

パージトラップ法を用いた揮発性有機化合物の

GC/MS分析における問題点

Problems on Analysis of Volatile Organic
Compounds by Purge - Trap-GC/MS method

杉 崎 三 男

Mitsuo Sugisaki

Abstract

There are various problems on analysis of volatile organic compounds (VOCs) with a purge trap-GC/MS method. It has been found that moisture accompanied with VOCs in a purging stage was effectively removed by condenser controlled at -20°C . VOCs were almost quantitatively recovered from a water sample purged at 90°C , but purged gases were occasionally leaked from a purging device due to increase inner pressure. The recoveries of VOCs except 3 compounds were more than 80% when a sample was purged at 70°C . Effect of addition of NaCl as a salting-out agent was recognized to some extent. PTRI values of VOCs with various columns were also estimated.

1 結 言

パージ・トラップ (PT) 法を用いた分析は、水試料に含まれる揮発性有機化合物 (VOCs) を化学的な前処理をすることなしに、ほぼ全量をガスクロマトグラフ (GC) に導入することができ、ppbレベルで高感度の測定を可能にするものである。米国ではすでにEPAで、PT法について飲料水、排水、有害廃棄物中の揮発性有機化合物の分析に採用されている¹⁾。

一方わが国では平成5年に水質汚濁に係る環境基準についての一部改正²⁾にともない、新規項目の追加や項目の基準強化が行われ、新規項目の中にはVOCsが含まれるようになって、そしてこれらの化合物については、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ/質

量分析 (PT-GC/MS) 法を適用することが可能になった。

そこで環境基準設定及び要監視項目23化合物を含めた54化合物について、PT-GC/MS法で問題となる水分の影響やパージ時の温度の回収率に与える影響や塩析剤、VOCsの分離分析に使用されているキャピラリーカラムについて、昇温保持指標 (PTRI) を用いて考察を行ったので報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

PT-GC/MS法で検討を行ったVOCsは、水質環境基準等で規制されている23種を含む54種で、標準物質はPoly Scienceから市販されている54種混合溶

Table 1 List of volatile organic compounds determined in this work

No.	Compound	CAS. Registry No.	Mol. Weight	B. P. (°C)	Density	Dipole Moment	Monitor Ion(s)
1	1,1-dichloroethene	75-35-4	96.94	31.7	1.218	1.34	96, 61
2	dichloromethane	75-09-2	84.93	40.2	1.327	1.60	84, 49
3	trans-1,2-dichloroethene	156-60-5	96.94	47.5	1.257		96, 61
4	1,1-dichloroethane	75-34-3	98.96	57.3	1.176	2.02	63, 65
5	2,2-dichloropropane	590-20-7	112.99	69.3	1.112	2.27	77, 97
6	cis-1,2-dichloroethene	156-59-4	96.94	60.3	1.284	1.90	96, 61
7	trichloromethane	67-66-3	119.38	61.7	1.483	1.01	83, 85
8	bromochloromethane	74-97-5	129.39	68.1	1.934		130, 49
9	1,1,1-trichloroethane	71-55-6	133.41	74.1	1.339	1.78	97, 117
10	1,1-dichloropropene	563-58-6	110.97	76.5	1.132		75, 110
11	tetrachloromethane	56-23-5	153.82	76.5	1.594	0.00	117, 119
12	1,2-dichloroethane	107-06-2	98.96	83.4	1.235	1.27	62, 98
13	benzene	71-43-2	78.12	80.1	0.878	0.00	78
ISTD	fluorobenzene	462-06-6	96.11	85.1	1.023	1.60	96
14	trichloroethene	79-01-6	131.39	87.0	1.464	0.94	130, 95
15	1,2-dichloropropane	78-87-5	112.99	96.4	1.156		63, 76
16	bromodichloromethane	75-27-4	163.83	90.0	1.980		83, 85
17	dibromomethane	74-95-3	173.85	96.9	2.497	1.43	174, 93
18	cis-1,3-dichloropropene	10061-01-5	110.97	104.3	1.217		75, 110
19	toluene	108-88-3	92.15	110.6	0.867	0.36	91, 92
20	trans-1,3-dichloropropene	10061-02-6	110.97	112.0	1.224		75, 110
21	1,1,2-trichloroethane	79-00-5	133.41	113.8	1.440		97, 83
22	1,3-dichloropropane	142-28-9	112.99	120.4	1.188	2.08	76, 78
23	tetrachloroethene	127-18-4	165.83	121.0	1.623	0.00	166, 129
24	dibromochloromethane	124-48-1	242.74	120.0	1.552		129, 127
25	1,2-dibromoethane	106-93-4	187.87	131.4	2.179	1.43	107, 109
26	chlorobenzene	108-90-7	112.56	132.0	1.106	1.69	112, 77
27	ethylbenzene	100-41-4	106.17	136.2	0.867	0.59	106, 91
28	1,1,1,2-tetrachloroethane	630-20-6	167.85	130.5	1.541		131, 117
29	m-xylene	108-38-3	106.17	139.1	0.864	0.34	106, 91
30	p-xylene	106-43-3	106.17	138.3	0.861	0.00	106, 91
31	o-xylene	95-47-6	106.17	144.4	0.880	0.62	106, 91
32	styrene	100-42-5	104.16	145.2	0.906		104, 78
33	isopropylbenzene	98-82-8	120.20	152.4	0.862		120, 105
34	tribromomethane	75-25-2	252.75	149.5	2.890	0.99	173, 252
35	1,1,2,2-tetrachloroethane	79-34-5	167.85	146.2	1.595	1.32	83, 168
36	1,2,3-trichloropropane	87-61-6	147.43	156.9	1.389		75, 110
37	n-propylbenzene	103-65-1	120.20	159.2	0.862		120, 91
38	bromobenzene	108-86-1	157.02	156.0	1.495	1.70	156, 77
39	1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	120.20	164.7	0.865		120, 105
40	2-chlorotoluene	95-49-8	126.56	159.2	1.083	1.56	91, 126
41	4-chlorotoluene	106-43-4	126.56	162.0	1.069	2.21	91, 126
42	tert-butylbenzene	98-06-6	134.22	169.0	0.867		119, 134
43	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	120.20	169.3	0.876		120, 105
44	sec-butylbenzene	135-98-8	134.22	173.0	0.862		134, 105
45	p-isopropyltoluene	99-87-6	134.22	177.1	0.857	0.00	134, 119
46	1,3-dichlorobenzene	541-73-1	147.01	180.5	1.288	1.72	146, 111
47	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	147.01	174.0	1.475	0.00	146, 111
48	n-butylbenzene	104-51-8	134.22	183.3	0.860		92, 134
49	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	147.01	173.0	1.305	2.50	146, 111
50	1,2-dibromo-3-chloropropane	96-12-8	236.36	196.0	2.093		157, 75
51	1,2,4-trichlorobenzene	120-82-1	181.45	213.5	1.454		180, 145
52	hexachlorobutadiene	87-68-3	260.76	215.0	1.682		225, 260
53	naphthalene	91-20-3	128.19	218.0	1.025	0.00	128
54	1,2,3-trichlorobenzene	87-61-6	181.45	218.5	1.690		180, 145

