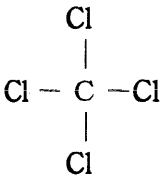
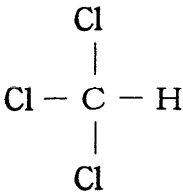


四塩化炭素 クロロホルム トリクロロエチレン
テトラクロロエチレン

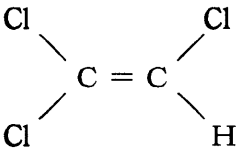
四塩化炭素
Carbon tetrachloride
[56-23-5]
CCl₄



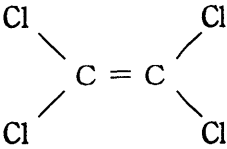
クロロホルム
Chloroform
[67-66-3]
CHCl₃



トリクロロエチレン
Trichloroethylene
[79-01-6]
CHClCCl₂



テトラクロロエチレン
Tetrachloroethylene
[127-17-4]
CCl₂CCl₂



物理化学的性状値

物質	分子量	融点 (℃)	沸点 (℃)	水溶解度	蒸気圧 (kPa)	比重 (g/ml)	用途
四塩化炭素	153.8	- 23	76	難溶	12.2	1.62	—
クロホルム	119.4	- 64	62	微溶	21.2	1.48	溶剤等
トリクロエチレン	131.4	- 73	87	難溶	7.8	1.46	溶剤、洗浄剤等
テトラクロエチレン	165.8	- 22	121	難溶	1.9	1.62	溶剤、洗浄剤等

分析法要旨

カーボンモレキュラーシーブを充填したガラス製捕集管に大気試料を除湿しながら通気して、大気汚染物質を吸着捕集後、吸着剤に捕集した物質を溶媒抽出してGC/MS-SIMで分析する。

分析法

【試料捕集法】

試料捕集管はシグマアルドリッチ社のORBO 91を用いる。脱水管は過塩素酸マグネシウム約10 gを図1に示すような内径15 mm、長さ60mm、両端を内径7mm程度にしぼったガラス管に充填し、両端を脱脂綿でおさえシリコンキャップをはめて使用時まで保存する。試料捕集管の前に脱水管を付け試料大気を0.1 ℓ/minの流速で、24時間通気して採取する。捕集後両端にキャップをはめて分析時まで冷蔵庫に保存する。

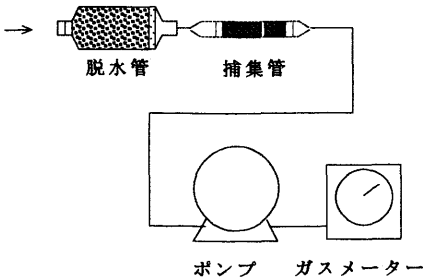


図1 試料採取装置

【試験溶液の調製】

トルエン d8を二硫化炭素に溶解して0.1mg/mlとしたものを内標準溶液とする。捕集管から前段後段別々に吸着剤を取り出し、それぞれ内容積1.3mlのバイアルに移し入れ、二硫化炭素1.0mlを加えて直ちにキャップを閉め、泡が出なくなるまでときどき振り混ぜたのち、内標準溶液を1 μ ℓ加えて1時間以上放置したものを試験溶液とする。未使用の捕集管を同様に処理したものを空試験溶液とする。

【標準溶液の調製】

各標準物質を二硫化炭素に溶解し、混合希釈してそれぞれが0.1mg/mlとなるようにしたものを標準原液とする。標準原液は数mlずつアンプルに封入しておく、長期間の保存が可能である。内容積1.3mlのバイアルに1.0mlの二硫化炭素を入れてキャップを閉め、標準原液0.5～10 μ lと内標準溶液1 μ lをマイクロシリンジで打ち込んで5段階以上の濃度の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。

