

[技術資料]

トレーサー物質 (Perfluoromethylcyclohexane) 分析方法の検討

Analysis methods of Perfluoromethylcyclohexane
tracer in atmospheric dispersion by gas chromatography

長谷川 隆* 古川 修* 楠谷 義和

Takashi HASEGAWA, Osamu FURUKAWA and Yoshikazu KUSUYA

1 はじめに

広域的な大気汚染物質の移流拡散を把握するためには、トレーサー物質の移流拡散に伴う濃度分布を求める、いわゆるトレーサー実験はしばしば行われる。そして、トレーサー物質として一般に六ふっ化硫黄が広く用いられてきたが、その大気中のバックグラウンド濃度上昇にともないこの物質はトレーサーとして不向きになってきたため、代用物質が望まれていた。今回、遠距離トレーサー実験を行うにあたり、アメリカで使用されたPerfluoromethylcyclohexane (以下PMCHと略す) の利用を試みた。PMCHは、バックグラウンド濃度が六ふっ化硫黄の約1/300と低く又、ガスクロマトグラフによる検出感度が高く、10分の1pptレベルを測定することができ、低濃度定量が要求される遠距離用のトレーサー物質として有用である。著者らは、PMCHを使用するに当たり、ポラスポリマービーズを用いた常温吸着によるPMCH捕集後、ガスクロマトグラフ分析による方法を検討し良好な結果を得たので報告する。

2 実験及び装置

2.1 試薬

PMCHは、Lancaster Synthesis社製 (純度95%) を使用した。

2.2 装置

2.2.1 試料捕集管

本実験に用いた試料捕集管の形状は図1に示すよう

に、内径5mm、長さ15cmのステンレス製のものでChromosorb 106 60~80 meshを0.5g充てんし、両端をステンレス製の栓で密栓できるものである。使用にあたっては、窒素ガスを毎分60ml流しながら250℃で24時間空焼きし、放冷後密栓して、この状態で保管した。

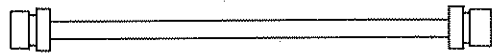


図1 試料捕集管

2.2.2 標準ガス

検量線作成に用いた標準ガスは、下記の方法によって作製した。まずPMCHの一定量をあらかじめ内容積を測定しておいた大気試料採取用ガラス瓶にマイクロシリンジを用いて注入し、気化させたものを原ガスとした。次にこの数mlをあらかじめ内容積を測定しておいたステンレス製容器にガスタイトシリンジを用いて注入し、検量線用標準ガス (以下標準ガスという) とした。

2.2.3 分析装置

分析に用いた装置の概要を、図2に示す。分析装置は、試料導入部とガスクロマトグラフに分けられる。

2.2.4 分析操作

試料捕集管をガス流量部に固定した後、No.1濃縮管 (Uniport HP 80~100mesh 1g入り) を液体酸素で冷却する。テスト注入口から標準ガス1mlをガスタイトシリンジを用いてゆっくりと注入する。注入した標準ガスは、キャリアーガスによって運ばれ試料捕集管中の吸着剤に吸着される。試料捕集管を250℃に加熱して捕集されたPMCHを液体酸素で冷却したNo.1濃縮管に移す。この操作は試料捕集管の違いに

*東日本支局環境科学部 Department of Environmental Science, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

