

クロロプレン製造工場周辺における空气中 クロロプレンのGC/MS分析

川田 邦明, 向井 博之

GC/MS determination of chloroprene in air around a chemical plant

Kuniaki Kawata and Hiroyuki Mukai

A simple method for determination of chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene) in air was examined. Air was sampled in a Tedlar bag using a pump and a sampling box.

The sample of several to 50 ml was injected to a capillary GC/MS with a cryogenic trapping system. An alloy-steel column Frontier-Labo Ultra ALLOY-1 (5 μm film thickness, 60cm long, 0.5mm i.d.) and a fused-silica column Hewlett-Packard HP-624 (1.8 μm film thickness, 30m long, 0.32mm i.d.) were used as the cryogenic trap and GC analysis column, respectively. The precision of the analysis was good; the minimal determinable concentration was 100 ppt. Chloroprene was stable in a Tedlar bag within 24 hours. This method was applied to analyze chloroprene in air around a chemical plant that produce and treat chloroprene.

1 緒 言

クロロプレン (2-クロロ-1,3-ブタジエン) は沸点59.4℃, 比重 d^{20} 0.957 の無色透明の揮発性の液体である。常温でもきわめて不安定で光, 熱, 酸素等により容易に重合する性質がある。工業的には, クロロプレンゴムやクロロプレン系接着剤の原料として重要である。

クロロプレンは不安定であるとされることから, 一般環境大気中において長期間残留する可能性は極めて低いと考えられる。しかし, クロロプレンには変異原性があるとされ, 人体にたいする有害性を指摘する報告があること^{1,2)}や, 特有の刺激臭があることから, クロロプレンの製造工場, 使用工場やその周辺における調査例が報告されている。そして, これらの工場の排ガス^{3,4)}や排水⁵⁾からクロロプレンが検出された例や, 工場周辺の空气中から検出された例^{6,7-9)}等が報告されている。

空气中のクロロプレンの定量方法として, ガラス製真空瓶やポリフッ化ビニル樹脂製袋 (テドラーバッグ) で採取し, その一部を液体酸素で冷却した捕集管に濃縮後, 捕集管をGCに接続し, 加熱脱着してGC/MS分析する方法が報告されている^{6,9)}。この方法は, 10ppt程度のク

ロロプレンを定量できる⁹⁾利点があるものの, 操作が煩雑で, 測定に時間を要する欠点がある。また, 試料採取容器内におけるクロロプレンの安定性についてはほとんど検討されていない。

そこで, 空气中のクロロプレンを簡便に定量するために, キャピラリーカラム先端にトラップカラムを接続し, これを冷却することにより試料を低温濃縮後, GC/MS分析する方法の適用を検討した。あわせて, 試料採取容器として, ガラス製真空瓶及びテドラーバッグについて, クロロプレンの安定性を検討した。

2 実 験

2.1 器具, 試薬及び装置

ガラス製真空瓶 (1 l) 及びテドラーバッグ (10 l) はジューエルサイエンスから, 試料採取箱は近江オドエアーサービスから購入した。ポンプは柴田科学製ミニポンプMP-2型を, シリンジはPSシリンジA型 (0.5 ml, 1 ml, 2 ml, 5 ml及び10 ml用), 及びスクリューロックシリンジ250型 (100 ml用) を使用した。

クロロプレン標準品 (純度99.1%) は製造工場から入手した。クロロプレン標準ガスは, あらかじめ清浄な窒

素ガスを充填した真空瓶中にクロロプレン標準品数 μ lを正確に注入し、1時間以上室温に放置して標準原ガスとした。次に、この標準原ガスを清浄な窒素ガスで希釈して標準ガスとした⁹⁾。

GC/MSは日本電子製Automass 50 (Hewlett-Packard製ガスクロマトグラフHP-5890 Series II付)を用いた。溶融シリカキャピラリーカラム(カラム)はHewlett-Packard製HP-624(内径0.32mm,長さ30m,膜厚1.8 μ m)を用いた。

