

報 文

クライオフォーカスを使用しないパージ & トラップ/ キャピラリーガスクロマトグラフ/質量分析法による 揮発性有機化合物の定量

—Tenax GC 吸着剤の吸脱着特性とその利用—

日野 隆信[®], 中西 成子^{*}, 保母 敏行^{**}

(1994年7月4日受付)

(1994年9月20日審査終了)

パージ & トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析法でクライオフォーカスを用いずに、水中の揮発性有機化合物を測定する方法を検討した。各成分の Henry 定数とパージ流量から各成分の理論的回収量を算出し、パージ流量と回収率の関係を考察したところ、分配係数が小さく、パージ効率の悪い化合物でも、試料を一定温度に保持することで短時間のパージで定量性が得られることを予測できた。少量の吸着剤を充てんしたステンレス鋼製ミニカラムを作製して検証した。クライオフォーカスを使用しないで精度よく分離・定量するためには、各成分のピークの広がりをもできるだけ少なくする必要があった。トラップ管は小さなステンレス鋼製カラム (長さ 11 cm, 1/8 インチ o.d.) に、水分保持の少ない Tenax GC を充てんして用いた。トラップ管に吸着した各成分の加熱による脱着のプロファイルを測定した結果、目的成分の脱着は 200°C 以上で急激に始まり、脱着のプロファイルは加熱時間に対してガウス分布であった。各化合物の脱着に要する時間は 0.60 から 0.72 分の範囲内であり、急速加熱することによりクロマトグラムのピークの広がりをも少なくすることができた。Tenax GC の破過容量は小さいが、パージ操作時の試料温度とトラップ管を約 20°C に保つことで対象成分のすべてを、繰り返しの再現性 10% 以内で測定することができた。検量線は 0.5~50 ng/5 ml の範囲で相関係数 0.95 以上の直線になった。種々の環境試料に対する添加回収共同実験に適応し良好な結果を得た。

1 緒 言

水中の揮発性有機化合物の分析法として、我が国では公定法などで溶媒抽出/電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ法又はヘッドスペース-電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ法¹⁾²⁾が採用されてきた。有機ハロゲン化合物の分析が普及するに従って、上水道、地下水及び公共水域から分析対象成分以外の未知物質が検出され、多種多様な揮発性有機化合物による汚染が広範囲に広がっていることが明らかになった。このような状況下で水道水の水質基準³⁾及び環境基準⁴⁾に揮発性有機化合物が追加され、その多成分一斉分析法としてパージ &

トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析 (P&T-GC/MS) 法が採用された。

パージ & トラップ法による揮発性有機化合物の定量法は、米国では Standard Methods⁵⁾ として 1980 年からの長い歴史があり、水道水の水質基準³⁾及び環境基準⁴⁾で示された測定法も Standard Methods に準じた分析法が採用されている。Standard Methods の測定法は分離にパックドカラム又はキャピラリーカラムを用いる方法があり、測定化合物に常温で気体の成分も対象である。多成分一斉分析法として優れているキャピラリーカラムを用いる測定法では、捕集剤に吸着した後、更に液体窒素によるクライオフォーカスを行うことによりピーク幅が広がらないよう工夫している。我が国の水質基準には沸点が常温以下の成分は含まれないが、市販の装置でクライオフォーカスを外すと、GC 保持時間の短いピークのバンド幅が広がり、定量の精度が悪くなる。一

* 千葉県衛生研究所: 260 千葉県千葉市中央区仁戸名町 666-2

** 東京都立大学工学部: 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

方、液体窒素は保存性が悪く、取り扱いの安全性に問題があるうえに、クライオフォーカスを行うと操作は煩雑なものとなる。そこで、著者らはクライオフォーカスを用いずにピークのバンド幅の広がりを押さえる手法を検討した。すなわち、水分の保持が少なく、吸着した有機化合物を容易に熱脱着する Tenax GC を吸着剤として充てんしたステンレス鋼製のミニカラムを急速加熱脱着する定量法を検討した。その結果、Tenax GC の破過容量と熱脱着特性を考慮することにより、水質基準に含まれる 23 成分の揮発性有機化合物のすべてを 0.1 $\mu\text{g/l}$ まで精度よく定量する手法が確立できた。

2 原 理

パージ & トラップ法の吸着剤は対象成分に対して高い捕集効率を持ち、加熱によって捕集成分を容易に脱着することが理想的である。この二つの特性を一つの吸着剤に求めることは難しい。Standard Methods⁵⁾ では、パージ & トラップ法の吸着剤として Tenax GC、活性炭及びシリカゲルの三層トラップを用いている。しかし、水分保持力の強いシリカゲルを用いているために、加熱脱着する前にトラップに吸着した水分の除去操作が必要である。又、有機化合物に強い捕集力を持つ活性炭からの対象化合物の脱着に時間がかかり、クライオフォーカスを必要とする要因の一つになっている。

