

## 吸着濃縮及び電気伝導度検出を用いたガスクロマト グラフィーによる大気中揮発性有機ハロゲン化合物 類の自動モニタリングシステム

前田恒昭<sup>®</sup>, 岡本恵美子, 市岡耕二\*, 森田昌敏\*\*

(1991年1月7日受理)

大気中に微量存在する揮発性有機ハロゲン化合物 (VHHs) の自動分析のための方法としてポーラスポリマーを用いた吸着濃縮と電気伝導度検出を組み合わせたガスクロマトグラフシステムを試作した。大気試料は70分間おきにトラップ管に導入し、含まれているVHHsを低温で吸着し、次いで熱脱離してガスクロマトグラフに導入した。70分周期での長期間の連続自動分析が行えるモニタリングシステムを試作し、測定成分はトリクロロフルオロメタン (フロン11, CFC11), 1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン (フロン113, CFC113), ジクロロメタン, 四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンである。測定値はインテグレーターのメモリーに蓄積し、同時に又は後でプリンター上に出力される。各成分の分離はUcon50 LB 550XとOctane/Porasil Cの組み合わせカラムにより行った。各成分の回収率はほぼ定量的であり検出下限は2 lの試料について0.1 ppb以下であった。

### 1 緒 言

大気中に微量存在する揮発性有機ハロゲン化合物類 (VHHs) のうち、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどは発がん性の危険が指摘されている。これらの成分の都市大気あるいは発生源近くでの濃度変動を監視することは重要である。これらの成分の高感度な測定は、通常電子捕獲型検出器 (ECD) を備えたガスクロマトグラフィーで行われるが<sup>1)2)</sup>、放射性同位元素を線源として用いており、無人操作では設置上の問題がある。又塩素数の少ない有機塩素化合物について感度が不十分であることが指摘される。又質量分析計 (MS) を備えたガスクロマトグラフによる測定では<sup>3)4)</sup>、現状の機器では細心の維持管理を必要とし、長期間の自動分析に必ずしも適応していない。これに対しハロゲンの選択的検出器である電気伝導度検出器を検出器とするのがよいと考えられる。又一方キャピラリーカラム/GCによる分離と水素フレイムイオン化検出器による測定も<sup>5)</sup>、短期間の分析には適当であるが、低温からの昇温分析を

繰り返し行う長期間の分析には困難な部分がある。本研究では、大気中に微量存在する塩素化炭化水素、フロンのうち代表的な成分としてCFC11, CFC113, ジクロロメタン, 四塩化炭素, 1,1,1-トリクロロエタン, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンの8成分を対象に、塩素化合物に選択的な電気伝導度検出器を用い、試料導入部に吸着濃縮、回収を自動化して組み合わせカラムによるGCでの全自動分析法を検討し、全自動分析計を試作したので報告する。

