

[研究報告]

# GC/MSによる環境大気中の 塩化メチル等の測定方法に関する検討

Studies on Analytical Method of Chloromethane  
and Other substances in Ambient air by GC/MS

泉川 泰三\*、古川 修\*

Yasumi IZUMIKAWA and Osamu FURUKAWA

## 1. はじめに

近年、産業の発達にともない大気汚染防止法において未規制の多様な物質が大気中に排出され、人間への健康影響が懸念されている。

米国、ドイツ、オランダ等諸外国においては、ここ数年、有害大気汚染物質対策に総合的に取り組むための枠組みが整備されてきている一方、我国の水質保全の分野では、環境基準が9項目から23項目に拡充され、また、土壌の環境基準についても改正が行われた。

環境庁大気保全局はこれら内外の動きを踏まえて、我国の有害大気汚染物質対策の取り組み強化の一環として有害大気汚染物質対策総合検討調査を策定し、当センターにその有害大気汚染物質の測定方法の開発を委託した。

本研究では、そのうち塩化メチル等の測定方法に関する開発・検討結果について報告する。

## 2. 測定方法の要旨

内容積6 lまたは12 lのステンレス製容器に採取した試料空気を、液体酸素で冷却した試料濃縮管に一定量吸引濃縮する。この試料濃縮管をGC/MSの試料導入系に取り付け、キャリアガス(He)を流しながら試料濃縮管を加熱し、溶出

した成分をSIM法により定量する。

## 3. 測定対象物質

測定対象物質は、生産量、健康影響及び物性を考慮して塩化メチル、塩化ビニル、塩化エチル、ジクロロメタン、塩化ビニリデン、塩化アリル及びベンゼンとし、その物性は表-1のとおりである。

## 4. 試料空気採取方法

試料空気採取用の12 lのステンレス製容器(以下A容器)を図-1に、6 lのステンレス製容器(以下B容器)を図-2に示す。

容器の前処理法としてはA、B両容器とも十分減圧した後120℃で一時間ベーキングし冷却後過湿したN<sub>2</sub>を充填して1日程度放置、再度室温で十分減圧して試料採取用容器として使用した。さらに、B容器については各物質の吸着減少のために容器内部にSUMMA処理(電解研磨)を施し

表-1 測定対象物質の物性

物質名	物 性			
	分子量	沸点(℃)	融点(℃)	比 重
塩化メチル	50.49	-23.76 (760)	-97.7	1.005 (-20)
塩化ビニル	62.50	-13.7 (760)	-153.8	0.9834 (-20)
塩化エチル	64.52	12.3 (760)	-137.8	0.9171 ( 6)
ジクロロメタン	84.94	39.75 (760)	-96.7	1.3255 (20)
塩化ビニリデン	96.95	31.7 (760)	-122.5	1.2129 (20)
塩化アリル	76.53	46.10 (760)	-134.5	0.9397 (20)
ベンゼン	78.11	80.1 (760)	5.5	0.8787 (15)

\* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部  
Department of Environmental Science, East  
Branch, Japan Environmental Sanitation  
Center

(注) 沸点 : ( ) 内は測定圧力 (mmHg)  
比重 : 4℃の水に対する数値、( ) 内は物質の測定温度 (℃)

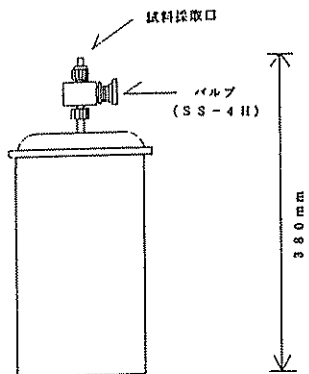


図-1 ステンレス製容器 (A容器)

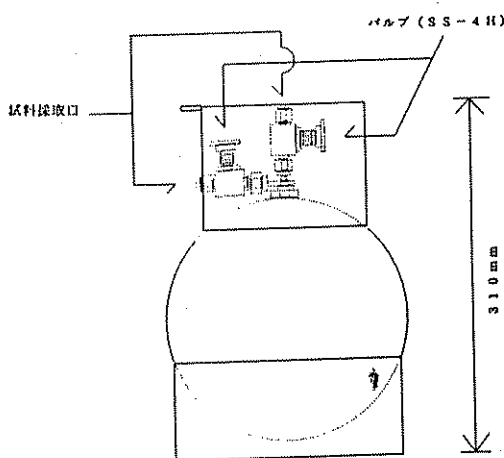


図-2 SUMMA処理ステンレス製容器 (B容器)

たものを使用した。

試料空気の採取は上述の各容器を採取地点に持って行き、容器のバルブを開放して採取した。長時間にわたり試料空気を採取する必要がある場合は、定流量装置または抵抗管等で流量を調節して採取を行う。

