

クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン

クロロホルム

chloroform

別名 : トリクロロメタン

分子式 : CHCl_3

分子量 : 119.4

沸点 : 61.2°C

四塩化炭素

carbon tetrachloride

別名 : テトラクロロメタン

分子式 : CCl_4

分子量 : 153.8

沸点 : 76.7°C

トリクロロエチレン

trichloroethylene

別名 : トリクレン

分子式 : CHClCCl_2

分子量 : 131.4

沸点 : 89°C

テトラクロロエチレン

tetrachloroethylene

別名 : パークレン

分子式 : CCl_2CCl_2

分子量 : 165.8

沸点 : 121.2°C

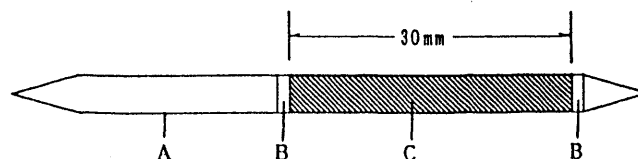
分 析 法 要 旨

大気試料は、Carbosieve Gを充填したガラス製の捕集管に吸引捕集する。捕集した試料はトルエンで抽出し、ECD-GCで定量する。

分 析 法

【捕集管の作成】

Carbosieve G (60/80メッシュ) を窒素気流中 (60~80ml/min) 200°Cで一昼夜エージングする。図1に示すように一端を溶封して石英ウールを詰めたガラス管 (内径2.6mm、外径5.0mm、長さ100mm) に長さにして30mm (約60mg) 充填し、溶封して使用時まで保存する。エージングにはステンレス管やガスクロ用のガラスカラムを用いると便利である。

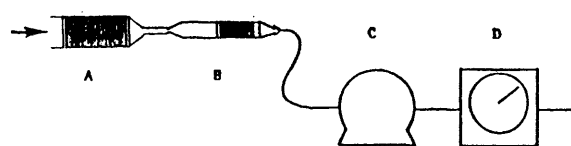


A : ガラス管 (ID×OD×L; 2.6×5.0×100mm) , B : 石英ウール
C : 捕集剤 (Carbosieve G 60/80)

図1. 試料捕集管

【試料捕集法】

捕集管の両端をカットして図2に示すように過塩素酸マグネシウムの脱水管をつなぎ、0.1～0.2l/minの流量で、24時間大気試料を吸引する。捕集管はアルミホイル等で遮光し、夏季は温度が上がらないように注意する。過塩素酸マグネシウムは高温多湿時で約20g必要である。試料を採取した捕集管は両端をシリコンキャップ等で密栓し分析時まで保存する。



A: 過塩素酸マグネシウム脱水管、B: 捕集管
C: ポンプ、D: ガスメーター

図2. 試料採取装置

【抽出操作】

捕集管をカットして捕集剤をセプタム付サンプルピンに移し入れ、トルエン5mlを加える。直ちにキャップをしときどき震とうしながら2～3時間おいたものを試験溶液とする。未使用の捕集管を用いて同様の操作を行ない空試験溶液とする。

【標準溶液の調製】

標準物質は各4 μ lをトルエン100mlに溶解し標準原液とする。標準原液1 μ lはクロロホルム60ng、四塩化炭素65ng、トリクロロエチレン58ng、テトラクロロエチレン65ngを含む。この標準原液を適宜希釈して標準溶液を調製し使用する。標準溶液は使用時に調製する。

【測定方法】

(1) ガスクロ条件

カラム : 20% DC-550 Chromosorb W AW DMCS 3m \times 3mm i. d.
カラム温度 : 90 $^{\circ}$ C
注入口温度 : 150 $^{\circ}$ C
検出器 : ECD
検出器温度 : 150 $^{\circ}$ C
キャリアガス : N₂ 30ml/min

