

有機ハロゲン化合物への濃度値付けについて

概要

ポストカラム反応装置を用いて有機ハロゲン化合物を定量するためには、反応炉にて完全酸化を行う必要があります。本データシートではポストカラム反応装置を用いた有機ハロゲン化合物の完全酸化について紹介いたします。また例として、トルエンを基準物質とした揮発性有機化合物(VOC)23種への一斉定量方法(一対多型の定量法)についても紹介いたします。

分析条件

キャリアーガス	He: 2.0 mL/min (流量制御はマスフローコントローラ Z500 を使用)
カラム	試験用混合液 A および試験用混合液 B BPX-VOLATILES: 長さ:60 m × 内径:0.53 mm, 膜厚:3.0 μm 試験用混合液 C DB-5: 長さ:30 m × 内径:0.53 mm, 膜厚:1.5 μm
オープン温度条件	試験用混合液 A 30 °C (40 min) → 2 °C /min → 50 °C → 5 °C /min → 60 °C (18 min) → 5 °C /min → 90 °C (15 min) → 3 °C /min → 120 °C → 5 °C /min → 220 °C 試験用混合液 B 30 °C (90 min) → 5 °C /min → 60 °C (40 min) → 2 °C /min → 200 °C (5 min) 試験用混合液 C 40 °C (60 min) → 2 °C /min → 100 °C → 30 °C /min → 240 °C (5 min)
反応炉	触媒部: 600 °C、バルブ部: 170 °C 反応炉の温度による酸化反応の進行確認では、400 °C、500 °C、 600 °C 酸化用空気: 1.0 mL/min, 還元用水素: 5.0 mL/min

試料

- 試験用混合液 A: 有機塩素化合物(ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン)およびトルエンを各 2460 mg/kg 含むメタノール溶液
- 試験用混合液 B: VOC23 種を各 1000 mg/L 含むメタノール溶液
- 試験用混合液 C: 臭素を含む化合物 (ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、トリブロモメタン)およびトルエンを各 1260 mg/kg 含むメタノール溶液

結果

有機ハロゲン化合物を正確に定量するためには、酸化反応を完全に進行させる必要があります。完全に酸化反応が進行すると、有機ハロゲン化合物に含まれる炭素は二酸化炭素(CO₂)となり、水素炎イオン化検出器(FID)では応答しないため、クロマトグラム上にピークは検出されません。しかし完全に酸化反応が進行しない場合、FIDにはCO₂以外に酸化反応の残りの化合物も導入されるためFIDの感度が一定にならず、正確な定量が困難になります。そこで、5種類の有機塩素化合物を含む試験用混合液Aを反応炉の酸化モードを用いて、反応炉の温度による酸化反応の進行を確認しました。反応炉の触媒温度は400℃、500℃、600℃の3点でそれぞれのクロマトグラムをFig. 1、2、3に示します。

触媒温度が400℃の時(Fig. 1)は、トルエン以外のジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンすべてのピークが検出されています。すなわち、400℃では有機塩素化合物は酸化反応が十分に進行していません。触媒温度が500℃の時(Fig. 2)も同様に、テトラクロロエチレンのピークが検出されていることから、酸化反応が十分に進行していません。触媒温度が600℃の場合(Fig. 3)は、クロマトグラム上にピークが検出されていないことから完全に酸化反応が進行していることを確認できます。このことから、有機塩素化合物を完全に酸化するためには、触媒部分の温度を600℃にする必要があります。