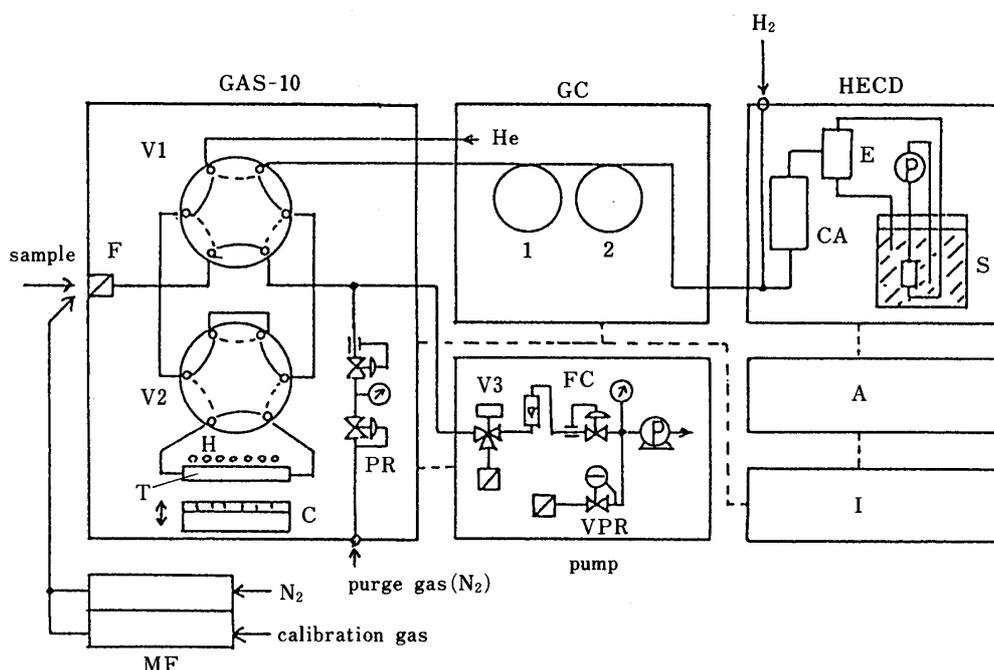
### 2 装置及び実験

#### 2・1 装置

装置の概要をFig. 1に示す。装置は、吸着濃縮と回収を自動で行う濃縮装置 (GAS-10型, 電気化学計器製), 試料を一定流量で吸引する定流量吸引ポンプ (電気化学計器製), ガスクロマトグラフ (5890型, HP製又は263-70型, 日立製作所製), 電気伝導度検出器 (Model 1000, TRACOR製), バルブのコントロールとデータ処理を行うインテグレーター (C-R6A型, 島津製作所製), 校正ガス供給装置 (SECU-1型, STEC製), から構成される。

\* 電気化学計器株式会社: 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

\*\* 国立環境研究所: 305 茨城県つくば市小野川16-2



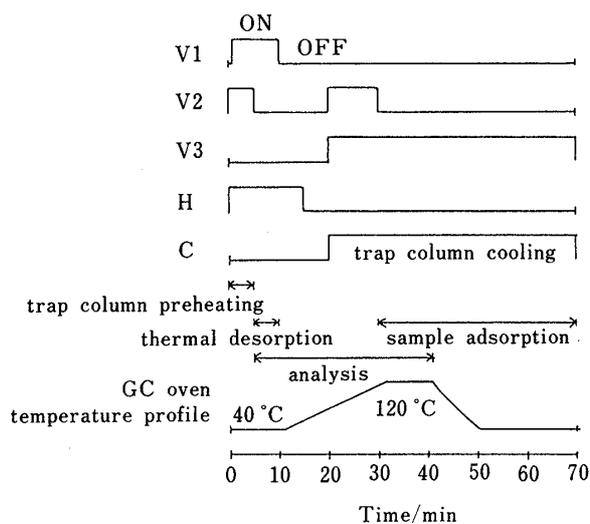
**Fig. 1** Block diagram of the automated system for the volatile halogenated hydrocarbons in the atmosphere

V1, V2: sampling valves; V3: 3-way solenoid valve; H: heater; C: cooler; T: trap column; PR: pressure regulator; FC: flow control valve; GC: gas chromatograph; VPR: vacuum pressure controller; F: filter; HECD: electrolytic conductivity detector; A: HECD controller; P: pump; I: integrator; MF: mass flow controller; 1: column 1; 2: column 2; E: electrolytic conductivity cell; CA: reduction furnace; S: solvent. Pump: constant flow sample suction system. The position of sampling valve is indicated as ON (—) and OFF (.....).

