[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health]
[衛生化学]
38 (4) 355-360 (1992)]

吸着剤捕集/ガスクロマトグラフィーによる空気中の 低沸点炭化水素の定量

川田邦明, 藤枝義丸
新潟県衛生公害研究所

Gas Chromatographic Determination of Volatile Hydrocarbons in Air by Using Adsorbent Collection

KUNIAKI KAWATA and YOSHIMARU FUJIEDA

*Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, 314-1, Sowa,
Niigata, 950-21 Japan*

(Received March 23, 1992)

A simple method for the collection and determination of volatile hydrocarbons in air was examined. The investigated thirteen volatile hydrocarbons were benzene, toluene, ethylbenzene, three kinds of xylene, cumene, three kinds of ethyltoluene, mesitylene, octane and nonane. Air dehumidified by magnesium perchlorate was sampled at 0.5 l/min for 24 h through a glass tube (2.6 mm i.d.) packed with 400 mg of Carbosieve S-III (60/80 mesh) which was divided into a 200 mg front bed and a 200 mg rear bed. Each sampled Carbosieve S-III was extracted ultrasonically with 1 ml of carbon disulfide for 10 min. An aliquot of the extract was analyzed by GC equipped with a FID on a glass column (3 mm i.d. by 2 m long) packed with 5% SP-1200 and 1.75% Bentone 34 on Chromosorb W (AW, DMCS, 60/80 mesh).

The efficiencies and recoveries of the collection of the volatile hydrocarbons were quantitative; the minimum range of detectable concentrations were from 0.03 ppb for benzene to 0.16 ppb for cumene, *m*-ethyltoluene and mesitylene. This method could be applied to analyze the volatile hydrocarbons in indoor air from laboratories and houses, and in the atmosphere.

Keywords — volatile hydrocarbon; air; carbon molecular sieve; GC; Carbosieve S-III; SP-1200; Bentone 34

緒 言

代表的な低沸点炭化水素であるベンゼン, トルエン, キシレン等はガソリン¹⁾や自動車排ガス²⁾等に含まれており, 環境大気中³⁻⁷⁾や室内空気中^{8,9)}に微量ながら存在する。このうち, 特にベンゼンは発ガン性があることから注目されており, 作業環境基準として日本では 10 ppm,¹⁰⁾ 米国では 1 ppm 等の基準が設けられている。¹¹⁾ しみ抜き剤などの家庭用品の一部にベンゼンが含まれるという報告もあり,^{12,13)} 室内でも揮散したベンゼンの吸入暴露が予想されるなど,¹³⁾ これら低沸点炭化水素による長期的な健康影響が懸念される。そこで, 室内空気や大

気中の低沸点炭化水素濃度を長期間にわたり把握するための調査が必要と考えられる。

空気中の低沸点炭化水素濃度の測定方法として, ステンレススチール缶等に採取した試料を低温濃縮後, ガスクロマトグラフ (GC) に導入して定量する方法や,^{14,15)} Tenax GC 等の多孔質高分子吸着剤で濃縮捕集後, 加熱脱着により GC に導入して定量する方法が報告されている。^{6,7,16-18)} 長期的な健康影響を念頭において低沸点炭化水素濃度を測定する場合, 24 時間程度の平均濃度が測定できる方法が望まれる。しかし, これらの方法では長時間の試料捕集ができないことから, 長期的な濃度レベルを把握するためには多数回の測定が必要なため, 装置や労力

の点で問題があった。

これに対して、捕集剤として活性炭を用い、溶媒抽出後、GCで定量する方法は、^{3-5,19)} 数時間—24時間程度の長時間の平均濃度を簡便に把握できる利点があり、作業環境における濃度測定方法の一法として汎用されている。²⁰⁾ しかし、この方法を一般室内空気や大気中の微量の低沸点炭化水素濃度測定に適用するには、活性炭の品質や湿度の影響による捕集率の低下等の問題が指摘されていた。²¹⁾