## 5. 測定方法

### 1) 標準ガスの調製

各物質の一定量を、予め減圧した1ℓのガラス製真空瓶に注入し、窒素を充填して濃度1000 ppmの標準原ガスを調製した。

この標準原ガスの5 mlを同様に減圧した別の1 ℓガラス製真空瓶に注入し窒素を充填して、濃度5 ppmの標準ガスを調製した。

表-2 モニターイオン

物質名	モニターイオン	
塩化メチル	5 0	5 2
塩化ビニル	6 2	6 4
塩化エチル	6 4	4 9
ジクロロメタン	4 9	8 4
塩化ビニリデン	6 1	9 6
塩化アリル	4 1	7 6
ベンゼン	7 8	5 2

### 2) 測定条件

以下にGC/MSの測定条件を示す。

#### (1) GC部

- ①装置の名称：ヒューレットパッカード社製  
HP 5890 J
- ②分析カラム：Carbopack B 60/80メッシュ  
SP1000 1%内径3mm長さ2 m  
ステンレスカラム
- ③カラム温度：30→150°C (5°C・min<sup>-1</sup>)
- ④注入口温度：120°C
- ⑤キャリアガス：He、30ml・min<sup>-1</sup>

#### (2) MS部

- ①装置の名称：日本電子社製 DX-303
- ②セパレータ温度：150°C
- ③イオン化方法：EI
- ④イオン源温度：150°C
- ⑤イオン化電圧：70V
- ⑥イオン化電流：300 μA
- ⑦モニターイオン：表-2 参照

#### 3) 定量操作

試料空気を採取した容器に、図-3に示すように液体酸素で冷却した試料濃縮管(E)を接続し、1ℓ程度吸引濃縮した。この試料濃縮管を図-4に示すようにGC部の注入口(E)に接続し、コック(A)を切り換えてキャリアガスを試料濃縮管(B)側に流し、液体酸素(F)をはずして、50°Cまで短時間で加熱した。

GC部の分析カラムから溶出する成分をSIM法により測定し、ピーク面積、検量線および吸引空気量から各物質の濃度を算出した。

試料濃縮管は内径3ミリのステンレス鋼製で、30~60メッシュのけい藻土担体を充填し、外部に

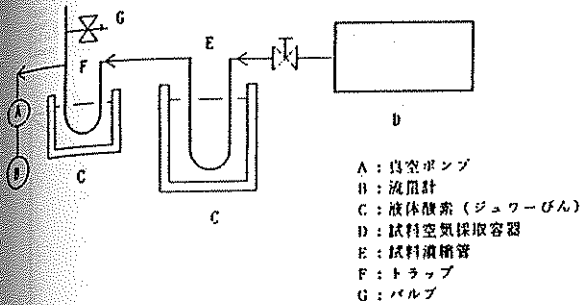


図-3 試料濃縮方法の概要

- A: 真空ポンプ
- B: 液面計
- C: 液体酸素 (ジュワービン)
- D: 試料空気採取容器
- E: 試料濃縮管
- F: トラップ
- G: バルブ

表-3 使用した試薬

物質名	メーカー等
塩化メチル	MATHESON GAS PRODUCTS : 99.5%
塩化ビニル	高千穂工業(株)
塩化エチル	MATHESON GAS PRODUCTS : 99.7%
ジクロロメタン	関東化学(株) : 残留農業試験用
塩化ビニリデン	Aldrich Chemical Co. Inc.
塩化アリル	東京化成工業(株)
ベンゼン	関東化学(株) : 残留農業試験用

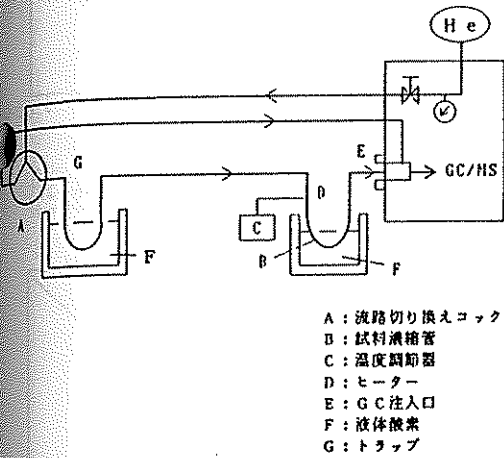


図-4 試料導入方法の概要

- A: 流路切り換えコック
- B: 試料濃縮管
- C: 温度調節器
- D: ヒーター
- E: GC/MS 入口
- F: 液体酸素
- G: トラップ

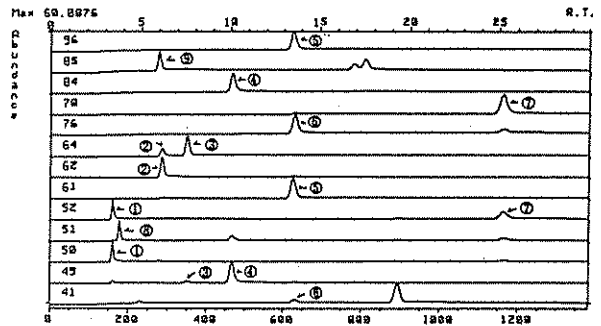


図-6 標準試料のクロマトグラム

- ① 塩化メチル
- ② 塩化ビニル
- ③ 塩化エチル
- ④ ジクロロメタン
- ⑤ 塩化ビニリデン
- ⑥ 塩化アリル
- ⑦ ベンゼン
- ⑧ HCFC-22
- ⑨ CFC-12