Tenax GC は 2,6-Diphenyl-1,4-diphenoxide をベースとした吸着型ポリマー充てん剤⁶⁾、水や低級アルコールを保持しにくく、加熱により容易に吸着成分を脱着する性質があるので環境大気の実用としてよく用いられている⁷⁾。一方、常温で気体の化合物に対する破過容量が小さいためパージ & トラップ法では単独に用いられることは少ない。本研究では疎水性で容易な脱着性を持つことに着目して、吸着剤として Tenax GC だけを充てんしたトラップについて検討した。

化学物質の水相と気相との分配を表すものとして Henry 則がある。次式で表され、低濃度でよく適合する。

$$p = HC = H \frac{n_L}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_L} \quad (1)$$

ここで、 p は目的成分の気相中の分圧 (atm)、 H は Henry 定数 (atm)、 C は水相中の目的成分のモル分率、 n_L と $n_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ水相中の目的成分のモル数 (mol) と水のモル数 (mol) である。又、気相中の濃度を C_G (g/l)、水相中の濃度を C_L (g/l) とし、気相と水相の化学物質の分配平衡定数を K とすると式(2)が成立

する⁸⁾⁹⁾。

$$K = \frac{C_G}{C_L} = \frac{n_G M}{V_G} \frac{V_L}{n_L M} = \frac{p}{RT} \frac{V_L}{n_L} = \frac{H}{RT} \frac{V_L}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_L} \quad (2)$$

ただし、 M は目的成分の分子量、 V_G は気相体積 (l)、 V_L は水相体積 (l)、 n_G は気相中の目的成分のモル数 (mol)、 n_L は水相中の目的成分のモル数 (mol) である。ここで、水は 55.6 mol/l であり、希薄溶液なので式(2)は

$$K = \frac{H}{RT} \frac{1}{55.6} \quad (3)$$

と表される。

一方、ストリップングの理論では水溶液中に不活性ガスを通気すると、水溶液から気相に移動する効率 E は次式で示される¹⁰⁾。

$$E = \frac{m_a}{m_0} = 1 - \exp\left(\frac{-Ft}{V_1/K + V_g}\right) \quad (4)$$

ここで、 m_a は捕集された成分量、 m_0 は試料中の成分初期量、 F はパージガス流量、 t は通気時間、 V_1 は試料量、 V_g は気相の体積である。式(4)を時間 t で微分すると式(5)が得られる。

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{-F}{V_1/K + V_g}\right) \exp\left(\frac{-Ft}{V_1/K + V_g}\right) \quad (5)$$

目的成分で Henry 定数 (atm) の大きな物質として四塩化炭素⁸⁾、小さな物質としてプロモホルム⁸⁾を選び、20°C における分配係数 K を式(3)から求め、使用するパージ & トラップ装置の通常条件として $V_1=5.00$ ml、 $V_g=8.89$ ml、 $F=20$ ml/min を式(5)に代入し、関数 $f(t)=dE/dt$ のグラフを描くと Fig. 1 のように示される。分配係数が大きな四塩化炭素はパージの初期に回収量の変化率が大きく、パージの初期に 100% 近く回収される。分配係数の小さなプロモホルムではパージ時間による回収量の変化率は小さく、パージ時間を 10 分以上にしても 100% 近い回収は難しい。目的成分の分配係数の範囲が大きいため、すべての対象化合物の回収率を 100% に近づける条件を探すことは難しいが、測定中の試料の温度とパージ流量を一定に保ち、パージ時間を正確に制御をすれば目的成分の定量的な回収が可能と考えられる。

