメンブランフィルターで汙過した後、HPLCで分析する。本法におけるクロロフェノール類の捕集効率ほぼ100%であり、試料ガス40 lの場合の定量限界は0.2~1.0 ppb (v/v)であった。本法を焼却炉排ガス及び塩素系ポリマー熱分解ガス中のクロロフェノール類の定量に応用し、実用性を確認した。

1 緒 言

塩素系プラスチック廃棄物や、塩素系溶剤などの焼却処理に際し、熱的変換反応による新たな有害塩素化合物の生成が懸念されており、クロロベンゼン類、クロロスチレン類、低級塩素化合物などの発生も報告されている^{1)~3)}。クロロフェノール類もこうした熱的変換反応生成物の一つであり、燃焼条件によっては、クロロベンゼン類から更に有害なポリ塩化ジベンゾジオキシン(PCDD)が生成される際の間生成物と考えられている^{4)~6)}。従って、クロロフェノール類生成条件や生成実態の把握は、クロロベンゼン類の生成実態の把握と共に、PCDDなどの有害塩素化合物の低減化対策を講ずるうえでも重要な意味を持つものと考えられる。

クロロフェノール類の分析法については、水質試料ではGC又はGC/MSによる方法^{7)~10)}や、HPLCによる方法^{11)~13)}が報告されているが、排ガス又は熱分解ガス試料では、GC又はGC/MSによる報告例¹⁴⁾¹⁵⁾があるもののHPLC法についてはほとんど見受けられない。GC-電子捕獲検出(ECD)法は付加した塩素数によって感度が大きくなり、3~5塩素化物では高感度検出が可能であるが、1塩素化物では3~5塩素化物の感度の $10^2 \sim 10^3$ 分の1程度と低感度である。GC/MS法は選択的で高感度分析が可能であるが、はん用的とはい

ない。水質試料について行ったPealiniのHPLC法¹¹⁾の前処理方法では、ジクロロメタンで抽出を繰り返した後、更にイオン対試薬を加えて4回抽出し、全抽出液を合わせているため、操作が煩雑で抽出液量も多量となる。そこで、本報告ではPealiniの方法の前処理操作を改良して迅速化し、排ガス及び熱分解ガス中のクロロフェノール類の定量に応用してはん用的で簡便な測定方法を検討した。本法の改良点は、捕集液をpH調整した後、Sep-Pak C₁₈カートリッジを用いて1操作で目的物質を分離・濃縮し、前処理操作が極めて簡便かつ迅速になった点である。又、GC又はGC/MS法では誘導体化しない場合GC分析時間が40分程度必要であり、誘導体化法ではGC分析時間は短いものの誘導体化に時間がかかる。本法では誘導体化を必要とせず、前処理操作も簡単であり、かつ、HPLC分析時間も約20分と短いなど、迅速性、簡便性の面で利点がある。本法は、試料ガス中のppbレベルのクロロフェノール類をGC-ECD法のような大きな感度差なしに、又、迅速に定量でき、実用性が高い方法と考えられるので報告する。更に、塩素系ポリマーの熱分解温度によるクロロフェノール類の生成状況の違いや、焼却場排ガス中のクロロフェノール類の測定も行ったので併せて報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

クロロフェノール類はナカライテスク製特級品を用いた。メタノール及びアセトンはキシダ化学製の高速液体

* 岐阜県公害研究所: 500 岐阜県岐阜市藪田 8-58-2

** 朝日大学化学教室: 501-02 岐阜県本巣郡穂積町穂積 1851

クロマトグラフ用を用いた。又、Sep-Pak C₁₈ カートリッジはウォーターズ製を用いた。

吸収液は 1% 水酸化ナトリウム溶液を用いた。

2・2 装置及び測定条件

捕集装置は岐阜愛知電気製エアースAMPLER GA-2 型を用い、吸収瓶は容量 30 ml のボールフィルター付き褐色インピンジャーを用いた。

高速液体クロマトグラフはポンプが日本分光製 880-PU 型、検出器が同社製 870-UV 型を用い、検出波長は 280 nm である。カラムは Finepak SIL C₁₈S (4.6 mm i.d.×15 cm) であり、カラム温度は 40°C とした。移動相はメタノール/水 (1:1) であり、流量は 1 ml/min とした。

