

大気中のフロン類の測定

Determination of Chlorofluorocarbons in the Ambient Air

合田 順一 藤川 勇* 三好 健治
 Junichi GODA Isamu FUJIKAWA Kenji MIYOSHI

当センターで製作した加熱導入装置を用いてフロン11, フロン12, フロン113の分析方法の検討を行った。その結果, くり返し精度はフロン11が16%, フロン12が18%, フロン113が14%であり, 定量下限値はフロン11が1ppt (V/v), フロン12とフロン113が10ppt (V/v)であった。くり返し精度は決して良い値ではないが, ppt (V/v) レベルの環境大気試料の測定を行うという初期の目標は達成された。

実試料の測定結果はフロン11が0.04~0.25ppb (V/v), 平均0.10ppb, フロン12が0.03~0.25ppb (V/v) 平均0.08ppb (V/v), フロン113が0.01~0.38ppb (V/v) 平均0.10ppb (V/v) であり, 他県の報告データと比較して低いグループに入っていることがわかった。

はじめに

フロンガスは, 最近までヘアスプレーや殺虫剤として使われていた。さらに, 自動車や家庭のクーラーや冷蔵庫の冷媒として今でも日常生活に広く利用されている。また, クリーニング業やIC産業の洗浄剤としても大量に使用されており, その有用性は計り知れないものであった。

ところが, 1974年カリフォルニア大学のF.S.ローランド教授らが「環境中のクロロフルオロメタン類」と題する論文で特定フロンによる成層圏オゾン層の破壊と, これに起因する有害紫外線の増加は人体や生態系に悪影響を及ぼすと指摘した。

以来, 1985年の「オゾン層保護のためのウィーン条約」の採択, さらに1987年の「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」の採択, これを受けて1988年5月, 世界に先駆けて日本は「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」を制定し, 現在, 削減計画が実施されている。

当センターにおいては, 1991年11月の新築移転にともない超微量分析用の施設が完成した¹⁾ ことを受けて, 県内環境大気中のフロン類の測定を行うため, 分析方法の検討をすることとなった。

大気中のフロン類の測定方法については, 統一されたものがなく, 表1に示すように各研究機関が独自に工夫しながら行っているのが現状である。環境庁の示す実施マニュアル²⁾ についてはガスクロマトグラフィーへの大気試料の導入装置の製作が厄介である。これらの測定方法は表2に示した組み合わせで行っている。

著者らはすでに低級ハロゲン化炭化水素の測定³⁾ のために当センターで製作した加熱導入装置を用いてフロン類の分析方法の検討並びに環境大気中濃度の測定を行い, 初期の目標を達成したので報告する。

表1 全国のフロン類の測定方法

研究機関等	主な測定フロー (採取法と分析法)
環境庁 ²⁾	ステンレス容器2ℓ → 計量管 → 除湿管 → DC-550 4m → ECD OV-101 3m
環境庁 ⁵⁾	自動測定 → DC-550 7m → ECD
愛知県 ⁶⁾	ステンレス容器2ℓ → 計量管 → 除湿管 → DC-550 4m → ECD OV-101 3m
千葉県 ⁷⁾	ステンレス容器2ℓ
巻出 ⁸⁾	ステンレス容器2ℓ
神奈川県 ⁹⁾	真空びん
神奈川県 ¹⁰⁾	固体捕集管 → トルエン抽出 → スプリット法 (1:10) → DB-624 30m → ECD
神奈川県 ¹¹⁾	拡散型サンプラー
栃木県 ¹²⁾	真空びん → TCT DKK社製 → DB-5 30m → ECD
山口県 ¹³⁾	テドラバッグ10ℓ → Tenax TA濃縮 → DC-550 3m → GC/MS
横浜市 ¹⁴⁾	活性炭捕集 → n-ヘキサン抽出 → Cp-sil 5CB 昇温
徳島県 ¹⁵⁾	GCMS
大阪府 ¹⁶⁾	液体窒素 (-165°C) 濃縮 → キャピラリーカラム → GCMS (HPS970B)

* 中央生活センター

表2 フロン類の分析方法³⁾

試料採取法	計量法	試料濃縮法	GCカラム	検出器
(イ) ガラス製真空びん法	(イ) ステンレス管計量管法	(イ) 低温濃縮法	(イ) パックドカラム	ECD/GC
(ロ) ステンレス製かん法	(ロ) 溶媒抽出	(ロ) 常温吸着濃縮法	(ロ) キャピラリーカラム	GC/MS
(ハ) 吸着管法				

