

Ⅲ. 指定化学物質等検討調査 環境残留性 大気分析法（キャニスター法）

指定化学物質等検討調査
環境残留性調査 大気分析法（キャニスター法）

神奈川県環境科学センター

(1) 四塩化炭素 Carbon tetrachloride [56-23-5] CCl ₄	(2) クロロホルム Chloroform [67-66-3] CHCl ₃	(3) 1,2-ジクロロエタン 1,2-Dichloroethane [107-16-2] CH ₂ ClCH ₂ Cl
(4) 1,2-ジクロロプロパン 1,2-Dichloropropane [78-18-5] CH ₂ ClCHClCH ₃	(5) トリクロロエチレン Trichloroethylene [79-01-6] CHClCCl ₂	(6) テトラクロロエチレン Tetrachloroethylene [127-17-4] CCl ₂ CCl ₂

物理化学的性状値

	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度	蒸気圧 (kPa)	比重 (g/ml)	用途
(1)	153.8	- 23	76	難溶	12.2	1.62	—
(2)	119.4	- 64	62	微溶	21.2	1.48	溶剤等
(3)	99.0	- 35	83	微溶	62	1.25	溶剤等
(4)	113.0	-100	96	微溶	39	1.16	溶剤等
(5)	131.4	- 73	87	難溶	7.8	1.46	溶剤、洗浄剤等
(6)	165.8	- 22	121	難溶	1.9	1.62	溶剤、洗浄剤等

分析法

分析法は平成11年度化学物質分析法開発調査報告書（その1）、p.173-180（1,4-ジオキサン）もしくはp.181-192（酢酸エステル）に従う。ただし標準試料は市販の標準ガスを適宜希釈して調製する。以下の検討条件は上記資料の1,4-ジオキサン分析と同様である。

【測定条件】

(1) 分析条件

GC/MS条件

使用機種	: GC/MS HP社製6890GC-5973MSD
使用カラム	: HP社製 HP-VOC 60m×0.32mm×1.8μm
カラム温度	: 40°C(4min)-10°C/min-250°C(5min)
インターフェイス温度	: 250°C
インジェクション温度	: 220°C
試料注入法	: パルスドスプリット 20psi(1.0min)
キャリアガス	: He 1.0ml/min(constant flow)
試料濃縮量	: 400ml
内標準添加量	: 1ppb×100ml トルエンd8を内標準物質とした内部検量線法で定量。
イオン源温度	: 230°C

モニターイオン	: 四塩化炭素	119, 117
	: クロロホルム	83, 85
	: 1,2-ジクロロエタン	62, 64
	: 1,2-ジクロロプロパン	63, 62
	: トリクロロエチレン	130, 132
	: テトラクロロエチレン	166, 164
	: トルエン d8	98

試料低温濃縮導入条件

試料濃縮導入装置

モジュール 1

: Entech社製 MODEL 7000
: トラップ管 ガラスビーズ
-150℃(トラップ速度 150ml/min)
20℃(脱着)

モジュール 2

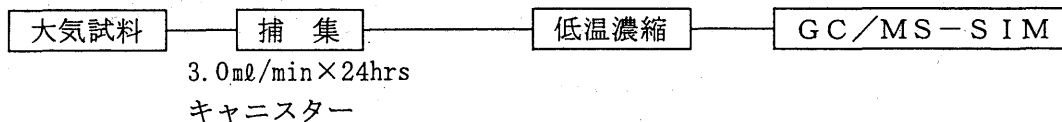
: トラップ管 Tenax TA
-10℃(トラップ速度 10ml/min)
180℃(脱着)

モジュール 3

: トラップ管 シリコステール管(内径0.53mm)
-180℃(トラップ速度 1.0ml/min)
60℃(インジェクション)