(2) 検量線

標準原液1～5 μ lをそれぞれ5mlのトルエンに溶解したものを1 μ l ガスクロに注入し、ピーク面積から検量線を作成する。

(3) 定量

試験溶液1 μ lをガスクロに注入し、得られたピーク面積を検量線と比較して定量する。検量線の範囲を逸脱する場合は注入量を増やすか、希釈する必要がある。

(4) 濃度の算出

試料大気中の各物質の濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は次式により算出する。

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = (W - W_b) (\mu\text{g}) \times \frac{273 + t(^{\circ}\text{C})}{V (\text{m}^3) \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P (\text{mmHg})}$$

W : 検量線から算出した物質総量

W_b : 空試験値

t : 平均気温

V : 大気捕集量

P : 平均気圧

(5) 定量限界

定量限界は捕集管及び抽出用トルエンのブランクに大きく影響されるが、吸引量200lの場合クロロホルム、トリクロロエチレンが $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、四塩化炭素が $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テトラクロロエチレンが $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度である。

試 薬 と 器 具

クロロホルム	: 和光純薬製特級試薬
四塩化炭素	: 和光純薬製特級試薬
トリクロロエチレン	: 和光純薬製特級試薬
テトラクロロエチレン	: 和光純薬製特級試薬
過塩素酸マグネシウム	: 和光純薬製特級試薬 (小粒状)
トルエン	: 和光純薬製液体クロマト用試薬等 未開封のもの
セプタム付サンプルピン	: セプタム付スクリーキャップバイアル等
Carbosieve G (60/80)	: スペルコ製
ガラス管	: 中肉厚管 ID×OD = 2.6mm×5.0mm

角 解

説 明

【破過容量測定結果】

内径2.6mmのガラスカラムにCarbosieve Gを30mm充填してGCの分離管とし、これに各成分のガス試料100~800ngを添加して得られる保持容量の値から室温附近での破過容量を推定した。保持容量からピーク半値幅相当分を差し引いた量を破過容量とし、150~220°Cで測定した破過容量(V_i)と温度($1/T$)の関係を図3に示す。なお四塩化炭素は、170°Cを超えるとピークが現われなくなったため、170°C以下の温度で測定した。この結果から各

成分の破過容量は数 m^3 以上と推定される。
 (表1) また捕集管を2本直列につないで
 環境大気を吸引したところ、気温26~34℃
 吸引量300lで後段への破過はみられなかつ
 た。

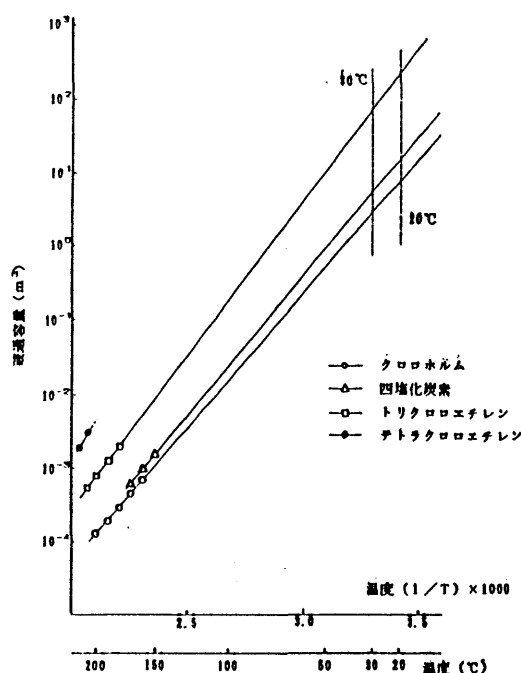


図3. 捕集管温度と破過容量

表1 破過容量測定結果 (Carbosieve G 2.6mm ϕ ×30mm) 単位: m^3

物質名	30℃	25℃	20℃
クロロホルム	3.0	4.8	8.0
四塩化炭素	5.6	9.4	16
トリクロロエチレン	80	140	250
テトラクロロエチレン	>80	>140	>250

【添加回収実験結果】

捕集管に約1 μ g/mlに調製した各成分のガス試料をガスタイトシリンジで0.2ml添加し、
 純空気を500ml/minで50l通気した後、本法により測定したときの回収率を表2に示す。
 これら4物質の回収率はいずれも96%以上であった。

