

[空気中の揮発性有機物のGC分析]

(第212回 ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会)

於；国立公衆衛生院 講堂

1996年12月19日

日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

三巻(用)

「空気中の揮発性有機物のGC分析」

第212回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会（平成8年12月19日）

主催 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会

於：国立公衆衛生院 講堂

目次

I. プログラム

1. 開会、講演会の趣旨

ガス分析とガスクロマトグラフィー（都立大学工学部）保母敏行…… 1

II. テーマ講演

2. 航空機により採取した極低濃度 (pptレベル)揮発性有機化合物の

GC分析のための理論と実際

（カルホルニア大学Irvine）Donald Ray Blake…… 3

3. ガス分析の基礎

（太陽東洋酸素）荻野 博…… 36

4. 空気中の揮発性有機化合物のGC分析の歴史

（国立公衆衛生院）渡辺征夫…… 40

5. 大気中の揮発性有機物の基準について

（環境庁大気保全局企画課）宮崎正信…… 49

III. 各論

6. 簡易モニターによる多項目測定の紹介

（グリーンブルー）皆川直人…… 61

7. 大気中有害有機物分析のための捕集用吸着剤とその使用法

（シグマアルドリッチジャパン）福永徳人…… 67

8. 固体捕集—加熱脱着法の上手な使い方

（パーキンエルマージャパン）世古民雄…… 83

9. 大気濃縮装置とGC/MSを用いたVOHAPsの分析

（横河アナリティカルシステムズ）滝川義澄…… 87

10. 大気中有害有機物質の自動分析

（電気化学計器）前田恒昭…… 100

11. 大気分析におけるキャニスター及び周辺装置の現状

（ジューエルサイエンス）小川 茂…… 117

12. GC/MSによる大気分析システム

（島津製作所）橘和丘陽…… 137

IV. 広告

V. 会員名簿

プログラム

1. 開会、講演会の趣旨 10:00~10:05
都立大学工学部 保母敏行
- 【テーマ講演】
2. 航空機観測のための極低濃度 (ppt レベル) の揮発性有機化合物の
GC分析のための理論と実際 10:05~11:00
カルホルニア大学 Irvine Donald Ray Blake
3. ガス分析の基礎 11:00~11:40
大陽東洋酸素 荻野 博
4. 空気中の揮発性有機化合物のGC分析の歴史 11:40~12:10
国立公衆衛生院 渡辺征夫
5. 大気中の揮発性有機物の基準について 13:10~13:50
環境庁大気保全局企画課 宮崎正信
- 【各論】
6. 簡易モニターによる多項目測定を紹介 13:50~14:20
グリーンブルー 皆川直人
7. 大気中有害有機物分析のための捕集用吸着剤とその使用法 14:20~14:45
シグマアルドリッチジャパン 福永徳人
8. 固体捕集ー加熱脱着法の上手な使い方 14:45~15:10
パーキンエルマージャパン 世古民雄
9. 大気濃縮装置とGC/MSを用いたVOHAPsの分析 15:30~15:55
横河アナリティカルシステムズ 滝川義澄
10. 大気中有害有機物質の自動分析 15:55~16:20
電気化学計器 前田恒昭
11. 大気分析におけるキャニスター及び周辺装置の現状 16:20~16:45
ジーエルサイエンス 小川 茂
12. GC/MSによる大気分析システム 16:45~17:10
島津製作所 橘和丘陽

「総合討論」

- 大気中揮発性有機化合物の分析の現状と問題点 17:10~17:30
講師及びメーカー担当者

展示会 ; 関連メーカーによるカタログ展示を行います。
懇親会 ; 医科学研究所 食堂にて 17時40分から 19時まで

ガス分析とガスクロマトグラフィー

東京都立大学工学部
保母 敏行

はじめに

アメリカ化学会の発行しているChemical Abstracts に登録されている化合物の数は既に1000万種類を越えている。これら化合物の中で、ガスクロマトグラフィーの対象となる化合物は気体になりやすい化合物であり、その数は数十万と言われている。他の化合物は液体クロマトグラフィーその他の手法で扱われることになる。

一方、人は空気と言う気体中で生活しており、気体になりやすい化合物とふれる機会が大変多い。そこで、環境と健康の問題を考えるとガスクロマトグラフィーとの関わりは大きなものがある。

1. ガスクロマトグラフィーの特徴

他のクロマトグラフィーと比較してガスクロマトグラフィーは、1) 移動相に気体を使う、2) 試料の予備処理法が簡単である、3) 検出器の種類が多い、4) 迅速である、等の点を特徴として挙げられる。

2. 移動相が気体であること

温度範囲が広く取れるところから、分離温度の選択により試料に応じた分析が可能である。また、粘度が小さいため、長いカラムの場合でも所定の流量を得やすい。理論段数の大きな分離が行える。キャピラリーカラムの時代になって、さらにこの特徴は際だっている。試料が気体の場合は取り扱いも容易であり、分析例も多い。

3. 試料の予備処理法が簡単であること

希薄試料の場合にはパージトラップ、反応捕集、吸着捕集、冷却捕集、等比較的簡単な捕集・濃縮手法が使われる。気体試料の場合にはこれらの手法の適用をするための装置系も作りやすく、多用されている。なお、誘導體化による分離又は検出の容易化も微小試料量で行うことが可能であり、気体以外の場合でも広く適用されている。さらに、高分子化合物のようにそのままではガスクロマトグラフィーの対象にならない物質も、熱分解により取り扱う独自の手法が活用できる。

4. 検出器の種類が多いこと

通常使われる検出器として、熱伝導度検出器、水素炎イオン化検出器、電子捕獲検出器、炎光光度検出器、熱イオン化検出器等その感度、選択性に特徴のある検出器が信頼性高く使える。さらに、大気圧にある気体に乗って運び出される試料成分を質量分析計に導くことは容易である。スペクトルを得て、信頼性が高い同定が行

えることになる。そこで、質量分析計に直結することで、ガスクロマトグラフの分離能と質量分析計の検出能を有効に利用できる。今日、GC/MSとして無くてはならない分析機器となっている。同様にスペクトルが得られ、同定に有力な情報を与える赤外線吸収分析計を結合したGC/FTIR装置も市販されている。さらに、マイクロ波誘導プラズマ原子発光検出器(AED)との接続も容易であり、試料成分の原子組成を容易に知ることが可能となっている。

5. 迅速分離が可能なこと

キャピラリーカラムを使う、シリコンウエハーに刻んだカラムを使う等により、より迅速に、高効率分離が可能になっている。装置の小型化も容易であり、タランスポータブルGC、ポータブルGCも使われている。ポケットブルGCの出現も期待される場所である。実現すると、室内大気汚染、労働環境測定などがその場で即時に行え、事故の原因調査等の場合でも早い対応が可能となる。ポータブルGCによるガス漏れ測定は大きな成果を挙げている。

6. ガス分析

以上の特徴を見れば、ガスクロマトグラフィーがガス分析に非常に適していることが明らかである。現在JISにおけるガス成分分析法を見ると、オルザット法、ヘンペル法、さらには滴定法という古い分析法から比較的新しい吸光光度法、赤外線吸収法、電気化学的測定法などが使われているが、ガスクロマトグラフィーの利用が目立って多い。今日、反応性ガスはもとより各種ガスの分析は、GCの利用を中心に分析戦略が立てられているといってもよい。

さらに低濃度試料になるほど吸着等が顕著になり、試料の取り扱いには充分気を付ける必要があるが、より高感度、選択的な測定法をと言う要求に応えるよう、GCは進歩を続けている。

テーマ講演の部

航空機により採取した極低濃度 (ppt レベル) 揮発性有機化合物
のGC分析のための理論と実際

(カルホルニア大学Irvine) Donald Ray Blake

ガス分析の基礎

(太陽東洋酸素) 荻野 博

空気中の揮発性有機化合物のGC分析の歴史

(国立公衆衛生院) 渡辺征夫

大気中の揮発性有機物の基準について

(環境庁大気保全局企画課) 宮崎正信

航空機により採取した極低濃度(pptレベル)揮発性 有機化合物のGC分析のための理論と実際

カルホルニア大学Irvine
Donald Ray Blake

Experimental

The Atmospheric Boundary Layer Experiment-3B (ABLE-3B) was conducted in July and August, 1990, in Central and Northeastern Canada. During the six week intensive aircraft campaign of this project, some 1,400 discrete air samples were collected on board the NASA Electra or in selected ground locations, and assayed for selected CFCs, halocarbons, and NMHCs. A temporary field laboratory was established at Canadore College, North Bay, Ontario, Canada for the sole purpose of assaying the collected samples as rapidly as possible. In this manner, each of the available 300 air sampling canisters was filled approximately five times during the project. The canister fabrication, sampling strategy, and data analysis are described elsewhere,¹⁻⁵ but a brief synopsis is presented here.

CANISTER FABRICATION

Previous research in the UCI laboratory and in several others^{6,7} has shown that successful storage of some specific halocarbons and NMHCs is affected strongly by the nature of the inner surfaces of the containment vessel and by the cleaning processes used on these surfaces. Therefore, it becomes necessary to provide a detailed description of the preferred cleaning processes used by the UCI laboratory during the fabrication of these stainless steel canisters.

Stainless steel was the material of choice for several important reasons: A material was needed that (1) could be fabricated easily into leak tight containers; (2) would be sturdy and rugged enough to be shipped by commercial airline carriers; (3) would resist surface corrosion and inner wall reactions; and (4)

would maintain the integrity of specific NMHC and halocarbon trace gases contained within the air canisters in the low part per trillion by volume (pptv = 1×10^{-12} vol/vol) concentration range for extended periods of time.

Because of concern about active spots on stainless steel surfaces and possible activation by temperature, and organic coatings on the metal surfaces of commercially available parts from cleaning practices with halocarbon solvents in the factory, the following procedure was implemented to remove any or all contaminants which may have been present on the metals prior to arriving in the UCI laboratory. This procedure, as will be seen, appears to remove most of the problems associated with these surfaces (e.g. the ability of the canister to store reactive alkene compounds for extended periods of time).

Each of the 300 air sampling canisters is constructed from a commercially available two-liter stainless steel beaker purchased from the Baker Chemical Company (See Figure II-1). The first step of construction involves the top "lip" (i.e. non-cylindrical extension) of the beaker being trimmed away using electron-beam technology by the Ebtec Company, Huntington Beach, CA. Next the beakers were washed and scrubbed briskly in mild soap detergent for several minutes, and then rinsed with and allowed to sit full of distilled water for twenty to sixty minutes. The beakers then were rinsed with acetone, and "sonicated" for twenty minutes in another bath of acetone. The part to be cleaned was immersed in a bath of acetone located within the sonicator. When in operation, the sonicator cleanses the part by a gentle scrubbing action which is produced by the energy of sound waves. It is important to note that all of the acetone used in the cleaning process was of the highest purity available or "nanograde." The last step before the baking process was a final re-rinse of the beaker with acetone followed by drying of the canisters in ambient air for twenty-four hours. The baking

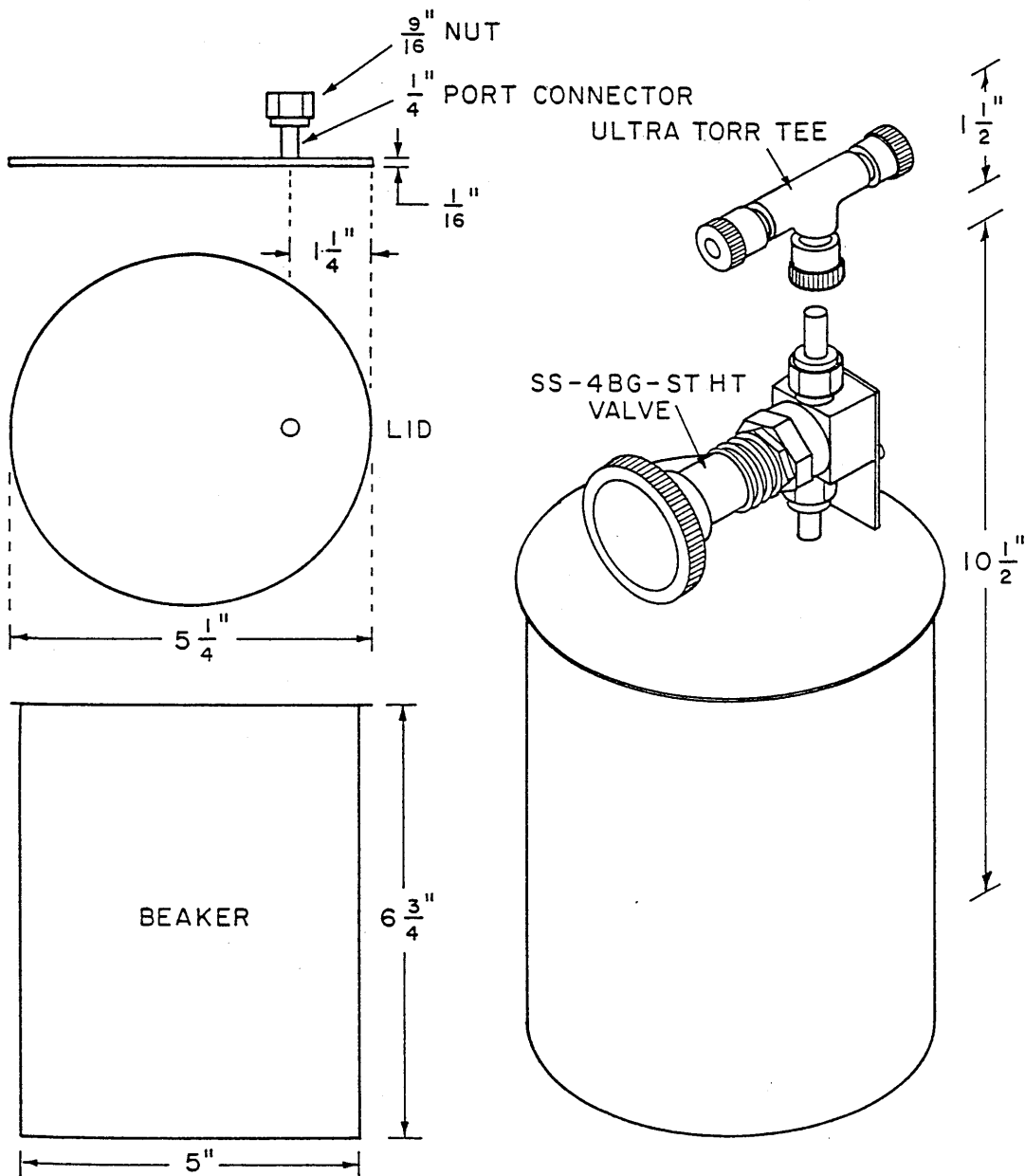


Figure II-1. The 2-Liter Stainless Steel Beakers Fabricated in The University of California, Irvine Laboratory and Used to Analyze and Store Remote Air Samples.

process also occurred under ambient air conditions and was performed in this sequence: Six hours at 80°C, followed by three hours at 130°C, and concluded by fifteen hours at 225°C. This process cleanses the surfaces effectively and does not appear to activate any specific surface locations.

The air canister lids and 1/4" holes for the valve connectors were cut from a sheet of 1/16" 304L stainless steel by electron-beam technology, and then a port connector with a 9/16" nut was electron-beam welded to the lid. All welds were helium leak tested before chemical cleaning began. The exact canister dimensions are illustrated in Figure II-1. The lids were washed in a similar fashion to that described above, with the addition of a cotton swab pulled through the port connector to remove any residue inside. After cleaning, the canisters were stored in plastic bags and then transported to the welding site, where the lids were electron-beam welded onto the canisters. After transport back to the home laboratory, a single Nupro SS-4BG-STHT metal bellows valve (Orange Valve and Fitting, Anaheim, CA) was "swaged" onto the port connector and nut making a complete canister. The term "swage" is a laboratory term derived from the "Swagelock" parts we use in our laboratory and means nothing more than to screw the nut to the corresponding thread or connection. The canisters were vacuum baked (1×10^{-5} torr) using the same temperature sequence mentioned previously. After flushing the baked canisters three times with ambient air, the canisters were used immediately in the NASA ABLE-3A expedition during 1988 in Alaska.² On first use, these canisters were quite satisfactory for alkanes, ethyne, and several halocarbons. However, the olefinic concentrations tended to increase with time during repetitive aliquots taken from samples stored for a week or longer. The alkene stability problems became less and less severe with repetitive use during ABLE-3A, and probably were absent

from the last half of the ABLE-3A samples. At the conclusion of the ABLE-3A expedition and prior to the commencement of ABLE-3B, the canisters were filled with ambient air and baked under the same temperature sequence with the valves in the open position. In any event, the alkene stability problems appear to have been solved by this ambient air baking. This will be dealt with in more detail later in this chapter.

SAMPLING TECHNIQUE

It is important to distinguish between the two types of sampling procedures used by the UCI laboratory in the collection of ambient air samples with stainless steel canisters: "pressurized" and "unpressurized" air samples. Ambient air samples or "unpressurized" samples (i.e. simply opening an evacuated canister to the atmosphere) are collected all over the world by the Rowland research group because appropriate pumping systems are judged to be too heavy and not practical for transport on commercial aircraft. Furthermore, the collection of "pressurized" samples in remote locations might require special travel permits by commercial airline carriers. "Pressurized" samples are collected during expeditions (e.g. ABLE-3A, ABLE-3B, etc.) on the aircraft because the pump and aircraft manifold is fixed in place for the duration of the expedition, and more importantly because capture of enough sample at high altitudes for analysis requires the pressurization of ambient air into the canisters.

Ambient Air Sampling Procedure:

Before canisters were taken on a sampling trip, they were evacuated and put through a leak test procedure. Each canister was evacuated to 1×10^{-3} torr utilizing a vacuum line containing a Model 601 thermocouple gauge and E2-M12

vacuum pump (Edwards High Vacuum, Inc., Grand Island, NY). After the canister sat in an evacuated state for the designated test period (i.e. from several days to a few weeks), the pressure inside the canister was measured again and compared to the original reading. Assuming an extremely polluted 100 ppbv (1 ppbv = 1×10^{-9} vol/vol) ethane environment, the sample inside a canister exhibiting a leak test pressure of 1×10^{-2} torr would be enhanced by $(1 \times 10^{-2} \text{ torr}) \cdot (100 \text{ ppbv C}_2\text{H}_6) / (760 \text{ torr})$ or 1.3 pptv C_2H_6 because of leakage. Under the same conditions a test pressure of 1×10^{-1} torr would yield an enhancement of 13 pptv, which is approximately one to three percent of the typical mixing ratios measured in actual samples. Because the concentrations of the other NMHCs and halocarbons in the remote atmosphere are considerably less than that for ethane, a maximum leak test pressure of 1×10^{-2} torr was used for all samples in the field.

Once the canisters had been leak tested, they were sent to the field to begin sampling. A plastic "cap" was placed on top to the opening of the top of the valve or port connector to prevent dust or particulates from entering the valve. When the sample was to be collected, the cap was removed from the top of the valve on the canister. This allowed adequate time (i.e. approximately two minutes) for ambient air to equilibrate in the head space within the top of the valve. To sample, the can was held extended at arms length and away from ones body into the direction of the oncoming wind. The valve was opened, and the canister reached atmospheric pressure in approximately five seconds. The valve was closed to seal the air sample inside, and then the whole canister was returned to the laboratory for subsequent analysis.

In Flight "Pressurized" Sampling Procedure:

The collection of "pressurized" samples was made on the NASA Electra aircraft with canisters identical to those described earlier. Outside ambient air was brought into Electra through a 1/2" stainless steel air intake mounted on the port side of the fuselage, forward of the wing section, and extending out 12 inches, well beyond the atmospheric boundary layer which flows along the fuselage of the Electra during flight (See Figure II-2). The inlet was attached to a two-stage metal bellows pump (Metal Bellows Co., MB-602) connected in series to allow for rapid pressurization of each canister to 40 psig. A piece of fire-retardant ethafoam (FIP, Inc., Costa Mesa, CA) was custom designed to accommodate twenty-four of the canisters. The canisters were configured in three rows of eight each and connected together by means of 1/4" stainless steel ultra torr tees and 1/4" stainless steel tubing. These twenty-four canister banks, designated as "snakes" from the shape of the manifold, formed the basic unit for handling operations on the Electra and for air shipments between the Canadore laboratory in North Bay, Ontario and the actual location of the Electra aircraft when it was not based in North Bay (i.e. Goose Bay, Labrador, and Wallops Island, VA). A gas-handling manifold, which was mounted on top of a standard C-130 rack,* directed the air flow to any one of the three twenty-four canister snakes carried on-board (See Figure II-2). Thus, the number of samples taken on a given flight was limited only by the space available on the aircraft, which in this expedition was seventy-two. However, the total number of available canisters, and the short time between successive flights, placed much more severe limitations on the number of canisters which could be filled in several

* A C-130 is a military cargo aircraft, and a C-130 rack is a standard housing for electronic and other equipment which keeps the equipment in place during aircraft operation.

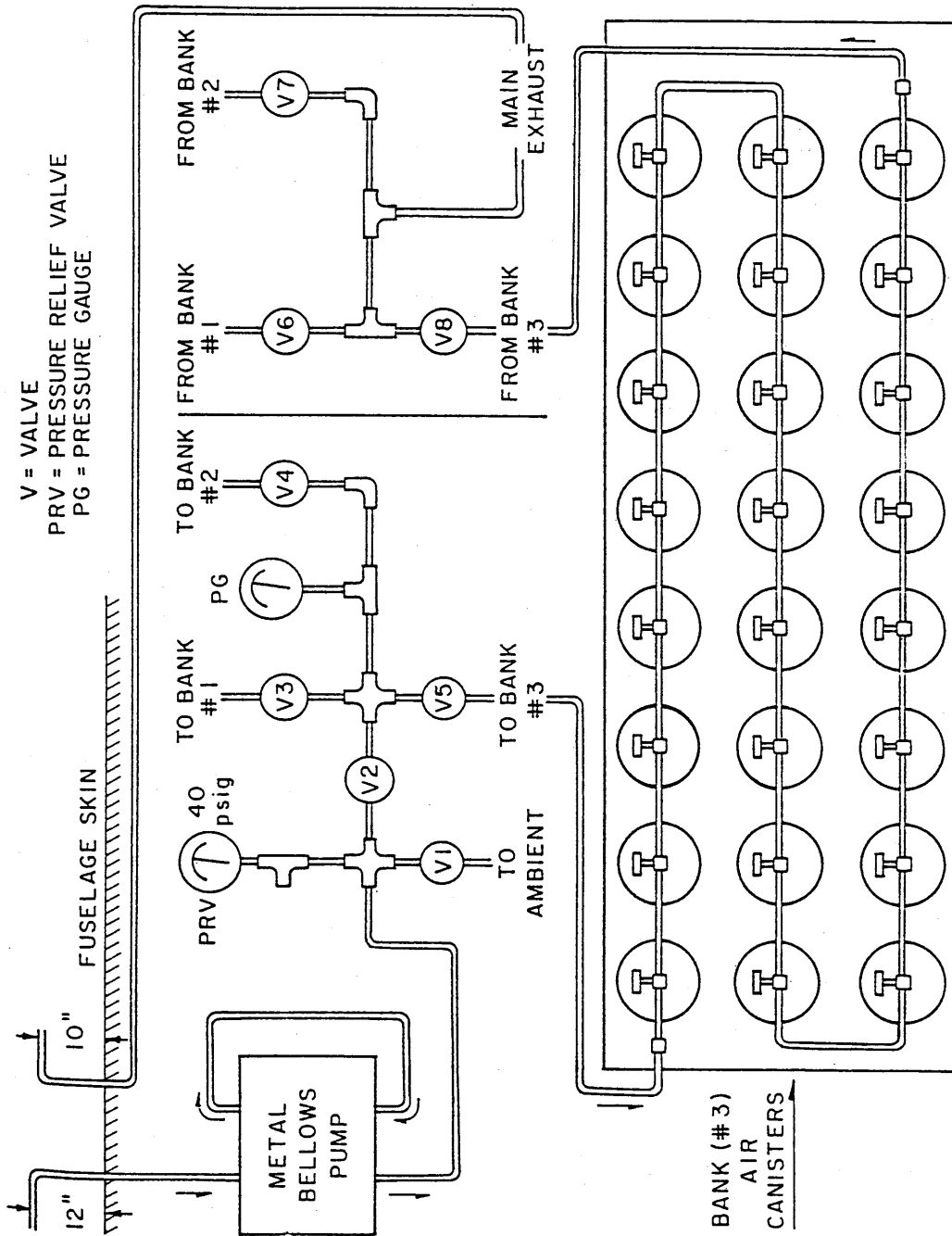


Figure II-2. The University of California, Irvine Manifold Line Used on the Electra Aircraft to Collect Both Ambient and Pressurized Air Samples

flights within 7-10 days.

The exhaust line was mounted above the top of the aircraft extending 10" above the fuselage skin and facing aft. Once the Electra was airborne, the 200 mL manifold line (which includes Valves #1-8 of Figure II-2) and snake were flushed with ambient air for about ten minutes at a rate of approximately thirty liters per minute. Using bank #3 in Figure II-2 as an example, the system was flushed as follows: With valves 1, 3, 4, 6, and 7 closed and valves 2, 5, and 8 open, the air flowed through the pump, inlet manifold, and bank #3, then through valve #8 of the exhaust manifold, and finally through the exhaust port exiting the aircraft. By closing valve #8, the system was allowed to pressurize to 40 psig through the snake connected to bank #3. Excess pressure above 40 psig was expelled through the variably-adjustable pressure relief valve. By closing valve #5 and opening valve #8, bank #3 would equilibrate back to outside ambient pressure. By closing valve #8 and opening valve #5, the pressure would build again in bank #3. Repeating this procedure for several minutes for each bank adequately expelled any cabin air which had been incorporated into the manifold lines during the installation of snakes prior to the commencement of the mission. The time required to pressurize a sample to 40 psig ranged from twelve to seventy-five seconds depending on the ambient pressure associated with a particular altitude. Therefore, depending on the speed and ascent/descent rate of the Electra, each sample represents an air mass collected over a linear distance of several kilometers or a vertical distance of up to 150 meters.

Samples were assayed for the C₂-C₁₀ NMHCs, C₁-C₂ halocarbons, and N₂O usually within four days and always within eight days of collection. Some of the delay in analysis resulted from the necessity of transporting the snakes via commercial air cargo from the Electra operation area to the Canadore laboratory.

Once the samples were assayed, the canisters were evacuated to a pressure of 1×10^{-2} torr and shipped back to the Electra for subsequent use.

TRACE GAS ANALYTICAL SYSTEM

The analysis of each air sample must follow a specific procedure and must be timed very carefully to enhance the analytical precision for such a large number of samples. Air was transferred in the following sequence: (1) from each canister to the vacuum line and excess volume can (see description on page 35); (2) from the excess volume can to the preconcentration loop; and (3) from the preconcentration loop to the splitter box, where the flow was diverted to the chromatographic columns and detectors. Precise timing is essential for two reasons. First, because a one minute deviation or mistake in procedure during a single twenty-minute run time; though appearing to be small, when multiplied by the 1400 samples collected during the entire project, could delay the completion of the analysis by almost 24 hours. The second and most important reason for precise timing is the reproducibility of chromatographic retention times, which are strongly affected by the total reproducibility of temperatures controlled by the gas chromatographs.