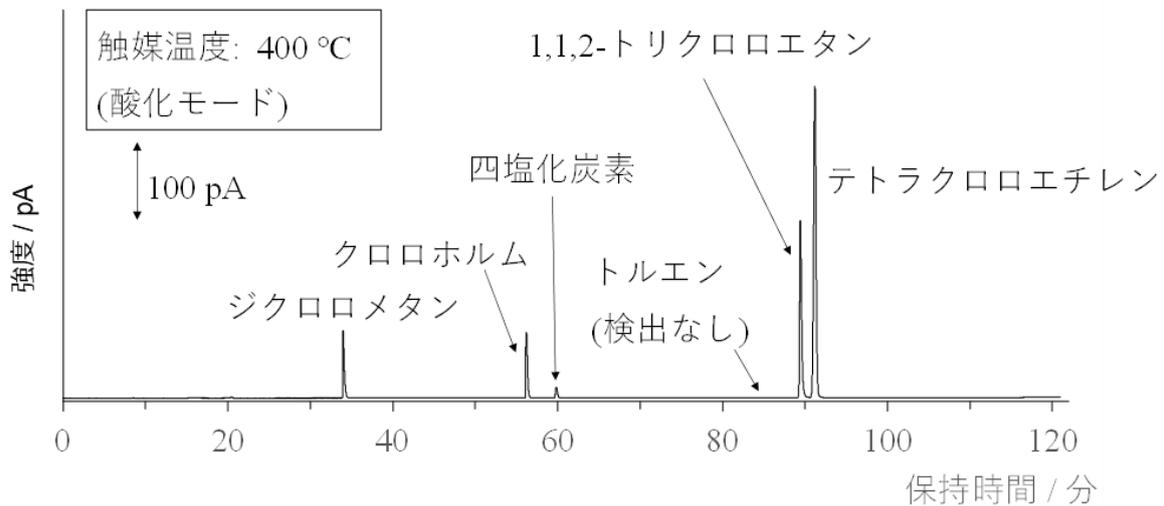


Fig. 1 反応炉触媒温度 400℃のクロマトグラム

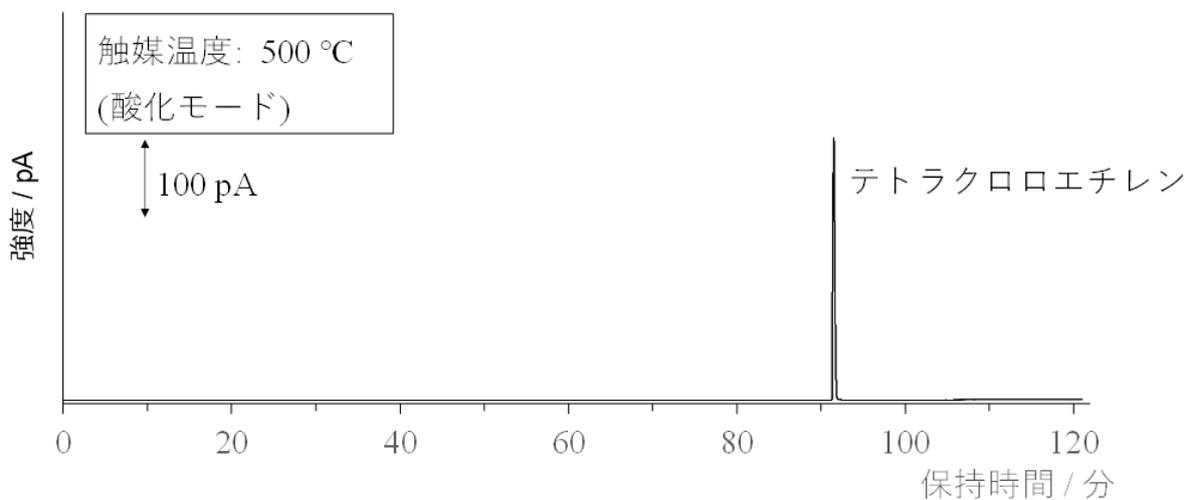


Fig. 2 反応炉触媒温度 500℃のクロマトグラム

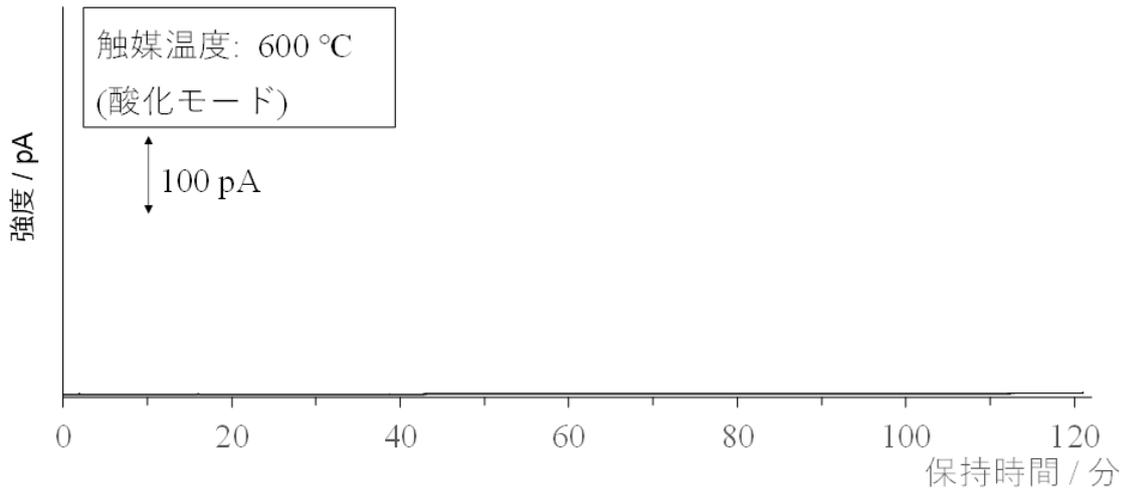


Fig. 3 反応炉触媒温度 600 °Cのクロマトグラム

続いて試験用混合液Bを反応炉の酸化・還元モードを用いて、測定を行いました。測定により得られたクロマトグラムを Fig. 4 に示します。クロマトグラム上の数字は Table 1 に示す番号とリンクしており、それぞれの化合物のピークを示しています。

