

ジブロモテトラフルオロエタン

Dibromotetrafluoroethane

別名：ハロン 2402、(以下 Halon2402 と記す)

テトラクロロジフルオロエタン

Difluorotetrachloroethane

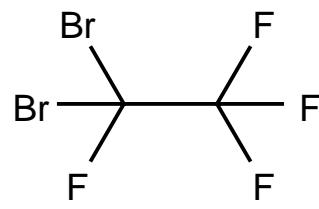
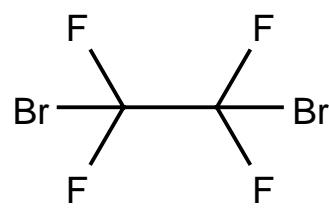
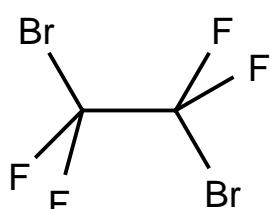
別名：CFC-112

ブロモクロロジフルオロメタン

Bromochlorodifluoromethane

別名：ハロン 1211、(以下 Halon1211 と記す)

【対象物質の構造】



1,2-Dibromotetrafluoroethane

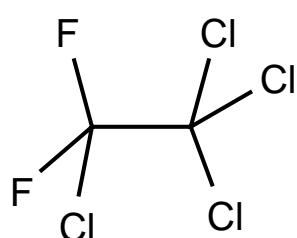
CAS 番号 : 124-73-2

1,1-Dibromotetrafluoroethane

CAS 番号 : 25497-30-7

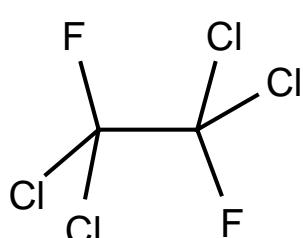
CAS 番号 : 27336-23-8

分子式 : $C_2F_4Br_2$



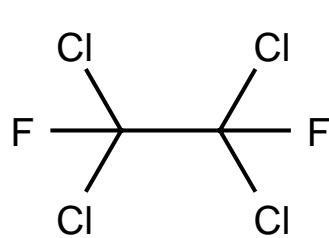
2,2-Difluorotetrachloroethane

CAS : 番号 76-11-9



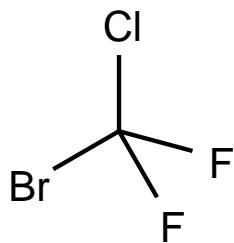
1,2-Difluorotetrachloroethane

CAS 番号 : 76-12-0



CAS : 番号 28605-74-5

分子式 : $C_2F_2Cl_4$



Bromochlorodifluoromethane

CAS 番号 : 353-59-3

分子式 : CF₂ClBr

【物理化学的性状】

	分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (kPa)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
Halon2402	259.8	47.3	不明	3.0	2.96 (計算値)
CFC-112	203.8	91.5~92.8	5.3 (20°C)	100 (25°C)	3.41 (計算値)
Halon1211	165.4	-3.7	276 (25°C)	不溶	1.91 (計算値)

* 化学物質データベース (国立環境研究所) <http://w-chemdb.nies.go.jp/>

【毒性、用途】

Halon2402

毒性情報 : 不明

用途 : 消火剤

CFC-112

毒性情報 : ラット 経気道 4 時間 LC_{Lo} 15000ppm

(1,2-Difluorotetrachloroethane、CAS No.76-12-0 としての情報)

マウス 経口 LD₅₀ 800 mg/kg

(1,2-Difluorotetrachloroethane、CAS No.76-12-0 としての情報)

マウス 経気道 2 時間 LC₅₀ 123 g/m³

(1,2-Difluorotetrachloroethane、CAS No.76-12-0 としての情報)

ラット 経気道 30 分 LC_{Lo} 20000 ppm

(2,2-Difluorotetrachloroethane、CAS No.76-11-9 としての情報)

ラット 経口 LD₅₀ 8000 mg/kg

(2,2-Difluorotetrachloroethane、CAS No.76-11-9 としての情報)

用途 : 電子工業材料 (半導体)、溶剤、洗浄剤、噴射剤、冷媒、エッチングガス

Halon1211

毒性情報 : ラット 経気道 15 分 LC₅₀ 20pph

モルモット 経気道 2 時間 LC_{Lo} 30pph

ラット 経気道 15 分 LC_{Lo} 32pph

用途 : 溶剤、洗浄剤 冷媒

*毒性 : 神奈川県環境科学センター環境情報部 <http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/hyouji.asp>

(pph : part per hundred の略)

*用途 : <http://www.ecochemi.jp/PRTR2007/toxi/00000-162-006.pdf>

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

内面を不活性化処理したステンレス製試料採取容器（キャニスター）で大気試料を捕集する。熱脱着装置に大気試料を1 L導入し、液体窒素を用いて冷却濃縮し、高分解能型GC/MS-SIMにて分析を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

Halon2402

: 東京化成工業社製
(1,2-ジブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン以外の異性体については、入手できなかつた。)

CFC-112

: GL サイエンス社製（旧社名：ガスクロ工業）
(異性体の種類についての情報がなく、1,1-、1,2-のいずれか、或いは、異性体混合物か判別不能)

Halon1211

: 製造元 韓国 DBK(株)
発売元 富士パックス販売(株)
商品名 パワーパンチ 119

トルエン- d_8

: Aldrich 社製

高純度空気

: 岩谷産業 ZERO-A

過塩素酸マグネシウム

: 関東化学製 化学用

アスカライト

: 和光純薬工業社製 8-20 メッシュ

【器具・装置】

1 L 真空瓶

: GL サイエンス社製

ガスタイトサンプルロック

: GL サイエンス社製

シリンジ 100 μ L 及び 250 μ L

: GL サイエンス社製

保温チューブ

: IBS MB-21

メタルベローズポンプ

: 品川精器 DC-1 (注 1)

積算流量計

: MQV9200 (株式会社 山武)

マスフローコントローラー

: GL サイエンス

キャニスター S-CAN 15L

: GL サイエンス

キャニスター加圧ユニット

: GL サイエンス

加熱脱着装置

: JHS-100 (日本分析工業)

GC : HP6890 シリーズ (Hewlett Packard)
MS : AutoSpecUltima (マイクロマス)

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従う。採取後は速やかに分析を行う。

【キャニスターの洗浄方法】

キャニスターを100°C程度に加熱しながら減圧及び高純度窒素による加圧を8回以上繰り返す。減圧状態でバルブを閉め、室温に戻す。

【試料捕集方法、試料の前処理、及び試料の調製】

試料15Lをキャニスターにメタルベローズポンプを用いて採取する。その際、インピンジャーを2連でつなぎ、前段に過塩素酸マグネシウム(脱水剤)300g、後段にアスカライト(脱炭酸ガス剤)300gを充填する。最終的にキャニスター内を加圧状態にする必要があるため、試料で容器を加圧し、内部圧力を約200kPa(0.2MPa)に調製する。

キャニスターと濃縮導入装置を保温チューブで接続し、装置内へ大気を1L通気し、目的成分を低温濃縮して測定する(注2、注3)。

その後ヘリウムで装置内を1分間ページし、空気を除去する。ページの際に1次吸着管取り付け上部にあるセプタムより、内標準ガス(濃度500ng/L)を100μL(50.0pg)ほどガスタイトサンプルロックシリンジを用いて添加する。

【試料の保存】

捕集した容器は密栓し、常温で保存する。

【空試験試料の調製】

液体窒素で冷却したトラップ(TENAXを充填)に通した高純度空気をキャニスターに入れ、空試験試料とする。

【標準液の調製】

〔内標準ガス(トルエン-d₈)〕

マイクロシリンジを用いて標準物質を取り、真空状態にした1L真空瓶のセプタムから20.0mg注入する。なお、この化合物は常温で液体である(注4)。一方の口に高純度空気を充満した10Lテトラーバッグをとりつけ、真空瓶のバルブをゆっくりと開け、内部に空気を充填する。これを内標準ガス1(濃度20.0mg/L)

とする。

次に別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 5 mL 抜いた状態にしておき、上記の内標準ガス 1 をガスサイトシリンジを用いて 5 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを内標準ガス 2 (濃度 100 $\mu\text{g}/\text{L}$) とする。

同様に、別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 5 mL 抜いた状態にしておき、上記の内標準ガス 2 をガスサイトシリンジを用いて 5 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを内標準ガス 3 (濃度 500 ng/L) とする。

調製に用いる全ての真空瓶には、攪拌用のガラスビーズを予め 5 粒入れておく。

[標準ガス]

Halon2402

マイクロシリンジを用いて標準物質を採取し、真空状態にした 1 L 真空瓶のセプタムから 20.0 mg 注入する。なお、この化合物は常温で液体である（注 4）。一方の口に高純度空気を充満した 10 L テドラーーバッグをとりつけ、真空瓶のバルブをゆっくりと開け、内部に空気を充填する。これを標準ガス 1 (濃度 20.0 mg/L) とする。

