

大気中のフロン¹の採取方法について

古賀 公泰¹・木村 哲久¹・廣中 博見²

Sampling method on Measurement of Atmospheric Fluorocarbons

Kimiyasu KOGA, Norihisa KIMURA and Hiromi HIRONAKA

大気中のフロン¹の分析については、採取方法及び分析法の報告例は少ない。そこで、ルーチンとして可能な採取法およびGC/MS法による分析法について検討した結果、吸着管による採取法及び自動熱分離（以下ATD）-GC/MS法がルーチン調査として有効であることが明らかになった。

また、この方法で市街部、屋内、山間部で測定した結果、フロン113に比べフロン11、フロン12は明らかな濃度差がみられた。

Key Words : フルオロカーボン類（ふっ素化炭化水素類） Fluorocarbons

フロン11 Trichloromonofluoromethane, フロン12 Dichlorodifluoromethane

フロン113 Trichlorotrifluoroethane

ガスクロマトグラフ/質量分析計 Gas chromatography mass spectrometry

I はじめに

成層圏オゾンを破壊する可能性があるクロロフルオロカーボン（フロンまたはフレオン）は、不燃性、熱に安定、物を溶かしやすい、圧力によって液化しやすい、無味無臭、毒性が少ないなどの優れた性能・利点がある。このため、表1のように電気冷蔵庫やクーラー等の冷媒、エアゾール用噴射剤、発泡剤、溶剤等、広範な用途に用いられるようになり^{1, 2, 3)}、その大部分はフロン11 (CCl₃F) とフロン12 (CCl₂F₂) であった。近年わが国や欧米諸国などを中心として国際的にフロンの削減や代替フロンへの取り組みが積極的に進められている。

今回、主要な規制フロン3物質（フロン11、フロン12、フロン113）について試料採取法およびガスクロマトグラフ/質量分析計（以下GC/MS）を用いた分析法の検討と福岡市の市街部、屋内、山間部における測定結果について報告する。

II 実験方法

1. 試料採取地点

大気試料は、市街部（公園、ビル周辺、道路等）、屋内（地下駐車場、地下街等）、山間部で採取した。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市衛生局博多保健所 衛生課

表1 フロンガスの用途

フロンガス	冷媒	噴射剤	発泡剤	溶剤	洗浄剤	消火剤	絶縁剤
フロン11	○	○	○	○	○	○	
フロン12	○	○	○	○			
フロン13	○	○					○
フロン21	○	○		○		○	
フロン22	○	○		○			
フロン113	○		○	○	○	○	
フロン114	○	○	○	○		○	○

2. 試薬および器具

- ・ CarbotrapB スペルコジャパン
- ・ CarbotrapC スペルコジャパン
- ・ CarbosieveSIII 〃
- ・ 過塩素酸マグネシウム 和光純薬
- ・ アセトン 和光純薬
- ・ Freon11 99%純ガス ジーエルサイエンス
- ・ Freon12 99%純ガス 〃
- ・ Freon113 99%溶液 〃
- ・ 真空瓶
- ・ テドラーバッグ
- ・ 活栓付き細口下口タンク（ポリエチレン製）

- ・シリコンチューブ
- ・ガスタイトシリンジ
- ・マイクロシリンジ
- ・TenexGC 60/80 mesh ジーエルサイエンス
- ・サンプルチューブ (ガラス管) ATD 400 用
- ・トラップチューブ (石英ガラス管) ATD 400 用

3. 試料採取方法 (吸着管法)

試料採取用吸着剤 CarbotrapB, CarbotrapC, CarbosieveSIII それぞれをGCカラムに充填し, He気流中 (10 ml/min) 200℃で一昼夜エージングしたものをサンプルチューブ (ガラス管 長さ 90 mm, 外径 6.35 mm) に充填した (図1). 同様に脱水剤として窒素気流洗浄済み過塩素酸マグネシウムをガラス管に充填した.

