

平衡濃縮法による環境大気中のフェノール類の分析

岩宮 保雄[®]， 西下 孝夫*

(1978年5月18日受理)

環境大気中のフェノール類をガスクロマトグラフ (GC) を用いて測定する目的で、大気を適当な分配剤に通気してフェノール類に関して大気と分配剤との間に濃度平衡を達成させた後分配剤からフェノール類を加熱により回収して GC で定量する“平衡濃縮法”を研究した。

はじめに NMR 試料管を応用した簡便な拡散セルによりフェノール、*p*-クレゾール及び *p*-エチルフェノールの3成分混合ガスを ppm~ppb の濃度で連続的に作製し、その濃度変動が標準ガスとして使用するに十分小さいものであることを確かめた。そこでこの標準ガスを固定相液体 OV-17 を塗布した担体を充てんした濃縮管に通気して、標準ガス濃度と、これに濃度平衡にある濃縮管分配剤から回収されるフェノール類の量 (クロマトグラムのピーク面積) との関係を検討した。

この結果、濃縮管の温度が一定のとき標準ガスの濃度とピーク面積との間に良い直線関係が成立すること、標準ガスの濃度が一定のとき濃縮管の絶対温度の逆数とピーク面積の対数との間に良い直線関係が成立することなどを確かめた。これらの検量線をもとに *p*-エチルフェノール脱水素プラントの作業環境大気中のフェノール類の濃度を定量した。本法の定量下限は 5 ppb であった。

1 緒 言

環境大気中の有機汚染物質の測定は、その存在濃度が極めて低いために濃縮操作を含むのが通例であり、多くの場合、大気中の目的成分に対しその全量が捕集されることを前提とする濃縮法が採用されている^{1)~4)}。従って、目的成分のサンプリング経路での吸着損失の防止や濃縮管での捕集率の向上などに細心の注意と高い熟練度が要求される。

一方、Cropper ら⁵⁾ は大気を適当な吸収剤 (又は吸着剤) に通気して目的成分に関して大気と吸収剤との間に濃度平衡を達成させた後吸収剤から目的成分を回収することにより濃縮を行おうとする、いわゆる平衡濃縮法を提唱している。

この平衡濃縮法^{5)~11)}は冷媒、バルブ、流量計などを必要としないため、サンプリングの現場では濃縮操作が簡便で熟練を要さない利点がある。しかし分析室では、目的成分の個々について大気中の濃度と同程度の濃度の標準ガスを用いて大気中濃度と分配剤中濃度との関係を明らかにしておく必要があり、低濃度標準ガスの入手が困難である現状から平衡濃縮法は普及していない。

著者らは先にベンゼン、トルエンなどの比較的沸点

の炭化水素について拡散セル法により簡便に濃度安定性の良い低濃度標準ガスを連続作製することできた¹²⁾ので、この拡散セル法を沸点が高く極性の強いフェノール類に適用し、連続調製した低濃度ガスを用いて平衡濃縮法の基礎的な検討を行うとともに若干のフィールド測定を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

フェノール、*p*-クレゾール及び *p*-エチルフェノール (PEP) はいずれも和光純薬工業の試薬特級を *n*-ヘキサンを溶媒として再結晶操作を数回繰り返して精製して用いた。

2.2 拡散セル

NMR 試料管 (外径 5.0 mm, 内径 4.2 mm) を長さ 11 cm に切断したものを3本用意し、それぞれに加熱して液化させたフェノール、*p*-クレゾール、PEP を注射器で試料管の底から約 1 cm の高さまで満たしたものを拡散セルとした。

2.3 標準ガス発生装置

標準ガス発生装置 (Tracor 社製) のダイヤグラムを Fig. 1 に示した。拡散セルは3本をバルカーテープで束

* 丸善石油 (株) 研究所: 埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂 1134-2

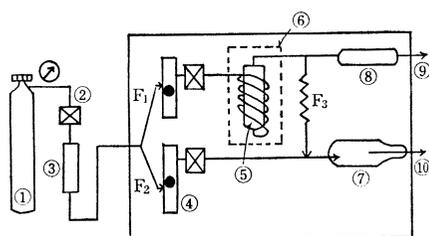


Fig. 1 Schematic diagram of standard gas generator

- ① Nitrogen; ② Control valve; ③ Molecular sieve column;
- ④ Rotameter; ⑤ Diffusion cell holder;
- ⑥ Air bath; ⑦ Mixing chamber; ⑧ Scrubber;
- ⑨ Vent; ⑩ Gas outlet; F_1, F_2, F_3 : Gas flow rate (ml/min)

