

キャニスターを用いた大気中揮発性 有機化合物分析法の検討

反町 潤・金子 正史・南 直樹・田邊 広和

Studies on Canister Sampling Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere

Keywords: 揮発性有機化合物 (VOC); キャニスター; 大気環境; GC/MS.

1 緒 言

平成8年5月に改正された大気汚染防止法では、新たに有害大気汚染物質対策が盛り込まれ、発がん性等の長期毒性を有する234物質が有害大気汚染物質としてリストアップされた。このうち、特に優先的に対策が望まれる22物質は優先取組物質とされ、国や地方公共団体はこうした物質の大気濃度の把握に努めなければならないことが定められている(法第18条の22および23)。

優先取組物質22物質のうち12物質が揮発性有機化合物(以下 VOCs)であり、そのうち9物質の分析には、ガスクロマトグラフ法が用いられている。ガスクロマトグラフに試料を導入する方法として、1)固相吸着-溶媒抽出法^{1,4)}、2)固相吸着-加熱脱着法^{5,6)}、3)容器採取法⁷⁻⁹⁾等が平成9年2月に告示された「有害大気汚染物質測定マニュアル」(以下「マニュアル」)で示されている¹⁰⁾。

このうち固相吸着-溶媒抽出法は、抽出に用いた溶媒量に比べガスクロマトグラフに導入できる溶媒量は極少ないことから、操作が簡便であり長時間連続捕集が可能なので広く用いられているが、低濃度領域の測定には適さない。また固相吸着-加熱脱着法は試料の全量がガスクロマトグラフに導入されるので微量分析に適しているが、長時間の平均濃度の測定には困難が伴うほか、加熱時の熱分解にも注意する必要がある¹¹⁾。そしてどちらの方法でも、低沸点化合物の破過問題は避けることができない^{12,13)}。

一方、キャニスターを用いる容器採取法は、実大気試料をそのまま分析に供することができ破過等の心配がない。濃縮量を調整することで低濃度領域の測定も可能である。またマスフローコントローラーを併用すれば長期間連続して大気試料を捕集できるので、発がん性等の長期間暴露による影響を評価するのにも適している。

キャニスターを用いた大気中 VOCs の分析法は米国 EPA の TO-14¹⁴⁾でも示されており、海外、特に米国では

この手法による多くの研究報告^{15,16)}がなされている。しかし、日本では、キャニスターを用いた測定例^{7,17)}は非常に少なく、また、今回指定された優先取組物質にはTO-14に含まれていないもの(アクリロニトリル、ブタジエン)もある。

そこで、これらの物質も含めキャニスターを用いた大気中揮発性化合物の分析法について基礎的な検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

キャニスター: Scientific Instrument 社製で、容量6ℓ、内部をSUMMA処理したもの。

マスフローコントローラー: Veriflo Corporation 製パッシブキャスターサンプラー GL PCS360

大気試料濃縮装置: Tekmar 社製 AUTOCAN

GC/MS: 島津製作所社製 GC/MS QP-5000

試料加圧ユニット: GL Sciences 社製

2.2 試 薬

高純度窒素(純度99.999%): 東邦新潟製。

ヘリウム(純度99.999%): 日本酸素製。

水: 市販のミネラルウォーターを電子レンジで数分間煮沸したもの。

これらはいずれも汚染のないことを確かめたのち用いた。標準ガスおよび内標準ガス: 9物質混合ガス(アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエンおよびベンゼンがそれぞれ1ppm)および内標準物質(トルエン-d8)ガス(1ppm): 東洋太陽酸素社製。

2.3 キャニスターの洗浄

キャニスターを加温しながら内圧が13.8 Pa 以下になるまで真空引きした。次に、水に高純度窒素をバブリングさ

せて調製した加湿ゼロガスを内圧206kPa になるまで充填した。以上の操作を3度繰り返しキャニスターを洗浄したのち、その500mlを濃縮・分析し対象物質の汚染がないことを確かめた。最後に真空引きを先と同様に行い大気試料の採取等に用いた。

