

[研究報告]

GC/MSによる大気中の 1,2-ジクロロエタン等の測定方法の検討

Determination of 1, 2 - Dichloroethane and Other Compounds in the Atmosphere by GC/MS

古川 修* 泉川 泰三* 亀田 洋*
Osamu FURUKAWA, Yasumi IZUMIKAWA and Hiroshi KAMEDA

1. はじめに

近年、大気汚染防止法で規制されていない物質であって、人の健康に対して好ましくない影響を与えると考えられる物質が大気中から数多く検出されている。環境庁はこのような物質について、環境汚染の未然防止の観点から対策に取り組んでおり、この度その測定方法の開発を当センターに委託した。

本研究では、そのうちジクロロメタン、塩化アリル、アクリロニトリル、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、テトラクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン及びn-オクタン（以下、1,2-ジクロロエタン等という）の測定方法に関する検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 測定方法

Carbopack BとCarbosieve S-3を充填した試料捕集管に大気を捕集する。この試料捕集管を液体酸素で冷却した試料濃縮管に接続し、窒素ガスを流しながら加熱し、脱離した成分を試料濃縮管に濃縮する。この試料濃縮管をGC/MSの試料導入系に取り付け、キャリアガス（He）を流しながら加熱し、脱離した成分をキャピラリーカラムにより分離し、SIM法を用いて定量する。

3. 測定対象物質

人の健康に対する影響が懸念されている揮発性有機塩素化合物を中心として、現在大気中に広く存在していると考えられる物質のうち、1,2-ジクロロエタン等12物質を測定対象物質とした。測定対象物質の物性を表-1に示す。

表-1 測定対象物質の物性

物質名	英文名称	英文別称	化学式	分子量	沸点(°C)	融点(°C)	密度	毒性
ジクロロメタン	Dichloromethane	Methylene Chloride	CH ₂ Cl ₂	84.94	39.75*	-96.7* ¹	1.3255	1.6ml/kg
アクリロニトリル	Acrylonitrile	2-Propenenitrile	CH ₂ =CHCN	53.06	77.3*	-82	0.8060	0.093g/kg
塩化アリル	Allyl Chloride	3-Chloro-1-propene	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	76.53	44-45	-134.5* ¹	0.938	0.7g/kg
クロロホルム	Chloroform	Trichloromethane	CHCl ₃	119.39	61-62	-63.5* ¹	1.484	2.18g/kg
1,2-ジクロロエタン	1,2-Dichloroethane	Ethylene Dichloride	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98.96	83-84	-35.3* ¹	1.2569	770mg/kg
1,1,1-トリクロロエタン	1,1,1-Trichloroethane	Methylchloroform	CH ₃ CCl ₃	133.42	74.1*	-32.7	1.3376	10300mg/kg* ²
四塩化炭素	Carbon tetrachloride	Tetrachloromethane	CCl ₄	153.84	76.7	-22.96	1.589*	2800mg/kg* ²
トリクロロエチレン	Trichloroethylene	Tri-Chlene	Cl ₂ C=CHCl	131.40	86.7*	-73	1.4649	4.92ml/kg
1,2-ジクロロプロパン	1,2-Dichloropropane	Propylene Dichloride	CH ₃ CHClCH ₂ Cl	112.99	95-96	<-70* ¹	1.159*	1.19ml/kg
1,1,2-トリクロロエタン	1,1,2-Trichloroethane	Vinyl Trichloride	Cl ₂ CHCH ₂ Cl	133.42	113-114	-36.7* ¹	1.4416	0.58ml/kg
テトラクロロエチレン	Tetrachloroethylene	Perchloroethylene	Cl ₂ C=CCl ₂	165.85	121	-22.4* ¹	1.6230	8.85g/kg
n-オクタン	n-Octane	—	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114.22	125.6*	-56.8	0.7028	—

(注1) 沸点で*印は760mmHgの値。

(注2) 密度で*印は25°Cの値、他は20°Cの値。

(注3) 毒性はラットの経口LD₅₀の値を示した。

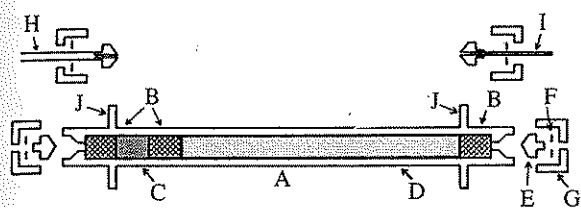
(注4) 物性の出典：*はLANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, REVISED TENTH EDITION (1966)、*²は環境水質分析法マニュアル、環境科学研究会 (1993) その他は、THE MERCK INDEX, TENTH EDITION (1983)

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Department of Environmental Science, East Branch,
Japan Environmental Sanitation Center

4. 試料採取方法

(1) 試料捕集管及びその前処理方法

試料捕集管の概要を図-1に示す。両端に島津M型ソケットを溶接したステンレス鋼製の管に0.7gのCarbopack B (Supelco社、60/80メッシュ)と0.1gのCarbosieve S-3 (Supelco社、60/80メッシュ)を2層に充填し、充填層の中間及び両端を石英ウールで固定したものを試料捕集管として使用した。試料捕集管のCarbosieve S-3を充填した側から窒素ガスを毎分50ml程度流しながら、300℃で6時間以上エージングし、冷却後密栓をした。

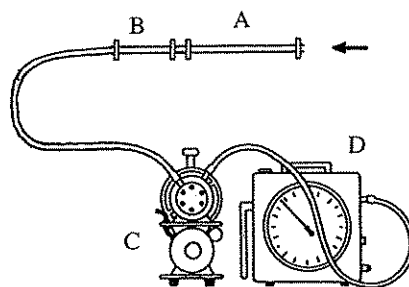


A: ステンレス鋼製管 (外径 6mm、内径4mm、長さ125mm)
B: 石英ウール C: Carbosieve S-3 D: Carbopack B
E: 島津M型直ニップル F: アルミニウムガスケット
G: 島津M型袋ナット H: 島津M型ニップル付キャリヤガス導管
I: 島津M型ニップル付注射針 J: 島津Mソケット