低温濃縮装置は電気化学計器製GAS-30のクライオジェット(冷媒として液体二酸化炭素を使用)を用い、トラップカラム部分の温度が測定できるように著者らが改良した。トラップカラムはメチルシリコンをコーティングした特殊鋼カラムであるフロンティアラボ製Ultra ALLOY-1,内径0.5mm,長さ60cm,膜厚5 μ m)を用いた。トラップカラムの一端はGCの試料注入部に、他の端をカラムの先端に接続した。そして、低温濃縮操作時には、GCのカラム恒温槽は40 $^{\circ}$ Cに保持した。

2.2 試料採取法

テドラバッグを試料採取箱に入れ、ポンプを接続し、0.5~1 l/minで空気を10分間採取した。なお、試料はクロロプレンを製造する工場の、発生源から風下に50~400 m離れた地点で行った。

2.3 分析方法

トラップカラムを冷却し、温度が-10 $^{\circ}$ C以下になったことを確認後、試料(50ml以下)をシリンジに採り、GCに注入後、1~2分間放置する。トラップカラム及びキャピラリーカラム40 $^{\circ}$ Cで2.5分保持後、4 $^{\circ}$ C/minで180

$^{\circ}$ Cまで昇温し、GC/MS分析する。分析条件をTable 1に示す。

3 結果と考察

3.1 試料採取容器内におけるクロロプレンの安定性
清浄な空気を充填した真空瓶及びテドラバッグ中で調製したクロロプレンガスを用いて、室温で放置した場合の安定性を検討した。真空中瓶における安定性をFig. 1に示す。検討した濃度の範囲では、濃度が高いほど安定な傾向がみられた。そして、最も低い濃度である120 ppbでは1日後に94%、2日後には91%と減少した。テドラバッグ中における安定性をFig. 2に示す。真空瓶