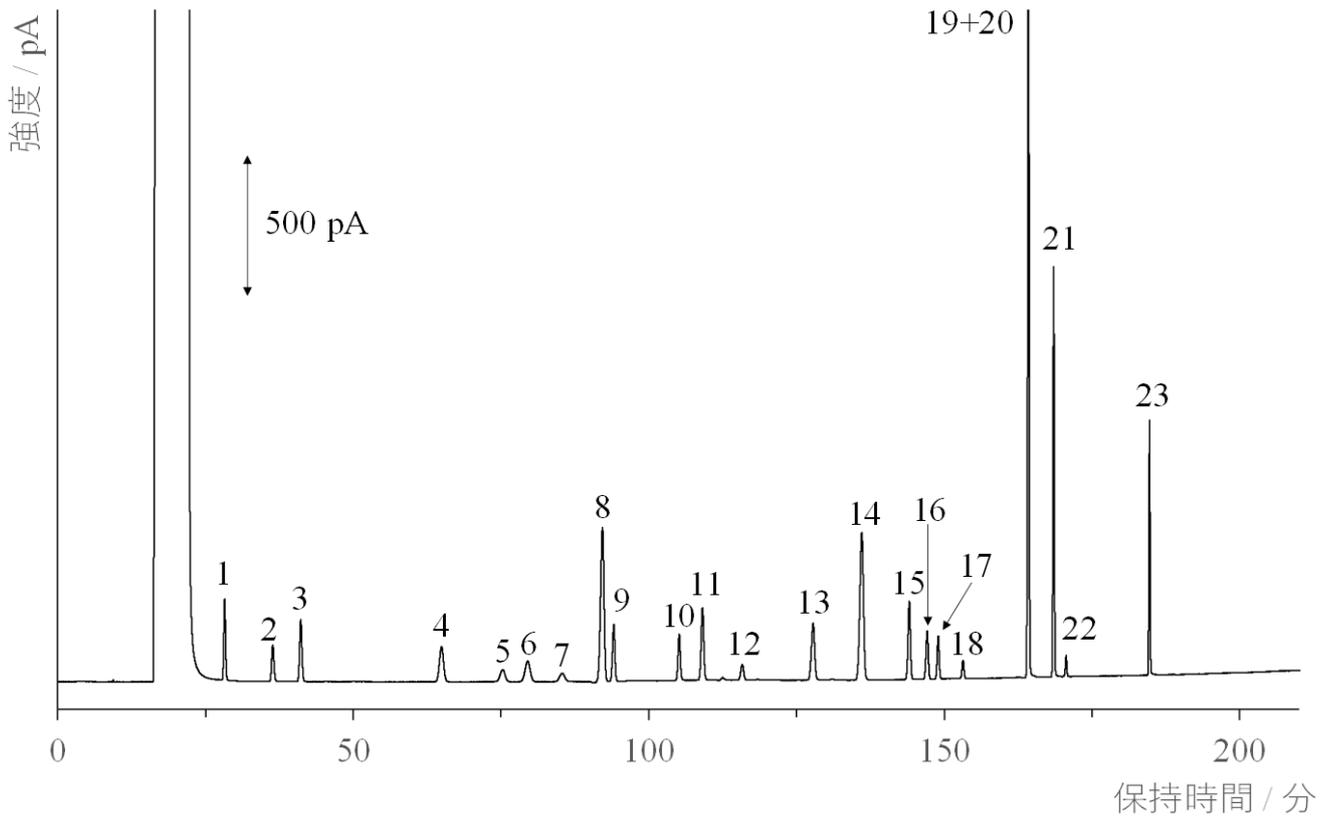


Fig. 4 試験用混合液Bのクロマトグラム

Fig. 4 のクロマトグラムより、下記の式を用いて各成分の濃度を算出しました。

$$C_{ana} = \frac{A_{ana}}{A_r} \times \frac{M_{ana}}{M_r} \times \frac{N_r}{N_{ana}} \times C_r$$

A_{ana} : Peak area of each material
 A_r : Peak area of reference material
 M_{ana} : Molar mass of each material
 M_r : Molar mass of reference material
 N_{ana} : Number of carbon atoms each material
 N_r : Number of carbon atoms reference material
 C_r : Concentration of reference material

C は濃度、A は面積値、M はモル質量、N は炭素数、下付き文字の r は基準物質、ana は濃度値付け対象成分を示しています。計算により算出された濃度を Table 1 に示します。

Table 1 標準物質の濃度と定量値の比較

ピーク 番号	物質名	標準物質の濃度		ポストカラム反応 GC		偏差 %
		濃度 mg/L	不確かさ mg/L	濃度 mg/L	標準偏差 mg/L	
1	1,1-ジクロロエチレン	1018	17	1000	5	-1.8
2	ジクロロメタン	1006	11	1003	10	-0.3
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	1007	13	1002	2	-0.5
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	1005	10	1002	3	-0.3
5	クロロホルム	1010	8	1015	4	0.5
6	1,1,1-トリクロロエタン	1028	9	1029	9	0.1
7	四塩化炭素	1008	9	1005	15	-0.3
8	ベンゼン	1007	9	996	7	-1.1
9	1,2-ジクロロエタン	1003	8	981	13	-2.2