2.4 標準試料および内標準試料の調製

キャニスターにあらかじめ加湿ゼロガスを内圧が50 kPa程度になるまで導入しておく。次に加湿ゼロガスを流しながら、9種混合ガスの一定量をガスタイトシリンジを用いて注入した。加湿ゼロガスを内圧が206kPa 程度になるまで導入し0.2~2 ppbの標準ガスを調製した。

2.5 大気試料の採取

2.3で洗浄したキャニスターに、2~3 ml/minに設定したマスフローコントローラーを取り付け、大気試料を24時間連続で採取した。試料採取後、試料加圧ユニットを用い135~200kPaまで加圧希釈したのち、測定を行った。

2.6 分析

測定は内標準法を用いて行った。AUTOCAN 条件をTable 1に、GC/MS条件をTable 2に示す。

Table 1. AUTOCAN and cryofocus conditions.

Line temperature	150°C	Drypurge time	2.00 min
Valve temperature	200°C	Drypurge temperature	30°C
MCS line temperature	50°C	Drypurge flow	5ml/min
Trap standby temperature	50°C	Desorb preheat temperature	100°C
Cryo standby temperature	130°C	Trap desorb time	6.00min
MFC standby flow	5ml/min	Trap desorb temperature	260°C
Trap cool temperature	-95°C	Cryo cool temperature	-145°C
MFC transfer flow	65ml/min	Cryo inject time	2.00min
		Cryo inject temperature	150°C

Table 2. GC/MS conditions.

Column	Aquatic (GL Sciences) 60m×0.25mmid., df=0.5μm	
Column temperature	35°C (3min) →3.5°C/min→80°C (2min) →5°C/min→120°C→15°C/min→200°C	
Interface temperature	230°C	
Electron volt	70 V	
Electron current	60 μ A	
Monitor ions		
Acrylonitrile	53	(52)
Vinyl chloride monomer	62	(64)
Chloroform	83	(85)
1,2-Dichloroethane	64	(62)
Dichloromethane	49	(84)
Tetrachloroethylene	166	(131)
Trichloroethylene	130	(95)
1,3-Butadiene	53	(54)
Benzene	78	(77)
Toluene-d 8 (IS)	100	(98)

Confirmation ion mass number are given in parentheses.

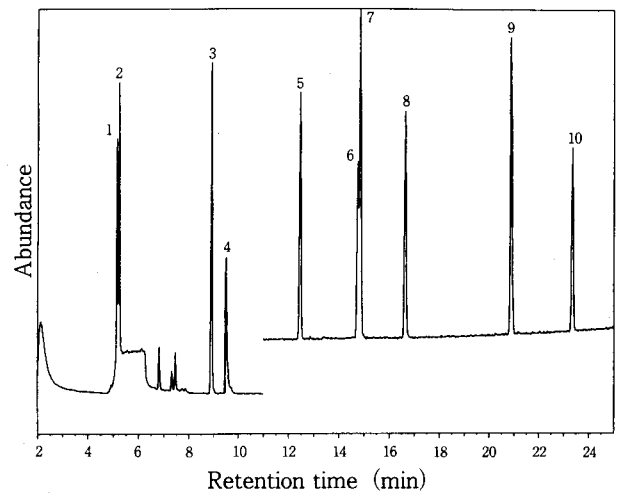


Fig. 1. Total ion chromatogram of standard (2ppb).

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1: Vinyl chloride monomer | 2: 1,3-Butadiene |
| 3: Dichloromethane | 4: Acrylonitrile |
| 5: Chloroform | 6: 1,2-Dichloroethane |
| 7: Benzene | 8: Trichloroethylene |
| 9: Toluene-d ₈ (IS) | 10: Tetrachloroethylene |

3 結果及び考察

3.1 全イオンクロマトグラム

標準試料の全イオンクロマトグラム (TIC) 例をFig. 1に示す。保持時間5~7分においては、水のピークが出現しベースラインが上昇するが、分析に支障はなかった。アクリロニトリルについてはピークのテーリングが認められる。この原因としては、試料濃縮装置やクライオフォーカスからの脱着条件やカラム選定等の問題が考えられ、これらについてさらに検討が必要である。