液(Kit No. 751C, 2000ppm)を用い、それをメタノール(トリハロメタン測定用, 和光純薬)で10ppmに希釈し、作業用標準溶液とし、-20°Cで冷凍保存した。VOCsの一覧をTable 1に物性データ^{3, 4)}等とともに示した。なお左の番号はTC-Aquaticカラムを用いた時の溶出順である。

試薬水はイオン交換水を蒸留したものを、溶媒等の汚染のない、換気のよい場所において電熱器で2時間程度沸騰させたものを洗気瓶に移し、純窒素で曝気しながら冷却して調製した。

Table 2 Instrumental conditions used in this work

Purge-trap	
1. pre stage	3 min.
Carrier/purge gas: He (head pressure 10.5kg/cm ²)	
Pre-cool: -130°C(3min.)	
Heat block: 250°C	
2. purge stage	12 min.
Purge flow: 11ml/min.	
Capillary trap: -130°C	
3. desorption stage	5 min.
Heat block temp.: 200°C	
Capillary trap temp.: 250°C	
Injector temp.: 230°C	
GC/MS	
Gas chromatograph: HP-5890J	
Mass spectrometer: JEOL JMS AX-505W	
Mass range: 35-300	
Ionization mode: +EI	
Ionization voltage: 70eV	
Ionization current: 300mA	
Ion source temp.: 230°C	
Transfer line temp.: 230°C	
Column oven temp.: 40°C---190°C(7.5min) at 4°C/min.	
[using TC-aquatic as analytical column]	

2・2 装置

使用したPT装置はCHROMPACK社製のPTI/TCTで、その本体はGCの上部に設置されており、試料流路が最短になるように設計されている。この装置はパ

ージされたVOCsを冷却水循環装置によって-20°Cに制御されたコンデンサーで水分を除いた後、液体窒素により-130°Cでキャピラリー管に深冷却濃縮(クライオフォーカス)し、捕集後250°Cに急速加熱することによってGCに導入する方式である。

GC/MSはGCにHEWLETT PACKARD社製HP 5890 Jを、MSに日本電子製JMS-AX 505 Wを接続して用い、VOCsの分離に用いたキャピラリーカラムは直接MSイオン源に接続した。得られたデータをDA-5000のデータ処理システムで処理した。

2・3 実験方法

PTの操作条件とGC/MS測定条件はTable 2に示した。これらのVOCsを分離する目的で製造・市販されているDB-624(J&W Scientific), TC-Aquatic(GL Science), VOCOL(Supelco)を用い、また数多くの化合物についてのPTRI値が算出されている100%メチルシリコン系のDB-1(J&W Scientific)も使用した。使用カラムの定格はTable 3のとおりである。

GC/MS分析は、質量範囲35~300のスクラン法で行った。適宜VOCsの特徴的なイオンを用いたマスクロマトグラム法により、保持時間を求めた。またページ効率を求める実験では、SIM法を用い、各化合物について特徴的な2イオンについてモニターを行った。選択したイオンはTable 1の最終欄に示した。

3 結果と考察

3・1 パージ・トラップにおける水の影響

PT法ではVOCsとともに水分も試料から追い出され、GC/MS装置に導入されることになる。EPA Method 624等の仕様では、パージされたVOCsと水分はTenax/Silica gel/Charcoal多層型捕集剤で捕集されるが、その後捕集剤を加熱することによって追い出される。VOCsをクライオフォーカスしてか、またはそのままGCに導入する方式である。捕集剤を

Table 3 Analytical Column used in this work

Column	Inner diameter (mm)	Length (m)	film thickness (μ m)	β value	Max* Temp(°C)	Manufacturer
TC-Aquatic	0.25	60	0.25	250.0	200	GL Science
VOCOL	0.32	60	3.00	26.7	230	Supelco
DB-624	0.25	60	1.40	44.6	260	J&W Scientific
DB-624	0.32	30	1.80	44.4	260	J&W Scientific
DB-1	0.32	30	3.00	26.7	260	J&W Scientific