2・3 捕集及び定量方法

試料ガスの捕集は、吸収液 10 ml をインピンジャーに入れ、1 l/min の流量で 10~40 l 通気する。捕集液を 3 M 硫酸で pH 3 とし、この液を注射器を用いて Sep-Pak C₁₈ カートリッジに通してクロロフェノール類を保持させる。別の注射器でメタノール 2 ml をこのカートリッジに通しクロロフェノール類を溶出させた後、ロータリーエバポレーターで溶媒を揮散させる。残留物にメタノール/水 (1:1) 混合液を 2 ml 加え、0.45 µm メンブランフィルターで濾過した後、HPLC 装置に注入して、あらかじめ作成した検量線から各クロロフェノールを定量する。なお、インジェクターループ容量は 20 µl であり、ピークは保持時間及び検出波長 280 nm におけるピーク高さと 254 nm におけるピーク高さの比によって同定した。

3 結果及び考察

3・1 捕集方法の検討と捕集効率

JIS K 0086¹⁶⁾では、吸収液として 0.4% 水酸化ナトリウム溶液を使用しているが、本法のように試料ガスを 10~40 l 吸引する場合、0.4% 水酸化ナトリウム 10 ml では排ガス又は塩素系ポリマー熱分解ガス中の多量の塩化水素によって吸収液の pH が著しく低下し、目的物質の捕集に好ましくないことが予備試験で明らかとなった。そこで、水酸化ナトリウム溶液濃度を高くして検討したところ、1% 以上の溶液を 10 ml 用いれば捕集時にアルカリ性を保持できることが分かったので、本法では吸収液として 1% 水酸化ナトリウム溶液 10 ml を使用することとし、クロロフェノール類の捕集効率を次のようにして求めた。

Fig. 1 のように捕集効率測定のための装置を組立て、図の V にクロロフェノール類の標準液を一定量添加、加熱気化させた後、そのガスを吸収液が入った直列 2 連のインピンジャーで捕集した。Table 1 にその結果を示したが、添加気化させたクロロフェノール類の第 1

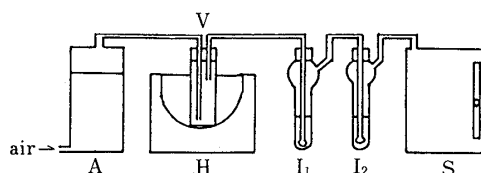


Fig. 1 Experimental apparatus for measurement of collection efficiency

A: activated carbon; I₁ & I₂: impinger; H: heater; V: vaporizing bottle; S: gas sampler

Table 1 Collection efficiencies of chlorophenols

Compound	Added/µg	Found/µg (Recovery, %)		Collection efficiency (E, %) [†]
		First (C ₁)	Second (C ₂)	
<i>o</i> -Chlorophenol	14.2	14.6(103)	0(0)	100
<i>p</i> -Chlorophenol	33.0	30.0(91)	0.3(1)	99
<i>m</i> -Chlorophenol	20.8	18.7(90)	0.2(1)	99
2,6-Dichlorophenol	19.0	19.6(103)	0(0)	100
2,5-Dichlorophenol	32.4	31.1(96)	0(0)	100
3,4-Dichlorophenol	23.0	19.1(83)	0(0)	100
3,5-Dichlorophenol	22.0	19.1(87)	0(0)	100
2,4,6-Trichlorophenol	8.0	8.0(100)	0(0)	100
2,4,5-Trichlorophenol	19.0	18.8(99)	0(0)	100

[†] $E = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100(\%)$. Collection flow rate: 1 l/min; Collection time: 10 min

Table 2 Recovery of chlorophenols from Sep-Pak C₁₈ cartridge

Aqueous solution Eluent	Recovery, %			
	pH 5.8 Methanol	pH 3 Methanol	pH 3 Acetone	pH 3 Methylene chloride
<i>o</i> -Chlorophenol	99	98	96	72
<i>p</i> -Chlorophenol	100	104	102	99
<i>m</i> -Chlorophenol	88	103	90	80
2,6-Dichlorophenol	72	98	83	59
2,5-Dichlorophenol	93	101	81	56
3,4-Dichlorophenol	91	102	88	87
3,5-Dichlorophenol	94	99	85	80
2,4,6-Trichlorophenol	75	99	78	64
2,4,5-Trichlorophenol	94	101	92	88