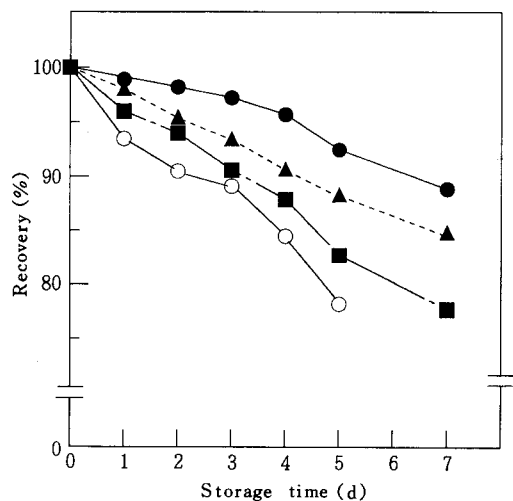


Fig. 1 Storage stabilities in the sampling glass bottles

●:120ppm, ▲:12ppm, ■:1.2ppm, ○:120ppb

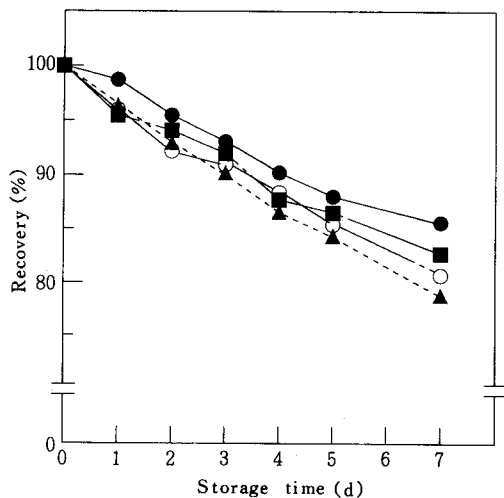


Fig. 2 Storage stabilities in Tedler bags

●:30ppm, ▲:3ppm, ■:300ppb, ○:30ppb

Table 1 GC/MS conditions

Column	
Cryogenic trap	Alloy-steel column Frontier-Labo Ultra ALLOY-1 (5 μ m film thickness, 60cm long, 0.5mm i.d.)
GC analysis	Fused-silica column Hewlett-Packard HP-624 (1.80 μ m film thickness, 30m long, 0.32mm i.d.)
Temperature	
Cryogenic trap	-10 $^{\circ}$ C (carbon dioxide liquid)
Column	40 $^{\circ}$ C (2.5min); then programed at 4 $^{\circ}$ C/min to 180 $^{\circ}$ C (2min)
Injection	200 $^{\circ}$ C
Interface	240 $^{\circ}$ C
Carrier gas	Helium, 1.5 ml/min
Injection mode	Splitless
Ionization energy	70 eV
Ionization current	350mA
m/z	88 (determination); 53 and 90 (identification)

の場合にみられた濃度と安定性との関係、すなわち、濃度が高いほど安定であったという傾向はテドラーバッグの場合には必ずしも認められなかった。そして、いずれの濃度でも、1日後では95%~99%、2日後では92%~96%、また、3日後では90%~94%と濃度の減少が認められたが、真空瓶の場合よりも安定であることがわかった。以上のことから、環境試料の採取には、テドラーバッグを用いることとし、少なくとも24時間以内に分析することとした。

3.2 トラップカラムによる試料濃縮量の検定

GCへの注入量が多いほど低濃度の試料の定量が可能である。しかし、トラップカラムによる濃縮能力には限界があると考えられる。そこで、トラップカラムで濃縮可能な注入量を検討した。

同一濃度の試料を用い、注入量を変化させた場合、注入したクロロプレンの全量がトラップカラムで濃縮されれば、注入量とクロマトグラムにおけるクロロプレンのピーク面積との間には良好な直接関係が得られるはずである。ここでは、清浄な窒素ガスを充填したテドラーバッグを用いて調製した30 ppbのクロロペンガスを用いて、その0.1~100 mlをGCに注入し、「2.3 分析方法」で示した方法で分析し、クロロプレンのピーク面積を得た。

その結果、Fig. 3に示すように、注入量が0.2~50 mlの範囲では、注入量とピーク面積との間に良好な直線関係が得られた。注入量が100 mlの場合は、この直線関係から予想される面積を下回った。この理由として、注入したクロロペンがトラップカラム中で完全には濃縮されなかったものと考えられた。したがって、本法における最

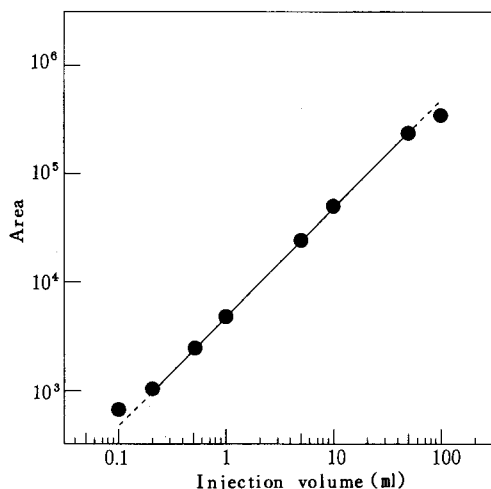


Fig. 3 Relationship between peak area and injection volume.

A known volume of chloroprene gas (30 ppb) was injected to GC with the cryogenic trap system.