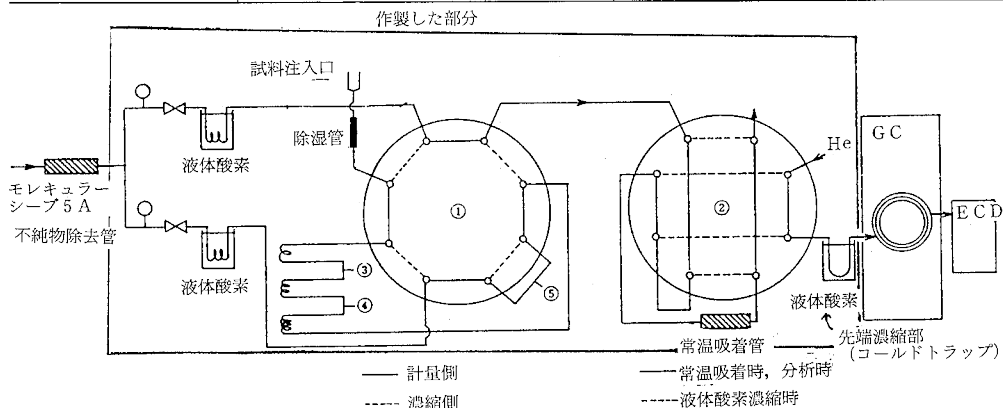


図1 試料濃縮、分析装置¹⁾

分析方法

1. 器具および装置

- (1) 真空びん：(株)島津製作所悪臭分析用1ℓ真空びんを10Nのりん酸槽に1昼夜漬け、続いてメタノール槽に1昼夜漬ける。真空びん用パッキンもメタノール槽に漬け洗浄したものと取り替える。乾燥後、真空と超高純度窒素ガスによるパージを3回繰り返す。真空びんはコンタミを防ぐため精製超高純度窒素ガスパージの状態での保管する。なお、真空にする際はステンレス製円筒にリボンヒーターを巻き、その中に真空びんを入れ、約80°Cで加熱しながら真空ポンプで真空にする。
- (2) 注射筒：トップ社製20ml, 50ml, 100ml, 200mlガラス注射筒ルアーロックコックおよび注射針付。
- (3) 常温吸着管：Carbpak B 0.2gとCarbosieve 0.2gを充填した内径2mmのステンレスU字管にヒーターを巻き、熱電対を取り付け、温度調節可能な加熱装置(島津VPC-3)に接続したもの。
- (4) ステンレスU字細管：内径0.5mmのステンレス製パイプ8cmをU字型に曲げ、外部をアルミ箔で包んだもの。
- (5) 8方コック①：津島社製ステンレスバルブで図1のように八角構造となっており、サンプル注入時と濃縮時でコックを切り替える。
- (6) 8方コック②：津島社製ステンレスバルブで図1のように十字構造となっており、液体酸素濃縮時

と常温吸着時でコックを切り替える。

- (7) 計量管：津島社製ステンレスパイプ計量管で5ml, 10ml, 20mlの容量のもの。これを直列に連結し、連結部にそれぞれ3方コックを取り付け、コック③を開けば5ml, コック④を開けば15ml, コック⑤を開けば35mlのサンプルが計量できる。
- (8) エアーヒーティングガン：白光社製電熱による高温熱風送風器NO.880B型。カラム直前の液体酸素濃縮管を-160°Cから220°Cまで1分間で昇温させる。
- (9) ガスクロマトグラフ装置：島津GC-9AM (ECD検出器付)
- (10) ステンレス製試料採取容器^{6),7)}：図2に示すとおり全ステンレススチール製ベローズバルブ(米国nupro社製SS-4H型)をスウェージロック(米国crawford社製)で取り付けて容器とした。(有限会社トミタ理研に特注)ゴム製ガスケットやテフロンシールなどの有機ポリマー類を使った部品の使用はしていない。本器具の洗浄については真空びんの時と同様約80°Cの加熱状態で真空ポンプで真空にし、次に精製超高純度窒素ガスでパージする。この操作を3回繰り返す。最後に真空にし、試料採取容器の準備ができる。
 なお、本容器から試料空気の抜きとりのためのジョイントを作製した。(ジーエルサイエンス株式会社に特注)
- (11) 除湿管^{6),7)}：ステンレス鋼製管(ID×OD×L；4×6×120mm)に過塩素酸マグネシウムを入れ、両端に石英ウールをつめたもの。