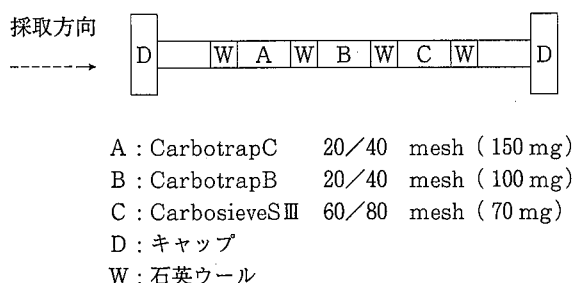


図1 サンプルチューブ

図2に示すようにサンプルチューブのキャップをはずして過塩素酸マグネシウムの脱水管をつなぎポリエチレン製の活栓付き細口下口タンクを三脚に上げ約10Lの水による落下式吸引法で地上高1.5m付近の大気を採取した.

シリコンチューブの長さは70cmとし平均0.33l/minの流速で吸引し, 水の排出口からの空気の逆流を防ぐために図2のaに示すフロー部を自作し, 最終的に8.70l~8.75lを採取した.

また, 雨および日射による影響を避けるため, ポリエチレン製の活栓付き細口下口タンクに傘を取付け, 脱水管と捕集管はアルミホイルで遮光した.

4. 分析条件

- GC/MS: パーキンエルマーQ-MASS 910
カラム: QUADREX OV17 50m×0.32×3.0μm
注入口温度: 100℃
カラム温度: 35℃ (1min) - 8℃/min - 100℃
キャリアーガス: He 8.0 psi
イオン化法: EI
イオン化電圧: 70 eV
- ATD: パーキンエルマーATD 400

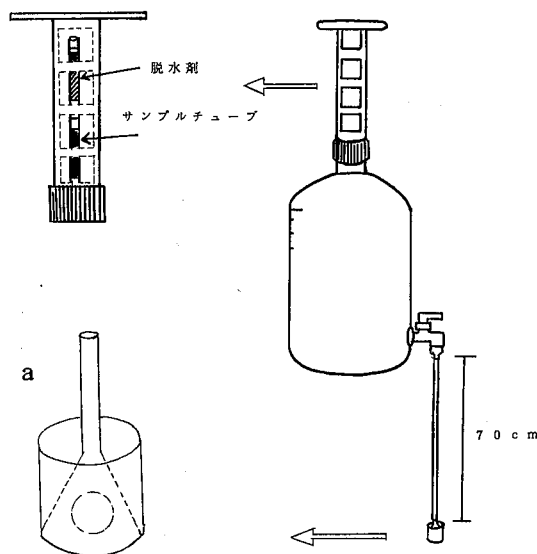


図2 採取法

サンプルチューブ温度: 250℃ (3min) - 180℃

トラップチューブ温度: -30℃ (3min) - 40℃/sec - 250℃

LineTemp: 120℃

5. 標準ガスの調整

テフロンチューブによる重量減少から濃度決定を行うパミューションチューブ法^{4,5)}を検討したが, 透過速度が一定に保てなく, 信頼性で問題があった. このため, 希釈法により標準ガスを調整した.

希釈法としては, あらかじめ液体酸素で0℃以下に保った液状のフロン11, フロン12およびフロン113の数μlを正確にマイクロシリンジにとり, 1L真空瓶を用いてHeガスにより3段階に希釈した.

なお, 1L真空瓶は, コンタミネーションを避けるためにアセトン洗浄→蒸留水洗浄→乾燥 (120℃) →Heガス洗浄後, 妨害成分のないことを確認し外部をアルミホイルで包んだものを使用した.

6. 分析方法

試料採取後, ATDによる2段階サーマルデソープションによる自動分析を行った (ATD-GC/MS法).

図2-1~2に示すようにサンプルチューブは不活性ガス流内でサンプルを加熱し, 揮発性成分を-30℃に電子冷却されたTenex GC充填トラップチューブ (長さ165mm×内径3mm) に再濃縮 (コールドトラップ) する.

