

## 2. 分析方法

### 2-1. 分析システムの概要

我々のクロロフルオロカーボン類分析システムは大きく分けると次の2つの装置からなるものである。

1. 分離濃縮装置とその制御部
2. 検出装置（ガスクロマトグラフ）とデータ処理装置（インテグレータ）

以下にそれぞれの詳細について記述する。

#### 2-1-1. 分離濃縮装置

海水および大気中のクロロフルオロカーボン類を分析するためのライン図を図2-1に示す。

本装置は、“Purge and Trap” という方式で、海水試料から目的成分を脱気によって追い出し、それを低温濃縮した後にディテクタへと導くというものである。

本装置では、キャリアガスとして5%のメタンを含んだアルゴンガス（通称P-5ガス）、あるいは周囲でメタンガスの分析を行っている際には高純度（純度99.99995%以上）の純窒素ガスを用いる。ポンペ内あるいはポンペの調圧器から出るクロロフルオロカーボン類を完全に除去するため、純窒素ガスを流しながら300℃で6時間以上エージングしたMS-13Xを含む市販の高感度分析用キャリアガス乾燥管をポンペ調圧器のあとに取り付けて使用する。このキャリアガス乾燥管は10日程度でエージングしたものと取り換える必要がある。キャリアガス乾燥管を通りクロロフルオロカーボン類等が除去されたキャリアガスは5方に分岐され、それぞれ流量調整器（MF）あるいは圧力調整器（PR）で圧力が調整される。ここでは流量調整器を用いているが、調節時の指示値のレスポンスという点で圧力調整器の方が優れているので、むしろそちらを推奨する。

流量調整器、圧力調整器を通ることにより再びクロロフルオロカーボン類の汚染を受ける可能性があるため、それぞ

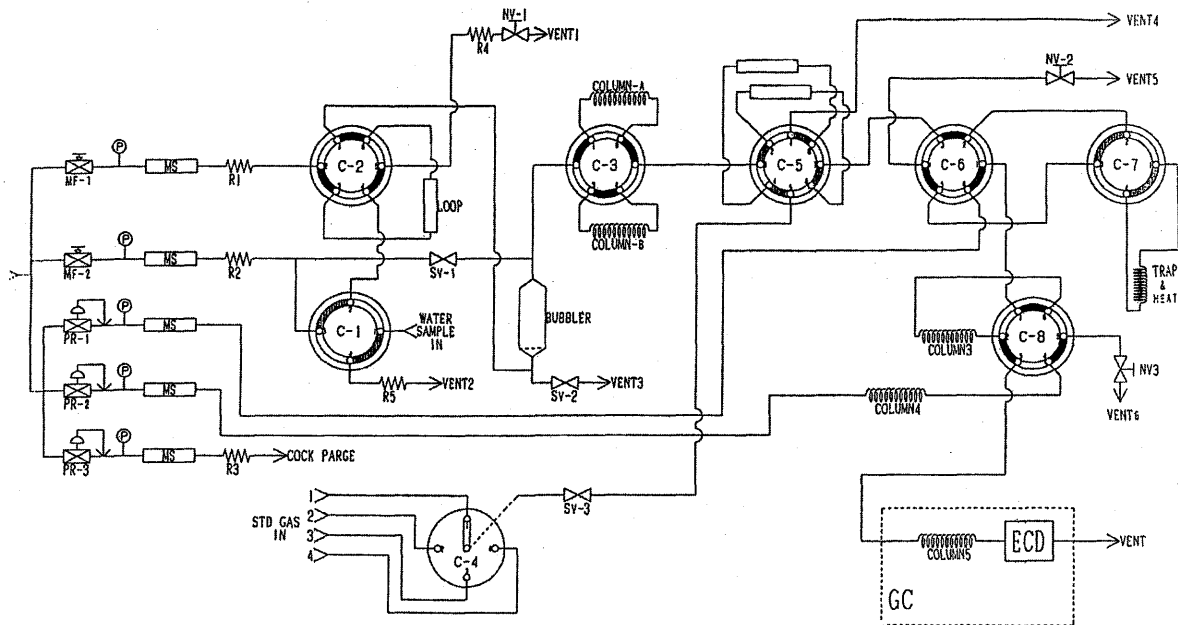


Fig. 2-1 Schematic diagram of MRI chlorofluorocarbons analytical system

MF: mass flow controller, PR: Pressure Regulator, P: Pressure Gauge, MS: Carrier gas cleaning Molecular Sieves column, C: Valve, Loop: constant volume, Sv: stop valve, BUBBLER: glass bubbling stripper, COLUMN-A, -B: gas drying  $Mg(ClO_4)_2$  column, Nv: needle valve, TRAP & HEAT: trap column, COLUMN 3,4: precolumn and dummy column, COLUMN 5: main column, ECD: electron capture detector, GC: gas chromatograph

れの流路に先と同様なキャリアガス乾燥管 (M.S) を取り付ける必要がある。なお、MF側の流路のキャリアガスは後に数分間クロロフルオロカーボン類等がコールドトラップされ濃縮されることとなるので、1ヵ月に1度程度エージングする必要がある。またPR側のものについてはクロマトグラフのベースラインが乱れはじめたときに交換すればよい。

Cの記号で表されているものは流路切り換え用のバルブ類で、ここで用いられているいずれのバルブもグリースを使用していないもので、また大気中に存在するクロロフルオロカーボン類が逆拡散現象によりバルブのローターを通してキャリアガスの流路やサンプル中に混入することを防ぐための外気遮断用パージ流路の付いたものを使用している。また、C-6、C-7およびC-8のバルブは、その切り換えのタイミングが分析精度に非常に大きな影響を与えるため、空気圧駆動型の自動バルブをタイムシーケンサーとエアコンプレッサーで制御しながら用いている。C-4のバルブは導入する大気あるいは標準ガス試料を選択できるようロータリー型バルブを用いている。

脱気管 (Bubbler) はガラス製で、内部に目合い規格G-2ないしはG-3のガラススリットが入っている。両端はUltratorr Cajonでラインと接続されている。

ライン内の配管は1/8インチないしは1/16インチのSUS316ステンレス管を用い、接続部にはSWAGelok社製のユニオンを用いている。

これらを含む地球化学研究部で用いているクロロフルオロカーボン類分離濃縮装置に使用されているパーツ類等について具体的に以下に記す。

a. キャリアガス

日本酸素社製 高純度窒素 (47リットル, G1グレード)