Air samples were analyzed for halocarbons and NMHCs utilizing a trace gas analytical system (See Figure II-3) composed of three separate gas chromatographic columns enclosed in two independently programmed temperature-controlled Hewlett Packard 5890, Series II, Gas Chromatographs, or GCs. Two of the columns were connected or "plumbed" to Flame Ionization Detectors (FID) and the third to an Electron Capture Detector (ECD). The trace gas analytical system was interfaced to three Spectra Physics Chrom-Jet computing integrators (Model 4270) and an IBM, Model 70, PS/2 computer for

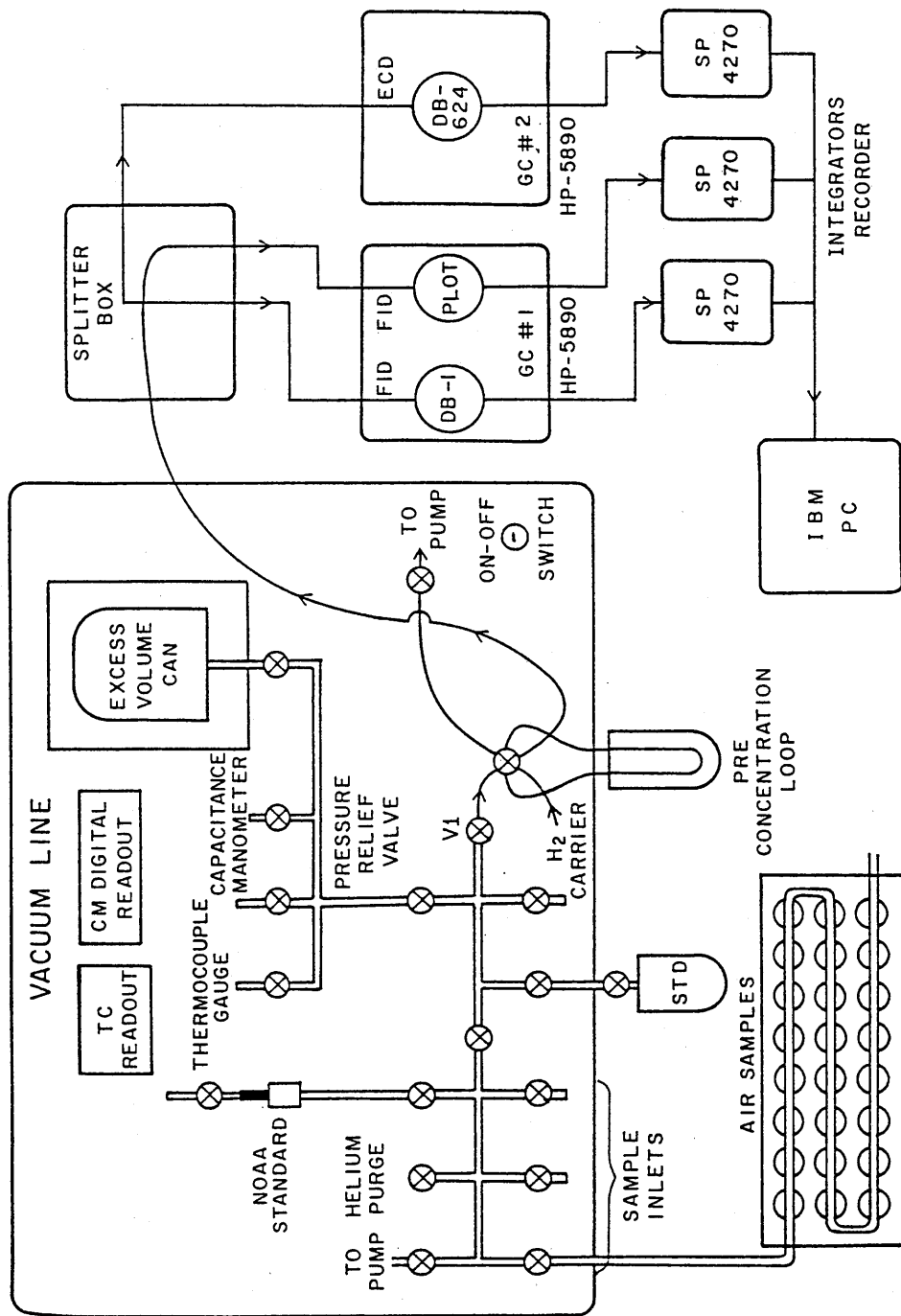


Figure II-3. NMHC and Halocarbon Trace Gas Analytical System

data acquisition, storage, and reduction. While the data output direct from the integrators was useful for preliminary scrutiny, the occasional variations in baseline behavior and retention times required visual confirmation of compound identification and baseline assignment for each peak in every chromatogram.

The vacuum line consists of a 2-Liter stainless steel storage vessel or "excess volume can" fixed permanently to a 100 mL vacuum line (i.e. the volume of the entire vacuum line is 2100 mL). While these volumes were known with much greater precision than indicated, all of the concentration data were collected on a relative basis versus accurately calibrated standards. An Edwards Model 601 thermocouple gauge and analog readout are used in conjunction with a Edwards Model 1501 capacitance manometer and digital readout to monitor accurately both sub-ambient and positive pressure changes, respectively. Two Edwards Model E2-M12 vacuum pumps and a preconcentration loop connected to a UWP six-port switching valve (Valco Instruments, Houston, TX) complete the vacuum line (See Figure II-3).

The UWP six-port switching valve is the one piece of equipment central to the trapping and injecting of an ambient air sample onto the GC columns. This valve is depicted in Figure II-3 and in greater detail in Figure II-4. In Figure II-4, the top illustration depicts the standard switching valve obtained from Valco and the corresponding connections made to the UCI vacuum line and GC apparatus. Connecting position A of the switching valve to the vacuum line is a piece of 1/8" stainless steel tubing. To position B is attached a stainless steel line which runs to an Edwards E2-M12 pump. Prior to reaching the pump, the stainless steel line is immersed in liquid nitrogen to prevent the backflow of any volatile trace gases which may have originated from the pump. The preconcentration loop is connected to positions C and F of the switching valve and is constructed

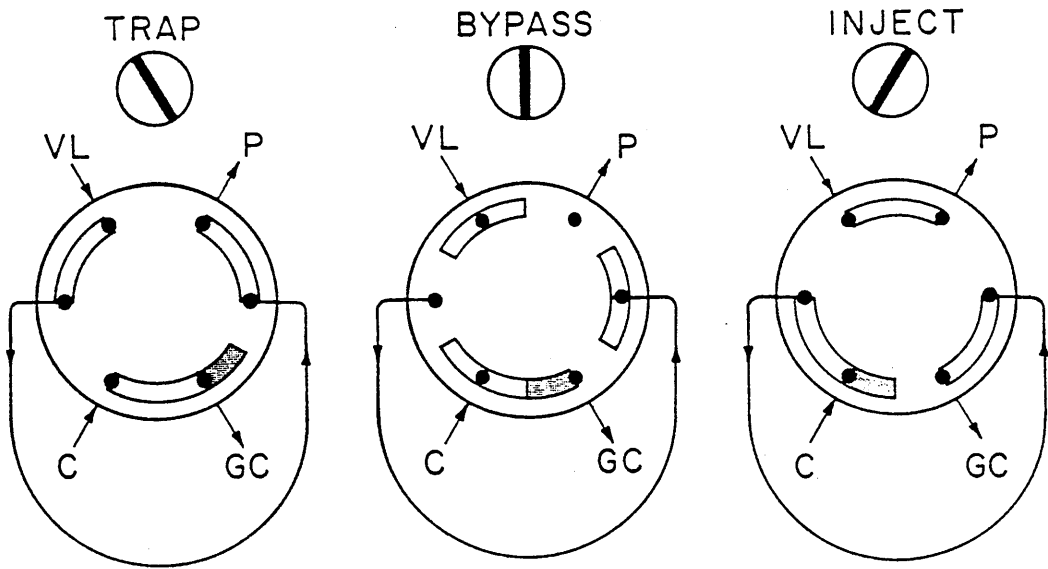
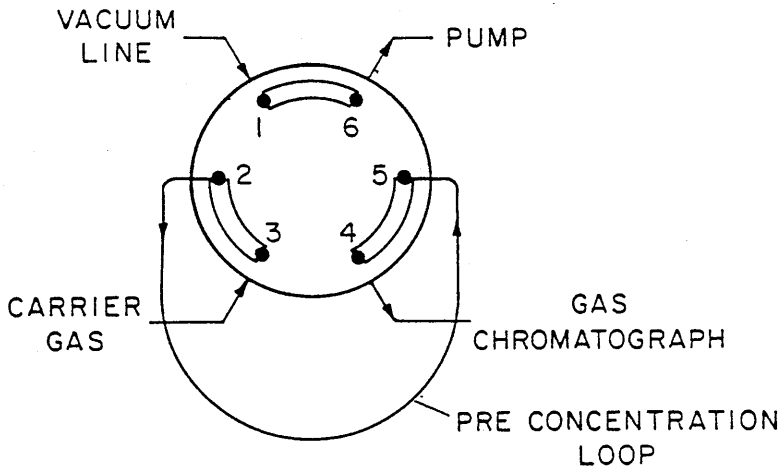


Figure II-4. The Modified UWP Six-Port Switching Valve, the One Piece of Equipment on the UCI NMHC and Halocarbon Trace Gas Analytical System Central to the Trapping and Injecting of an Air Sample on The Gas Chromatographic Columns

of 24" x 1/8" O.D. stainless steel tubing and is filled with one millimeter glass beads. To position D is attached a piece of 0.53 mm fused silica which runs to a splitter box, where the air flow is redirected to each of the three chromatographic columns in the two GCs. Finally, to position E is attached the cylinder containing the H₂ carrier gas.

A slight, but most important, modification was made to the commercially available switching valve to allow for trapping, injecting, and bypassing altogether the preconcentration loop. Finally, to position E, an extension was made to the already routed rotor portion of the switching valve (See shaded area of Figure II-4). This modification minimized any dead volume and ensured that carrier gas was flowing always through the columns to the detectors.

CHEMICAL ANALYSIS

To ready a sample for injection, approximately 650 torr of air was transferred from each air canister to the 2100 mL vacuum line. The switching valve was placed in the "TRAP" position (See Figure II-4). Carrier gas flows directly to the chromatographic columns. The preconcentration loop is immersed in liquid nitrogen and allowed to equilibrate at -190°C. The valve on the vacuum line closest to the switching valve (See Figure II-3, valve # V1) was opened and air was transferred from the vacuum line, through the preconcentration loop, and out the system to the pump. Once the condensable gases from 500 torr of the sample were trapped in the loop, the valve (V1) was closed, and the pump was allowed to pull a vacuum on the loop for two minutes to separate adequately the volatile trace gases from the bulk N₂, O₂, and Ar. Methane, however, was not trapped quantitatively using this procedure. The 500 torr of sample injected actually corresponds to Volume₂ which equals 1278 mL of

air at STP or $(500 \text{ torr}) \cdot (2100 \text{ mL}) / (298 \text{ K}) = (760 \text{ torr}) \cdot (\text{Volume}_2) / (273 \text{ K})$. The exact sample size is not critical to the analysis since all of the standards and samples are measured in the same vacuum line and sample loop. The important factors are that the sample size be precisely known, and that enough sample is assayed to be able to detect the trace gases which are present in extremely low concentrations. A sample size of "1278 mL STP" is adequate enough to measure these peaks as will be seen shortly.

The switching valve then was placed in the "BYPASS" position. In this position, the vacuum line, pump, and preconcentration loop were isolated from each other. Carrier gas, however, still flowed to the GCs due to the valve modification mentioned previously. The liquid nitrogen was removed from the loop and replaced with a dewar of hot water (i.e. approximately 60°C). After approximately one minute, the temperature in the loop had equilibrated, and the trace species contained within had revolatilized to the gas phase. As soon as the GC ovens were at their respective starting temperatures, the switching valve was moved to the "INJECT" position while simultaneously pushing the remote start switch. This switch electronically activated the computer, integrators, and GC ovens to begin the chromatographic run. In the "INJECT" position, the vacuum line was connected to the pump and readied the line for the next injection. The H₂ carrier gas was redirected to flush the previously trapped contents of the preconcentration loop to a splitter box which partitioned the gas flow to the three different columns. Forty-five percent of the flow was directed onto a 50-meter 0.32 mm Al₂O₃ porous layer open tubular, PLOT, column (Chrompak, Rariton, NJ), 30% to a 60-meter 0.53 mm DB-1 column (J & W Scientific, Folsom, CA), and the remaining 25% to a 75-meter 0.53 mm DB-624 column (J & W Scientific, Folsom, CA). Again, these percentages are not accurately known, but the system

was maintained in fixed position throughout so that the allocation among the three columns was precisely maintained. The PLOT column, used for the determination of C₂-C₇ compounds, was attached to one of the FIDs; the DB-1 column, which was used for C₄-C₁₀ separations, was plumbed into the second FID of GC#1. The DB-624 column in GC#2 was attached to an ECD and was used to characterize the C₁-C₂ CFCs and related halocarbons. The temperature program sequence of GC#1 began at 35°C for 5 minutes, then ramped to 130°C at 20°C/minute, then to 190°C at 10°/minute, and finally held for 6.5 minutes at 190°C before being terminated. The temperature program sequence of GC#2 had an initial temperature of 35°C for 8 minutes, was ramped to 260°C at a rate of 30°C/minute, then held for 4.5 minutes at 260°C before being terminated. The complete list of experimental parameters and flow rates for each of the GCs are included in Table II-1. The time required for one complete cycle of sample trapping, injecting, oven ramping, and subsequent cool down was about 27 minutes. Six people were involved with the continuous operation of the gas chromatographic apparatus (24 hours/day, 7 days/week, for the duration of the 6-week experiment), allowing for the analysis of approximately 53 injections of ambient air samples and/or standards per 24-hour period.

To represent each of the three separation columns (i.e. PLOT, DB-1, and DB-624), three chromatograms were chosen to illustrate a typical background sample unaffected by recent urban or biomass burning plumes. This particular sample was collected at a median altitude of 1315 meters during Mission 4, and the chromatographic results are shown in Figures II-5, II-6, and II-7. As can be seen from these figures, approximately 80 peaks are visible in the three chromatograms, revealing just how powerful this "one time" injection system really is. The portions of the chromatograms between seven and fifteen minutes

TABLE II-1a: Temperature Program and Operating Parameters used for the PLOT and DB-1 Columns Contained in GC#1

Initial Temperature (°C)	Final Temperature (°C)	Hold Time (Minutes)	Temperature Ramp Rate (°C/minute)
35	35	5.0	--
35	130	---	20
130	190	---	10
190	190	6.5	--

Detector Temperature	200°C	
Flow Rates (mL/min.):	<u>PLOT</u>	<u>DB-1</u>
H ₂ Carrier Gas	6.2	4.5
H ₂	46.0	34.3
N ₂ plus carrier	27.5	26.0
Compressed Air	300	290

TABLE II-1b: Temperature Program and Operating Parameters used for the DB-624 Column Contained in GC#2

Initial Temperature (°C)	Final Temperature (°C)	Hold Time (Minutes)	Temperature Ramp Rate (°C/minute)
35	35	8.0	--
35	260	---	30
260	260	4.5	--

Detector Temperature:	200°C
Flow Rates, (mL/min.):	<u>PLOT</u>
H ₂ Carrier Gas	3.8
N ₂ make-up Gas	52.6

Figure II-5. An Example Chromatogram From the 50-meter 0.32 mm Al₂O₃ PLOT Column Representing Background Ambient Air Collected at 1315 Meters Altitude During the Vertical Profile on Mission 4 and Used in the Determination of the C₂-C₇ NMHCs.

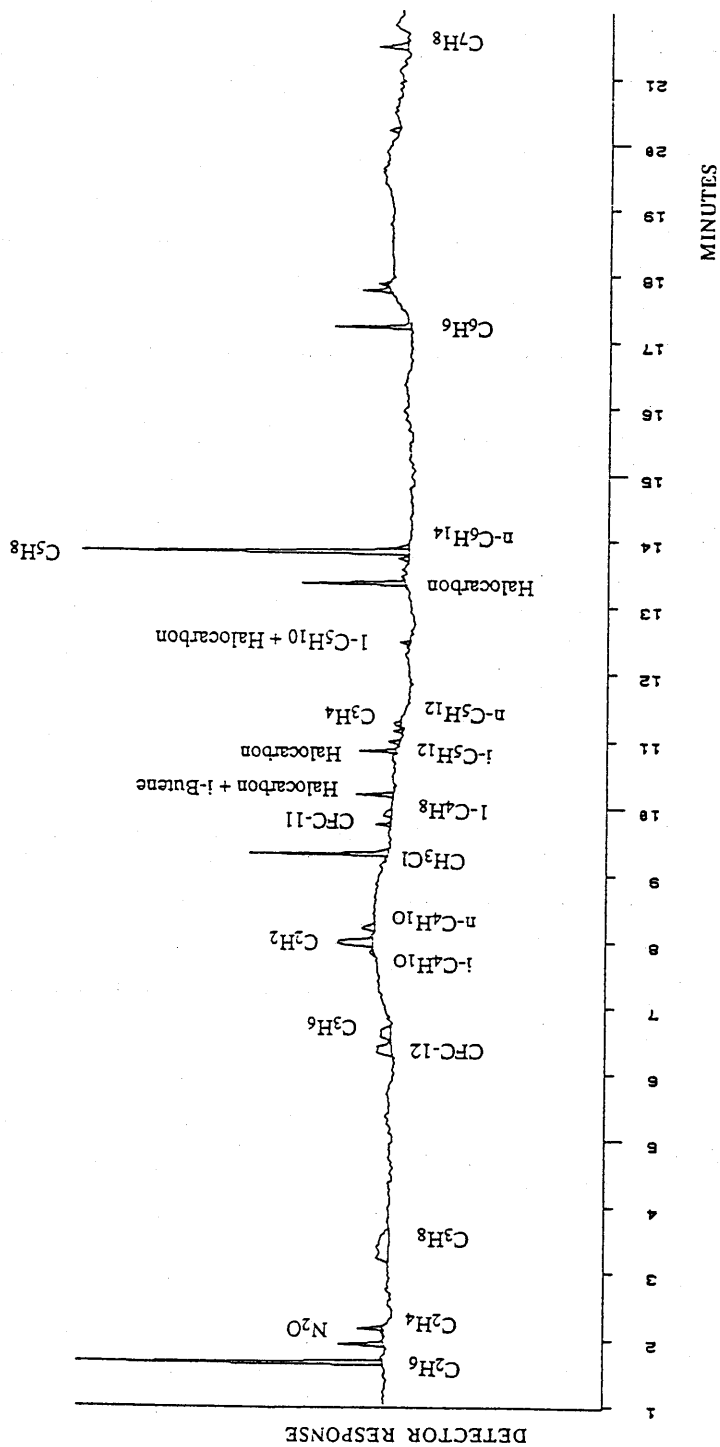
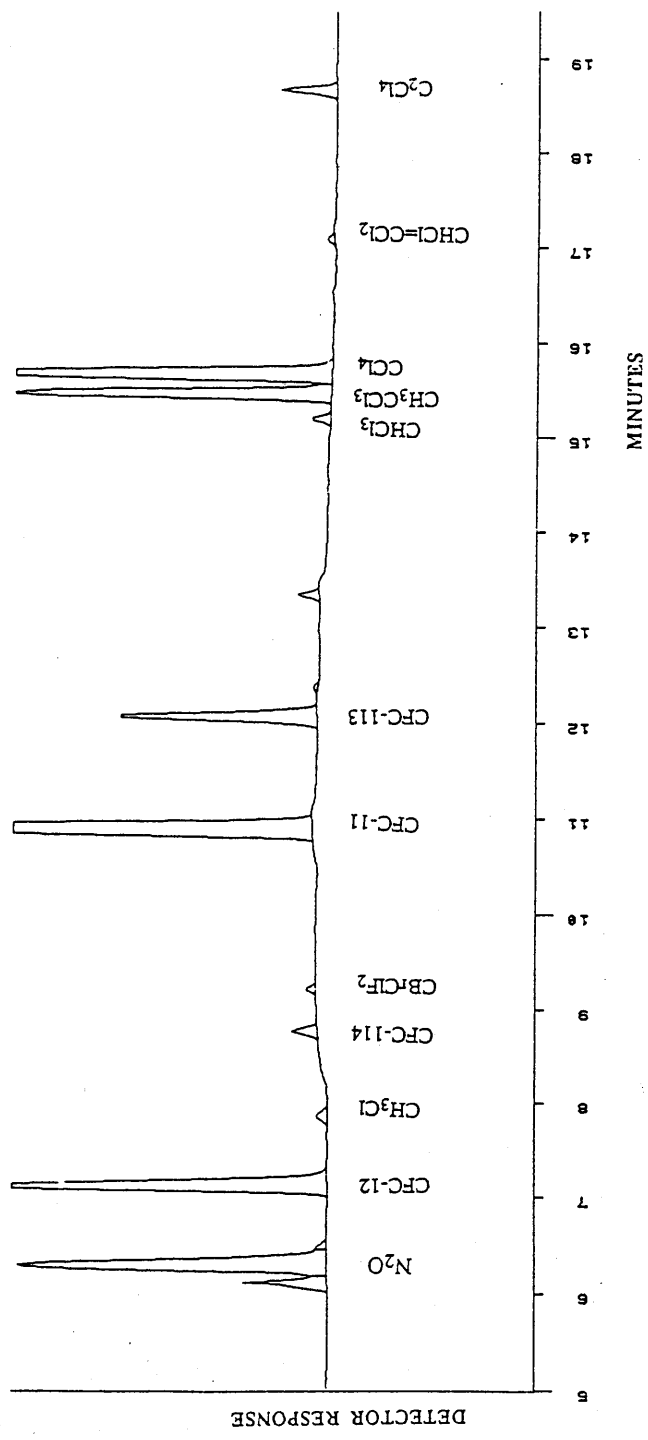


Figure II-7. An Example Chromatogram From the 75-meter 0.53 mm DB-624 Column Representing Background Ambient Air Collected at 1315 Meters Altitude During the Vertical Profile on Mission 4 and Used in the Determination of the C1-C2 CFCs and Related Halocarbons.



from the PLOT column of this 1315 meter sample and from another sample collected only four minutes later inside a fire plume encountered at 1973 meters are displayed in Figures II-8 and II-9. Although a substantial number of trace species elute during this time period, peak separation is quite satisfactory. Because no back-flushing was employed to clear the column of slow-moving, higher-boiling components, carry-over and memory effects from consecutive analyses were common in the 17-23 minute section of the PLOT column measurements. When these late emerging peaks exist, they emerge as broad background and tend to mask the benzene or toluene peaks. Benzene and toluene values in those instances were obtained from the DB-1 Column.

Calibration and Working Standards:

A secondary standard provided by Dr. Paul Steele, then with NOAA-CMDL in Boulder, Colorado, was used throughout the ABLE-3B project as a working standard to allow peak identification by matching elution or "retention" times. This "NOAA" standard was a clean, partially-dried (3 ppmv H₂O), whole air sample collected at Niwot Ridge, CO, and was contained in an Aculife-treated Luxfur cylinder pressurized to 2000 psig. It was assayed between each set of twelve canisters in the same manner and procedure used to analyze the samples to avoid any possible drift in the response of the detector and to calibrate quantitatively the mixing ratios by volume of each compound. Repetitive comparisons with several gas mixtures employed as reference standards demonstrated that the concentrations of gases in the working standard exhibited no statistically significant changes in their mixing ratios during 190 measurements over the course of the ABLE-3B project (See Table II-2). Non-methane hydrocarbon reference standards with a stated accuracy of 2%

Figure II-8. The Same Plot Column Chromatogram as in Figure II-5, Except Expanded in the 7-15 Minute Region to Characterize the Reactive C4-C6 NMHCs.

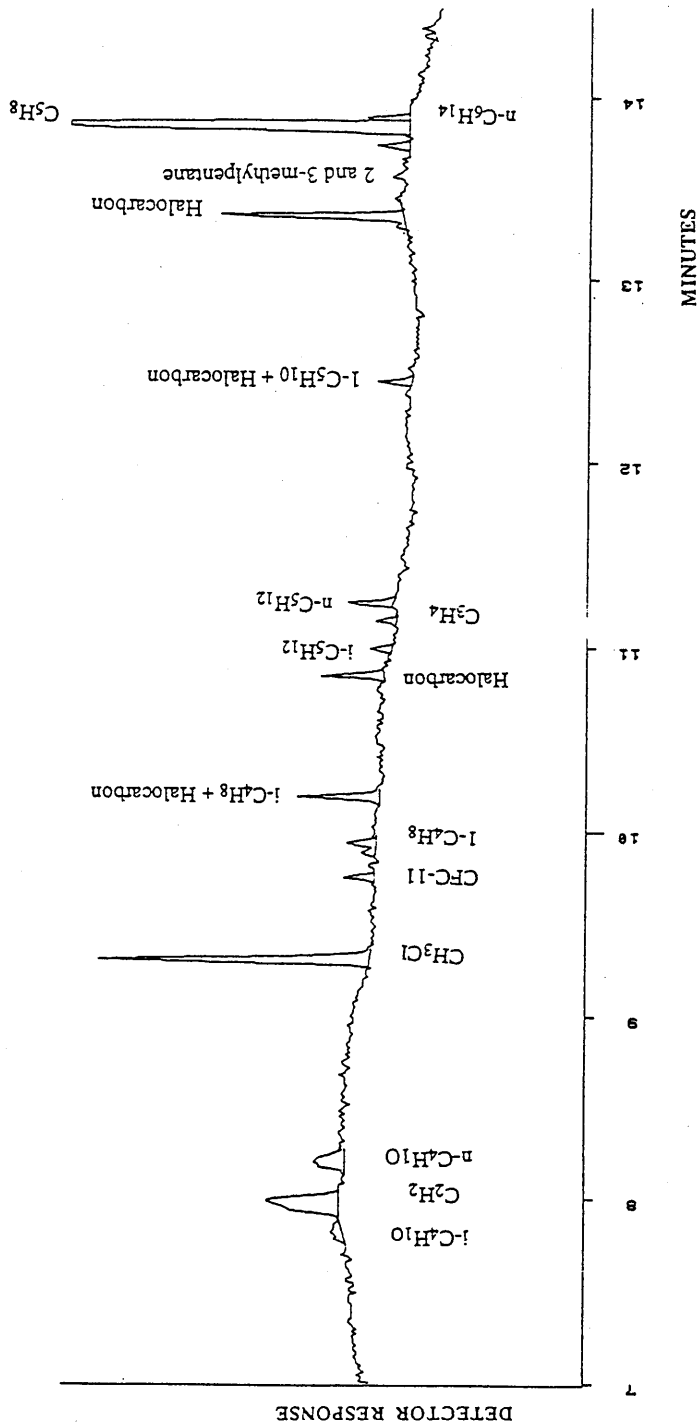


Figure II-9. An Example Chromatogram From the PLOT Column Expanded in the 7-15 Minute Region Representing the Elevated Emissions of the Reactive C4-C6 NMHCs in a Biomass Burning Plume Encountered at 1973 Meters Altitude During the Vertical Profile of Mission 4.