## 2・2 測定動作

測定は(1)濃縮管加熱, 試料回収準備, (2)試料回収, (3)分離, 検出, (4)試料濃縮準備, (5)試料濃縮の順に行われる。

濃縮, 回収は自動濃縮装置 GAS-10 型で行った。濃縮管は, Porapak P (50/80 メッシュ, Waters Associates Inc., 米国) を内径 3 mm 長さ 80 mm のステンレスカラム 2 本に詰め直列にして使用した。濃縮時は濃縮管を電子クーラーで  $0^{\circ}\text{C}$  以下に冷却して定流量吸引ポンプにより試料を一定流量で吸引し, 捕集した。この定流量吸引ポンプを用いることで濃縮管の抵抗変化による試料吸引流量の変化を妨いだ。加熱回収時は電子クーラーを濃縮管から切り離して, 濃縮管をヒーターで  $180^{\circ}\text{C}$  に加熱し, V1, V2, を切り替えガスクロマトグラフのキャリアガスにより分析カラムに導入した。濃縮管はキャリアガスにより試料を回収した後更にバージガスによりクリーンアップし次回の分析に備えた。分析の逐次手順を Fig. 2 に, 測定条件を Table 1 に示す。



**Fig. 2** Time program for the automated sampling and analysis

See Fig. 1 for V1, V2, V3, H and C.

Table 1 Analytical conditions

1) Preconcentration conditions
Trap column: Porapak P 50/80 mesh 3 mm i.d. × 160 mm
Adsorption temperature: below 0°C
Desorption temperature: 180°C
Sample volume: 2 l (50 ml/min × 40 min)
2) GC conditions
Series of Column 1&2
Column 1: Ucon 50 LB 550X 10% on Chromosorb GAW DMCS 60/80 mesh, 2 mm i.d. × 2 m
Column 2: Octane/Porasil C 80/100 mesh, 2 mm i.d. × 1 m
Oven temperature: 40°C 6 min to 120°C, 4°C/min
Carrier gas (He) flow rate: 25 ml/min
3) Detection conditions
Reduction furnace temperature: 850°C
Reduction gas (H <sub>2</sub> ) flow rate: 30 ml/min
Solvent flow rate: 0.6 ml/min

### 2・3 校正用ガス

校正用ガスは、各成分数 ppm の容器詰め混合ガス (太陽酸素製) をマスフローコントローラー (SECU-1 型) を用いた流量比混合法により一定濃度 (ppb レベル) に調整して用いた。校正用ガスは安定化するために常時マスフローコントローラーを通して流しておき、校正時に希釈ガスを流しこれを希釈して用いた。希釈ガスには 99.9999% 以上の高純度窒素 (日本酸素製) を用いた。希釈ガス中からは測定対象成分は検出されなかった。

## 3 結果及び考察

### 3・1 濃縮, 回収条件の検討

吸着剤として, Tenax GC と Porapak P を検討した。濃縮温度 0°C で Tenax GC を用いると CFC 113 の破過容量は 270 ml, Porapak P を用いると CFC 11 の破過容量は 2.7 l であった。測定対象成分と検出器の検出下限から Porapak P を吸着剤として選択し濃縮温度は 0°C 以下とした。検出器の検出下限が 1 ng 程度であるので, 試料吸引流量は濃縮管の管径と大気濃度変動の平均化を計るために, 40 ml/min で 50 分間吸引し濃縮量を 2 l とした。この場合大気中に存在する目的成分の 0.1 ppb が十分に測定できた。回収温度は保持の一番強いテトラクロロエチレンで検討し 180°C とした。回収率は全成分について 100% が得られた。大気測定で常に問題となる水分の影響については, 水に対する保持が弱く又吸着剤の表面積も大きいことから, 水による濃縮

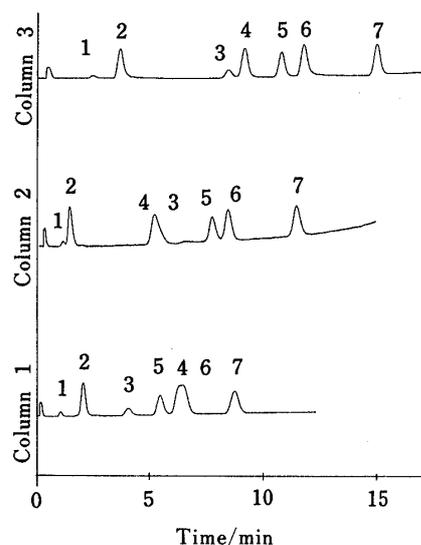


Fig. 3 Separation of selected chlorohydrocarbons on selected columns

Column packing: Column 1, Octane/Porasil C; Column 2, Ucon 50 LB 550X; Column 3, Octane/Porasil C plus Ucon 50 LB 550X. Peak identity: 1, CFC 11; 2, CFC 113; 3, CCl<sub>4</sub>; 4, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>; 5, CHCl<sub>3</sub>; 6, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>; 7, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