あるいは

日本酸素社製 95%アルゴン, 5%メタン混合ガス (47リットル)

b. ボンベ調圧器

(キャリアガス用)

島津製作所社製 カスタムV付調整器N2

(標準ガス用)

TESCOM社製 超高純度流体用減圧弁 64-2600 SERISE

c. キャリアガス乾燥管 (MS)

GLサイエンス社製 高感度分析用キャリアガス乾燥管

d. 流量調整器 (MF)

PORTER社製 Flow Controller MODEL VCD-1000

e. 圧力調整器 (PR)

PORTER社製 Pressure Regulator MODEL PR-8000-42

f. 圧力計 (P)

GLサイエンス社製 パネル取付型 0~600 kPa用

g. 流路切り換えバルブ (C-1~8)

GLサイエンス社製

UMF型 微量分析用コック 4方 (C-1)

UMF型 微量分析用コック 6方 (C-2, C-3)

UMF型 微量分析用コック 8方 (C-5)

MFR型 グリースレス手動コック 4方 (C-4)

AR-SF型 エアー駆動コック 6方 (C-6, C-8)

AR-SF型 エアー駆動コック 4方 (C-7)

3つのエアー駆動バルブおよびCOLUMN3, COLUMN4は70℃に恒温化されたオープン内に入れて用いる。ガスクロマトグラフのオープンにバルブ類が収納できるときにはそれを利用すればよいが、そうでないときにはバルブオープンを用意するか、あるいはヒーターとファンで簡単な恒温槽を作成し用いればよい。

h. ストップバルブ (SV)

NUPRO社製 メタルダイヤフラム ストップバルブ

i. ニードルバルブ (NV)

GLサイエンス社製 NC-4B

j. 脱気筒 (Bubbler)

特注 光進理化社製

両端の口は外径6.3mm

内部にG-2あるいはG-3のガラススリットを含む

k. タイムシーケンサー (プログラマー)

GLサイエンス社製 リモートタイマー RT-730

l. エアコンプレッサー

日立社製 OILFREE BEBICON 0.2LP-7S

m. 冷却器

Neslab社製 Cryocool CC-100 II に温度コントローラをつけて使用

n. 湯浴用ヒーター

八光電機社製 投げ込みヒーター AWA1103を東芝製 SLIDAC SK105につないで使用

o. 気圧計, 温度計

日本アンス社製 圧力センサーはガス定容管排気口付近に温度センサー(Pt100)はガス定容管および海水定容管付近に設置。気圧は0.3hPa, 温度は0.05℃の精度で測定できることが望ましい。

## 2-1-2. カラム類

先に述べたキャリアガス乾燥管以外にここで用いられているカラム類 (図2-2) の作製方法について以下に記す。

a. 脱気ガス乾燥カラム (Column-A, B)

外径3/8インチのステンレス (SUS-316) 管40cmに以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から10cm程度は未充填
- ② 石英ウール (親指のツメ程度のものを3つ充填)
- ③ 過塩素酸マグネシウムを5cm程度充填
- ④ 石英ウール (先と同様)

これを2つ準備し, 海水試料約50サンプル毎にバルブを切り換えて用いる。

b. 濃縮カラム (TRAP & HEAT)

外径1/8インチのステンレス管40cmに以下の手順で充填剤を入れる。

- ① 末端から10cm程度は未充填 (ニッパ等で管を適度に1回つぶし, ②で入れるガラスビーズが抜けないように

する。)

- ② 1mm程度のガラスビーズを5cm充填
- ③ 石英ウール (小指のツメ程度のを3回に分けて充填)
- ④ あらかじめ純窒素ガスを通じながら120°Cで2時間エージングしたPorasil-C(80/100mesh)を5cm充填
- ⑤ 石英ウール (先と同様)
- ⑥ あらかじめ150°Cで一晩エージングしたPorapak-T (80/100mesh) を5cm充填
- ⑦ 石英ウール
- ⑧ ガラスビーズを5cm入れ、ガラスビーズが抜けないようにニップなどで管を適度に2箇所つぶす。一回つぶしが行われた側にはPorasil-Cが、二回つぶしが行われた側にはPorapak-Tが充填されていることになる。試料ガスをトラップする際にはPorasil-C側から入れてやる必要があるのこようにして区別しておくとう便利である。

c. プレカットおよびダミーカラム (Column3,4)

外径1/8インチのステンレス管25cmに以下の手順で充填を行う。

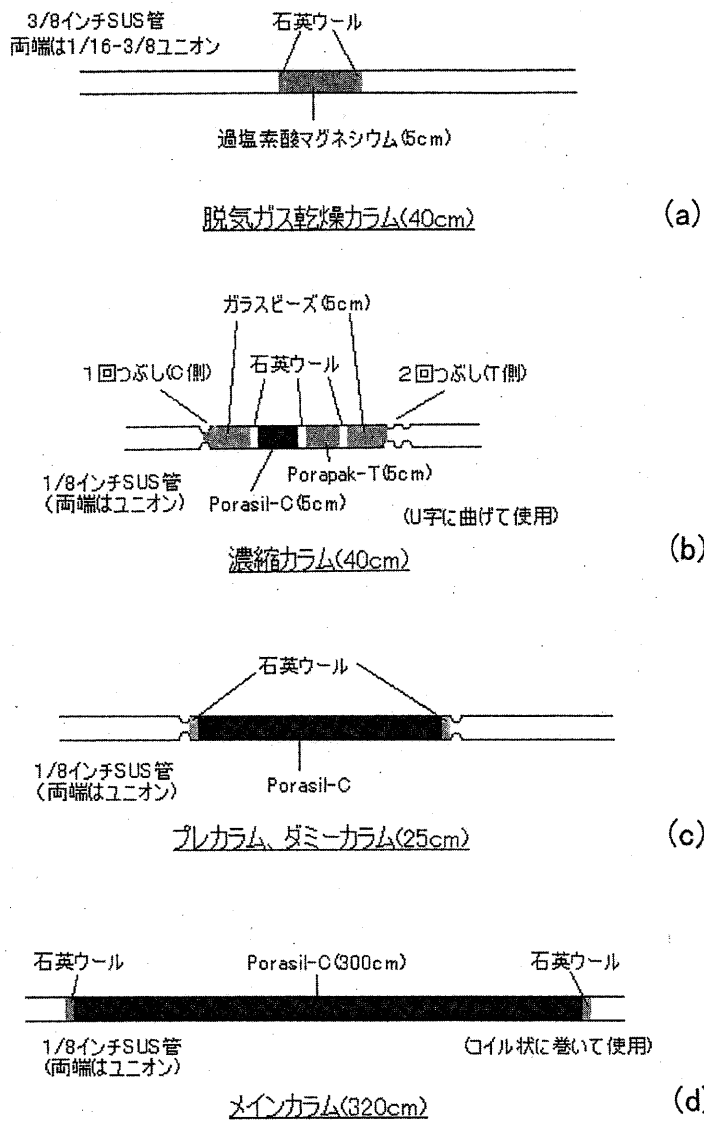


Fig. 2-2 Schematic diagrams of gas dry column (a), trapping column (b), pre and dummy column (c) and main column (d).