表2 添加回収率 n=4

物質名	回収率(%)	変動係数(%)
クロロホルム	96.4	3.6
四塩化炭素	97.6	4.4
トリクロロエチレン	99.9	3.9
テトラクロロエチレン	98.6	4.8

【過塩素酸マグネシウム脱水管の効果】

捕集管を3本直列につなぎ、0.05~0.25l/minの流速で24時間環境大気を採取した。そのときの採取条件を表3に、測定結果を表4に示す。このように脱水管を用いることにより、高温多湿時に試料の破過を防ぐことができた。

表3. 試料採取条件

試料No.	脱水管の有無	気温(°C)	湿度(%)	流速(l/min)	採取量(l)
1	有	26~34	60~80	0.18	260
2	有	21~23	90	0.11	160
3	無	23~28	60~80	0.10	156
4	無	23~28	80~90	0.05	76
5	無	10	50	0.25	355

表4. 測定結果

物質名	試料No.	抽出量(ng)				濃度(µg/m ³)
		1 段目	2 段目	3 段目	フック	
クロロホルム	1	370	8	9	8	1.4
	2	97	4	5	5	0.58
	3	173	4	5	5	1.1
	4	21	5	5	5	0.21
	5	175	10	10	9	0.46
四塩化炭素	1	194	1.0	0.8	0.8	0.74
	2	111	0.6	0.8	0.5	0.69
	3	83.9	69.6	22.5	0.8	1.1
	4	53.6	9.5	1.0	0.5	0.82
	5	195	2.0	1.0	1.0	0.55
トリクロロエチレン	1	81	<5	<5	<5	0.31
	2	211	<5	<5	<5	1.3
	3	85	<5	<5	<5	0.54
	4	38	<5	<5	<5	0.50
	5	357	<5	<5	<5	1.0
テトラクロロエチレン	1	165	<1	<1	<1	0.63
	2	386	<1	<1	<1	2.4
	3	118	<1	<1	<1	0.76
	4	73	<1	<1	<1	0.96
	5	558	5	5	3	1.6

【検量線】

図4に各物質の検量線の例を示す。

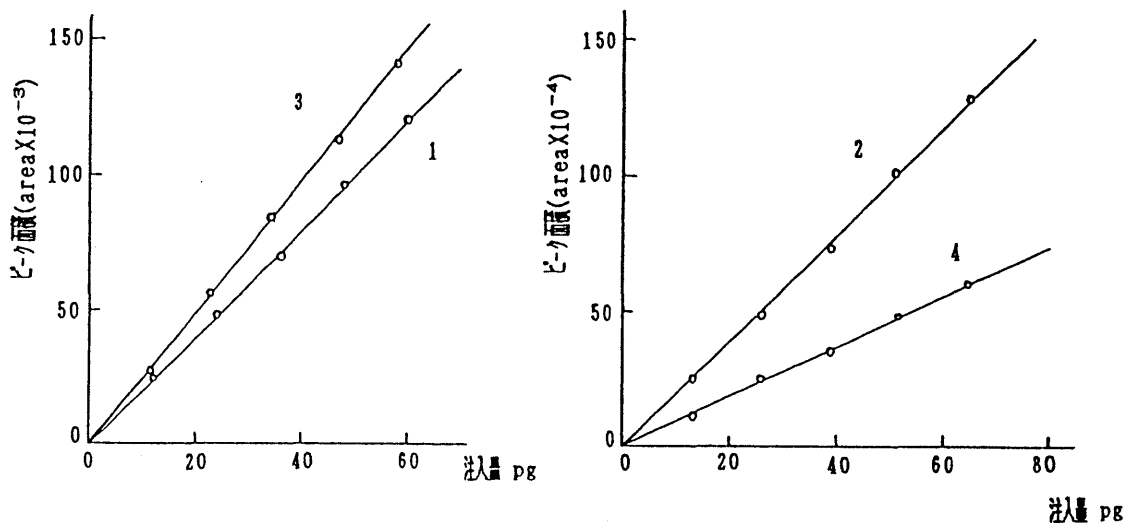


図4. 検量線 1:クロホルム; 2:四塩化炭素; 3:トリクロロエチレン; 4:テトラクロロエチレン

【捕集管内の試料の保存性】

捕集管に標準液(約15ng/ μ l)をマイクロシリンジで5 μ l添加し、両端にシリコンキャップをはめ数日間保存した後分析し、保存開始時の回収量に対する保存率を求めた。表5のように10日間保存後も保存率は98%以上あり良好であった。

