

〔研究報告〕

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

Gas chromatographic analysis of halocarbons in the ambient air

古川 修* 根津 豊彦*

Osamu FURUKAWA and Toyohiko NEZU

1. はじめに

1974年に J.Molina と F.S.Rowland により、フロンガスによる高層大気中のオゾンの破壊の可能性が唱えられて⁽¹⁾ 後もフロン類の生産・消費は続き、大気中のフロン類の濃度は着実に増加⁽²⁾し、近年では、実際にオゾン層の消失も観測され、フロン類の濃度の増加は、地球環境における重要な問題の1つとなった。

1985年のウィーン条約およびこれに伴うモントリオール議定書(1987年)により、フロン11(CFC-11)、フロン12(CFC-12)、フロン113(CFC-113)、フロン114(CFC-114)、フロン115(CFC-115)、ハロン1211(halon-1211)、ハロン1301(halon-1301)、ハロン2402(halon-2402)の8物質について、規制と監視の対象とすることで国際的な合意が得られた。

著者らは、ECDを備えたガスクロマトグラフを用いて、大気中に存在するフロン類・ハロン類の濃度を高い精度で測定する方法について検討し、良好な結果を得た。本測定方法により、京浜地区の都市部およびその近郊における環境大気ならびにフロン類・ハロン類の生産工場もしくは大量に消費していると考えられる事業場の周辺大気についてフロン類・ハロン類の濃度を測定した。

2. 実 験

2-1 試料採取容器

試料の採取には、図-1に示す内容積2ℓの容器を用いた⁽²⁾。全体がステンレス鋼でできており、上部のバルブも全金属製(米国 Nurpro 社製 S S-4H型)である。

* 財団法人環境衛生センター公害部分析試験課
Analysis Laboratory, Department of Environmental
Pollution, Japan Environmental Sanitation Center

使用にあたっては、前もって以下の操作を行った。
容器を減圧(0.1mmHg以下)とし、120℃で1時間程度加熱する。

放冷後内部に窒素を充填し再び減圧(0.1mmHg以下)とし、バルブを閉じさらに盲栓をする。

この状態で、保管、運搬し、試料の採取に供した。

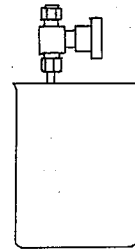


図-1 試料採取容器の概略図

2-2 標準ガス

検量線の作成に使用するガスは、以下の方法で準備した。
原ガスを圧力調節器を通してテドラバッグに数ℓ分取得する。

この一定量をあらかじめ内容積を測定し減圧(0.1mmHg以下)としておいた大気試料採取用ガラス製真空びんに、ガスタイトシリンジ等を用いて注入し、一定の圧力(700mmHg、若干の減圧)に達するまで精製空気を注入し、第一段階の希釈ガスとする。

次にこの数mlを、あらかじめ内容積を測定し、減圧としておいた前述の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、一定の圧力(760mmHg)に達するまで精製空気を注入し、検量線用標準ガスとする。

CFC-113、halon-2402は室温で液体であるので、その計算量をマイクロシリンジで分取し減圧とした真空びんに注入して気化させ、同様に操作し、第一段階の希釈ガスを作製した。

2-3 CFC-11, CFC-12, CFC-113 および halon-2402 の測定 (GC 分析法①)

2-3-1 分析装置

分析に用いる装置の概要を図-2に示す。分析装置は、大きく試料導入部と、ガスクロマトグラフ部との2つに分

けることができる。

試料導入部は、試料採取容器から一定量の大气試料を計量管に分取し分析カラムに導入するための装置である。

真空ポンプ、圧力計、試料採取容器、切り替えバルブ①等の接続には外径1/8インチのステンレス鋼管を用いた。

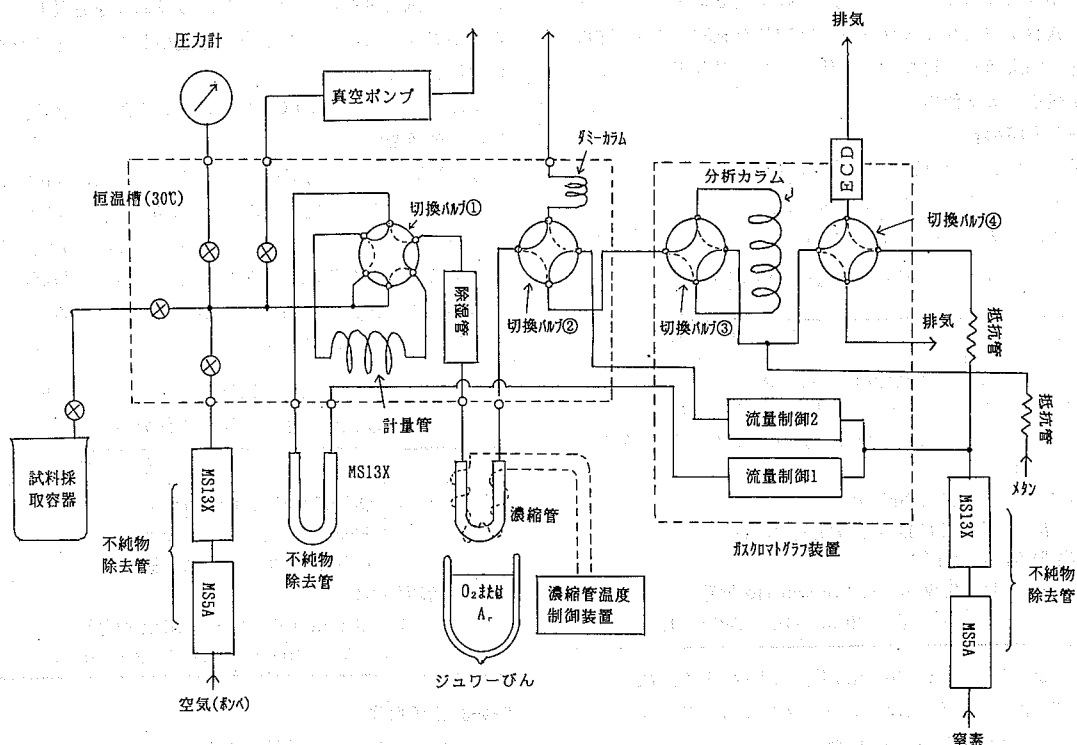


図-2 フロン分析装置の概要

計量管は、内径3mm、長さ3mのものを用いた。

計量管の内容積は、水を充填してその重量の増加分から求めた。計測の結果内容積は、23.2mlであった。

除湿管は、カラム充填剤(Chromosorb W系)に、重量比で5%の過塩素酸マグネシウムを含ましたものを内径3mm、長さ10cmのステンレス鋼管に充填したものである。これには、電熱線が巻き付けてあり、120から150℃に加熱することで再生使用することができる。