- ① 末端から5cm程度は未充填
  - ② 石英ウール（小指のツメ程度のを3回に分けてつめる）
  - ③ Porasil-C（80/100mesh） 15cm
  - ④ 石英ウール
- 両端はつぶしておく

d. メインカラム (Column5)

外径1/8インチのステンレス管320cmに以下の手順で充填していく。

- ① 末端から10cm程度は未充填
- ② 石英ウール（小指のツメ程度のを3回に分けてつめる）
- ③ Porasil-C（80/100mesh） 300cm
- ④ 石英ウール

2-1-3. 定容管

本装置には、海水試料定容用1本と大気および標準ガス試料定容用、大小各1本ずつの計3本の定容管（LOOP）が設けられている。ガス定容管が2種類あるのは、大小を使い分けることで、標準ガスで検量線を作成する際に測定点をより細かくとることができるようにである。

定容管は、1/8インチのSUS316ステンレス管をコイル状に巻いたものを流路切り換えバルブに取り付けて使用している。その容量は、中に蒸留水を入れてバルブごと重量を測定し、中に入っている蒸留水の重量を、水温、気温および気圧を用いて補正して定容管の容量を1/1000mlまで決定する。その際、決して水銀を用いてはならない。水銀は確かに密度が大きく、重量値を大きくして試みることはできるが、蒸気圧が低いので定容管から完全にのぞくことは非常に難しい。

本装置に取り付けられている定容管は、20℃、1atmで

海水定容管	28.156ml
ガス定容管（大）	15.475ml
ガス定容管（小）	5.950ml

である。

なお、定容管については、海洋観測等現場での観測の前後に検定を行いその値を確かめておいた方がよい。

2-1-4. ガスクロマトグラフ

微量のクロロフルオロカーボン類の分析には電子捕獲型検出器（Electron Capture Detector, ECD）付きのガスクロマトグラフ（GC）、あるいは質量分析計ガスクロマトグラフ（GC-MS）が用いられている。気象研究所では現在ECD付きのガスクロマトグラフ（島津 GC-8AECD）を用いている。ECDの検出原理は以下のとおりである。窒素等のキャリアガスを、β線を放出する放射性物質のNi-63を使用する検出器に導入すると窒素流はイオン化される。ここにハロゲンを含む有機化合物や有機金属化合物がメインカラム等で成分ごとに分離され、入ってくると、イオンはこれらの親電子化合物に吸収され、分子に吸収されたイオンは質量を増すことになる。弱い電位をかけてこのイオン電流を検出することで、イオン電流の減少から親電子化合物の量を検出するのがECDである。

ガスクロマトグラフィーは、クロマトグラフィーの中でも代表的な手法で、大きな面積を有する固定相（充填剤）と、

これに接して流れる移動相（キャリアガス）との間に分離すべき成分を、固定相との二相間分離（気相－固相，気相－液相，液相－液相，液相－固相等），吸脱着，イオン交換等の相互作用を経て分配させる物理的手法である。

クロマトグラムを記録し，またピークエリア面積を計算させるために，我々は島津社製インテグレータCR-4AあるいはCR-7Aを用いている。

我が国においては，放射線源を用いているECD付きのガスクロマトグラフの所有，使用のほか，移動あるいは廃棄には「放射線障害防止法」により，文部科学省への使用許可あるいは届出が必要となる。

現在では，放電ガスからの光電子をキャリアガスのイオン化エネルギー源とすることで<sup>63</sup>Niなどの放射線源を使用することなくクロロフルオロカーボン類などを高感度に分析可能な検出器のついたガスクロマトグラフも開発されてきているのでそれらを選択することも可能である。

## 2-2. 試料採取

### 2-2-1. 海水試料の採取

クロロフルオロカーボン類は他の気体成分に比べて海水への溶解度は大きいわけでないので，海水試料に対してわずかに大気が混入しただけでも，その影響は非常に大きく表れることとなる。そのため海水試料の採取には，採取に用いる器具からの汚染の影響をなくするのみでなく，採取操作そのものにも最大限の注意をはらう必要がある。

海面下の海水試料の採取には一般的にニスキン採水器が用いられているが，そのうちでも

- (1) 大型（10リットル以上）で内部壁にテフロンコーティングをほどこしていないもの
- (2) 両ぶたはゴム管ではなくステンレス製のバネを用いたもの

が良いとされている。さらにニスキン採水器を海面下に投入する前には，ふた内側や用いられているパイトンO-リングをアセトンでふいてやる。

ニスキン採水器からの海水試料の分取には，医療用に用いられている三方活栓（例えばテルモ社製テルフュージョン三方活栓 L型）と，100ccガラス製注射筒（例えば星盛堂医療器工業社製 インターチェンジャブルシリンジ，ルアーロック型）を用いて行なう。

クロロフルオロカーボン類測定用の海水試料は，ニスキン採水器の排水口等が開けられ試料水が分取されることにより採水器内のヘッドスペースに大気が入ることで，急激に大気からの汚染を受けることとなるので，最初に採取する必要がある。

ニスキン採取器からのガラス注射筒への分取手順を図2-3および以下に示す。

- ① ガラス注射筒に取り付けた三方活栓を直接ニスキン採水器の排水口に突き差し，ニスキン採水器上部のエアベントを開く。このとき三方活栓のつまみは注射筒に対して直角にしておく（L型の場合）と，水圧により自然に海水が注射筒に導入される。
- ② 30ccの海水が導入されたら三方活栓のつまみを採水器側に倒し，注射筒内に空気を導入する。
- ③ 注射筒のピストンを120ccくらいの位置まで引いたのち，採水器排水口に差した三方活栓が抜けかないよう注意しながら注射筒を回転させ，シリンダー内壁を海水で共洗いする。
- ④ ピストンをゆっくり押しシリンダー内の空気を完全に押し出す。空気が残ってしまった場合は②の操作に戻る。
- ⑤ 空気が完全に出せたら，つまみを直角に立て，海水を約120ccまで導入する。
- ⑥ つまみを採水器側に倒し，海水を押し出す。
- ⑦ 再びつまみを直角に立てて，海水を約120ccまで導入したら，つまみを手前側（注射筒側）に倒し，採水器排水口を引いてから注射筒を採水器からはずす。

