

容器捕集—自動濃縮装置の概要と

これを用いた大気中のフロン測定について*

立野英嗣**

キーワード ①クロロフルオロカーボン類 ②成層圏オゾン層
③ガスクロマトグラフ—質量分析装置 ④キャニスター ⑤自動濃縮装置

要 旨

フロン-11, フロン-12, フロン-113などの特定フロンは, 物理的に優れた性質を持つことから, 工業用あるいは家庭用として広く使われてきたが, 成層圏オゾン層を破壊するといわれ, 1996年に製造が全廃された。しかし, 依然として特定フロンを使用した機器は現存しており, これらの機器からの漏れ, あるいは機器の処分の過程で, 大気中に放出されることが予想される。

そこで, 札幌市内のこれら特定フロンの濃度を把握するため, 容器捕集—自動濃縮装置およびガスクロマトグラフ—質量分析装置を用いたモニタリングを行った。

その結果, 札幌市内の特定フロン濃度は, 局地的汚染のない地域の濃度とほぼ同様であることがわかった。

1. はじめに

クロロフルオロカーボン類(以下「フロン」という)は, 冷媒として優れた性質を持つこと, 不燃性のため安全であること, 熱に対して安定であること, 毒性が少ないこと等, 物理的に優れた特長を持っているため, 冷蔵庫やクーラーの冷媒, ウレタン樹脂の発泡剤, エアゾール製品の噴射剤として工業用あるいは家庭用として広く利用されてきた。フロンは化学的に安定な物質であることから, 大気中に放出されたものは次第に大気圏内に蓄積することが予想される。一方, フロンは成層圏オゾン層を形成するオゾンと反応することによって, これを破壊するといわれ, その結果, これまでオゾン層によって阻止されていた有害紫外線の地上への到達が起り, 皮膚がんの増加や生物の生育への影響が指摘されるようになってき

た。このため, フロンの使用禁止が国際的にも論議され, フロン-11, フロン-12, フロン-113, フロン-114, フロン-115の特定フロンについては, 先進国では1996年に製造が全廃され, 開発途上国では2010年までに製造が全廃されることになっている。

しかし, 依然として特定フロンを使用した製品は現存しており, これらの機器からの漏れ, あるいは機器の処分の過程で大気中に放出されることが予想される。

このことから, 札幌市では特定フロンのうち, 使用目的が多岐にわたり, かつ使用量の多いフロン-11, フロン-12, フロン-113についてモニタリングを行ってきた。当初は電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ(ECD-GC)による測定を行っていたが, 容器採取法および自動濃縮装置付ガスク

*Determinaiton of Freon in Urban Air using Automated Preconcentrator

**Hidetsugu TATENO (札幌市衛生研究所) Sapporo City Institute of Public Health

ロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)を導入したことから、現在はGC/MSを採用している。

今回、本方法の概要および最近3年間の調査結果について報告する。

2. 自動濃縮装置の概要

自動濃縮装置は、揮発性有機化合物を濃縮分析するために設計された自動濃縮装置であり、大気中の揮発性有機化合物や食品等から発生する揮発性成分、あるいは土壌中の揮発性有機化合物、悪臭物質などの分析に適しているといわれている。当所で導入した ENTECH 社製自動濃縮装置は、3ステージトラップ濃縮法を採用している。

その概要は次のとおりである。

-150℃程度にしたガラスビーズトラップ(モジュール1)に水分、二酸化炭素、目的成分をトラップさせる。次に室温程度にガラスビーズトラップを加熱し、TENAXトラップ(モジュール2)を冷却させる。ガラスビーズに水分を残留させ、目的成分をTENAXトラップにパージさせるとともに二酸化炭素を破過させる。TENAXトラップから目的成分を加熱することにより脱離し、冷却したクライオフォーカストラップ(モジュール3)にトラップし、急速昇温によりGCへ導入する。