ねて図の破線で囲んだ空気恒温そう {温度制御: (30~54)°C, ±0.02°C} の中に埋め込まれた円筒形のホルダーの中に垂直に固定した. ここから発生するフェノール類を, ホルダーの底部から入り拡散セルに添って上方へ流れるモレキュラシープで精製した流量 F_1 の窒素ガスでまず希釈しその一部 F_3 を取り出して更に流量 F_2 の窒素ガスで希釈して最終的に ppm~ppb レベルの濃度で標準ガス出口より連続的に取り出した.

標準ガスの出口濃度 C_i (ppb) は式 (1) から算出した.

$$C_i = 22400\gamma_i f T / (273M_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここで, γ_i は i 成分の拡散速度 (ng/min), M_i は i 成分の分子量 (g/mol), T は拡散セルの絶対温度 (K), f は希釈の度合を示す係数 (min/ml) で $f = (F_3/F_1) / (F_2 + F_3)$ である. 又, 本装置では f の範囲は $1 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-3}$ である.

2.4 濃縮管

Fig. 2 に示した形状のガラス管に OV-17 をクロモソープ G {AW-DMCS 処理, (60~80) メッシュ} に 2 wt% 塗布し 200°C で窒素ガスを 24 時間通気して乾燥させたものを 1.000 g 充て込んで平衡濃縮管 (濃縮管と略す) とした. ガラス管の両端にはガラスカラム用ゴムパッキング (島津製作所製, GC-4B 用) を装着することにより外径 2mm のテフロン管を簡単に接続でき, 又テフロン管を抜き取ると同時に濃縮管内を密閉できるようにした.

2.5 平衡濃縮と GC への加熱導入法

濃縮管への試料の通気方法を Fig. 3 (A) に図示し

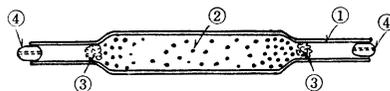


Fig. 2 Sampling tube

- ① Glass tube; ② Packing material; ③ Glass wool;
- ④ Septum plug

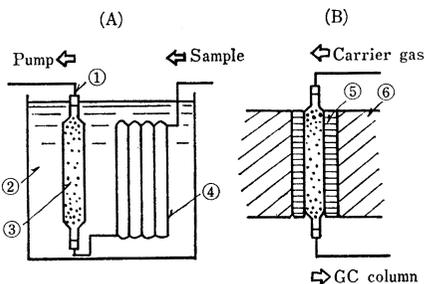


Fig. 3 Method of sampling (A) and injection (B)

- ① Teflon tube; ② Water bath; ③ Sampling tube;
- ④ Teflon loop; ⑤ Spacer; ⑥ Injection heat block

た. 通気はダイヤフラムポンプを用い通気速度を約 100 ml/min とした. 濃縮管及び試料の予熱のためのテフロン管は水銀接点式レギュレーターで温度制御された水浴中に浸した.

Fig. 3 (B) には捕集された目的成分の GC への加熱導入法を図示した. まず濃縮管を GC キャリヤガスラインと GC 分離カラムとにそれぞれ外径 2mm のテフロン管で接続する. 次にあらかじめ注入部ブロックを取り除きステンレス製スペンサーを入れて 200°C に加熱した注入部加熱ブロック内に濃縮管をそう入して加熱すると同時に GC 分析を開始する.

2.6 ガスクロマトグラフ

日立製ガスクロマトグラフ 163 形を用いた. 分析条件を Table 1 にまとめた. クロマトグラム の各成分のピーク面積 W_i は重量法により求めた. すなわち各ピークの記録紙の重量を 0.01 mg までひょう量し, これに増幅器の減衰率を乗じた値を W_i (mg) とした.