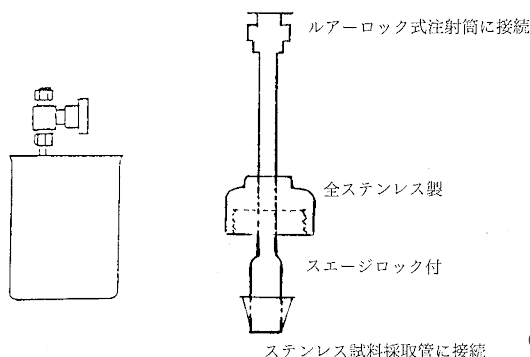


図2 試料採取容器と試料抜きとりジョイントの概略図

- (12) フレックスサンプラー：近江オドエアサービス(株)の5ℓ容。
- (13) ガスタイトシリンジ：イトーマイクロシリンジの50μℓ容。
- (14) クロマトパック：島津CR-1A

2. 標準物質および標準ガスの調整

- (1) フロン11 (トリクロロフルオロメタン)：東京化成工業(株)
- (2) フロン12 (ジクロロジフルオロメタン)：東京化成工業(株)
- (3) フロン113 (1,1,2 トリクロロフルオロエタン)：ジーエスサイエンス(株)
- (4) 精製超高純度窒素ガス：超高純度窒素ガスをモレキュラーシーブ5Aを充填した不純物除去管に通し、さらにTenax-GCを充填した不純物除去管を液体酸素で冷却した中を通過させたもの。
- (5) メタノール：和光試薬特級
- (6) 過塩素酸マグネシウム：和光試薬元素分析用24〜48mesh。
- (7) リン酸：和光試薬特級
- (8) 標準ガスの調整

- ① フレックスサンプラー(5ℓパック)を精製超高純度窒素ガス(以下精製窒素ガスという)で洗浄し、完全に脱気しておく。
- ② フレックスサンプラー5ℓにフロン11を100mℓ程度注入する。但し、気温が23.7°C(フロン11の沸点)以下のときは液化しているので、その時はマイクロシリンジを用いて④の操作に入る。
(温度、気圧を記録しておく) ————— (I)
- ③ 別のフレックスサンプラー5ℓにフロン12を100mℓ程度注入する。————— (II)
- ④ 洗浄済の真空びんの精製窒素パージガスをぬき

大気圧の状態とし、(I)から10mℓ容の注射筒で10mℓを分取するか、フロン11が液化している時はマイクロシリンジで50μℓを取り真空びんに注入する。さらに(II)からも同様の操作を行い、10mℓ分取し、同真空びんに混入する。フロン113は液体であるのでマイクロシリンジで50μℓを分取し、同真空びんに混入する。こうして調整したガスはフロン11、フロン12、フロン113がそれぞれ約100倍に希釈した混合標準ガスとなっている。————— (III)

- ⑤ 混合標準ガス(III)より10mℓ容の注射筒で10mℓを分取し、洗浄済の真空びん(精製窒素パージガスをぬき大気圧としたもの)に注入する。約10⁴倍の希釈ガスができる。————— (IV)
- ⑥ (IV)より10mℓ容の注射筒で10mℓを分取し、洗浄済の1ℓ容真空びんに注入する。約10⁶倍の希釈ガスができる。————— (V)
- ⑦ (V)より10mℓ容の注射筒で10mℓを分取し、洗浄済の1ℓ容真空びんに注入する。約10⁸倍の希釈ガスができる。————— (VI)
- ⑧ (VI)より10mℓ容の注射筒で10mℓを分取し、洗浄済の1ℓ容真空びんに注入する。約10¹⁰倍の希釈ガスができる。————— (VII)

