

土壌中のTPHの分析のご紹介（その2）

Introduction of TPH analysis method in soil Part 2

GCアプリケーションニュースG247「土壌中のTPHの分析のご紹介（その1）」では、環境省が平成18年6月に「油汚染対策ガイドライン」、「鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方」第二編 技術的資料 第二部 専門編 第1章 状況把握調査¹⁾の中で記載している「GC-FID法によるTPH試験法」（以下ガイドライン法と表記）のうち、0.53 mmのワイド

ボアカラムを用いたオンカラム法における土壌中のTPH分析についてご紹介しました。

本アプリケーションニュースでは、同じくガイドライン法として挙げられている内径0.32 mmのキャピラリカラムを用いたスプリットレス法（カラム温度35 からの昇温分析）で分析した例をご紹介します。

M.Asakawa

TPH定量範囲の決定

Elution Range of TPH

ガイドライン法ではTPHの定量範囲をn-C₆H₁₄およびn-C₄₄H₉₀を含む標準溶液で決定します。

定量範囲は、「n-C₆H₁₄のピーク立ち上がりの0.1分前（開始保持時間 RT-C₆）」から「n-C₄₄H₉₀のピーク溶出終了の0.1分後（終了保持時間 RT-C₄₄）」までです。

Fig.1, 2に定量範囲決定用のパラフィン混合試料のクロマトグラムを示しました。

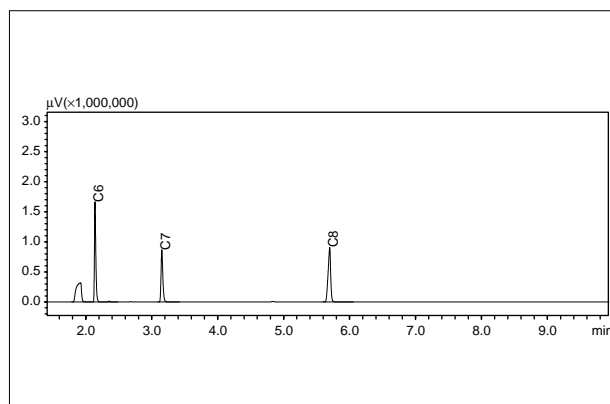


Fig.1 n-C₆H₁₄ ~ n-C₈H₁₈標準溶液のクロマトグラム
Chromatogram of standard solution(n-C₆H₁₄~n-C₈H₁₈)

TPH定量のための検量線

Calibration of TPH

ガイドライン法ではTPHの定量のための検量線用標準試料はASTM標準軽油とされています。ASTM標準軽油をCS₂で希釈調製しました。標準溶液および土壌抽出溶液ともにGCに1 μL注入しました。各クロマトグラムはCS₂（溶媒）のみを測定したクロマトグラムを差し引きするようになっています。検量線は試料濃度に応じて高濃度用（250 ~ 10000 mg/L）、もしくは低濃度用（50 ~ 1000 mg/L）を作成し定量に用います。Fig.3に1000 mg/L標準軽油のクロマトグラムを示しました。ASTM標準軽油250 ~ 10000 mg/Lの検量線をFig.4に示しました。

ガイドライン法では、土壌抽出液中のTPHの定量は、先の標準軽油の検量線を用いて行います。土壌中のTPH抽出法の流れをFig.5に示しました。模擬汚染土壌試料（軽油を添加した土壌）抽出溶液AのクロマトグラムをFig.6に示しました。

定量値は炭素範囲n-C₆H₁₄ ~ n-C₄₄H₉₀の結果であることを明記することとなっています。

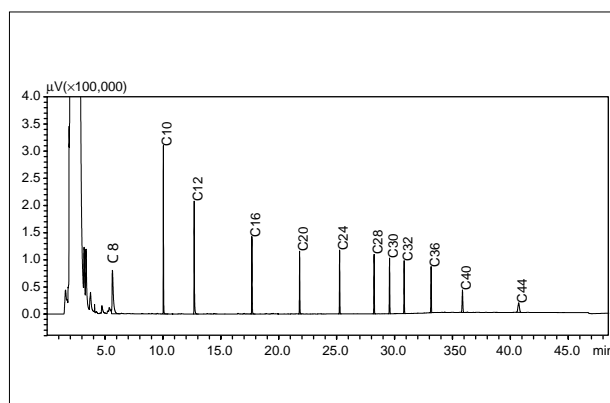


Fig.2 n-C₈H₁₈ ~ n-C₄₄H₉₀標準溶液のクロマトグラム
Chromatogram of standard solution(n-C₁₂H₃₀~n-C₄₄H₉₀)

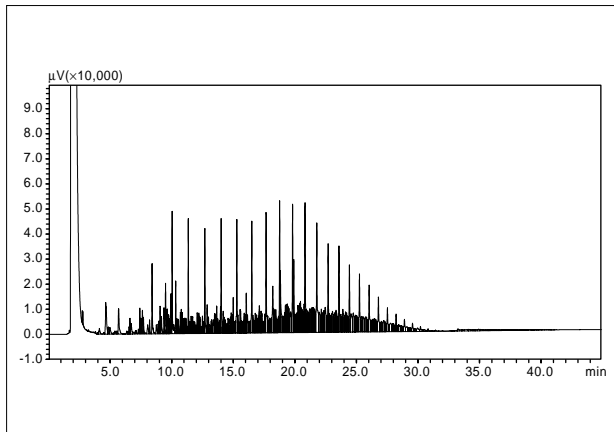


Fig.3 ASTM標準軽油 (1000 µg/mL) のクロマトグラム
Chromatogram of standard light oil (1000 µg/mL)