切り替えバルブ①には、ガスクロ工業㈱製の微量分析用6方切換え型(UMF-6)を用いた。

濃縮管は、U字型に曲げた内径3mm長さ10cmのステンレス鋼管に、カラム充填剤(Chromosorb W 60~80メッシュ)を少量充填したものである。これにも電熱線が巻き付けてある。

切り替えバルブ②は、試料を濃縮する際に、濃縮管を通過してくる試料空気中の酸素をバイパスするものであり、大量の酸素で分析カラムやECDが劣化するのを防ぐ目的で

設けた。

真空ポンプは2段直結型油回転式で到達圧力 10^{-2} Pa程度のものを使用した。

ガスクロマトグラフ部は、市販のガスクロマトグラフ装置に若干の配管を追加したものである。分析カラムからECDに至る間に一定量のメタンを混入するようにした。これはECDの応答を安定なものにするためである⁽²⁾。

切り替えバルブ④は、分析装置を使用しない場合にECDに清浄な窒素を流しておくためのものである。

また切り替えバルブ③は、分析カラムの入り口と出口を入れ替えることにより、分析カラムに導入されてしまった不要な高沸点(もしくは、溶出時間の長い)成分を系外に早く排出するためのものである。

この操作を経ない場合、長時間にわたり不要成分の溶出が続き、次の分析を開始するのに長時間待たなければならない。

ガスクロマトグラフに関連する分析条件を表-1に示す。

キャリアーガスとして使用する窒素は、高圧ボンベから降圧後モレキュラーシーブ5Aを充填した不純物除去管を通し、ガスクロマトグラフに導入し、流量制御部から出た後、さらにモレキュラーシーブ13Xを充填した不純物除去管を通して精製した。

標準ガス等の希釈用の空気は、降圧後モレキュラーシーブ5Aおよびモレキュラーシーブ13Xを充填した不純物除去管に順次通して精製した後使用した。混合用メタンは、降圧後そのまま使用した。

2-3-2 分析操作

試料採取容器を試料導入部に接続する。

濃縮管を液体酸素により冷却する。

真空ポンプにつながるバルブを開くことにより試料導入

表-1 GC分析法①の分析条件

項目	分析条件
装置	島津製作所製 GC-7A
分析カラム	DC-550 25% Uniport HP 60-80 メッシュ 内径 3mm, 長さ 4m ステンレス鋼製
カラム槽温度	30°C
キャリアーガス	N ₂ 50ml/分
検出器	ECD (定電流型 1nA)
検出器温度	200°C
試料量	6.60ml (0°C 760mmHg 換算) 計量管 23.2ml, 30°C, 240mmHg

系および計量管を減圧(0.1mmHg以下)とする。次にこのバルブを閉じ、試料採取容器バルブをゆっくりと開き、所定の圧力(240mmHg)に達したらただちにこれを閉じる。次に切換えバルブ①を切換え、キャリアーガスの流れにより、計量管中の試料空気を濃縮管に通じる。(3分間)

このとき、切換えバルブ②は、バイパスの状態にしておく。濃縮操作終了後、切換バルブ②を、切換え、このときの圧力変動がおさまるまで待つ。次に濃縮管を液体酸素の液面から引き上げ50°Cまで加熱する。ガスクロマトグラフ分析は、濃縮管の加熱開始と同時に開始する。

ガスクロマトグラフ分析が終了したらただちに切換バルブ③を切換えページ操作を開始し、おおむねガスクロマトグラフ分析に要した時間放置する。ここまでで1サイクルを終了する。

すべての分析操作が終了したら切換バルブ④を切換え、ECDと分析カラムとは切り離しておく。

なお、濃度が高ければCFC-114, halon-1211, halon-1301も測定することが可能である。

2-4 CFC-114, halon-1211, halon-1301の測定(GC分析法②)

2-4-1 測定方法の概要

CFC-114, halon-1211, halon-1301はその大気中濃度が非常に低いため、比較的大量の試料空気を分析に供する必要がある。また、いずれもその沸点が低いため、GC分析法①では必ずしも十分な分離が得られないことがある。

このため、これら3物質については、GC分析法①に準じるが、試料量をより大きくし、カラム長を延長し、カラム使用温度を低くした測定方法を適用した。以下これをGC分析法②とする。

なお、本法によりCFC-12も問題なく測定できる。

2-4-2 分析装置

分析装置としては計量管を内径3mm, 長さ15m 内容積105.1mlのものに変更したこと、分析カラムを内径3mm, 長さ9mのものに変更したこと以外は、GC分析法①と同様である。GC分析法②の分析条件を、GC分析法①と異なる部分のみ抜粋して表-2に示す。分析カラムは、氷水を入れた水槽に入れて使用した。

表-2 GC分析法②の分析条件
(GC分析法①と異なる部分のみ)

項目	分析条件
分析カラム	DC-550 25% Uniport HP 60-80 メッシュ内径 3mm, 長さ 9m ステンレス鋼製
カラム温度	0°C
試料量	29.9ml (0°C, 760mmHg 換算) 計量管 105.1ml, 30°C, 240mmHg