そこで、室内空気や大気中の低沸点炭化水素濃度の24時間の平均濃度を測定するために、捕集剤の選定を含む検討を行ったところ、吸湿剤として過塩素酸マグネシウムを用いてカーボモレキュラーシーブの一種である Carbosieve S-III で捕集し、二硫化炭素で超音波抽出後、GCで定量することにより、簡便に精度よく測定できたので報告する。対象とした低沸点炭化水素は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、クメン、*o*-エチルトルエン、*m*-エチルトルエン、*p*-エチルトルエン、メシチレン、オクタン及びノナンの13化合物である。

実験方法

1. 装置及び試薬 捕集用ポンプは日成産業製バイプロエアーポンプ NS-S2 を、積算流量計は品川製作所製 DC-2 を、超音波発振器は神明台工業製 UO 600 FX を、GC は島津製作所製 GC-7 AG {水素炎イオン化検出器 (FID) 付} を、データ処理装置は島津製作所製 C-R 1 B を使用した。

捕集剤 Carbosieve G, S-II, S-III 及びセプタム付サンプル瓶 (容量 3.7 ml) はスペルコから入手した。過塩素酸マグネシウムは和光純薬工業製元素分析用をその他の試薬は和光純薬工業製残留農薬試験用又は特級品を使用した。

2. 除湿管 内径 15 mm、長さ 200 mm (片端は内径 5 mm、長さ 50 mm) のガラス管に過塩素酸マグネシウムを 70 g 充填し、両端を石英ウールで押さえ、使用時までシリコン栓又はガラス栓で密栓し、精製活性炭を入れたデシケーター中で保存した。²²⁾

3. 捕集管 内径 2.6 mm のガラス管に捕集剤として Carbosieve S-III 400 mg を 200 mg ずつ 2 層に充填し、両端及び捕集剤の間を石英ウールで押さえ、窒素ガスを 0.1 l/min の流量で流しながら、280°C で約 48 時間コンディショニングして不純物を除去した後、アルミ箔で覆い捕集管とした。両端をシリコン栓で密栓し、精製活性炭を入れたデシ

ケーター中で保存した。

4. 捕集及び定量方法 捕集管に、空気を 0.5 l/min で 24 時間吸引する (Fig. 1)。セプタム付サンプル瓶に二硫化炭素 1 ml を入れ、これに捕集管内の捕集剤を移し、直ちにキャップをする。5 分間超音波を照射後、その一部を GC に注入し、絶対検量線法により低沸点炭化水素を定量する。定量は捕集剤の各層を別々に行い、捕集率を確認する。GC 分析条件を以下に示す。カラム：5%SP-1200 と 1.75% Bentone 34 で被覆した Chromosorb W (AW-DMCS, 60—80 メッシュ) を、長さ 2 m、内径 3 mm のガラス管に充填したもの、カラム温度：90°C、注入口及び検出器温度：120°C、検出器：FID、キャリアガス：窒素 40 ml/min。

5. 破過容量の推定 外挿法により常温付近における破過容量を推定した。²³⁻²⁸⁾ すなわち、捕集剤 400 mg を充填した内径 2.6 mm のガラスカラムを用いて、Carbosieve G では 200°C—230°C, Carbosieve S-II では 190°C—240°C, Carbosieve S-III では 200°C—260°C において、各々、保持容量 (V_R , 1) 及び半値幅 ($W_{1/2}$, 1) を測定した。そして、破過容量 (V_B , 1; $V_B = V_R - W_{1/2}$) の対数値と測定温度 (T , K) の逆数との間の一次回帰式を求め、式から常温付近における破過容量を外挿により推定した。

結果と考察

1. 破過容量の推定

活性炭は捕集剤として使用例が多いが、^{3,19,29)} そ

Fig. 1. Apparatus for Sampling Volatile Hydrocarbons in Air

A: magnesium perchlorate, B: collection tube, C: buffer, D: pump, E: gas meter.