物質名	表5 捕集管中の試料の保存率 単位: %	
	10日後	29日後
クロホルム	100	98
四塩化炭素	98	79
トリクロロエチレン	98	83
テトラクロロエチレン	102	83

【環境試料測定例】

標準試料及び環境試料の分析例を図5に示す。クロホルム 1.4 μ g/ m^3 、四塩化炭素 0.74 μ g/ m^3 、トリクロロエチレン 0.31 μ g/ m^3 、テトラクロロエチレン 0.63 μ g/ m^3 の他、1,1,1-トリクロロエタン 4.8 μ g/ m^3 が検出された。

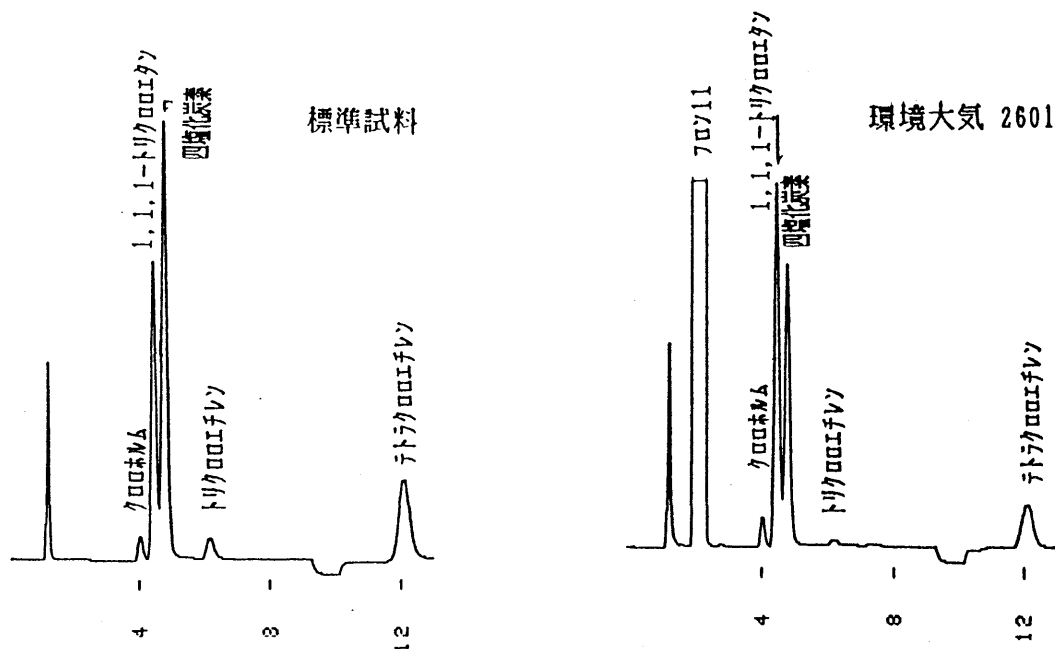


図5. 分析例

【操作上の注意事項】

Carbisieve Gは吸着力が強く、エージングしても環境大気にさらされればすぐに汚染されブランク値が高くなる。よってガラス管に充填してから溶封するまで空気の清浄な部屋で行なうなど汚染防止に注意が必要である。

トルエンは実験室内で保存すると徐々にブランク値が高くなっていくので、分析には未開封の新品を用いることが望ましい。液体クロマト用、残留抗菌剤試験用等の試薬が比較的ブランクが低く適当であった。