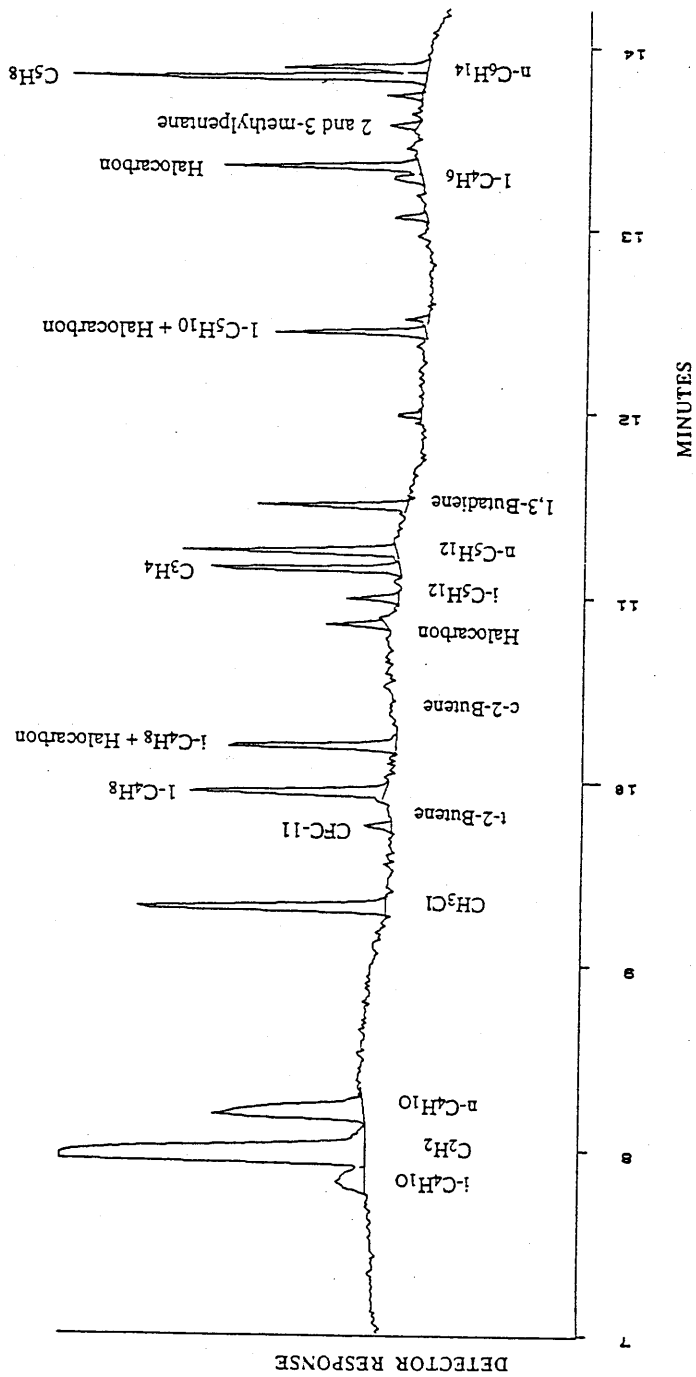


TABLE II-2: NOAA Secondary Standard Used Throughout The ABLE-3B Expedition

Compound	Mean Area Units	$\pm \sigma$	Percent Error
Ethane	69680	332	0.5
Ethene	7889	159	2.0
Ethyne	8729	182	2.1
Propane	23950	346	1.4
Propene	6508	160	2.5
Propyne	173	18	11.4
n-Butane	13754	209	1.5
Isobutane	7097	200	2.8
1-Butene	1441	45	3.1
Isobutene	74841	1772	2.4
Trans-2-Butene	1228	128	10.5
Cis-2-Butene	3504	161	5.0
Butyne	1090	28	2.6
1,3-Butadiene	-----	-----	-----
n-Pentane	4915	46	0.9
Isopentane	8130	107	1.3
1-Pentene	282	19	6.7
Isoprene	-----	-----	-----
n-Hexane	2204	16	0.7
2-Methyl-Pentane	2756	83	3.0
3-Methyl-Pentane	1321	43	3.3
Neohexane	1649	41	2.5
1-Hexene	296	61	20.6
Benzene	7422	457	6.2
Toluene	389	85	22.0
N ₂ O	293304	2573	0.9
CFC-12	314293	3189	1.0
CFC-11	1817077	13169	0.7
CFC-113	103338	1931	1.9
CHCl ₃	6602	1815	27.5
CH ₃ CCl ₃	243484	22493	9.2
CCl ₄	846988	24027	2.8
C ₂ Cl ₄	49523	2857	5.8

Total number of separate measurements of the NOAA standard = 190.

$$\frac{(\text{Area})}{\text{RF}} \times \frac{\text{XF}}{\text{SA}} = \text{Mixing Ratio (pptv)}$$

(95% confidence limit) were obtained from Scott Specialty Gases, Inc., Plumsteadville, PA. The mixing ratio of propane in the Scott standard was confirmed by comparison to a methane-propane mixture provided by the National Bureau of Standards (SRM 1660A) which had a stated accuracy of 1% (95% confidence limit). The accuracy of the NMHC calibration procedure after dilution down to the low ppbv/high pptv range is estimated to be 5%. The halocarbon calibration gases were prepared on the same analytical systems as reported by Gilpin [1991]⁴ and Tyler [1983]⁸ with an absolute accuracy for the various gases in the range 2-10%.

The identity of specific peaks detected by the FIDs were determined by comparison with the various Scott calibration standards, which contain five to nine gases, and to qualitative standards prepared at our home laboratory that each contain one gas diluted in helium. Because of the sensitivity in elution times of the PLOT column to variations in trace concentrations of H₂O and CO₂, the column was subjected during the peak identification procedure to the same chemical conditions as those experienced during a regular analysis. Therefore, 500 torr of the whole air NOAA standard was collected on the preconcentration loop in the normal fashion, and then a small amount of one or more of the qualitative standards, which were generally at concentrations in the 1-100 ppmv range, were added. Then, the trap was isolated and heated with water, and the carrier flow diverted to the separation columns. In this manner, the retention times were very reproducible, usually varying by no more than 0.02 minutes, and except for the augmented or "doped" peak or peaks, the chromatogram was identical to that of the working standard. In addition, because the PLOT and DB-1 columns have such different separation characteristics, the elution order of the hydrocarbons is so dissimilar that any coelution of gases on one column was

most likely resolved on the other. This "two-dimensional" chromatography provided nearly unequivocal peak identification for the C₂-C₆ NMHCs. Response factors for hydrocarbons with the same number of carbons were found to be equal to better than 0.1% (e.g. the response factor for ethane = ethene = ethyne = (7.3); isobutane = n-butane = trans-2-butene = cis-2-butene = isobutene = 1-butene = 1-butyne = (13.1); etc). Therefore, gases not present in the Scott standards were assigned the same response factors as corresponding carbon number hydrocarbons (i.e. 1,3-butadiene (13.1); Isoprene (15.2); Benzene (17.0); and Toluene [(19.8) = {17.0 × (7/6)} or {RF(C₆) × (#carbons C₇ compounds or 7) / (#carbons C₆ compounds or 6)}]. Tables II-3, II-4, and II-5 represent the method files used to calculate the mixing ratios of gases from the raw chromatograms obtained from the integrators. Qualitatively, the retention times reveal the identity of the specific trace species. Quantitatively, the response factors allow the conversion of peak response to the exact concentration of the trace species.

Utilizing the formula in equation (2.1), where the Area is the actual area under the peak in the chromatogram; RF is the response factor which is

$$\frac{(\text{Area})}{(\text{RF})} \times \frac{\text{XF}}{\text{SA}} = \text{MR (pptv)} \quad (2.1)$$

determined by injecting known concentrations of specific trace gases contained within the primary standards; XF is the scaling factor which is the amount of the primary standards injected to determine the specific RF values; SA is the actual ambient air sample amount; and MR is the mixing ratio of the trace species, which in this case is in parts per trillion by volume. The XF values used for the determination of the PLOT and DB-624 columns were 100 and 200, respectively.

Table II-3: Method File Used to Determine Concentrations of Trace Species From the PLOT Column

Compound Name	Retention Time (Min.)	Response Factor
Ethane	1.90	7.3
Ethene	2.15	7.3
Propane	3.21	10.4
Propene	6.55	10.4
Isobutane	7.78	13.1
Ethyne	7.93	7.3
n-Butane	8.15	13.1
Methyl Chloride	9.31	1.0*
Trans-2-Butene	9.90	13.1
1-Butene	9.96	13.1
Isobutene	10.21	13.1
Cis-2-Butene	10.42	13.1
Isopentane	11.00	15.2
Propyne	11.16	10.4
n-Pentane	11.25	15.2
1.3-Butadiene@	11.45	13.1
1-Pentene	12.46	15.2
1-Butyne@	13.26	13.1
Neohexane	13.33	17.0
2-Methyl-Pentane	13.57	17.0
3-Methyl-Pentane	13.60	17.0
Isoprene@	13.81	15.2
n-Hexane	13.87	17.0
1-Hexene	14.99	17.0
Benzene@	17.20	17.0
Toluene@	21.74	19.8
Time Trigger (Min.)	Time Function	Time Value
0.01	Peak Marker	1 (ON)
0.10	Auto Zero	1 (ON)
23.50	End Run	1 (ON)

* This peak is identified, but not calibrated

@ The RF values for these compounds were assumed and not measured.

$$\frac{\text{Area}}{\text{RF}} \times \frac{\text{SA}}{\text{XF}} = \text{concentration (pptv)}$$

Area = Area Under the Peak of Specific Compound

XF = Scaling Factor or Amount of Standard Injected to get RF values

RF = Response Factor SA = Sample Amount Injected

Table II-4: Method File Used to Determine Concentrations of Trace Species From the DB-1 Column.

Compound Name	Retention Time (Min.)	Response Factor
Methane*	1.81	1.0
C2 Species	1.90	4.7
C3 Species	2.08	5.7
Propyne	2.20	6.0
Isobutane	2.38	7.6
1-Butene	2.56	7.6
n-Butane	2.63	7.6
Isopentane	3.54	10.0
1-Pentene	3.77	10.0
n-Pentane	4.01	9.5
Isoprene	4.12	9.5
Neohexane	5.84	12.0
2-Methyl-Pentane	6.07	12.0
3-Methyl-Pentane	6.22	12.0
1-Hexene	6.36	12.0
n-Hexane	6.66	12.0
Benzene	7.88	12.0
Toluene	9.88	14.0
Ethyl-Benzene	10.78	16.0
Meta-,Para-Xylene	10.90	16.0
Ortho-Xylene	11.20	16.0
P-Cymene	11.59	16.0
Mesitylene	12.09	18.0
p-Cumene	12.70	20.0
α-Pinene	12.78	20.0
Camphene	13.05	20.0
β-pinene	13.45	20.0
3-Carene	13.90	20.0
d-Limonene	14.12	20.0
g-Terpinene	14.29	20.0
Time Trigger (Min.)	Time Function	Time Value
0.01	Peak Marker	1 (ON)
0.02	Temperature	1 (ON)
0.02	Program	1 (ON)
	Auto Zero	
23.50	End Run	1 (ON)

* Incomplete trapping and not a quantitative measurement

$$\frac{\text{Area}}{\text{RF}} \times \frac{\text{SA}}{\text{XF}} = \text{concentration (pptv)}$$

Area = Area Under the Peak of Specific Compound

XF= Scaling Factor or Amount of Standard Injected to get RF values

SA= Sample Amount Injected

RF = Response Factor

Table II-5: Method File Used to Determine Concentrations of Trace Species From the DB-624 Column.

Compound Name	Retention Time (Minutes)	Response Factor *
N ₂ O	6.33	359
CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	7.16	261
CFC-11 (CCl ₃ F)	10.92	2790
CFC-113 (CCl ₂ FCClF ₂)	12.09	638
CHCl ₃	15.22	720
CH ₃ CCl ₃	15.48	740
CCl ₄	15.69	2850
C ₂ Cl ₄	18.70	999
Time Trigger (Min.)	Time Function	Time Value
0.01	Peak Marker	1 (ON)
0.02	Temperature Program	1 (ON)
0.02	Auto Zero	1 (ON)
22.40	End Run	1 (ON)

$$\frac{\text{Area}}{\text{RF}} \times \frac{\text{SA}}{\text{XF}} = \text{concentration (pptv)}$$

Area = Area Under the Peak of Specific Compound
 RF = Response Factor
 SA = Sample Amount Injected
 XF = Scaling Factor or Amount of Standard Injected to get RF values

* The the response factor value for the Electron Capture Detector (ECD) is for an injection sample size of 200 torr (based on a volume of 2100 mL). The implication here is that all responses from the ECD are linear going through the origin. Based on the Ph.D. work by Charlie Wang (see reference 9), this is not the case; but the values obtained above were linear for the sample size of 500 torr (2100 mL volume), the amount used to analyze all of the samples during the ABLE-3B study.

As shown in Figures II-5, II-8, and II-9, the FIDs also respond with greatly reduced efficiency to CH_3Cl , N_2O , and to CCl_2F_2 and some other halocarbons.

Each of the halogenated qualitative standards was in the low ppbv to high pptv range depending on the gas. Although retention times on the DB-624 column were affected less by varying amounts of H_2O and CO_2 , 500 torr working standard samples again were trapped and augmented with a qualitative gas standard. Although only one separation column was used in the halocarbon analysis, peak symmetry strongly implies that coelution did not affect the mixing ratios of the seven halocarbons reported here. Based on the Ph.D. work of Charles Jai-Lin Wang⁹, the responses of the ECD to chlorofluorocarbons and chlorocarbons are not linear going through the origin. This is a problem, but because all of the working standards and samples were assayed under the same exact conditions, the absolute deviation was estimated at less than 1.0%, and the precision was estimated at better than 0.1%.

INTEGRITY STUDIES

Canister Integrity:

Canister sample integrity studies included repetitive measurements of individual samples from the aircraft. Because the time delay between sample collection and analysis was always in the range of hours to days for aircraft samples, a separate test of integrity was made on a ground-level sample. An air sample obtained from the pine-wooded forest immediately surrounding the Canadore laboratory was introduced at ambient pressure into a canister, and then 100 torr of the sample were withdrawn and trapped onto the analytical column within two minutes of collection and immediately assayed by gas

chromatography. This sample was assayed subsequently twenty-four hours and then two weeks later. No significant deviations in any of the mixing ratios of the measured NMHCs and halocarbons were observed (See Table II-6). These studies confirm that the canisters maintain sample integrity for at least several weeks. No direct information is available about possible alterations in trace gas concentrations occurring in the canisters during the two minutes between collection and analysis, but the consistency of the results suggests any such concentration variations are negligible. The excellent stability in these canisters of ethene, propene, and isoprene, all of which have significant reactivity with ozone, suggests that ambient ozone is removed by the metal surfaces of the canister almost immediately after collection without involving the olefins, which are present in much small concentrations.

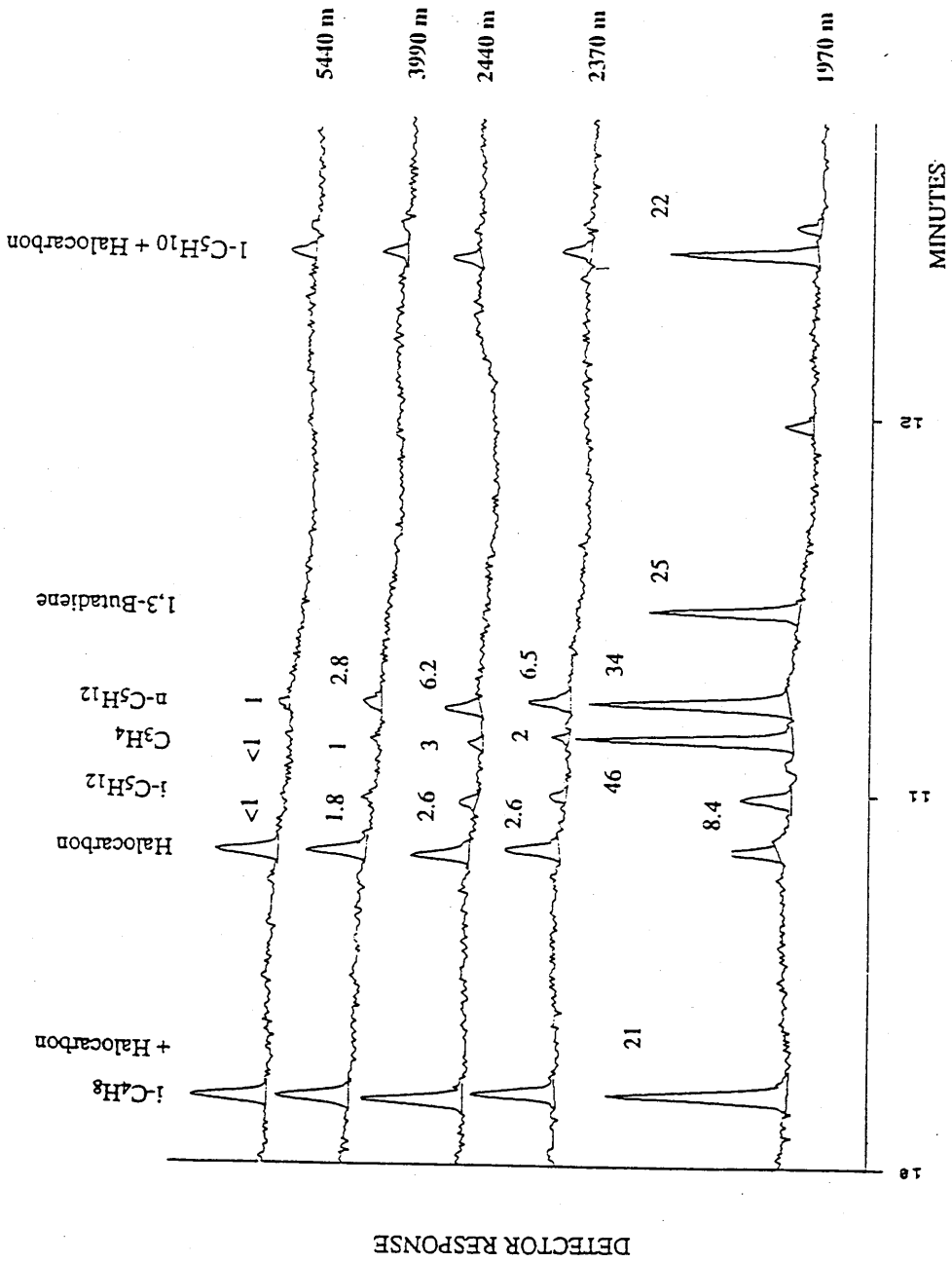
Pump Integrity:

Pump integrity and contamination studies were performed on the entire manifold system prior to the beginning of the aircraft missions using pressurized ambient air (Irvine, CA), humidified zero air, the NOAA secondary standard, UHP helium and UHP nitrogen. Each test gas was passed through the inlet, pump, and manifold system before collection in the canister, exactly as a ambient sample would be collected from the Electra in flight. None of these test standards showed an increase in mixing ratios of any of the NMHC and halocarbon trace gases studied. Finally, pressure dependent studies were performed to simulate pump performance at different altitudes, and the results again showed no significant deviations in mixing ratios of the trace gases tested. The results of the humidified zero air studies are listed in Table II-7.

PRECISION MEASUREMENTS

The precision of the air sample measurements, based on repeated analysis of the NOAA working standard, was estimated to be better than 2% for the C₂-C₅ NMHCs and 10% and 20% for benzene and toluene, respectively. The halocarbon precision in the NOAA standard was better than $\pm 1\%$ for all gases analyzed. In the field data of actual whole air samples, the standard deviation for CCl₂F₂ in the 37 measurements of Mission 18 was ± 2.9 pptv on a 491 pptv average, or $\pm 0.6\%$, which included any atmospheric variability among the samples. The precision in CCl₃F measurements in the same 37 air samples was ± 1.7 pptv on a 242 pptv average, or $\pm 0.7\%$. The precision in the measurement of N₂O was better than $\pm 2\%$. The detection limit for all of the NMHCs was approximately 1 pptv (except for propene and propane which, because of their broadened peaks from co-elution with CO₂, were 10 pptv). All of the selected halocarbons in the samples were present at concentrations well above their detection limits of 1 pptv or less. The measurements with the PLOT column (Figures II-5, II-7, and II-8) of isopentane, propyne, n-pentane, and 1,3-butadiene from several actual ambient air samples near their detection limits are shown in Figure II-10, together with a fire plume enhanced sample. These traces represent successively starting at the bottom air samples from Mission 4 (Table VII-1) collected at 1973, 2370, 2436, and 3992 meters, plus a sample collected at 5442 meters just prior to the descent recorded in Table VII-1. The mixing ratios for the hydrocarbons in pptv are superimposed in Figure II-10.

Figure 11-10. Expanded Chromatographic Tracers of Five Samples Collected Inside and Outside a Biomass Burning Plume Encountered During Mission 4. The Numbers Next to the Traces are the Measured Mixing Ratios for the Particular Cases.



REFERENCES

1. Blake, D. R. "Increasing Concentrations of Atmospheric Methane, 1979-1983," Ph.D. Dissertation., University of California, Irvine, California, 1984.
2. Blake, D.R., D. Hurst, T.W. Smith, Jr., W.J. Whipple, T.-Y. Chen, N.J. Blake, F.S. Rowland. "Summertime Measurements of Selected Nonmethane Hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during the 1988 Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE-3A)", *J. Geophys. Res.*, 97, 16559-16588, 1992.
3. Blake, D.R., T.W. Smith, Jr., T.-Y. Chen, W.J. Whipple, F.S. Rowland. "Effects of Biomass Burning on Summertime Nonmethane Hydrocarbon Concentrations in the Canadian Wetlands", *J. Geophys. Res.*, (submitted), 1992.
4. Gilpin, T.J. "Global Tropospheric Concentrations of Three Chlorofluorocarbons: 1984-1988", Ph.D. Dissertation, University of California, Irvine, California, 1991.
5. Hurst, D.F. "Seasonal Variations in the Latitudinal Distribution of Tropospheric Carbon Monoxide, 1986-1988", Ph.D. Dissertation, University of California, Irvine, California, 1990.
6. Greenberg, J.P., P.R. Zimmerman, and P. Haagenson. "Tropospheric Hydrocarbon and CO Profiles over the U.S. West Coast and Alaska", *J. Geophys. Res.*, 95, 14,015-14,026, 1990.
7. Singh, H.B., and P.R. Zimmerman. "Atmospheric Distribution and Sources of Nonmethane Hydrocarbons" in Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling, J.O. Nriagu, Ed., John Wiley & Sons, pp 177-235, 1992.
8. Tyler, S.C. Ph.D. Dissertation, University of California, Irvine, California, 1983.
9. Wang, C. J.-L. Ph.D. Dissertation, University of California, Irvine, California, 1993.

ガス分析の基礎

荻野 博

大陽東洋酸素株式会社
技術研究所 (川崎)

ガス分析はガスクロマトグラフィ (GC) の開発により飛躍的に進歩したと言える。GCの当初の分析対象は主に無機ガスやC₁—C₃成分の分離・分析にあった。その後、各種の選択的検出器やカラムの開発に伴いその分析対象も格段に拡がり、キャピラリーカラムの出現により基本的にはほぼ完成したと言えるが、産業の発展と共にその対象成分の種類も非常に多くなり、かつ分析対象低濃度も極めて低くなり、GCの研究は試料の前処理技術や周辺機器の開発がなされてきた。例えば、半導体関連の製造において、半導体素子の高集積度化、高機能化に伴って、より高い純度が要求されている不活性 (雰囲気) ガスあるいは、搬送ガスとしての窒素、アルゴン等の高純度ガス中の不純物分析、並びにシラン (SiH₄) に代表される特殊材料ガス中の不純物分析にはppb~pptレベルの測定を可能とする感度が必要となっている。他方、地球的規模の環境問題として、二酸化炭素、メタンなどによる地球温暖化あるいはハロン、フロンによるオゾンホールが発生など従来にない環境汚染問題が新たに出てきた。これらの汚染物質は極めて低濃度で、種類も多くその分析は大変困難である。特に、試料ガスに拘わらず、反応性のあるガス成分や極く低濃度成分の分析にはそれなりの分析機器や分析技術が必要である。

演者は従来、ガス中の不純物に関し極めて厳しい仕様を要求されている分野である半導体関連の製造に使用される不活性 (雰囲気) ガスあるいは、搬送ガスとしての窒素、アルゴン等の高純度ガス並びにシランに代表される特殊材料ガスについて、GCを主体として、ガス分析の関する技術・機器の開発を行ってきた。このような経緯を踏まえ、ガス分析に関する基礎的な以下の問題について述べる。

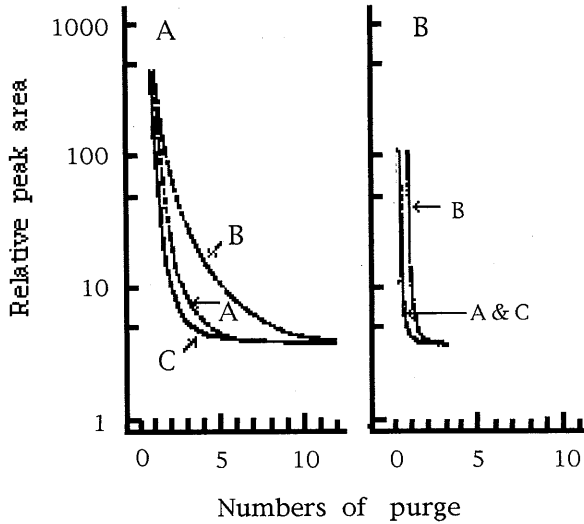
1. 分析の周辺機器及び技術

1) 減圧弁のパーシ

一般に高圧容器 (ボンベ) 詰めガスを使用する際は、減圧 (調圧) 弁をで圧力を下げて使用するが、高純度ガス中の不純物を分析する時には減圧弁内に残留する空気等の汚染が大きく、注意が必要である。一般にブルドン管タイプの減圧弁についてパーシの効果については回分希釈によって説明される。即ち、減圧弁内に残留するガスの濃度、圧力をそれぞれ、C₀、P₀とし、パーシガス中の残留ガスの濃度、圧力をそれぞれC₁、P₁とすると、n回パーシ後の減圧弁内に残留するガスの濃度(C_n)は次式で与えられる。

$$C_n = C_0 (P_0/P_1)^n + C_1 (P_0/P_1)^{n-1} + C_2 (P_0/P_1)^{n-2} + \dots + C_{n-1}$$

しかしながら、実際はバルブ内の容積、構造に大きく依存し複雑である。市販の減圧弁には、種類によってその特性は調圧の安定性に重きを置くものやパーシし易さに特徴があるものなどがあるが、一般的には減圧弁内を減圧させ弁内の残留ガスを効率良くパーシさせると短時間に効率良くできる (図-1 参照)。又、半導体関連で使用される減圧弁には調圧精度を維持しかつパーシ効果を上げ更に吸着、反応、分解等を可能な限り低減した製品もあるが、高価であるので、それぞれ目的によって選定する必要がある。