## 6. 測定方法の検討

### 1) 標準試料のクロマトグラム

標準試料のクロマトグラムを図-6に示す。なお、標準試料には、測定対象物質の他に共存物質として、2, 2, 4-トリメチルペンタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、クロロホルム、CFC-11、CFC-12、CFC-113、HCFC-22を加えた。

塩化メチル (モニターイオン: 50、52) のピークにHCFC-22 (モニターイオン: 51) のピークが近接しているが良好に分離しており、定量に問題はなかった。

また、塩化ビニリデン (モニターイオン: 61、96) と塩化アリル (モニターイオン: 41、76) は、リテンションタイムがほぼ重なるものの、マススペクトルが重複しないため定量は可能であった。

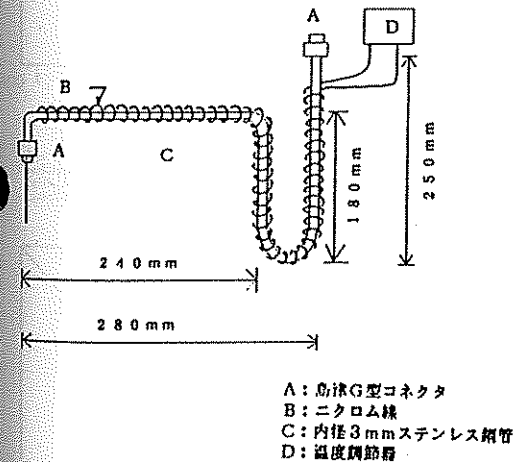


図-5 試料濃縮管

- A: 鳥球G型コネクタ
- B: ニクロム線
- C: 内径3mmステンレス鋼管
- D: 温度調節器

ニクロム線を巻き付け加熱できるものを使用した。図-5にその概略図を示す。

4) 本検討に使用した試薬を表-3に示す。

2) 検量線

標準ガスをGC/MSにより分析した結果を用いて各物質の検量線を作成した。各物質の検量線を図7~13に示す。各検量線とも直線性は良好であった。

3) 検出下限

検出下限は各物質のピーク高さとの比が3相当になる量として算出した。検出下限算出の根拠とした各物質のクロマトグラムを図14~20に、その検出下限値を表4に示す。

4) 繰り返し測定結果

試料空気採取容器に環境大気を採取し、測定対象物質を適量添加した試料について、5. 3)に示す定量操作を5回行い、繰り返し精度を算出

表-4 検出下限値

物質名	検出下限 (ng)
塩化メチル	0.009
塩化ビニル	0.02
塩化エチル	0.03
ジクロロメタン	0.04
塩化ビニリデン	0.06
塩化アリル	0.07
ベンゼン	0.03

Sample: 50.000 R.T.: 4.000  
 Sample #/2: 50.000 R.T.: 4.000  
 Calib. File: PCH  
 Linear equation A= 9.657356E-02 B= 5.150972E-08  
 Avg. Linear. Data Points: 2

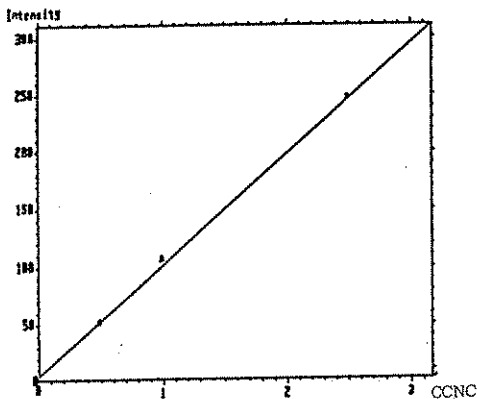


図-7 塩化メチル

Sample: 62.000 R.T.: 6.000  
 Sample #/2: 62.000 R.T.: 6.000  
 Calib. File: VC  
 Linear equation A= 7.952157E-02 B= 1.248780E-08  
 Avg. Linear. Data Points: 2

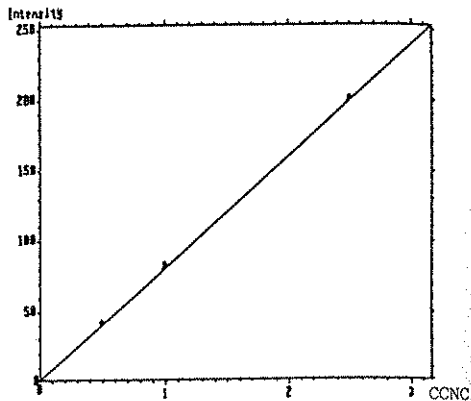


図-8 塩化ビニル

Sample: 64.000 R.T.: 7.000  
 Sample #/2: 64.000 R.T.: 7.000  
 Calib. File: PCH  
 Linear equation A= 7.293760E-02 B= 4.979762E-08  
 Avg. Linear. Data Points: 2

