特集・新しい分析技術による環境汚染物質の計測法

GC-MSによる大気中ハロカーボンの計測

Analysis of Atmospheric Halocarbons by GCMS

吉 岡 昌 徳*

1. はじめに

有機塩素化合物による環境汚染の歴史は古く、1970年代において、フロロカーボンによる汚染が着目され、地球規模の汚染、すなわち成層圏オゾン層の破壊にともなう生態系、気候等への影響が危惧され、広範な環境調査が実施された¹⁻³⁾。また、この年代には高沸点物質であるPCBによる汚染が注目された。1980年代において、溶剤として使用される塩素系物質による汚染がクローズアップされ、とくに地下水汚染をひきおこしている。また水道水中には塩素処理にともなって生成するトリハロメタンが2次生成物質として注目されている。このように20年以上にわたって有機塩素化合物による環境汚染はなお継続している現状である。

一方、見方をかえれば、これらの有機物質による環境汚染の実態の把握は、ガスクロマトグラフィ(GC)という機器分析の使用とともに展開されたといっても過言ではない。その中でもECDを検出器としてハロゲン化合物の分析や調査は進展してきた。ECDはハロゲン化合物に特異的に高感度であり、現在でも汎用されている。

一方、質量分析計はGCと連結して検出器として使用することにより(GCMS)複雑な混合物質の定性定量の手段として近年汎用されている機器である。また、最近のGCMSはコンピューターと連動させることにより、得られる情報量が飛躍的に増加し、環境化学の分野への適用が増えている。

本稿では、このGCMSを用いた低沸点ハロゲン化合物(ハロカーボン)分析の概要を記すとともにECDとの比較、今後の展望等について概説する。

2. ECDによるハロカーボン分析の問題点

我々が大気中の有機物質濃度を測定する時に考慮し

たり、制約をうけたりする点に以下のことがあげられる。(1)水試料の場合は分析必要量以上に採取量を多くすることが容易であるが、大気試料の場合は試料量に制約を受けることが多い。また、(2)環境分析では単一物質の分析にとどまるより、同時に多成分の分析を要することが多い。これは成分間の濃度比較などの解析が必要とされる場合に当てはまる。(3)濃度範囲が比較的広範囲である。発生源近傍から一般環境、バックグラウンドレベルにいたる範囲が調査対象とされる。

ECDはハロゲン化合物に特異的に高感度であり、環境分析での使用頻度が高く有効性の高い検出器である。一方で、ECDの特性からくる不便さが共存するのも事実である。ハロカーボンに対するECD感度はハロゲン数およびハロゲンの置換位置により異なり、このことが分析時にすくなくとも障害をもたらすことがある。

表1に相対および絶対感度の一例を示す。これらの物質の中では、四塩化炭素が最も高度感で0.005 ngの絶対感度がある。次いで、トリクロロエチレンが0.02 ng、テトラクロロエチレンが0.07 ngである。逆に、ジクロロメタンは900 ngでかなり感度が悪い物質である。四塩化炭素はクロロベンゼンの約 10^6 倍以上高感度である。例えばクロロベンゼンと四塩化炭素を同時に分析する必要があるとしても、感度に 10^6 倍の開きがあるため、濃度レベルが同じであれば一方は分析できない。

表1 ハロカーボンに対するECDおよびGCMS(MF)の分析感度

物質名		ECD		GCMS (MF)
		相対重量感度*1	絶対感度(ng)	絶対感度(ng)*2
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	10	900	0.1
クロロホルム	CHCl ₃	10 ⁴	1	0.1
四塩化炭素	CCl ₄	10 ⁶	0.005	0.1
ジクロロエタン	CH ₃ CHCl ₂	20	700	0.1
トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	10 ⁴	0.3	0.1
トリクロロエチレン	CHCl=CCl ₂	10 ⁵	0.02	0.08
テトラクロロエチレン	CCl ₂ =CCl ₂	10 ⁵	0.07	0.07