Table 1 Operating conditions of GC

Column	DEGS 2 wt% on chromosorb G {AW-HMDS (60~80) mesh}, 1 m
Column temperature	(60~140)°C, program rate 10°C/min
Carrier gas	N ₂ , 60 ml/min
Detector	FID
Amplifier	×10
Chart speed	10 mm/min

Table 2 Diffusion rate (γ) and concentration (C_1) of standard gas

Compound	Weight loss (mg)						γ (ng/min)	C_1 (ppb)
	1	2	3	4	av	cv		
Phenol	15.75	15.15	15.75	15.94	15.65	1.60	540	1300~1.8
<i>p</i> -Cresol	6.31	6.19	6.13	6.48	6.28	2.10	218	450~0.6
PEP	3.02	2.91	2.79	3.11	2.96	4.03	103	270~0.3

3 結果及び考察

3.1 拡散速度と標準ガス濃度

拡散セルからの試料の拡散速度 γ (ng/min) は理論式 (2) により表されるが、ここでは拡散セルを標準ガス発生装置に装着し 20 日間隔で計 4 回取り出して重量を精ひょうし重量減少から γ を算出した。

$$\gamma = DMP_0A / (RTL) \ln(P_0/P_0 - P) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D は試料の分子拡散定数 (cm²/min), R は気体定数 (cm³ atm/mol K), M は試料の分子量 (g/mol) L は拡散セルの拡散路長さ (cm), A は拡散セルの拡散路断面積 (cm²), T は拡散セルの温度 (K), P_0 は拡散セルの全圧 (atm), P は試料の分圧 (atm) である。

Table 2 にフェノール、*p*-クレゾール及び PEP のそれぞれ、4 回の重量減少値、その平均値 (av), 変動係数 (cv), 平均値から算出した γ , 及び式 (1) より算出した C_1 を示した。拡散速度の再現性は変動係数で PEP が最も大きく約 4% であり重量減少値が大きいほど変動係数が著しく小さくなっていることから、実測値のばらつきは主としてひょう量誤差に基づいているものと考えられる。

3.2 標準ガスの濃度安定性

標準ガスを 80 日間連続調製し、その任意の 5 日間につき標準ガス 10 ml を繰り返し GC 分析して得られるクロマトグラムのピーク面積 W_1 から標準ガスの濃度安定性を評価した。繰り返し回数 n は 1 日につき 10 回とした。

標準ガス濃度はフェノール、*p*-クレゾール及び PEP がそれぞれ 437, 153 及び 64 ppb であった。Fig. 4 にクロマトグラムの 1 例を、又 Table 3 に測定日ごと及び 5 日間総計の、 W_1 の平均値及び変動係数をそれぞれ示した。

標準ガスの濃度変動は Table 3 に示すように各成分ともに日中変動、日間変動いずれも変動係数ではば (4~7%) であったが、この変動のかなりの部分はクロマトグラムのベースラインの判定法によるものと考えられ

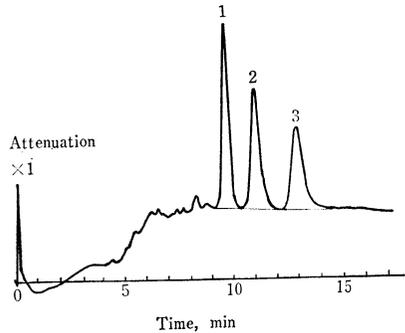


Fig. 4 Typical chromatogram of standard gas
1: Phenol; 2: *p*-Cresol; 3: PEP

Table 3 Intra- and inter-day variations of standard gas concentration

Run	Phenol		<i>p</i> -Cresol		PEP	
	w (mg)	cv (%)	w (mg)	cv (%)	w (mg)	cv (%)
1	23.25	5.90	14.14	7.94	8.96	5.93
2	22.64	4.08	13.30	6.31	8.25	4.78
3	23.00	4.58	13.57	5.99	8.27	6.47
4	23.16	3.81	13.72	4.83	8.49	5.74
5	23.00	3.89	13.38	4.34	8.33	3.56
Whole	23.02	4.66	13.62	6.44	8.46	6.27

る。すなわち、Fig. 4 から明らかなようにカラムの昇温に伴うベースラインの変動がピーク面積の定量に誤差を与えたと考えられる。

3.3 平衡濃縮法の繰り返し再現性

標準ガスの濃度を一定 (3.2 と同一濃度とした) とし、又濃縮管温度 T_0 を一定 (60°C とした) に保って平衡濃縮法の繰り返し再現性を測定した ($n=10$)。その結果、繰り返し再現性は変動係数でフェノール、*p*-クレゾール及び PEP がそれぞれ 4.48%, 6.50% 及び 9.89% であった。

