

ループ及びトラップモードを用いたヘッドスペース-GC/MSによる低濃度 VOC の分析について

北九州市環科研 ○廣瀬純子 寺師朗子 江口芳夫

Analysis of Low Concentration VOC by HS-GC/MS Using a Loop and Trap Mode, by Junko HIROSE, Akiko TERASHI, Yoshio EGUCHI (Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences)

1 はじめに

環境水中の VOC 類については、平成 24 年 5 月 23 日付で 1,4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの測定方法にヘッドスペース-GC/MS 法が追加された。また、試料の自動注入法としてトラップ機能を有する装置ではトラップ管による試料の導入(以下、「トラップモード」)も可能となった。今後は、トラップモードにより高感度の測定を行うことができ、かつパージ・トラップ-GC/MS と比較して、短時間、低コストで測定が可能なヘッドスペース-GC/MS 法の活用が拡がることが予想される。

今回、エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンについて、ヘッドスペース-GC/MS 法により極低濃度領域の測定をループ及びトラップモードで検討した。その他の VOC 類(VOC23 種混合標準)についても同様の検討を行い若干の知見を得たのであわせて報告する。

2 測定方法

(1) 測定対象物質

エチルベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン

表 1 物理化学的性状

物質名	エチルベンゼン	スチレン	1,1,2,2-テトラクロロエタン
分子量	106.16	104.14	167.84
比重 (g/cm ³) (25°C)	0.866	0.9059	1.58658
沸点 (°C)	136.25	145-146	146.5
融点 (°C)	-95.01	-30.6	-44
蒸気圧 (25°C)	1.28kPa	0.81 kPa	6.67-13.3 hPa
水溶解度 (0°C)	0.2 g/L	0.321 g/L	1 g/350mL
log P _{ow}	3.15	3.05	2.39

(2) 分析法の概要

水質試料を塩化ナトリウムの入ったバイアルに入れ、サロゲート物質を添加し、密栓して混和した後、ヘッドスペース-GC/MS-SIM 法で定量した。

(3) 測定条件

[GC/MS 測定条件]

装置	JMS-Q1050GC (JEOL)		
カラム	AQUATIC (GL Sciences 製) 60 m × 0.25 mm, 1.0 μm		
昇温条件	40°C (3min) → 5°C/min → 160°C (0min) → 20°C/min → 200°C (5min)		
キャリアガス	He 30psi(定圧力)		
インターフェース温度	180°C	イオン源温度	200°C
イオン化法	EI	四重極温度	70°C
イオン化電流	100 μA	イオン化電圧	70 eV
測定モード	SIM		

モニターイオン	エチルベンゼン	106	91
	エチルベンゼン-d ₁₀	116	98
	スチレン	104	78
	スチレン-d ₈	112	84
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	85
	1,1,2,2-テトラクロロエタン-d ₂	84	86

[ヘッドスペース条件]

装置	12031HSA (JEOL)		
(ループモード)			
サンプルループ	1 mL		
スタンバイ	サンプルループ流量 20.0 SCCM サンプルブロック温度 68°C トランスファー温度 150°C バルブブロック温度 100°C		
サンプル加熱	68°C		
攪拌	攪拌時間 15 分 安定時間 2 分		
加圧	圧力 20 kPa 加圧時間 10 秒 サンプルループ流量 20.0 SCCM サンプリング終了時圧力 3 kPa サンプリング後平衡時間 3 秒		

(トラップモード)

トラップ管	GLトラップ 1		
抽出回数	3 回		
スタンバイ	ループモードと同じ ※トラップ管温度 23°C		
サンプル加熱、攪拌	ループモードと同じ		
加圧	圧力 40 kPa 加圧時間 10 秒 トラップ管流量 20.0 SCCM サンプリング終了時圧力 3 kPa ドライパージ時間 2 分 30 秒 サンプリング後平衡時間 3 秒		
GC インジェクション	トラップ管温度 220°C 時間 3 分		
トラップバイク	トラップ管温度 230°C 時間 5 分 トラップ管流量 20.0 SCCM		

3 結果と考察

(1) 装置検出下限値 (IDL)

本測定に用いた GC/MS の IDL を表 2~4 に示す。ループモードとトラップモードによる測定結果を比較したところ、各物質で IDL が 10 倍前後向上した。

表 2 IDL の算出結果(エチルベンゼン)

試料導入方式	ループ方式	トラップ方式
試料濃度 μg/L	0.0500	0.00250
平均値 μg/L	0.04791	0.002583
標準偏差 μg/L	0.0017	0.00017
IDL μg/L	0.0064	0.00066
S/N	8.8	11
CV%	3.4	6.5

表3 IDLの算出結果(スチレン)

試料導入方式	ループ方式	トラップ方式
試料濃度 $\mu\text{g/L}$	0.0300	0.00250
平均値 $\mu\text{g/L}$	0.03011	0.002433
標準偏差 $\mu\text{g/L}$	0.00064	0.00010
IDL $\mu\text{g/L}$	0.0025	0.00038
S/N	11	24
CV%	2.1	4.0

表4 IDLの算出結果(1,1,2,2-テトラクロロエタン)

試料導入方式	ループ方式	トラップ方式
試料濃度 $\mu\text{g/L}$	0.0800	0.00500
平均値 $\mu\text{g/L}$	0.08154	0.004658
標準偏差 $\mu\text{g/L}$	0.0017	0.00013
IDL $\mu\text{g/L}$	0.0065	0.00052
S/N	9.0	6.3
CV%	2.1	2.9