(VII)のフロン濃度は次のとおりである。

フロン11	0.125ppb
フロン12	0.100ppb
フロン113	0.098ppb

3. 分析操作

- (1) ガス計量からGC導入操作

- ① 図1の試料注入口より100mℓ容注射筒で試料を注入する。計量管(5mℓ, 15mℓ, 35mℓ)で計量し、濃縮管で常温濃縮を約6分行う。常温濃縮を始めて3分経過した時から先端濃縮部を液体酸素で冷却する。
- ② 常温濃縮が終われば加熱導入装置で200°Cで6分間先端濃縮部(コールドトラップ)へ追い出す。
- ③ 次に、先端濃縮部での液体酸素による冷却を止め、ドライヤーで1分間加熱し、コールドトラップしていたガスをキャピラリーカラムへ導入する。
- ④ GC-ECDで分析する。測定条件は次のとおりである。なお、昇温するとベースラインが上がるので、定温とした。50°Cに設定した理由は、出来る限り低い温度の方がフロン12の分離には有利であるが、夏場研究室内の温度を考慮し、コント

ロールできる最低温度として50°Cとした。

津島GC-9AM-ECD

カラム：ワイドポアカラム Cp-Sil 5CB 50m×0.53mm
5.0μm膜厚

カラム温度：50°C

注入口温度：250°C

検出器温度：280°C

キャリアーガス He 0.35kg/cm²

バージガス N₂ 35ml/min

メイクアップガス N₂ 30ml/min

レンジ 10

電流 1nA

感度 (Attenuation) 32

チャート速度 5mm/min

(2) 環境大気試料の採取

真空にした2ℓ容ステンレス製試料採取容器を現場に持っていき、バルブを開いて大気試料を採取する。容器内が大気圧になればバルブを閉じ、分析試料とする。容器が全ステンレス製であるので、採取試料は長時間安定^{(9),(17)}であると言われている。

試料のぬき取りは、図2に示すようにステンレス製容器にジョイントを固定し、コック付注射筒で行った。その際コンタミを少なくするためにステンレス製円筒にリボンヒータを巻き、その円筒の中に試料を採取してきた容器を入れ約80°C加熱することで容器内の空気が膨張し、注射筒の方に自然に押し出されることを利用してぬき取った。

結果及び考案

1. ガスクロマトグラフ分析条件について

ワイドポアキャピラリーカラムCp-Sil5CBによるハロカーボンの測定条件は、ジーエルサイエンスのアプリケーションによれば30°Cから200°Cまでの昇温になっている。著者がその条件で追試したところ、ベースラインが上がりすぎ分析できなかった。そこで、日本環境衛生センターの古川修氏にアドバイスを受け、カラム温度を下げることを検討したが、目的成分のリテンションタイムが長くなり、キャリアーガスの流量を上げても期待する結果が得られなかった。そこで、ガス計量、濃縮操作を含め1検体の分析時間が1時間以内(短時間程良い)で終わるように、また、夏場研究室内の温度をコントロールできる点を考慮しカラム温度を50°C定温とした。

2. 除湿管の効果

除湿管の効果⁽¹⁷⁾について検討した。図3にクロマトグラムを示す。比較して明らかなように、フロン12のピークと水分とが重なっており、除湿管を付けることによって、フロン12の分析が可能になった。なお、除湿管の交換時期あるいは加熱再生ラインについては今後の検討課題である。