3.4 濃縮管温度と試料通気時間

目的成分が濃縮管で濃度平衡に達するのに要する時間は濃縮管を GC 分離カラムに、試料を GC キャリヤ

ーガスに見立てれば近似的には目的成分の保持時間 t_r と濃縮管出口でのピーク半値幅 t_b との和に等しい。又, $t_r > t_b$ であるから濃縮管への試料通気時間は目的成分の中で最も保持時間の長い成分 (ここでは PEP) の 2 倍を越えればすべての目的成分に濃度平衡が達成されたと考えてよい。

PEP の濃縮管での保持時間はキャリアーガス流量を 100 ml/min とすると濃縮温度との間に式 (3) の関係が成立することが実験的に見いだされたので, 式 (3) から算出される t_r の 2 倍値を試料通気時間の下限として種種の T_e で平衡濃縮を行い T_e とピーク面積 W_i との関係調べた。

$$\log(100t_r) = 2970 / (T_e + 273) - 5.97 \quad \dots (3)$$

標準ガスの濃度は 3.2 の場合と同一とし, T_e は 70°C から 40°C まで 5°C ごと計 7 点とした。この結果, Fig. 5 に示したように T_e の絶対温度の逆数と W_i の対数との間に良い直線関係が成立した。又, Fig. 5 から T_e が低いほど W_i は増加するから本法の検出下限を下げるためには T_e が低いほど良いことが分かるが, 一方, 濃度平衡の達成のための試料通気時間は増加する。ちなみに, 式 (3) より T_e が 30°C では t_r は約 70 分, 10°C では約 340 分となり, この 2 倍の時間をサンプリングに要するのは実用性を逸脱している。ここでは検出下限やサンプリング時間を考慮して T_e は 60°C を最適とした。

3.5 水分の影響

環境大気中の水分が濃縮管でのフェノール類の平衡濃

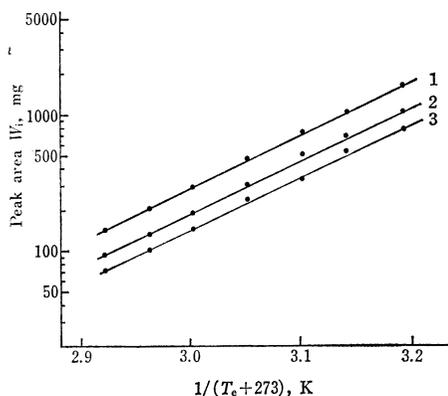


Fig. 5 Relationships between the peak area (W_i) and reciprocal of T_e (K)

1: Phenol; 2: *p*-Cresol; 3: PEP; Sample flow rate: 100 ml/min

度に与える影響を検討した。この目的でフェノール類の標準ガスに加湿することが困難であったため, ここでは Janák らの方法⁹⁾に従ってキャリアーガスに加湿した場合のフェノール類の濃縮管での保持時間 t_r' を加湿しない場合の保持時間 t_r と比較検討することにより平衡濃縮への水分の影響を判定した。ここで, 濃縮管の温度は 60°C とし, キャリヤーガスへの加湿の程度は, 40°C での水の飽和蒸気圧 (55 mmHg) に相当させた。Table 4 にフェノール類及び対照物質としての *n*-ドデカンについて, それぞれ t_r に対する t_r' の比を示した。測定値はいずれも 3 回の繰り返し測定の平均値を用いた。

Table 4 Effect of moisture on t_r

Compound	<i>n</i> -Dodecane	Phenol	<i>p</i> -Cresol	PEP
t_r'/t_r	0.997	1.017	1.022	1.011

n-ドデカンが加湿によりわずかに保持時間が短くなっているのに対し, フェノール類はいずれも加湿により保持時間が (1~2)% 長くなっている。従って, 環境大気の場合には水分の共存が濃縮管に捕集されるフェノール類の量を標準ガスの場合の最大 2% 程度増加させると考えられる。一方, 著者らの平衡濃縮法の繰り返し再現性が (5~10)% 程度であるので, 水分の共存による最大 2% の誤差は無視して差し支えないであろう。

3.6 検量線

濃縮管温度 T_e を 60°C, 標準ガスの通気速度を 100 ml/min, 通気時間下限を 20 分として標準ガス濃度 C_i と平衡濃縮法で得られたクロマトグラム上のピーク面積 W_i との関係測定し Fig. 6 に示したように両者の間に原点を通る良い直線性が認められたので, これを環境大気の測定のための検量線とした。

