

[報告]

誘導体化-加熱脱着 GC/MS による PM_{2.5} 中有機成分分析方法の検討

上野 広行 横田 久司 藤原 哲之*

(*東京都立産業技術研究センター)

1 はじめに

大気中PM_{2.5}はさまざまな成分から構成されているが、都内のPM_{2.5}の成分分析結果¹⁾によると硫酸イオンと有機炭素が最も多い。このうち有機炭素には、一次排出される燃焼由来の成分(多環芳香族炭化水素等)や、大気中でVOC等が二次生成されてできる成分(ジカルボン酸等)などに由来するものが含まれており、その構成割合等を検討するためには、これらの成分分析が必要である^{2~6)}。

粒子中の有機成分の測定では、通常、フィルタに採取した粒子から有機溶媒により対象成分を抽出し、これを濃縮後、必要に応じ誘導体化してガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による分析を行うことが多い。しかし、これには抽出や濃縮時に対象成分の汚染や散逸が懸念されることに加え、多大な労力と測定時間がかかる。そのため近年、多環芳香族炭化水素やアルカン等の非極性成分については、溶媒を使用せずに単純に高温で分析成分を揮発させ、簡単な操作で分析できる加熱脱着GC/MS法の適用例が報告されている^{3), 4)}。しかし、ジカルボン酸のような極性成分は、その酸部分の活性が強いためカラムで分離ができないなど、単純な加熱脱着GC/MS法では分析できない。

一方、誘導体化についても、より簡便な手法として、GCの注入口において抽出した粒子成分のジカルボン酸のシリル化を行う方法⁷⁾や、加熱脱着チューブ内で水試料中の多環芳香族水酸化体⁸⁾や化学兵器成分の不純物等⁹⁾のシリル化を行う方法が報告されている。

ここでは、非極性成分が分析可能な加熱脱着装置を用いて、チューブ内でフィルタ上の粒子成分の誘導体化も行うことにより、非極性成分と極性成分を同時に分析する簡易な手法を検討した。

2 実験方法

(1) 加熱脱着チューブ内での誘導体化

使用した装置は、加熱脱着装置(パーキンエルマー製ATD650)を備えたGC/MS(アジレント製7890A/5975C)

である。

加熱脱着チューブ内での誘導体化の概要を図1に示した。チューブはガラス製で、Tenax-TAを50mg充填したものをを用いた。フィルタ試料は、ポンチで1cm²くりぬいたものをチューブ内に挿入し、さらに石英ウール20mgを充填した。標準溶液による検討の場合には、Tenaxを止めている石英ウール中にシリンジで溶液を注入した。その後、誘導体化(シリル化)試薬(BSTFA+TMCS、99:1、スペルコ製)をシリンジで上部の石英ウール内に注入し、直ちに加熱脱着装置にセットした。

今回用いた加熱脱着装置はドライバージ機能を有している。これは本来、Carboxen等の強力な吸着剤に捕集された水分を、加熱しながら脱着方向とは逆方向にヘリウムを流して追い出す機能である。ここでは、このドライバージ機能を誘導体化試薬の揮発及び反応に利用した。すなわち、ヘリウムを脱着方向とは逆方向に低流量(5mL/min)で流しながら80℃に加熱し、誘導体化試薬を気化させて有機酸等と反応させた。また、ここで揮発した成分及び過剰の誘導体化試薬は一旦、Tenaxに捕集される。

次に、Tenax側からヘリウムを20mL/minで流しながら300℃に加熱した(一次脱着)。この時、Tenaxに捕集されていた誘導体化試薬が高温で脱着され、さらに未反応

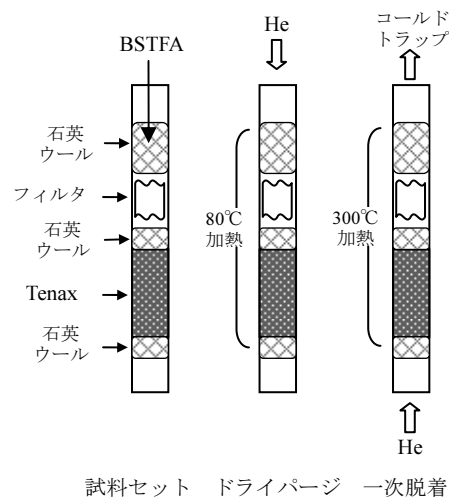


図1 加熱脱着チューブ内誘導体化

の有機酸等と反応が進むことが期待される。ここで揮発した成分は、0°Cに冷却したコールドトラップに捕集させた。コールドトラップには石英ウールとTenaxを充填したものをを用いた。