*1 クロロベンゼンを基準にした相対重量感度

*2 四重極型質量分析計を用いた場合で、ばらつき等を考慮して算出した値である。

* 兵庫県公害研究所 第3研究部主任研究員
Masanori YOSHIOKA

い現象が生じる。また、ECDを用いてハロカーボンを分析した場合、観測されたクロマトグラムは濃度の絶対量を反映せずに、高感度物質のピークが誇張されたクロマトグラムをしめす。相対感度の大きい物質の近くに溶出するピークは検出されにくいという現象を生じる。一例として大気測定例を図-1に示す。四塩化炭素の濃度はクロロホルム濃度の約 $\frac{1}{10}$ であるにもかかわらず大きいピークとして現れている。

さらに、ECDの欠点の一つとして、注入量が増加した時に線源のエネルギー不足から応答の飽和現象を生じ、注入量に対する応答の直線性がなくなる。直線性の範囲は通常 10^2 程度の範囲である。直線性が成立する範囲で分析するためには、濃度レベルが未知の試料では、注入量を何段階にも分けなければいけないことになる。濃縮操作が必要な試料では、感度の直線範囲に濃縮量を保持するためには濃度未知の場合、困難さがつきまとい、濃縮率の異なる複数サンプリングを要することになる。

3. GCMS法の概略

(1) GCMSの有効性

前項で示したように環境分析に必要とされる諸要素をカバーするという点でGCMSの有効性を述べる。

図-1 ECDによるハロカーボン分析のクロマトグラム

カラム 20% DC-550, クロモソルブWAW
(60/80メッシュ)

3 m × 3 mm (内径), ガラスカラム

温度 60°C

試料 大気30mlをTENAX-GC0.5g充填吸着管に濃縮

(ア) 物質の定性

通常のGCの場合、定性確認手段は保持時間が唯一の尺度である。そのため、妨害ピーク除去のための前処理操作が煩雑になり、カラムの選定も大きいウエイトを占める。一方、GCMS法では保持時間に加えて物質のマススペクトルによる定性確認ができ、ほぼ絶対的な定性が可能である。

(イ) 感度と定量

GCMSの感度はMF法(後述)を用いることにより、ECDと同程度以上の感度が得られる。また、直線性もECDより広範囲である。

(ウ) 選択性

GCMSはモニターする質量数を適当に選択することが出来るので非常に選択性に優れている。

(エ) 多成分分析

経時的な濃度変動パターンなどから汚染物質の挙動を考察する場合など、同時に多成分が測定できることが望ましい。GCMSではモニターイオンの選択によりたとえばハロカーボンと芳香族や脂肪族炭化水素などを同時に測定することができる。

(オ) データの保存性

測定結果は磁気記憶装置に収録されており、データの保存性に優れている。クロマトグラムの再現やピーク面積の再計算などが容易である。また、MC法(後述)ではフラグメントイオンの全情報が保存されるためマススペクトルの確認やフラグメントイオン毎に分別したクロマトグラムの作成も可能である。また、コンピュータとの連動により、出力以外に種々の分析作業の自動化が可能である。

(2) GCMSの概要

GCMS装置は、GC部、MS部(イオン化室、電場、磁場集束部)、検出部より構成される。GC部は通常のGCと同様である。GC部で混合成分は分離され、カラム出口から順番に流出してくる。次に流出成分はキャリアガスセパレーターを通過し、キャリアガスと成分ガスに分離され、成分ガスだけがMS部へ送られる。

MS部ではイオン化室において、イオン衝撃により分子に特有なフラグメントイオンに分解され、加速エネルギーをえて電場、および磁場分析部へ送られる。ここでは、電場と磁場によって質量数毎に分離、集束される。検出部では二次電子増倍管によって質量数毎の信号強度として検出され経時的に記録(保存)される。

(3) GCMSの分析方法

図-2 MCチャートの一例

一般に、GCMSにより混合物質を定性定量する時、フラグメントイオンの検出方法の違いから、MC法とMF法の2種類の方法がとられる。

(ア) マスクロマトグラフィ (MC法)

この手法は、イオン源で生成したフラグメントイオンの全信号を記録保存しておき、出力時に特定の質量

数の信号だけを取り出し、クロマトグラムを書かせる方法である。全フラグメントイオンの情報が保存されている。生成したイオンの全量はTIIの形で、プロットされる。各フラグメント毎の信号は随意に出力される。