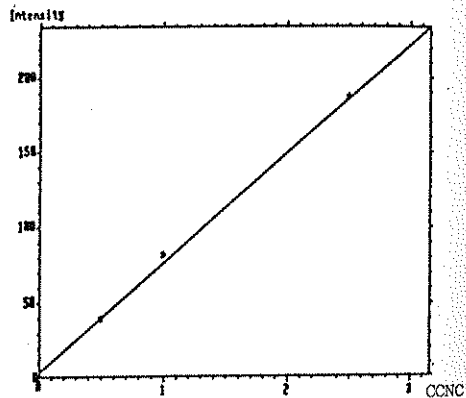


図-9 塩化エチル

Sample: 04.000 R.T.: 10.000  
 Sample #/2: 04.000 R.T.: 10.000  
 Calib. File: DCN  
 Linear equation A= 1.154347E-01 B= 2.139407E-08  
 Avg. Linear. Data Points: 2

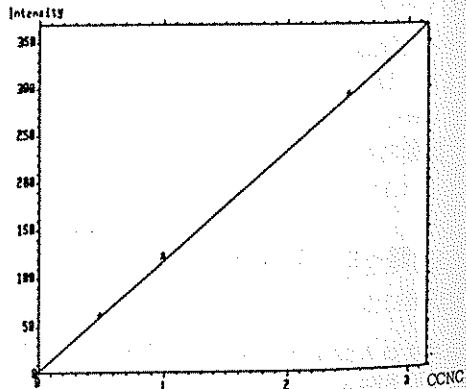


図-10 ジクロロメタン

Sample: 96.000 R.T.: 14.00"  
 Sample #7: 96.000 R.T.: 14.00"  
 Calib. File: 96.000 R.T.: 14.00"  
 Linear Equation A= 1.244532E-01 B= 2.957529E+00

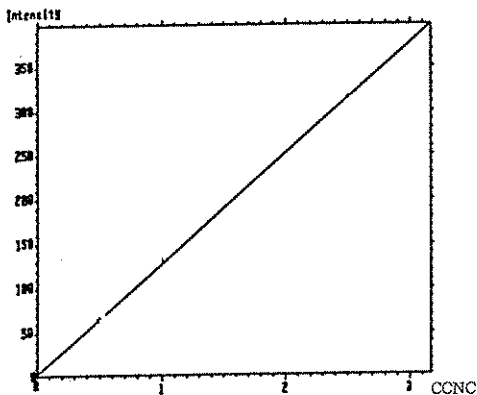


図-11 塩化ビニリデン

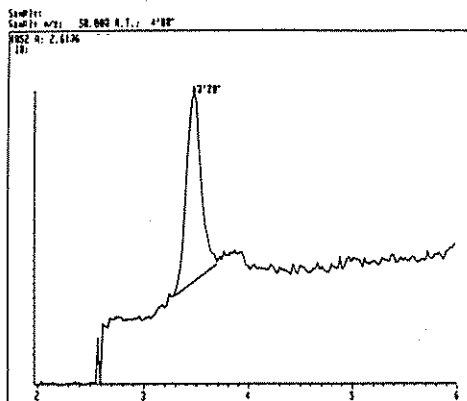


図-14 塩化メチル (0.049ng)

Sample: 76.000 R.T.: 13.30"  
 Sample #7: 76.000 R.T.: 13.30"  
 Calib. File: 76.000 R.T.: 13.30"  
 Linear Equation A= 5.525343E-02 B= 1.518540E+00

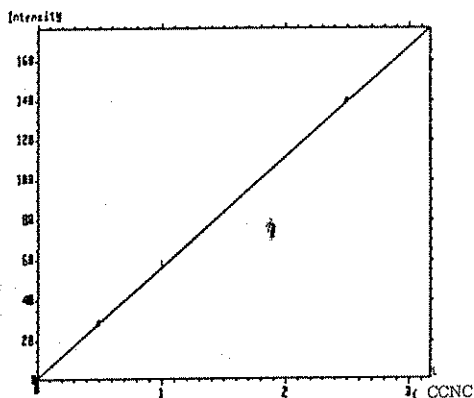


図-12 塩化アリル

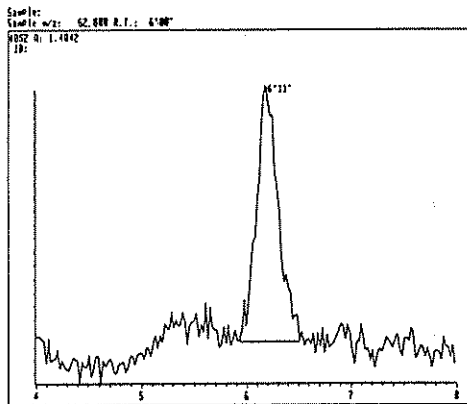


図-15 塩化ビニル (0.039ng)