次に別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 1 をガスサイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 2 (濃度 200 $\mu\text{g}/\text{L}$) とする。

同様に、別の 1L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 2 をガスサイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 3 (濃度 2000 ng/L) とする。

同様に、別の 1L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 3 をガスサイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 4 (濃度 20.0 ng/L) とする。

調製に用いる全ての真空瓶には、攪拌用のガラスビーズを予め 5 粒入れておく。

CFC-112

標準物質の入った容器とマイクロシリンジをオープン内で 60°C に暖め、そのマイクロシリンジを用いて標準物質を採取し、真空状態にした 1 L 真空瓶のセプタムから 20.0 mg 注入する。なお、この化合物は常温で固体であるが、60°C に暖めることで液体となる（注 4）。一方の口に高純度空気を充満した 10 L テドラーーバッグをとりつけ、真空瓶のバルブをゆっくりと開け、内部に空気を充填する。これを標準ガス 1 (濃度 20.0 mg/L) とする。

次に別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 1 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 2 (濃度 200 $\mu\text{g}/\text{L}$) とする。

同様に、別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 2 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 3 (濃度 2000 ng/L) とする。

同様に、別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 3 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 4 (濃度 20.0 ng/L) とする。

調製に用いる全ての真空瓶には、攪拌用のガラスビーズを予め 5 粒入れておく。

Halon1211

この化合物は常温で気体であり、スプレー缶に入った状態なので、スプレー缶取り出し口にシリンジ採取コネクターを取り付け、ガストイトシリンジを用いて標準ガスをゆっくりと 3 mL 採取する。その標準ガスを、高純度空気で満たした状態から中の空気を 3 mL を抜いた状態の 1 L 真空瓶へ、セプタムを通じて注入する。これを標準ガス 1 (調整時の室温が 25°C で濃度が 20.25 mg/L) とする。

次に別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 1 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 2 (25°C で 202.5 $\mu\text{g}/\text{L}$) とする。

同様に、別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 2 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 3 (25°C で 2.025 $\mu\text{g}/\text{L}$) とする。

同様に、別の 1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 10 mL 抜いた状態にしておき、上記の標準ガス 3 をガストイトシリンジを用いて 10 mL 抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス 4 (25°C で 20.25 ng/L) とする。

調製に用いる全ての真空瓶には、攪拌用のガラスビーズを予め 5 粒入れておく。

3 種混合標準ガス調製方法

1 L 真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を 30 mL を抜いた状態にしておき、上記の各標準ガス 1 をガストイトシリンジを用いて各 10 mL

ずつ抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを混合標準ガス2とする。

同様に、別の1L真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を10mL抜いた状態にしておき、上記の標準ガス2をガスサイトシリンジを用いて10mL抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス3とする。

同様に、別の1L真空瓶を用意し、高純度空気で満たした状態から中の空気を10mL抜いた状態にしておき、上記の標準ガス3をガスサイトシリンジを用いて10mL抜き取り、用意した真空瓶に注入したガスを標準ガス4とする。

調製に用いる全ての真空瓶には、攪拌用のガラスビーズを予め5粒入れておく。

【測定】

【分析条件】

分析に用いたキューリーポイントパイロライザー加熱脱着装置の模式図を図1に示す。分析条件は以下のとおりである。

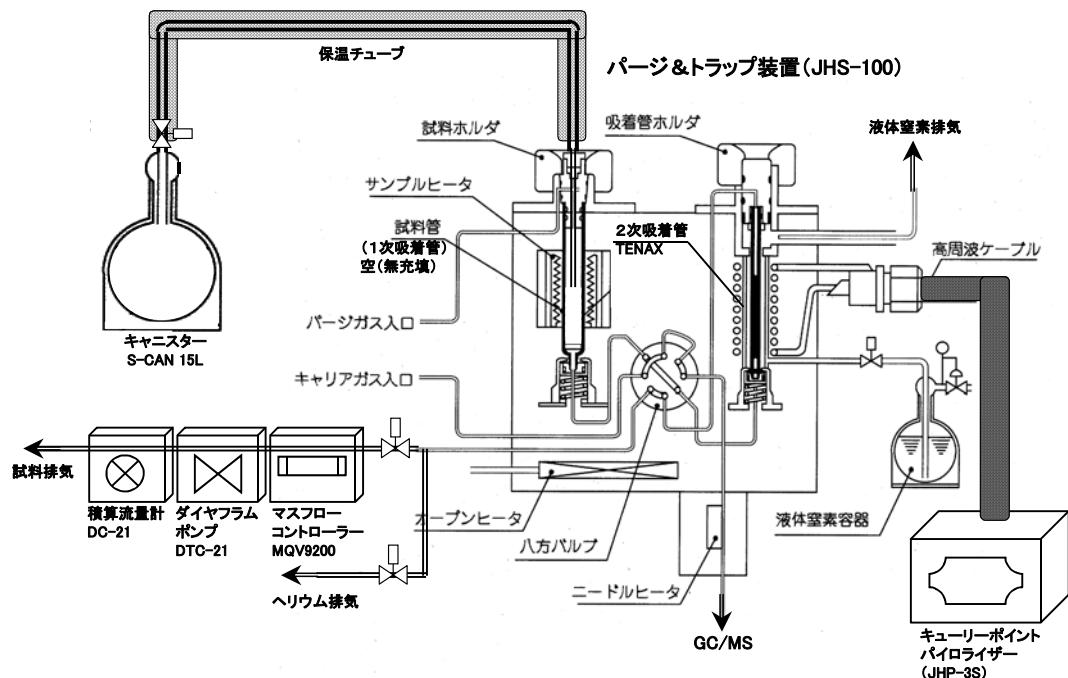


図1 加熱脱着装置を利用した低温濃縮装置模式図

加熱脱着装置分析条件

加熱脱着装置	: JHS-100 (日本分析工業)
キューリーポイント パイロライザー	: JHP-3S (日本分析工業)
1 次トラップ管加熱温度	: 300°C (300°Cで分析を行ったが、吸着の心配が少ないため、必ずしも 300°Cまで加熱する必要はない)
1 次トラップ管媒体	: 無充填
吸引大気量	: 1.0 L (流量 0.1 L/min × 10 min)
ヘリウムページ流量	: 50 mL/分
ページ時間	: 1 min
2 次トラップ管媒体	: TENAX TA、0.3 g
2 次トラップ管冷却温度	: -40°C
2 次トラップ管再加熱温度	: 280°C

GC 分析条件

装置	: HP6890 シリーズ (Hewlett Packard)
昇温条件	: 40°C (5 min) → 30°C/min → 250°C (1 min)
注入口温度	: 250°C
注入方法	: スプリット/スプリットレス方式
キャリヤーガス	: ヘリウム 2.0 mL/min
GC カラム	: CP-PoraBOND Q ポーラスボリマー結合相 25 m × 0.32 mm × 5 μm (VARIAN 社)

MS 分析条件

装置	: AutoSpecUltima (マイクロマス社)
測定方法	: SIM 法
測定時の分解能	: 6000 (ただし、大気中の夾雜成分との分離が可能であれば、必ずしも 6000 まで必要はない)
イオン加速電圧	: 8 kV
イオン化方法	: EI 法
電子加速電圧	: 35 eV
電流	: 450 μA
イオン源温度	: 280°C
モニターイオン	
Halon2402	: m/z 180.9099 (定量)、128.9151 (確認)
CFC-112	: m/z 100.9361 (定量)、168.9004 (確認)
Halon1211	: m/z 128.9151 (定量)、86.9627 (確認)
トルエン- d_8	: m/z 100.1128 (定量)、98.0987 (確認)

〔検量線〕

使用する GC/MS の検出下限値付近と予想される濃度レベルを含む、5 段階以上の検量線作成用気体 15 L を調製する。減圧状態の容器上部にセプタム付注入入口を取り付け、標準ガスを注入する。注入量は、容器を窒素で加圧し内部圧力を 200 kPa (0.2 MPa) に調製することを考慮し、検量線の濃度範囲が 0~150 ng/m³ となる量にする。

1 L を加熱脱着装置に導入し、低温濃縮後、GC/MS で測定する。一定量 (50 pg) 入れた内標準物質とのピーク面積比を求める。なお、内標準ガスは、図 1 の試料ホルダ上部から 100 μL (50 pg) 注入する。この面積比を検量線用気体の濃度比に對してプロット (面積比を縦軸、濃度比を横軸)、検量線を作成する。

〔定量〕

大気試料 1 L を装置に注入し、内標準物質とのピーク面積比より大気試料中 Halon2402、CFC-112、Halon1211 濃度を測定する。

〔濃度の算出〕

測定対象化合物の大気試料中濃度 C (ng/m³) は、次式から算出する。

$$C = (C_a - C_b)$$

C_a : 検量線から求めた採取試料キャニスター中の対象物質濃度 (ng/m³)

C_b : 空試験用キャニスター中の対象物質濃度 (ng/m³)

なお、C_a および C_b は以下のように求める。

$$C_a \text{ および } C_b = \frac{A}{v \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