2-4-3 分析操作

分析操作としては、計量管の内容積が大きくなった分濃縮に時間を要する以外は、GC分析法①と同様である。濃縮時間は、6分間とした。

2-5 CFC-115の測定(GC分析法③)

2-5-1 測定方法の概要

不純物を含まないCFC-115, CFC-114, halon-1301, CFC-12の混合試料は、GC分析法②によって分離、定量が可能であるが、実際の環境試料に適用した場合、そのほとんどにN₂OによるCFC-115に対する妨害が認められる。

このため、CFC-115については、GC分析法②に準じるが異なるカラムを採用した測定方法を適用した。以下これをGC分析法③とする。

2-5-2 分析装置

分析装置としては、分析カラムを内径3mm, 長さ3m, 充填剤として、Chromosorb 106 (80-100 メッシュ)に変更したこと以外GC分析法②と同様である。

GC分析法③の分析条件をGC分析法②と異なる部分のみ抜粋して表-3に示す。

表-3 GC分析法③の分析条件
(GC分析法②と異なる部分のみ)

項目	分析条件
分析カラム	Chromosorb 106 80-100 メッシュ 内径 3mm, 長さ 3m, ステンレス鋼製
カラム温度	130°C

2-5-3 分析操作

GC分析法②と同様である。

3. 検討結果

3-1 試料採取方法

大気に含まれる汚染成分の測定にあたっては、現在さまざまな試料採取方法が利用されている。フロン類・ハロン類のような化学的に安定な化合物に対しては、化学反応

に基く選択的な試料採取方法は利用できない。

非選択的な試料採取方法として一般的なものに、吸着剤を使用して、空気から直接濃縮分離する手法があるが、低沸点の化合物には適当でない。これらのことから、本測定方法では試料採取容器を用いて、大気をそのまま採取・保存する方法を採用した。

3-2 試料採取容器

現在大気試料の採取・保存容器としては、ガラス製真空びん、プラスチックフィルム製のバッグ等が広く使用されている。

しかしながら、プラスチックフィルム製のバッグについては、その透過性と、材質自体から放出される妨害物質の存在が予想される。実際にもかなり高濃度の妨害が確認されている(図-3)。

ガラス製の容器については、本体の材質に関しては、理

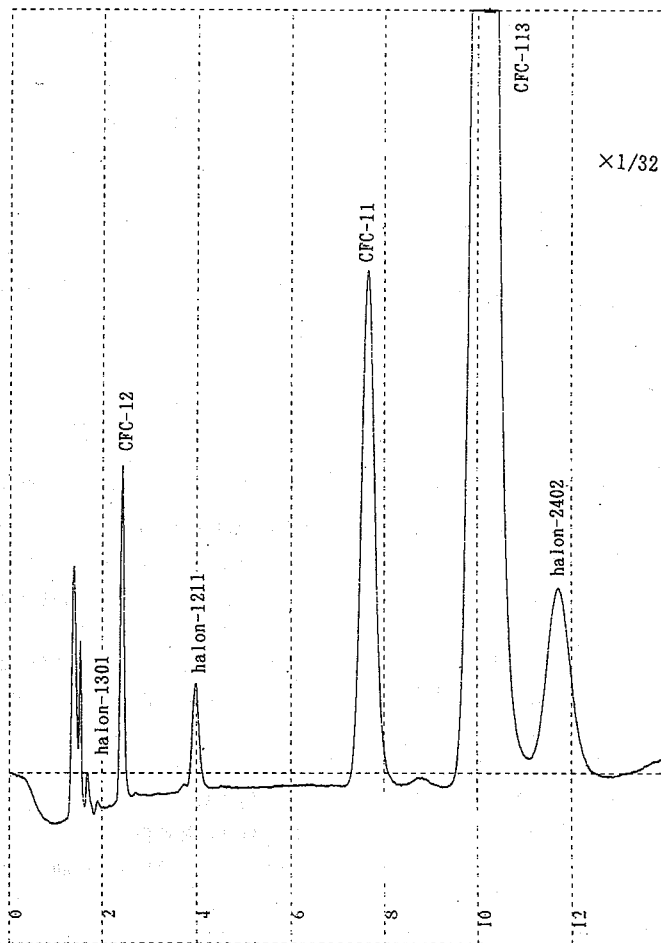


図-3 22日間放置したポリエステルフィルム製バッグ中の窒素ブランクガスの分析例 (GC分析法①による)

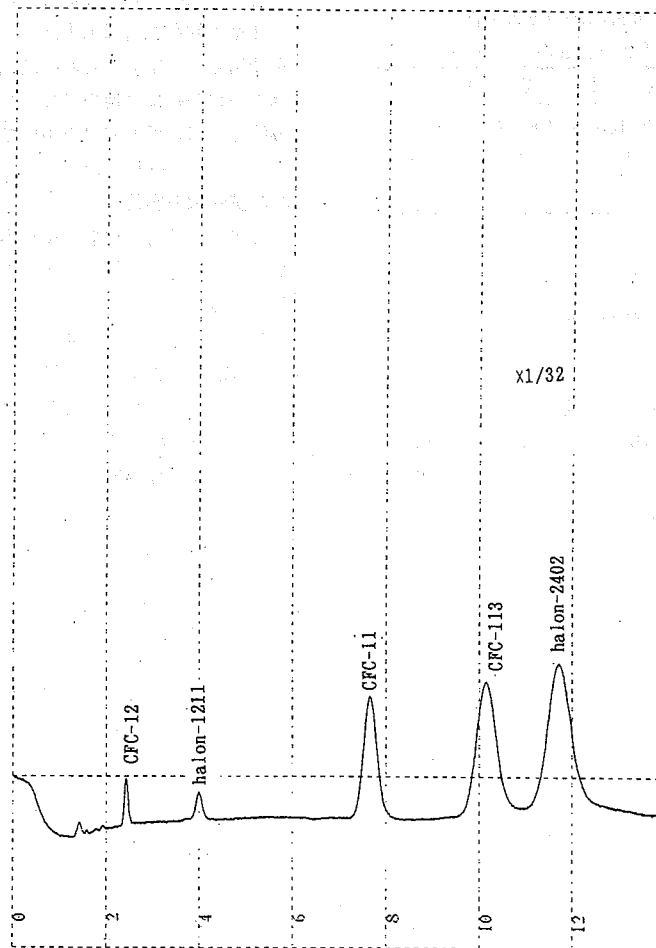


図-4 22日間放置したガラス製真空びん中の窒素ブランクガスの分析例 (GC分析法①による)