- ⑧ 注射筒内の海水試料が温まり、溶けていたクロロフルオロカーボン類を含む気体成分が出てくるのを防ぐため、分析に供する直前までゴムバンドを用いてピストンを押した状態で、表面海水を入れた容器内に浸しておく。また、分析後も注射筒は海水に浸して、ピストンとシリンダーの間に空気が入らないようにする。

### 2-2-2. 大気試料の採取

大気試料を採取するには、

- ① 直接ポンプで大気を分離濃縮装置に導入する方法
- ② フラスコ等に加圧状態で採取する方法

等があるが、ここでは大掛かりな装置や電源を必要としないガラス注射筒による採取法に述べる。器具は先に述べた海水試料用の注射筒と三方活栓で、風向きを考慮して人工物等による汚染の影響を受けないところ（たとえば航走中の船首など）で数度ピストンを押し引きすればよい。その際、とくに気圧および絶対湿度のデータを収集して水蒸気圧分の補正を行う必要がある。

海水試料および大気試料ともに、採取後はできるだけ早く分析に供することが必要である。

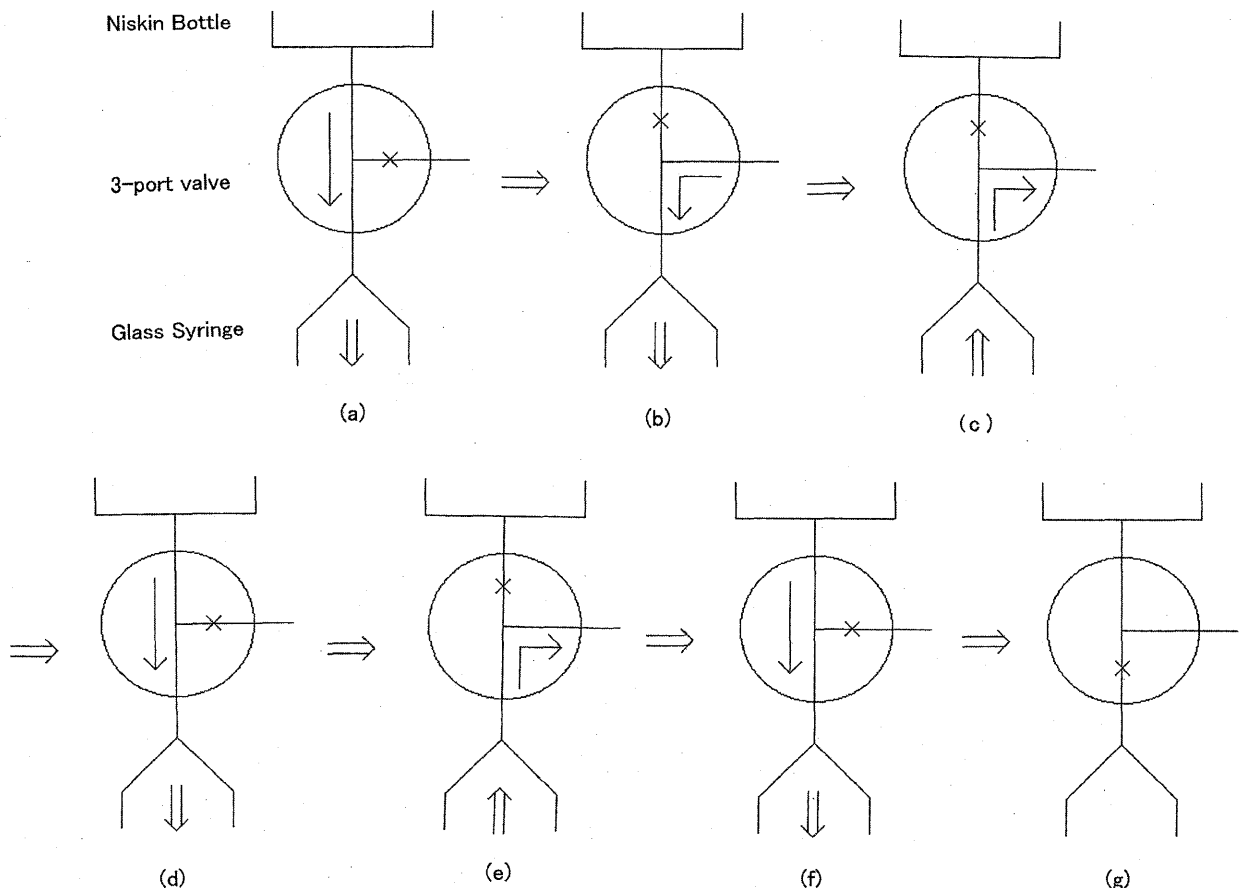


Fig. 2-3 Seawater sampling techniques from Niskin bottle by glass syringe  
 Connect 3-port valve of glass syringe directly to Niskin bottle drain valve  
 (a) Closing air side of 3-port valve, seawater enters to syringe by hydrostatic pressure of water in Niskin bottle, (b) After filling with about 30cc of seawater, close air side of 3-port valve and pulling the piston of glass syringe to 120cc, draw air to glass syringe. Rotating glass syringe, rinse the inside of glass syringe. (c) Put the piston of syringe carefully to expel air bubble. (d) After closing air side of 3-port valve, fill with 120cc of seawater. (e) After closing Niskin bottle side of 3-port valve, expel seawater. (f) After closing air side of 3-port valve, fill with 120cc of seawater. (g) Close syringe side of 3-port valve.