連インピンジャーにおける回収率は 83~103% であり,

$$E = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100 \quad (\%)$$

から求めた第 1 連インピンジャーの捕集効率は 99% 以上であった。ただし, E : 捕集効率, C_1 : 第 1 連インピンジャーの回収量, C_2 : 第 2 連インピンジャーの回収量である。従って, 本法で設定した捕集条件でガス中のクロロフェノール類を十分捕集できることが分かった。

3.2 Sep-Pak C₁₈ による回収率

クロロフェノール類はその解離性のため, 通常の溶媒抽出では抽出しにくく, イオン対抽出¹¹⁾によっても 3~4 回の繰り返し抽出が必要となる。そこで, 本法ではクロロフェノール類の濃縮とクリーンアップのため, Sep-Pak C₁₈ カートリッジを使用することとし, その使用条件を検討した。

Table 2 に種々の条件における回収率を示したが, これより, 捕集液を pH 3 にして解離を抑制し, Sep-Pak C₁₈ カートリッジに保持させた後, 極性溶媒のメタノールによって溶出させる方法が最も回収率が高いことが分かった。

3.3 共存成分の影響

排ガス又は熱分解ガス中の共存成分のうち, クロロベンゼン類やフェノール, クレゾール類の妨害が懸念されたのでそれらの影響を調べた。このうち, クロロベンゼン類 (クロロベンゼン, ジクロロベンゼン, トリクロロベンゼン, テトラクロロベンゼン, ペンタクロロベンゼン及びヘキサクロロベンゼン) 40~60 µg を添加し, 2.3 の操作に従って, HPLC で分析したところ, 本測定

Table 3 Determination limit(DL) of chlorophenols

Chlorophenol	DL/ng	DL in 40-l sample gas, ppb
<i>o</i> -Chlorophenol	0.3	0.2
<i>p</i> -Chlorophenol	1.5	0.7
<i>m</i> -Chlorophenol	1.3	0.6
2,6-Dichlorophenol	0.7	0.3
2,5-Dichlorophenol	0.6	0.2
3,4-Dichlorophenol	1.5	0.5
3,5-Dichlorophenol	2.3	0.8
2,4,6-Trichlorophenol	3.2	0.9
2,4,5-Trichlorophenol	3.3	1.0

条件ではほとんどピークが出現せず, クロロフェノール類の分析に全く影響がないことが分かった。フェノール, クレゾール類についてはフェノール, *m*-及び *p*-クレゾールのピークは影響しないが, *o*-クレゾールのピークが *o*-クロロフェノールのピークとほぼ重なり, *o*-クレゾールが共存する場合は *o*-クロロフェノールの定量を妨害する。

その他の置換ベンゼン類については, 紫外吸収スペクトルの第 2 吸収帯の極大吸収が 250~270 nm 付近のものが多く, 検出波長 280 nm ではこれらの物質の影響は比較的少ないものと思われる。

なお, から試験液のピークは 280 nm においてはほとんどなく, その影響はなかった。

3.4 定量限界及び精度

クロロフェノール類の定量限界を Table 3 に示すが, 本法では試料ガス中の 0.2~1.0 ppb (v/v) のクロロフェノール類の定量が可能であった。

又、本法における標準溶液の分析精度は5回の繰り返し実験の相対標準偏差で2,6-ジクロロフェノール(9.5 $\mu\text{g/ml}$)の1.8%から3,5-ジクロロフェノール(11.0 $\mu\text{g/ml}$)の5.1%の範囲であった。

3・5 実試料捕集液への添加回収率

本法を実試料に応用した場合の信頼性を調べるため、実試料ガス捕集液に既知量のクロロフェノールを添加して回収率を調べた。その結果をTable 4に示すが、回収率はポリ塩化ビニル熱分解ガス(試料A)捕集液では*o*-クロロフェノールを除いて88%以上であり、ごみ焼却場排ガス(試料B)捕集液ではすべて90%以上であった。しかし、*o*-クロロフェノールについては混在ピークと重なり、その定量は困難と考えられた。その他のクロロフェノール類についてはほぼ満足できる結果が得られた。