クライオフォーカスを使用しないで保持時間の短い

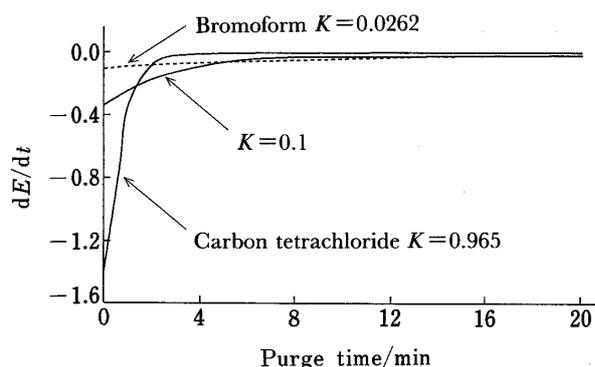


Fig. 1 Theoretical dE/dt as a function of purge time for different K values

ピークの幅の広がりを小さくするためには、トラップ管に充てんする吸着剤量をできるだけ少なくして全体に均一な加熱ができるようにする必要がある。Fig. 1 よりパージ時間 12 分では分配係数の値にかかわらず回収量の変化率がほぼ均一になる。そこでパージ時間を 12 分とし、Tenax GC 吸着剤の必要最小充てん量を川田ら¹¹⁾の 1,1-ジクロロエチレンの破過容量から求めると、川田ら¹¹⁾と同じ内径 5.5 mm のトラップ管では約 0.07 g と計算される。そこで実験には、内部までより均一な加熱ができるようにトラップ管の内径を細くすることにし、内径 2.17 mm のステンレス鋼製パイプに Tenax GC を 0.070~0.072 g 充てんして用いた。

3 実 験

3.1 試 薬

水: 水道水を原水としてヤマト科学製 WAU-12 型純水製造装置 (活性炭処理→石英ガラス器二段蒸留→イオン交換) で得られた水 1~2 l を三角フラスコに採り、これをガスコンロ上で強く加熱して煮沸、液量を約 1/3 とする。直ちに容器の口に活性炭を入れた洗気瓶を接続し、環境空気からの汚染を受けないようにして放冷する。

揮発性有機化合物標準液: 省令法に基づいた検査方法¹²⁾に従って測定対象物質の 1000 又は 10000 mg/l メタノール溶液を調製した。ただし、1,1-ジクロロエチレンは関東化学製 1000 mg/l 標準溶液 (アンプル入りメタノール溶液) を用いた。

Tenax GC: ジーエルサイエンス製 Tenax GC, 粒径 177~250 μm

3.2 器具及び装置

キャピラリーカラム: スペルコ製 VOCOL (内径 0.32 mm, 長さ 60 m, 膜厚 3.0 μm)

トラップ管: 長さ 11.0 cm のステンレス鋼製外径 1/8 インチパイプ (内径 2.17 mm) に Tenax GC 70~72 mg を充てんし、Fig. 2 に示すように長さ 9 cm, 外径 3.1 mm のカートリッジヒーター (Watolow 製 Firerod C3JX4A; AC120V, 110W) 2 本と熱電対をアルミホイルで巻き付ける。これをパージ & トラップ装置に取り付け、ヘリウムを 20 ml/min で通気しながら 280°C で 3 時間エージングする。更に試料容器に水 5 ml を入れ、Tenax GC による妨害ピークが見られなくなるまで空試験を繰り返したものを分析に用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計: ヒューレットパッカード製 HP971A 型

パージ & トラップ: 電気化学計器製 GAS-20 型パージ & トラップ装置 (オートサンプラー付き) を用い

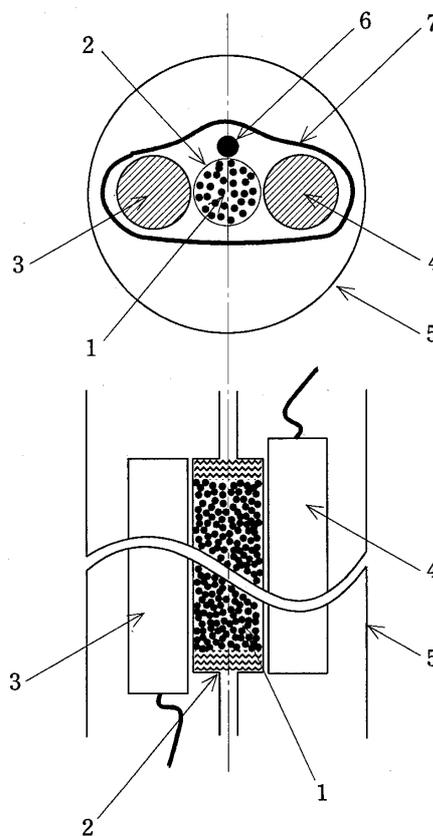


Fig. 2 Schematic diagram of trap unit

1: Tenax GC; 2: trap tube; 3: heater (1); 4: heater (2); 5: PTFE tube; 6: thermocouple; 7: aluminium foil