A : 濃縮した試料中の各対象物質の重量 (ng)

v : 装置へ導入した試料量 (m³)

t : 試料分析時における温度 (°C)

P : 試料分析時における大気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析法の IDL を以下の表 1 に示す (注 5)。

表 1 IDL の算出結果 (参考値 (注 6))

物質	IDL (pg)	試料量 (L)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
Halon2402	1.1	1	1.1
CFC-112	0.81	1	0.81
Halon1211	1.1	1	1.1

〔測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)〕

本分析法の MDL 及び MQL を以下の表 2 に示す (注 7)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質	試料量 (L)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
Halon2402	1	2.5	6.3
CFC-112	1	2.0	5.2
Halon1211	1	2.9	7.6

注　解

(注 1)

マスフローコントローラー MQV9200 には積算流量計の機能が備わっており、更に設定した積算流量値 (1 L) になった時点でバルブが閉じる仕組みになっていることから、積算流量計 (品川精器 DC-1) を必ずしも設置する必要はない。

(注 2)

本分析法の開発では、15 L のキャニスターを用いたが、大気試料の必要試料量が 1 L であるため、容量が 6 L のキャニスターにおいても、容器内が十分に加圧状態であれば同様に用いることが可能である。

(注 3)

容量が 15 L のキャニスターにおいて、容器内が十分に陰圧状態であればダイヤフラムポンプによる吸引の必要はないが、内圧が約 23 psi (1 atm + 8 psi) を下回るとそれ自身の圧力では 100 mL/分で流すことはできず、ポンプによる吸引を必要とした。また、陰圧以下ではポンプによる吸引でも 100 mL/分で流すことは

できず、事実上、試料の採取は加圧採取方式となる。試料そのもので加圧しなくとも、ポンベ空気で加圧が可能であるが、後述する通りポンベ空気からも微量の対象物質が検出されたため、その際はブランク値を考慮する必要がある。

(注 4)

注入した標準物質は瞬時にガス化する。この際、予め標準物質を採取したシリンジの重量を測定しておき、注入後のシリンジの重量差から注入した重量を求める。その理由として、真空瓶内が真空になっていることより、ニードル部分に含まれる標準物質まで真空瓶内に入ることから、マイクロシリンジの目盛りから重量を推定できないからである。また、このとき、シリンジニードル内に残らないようピストンを引いて、残量を確認する。

(注 5)

IDL の算出方法は「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に従って、表 3 のとおりに算出した。方法としては、ヘリウムで加熱脱着装置内をページしている際に、1 次吸着管取り付け上部にあるセプタムより、標準ガスと内標準ガスをガスサイトサンプルロックシリンジを用いて添加し、液体窒素で冷却した 2 次吸着管にトラップさせ、その後加熱脱離し測定した。

表 3 IDL の算出結果 1 (標準ガス)

物質名	Halon2402	CFC-112	Halon1211
試料量 (L)	1	1	1
最終気体量 (L)	1	1	1
注入濃度 (pg/L)	2.30	1.86	1.99
装置注入量 (L)	1	1	1
結果 1 (pg/L)	3.79	2.41	2.15
結果 2 (pg/L)	3.14	2.33	2.20
結果 3 (pg/L)	3.64	2.08	1.75
結果 4 (pg/L)	3.45	1.98	1.97
結果 5 (pg/L)	3.90	2.33	2.23
結果 6 (pg/L)	3.61	1.87	2.09
結果 7 (pg/L)	4.00	2.28	2.28
平均値 (pg/L)	3.647	2.181	2.096
標準偏差値	0.290	0.207	0.181
IDL (pg)*	1.13	0.806	0.705
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	1.13	0.806	0.705
S/N	9	9	11
CV (%)	7.95	9.51	8.65

* IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

(注 6)

なお、表 3 の注入濃度 (約 2 pg/L) は、本来検量線の最低濃度としても採用していたが、そうした場合の Halon2402 の定量結果が注入濃度の 6 割弱となった。約 2 pg/L 程度の濃度レベルにおいて、本装置の定量性は乏しいと考えられたため、Halon2402 を含む 3 種類のフロン化合物全てにおいて検量線の最低濃度 (約 2 pg/L) を除いた検量線を再作製し、再定量を行った結果を表 3 とした (後述する表 4、5 についても、同様に行った)。

この操作により得られた IDL (MDL、MQL) は、検量線より低い濃度 (約 2 pg/L) で算出した結果であるため信頼性に乏しく、それぞれ参考値とする。

また、操作ブランク（高純度空気）を充填したキャニスターから微量に対象化合物が検出されるため、既述の手引きに従い、操作ブランクでの IDL を表 4 のとおりに算出した。

表 4 IDL の算出結果 2（操作ブランク）

物質名	Halon2402	CFC-112	Halon1211
試料量 (L)	1	1	1
最終気体量 (L)	1	1	1
注入濃度 (pg/L)	—	—	—
装置注入量 (L)	1	1	1
結果 1 (pg/L)	-0.881	0.407	0.242
結果 2 (pg/L)	-1.245	0.585	0.286
結果 3 (pg/L)	-1.246	0.785	0.417
結果 4 (pg/L)	-1.273	0.801	0.125
結果 5 (pg/L)	-0.831	0.715	0.777
結果 6 (pg/L)	-0.608	0.684	0.798
結果 7 (pg/L)	-0.787	0.922	0.756
平均値 (pg/L)	-0.9814	0.7001	0.4859
標準偏差値	0.269	0.167	0.286
IDL (pg)*	1.05	0.647	1.11
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	1.05	0.647	1.11
S/N	7	6	10
CV (%)	-27.4	23.8	58.8

* IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

計算の結果、Halon2402 の操作ブランクの定量値がマイナスになり、定量範囲外であった。また、他の化合物も定量範囲を下回っており、得られた IDL は信頼性に乏しく、それぞれ参考値とする。

IDL は、これら標準ガスと操作ブランクの両方から求め、高い方の値を IDL とした。その結果、Halon2402 と CFC-112 は標準ガスの値、Halon1211 は操作ブランクの値を採用した。