3.7 実試料の測定

PEP 脱水素装置周辺大気中のフェノール類を平衡濃縮-GC 法により測定した。サンプリング地点にはフェノール臭が認められる箇所 4 点を選び, 平衡濃縮の条件は 3.6 と同一とした。得られたクロマトグラムの各成分の W_i より Fig. 6 を用いて濃度を定量した。この結果, フェノール, *p*-クレゾール及び PEP がそれぞれ 0~30, 0~5, 及び (45~80) ppb 検出された。クロマトグラムの 1 例を Fig. 7 に示した。本法の定量下限は約 5 ppb であり臭気しきい値前後のフェノール類を本法によって定量できることが分かった。

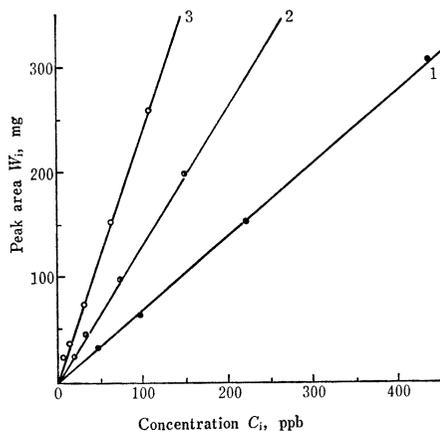


Fig. 6 Calibration curves

1: Phenol; 2: *p*-Cresol; 3: PEP; T_c : 60°C; Sample flow rate: 100 ml/min

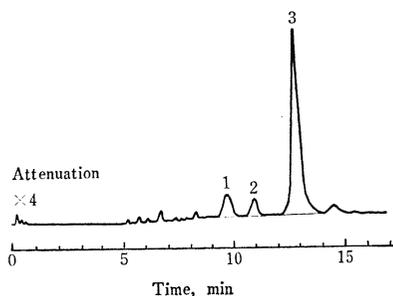


Fig. 7 Typical chromatogram of phenols in air of pilot plant area

1: Phenol; 2: *p*-Cresol; 3: PEP

4 結 言

(1) 拡散セル法により ppb レベルのフェノール類標準ガスを調製しその濃度安定性を GC で調べ、日中変動、日間変動ともに(4~7)%という良好な結果を得た。

(2) この標準ガスを用いて平衡濃縮法の定量性を検討し、平衡濃縮-GC 法で得られるクロマトグラムの繰り返し再現性が(5~10)%であること、標準ガス濃度とクロマトグラムのピーク面積との間には良い直線性が成立することを確かめた。

(3) 平衡濃縮法により作業環境大気中のフェノール類を定量した。本法の定量下限は約 5 ppb であった。

終わりに、本研究は昭和 52 年度の産業公害防止協会との公害防止施設等共同開発研究の一部であり、共同開発研究委員長である横浜国立大学加藤龍夫教授をはじめ委員各位の有益な御示唆と御指導とに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 渡辺征夫, 大喜多敏一, 清野 茂: 公衆衛生院研究報告, **20**, 107 (1971).
- 2) D. V. Rasmussen, I. P. Fisher, J. R. Rowan: *Can. J. Spectrosc.*, **17**, 79 (1972).
- 3) S. Pilar, W. F. Graydon: *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 628 (1973).
- 4) W. Bertsch, A. Zlatkis, H. M. Liebich, H. J. Schneider: *J. Chromatogr.*, **99**, 673 (1974).
- 5) F. R. Cropper, S. Kaninsky: *Anal. Chem.*, **35**, 735 (1963).
- 6) J. Novák, V. Vašák, J. Janák: *ibid.*, **37**, 660 (1965).
- 7) M. Selucky, J. Novák, J. Janák: *J. Chromatogr.*, **28**, 285 (1967).
- 8) J. Gelbičová-Růžičková, J. Novák, J. Janák: *ibid.*, **64**, 15 (1972).
- 9) J. Janák, J. Gelbičová-Růžičková, J. Novák: *ibid.*, **99**, 689 (1974).
- 10) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: *J. Chromatogr. Sci.*, **4**, 367 (1966).
- 11) A. Dravnieks, B. K. Krotoszynski: *ibid.*, **6**, 144 (1968).
- 12) 産業公害防止協会公害防止施設等共同開発研究委員会: 産業公害, **12**, 805 (1976).