図-2はMC法による分析例である。M/Z49 (ジクロロメタン)、50 (塩化メチル)、55 (ヘキサン) のフラグメントイオンについてクロマトグラムを描いたものである。また、図-3はピークNo.1のマススペクトルである。このうち(1)は原スペクトルをしめし、(2)はスキャンNo.17のマススペクトルからスキャンNo.15のスペクトルを演算により差し引いて得られたスペクトルである。演算により、きれいなスペクトルがえられ、この物質が塩化メチルであることが確認された。このように、ピーク毎のマススペクトルの確認や演算によるバックグラウンドの除去等が可能であり、TIIでは不十分な分離を示す場合にも対象質量数を変えて出力することによって妨害成分のピークを除くことができる。この方法は主として定性確認の手段に用いられる。

(イ) マスフラグメントグラフィ (MF法)

この手法は、MC法と異なり、フラグメントイオンをあらかじめ固定して検出する方法である。設定できる質量数の数は機種により異なるが、通常10数種以上は同時に設定可能である。MF法の場合には設定質量数以外のイオンは検出していない。マススペクトルを与えることはできないが、近接して分離する物質があってもその物質に設定したフラグメントイオンが存在しなければ検出されないので選択性のよいクロマトグラムがえられる。

(1) 原スペクトル

(2) バックグラウンド補正後のスペクトル

図-3 図-2の測定からえられたマススペクトル(ピーク①)

図-4 MFチャートの一例
分析条件は表4に示す。

図-4はMF法の応用例である。ここではM/Zを83(クロロホルム), 97(トリクロロエタン), 117(四塩化炭素), 78(ベンゼン)に固定して測定しており、それぞれのピークが分離して検出されている。

また、MF法の最大の利点は、S/N比が向上するため検出感度が非常に高く、通常数pg—数十pgのオーダーの分析が可能となることである。これはECDをしのぐ感度である。

4. 大気試料への応用

(1) GCカラム

GCMSに使用されるGC装置はFIDやECDを搭載した通常のGCとほとんど同様のものが用いられる。したがってGCMS用のカラムという特別のカラムは必要とされない。ハロカーボンの分析には、例えば20%—DC550やTCPなどの汎用カラムが使用される。最近ではキャピラリーカラムの使用頻度も高くなっている。

(2) フラグメントイオン

GCMSの特徴は物質に特異的なフラグメントイオンによってモニターすることが可能な点である。モニターイオンはマススペクトルをもとに設定される。マススペクトルは一般に標準物質からあらかじめGCMSにより測定してもとめるか、スペクトルデータ集⁴⁾等を参考にすることもできる。

表2にハロカーボンのフラグメントイオンのM/Z値や強度比、構造の一例をしめす。

表2 ハロカーボンのフラグメントイオンの構造とM/Z

物質名	分子イオン	フラグメントイオン
ジクロロメタン	CH_2Cl_2	$\rightarrow [\text{CH}_2\text{Cl}]^{+*}$ 84(58) $-\text{Cl}$ 49(100)
クロロホルム	CHCl_3	$\rightarrow [\text{CHCl}_2]^{+*}$ 118(2) $-\text{Cl}$ 83(100), 85(64)*
四塩化炭素	CCl_4	$\rightarrow [\text{CCl}_3]^{+*}$ Cl 117(100), 119(97)*, 121(32)*
トリクロロエタン	CH_3CCl_3	$\rightarrow [\text{CH}_3\text{CCl}_2]^{+*}$ 132 $-\text{Cl}$ 97(100), 99(65)*
トリクロロエチレン	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	$\rightarrow [\text{CHCl}=\text{CCl}]^{+*}$ 130(99) $-\text{Cl}$ 95(100), 97(64)*
テトラクロロエチレン	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	$\rightarrow [\text{CCl}_2-\text{CCl}]^{+*}$ 164(79) Cl 129(69), 131(66)*