その流路系の概略を図1に示す。

3. 方 法

3.1 試 薬

揮発性有機化合物標準ガス：SUPECTRA社製 TO-14 標準ガス

これは、フロン-11、フロン-12、フロン-113、フロン-114をはじめとした揮発性有機化合物41成分を窒素で希釈した濃度1ppmの混合標準ガスである。

内部標準ガス：SUPECTRA社製

これは、トルエン-d8を窒素で希釈した濃度1ppmの希釈標準ガスである。

3.2 器具および装置

- 1) ENTCH3000キャニスタークリーナー
- 2) ENTECH4560標準ガス希釈装置
- 3) GC/MS

Agilent社製ガスクロマトグラフ6890, Agilent社製質量分析装置5973に ENTECH7100A 自動濃縮装置を組み合わせたものを用いた。

図2に同社のGC/MSを示す。

4) 大気試料採取用キャニスター：市販の内容積6Lのキャニスター(図3)を、使用前に ENTECH3000キャニスタークリーナーで十分洗浄したものを使用した。

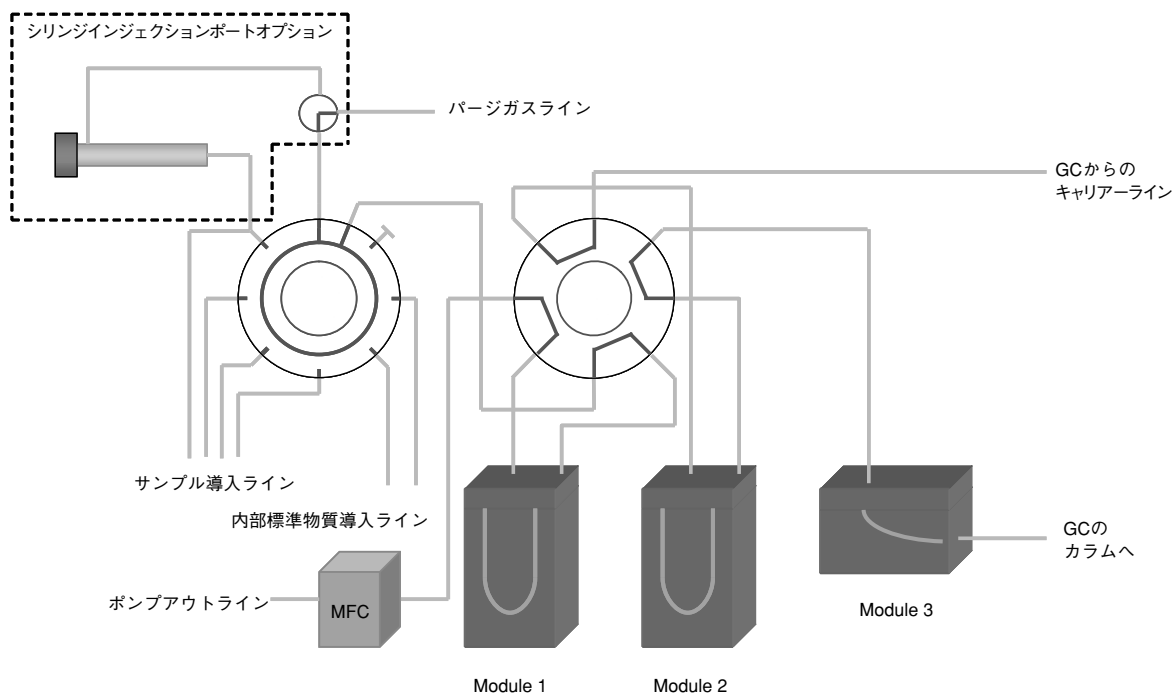


図1 ENTECHの流路の概略



図2 Agilent社製GC/MS



図3 キャニスター

3.3 GC/MS測定用標準ガスの調製方法

あらかじめ洗浄したキャニスターおよび標準ガスを ENTECH4560キャニスター洗浄装置に接続し、標準ガスおよび純窒素を ENTECH4560のプログラムにしたがって定流量混合法により混合し、キャニスター内に10ppbの標準ガスを作製する。10ppbの内標準ガスも同様に作成する。分析に当たっては、内標準ガスは10ppb濃度のものをそのまま使用するが、標準ガスは10ppb濃度のものを圧希釈法により2ppbおよび0.1ppbの希釈標準ガスを調製して使用する。

10ppbの標準ガスの入ったキャニスターおよび減圧したキャニスターを圧希釈装置に接続する。

減圧したキャニスターに純窒素をゲージで2psigとなるまで入れる。ここにゲージで8psig相当量の10ppb標準ガスを加える。さらに、純窒素で25.3psigまで加圧することにより、2ppbv濃度の標準ガスを作製する。次に、この2ppbv希釈標準ガスが入ったキャニスターおよび減圧したキャニスターを圧希釈装置に接続する。

減圧したキャニスターに純窒素をゲージで2psigとなるまで入れる。ここに、ゲージで2psig相当量の2ppbv希釈標準ガスを加える。さらに、純窒素で25.3psigまで加圧することにより、0.1ppbv濃度の希釈標準ガスを作成する。

3.4 キャニスターの洗浄方法

未洗浄のキャニスターは、これを ENTECH3000キャニスタークリーナーに接続した後、バンドヒーターを巻き付け、30分以上加熱する。その間、減圧および純窒素による加圧を5回以上繰り返