図-1 試料捕集管

(2) 試料採取方法

試料採取の概要を図-2に示す。試料捕集管のCarbosieve S-3を充填した側を吸引ポンプに接続し、さらに吸引ポンプをガス流量計に接続して流量を計測した。試料はCarbopack Bを充填した側から毎分約20mlの流速で24時間にわたり30ℓ程度吸引した。試料採取を終えた試料捕集管は密栓し、分析時まで冷凍庫で保存した。



A: 試料捕集管 B: 抵抗管 C: 吸引ポンプ D: ガス流量計

図-2 試料採取の概要

5. 測定方法

(1) 標準溶液の調製

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは各4 μ l、クロロホルムは5 μ l、ジクロロメタンは7 μ l、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素及び1,2-ジクロロエタンは各10 μ l、1,2-ジクロロプロパンは30 μ l、塩化アリル、アクリロニトリル及びn-オクタンは各50 μ l、1,1,2-トリクロロエタンは60 μ lをメタノール100mlに溶解し、標準原液とした。この標準原液を希釈して5段階程度の標準溶液を調製した。標準原液及び標準溶液の濃度を表-2に示す。

(2) 測定条件

本測定方法で主として使用したGC/MSの測定条件を以下に示す。

①GC部

装置の名称: ヒューレットパッカード社製

HP 5890 SERIES II

分析カラム: J & W Scientific社製

GSQ 内径0.53mm 長さ30m

カラム温度: 40℃→240℃ (10℃/min)

表-2 標準原液及び標準溶液の濃度

物質名	溶液の濃度 (mg/l)					
	標準原液	標準溶液				
ジクロロメタン	92	0.92	1.8	4.6	9.2	18
塩化アリル	470	4.7	9.4	24	47	94
クロロホルム	75	0.75	1.5	3.7	7.5	15
1,1,1-トリクロロエタン	140	1.4	2.7	6.8	14	27
四塩化炭素	160	1.6	3.2	8.0	16	32
アクリロニトリル	410	4.1	8.1	20	41	81
1,2-ジクロロエタン	130	1.3	2.5	6.3	13	25
トリクロロエチレン	58	0.58	1.2	2.9	5.8	12
1,2-ジクロロプロパン	350	3.5	7.0	17	35	70
1,1,2-トリクロロエタン	870	8.7	17	44	87	170
テトラクロロエチレン	65	0.65	1.3	3.2	6.5	13
n-オクタン	350	3.5	7.0	18	35	70

注入口温度 : 150℃

キャリアガス : He (20ml/min)

②MS部

装置の名称: ヒューレットパッカード社製

HP 5971 SERIES

セパレータ名称: ヒューレットパッカード社製

HP59913A

セパレータ温度: 220℃

イオン化方法: EI

イオン化電圧: 70V

モニターイオン: 表-3参照

表-3 モニターイオン

物質名	モニターイオン	
ジクロロメタン	49	84
塩化アリル	76	41
クロホルム	83	85
1,1,1-トリクロロエタン	97	99
四塩化炭素	117	119
アクリロニトリル	52	53
1,2-ジクロロエタン	62	49
トリクロロエチレン	130	95
1,2-ジクロロプロパン	63	76
1,1,2-トリクロロエタン	97	83
テトラクロロエチレン	166	129
n-オクタン	57	43

(3)定量操作

安定かつシャープなクロマトグラムを得るため、試料捕集管に捕集した試料は試料濃縮管に濃縮させた後、これをGC/MSに導入した。以下にその操作を示す。

①試料濃縮管

図-3に試料濃縮管の概略図を示す。試料濃縮管は内径3mmのステンレス鋼製で、30~60メッシュのけい藻土担体を充填し、外側にニクロム線を巻き付けて加熱できるものを使用した。

②試料濃縮方法

試料濃縮の概要を図-4に示す。試料捕集管 (B) の栓を外して、ニップル付キャリアガス導管 (A) を Carbosieve S-3 側に、ニップル付注射針 (C) を Carbowax B 側に取り付けた。さらに (C) を液体酸素で冷却した試料濃縮管 (E) に接続し、(A) から窒素ガスを流しながら (B) を 250℃ で 10 分間加熱して、脱離する物質を (E) に濃縮した。

③試料導入方法

試料導入の概要を図-5に示す。試料濃縮管 (B) を GC の注入口 (E) に接続し、コック (A) を切り換えてキャリアガスを試料濃縮管 (B) 側に流

し、液体酸素 (F) をはずして 120℃ まで急速に加熱した。

④GC/MSによる測定

測定対象物質を保持時間順に3グループに分け、各グループごとに最適なモニターイオンを設定し、SIM法による測定を行った。得られた測定結果及び試料採取量から各物質の濃度を算出した。