このトラップチューブを40℃/秒で高速加熱し, 低揮発性成分をガスクロマトグラフのカラムへ放出し分析を行った. 上記の操作と同様にサンプルチューブのブラ

ンクテストを行い、標準ガスはガスタイトシリンジで1～10 mlをサンプルチューブに通し同様操作を行った。

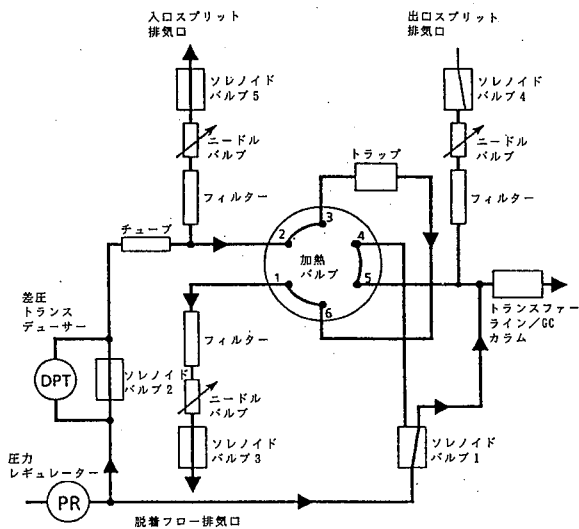


図2-1 サンプルチューブのパージとデソーブション⁸⁾

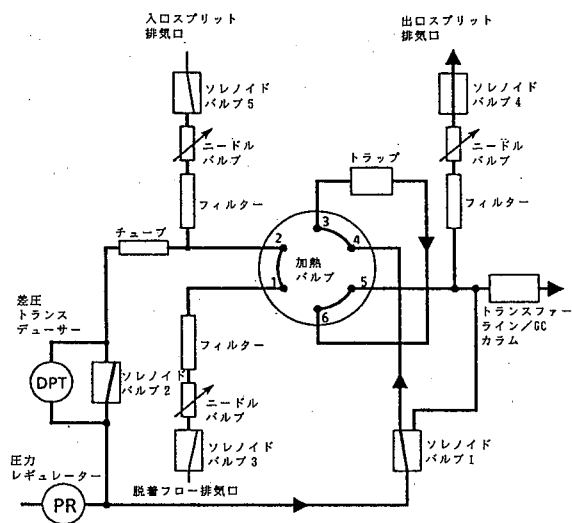


図2-2 コールドトラップのデソーブション⁸⁾

Ⅲ 結果及び考察

1. 試料採取方法について

1) 試料採取法

テドラーバッグ法および吸着管法を検討したが、テドラーバッグ法ではフロン12の透過率が大きく、他のフロンはバック内に吸着する可能性があった。また、試料採取から測定までの時間が長くなる場合には、テドラーバッグの使用は好ましくない⁶⁾と報告されているため、

採用しなかった。

一方、吸着管法は、目的物質の高い吸着能をもち、加熱処理(250℃以上)を繰り返すことにより汚染除去も可能であり大気中フロン採取には有効な方法であった。

2) 脱水剤

脱水剤として、過塩素酸マグネシウムを使用した。環境大気中の低揮発性成分を直接吸引すると破過率が上がり、過塩素酸マグネシウムで脱水した大気を吸引すると改善されるとの報告⁷⁾があり、吸着剤は水分があると捕集力が低下すると思われるので試料採取の際には接続した。

3) 捕集速度

シリコンチューブの長さにより捕集速度を決めた。流速が速いと破過する可能性があるため、流速0.5 l/min以下で吸引した。

70 cm	0.33 l/min*
100 cm	0.50 l/min*
130 cm	0.58 l/min*

* サンプルチューブ、脱水管を接続したときの流速

2. 分析方法について

低濃度のフロン分析は、採取法やシリンジ等の二次汚染および分析機器による三次汚染(GCおよび試料注入口の濃度分布、キャリアガス中の不純物等)や低濃度の標準ガスの調整の注意の必要性があると言われている^{4, 6)}。