の性質が原料，含有灰分，製造プロセスにおける処理条件等により影響されるため，³⁰⁾ ロットによる表面積や細孔構造のばらつきが低沸点炭化水素の捕集や脱離に大きく影響する可能性があり，また，不純物を多く含むため調製が容易でないなどの点が憂慮される。^{31,32)} そこで，捕集剤として，これらの問題が少なくと考えられる3種のカーボモレキュラーシーブ，Carbosieve G, S-II及びS-IIIについて検討した。まず，各捕集剤の捕集能力を評価するために，ベンゼンの破過容量を推定した。その結果，ベンゼンについて， V_B の対数値と T の逆数との間には，Carbosieve Gでは

$$\log V_B = 4.24 \times 10^3 \times (1/T) - 7.91 \quad (1)$$

($r=0.999$)，Carbosieve S-IIでは

$$\log V_B = 4.31 \times 10^3 \times (1/T) - 7.99 \quad (2)$$

($r=0.999$)，また，Carbosieve S-IIIでは

$$\log V_B = 6.51 \times 10^3 \times (1/T) - 12.11 \quad (3)$$

($r=0.996$)の関係式を得た。(1)–(3)式から，10–30°Cにおける破過容量を外挿により推定した(Table I)。検討した3捕集剤のうち，Carbosieve S-IIIにおけるベンゼン破過容量が最も大きいことがわかった。Carbosieve S-IIIは，炭素数が2程度の炭

化水素の捕集に用いられるが，検討した3種の中で水の吸着性が最も小さいとされている。³³⁾ そこで，捕集剤にはCarbosieve S-IIIを用いることとした。

なお，同一の吸着剤においては，沸点が高く，分子量の大きい化合物ほど破過容量が大きいと考えられる。^{18,25)} 本報で対象としたベンゼン以外の化合物は，いずれもベンゼンと比較してこれらの条件に適合することから，その破過容量はベンゼンより大きいと推定される。また，外挿法で求めた V_B の推定値は必ずしも正確でない場合があるという報告や，²⁴⁾ 共存物質の存在やその濃度により V_B が減少する場合があると報告されている。^{21,26)} そこで，試料の捕集には，1本のガラス管に400 mgのCarbosieve S-IIIを200 mgずつ2層に充填し，捕集後，各々を別に分析することにより捕集率を確認することとした。

2. 抽出率

Wathneは活性炭からのベンゼン等の抽出に30分を要したと報告していることから，³⁾ 抽出時間を短縮するために，超音波抽出を試みた。すなわち，低沸点炭化水素をCarbosieve S-III 200 mgに添加し，二硫化炭素1 mlで抽出した。その結果，Table IIに示すように，5分間の超音波照射で良好に回収できることがわかった。

3. 吸引流量の検討

V_B は試料空気の吸引流量の増加により減少することが報告されている。²⁷⁾ そこで，捕集管の先端にベンゼンを添加し，25°Cにおいて乾燥空気を0.2–0.7 l/minで24時間通気後，捕集率を求めた。その結果，0.5 l/min以下では捕集率は98–92%と良好であったのに対し，0.6 l/minでは88%，また，0.7 l/minでは82%と減少した。したがって，吸引流量は0.5 l/minとした。

4. 吸湿剤の選定

高温多湿時における試料採取時には，特に湿度による捕集管の捕集率の低下が報告されていることか

TABLE I. Estimated Breakthrough Volume of Benzene

Adsorbent	log{breakthrough volume (m ³)} ^{a)}		
	10°C	20°C	30°C
Carbosieve G	4.07	3.56	3.08
Carbosieve S-II	4.24	3.69	3.21
Carbosieve S-III	7.89	7.09	6.36

a) A 2.6mm (i. d.) × 50cm (length) glass tube packed with 400mg of an adsorbent (60/80mesh) supported by small plugs of quarts wool was used for estimating the breakthrough volume of benzene by the extrapolation method.^{23–28)}