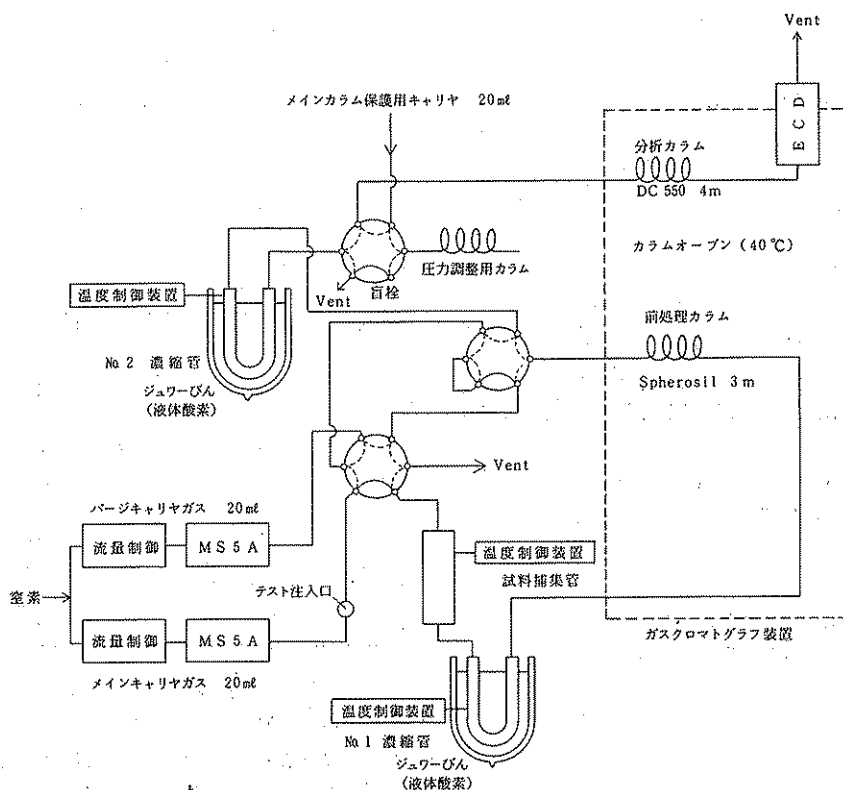


図2 分析装置

よる溶出時間等のバラツキをなくすために行う。次に、No.1濃縮管を150°Cに加熱してPMCHを前処理カラム (Spherosil XOC-005) に導入して、PMCHと妨害する他の成分とを分離させる。分離させた不用成分は、経路外に排出させPMCHを液体酸素で冷却したNo.2濃縮管 (No.1濃縮管と同様) に移す。今回の場合、No.1濃縮管を加熱した後6分間はキャリアガスを経路外に排出し、分析開始6分から8分の2分

間No.2濃縮管に流路を切り変えて、PMCHを濃縮した。この時、分析カラムを保護するため、別の経路からキャリアガスを流しておく。再び、No.2濃縮管を加熱してPMCHを分析カラム (Silicone DC550) に導入して、前処理カラムで分離できなかった成分と分離させ、電子捕獲検出器 (ECD) を用いてPMCHを測定する。分析時間は、20分である。

2.2.5 ガスクロマトグラフ分析条件
ガスクロマトグラフ分析条件を、表1に示す。

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

項目	分析条件
装置	島津製作所製 GC-7A
前処理カラム	Spherosil XOC-005 (100~200 μm) 内径3mm、長さ3m ステンレス製
カラム恒温槽	40°C
分析カラム	Silicone DC550 25%(Uniport HP) 80~100 mesh 内径3mm、長さ4m ステンレス製
カラム恒温槽	40°C
キャリアガス	窒素 20ml/分
検出器	電子捕獲検出器 (ECD)
検出器温度	200°C

3 試料採取方法

PMCHは化学的に安定であり、ステンレス容器やガラス容器に採取しても吸着がないため、これらを用いた試料採取が一般に行われている。トレーサー実験においては、試料数は非常に多いうえ、試料採取用容器類は比較的高価でその確保が困難である。そこで、比較的安価で小型で運搬、保管が容易な常温吸着法による試料採取方法を検討した。

4 検討結果

4.1 採取流速と捕集効率との関連

採取流速によるPMCHの捕集との関連を調べるため、低濃度のPMCHを含む空気を容量100ℓのテドラーバッグ中に作製し試料捕集管に採取流速を変えてPMCHの捕集効率を調べた。分析結果を、表2に示す。

表2 採取流速によるPMCHの捕集効率の変化

流速 ml/分	200	500	1000	2000
分析結果 ppt	12.08	12.63	11.69	12.15
捕集効率	100.7%	105.3%	97.4%	101.3%