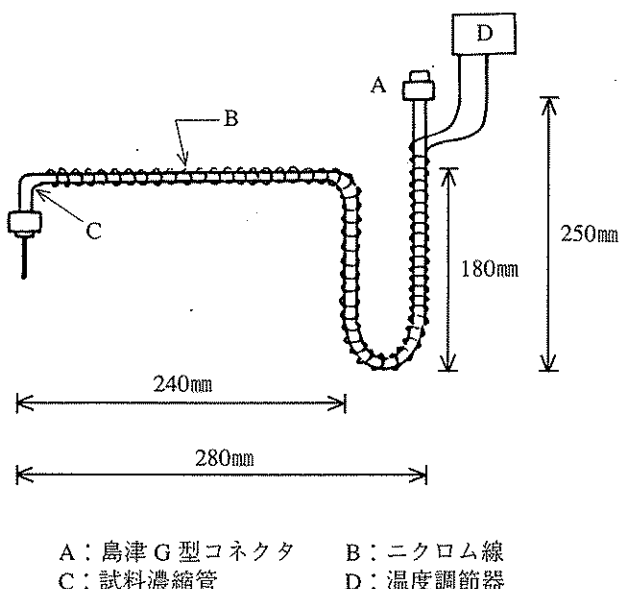


図-3 試料濃縮管

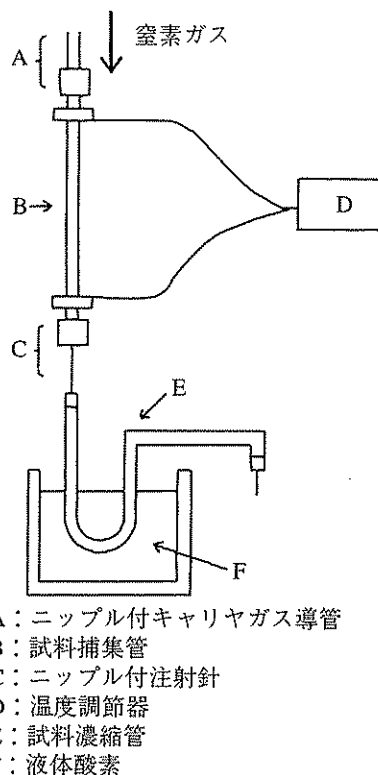
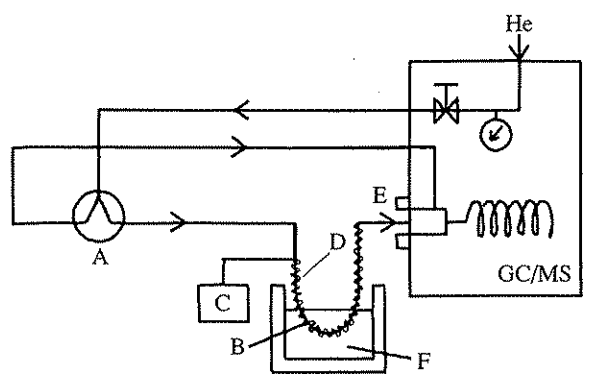


図-4 試料濃縮の概要



A: 流路切り換えコック B: 試料濃縮管 C: 温度調節器
D: ヒーター E: GC注入口 F: 液体酸素

図-5 試料導入の概要

(4) 試薬

本測定方法で使用した試薬を以下に示す。ジクロロメタン（残留農薬試験用）、1,1,1-トリクロロエタン（特級）、1,2-ジクロロプロパン（1級）及び1,1,2-トリクロロエタン（特級）は関東化学(株)製、アクリロニトリル、塩化アリル及びn-オクタンは東京化成工業(株)製、クロロホルム（残留農薬試験用）、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン（1級）及びテトラクロロエチレン（特級）は和光純薬工業(株)製、四塩化炭素（特級）は半井化学薬品(株)製のものを使用した。

6. 測定方法の検討

(1) 標準試料のクロマトグラム

表-2に示した濃度の標準溶液1 μl をGC/MSに注入し、測定したときのSIMクロマトグラムを図-6に示す。溶出順にジクロロメタン、塩化アリル及びアクリロニトリルの3物質を第1グループ、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン及び1,2-ジクロロプロパンの6物質を第2グループ、テトラクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン及びn-オクタンの3物質を第3グループとした。

共通のモニターイオン（質量数：97）を有する1,1,1-トリクロロエタン及びトリクロロエチレンのピークは接近しているが、分離は良好であり、定量に問題はなかった。

1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素、またテトラクロロエチレンおよび1,1,2-トリクロロエタンについては、それぞれ保持

時間が接近しているものの、マススペクトルが重複しないため、定量に問題はなかった。

しかし、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素のピーク形状がブロードになったため、本測定方法で使用したカラムが最適であるとは言い難い。

(2) 検量線

表-2に示した濃度の標準溶液についてGC/MSによる測定を行い、検量線を作成した。得られた検量線を図-7に示す。各物質の検量線とも良好な直線性が得られた。

(3) 検出下限

表-2に示した標準溶液のうち、最低濃度のものについて測定したときのクロマトグラムを図-8に示す。検出下限は各物質のピークの高さとノイズの幅の比が3相当になる量として算出した。このときの検出下限値を表-4に示す。