図6に液体クロマト用トルエン及び空試験溶液のクロマトグラムを示す。空試験溶液中にクロロホルム5ng、四塩化炭素0.5ngが含まれている。このようにブランクはほとんどトルエンに由来している。汚染の少ないものを入手できない場合は蒸留して用いる。

試験溶液は捕集剤と溶媒の間で相平衡状態になっている。捕集剤量に比べて溶媒量が少なくなると抽出率が低下する。

環境大気を直接吸引すると破過容量が大きく下がるが、過塩素酸マグネシウムで脱水した大気を吸引すると改善される。Carbisieve Gは水分があると捕集力が低下すると思われるので、試料採取の際には脱水管をつける必要がある。

【考察】

クロロホルム等の有機塩素系溶剤は環境大気中にかんがりの濃度で存在しており通常0.1~0.21程度の濃縮で定量できる。濃縮量が少なければ試料採取に要する時間は短くなり得られる値は瞬間値に近い。しかしこれらの物質の濃度は変動が大きいことが知られており瞬間値では測定地点の正確な汚染の状況を把握することは困難である。そこで長時間捕集

して数時間から1日の平均濃度を求める方法を検討した。真空びん等を用いた容器採取は長時間の採取には不向きである。また捕集剤を用いた常温吸着、加熱脱着法では物質が多くなりすぎて分析が困難である。そこで捕集剤に吸着させ溶媒で抽出して分析する方法を採用した。捕集剤は目的物質の破過容量が数百1以上あり、適当な溶媒ですみやかに抽出できることが必要だが、Carbopack B、Carbosieve S-III、Carbosieve G等を検討した結果、破過容量が大きく、抽出率のよいCarbosieve Gを採用した。抽出溶媒にはn-ヘキサン、ペンタン等を検討したが満足すべき結果が得られたのはベンゼンとトルエンであったので、安全を考慮してトルエンを採用した。