採取流速によるPMCHの捕集効率の変化は、200mℓ/分～2ℓ/分の範囲において認められなかった。

4.2 検量線

PMCHの検量線を、図3に示す。

PMCHの標準ガスの分析例を、図4に示す。

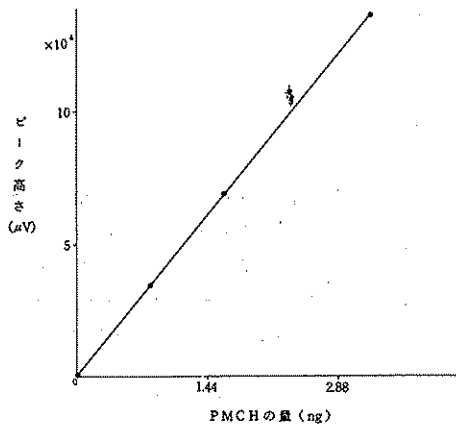
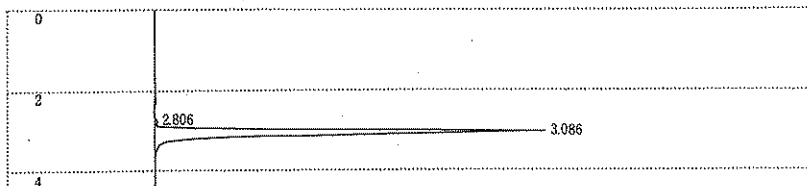


図3 PMCHの検量線

PMCHの量 (1.61 ng)
 ST 112 ppb 8/14 20ml/min
 1.2kg/cm² 40C 3 m ATT=7



** 定最計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO
1	4	2.806	4933	653	1	1
	5	3.086	665455	66109	V	1

図4 PMCHのガスクロマトグラム

4.3 PMCHのリテンションタイムの再現性

本分析方法は、3段の濃縮過程を経るのでPMCHのリテンションタイムの再現性が、定性的に重要である。

PMCHのリテンションタイムの再現性の検討結果を、表3に示す。

本法のPMCHのリテンションタイムの変動係数は、1.1%であった。

表3 PMCHのリテンションタイムの再現性の検討結果

測定回数		保持時間
繰 り 返 し	1	3.047
	2	3.042
	3	3.060
	4	3.060
	5	3.046
	6	3.060
	7	3.058
平	均	3.053
偏	差	0.0346
変動係数		1.1%

4.4 PMCHの分析精度

低濃度のPMCHを含む空気を容量100ℓのテドラーバッグに作製し、これについて繰り返し測定を行った。毎分200mℓの流速で10ℓ捕集したものを分析した。

繰り返し測定の結果を、表4に示す。本法によるPMCHの分析精度は、4.8%であった。

表4 繰り返し測定の結果

測定回数		測定結果 (単位 ppt)
繰 り 返 し	1	14.31
	2	16.02
	3	14.50
	4	16.40
	5	14.72
	6	15.62
	7	15.22
平	均	15.256
偏	差	0.733
変動係数		4.8%

4.5 前処理による不純物除去効果

前処理による、クリンナップ効果を、図5～図6に示す。前処理せず環境大気を分析カラムに直接導入したもの(図5)は、PMCHのリテンションタイム(3分)付近にピークが有る。これに対して、前処理して環境大気を分析カラムに導入したもの(図6)は、前処理によるクリンナップ効果が顕著に現れている。