Sample: 70.000 R.T.: 25.00"  
 Sample #7: 70.000 R.T.: 25.00"  
 Calib. File: 70.000 R.T.: 25.00"  
 Linear Equation A= 2.445231E-01 B= 2.871733E+00

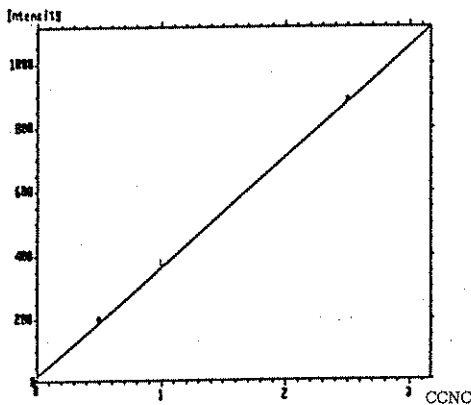


図-13 ベンゼン

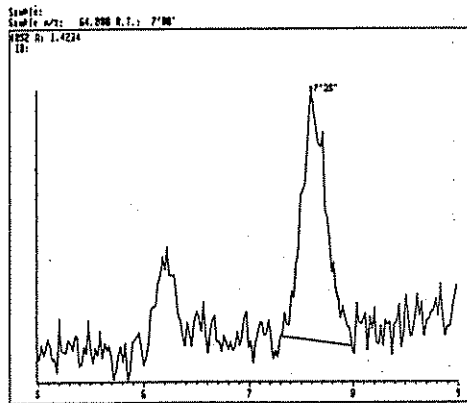


図-16 塩化エチル (0.046ng)

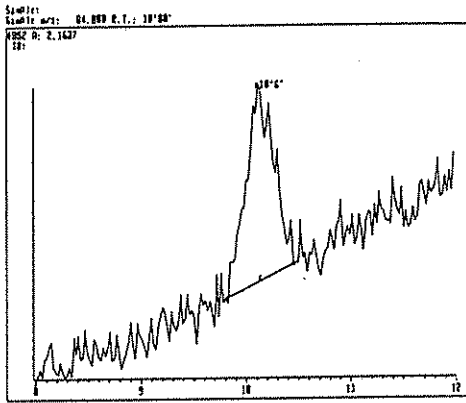


図-17 ジクロロメタン (0.063ng)

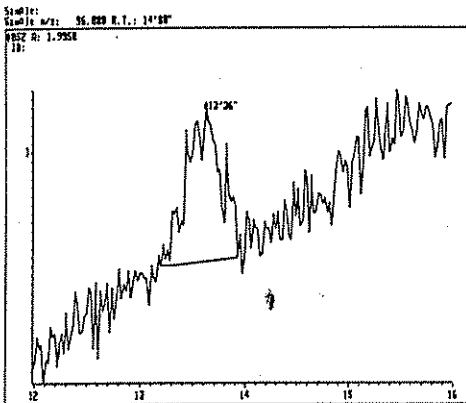


図-18 塩化ビニリデン (0.062ng)

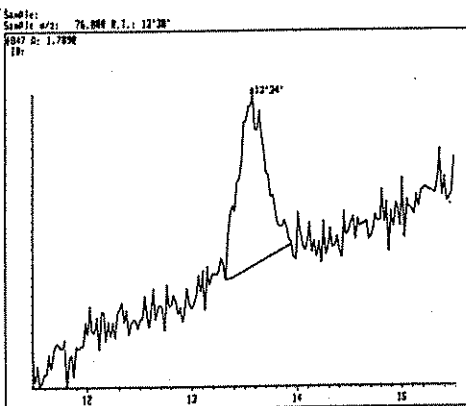


図-19 塩化アリル (0.10ng)

した。表-5に5回の測定結果の平均値、標準偏差及び変動係数を示す。

各物質とも、測定の繰り返し精度は良好であった。

5) 試料空気採取容器のブランク試験等

A、B各容器に乾燥した清浄空気を充填し、5.3)に示す定量操作に従い容器内の空気を測定しブランク試験とした。

ブランク試験値は各容器と塩化メチル及びベンゼン以外の5物質については不検出であったが、塩化メチルについてはA容器で0.014ng、B容器で0.030ng、ベンゼンではA容器で0.67ng、B容器で0.58ngが検出された。

また、試料濃縮管をGC/MSに接続したまま、5.3)の定量操作を行い、GC/MS装置のブランク試験を行った。

GC/MSの装置ブランク値はベンゼン以外の6物質については不検出であったがベンゼンは0.32ngが検出された。A、B各容器のブランク試験値及びGC/MS装置のブランク値を表-6に示す。