*は同位体に基づくM/Zである。

()は相対強度百分率を示す。

一般にハロゲン化合物のマススペクトルは分子イオンよりフラグメントイオンのほうが強度が大きい特徴がある。また、塩素化合物の場合、塩素の安定同位体の存在比(Cl_{35} と Cl_{37} の比がおおよそ3:1)を用いた定性がおこなわれる。つまり、一個の塩素を含むフラグメントの場合、 Cl_{35} を含むフラグメントと Cl_{37} を含むフラグメントの強度比は3:1である。同様に2塩素、3塩素を有するフラグメントではそれぞれ9:6:1, 3:3:1の強度比をしめす。Brの場合は Br_{79} : Br_{81} =1:1という同位体共存比を用いて定性がおこなわれる。

(3) 濃度レベルと分析法

一般に大気中のハロカーボンの濃度レベルは、一般環境では数10pptからせいぜい数ppbのオーダーであることが多い。このような微量成分を分析する場合、高感度であるECDやGCMSMFを用いるにしても試料の濃縮操作が不可欠である。

濃縮量は検出器の感度と濃度レベルの相互から決定される性格のものである。図-5は大気試料の濃度レベルと濃縮量の関係について、筆者の研究室の機器および分析条件にもとづいてグラフ化したものである。

ECDの場合は物質による感度差が大きいため、所要試料量も物質により変動がみられる。例えば、四塩化炭素の場合、濃度レベルが0.1—1ppbである場合、試料量は数mlでよく通常は濃縮操作を要しない。しかし、トリクロロエチレンでは四塩化炭素の約1/10の感度しかしめさないで同じ濃度レベルの場合数10mlの量を必要とし濃縮が必要である。

GCMSの場合は図の破線で示すように物質間の感度差は比較的小さい。したがって、濃度レベルが同じであれば濃縮量も同じでよい。1ppbオーダーの濃度の試料では数ml, 0.1ppbレベルで数10mlが最少試料量

図-5 大気中試料濃度と分析に必要とされる最少試料量

実線はECD, 破線はGCMSをしめす。GCM Sでは5物質が二本の破線の範囲に含まれる。

である。

(4) 吸着剤

ハロカーボンの場合、前述のように試料の濃縮を必要とすることが多く、通常は吸着剤による濃縮がおこなわれる。溶媒吸収法は、溶媒に含まれる不純物の除去の困難さや、溶媒濃縮時の汚染の混入などの危険を伴うことから使用頻度は少ない。

吸着濃縮法には低温凝縮法と常温吸着法の二法が有効である。低温凝縮法は、液体酸素（窒素、炭酸ガス）や、ドライアイスなどにより低温に冷却した捕集管（ガラスビーズや、C-22などの担体を充填する）内に凝縮する方法である。捕集効率は良好であるが空気中の水分が同時に凝縮し目づまりが生じるため大容量の空気の捕集が困難になることが難点である。

常温吸着法は、吸着剤を充填した管に分析成分を室温付近の温度条件で吸着する方法である。捕集後の吸着管からは加熱により成分を脱着しGCに導入する。目的成分に応じた吸着剤を選定する。ハロカーボンの採取に用いられる吸着剤と破過容量の一例を表3にしめす。

活性炭は強力な吸着剤でハロカーボンの捕集効率も高い。しかし、加熱脱着率が低く、十分な回収率が得られない。TENAX-GCは2,6-ジフェニル-p-フェニレンオキシドのポーラスポリマービーズで、捕集前の処理や捕集後の脱着も容易である。大気中有機物の捕集に汎用される。しかし、フロンガスやクロロホ

表3 ハロカーボンの破過容量 単位(1)

物質名		吸着剤			活性炭 ⁵⁾
		TENAX-GC ⁵⁾	ポラパックQ ⁶⁾	クロモソルブ101 ⁶⁾	
フロン11	CCl ₂	0.2			>100
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	1.5			
クロロホルム	CHCl ₃	1.4	34	15	
四塩化炭素	CCl ₄	8	63	25	
トリクロロエタン	CH ₂ CCl ₃	1.1			
トリクロロエチレン	CHCl=CCl ₂	26			
テトラクロロエチレン	CCl ₂ =CCl ₂	95	433		>100
ベンゼン	C ₆ H ₆	15			>240
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	60			