Table 4 Recovery of chlorophenols from the absorption solution of sample gas

Chlorophenol	Added/ μg	Recovery, %	
		Sample A	Sample B
<i>o</i> -Chlorophenol	3.6	82	99
<i>p</i> -Chlorophenol	8.3	96	96
<i>m</i> -Chlorophenol	5.2	95	96
2,6-Dichlorophenol	8.1	88	98
2,5-Dichlorophenol	4.6	88	103
3,4-Dichlorophenol	5.8	97	99
3,5-Dichlorophenol	5.5	93	96
2,4,6-Trichlorophenol	2.0	88	90
2,4,5-Trichlorophenol	4.8	92	94

Sample A: emission gas from thermal degradation of polyvinylchloride; Sample B: emission gas from municipal incinerator

3・6 熱分解ガス及び排ガス中のクロロフェノールの定量

本法を用いて、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)及びボ

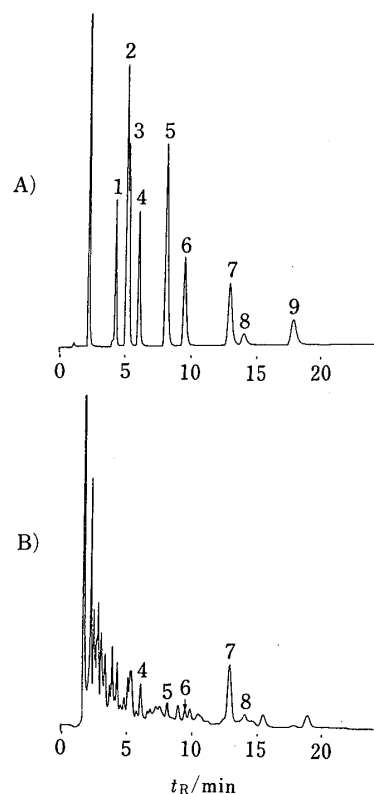


Fig. 2 Typical chromatograms of standard solution and thermal degradation emission

A) standard solution; B) emission from thermal degradation of PVDC. Peaks—1: *o*-chlorophenol; 2: *p*-chlorophenol; 3: *m*-chlorophenol; 4: 2,6-dichlorophenol; 5: 2,5-dichlorophenol; 6: 3,4-dichlorophenol; 7: 3,5-dichlorophenol; 8: 2,4,6-trichlorophenol; 9: 2,4,5-trichlorophenol

Table 5 Analytical results of chlorophenols in various gas samples

Chlorophenol	PVDC ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$			PVC ^{b)} / $\mu\text{g g}^{-1}$			Emission ^{c)} , ppb	
	500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C	A	B
<i>p</i> -Chlorophenol	—	—	—	72	—	—	3.1	4.1
2,6-Dichlorophenol	23	23	3	—	—	—	2.6	2.1
2,5-Dichlorophenol	8	17	2	—	—	—	0.7	—
3,4-Dichlorophenol	9	—	—	—	—	—	—	—
3,5-Dichlorophenol	64	23	17	25	3	—	—	—
2,4,6-Trichlorophenol	52	—	—	—	—	—	—	—
Total	156	63	22	97	3	—	6.4	6.2

a) emission from thermal degradation of PVDC; b) emission from thermal degradation of PVC; c) emission from municipal incinerator

リ塩化ビニル (PVC) の熱分解ガスとごみ焼却場排ガス中のクロロフェノール類の測定を行い, この結果を Table 5 に示す. 又, 標準溶液及び熱分解ガスの代表的クロマトグラムを Fig. 2 に示す.

熱分解はいずれも空気気流中で行ったが, PVDC 熱分解ガスでは 2,6-, 2,5-, 3,5-ジクロロフェノールなどが検出され, それらの合計量は熱分解温度が高くなるにつれて減少した. 又, PVC 熱分解ガスでは 500°C で *p*-クロロフェノール及び 3,5-ジクロロフェノールが検出されたが, 700°C ではいずれも不検出となり, この場合も熱分解温度が高くなるにつれて生成量が著しく減少した. 又, PVDC と PVC を比較するとモノマー単位中の塩素数の違いからも予想されるように同条件ではクロロフェノールの生成量は PVDC のほうが PVC より多いことが分かった.