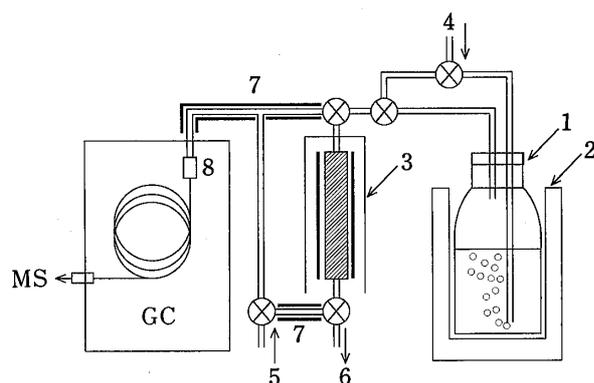


Fig. 3 Schematic diagram of purge and trap system

1: vial (10 ml); 2: thermostatic aluminium block; 3: trap unit; 4: He for purge; 5: He for desorption and carrier gas; 6: vent; 7: stainless-steel heated transfer line; 8: capillary connector

た。装置の全体の構成を Fig. 3 に示す。トラップ管の GC 出口側にステンレス鋼製 1/16 インチパイプ (内径 0.5 mm) を接続し、GC のオープン内でキャピラリーカラムと接続した。

3.3 試験操作

試料 5 ml を 10 ml バイアルに採り、テフロンシートを融着したシリコンセプタムとアルミニウムキャップで密栓し 20°C に保持する。試料を入れたバイアルをバージ & トラップ装置に入れ、ヘリウムを 10 分間流量 20 ml/min で通気し、目的成分をトラップ管に吸着させる。次いで、これを 260°C まで急速加熱し、吸着成分をキャピラリーカラムに導入する。分離された成分は質量分析計に導き、選択イオン測定 (SIM) モードで定量する。定量は絶対検量線法による。バージ & トラップ及びガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件を Table 1 に示す。SIM では比較的高質量数側で強度が大きく、隣接して溶出する成分の質量スペクトルと重複せず、バックグラウンドノイズの小さい質量数を選択した。定量及び確認に利用した質量数を Table 2 に示す。

4 結果及び考察

4.1 トラップ管の形状と脱着プロフィール

バージ & トラップの濃縮管とキャピラリー分離カラムを直結した場合に問題となるのは、保持時間の短い吸着成分ピークの広がりである。キャピラリー分離カラム

Table 1 Operating conditions

Purge and trap	
Sample size:	5 ml
Purge flow rate:	20 ml/min (helium)
Optimum sample temperature:	20°C
Optimum purge time:	10 min
Trap column temperature:	20 to 25°C
Dry purge time:	0 min
Desorption temperature:	260°C
Desorption time:	2 min
GC/MS	
Carrier gas flow rate:	1 ml/min
Initial oven temperature:	35°C
Initial time:	4 min
Temperature program rate:	6°C/min
Final temperature:	160°C
Final time:	8 min
MS measurement mode:	SIM

Table 2 Mass number of the monitored ion for SIM of volatile organic compounds

No.	Primary ion	Confirming ion
1	1,1-Dichloroethylene	96
2	Dichloromethane	84
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	96
4	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	96
5	Chloroform	83
6	1,1,1-Trichloroethane	97
7	Carbontetrachloride	117
8	1,2-Dichloroethane	62
9	Benzene	78
10	Fluorobenzene [†]	96
11	Trichloroethylene	130
12	1,2-Dichloropropane	63
13	Bromodichloromethane	83
14	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75
15	Toluene	92
16	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75
17	1,1,2-Trichloroethane	97
18	Tetrachloroethylene	166
19	Dibromochloromethane	129
20	<i>p</i> -Xylene	106
21	<i>m</i> -Xylene	106
22	<i>o</i> -Xylene	106
23	Bromoform	173
24	4-Bromofluorobenzene [†]	174
25	<i>p</i> -Dichlorobenzene	146

[†] Internal standard

を内径 0.25 mm、長さ 10 m の不活性シリカチューブとし、あらかじめ Tenax GC には目的成分を 50 ng 含む

水溶液 5 ml から吸着させておき, このトラップ管の加熱条件を変えて, 各成分の脱着状態を測定した. 吸着トラップの形状としては以下の 3 種を比較した. trap 1; 長さ 15 cm×外径 1/8 インチ (1 ヒータ付き), trap 2; 長さ 11 cm×外径 1/8 インチ (1 ヒータ付き) 及び trap 3; 長さ 11 cm×外径 1/8 インチで Fig. 2 に示すように吸着管を両面から加熱できるもの (2 ヒータ付き).