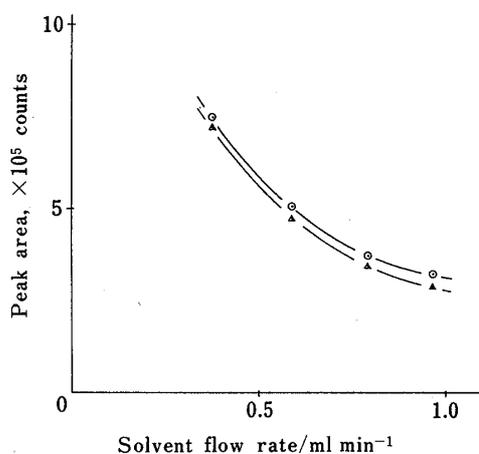
管での目詰まりの発生は認められなかった。

### 3・2 分離条件の検討

カラム充てん剤として, 幾つかのカラムについて分離を検討したが, 単一のカラムでは目的成分の十分な分離は得られなかったので, 組み合わせカラムを用い分離を改善した。CFC 11 と CFC 113 の分離が良好な Octane/Porasil C を基本にして他の成分の分離の改善を検討したところ Ucon 50 LB 550X のカラムと組み合わせ昇温分析としたときに目的とする 8 成分の良好な分離が得られた。この組み合わせカラムでの分離の変化を Fig. 3 に示す。

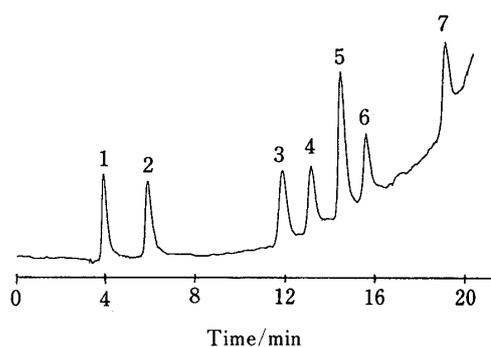
### 3・3 検出

電気伝導度検出器の検出原理はカラムで分離した成分に水素を加え, Ni 管を用いた反応炉で還元し, 塩素を含む成分から塩化水素を生成し, この塩化水素をカウンターフローの 1-プロパノールの吸収液に吸収してその電気伝導度変化を検出するというものである。この検出器の検出条件について検討を行った。パラメーターは水素流量, 反応炉温度, 吸収液流量の三つである。有機塩素化合物に対する応答 (ピーク面積) は水素流量が



**Fig. 4** Effect of solvent flow rate on electrolytic detection

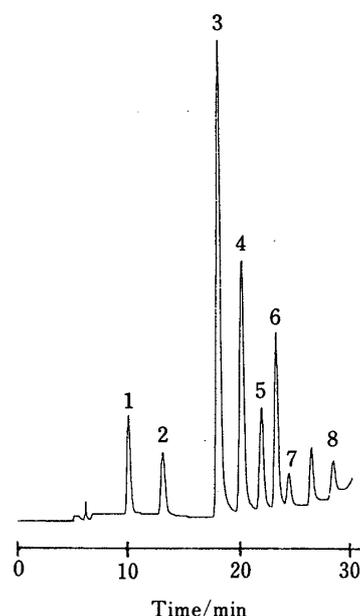
(○)  $\text{CHCl}_3$ ; ( $\Delta$ )  $\text{C}_2\text{HCl}_3$



**Fig. 5** Gas chromatogram of VHHs standards

1: CFC 11, 1.08 ng; 2: CFC 113, 1.45 ng; 3:  $\text{CCl}_4$ , 1.48 ng; 4:  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , 1.03 ng; 5:  $\text{CHCl}_3$ , 1.08 ng; 6:  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , 0.92 ng; 7:  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 1.31 ng