今回、濃縮などの試料前処理操作および分析機器へ導入するときのラインやガスタイトシリンジ等の二次汚染の除去として、ラインの加熱処理および専用シリンジの使用を行うことによってコンタミネーションはなかった。

3. 調査結果

フロンの調査結果を表2、濃度範囲を図4に示す。

市街部のフロン11の濃度範囲は屋内、山間部に比べ高い傾向を示している。フロン11は大部分がビル、工場、映画館、デパートなどの大規模な冷房の目的に用いられており、このために濃度が高いと思われ、屋内においては、測定地点が地下駐車場および地下街で行ったために、カークーラー等の影響でフロン12が高くなっていると考えられる。

気象条件、滞留等の影響も考えられるが、結果的にフロン11、フロン12、フロン113に関しては人間活動による汚染であることを示している。

4. まとめ

採集方法としてはポンプを使用しないために、電源が使えない多数の地点で同時に安定な採取が可能である。

表2 各地点の濃度 (ppb)

地点	n	フロン11	フロン12	フロン113
市街部	10	0.26~5.81	0.55~2.48	0.27~0.75
		Ave. 2.30	Ave. 1.60	Ave. 0.48
屋内	5	0.24~3.77	0.52~3.10	0.23~0.42
		Ave. 1.34	Ave. 1.67	Ave. 0.34
山間部	4	0.06~0.28	0.15~0.41	0.15~0.41
		Ave. 0.16	Ave. 0.27	Ave. 0.27

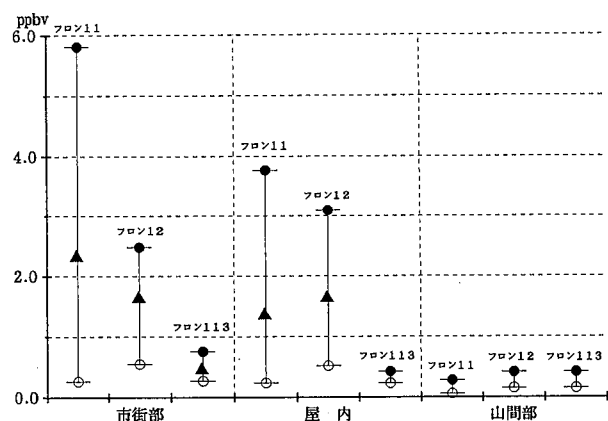


図4 各地点の濃度範囲

また、ATD-GC/MS法では、多数の件数を同時に分析できるので、発生源や都心部におけるPPbレベルではルーチンとして採用が可能と思われるが、低濃度範囲においては今後の検討課題である。

調査の結果、拡散性の強い物質であるにもかかわらず市街部、屋内、山間部においてフロン11及びフロン12とフロン113で明らかに濃度の差がみられたことは、注目すべきと思われる。

また、バックグラウンド大気中のPPtレベルのフロン分析には試料採取から分析に至るまで厳しい管理が必要であると言われているが、発生源や汚染地域では、ppbレベルであり、コンタミネーションの配慮はあまり必要とせず、基本的な注意（二次汚染の除去、加熱処理による洗浄）と適切な標準ガスの準備でかなりの精度の測定が可能であると思われる。

文 献

- 1) 泉 邦彦：恐るべきフロンガス汚染 合同出版，1987
- 2) JISK 1517：フルオロメタン類 日本規格協会，1988
- 3) JISK 1528：フルオロエタン類 日本規格協会，1988
- 4) 巻出義紘，他：大気中のハロカーボン類の超微量分析，日本化学会誌，1，133～144，1981
- 5) 瀬戸 博，他：東京都における大気中有機ふっ素化合物の測定(1)，大気汚染研究，11(4)，15～18，1977
- 6) 奥原年秀：大気中のフロン化合物の分析法，化学技雑誌MOL，26(7)，72～76，1988
- 7) 長谷川敦子：大気中化学物質に関する分析法，有害化学物質分析法指針，238～245，1991
- 8) 株式会社パーキン・エルマー・ジャパン：ATD 400 取扱説明書，1991