す。最後に、減圧状態でキャニスタークリーナーから取り外し、室温に戻す。

3.5 試料採取方法

あらかじめ内部を洗浄したキャニスターを試料採取地点に運び、バルブを開放することにより、大気試料を採取する。試料採取を終えたキャニスターに、純窒素によりゲージで30psigとなるまで加圧したものを測定用試料とした。

3.6 ENTECH 7100A 自動濃縮装置の測定条件

モジュール1：ガラスビーズ， -150°C (Trap 150mL/min) $\rightarrow 20^{\circ}\text{C}$ (Desorb)

モジュール2：TENAX TA， -15°C (Trap 20mL/min) $\rightarrow 180^{\circ}\text{C}$ (Desorb)

モジュール3：溶融シリカキャピラリーカラム

3.7 GC/MSの測定条件

分析カラム：HP-1(内径0.32mm×長さ60m×膜厚1.0 μm)

カラム温度： 35°C (10min) $\rightarrow 5^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 100^{\circ}\text{C} \rightarrow 15^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$ (3 min)

注入口温度： 220°C

インターフェース温度： 250°C

測定用質量数

フロン-11：101, 103

フロン-12：85, 87

フロン-113：101, 103

トルエン-d 8：98, 100

3.8 実試料の分析方法

試料採取を終え、30psigまで加圧したキャニスターを試料濃縮装置に接続する。また、10ppb内標準ガスも同様に試料濃縮装置に接続する。

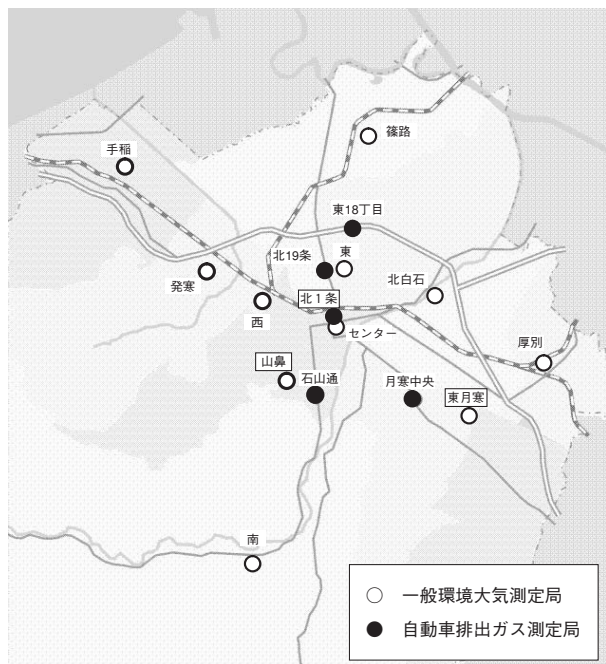


図4 札幌市の大気汚染常時観測局

試料濃縮装置のシーケンステーブルにより、試料の濃縮およびGCへの導入を行う。

本分析による試料のトラップ量は500mLとし、毎分150mLの速度でトラップする。

このようにして得られたデータから、あらかじめ作成した検量線を用いて濃度を算出した。

3.9 調査地点

札幌市の大気汚染常時観測局は図4に示すとおりであり、このうち北1条局、山鼻局、東月寒

局の計3地点でフロンの試料採取を行った。なお、各観測局の周辺状況および観測目的については、北1条局が都心部の中心に位置する中央区の幹線道路沿線を、山鼻局が都心部と郊外の間位置する中央区の一般環境を、東月寒局が郊外の住宅地である豊平区の一般環境を観測する局である。

4. 結果

4.1 分析条件の検討

3.6および3.7に示した条件により、標準ガスの分析を行った。このトータルイオンクロマトグラムを図5に示す。

この分析条件における各物質のリテンションタイムは、フロン-12が5.55min、フロン-11が7.55min、フロン-113が9.16min、内部標準物質であるトルエン-d 8が21.38minであった。

4.2 検量線の作成

調製した0.1ppb標準ガスのENTECH7100Aへのトラップ量を100mL(20pptv)、250mL(50pptv)、500mL(100pptv)、750mL(150pptv)、2ppb標準ガスのENTECH7100Aへのトラップ量を125mL(500pptv)、250mL(1000pptv)、500mL(2000pptv)と段階的に変えることにより、検量線を作成した。