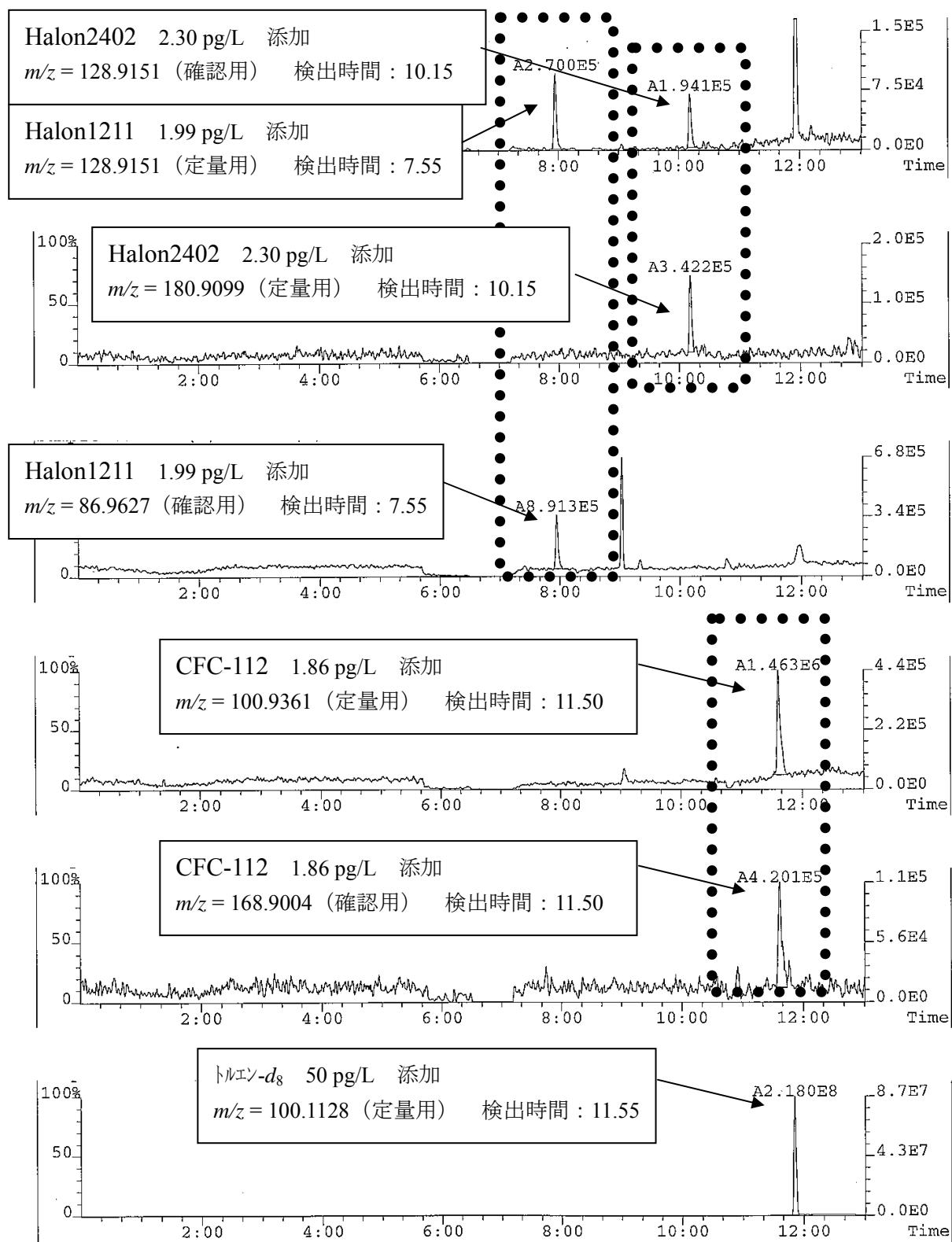


図2 IDL測定のクロマトグラム（標準ガス：結果1）

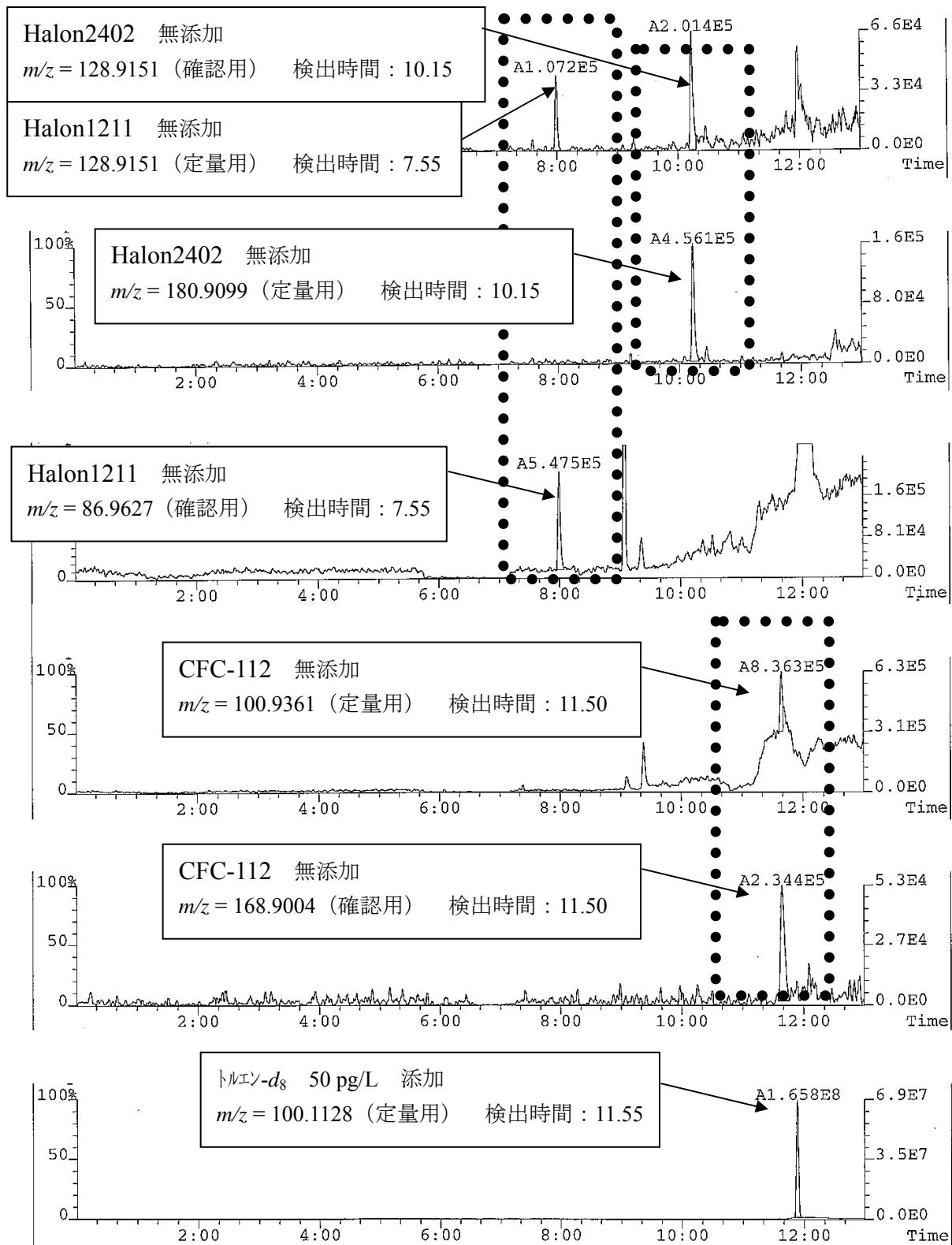


図 3 IDL 測定のクロマトグラム (操作ブランク (高純度空気) : 結果 2)

(注 7)

MDL 及び MQL の算出方法は「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に従って、表 5 のとおりに算出した。

なお、標準物質無添加大気試料から IDL の 5 倍を上回る対象物質が検出されたため、MDL、MQL を求める試料として、高純度空気を用いた。高純度空気からも微量の対象物質が検出されたが、その濃度は IDL と同程度であったため、IDL の 5 倍量程度になるよう対象物質を添加し、MDL、MQL を求めた。

表 5 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	Halon2402	CFC-112	Halon1211
試料量 (L)	1	1	1
標準添加量 (pg)	5.75	4.64	4.98
試料換算濃度 (ng/m ³)	5.75	4.64	4.98
最終気体量 (L)	1	1	1
注入濃度 (pg /250 μL)	5.75	4.64	4.98
装置注入量 (L)	1	1	1
操作ブランク平均 (ng/m ³)* ¹	0	0.700	0.486
無添加平均 (ng/m ³)* ²	(8.40)	(28.8)	(12.1)
結果 1 (ng/m ³)	5.37	4.94	5.10
結果 2 (ng/m ³)	5.16	4.03	4.52
結果 3 (ng/m ³)	6.05	5.57	6.28
結果 4 (ng/m ³)	5.74	4.58	4.68
結果 5 (ng/m ³)	5.11	4.72	4.35
結果 6 (ng/m ³)	6.94	5.27	4.63
結果 7 (ng/m ³)	5.78	4.41	3.89
平均値 (ng/m ³)	5.735	4.789	4.777
標準偏差値	0.633	0.520	0.757
MDL (ng/m ³)* ³	2.46	2.02	2.94
MQL (ng/m ³)* ⁴	6.33	5.20	7.57
S/N	8	7.8	9.9
CV (%)	11.0	10.9	15.8

*1: 試料マトリクスがない状態(高純度空気)で、他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 7)

*2: MDL 算出用大気試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 5)。

なお、本来は高純度窒素による無添加平均を記載すべきであるが、装置故障により廃棄のため、そのデータは取得できいため、数値をカッコ書きとする。

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

§2 解説

【分析法】

[フローチャート]

分析法のフローチャートを図4に示す。

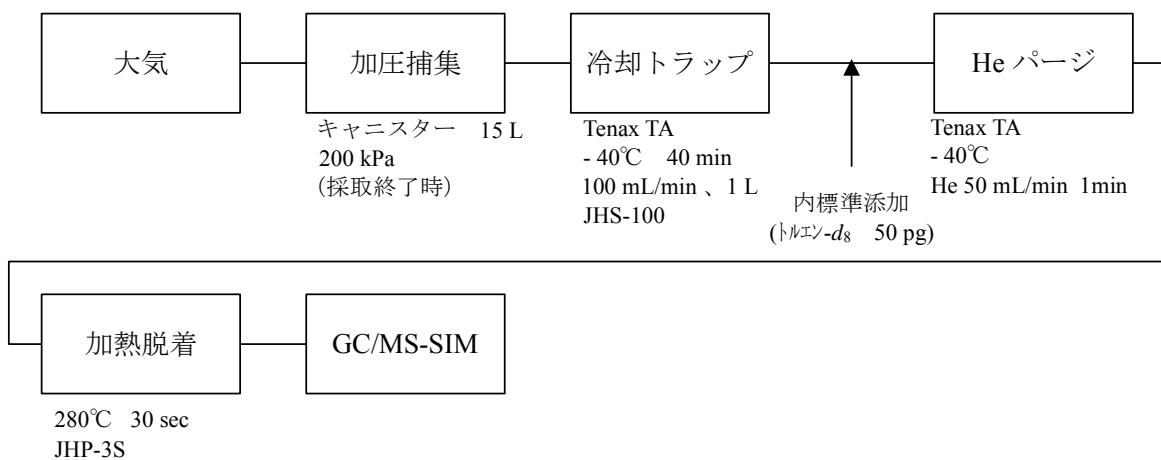


図4 分析法のフローチャート

[検量線及びマススペクトル]