【測定方法】

(1) 分析条件

使用機種	GC/MS HP 5989A
使用カラム	GLサイエンス AQUATIC 60m $\times$ 0.25mm $\times$ 1.0 μ m
カラム温度	40 $^{\circ}$ C(1min) $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C(5 $^{\circ}$ C/min)
注入口温度	200 $^{\circ}$ C
インターフェイス温度	220 $^{\circ}$ C
注入法	スプリット(1:20)
キャリアガス	He 20psi (28cm/sec) total 20ml/min
イオン源温度	200 $^{\circ}$ C
モニターイオン	四塩化炭素 119, 117
	クロロホルム 83, 85
	トリクロロエチレン 130, 95
	テトラクロロエチレン 166, 129
	トルエン d8 98

(2) 検量線

各標準物質の混合標準液2 μ lをGC/MSに注入して分析する。得られた各標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

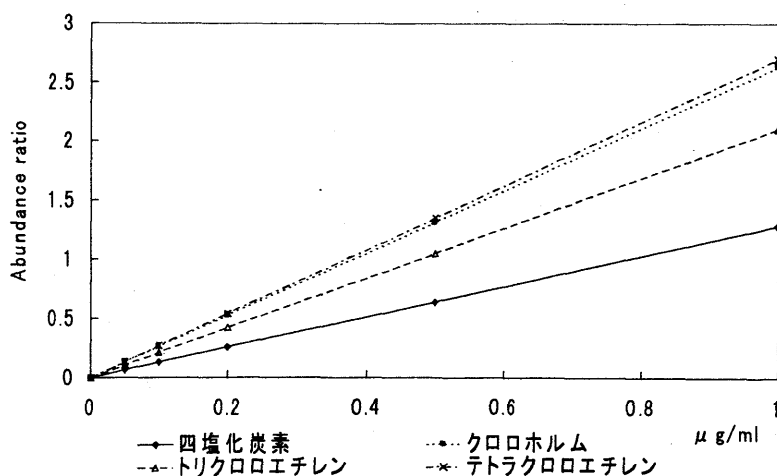


図2 検量線

(3) 定量

試験溶液2 μ lをGC/MSに注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

(4) 濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度(μ g/m³)は次式から算出する。

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

W : 検量線から求めた測定物質質量(ng)、後段からも検出された場合は前段との合計量。

W_b : 空試験溶液の測定物質質量(ng)

t : 試料採取時の平均気温(°C)

V : 大気採取量(ℓ)

P : 試料採取時の気圧(mmHg)

(5) 定量限界

大気採取量を144 ℓとした場合の定量限界を表1に示す。定量限界は検量線を作成した標準溶液の最低濃度の溶液を5回分析し、得られた応答の標準偏差の10倍の値を大気中濃度に換算して求めた。空試験溶液からは対象物質は検出されなかった。

表1 定量限界

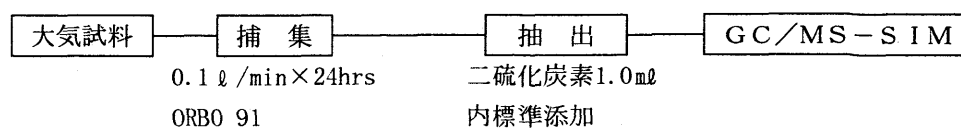
定量限界(μg/m ³)	
四塩化炭素	0.1
クロホルム	0.04
トリクロエチレン	0.08
テトラクロエチレン	0.04

試薬、器具

二硫化炭素	: (和光純薬製) 作業環境測定用
過塩素酸マグネシウム	: (和光純薬製) 元素分析用(20/48)
四塩化炭素	: (和光純薬製) 精密分析用
クロホルム	: (和光純薬製) 特級
トリクロロエチレン	: (和光純薬製) 特級
テトラクロロエチレン	: (和光純薬製) 特級
トルエン d8	: (アルドリッチ社製)
捕集管	: ORBO 91 (シグマアルドリッチ社製)
抽出用バイアル	: テフロンライナーセプタム付きスクリーキャップバイアル(1.3ml)