本法は目的物質と1,1,1-トリクロロエタンを同時分析することができる。回収率、保存性とも良好で、破過容量は約 1.4m^3 (30°C) である。

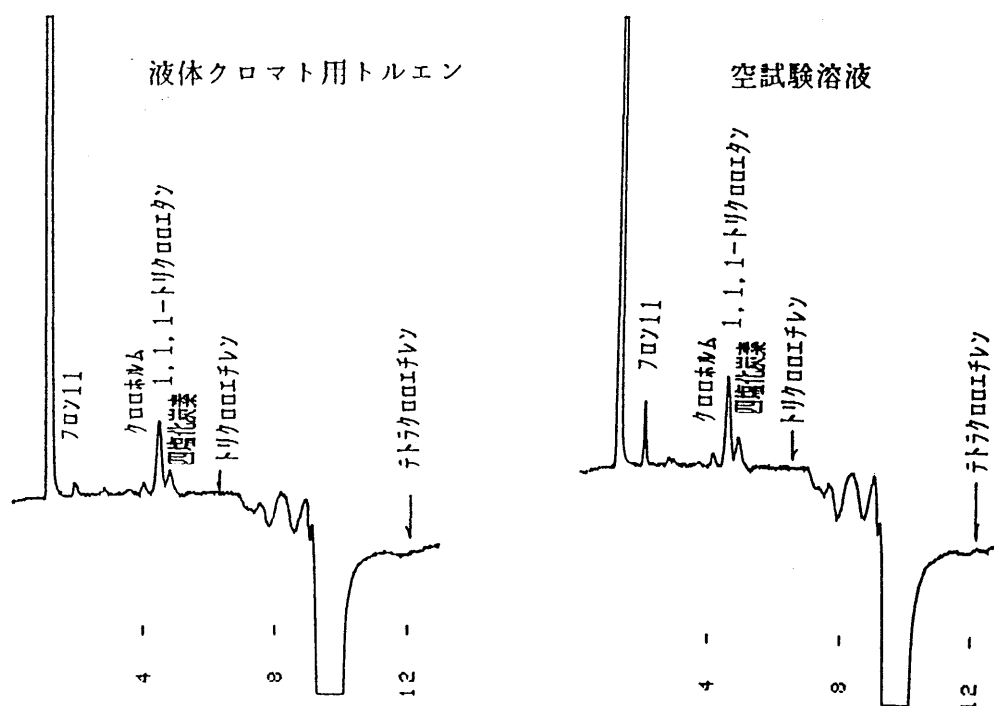


図6. ブランク分析例

【担当者氏名】

長谷川 敦子

トリクロロエチレン等4物質大気中分析法についてのコメントに対する開発担当者の回答

1. 捕集管のCarboseive Gの充填量を100mgとする。

Carboseive Gを100mgとするとクロロホルム、トリクロロエチレンの抽出率が90%以下まで低下する傾向がみられるので、このまま60mg、長さにして30mmが望ましい。

2. 捕集速度を0.11/minとする。

捕集速度は0.1~0.21/min程度であればよい。

3. バックアップの捕集管をつないで2回ほど回収実験を行なった結果を記載する。

本文中表4に加えた。

兵庫県公害研究所のコメントに対する回答

当所でのエージングは内径12mmのステンレス管を用い、窒素気流中(60~80ml/min)で24時間(通気量約100l)行ないました。テトラクロロエチレンの破過容量を検討したときのクロマトからみて、捕集管10本分くらいを一度にエージングするなら、このくらい必要のようです。またエージング前のCarboseive Gを4ロットチェックしてみましたが、テトラクロロエチレンのブランクは捕集管1本分当たり最大10ng程度でした。内径2.6mmのカラムを使用されたそうですが、もっと内径の大きい管でエージングしたほうが早くきれいになるようです。

採気量50l程度の場合、脱水管がなくてもほとんど破過は起きませんでした。脱水管の効果ははっきりするのは、高温多湿時でも80l以上採気した場合でした。また当所で80l採気したとき、10gの過塩素酸マグネシウムの半分くらいまで水分がきていたので、2gでは不足と思われます。

トリクロロエチレン等4物質大気中分析法開発報告書(案)に対する兵庫県公害研究所のコメント

1. 過塩素酸マグネシウムの適用可能性の検討

<実験方法>

基本的に報告書の記載内容に従った(以下において明記していない条件等は報告書と同一条件を示す)。

過塩素酸マグネシウムはH字管に約9gを充填して使用した。

Carbosieve G は内径2.6mm, 長さ1.1mのGCカラムに充填し, He気流中(10mL/min.)190℃で約21時間エージング(通気量約12.6L)し, キャリヤガス出口側から取り出したものを捕集管に充填した。

試料の採取は実験室内と屋上で行った。

屋上での試料採取は脱水管と捕集管をアルミホイルで遮光して行った。

表1にガスクロ条件を, 図1に大気試料のガスクロマトグラムの例を示した。

<結果>

表2に試料採取に関する条件を示した。

表3に各試料の1段目および2段目から回収された着目成分の重量と濃度を示した。なお, テトラクロロエチレンは上記エージングでは充填剤中のブランクが十分に下がらなかったため, 濃度を求めなかった。

表3から明らかなように, 測定濃度に関しては脱水剤の効果は認められなかった。捕集管の各段での回収量に関しては, 本実験では, 脱水剤の有る方が2段目で大きい値を示した。

なお, 脱水剤を使用しない場合は, 抽出操作時において充填剤が試験管壁に付着する等, 幾分操作性が悪かった。

表1 ガスクロ条件

GCカラム	VOCOL 溶解シリカキャピラリーカラム (0.53 mm I.D. × 30 m × 3.0 μm)
注入口温度	200 °C
注入量	2.5 μl 注入 (スプリットレス)
カラム温度	40°C → (6°C/min.) → 130°C
キャリアガス	He 10 mL/min.
検出器	ECD
検出器温度	280 °C

表2 試料の採取と温湿度条件 (7月18日 天候:晴)