検量線及びマススペクトル図等を次に示す。

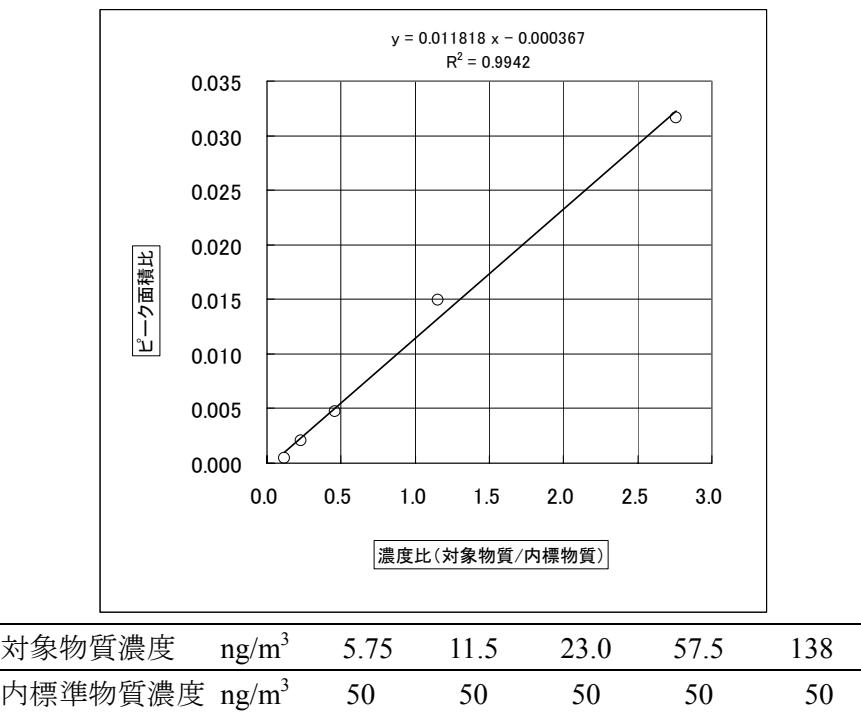


図 5 Halon2402 の検量線

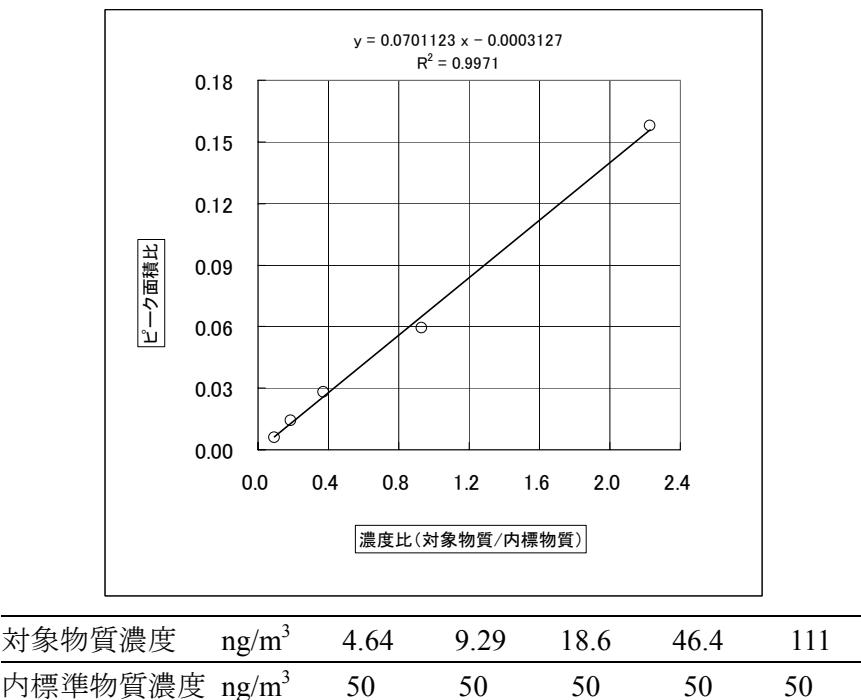
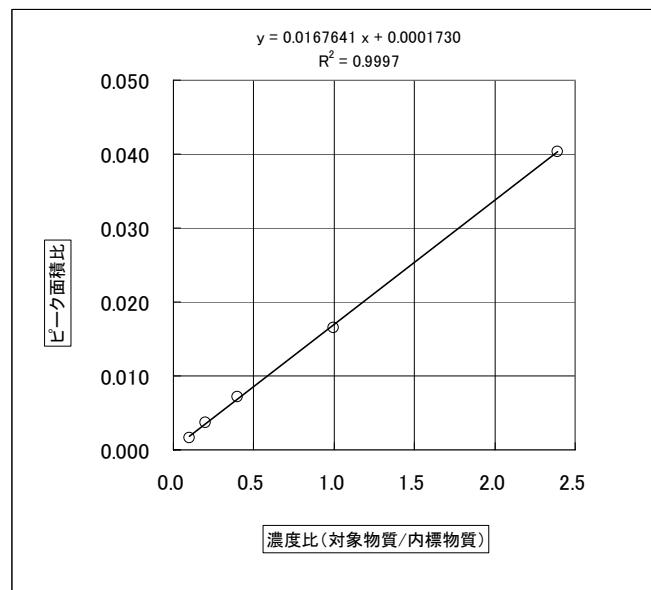