3.2 標準試料の調製方法の検討

巻出からは有機塩素化合物の分析において、標準ガスの希釈方法として計量管を用いている。そこで、この方法を今回の対象物質に適用したところ、トリクロロエチレンやベンゼンなど安定性の高い化合物ではピークの再現性が安定していた。塩化ビニルモノマーや1,3-ブタジエンなどの化合物ではピークの消失・減衰が認められた。また、パーミエーターを用いた希釈法についても検討したが同様の現象が見られた。このことから、希釈装置の配管系が複雑なこれらの希釈法では、配管の途中で試料の分解や吸着が起りやすいものと考えられた。

そこで、配管系が単純であり注入口からキャニスターまでの距離が短いシリンジ法 (2.4参照) を検討したところ、同様の現象がまれに見られたものの、ほぼ安定してピークが出現した。このことから、以降の標準試料の調製にはシリンジによる方法を用いることとした。

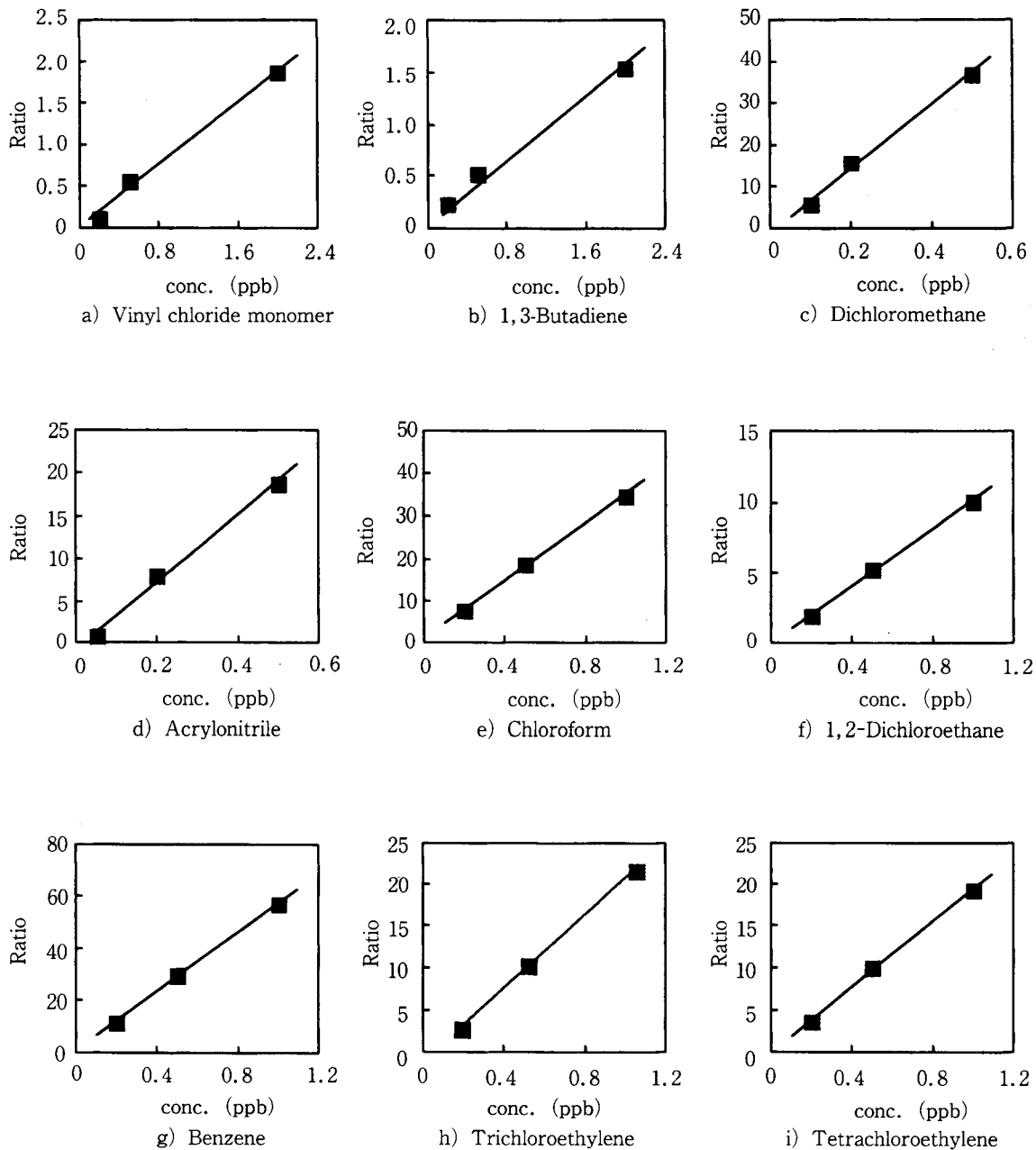


Fig.2. Calibration Curves.

3.3 操作ブランクの検討

マニュアル¹⁰⁾に従い検出下限値と定量下限値を求めた結果および目標定量下限値¹⁰⁾を Table 3 に示す。

本実験では、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエンの5物質が目標定量下限値を達成できなかった。この原因として、MSの検出器が5~7物質のモニターイオンを同時に測定する設定になっていたことによる感度の低下が考えられる。また、1,2-ジクロロエタンについては、ベンゼンと分離が不完全なため、 $m/z=62$ のピークを定量

に用いることができず感度の低い $m/z=64$ のピークを用いたことも原因と考えられる。カラムの選択を適切にすること、およびMSの検出条件をより細かくグルーピングすることで、感度の向上が期待される。その他の4物質は目標定量下限値を十分満たしていた。

また、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、ベンゼンの4物質で操作ブランクが認められた。ベンゼンについては操作ブランクが気体濃度換算で0.093 ppb検出された。したがって、ベンゼンは操作ブランクの標準偏差から定量下限値を求めたが、定量下限値は目標定量下

Table 3. Detection limit, quantification limit and target value of quantification