次にコールドトラップを300°Cまで急速加熱し、GC/MSに導入した（二次脱着）。この時、出口スプリット流量は20mL/min、初期カラム流量2.7mL/minとした。すなわち、カラムに導入されるのは全流量の12%である。

分離カラムにはHP-5MS（内径0.25mm×長さ30m、膜厚0.25μm）を用いた。オープン温度は60°Cで5分間保持した後、毎分10°Cで325°Cまで昇温し、8分間保持した。MSはイオン源温度を250°Cにし、Sim/Scanモードで測定した。

(2) 誘導体化の条件検討

誘導体化の条件検討には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、レボグルコサン標準溶液（10ng/μL）を酢酸エチル溶液として調整したものをを用いた。

通常、BSTFAによるシリル化の液相反応では、BSTFAを過剰に加え、70°Cで3時間程度行われる。ここでは、BSTFA添加量、ドライパージ機能実行時の加熱温度と時間、一次脱着時に流すヘリウム流量を変化させて最適な条件を検討した。

(3) 非極性成分との同時分析の検討

極性成分としては上記4成分のほかに、C₄-C₈ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピノン酸を加え、さらに非極性成分としてC₂₀~C₃₈の偶数n-アルカン、17α(H),21β(H)-ホパンの入った標準溶液を作成して分析した。内部標準としてケトピン酸、フタル酸D4、テトラコサンD50、トリアコンタンD62を使用した。BSTFAを加えた時と加えない時でピーク面積比を比較し、非極性成分へのBSTFAの影響を調べた。また、未反応/未脱着の成分の残存を確認した。

(4) 環境試料への適用

江東区にある東京都環境科学研究所においてPM_{2.5}ローボリュームエアサンプラーで、石英繊維フィルタに23.5時間採取した試料（2010年11月、2011年3月、2011年5月）について定量した。