いずれのフロンの検量線も相関係数0.99以上の良好な一次回帰直線を示した。

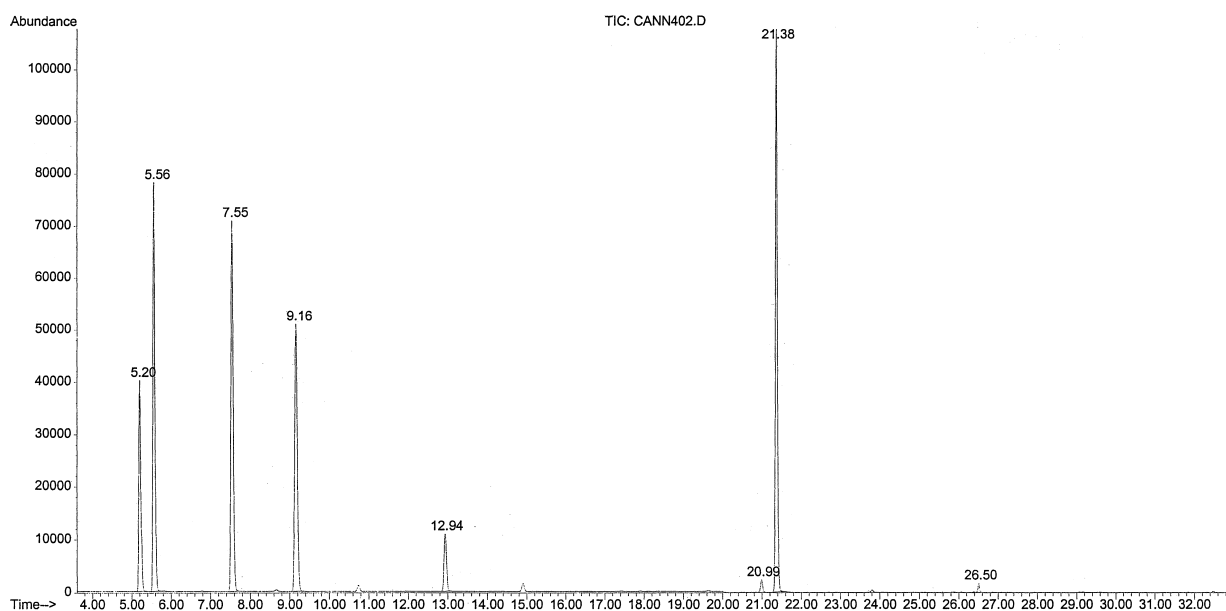


図5 標準ガスのトータルイオンクロマトグラム

4.3 検出下限値・定量下限値の算出

検量線作成時の最低濃度である0.1ppb 標準ガスの ENTECH7100A へのトラップ量を100mLとした試料を5回測定して得られた結果から、検出下限値および定量下限値を求めた。

表1に示すとおり、いずれのフロンについても、定量下限値が10ppt程度となる結果が得られた。

4.4 実試料の測定結果

実試料のトータルイオンクロマトグラムの一例を図6に示す。

フロン-11の測定結果を表2に示す。北1条局では218~389pptと、一時期2007年度の夏季に上昇していたものの、山鼻局では257~283ppt、東月寒局では201~325pptの濃度範囲であり、環境省が観測した北海道稚内・根室の観測結果240pptとほぼ同様の結果であった。

フロン-12の測定結果を表3に示す。北1条局では473~530ppt、山鼻局では584~612ppt、東月寒局では若干の変動はあったものの450~626pptの濃度範囲であり、環境省が観測した北海道稚内・根室の観測結果549pptとほぼ同様の結果であった。

フロン-113の測定結果を表4に示す。北1条局では66~91ppt、山鼻局では74~97ppt、東月寒局では71~87pptの濃度範囲であり、環境省が観測した北海道稚内・根室の観測結果76pptとほぼ

表1 検出下限値および定量下限値

測定物質	標準偏差 (s)	検出下限値 (3s)	定量下限値 (10s)
フロン-12	0.99	2.98	9.95
フロン-11	0.81	2.42	8.06
フロン-113	1.15	3.46	11.53

単位：[ppb]

表2 札幌市におけるフロン-11の測定結果

観測局	2005夏	2005冬	2006夏	2006冬	2007夏
北1条局	241	264	278	218	389
山鼻局	283	272	257	270	266
東月寒局	287	325	201	289	240

単位：[ppt]

表3 札幌市におけるフロン-12の測定結果

観測局	2005夏	2005冬	2006夏	2006冬	2007夏
北1条局	503	496	473	477	530
山鼻局	597	584	599	587	612
東月寒局	596	472	450	626	517

単位：[ppt]