図 6 CFC-112 の検量線



対象物質濃度	ng/m ³	4.98	9.97	19.9	49.8	120
内標準物質濃度	ng/m ³	50	50	50	50	50

図 7 Halon1211 の検量線

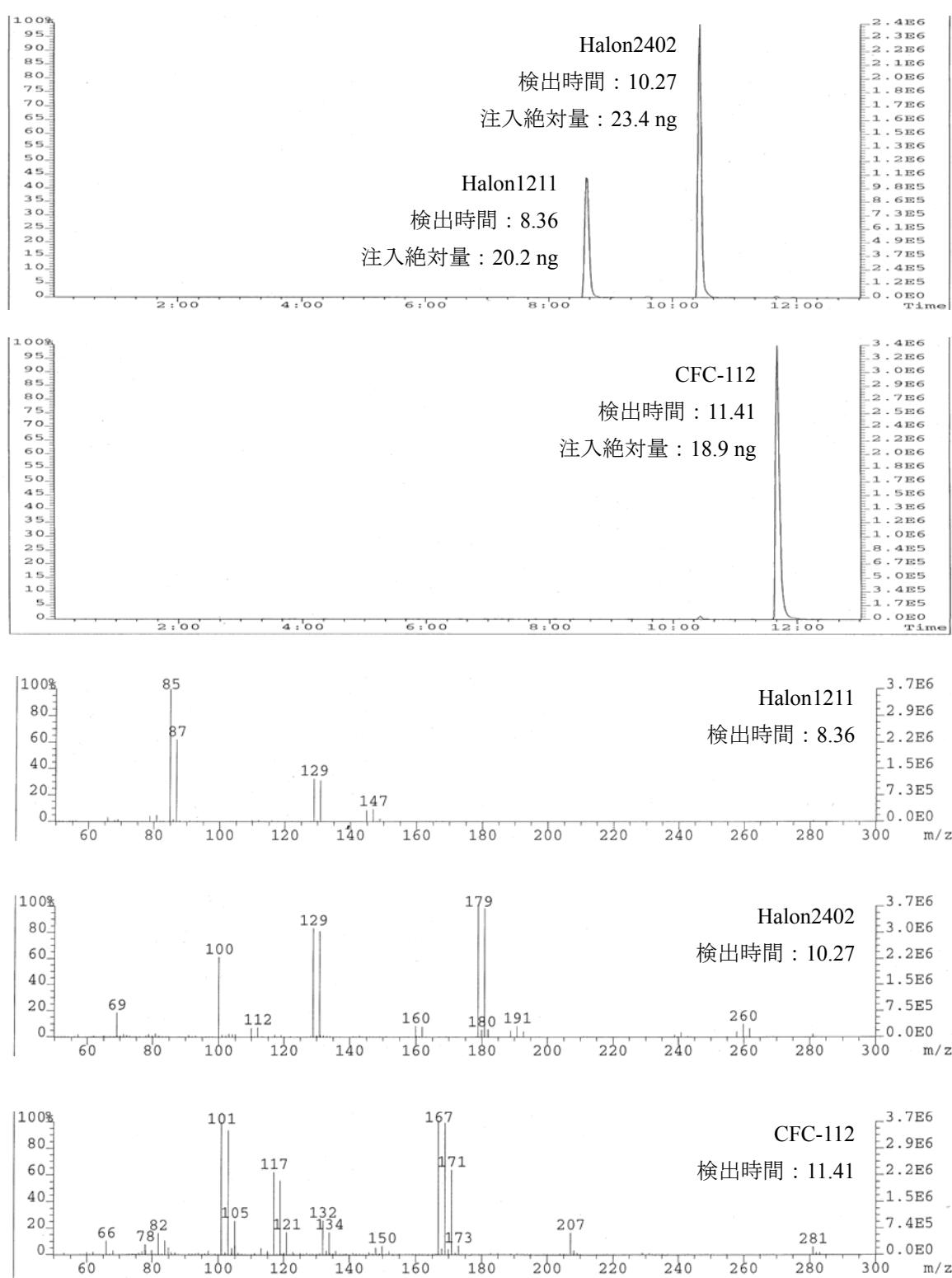


図 8 対象物質のクロマトグラムとマススペクトル

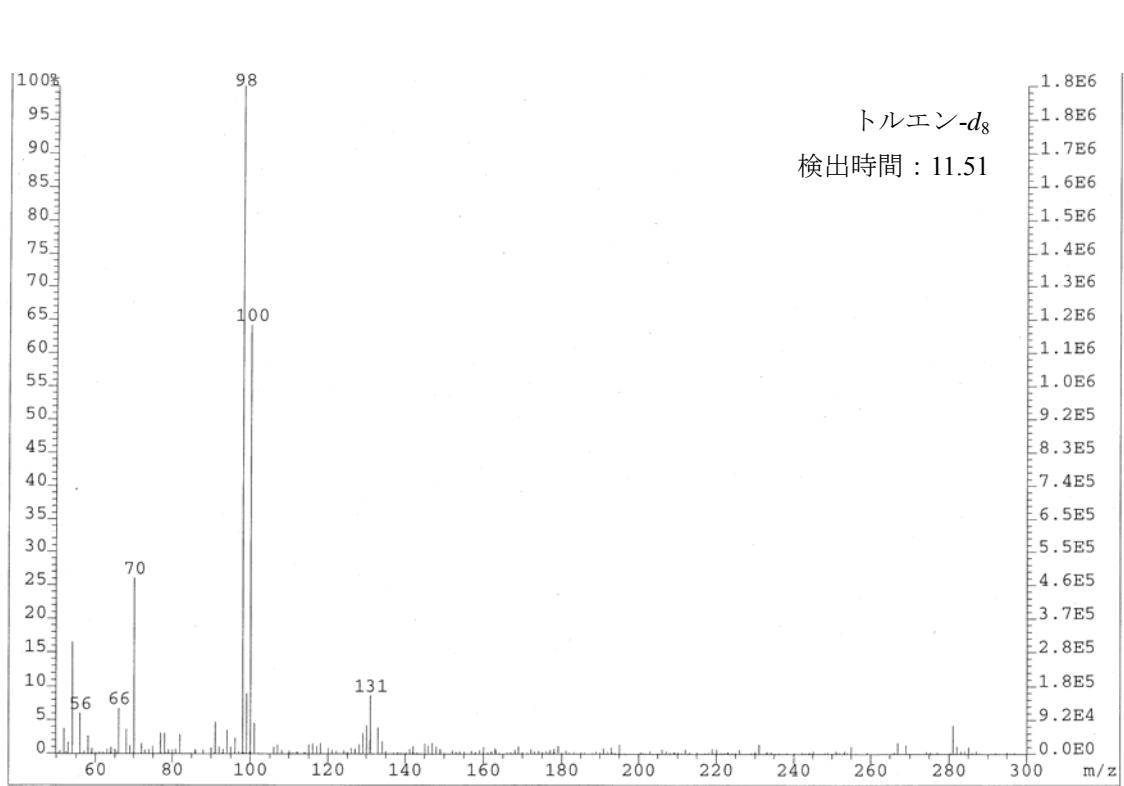
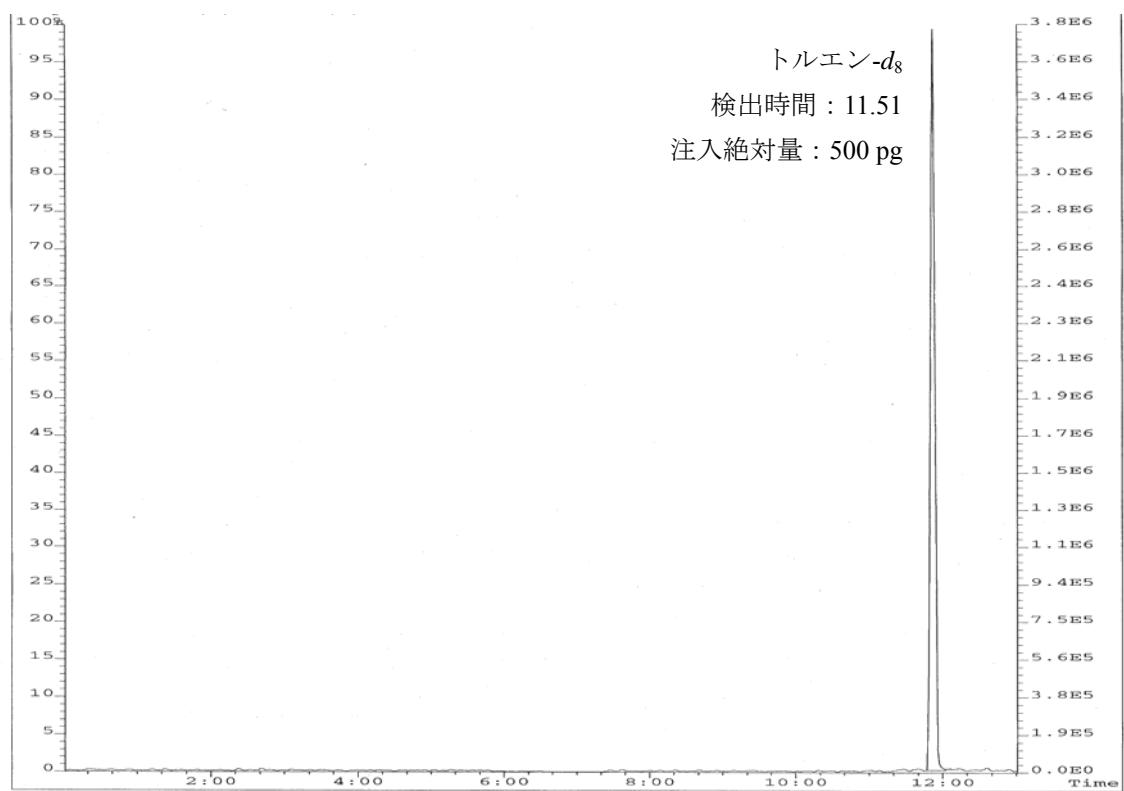


図9 内標準物質のクロマトグラムとマススペクトル

[キャニスターへの水添加の必要性の確認]

キャニスターは、容量 6 L に対し 100 μL 程度の水を添加することで回収率が高くなることが一般的に言われている。そこで水添加での定量値の変化を確認すべく、15 L キャニスターに滋賀県大津市で晴天時に採取した試料を 3 回測定した。

最初に水を添加していない状態で 3 回測定し、その後 250 μL の水を添加して 3 回測定した。その結果を表 6 に示す。

表 6 水添加必要性確認試験結果

物質名	水添加の 有無	検出濃度(ng/m^3)				標準 偏差	CV (%)
		1	2	3	平均		
Halon2402	無	8.62	9.48	8.81	8.97	0.45	5.0
	有	8.07	8.65	7.72	8.15	0.47	5.7
CFC-112	無	55.0	56.0	60.6	57.2	3.0	5.3
	有	60.9	57.7	53.7	57.4	3.6	6.3
Halon1211	無	12.7	14.1	15.6	14.1	1.5	10
	有	2.89	10.6	5.70	6.41	3.9	61

試料量 1 L

この結果、水を加えると Halon1211 の定量値が安定しないことがわかったため、キャニスターを用いた全ての検討を、水を添加しない条件で行った。

[添加回収試験]

大気試料への添加回収試験結果を表7に示す。

試料は、滋賀県大津市で晴天時（気温 15.2°C、湿度 72%）に採取した試料を用いた。添加回収率は、標準物質添加大気試料の測定値から、同じ日の同じ場所で採取した大気試料（標準物質無添加）の測定値を差し引いて得られた結果を、添加濃度で除して求めた。

（※標準物質の容器への添加は、試料採取前に行う。）

表7 添加回収試験結果

物質名	添加濃度 (ng/m ³)	平均検出濃度 (ng/m ³)	無添加分差し引き濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
	無添加	8.40	—	—	—
Halon2402	18.4	22.9	14.5	79	13
	73.6	79.6	71.2	97	10
	無添加	28.8	—	—	—
CFC-112	14.9	45.0	16.2	109	13
	59.4	90.2	61.4	103	12
	無添加	12.1	—	—	—
Halon1211	15.9	29.1	17.0	107	5.7
	63.8	79.3	67.2	105	6.4

試料量 1 L

検体数 各5回

（無添加差し引き濃度は、平均値同士での差ではない。）

滋賀県大津市の大気から、Halon2402 が 8.4 ng/m³、CFC-112 が 29 ng/m³、Halon1211 が 12 ng/m³ の濃度で検出された。

[保存性試験]

大気試料を用いての保存性試験結果を表8に示す。

試料は、滋賀県大津市で晴天時に採取した試料を用いた。

残存率は、採取した添加試料の測定値から同一日時に採取した無添加試料の測定値を差し引いて得られた結果を、添加量で除して求めた。そして求めた回収率の平均値を保存性試験の結果とした。なお、試料は同じ日に測定した方が効率が良いことから、測定予定日より遡って3日前と5日前にそれぞれ試料採取した。(※標準物質の容器への添加は、試料採取前に行う。)