塩化メチル及びベンゼンのブランク試験値については、各容器のブランク試験値及びGC/MS装置ブランク値の結果より、濃縮管脱着時における外気からの汚染が原因であると推測された。

一方、ベンゼンの装置ブランク値については、試料濃縮管または分析カラムからの溶出等が考えられ、環境大気の測定結果に影響を与えるおそれもあると推測された。(表-6、10参照)

なお、塩化メチルのブランク試験値は、環境大気の測定結果に影響を与えるものではなかった。

表-5 繰り返し測定結果

物質名	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	標準偏差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	変動係数 (%)
塩化メチル	2.8	0.18	6.4
塩化ビニル	0.82	0.018	2.2
塩化エチル	0.91	0.016	1.8
ジクロロメタン	6.0	0.058	1.0
塩化ビニリデン	0.81	0.007	0.8
塩化アリル	0.59	0.026	4.4
ベンゼン	6.3	0.11	1.7

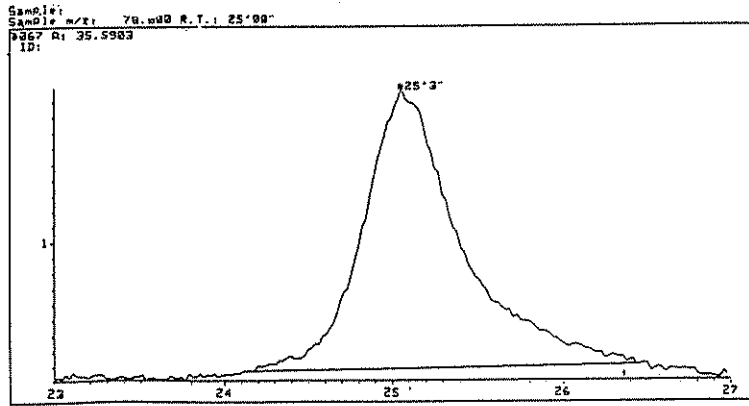


図-20 ベンゼン (0.32ng)

表-6 各容器のブランク試験値及び GC/MSの装置ブランク値

物質名	ブランク試験値		装置ブランク値 (ng)
	A 容器 (ng)	B 容器 (ng)	
塩化メチル	0.014	0.030	<0.009
塩化ビニル	<0.02	<0.02	<0.02
塩化エチル	<0.03	<0.03	<0.03
ジクロロメタン	<0.04	<0.04	<0.04
塩化ピニリデン	<0.06	<0.06	<0.06
塩化アリル	<0.07	<0.07	<0.07
ベンゼン	0.67	0.58	0.32

表-7 試料空気の保存性試験 (A 容器) 単位: ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

物質名	0 日目	4 日目	6 日目	13 日目
塩化メチル	2.2	2.1	2.4	2.2
塩化ビニル	0.97	0.89	0.86	0.91
塩化エチル	1.0	1.2	1.4	1.5
ジクロロメタン	6.5	5.5	5.2	5.5
塩化ピニリデン	1.4	1.3	1.2	1.3
塩化アリル	1.5	1.4	1.4	1.2
ベンゼン	1.4	1.3	1.6	1.7

表-8 試料空気の保存性試験 (B 容器) 単位: ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

物質名	0 日目	3 日目	7 日目
塩化メチル	2.7	2.3	2.3
塩化ビニル	0.42	0.46	0.46
塩化エチル	0.33	0.35	0.35
ジクロロメタン	3.4	3.7	3.5
塩化ピニリデン	0.34	0.33	0.36
塩化アリル	0.69	0.76	0.70
ベンゼン	3.8	3.9	3.8

6) 採取容器中の試料等の保存性試験

6)-1 試料空気の保存性

環境大気を採取した試料に測定対象物質の適量を添加したものを試料空気として、各容器についての保存性試験を行った。

保存性の試験は、試料空気調製時を0日目としてA容器では4日目、10日目、13日目に、B容器では3日目と7日目に5.3)の定量操作に従い測定を行った。表-7及び図-21にはA容器の、また、表-8及び図-22にはB容器の保存性試験の結果を示す。

A 容器中での塩化メチルは試験中ほぼ一定濃度であった。塩化ビニル、ジクロロメタン、塩化ピニリデンの3物質については4日目までやや減少したものの、その後はほぼ一定濃度を保った。塩化アリルについてはわずかな減少傾向が認められ、塩化エチル及びベンゼンについては明らかな増加傾向が認められた。

B 容器については、塩化メチルが3日目までに

多少減少したものの、塩化エチル、ベンゼン、その他の物質とも増加傾向は認められず、ほぼ一定濃度であった。

6)-2 ブランク試料の保存性

試料空気採取容器からの溶出等による汚染の確認のため、5)で使用したブランク試験用の試料空気を用いて、A 容器については調整時より6日経過後に、B 容器については7日目に再度ブランク試料について測定を行い、ブランク試料の保存性について検討を行った。表-9にA及びB容器についてのブランク試料の保存性試験の結果を示す。