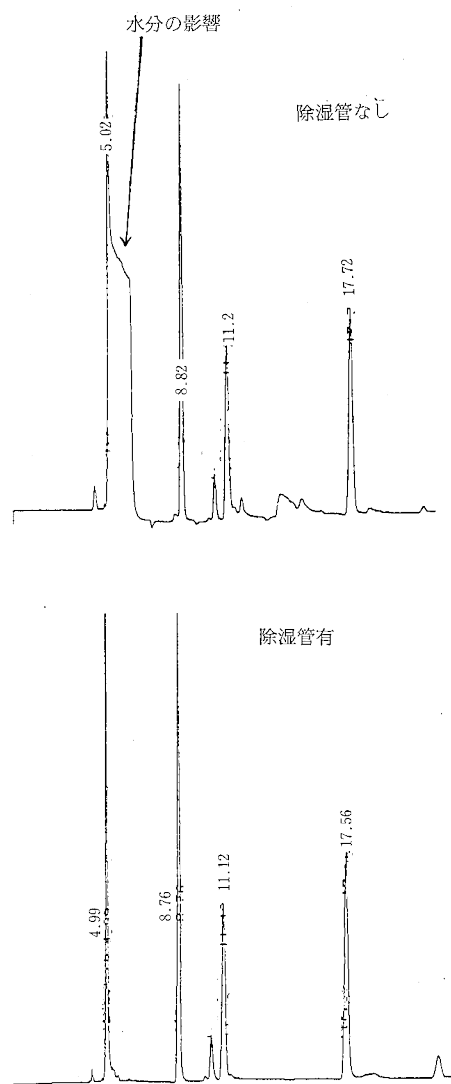


図3 除湿管の有無によるクロマトグラムの比較

3. フロン類のクロマトグラムについて

フロン11, フロン12, フロン113のクロマトグラムを図4に示す。目的三物質が良く分離されており、ピークも鋭い。

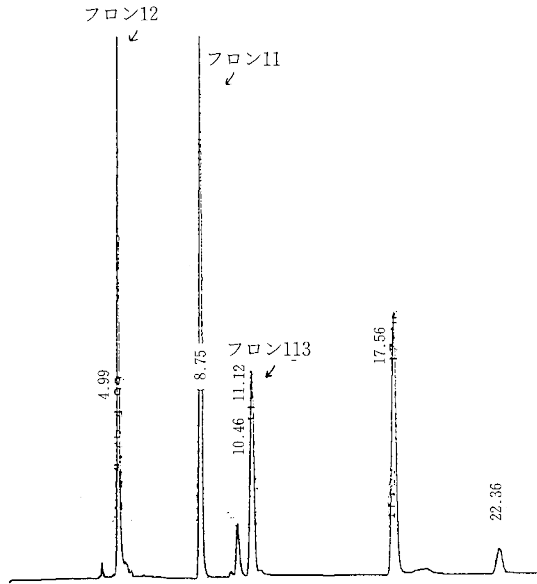


図4 フロン類のクロマトグラム

4. 再現性について

フロン標準ガス(フロン11, 0.125ppb, フロン12, 0.1ppb, フロン113, 0.098ppb) 5mlを2日間にわたってくり返し分析し, その再現精度を見た。その結果は表3のとおりである。フロン11で変動係数16%, フロン12で18%, フロン113で14%であった。分析方法としては決し

表3 再現性(くりかえし精度)

(数値は $\times 10^3 \text{area}$)

	フロン12	フロン13	フロン113
1	153	194	109
2	208	202	135
3	161	174	102
4	242	308	144
5	237	220	155
6	224	224	145
7	226	209	154
8	243	185	155
平均	212	215	137
標準偏差	± 33	± 39	± 20
変動係数(%)	16	18	14

て良い方法とは言えないが, 大気試料を扱う場合, サンプリングからGC導入に至る工程が長く誤差を生じやすいこと, さらには, 実試料の分析が急がれていたことなどを考えれば, 初期の目標は達成できた。

5. 定量範囲

図5にフロン11, フロン12, フロン113の検量線を示した。通常は大気試料5mlを分析すればよいが濃度が低い場合には35ml導入することによって, 7倍の感度を上げることができる。また, 濃度が高いものについては導入前に注射筒を用いて精製超高純度窒素ガスで希釈することができる。定量限界はクロマトグラムのベースラインやノイズレベルで制限されるが表4にフロン類の概略の定量下限値を示す。