Substances	DL ^{a)}	QL ^{b)}		TVQ ^{c)}
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Acrylonitrile	0.06	0.2	0.01	
Vinyl chloride monomer	0.06	0.2	0.1	
Chloroform	0.1	0.4	0.04	
1,2-Dichloroethane	0.06	0.2	0.04	
Dichloromethane	0.06	0.2	2.0	
Tetrachloroethylene	0.1	0.4	20	
Trichloroethylene	0.1	0.4	20	
1,3-Butadiene	0.02	0.08	0.004	
Benzene	0.06	0.2	0.3	

a) detection limit¹⁰⁾, b) quantification limit¹⁰⁾c) target value of quantification¹⁰⁾

限値を下回っており、また、大気中のベンゼン濃度は一般に ppb オーダー^{3,18,21)}であることから、操作ブランクは測定値に大きな影響を及ぼすものではないと考えられた。その他の3物質については操作ブランクはいずれも小さく、測定値に影響を与えるものではなかった。

ブランクにはベンゼン以外にもトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの多くの芳香族化合物が検出された。これらは一般大気中や実験室内空气中に存在するため、実験に使用する器具の取り扱いには十分注意する必要がある。

3.4 検量線

マニュアルに従い、あらかじめ0.2~2 ppbの標準試料を作成し、その等容量を試料採取装置に導入し検量線を作成した。その結果を Fig. 2 に示す。直線性にやや難があるものの概ね良好な結果が得られた。AUTOCan 条件、GC/MS条件を最適化することでさらに直線性の改善が期待される。

3.5 実試料への適用

準工業地帯における実大気試料のマスキロマトグラフ例を Fig. 3 に示す。採取地点は幹線国道およびジクロロメタ

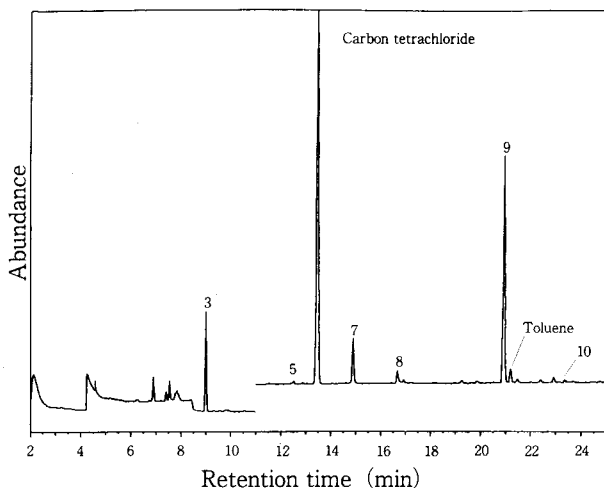


Fig. 3. Total ion chromatogram of urban air.