10	トリクロロエチレン	1006	8	1002	3	-0.4
11	1,2-ジクロロプロパン	1000	7	1000	4	0.0
12	ブロモジクロロメタン	1002	8	1101	7	9.9
13	cis-1,2-ジクロロプロペン	1009	34	994	5	-1.5
14	トルエン(基準)	1004	8	1004	-	-
15	trans-1,2-ジクロロプロペン	1012	47	995	2	-1.7
16	1,1,2-トリクロロエタン	1002	11	1020	2	1.8
17	テトラクロロエチレン	1005	9	999	7	-0.6
18	ジブロモクロロメタン	1005	8	1168	10	16.2
19+20	p-キシレン+m-キシレン	2010	15	2001	5	-0.4
21	o-キシレン	1006	7	1003	3	-0.3
22	トリブロモメタン	1019	10	1230	20	20.7
23	1,4-ジクロロベンゼン	1005	8	998	3	-0.7

トルエンを基準物質としたときの定量値と標準物質の濃度を比較すると、炭化水素化合物および有機塩素化合物は 3 %以内の偏差で一致しました。一方、臭素を含む 3 物質(ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、トリブロモメタン)は 10 %以上の偏差となりました。この原因は、反応炉に導入されたカラムの先端部分の液相(シアノ基)と臭素を含む化合物が反応したためと考えられます。

確認のために液相の異なるカラムを用いて、試験用混合液 C にて評価を行いました。得られた定量値を Table 2 に示します。

Table 2 試験用混合液 C の調製濃度と定量値の比較

物質名	質量比混合法		ポストカラム反応 GC		偏差 %
	調製濃度 mg/kg	不確かさ mg/kg	濃度 mg/kg	標準偏差 mg/kg	
ブロモジクロロメタン	1256	23	1283	11	2.2
ジブロモクロロメタン	1253	60	1270	18	1.4
トリブロモメタン	1261	22	1255	9	-0.5

Table 1 の結果と比較して、臭素を含む 3 物質の定量値も調製値と 3 %以内の偏差で一致しました。

これらのことから、ポストカラム反応装置の触媒温度部分を 600 °C にすることで、有機ハロゲン化合物の濃度に対して実用的な正確さで値付けができることを確認しました。