試料 No.	試料	Mg(ClO ₄) ₂ の有無	気温 (°C)	湿度 (%)	採取時刻	流量 (L/min.)	採気量 (L)
1-1	室内空気	有	26~27	62~77	14:47 ~19:13	0.20	55
1-2	室内空気	無	26~27	62~77	14:47 ~19:13	0.20	54
2-1	屋上大気	有	27~30	71~84	14:25 ~18:58	0.19	51
2-2	屋上大気	無	27~30	71~84	14:25 ~18:58	0.19	55

表3 脱離量と濃度の測定結果

測定化合物	試料 No.	脱離量 (ng)		濃度 (μg/m ³)
		1 段目	2 段目	
CHCl ₃	1-1	38.4	9.0	0.86
	1-2	45.2	1.5	0.86
	2-1	10.5	10.5	0.41
	2-2	12.0	4.5	0.30
CCl ₄	1-1	19.2	1.4	0.37
	1-2	24.4	0.7	0.47
	2-1	12.0	1.2	0.26
	2-2	9.7	0.5	0.19
C ₂ HCl ₃	1-1	ND	ND	ND
	1-2	ND	ND	ND
	2-1	ND	ND	ND
	2-2	ND	ND	ND

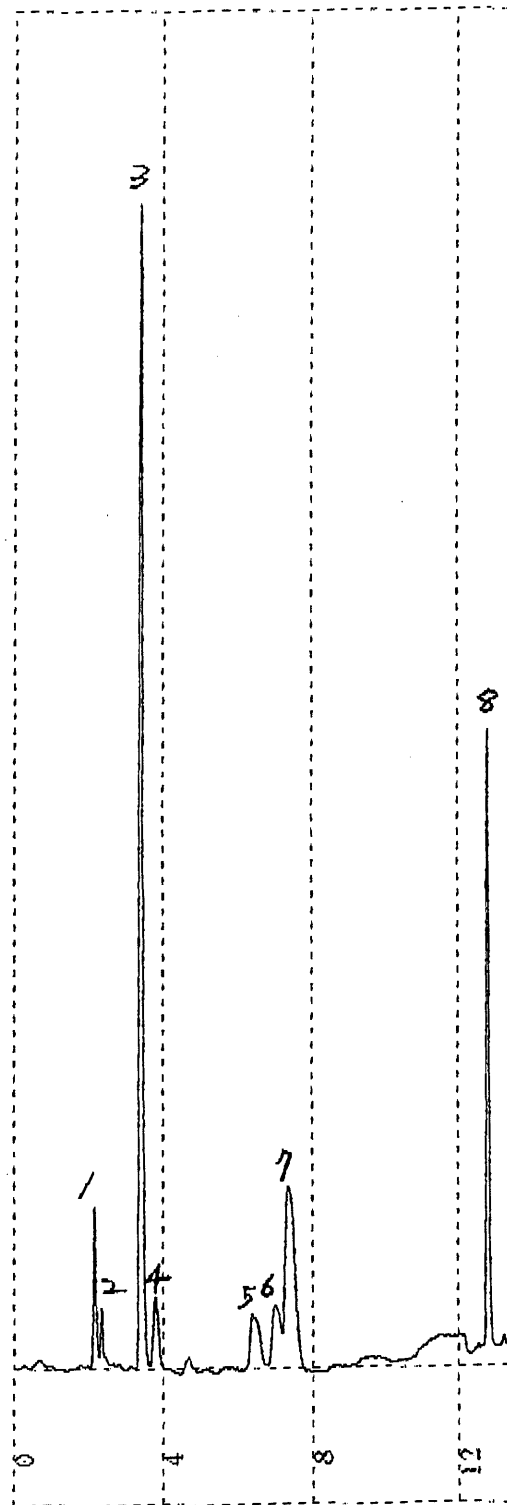


図1 大気試料のガスクロマトグラム
 1:air; 2:CCl₂F₂; 3:CCl₃F; 4:C₂Cl₃F₃;
 5:CHCl₃; 6:1,1,1-C₂H₃Cl₃; 7:CCl₄;
 8:C₂Cl₄;