想的なものであるが、その一部に、テフロン樹脂等の合成樹脂が使われているため、プラスチックフィルム製バッグより低いレベルであるが、妨害成分が存在する。(図-4)。

結局テフロン樹脂を含めてほとんどのプラスチック類は避けた方がよい⁽²⁾。これらのことを考慮して、試料採取容器として全金属製のものを採用することとした。金属製の容器はその表面が活性であるので、不安定な化合物の保存には適当ではないが、フロン類・ハロン類は安定な物質であるため分解による減衰は少ないと思われる。透過性はないものと思われる。

2-1で述べた全金属製試料採取容器について、その保存性を確認するため、ブランク試料と、標準試料の濃度変動を調べた。その結果を図-5と図-6に示す。

22日間放置したブランク試料ではCFC-12が0.02ppb検

出された以外は、全く妨害成分の発生は見られなかった。また、測定の精度の範囲内で濃度の減少は認められなかった。これらの結果から、本試料採取容器を試料採取ならびに保存に用いることとした。

本容器は、その製造過程や保存時にフロン類・ハロン類を吸着している可能性があるため、初期使用に際しては十分なベーキングを行い、再使用に於いても軽いベーキングを行った方が安全である。

3-3 分析方法

3-3-1 低温濃縮操作

例えば、GC分析法①や同②に於いて用いたシリコンオイル系の分析カラムに試料空気を導入した場合、酸素、二酸化炭素に引き続いて、CFC-115, halon-1301, CFC-12, CFC-114の順にフロン類・ハロン類が溶出してくるが、酸素のピークのテーリングによりこれらのフロン類・ハロ

ン類は分析不可能となる場合が多い。

また、GC分析方法③で用いたカラム充てん剤は、高温の使用条件下では、酸素を通じることができない。いずれ

にしても試料空気中から酸素を除去する必要がある。

本分析法では、最大約30mlの試料空気を導入しているが、この量を直接導入すると、極端に分離が悪くなるのは

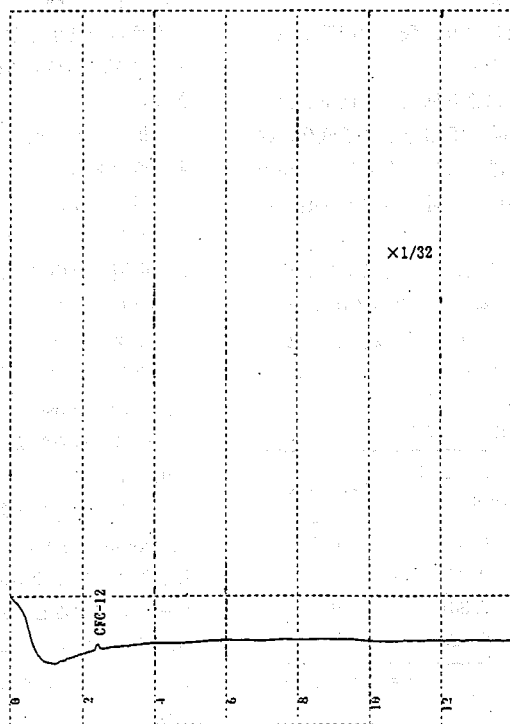


図-5 22日間放置した全金属製試料採取容器中の窒素ブランクガスの分析例 (GC分析法①による)

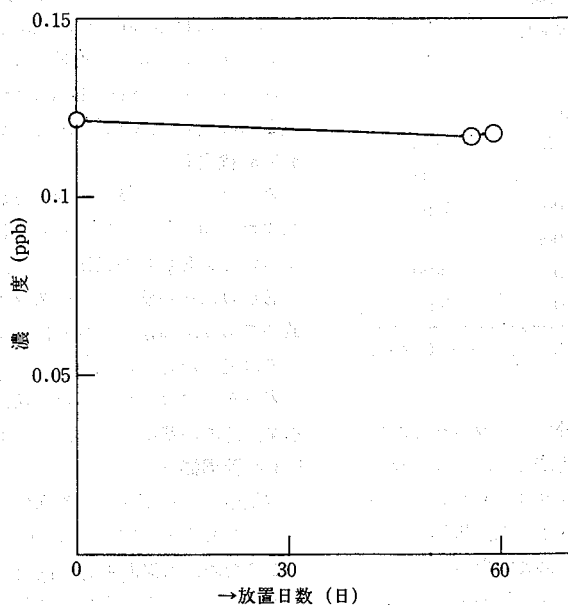


図-6 全金属製試料採取容器中のCFC-12の濃度変化

明らかである。つまり、試料空気中の主成分である窒素も除去する必要がある。

これらの対策として、本分析法では、液体酸素による低温濃縮操作を付加することにした⁽³⁾。

低温濃縮操作を付加することにより、酸素の影響は減少し、大量の試料の導入が容易となる。

また、本操作を付加することによる回収率の低下等は認められなかった(表-4)。同様の濃縮管を2段直列に接続して測定した場合、2段目の濃縮管には全くピークが現われなかったため捕捉率は、100%に近いものと判断される(表-5)。

濃縮管の長さや、充てん剤の種類については十分な比較検討は行っていないが、通常のカラム充てん剤担体(Chromosorb WAW DMCS 60~80メッシュ)を長さ数cm程度充てんしたもので問題なく使用できた。