10~40 ml/min の範囲で一定であり、反応炉の温度が 750°C 以上で一定であった。吸収液の流量変化についてはピーク面積が大きく変わることが分かった (Fig. 4)。吸収液の流量を減らすと単位容積当たりの塩化水素が増大しピーク面積が大きくなる (感度が上がる)。従って感度のためには吸収液の流量が少ないほどよい。しかしこの流量を少なくしすぎると、電極間での液の途切れによると思われるノイズの発生がひどくなった。妥協的条件として 0.6 ml/min にして使用した。有機塩素化合物 1 ng 付近でのクロマトグラムを Fig. 5 に示す。検出感度は塩素数に比例し、フッ素にはほとんど応答しなかった。又、炭素数、飽和、不飽和結合の有無の影響もなかった。検出器の直線性について検討した結果 0.1~100 ng の範囲で直線であることを確認した。又試



**Fig. 6** Gas chromatogram of atmospheric sample

1: CFC 11; 2: CFC 113; 3:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 4:  $\text{CCl}_4$ ; 5:  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ; 6:  $\text{CHCl}_3$ ; 7:  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; 8:  $\text{C}_2\text{Cl}_4$

料中の水分は検出に影響を及ぼさなかった。

### 3・4 繰り返し精度及び再現性

校正用ガスを連続して 41 時間測定したときの保持値の変動は 1% 以内、濃度の変動は 2% 程度であった。週 1 回校正用ガスを導入した 1 か月間の変動は保持値で 2%、濃度で 7% 以内で、2 週間ごとの校正を行えば十分に連続分析が実用となる結果が得られた。

### 3・5 大気成分の測定例

大気測定時のクロマトグラムを Fig. 6 に示す。大気成分の各ピークは MS により単一成分のピークであることを確認した。本装置により測定したつくば市での大気中の各成分の濃度変動の一例を Fig. 7 に示す。このように各成分の大気中濃度の時間変動が観測された。本装置は 1988 年 12 月から 1989 年 12 月まで 1 年間運転し、測定値を求めたが、夏季の水分によるトラップの目詰まりは発生していない。

## 4 ま と め

本装置では実用上の定量限界が 0.1 ppb 程度であり地球環境の意味でのバックグラウンドの地域での測定には必ずしも適さないが、都市大気又は発生源近くの大気中に存在する塩素化炭化水素、フロンのうち主要な 8 成