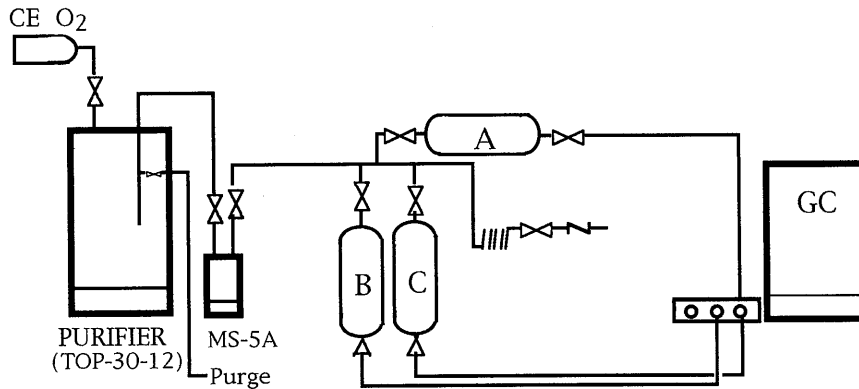


図一 減圧弁内のパージ挙動

2) サンプリングシリンダー内面評価の一例

一般にガス保存容器の不活性化処理方法として優れていると言われるているドライ酸化膜化処理 (OP 処理) をしたサンプリングシリンダーについて、低濃度不純物の経時変化を追跡評価した一例を述べる。評価実験に用いた実験フローを図一2に示す。

実験には、内面を電解研磨しさらにドライ酸化膜化処理を施したシリンダー、複合電解研磨したシリンダー、機械研磨 (# 6 0 0) したシリンダーを使用した。本実験では、高純度 (精製) 酸素及び窒素ガス中の CO_2 、 CO 、 CH_4 について評価分析を行なった例について示す。



A ; ECB -Cylinder B ; OP-Cylinder C ; SUS-Cylinder

図一 2 実験フロー

2. ガスクロマトグラフィ(GC)によるガス分析

工業用ガスを含めた半導体製造に関わるガスにおいて、分析対象となる成分は主に無機ガスであり、無機ガスをも含めた多くの成分を高感度に検出できる検出器が必要である。通常TCD（熱伝導型検出器）、PID（光イオン化検出器）、HID（ヘリウムイオン化検出器）、MS（質量分析器）などの検出器が目的に合わせて使用されている。価格や長期的な保守管理などの面から、生産現場ではPID等他の検出器が依然として多く利用されている。尚、HID検出器は一般的にトリチウム等の放射性物質を線源とした検出器で非常に高感度であり、極微量成分の分析に適しているが、放射線源の取扱、保守管理など法的にも規制が厳しいため、わが国ではあまり使用されていない。このような問題を解決する方法として放射線源を用いずにHeのグロー放電によって生ずる紫外線を光源として利用する光イオン化検出器（He放電型PID）がある。まず、He放電型PIDを使った高純度ガス中の極微量不純物の分析例を紹介する。試料ガスの主成分がHeである場合には問題はないが、試料ガスが酸素、窒素、水素など放電ガスであるHeのイオン化ポテンシャルより低い成分が主成分である場合には、検出器が高感度であるために主成分の後に溶出する微量成分は主成分のピークに重なりほとんど分離検出されることはない。このため、主成分ピークの妨害を除去するなんらかの対策が必要となってくる。ここでは、プレカラムによる前段処理を利用した高純度窒素ガス中の微量不純物の分析を一例として紹介する。図-3にGC-MS分析の例を示す。

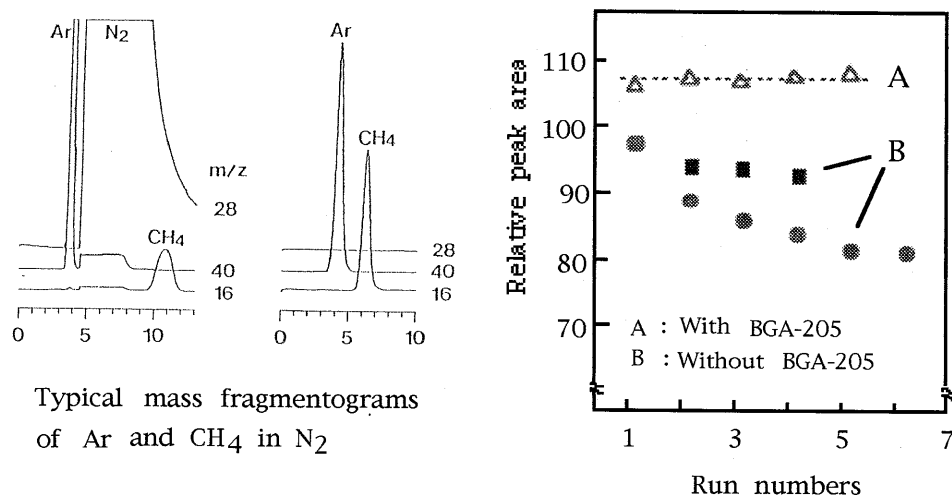


図-3 GC-MSによる窒素ガス中微量不純物分析

3. 微量窒素分析計による分析

アルゴン中の極微量不純物、特に窒素を高感度で連続的に分析するには、クロマト的な分析手段が使用できず、また高感度API-MSもArガスには十分対応できないため、現状は市販されている無声放電式の窒素分析計に頼らなければならなかった。しかしながら本分析計の最小分析感度は0.1ppm付近であり、最近の高純度Arガスの純度分析には対応できないため製品の純度をスペックダウンして製造販売しているのが現状であった。このような問題を解決するために、弊社技術研究所で開発したガスフロー型キャピラリー放電管を用いた放電ス

ペクトル検出法、即ちアルゴン中の極微量窒素の分析法について紹介する。
 実験装置の概略を図-4に示す。

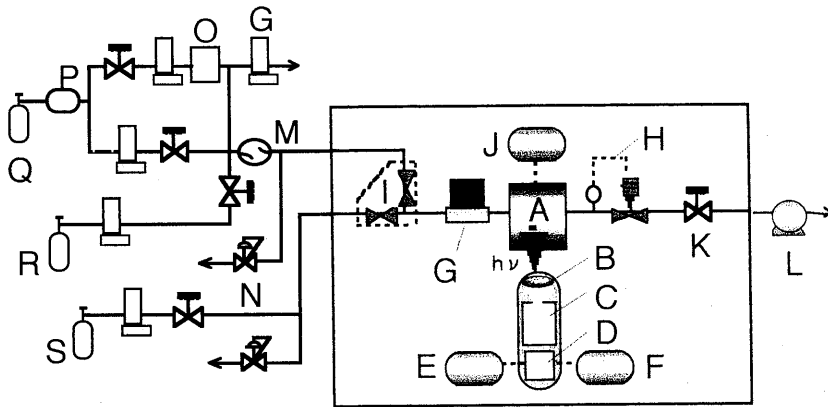


図-4 Ar中の微量窒素測定装置概要

4. API-MSによるガス分析

質量分析計では対象成分をまずイオン化し、その時生成したイオン種を分離し、電子増倍管などで検出する分析計である。従来の質量分析計では対象分子のイオン化に電子衝撃イオン化法 (Electron impact ionization) によってイオン化しているが、高純度ガス中のppb~pptレベルの不純物を直接測定することは出来なかった。この分析計の感度を増加させる方法として大気圧下で放射線 (β 線) やコロナ放電を用いイオン化効率を高めた方法が近年一部の質量分析計に盛んに用いられるようになり、特に、高純度ガス中の不純物の分析には不可欠な分析計となってきている。以下コロナ放電による大気圧イオン化質量分析計 (Atmospheric Ionization Mass Spectrometer) の適用例について説明する。

5. その他

「参考資料」

- 1) 萩野 博
 "創案と開発「水素吸蔵合金のガス分析への応用」"
 ぶんせき, 12, 1009-1013 (1992).
- 2) Hiroshi Ogino and Yoko Aomura
 "Enhancement of Sensitivity for Neon in Helium Discharge Photoionization Detector",
 Journal of Chromatography, 659, 381-387 (1994).
- 3) Hiroshi Ogino,
 "Encyclopedia of Analytical Science"
 Noble gases, 6, 3353-3358, Townshend, A. Ed.,
 Academic Press, (1995).

空気中の揮発性有機化合物のGC分析の歴史

国立公衆衛生院 渡辺征夫

1. 一般的なガス状揮発性化合物の分析の目的
 - a. 生産管理 ; 石油化学, 香料生産 (製品の純度や質の検定)
 - b. 健康管理 ; 生産現場の屋内環境の管理, 暴露量の評価
 - c. 環境汚染 ; 汚染物の発生源調査 (固定・移動, 自然)
屋内環境調査 (一般住宅, 地下街, 車内)
環境大気調査 (沿道汚染, 都市大気, 広域大気, 地球環境)

2. 対象化合物
 - a. 健康影響 ; プライオリティー調査表
(ベンゼンやトリクレンといった特定の化合物)
 - b. 発生源調査 ; 健康影響などから基準が定められた化合物.
 - c. 広域汚染調査 ; 光化学スモッグ調査 (炭化水素類など種々の化合物).
 - d. 地球環境調査 ; 天然由来の化合物の発生量, 酸性雨の発生機序,
温室効果ガスの環境中の寿命, 対流圏オゾンの生成.
(メタン, モノクロメタン, モノプロモタン, ジメチルサルファイト*など)

3. GC分析前史
 - a. 主成分の分析 ; 成分を吸収後, 容積変化 (ヘンペル法, オルザット法)
例,
酸素 ; アルカリ性ピロガロール溶液
二酸化炭素 ; 水酸化カリウム溶液
一酸化炭素 ; アンモニア塩化第一銅溶液
オレフィン系炭化水素 ; 硫酸第二水銀の硫酸溶液
アセチレン系炭化水素 ; 臭素水
ベンゼン系炭化水素 ; 発煙硫酸
*現在でも, 主成分の分析にはGCよりも高精度な場合がある.

 - b. 微量成分 ; 吸収液で捕集後, 吸光光度法
例,
アセチレン ; 銅アセチリド*法
アセトン類 ; サリチルアルデヒド法
アルコール類 ; クロモトローフ*酸法
オレフィン系炭化水素 ; モリフ*テン酸塩法
ベンゼン系炭化水素 ; フ*タン法
ハロゲン化炭化水素 ; アルカリ・セリジ*ン法
*現在でも, 特定の成分の分析には有効である.

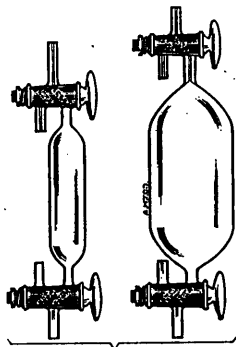


Fig. 1



Fig. 2

Figs. 1 and 2. Glass gas collectors. (Figure 1 courtesy of Arthur H. Thomas Co.; Figure 2 courtesy of Fisher Scientific Co.)
(Mullon, 1953)

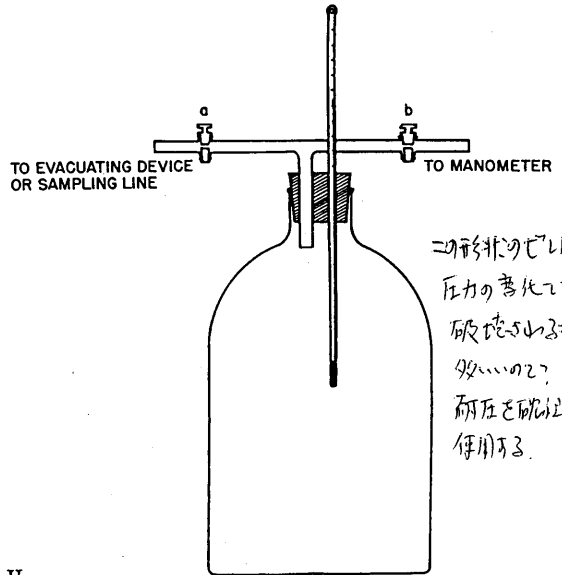
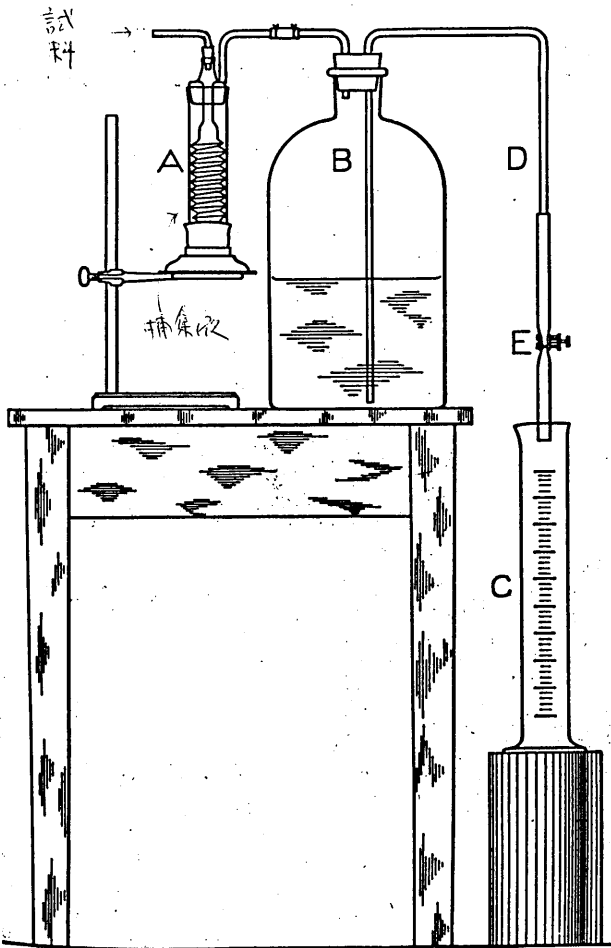
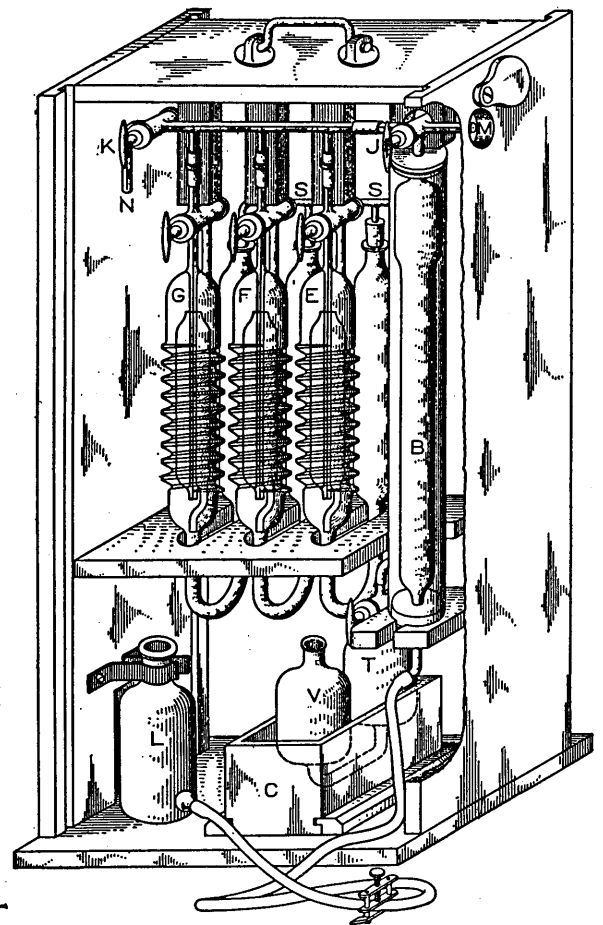


Fig. 4. Vacuum bottle sampling device. (Mullon, 1953)



Aspirator bottle. FIG. 25 (Dennis, 1925)



Orsat Apparatus FIG. 48 (Dennis, 1925)

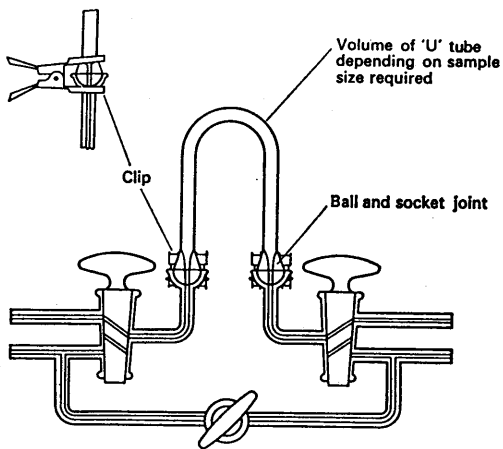


FIG. 2. A constant volume sample pipette (Institute of Petroleum, Standards for Petroleum and its products). (Jeffery, 1972)

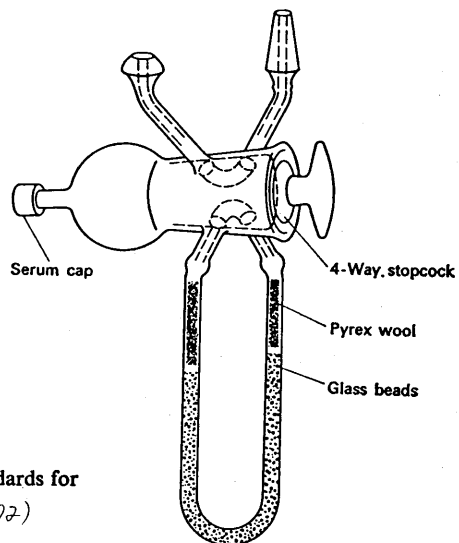


FIG. 16. Gas transfer cell (Bednas, personal communication).

(Jeffery, 1972)

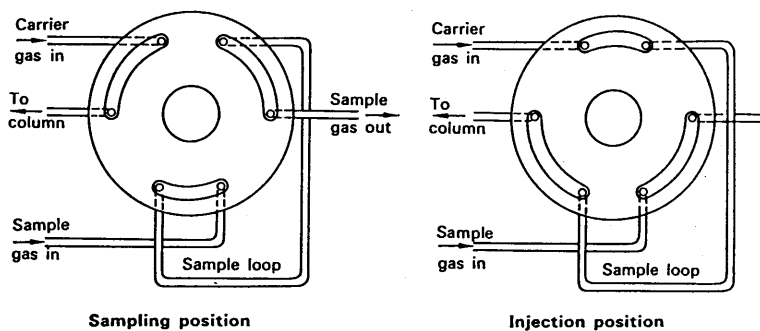


FIG. 10. A rotating plate-type sample injector. (Jeffery, 1972)

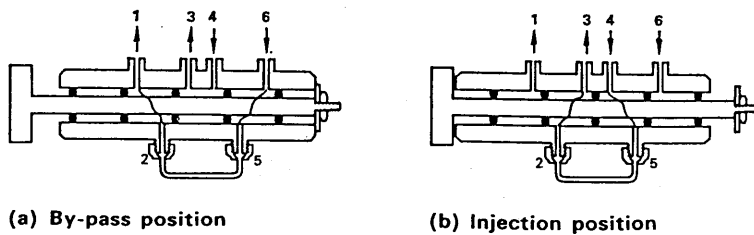


FIG. 11. A piston-type sample injector (Varian Aerograph Ltd.).

(Jeffery, 1972)

4. 環境大気中の揮発性有機化合物の分析の歴史

a. 米国での研究

1. 研究者; F.T.Eggertsen and F.M.Nelson (1958) → (1), (2)

捕集トラップ; 12" * 5/16" O.D. Cu tube, 40% Dimethyl sulfolane on crushed fire brick (20-30mesh)
 冷媒; Liq. O₂.
 試料量; 5-10 L (See Figure 1).
 分離カラム; 25ft * 1/4" Cu tube, 40% Dimethyl sulfolane on crushed fire brick (20-30mesh), 0°C, He; 60ml/min.
 検出器; TCD at 75°C.
 測定成分; C₂-C₅ in air.

① 揮発性有機化合物の分析
 ② 大気中の揮発性有機化合物の分析
 ③ 揮発性有機化合物の分析

2. 研究者; P.S.Farrington, R.L.Pecsok, R.L.Meeker, and T.J.Olson (1959) → (3), (4), (5)

捕集トラップ; 5mm O.D. glass tubing, Di-n-butyl phthalate on 20-mesh Sil-O-Cel C-22 (See Fig. 2).
 冷媒; Liq. O₂.
 試料量; air sucked by the metal tank (volume; 16.4 L).
 分離カラム; 25% [Di-n-butyl phthalate or PEG-600 or Dimethyl sulfolane] on 20mesh Sil-O-Cel C-22
 130cm 5mm O.D.glass tubing at room temp (25°C).
 検出器; Ionization gage detector (Ryce and Bryce 1957).
 測定成分; C₂-C₆ in air.

① 大気中の揮発性有機化合物の分析
 ② 揮発性有機化合物の分析
 ③ 揮発性有機化合物の分析

3. 研究者; R.E.Neligan (1962) → (6), (7)

捕集トラップ; 20% PEG400 on Chromosorb
 冷媒; Liq. O₂.
 試料量; 500-800ml/min * 1 hour = (30-48 L)
 分離カラム; Table
 検出器; TCD
 測定成分; C₂-toluene in air.

① Losの大気中の揮発性有機化合物の分析
 ② 揮発性有機化合物の分析
 ③ 揮発性有機化合物の分析

4. 研究者; T.Bellar, J.E.Sigsby, C.A.Clemons, A.P.Althsuller (1962) → (9)

捕集トラップ; Loop (1.2 mL)
 冷媒; なし
 試料量; 1.2mL (Scotchpack bag で採取)
 分離カラム; 9ft * 1/8" SUS tubing at room temp, Medium activity silicagel (40-60mesh), He; 60 mL/min
 検出器; FID [H₂:42mL/min, O₂:150mL/min]
 測定成分; C₂-C₄ in air (detection limit; 1ppb).

① FIDを用いた揮発性有機化合物の分析
 ② 揮発性有機化合物の分析

5. 研究者; E.R.Stephens and F.R.Burleson (1967) → (10)

捕集トラップ; "U" shape tube with 8"*1/8" O.D.SUS 10% Dimethyl sulfolane on 42-60 mesh C-22.
 冷媒; Liq. O₂.
 試料量; 100-500 mL with a 100mL glass syringe.
 分離カラム; 36ft*1/8" O.D.SUS 10% Dimethyl sulfolane on 42-60 mesh C-22.0 C, 18ft:1/8" O.D.SUS 10% PEG-600 on 42-60 C-22 at room temp. N₂; 22mL/min,
 検出器; FID [H₂:24mL/min, O₂:287mL/min]
 測定成分; C₂-C₆ HCs in air.

① 揮発性有機化合物の分析
 ② 揮発性有機化合物の分析
 ③ 揮発性有機化合物の分析

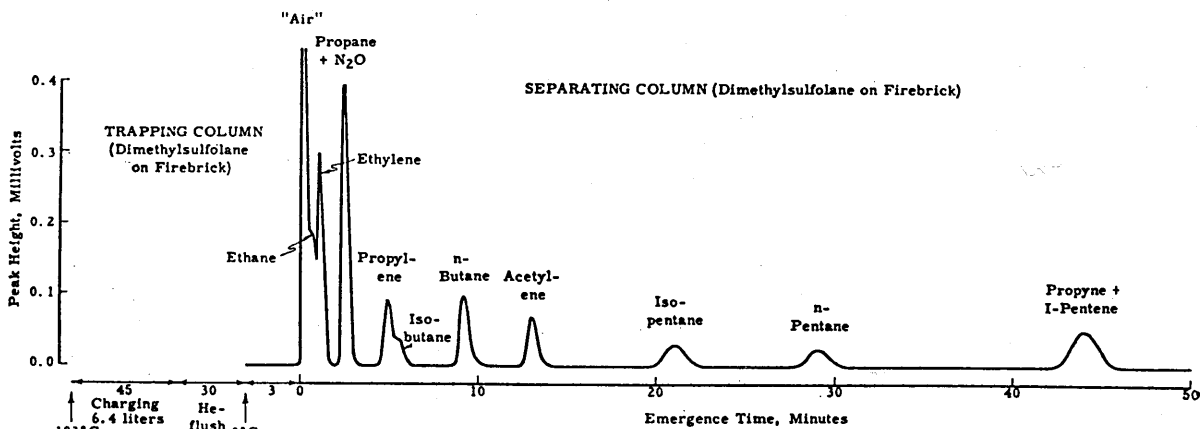


Figure 2. Gas chromatogram of high traffic city air (Egerksen 1958)

Figure 1. Schematic diagram of gas chromatographic apparatus for determination of hydrocarbons in exhaust gas and air (Egerksen 1958)

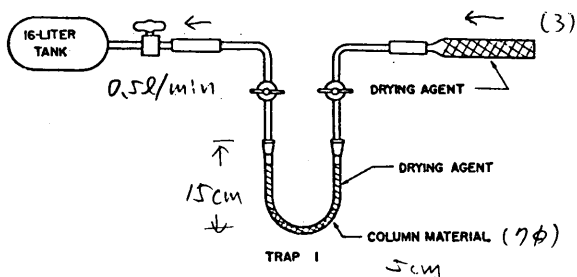
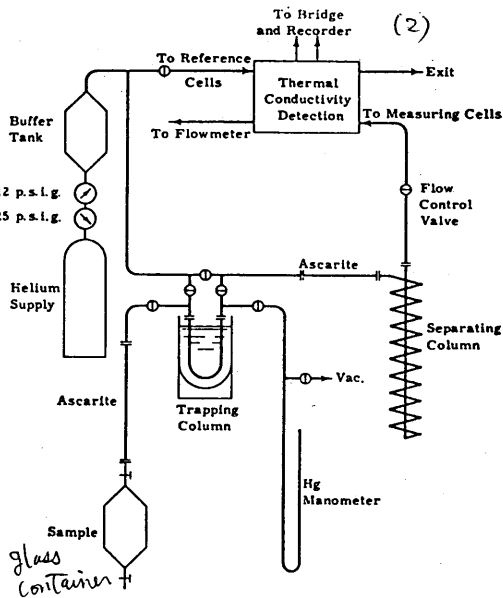


Figure 2. Sample collection system (immersed in liq. O₂) (Farrington 1959)

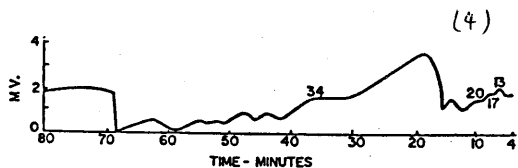


Figure 5. Chromatogram of sample of Los Angeles smog

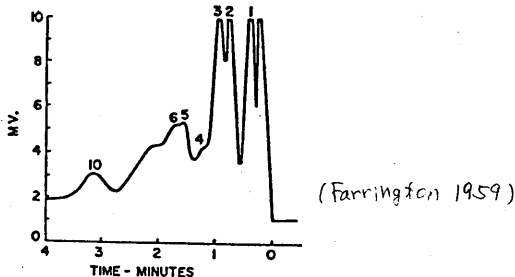


Table IV. Quantitative Estimation of Components in Los Angeles Smog

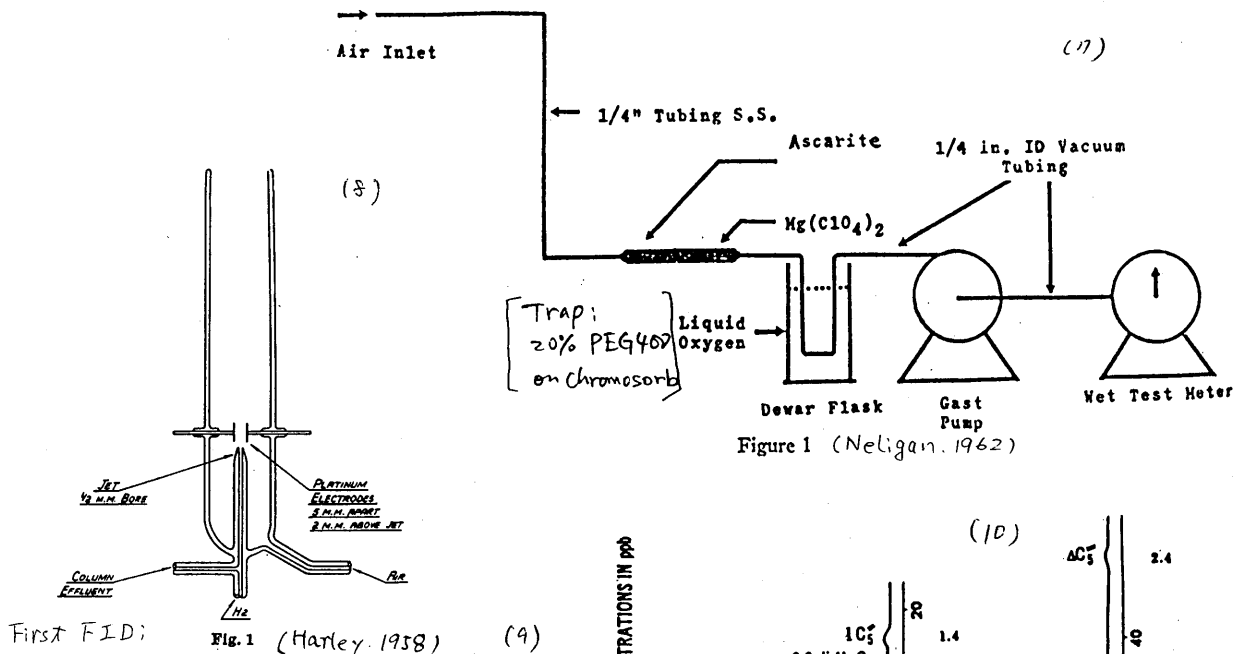
Elution Time Ratio	Probable Compounds	Concn., P.P. H.M.
0.16	n-Butane	30
0.36	Isopentane	20
0.48	n-Pentane	100
0.70	2,2-Dimethylbutane	1
1.00	2,3-Dimethylbutane	20
1.11	2-Methylpentane	10
1.32	3-Methylpentane	15
2.11	n-Hexane	20
2.98	2,3-Dimethylpentane	3
3.59	cis-1,3-Dimethylcyclopentane	2
5.18	2,4-Dimethylbutane	10
7.88	Unknown	20
22.4	Toluene	60
26.5	Unknown	20
28.7	Unknown	30
30.9	Unknown	3
32.8	Unknown	15
38.0	Unknown	60
44.0	Unknown	20

TABLE 1.—Operating Conditions of Gas Chromatograph (Detector; TCD) ⁽⁶⁾

Variables	First Stage	Second Stage	Third Stage
Column support	Chromosorb (A.W.)	Chromosorb (A.W.)	Chromosorb(A.W.)
Mesh, no.	30-60	30-60	30-60
Column substrate	B,B' Oxydipropionitrile	Polyglycol P-400	Polyglycol P-400
Substrate, wt. %	20	20	20
Column length, meters	1.8	7.5	4.6
Helium flow, ml/min	—	—	80*
Inlet, press., psig	45	39	20
Detector voltage	12.0	11.0	9.5
Oven temp., C	62	60	40

* Ambient temperature and pressure.