(2) 検量線

高濃度域では、いずれの物質においても良好な直線性が確認された(エチルベンゼン、スチレンは $0.2 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 、1,1,2,2-テトラクロロエタンは $0.2 \sim 10 \mu\text{g/L}$)。

$0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線を図1～図3に示す。物質により程度は異なるが、ループモードによる測定において検量線の直線性が低下し、二次曲線で良好に回帰された。直線からのずれは、S/N50程度の低濃度から顕著であった。一方、トラップモードによる測定結果では、ループモードと同じ濃度領域では良好な直線性が得られたが、さらに低濃度の領域では、ループモードと同様の現象(直線からのずれ)が認められた。

(3) その他 VOC について

環境基準が定められているベンゼン、ジクロロメタン等を含むVOC23物質についても、低濃度領域で同様の傾向があるのかを確認した。

いずれの物質も $0.2 \sim 20 \mu\text{g/L}$ での検量線は直線で良好に回帰されたが、 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域をループモードで測定したところ、ブランクが検出されるベンゼン、トルエンを除いたすべての物質で検量線が2次曲線で良好に回帰された。トラップモードでの測定結果は、エチルベンゼン等3物質と同様に、ループモードで測定可能な濃度領域では良好な直線性が得られたが、 $0.01 \mu\text{g/L}$ 以下の極低濃度領域まで定量できる物質では、当該低濃度領域に限っては二次曲線で回帰したほうが妥当であった。ただし、トラップモードでは、ベンゼン、トルエンの他にジクロロメタン、クロロホルム、キシレン、1,2-ジクロロベンゼンでブランクが検出され、これらの物質についてはおおむね全測定範囲($0.001 \sim 0.2 \mu\text{g/L}$)で良好な直線性が得られた。

4 まとめ

ヘッドスペース-GC/MS法によりエチルベンゼン等3物質を測定し、ループモードにおいては、IDLで $0.0025 \sim 0.0065 \mu\text{g/L}$ 、トラップモードでは、IDLで $0.00038 \sim 0.00066 \mu\text{g/L}$ の感度が得られ、トラッ

プモードによりIDLが10倍前後向上する結果が得られた。しかしながら、ヘッドスペース-GC/MS法で極低濃度のVOCを測定する場合は、検量線の直線性が低下するため、標準液測定点数を増やして二次曲線で近似する必要があると判断された。

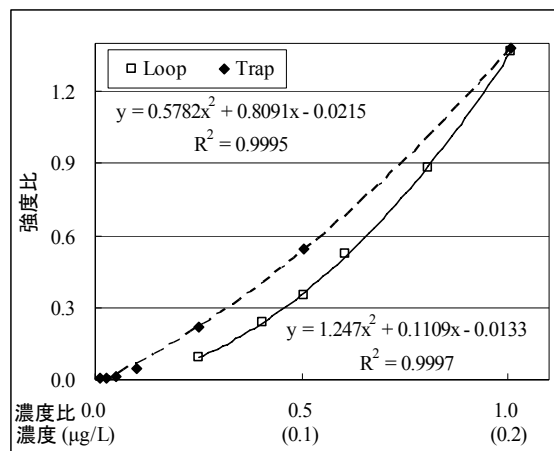


図1 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(エチルベンゼン)

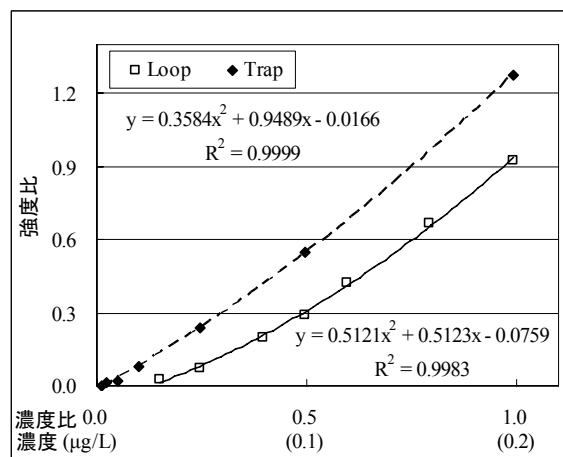


図2 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(スチレン)

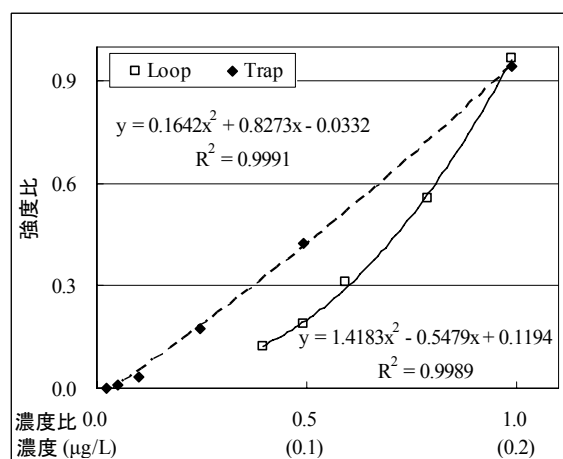


図3 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以下の低濃度領域の検量線(1,1,2,2-テトラクロロエタン)

謝辞

本研究の一部は、環境省環境安全課の平成23年度化学物質環境実態調査業務の委託を受けて実施したものである。