これらトラップ管について対象成分中最も保持時間が短く, クライオフォーカスを行わないとピーク幅の広がりが見られる 1,1-ジクロロエチレンでの, 脱着バンドのピーク位置を比較した. trap 1, 2, 3 で 0.99, 0.75, 0.70 分と速くなり, ピークの半値幅もそれぞれ 0.186, 0.150 及び 0.134 分と狭くなること分かった. 加熱方法の工夫により短時間で脱着が行えることから以降の測定は trap 3 を用いて行うことにした.

4.2 トラップ管内温度と脱着プロフィール

Fig. 2 に示したトラップ管の内外壁に熱電対を挿入し, 4.1 と同様の操作を行い, 吸着成分の脱着の様子を観察した. Fig. 4 にトラップ管内部の温度上昇カーブと 1,1-ジクロロエチレンの脱着プロフィールを示した. トラップ管内部の温度は, ヒーター電源を入れてから 0.40 分で最高温度に到達し, その後, 設定温度まで減衰振動して安定した. 又, 内部の温度上昇に要する時間は, 外部の温度上昇に要する時間に比べ 5 秒以内の遅れであった.

加熱による化合物の脱着プロフィールを 1,1-ジクロロエチレンで見ると, 加熱開始後 0.70 分で最大濃度に到達する. キャリヤガスがトラップ管から質量分析計の検出器に到達するに要する時間を求めるためにトラップ管内にメタンを注入したところ, 質量分析計までの到達時間は 0.27 分であった. メタンが加熱開始と同時にトラップ管から出ると考えると, Tenax GC に吸着した 1,1-ジクロロエチレンは, 加熱開始の 0.24 分後 (約 200°C) に脱着し始め, 0.43 分後 (約 280°C) に最大濃度に達したことになる. ピークの形状はややテイリングしているが, これは質量分析計側から吸引されているためと考えられる. 脱着プロフィールはガウス分布型をしていることから, 各成分は吸着剤の中ではクロマトグラムに相当する濃度分布をし, 加熱により瞬時に脱着したものと推定される. 検討した他の化合物の脱着のプロフィールも, 280°C では同様なガウス分布型を示した.

4.3 脱着温度による脱着プロフィールの変化

Fig. 5 は保持時間が短い, 1,1-ジクロロエチレン, ジ

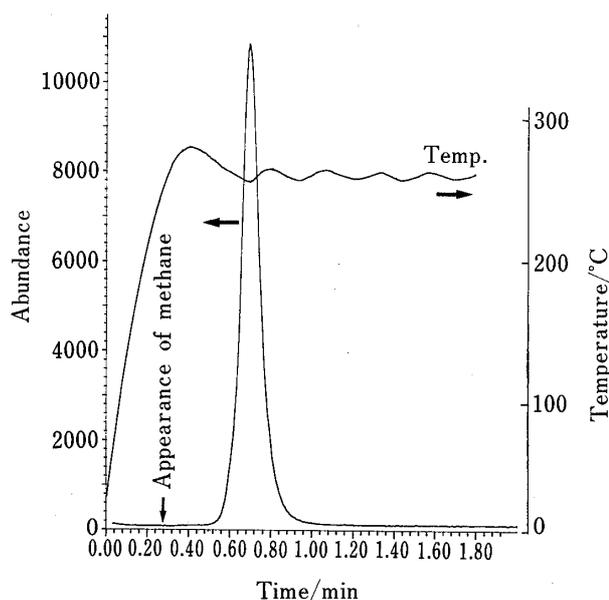


Fig. 4 Desorption profile of 1,1-dichloroethylene and the temperature change in the trap tube

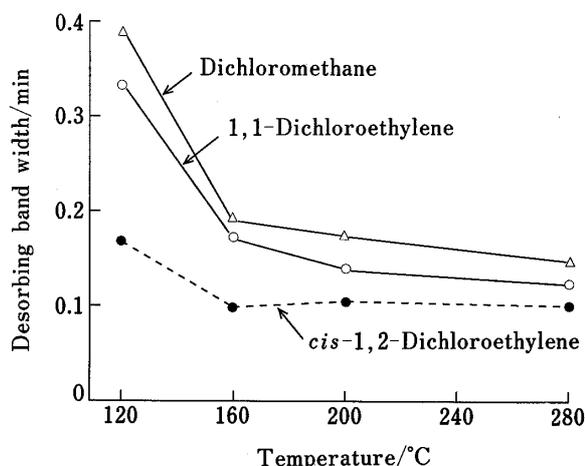


Fig. 5 Effect of desorption temperature on desorbed band width

クロロメタン及び *cis*-1,2-ジクロロエチレンの 3 種類の化合物について, 脱着温度を 120~280°C の範囲で変化させた場合のピーク半値幅をプロットしたものである. 脱着温度 280°C で 3 化合物ともピーク幅は最も狭く, 温度を 200°C まで下げても脱着バンド幅の広がりはない. 脱着温度を更に下げると急激にピーク幅が広がり, ピークのテイリングもみられた. トラップ管加熱開始から質量分析計に到達する時間は, Fig. 6 に示すように内標準として使用されている 4-プロモフルオロベン