☆

Determination of phenols in atmosphere by concentration equilibrium sampling-gas chromatography. Yasuo IWAMIYA and Takao NISHISHITA (Research and Development Center, Maruzen Oil Co., Ltd., 1134-2, Gongendo, Satte-cho, Kitakatsushika-gun, Saitama)

A concentration equilibrium sampling-gas chromatography (CES-GC) was studied to measure the content of phenols in atmosphere. After the sample air is drawn through a sampling tube packed with suitable partition material until the concentration equilibrium of the measured components between the gas and liquid phase is reached, the tube is heated and the expelled concentrated components are introduced to GC. Mixed standard gas consisting of phenol, *p*-cresol and *p*-ethylphenol in ppb order was prepared using a diffusion cell. As the intra- and interday variations of the concentration of phenols in the standard gas checked by GC were both in the range of 4 to 7% as coefficient of variation, the standard gas was able to be used for the fundamental investigation of the CES-GC. The outline of the procedure was as followed; The standard gas was drawn through the sampling tube, packed with OV-17 stationary phase on Chromosorb G, at 60°C and a flow rate of 100 ml/min for more than 20 min. After the sampling process, the tube was heated at 200°C in nitrogen flow (60 ml/min), desorbed phenols were transferred to GC. It was found that reproducibilities of peak area (W) of phenols in the chromatograms obtained by the CES-GC, were 5 to 10% in coefficient of variation. The relationships between W and concentration (C) of standard gas showed linear plots in the range of 0~400 ppb. The

interference of moisture in air on equilibrium was found to be negligible. The method was applied to the determination of phenols in air of pilot plant area; Phenol, *p*-cresol and *p*-ethylphenol were 0~30, 0~5 and (45~85) ppb, respectively. Lower limit of quantitative determination was about 5 ppb. This method is easier to handle and more suitable for field practice than other methods such as cryogenic one.

(Received May 18, 1978)

Keywords

Atmospheric phenols
Concentration equilibrium sampling
Diffusion cell
Gas chromatography
Standard gas
Trace analysis

赤外スペクトル検索に関する研究

田村 禎夫, 平石 次郎[®], 田辺 和俊, 佐伯慎之助*

(1978年7月5日受理)

赤外吸収スペクトルデータ検索におけるデータ格納, 及び検索の方法について検討した。効率よくデータを格納し, 精度よく検索する方法を見出すために, 赤外吸収帯の半値幅及び最強吸収帯について調べた。赤外吸収帯の半値幅については, 液体と固体試料について他の吸収帯との重なるの少ない吸収帯を選び, その半値幅の分布を調べ, その結果データの格納については 0.5cm^{-1} ごとに透過率を数値として格納すればよいことが分かった。

又, IRDC カードを基にして吸収強度の大きいほうから三つの吸収帯を選び出してその波数の分布を調べた。その結果, 最強吸収帯をスペクトル検索の際のふるいとして用いることが有効であることが分かった。

1 緒 言

多くの物質の赤外スペクトルデータを電算機に格納しておき, 未知試料のスペクトルと電算機内のスペクトルと比較することによって, 試料の同定を行う方法については, 既に幾つかの方法が提案されている^{1)~3)}。この場合, 正しい答を短時間で得ることが重要である。田辺, 佐伯は, 相関係数法が, このようなスペクトル検索に有効であることを示している¹⁾。ある化合物のスペクトルと他の 110 種の化合物のスペクトルとの相関係数 (1 化合物当たりのデータ数は 55 点である) を求めるのに FACOM 270/30 でおよそ 3 秒を要するという結果が得られている。このことから, 数万種の物質のスペクトルすべてについて相関係数を計算することは事実上不可能に近く, 短時間で処理できる方法によって粗いふるいをかけ, その後に相関係数を求める方法を考える必要があ

る。このふるいとしては, 最強吸収帯の波数, スペクトル全体の重心, 標準偏差が考えられる⁴⁾。ふるいとしては, 正しい答を落とさないこと, ふるい分けられた後に残る数が多くないというものが望ましい。今回, 最強吸収帯についてその波数の分布を調べ, ふるいとしての有効性を調べたので報告する。

又, 相関係数法を用いる場合には, スペクトルを数値化して格納する必要がある。大量の物質のスペクトルを格納することを考えると, 一つの物質についてのデータの数をできるだけ少なくすることが重要である。この数は, 吸収帯の半値幅によって決まるものであるから, 赤外吸収帯の半値幅についても調べたので, その結果もここに報告する。

2 赤外吸収帯の半値幅

赤外スペクトルは現在 ($4000\sim 400$) cm^{-1} の領域について測定されることが最も多いようである。この波数領域のスペクトルを電算機に格納する場合には, ある一定

* 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町 1-1-5