表8 保存性試験結果

物質名	初期濃度 (ng/m ³)	3日後の 残存率 (%)	5日後の 残存率 (%)
Halon2402	92.0	99	96
CFC-112	74.3	93	92
Halon1211	79.7	92	105

[環境試料の分析]

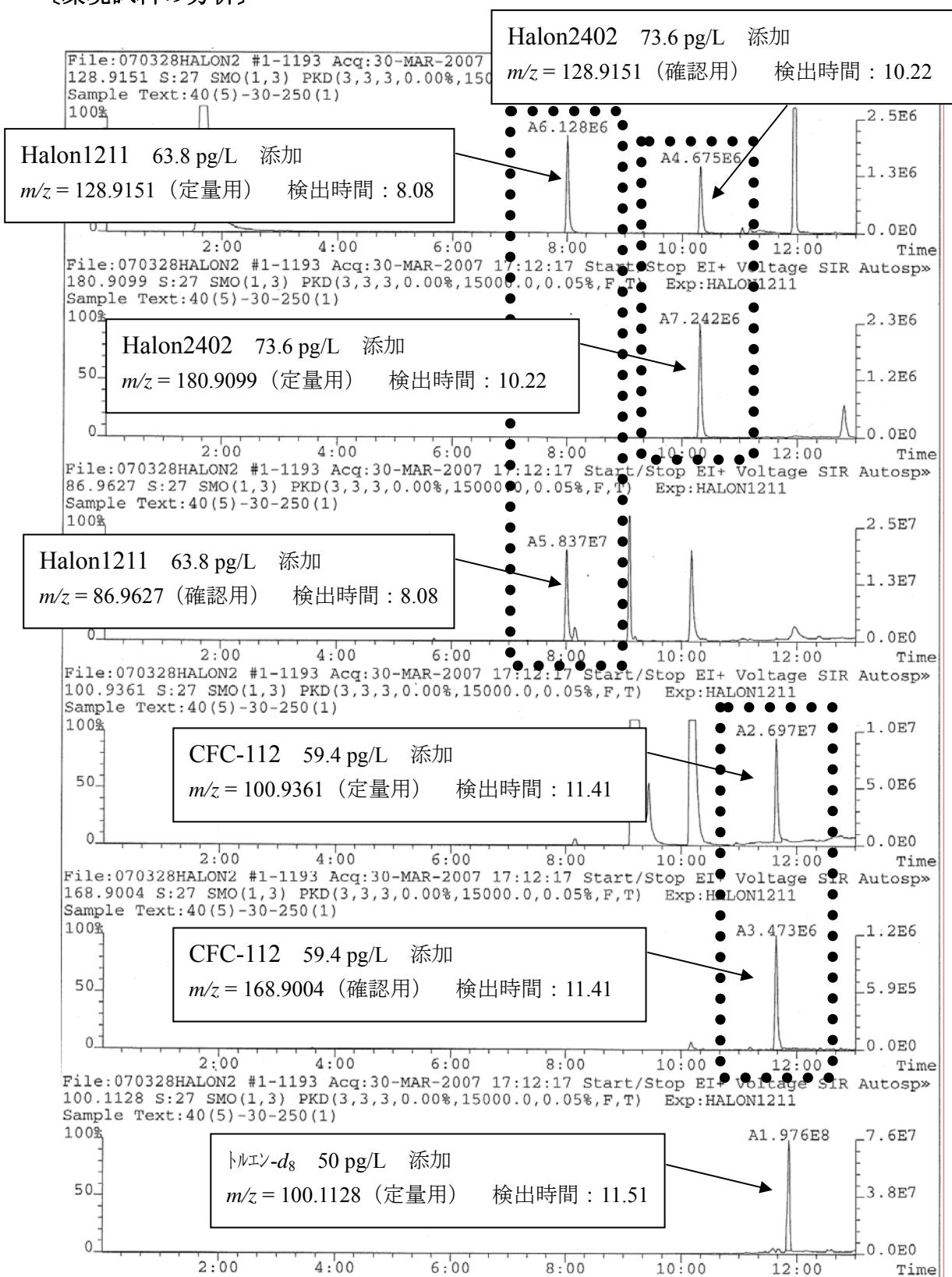


図 10 環境試料 (滋賀県大津市の大气) 分析結果のクロマトグラム
(標準物質添加)

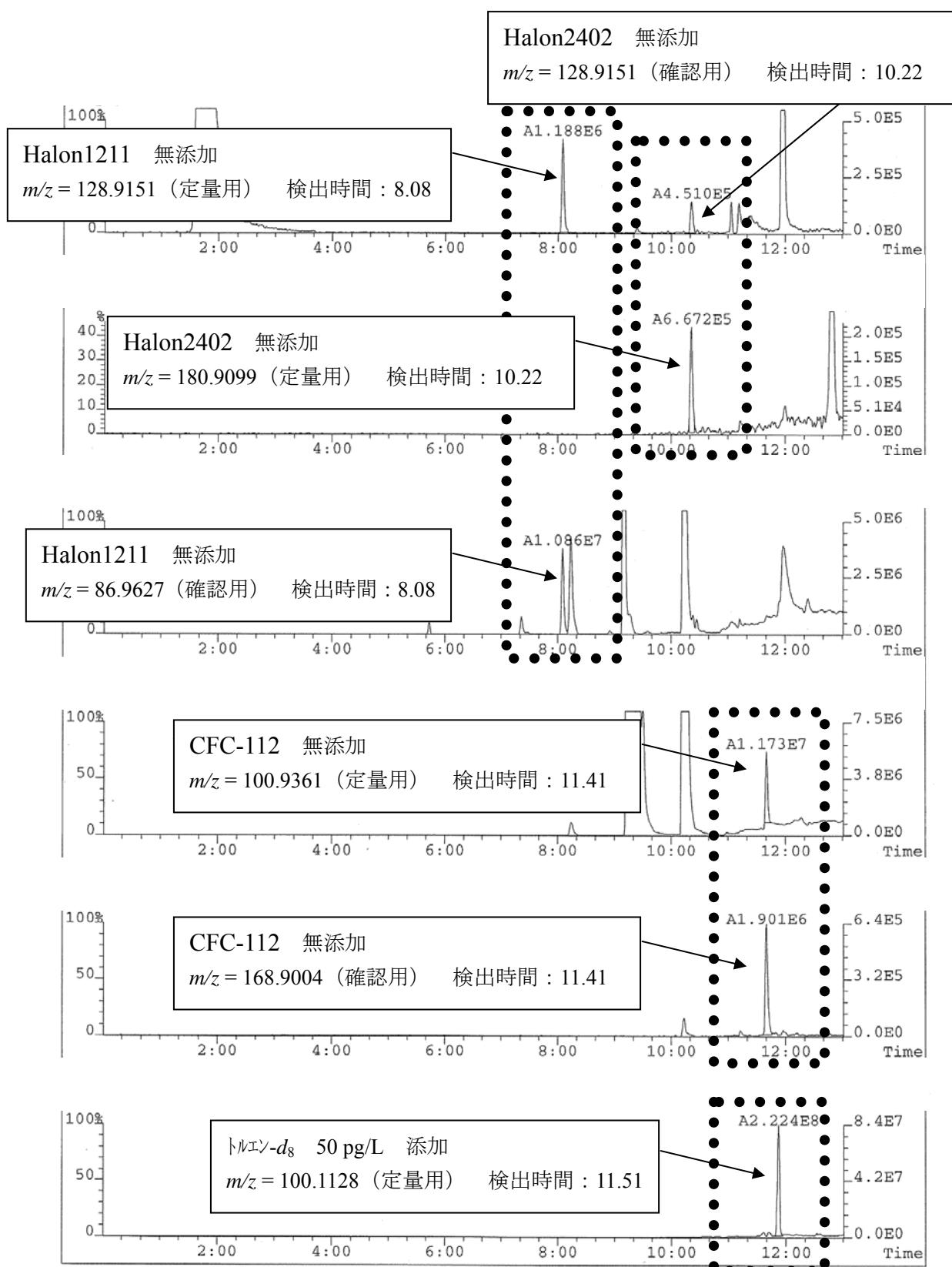


図 11 環境試料（滋賀県大津市の大気）分析結果のクロマトグラム
(標準物質無添加)