TABLE II. Desorption Efficiencies from Carbosieve S-III

	Desorption efficiency ^{a)} (%)		Desorption efficiency ^{a)} (%)
Benzene	98.4 ± 1.60	<i>p</i> -Xylene	94.7 ± 0.94
Octane	95.3 ± 1.83	Cumene	96.6 ± 2.47
Toluene	96.0 ± 1.81	<i>o</i> -Ethyltoluene	91.6 ± 3.69
Nonane	95.5 ± 2.59	<i>m</i> -Ethyltoluene	92.2 ± 2.19
Ethylbenzene	96.6 ± 1.76	<i>p</i> -Ethyltoluene	92.6 ± 2.22
<i>o</i> -Xylene	90.2 ± 1.48	Mesitylene	93.3 ± 2.61
<i>m</i> -Xylene	95.2 ± 1.23		

a) Mean ± standard deviation ($n=5$).

TABLE III. Effect of Magnesium Perchlorate on Collection Efficiencies

$T^a(^{\circ}\text{C})$		H^b (%)	M^c (g)	Collection efficiency (%)					
Max	Mean			Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene
36	30	60	0	51	86	87	82	76	80
			70	92	98	98	97	96	97
34	28	78	0	63	100	92	89	98	90
			70	96	99	99	97	100	98
33	28	68	0	61	94	100	96	98	100
			70	95	99	100	100	99	100
29	26	84	0	47	98	92	93	94	94
			70	94	100	99	99	100	100
31	26	52	0	86	100	97	100	100	93
			70	97	99	100	100	100	100
33	32	90	0	32	78	81	83	79	84
			70	93	97	97	98	98	98

a) Air temperature. b) Mean of relative humidity. c) Weight of magnesium perchlorate.

TABLE IV. Recoveries from Carbosieve S-III Collection Tube

	Added (μg)	Content ^{a)} (μg)	Found (μg)	Recovery ^{b)} (%)	R. S. D. ^{c)} (%)
Benzene	188	1.59	179	94.4	3.74
	1.88	1.06	2.80	92.6	7.48
Octane	163	<0.11	155	95.0	3.54
	1.63	<0.11	1.53	93.9	6.27
Toluene	186	2.13	178	94.6	3.36
	1.89	1.41	3.17	93.1	5.04
Nonane	154	<0.09	146	94.8	2.66
	1.54	<0.09	1.46	94.8	6.23
Ethylbenzene	186	0.38	178	95.5	4.69
	1.86	0.28	2.02	93.5	6.04
<i>o</i> -Xylene	186	0.27	170	91.3	3.22
	1.86	0.11	1.88	95.2	7.26
<i>m</i> -Xylene	192	0.83	190	98.5	5.60
	1.92	0.30	2.18	97.9	6.07
<i>p</i> -Xylene	183	0.32	169	92.2	2.24
	1.83	0.12	1.84	94.0	6.19
Cumene	185	<0.23	173	93.5	3.55
	1.85	<0.23	1.76	95.1	7.09
<i>o</i> -Ethyltoluene	189	<0.19	180	95.2	3.05
	1.89	<0.19	1.77	93.7	6.66
<i>m</i> -Ethyltoluene	186	<0.23	170	91.4	5.09
	1.86	<0.23	1.74	93.5	7.11
<i>p</i> -Ethyltoluene	184	<0.18	175	95.1	3.38
	1.84	<0.18	1.74	94.6	6.13
Mesitylene	185	<0.23	179	96.8	4.31
	1.85	<0.23	1.76	95.1	7.04

a) Content in sampled air ($n=3$). b) $(\text{Found}-\text{Content})/\text{Added} \times 100$ ($n=5$). c) Relative standard deviation.