* Isothermal condition

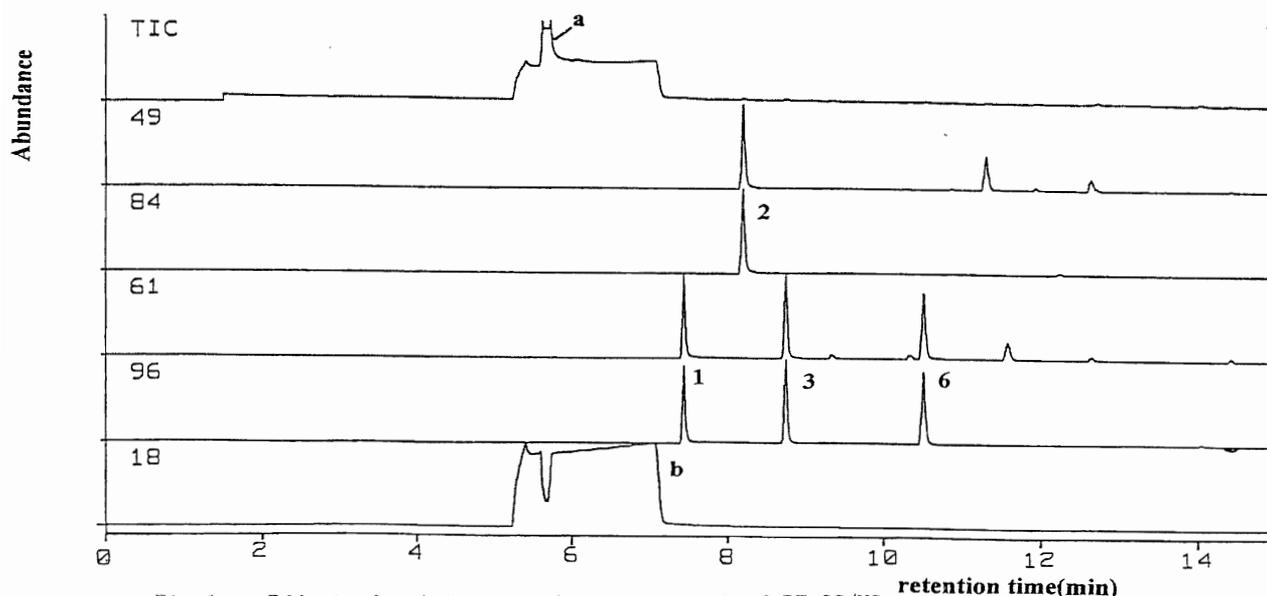


Fig.1 Effect of moisture on the measurement of PT-GC/MS
 Column used: TC-Aquatic
 1:1,1-dichloroethene, 2:dichloromethane, 3:trans-1,2-dichloroethene
 6:cis-1,2-dichloroethene, a:methanol, b:water

用いた装置ではパージによって水分はシリカゲルに捕集されるが、クライオフォーカス時の流路の閉塞、分析対象物の凝縮阻害、キャリアガス線速度の増大による凝縮効率の低下⁹⁾や熱脱離時のMS部のシャットダウンによる測定障害⁹⁾を引き起こすと云われており、様々な手法で水分を減らす試みが行われている。例えば、水をほとんど保持しないTenaxだけのシングルベッド方式、Tenaxを用いないで、水をほとんど保持しないGCB（グラファイトカーボンブラック）を吸着剤として用い、水分の影響を回避する¹⁰⁾などである。

また試料をパージする時の加温は、それぞれの化合物の回収率を改善できるが、水蒸気圧が上昇し、それに伴って水分も多く発生することになって、上記の測定への影響が大きくなる。

本研究に使用した装置では、Tenax等の捕集剤を使用せず、VOCsは水試料からパージされ-20℃に冷却した水分除去用のコンデンサーを通り、キャピラリートラップ管にクライオフォーカスされる。水分は-20℃での飽和水蒸気まで減少する。そこで実際にパージ温度を変えて水分除去用コンデンサーを通過した水分量を測定した。パージ温度の制御は設定温度を下回らないようになっており、設定温度の+5℃程度までの範囲であった。またパージ温度90℃においても、クライオフォーカスを行っているキャピラリー部での水の凍結による流路の閉塞は見られなかった。

その結果、Fig. 1に示したように、水(m/z 18)は5

分15秒～7分程度まで長い時間かかって出現し、54成分で最初に溶出する1,1-dichloroetheneとの重なりはなかった。また全イオンクロマトグラム(TIC)上に出現したピーク(a)は標準を添加するのに使用したメタノールである。

パージ温度を室温～90℃まで変化させた場合の水分量について調べた。室温とはマントルヒータを用いない場合で、PT装置はGCの上部に設置してあり、機器から若干の温度影響を受けるためにパージ部付近の温度は30℃程度であった。MSの感度変化を補正するために、パージ温度にあまり影響を受けずに、定量的な回収ができたtrans-1,2-dichloroethene(m/z 96, 図中No 3)のピーク高を用いた。その結果を文献¹¹⁾から引用した水蒸気圧とともにTable 4に示した。クロマトグラム上の強度は70℃以上では室温と比べて30～40%程度増加であるが、飽和水蒸気圧は室温(30℃)と比べて70,90℃ではそれぞれ7.3, 16.5倍であることを比べると、-20℃の水分除去用のコンデンサーは有効に機能していることがうかがえた。また90℃でのパージでは、水蒸気圧の上昇による内圧の増加と気密保持用のパッキングの熱的な変形によりパージ部の気密が低下しガスの漏洩が認められる場合があった。

前述した多層型捕集剤を用いた場合に、パージ部の温度を上げることは、発生する水分が全て捕集剤に捕集されることになり、そのまま分析系に導入されるので、測定障害を起こす可能性が高くなる。

Table 4 Effect of moisture content in measurement of PT-GC/MS

Relative purge temp.	vapor intensity moisture ⁺	ratio of pressure of moisture**	vapor pressure***
room*	1.00	31.82	1.00
50°C	1.16	92.55	2.91
70°C	1.43	232.77	7.35
90°C	1.30	525.87	16.53

+ based on moisture content by purging at 30°C

* Room temperature is about 30°C

** unit: mmHg, referred to 4

*** ratio of vapor pressure to that at 30°C

3・2 VOCsの回収率とパージ温度

パージ時の温度によってVOCsの回収率に与える影響を調べた。方法としてSIM法を用いて54種のVOCsの特徴的なイオンを選定し(Table 1), グループピングし測定を行った。試薬水10mlにそれぞれの化合物について20ngになるように添加し, PT-GC/MS分析を3回繰り返した。3回のそれらの結果から3回のピーク面積の合計を基に回収率を求めた。パージ温度を室温, 50, 70, 90°Cに設定した場合と, 室温で塩化ナトリウムを塩析剤として添加した場合について測定を行い, それぞれのVOCsの回収率をTable 5に示した。Table 5はVOCsを芳香族炭化水素, 臭素化炭化水素, 塩素化芳香族炭化水素, 塩素化飽和脂肪族炭化水素, 塩素化不飽和脂肪族炭化水素に分類し, 室温での回収率の低いものから並べた。なお左の番号はTable 1に示した化合物番号である。

その結果, パージ時の温度の上昇とともにVOCsの回収率は増加する。90%以上の回収率を示したVOCsの数は室温, 50, 70, 90°Cでそれぞれ20, 38, 48, 52であった。

芳香族炭化水素の回収率は沸点と関連せず, 他の炭化水素類ではVOCsの沸点が低いほど回収率は高い傾向がうかがえた。化合物の分類では芳香族炭化水素 > 塩素化芳香族炭化水素 = 塩素化不飽和脂肪族炭化水素 > 塩素化飽和炭化水素 = 臭素化炭化水素の順で回収率の低下が認められた。なお室温における塩素化飽和炭化水素の化合物は回収率が12~99%の幅広い範囲にわたっていた。