ン使用工場に近接していたことから、やや高い濃度のジクロロメタン、ベンゼン等が検出された。

4 ま と め

有害大気汚染物質の優先取組物質のうち9物質について、キャニスターを用いた分析法の基礎的検討を行った。標準試料の希釈法としては、シリンジを用いる直接注入一圧希釈法が良好であった。アクリロニトリルなど5化合物で定量下限値が目標値よりも高くなったが、試料濃縮条件やGC/MS条件を改良することで、キャニスター法を用いた9化合物の分析は十分可能である。

5 謝 辞

この調査は環境庁の「有害大気汚染物質モニタリング実証事業」の一環として行ったもので、試料濃度装置およびGC/MS装置は環境庁および(株)島津製作所からの借入を受けた。また、本調査に当たり(財)日本環境衛生センター、北九州市環境科学センター、東京都環境科学研究所、大阪府環境科学研究所、川崎市公害研究所の方々から貴重な助言・指導を頂いた。ここに改めて感謝申し上げます。

文 献

- 1) 長谷川敦子, 矢島 巖: 分析化学, **40**, 48 (1991).
- 2) 川田 邦明, 皆川 恵, 横山ひろみ, 藤枝 義丸: 全国公害研会誌, **17**, 177 (1992).
- 3) 川田 邦明, 藤枝 義丸: 衛生化学, **39**, 1 (1992).
- 4) 浦野 紘平, 奥山 勝男, 宮本 健一, 藤江 幸一: 大気汚染学会誌, **27**, 258 (1992).
- 5) 鈴木 茂, 緒方 行治: 環境化学, **4**, 428 (1994).
- 6) 小田 淳子, 前田 泉, 市川 省吾: 環境化学, **2**, 479 (1992).
- 7) 巻出 義紘, 金井 豊, 富永 健: 日本化学会誌, **1981**, 133 (1981).
- 8) Kelly, T. J. and Holdren, M.W.: Atmospheric Environment, **29**, 2595 (1995).
- 9) Brymer, D. A.; Ogle, L. D.; Jones, C. J. and Lewis D.L.: Environ. Sci. Technol., **30**, 188 (1996).
- 10) 環境庁大気保全局大気規制課: 有害汚染物質測定方法マニュアル (1997).
- 11) Suzuki, S.: Anal. Sci., **11**, 953 (1995).
- 12) 川田 邦明, 植村 達夫, 貴船 育英, 富永 泰子, 及川紀久雄: 分析化学, **31**, 453 (1982).
- 13) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編: 有害大気汚染物質測定の実際, 日本環境衛生センター, p145 (1997).
- 14) U. S. EPA: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air using SUMMA Passivated Canister Sampling and Gas Chromatographic Analysis (TO-14), (1988).
- 15) Kelly, T. J. and Evans, G. F.: Environ. Sci. Technol.,

- 1993, **27**, 1146 (1996).
- 16) Pleil, J. D. and Lindstrom, A. B. : J. Chromatogr. B, **665**, 271 (1995).
- 17) 泉川 泰三, 古川 修: 日本環境衛生センター所報, **21**, 91 (1994).
- 18) 深見 正仁: 環境管理, **32**, 1080 (1996).
- 19) Lioy, P. J. and Daisey, J. M. : J. Air Pollut. Control Assoc., **33**, 649 (1983).
- 20) Fung, K. K. and Wright, B. J. : J. Air Pollut. Control Assoc., **36**, 819 (1986).
- 21) Edgrton, S. A. ; Horliden, M. W. ; Smith, D. L. and Shah, J. J. : J. Air Waste Manage. Assoc., **39**, 729 (1989).
- 19) Lioy, P. J. and Daisey, J. M. : J. Air Pollut. Control