角 卒 言 説

【分析法フローチャート】



【検量線】

検量線を図 1 に示す。

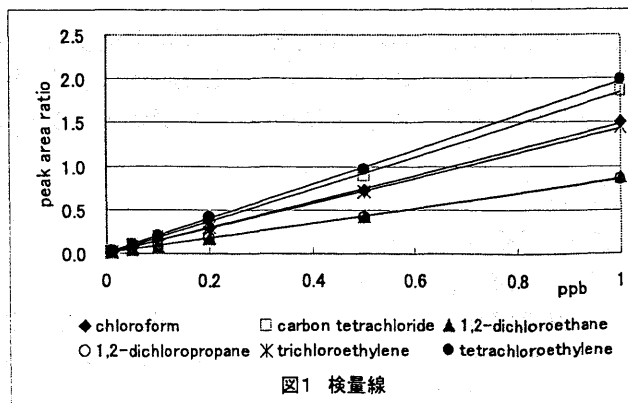


図1 検量線

【検出限界及び定量限界】

標準ガス及び高純度窒素を充填した空試験キャニスターをSIM法を用いて分析して算出した検出限界及び定量限界を表 1 に示す。検出限界値及び定量限界値は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境庁大気規制課: 1997年)に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標準ガス(0.01ppbv)と空試験用キャニスターをそれぞれ 5 回分析し、得られた定量値の標準偏差(s)のうち大きい方の 3 倍(3s)を検出限界値、10 倍(10s)を定量限界値とした。

【装置検出限界(IDL)】

0.01ppbv (0.05~0.07 μm^3)の標準ガスを 5 回測定し、装置検出限界を求めた結果を表 2 に示す。

表1 検出限界及び定量限界

	標準ガス		空試験		検出限界		定量限界	
	平均値 (ppt)	標準偏差 (ppt)	平均値 (ppt)	標準偏差 (ppt)	(ppt)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(ppt)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(1)	13.1	0.15	0.50	0.11	0.46	0.0023	1.5	0.008
(2)	12.6	0.22	—	—	0.65	0.0042	2.2	0.014
(3)	13.1	0.15	—	—	0.46	0.0019	1.5	0.006
(4)	12.9	0.30	—	—	0.89	0.0042	3.0	0.014
(5)	12.5	0.23	0.98	0.17	0.69	0.0038	2.3	0.013
(6)	12.2	0.22	0.80	0.13	0.65	0.0045	2.2	0.015

表2 装置検出限界 (IDL) : $t(5, 0.05) = 2.132$ 単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	繰り返し試験結果					平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)	IDL
	1	2	3	4	5				
(1)	0.070	0.066	0.064	0.066	0.066	0.065	0.0008	1.2	0.0016
(2)	0.086	0.081	0.079	0.083	0.079	0.080	0.0014	1.7	0.0030
(3)	0.056	0.054	0.054	0.055	0.054	0.054	0.0006	1.2	0.0013
(4)	0.063	0.061	0.059	0.061	0.062	0.060	0.0014	2.3	0.0030
(5)	0.075	0.069	0.067	0.070	0.069	0.069	0.0013	1.8	0.0027
(6)	0.090	0.086	0.083	0.084	0.084	0.084	0.0015	1.8	0.0032

【添加回収率実験結果】

標準ガスを添加したキャニスターと無添加のキャニスターに同日同地点で環境大気を採取し、29.4psi (絶対圧) まで加圧してその定量値の差から添加回収率を求めた結果を表3に示す。

表3 添加回収率

(N=5)

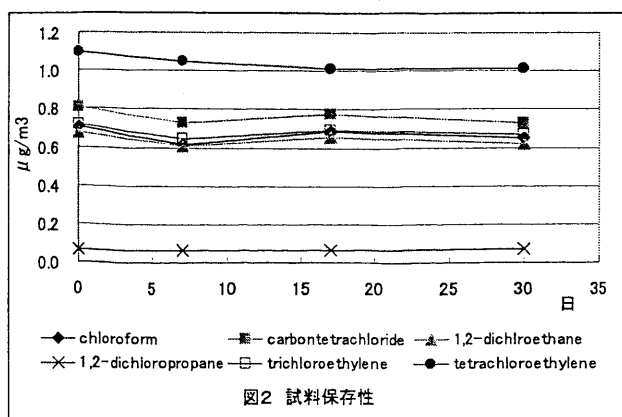
	大気濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
(1)	0.20	0.99	106	2.5
(2)	0.75	1.3	105	2.5
(3)	0.13	0.82	106	2.3
(4)	0.049	0.94	107	2.9
(5)	2.3	1.1	103	6.3
(6)	0.67	1.4	103	2.0