(4) 添加回収試験の結果

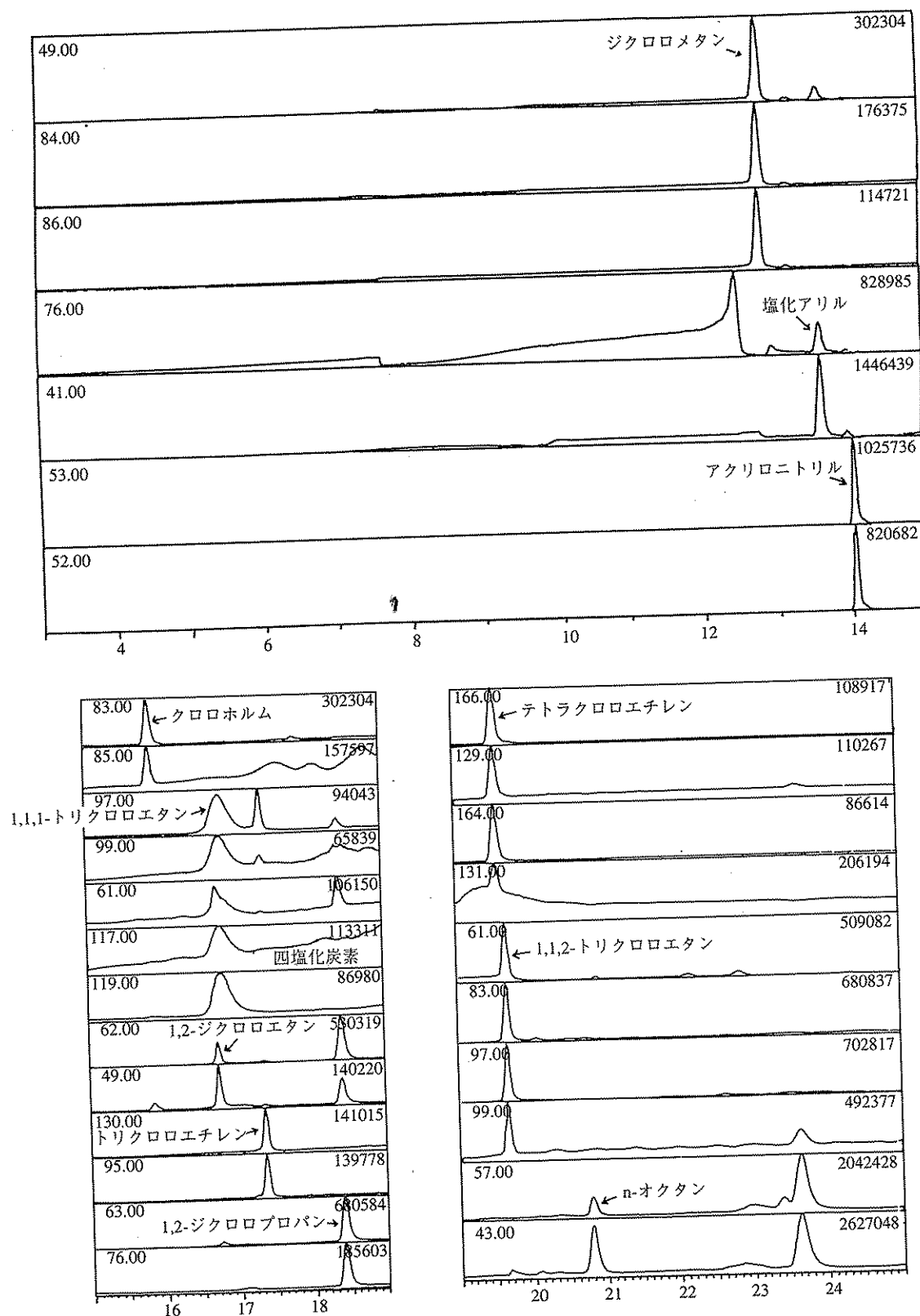
各物質に対する捕集管の最大捕集量について、室温で試験を行った。この試験方法の概要を図-9に示す。捕集管1のCarbopack B側から標準溶液を1 μl 注入し、窒素ガスで展開させた後、これに捕集管2を接続する。捕集管1側から、不純物を除去した後に加湿した空気を毎分約0.5 ℓ の流速で流し、それぞれの捕集管について各物質の量を測定した。表-5に回収率試験の結果を示す。通気量が10 ℓ のとき、ジクロロメタンは捕集管2へ破過したが、それ以外の各物質の回収率は概ね100 $\pm$ 10%であった。通気量を20 ℓ にすると塩化アリルは回収率60%程度に低下し、さらに通気量を50 ℓ にすると塩化アリル及びアクリロニトリルの回収率は0%になり、四塩化炭素は回収率60%程度に低下した。

以上の結果より、通気量が10 ℓ を超えた場合、ジクロロメタンを捕集することは困難であると考えられた。また、ジクロロメタンを除く各物質の回収率を100%にするには通気量を20 ℓ 以下にする必要があるが、ジクロロメタン、塩化アリル及びアクリロニトリルの3物質を除いた物質を対象とする場合、通気量が50 ℓ 程度であれば試料採取に関して問題はないと推測された。

(5) 試料捕集管のブランク試験

前処理を行った試料捕集管について測定を行い、試料捕集管のブランク試験を行った。この結果を表-6に示す。

1,2-ジクロロプロパンが3.1 ng検出されたが、使用したGC/MS（HP5971）の検出下限値に近い値であった。その他の物質については不検出であった。

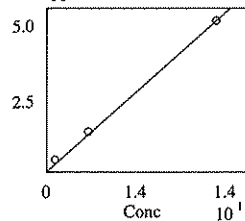


ジクロロメタン: 4.6ng、塩化アリル: 24ng、クロロホルム: 3.7ng、1,1,1-トリクロロエタン: 6.8ng
 四塩化炭素: 8.0ng、アクリロニトリル: 20ng、1,2-ジクロロエタン: 6.3ng、トリクロロエチレン: 2.9ng
 1,2-ジクロロプロパン: 17ng、1,1,2-トリクロロエタン: 44ng、テトラクロロエチレン: 3.2ng、n-オクタン: 18ng