角軍言説

【分析法フローチャート】



【添加回収率実験結果】

標準物質を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を150~200 ℓ採取し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を表2に示す。なお対象物質はいずれも捕集管の前段部分に吸着されており、後段からは検出されなかった。

表2 添加回収率及び変動係数 (N=7)

	添加量(μg)	回収率(%)	変動係数(%)
四塩化炭素	1.63	98.2	3.2
クロホルム	1.49	95.1	7.5
トリクロロエチレン	1.47	101	2.1
テトラクロロエチレン	1.62	99.7	3.5

【試料の保存性】

標準物質を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を150～200ℓ採取し、両端にキャップをはめて冷蔵庫内に保存する。その定量値の差から回収率を求めて保存期間によって変動するかどうかを調べた結果を図3に示す。30日間放置後にも初日の定量値に対して91～105%の回収率で、保存性は良好であった。ただし、一部の検体で30日後のクロホルムの回収率が80%を下回るものがあつたのでなるべくはやく分析することが望ましい。

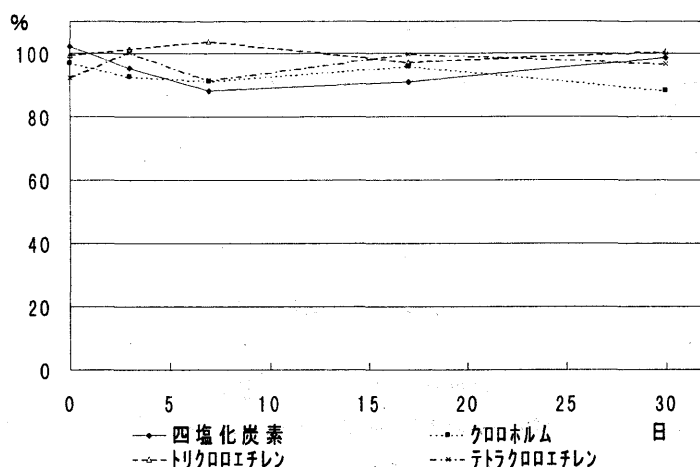


図3 試料保存性

【操作上の注意事項】

脱水管は多量の水分が入ると過塩素酸マグネシウムが溶けて詰まるおそれがあるので、試料採取時は捕集管とともにアルミ箔で覆うなどして雨を吸い込んだりしないようにする。

試験溶液、標準溶液は必ず同じサイズのバイアルに同じ量の溶媒を入れて作成する。対象物質は揮発性が高いため、バイアル中の気相部分にもある程度存在する。空間部分の容積が違えば溶液濃度も変化する。また試料の抽出後は分析値が確定するまで極力バイアルのキャップをはずさないようにする。

実験室内には高濃度の対象物質が存在する可能性がある。採取後の試料捕集管や抽出溶媒などへの汚染に十分注意する。抽出溶媒は必ず指定の規格またはそれ以上の純度のものを用いる。なるべく未開封の新品を用い、抽出前にブランクをチェックするとよい。また抽出溶媒や脱水剤の過塩素酸マグネシウム、採取後の捕集管を保存する場合、同じ室内や冷蔵庫内に標準物質の純品をおいてはならない。

地球の大気中四塩化炭素のバックグラウンド濃度は、現在約0.1ppb(0.6～0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)である。つまりとくに浄化されていない一般環境大気中の濃度が、0.1ppbを大きく下回することは理論上ありえない。四塩化炭素の検出濃度は、測定操作が適切に行われたかどうかの目安のひとつにすることができる。測定誤差を最大30%見込んでも、検出濃度がおよそ0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回った場合は測定手順をチェックして、必要に応じて再測定することが望ましい。要チェック項目は定量計算、標準溶液濃度、検量線の範囲と精度、流量計の校正、ポンプ等試料採取ラインの漏れ、脱水管に乾燥部分が残っているか、などである。

【環境大気の測定例】

本法を用いて神奈川県平塚市内の大気を測定した結果、四塩化炭素が0.76～0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、クロホルム