3 結果

(1) 誘導体化の条件検討

図2に、BSTFA添加量を変えた時のピーク面積を示した。BSTFAが5μLよりも10μLの時にピーク面積が高くなったが、15μLとするとピーク形状が悪くなった。

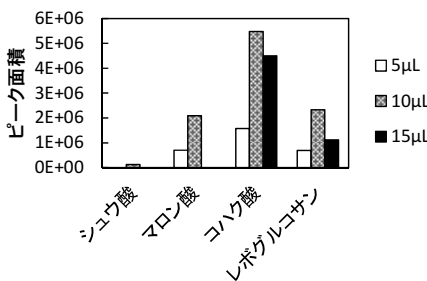


図2 BSTFA 添加量の影響

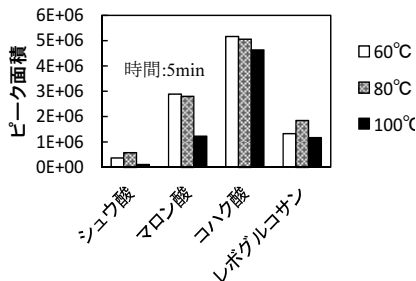


図3 ドライパージ温度の影響

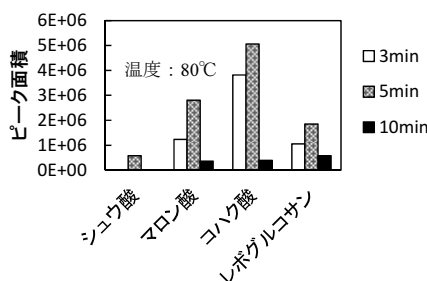


図4 ドライパージ時間の影響

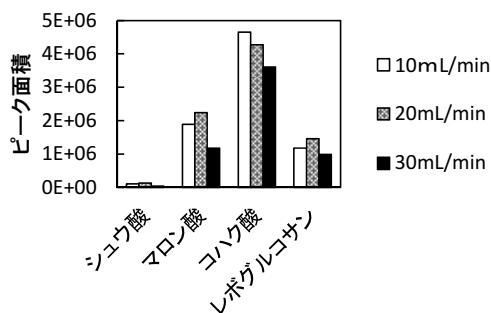


図5 コールドトラップからの脱着流量の検討

表1 加熱脱着チューブ内シリル化最適条件

加熱脱着装置 (ATD650)
捕集管: TENAX-TA(50mg)
トラップ管: 石英ウール+TENAX-TA
ドライパージ: 80°C、5分、He:5mL/min
一次脱着: 300°C、10分、He: 20mL/min
トラップ温度: 0°C
二次脱着: 300°C、10分
出口スプリット: 20mL/分

これはカラム内に導入される未反応BSTFAが過剰になったためと考えられる。この結果から添加量は10 μ Lとした。

図3及び図4には、ドライパージ機能を実行したときの温度、時間を変えた時のピーク面積を示した。図3より、温度は60 $^{\circ}$ Cと80 $^{\circ}$ Cでは大差ないが、100 $^{\circ}$ Cまで上げるとシュウ酸、マロン酸のピーク面積が小さくなった。また、図4より、温度80 $^{\circ}$ Cにおいて時間を変えた場合、短くても長くてもピーク面積が小さくなる傾向があり、5分が適当であった。

図5には、300 $^{\circ}$ Cでの一次脱着時に流すヘリウム流量の影響を示した。高沸点のn-アルカン等との同時分析を考えると脱着流量はある程度大きいほうが望ましいが、ここでは30mL/minにすると誘導体のピーク面積が小さくなる傾向が見られたため、20mL/minが適当と考えられた。

以上のことから、表1及び本文2(1)で述べた最適条件を得た。

(2) 非極性成分との同時分析の検討

n-アルカン、ホパンについて、BSTFA添加と無添加時のピーク面積の違いを図6に示した。図6から、ドトリアコンタンより低沸点のn-アルカン及びホパンについては、BSTFAの有無により面積比が大きく変わらず同時定量が可能と考えられた。高沸点のn-アルカンについては、ピークのテーリング及びブランクの影響が見られたため、システムの改良が必要と考えられた。

次に、非極性成分については脱着が完全であるか、誘導体化した成分については反応が完全であるか確認する必要がある。ここでは、簡易に判断する方法として、一度分析した試料にBSTFAのみを添加して再分析し、未脱

着、未反応の成分が残存していないかどうか確認した。標準溶液及び後述の実大気3試料について試験したところ、再分析した場合のピーク面積は、すべて分析試料の5%未満であり、未脱着、未反応成分の残存は小さいと考えられた。

(3) PM_{2.5}環境試料への適用

2010年11月、2011年3月、2011年5月に採取した試料を分析した結果を表2に示した。

濃度が最も高かったのはシュウ酸で、11月では29ng/m³であったが、5月では630ng/m³であり、春季に二次生成が活発であることが示唆された。C₃-C₈ジカルボン酸(マロン酸～スベリン酸)については、ND～13ng/m³の範囲であった。これらの濃度レベルは、前橋で溶媒抽出法により測定された結果⁵⁾と概ね一致する。

植物質燃焼の指標とされるレボグルコサン濃度は5月が0.1ng/m³、11月が5.6ng/m³であった。既往の研究^{5), 6)}では、レボグルコサンは夏季には濃度が低く(数～数十ng/m³レベル)、冬季に高くなる(数十～数百ng/m³レベル)ことが報告されている。今回のデータは比較するとやや数値が低い、一日のデータのため確かなことは言えない。ただし、季節別傾向は矛盾しない。

n-アルカン(エイコサン～オクタトリアコンタン)、ホパンについては、粒径別に大気中濃度を測定した事例⁴⁾と比較すると、濃度レベルとしては大きく矛盾するとは考えられなかった。