図-6 標準試料のクロマトグラム

ID#1 質量数: 49.00 成分名: ジクロロメタン
面積=272339* 濃度 寄与率=0.99985

Area 10^6

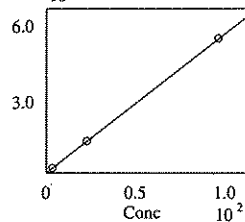


濃度 (ng)
0.924
4.620
18.480

面積
375311
1366273
4999622

ID#2 質量数: 76.00 成分名: 塩化アリル
面積=57225.3* 濃度 寄与率=0.999897

Area 10^6

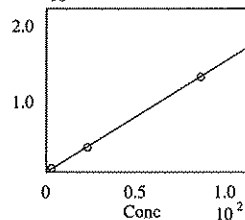


濃度 (ng)
4.700
23.500
94.000

面積
465037
1366273
4999622

ID#3 質量数: 52.00 成分名: アクリロニトリル
面積=154654* 濃度 寄与率=0.999993

Area 10^7

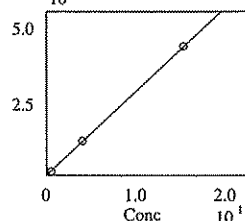


濃度 (ng)
4.050
20.250
81.000

面積
465037
3040844
1255763

ID#4 質量数: 83.00 成分名: クロロホルム
面積=282218* 濃度 寄与率=0.999648

Area 10^6

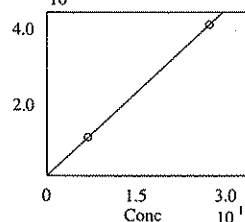


濃度 (ng)
0.745
3.725
14.900

面積
168803
1089258
4197623

ID#5 質量数: 97.00 成分名: 1,1,1-トリクロロエタン
面積=147708* 濃度 寄与率=1.000000

Area 10^6

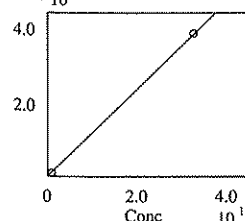


濃度 (ng)
6.750
27.000

面積
1020722
3982191

ID#6 質量数: 117.00 成分名: 四塩化炭素
面積=118918* 濃度 寄与率=1.000000

Area 10^6

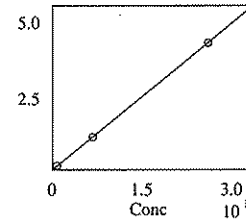


濃度 (ng)
1.590
31.800

面積
95813
376243

ID#7 質量数: 62.00 成分名: 1,2-ジクロロエタン
面積=165261* 濃度 寄与率=0.999899

Area 10^6

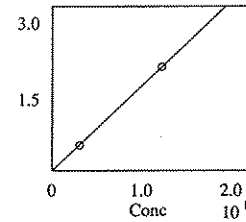


濃度 (ng)
1.250
6.250
25.000

面積
149468
1027192
4135792

ID#8 質量数: 130.00 成分名: トリクロロエチレン
面積=172688* 濃度 寄与率=1.000000

Area 10^6

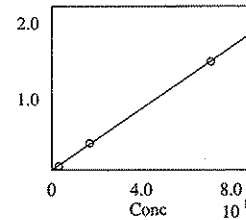


濃度 (ng)
2.920
11.680

面積
508172
2016017

ID#9 質量数: 63.00 成分名: 1,2-ジクロロプロパン
面積=207514* 濃度 寄与率=0.999905

Area 10^7

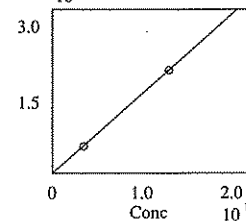


濃度 (ng)
3.480
17.400
69.600

面積
689428
3708469
14420206