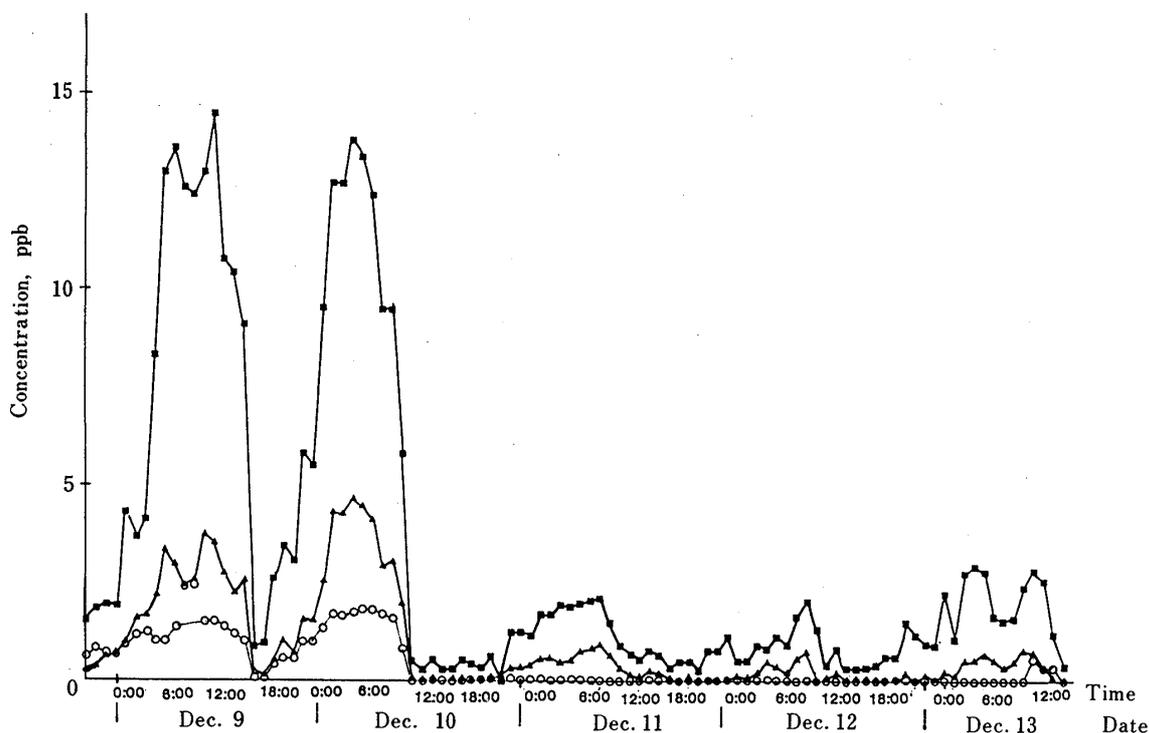


Fig. 7 Variation of CFC 113,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  at Tsukuba on December 9 to 13

■:  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ; ▲:  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ; ○: CFC 113

分について長期間にわたる自動分析を行うことができた。このように大気中での濃度変化の実態が把握できるモニタリングシステムが構成できたが、更に定量値の精度を確認するうえで ECD を用いたガスクロマトグラフによる測定値との比較検討が必要であろう。

測定に当たり国立環境研究所計測技術部の勝 真理子、横内陽子両氏の協力を得たことを感謝致します。

(1989年10月, 日本分析化学会)  
第38年会において一部発表

## 文 献

- 1) 花井義道, 加藤龍夫, 飯塚徹谷: 横浜国立大学環境研究所紀要, **11**, 17 (1984).
- 2) 巻出義紘, 金井 豊, 富永 健: 日化, **1981**, 133.
- 3) F. Bruner, G. Crescentini, F. Mangani, E. Brancaloni A. Capiello, P. Ciccioli: *Anal. Chem.*, **53**, 798 (1981).
- 4) K. J. Krost, E. D. Pellizzari, S. G. Walburn, S. A. Hubbard: *Anal. Chem.*, **54**, 810 (1982).
- 5) 横内陽子, 安部喜也: 分析化学, **38**, 40 (1989).



### An automated monitoring system for volatile halogenated hydrocarbons in the atmosphere by GC with preconcentration and electrolytic conductivity detection.

Tsuneaki MAEDA, Emiko OKAMOTO, Kouji ICHIOKA\* and Masatoshi MORITA\*\*  
(\*Development Division, DKK Corporation, 4-13-14, Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180; \*\*The Division of Chemistry and Physics, The National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

An automated monitoring system to measure sub ppb level of CFC 11, CFC 113, dichloromethane, carbontetrachloride, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene was developed by using GC with preconcentration on porous polymer beads and an electrolytic conductivity detector (HECD) was used for detection. Air sample was passed through a trap column where volatile halogenated hydrocarbons were trapped at cooled temperature and thermally desorbed. They were then introduced into

the GC system using a sequence of every 70 min. Separation of individual compounds was made by using a series of packed columns of Ucon 50 LB 550X and Octane/Porasil C at programmed temperature conditions. Measured data were stored in the memory of integrator and printed out either simultaneously or later time. Recovery of the compounds was almost quantitative and the practical detection limits were about 0.1 ppb for 2 l sample.

(Received January 7, 1991)

***Keyword phrases***

halocarbons; chlorofluorocarbons; automated analysis; gas chromatograph; electrolytic conductivity detector; adsorption/thermal desorption.

---