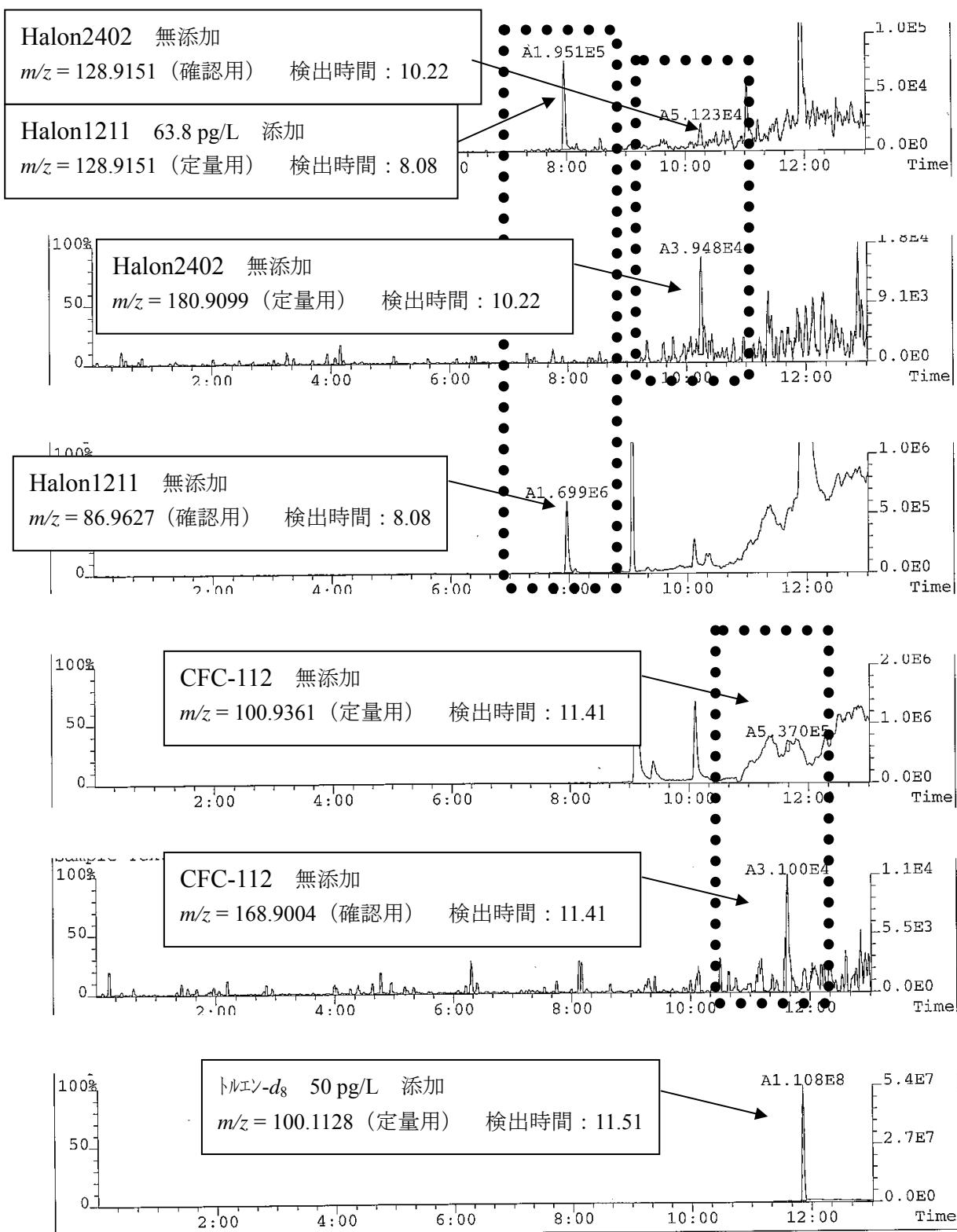


図 12 操作ブランクのクロマトグラム

【評価】

本法により、大気中の Halon2402、CFC-112、Halon1211 をそれぞれ 2.5、2.0、
2.9 ng/m³ レベルで検出、(それぞれ 6.3、5.2、7.6 ng/m³ で定量) が可能である。

【参考文献】

- 1) P. J. Streete *et al.*, *ANALYST*, 117: 1111-1127 (1992)
- 2) A. McCulloch, *Atmospheric Environment*, 26 (A 7): 1325-1329 (1992)
- 3) W.T. Sturges *et al.*, *J of Chromatography*, 642: 123-134 (1993)
- 4) M.A. Engen *et al.*, *J of Geophysical research*, 103 (D19): 25287-25297 (1998)
- 5) B. R. Greally *et al.*, *J of Chromatography A*, 810: 119-130 (1998)
- 6) S.J O'Doherty *et al.*, *J of Chromatography A*, 832: 253-258 (1999)
- 7) M.A. Engen *et al.*, *J of Chromatography A*, 848: 261-277 (1999)
- 8) 『有害大気汚染物質 測定の実際』 (財)日本環境衛生センター
- 9) 上林志郎、大森瑞代、米田久仁 シャープ技報: 73 (1994)
- 10) 谷村俊史、大堀智弘ほか 山口衛公研業報: 第 16 号 (1995)
- 11) 佐川福雄、谷口政行、立花茂雄、吉田治生 神戸製鋼技報: 47 (3) (1997)
- 12) 小塙義昭、鈴木 茂 川崎市公害研究所年報 26: 5-11 (2000)
- 13) 長谷川敦子、前田裕行ほか 大気環境学会誌 35 (2): 113-123 (2000)
- 14) 水戸部英子、村山等ほか 新潟県保健環境科学研究所年報 第 15 卷 (2000)
- 15) 笠間厚子、平野岳史 ニチアス技術時報 328 (6): (2001)
- 16) 世古民雄、臼倉浩一、恩田宣彦 分析化学 52 (12): 1215-1220 (2003)

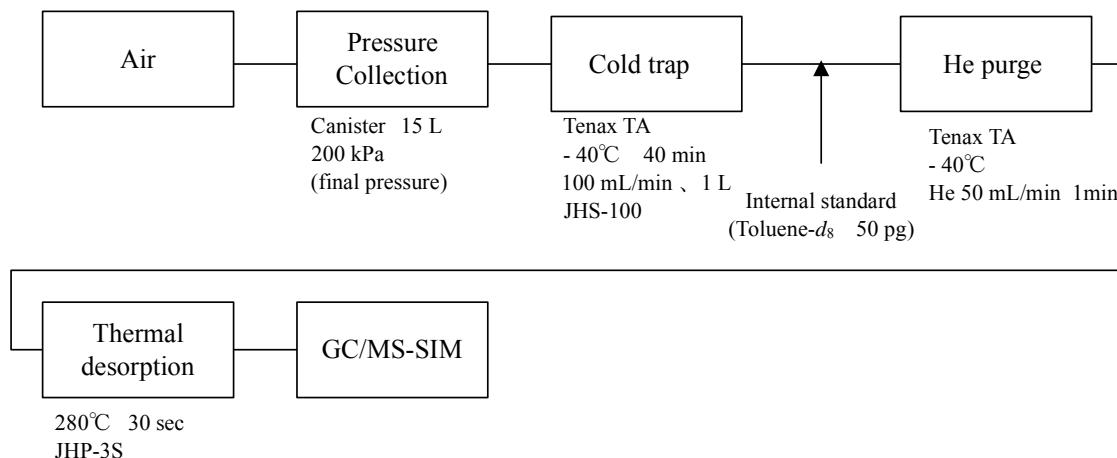
【担当者氏名・連絡先】

所属先名称 : 株式会社 東レリサーチセンター
所属先住所 : 〒520-8567 滋賀県大津市園山 3-3-7
TEL : 077-533-8620 FAX : 077-533-8655
担当者名 : 竹本紀之、荻野純一
E-mail : Noriyuki_Takemoto@trc.toray.co.jp、
Junichi_Ogino@trc.toray.co.jp

Dibromotetrafluoroethane (Halon2402)**Difluorotetrachloroethane (CFC-112)****Bromochlorodifluoromethane (Halon1211)**

An analytical method has been developed for the determination of dibromotetrafluoroethane (Halon2402), difluorotetrachloroethane (CFC-112) and bromochlorodifluoromethane (Halon1211) in air by Gas-chromatography mass spectrometry equipped with cold trap thermal desorption system. The air is collected in canister with pump and sent to a cold trap through a heating silica-steel-line. IDL, MDL and MQL of Halon2402 are 1.1, 2.5 and 6.3 ng/m³, those of CFC-112 are 0.81, 2.0 and 5.2 ng/ m³, those of Halon1211 are 1.1, 2.9 and 7.6 ng/ m³, respectively.

The recoveries of Halon2402, CFC-112 and Halon1211 in air were 79 - 97% (CV: 10 - 13%), 103 - 109% (CV: 12 - 13%) and 105 - 107% (CV: 5.7 - 6.4%), respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1] ジプロモテ ラフルオロエタン 別名： Halon2402	<p>【大気】</p>	<p>分析原理： キャニスター捕集 GC/MS-SIM</p>
[2] テトラクロロジ フルオロエタン 別名： CFC-112		<p>検出下限 【大気】(ng/m³) [1] 2.5 [2] 2.0 [3] 2.9</p>
[3] フロモクロロ ジフルオロメタン 別名： Halon1211		<p>分析条件 装置 加熱脱着装置： JHS-100 GC : HP6890 MS : AutoSpec Ultima</p> <p>カラム Varian CP-PoraBOND Q 25 m × 0.32 mm, 5.0 μm</p>