

# 吸着法によるフロン類の測定について

## Determination of Chlorofluorocarbons by Adsorption

合田 順一                  西原 幸一\*                  藤田 淳二  
Junichi GOUDA          Kouiti NISHIHARA          Junji HUIJITA

大気中のフロン類の測定について昨年(1993年)当センターの所報で真空かん法(瞬間値)を報告したところである。しかし、瞬間値だけでは環境大気中の濃度を的確に把握することは困難であり、一日程度の平均濃度を測定する上から吸着法による測定が必要となり、測定方法を検討した。その結果、検量線や定量限界で満足のいく結果が得られた。さらに、補集管の充填剤量や補集時間についても最適条件を見出すことができた。

吸着法による県内環境大気中濃度はフロン11が0.26 ppb, フロン12が0.25 ppb, フロン113が0.09 ppbであり、全国的には低い値であった。今後は真空かん法と吸着法を使い分けることによってフロン濃度の実態把握に役立つものと思われる。

### はじめに

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各研究機関が独自に工夫しながら行っている。<sup>1~13)</sup> 筆者らは1993年に真空かん法(瞬間値)を検討し報告<sup>14)</sup>した。しかし、真空かん法(瞬間値)だけでは環境大気中の濃度を的確に把握することが困難であり、一日程度の平均濃度を測定する上からも吸着法による測定が必要となってきた。

そこで、吸着法による測定の見直しおよび環境大気中のフロン濃度の測定を行ったので報告する。

### 分析手法

#### 1. 器具及び装置

##### 1-1 補集管

図1に示すように内径2.6mmのガラス管に Carbosieve G を充填し、200℃で一昼夜、超高純度窒素ガスを約100 ml/min 流しながら空焼きし溶封しアルミホイルで遮光して使用時まで保存した。

当初、充填剤は3cm(0.06g)を使っていたが、検討の結果11cm(0.22g)とした。

##### 1-2 除湿管

過塩素酸マグネシウムをコック付U字管に充填し、大気補集時に用いた。

##### 1-3 大気採取装置

図2に示す装置を用いた。

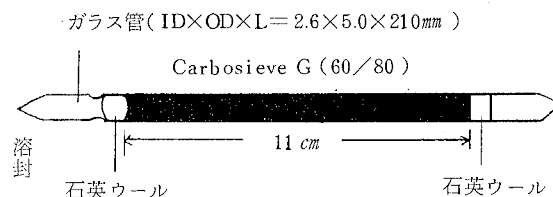


図1 補集管

##### 1-4 分析装置

ガスクロマトグラフは島津製作所製GC-14Aを用いた。

##### 1-5 クロマトパック: 島津(C-R4A)

##### 1-6 セプタム付バイアル瓶7ml

#### 2. 標準物質および検量線用の標準液の調整

2-1 フロン11(トリクロロフルオロメタン): 東京化成工業(株)

2-2 フロン12(ジクロロジフルオロメタン): 東京化成工業(株)

2-3 フロン113(1,1,2-トリクロロフルオロエタン): ジェールサイエンス(株)

2-4 トルエン: 和光純薬工業製液体クロマトグラフ用

2-5 過塩素酸マグネシウム: 和光純薬工業製元素分析用, 24/48メッシュ

2-6 Carbosieve G: スペルコ製(60/80メッシュ)