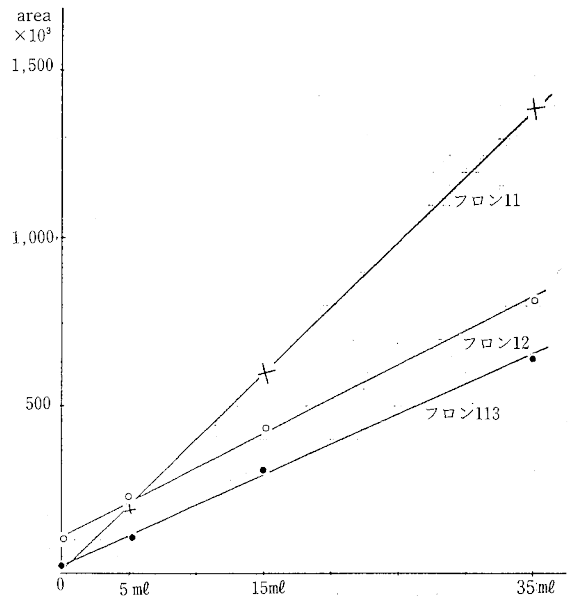


図5 フロン類の検量線

表4 定量下限値

フロン類	定量下限値(ppb)
フロン11	0.001
フロン12	0.01
フロン113	0.01

※ 試料導入35mlとして

6. 大気中のフロン類の測定

以上の結果にもとづき、実際の一般大気中のフロン類濃度について調査を行った。

図6に代表的なクロマトグラムを示す。また、測定結果については表5に示した。

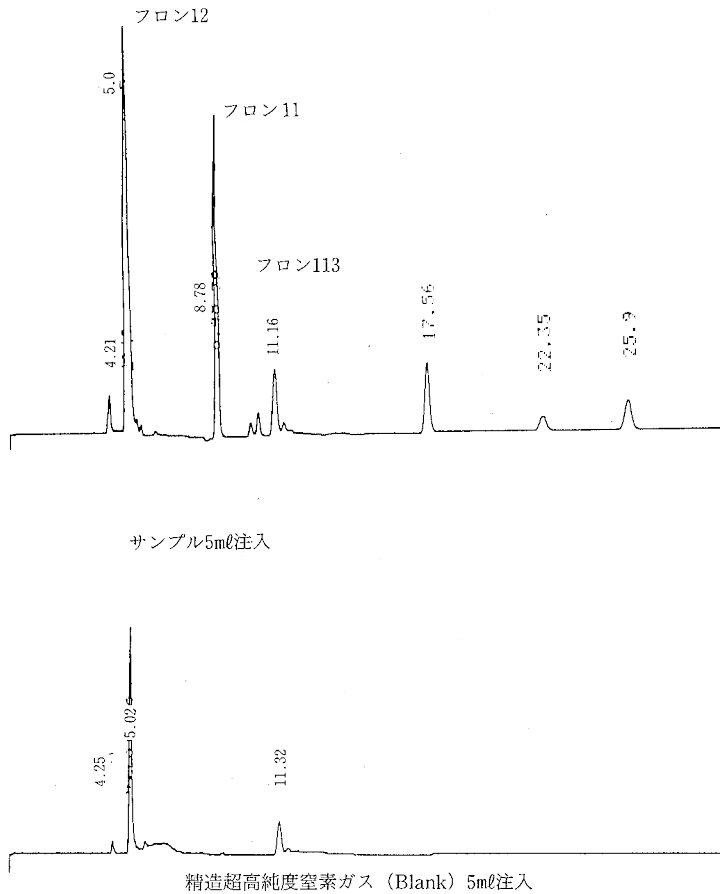


図6 環境大気ของフロン分析例

表5 各地点の測定結果

調査地点	フロン11	フロン12	フロン113	検体数
A(工業地域)	0.04~0.18	0.03~0.05	0.02~0.27	16
	0.09	0.04	0.10	
B(山間部)	0.04~0.24	0.03~0.15	0.02~0.21	16
	0.09	0.08	0.09	
C(その他)	0.04~0.25	0.04~0.09	0.01~0.38	16
	0.10	0.07	0.11	
全体	0.04~0.25	0.03~0.15	0.01~0.38	48
	0.10	0.08	0.10	

- ① 上段数値は最低値~最高値である。
- ② 下段数値は平均値である。
- ③ 単位は ppb (V/V) である。
- ④ 検体は原則として毎月1回採取した。

表6 全国の測定結果

単位はppb (V/v)

測定地	フロン11		フロン12		フロン113		測定年
	平均値	最低値～最高値	平均値	最低値～最高値	平均値	最低値～最高値	
川崎市 ²⁾	0.77	0.28～1.80	1.10	0.58～1.80	1.23	0.30～2.9	1990
川崎市 ⁵⁾	0.35		0.74		0.88		1990
愛知県 ⁶⁾	0.33		0.65		0.34		1992
千葉県 ⁷⁾		0.16～2.5				0.10～0.81	
神奈川県 ⁸⁾	0.18		0.30		0.02		1981
神奈川県 ⁹⁾		0.21～0.83		0.29～0.71		0.18～1.52	1990
神奈川県 ¹⁰⁾		0.32～0.49				0.17～0.71	1990
神奈川県 ¹¹⁾	0.24				0.82		1990
栃木県 ¹²⁾		0.28～1.8		0.29～0.74		0.2～1.2	1992
山口県 ¹³⁾		0.21～0.24		0.44～0.52		0.12～0.17	
横浜市 ¹⁴⁾	0.72	0.5～1.5			0.46	0.2～1.2	1992
徳島県 ¹⁵⁾						0.02～36	1992
全 国 ¹⁶⁾						0.003～4.54	
神奈川県 ¹⁹⁾		0.33～0.47		0.63～1.20		0.35～0.85	
兵庫県 ²⁰⁾		0.10～0.90		0.29～1.7		0.05～1.2	
神奈川県 ²¹⁾	0.39		0.73		0.40		
茨城県 ²²⁾		0.28～0.62		0.58～1.22			1989
バックグラウンド ²³⁾	0.27		0.5		0.08		1990