表-4 濃縮操作の回収率

物質名	濃縮操作 A (ppb)	濃縮なし B (ppb)	回収率(%)
CFC-11	0.341	0.332	103
CFC-113	0.325	0.281	116
halon-1211	0.311	0.301	103
halon-2402	0.352	0.323	109

$$\text{回収率} = A/B \times 100$$

表-5 2段濃縮による濃縮管への捕捉率の測定結果

物質名	初段濃縮管非冷却C (ppb)	初段濃縮管冷却D(ppb)	捕捉率(%)
CFC-11	0.53	<0.01	>98
CFC-12	0.50	<0.02	>96
CFC-113	0.62	<0.05	>93
CFC-114	2.70	<0.1	>96
CFC-115	22.	<1.00	>95
halon-1211	0.54	<0.005	>99
halon-1301	0.48	<0.05	>99
halon-2402	0.45	<0.02	>96

$$\text{捕捉率} = (C - D)/C \times 100$$

3-3-2 分析カラムの選択

フロン類・ハロン類のGC分析に於いてカラム充てん剤の選択は重要な問題であるが、本分析法では、トリハロメタン等の分析⁽⁶⁾に利用されている、シリコンDC 550を高濃度にコーティングした充てん剤を採用した。担体については、吸着・分解をほとんど考慮する必要がないので何をを用いても問題ないと思われるが比較的吸着等の少ないものを用いた。

液相としては、無極性もしくは微極性のシリコンオイル系のものであればいずれを用いても問題はないと思われる。

カラムの材質についてはステンレス鋼製のものを用いたが、吸着・分解については問題ないようである。ガラス製のカラムの利用も考えられるが、その接続に必ずプラスチック類が関与するので現在市販されているものは利用できない。

分析カラムの使用にあたっては、十分なエージングを施す必要があった。

前述のように、シリコンDC 550カラムを用いて、検討対象としたフロン類・ハロン類すべての分離が可能であるが、環境大気中には、CFC-115に対する妨害が見られるので、CFC-115については別に、Chromosorb 106を充てんしたカラムを採用した。

本カラムでは、CFC-115に対する妨害は認められない。他のChromosorb 100シリーズ、Tenax-GC、Porapakシリーズの吸着性充てん剤ではCFC-115とhalon-1301の分離が不十分であった。極性の強い液相をコーティングしたカラムでもこの分離は不可能であった。

Chromosorb 106はかなり大量の不純物を発生するので指定された最高使用温度(250°C)付近の温度で一週間以上エージングする必要があった。それでも多少の不純物の溶出が残るため本カラムを用いた場合、ベースラインが不安定となりやすく、高感度の分析には最適とはいえないようである。