\* 水道局

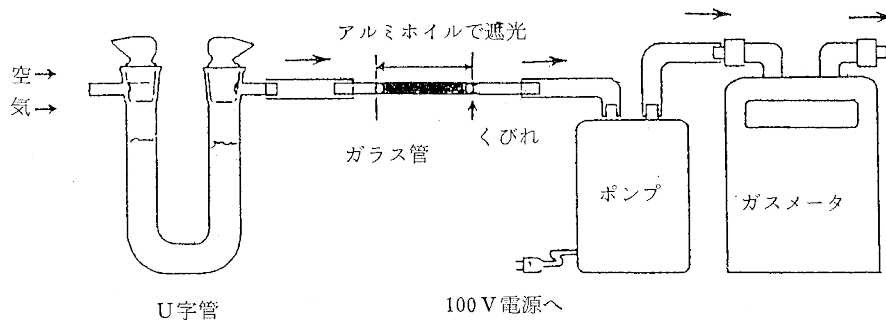


図 2 大気採取装置

### 2-7 標準液の調整

フロン11 (気温20°Cでは液体) をマイクロシリンジで2 $\mu$ l取り, 10ml容メスフラスコに入れトルエンでメスアップする。この3.41mlを100ml容メスフラスコにとり, トルエンでメスアップする。この溶液は10 $\mu$ g/mlに調整されている。——標準(1)

次に, フロン12は常温で気体なのでガスタイトシリンジを用いて100 $\mu$ l取り, 5mlのトルエンを入れたバイアル瓶の中に注入し, 吸収させる。充分振とうし, 吸収させた後, 気温32°Cで調整した場合はこの2.07mlを10ml容メスフラスコに取り, トルエンで定容する。こうして, 得られた溶液は20 $\mu$ g/mlに調整されている。——標準(2)

さらに, フロン113は常温で液体なのでマイクロシリンジで2 $\mu$ l取り, 10ml容メスフラスコに入れトルエンで定容する。この6.42mlを100ml容メスフラスコに取り, トルエンでメスアップすると, 20 $\mu$ g/mlの溶液が得られる。——標準(3)

標準(1)(2)(3)の各溶液を1mlずつ取り50ml容メスフラスコに入れトルエンでメスアップし, これを標準液とした。

この標準液を1ml, 2ml, 4ml分取し, 10mlに定容したものを各1 $\mu$ l GCに注入した。

標準	フロン11	12	113
① (1 ml)	0.02	0.04	0.04
② (2 ml)	0.04	0.08	0.08
③ (4 ml)	0.08	0.16	0.16

(\* 1 $\mu$ l注入, 絶対量 ng)

### 3. 分析方法

分析方法については大筋, 長谷川<sup>15)</sup>の開発した方法にもとずいて行った。

### 3-1 試料採取法

補集管の両端をカットし, 図2に示すように除湿管をセットし0.1ml/minの流速で24時間大気試料を吸引した。試料採取後は補集管の両端にシリコンキャップをはめ, 共栓付試験官中に密封して分析時まで保存した。

### 3-2 分析操作

大気試料を採取した補集管をカットして充填剤 (CarbosieveG) をバイアル瓶に移し入れトルエン5mlを加えて直ちに密栓をし, 2~3度激しく攪拌操作を繰り返す, 一晩放置した後, 抽出した成分をGC (ガスクロマトグラフ) で分析した。GC分析条件を表1に示す。

表 1 GC分析条件

カラム	DB-624 30m × 0.32mm id × 1.8um
カラム温度	40°C(1min) → 75°C(1min) → 200°C 8°C/min 20°C/min
注入口温度	250°C
検出器	ECD
検出器温度	250°C
キャリアーガス	N <sub>2</sub>
試料注入法	スプリットレス

### 3-3 補集剤の充填量と補集時間の検討

大気中のフロン類の補集が完全に行われているか補集剤の充填量や補集時間について検討を行った。まず, 充填剤の詰め方をいろいろ変え大気試料を24時間吸引し補集状況のみてみた。