(Neligan, 1962)



First FID; Fig. 1 (Harley, 1958) (9)

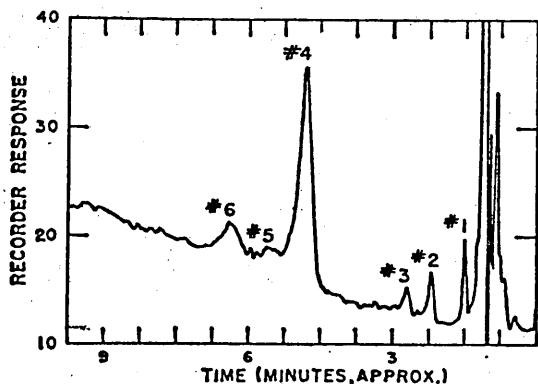


Figure 5. Chromatogram of a polluted atmosphere (Bellar, 1962)

1. Ethane
2. Ethylene
3. Propane
4. Acetylene
5. Isobutane
6. n-Butane

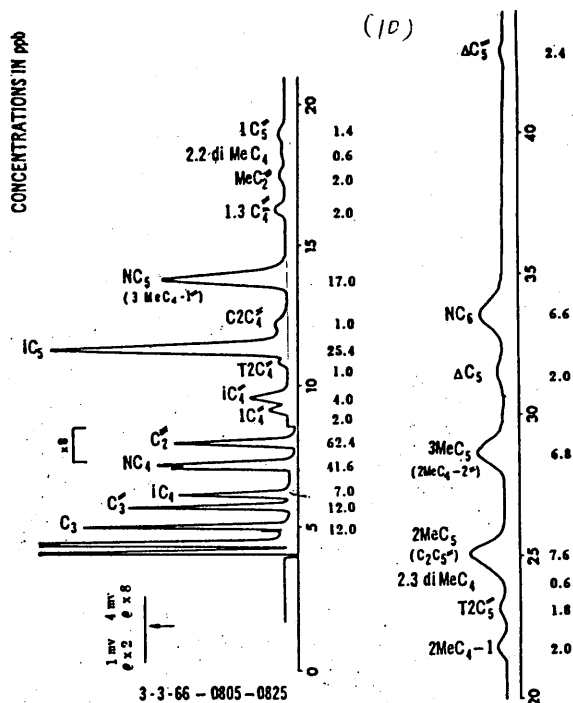


Fig. 2. Chromatogram of ambient air hydrocarbons on dimethyl sulfolane column. (Stephens, 1967)

b. 日本での研究

日本におけるGCの研究や利用は、1950年代末から始まっている。国内のGC第一号機が1957年に島津で製作され、本会も1958年9月に発足している。以後、本会の研究会も212回と、分析化学会の中の懇談会でも、もっとも長い歴史を有する会として、活動してきたわけである。

我国の学会誌で初めて空気中の揮発性有機物(VOC)のクロマトグラムが発表されたのは、1962年のことで、世界の流れにそれほど遅れていたわけではなかった。しかし、その後、空気のVOCが各所でGCを用いて頻繁に分析されるといったことはなく、1970年ころの光化学スモッグ事件の発生で、はじめて活発に分析され始めた。以下に、いくつかの事例を示す。

1. 研究者; 荒木峻, 加藤龍夫 (1962) → (11), (12), (13)
捕集トラップ; ガラス製U字管 (15cm*10mmO.D.), 10g ケイソウ土耐火レンガ粉末 (50-100mesh)
冷媒; Lig. O₂
試料量; 100 L
分離カラム; 5m² 20% トリクレシール フォスフェイト on C-22 (60-100mesh)
検出器; TCD
測定成分; C₂-C₆ HC
2. 研究者; 渡辺弘, 中土井隆, 平田裕輔 (1970) → (14)
捕集トラップ; 65cm*5.5mmO.D. SUS, ガラスビーズ 20-40 mesh.
冷媒; Lig. N₂
試料量; 20 L (0.8 L/min)
分離カラム; 2% スクワロン on 活性アルミナ (30-60mesh)
検出器; FID
測定成分; C₂-C₆ HC
3. 研究者; 渡辺征夫 (1973) → (15), (16)
捕集トラップ; 40cm*3mmO.D. SUS, ガラスビーズ 30-60 mesh
冷媒; Lig. O₂
試料量; 100-200 mL
分離カラム;
C₂-C₆ HC: 36ft*1/8"O.D. SUS 10% Dimethyl sulfolane on 40-60mesh C-22, 0 C, +
1.5ft:1/8"O.D. SUS 10% PEG-600 on 42-60 C-22 at 室温. N₂; 30mL/min
ArHC: 28ft*1/8"O.D. SUS [5%Bentone34+5%DIDP] on Neopack 1A (60-80mesh) +
3ft*1/8"O.D. SUS PEG1500 on chromosorb G (30-60mesh)
検出器; FID
測定成分; C₂-C₉ HC

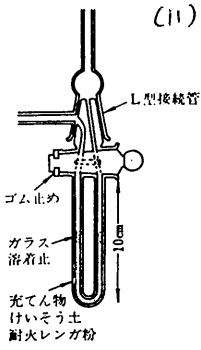


図 1.3 GC 試料管 (荒木, 1962)

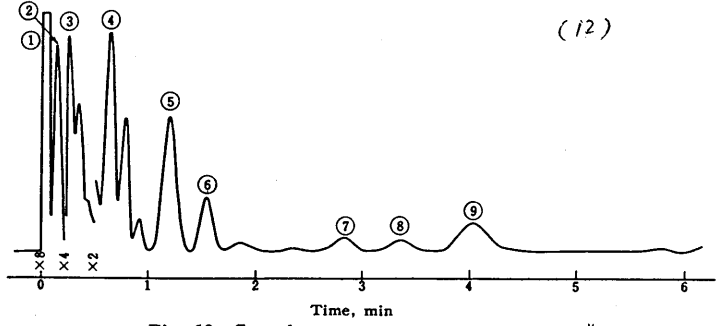


Fig. 19 Gas chromatogram of outdoor air (荒木, 1962)

Sample 100 l

- ① Air ② Ethane ③ Propane ④ n-Butane ⑤ n-Pentane ⑥ iso-Pentane
- ⑦ 2-Methyl pentane ⑧ 3-Methyl hexane ⑨ n-Hexane

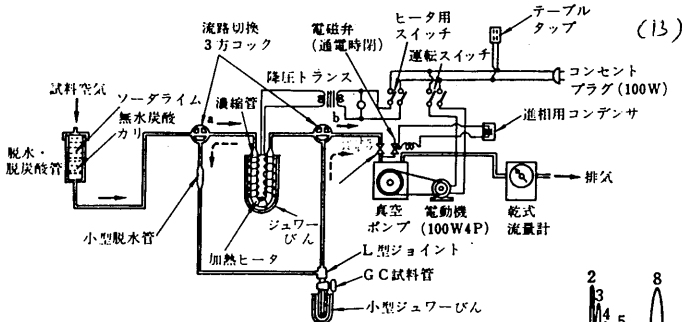


図 1.2 大気濃縮装置系統図 (加藤, 1971)

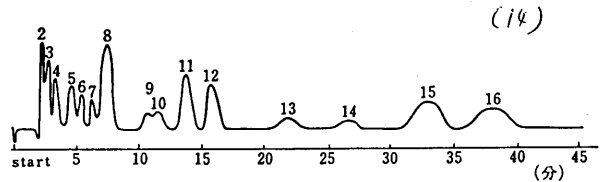


図 4.21 大気試料のガスクロマトグラム⁶⁰⁾

- 1:メタン 2:エタン 3:エチレン 4:プロパン 5:プロピレン 6:アセチレン
- 7: iso-ブタン 8: n-ブタン 9: 1-ブテン 10: iso-ブチレン+trans-2-ブテン
- 11: iso-ペンタン 12: n-ペンタン 13: 1,3-ブタジエン 14: 1-ペンテン 15: 2-メチルペンタン 16: n-ヘキサン (渡辺, 1970)

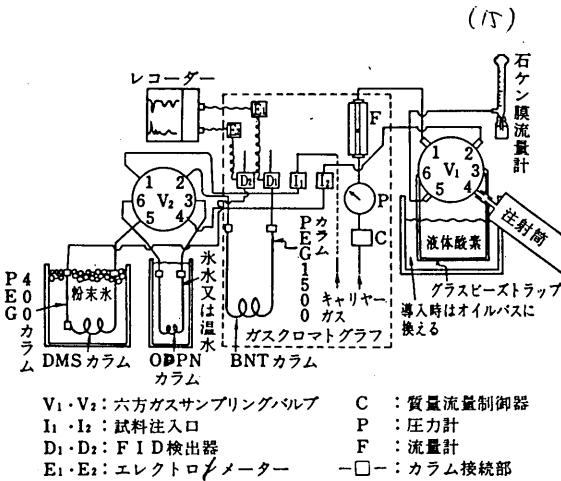


図 4.13 ガスクロマトグラフフローチャート (渡辺, 1973)

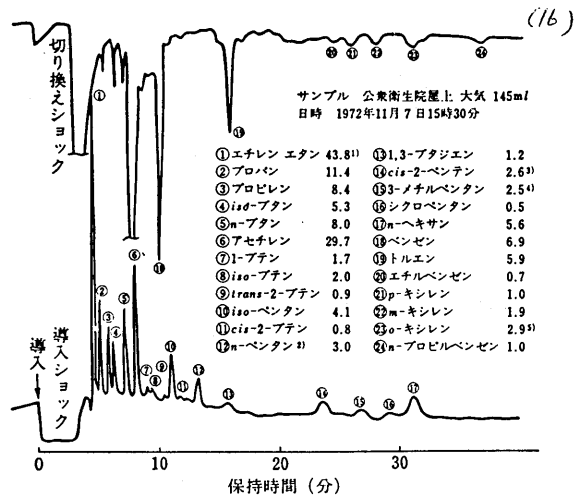


図 4.15 大気試料のガスクロマトグラム (渡辺, 1973)

- 注) 1) これらの数字は濃度 (ppb) を示す 2) 3-メチルブテン-1 を含む
 3) 2,3-ジメチルブタンおよび 2-メチルペンタンを含む 4) 2-メチルブテン-2 を含む 5) iso-プロピルベンゼンを含む

5. 揮発性有機化合物の分析法の発展に以後、大きく寄与した手法・技術
- ガスタイトシリンジ (テフロン製フランジヤ) → 気体試料の簡易加圧導入法
 - 横穴針 → 針穴の閉鎖からの解放
 - 各種多方弁 (ハルツ) → 多様な試料導入方式, カラムスイッチング技術
 - 金属研磨技術 → 化学的に安定な内面 → 試料の保存
 - 多孔性ポリマービーズ → 常温吸着捕集法, 安定な^体沸点成分の分離計測
 - 小型電磁弁 → 自動採取・分析法
 - 電子冷却 → 自動採取・分析法
 - コンピュータ技術 → クロマトグラム処理の高度化, 機器の信頼性の向上,
完全自動濃縮・分析装置

6. 将来への展望

分析時間の短縮, GCの小型化(可搬型化), 自動分析システム,
不安定な化合物への対応, より高感度, 同定能力の向上。

7. 参考文献

古典的なガス分析法に詳しい書籍の代表作

1. L.M.Dennis; Gas Analysis, The Macmillan Co.(New York), (1925)
2. A.McCulloch; Gas Analysis, H.F.&G.Witherby,Ltd.(London), (1938)
3. P.W.Mullen; Modern Gas Analysis, Interscience Publishers (New York),(1955)
4. 松井明夫; 瓦斯分析法, 丸善(東京), (1946)

本稿で引用した文献, 書籍

- P.G.Jeffery and P.J.Kipping; Gas Analysis by Gas Chromatography (2nd ed.), Pergamon Press, (1972)
- F.T.Eggertsen and F.M.Nelson; Gas chromatographic analysis of engine exhaust and atmosphere (Determination of C2 to C5 hydrocarbons), Anal. Chem.,30, 1040-1043 (1958).
- P.S.Farrington, R.L.Pecsok, R.L.Meeker, and T.J.Olson; Detedtion of trace constituents by Gas Chromatography, Anal. Chem., 31, 1512-1516 (1959)
- R.E.Neligan; Hydrocarbons in the Los Angeles Atmosphere, Archives of Environ Health, 5, 581-580 (1962)
- T.Bellar, J.E.Sigsby, C.A.Clemons, A.P.Althsuller; Direct application of gas chromatography to atmospheric pollutants, Anal.Chem., 34, 763-765 (1962)
- E.R.Stephens and F.R.Burleson; Analysis of the atmospheric for light hydrocarbons, J. Air Poll. Control. Assoc., 17,147-153 (1967)
- J.Harley, W.Nel and V.Pretorius; Flame Ionization detector for Gas Chromatography, Nature, 181, 177-178 (1958)

荒木峻, 加藤龍夫; ガスクロマトグラフィーによる大気汚染成分の分析, 分析化学, 11, 533-543 (1962)

加藤龍夫; 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 産業図書(東京), (1975)

渡辺弘, 中土井隆, 平田裕輔; 都市大気中の低級炭化水素類の連続測定, 分析機器, 8, 518-525 (1970)

渡辺征夫; 環境汚染分析法 8 (微量ガス, 炭化水素), 大日本図書(東京), (1973)

大気中の揮発性有機物の基準について

第212回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会
平成8年12月19日 国立公衆衛生院
環境庁大気保全局企画課 宮崎

1. 我が国における大気汚染物質問題の背景、経緯等

(1) 背景及び対策の必要性

近年、我が国では多様な有害物質が大気中から低濃度ではあるが検出されており、これらの物質に長期的に曝露されることによる健康影響が懸念されている。

一方、諸外国や国際機関、とりわけ欧米諸国では、多くの有害大気汚染物質を対象として対策推進のための枠組みが整備されてきている。

我が国では、平成6年12月に策定した環境基本計画において、化学物質による環境リスクの低減のための施策の必要性及び有害大気汚染物質への体系的取り組みの推進が明示された。また、水質、土壌環境等の分野では、有害化学物質についての環境基準、排出基準の設定等が行われている。

以上のような状況を踏まえ、将来にわたる健康影響の未然防止の観点から、有害大気汚染物質対策に取り組むことが必要である。

(2) 検討の経緯

平成6年4月に大気保全局に有害大気汚染物質対策検討会を設置し、平成7年6月に有害大気汚染物質対策の総合的推進を内容とした検討会報告書を取りまとめた。

これを受けて、同年9月、環境庁長官から中央環境審議会に対し「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について」諮問し、その後の大気部会における審議を経て、平成8年1月に中間答申が取りまとめられた。

審議会の中間答申を踏まえて、平成8年5月9日に「大気汚染防止法の一部を改正する法律」が公布され、公布から1年以内に施行される予定である。

2. 有害大気汚染物質とは

(1) 有害大気汚染物質の定義

大気汚染防止法では、有害大気汚染物質を「継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気の汚染の原因となるもの（既に大気汚染防止法で規制対象となっている物質を除く。）をいう。」と定義している（法第2条

9項)。

(2) 有害大気汚染物質のリスト

有害大気汚染物質の種類は極めて多数に及ぶが、効果的な取り組みの推進のためには、多数の物質の中から、有害性が確認されており、かつ、大気中に排出される可能性がある物質を選定し、リストとして明らかにすることが適切である。現在までの作業により有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質リストとして234物質があげられている。

さらに、健康リスクが相当程度高いと評価され、優先的に排出抑制に取り組むべき22物質のリストも公表された。

3. 環境基準の設定とリスクレベル

有害大気汚染物質のうち、健康リスクが高いと評価される物質については、定量的評価結果に基づいて環境基準を設定し、その達成に向けて各種の施策を総合的に推進することが効果的である。

対象となる有害大気汚染物質の多くは、発がん性等が問題になる閾値のない物質であり、現段階においては、生涯リスクレベル 10^{-5} (10万分の1) を当面の目標に有害大気汚染物質対策に着手していくことが適当とされ、そのレベルに相当する基準値を設定していくこととなった。

ベンゼンについてはこのレベルに相当する年平均値 $3\mu\text{ g}/\text{m}^3$ ($0.003\text{mg}/\text{m}^3$) 以下とすることが適当とされ、まもなく告示される予定となっている。

また、これに引き続きトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンについても環境基準として告示が予定されている。

4. 大気環境モニタリング

有害大気汚染物質のモニタリングは、国及び地方公共団体がそれぞれ適切な役割分担のもとに実施する必要がある。また、発生源周辺の高濃度汚染の状況把握、長期的な汚染状況の評価、さらには各種物質総体としての健康リスクの評価という観点からのモニタリングが求められるため、従来の大気汚染物質とは異なる方法で実施する必要がある。

当面、現時点で一般的に測定が可能とされている16物質について来年度から地方公共団体が測定することを期待している。

5. 健康リスクの評価

国は、有害大気汚染物質ごとに、その有害性に関する知見・情報の集積、大気汚染の状況の推移等に基づいて大気の汚染による人の健康リスクを評価し、その成果を定期的に公表しなければならないとされている。(法第18条の22第2項)

このため、中央環境審議会大気部会専門委員会において引き続き情報の収集・整理

10月18日 申請書

3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

この数値は
達成している。

発生源

粒子状物質

ITC
10月
申請書

→ 1月に告示

の作業を進めていくこととしている。

6. 指定物質の排出抑制対策

早急に対策を講ずべき物質を「指定物質」に指定し、(現時点では、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの3物質)、指定物質を製造したり、使用する施設で大気中に排出又は飛散させる施設を「指定物質排出施設」に指定し、指定物質の種類及び指定物質排出施設の種類毎に排出又は飛散の抑制に関する基準を「指定物質抑制基準」として定めることにしている。

指定物質排出抑制基準については、排出口における濃度基準とし、そのレベルは実施可能な対策技術を用いて適正に排出抑制した場合に達成できるレベルとして定める予定である。

都道府県知事は事業者に対し、指定物質の排出抑制に関し、報告の聴取を行うことができる。

12月18日

230-250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

トリクロロ

ベンゼン

0.2 mg/m^3

7. 有害大気汚染物質の排出抑制対策

事業者は、幅広い有害大気汚染物質について、排出又は飛散を抑制するために必要な措置を講ずるようにしなければならないとされている。また、国は、事業者及び地方公共団体が行う有害大気汚染物質対策を促進するため、排出抑制対策に利用可能な内外の技術に関する情報を収集整理し、その成果の普及に努め、地方公共団体は、事業者の取り組みを促進するための情報の提供、住民に対する知識の普及に努めなければならないとされている。

1月に告示を出される。

8. 自動車排出ガス対策

有害大気汚染物質の中には、ベンゼン等自動車から排出されているものもあり、これらについては、既に規制対象となっている炭化水素及び粒子状物質といった多成分混合物質の排出規制並びに自動車燃料品質規制の強化により対応することが必要である。このため、これまで規制対象外であったが、ベンゼンを含む炭化水素の排出量が多い二輪車を規制対象に追加するとともに、四輪車の排ガス規制強化、ガソリン中ベンゼンの低減(5%→1%)などの対策が図られることとなった。

このため、

- ①二輪車の排出ガスの低減目標、達成時期及び試験方法を示し、
- ②ガソリン・LPGを燃料とする軽貨物等の排出ガスの低減目標及び達成時期を示し、
- ③ガソリン中のベンゼン含有率の低減目標及び達成時期を示した

9. 3年後の見直しについて

多数に及ぶ有害大気汚染物質に関する知見や情報は必ずしも十分ではないが、健康影響が顕在化してからでは手遅れになるおそれがあるため、実施可能な対策から着実

に実施していくことが必要である。併せて、今回の法改正では、政府は、法律の施行後3年を目途として、科学的知見の状況、大気汚染の状況、事業者の状況等を総合的に勘案して、有害大気汚染物質対策の推進に関する制度の見直しを図ることとなっている。

改正後の大気汚染防止法の概要

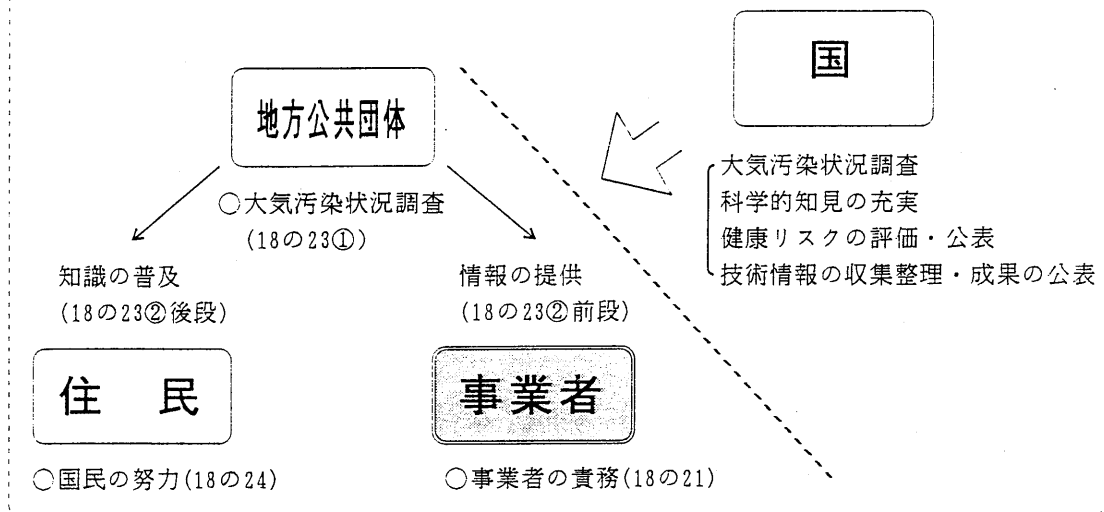
— 有害大気汚染物質対策関係 —

本則

[施策等の実施の指針]

- 科学的知見の充実
- 健康被害の未然防止

[具体的な対策]



附則 (当面の措置)

指定物質→早急に対策を講ずべき物質(政令により指定)

排出抑制対策の実施→指定物質抑制基準の設定(環境庁長官)

事業者に対する勧告・報告聴取(都道府県知事)

見直し規定

- 政府は、
- 法律の施行後3年を目途として、
- 大気汚染の状況、事業者の取組の状況等を総合的に勘案して、
- 有害大気汚染物質対策の推進に関する制度について検討を加え、
- その結果に基づいて所要の措置を講ずるものとする。

有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質

物質名 (和名)	
1	亜鉛及びその化合物
2	アクリルアミド
3	アクリル酸
4	アクリル酸エチル
5	アクリル酸ブチル
6	アクリル酸メチル
7	アクリロニトリル
8	アクロレイン
9	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル
10	アセトアミド
11	アセトアルデヒド
12	アセトニトリル
13	アニリン
14	アンチモン及びその化合物
15	アントラセン
16	イソオクタン
17	イソブチルアルコール
18	イソプロピルベンゼン
19	イソプロベニルベンゼン
20	イソホロン
21	インデノ [1, 2, 3-cd] ピレン
22	エタノールアミン
23	N-エチルアニリン
24	エチルアミン
25	エチルベンゼン
26	エチレン
27	エチレンイミン
28	エチレンクロロヒドリン
29	エチレングリコール
30	エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
31	2-エトキシエタノール
32	エピクロロヒドリン
33	塩化ジメチルカルバモイル
34	塩化ビニルモノマー
35	塩化ベンジル
36	塩化メチル
37	塩化アリル
38	黄リン
39	カテコール
40	カルバミン酸エチル (別名:ウレタン)
41	キシレノール (2,4-キシレノールを除く)
42	2,4-キシレノール
43	キシレン類
44	キノリン
45	ギ酸
46	ギ酸メチル
47	クレゾール類
48	クロム及びその化合物
49	クロルデン類
50	クロロエタン