ら、^{21,28,31)} 吸湿剤が必要な場合が考えられた。活性炭等による大気中の低沸点有機塩素化合物の捕集の際に、吸湿剤として炭酸カリウム³¹⁾や過塩素酸マグネ

シウム²⁸⁾が使用されており、いずれも、通気量 1000 l あたり最大で 100 g 程度必要であると報告されている。0.5 l/min の流量で 24 時間採取した場合、通

TABLE V. Analytical Results for Volatile Hydrocarbons in Air

Sample site	T^a (°C)	H^b (%)	Concentartion (ppb)							n
			Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene		
Indoor										
Lab. 1	22	64	990 (98)	5.9 (100)	2.1 (100)	2.0 (100)	5.5 (100)	1.1 (100)		11
Lab. 2	24	50	230 (97)	5.7 (100)	3.3 (100)	1.5 (100)	5.1 (100)	1.1 (100)		3
Lab. 3	22	72	64 (96)	9.0 (99)	0.51 (100)	0.47 (100)	0.92 (100)	0.43 (100)		2
Home 1	21	82	30 (97)	43 (100)	4.8 (100)	4.5 (100)	11 (100)	3.9 (100)		2
Home 2	24	78	4.9 (96)	19 (100)	4.3 (100)	2.3 (100)	19 (100)	2.9 (100)		1
Home 3	27	81	3.0 (96)	3.7 (100)	0.19 (100)	0.16 (100)	0.25 (100)	0.16 (100)		1
Outdoor										
Site 1	15	73	2.3 (95)	3.0 (99)	0.46 (99)	0.42 (100)	0.98 (100)	0.44 (100)		8
Site 2	27	69	1.1 (92)	1.3 (99)	0.26 (100)	0.20 (100)	0.43 (100)	0.21 (100)		8
Site 3	8	79	1.3 (96)	2.0 (100)	0.31 (100)	0.24 (100)	0.51 (100)	0.21 (100)		8

$a)$ Means of air temperature. $b)$ Means of relative humidity.
Parenthesis: percental collection efficiency.

気量は 720 l となるので、過塩素酸マグネシウムを 70 g 使用して、大気中の低沸点炭化水素の測定を試みた。その結果、Table III に示すように、吸湿剤の使用が必要な場合が認められ、しかも、過塩素酸マグネシウム 70 g を使用すれば十分であることがわかった。

5. 添加回収

吸湿管の先端の石英ウールに既知量の低沸点炭化水素を二硫化炭素溶液として添加したものと無添加の吸湿管を用いて、測定方法にしたがって空気を吸引後、定量し、回収率を調べた。その結果、いずれの化合物も 2 段目の捕集剤からはほとんど検出されず、1 段目の捕集剤で良好に捕集、回収されることがわかった (Table IV)。

本法による定量下限値はベンゼンでは 0.03 ppb, トルエンでは 0.05 ppb, エチルベンゼンでは 0.07 ppb, *o*-キシレンでは 0.10 ppb, *m*-キシレンでは 0.09 ppb, *p*-キシレンでは 0.08 ppb, クメンでは 0.16 ppb, *o*-エチルトルエンでは 0.13 ppb, *m*-エチルトルエンとメシチレンでは 0.16 ppb, *p*-エチルトルエンでは 0.12 ppb, オクタンでは 0.04 ppb, また、ノナンでは 0.06 ppb であった。なお、本法における空試験値は、いずれの化合物も定量下限値未満であった。

6. 室内空気及び環境大気への適用

実験室及び一般家庭の室内空気、並びに環境大気中の低沸点炭化水素を測定した。対象とした 13 化合物のうち、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*o*-, *m*-及び *p*-キシレンが検出された (Table V) ほか、*o*-, *m*-, *p*-エチルトルエンやメシチレンが微量

Fig. 2. Typical Gas Chromatograms of Volatile Hydrocarbons

(A) standard, (B) sample, a: benzene, b: octane, c: toluene, d: nonane, e: ethylbenzene, f: *p*-xylene, g: *m*-xylene, h: *o*-xylene, i: cumene, j: *p*-ethyltoluene, k: *m*-ethyltoluene, l: *o*-ethyltoluene, m: mesitylene.

GC conditions, column: a 2 m long by 3 mm i.d. glass packed with 5% SP-1200 and 1.75% Bentone 34 on Chromosorb W AW-DMCS 60/80 mesh, column temperature: 90 °C, injection and detector temperature: 120 °C, carrier gas: N₂, 40 ml/min, detector: FID.