が $0.23 \sim 4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トリクロロエチレンが $2.9 \sim 7.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テトラクロロエチレンが $0.99 \sim 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。

【ECDによる分析】

MSのかわりにECDでの分析も可能である。その場合、抽出溶媒と標準液の調製にはトルエンを用いる。抽出時間は5～6時間とし、内標準物質はヘキサフルオロベンゼンとする。ヘキサフルオロベンゼンは試験溶液中の濃度が $0.2 \mu\text{g}/\text{ml}$ になるように添加する。

【その他】

本法で用いた捕集管は、対象物質にたいして数 m^3 以上の破過容量を持っている。

本法でベンゼン、トルエン等を同時分析することができる。

標準原液の調製では、各標準物質はマイクロシリンジを用いてはかりとり、比重から重量を計算すると簡単である。標準物質は天秤ではかり取り、溶液はメスフラスコ、メスピペットを用いて調製すべきだが、本法では標準物質、溶媒とも揮発性が高く正確な調製が難しいので便宜的にマイクロシリンジを利用している。マイクロシリンジはできる限り精度の高いものを使用する。

大気汚染防止法の溶媒抽出法による大気中VOCs測定法では、分析にDB-WAXなどの強極性カラムを用いているが、四塩化炭素を分析する場合には1,1,1-トリクロロエタンとの分離が不十分になり、またモニターイオンも重なるため定量が不正確になる恐れがある。