有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質

	物質名 (和名)
51	クロロジブロモメタン
52	クロロスルホン酸
53	o-クロロトルエン
54	p-クロロトルイジン及びその強酸塩
55	クロロニトロベンゼン (o体, p体)
56	クロロプレン
57	クロロベンゼン
58	クロロホルム
59	クロロメチルメチルエーテル
60	クロロ酢酸
61	グラスウール
62	ケイフッ化水素酸
63	コバルト及びその化合物
64	酢酸イソブチル
65	酢酸ビニル
66	酢酸ブチル
67	三塩化リン
68	酸化エチレン
69	酸化プロピレン
70	四塩化炭素
71	シクロヘキサノール
72	シクロヘキサノン
73	シクロヘキシルアミン
74	臭化ビニルモノマー
75	臭素
76	2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(別名BHT)
77	ジエタノールアミン
78	ジエチルアミン
79	ジエチルエーテル
80	1, 4-ジオキサン
81	1, 2-ジクロロエタン
82	1, 1-ジクロロエタン
83	1, 2-ジクロロエチレン
84	1, 1-ジクロロエチレン
85	ジクロロフェノール類
86	ジクロロプロモメタン
87	1, 2-ジクロロプロパン
88	3, 3'-ジクロロベンジジン
89	p-ジクロロベンゼン
90	o-ジクロロベンゼン
91	ジクロロメタン
92	ジニトロトルエン類
93	1, 8-ジニトロピレン
94	1, 6-ジニトロピレン
95	ジフェニルアミン
96	ジフェニルエーテル
97	ジベンゾ〔a, h〕アントラセン
98	ジベンゾフラン
99	ジボラン
100	N, N-ジメチルアニリン

有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質

物質名 (和名)	
101	ジメチルアミノアゾベンゼン
102	ジメチルアミン
103	ジメチルエーテル
104	N, N-ジメチルホルムアミド
105	水銀及びその化合物
106	スズ及びその化合物
107	スチレン
108	スチレンオキシド
109	石英 (結晶)
110	セリウム及びその化合物
111	セレン及びその化合物
112	タリウム及びその化合物
113	タルク (アスベスト様繊維を含むもの) (別名: 滑石)
114	ダイオキシシン類
115	チタン及びその化合物
116	1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン
117	テトラクロロエチレン
118	テトラヒドロフラン
119	テレフタル酸
120	トリエタノールアミン
121	トリエチルアミン
122	1, 1, 1-トリクロロエタン
123	1, 1, 2-トリクロロエタン
124	トリクロロエチレン
125	トリクロロフェノール類
126	1, 2, 4-トリクロロベンゼン
127	o-トリジン
128	トリメチルアミン
129	トリメチルベンゼン類
130	トルイジン類
131	トルエン
132	トルエンジイソシアネート類
133	ナフタレン
134	β -ナフトール
135	二臭化エチレン
136	ニッケル及びその化合物
137	N-ニトロソジ-n-ブチルアミン
138	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン
139	N-ニトロソジエチルアミン
140	N-ニトロソジメチルアミン
141	N-ニトロソ-N-メチル尿素
142	N-ニトロソモルホリン
143	ニトロトルエン類
144	1-ニトロピレン
145	ニトロフェノール類
146	3-ニトロフルオランテン
147	2-ニトロフルオレン
148	ニトロベンゼン
149	乳酸ブチル
150	二硫化炭素

有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質

物質名 (和名)	
151	バナジウム及びその化合物
152	バリウム及びその化合物
153	パラジウム及びその化合物
154	ビス(2-クロロエチル) エーテル
155	ヒドラジン
156	4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン
157	ヒドロキシルアミン
158	ヒドロキノン
159	ヒ素及びその化合物
160	2-ビニルピリジン
161	ビフェニル
162	ピクリン酸
163	ピリジン
164	ピレン
165	フェニルヒドラジン
166	フェニレンジアミン類
167	フェノール
168	フタル酸ジエチル
169	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
170	フタル酸ジブチル
171	フタル酸ジメチル
172	フッ化物 (水溶性無機化合物に限る)
173	フルフラール
174	フルフリルアルコール
175	1, 3-ブタジエン
176	ブタナール
177	1-ブタノール
178	2-ブタノール
179	2-ブトキシエタノール
180	ブromoエタン
181	ブromoホルム
182	プラチナ及びその化合物
183	プロパナール
184	プロピオン酸
185	プロピレンイミン
186	ヘキサクロロエタン
187	ヘキサクロロベンゼン
188	ヘキサメチレンジイソシアネート
189	ヘキサン
190	ベリリウム及びその化合物
191	ベンゼン
192	ベンゾ [a] アントラセン
193	ベンゾ [a] ピレン
194	ベンゾ [b] フルオランテン
195	ベンゾ [j] フルオランテン
196	ベンゾ [k] フルオランテン
197	ベンゾ [e] ピレン
198	ベンゾ [g, h, i] ペリレン
199	ベンゾトリクロライド
200	ホルムアルデヒド

有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質

物質名 (和名)	
201	ポリ塩化ナフタレン
202	ポリ塩素化ビフェニル (別名: PCB)
203	マンガン及びその化合物
204	無水酢酸
205	無水フタル酸
206	無水マレイン酸
207	メタクリル酸メチル
208	メタノール
209	N-メチルアニリン
210	メチルアミン
211	メチルイソブチルケトン
212	メチルセーブチルエーテル
213	メチルエチルケトン
214	メチルシクロヘキサノール
215	2-メチルシクロヘキサノン
216	1-メチルナフタレン
217	2-メチルナフタレン
218	メチルヒドラジン
219	N-メチルピロリドン
220	4, 4'-メチレンジアニリン
221	メチレンビス (4-フェニルイソシアネート)
222	4, 4'-メチレンビス (2-クロロアニリン)
223	2-メトキシエタノール
224	2-メルカプトイミダゾリン (別名: Iplifolア)
225	ヨウ化メチル
226	硫化カルボニル
227	硫化リン
228	硫酸ジエチル
229	硫酸ジメチル
230	リン酸トリス (クロロエチル)
231	リン酸トリス (2, 3-ジブロモプロピル)
232	リン酸トリス (ブトキシエチル)
233	リン酸トリブチル (別名: TBP)
234	ロックウール

注：リストへの掲載に際しては類似の物質はできるだけまとめて記述している。

(例： ～類、 ～化合物)

優先取組物質

物 質 名		
1	アクリロニトリル	
2	アセトアルデヒド	
3	塩化ビニルモノマー	㊟
4	クロロホルム	㊟
5	クロロメチルメチルエーテル	㊟
6	酸化エチレン	
7	1, 2-ジクロロエタン	㊟
8	ジクロロメタン	㊟
9	水銀及びその化合物	
10	タルク (アスベスト様繊維を含むもの)	
11	ダイオキシン類	㊟
12	テトラクロロエチレン	㊟
13	トリクロロエチレン	㊟
14	ニッケル化合物	
15	ヒ素及びその化合物	
16	1, 3-ブタジエン	
17	ベリリウム及びその化合物	
18	ベンゼン	
19	ベンゾ [a] ピレン	
20	ホルムアルデヒド	
21	マンガン及びその化合物	
22	六価クロム化合物	

注：金属化合物については、必ずしもそのすべてが長期毒性を有すると確認されているものではないため、今後、科学的知見の蓄積等を図り、個別の化合物の有害性を明らかにしていくことが必要である。

皆川 直人(ケリソバル株式会社)

はじめに

簡易測定法と呼ばれている方法は、古くは19世紀に遡り、その内容は文献に頼らざるを得ないが、我々が利用している簡易サンプラーと呼ばれているものは、1934年の二酸化鉛法によるSO₂の測定から始まると言っても過言ではない。しかし、この方法は毒物を使用していることから、試薬の取り扱い、保管、廃棄方法等、我々の健康影響を考える上で多くの問題を有するため、使用頻度は急速に減少している。

最も身近なサンプラーとしては、1970代以降、NO₂の測定に使用されている簡易サンプラーが上げられる。

しかし、初期のサンプラーはアルカリろ紙、ナイトリジョンプレート法等、溶液を担体に含浸した、いわゆる吸着法が広く使用されていた。ところが、二酸化鉛法の濃度表示でお解りの通り、単位面積当たりの曝露量(mg/day/100cm²)で評価されているため、多点で調査を行える利点はあるものの自動測定器との濃度比較を行う場合には、多少煩雑であり、濃度表示はppm, ppbであることが望ましい。

そこで、これらの濃度表示に対応可能な様々なサンプラーが開発され、現在では、分子拡散の原理を利用した小型で軽量化されたサンプラーがモニタリングに利用されている。

しかし、簡易サンプラーの開発と言っても採取部と分析部に分けると簡易化が図られているのは採取部であり、分析部は分析機器の進歩と同時に、簡易化よりはむしろ精度の向上が要求され、より複雑化を呈しているのが現状である。

そこで、分析機器の進歩、なかでもイオンクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー等の進歩によりNO₂、SO₂はもとより、有害大気汚染物質の優先22物質でもあるアルデヒド類等、多成分同時定量が可能となるため、まず始めに、

(1)簡易測定法の特徴について整理し、

(2)当社が開発した多成分同時測定用の簡易サンプラー(HandySONOx)の概要について紹介する。

1. 簡易測定法の特徴

簡易測定法は、(1)小型、(2)軽量、(3)電源を使用しない等から、一定のエリア内の詳細な情報を得るための調査には最適であり、測定局の地域代表性を検討する調査を始め、近年では疫学的な観点から個人曝露用に簡易サンプラーが広範に使用されている。

そこで、簡易サンプラーの諸条件を表-1に整理した。

表-1 簡易サンプラーの諸条件

No	性能・特性	内 容
1	感度	環境濃度限界の1/10~1/2
2	再現性	変動係数25%以内
3	干渉作用・物質	既知で、かつ量的に評価されていること
4	電源	不要、若しくは24時間以上のバッテリー駆動
5	騒音・振動	≤10dBA
6	重量	50~500g
7	堅牢性	被験者に被害を与えず、衝撃に強い
8	費用	5,000~10,000円
9	分析の容易さ	分析不要、若しくは分析データが直読可能
10	保守・校正	不要、若しくは1週間に1度
11	貯蔵有効期間	無制限、若しくは1,2年
12	捕集効率	95~100%
13	捕集試料の安定性	無制限、若しくは1,2ヶ月

引用：Klan, T. R. and J. C. Meranger : Recent Advances in SO₂, NO_x and O₃ Personal Monitoring, Environmental International, 9, 195(1986)

このように、感度、捕集効率等を含めたサンプラー自体の精度も条件の一つである。

従来の簡易測定法は、どちらかと言うと自動測定器とのデータが概ねオーダーが違わなければとの概念であったが、現在では精度の高いことが不可分になっている。

2. 多項目同時測定用簡易サンプラーの開発^{1),2)}

(1) サンプラーの概要

開発したサンプラーの測定原理は、吸収液であるTEA（トリエタールアミン）とSO₃²⁻、NO₂⁻の反応を利用したものである。しかし、SO₃²⁻は不安定であるため、H₂O₂を添加することでSO₄²⁻に酸化し、イオンクロマトグラフによりSO₄²⁻として定量する。

次に、サンプラーの構造は図-1に示した通りであり、拡散プレート、粒子状物質カット用ろ紙、メッシュシート、捕集用ろ紙及び固定プレートから成り立っている。

拡散プレート（直径47mm、プレート厚み6mm）は、ガスフラックス捕集用の2mmの穴が45個開いており、大気汚染物質はこの穴から分子拡散により吸収液を含浸させた捕集ろ紙で捕集される。なお、粒子状物質カット用ろ紙は、口径10μmのテフロン製メンブレンろ紙を使用しているが、これは大気中に粒子状として存在するSO₄²⁻等を除去し、SO₂等のガス成分を効率良く捕集するためのものである。捕集用ろ紙は、30%TEA+10%グリセリン溶液を含浸させ、清浄空気を3時間程度通気させることにより湿潤状態を保ち、使用時までデシカター中に保存する。

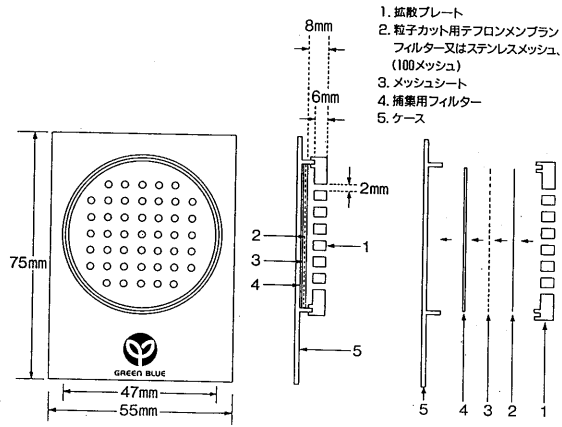


図-1 簡易サンプラーの構造

(2) 曝露及び分析方法

大気汚染物質の捕集はTEA濃度により決定され、30%TEA溶液(ろ紙1枚当たりTEA 0.06g)では、1日から1ヶ月までの捕集が可能である。

分析は曝露後のサンプラーから捕集ろ紙を取り出し、ポリエチレン製20mlの共栓付試験管に捕集ろ紙を挿入し、0.3% H_2O_2 溶液の10mlを加える。この試験管を約20分間振とうさせ、静置後の溶液をイソクロマトグラフにより分析する。イソクロマトグラフの分析条件は、移動相: $1.0mMNaHCO_3-1.5mMNa_2CO_3$ 、流量2.0 ml/min.であり、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等が測定され、ガス換算により NO_2 、 SO_2 等の濃度を算出する。

(3) チャンバー及びフィールド実験

図-2はチャンバーの概観であり、チャンバーはアクリル製で、縦615mm×横560mm×長さ3,815mm、容積は $1.34m^3$ である。なお、チャンバー内には汚染物質濃度を均一にするため整流板を設け、風速は0.5~5.0m/sの範囲まで調整可能である。さらに、周辺装置を任意に調整するため温度・湿度はセンサーの電圧信号をA/D変換し、出力ボードを組み込んだ。これにより、温度・湿度、風速及び各汚染物質濃度は1%の変動で精度良く調整可能となった。

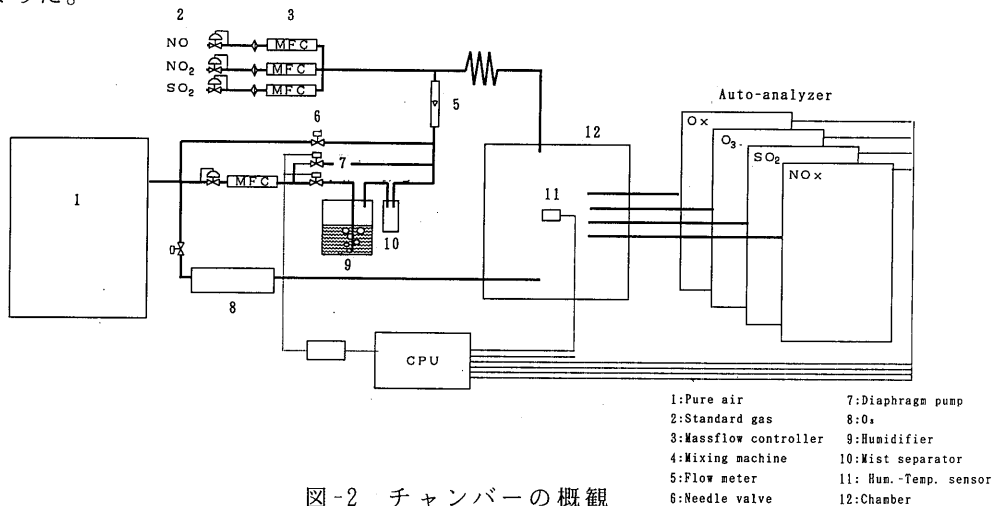


図-2 チャンバーの概観

図-3は風速1.5~2.0m/s、温度25~30℃、湿度35~40%の条件に設定したチャンバーでの実験結果を示したものである。NO₂、SO₂捕集量と曝露量には良好な直線関係が得られている。

また、図-4はSO₂についてのフィールド実験結果であり、1週間の暴露ではあるが、チャンバー実験と同様の結果が得られ、理論的には1日から1ヶ月までのゲイミックスまでの測定が可能である。

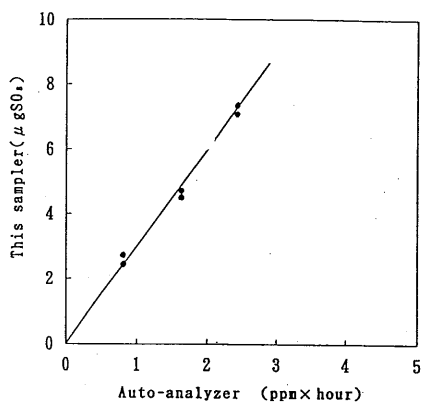
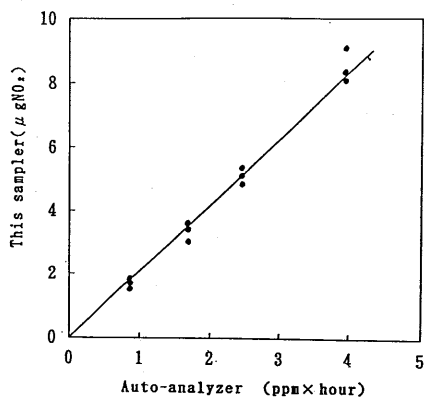


図-3 NO₂、SO₂捕集量と曝露量の関係 (チャンバー)

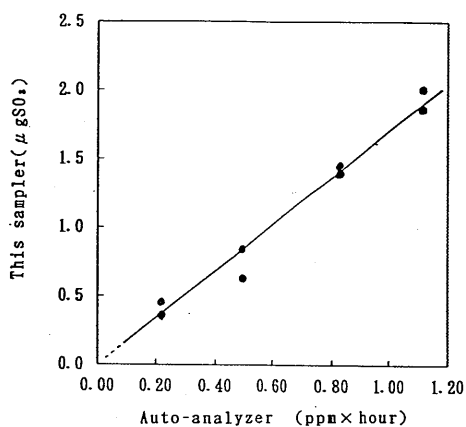


図-4 SO₂捕集量と曝露量の関係 (フィールド)

(4) HandySON0xの多成分への応用

同サンプラーは吸収液を変えることにより多成分の測定が可能である。

そこで、表-2は測定成分と吸収液を示した。

表-2 HandySON0xの多成分への応用事例

測定成分	含浸用吸収液	測定法
1. NO ₂ 、SO ₂	30%TEA+10%グリセリン溶液／水	IC
2. HNO ₃ ガス	1%NaCl+5%グリセリン溶液／水	IC
3. NH ₃	5%硼酸+1%グリセリン溶液／メタノール	IC
4. アルデヒド類	0.2%DNP+1%リン酸溶液／アセトニトリル	HPLC
5. O _x	1%KI+10%TEA+5%グリセリン溶液／水	IC

おわりに

簡易測定法は、発生源（検知管等）や湿性降下物（ろ過式採取器等）調査等、日常業務のなかで広く利用しているが、今回は大気曝露用の簡易サンプラーに絞って報告した。

一般に、簡易サンプラーは風速、温度の影響を受けることが知られており、分子拡散式サンプラーの捕集量は、温度が10℃上昇すると約18%、風速は1m/sの変化で約3%増加するとの報告³⁾がみられる。そこで、我々は、チャンバー及びフィールド実験を繰り返し行い、精度と信頼性の高いサンプラーを提供できるに至った。

また、簡易サンプラーの多くがNO₂主体であるが、開発したサンプラー（HandySON0x）は、他成分（NH₃⁴⁾、R-CHO、Hg、O_x⁵⁾等）の測定が可能となり、現在は他成分の捕集効率及びさらに別の成分を検討しているところである。

特に、環境庁が中環審に諮問し、平成9年4月には大気汚染防止法が改正施行され測定項目としてベンゼン、トリクロエレン、テトラクロエレンの3成分が規制されるに至っている。

さらに、中環審大気部会は平成8年10月18日にベンゼンの大気環境基準（3μg/m³）を設定したところであり、現在、234物質の有害大気汚染物質のうち、優先取組み物質として22物質の測定及び分析方法の確立が急がれている。このような状況下、軽量で小型な簡易サンプラーでこれらの物質を含めた多成分の測定が可能になることは極めて有効であると考える。簡易サンプラーの利用がより広範になるものと期待される。

最後に簡易サンプラーの開発に当たって、多大なる尽力並びに御指導を頂きました佛敎大学の溝口教授、奈良県衛生研究所の松本氏に心より深謝申し上げます。

文献

- 1) M. Matsumoto, T. Mizoguchi : The International Seminar-The simple measuring and evaluation method on air pollution, March 2-3, Chiba, Japan(1994)
- 2) 皆川ら、第35回大気汚染学会要旨集、607(1994)
- 3) 松本、溝口：多孔性テフロンを用いた分子拡散型サンプラー、日本化学会誌5、404-409(1991)
- 4) 松本ら、第35回大気汚染学会要旨集、608(1994)
- 5) 皆川ら、第37回大気環境学会要旨集、588(1996)

大気中有害有機物分析の為の捕集用吸着剤とその使用方法

シグマアルドリッチジャパン(株)

福永 徳人

1. 緒言

大気中の各種有機物のガスクロマトグラフィー分析において、目的成分が比較的高濃度である場合には気体試料のGCへの直接導入が行われ、比較的低濃度である場合には捕集後に濃縮を行なってGC導入を行なうか、採取時に同時に濃縮を行う方法が採られている。捕集にはテドラ®バックの様なサンプリングバッグやガラス製あるいは金属製の真空採取容器が用いられるが、実際的な採取試料量の制限や容器内での試料吸着、試料の汚染等注意しなければならない要素が多く、低濃度試料やキャピラリーGC分析では濃縮が不可欠である。

試料濃縮はインピンジャー等を使用した液体捕集とGCカラム充填剤や吸着剤を用いた固体捕集に大別でき、さらに条件によって冷却法と常温法に分類できる。固体捕集法で旧来から多用されているGC充填剤は捕集剤としての低沸点物質に対する保持力が弱い為、液体酸素や冷媒を用いた冷却を併用する。最近では吸着剤等を用いないでキャピラリー管を冷却し濃縮する手法も採られている。冷却濃縮は実験室内での操作が必要であるため、捕集と濃縮を同時に行なう事は困難である。また試料中の水分凍結の問題を起こしやすい。常温捕集では捕集剤として各種合成樹脂や無機系の吸着剤を捕集管に充填したものが用いられ、現場での試料捕集と濃縮が同時に行なえる。捕集後の試料は溶媒あるいは加熱による脱離を行い、必要に応じてGC導入の前に再濃縮を行なう。常温固体捕集法は一部では古くから用いられてきた手法であるが、分析対象物質の多様化と微量化に伴い、旧来と同様の吸着剤が適応できない場合がある。しかし、GC用吸着剤の進歩発展は、新しい試料捕集用吸着剤を産み出し、微量の多様な大気中の有機物捕集を可能にしている。本報告ではこれらの吸着剤についてその物性や特徴、使用方法等を紹介する。

2. 大気常温捕集用吸着剤

大気中の有機物の常温捕集には、酸や塩基、あるいは3,5-dinitrophenylhydrazine や2-(hydroxymethyl)piperidine 等を保持体に含ませて大気中の塩基性物質や酸性物質と塩を形成させたり、特定の官能基を持つ物質と誘導体化反応を行なう事で選択的な捕集を行なう手法も採られている。これらの反応型捕集以外の吸着剤の物理的特性による試料捕集では、下記の様な基本的な特性が吸着剤に求められる。

- ① 目的物質を変質させる事無く、可逆的な保持が行える。
- ② 捕集時、目的物質を強く保持し、大気中の共存分析妨害物質を保持しない。
- ③ 脱離時、保持物質を速やかに完全に脱離する。
- ④ 脱離法に適した耐熱性、あるいは耐溶媒性を持つ。

次頁表1.に現在大気常温捕集に使用されている吸着剤とその物性の一覧を示す。

活性炭の吸着

表 1. 大気試料捕集に用いられている吸着剤の物性

基材	タイプ	形状	名称	表面積 m ² /g	比重 g/mL	耐熱 ℃	組成、物性等 特徴
合成 樹脂	2,6-diphenylene oxide polymer	破砕形	Tenax TA	35*	0.24	350	非多孔性耐熱樹脂
		破砕形	Tenax GR	?	0.55	350	30%グラファイト含有
	Styrene- divinylbenzene polymer	球状	Chromosorb 106	750	0.35	250	GC 用充填剤
		球状	Supelpak 2	300	(1.02)	200	Amberlite XAD-2 精製品**
		球状	Supelpak 2B	300	(1.02)	200	Amberlite XAD-2 精製品**
シリカ	シリカゲル	破砕形	Silica Gel 15	750	0.44	180	200℃以上で結晶転移
炭素系	グラファイト カーボン ブラック	顆粒状	Carbotrap F (Carbopack F)	5	0.66	>400	非多孔性、炭素平面結晶 Carbotrap と Carbopack は粒度が異なる
				10	0.72	>400	非多孔性、炭素平面結晶 Carbotrap(20/40) と Carbopack は粒度が異なる
		顆粒状	Carbotrap Y (Carbopack Y)	25	0.42	>400	非多孔性、炭素平面結晶 Carbotrap(20/40) と Carbopack は粒度が異なる
				100	0.36	>400	非多孔性、炭素平面結晶 Carbotrap(20/40) と Carbopack は粒度が異なる
		顆粒状	Carbotrap X (Carbopack X)	250	0.41	>400	多孔性、炭素平面結晶 Carbotrap(20/40) と Carbopack は粒度が異なる
				1070	0.44	220	Micro, Meso, Macro 細孔 塩、金属酸化物含有
	天然活性炭	顆粒状	Carbosieve G	755	0.27	>400	Micro 細孔
				900	0.61	>400	Micro, Meso 細孔
				820	0.61	>400	Micro, Meso 細孔
				400	0.60	>400	Micro, Meso, Macro 細孔
				485	0.58	>400	Micro, Meso, Macro 細孔
				500	0.61	>400	Micro, Meso, Macro 細孔
				510	0.53	>400	Micro, Meso, Macro 細孔
				1000	0.46	>400	Micro, Meso, Macro 細孔
カーボン モレキュラー シーブ	球状	Carboxen 1002	1100	0.43	>400	Micro, Meso, Macro 細孔	
			1200	0.44	>400	Micro, Meso, Macro 細孔	

活性炭

表面積、比重等はメーカーカタログ記載の数値を使用

* TENAX TA, GR の表面積は資料によって、TA:18m²/g、GR:35m²/gとの記載もある

** 同様にAmberlite XAD-2 精製品であるが精製規格がSupelpak 2(CLP)、2B(GLNPO)と異なる

2-1. 合成樹脂系吸着剤

大気試料捕集に用いられる合成樹脂系吸着剤は、GCあるいはLC用の吸着剤を転用、または、捕集剤として改良したものが使用されている。

Tenax®樹脂は耐熱性の良好な 2,6-ジフェニレンオキサイド重合体で、大気中の中沸点物質常温捕集/熱脱離用として旧来より広く用いられている。分類としてはポラスポリマーに区分される事が多いが、ポリマーの一次粒子が集合した形態であり正確な意味での多孔性樹脂ではない。Tenax GC はGC充填剤として開発され中～高沸点極性化合物の分離に利用されてきた。現在大気捕集には改良された TA が用いられているが、化学的な構造は同様でフェニル基が疎水性吸着、酸素部位がやや極性を持つ吸着、さらに高分子末端の水酸基が水素結合由来の相互作用を行なうといった複合的な保持機構を持つ。GR は Tenax 樹脂に粒子径0.5 μm程度のグラファイトカーボンを混合したもので、比重の増加と混合されたグラファイトカーボンにより異なる吸着特性を持つ。Tenax 樹脂は合成樹脂の中では高い耐熱性を持つが、ハロゲン系溶媒で溶解し、熱収縮が大きく、樹脂からの溶出物や樹脂の分解物が問題となる事が多い。