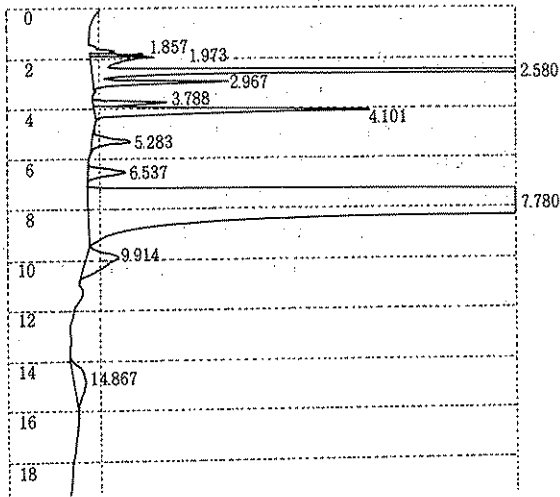


図5 前処理せず環境大気を分析カラムに直接導入したもの

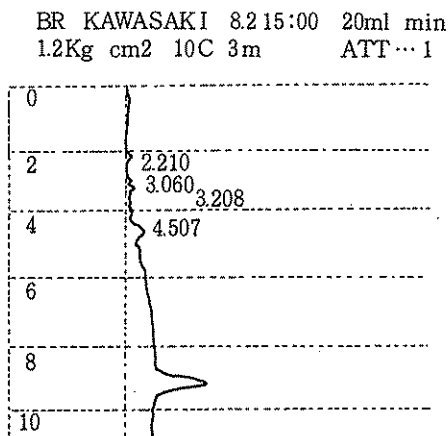


図6 前処理して環境大気を分析カラムに導入したもの

5 応用分析

大気中にトレーサーを放出し、この放出点から120km離れた地点での測定を行った。図7は、トレーサー放出前の大気(バックグラウンド大気:PMCHとして0.05ppt以下)の分析例である。図8は、同地点での捕捉したPMCHの分析例である。

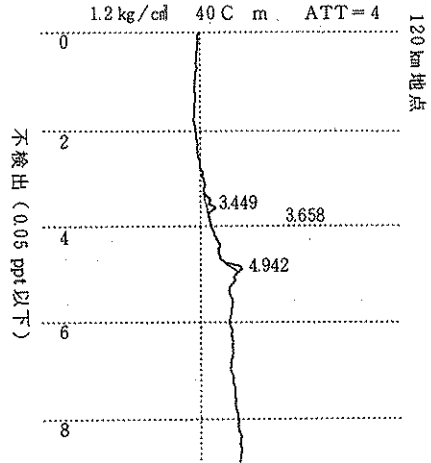


図7 バックグラウンド試料の分析例

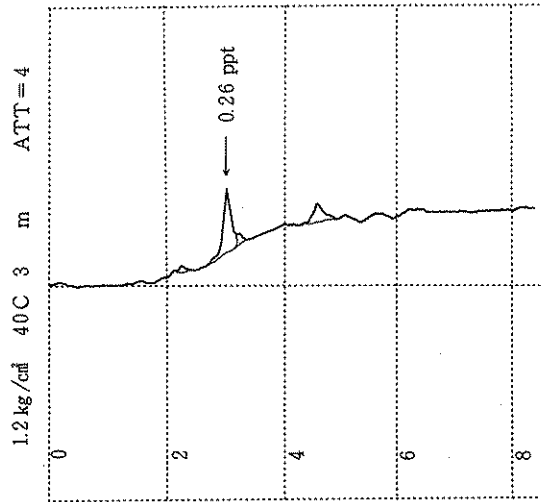


図8 120km地点で捕捉したPMCHの分析例

6 まとめ

大気汚染物質の移流拡散の状況をみるため、トレーサー物質として Perfluoromethylcyclohexane を使用するに当り、これを測定する方法を検討した。その結果、試料捕集管に Chromosorb 106 を 0.5g 充てんして、毎分 200mℓ で 10ℓ 環境大気を常温で捕集し、ECD 付ガスクロマトグラフで分析することにより遠距離 (120km) まで移流した PMCH を測定することができた。

謝辞

本分析方法を検討するにあたり、社団法人産業公害防止協会技術部大気課長 小林 恵三氏にご協力いただき、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Russell N. Dietz 1983: GASEOUS-TRACER TECHNOLOGY AND APPLICATIONS, Under Contact No. DE-AC 02-76CH0016 with the U. S. DEPARTMENT of Energy.
- 2) 佐藤純次・小林隆久: エア・トレーサーによる拡散実験, 気象研究所技術報告, No. 11, p173~203, 1984
- 3) JAMES E. LOVELOCK: EXOTIC TRACERS FOR ATMOSPHERIC STUDIES, Atmospheric Environment, Vol. 16, p1467-1471, 1982.
- 4) 古川 修・根津豊彦: ガスクロマトグラフィーによる大気中フロン類・ハロン類の測定, 日本環境衛生センター所報, No. 16, p60~73, 1989
- 5) 長谷川 隆・重田 芳廣: 常温吸着法 (Tenax GC) によるスチレンの測定方法の検討, 日本環境衛生センター所報, No. 4, p91~100, 1987.