本法では60mのカラムを用いているが、四塩化炭素と1,1,1-トリクロロエタンの分離が十分であることが確認できれば短いカラムでも分析できる。

送付する場合、輸送中にキャップがはずれたり破損したりしないよう注意する。数日であれば常温でも差し支えなかった。

担 当 神奈川県環境科学センター

住 所 〒254-0072 平塚市中原下宿 842

連絡先 TEL 0463-24-3311 FAX 0463-24-3300

担当者 長谷川 敦子

【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

図4に標準物質のマススペクトル、図5にSIMクロマトグラムを示す。

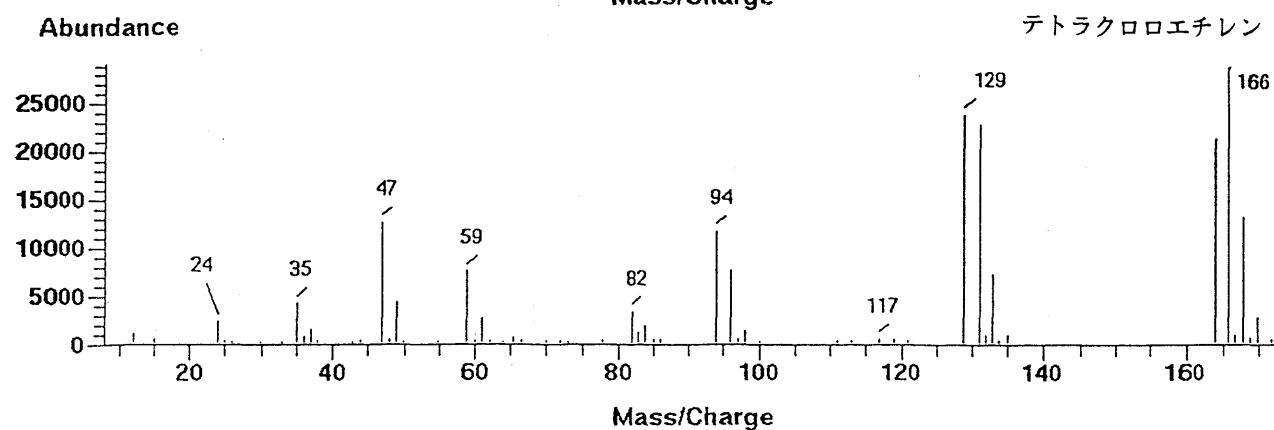
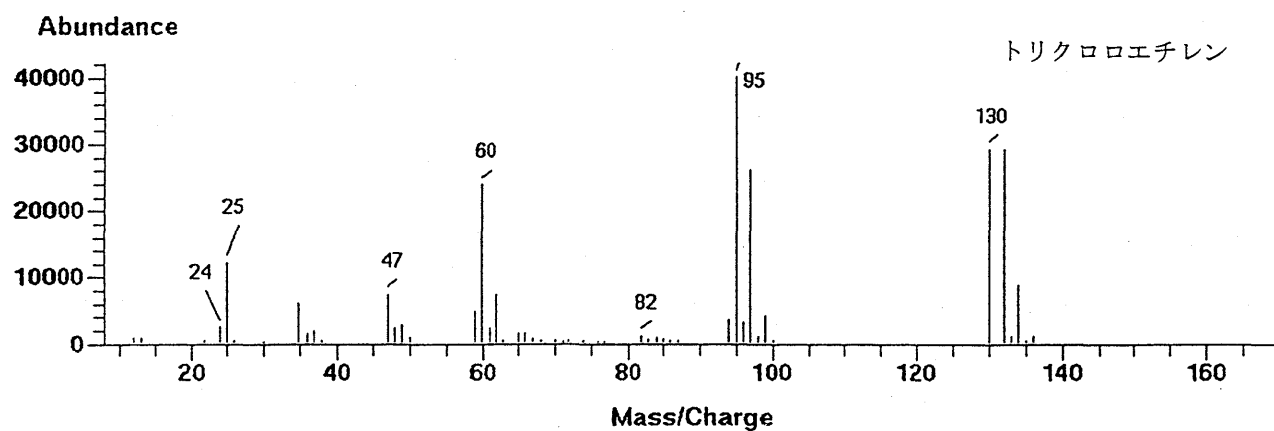
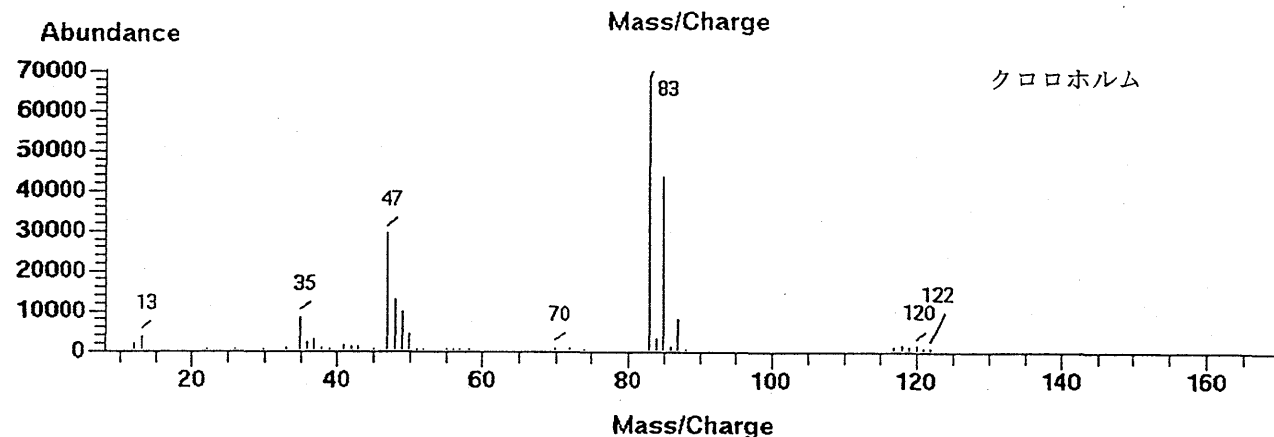
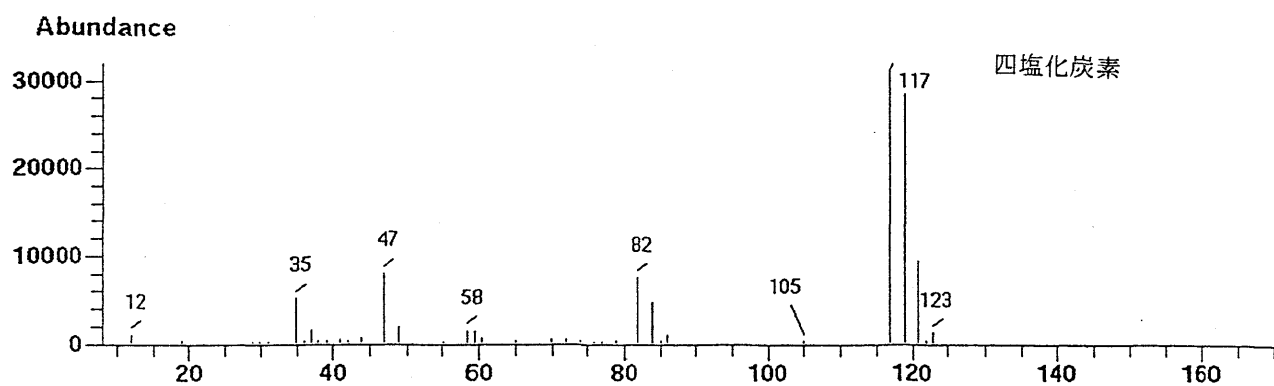