【試料の保存性】

試料採取したキャニスターを実験室内で保存し、数日毎に分析した結果を図2に示す。その結果30日間の定量値は初日の定量値に対して90~102%の回収率で、保存性は良好であった。

【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

図3に標準物質のマススペクトル、図4にSIMクロマトグラムを示す。



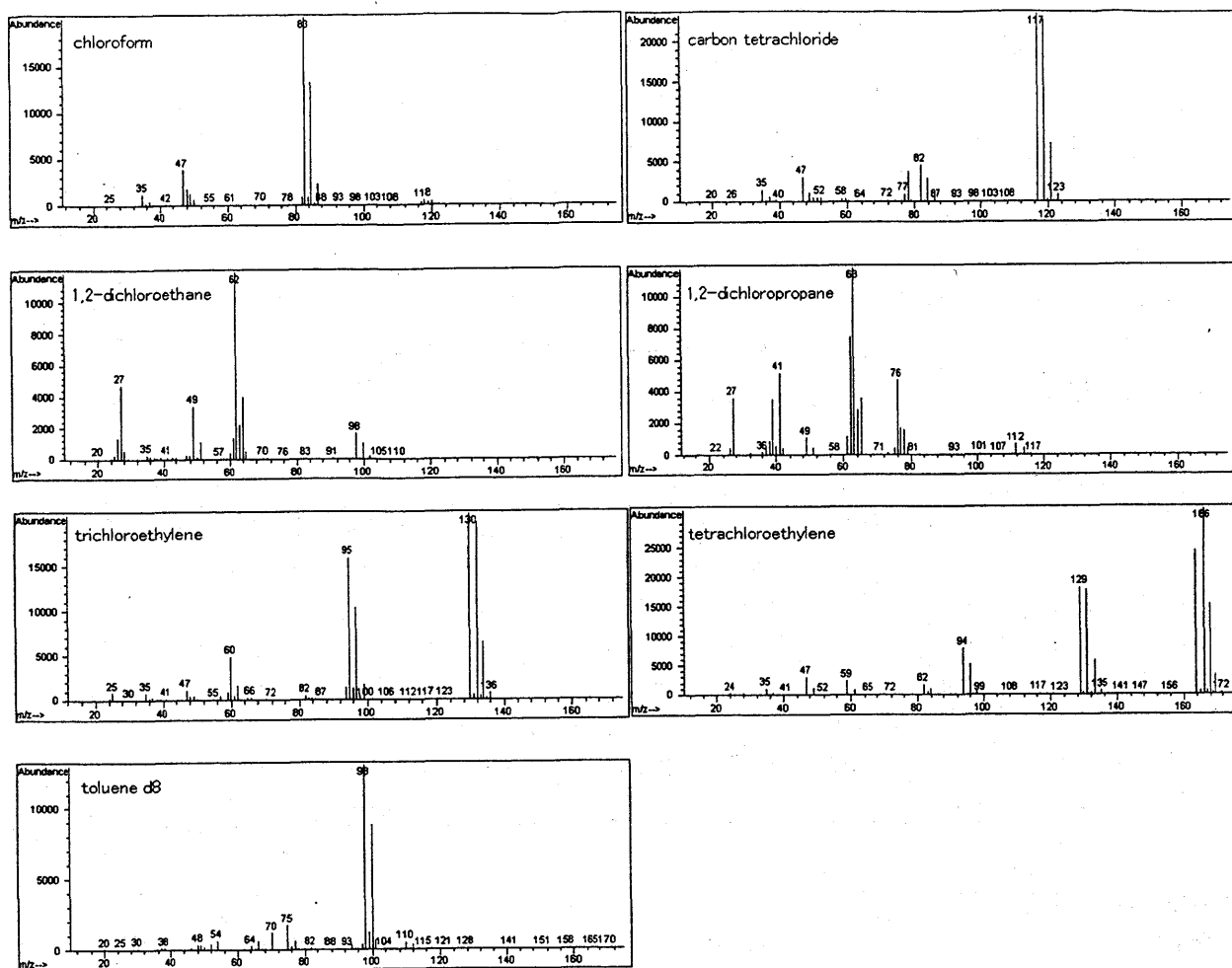


図3 標準物質のマスペクトル

【分析上特に留意すべき事項】

測定条件に示されたHP-VOC、AQUATIC以外にもHP-1など無極性のカラムも使用することができる。