室温でのパージの場合塩析剤として塩化ナトリウムを添加したことにより, 90%以上の回収率を示したVOCsの数は29であり, 無添加の時に比べて数が増加し, ある程度の効果を得ることができた。しかしその効果は50°Cに加熱したものと室温での結果のほぼ中間

の回収率となるが, 定量的な回収は不可能であった。

70°Cでは, 化合物番号36, 50, 53以外の化合物は80%以上の回収率が得られたが, 90°Cでは, 化合物番号50以外のものは90%以上の回収率を示した。

このようなことから定量的な回収を求めるならば90°Cのパージ温度を必要とするが, 現実には70°C程度でパージしても, ほとんどの化合物で80%以上の回収率を示し, 水蒸気圧は90°Cに比べて約半分以下であり, 水蒸気圧の上昇でパージ部の内圧の増加による容器からのパージガスの漏洩の可能性を減らすことができる。従ってパージフラスコを加熱しない室温では, 54種のVOCsの回収率は定量的ではなく, 外気温によって変動する。70°Cではほとんどの化合物が80%以上の回収率を示し, 高感度に測定が可能であることが明かであった。

さきに考察したパージ時に伴う水分量とともに, 安定した回収率や高感度分析のためにはパージフラスコを70°Cに加熱するのが望ましい。

3・3 VOCsのPTRIと分離カラムの評価

VOCsの分析用に, 様々なキャピラリーカラムが市販されている。そこで代表的なキャピラリーカラムを用いて, 昇温保持指標(PTRI)⁸⁾を算出し, 評価を行った。PTRI値は(1)式で求めた。

$$PTRI = 100 \times C_z + \frac{RT_s - RT_z}{RT_{z+1} - RT_z} \quad (1)$$

C_z : 試料ピーク直前に出現する

直鎖飽和炭化水素の炭素数

RT_s : 試料ピークの保持時間

RT_z : 試料ピーク直前に出現する

直鎖飽和炭化水素の保持時間

RT_{z+1} : 試料ピーク直後に出現する

直鎖飽和炭化水素の保持時間

用いた分離カラムはTable 3に示したが, 化合物のPTRI値が多く求められている100%メチルシリコンのDB-1についても, 改めてPTRIの算出を行った。

分離カラムへの導入方法として, PT法を用いているが, 一般的なスプリットレス注入法についてもPTRIの算出を行い, 注入方法の比較を行った。Fig. 2に示すようにTC-Aquaticの場合, PT法とスプリット

Table 5 Effect of purging temperature on recovery of compounds

Compound	B. P. (°C)	purging temp (°C)				room*	
		room	50	70	90		
53	naphthalene	218.0	11.8	47.1	73.2	90.9	46.2
49	1,2-dichlorobenzene	174.1	56.0	91.6	97.8	98.5	79.8
32	styrene	145.2	70.7	96.5	99.1	98.4	88.6
31	o-xylene	144.4	83.3	98.7	99.7	98.9	94.7
13	benzene	80.1	84.9	98.4	99.3	97.4	94.2
19	toluene	110.6	86.9	98.6	99.2	98.5	95.4
30	p-xylene	138.3	90.8	99.2	99.7	98.7	97.2
29	m-xylene	139.1	90.8	99.2	99.7	98.7	97.2
43	1,2,4-trimethylbenzene	169.2	91.8	98.8	99.6	98.7	96.4
28	ethylbenzene	147.0	92.1	99.4	99.7	98.9	97.7
39	1,3,5-trimethylbenzene	164.7	92.3	99.3	99.7	98.3	98.0
37	n-propylbenzene	159.2	95.2	99.6	99.8	98.6	98.9
33	isopropylbenzene	152.4	95.3	99.6	99.6	98.9	98.9
45	p-isopropyltoluene	177.1	96.4	99.6	99.8	98.8	99.0
42	tert-butylbenzene	169.5	96.5	99.8	99.9	99.1	99.1
48	n-butylbenzene	183.3	96.9	99.4	99.7	98.6	99.0
44	sec-butylbenzene	173.4	97.2	99.7	99.9	98.8	99.2
38	bromobenzene	149.6	59.9	93.2	98.3	98.8	81.7
50	1,2-dibromo-3-chloropropane	196.0	1.7	22.4	50.1	79.9	26.2
34	tribromomethane	149.6	22.5	67.4	84.4	97.3	43.3
25	1,2-dibromoethane	131.4	25.8	63.8	83.6	96.9	44.1
17	dibromomethane	96.9	31.7	65.3	89.0	98.0	51.4
24	dibromochloromethane	120.0	39.2	77.8	94.5	99.0	60.5
8	bromochloromethane	68.0	46.8	77.0	96.8	99.2	68.8
16	bromodichloromethane	87.0	59.4	92.2	98.8	99.5	77.6
54	1,2,3-trichlorobenzene	218.0	40.7	83.0	93.3	96.0	71.9
51	1,2,4-trichlorobenzene	213.0	56.3	92.2	97.3	97.4	81.9
47	1,4-dichlorobenzene	173.0	67.3	95.5	98.7	98.2	86.9
46	1,3-dichlorobenzene	180.5	72.3	96.8	99.2	98.2	89.6
26	chlorobenzene	132.0	77.3	97.3	99.4	98.7	91.0
41	4-chlorotoluene	162.0	81.1	98.0	99.5	98.5	93.7
40	2-chlorotoluene	158.9	84.5	98.4	99.6	98.8	95.1
36	1,2,3-trichloropropane	176.1	11.7	47.4	69.6	92.1	34.4
35	1,1,2,2-tetrachloroethane	147.0	16.3	74.1	97.5	99.3	40.4
21	1,1,2-trichloroethane	113.3	31.6	71.9	90.1	98.5	51.4
22	1,3-dichloropropane	120.5	33.6	76.8	90.5	98.5	53.3
12	1,2-dichloroethane	83.7	39.7	77.7	92.5	98.8	58.2
2	dichloromethane	40.2	54.1	88.3	97.4	99.1	79.2
15	1,2-dichloropropane	96.4	65.8	95.3	99.2	99.6	83.4
27	1,1,1,2-tetrachloroethane	136.2	66.5	95.5	99.6	99.3	84.8
7	trichloromethane	61.2	80.2	98.7	99.9	99.7	94.6
4	1,1-dichloroethane	57.3	87.6	99.2	99.9	99.8	95.2
5	2,2-dichloropropane	70.5	97.8	100.0	100.0	99.9	99.6
9	1,1,1-trichloroethane	73.9	98.2	100.0	100.0	99.5	99.6
10	1,1-dichloropropane	88.3	98.7	99.9	100.0	99.6	100.0
11	tetrachloromethane	76.7	99.1	100.0	100.0	99.7	100.0
20	trans-1,3-dichloropropene	112.2	42.2	85.0	96.4	99.3	63.2
18	cis-1,3-dichloropropene	103.3	56.4	91.3	97.4	99.0	75.3
6	cis-1,2-dichloroethene	60.4	78.7	97.1	99.6	88.1	90.6
14	trichloroethene	86.6	95.1	--**	95.3	98.9	96.4
3	trans-1,2-dichloroethene	47.5	95.4	99.6	100.0	99.6	98.4
23	tetrachloroethene	121.2	97.7	99.9	100.0	98.9	99.4
52	hexachlorobutadiene	215.0	98.2	99.7	99.9	99.4	99.2
1	1,1-dichloroethene	31.7	98.8	99.8	99.9	99.8	99.4