図-6にDC 550カラム(25% 3m 温度30°C一定)によるフロン類・ハロン類の分離例を示す。

図-7にDC 550カラム(25% 9m 温度0°C一定)によるフロン・ハロン類の分離例を示す。

図-8にChromosorb 106カラム(温度130°C一定)によるhalon-1301とCFC-115との分離例を示す。

3-3-3 検出器

ガスクロマトグラフに利用されている各種の検出器のうちフロン類・ハロン類に対しては選択性、応答感度いずれについてもECDが最適である。

ECDはその感度、ベースライン等が、検出器の汚染に敏感であり、高精度の分析には不適当な面があるが代替のものは見あたらない。

表-6にフロン類・ハロン類に対するECDの比感度を示す。感度の基準としては、CFC-11を1とした。

3-3-4 除湿操作

空气中に多量に存在する水分をそのまま分析カラムに導入してしまうと妨害となる(図-10)。

このため、低温濃縮管の直前に除湿管を付加し、水分を除去することにより水分の影響を除いた⁽³⁾。除湿管を付加したことによるフロン類・ハロン類の減少は認められない。

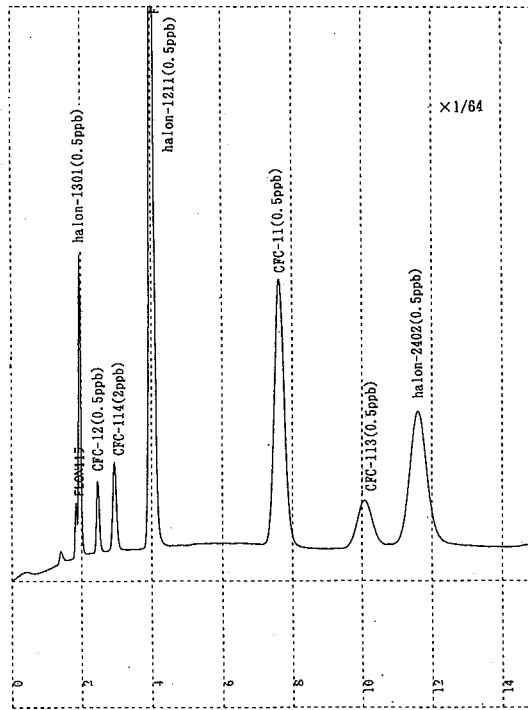


図-7 GC分析法①によるフロン・ハロン類の分離例

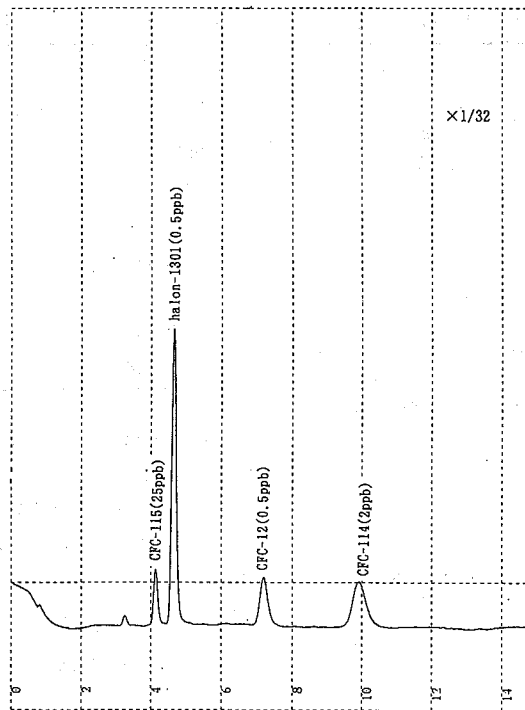


図-8 GC分析法②によるフロン・ハロン類の分離例

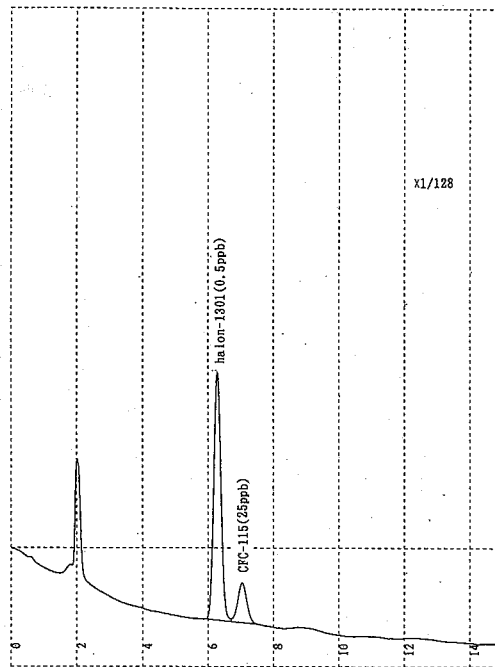


図-9 GC分析法③によるフロン・ハロン類の分離例

表-6 ECDのフロン類・ハロン類に対する比感度

物質名	比感度
CFC-11	1
CFC-12	0.086
CFC-113	0.024
CFC-114	0.027
CFC-115	0.00097
halon-1211	1.41
halon-1301	0.28
halon-2402	0.84

除湿管の長さや充填する材質についての十分な比較検討は行っていないが、過塩素酸マグネシウムを含浸し乾燥した充填剤担体を長さ10cm程度充填したもので十分な効果が得られた⁽⁵⁾。二酸化炭素を除去することも可能と思われるがこれについては未検討である。

3-3-5 定量範囲

図-11~12に halon-1301 および CFC-11 の検量線の例を示す。

高い濃度については、試料濃縮量を減少させれば対応できるため、事実上問題はない。

低い濃度については、その検出限界は、クロマトグラムのベースラインの変動やノイズレベルで制限される。

表-7 フロン類・ハロン類の検出下限値

物質名	分析方法	検出下限値(ppb)
CFC-115	GC分析法③	1
halon-1301	GC分析法②	0.002
CFC-12		0.02
CFC-114		0.05
halon-1211	GC分析法①	0.002
CFC-11		0.005
CEC-113		0.01
halon-2402		0.01

表-7にフロン類・ハロン類の概略の検出限界を示す。

3-3-6 分析精度

表-8に各GC分析法で、同一の試料の繰返し分析を行った結果を示す。測定値の変動係数には、物質別には0.9%から7.4%までの幅があるが、CFC-113は、切換バルブ①および圧力計から極微量が発生しており、その影響で変動係数が大きくなったものと思われる。

4. 都市大気中のフロン類・ハロン類の分析

以上の結果にもとずき、実際の一般環境大気中のフロン類・ハロン類の濃度についての調査を行った。

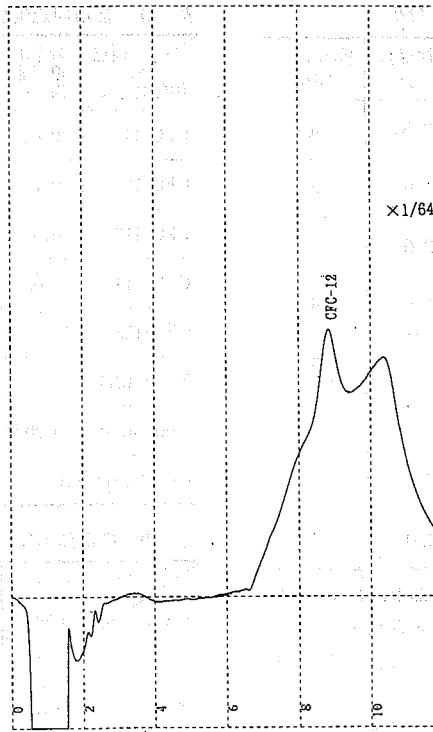


図-10 水分の影響を受けた例 (GC分析法③)

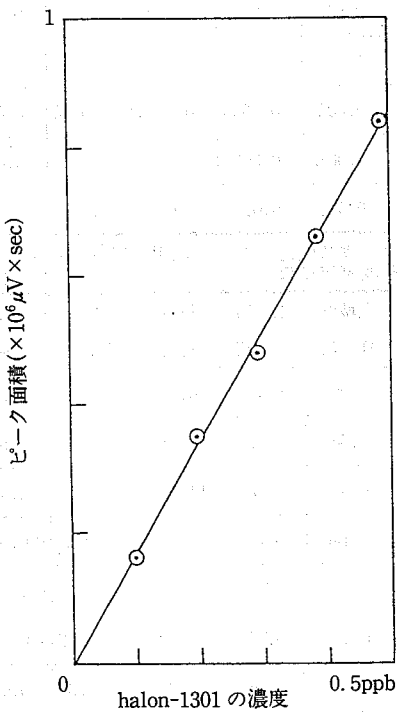


図-11 halon-1301の検量線 (GC分析法②)

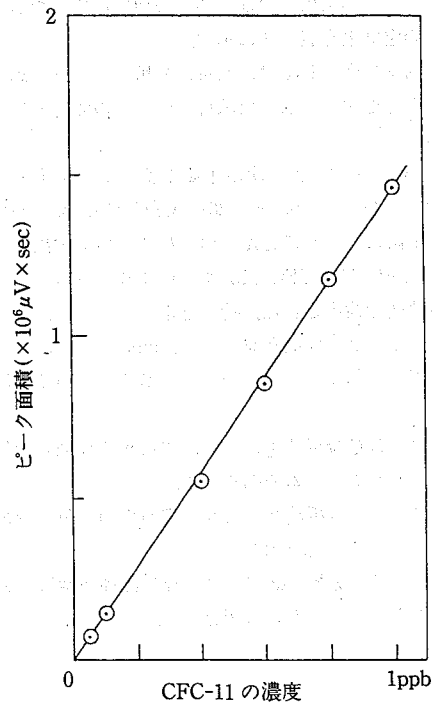


図-12 CFC-11の検量線 (GC分析法①)