表4 札幌市におけるフロン-113の測定結果

観測局	2005夏	2005冬	2006夏	2006冬	2007夏
北1条局	66	91	74	66	80
山鼻局	85	97	74	81	82
東月寒局	83	74	71	87	76

単位：[ppt]

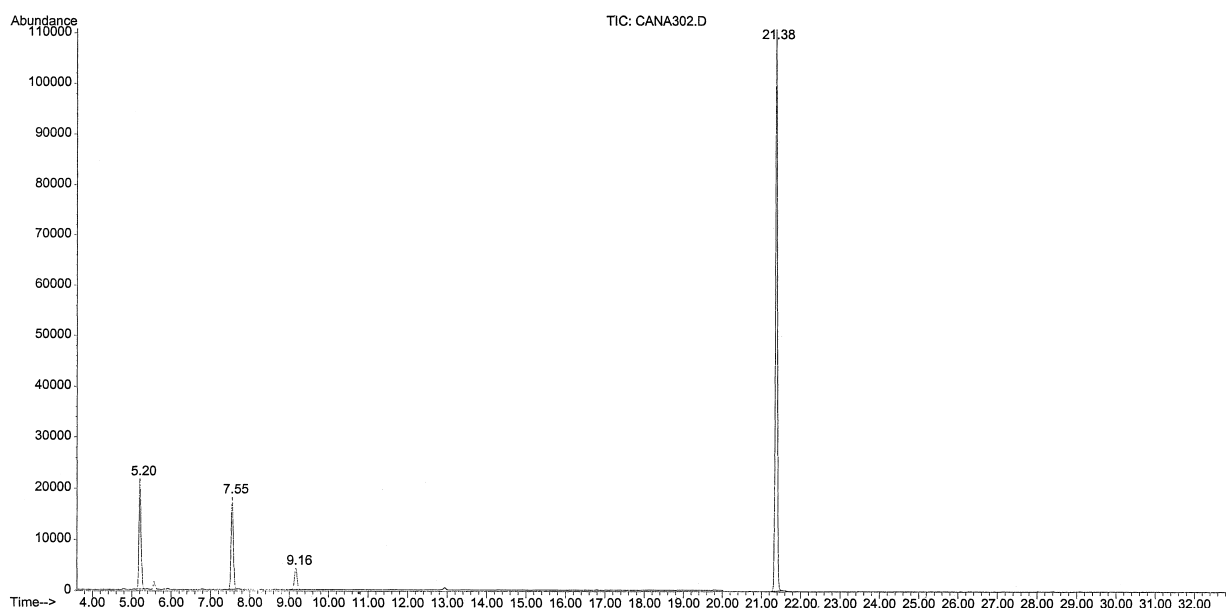


図6 実試料のトータルイオンクロマトグラム

同様の結果であった。

5. 考 察

有害大気汚染物質モニタリングにおいて、ベンゼンをはじめとする揮発性有機化合物9物質の分析に採用されている容器捕集—GC/MS法を用いて、大気中の特定フロン分析を試みた。

その結果、大気中の特定フロンを精度よく分析することができ、札幌市における2005年夏季から2007年夏季における調査結果は、北海道内における他の地域の調査結果とほぼ同様の濃度であることがわかった。

札幌市の場合、特定フロンを使用する事業所は少なく、発生源としては家庭や事務所といった少量の使用施設であるものと推定される。

また、今回の調査結果は、局地的汚染がないとされる地域の濃度とほぼ同様であったことから、札幌市内も稚内・根室と同様に特定フロンの非汚染地域に該当するものと考えられる。

容器捕集—GC/MSによる分析法は、捕集にキャニスターを使用することで繰り返しの分析が可能であり、洗浄を繰り返すことにより長期にわたる

使用が可能である。また、分析も自動化されていることから、分析者間の測定誤差も小さいものと考えられる。

しかし、試料採取に使用するキャニスター、パッシブサンプラーは高価であり、多地点での同時測定には課題も多い。さらに、自動分析装置も高価であることから、測定機器の数量を増やすことも困難である。

今回は、特定フロンについての調査を行なったが、特定フロンの生産全廃により代替フロンなどの特定フロンに替わる化学物質が使用されるようになってきており、これらについての調査も必要となってきている。

今回の調査結果を踏まえ、今後、これらの化学物質に対する調査を行っていきたい。

—参考文献—

- 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル
- 環境省：平成19年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書
- 社)日本環境技術協会，財)日本環境衛生センター共催：有害大気汚染物質測定方法講習会テキスト
- 西川計測(株)：ENTECH7100A 操作説明書