* 2 g of NaCl was added as a saltingout agent in 10 ml of sample.

** not determined

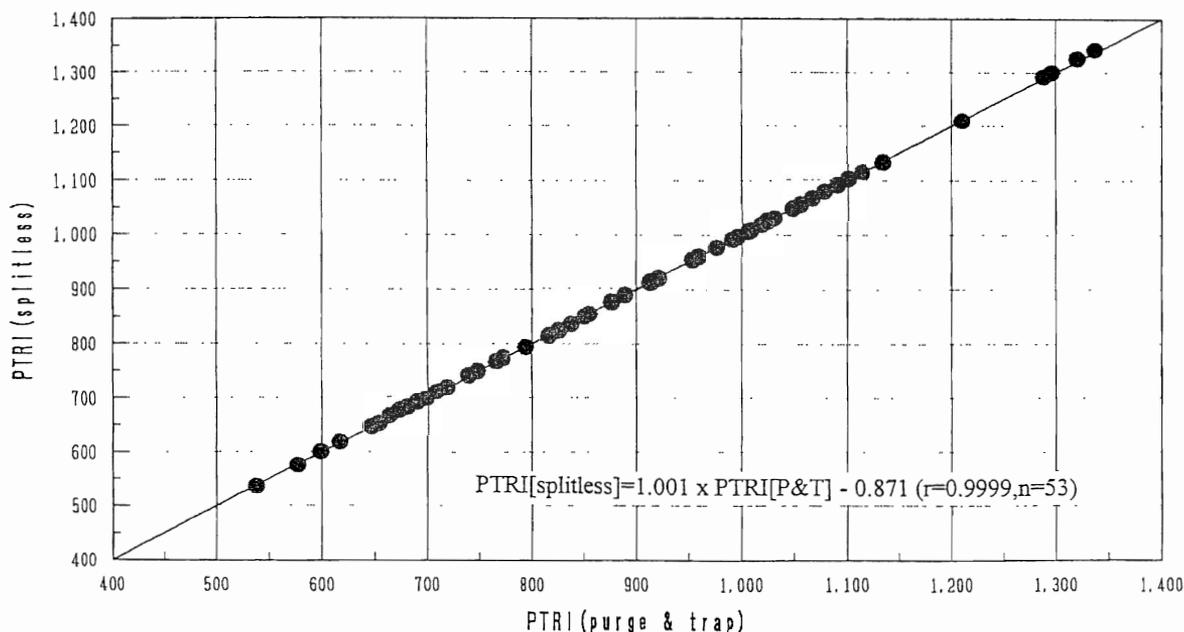


Fig. 2 Effect of injection mode on PTRI values of VOCs
Column used: TC-aquatic(0.25mm I.D. × 60m Length × 0.25 μm Film thickness)

レス法で得られた PTRI 値は、回帰式からほぼ正確に 1:1 に対比することができ、導入方法による差異は認められなかった。他のカラムにおいても同様であったので、PT法での VOCs の PTRI 値をスプリットレス法での値から読みかえることが可能である。

対象とする 54 種の化合物の沸点の範囲は、直鎖炭化水素の pentane (C₅) から tridecane (C₁₃) までの範囲であるが、実際にパーズされる炭化水素は dodecane (C₁₂) までであり、dodecane 以降に出現する化合物の PTRI 算出は、C₁₂ から推定した。注入方法として PT 法を用いた場合の 54 種の化合物の PTRI 値を Table 6 にそれぞれのカラムについてとりまとめた。

Hoekman⁹⁾ は本研究で PTRI 値を算出した 54 種のうち、12 種の化合物について算出を行っているが、算出式が異なるので、(1)式を用いて再計算した。Hoekman は DB-1 を用いているので DB-1 の PTRI 値と比較し、Fig. 3 に示した。その結果、それらの VOCs の PTRI 値は類似し、相関係数 0.9998 であった。

PT-GC/MS 法での VOCs の測定例 (使用カラム: TC-Aquatic) を Fig. 4 に示した。Table 6 に示した PTRI 値から、用いたどのカラムでも 29, 30 をお互いに分離することはできなかった。これらの化合物は置換異性体であるのでマススペクトルが同一であり、マスクロマトグラム上でも分別することが不可能であった。その他の化合物については保持時間が同じでも、マスクロマトグラム上での分離は

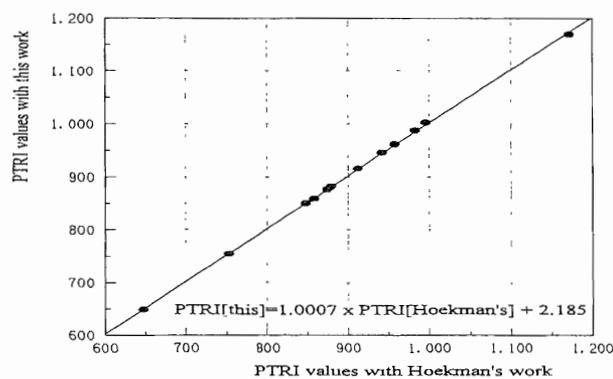


Fig. 3 Comparison of PTRI values of VOCs with Hoekman's work
Column used: DB-1

可能であった。

用いた分離カラムのうち、TC-Aquatic が標準的な膜厚で、その他は厚膜カラムに分類される¹⁰⁾。またこれらのカラム液相については明らかにされていないので、PTRI 値を比較することは意義がある。TC-Aquatic と VOCOL はカラム液相の膜厚が異なるが、Fig. 5 に示したように PTRI 値はほぼ同一であり、化合物の分離については非常によく似た挙動を示した。また DB-624 の 60m カラムの場合も、TC-Aquatic, VOCOL の PTRI と比べると類似した値を示した。