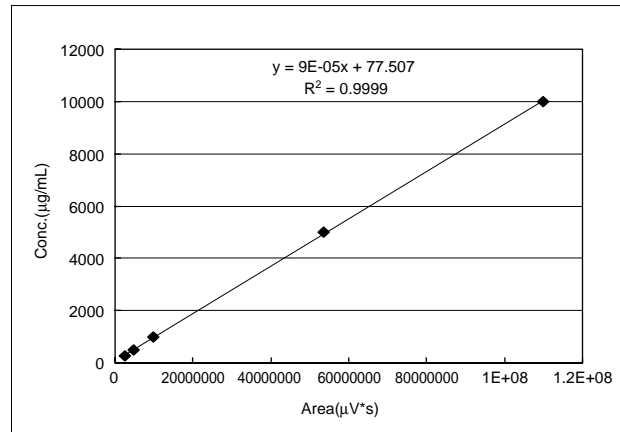


Fig.4 ASTM標準軽油の検量線 (250 ~ 10000 µg/mL)
Calibration curve of ASTM standard light oil

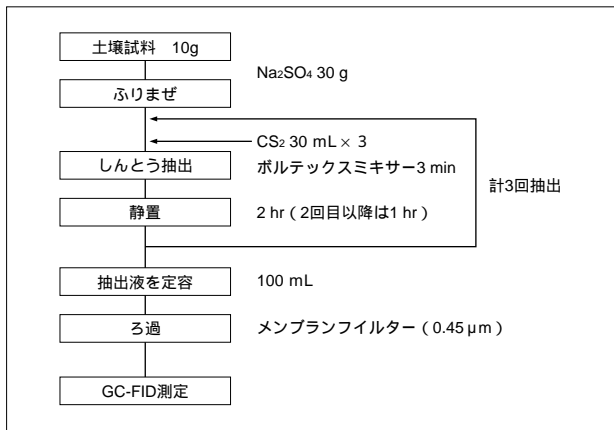


Fig.5 土壌からのTPH抽出操作
Extraction method of TPH from soil

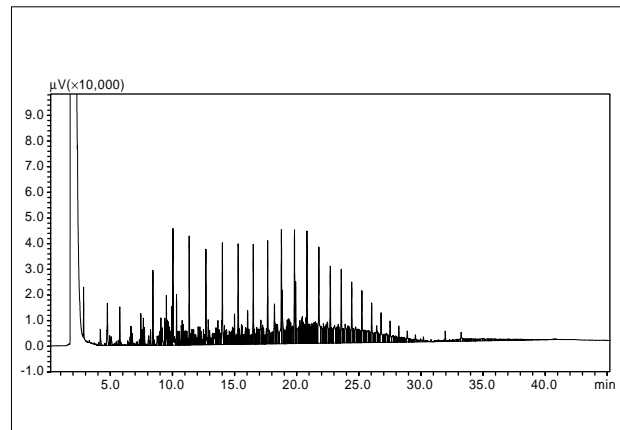


Fig.6 模擬汚染土抽出液のクロマトグラム
Chromatogram of the extract of soil spiked with light oil

また、ガイドライン法のTPHの定量法の注釈には「ガソリンの炭素範囲」、「軽油の炭素範囲」、「残油の炭素範囲」の濃度計算方法の解説が記載されています。基準のパラフィン溶出時間をもとに、クロマトグラムの面積値を分割して面積計算をすると記されています。

ガソリンの炭素範囲、軽油の炭素範囲、残油の炭素範囲に分けられ、それぞれの溶出範囲は

ガソリンの炭素範囲 (C₆ ~ C₁₂): n-C₆H₁₄のピークの立ち上がり0.1分前からC₁₂H₂₆の保持時間まで

軽油の炭素範囲 (C₁₂ ~ C₂₈): n-C₁₂H₂₆の保持時間からC₂₈H₅₈の保持時間まで

残油の炭素範囲 (C₂₈ ~ C₄₄) はn-C₂₈H₅₈の保持時間からn-C₄₄H₉₀ピークの溶出終了後0.1分まで

とされており、各炭素範囲のピーク総面積を求めて算出します。

ガイドライン法には「上記の方法で各炭素範囲の面積値の合算を求める」ことまでは記載されていますが、その後の計算方法まで言及されていません。

各炭素範囲、およびTPHの定量方法の一例を以下に示します。

1. ASTM標準軽油を用いてRT-C₆ ~ RT-C₄₄画分の総面積値をもとに検量線作成し、感度補正係数 (F : 1面積あたりの標準軽油濃度) を算出
 2. そのFを抽出試料のガソリン画分 (C₆ ~ C₁₂), 軽油画分 (C₁₂ ~ C₂₈), 残油画分 (C₂₈ ~ C₄₄) の面積値に乗じて各範囲の濃度を算出
 3. 各画分の濃度を合算し、TPH量を算出
- 詳細な操作、条件は環境省のHP¹⁾をご参照ください。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Model	: GC-2010AF/AOC (FID), GC-solution
Column	: Rtx-5 MS 30 m × 0.32 mm I.D. df=0.25 µm (Restek)
Det	: FID
Column Temp.	: 35 °C (5min) -10 °C/min-320 °C (10 min)
Carrier Gas	: He 62.2 kPa (5 min) - 2.72 kPa/min - 75.8 kPa - 30.3 kPa/min - 136.4 kPa - 4.29 kPa/min - 228.7 kPa (10 min) (2 mL (10 min) - 1 mL/min - 4mL 相当)
Inj.Temp.	: 320 °C
Det.Temp.	: 320 °C
Injection Method	: Splitless, Injection Volume : 1 µL

[参考文献]

1) 環境省HP <http://www.env.go.jp/water/dojo/oil/02-3.pdf>

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

初版発行：2007年3月
A 改訂版発行：2010年9月

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は右に示す島津WEBで閲覧できます。

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-03702-660-IK
2007.3