表2 PM_{2.5}環境試料の測定結果

	(ng/m ³)		
	2010年11月	2011年3月	2011年5月
シュウ酸	29	120	630
マロン酸	8.9	13	ND
コハク酸	6.0	14	1.2
グルタル酸	2.5	4.5	4.2
アジピン酸	3.5	3.7	3.7
ピメリン酸	0.47	2.1	ND
スベリン酸	2.3	1.4	2.1
フタル酸	8.4	15	17
イソフタル酸	1.9	1.6	3.1
テレフタル酸	6.4	5.3	12
ピノン酸	6.5	8.3	15
レボグルコサン	5.6	3.2	0.1
エイコサン	0.47	0.32	0.28
ドコサン	1.0	1.0	0.62
テトラコサン	2.9	1.8	3.5
ヘキサコサン	4.3	2.7	10
オクタコサン	2.2	1.4	5.3
トリアコンタン	1.4	1.1	2.7
ドトリアコンタン	1.5	1.6	3.0
テトラトリアコンタン	0.78	0.76	1.5
ヘキサトリアコンタン	0.42	0.52	0.90
オクタトリアコンタン	0.54	0.54	0.52
ホパン	0.25	0.14	0.20

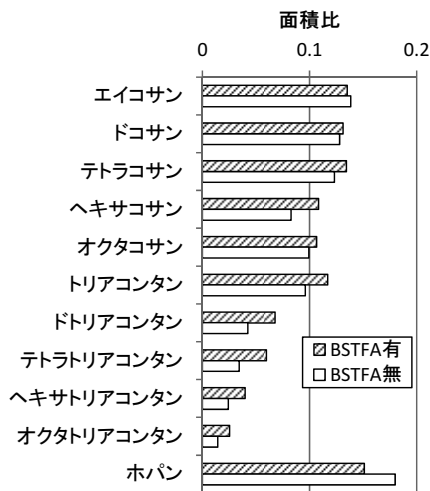


図6 n-アルカン、ホパンへの BSTFA の影響

4 まとめ

加熱脱着チューブ内で誘導体化を行い、極性有機成分と非極性有機成分とを簡便に同時分析する方法を検討した。その結果、一部の高沸点n-アルカンを除き、概ね良好に分析できると考えられた。

今後は、高沸点成分の精度向上のためのシステムの改善や、対象成分として多環芳香族炭化水素の検討を行うとともに、添加回収試験や定量下限値等の評価が必要である。さらに、実試料の分析を進め、PM_{2.5}の有機成分の解析に活用していく。

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構（JST）による地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 三好猛雄ら：PM_{2.5}大気環境調査について、東京都環境科学研究所年報、pp.114-115（2009）
- 2) G. Wang and K. Kawamura : Molecular Characteristics of Urban Organic Aerosols of a Mega-City in China, Environ. Sci. Technol., 39, pp.7430-7438(2005)
- 3) M. Bates, et.al. : Analysis of polycyclic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS, Atmos. Environ., 42, pp.6144-6151(2008)
- 4) 伏見暁洋ら：加熱脱着GC/MSによるディーゼル排気及び大気中ナノ粒子の有機成分分析、エアロゾル研究、23、pp.163-171（2008）
- 5) K. Kumagai et.al., Determination of carboxylic acids and levoglucosane in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. Aerosol and Air Quality Research, 10 pp.282-291(2010)
- 6) 岡本敬義ら：関東地方における微小粒子中のレボグルコサンならびに二次生成成分の測定、第51回大気環境学会年会9講演要旨集、pp.550（2010）
- 7) K.S.Docherty and P.J. Ziemann, On-line, inlet-based trimethylsilyl derivatization for gas chromatography of mono- and dicarboxylic acids, J. chromatogr. A., 921, pp.265-275 (2001)
- 8) N. Itoh et.al., In-tube silylation in combination with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry

for the determination of hydroxyl polycyclic aromatic hydrocarbons in water., Analytica Chimica Acta, 555, PP.201-209 (2006)

- 9) O. Terzic : Screening of degradation products, impurities and precursors of chemical warfare agents in water and wet or dry organic liquid samples by in-sorbent tube silylation followed by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr.A, 1217, pp.4987-4995(2010)