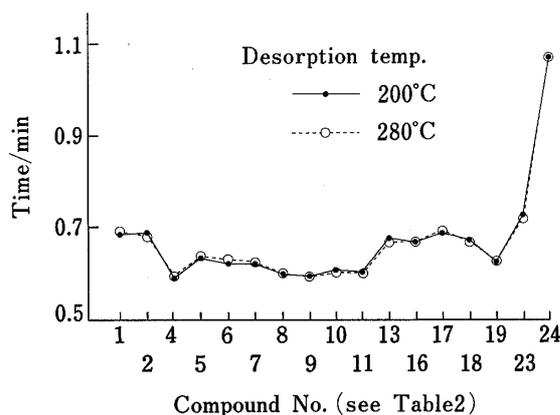


Fig. 6 Transfer time from trap tube to MS

ゼン¹²⁾を除くと、脱着温度 200°C から 280°C の間では *cis*-1,2-ジクロロエチレンが最も早く 0.60 分、プロモホルムが最も遅く 0.72 分であり、各成分の脱着はほぼ同時に進行することが示された。各成分は比較的低い温度でも、Tenax GC から速やかに脱着することが分かったが、化合物のトラップ内への残留をできるだけ少なくするために、脱着温度は 260°C とした。又、脱着時間は、脱着に最も時間のかかる 4-プロモフルオロベンゼンを考慮して 2 分間とした。

4.4 吸着剤の破過容量とパージ時間

試料水から各成分を気相中に移動させるのに必要なパージガス量を求め、吸着剤の破過に与えるトラップ部の室温付近での温度の影響を調べるための実験を行った。トラップ管を 0°C から 35°C の範囲内で一定温度に保持し、パージガス流量は毎分 20 ml としてパージ時間を 2~20 分の間で変化させ、各化合物の破過までの時間を測定した。Fig. 7 に目的成分中最も破過容量が小さかった、1,1-ジクロロエチレンの 20°C と 25°C の実験結果を示した。トラップ温度 25°C ではパージ時間 10 分、20°C では 14 分で破過が起った。トラップ管の温度を 20°C 以下に保つと破過までの時間は長くなるが水分保持量も多くなり、パージ後にトラップ管にパージガスを通過させて水分を除去する操作が必要となる。そこで、測定中の室温は約 20°C に保つこととした。

4.5 定量の再現性と環境試料への適応

Table 3 に各化合物濃度 50 ng/5 ml の水から、7 回の繰り返し操作を行った場合の応答値と保持時間の再現性を示した。各化合物の応答値については相対標準偏差 3.8~5.2%、保持時間については 0.00~0.04% と非常に

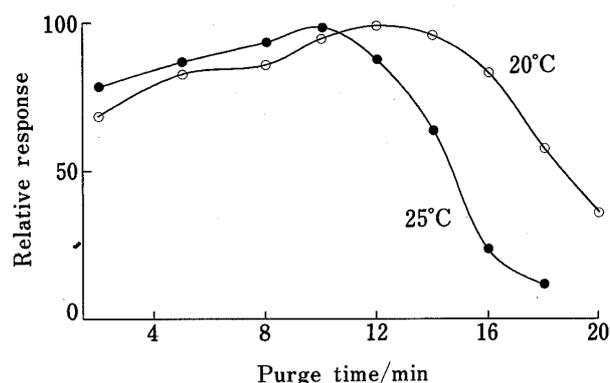


Fig. 7 Breakthrough of 1,1-dichloroethylene from Tenax trap

Table 3 Relative standard deviation of responses and retention times

Compound	Sample conc./ $\mu\text{g l}^{-1}$	Retention time/min	RSD, %	
			Response	t_R
1	10	11.90	5.2	0.03
2	10	13.05	4.9	0.00
3	10	13.75	5.2	0.04
4	10	16.33	5.0	0.00
5	10	16.69	4.6	0.03
6	10	17.62	4.5	0.00
7	10	18.26	4.9	0.03
8	10	18.61	3.8	0.03
9	10	18.68	4.9	0.00
10	5	19.06	no measurement	
11	10	19.99	4.9	0.02
12	10	20.42	5.1	0.02
13	10	21.03	4.4	0.00
14	10	22.16	4.9	0.00
15	10	22.97	4.9	0.02
16	10	23.29	4.8	0.02
17	10	23.76	4.4	0.02
18	10	24.56	5.5	0.00
19	10	25.22	4.2	0.02
20+21	10(each)	26.88	4.7	0.02
22	10	28.26	4.7	0.01
23	10	29.91	4.3	0.01
24	5	30.40	no measurement	
25	10	35.97	4.5	0.02

Compound numbers correspond to those in Table 2. Values represent 7 determinations.