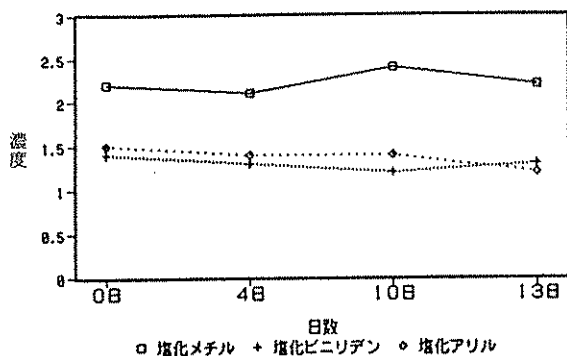


図-21 A容器の保存性試験結果 (その①)

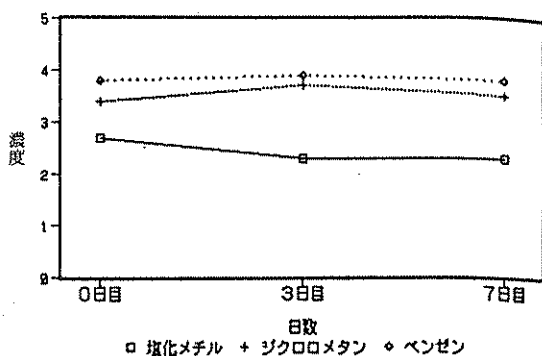


図-22 B容器の保存性試験結果 (その①)

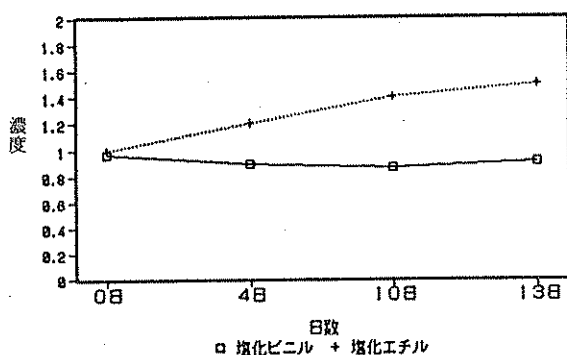


図-21 A容器の保存性試験結果 (その②)

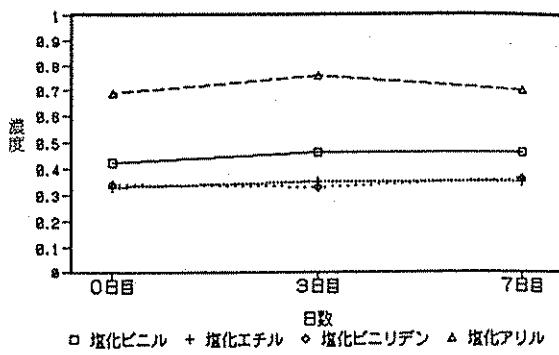


図-22 B容器の保存性試験結果 (その②)

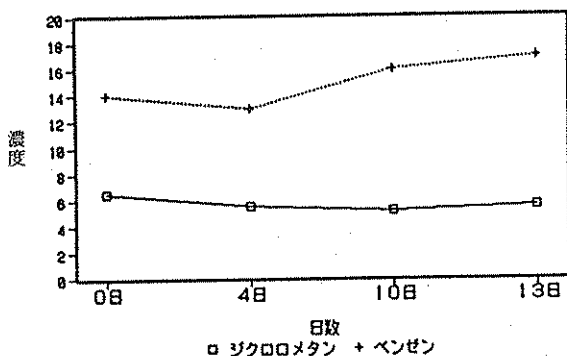


図-21 A容器の保存性試験結果 (その③)

表-9 ブランク試料の保存性試験  
単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

採取容器	A容器		B容器	
	0日目	6日目	0日目	7日目
塩化メチル	0.014	0.070	0.030	0.064
塩化ビニル	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
塩化エチル	<0.03	0.074	<0.03	<0.03
ジクロロメタン	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
塩化ビニリデン	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
塩化アリル	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
ベンゼン	0.67	0.57	0.58	0.45

表-10 環境大気の測定結果

物質名	測定結果 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	A容器	B容器
塩化メチル	2.3	3.4
塩化ビニル	0.099	1.7
塩化エチル	2.1	0.11
ジクロロメタン	0.68	4.0
塩化ビニリデン	<0.06	<0.06
塩化アリル	<0.07	<0.07
ベンゼン	3.8	3.0