大濃縮量は50 mlとした。

クロロプレンの定量下限値は20 pgであった。したがって、試料50 mlを注入した場合、100 pptのクロロペンまで定量可能であった。

一方、注入量が0.1 mlの場合は、予想される面積を上回った (Fig. 3)。この理由として、この場合のクロロペン注入量の絶対量は11 pgと定量下限を下回っており、上述の直線関係から逸脱したものと考えられた。なお、3 ppmのクロロペンガス0.1 ml~0.2 mlをトラップカラムに低温濃縮後GC/MSに導入した場合と、低温濃縮操作を行わずにGC/MSに導入した場合とでは、ピーク面積に差は認められなかった。したがって、注入量が0.1 ml~0.2 ml程度の場合には、トラップカラムを用いた低温濃縮は必ずしも必要ないと考えられた。

沼田ら⁹⁾の方法では定量下限値は10 pptとされている。本法による定量下限値はこの値よりも高い。しかし、発生源から3 km離れた地点でも空気中のクロロペン濃度が100 ppt程度であったという報告もあることから⁹⁾、本法は、クロロペンを製造する工場又は使用する工場の周辺では十分有効であると考えられる。

3.3 環境試料への摘要

本法を用いて、クロロペン製造工場周辺における空気中のクロロペン濃度を測定した。その結果、一部の試料から ppbレベルのクロロペンが検出された。クロマトグラム例をFig. 4に示す。いずれの試料でも、特に妨害もなく良好に定量できた。

環境試料について、テドラーバッグ中におけるクロロプレンの安定性について検討した。すなわち、試料採取の1~4日後にテドラーバッグ中のクロロペン濃度を測定し、定量値(試料採取の6~12時間後に分析)にたいする各測定値の相対濃度を求めた。その結果、Fig. 5に示すように、1.6 ppb~660 ppbの範囲において、いずれの濃度でも1日後では95%~99%、2日後では93%~97%、3日後では88%~95%と減少しており、また、濃度と安定性の間には特に明確な関係が認められなかった。これらの結果は、「3.1 試料採取容器内におけるクロロプレンの安定性」で述べた検討結果とほぼ同様の傾向であった。したがって、環境試料を用いた検討結果からも、少なくとも24時間以内に分析する必要性が確認された。

本法における定量値の相対標準偏差をTable 2に示す。標準ガス又は試料50 mlを濃縮した場合でも、相対標準偏差6.9%~17%と概ね良好であった。また、GC/MS分析における保持時間の相対標準偏差は、Table 2にあわせて示すように、1.1%以内と良好であった。これらのことから、本法における分析精度は十分実用的であるものと考えられた。