良好な結果となった。同様に、各化合物濃度 5 ng/5 ml でも応答値の相対標準偏差は 10% 以内であった。検量線は 0.5~50 ng の範囲で相関係数 0.95 以上の直線にな

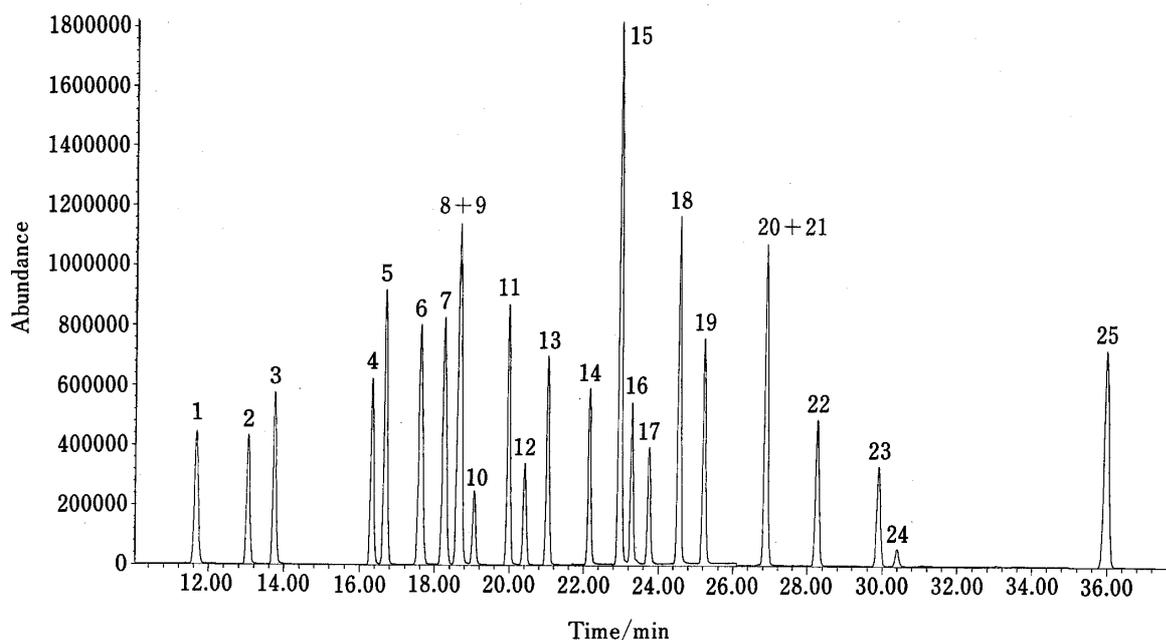


Fig. 8 Chromatogram from a standard solution
Peak numbers (1~25) correspond to those in Table 2.

Table 4 Result of recovery test at different laboratories

	Author's not used		L2 -140°C†		L3 -50°C		L4 liq. CO ₂		L5 -140°C	
	Found††	RSD, %	Found	RSD, %	Found	RSD, %	Found	RSD, %	Found	RSD, %
1†††	105.0	2.52	106.2	2.36	107.0	0.93	106.0	3.27	98.6	22.78
2	101.9	2.75	103.5	1.98	97.3	1.37	105.4	5.87	75.1	25.21
4	104.0	3.27	101.9	4.64	100.0	3.55	102.0	1.96	105.7	2.38
6	104.3	2.41	103.8	1.66	96.3	0.81	104.9	1.05	83.2	3.49
7	104.3	2.21	103.5	2.17	103.1	4.06	103.1	3.10	80.9	3.29
8	102.0	1.96	108.2	6.05	94.9	3.28	106.5	3.44	102.0	1.96
9	109.3	4.12	100.2	4.54	90.4	1.63	104.7	3.72	127.7	2.52
11	109.0	4.59	100.7	5.21	104.0	1.67	108.1	3.61	88.8	3.81
14+16	213.0	4.62	211.4	5.12	188.9	4.38	209.8	10.73	166.0	6.79
17	101.7	0.57	107.3	4.82	95.1	4.40	105.7	8.56	79.2	3.77
18	107.3	3.77	101.7	4.69	104.3	3.63	104.9	8.12	87.5	4.58

†: Laboratory and cryofocus. ††: Average of three determinations, µg/l. †††: Compound numbers correspond to those in Table 2.