## 2-3. 分析手順

### 2-3-1. 分析条件の設定

#### a. 冷浴および湯浴

(冷浴) エタノールを入れたジュアー瓶に冷却器の冷却部を入れ、エタノールが $30^{\circ}\text{C}$ ~ $40^{\circ}\text{C}$ となるよう調整する。

(湯浴) 水を入れたジュアー瓶にスライダック電圧調整器を介した投込みヒーターを入れ、水が $98^{\circ}\text{C}$ 程度となるよう調整する。

#### b. ガスクロマトグラフの調整

本システムの場合、ガスクロマトグラフ本体で直接キャリアガス流量の調整を行なっているわけではないので、ガスクロマトグラフについて我々が行なう調整は、オープン部およびディテクタ部の温度の調整である。

まず、キャリアガスがメインカラムを通してガスクロマトグラフのディテクタに供給されていることをガスクロマトグラフのキャリアベントからのフローで確認したのち、ガスクロマトグラフ本体の電源を入れる。オープン部のドアが閉じていることを確認して、オープン部の温度を $70^{\circ}\text{C}$ に設定する。数分オープン部の温度が上昇するのを待ってから、ディテクタ部の温度を $250^{\circ}\text{C}$ に設定する。

#### c. キャリアガス流量の調整

キャリアガス流量は、分析精度にまで影響をおよぼし得るものであるので、とくに注意して調整すべきである。本システムの場合、流量の調整はすべて流量調整器(MF-1, 2)と圧力調整器(PR-1, 2, 3)で行なうようになっている。流量を測定するためにデジタル流量計(例えば島津社製DFM-1000など)を準備しておく大変便利である。

##### (c-1) キャリアガス調圧器

キャリアガスの供給圧力は $0.6\sim 0.7\text{MPa}$ (二次圧)とする。ボンベの残圧が $2\text{MPa}$ 程度(一次圧)になったら、速やかにボンベを交換する。

##### (c-2) MF-1の調整

ストップバルブSV-1, SV-2を閉じ、ニードルバルブNV-2を完全に開いて、脱気ガスが濃縮カラムを通りVENT5から排気される流路(図ではC-6が黒, C-7が白)で、しかも濃縮カラムを冷却した状態でVENT5にデジタル流量計をつけて、MF-1で $75\text{cc}/\text{min}$ となるよう調整する。

##### (c-3) MF-2の調整

ストップバルブSV-1を閉じ、ニードルバルブNV-1を完全に開いた状態で、C-1が黒の流路のときのVENT Lからの流量をMF-2で $30\text{cc}/\text{min}$ となるように調整する。

##### (c-4) PR-1の調整

C-6, C-7が白, C-8が黒の流路で、しかも濃縮カラムを湯浴につけた状態でガスクロマトグラフのキャリアベントからの流量が $30\text{cc}/\text{min}$ となるようPR-1で調整する。

##### (c-5) PR-2の調整

C-6, C-7, C-8が、いずれも白(自動バルブを一切操作していない状態)の流路で、キャリアベントからの流量が



30cc/minとなるようPR-2で調整する。

PR-1およびPR-2の調整が不十分だと試料ガスがディテクタに入っている最中にガス流量が変わってしまうこととなりクロマトグラムのベースラインを乱すことになるので特にこの調整は注意深く行なう必要がある。

(c-6) PR-3の調整

PR-3から出たガスが、すべてのバルブのパージ流路を通過したのちの流量が約10cc/minとなるようにPR-3で調整する。

(c-7) 標準ガスの供給

標準ガスは二次圧0.3MPa程度で供給する。

分析を行っていないとき、キャリアガスを無駄に消費することを防ぐため、NV-1、NV-2およびNV-3でVENT1、VENT5およびVENT6からの流量を10cc/min程度に抑えておくことよい。ただし、ディテクタに供給するガス流量は分析を行っていないときであっても30cc/minに保っておいた方がよい。

d. タイムシーケンス

表2-1に、我々が用いている自動バルブの制御とインテグレータをスタートさせるスケジュール(タイムシーケンス)を示す。これはあくまでほんの一例で、特に\*印をつけた時間(バックフラッシュ時間)を長くとりすぎると、メインカラムに保持時間の長いガス成分を入れてしまうこととなり、1試料当たりの分析時間が長くなってしまふはかり

表 2-1 自動切り替えバルブの切り替えプログラム

(For Gas Sample)				
	C-6	C-7	C-8	Integrate start
0m00s	W	W	W	
0m01s	B	W	W	
1m00s	B	B	W	
1m36s	B	B	W	Start
1m41s	B	B	B	
1m43s	W	B	B	
1m45s	W	W	B	
2m36s*	W	W	W	
backflush				
(For Seawater Sample)				
	C-6	C-7	C-8	Integrate start
0m00s	W	W	W	
0m01s	B	W	W	
4m00s	B	B	W	
4m36s	B	B	W	Start
4m41s	B	B	B	
4m43s	W	B	B	
4m45s	W	W	B	
5m36s*	W	W	W	
backflush				

WおよびBはライン図(図2-1)におけるバルブ流路(白(W)と黒(B))を示す。

でなくディテクタを汚してしまう危険性がある。また、短すぎると目的成分がプレカラムからメインカラムに完全に移行する前にバルブを切り替えてしまうことになるので、目的成分を廃棄してしまうこととなる。この時間はカラムの状況により異なってくるので注意が必要である。決め方については後述する。

### 2-3-2. 海水試料の分析

海水試料の分析手順を以下に示す。なお、図2-1中に用いた切換バルブ (C-1~C-3およびC-5~C-8) はすべて、切換操作を行うことで図に示す「黒側流路」ないしは「白側流路」をガスが通ずるものである。以下、各バルブの流路については「黒」または「白」と表現する。

- ① 各バルブ類が以下の位置にある事を確認する。

C-1.	黒
C-2.	黒
SV-1,SV-2.	閉
NV-2.	全開
濃縮カラムは冷却	

海水導入口に注射筒を差し込み、海水を導入する。(VENT-2から流出)