さらに, 補集時間との関係もみてみた。風洞実験装置がないので大気試料を対象に同時にサンプリングを行った。

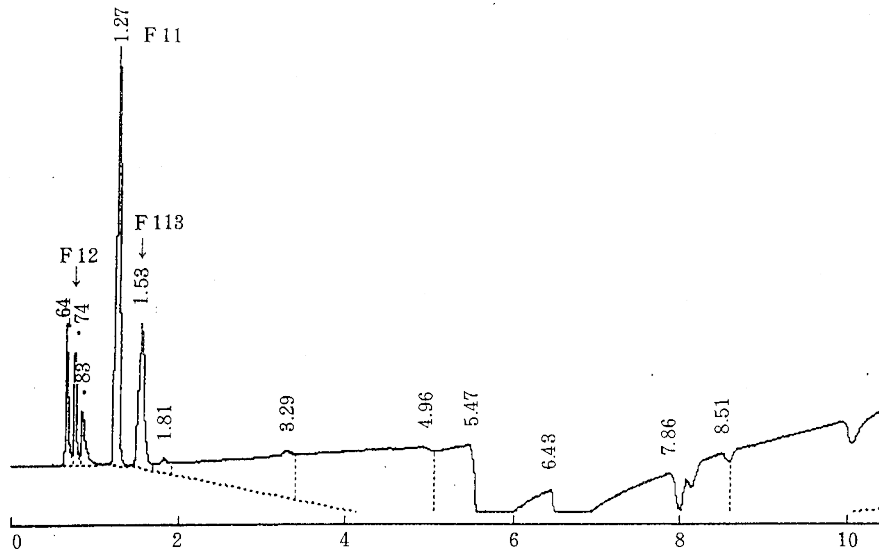


図3 フロンのクロマトグラム

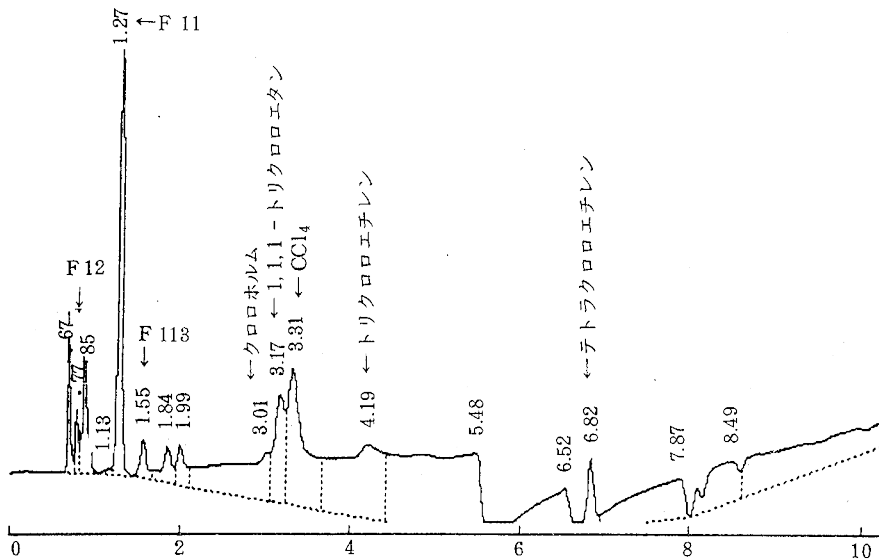


図4 フロンおよび有機塩素化合物のクロマトグラム (大気試料)

## 結果および考察

### 1. 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3に示す。本分析法では同時にクロロホルム, 111トリクロロエタン, 四塩化炭素トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンも分析することが可能である。図4にそのクロマトグラムを示す。

### 2. 検量線

検量線を図5に示す。クロマトパックで得られたピーク面積よりピーク高のほうが検量線の直線性があつた。

### 3. 定量限界

標準物質のクロマトグラムのS/N=3から定量限界を求めると表1のとおりである。

表1 定量限界値

物質	定量限界 pg	ppb *
フロン11	1	0.01
フロン12	5	0.02 **
フロン113	5	0.02

\* 抽出液 5ml, 大気採集量 150 L

\*\* フロン12の採集量が40Lの時は0.1 ppb

表2 補集結果

			フロン11		フロン12		フロン113	
			ng	%	ng	%	ng	%
1 本	1 回 目	a	375	97	210	79	150	94
		b	10	3	55	21	10	6
		計	385	100	265	100	100	100
	2 回 目	a	410	98	145	73	160	97
		b	10	2	55	27	5	3
		計	420	100	200	100	165	100
3 回 目	a	355	99	110	69	175	100	
	b	5	1	50	31	0	0	
	計	360	100	160	100	175	100	
2 本 直 列		c	260	91	145	43	90	100
		d	10	3	55	16	0	0
		c'	10	3	115	34	0	0
		d'	10	3	25	7	0	0
		計	290	100	340	100	90	100