ながら検出された。また、捕集率は 92—100% と良好であった。ガスクロマトグラム例を Fig. 2 に示す。いずれの化合物も特に妨害もなく良好に定量できた。

引用文献

- 1) V.R. Roe, M.L. Lacy, J.D. Stuart, G.A. Robbins, *Anal. Chem.*, **61**, 2584 (1989).
- 2) 若松伸司, 鶴野伊津志, R.A. Wadden, 国立公害研究所報告, **61**, 7 (1984).
- 3) B.M. Wathne, *Atmos. Environ.*, **17**, 1713 (1983).
- 4) P.J. Liroy, J.M. Daisey, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **33**, 649 (1983).
- 5) K.K. Fung, B.J. Wright, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 819 (1986).
- 6) 田中敏之, 大気汚染学会誌, **21**, 305 (1986); *idem.*, **26**, 340 (1991).
- 7) 田中敏之, 今井 隆, 小林 悟, 日化, **1990**, 312.
- 8) A.T. Hodgson, J.M. Daisey, R.A. Grot, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1461 (1991).
- 9) 田中敏之, 公害, **19**, 121 (1984).
- 10) 労働省, 告示第 79 号 (1988).
- 11) Occupation Safety and Health Administration, "Federal Resistor, Occupational Exposure to Benzene," 1987.
- 12) 大野浩之, 青山大器, 衛生化学, **36**, 143 (1990).
- 13) 五十嵐良明, 鹿庭正昭, 小嶋茂雄, 中村晃忠, 衛生化学, **36**, 516 (1990).
- 14) 浅井勝一, 後藤正志, 渡辺 伸, 石井大道, 分析化学, **38**, 218 (1989).
- 15) W.A. McClenny, J.D. Pleil, G.F. Evans, K.D. Oliver, M.W. Holdren, W.T. Winberry, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1308 (1991).
- 16) K. Kawata, I. Kifune, *Eisei Kagaku*, **37**, 281 (1991).
- 17) Y. Yokouchi, Y. Ambe, T. Maeda, *Anal. Sci.*, **2**, 571 (1986).
- 18) 川田邦明, 植村達夫, 貴船育英, 富永泰子, 及川紀久雄, 分析化学, **31**, 453 (1982).
- 19) K. Grob, G. Grob, *J. Chromatogr.*, **62**, 1 (1971).
- 20) Supelco, "GC/HPLC Bulletin", 769D, 1985.
- 21) D. Tourres, Y. Matyjasik, *Analisis*, **15**, 540 (1987).
- 22) 川田邦明, 村山 等, 北嶋永一, 森山 登, 漆山佳雄, 衛生化学, **36**, 491 (1990).
- 23) E.D. Pellizzari, J.E. Bunch, R.E. Berkley, J. McRae, *Anal. Lett.*, **9**, 45 (1976).
- 24) T. Tanaka, *J. Chromatogr.*, **153**, 7 (1978).
- 25) R.H. Brown, C.J. Purnell, *J. Chromatogr.*, **178**, 79 (1978).
- 26) G. Berton, F. Bruner, A. Liberti, C. Perrino, *J. Chromatogr.*, **203**, 263 (1981).
- 27) S. Seshadri, J.W. Bozelli, *Chemosphere*, **12**, 809 (1983).
- 28) 長谷川敦子, 矢島 巖, 分析化学, **40**, 489 (1991).
- 29) C.R. Spielman, K.D. Blehm, R.M. Buchan, R.N. Hagar, *Appl. Ind. Hyg.*, **2**, 66 (1987).
- 30) 柳井 弘, "吸着工学要論," 共立出版, 東京, 1977, pp.128—149.
- 31) 川又克也, 浦野紘平, 日化, **1987**, 1746.
- 32) 馬場謙三, 山下俊郎, 下原健一, 田畑哲一, 重森伸康, "化学物質の分解性スクリーニング等に関する調査研究 (III)," 日本公衆衛生協会, 東京, 1980, pp.55—74.
- 33) Supelco, "International Catalog," 28, 1990, p.260.