- ② C-1を白に切り換え、さらに海水を導入する。(VENT-1から流出)
- ③ C-1を黒に切り換え、海水を導入する。(VENT-2から流出)
- ④ ②③の操作を繰り返し、最後にC-1が白の状態では海水を導入し、海水導入口の三方活栓を中間位(どの口とも閉じた状態)に対して、C-2を白とし、再び海水導入口の三方活栓を開いて海水試料定容管 (LOOP) に海水を充分通ずる。
- ⑤ タイムシーケンサーのスタートボタンを押し、C-6が黒に切り換わったのを確認したら、C-2を黒、C-1を黒とする。このとき海水定容管に取り付けた温度計で温度を読みとり、ワークシートに記載する。(海水は定容管から脱気筒に導かれ、キャリアガスにより脱気され、バルブC-3についてCOLUMN-AあるいはCOLUMN-Bで脱水されたのち、C-5, C-6, C-7バルブを経て濃縮カラムに目的成分のみがトラップされ、キャリアガスおよび非目的成分はVENT5より排気される。)
- ⑥ 所定の脱気時間(4分、C-7バルブが黒に切り換わる)が終了したら、濃縮カラムを湯浴に移す。
- ⑦ 濃縮カラムが充分温まったら(この間にインテグレータをスタートさせ、クロマトグラムを書かせる)、C-8を黒、C-6を白、C-7を白に順次切り換えると、濃縮カラムから目的成分がプレカットカラム (COLUMN3) を経て、ガスクロマトグラフ内のメインカラム (COLUMN5) を通り、ECD検出器に入ることとなる。  
濃縮カラムにトラップされてしまった非目的成分のうち、特にメインカラムでの保持時間の長いものについては、プレカラムを目的成分が通過したのちC-8バルブを切り換えることでガスクロマトグラフに導かれることなくVENT6から排気することができる(バックフラッシュ)。これを行うことで単に分析時間を短くできるだけでなくメインカラムやディテクタをきれいに保ち続けることもできる。
- ⑧ NV-2を閉じ、SV-1, SV-2を開けて、脱気済みの海水をVENT3から排出させる。
- ⑨ 脱気筒の海水が出きったらNV-2を開き、SV-1, SV-2を閉じて、次の海水の導入を開始する。

⑧の操作はタイムシーケンサーにより自動的に行なわれるので、脱気終了後は⑨⑩の操作を行なえばよい。この方法

で1試料を分析するのに要する時間は、平均8分程度である。

### 2-3-3. 大気および標準ガス試料の分析

大気および標準ガス試料の分析手順について以下に示す。

- ① SV-1が開いていること、濃縮カラムが冷浴内にあること、使いたい定容管にガスが導入される位置にC-5バルブがあること（黒はSmall, 白はLarge）を確認する。
- ② ロータリーバルブC-4を測定したい標準ガスの位置に合わせると、C-4バルブ、C-5バルブを経てガス定容管に標準ガスが導入される。また注射筒で採取した大気試料については、C-4バルブの位置を合わせてピistonを押してやることで、ガス定容管へと大気ガス試料が導入される。
- ③ C-4バルブを中間位(どことも通じていない状態)にして、約30秒待ってガス定容管内の試料ガスが大気圧に開放されるのを待ったのち、タイムシーケンサーのスタートボタンを押し、C-5バルブを手動で切り換える。このときの気圧および気温を、気圧については±0.2hPa以下、気温については±0.05℃以下の精度で読みとり、定容管内のガス定量を計算により補正する。

以下、海水試料同様、一旦濃縮カラムでトラップされたクロロフルオロカーボン類などは、プレカラム、メインカラムを通り、ECDディテクタに入ることとなる。

### 2-3-4. ワークシート

大気中クロロフルオロカーボン類混合比あるいは海水中濃度を計算するためにはいくつかの物理パラメータが必要になる。たとえば大気あるいは標準ガス試料を分析する際には定容されたガスの温度や圧力によってガス体積は変化するので、定容管近くの温度と気圧を測定し体積を補正する必要がある。また、機種によって異なる場合もあるがインテグレーションにより打ち出されるクロマトグラムとピークエリア面積の積算値はロール紙に書かれていることが多い。これを後から見直してデータを整理するのは大変である。クロマトグラムのピークの波形に異常がないことを確認しながら打ち出された積算値はすぐに記述した方がよい。そこで我々は表2-2のような分析ワークシートを用いて種々のデータを記

表 2-2 分析ワークシート

Sample Name	Sample Type (W,Stn,Air)	Anal.Time	Const. Vol. (W,G(l),G(s))	Air or Water Temp.	Air Pressure	(Results)			Chart No.	File Name	Remark
						CFC-12 Area	CFC-11 Area	CFC-113 Area			

録している。

これ以外にもサンプリング時間や場所、大気試料の場合なら蒸気圧、海水試料の場合は採水の異常等を記載しておくサンプリング野帳が必要となる。

### 2-3-5. 大気および海水中のクロロフルオロカーボン類濃度の算出

大気中のクロロフルオロカーボン類の混合比は、一般に乾燥空気についてのものとして表される。我々の分析システムは定容管に導入された大気に対してそれまでに除湿操作を行っていないので、用いた定容管の容量をV (ml)、定容時の気圧および気温をP (hPa) およびT (°C)、試料の蒸気圧をPH<sub>2</sub>O、また3章で述べる検量線により求められた定容された試料のmol数を(M) おくとクロロフルオロカーボン類混合比(CFC<sub>air</sub>)は

$$\begin{aligned} \text{CFC}_{\text{air}} \text{ (ppt)} \\ = M \times 22.4 \times 10^3 / [V \times \{P / 1013.25 \times (273.15 + 20) / (273.15 + T)\} \times \{(P - \text{PH}_2\text{O}) / P\}] \times 10^{12} \end{aligned} \quad (4)$$

で表すことができる。

もし、定容管に導入される大気がすでに除湿されているものであるなら、クロロフルオロカーボン類混合比は

$$\begin{aligned} \text{CFC}_{\text{air}} \text{ (ppt)} \\ = M \times 22.4 \times 10^3 / \{V \times (P / 1013.25) \times (273.15 + 20) / (273.15 + T)\} \times 10^{12} \end{aligned} \quad (4)'$$

また、海水中のクロロフルオロカーボン類濃度は、海水1kgに対するmol数として表すことになっているので、海水の密度をdとおくと、海水中濃度[CFC]は

$$[\text{CFC}] \text{ (pmol/kg)} = M / V / d \times 10^{15} \quad (5)$$

で表される。なお海水の密度は測定された塩分と定容時の水温より計算する。

### 2-4. 分析条件の決定

クロロフルオロカーボン類の分析に限らず、分離・濃縮(Trap and Purge)を用いたガスクロマトグラフィー法において必ず決定しなければならない分析条件がいくつか存在する。それは、たとえ目的成分が同じであったとしても、カラムの詰め具合や充填剤のエイジングの仕方、ちょっとした脱気筒や配管の形状などによって微妙に変わるものである。ここでは我々が本システムを使用するにあたり分析条件を決定した方法を別のシステムで分析を行なう参考とできるよう、記しておく。