ID#10 質量数: 166.00 成分名: テトラクロロエチレン
面積=155207* 濃度 寄与率=1.000000

Area 10^6

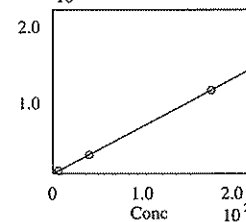


濃度 (ng)
3.240
12.960

面積
509627
2009799

ID#11 質量数: 97.00 成分名: 1,1,2-トリクロロエタン
面積=65446.2* 濃度 寄与率=0.999890

Area 10^7

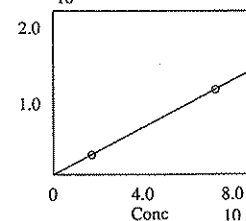


濃度 (ng)
8.700
43.500
174.000

面積
393114
2609817
11455719

ID#12 質量数: 57.00 成分名: n-オクタン
面積=164967* 濃度 寄与率=1.000000

Area 10^7



濃度 (ng)
17.500
70.000

面積
2754137
11580875

図-7 検量線

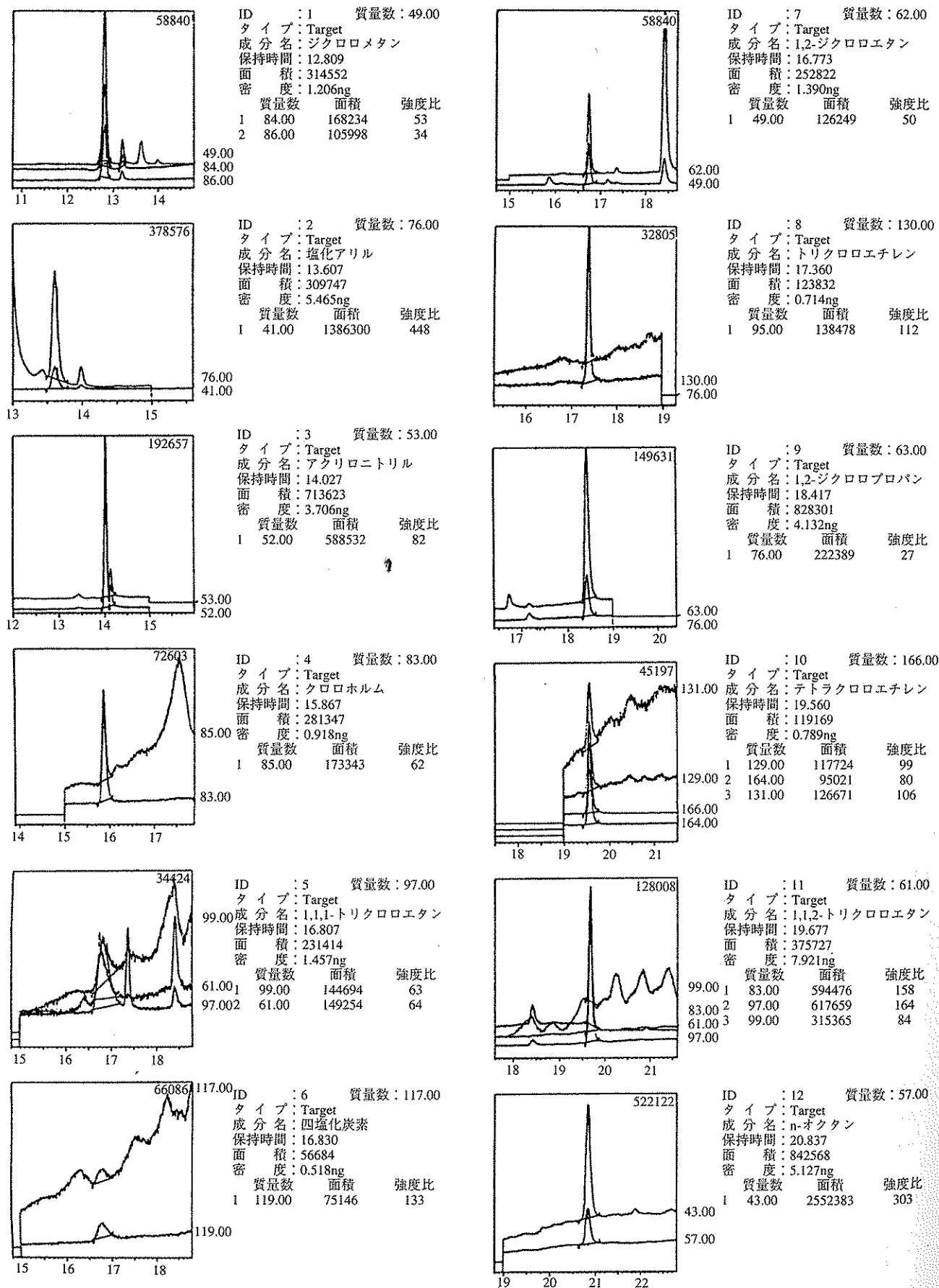
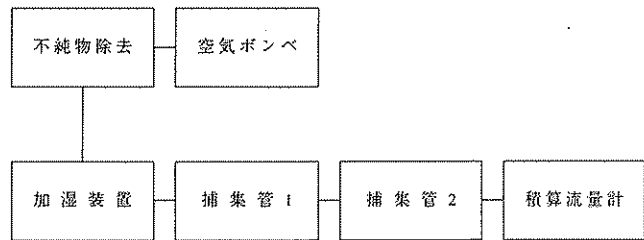


図-8 検出下限付近のクロマトグラム

表一4 検出下限値

物質名	検出下限 (ng)
ジクロロメタン	0.9
塩化アリル	3
クロロホルム	0.6
1,1,1-トリクロロエタン	1
四塩化炭素	0.9
アクリロニトリル	3
1,2-ジクロロエタン	0.9
トリクロロエチレン	0.3
1,2-ジクロロプロパン	2
1,1,2-トリクロロエタン	3
テトラクロロエチレン	0.2
n-オクタン	7



図一9 添加回収試験方法の概要

表一5 回収率試験の結果

物質名	回収率 (%)					
	10 ℓ		20 ℓ		50 ℓ	
	捕集管1	捕集管2	捕集管1	捕集管2	捕集管1	捕集管2
ジクロロメタン	69	50	8	120	0	116
塩化アリル	75	0	61	10	0	21
クロロホルム	105	0	97	0	82	0
1,1,1-トリクロロエタン	111	0	107	0	73	0
四塩化炭素	109	0	70	0	58	0
アクリロニトリル	111	0	116	8	0	14
1,2-ジクロロエタン	87	0	87	0	70	0
トリクロロエチレン	117	0	114	0	130	0
1,2-ジクロロプロパン	125	0	127	0	121	0
1,1,2-トリクロロエタン	103	0	115	0	94	0
テトラクロロエチレン	132	0	118	0	119	0
n-オクタン	90	0	97	2	139	6

表一6 ブランク試験の結果

物質名	検出量 (ng)
ジクロロメタン	ND
塩化アリル	ND
クロロホルム	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND
四塩化炭素	ND
アクリロニトリル	ND
1,2-ジクロロエタン	ND
トリクロロエチレン	ND
1,2-ジクロロプロパン	3.1
1,1,2-トリクロロエタン	ND
テトラクロロエチレン	ND
n-オクタン	ND

(6) 試料捕集管中の試料等の保存性試験

① 試料の保存性

標準溶液を添加した試料捕集管について保存性試験を行った。試料捕集管のCarbopack B側から標準溶液を1 μ l注入し、窒素ガスで展開させた後、密栓をして冷凍庫で保存し、調製時及び調製時か