多孔性のスチレン/ジビニルベンゼン樹脂はGC充填剤やLC充填剤、精製用吸着剤として多用されている。架橋度や樹脂設計の違いで表面積、細孔容積、極性等が若干異なるが、Tenax 樹脂に比較すると一般的に極性が弱く疎水性度が高い。樹脂での吸着は、化学構造中のフェニル基とアルキル鎖の関与がそれぞれ異なる関与をするが、Tenax ほどの不均一性はない。各種有機溶媒に溶解せず安定であるが耐熱性は200～250℃程度である。GC用充填剤に用いられているその他の組成のポラスポリマーも大気中の特定成分捕集用吸着剤として用いられる事があるが、耐熱性、耐溶媒性等の制限が大きく汎用な捕集剤としては使用されていない。

以上の事から合成樹脂系吸着剤を常温捕集剤として用いる場合には、表面積、吸着特性、耐熱性、耐溶媒性等の特性を考慮して対象物質、脱離法に適した下記の様な選択を行なう事が望ましい。

表 2. 合成樹脂系吸着剤の大気試料捕集への適応

吸着剤名	適合脱離法	対象物質	備考
Tenax TA	熱脱離	中～高沸点有機化合物	バックアップ用に 別途吸着剤必要
Tenax GR	熱脱離	低～中沸点有機化合物	
Chromosorb 106	熱脱離 溶媒脱離	疎水性低沸点化合物	冷却捕集法で無機 ガスにも適用可
Amberlite XAD-2* (Supelpak-2)	溶媒脱離	中高沸点化合物、農薬、PCB、 多環芳香族、ダイオキシン	煙道ガス、大気等

各吸着剤の物性は表1.参照、Supelpak や Chromsorb 106 は反応捕集を行なう場合の試薬担体としても用いられている。

* Amberlite XAD-2 は使用に先立って精製が必要。Supelpak-2 は精製品

2-2. 無機系吸着剤

通常、液体試料精製等に用いる珪酸マグネシウムであるフロリジルや活性アルミナも直接大気捕集用の無機系吸着剤として使用される事があるが用途は限られる。旧来より作業環境測定等の為の室内大気捕集に用いられてきた代表的な吸着剤にはシリカゲルや活性炭があるが、現在求められている一般大気中の微量有機物質測定の為の捕集剤としては下記のような制限があり、新しい世代の吸着剤に代替えされつつある。

2-2-1 シリカゲル

シリカゲルは各種の表面積、細孔、表面状態の異なるタイプが市販されている。旧来より作業環境大気捕集等で高極性物質捕集／溶媒脱離に用いられており、非常に高い極性を持つが低極性物質に対しての保持力はさほど大きくない。従って、比較的高い濃度の特定小数目の物質の捕集に対しては有効であるが、汎用吸着剤としては大気中の水分影響を大きく受ける事も有り適さない。また、200℃以上の加熱により結晶の転移を起こし不可逆な特性変化を生じる為、熱脱離法への適用には大きな制限がある。

2-2-2 炭素系吸着剤

炭素系吸着剤は一般的に疎水性で広い表面積を持ち、分子間引力によって分子を吸着する。種々の炭素系吸着剤を活性炭として総称する事があるが、物性や原料の違いから試料捕集に用いた場合の個々の性質は大きく異なる。表 1 では炭素系吸着剤を大別し、所謂一般的な活性炭としてはヤシガラ活性炭を記載したが、このほかに石油系活性炭が用いられる場合もある。炭素系吸着剤は天然物あるいは合成樹脂の加熱分解によって得られた炭素原子からなるが、加熱条件によって炭素原子の基本骨格が異なる。炭素原子は加熱温度が高くなるに従い原子間の距離が長くなり結晶化する。

表 3. 炭素骨格の状態と焼成温度、C-C 間距離

炭素原子の状態	焼成温度	C-C 間距離	炭素系吸着剤例
アモルファス (amorphous)	300~1,200℃	0.139nm	活性炭、Carboxen、Carbosieve
乱層構造 (turbostratic)	1,200~2,500℃	(0.142nm)	活性炭、Carboxen、Carbosieve
グラファイト化 (graphitic)	>2,500℃	0.142nm	Carbopack、Carbotrap

ダイヤモンド：炭素立体結晶、C-C間距離 0.155nm

同一原料であれば、焼成温度が高まるにつれ水素原子の残存量が減少し、疎水性が高まり、結晶化が進む事で残存表面積は減少する。グラファイト化した炭素は活性炭とは大きく異なる表面積や特性を持つ為、所謂活性炭とは区別し、グラファイトカーボンブラックと呼ばれる。また、天然物由来の活性炭は原料やロットによって大きく異なる細孔分布や表面積を持ち、不純物として含まれる塩や金属酸化物を含む。従ってその吸着特性は、炭素系吸着剤本来が持たない部分的な極性部位を持ち、水分吸着を

起こしたり、カルボニル類と錯塩を形成する。一方、合成系炭素系吸着剤は天然物を原料とした活性炭と異なり、合成樹脂の加熱によって生産された不純物を含まない均質の高純度炭素から成り、出発原料、加熱条件等により表面積、炭素原子の状態、細孔等が制御されている。これらの表面積や細孔を制御した炭素系吸着剤はカーボンモレキュラーシーブと呼ばれている。

グラファイトカーボンブラックやカーボンモレキュラーシーブの物性による有機化合物の吸着特性については別途後述するが、大気中の有機物質捕集を行なう場合の適応を以上述べてきた各種吸着剤のから表 4.にまとめた。

表 4 吸着剤の特性と大気試料捕集への適応

タイプ	吸着剤名称	表面性質	極性	脱離法		熱脱離時対象物質 (炭化水素炭素数)	備考
				溶媒	熱		
カーボン モレキュラー シーブ	Carbosieve G	疎水性	微	○	△	C2~C5	熱脱離速度遅
	Carbosieve S-II	疎水性	微	○	△	C2~C5	
	Carbosieve S-III	疎水性	微	○	○	C2~C5	
	Carboxen 564	疎水性	微	○	○	C2~C5	
	Carboxen 569	疎水性	微	○	○	C2~C5	
	Carboxen 1001	高疎水性	微	○	○	C2~C5	
	Carboxen 563	弱疎水性	低	○	○	C2~C5	
	Carboxen 1003	高疎水性	無	○	○	C2~C5	
	Carboxen 1002	高疎水性	無	○	○	C2~C5	
	Carboxen 1000	高疎水性	無	○	○	C2~C5	
天然活性炭	ヤシガラ活性炭	(疎水性)	低	○	△	C2~C5	触媒性有り
グラファイト カーボン ブラック*	Carbotrap F	高疎水性	低	○	○	>C20	
	Crbotrap C	高疎水性	低	○	○	C12~C20	
	Carbotrap Y	高疎水性	低	○	○	C12~C20	
	Carbtrap (B)	高疎水性	低	○	○	C5~C12	
	Carbotrap X	高疎水性	低	○	○	C3~C5	
シリカゲル	Silica Gel 15	親水性	強	○	△	C2~C5	極性化合物
2,6-diphenylene oxide polymer	Tenax TA	疎水性	中	△	○	C7~C26	溶媒溶解性有
	Tenax GR	疎水性	中	△	○	C3~C26	溶媒溶解性有
Styrene/divinly- benzene polymer	Chromosorb 106	疎水性	中	○	△	>C12	高温脱離不適
	Supelpak 2, 2B	疎水性	中	○	△	>C12	高温脱離不適

*グラファイトカーボンブラックは、大気捕集に用いる20/40meshのものを Carbtrap、それ以下のより小さな粒子サイズの物を Carbopack と呼ぶ。

2ヶ所ある
2ヶ所ある
3ヶ所ある

3.炭素系合成吸着剤

3-1 グラファイトカーボンブラック

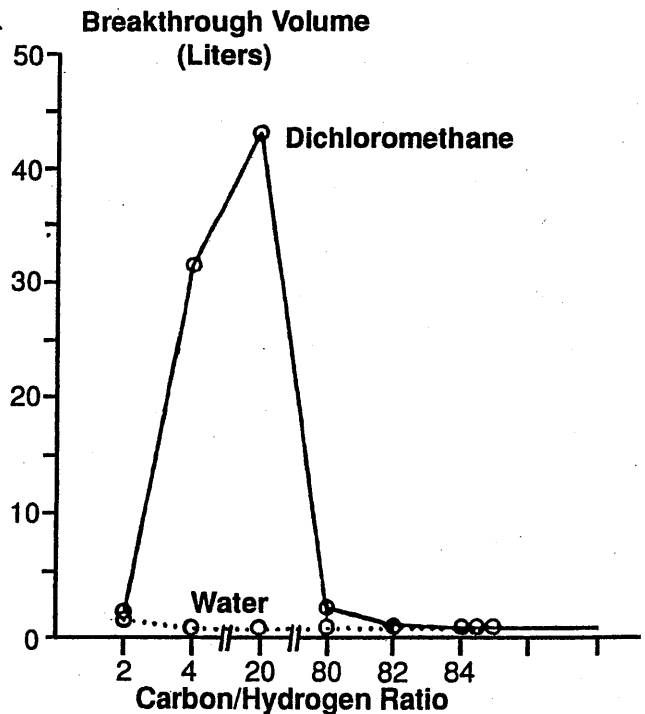
グラファイトカーボンブラックは、多環芳香族炭化水素の様に炭素原子6個が連なった平面結晶の積層構造を持ち、新しく開発された Carbotrap(=Carbopack) X 以外は非多孔性である。従って、試料分子の吸着/脱離速度は細孔内での拡散速度の影響を受ける事が無く、速い速度での試料捕集、脱離が行なえる。表面は疎水性、均質で表面試料分子は分散力により保持される。吸着に関与する機構が単一である事は、脱離の際には保持された物質が一定以上のエネルギーで速やかに離脱する要因ともなる。試料分子に対する保持力はグラファイトカーボンブラックの表面積の大きさと相関関係を持ち、最も多用されている Carbotrap (表面積 100m²/g) は Tenax TR に比べて低沸点物質に対してより強い保持力を持つ。しかし、より沸点の低い化合物に対しては多孔性炭素吸着剤に比べ保持力は小さく通常C5以上の炭素数化合物捕集に用いられる。無酸素雰囲気中で金属との接触なしに高温焼成されている為、酸化部位、金属等を含まず、試料に対する変性やバックグラウンドとなる吸着剤からの分解物や溶出物がない。

図1 C:H比と疎水性度の変化

3-2 カーボンモレキュラーシーブ

無酸素雰囲気中で多孔性合成樹脂を焼成する事で、細孔分布、表面積、表面状態等を制御した炭素系多孔性吸着剤が得られる。カーボンモレキュラーシーブの性質は出発原料であるポリマーの種類、焼成条件によって異なる。

図1は吸着剤中の炭素原子と水素原子の比と疎水性度の関係をジクロロメタンと水の破過量を測定する事で比較した例である。C:H比率が上がるに連れ、ジクロロメタンと水の破過量の比が大きくなっている。C:H比の変動は同一原料ならば焼成温度に関連し、温度上昇によって表面積は減少するが炭素比は増大する。焼成温度が更に高くなりC比が上昇すると破過量は大きく減少するがこれは、炭素のグラファイト化による表面積の急激な減少による物と考えられる。



炭素結晶の状態や、C:H比の他にカーボンモレキュラーシープの特性を決定する要因として細孔形状がある。吸着剤での分子吸着にはマイクロ孔と呼ばれる20Å以下の細孔（吸着分子径とほぼ同サイズの8Å以下のサブマイクロ孔を含む）が大きく関与するが、マイクロ孔のみでは被吸着分子の効率の良い吸脱着が行なえない。試料分子は吸着剤の表面だけでなく細孔内部表面においても吸着されるが、細孔内部へ被吸着分子が運動性を阻害される事無く、移動、拡散する為にはマクロ孔と呼ばれる500Å以上の細孔が有効に動く。さらに、500~20Åのメソ孔と呼ばれる細孔は、被吸着分子の移動と吸着の両方に関与する。

マイクロ、メソ、マクロ細孔は天然物を原料とする活性炭にも存在するが、その分布は原料に左右され、制御できない。しかし、合成樹脂を原料とした場合には表面積等と

共に厳密な制御が可能である。このような制御を行なった Carbosieve や Carboxen が、カーボンモレキュラーシープと呼ばれる。図2に比較模式図を示す。

GC分野のカーボンモレキュラーシープは、活性炭による充填カラムでの永久ガスや低級炭化水素の分離をより高い効率で行なう為の開発、改良されてきた。Carbosieve B に始る G、S-II のシリーズはGC充填カラム用吸着剤としての選択性と効率を高める為の表面積、細孔設計がなされている。これらの吸着型充填剤は大気試料採取にも応

用されるようになり試料捕集用として Carbosieve S-III が開発された。しかし、これらのカーボンモレキュラーシープ類は、PLOT型キャピラリカラムや速い試料脱離を必要な熱脱離法においては十分な性能を発揮できない事があり、マクロ孔を存在させて被吸着分子の運動性を高めた Carboxen 類が開発された。図3にカーボンモレキュラーシープでマクロ孔を持たないものと、持つ吸着剤での理論回数高さと線流速の関係を示す。マクロ孔の存在によって分子運動性が高まり、広範囲の流速下で安定した高い効率を得られ

図2 炭素系吸着剤細孔状態模式図

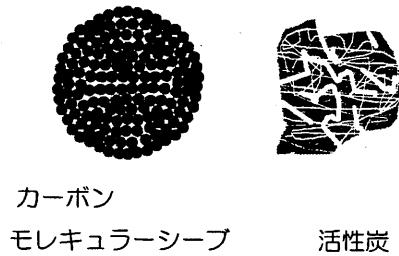
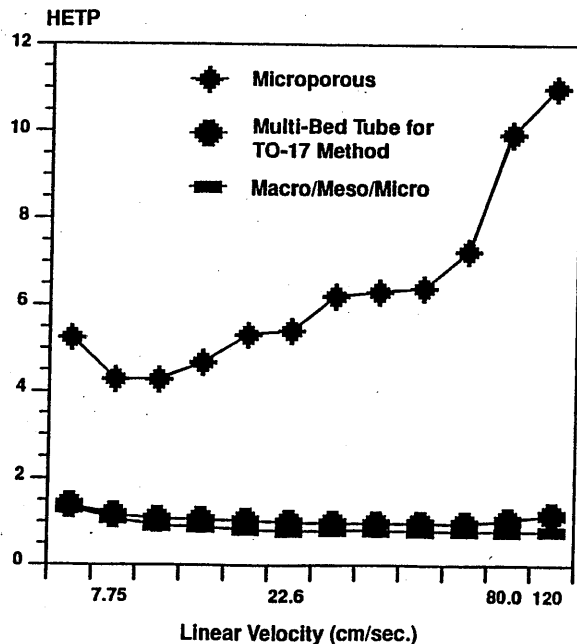


図3 細孔分布による流速/カラム効率の変化



ている。被吸着分子の運動性が改善される事は、実際の大气試料の捕集や測定において、速い流速での試料の捕集や脱離が可能になるだけでなく、試料の捕集や回収率に対する湿度の影響にも関連する。疎水性の高いカーボンモレキュラシーブでは、水の破過量は有機有機化合物に比べ極めて小さい。しかし、マクロ孔の存在しない吸着剤では分子の運動性が損なわれる為に、破過量の絶対量は有機物に対して大きくなるが水に対しても大きくなる。試料捕集の際に大气中の水分子が吸着細孔内から速やかに移動できず疎水性表面に留まると、本来疎水性相互作用により保持される有機化合物の保持に影響を与える。その結果、目的物質の破過量の減少、回収率の低下を生じる事がある。表5は最終吸着層にマクロ孔を持たないカーボンモレキュラシーブと、マクロ孔を持つカーボンモレキュラシーブを使用した熱脱離型捕集管（その他の吸着層や充填量は異なる）での試料回収率と湿度の関係を予備的に検討した結果の一部である。湿度20%の場合の回収率を100とした場合の高湿度の回収率を比較した。実験条件が一定でない為、絶対値としての比較は無意味であるが、マクロ孔を持つ吸着剤を使用した捕集管での湿度による回収率低下は、マクロ孔のない吸着剤使用捕集管に比べ、明らかに少ない傾向を示している。回収率の変動には種々の可変要因があるが、

表5 異なる細孔分布を持つ吸着剤を使用した捕集管での湿度と回収率の変動

最終吸着層	マクロ孔有			マクロ孔無		
	湿度	20%	65%	90%	20%	65%
塩化ビニル	100	67	72	100	55	55
ジクロロメタン	100	78	78	100	59	59
トリクロロエチレン	100	70	66	100	62	51
トルエン	100	77	64	100	62	44

この予備試験では捕集管を2本直列に繋ぎ、前段の捕集管での回収率を測定した。従って、この結果は湿度による破過量の減少傾向を現わしていると言う事ができる。

吸着剤における被吸着分子の運動性は、試料捕集の際以外にも、特に熱脱離法を用いる場合に大きな影響を持つ。マクロ孔を持つ吸着剤では脱離速度そのものが速く、しかも高流速条件が適用できる。従って熱的に不安定な物質も熱脱離の際に分解を受ける事が少ない。

4. 破過量と試料採取量

破過量をクロマトグラフィーの一般用語に置き換えれば、吸着剤での物質の保持容量と言える。すなわち、一定量の吸着剤層に導入された試料一分子が吸着層を通過する為に必要なキャリアガス量、あるいは試料大気容量である。吸着剤を充填した捕集管をGCカラム、キャリアガスを大気として考えれば、導入された試料分子は移動相である大気によって捕集管内を移動し、やがて溶出する。移動速度は吸着剤と被吸着分子の相互作用の強さと温度、圧力に依存する。破過量以上の大気試料採取では捕集管内の試料の絶対量が増加する事はなく、定量性が失われる。従って、試料の捕集量は破過量を超してはならず、試料捕集に必要な吸着剤の量は目的物質の濃度と検出測定を行なう機器の感度から試料採取を決定し、試料採取量と物質の破過量から捕集に必要な

な吸着剤の量を決定する。

各種の吸着剤での各種有機化合物の破過量については、多くの値が発表されているが、同一物質、同一吸着剤での値は必ずしも一致していない事がある。これは破過量の測定法や補正法が異なる事が大きな原因となっている。下記に破過量の代表的な測定手法の概要とその注意点を示す。

・ガスクロマト法

短時間に複数の物質の破過量を測定する為の最適な方法で、一定量の吸着剤を吸着剤をカラムに充填し、温度をかけた状態での各物質の保持容量を測定する。絶対温度の逆数と保持容量対数はほぼ直線関係にあり、絶対温度0° Kでは物質の移動はなくなる。従って、複数の温度条件での保持容量を測定し直線関係や温度変動による保持容量の変化を確認する事で、常温(20℃)での保容量が予測でき、吸着剤の単位重量あるいは単位容量当たりの物質の保持容量、すなわち破過量を算出できる。ガスクロマト法によって算出された破過量は、保持容量の算出に圧力補正を行なっている場合と、行っていない場合があり結果が異なる原因となっている。湿度の影響を調べる場合には、キャリアガスに水分を添加して試験を行なう事も可能である。

しかし、破過量あるいは保持量は圧力が高いほど大きな値を示す為、吸引ポンプで試料採取を行なった場合には、破過量はより小さな値となる事が多い。

・バックアップ捕集管法

吸着剤を充填した捕集管を連続して2本繋ぎ、試料を添加した後、清浄空気の吸引あるいは加圧導入によって捕集管内に試料を通過させる。後段の捕集管に試料が捕集され始めた通過流量が破過量となる。溶媒脱離法では同一の捕集管に区切りを入れたバックアップ層を設けて、バックアップ層への破過を測定する手法もある。

この手法は大気試料採取により近い方法であり、湿度影響の確認試験が行ない易い手法であるが、破過量測定に多くの時間と手間がかかる。また、加圧法を用いる場合と吸引法を用いる場合では結果が異なり、吸引法の場合にもバックアップ捕集管の抵抗によって捕集管内の圧力が実際より低くなり、破過量が少ない値となる事がある。

実際の大気試料測定では、算出された破過量を捕集量上限として設定せず、その2/3程度の容量をセフティーサンプリングボリウム(SSV)として用いる事が多い。しかし、目的物質と吸着剤の種類と大気湿度によっては表5の例が示すように破過量が2/3以下となる場合もある。このような場合にはSSVを破過量の1/2程度に設定するか、試料捕集管の前に過塩素酸マグネシウム等の水分除去剤を用いて湿度影響を除去する。吸着剤での各物質の破過量は試料脱離にも関連し、熱脱離法の場合には加熱により、保持された物質を破過し分析カラムや次の濃縮管へ移送する。過度の破過量を持つ吸着剤では捕集試料の脱離に長い時間を要したり、高沸点成分の回収率低下が起きる。

表 6. にグラファイトカーボンブラック、表 7、8 にカーボンモレキュラーシブでのガスクロマト法によって測定したの各種有機化合物破過量を示す。表 6 には比較の為に一部の化合物についての Carboxen 569 での破過量を併記した。

表 6 グラファイトカーボンブラック (Carbotrap、Carbopack) での破過量

(Specific Retention Volumes V_g^t , 20°C)

	Carbotrap		Carbotrap C		Carboxen 569	
	L/mL	L/g	L/mL	L/g	L/mL	L/g
Ethane	—	—	—	—	0.06	0.10
Propane	—	—	—	—	2.87	4.94
n-Butane	0.08	0.22	0.03	0.04	17.52	30.20
n-Pentane	0.30	0.83	0.06	0.08	2818.8	4860.
n-Hexane	1.08	3.01	0.23	0.32	—	—
n-Octane	20.30	56.40	0.99	1.37	—	—
n-Decane	10440.00	29000.00	9.36	13.00	—	—
n-Dodecane	1774800000	4930000000	23760	3300	—	—
Benzene	0.93	2.59	0.14	0.20	—	—
Toluene	12.06	33.50	0.56	0.78	—	—
Ethylbenzene	26.96	74.90	1.18	1.64	—	—
Diphenyl	42840000	119000000	81.36	113.00	—	—
Ethanol	0.05	0.13	0.09	0.12	1.75	3.01
n-Butanol	0.47	1.30	0.39	0.54	—	—
n-Hexanol	5.04	14.00	1.54	2.14	—	—
n-Octanol	90.72	252.00	2.77	3.85	—	—
Acetone	0.02	0.07	0.39	0.54	—	—
2-Butanone	0.47	1.30	0.45	0.63	—	—
Dichloromethane	—	—	—	—	100.34	173.00
Carbon tetrachloride	0.34	0.94	0.01	0.01	—	—
Chlorobenzene	4.57	12.70	0.39	0.54	—	—
Benzylamine	72.00	200.00	11.52	16.00	—	—

W.R.Betz and W.R. Supina "Use of thermally modified carbon black and carbon molecular sieve adsorbents in sampling air contaminations" Pure & Appl. chem., Vol.61, No.11 2047-2050p,1989

表 7 カーボンモレキュラーシブ、活性炭の破過量比較による疎水性度の違い

(Specific Retention Volumes V_g^t , 20°C)

吸着剤名称	比重	単位	Ethane	Vinyl Chloride	Dichloromethane	Water
Carboxen 569	0.58	L/mL	0.30	9.57	100.34	0.13
		L/g	0.52	16.50	173.00	0.22
Carbosieve S-2	0.61	L/mL	0.55	7.87	76.86	2.49
		L/g	0.91	12.90	126.00	4.08
Carbosieve S-3	0.61	L/mL	0.60	42.58	161.65	0.78
		L/g	0.98	69.80	265.00	1.28
活性炭	0.44	L/mL	0.36	5.94	69.08	4.29
		L/g	0.81	13.50	157.00	9.76

W.R.Betz,他 "Characterization of Carbon Molecular Sieves and Activated Charcoal for Use in Airborne Contaminant Sampling" Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 50(4)181-187,(1989)

表 8 カーボンモレキュラシーブ (Carbosieve、Carboxene) によるフロン類の破過量
(Specific Retention Volumes V_g^t , 25°C)

物質名	フロン 沸点	Carbosieve S-2		Carbosieve S-3		Carboxen 1000		Carboxene 1001	
		L/ml	L/g	L/ml	L/g	L/ml	L/g	L/ml	L/g
Freon 134a	-26.2 °C	9.20	13.53	1.80	2.57	—	—	—	—
Freon 22	-40.8 °C	16.00	23.53	4.20	6.00	3.20	6.53	1.10	1.90
Freon 12	-29.8 °C	16.00	23.53	13.00	18.57	39.00	79.59	2.80	4.83
Freon 11	23.7 °C	—	—	—	—	520.00	1061.22	110.00	189.66
Freon 123	27.9 °C	—	—	—	—	—	—	52.00	89.66

W.T.Sturges and J.W.Elkins "Use of absorbents to collect selected halocarbons and hydrohalocarbons of environmental interest from large air volumes", J. of Chromatography 642,123-134,(1993)

5. 捕集管

5-1 溶媒脱離型捕集管

捕集試料を溶媒によって脱離する手法では、吸着剤を捕集管から取り出し溶媒を加えて試料の脱離を行い、その一部をGCに導入する。試料の脱離速度はクロマトグラムには大きな影響を与えない。従って、目的物質に対してより大きな破過量を持ち、分析の妨害とならない溶媒での脱離が容易な吸着剤を単一で用いる。充填は通常、破過の有無が確認できる様にガラスウールで区切ったバックアップ層を設けた2層に行なう。勿論、吸着剤には使用溶媒制限のない事が望ましく、この点で Tenax 樹脂は溶媒脱離用の捕集剤としては使用上大きな制限がある。

5-2 熱脱離型捕集管

加熱による試料脱離を行なう為の吸着剤には、基材自体の耐熱性が高く加熱時に含有不純物や分解物を放出しない事が必要で、この点でも高温処理で製造された無機物であり、高い炭素純度を持つグラファイトカーボンブラックやカーボンモレキュラシーブは適切である。しかし、広い表面積と高い保持力を持つカーボンモレキュラシーブ類は、吸着管への充填の際の室内大気中に含まれるベンゼン等で汚染を受ける可能性があり、広い範囲に汚染された吸着層は充填後の加熱コンディショニングが不十分であると高いバックグラウンドを示す事がある。これらの吸着剤は充填する場合の雰囲気大気の汚染に充分注意する事と、充填後に酸素を含まないキャリアガス中でより高い温度でのコンディショニングを行なう事が必要である。

熱脱離用捕集管の吸着特性には、試料に対して大きな破過量を持つと共に、脱離が迅速に完全に行なえなくてはならないといった矛盾する性能が要求される。また、試料バンドの拡散を防止する為に、充填床容量はできるだけ小さな事が望まれる。

多成分の捕集/分析では単一の吸着剤を充填した捕集管で、これらの要求を満たす事が困難である。従って、熱脱離用捕集管には試料の入口側から順次、表面積や吸着力の小さな吸着剤を2~4種類充填した複層のマルチベット型捕集管を用いる。