なお、プレカラム温度およびメインカラム温度(70°C)、脱気流量(75cc/min)およびガスクロマトグラフディテクタ温度(250°C)についてはBullister and Weiss (1988)のものを参考とし、また、ガスクロマトグラフキャリアベント流量(30cc/min)については、我々が使用している機種における最適条件とされているものである。

海水および大気中のクロロフルオロカーボン類をこれまでの述べてきたシステムにおいて分析する際に極めて重要な問題となるのが、共存する一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)である。N<sub>2</sub>Oは表面海水では数nmol/kg(10<sup>-9</sup>mol/kg)、大気中では300ppb(10<sup>-9</sup>)程度存在し、クロロフルオロカーボン類が数pmol/kg(10<sup>-12</sup>mol/kg)、数100ppt(10<sup>-12</sup>)レベルであることから比べて、かなり高濃度に存在していることになる。またN<sub>2</sub>OはECD付きガスクロマトグラフで測定されることが多いことからわかるように、ECDに対し検出感度がある気体成分なのである。そのため、N<sub>2</sub>Oとクロロフルオロカーボン類

を完全に分離する必要がある。幸い $N_2O$ は我々が使用している濃縮カラムに対し、ある条件下（時間、温度、流量）では定量的にトラップされないため、これらを分離するための条件を決めていくことが必要である。

最適トラップ温度、バックフラッシュ時間および脱気時間（海水試料のみでなくガス試料についてもガス定容管から追い出すという意味でここでは「脱気時間」という用語を用いることとする）の決定方法を以下に示す。

#### 2-4-1. トラップ温度

$N_2O$ を含まないクロロフルオロカーボン類3種を含む標準ガスをドライアイスエタノール温度（約 $-80^{\circ}C$ 、容易に得られる最も低い温度）で30秒トラップを行ない、分析する。このとき、バックフラッシュによってクロロフルオロカーボン類のピークが切れないよう長め（2分程度）にバックフラッシュまでの時間をとる。また、脱気時間を10秒や1分に変えて定量的にトラップされていることを確認するとよい。これにより定容された標準ガスが100%ディテクタに導入されたときの各クロロフルオロカーボン類のピークエリア面積を決定することができる。

次に種々のトラップ温度（ $-80^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ ）で10分間、先に用いた標準ガスのトラップを行ない、分析し、10分間という脱気時間でのトラップ温度と保持率（先に求めた100%のピークエリア面積に対する割合）との関係をグラフにプロットする。図2-4に、トラップ温度と保持率の関係を示す。これによると、 $-25^{\circ}C$ 以下のトラップ温度では各クロロフルオロカーボンは定量的に保持されていることがわかる。そこからトラップ温度を上げていくと、始めにCFC-11が、おそらくトラップカラムから抜けてしまうことによりその定量性を失っている。

#### 2-4-2. バックフラッシュ時間

先に決めた確実に濃縮カラムが保持可能なトラップ温度でトラップを行なったものについて、バックフラッシュまでの時間（Backflushing Time）を徐々に短かくしていき、バックフラッシュまでの時間と回収率の関係をプロットして、バックフラッシュによってクロロフルオロカーボン類がVENT6から排気されない時間を知る。図2-5には、トラップ温度 $-50^{\circ}C$ 、トラップ時間3分という条件の下で、バックフラッシュまでの時間を変えたときの各クロロフルオロカーボンの回収率を示す。これによるとバックフラッシュを行うまでおよそ40秒以上の時間をとると3種のクロロフルオロカーボンがほぼ100%回収されることがわかる。プレカラム（あるいはメインカラム）に対する保持時間の短いCFC-12が他に比べて短いバックフラッシュまでの時間でも定量的に回収できている。

#### 2-4-3. 脱気時間

2-4-2で決めたバックフラッシュ時間のもとで、2-4-1でわかった濃縮カラム保持可能な温度以下のいくつかの温度で、脱気時間を変えて海水（水銀が入っていないものなら汲み置いたものでも可）および大気試料を分析し、 $N_2O$ とクロロフルオロカーボン（CFC-12）のピークが完全に分離される脱気時間を決める。図2-4には、脱気時間を1分、2分、3分、4分と変えて海水試料（キュービックロンテナーに汲み置いた海水）を分析したときのクロマトグラムを示す。1分および2分では $N_2O$ の大きなピークの肩におよそ1.75分にピークが現れるCFC-12がのった形となり、ちゃんとしたベースラインを引くことができず大きな誤差を生じる危険性がある。3分、4分と脱気時間を長くしていくと $N_2O$ のピークは徐々に小さくなり、CFC-12のピークと完全に分離されている。

$N_2O$ とCFC-12のピークが完全に分離可能な脱気時間より長い脱気時間で脱気を行なったのち、その水についてもう一度脱気操作を行ってクロロフルオロカーボン類のピークが検出されるかどうかで、クロロフルオロカーボン類の脱気が完全に達成されていることを確認する。図2-6の結果に基づき、4分脱気操作を行ない分析した後の海水をもう一度脱気し、分析を行った結果、クロロフルオロカーボン類は検出されなかった。このことから4分の脱気時間で定量的に海水からクロロフルオロカーボン類を追い出すことができることがわかった。

表 2-3 分析条件一覧

脱気ガス流量	75cc/min
メインカラム・ディテクタガス流量	30cc/min
脱気時間	4min
トラップ温度	-40~-30°C
バックフラッシュまでの時間	51sec

上記で調べられた各条件を基に、我々のクロロフルオロカーボン類分析システムの分析条件を、表2-3にまとめておく。なおこのトラップ温度、脱気流量のもとでは仮に10分間の脱気操作を行ってもトラップから目的成分が抜けてしまうことがないことが2-4-1の実験でわかっているので、その時間内であれば複数回分定容したガスをトラップすることも可能である。

2-5. 分析システムの保守・管理

大気中や物質表面にはクロロフルオロカーボン類が存在していることから、システムは汚染の影響を受けやすい。システムが汚染されると、ブランク値が上がり、結果として検出限界値は大きくなり、また分析精度も低下してしまう。さらにディテクタを汚してしまふと、ベースラインが不安定となるのみでなく、検出感度が低下する。そのため、たとえ分析を行っていないときであっても、ガスクロマトグラフオープンやディテクタは温度を上げ、浄化したキャリアガスを適当量流しておいた方がよい。ジョイント類をつなぎ直すときやキャリアガス、標準ガスボンベを交換するとき