ら4日、8日及び12日経過した後に測定を行った。この結果を表一7に示す。

12日間の保存期間においては、ほとんどの物質がほぼ一定の濃度を保ったが、1,1,2-トリクロロエタンについては僅かに減衰の傾向が認められた。

表一7 捕集試料の保存性試験の結果

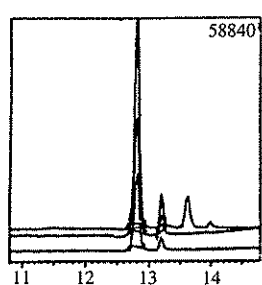
物質名	添加量 (ng)	検出量 (ng)			
		保存期間			
		調製時	4日間	8日間	12日間
ジクロロメタン	4.6	5.2	7.3	—	4.9
塩化アリル	24	27	23	30	28
クロロホルム	3.7	—	4.3	4.1	3.9
1,1,1-トリクロロエタン	6.8	7.2	9	6.1	—
四塩化炭素	8.0	7.6	8.9	8.7	8.2
アクリロニトリル	20	23	22	22	18
1,2-ジクロロエタン	6.3	5.5	6.2	7.3	5.8
トリクロロエチレン	2.9	3.1	3.3	3.3	3.1
1,2-ジクロロプロパン	17	19	20	19	17
1,1,2-トリクロロエタン	44	49	44	42	39
テトラクロロエチレン	3.2	—	3.7	3.7	3.2
n-オクタン	18	16	23	22	19

(注) —: 欠測データ

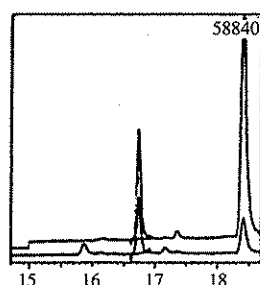
表一8 ブランク試料の保存性試験の結果

物質名	検出量 (ng)	
	保存期間	
	調製時	4日間
ジクロロメタン	ND	—
塩化アリル	ND	ND
クロロホルム	ND	ND
1,1,1-トリクロロエタン	ND	ND
四塩化炭素	ND	ND
アクリロニトリル	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	ND
トリクロロエチレン	ND	0.7
1,2-ジクロロプロパン	3.1	ND
1,1,2-トリクロロエタン	ND	ND
テトラクロロエチレン	ND	1.7
n-オクタン	ND	ND

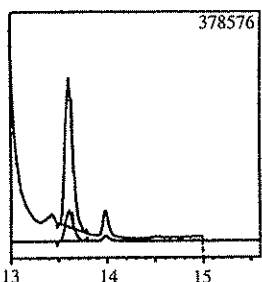
(注) —: 欠測データ



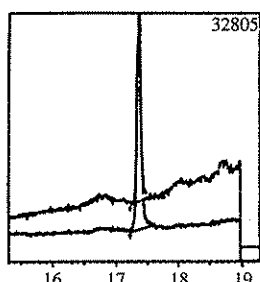
ID : 1 質量数 : 49.00
 タイプ : Target
 成分名 : ジクロロメタン
 保持時間 : 12.809
 面積 : 314552
 密度 : 1.206ng
 質量数 面積 強度比
 1 84.00 168234 53
 2 86.00 105998 34



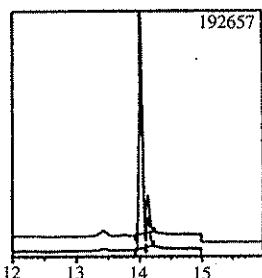
ID : 7 質量数 : 62.00
 タイプ : Target
 成分名 : 1,2-ジクロロエタン
 保持時間 : 16.773
 面積 : 252822
 密度 : 1.390ng
 質量数 面積 強度比
 1 49.00 126249 50



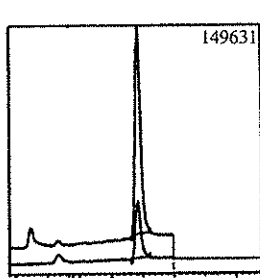
ID : 2 質量数 : 76.00
 タイプ : Target
 成分名 : 塩化アリル
 保持時間 : 13.607
 面積 : 309747
 密度 : 5.465ng
 質量数 面積 強度比
 1 41.00 1386300 448



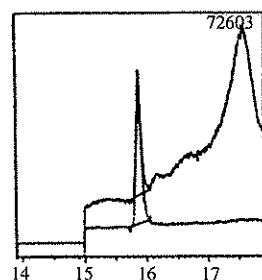
ID : 8 質量数 : 130.00
 タイプ : Target
 成分名 : トリクロロエチレン
 保持時間 : 17.360
 面積 : 123832
 密度 : 0.714ng
 質量数 面積 強度比
 1 95.00 138478 112



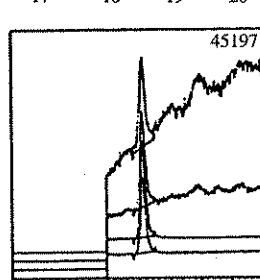
ID : 3 質量数 : 53.00
 タイプ : Target
 成分名 : アクリロニトリル
 保持時間 : 14.027
 面積 : 713623
 密度 : 3.706ng
 質量数 面積 強度比
 1 52.00 588532 82



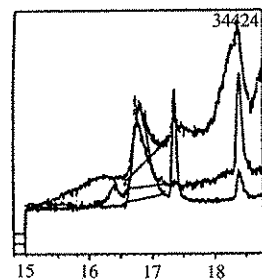
ID : 9 質量数 : 63.00
 タイプ : Target
 成分名 : 1,2-ジクロロプロパン
 保持時間 : 18.417
 面積 : 828301
 密度 : 4.132ng
 質量数 面積 強度比
 1 76.00 222389 27



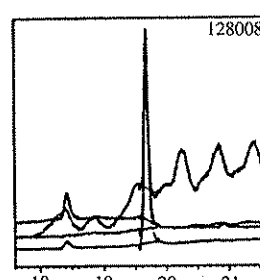
ID : 4 質量数 : 83.00
 タイプ : Target
 成分名 : クロロホルム
 保持時間 : 15.867
 面積 : 281347
 密度 : 0.918ng
 質量数 面積 強度比
 1 85.00 173343 62