表-8 同一試料の繰返し分析

分析方法	物質名	濃度 (ppb)	変動係数 (%)	繰り返し回数
GC分析法 ③	CFC-115	25	3.5	4
	halon-1301	0.5	1.9	6
GC分析法 ②	CFC-12	0.5	3.6	6
	CFC-114	2.5	1.6	6
GC分析法 ①	halon-1211	0.5	0.9	6
	CFC-11	0.5	1.1	6
	CFC-113	0.5	7.4	6
	halon-2402	0.5	4.0	6

調査地点としては、都市周辺地域、大都市部および比較的フロン類・ハロン類の濃度が高いと想定されるフロンガス製造工場・使用工場周辺の3条件の地域において、それぞれ5地点で環境大気の採取測定を行った。

関東地方の都市周辺部の各地で採取した試料についての測定結果を表-9に示す。

東京都および神奈川県の大都市部の各地で採取した試料についての測定結果を表-10に示す。

フロン類を生産もしくは、大量に利用していると思われる事業所周辺地域で採取した試料についての測定結果を表-11に示す。

CFC-115については、検出下限が高いこともあって全く検出されなかった。halon-1301, CFC-114, halon-1211は、検出下限に近いがほとんどの試料について検出された。CFC-12, CFC-11, CFC-113は、いずれの試料についても、高い濃度で検出された。特に都市部で高く、内陸の都市周辺地域でも高い傾向が見られた。halon-2402については、検出下限レベルではあるが多くの試料について検出された。

図-13に、GC分析法①により、都市周辺地域の大气を分析したクロマトグラムの例を示す。

図-14に、GC分析法②により、都市部の大气を分析したクロマトグラムの例を示す。

図-15に、GC分析法③により、発生源周辺地域の大气を分析したクロマトグラムの例を示す。

表-9 都市周辺地域の環境大気の測定結果 (単位: ppb)

地点 物質名	神奈川県 三浦海 岸	平塚市 郊外	茅ヶ崎 市郊外	青梅市 街	蓮田市 街
CFC-11	0.44	0.40	0.91	5.20	0.48
CFC-12	0.77	0.71	0.77	1.69	5.30
CFC-113	0.60	0.53	0.36	0.72	0.28
CFC-114	<0.05	0.065	0.106	0.076	1.05
CFC-115	<1	<1	<1	<1	<1
halon-1211	-	<0.002	0.0024	0.0028	0.0024
halon-1301	0.0033	0.024	0.025	0.0026	0.240
halon-2402	<0.01	0.027	<0.01	0.016	-

表-10 都市部の環境大気の測定結果 (単位: ppb)

地点 物質名	川崎市 川崎区	川崎市 高津区	東京都 板橋区	東京都 目黒区	東京都 千代田 区
CFC-11	0.35	2.40	1.59	1.07	1.40
CFC-12	0.67	3.40	2.40	1.27	7.10
CFC-113	0.42	6.00	2.10	0.70	10.00
CFC-114	<0.05	0.210	0.180	0.060	0.134
CFC-115	<1	<1	<1	<1	<1
halon-1211	<0.002	0.0053	0.0044	0.0410	0.0030
halon-1301	0.0072	0.0060	0.0046	0.0022	0.0043
halon-2402	0.012	0.016	0.015	0.027	0.01

表-11 フロンガス製造または、使用工場周辺の環境大気の濃度測定結果 (単位: ppb)

地点 物質名	茨城県 鹿島郡	茨城県 鹿島郡	茨城県 鹿島郡	川崎市 中原区	川崎市 川崎区
CFC-11	0.30	0.32	0.29	0.81	0.50
CFC-12	0.54	1.05	1.11	1.98	0.82
CFC-113	6.60	4.60	14.10	4.20	0.47
CFC-114	0.146	0.250	0.210	0.280	<0.05
CFC-115	<1	<1	<1	<1	<1
halon-1211	<0.002	<0.002	<0.000	<0.0022	<0.0024
halon-1301	0.017	0.050	0.037	0.073	0.0022
halon-2402	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

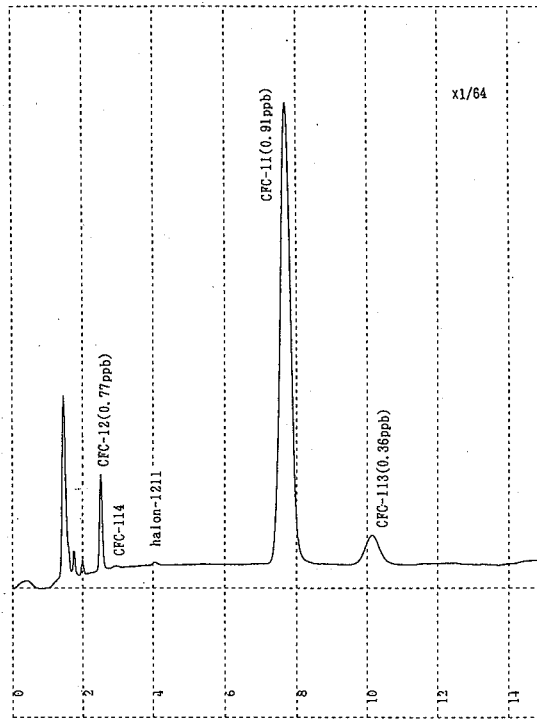


図-13 GC分析法①による大気の実測例 採取地点 茅ヶ崎 (都市周辺地域)