ごみ焼却場排ガスでは *p*-クロロフェノール, 2,6-ジクロロフェノールなどが検出されたが, 都市ゴミの約 10% はプラスチックで, そのうちの約 15% が PVC, PVDC などの塩化ビニル系ポリマーとされていることから, ゴミ焼却時のクロロフェノール類の生成は塩化ビニル系ポリマーの存在に大きく依存するものと思われる.

以上の結果, 本法により, 各種燃焼排ガス中の ppb レベルのクロロフェノール類を迅速に定量することができた. 本法は *o*-クロロフェノールの定量が困難などの改良すべき点があり, 今後更に検討する必要があるが, 操作が容易で UV 検出器付き HPLC で測定できはん用的方法と思われる.

文 献

- 1) 花井義道, 加藤龍夫, 井出敬善: 横浜国大環境研紀要, **13**, 37 (1986).
- 2) 渡辺征夫, 香川智紀, 早田 洋, 田中 勝: 第 28 回大気汚染学会講演要旨集, p. 474 (1987).
- 3) 高原康光, 早川友邦: 岐阜県公害研究所年報, **17**, 23 (1989).
- 4) 荻須吉洋: 公害, **20**, 329 (1985).
- 5) K. Ballschmiter, W. Zoller, Ch. Scholz, A. Nottrodt: *Chemosphere*, **12**, 585 (1983).
- 6) W. Zoller, K. Ballschmiter: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 19 (1986).
- 7) 楠 憲一, 御手洗清, 浅野淑子: 分析化学, **30**,

646 (1981).

- 8) 高見勝重, 奥村為男, 山崎裕康, 中本雅雄: 分析化学, **37**, 349 (1988).
- 9) L. Renberg, K. Lindstrom: *J. Chromatogr.*, **214**, 329 (1981).
- 10) S. Z. Sha, A. M. Duffield: *J. Chromatogr.*, **284**, 157 (1984).
- 11) P. A. Realini: *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 124 (1981).
- 12) 小島秀子, 大西 寛: 分析化学, **33**, T47 (1984).
- 13) C. E. Werkhoven-Goewie, W. M. Boon, A. J. Preat, R. W. Frei, U. A. Brinkman, C. J. Little: *Chromatographia*, **16**, 53 (1982).
- 14) 安原昭夫: 第 4 回全国公害研究所交流シンポジウム要旨集, p. 36 (1989).
- 15) 香川智紀, 渡辺征夫, 田中 勝: 第 29 回大気汚染学会講演要旨集, p. 603 (1988).
- 16) JIS K 0086, 排ガス中のフェノール分析方法 (1983).

☆

Determination of chlorophenols in exhaust and thermal degradation emission gas by HPLC.

Harumitsu NISHIKAWA, Kunio KATO, Tomokuni HAYAKAWA* and Tadao SAKAI** (*Gifu Prefectural Research Institute for Environmental Pollution, 8, Yabuta, Gifu-shi, Gifu 500; **Department of Chemistry, Asahi University, 1851, Hozumi, Hozumi-cho, Motosu-gun, Gifu 501-02)

A rapid HPLC method for the determination of chlorophenols in exhaust and thermal degradation emission gas was investigated. Chlorophenols in sample gas were collected by passing the gas through an impinger containing 10 ml of 1% sodium hydroxide solution at a flow rate of 1 l/min. After sampling, the absorption solution was adjusted at pH 3 and passed through a Sep-Pak C₁₈ cartridge. Chlorophenols in the cartridge were eluted with 2 ml of methanol and the eluate was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was again dissolved with a 2 ml of methanol/water (1:1). A 20 µl portion of the filtrate was analyzed by HPLC with UV detector (wavelength: 280 nm). The recovery was almost 100% and the determination limit was 0.2~1.0 ppb with 40 l of sample gas.

(Received November 18, 1989)

Keyword phrases

determination of chlorophenols in gas; HPLC with UV detector; exhaust and thermal degradation emission gas.