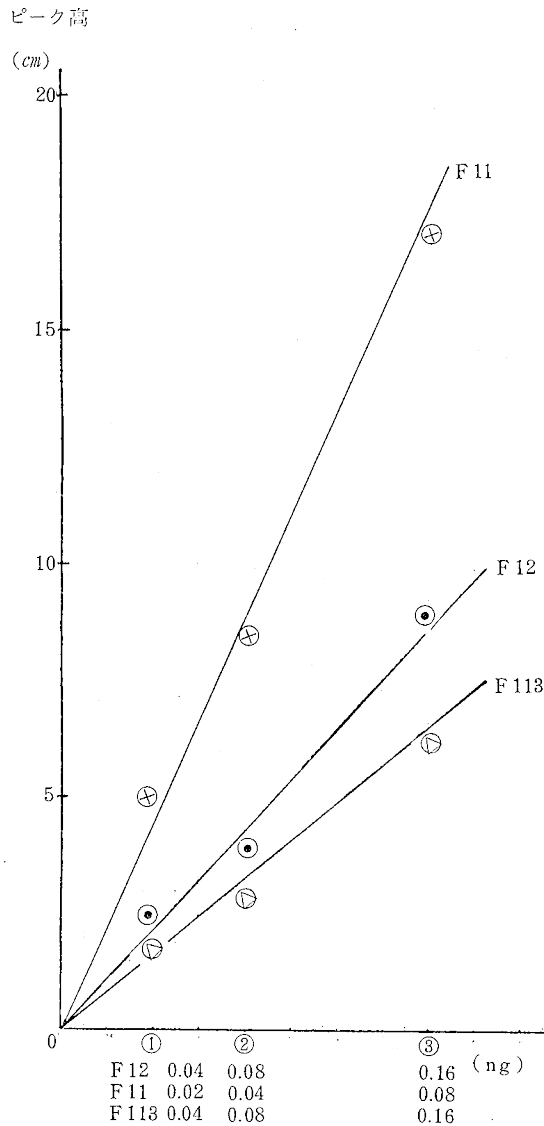


図5 フロンの検量線

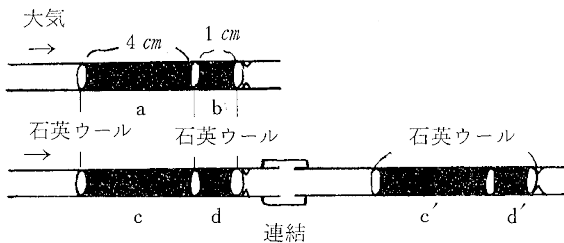


図6 充填剤を詰めた補集管

#### 4. 補集管の充填量と補集時間について

図6のように充填した補集管を作り、大気試料を吸引補集し、フロン類の補集状況をみたところ表2に示す結果がえられた。

補集管一本の結果よりフロン11は前の部分aに97～99%補集されており、フロン113も94～100%がaの部分に補集されていることが分かった。二本直列の場合も同様フロン11で91%、フロン113で100%が前の部分cに補集されていた。しかし、フロン12は一本でaの部分に69～79%、二本直列でcの部分に43%しか補集されておらず、充填剤の量に比例して補集されていることがわかった。フロン12は沸点が $-29.8^{\circ}\text{C}$ と低く常温での破過容量が小さいためではないかと思われる。

そこで、充填剤の量を11cm詰めたものと3cm詰めたものを作り、補集時間との関係をみた結果を表3に示す。両補集管とも指定の時間、大気試料を同時に補集したものであり、両者の比をもとめることで考察を行った。フロン11およびフロン113は両者の比が1～2であり、24時間（一日）程度であれば11cmでも3cmでも補集量にそんなに大きい差はないものの、フロン12は6時間を越えると大きな差になっている。つまり、フロン12は3cmの充填量では6時間以上の大気試料の補集は無理であることがわかった。