A容器では0日目及び6日目とも塩化メチル及びベンゼンが検出された。これは、5)に示したように試料濃縮管の脱着時における外気からの汚染が原因であると推測された。

一方、塩化エチルについては0日目には不検出であったが、6日目には0.074ngが検出されており容器からの溶出が推測された。



B容器についても同様に塩化メチル及びベンゼンが検出され、上述の理由によるものと推測された。

なお、A容器で6日目で検出された塩化エチルについてはB容器では不検出であった。

7) 環境大気の測定結果

A、B各容器で採取した大都市圏の環境大気の測定結果を表-10に、そのクロマトグラムを図-23、24に示した。なお、各環境大気の採取は異なる時期に行った。

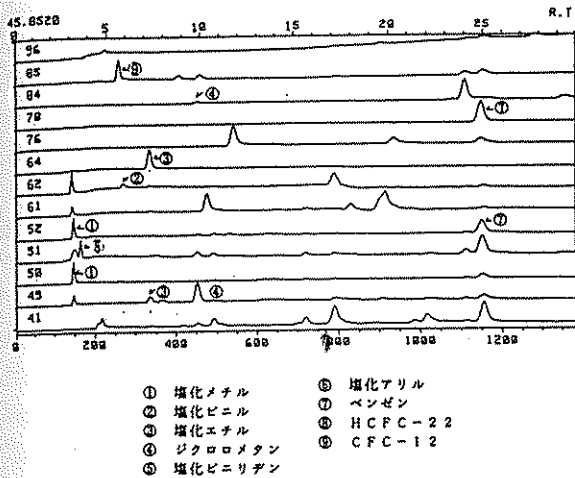


図-23 環境大気のクロマトグラム (A容器)

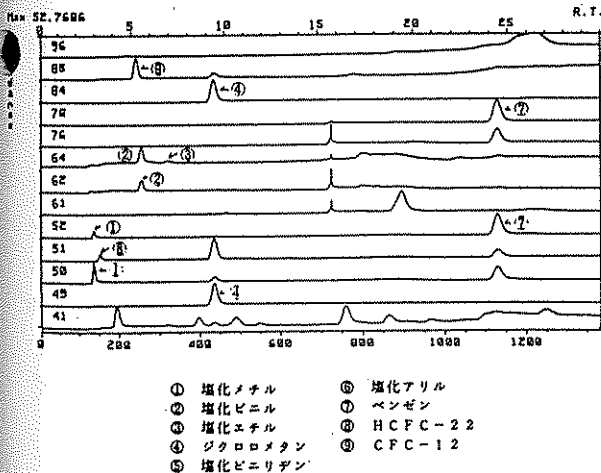


図-24 環境大気のクロマトグラム (B容器)

A、B容器とも塩化メチル、塩化ビニル、塩化エチル、ジクロロメタン、ベンゼンの5物質が検出され、塩化ビニリデン及び塩化アリルについては不検出であった。

7. まとめ

環境大気中の塩化メチル、塩化ビニル、塩化エチル、ジクロロメタン、塩化ビニリデン、安価アリル及びベンゼンのGC/MSによる同時測定方法について検討を行った。

GC/MSによる測定では、各物質のピークの特徴、検量線の直線性、繰り返し測定精度とも良好であり、7物質の同時測定は可能であった。また、各物質の検出下限値は、塩化メチルが0.009ng、塩化ビニルが0.02ng、塩化エチルが0.03ng、ジクロロメタンが0.04ng、塩化ビニリデンが0.06ng、塩化アリルが0.07ng、ベンゼンが0.03ngであった。

一方、試料の採取および保存用に、所定の処理をしたステンレス製容器(A容器・B容器)を使用するため、その保存性等について検討を行った。

A容器では、試料空気中の保存性試験中に塩化エチル及びベンゼンが、ブランク試料の保存性試験では塩化エチルの増加が認められ、容器からの溶出が推測された。

B容器では、試料空気中の保存性およびブランク試料の保存性とも良好であった。

容器のブランク試験においては、塩化メチル及びベンゼンが各容器とも検出され、試料濃縮管の脱着時における外気からの漏入によるものと推測された。また、ベンゼンについては、GC/MSの装置ブランク試験でも検出され、試料濃縮管または分析カラムからの溶出等によるものと推測されたが、環境大気の測定結果にも影響するおそれがあるため、今後この低減策を検討する必要が生じた。

## 参考文献

- 1) 卷出義紘、金井豊、富永健：日本化学会誌  
133-144 (1) 1981
- 2) EPA PB90-127374, Compendium of Methods  
for the Determination of Toxic Organic  
Compunds in Ambient Air, Method TO-14,  
1988
- 3) Charles C.Gallagher、Robert V.Pieri、  
Paul D.oldan："Stratospheric Measu  
rement of  $N_2O$ ,  $CFC13$  and  $CF_2Cl_2$ ", J. of  
the Atomospheric Science, 1977, Volume 3 4,  
p1481-1482
- 4) E.P.Grimusrud、R.A.Rasumssen: "Survey  
and Analysis of halocarbons in the of  
Atomosphere by Gas Chromatography-  
Mass Spectrometry", Atomospheric Enviro-  
nment, 1975, Vol. 9, p1014-1017