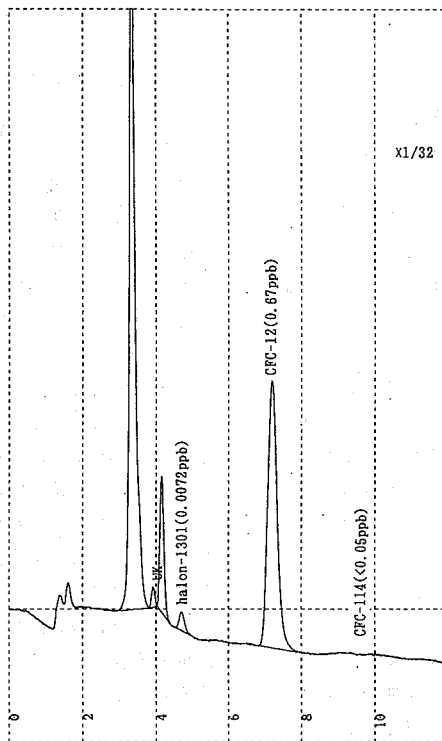


図-14 GC分析法②による大気の実測例 採取地点 川崎市川崎区 (都市部)

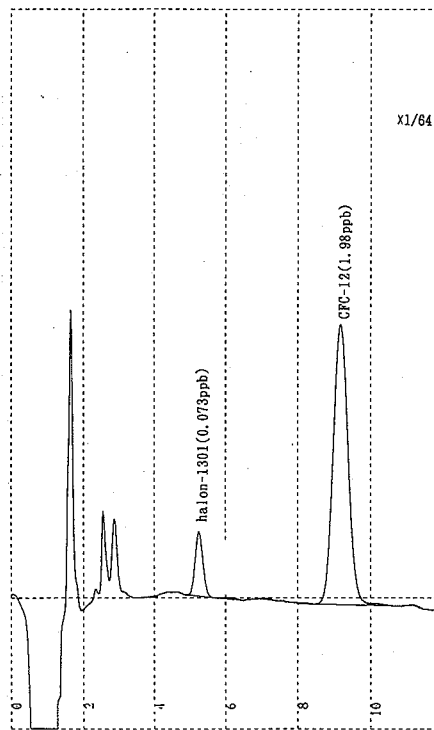


図-15 GC分析法③による大気分析例 採取地点 川崎市中原区(発生源周辺)

5. 考 察

5-1 測定方法の問題点

フロン類・ハロン類の測定のための試料採取方法については、2-1で述べた金属製試料採取容器を使用することでほぼ問題ないと思われる。

採取した試料の分析方法については、今回測定対象とした試料では、とくに重要な問題は出なかったが、CFC-115の検出感度が他のフロン類・ハロン類と比較して不足であった。

5-2 検出限界

フロン類・ハロン類の地球環境的なバックグラウンドレベルは、文献によれば、CFC-12が0.3ppb程度、CFC-11が0.2ppb程度、CFC-113が0.02ppb程度といわれており、⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾(CFC-113については十分な検出感度とはいいがたいが、試料採取量を増せば解決できると思われる。)ほぼ現状で対応可能であろう。

その他のフロン類・ハロン類については、そのバックグラウンドレベルについての詳細な資料がないがかなり低いレベルであると予測され、現状もしくは多少の手直して定量可能な感度が確保できるかどうかまったく不明である。

CFC-115、CFC-114はECDに対する感度が低く、とくにCFC-115は顕著であり、大気中のCFC-115の検出に

は、ECDの使用が最善とはいいがたい。

CFC-115についてはなんらかのより適切な検出器の検討を行う必要があるものと思われる⁽⁵⁾。

6. 結 論

オゾン層の保護のためのウィーン条約により、国際的な規制と監視の対象となった8種類のフロン類・ハロン類(CFC-11, 12, 113, 114, 115, halon-1211, 1301, 2402)について、その大気中の濃度の測定方法を検討した。

その結果、ステンレス鋼製の容器で大気を採取し、ECD/ガスクロマトグラフで分析する方法で、都市大気中でみられる比較的高濃度のフロン類・ハロン類を精度良く測定することができた。実際に、都市部の大気中に、CFC-115を除いた7種類のフロン類・ハロン類を検出した。都市部から遠く離れた地域における大気中(いわゆるバックグラウンドレベル)のフロン類・ハロン類の測定方法については今後の検討課題である。最後に、本検討は、昭和62年度の環境庁の委託研究に基くものであり、東京大学工学部巻出義紘教授ならびに国立公害研究所大気環境部驚田申明室長の御指導によるものであることをつけ加え、謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) M.J.Molina and F.S.Rowland, *Nature*, 249, 810(1974).
- (2) 卷出義紘・金井 豊・齋永 健：日本化学会誌, P.133~144(1), (1981).
- (3) H.B.Singh, R.J.Ferek, L.J.Salas, K.C.Nitz, EPA/600/3-86/047(1986).
- (4) T.M.Thompson, W.D.Komhyr, E.G.Dutton: NOAA Technical Report ERL 428-APL 8(1985).
- (5) 今村 清・藤井 徹：大阪府公害監視センター所報, 調査研究編 第6号, P.67~73, (1983).
- (6) 昭和59年 環水 第15号
- (7) R.J.Maggs, R.L.Joyes, A.J.Davies, J.E.Lovelock: *Anal. Chem.*, 43, 1966 (1971).
- (8) 今村 清・林 秀夫：第6回環境における化学物質分析法研究発表会講演要旨集, P.73~74, (1983).

Summary

An analytical method was developed for accurate measurements of the concentrations of CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115, halon-1211, halon-1301, halon-2402 in urban air.

The use of stainless steel sample container with stainless ditirectional valve (Nurpro SS-4H type) prevents the contamination of halocarbons from the sampling arrangement. Analysis of these substances was possible with the help of electron capture gas chromatography.

These substances in urban air were measured and detected in sub-ppb range of concentrations typically, with the exception of detection of CFC-115.