〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
25 (6) 343-345 (1979)〕

大気中の塩化メチルのガスクロマトグラフィーによる分析

渡部一仁, 飯田誠一, 市川富夫, 近藤雅臣

大阪大学薬学部¹⁾

Gas Chromatographic Determination of Methylchloride in Ambient Air

KAZUHIITO WATABE, SEIICHI IIDA, TOMIO ICHIKAWA,
and MASAOMI KONDO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University¹⁾

(Received June 21, 1979)

A sensitive method was developed for the determination of methyl chloride in ambient air. Air was passed through the concentration tube packed with Silicone DC-200 (supporter: Chromosorb WAW, DMCS) and chilled at -72° , and the concentrate was introduced into a gas chromatograph by raising temperature of the tube. Two liters of ambient air can be analyzed by this method and detection limit of methyl chloride was 11.9 ppb.

Keywords—methylchloride; gas chromatography; micro determination; concentration tube; cold trapping; ambient air

緒 言

塩化メチル (CH_3Cl) は, メチル化剤としてシリコン類, ブチルゴム, テトラメチル鉛の製造に広く用いられている. その急性毒性として中枢神経系の抑制作用を有しており, 労働衛生では環境内の許容濃度は 100ppm と規制されているものの,²⁾ 一般環境中についてはなんら規制されていない. 塩化メチルは産業施設および自動車排気ガスとともに, 大気中に漏出されていることが考えられ, 地球的規模で約 615 ppt 存在している.³⁾ 大気中の塩化メチルは水分により加水分解を受け, 塩化水素を発生することが考えられ,⁴⁾ また, 近年塩化メチルをはじめ, 奇数塩素化炭化水素化合物がフロロカーボンとともに, 光化学反応により, 地球をとりまく成層圏のオゾン層を潤渇させる可能性が報告されている.^{5,6)} したがって, 大気中における塩化メチルの存在量を把握し, その

結果によっては適切な処置を講ずる必要がある.

塩化メチルの測定法として, 活性炭に吸着捕集後 CS_2 で抽出する方法など⁷⁾ があるが, 感度の面で問題があり, 一般大気分析への応用は困難である. 本研究において Silicon DC-200 を捕集剤とした大気中塩化メチルの微量分析法を確立したので報告する.

実 験 方 法

1. 試薬 塩化メチルガス (純度99%以上) を塩化ビニルモノマーの分析法⁸⁾ に準じて内容積 1 l の試料採気瓶にとり, この 10 ml をエタノール 10 ml に冷時溶解して塩化メチル標準原液とした ($2100 \mu\text{g}/\text{ml}$, w/v). これをエタノールで適宜希釈して標準溶液とした. なお, 標準原液および標準溶液は用時調製した.

2. 装置および器具 1) ガスクロマトグラフ——日本電子製 FID 検出器付 JGC-20K を用いて, 次の条

- 1) Location: 133-1 Yamada-Kami Suita, Osaka (吹田市大字山田上133-1).
- 2) 日本産業衛生学会, 産業医学, **17**, 248 (1975).
- 3) H. B. Singh, L. J. Salas, H. Shigeishi, E. Scribner, *Science*, **203**, 899 (1979).
- 4) 浅原照三他編, “溶剤ハンドブック,” 講談社サイエンティフィック, 東京, 1976, pp. 244—245.
- 5) J. E. Lovelock, *Nature*, **252**, 292 (1975).
- 6) M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).
- 7) 労働省安全衛生部労働衛生課編, “作業環境測定ガイドブック(2), 特定物質・金属類関係,” 作業環境測定士試験協会, 東京, 1976, p. 55.
- 8) 辰野 隆, 衛生化学, **21**, 130 (1975).

件で行なった。

カラム, ガラスカラム (内径 3 mm, 長さ 2 m); 充てん剤, Porapak Q (50—80 mesh, Waters Association, Inc.); 注入口温度, 200°; カラム温度, 160°; キャリヤーガス, N₂ 60 ml/min; 水素ガス流量, 1 kg/cm²; 空気流量, 1 kg/cm².

2) 加熱導入装置——柳本製加熱導入装置(BO-31型)を用い, 導入温度は 150°とした。

3) 試料濃縮管——内径 5 mm のバイレックスガラス製U字管に Silicon DC-200, 10% (担体として Chromosorb WAW DMCS, 80—100 mesh) を充てんしたものを用い, その外側には環境庁告示第9号⁹⁾に基づいた方法でヒーターが巻きつけてあり, 熱電対を組みこんだものを使用した。エージングはキャリヤーガスを適量流し, 約 150°にて一夜行なった。

4) 試料気化管——試料濃縮管と同規格のものを使用し, 充てん剤の使用は省略した。気化管の窒素ガス流入口側内部に少量の石英ガラスウールをつめ, 標準溶液が注入後保留されるようにした。

使用した器具はすべてガラスおよびシリコン製とし, 回路はステンレススチール製パイプを用いた。

3. 定量法 1) 試料の採取および濃縮——試料濃縮管をドライアイス・エタノール (−72°) に浸して冷却し, 真空ポンプにて毎分約 0.5 l の流速で大気を通気し, 被検物質を採取する。

2) 検量線の作成——冷却した試料濃縮管を別に用意し, Fig. 1 に示すように FID 付ガスクロマトグラフに連結する。冷却下, 試料濃縮管に適宜段階的に希釈した標準溶液の 2 μl を注入し, 約 1 分間キャリヤーガスを通す。次いで加熱導入装置を作動し, 約 1 分間に 150°に加熱昇温し, 気化された試料をガスクロマトグラフに導入する。得られたガスクロマトグラムから塩化メチルのピーク高を求め, これと標準溶液中の塩化メチル量 (ng) を関係をプロットして検量線を作成する。

3) 定量——大気試料を濃縮した試料濃縮管を Fig. 1 に示すように連結し, これを加熱気化してガスクロマトグラフに導入する。得られたガスクロマトグラムから塩化メチルに相当するピーク高を求め, 検量線により試料大気中の塩化メチル (ng) を求め, 次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 A}{1000 \times M \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{p}{760}}$$

C: 大気中の塩化メチルの濃度 (単位: 体積100万分率),

9) 環境庁告示, 第9号, 悪臭物質の測定方法, 1972.