同じカラム液相、ほぼ同じ相比 (β ≈ 44.5) で長さとかラム内径の異なる 2 つの DB-624 カラムの PTRI については Fig. 6 に示した。2 つの PTRI 値が同一であれば、図中実線上に位置するが、60m カラムでの PTRI は 30m のものよりも大きい値を示し、30m

Table 6 Estimation of PTRI values of 54 volatile organic compounds with various columns

Volatile Organic Compounds	Purge & Trap								
	TC-Aquatic		DB-624(60m)		VOCOL		DB-1		DB-624(30)
	mean	RSD	mean	RSD	mean	RSD	mean	RSD	mean
1 1,1-dichloroethene	537.9	0.08	532.3	0.05	541.9	0.32	514.3	---	522.6
2 dichloromethane	577.8	0.21	566.3	0.07	577.0	0.16	524.5	0.08	555.5
3 trans-1,2-dichloroethene	599.1	0.16	586.9	0.05	598.5	0.36	552.7	0.23	575.9
4 1,1-dichloroethane	617.1	0.09	610.1	0.06	623.6	0.97	562.4	0.08	604.4
5 2,2-dichloropropane	646.3	0.41	641.4	0.05	649.2	0.06	605.2	0.00	626.9
6 cis-1,2-dichloroethene	653.3	0.71	641.4	0.05	652.1	0.06	596.4	0.04	627.9
7 trichloromethane	663.0	0.69	657.8	0.04	664.2	0.74	605.2	0.00	644.3
8 bromochloromethane	672.2	0.05	654.7	0.05	670.7	0.05	602.0	0.04	638.3
9 1,1,1-trichloroethane	679.4	0.02	668.3	0.22	683.9	0.06	633.0	0.00	651.5
10 1,1-dichloropropene	689.3	0.03	677.4	0.05	692.9	0.05	643.1	0.00	661.4
11 tetrachloromethane	697.8	0.03	678.5	0.08	700.3	0.03	652.8	0.02	660.7
12 1,2-dichloroethane	707.4	0.01	690.4	0.05	706.0	0.04	625.9	0.00	675.4
13 benzene	709.0	0.01	689.7	0.06	708.5	0.02	648.5	0.00	673.5
ISTD fluorobenzene	717.8	0.03	704.2	0.07	718.1	0.05	659.5	0.02	695.0
14 trichloroethene	738.6	0.01	724.3	0.03	740.6	0.03	687.6	0.05	716.6
15 1,2-dichloropropane	747.0	0.06	737.7	0.01	749.6	0.05	678.6	0.04	728.1
16 bromodichloromethane	765.1	0.03	752.2	0.03	763.6	0.03	686.6	0.02	745.9
17 dibromomethane	771.3	0.02	744.8	0.01	767.4	0.03	678.0	0.02	730.0
18 cis-1,3-dichloropropene	793.8	0.04	777.4	0.03	793.8	0.05	719.2	0.01	766.6
19 toluene	815.7	0.03	797.9	0.04	815.4	0.01	754.4	0.00	785.5
20 trans-1,3-dichloropropene	825.0	0.06	809.9	0.03	823.8	0.02	738.3	0.01	802.4
21 1,1,2-trichloroethane	836.7	0.03	833.5	0.02	834.8	0.05	744.0	0.00	811.3
22 1,3-dichloropropane	849.5	0.03	834.2	0.03	850.7	0.01	756.0	0.00	820.7
23 tetrachloroethene	853.8	0.03	833.5	0.02	857.9	0.03	802.7	0.02	817.8
24 dibromochloromethane	875.4	0.04	850.1	0.02	870.3	0.04	771.1	0.03	833.1
25 1,2-dibromoethane	887.8	0.03	859.3	0.02	884.1	0.03	781.0	0.02	837.1
26 chlorobenzene	913.2	0.08	889.8	0.02	913.0	0.01	831.6	0.01	870.4
27 ethylbenzene	913.8	0.05	896.0	0.02	915.5	0.02	850.1	0.01	881.0
28 1,1,1,2-tetrachloroethane	914.1	0.03	895.0	0.02	915.0	0.03	831.3	0.03	878.8
29,30 m-xylene, p-xylene	920.7	0.04	903.7	0.02	921.2	0.02	859.1	0.00	889.7
31 o-xylene	952.8	0.03	934.2	0.03	953.5	0.03	882.0	0.02	915.8
32 styrene	958.0	0.05	934.8	0.04	955.5	0.02	876.8	0.02	917.2
33 isopropylbenzene	976.4	0.03	960.8	0.04	979.5	0.02	915.4	0.02	944.0
34 tribromomethane	991.1	0.04	951.7	0.04	981.8	0.01	859.1	0.00	926.3
35 1,1,2,2-tetrachloroethane	995.4	0.04	983.4	0.04	991.3	0.01	882.3	0.00	968.2
36 1,2,3-trichloropropane	1005.6	0.03	988.5	0.04	1002.0	0.14	889.0	0.02	968.2
37 n-propylbenzene	1008.0	0.03	991.6	0.05	1010.9	0.01	945.8	0.01	974.4
38 bromobenzene	1018.0	0.05	987.2	0.05	1015.9	0.05	916.4	0.01	959.6
39 1,3,5-trimethylbenzene	1023.8	0.03	1005.1	0.07	1023.7	0.01	961.6	0.01	989.7
40 2-chlorotoluene	1023.7	0.32	1001.6	0.04	1026.5	0.01	941.1	0.01	976.5
41 4-chlorotoluene	1029.8	0.03	1010.3	0.03	1029.7	0.01	945.8	0.01	985.5
42 tert-butylbenzene	1048.2	0.04	1033.5	0.04	1053.4	0.01	986.8	0.02	1013.5
43 1,2,4-trimethylbenzene	1055.8	0.04	1037.4	0.03	1056.6	0.02	987.5	0.02	1017.3
44 sec-butylbenzene	1066.6	0.05	1051.7	0.01	1071.1	0.03	1002.9	0.00	1031.4
45 p-isopropyltoluene	1078.2	0.01	1062.5	0.04	1080.8	0.22	1015.7	0.01	1031.4
46 1,3-dichlorobenzene	1090.3	0.02	1064.4	0.02	1091.4	0.02	994.4	0.00	1034.2
47 1,4-dichlorobenzene	1100.6	0.04	1069.0	0.03	1099.9	0.01	999.4	0.03	1042.1
48 n-butylbenzene	1114.0	0.06	1097.5	0.02	1117.0	0.07	1046.5	0.01	1045.3
49 1,2-dichlorobenzene	1134.1	0.07	1104.6	0.02	1132.5	0.10	1019.0	0.02	1070.6
50 1,2-dibromo-3-chloropropane	1210.1	0.08	1176.8	0.02	1200.2	0.25	1051.1	0.04	1139.3
51 1,2,4-trichlorobenzene	1288.4	0.10	1253.4	0.05	1278.5	0.44	1162.0	0.00	1213.4
52 hexachlorobutadiene	1296.2	0.11	1266.3	0.05	1291.5	0.44	1215.5	0.02	1235.0
53 naphthalene	1320.3	0.09	1278.3	0.05	1302.5	0.46	1169.4	0.01	1232.5
54 1,2,3-trichlorobenzene	1336.9	0.13	1299.6	0.05	1325.0	0.48	1194.9	0.01	1255.2