以上のことから、充填量3cmの補集管を使うのであれば、フロン11とフロン113は24時間、フロン12は6時間以内の補集時間にしなければならない。充填量11cmの補集管を使うのであればフロン11、フロン113、フロン12ともに24時間補集が可能である。フロン濃度の日間変動や定量限界を考慮に入れると24時間補集が望ましいことから、充填量11cmの補集管を使い、24時間補集する方法が適当と思われる。

表 3 補集時間と充填量

充填量	フロン11			フロン12			フロン113		
	11 cm	3 cm	※ 比	11 cm	3 cm	※ 比	11 cm	3 cm	※ 比
4 時間	20	10	2	27	ND	—	ND	ND	—
6 時間	19	34	1	32	15	2	ND	15	—
12 時間	61	24	2	101	5	20	3	ND	—
24 時間	118	115	1	132	15	9	34	35	1
48 時間	176	121	1	92	ND	—	55	40	1

ND ; 検出せず, 単位 ; ng

※ 11cm充填量の補集量 / 3 cm充填量の補集量

## 5. 大気中のフロン類濃度の測定

大気中のフロン11, フロン12, フロン113についてセンター屋外で測定した結果を表4に示す。フロン11は0.26 ppb, フロン12は0.25 ppb, フロン113は0.09 ppbであり, 他県に比べ<sup>14)</sup>低い数値となっている。しかし, 昨年報告<sup>14)</sup>した真空ステンレス管法の結果と比べると吸着法がフロン11とフロン12で2~3倍高い値となった。

表 4 大気中のフロン類の測定結果

測定地点		フロン11	フロン12	フロン113
センター	平均	0.26	0.25	0.09
	最高	0.35	0.30	0.12
	最低	0.16	0.19	0.04

調査月 ; 4, 5, 8月

単位 ; ppb (v / v)

## おわりに

吸着法によるフロン類の測定方法を検討した結果検量線はピーク高で直線性が得られ, 定量限界は一日(24時間)程度の大气補集でフロン11で0.01 ppb, フロン12とフロン113で0.02 ppbであった。補集管の充填剤の量や補集時間については充填剤を11cm(約0.22 g)詰めた補集管を使い, 24時間補集する方法が最適であることがわかった。

この方法で環境大気中のフロン類の測定をした結果, フロン11が0.26 ppb, フロン12が0.25 ppb, フロン113が0.09 ppbであり他県のデータと比べると低いほうであった。

今後は昨年報告した真空ステンレス管法(瞬間値)と本吸着法(一日平均値)を使い分けることにより, 環境大気中のフロン濃度の実態把握に役立つものと思われる。

## 文 献

- 1) 環境庁大気保全課企画課 : 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).
- 2) 環境庁大気保全課企画課 : 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).
- 3) 大塚治子 他 : 愛知県公害調査センター所報, **19**, 10 (1991).
- 4) 千葉県 : 千葉県環境研究年報, **23**, 47 (1991).
- 5) 巻出義紘 他 : 日本化学会誌, (1), 133 (1981).
- 6) 高橋篤 他 : 大気汚染学会誌, **31**, 267 (1990).
- 7) 長谷川敦子 他 : 大気汚染学会誌, **31**, 268 (1990).
- 8) 前田裕行 他 : 大気汚染学会誌, **31**, 269 (1990).
- 9) 大気騒音部 : 栃木県公害研究年報, **16**, 107 (1992).
- 10) 桜井晋次郎 他 : 山口県衛生公害研究センター年報, **33**, 83 (1990).
- 11) 前田裕行 他 : 横浜市環境科学研究所報, **16**, 127 (1992).
- 12) 大野ちづ子 他 : 徳島県保健環境センター年報, **10**, 49 (1992).
- 13) 河野伴弥 他 : 大気汚染学会誌, **31**, 330 (1990).
- 14) 合田順一 他 : 香川県環境研究センター所報, **17**, 33 (1992).
- 15) 長谷川敦子 : 神奈川県環境科学センター研究報告, **14**, 12 (1992).