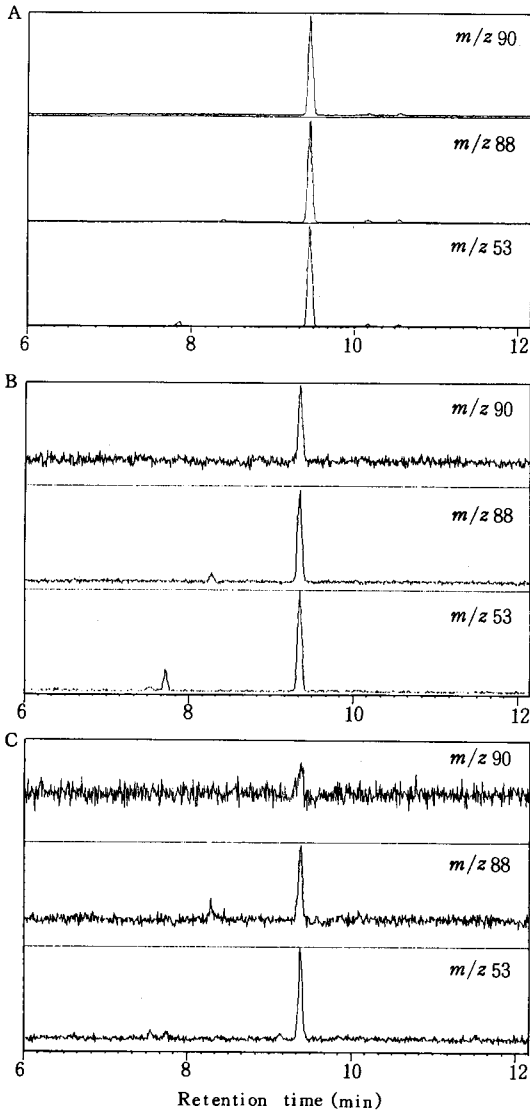


Fig. 4 Selected ion chromatograms of chloroprene
A : standard, B and C : samples

4 結 論

空気中のクロロプレンを簡便に定量するために、ガラス製真空瓶又はポリフッ化ビニル樹脂製袋（テドラーバッグ）で試料を採取し、その一部をキャピラリーカラム先端部に接続した特殊鋼カラムに低温で濃縮後、GC/MS分析する方法を検討した。その結果、クロロプレンは真空瓶中よりもテドラーバッグ中のほうが安定であるが、24時間以内に分析する必要があること、試料は50mlまで濃縮可能であることがわかった。そして、本法により、空気中のクロロプレンを簡便に、精度よく定量できることがわかった。本法における定量下限値は100 pptであり、

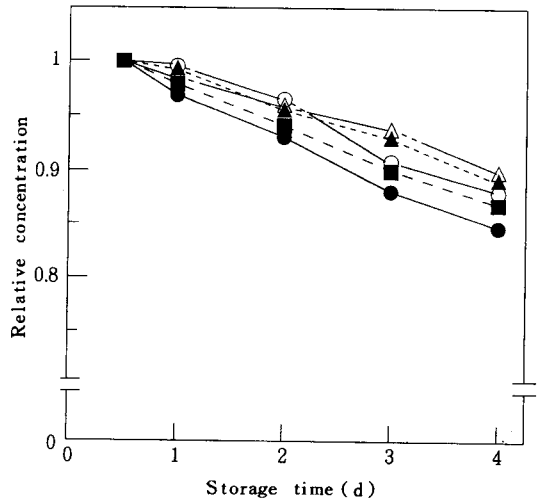


Fig. 5 Storage stabilities of atmospheric chloroprene collected in Tedler bags
● : 98ppb, ▲ : 23ppb, ■ : 7.8ppb, ○ : 3.7ppb, △ : 1.6ppb

Table 2 Relative standard deviation on GC/MS analysis with cryogenic trap

	Concentration (ppb)	Injection		Retention time	
		Volume (ml)	RSD* (%)	RSD* (%)	RSD* (%)
Standard	30	5	3.2	0.93	
	30	10	4.9	0.26	
	30	50	7.2	0.67	
Sample No1	15	50	11	0.93	
No2	7.7	50	6.9	1.1	
No3	1.6	50	17	1.1	

* : Relative standard deviation ($n=3$).

クロロプレンの製造工場又は使用工場の周辺における空气中クロロプレンの定量法として十分有効であると考えられた。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局：大気汚染物質のレビュー 平成元年度有機塩素系化合物およびその他の有機溶剤等（1989）。
- 2) 環境庁大気保全局：大気汚染物質のレビュー 平成4年度有機塩素系化合物およびその他の有機溶剤等（1992）。

- 3) 川田邦明, 植村達夫, 貴船育英: 新潟県公害研究所研究報告, **6**, 81 (1981).
- 4) 新潟県: 昭和52年度環境白書資料集, p. 289 (1977).
- 5) 尾崎邦雄, 向井博之, 村山 等: 新潟県公害研究所研究報告, **4**, 26 (1979).
- 6) 沼田美登利, 鈴木英世, 佐藤静雄, 石塚謙一, 井上勇, 名取兵一, 梶川光行, 桜木 進: 大気汚染研究, **11**, 312 (1976).
- 7) U.S. National Inst. Occupational Safety and Health: PB report, PB-88-249750, 20 (1986).
- 8) 加藤龍夫: 第28回大気汚染学会講演要旨集, p. 152 (1987).
- 9) 環境庁大気保全局大気規制課: 大気汚染物質測定法指針, 環境公害新聞社 (1987).