吸着剤量: TENAX-GC, 活性炭: 0.5 g

ポラパックQ, クロモソルブ101: 0.7 ml

ルムなど低沸点ハロカーボンにたいする破過容量が小さい。筆者らはTENAX-GC(0.4 g)と活性炭(0.08 g)を組み合わせることで低沸点ハロカーボンの捕集効率の向上を図っている。

(6) 自動分析

一般的に大気中の汚染物質濃度は、発生源から放出される物質濃度の変動や気象条件の変動のために、時々刻々と変化する。したがって、大気中での挙動や分布等汚染の実態を把握し、対策へと展開するためには、多数のデータ（連続データ）が望ましい。このためには試料の採取、分析、解析までが自動化されることが必要である⁷⁾。

図-6 大気中ハロカーボン自動分析装置構成図

A: 六方バルブ	H: 温度コントローラー
B: 濃縮管	I: プログラマーボード
C: マスフローメーター	J: GC
D: メタルベローズポンプ	K: MS
E: バルブアクチュエーター	L: 大気試料入口
F: コンプレッサー	M: キャリアーガス入口
G: スライドダック	

図-7 大気試料のマスフラグメントグラム

図-6は筆者の研究室で実施しているGCMSによる大気中ハロカーボンの自動分析システムの構成図である⁸⁾。大気試料は六方バルブを介して濃縮管に吸着捕集する。一定時間試料を採取後、六方バルブを回転させ、同時に濃縮管を加熱して吸着成分を脱着させ、GCMSに導入する。測定結果はGCMSに付属したフロッピーディスクに記録させる。一周期の分析終了後同じ操作が繰り返される。濃縮管は系から取り外すことが無いので汚染の混入は最小限に抑えることができる。

表4 分析条件

捕集管	TENAX-GC 0.4 g + 活性炭 0.08 g を 内径 6 mm 長さ 150 mm のステンレス管に充填
捕集時間	30分 × 0.11 / min
脱着温度	200℃
GC条件	カラム 20% DC-550, クロモソルブ WAW (60/80 mesh) 3 m × 3 mm φ, ガラスカラム
GCMS 条件	イオン化電圧 70 eV モニターイオン M/Z 83, 97, 117, 78, 95, 91, 166 四重極質量分析計

表4に示した条件で都市大気を測定した結果の一例を図-4および図-7に示す。図-4と図-7は同時に測定したものであり、クロロホルム(0.28 ppb), 1,1,1-トリクロロエタン(0.18 ppb), 四塩化炭素(0.11 ppb), トリクロロエチレン(0.37 ppb), テトラクロロエチレン(1.86 ppb)のハロカーボンとともにベンゼン(1.91 ppb), トルエン(6.20 ppb)などの芳香族炭化水素が同時に測定可能である。

5. むすび

GCMSを用いたハロカーボン分析について概説した。現在、ECDによるハロカーボン分析は飛躍的に進歩し、環境における汚染条件の解明が容易になっている。今後もECDによる分析は継続され、またその意義も深いと考えられる。

一方で、GCMS分析の利点は前述したごとく大きいものがあり、ECD分析で余儀なくされていた定性に対する不確定さや作業の煩雑さの多くが改善され、同定の正確さや多成分分析というGCMSの特性を生かした調査研究が発展することを期待する。

参考文献

- 1) F. J. Sandalls, D. B. Hatton, Atmospheric Environ., 11, 321-327 (1977).
- 2) 坂田 衛, 黒野 浩, 箕浦 裕, 大気汚染学会誌, 16, (1) 1-11 (1981).
- 3) 巻出義紘, 金井 豊, 富永 健, 日化, No. 1, 133-144 (1981).
- 4) U. S. DEP. COMMERCE, EPA/NIH Mass Spectral Data Base, (1978).
- 5) 化学物質の検索及び採取法に関する調査研究, 昭和55年度環境庁委託研究報告書, 日本公衆衛生協会 (昭和56年)
- 6) 田中敏之, 公害, 14, (2), 32-37 (1979).
- 7) 花井義道, 加藤龍夫, 飯塚徹谷, 横浜国大環境研紀要, 11, 17-27 (1984).
- 8) 沖 典男, 吉岡昌徳, 奥野年秀, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 239 (1985).