*RSD : Relative Standard Deviation (unit:%)

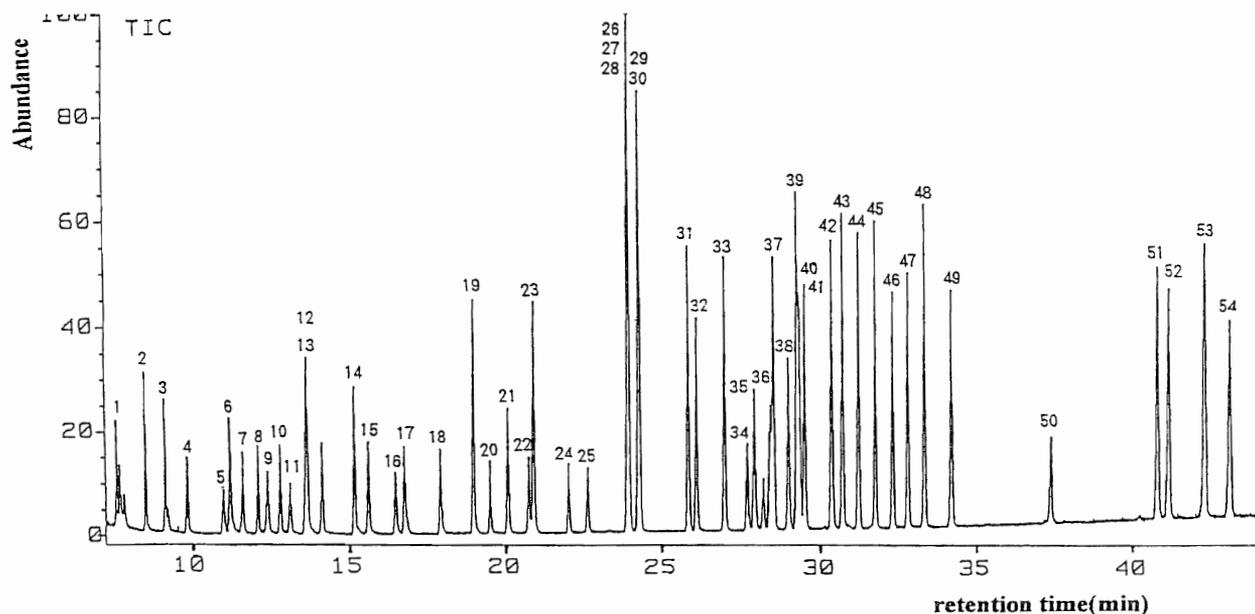


Fig. 4 Typical chromatogram of volatile organic compounds by PT-GC/MS
analytical column: TC-aquatic