測定結果については、3地点での値にあまり差は見られなかった。さらに、表6に示すように他県の測定結果と比べると低いグループに入っている。これは、本県で、フロン類を大量に消費する工場がないことも理由の1つと思われる。いずれにしても、今後とも継続的な調査を行うとともに、分析法をさらに改良することによって、瞬間値（真空かん法）だけでなく、1日平均濃度（現在、吸着法検討中）を調査することなどを通してフロン類の濃度把握に努める必要がある。

ま と め

- 除湿管をつけることによって、水分の妨害を除き、フロン12についても分析することができた。
- くり返し精度（再現性）については、フロン12が18%、フロン11が16%、フロン113が14%であるが、ppt (V/v) レベルの大気中の濃度を測定することを考えれば、当初の目的を達しているものと思われる。また、分析法の上でなぜこのような数値になったかについては、
 - 大気試料の計量、濃縮、GC導入など一連の操作が長く、ロスしたりコンタミを受けやすい。
 - 大気試料は温度の変化で容量が変わってくる。などの原因が考えられる。
- 定量範囲はフロン11が1ppt (V/v)、フロン12が10ppt (V/v)、フロン113が10ppt (V/v) とpptレベルまで測定可能であった。
- 県内大気中フロン濃度については

フロン11 0.10ppb (V/v) 0.04～0.25ppb (V/v)
 フロン12 0.09ppb (V/v) 0.03～0.15ppb (V/v)
 フロン113 0.10ppb (V/v) 0.01～0.38ppb (V/v)
 であり、この数値は全国平均の数値の低いグループに属している。これは本県にはフロンを大量に消費する工場・事業所がないためと思われる。しかしながら、本調査結果は瞬間値であり、長時間の平均濃度（現在、吸着法を検討中）の測定とあわせ、継続した調査が必要と思われる。

最後に、本研究にあたり御指導いただいた日本環境センターの古川修氏に謝意を表する。

文 献

- 三好健治：全国公害研会誌，17，(20)，50 (1992)
- 環境庁大気保全局企画課：フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査実施マニュアル，日本環境衛生センター (1990)
- 奥野年秀 他：大気汚染学会誌，27，151 (1986)
- 藤川勇 他：香川県公害研究センター所報，14，77 (1989)
- 環境庁大気保全局企画課：フロン等オゾン層影響微量ガス監視調査実施マニュアル（自動測定編），日本環境衛生センター (1992)
- 大塚治子，他：愛知県公害調査センター所報，19，10 (1991)
- 千葉県：千葉県環境研究年報，23，47 (1991)
- 巻出義紘 他：日本化学会誌，(1)，133 (1981)
- 高橋篤 他：大気汚染学会誌，31，267 (1990)
- 長谷川敦子 他：大気汚染学会誌，31，268 (1990)

- 11) 前田裕行 他：大気汚染学会誌, 31, 269 (1990)
- 12) 大気騒音部：栃木県公害研究所年報, 16, 107 (1992)
- 13) 桜井晋次郎 他：山口県衛生公害研究センター年報, 33, 83 (1990)
- 14) 前田裕行 他：横浜市環境科学研究所報, 16, 127(1992)
- 15) 大野ちづ子 他：徳島県保健環境センター年報, 10, 49 (1992)
- 16) 河野伴弥 他：大気汚染学会誌, 31, 330 (1990)
- 17) 古川修：日本環境衛生センター所報, 16, 60 (1989)
- 18) 環境庁：環境白書 (1992)
- 19) 長谷川敦子：神奈川県環境科学センター研究報告, 14, 12 (1992)
- 20) 兵庫県：環境白書 (1990)
- 21) 菊川城司 他：神奈川県環境科学センター年報, 24, 43 (1992)
- 22) 江尻敏夫：茨城県公害技術センター年報, 1, 149(1989)
- 23) 富永健 他：日本化学会誌, (5), 351 (1991)