10) 渡部一仁, 牧野和夫, 市川富夫, 近藤雅臣, 日本公衛誌, 26, 77 (1979).

Fig. 1. Standard Method for Connection of Gas Chromatograph and Concentration Tube

A: carrier gas (N₂), B: gas meter, C: control valve, D: three-way stopper, E: two-way stopper, F: concentration tube, G: bypass, H: G.C. column, I: F.I.D.

A: 塩化メチル量 (単位: ng), M: 塩化メチル分子量 (50.49), V: 試料ガス採取量 (単位: l), t: 試料ガス採取時の気温, p: 試料ガス採取時の気圧 (単位: 水銀柱 mm).

結果および考察

1. 捕集剤の検討

Fig. 1 に示す流路系の試料濃縮管の窒素ガス流入口側に試料気化管を挿入した系路を作成し, 試料濃縮管に充てんする捕集剤について検討した。まず, 捕集剤として Silicon DC-200 を用いて以下の実験を行なった。塩化メチル標準溶液 (0.2 μg) を試料気化管に注入し, これを加熱して試料を気化して試料濃縮管 (−72° にて冷却) に導入した。この間, ガスクロマトグラフを作動して漏出してくる量を検討したが, まったく認められなかった (Fig. 2)。次いで, 試料濃縮管を加熱して試料をガスクロマトグラフに導入した (concentration method)。その結果, Fig. 2 に示すように, 塩化メチルは約 3.5 分後に鋭いピークを示して溶出されており, 約 5.5 分に溶媒ピークが認められた。Table I は標準溶液を直接試料濃縮管に注入した後に加熱気化して, ガスクロマトグラフに導入 (direct method) して分析した結果と上述の分析結果を比較したものである。塩化メチルの保持時間は良く一致しており, また, concentration method において添加した塩化メチルは完全に回収されていたことから, 気化された試料は, 試料濃縮管に完全に捕集されていたことが明らかとなった。また, 試料濃縮管の加熱温度は 150° が妥当であった。通常, 試料濃縮管の充てん剤は, ガスクロマトグラフのカラム充てん剤と同種類のものを使用するが, 本実験において Porapak Q を捕集剤として使用したところ, direct method において数本のピークがガスクロマトグラムで検出された。また, 前報¹⁰⁾の分析法に準じて試料濃縮管を閉鎖回

Fig. 2. Chromatogram of Methylchloride

A and B indicate the time of heating of vaporizing tube and concentration tube, respectively.

路にて加熱した後に、直ちにガスクロマトグラフに導入した場合にも同様な結果が得られた。活性炭チューブ（柴田化学製）はジクロロエタン、ジクロロエチレン、四塩化炭素などの有機溶剤の捕集効果があるが、塩化メチルの場合にはまったく捕集能は認められなかった。したがって、大気中の塩化メチルの捕集剤として Silicon DC-200 が有効であることが明らかとなった。

2. 採取大気量の検討

採取大気量の試料濃縮管への捕集効果について検討を行なった。試料濃縮管に標準溶液（0.2 μg ）を注入し、これに冷却下（ -72° ）一定量の窒素ガスを通じ（0.5 l/min）たのち、試料濃縮管を加熱昇温してガスクロマトグラフ分析を行なった。その結果、2 l までの通気量では分析は妨害を受けておらず、97%以上の回収率が得られた（Table II）。一方、4 l の通気では回収率は50%と不十分であり、また、試料濃縮管中の捕集剤が固く充てんされてしまい、通気抵抗が大となり分析には適当ではなかった。

3. 検量線および定量限界

TABLE I. Absorption of Methylchloride by Silicon DC-200

Conditions	Retention time (min)	Peak height (cm)
Direct method	3.54	9.29 (100%) ^{a)}
Concentration method	3.54	10.17 (109.5%) ^{a)}

a) Recovery of methylchloride.

TABLE II. Effect of Sampling Size of Air on Retention of Methylchloride in Concentration Tube

Sample size	Peak height (cm)	Recovery (%)
Control	8.45	100
2 l	8.22	97.3
4 l	4.30	50.9

Fig. 3. Calibration Curve of Methylchloride

塩化メチルの検量線を Fig. 3 に示す。50 ng から 300 ng の範囲内で良好な直線が得られた。本実験条件下での検出限界を 50 ng とし、 20° 、1 気圧の条件で大気試料 2 l を採取したときの定量限界は 11.9 ppb であった。

結 論

大気中の塩化メチルのガスクロマトグラフによる微量分析法について検討し、以下のような結論を得た。

1) Silicon DC-200（担体 Chromosorb WAW DMCS）を充てんした試料濃縮管を用いて、大気試料を -72° にて冷却下捕集濃縮し、これを加熱気化してガスクロマトグラフに導入することにより分析が可能であった。

2) 大気試料の採取量は 2 l までが適当であり、このときの定量限界は 11.9 ppb であった。