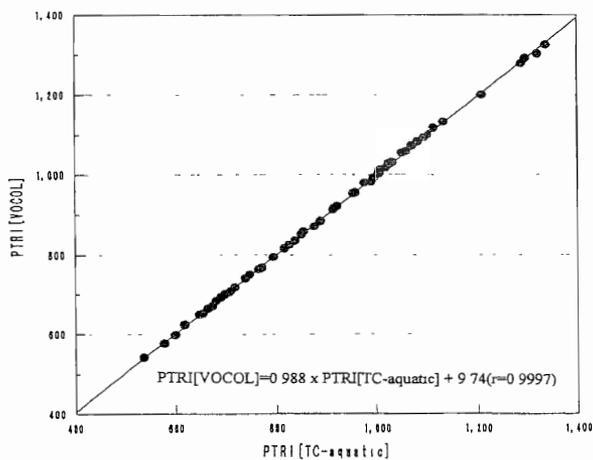


Fig. 5 Comparison of PTRI values of VOCs with TC-aquatic and VOCOL

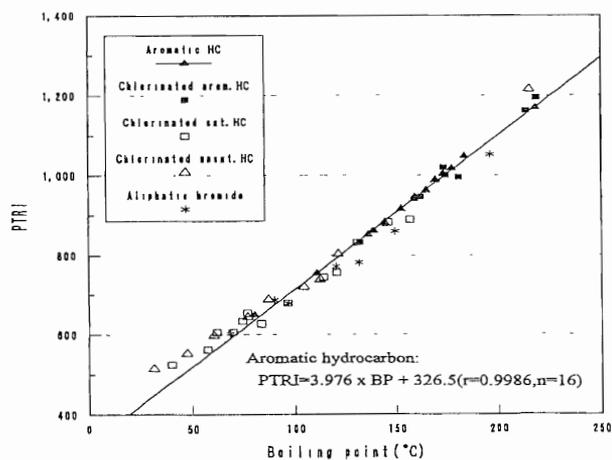


Fig. 7 Relationship between PTRI values and boiling point of VOCs

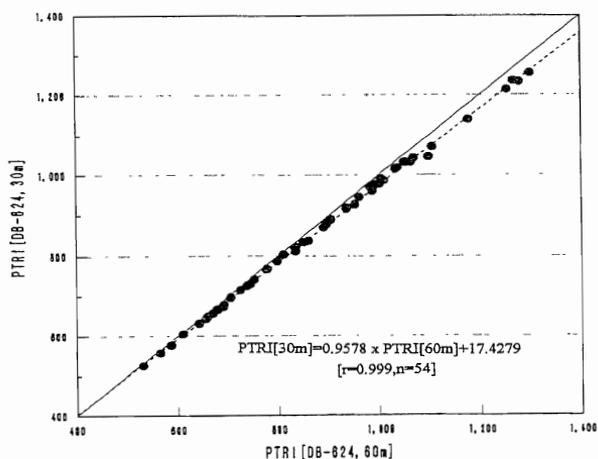


Fig. 6 Effect of column length of PTRI values of VOCs with DB-624

カラムでの化合物の溶出順は他の60mカラムと異なっている場合が多く見られた。相対比と同じであるので、

Table 7 Correlation matrix of PTRI values of VOCs between various column

j	i	TC-Aquatic	VOCOL	DB-624(60)	DB-624(30)	DB-1
TC-Aquatic		---	0.9998	0.9995	0.9989	0.9927
VOCOL		0.99	---	0.9997	0.9992	0.9941
DB-624(60)		0.97	0.98	---	0.9996	0.9941
DB-624(30)		0.92	0.93	0.95	---	0.9939
DB-1		0.88	0.89	0.91	0.95	---

i > j : Correlation factor, i < j : Slope of regression curve

ほぼカラム長のみの影響である。

分離カラム間の関係について、VOCsのPTRI値の相関係数と回帰式の傾きをTable 7に示した。ここで、相関係数、回帰式の傾きが1.00に近づくほどカラムの性能は類似することになる。つまり、TC-Aquatic, VOCOL, DB-624の60mカラムの分離等の性能は非常

によく似ていることがわかるが、DB-624, DB-1の30mカラムとこれら3種の60mカラムとの分離様式は若干異なることがうかがえる。

さて、DB-1は100%メチルシリコンの液相であり、極性はほとんどないと云われており、様々な化合物のP T R I 値が算出されてもいる。奥村¹¹⁾はこのカラム液相で1340種の化合物についてP T R I 値の算出を行っているが、主に中沸点以上の化合物についてのP T R I 値を示し、1000以下の値を持つ化合物については示されていない。本研究で分析対象としたV O C s のP T R I 値は600~1300程度であるので、不明の部分も併せて算出を行った。

DB-1を用いたV O C s のP T R I とそれらの化合物の沸点との関係をFig. 7に示した。V O C s を塩素化飽和炭化水素、塩素化不飽和炭化水素、塩素化芳香族炭化水素、臭素化炭化水素、芳香族炭化水素の分類を行い、分類別にプロットした。図中の回帰直線は芳香族炭化水素類と沸点の関係についてのものであり、相関係数が1.00に近く、沸点からP T R I 値を推定することが可能であった。他の分類では、芳香族炭化水素に比べて相関係数が小さく、ばらつきが大きいことが明かであり、臭化物は芳香族に比べて、回帰式の傾きが小さい。従って、同じ沸点を持っている化合物の場合、芳香族より臭化物のほうがP T R I 値が小さくなり、クロマトグラム上では早く出現することになる。

ハロゲンを含まない芳香族炭化水素は、明確に沸点とP T R I 値の間に直線関係があるが、ハロゲンを含む芳香族、脂肪族炭化水素についてはP T R I 値を決定するのは、沸点だけでなく、他の要因(密度、分配係数、極性など)によって左右されると推定される。

4 結 論

P T - G C / M S 法によるV O C s の分析における問題点の1つに、ページ時に発生する水分があるが、これは-20℃のコンデンサーで効率よく除去される。そしてページ時に加温した場合に水蒸気圧が7倍程度に増加しても、V O C s に随伴する水分量は40%程度しか増加しない。ページされるV O C s は温度の増加とともに回収率は増加し、70℃では3種の化合物を除いて80%以上回収され、90℃ではほぼ定量的に回収されるが、内圧の増加によりページガスの漏洩が認められる場合がある。またページ効率を上げるために、塩析

剤として塩化ナトリウムを添加しても、室温でページする限り、50℃でのページに及ばず、塩析の効果は認められるものの、定量的な回収は困難である。

分離カラムを評価するのにV O C s のP T R I を算出したが、P T 法とスプリットレス法という注入方式による差異はなく、P T R I 値は同一になる。分離カラムのうち、3種の60mカラムはほぼ同様のP T R I を与える。DB-1を用いたP T R I 値と沸点の関係では、芳香族炭化水素について、よい直線関係が認められる。

文 献

- 1) 例えば都市/産業排水では, E. P. A. (U. S.): method 601, 602, 603, 624, 1624に規定されている。
Federal Register, Part VIII, 40 DFR part 136
(October 26, 1984)
- 2) 水質汚濁に係る環境基準について, 環境庁告示第16号(平成5年)
- 3) R. E. Weast et. al.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 53th. ed. (1972), CRC
- 4) 日本化学会編: 化学便覧(改訂3版): 基礎編II 117(丸善)
- 5) ジーエルサイエンス: ページ&トラップの理論と応用, pp. 3~4, 1992年10月
- 6) 中条・木村: 上水試験方法の改正に伴う試験方法の検討(Ⅲ) -揮発性有機化合物-, 第43回全国水道研究発表会, 606~608, 平成4年5月
- 7) スペルコジャパン: ページ・アンド・トラップーGC/MS法による飲料水中の微量揮発性有機物(VOCs)分析捕集用吸着管の特性と選択, スペルコレポータ, pp1-6, Vol. XI, No. 3, 4
- 8) 環境庁環境保健部保健調査室: GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアル-水質・底質編-(1991年版), 121(平成4年1月)
- 9) Hoekman: Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions, *J of Chromatogr.*, 639, 239~253(1993)
- 10) スペルコジャパン: 相比とキャピラリーカラムの選定方法, スペルコレポーター, Vol. IX, 1-4, No. 5.
- 11) 奥村為男: メチルシリコンキャピラリーカラムによる環境化学物質のためのGC・保持指標(P T R I), *環境化学*, 1, 333~358(1991)