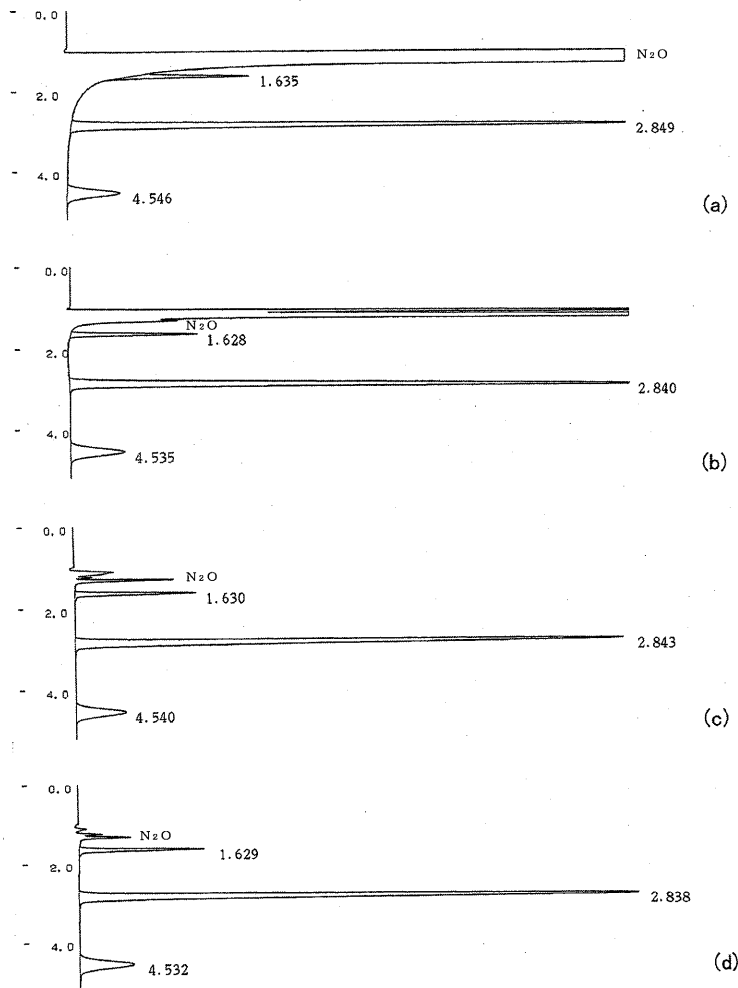


Fig. 2-4 Effects of trapping temperature on the recoveries of CFC-11, CFC-12 and CFC-113

は、手や工具、ジョイント類、パッキン類等をアセトンでよく拭いてから作業を行う必要がある。もし、ブランク値が高くなってきたときには、どこに汚染の原因があるのかを早急に突き止め必要があればパーツの交換を行う。

ディテクタの検出感度をモニターするために、標準ガスの分析結果のみを記述したノートを作成することを勧める。ディテクタに導入したクロロフルオロカーボン類のmol数に対するピークエリア面積の比率が低下してきたら、まず始めにラインからのリークやカラムの劣化を疑う必要があるが、ディテクタが汚れることによって検出感度は低下する。そのときには、ディテクタ温度を上げて汚染物を焼きとばすなどの簡単な方法で改善される場合もあるが、回復しない場合には専門の業者にディテクタの洗浄を依頼するしかない。そうならないよう日頃から注意することが大切となる。

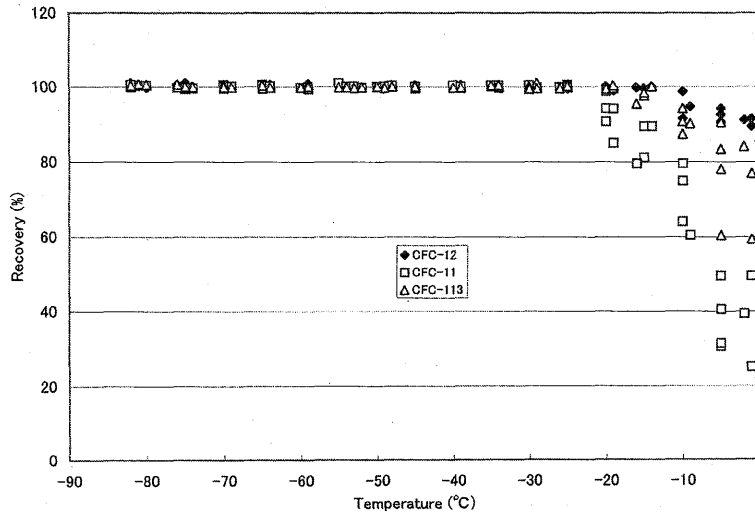


Fig.2-5 Effects of backflushing time on the recoveries of CFC-11, CFC-12 and CFC-113

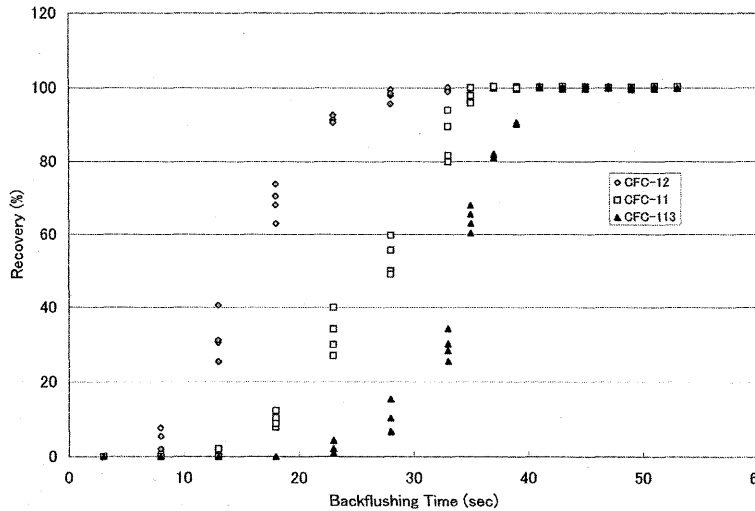


Fig.2-6 Effects of seawater bubbling time on the N<sub>2</sub>O recoveries ((a) 1 minute, (b) 2 minutes, (c) 3 minutes and (d) 4 minutes of bubbling time for 28 ml of seawater). Numbers in the figures are the retention times of CFCs. (CFC-12 1.6 min, CFC-11 2.8 min and CFC-113 4.5 min)