った。Fig. 8 に示すように各ピークはシャープで良好に分離された。

実試料への添加回収実験では、排水基準項目に含まれる 11 種類の化合物について、下水排水、電気事業所排水、石油事業所排水に 100 µg/l の濃度となるように添加し、その濃度を測定する共同測定実験⁽³⁾に本法を適応し、クライオフォーカスを用いた装置による場合と同等で良好な結果を得た。Table 4 に下水排水の結果を示した。

以上、化合物の Henry 定数とパージ流量から計算される回収率の関係から、試料を一定温度に保持することで正確な短時間のパージでも定量性が得られることを推定した。少量の吸着剤を充てんしたステンレス鋼製ミニカラムを作製し、対象化合物の吸着及び熱脱着特性を把握することにより、クライオフォーカスを用いずにキャピラリーカラムによるパージ & トラップ法が可能になることを示した。

本研究を行うに当たり、装置の製作に電気化学計器(株)の前田恒昭氏のご協力をいただいた。又、ジーエルサイエ

ンス(株)小川 茂氏には吸着剤に関する知見をいただいた。又、当所、藤代良彦次長には終始貴重な助言をいただいた。ここに厚くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) JIS K 0125, 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法 (1990).
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: “上水試験方法”, p. 482 (1985), (日本水道協会).
- 3) 厚生省令第 69 号, 1992 年 12 月 21 日.
- 4) 環境庁告示第 16 号, 1993 年 3 月 8 日.
- 5) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 6210 Volatile Organics (1992).
- 6) ジーエルサイエンス社編: “Sample Introduction for Trace VOSs in Capillary Gas Chromatography”, p. 3 (1992).
- 7) 横内陽子, 安部喜也: 分析化学, **38**, 40 (1989).
- 8) C. Michael, T. R. Rhodes: AWWA, 684 (Dec. 1980).
- 9) 後藤 武, 平澤晴人, 江藤幸一, 浦野紘平: 第 27 回日本水環境学会年会講演集, p. 506 (1993).
- 10) J. Curvers, Th. Noy, C. Gramers, J. Rijks: *J. Chromatogr.*, **289**, 171 (1984).
- 11) 川田邦明, 植村達夫, 貴舟育英, 富永泰子: 分析化学, **31**, 453 (1982).
- 12) 厚生省: 水道協会誌, **62** (2), 85 (1993).
- 13) 日本環境衛生センター: “水質分析方法検討試験(排水規制追加項目測定方法確立調査)”, (1994).



Determination of volatile organic compounds in water by purge and trap capillary GC/MS without using cryofocus; Utilizing advantage of characteristics of absorption and desorption on Tenax GC adsorbent. Takanobu HINO, Shigeko NAKANISHI* and Toshiyuki HOB0** (*Public Health Laboratory of Chiba Prefecture, 666-2, Nitona-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minamiohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

A purge and trap method in which omitted cryofocus, was consequently designed in the study of theoretical recovery rates of volatile compounds in water by stripping. The trap tube was a small column made of stainless steel (length 11 cm and 1/8-inch o.d.), packed with 0.07 g of Tenax GC which adsorbs little moisture. Desorbing profiles of the compounds adsorbed on Tenax GC by heating were studied. Desorption of the compounds started rapidly at 200°C and above, the profiles of the desorbed compounds forming Gaussian peak shape against heating time. Moreover, the time required to desorb 23 compounds by rapid heating at 260°C ranged from 0.60 minute for 1,1-dichloroethylene to 0.72 minute for bromoform, so that chromatogram peak shapes became sharp. Tenax GC does not take long to purge, because of the small breakthrough capacity of 1,1-dichloroethylene. Excellent reproducibility of all compounds was obtained by keeping the temperature of the trap tube at about 20°C for a purging time of 10 min. Reproducibility of SIM chromatographic peak areas were within 10% ($n=7$) at the 10 µg/l level. The cross-check to various environmental samples gave excellent results, corresponding to those of other laboratories using cryofocus. This technical procedure was simple and satisfactorily accurate.

(Received July 4, 1994)

(Accepted September 20, 1994)

Keyword phrases

determination of volatile compounds in water samples; purge and trap concentrator; Tenax GC adsorbent; measurement of breakthrough volumes; capillary GC/MS; water pollution analysis.