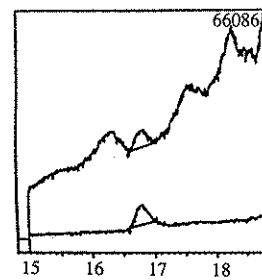
ID : 10 質量数 : 166.00
 タイプ : Target
 成分名 : テトラクロロエチレン
 保持時間 : 19.560
 面積 : 119169
 密度 : 0.789ng
 質量数 面積 強度比
 1 129.00 117724 99
 2 164.00 95021 80
 3 131.00 126671 106



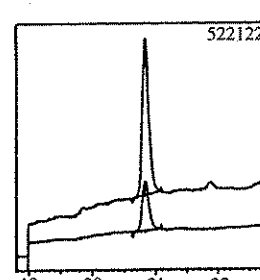
ID : 5 質量数 : 97.00
 タイプ : Target
 成分名 : 1,1,1-トリクロロエタン
 保持時間 : 16.807
 面積 : 231414
 密度 : 1.457ng
 質量数 面積 強度比
 1 99.00 144694 63
 2 61.00 149254 64



ID : 11 質量数 : 61.00
 タイプ : Target
 成分名 : 1,1,2-トリクロロエタン
 保持時間 : 19.677
 面積 : 375727
 密度 : 7.921ng
 質量数 面積 強度比
 1 83.00 594476 158
 2 97.00 617659 164
 3 61.00 315365 84



ID : 6 質量数 : 117.00
 タイプ : Target
 成分名 : 四塩化炭素
 保持時間 : 16.830
 面積 : 56684
 密度 : 0.518ng
 質量数 面積 強度比
 1 119.00 75146 133



ID : 12 質量数 : 57.00
 タイプ : Target
 成分名 : n-オクタン
 保持時間 : 20.837
 面積 : 842568
 密度 : 5.127ng
 質量数 面積 強度比
 1 43.00 2552383 303

図-10 環境大気試料のクロマトグラム

②ブランク試料の保存性

前処理を行った試料捕集管について、調製時及び調製時から4日経過した後に測定を行い、ブランク試料の保存性試験を行った。この結果を表-8に示す。

調製時に1,2-ジクロロプロパンが3.1ng、4日経過した後にトリクロロエチレンが0.7ng、テトラクロロエチレンが1.7ng検出された。1,2-ジクロロプロパン及びトリクロロエチレンについては、いずれも検出下限値に近い値であったが、テトラクロロエチレンについては検出下限値の約10倍の量であった。

テトラクロロエチレンの増加は、試料捕集管の前処理が十分でなかったためと考えられる。この点を除けば、明確なブランク値の上昇は見られなかった。

(7)環境大気の測定結果

本測定方法により環境大気の測定を行った結果を表-9に、得られたクロマトグラムを図-10に示す。

ジクロロメタン、アクリロニトリル、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン及びn-オクタンの10物質は検出されたが、塩化アリル及び1,2-ジクロロプロパンの2物質については不検出であった。

表-9 環境大気試料の測定結果

物質名	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ジクロロメタン	0.28
塩化アリル	<0.033
クロロホルム	0.11
1,1,1-トリクロロエタン	0.57
四塩化炭素	0.7
アクリロニトリル	0.051
1,2-ジクロロエタン	0.081
トリクロロエチレン	0.32
1,2-ジクロロプロパン	<0.013
1,1,2-トリクロロエタン	0.077
テトラクロロエチレン	0.13
n-オクタン	0.37

7. 付記事項

本測定方法を用いて1,2-ジクロロエタン等12物質以外に、1,1,2,2-テトラクロロエタン、2,2,4-トリメチルペンタン、クロロベンゼン、ベンゼン及びトルエンの5物質についても検討を行ったが、以下の理由により本測定方法を用いてこれらの5物質を測

定することは困難であった。

1,1,2,2-テトラクロロエタンは感度が不十分であり、本測定方法による測定が困難であった。2,2,4-トリメチルペンタンはピーク形状がブロードであり、また付近に妨害となるピークが検出された。クロロベンゼン、ベンゼン及びトルエンの3物質は、ブランク試験において高いブランク値を示した。

今後カラムの最適化及びブランク値の低減に関して検討することにより、これらの物質も本測定方法の対象物質に追加できる可能性があると考えられる。

8. まとめ

吸着剤を充填した試料捕集管を用いて、環境大気中のジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化アリル、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン及びn-オクタンの12物質を捕集し、加熱脱離してGC/MSに導入する一斉分析法について検討した。

各物質のピークの分離及び検量線の直線性はともに良好であり、12物質の一斉分析は可能であった。

ジクロロメタンは通気量が10ℓを超えると捕集が難しく、本測定方法での測定には注意を要する。通気量が20ℓ程度までであれば、ジクロロメタンを除く各物質の回収率に影響はなく、本測定方法による一斉分析が可能である。

試料捕集管のブランク試験及びブランク試料の保存性試験では、微量ながら1,2-ジクロロプロパン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの3物質が検出された。試料捕集管の前処理は周辺空気の清浄な場所で行い、汚染防止に注意を払う必要があった。

捕集試料の保存性については良好な結果が得られ、12日間保存した場合でも各物質の減衰はほとんど認められなかった。

本測定方法を用いて環境大気を測定した結果、ジクロロメタン、アクリロニトリル、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン及びn-オクタンの10物質が検出された。

9. 参考文献

- (1)大気中化学物質分析法、環境庁保健調査室、平成2年度化学物質分析法開発調査報告書, p250 - 255
- (2)固相吸着/加熱脱離/GC/MSによる大気中揮発性
ハロゲン化炭化水素の一斉分析、鈴木茂、緒方行治、環境化学Vol. 4, No. 2, p428 - 429 (1994)
- (3)GC/MSによる環境大気中の塩化メチル等の測定方法に関する検討、泉川泰三、古川修、日本環境衛生センター所報, No. 21, p91 - 100 (1994)