図4. マススペクトル

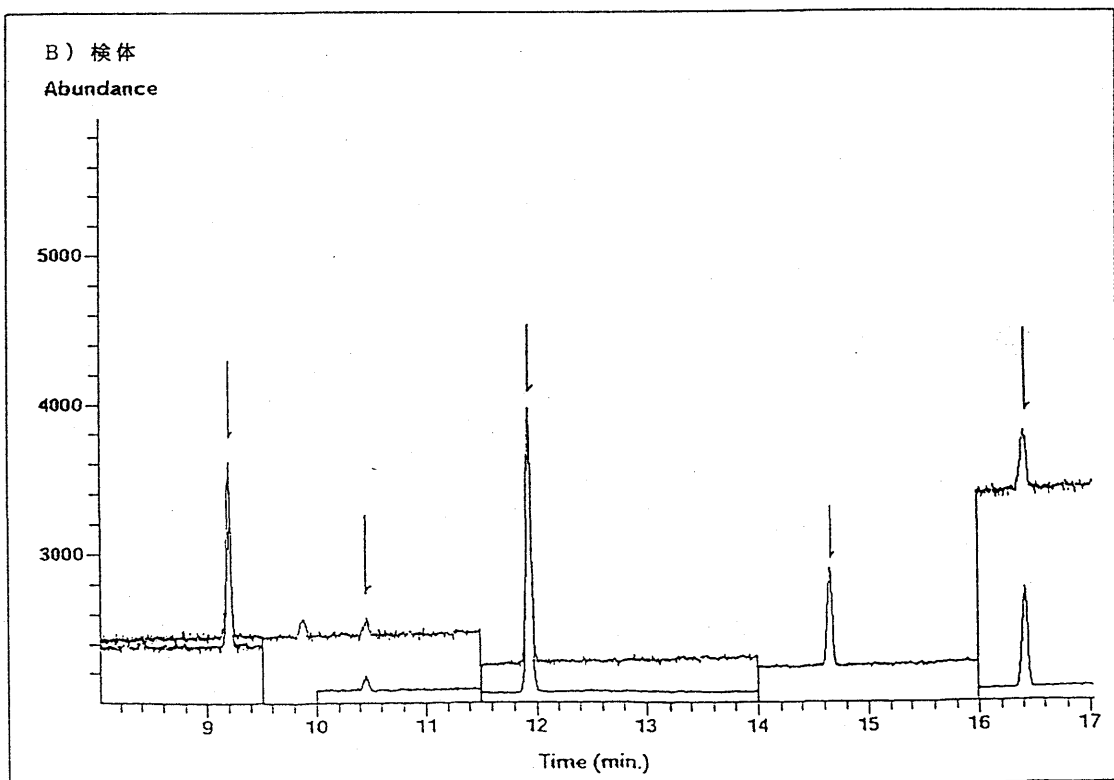
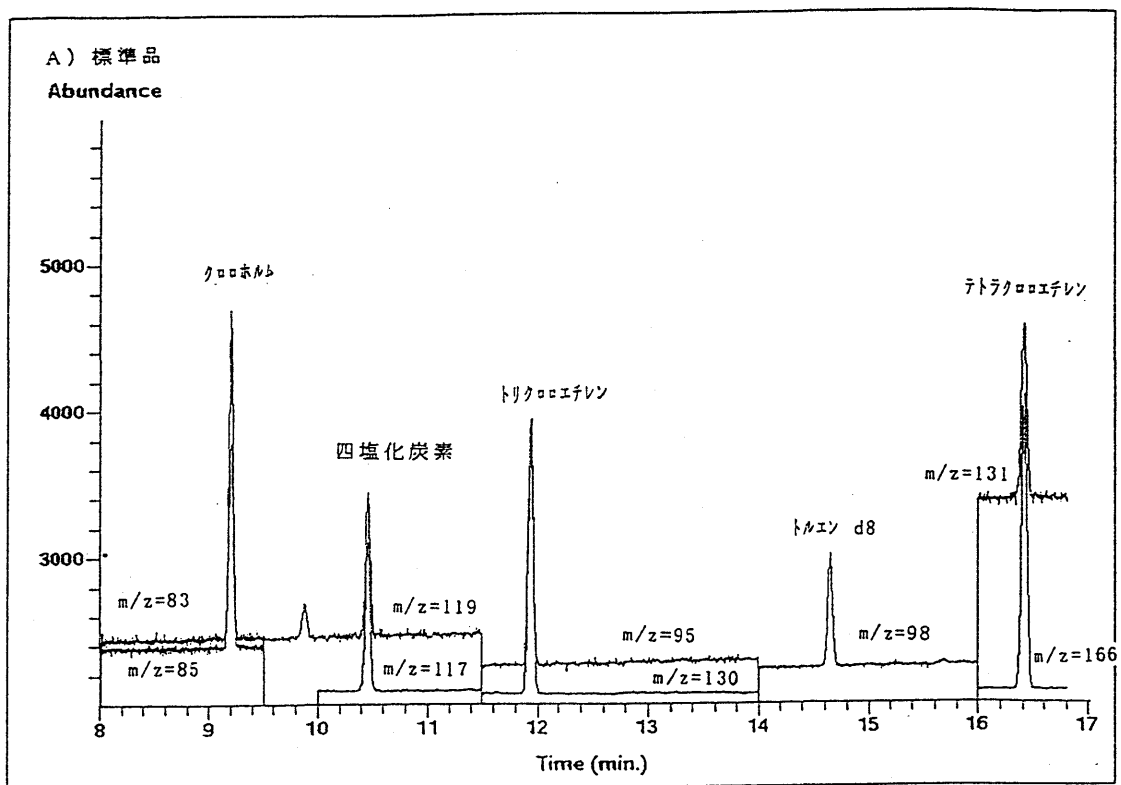


図5 SIMクロマトグラム

Determination of Carbon tetrachloride and Chloroform in ambient air by using adsorbent collection/solvent extraction and GC/MS

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of Carbon tetrachloride and Chloroform in ambient air. Sample air was dehumidified by magnesium perchlorate and supplied to adsorbent tube ORB091 (130+65mg carbosieve S-III) at a constant flow rate (0.1L/min) for 24 hrs. Carbon tetrachloride and Chloroform were adsorbed on inlet side portion of ORB091. After collection, samples were extracted with 1mL of carbon disulfide. The extract was added internal standard (toluene d8), and determined by GC/MS. Recoveries were 98.2, 95.1%, relative standard deviations were 3.2, 7.5%, quantification limits were 0.1, 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. This method could determine Trichloroethylene and tetrachloroethylene in ambient air.