ただし、DB-624、HP-624などmethod624系のカラムは1,2-ジクロロエタンとベンゼンの分離が不十分であることが多い。通常ベンゼン濃度は1,2-ジクロロエタンよりはるかに高いことが多く、ベンゼンに由来する $m/z=62$ が1,2-ジクロロエタンの定量を妨害する。ベンゼン濃度が1,2-ジクロロエタンの数倍以上になる試料の分析にmethod624系のカラムを用いることは適当ではない。

【分析用試料送付方法】

試料採取したキャニスターは段ボール箱に詰めて送付する。

担当者 長谷川 敦子

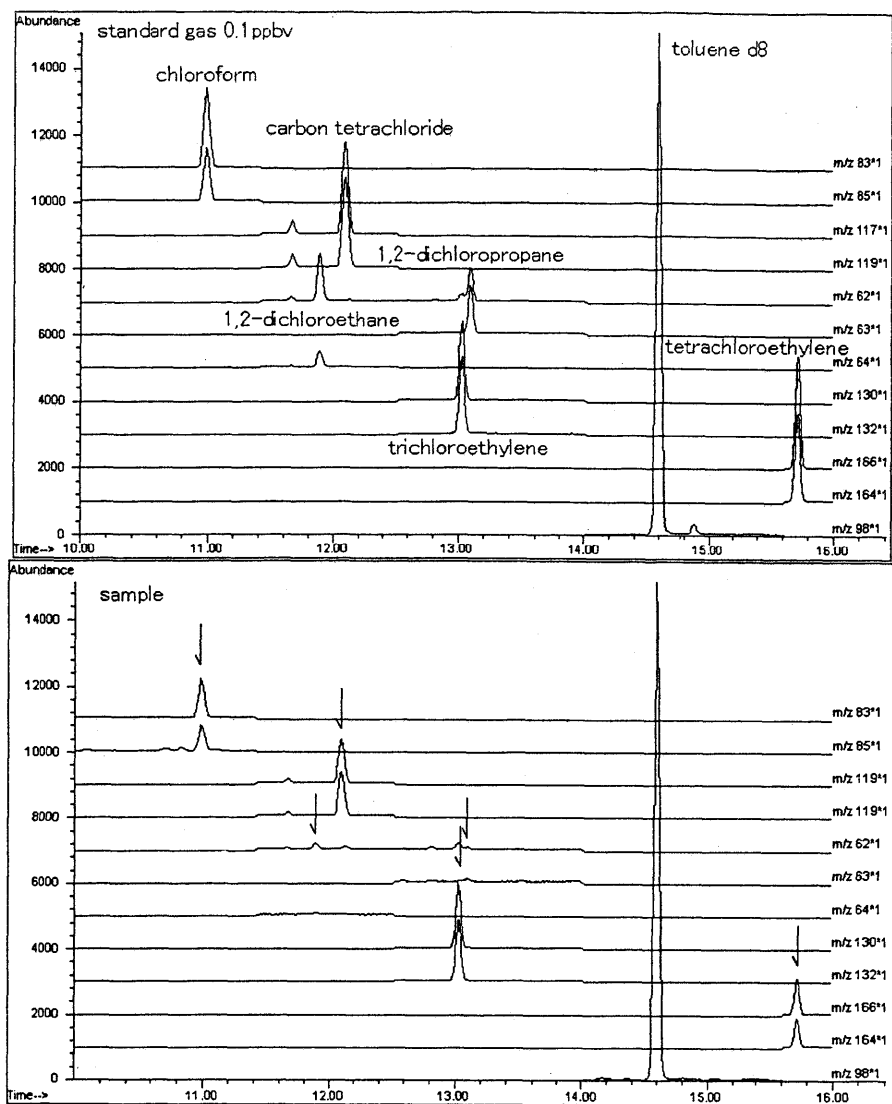


図4 標準試料（上）と環境試料（下）のSIMクロマトグラム