図 4 マルチベッド熱脱離型捕集管

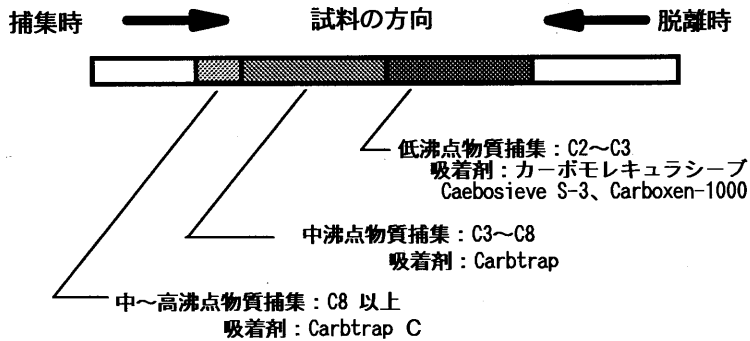


図 4 にマルチベッド捕集管の略図と使用吸着剤の例を示す。大気試料捕集時、各試料分子はそれぞれの吸着剤との相互作用の強さによって、初段の吸着剤に留まったり、初段の充填剤から破過し、次段の充填層へ移動する。炭素系吸着剤を用いた場合には試料保持のメカニズムが単一である為、それぞれの吸着層に捕集された試料は加熱によって速やかに一度に脱離する。マルチベッド型捕集管での破過量は、それぞれの吸着剤の量によって規定されるが、破過しやすい小さな分子の捕集のみを考えて、前段の捕集層の充填剤量を過度に少なくすると、大きな分子が初段の吸着層を破過し、強い保持力を持つ吸着剤層に至る為、脱離時に必要以上の加熱を要したり迅速な脱離が行なえない原因となる。従って、予測成分に合わせた各吸着剤の種類と量を選択しなければならない。

5-3 吸着剤の粒度と捕集管内径

吸着剤の粒度(mesh)は、試料分子の浸透速度、流通抵抗に関する。良好な浸透性を得る為には、粒子径と吸着管内径の比(d_p/d_c)が 0.10~0.25の間となる事が望ましい。

表 9 d_p/d_c 比

mesh サイズ	管内径		
	4mm	2mm	1mm
20/40	0.16	0.32	0.63
40/60	0.08	0.17	0.34
60/80	0.05	0.10	0.21
80/100	0.04	0.08	0.16

流通抵抗は、粒子径だけでなく粒子形状にも関係し球状に比べ顆粒状あるいは破砕状の粒子で一般的に高い流通抵抗を持つ。吸引法による試料捕集の際には、流通抵抗はできる限り低い事が望まれ、多量の試料を採取するには、破過量の増加が必要である為、吸着剤充填量が多い内径の大きな捕集管が用いられる。一方、キャピラリーGC/MS分析ではカラムの内径が小さく、ピークバンド幅を狭くする為吸着

剤ベッド容量を少なくする必要がある。従って、試料の直接採取の場合には内径の大きな捕集管を用い、採取容器や一次捕集管からの再濃縮には、内径 1~2mm 程度の捕集管が用いられる。再濃縮時に捕集管を通過させる試料量は少ない為、吸着剤充填量の減少は問題とならない。

表 10 に内径 4mm の捕集管に Carbotrap(顆粒状:20/40mesh、密度:0.36g/mL)と Carbosieve S-Ⅲ(球状:60/80mesh、密度:0.61g/mL)を充填した場合の吸引流速と、捕集管出口での減圧度(水頭圧:cm)を示す。

表 10 内径4mm捕集管での吸着剤充填量による流速と吸引抵抗

充填量	流速:mL/min.	25	50	75	100	125	150	175	200
50 mg	Carbotrap	2.6	5.1	7.6	10.2	12.7	14.0	16.5	19.1
	Carbosieve S-Ⅲ	2.6	5.1	16.2	10.2	12.7	15.2	16.5	19.1
100 mg	Carbotrap	2.6	5.1	7.6	10.2	12.7	14.0	16.5	19.1
	Carbosieve S-Ⅲ	3.3	7.1	10.2	14.0	17.8	21.6	24.1	27.9
150 mg	Carbotrap	2.6	5.1	7.6	10.2	12.7	14.0	16.5	20.3
	Carbosieve S-Ⅲ	5.1	10.2	14.0	20.3	24.1	30.5	34.3	39.4
200 mg	Carbotrap	2.6	6.4	8.9	12.7	16.5	17.8	20.3	24.1
	Carbosieve S-Ⅲ	5.1	11.4	16.5	22.9	27.9	34.3	38.1	44.5
250 mg	Carbotrap	2.6	6.4	8.9	12.7	16.5	17.8	20.3	24.1
	Carbosieve S-Ⅲ	6.4	12.7	17.8	25.4	31.8	38.1	44.5	49.5
300 mg	Carbotrap	3.0	6.4	8.9	12.7	16.5	17.8	20.3	25.4
	Carbosieve S-Ⅲ	12.8	17.8	22.9	34.3	41.9	50.8	57.2	66.1

SIS社インターネットホームページ(<http://www.sisweb.com/index/referenc/carbohyd.htm>)データよりcm換算

6. 試料採取、濃縮

6-1 試料の直接採取

一般大気等を捕集管へ直接採取する場合には、一般的にはダイアフラム型の吸引ポンプを用いる。吸引流量は必要採取量と採取時間によって規定されるが、実際には捕集管の流通抵抗と使用するサンプリングポンプの吸引圧能力(例:Back IH ポンプ最大水等圧 127cm)によって制限される。

大気中の汚染物質測定において日平均を求める為に24時間連続した試料捕集を行なう場合があるが、捕集管方式では破過量により最大捕集量が制限される。このような場合、極低流速での試料捕集を行なう事は困難である為、一般的には安定した流量が得られる範囲の流速で試料破過の生じない総流量になるよう一定時間の捕集を複数の捕集管に順次連続的に行い、それぞれの結果を積算する手法がとられる。この手法では、同時に大気中の汚染物質濃度の時間変化データの得られる利点があるが、複数回の分析が必要となる。特別な場合を除いて大気中の汚染物質濃度が短時間の間に大きく変動する事は考えにくい為、簡便な方法としてはタイマー機能を持つ採取ポンプで間欠的な捕集を行ない1本の捕集管で破過量を超過しない試料量を24時間捕集し、分析する方法も可能である。

6-2 捕集管による再濃縮

大気試料を容器に採取した場合には、試料のGC導入に際して濃縮が不可欠である。又、

内径の大きな捕集管に濃縮捕集した試料を内径の小さなキャピラリーカラムにて分析する場合にも、試料の再濃縮が行われる。これらの再濃縮では、液体窒素等を用いた冷却濃縮が用いられる事が多い。しかし、特に容器採取を行なった試料には大気中の水分や吸着防止の為に容器に添加した水分が含まれ、冷却濃縮の際に氷結したり、濃縮されGCに導入されてトラブルの原因となる事がある。

内径の小さな捕集管を用いた再濃縮／熱脱離GC導入では、ドライガスによって水分を除去する事が可能で、液化ガス等の消費もない。また、再濃縮の際に複数の捕集管への回収を行なう事で、捕集管に濃縮採取した大気同一試料を複数回分析する事も可能になる。

6-3 マルチベッド型捕集管での破過量

表 11 に文献、資料等から引用した 4 種類のマルチベッド型捕集管におけ予測破過量を示す。出典等の違いで測定法が異なる為、相互の値の規則性に乱れが見られるが、吸着剤個々の特性から想定したおおよその値としては異常値は見られない。実際の測定での最大試料捕集量は最も小さな破過量の対象物質を基準とし、2/3以下にする。

表 11 マルチベッド型熱脱離捕集管での予測破過量 (L)

物質名	捕集管 A	捕集管 B	捕集管 C	捕集管 D
Water	0.4	0.5	0.12	0.02
Methanol	—	—	18	6
Chlorometane	—	—	15	0.9
Vinylchloride	15	14	180	4.5
Freon 12	—	4	160	27
Dichloromethane	—	40	>200	60
Acetone	—	—	>200	30
Chloroform	—	—	>200	>200
Acrylonitrile	—	—	>200	50
1,2-Dichloroethane	>20	—	—	—
Trichloroethylene	>200	>200	>200	—
Teterachloroethylene	>200	>200	>200	—
Benzene	—	—	>200	70
引用文献	①	②	②	③

A: Carbotrap 150 mg + Carbosieve S-3 300mg

B : Carbotrap 200 Tube (Glass Beads 80mg + Carbotrap 170 mg + Carbosieve S-3 350 mg)

C : Carbopack B 400 mg + Carboxene 1000 280 mg

D : Air Toxicis Tube

引用文献

- ① 吉岡 (兵庫県公害研究所) 「吸着剤捕集・サーマルディソープションによる低沸点有機化合物の測定」1996年 島津製作所・有害大気汚染物質分析セミナー
- ② 既成発表文献より抽出、予測
- ③ 世古、他：第 57 回分析化学討論会 (1996.5/25~26)、第 5 回環境化学討論会 (1996.6/27~28)

300mm
 H=7F 1000mm-27E
 100mm x 99mm

7. 捕集試料の脱離と回収率

7-1 溶媒脱離

捕集試料を溶媒脱離した場合の回収率は、使用溶媒によって異なる。溶媒は脱離効率が良好なだけでなく、GC分析において溶媒そのものや溶媒中の不純物が分析の妨害とならないものを選択する。使用する検出の選択性も重要な要素で、二硫化炭素はFIDで応答性が無い為、広く用いられている。逆に、窒素に対して選択性の高い検出器ではアセトニトリルは使用できない。

溶媒脱離法を適用する場合に、低沸点化合物は抽出時に抽出容器ヘッドスペースへの拡散が大きく、良好な再現性が得られない事がある。また、捕集試料が完全に溶媒によって脱離できたとしても、実際にカラムに添加できる量は、その1/1000程度にすぎない。これらの事から溶媒脱離法は特定の物質に対して選択的な検出器で測定を行なう場合や、比較的高濃度の試料の分析に用いられる事が多い。

7-2 熱脱離

適切な吸着剤選定を行ない適切な加熱脱離を行なった場合の回収率は、ほぼ100%に近い。幾つかの化合物について脱離時の熱分解が報告されているが、捕集管加熱前に捕集管内の残存空気をパーズできるシステムでは分解が生じる可能性は極めて低い。捕集管加熱前のパーズは試料分解の要因を除去するだけでなく、吸着剤の酸化変質を防止する為にも重要である。表 12 に捕集管に添加した各種化合物の回収率例を示す。

表 12 マルチベッド型熱脱離捕集管からの回収率

化合物名	回収率 %	備考	化合物名	回収率	備考
Ethane	111 ± 2.2	①	Chlorobenzene	100 ± 0.7	②
Propane	110 ± 2.4	①	Chloroform	94 ± 5.2	②
n-Butane	112 ± 2.4	①	1,2-Dichloroethane	102 ± 4.2	②
n-Hexane	109 ± 2.4	①	1,1-Dichloroethylene	101 ± 0.6	②
Ethylene	114 ± 16	①	1,1-Dichloroethylene	99 ± 1.7	③
Propylene	113 ± 12	①	Dichloromethane	98 ± 1.0	②
n-Butene	112 ± 11	①	Dichloromethane	101 ± 1.5	③
n-Hexene	110 ± 24	①	Toluene	99 ± 4.2	②
iso-Butane	100 ± 2.4	①	1,1,1-Trichloroethane	100 ± 3.0	②
2-Butene	99 ± 4.1	①	Trichloroethylene	101 ± 2.6	②
iso-Butylene	98 ± 3.8	①	3-chloropropene	100 ± 3.2	②
1,3-Butadiene	101 ± 4.4	①	3-chloropropene	101 ± 2.1	③
trans-2-Butene	99 ± 3.2	①	塩化ビニル	101 ± 2.5	②
Benzene	100 ± 5.5	②	塩化ビニル	99 ± 1.5	③
四塩化炭素	100 ± 2.1	②	O,P-Xylene	99 ± 3.6	②
Bromoform	99 ± 3.6	②	アクリロニトリル	100 ± 0.6	③

① Carbotrap 200 ② Carbotrap 300 ③ Carbotrap 300→内径2mm管への再濃縮

8 結語

現在大気汚染物の測定における吸着剤や捕集管について、捕集管法が古くから用いられ、実績を持つ手法でありながら現状での基礎情報が整理されておらず、適切な吸着剤や捕集管の選定を困難に感じられる為、基礎的な物性や使用法を紹介する為に、本稿は大気中の多種類の微量有機汚染物質の測定に用いる吸着剤と捕集管について報告を行なう為の要旨であるにも関わらず多大な頁数を費やした。

大気試料の捕集、濃縮、クロマトグラフィーの導入では現在大別すれば捕集法として真空容器を用いる手法と固体吸着法を用いる方法、濃縮法として常温で吸着剤を用いる手法と液化ガスを用いてキャピラリーカラム管で濃縮する方法がそれぞれ検討されている。しかし、これらの手法は互いに対立する方法ではなく目的や条件により選択するもので、手法を組み合わせる事でさらに応用を広げる事が可能と思われる。

本報告で触れた新しいタイプの吸着剤による試料の捕集、濃縮は容器捕集後の濃縮への適応も可能であり、直接試料採取に用いる事もできる。捕集管法の弱点は大量試料の捕集が困難であると言われる事があるが、既に二次濃縮を併用する事で大容量の捕集管に多量の吸着剤を充填したマルチベット型捕集管で一般大気よりはるかに汚染レベルの低いクリーンルーム中の有機物測定も実用化されつつある。

より簡便に、経済的に、精度と再現性を損なう事無く大気中の有機汚染物質を測定する手法の確立に本報告が参考となれば幸である。

ポイント : 全く新しいタイプ
完全な学問的アプローチ

固体捕集—加熱脱着法の上手な使い方

パーキンエルマー・ジャパン・応用技術部 世古民雄

1 はじめに

大気汚染防止法の改正により、有害大気汚染物質の分析法の確立が急がれている。現在、優先取組物質として22物質が挙げられており、その内のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)11成分は濃縮・加熱脱着・GC分析により一斉分析できるものと考えられる。そこで、固体捕集—加熱脱着法によりこれら11成分の一斉分析を行うことを目標に、サンプリング条件、加熱脱着条件あるいは本分析に関連する問題点、注意点を検討したので報告する。実試料では24時間サンプリングによる1日平均濃度の測定ばかりでなく、分割サンプリングによる経時変化の測定を行った。

2 実験

2・1 標準試料および実試料

塩化ビニル、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロホルム、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンその他関連成分のそれぞれ10ppmVに調製されたボンベ入り混合標準試料(高千穂化学工業製)を用いた。また、実試料はそれぞれのサンプリングポイントで自動サンプラーまたは定流量ポンプにより捕集した。ポンプ吸引による固体捕集の模式図を図1に示す。

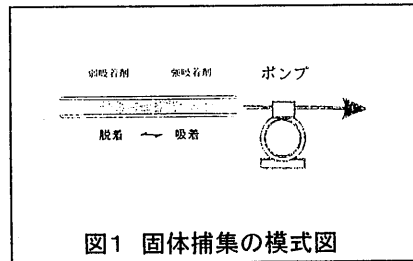


図1 固体捕集の模式図

2・2 装置

自動サンプリング装置はパーキンエルマー製のSTS25を用いた。また、長時間1点サンプリングにはSTS25に内蔵されている定流量ポンプを単独で用いた。加熱脱着装置はパーキンエルマー製のATD400を用い、ガスクロマトグラフ・オートシステムXLおよび質量分析計Q-Mass910(いずれもパーキンエルマー製)とのシステムにより連続自動分析を行った。

2・3 測定条件^{*1}

試料捕集されたチューブは、加熱脱着装置の2段階デソープション法により分析カラムに移送し、GC分析した。2段階デソープションのフローダイアグラムを図2に示す。トラップチューブにはAir Monitoring Tubeを用いた。また、トラップ温度は高湿度試料の除水効果を上げる目的で室温付近(電子冷却)とした。

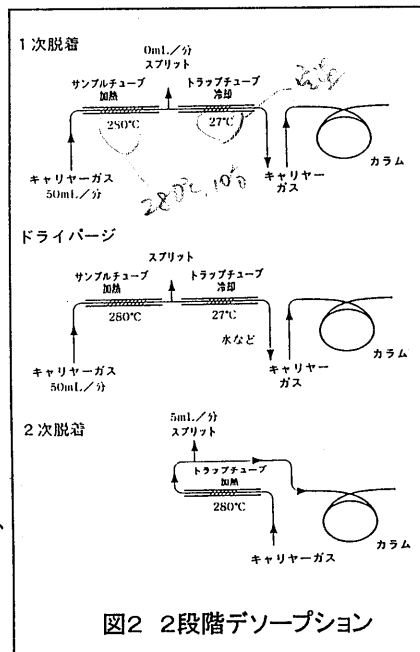


図2 2段階デソープション

3 結果および考察

3・1 捕集剤の選択

2 4 時間捕集を前提に調製された捕集剤 CarbopackB+Carboxen1000(190mg+140mg) における各成分の安全サンプリング量(破過容量)をGC法および1本目回収率法により求めた(表1)。少なくとも60L試料捕集できることがわかった。また、コンディショニングの十分に行われたこれら捕集剤に起因するベンゼンのブランク量は、0.17~0.29 nL(5本)であり、捕集量10Lでは0.02ppbV相当であった。その他の成分のブランクは検出されなかった。

3・2 高湿度試料の乾燥剤使用と回収率

捕集チューブからトラップチューブへの移送の際水分に対してパージ機能として作用するが、多量の水分を含む試料では乾燥剤を必要とした。高湿度試料10Lの捕集に1gの過塩素酸マグネシウムを用いたときの回収率を図3に示す。

3・3 分析環境の測定値に及ぼす影響

分析室の平均的クロマトグラムと分析待ち(24時間)による汚染の様子を図4に示す。1日平均濃度5.3ppbvのトルエンに対して0.01ppbv程度(10L捕集として)であり、分析待ちによる汚染はほとんど無視できた。

3・4 模擬試料の再現性

テドラーバッグに調製された4ppbv相当の1Lをポンプ捕集して得たクロマトグラムを図5にまたピーク面積の再現性の例を表2に示す。成分のテドラーバッグへの吸着、透過、ポンプ性能、濃縮装置の回収率、検出器の変動を含めた相対標準偏差値は数%であった。

表1 CarbopackB+C-1000におけるSSV(L)

GC法	1本目回収率法	
水	0.04	
DCM	>60	>60
クロホルム	>60	>60
四塩化炭素	>60	>60
VCM	60	>60
1,2-ジクロロエタン	>60	>60
トリクロロエチレン	>60	>60
テトラクロロエチレン	>60	>60
1,3-ブタジエン	>9	>60
アクリロニトリル	900	>60
ベンゼン	>10000	>60

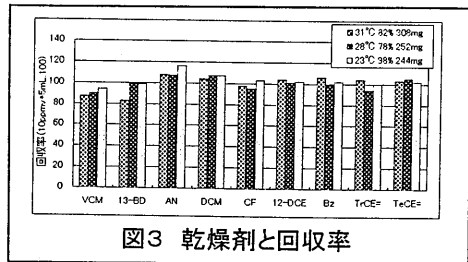


図3 乾燥剤と回収率

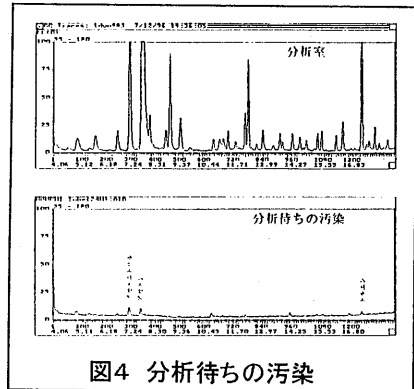


図4 分析待ちの汚染

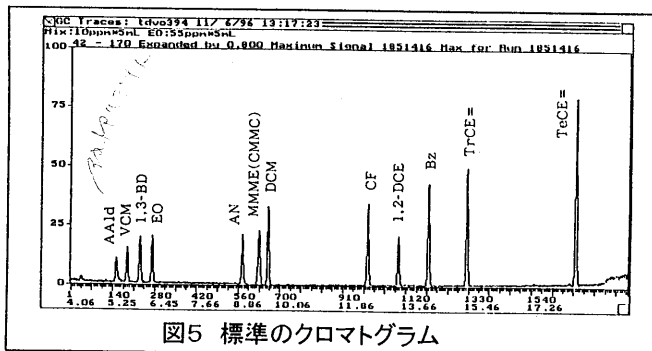


図5 標準のクロマトグラム

表3 模擬試料の再現性

	RSD%
塩化ビニル	5.0
1,3-ブタジエン	6.7
アクリロニトリル	8.3
塩化メチレン	6.7
クロロホルム	3.0
1,2-ジクロロエタン	2.3
ベンゼン	2.7
トリクロロエチレン	3.2
テトラクロロエチレン	3.3

下700ppbのレベルに存在中の成分の
sostack 大丈夫

3. 5 検出感度と検量線

各成分10nL (10L捕集で1ppbv) のマスクロマトグラムを図6にまた検量線を図7に示す。スキャンモードで0.01ppbv程度が検出できること、および少なくとも2~50nLで検量線は直線性を示した。

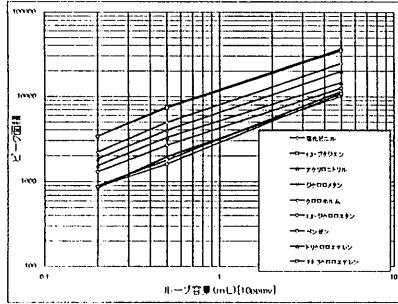


図6 検量線

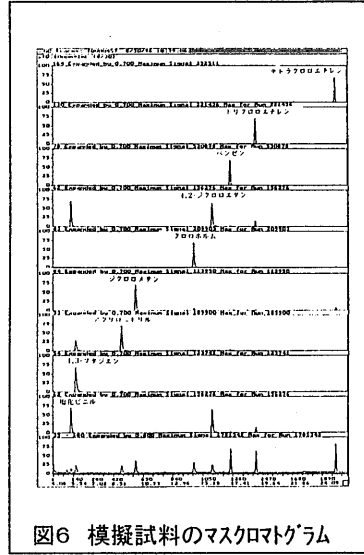


図6 模擬試料のマスクロマトグラム

4 実測例

都市大気の標準的クロマトグラムを図8に示す。田舎、都市、分析室それぞれの2~3時間間隔で捕集した結果の経時変化を図9、図10に示す。また、1日平均濃度の例を表4に示す。都市大気の汚染の様子あるいは室内汚染の状況が観察された。

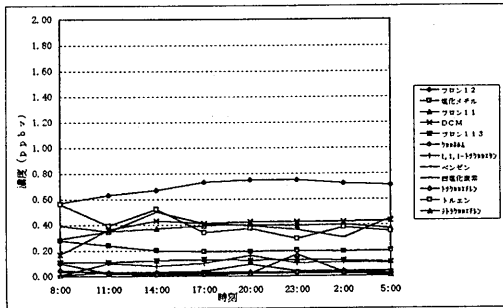


図9 田舎大気の経時変化

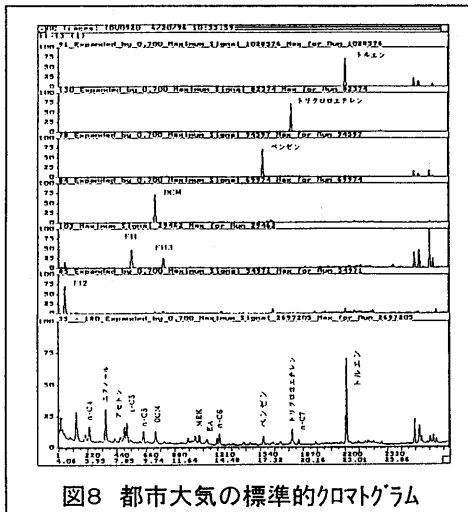


図8 都市大気の標準的クロマトグラム

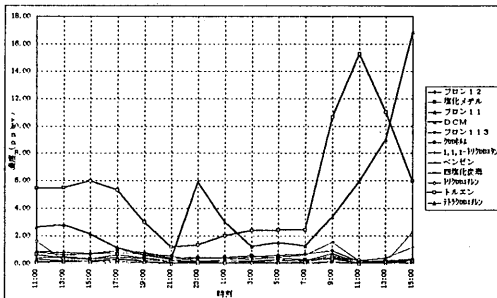


図10 都市大気の経時変化

表4 各サンプリングポイントと1日平均濃度(ppbv)

	田舎の大気	都市の大気	分析室
フロン12	0.69	0.55	0.67
塩化メチル	0.21	0.35	0.59
フロン11	0.37	0.21	2.58
DCM	0.38	3.84	3.15
フロン113	0.12	0.12	0.10
カロホルム	0.01	0.10	0.14
1,1,1-トリクロロエタン	0.10	0.44	0.24
ベンゼン	0.42	0.68	0.94
四塩化炭素	0.04	0.08	0.19
トリクロロエチレン	0.03	0.29	0.13
トルエン	0.40	5.32	5.25
テトラクロロエチレン	0.02	0.15	0.08

24時間捕集の再現性をみる目的で、2本の捕集チューブにそれぞれ10mL/分(14.4L/分)に調整した定流量ポンプを接続して、室内空気を同一ポイントで同時に捕集し分析を行った結果を図11に示す。また、得られたトルエンなどのピーク面積の比率を表5に示す。実用に耐える再現性を示していることから、積算流量計は特に必要でないと判断される。

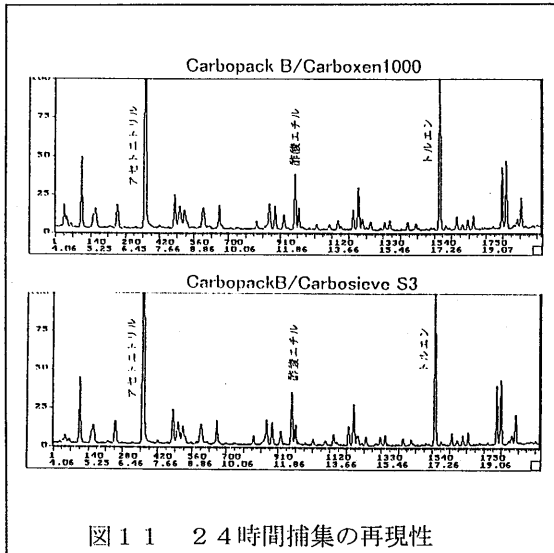


図 1 1 24時間捕集の再現性

表5 24時間サンプリングの再現性

11/7-11/8			
	C-B/C-1000	C-B/C-S3	比率
アセトニトリル	21055	22560	107
酢酸エチル	3401	3380	99
トルエン	14957	15154	101
11/12-11/13			
	C-B/C-1000	C-B/C-S3	比率
アセトニトリル	19778	16965	86
酢酸エチル	996	990	99
トルエン	3165	3223	102

5 おわりに

ベンゼン等揮発性有機化合物の一斉分析に固体吸着-加熱脱着法が有効であることが分かった。捕集剤ブランク、装置ブランク、分析環境の分析結果に及ぼす影響は無視できる程度であり、再現精度が本分析目的に対して十分であった。持ち運びが簡単で、前処理をほとんど必要としないチューブ捕集と液体窒素などの冷媒を使用しない加熱脱着システムとの組合せにより合理的な測定がおこなえることが分かった。固体捕集・加熱脱着法を上手に使うには本結果にもとづいて、ブランク対策、汚染対策を取ること、すなわちエージングを十分に行うことと保存に注意を払うことであった。固体捕集・加熱脱着法が、24時間捕集による1日平均濃度の測定ばかりでなく、排出規制の立場あるいは汚染原因を知る上で重要な、経時変化の観察測定あるいは複数地点の同時測定などの、幅広い考え方に対応できることが分かった。

分析の再現性 → 実際の分析の再現性

大気濃縮装置と GC/MS を用いた VOHAPs の分析

横河アナリティカルシステムズ㈱

瀧川義澄

1. はじめに

今年 5 月に大気汚染防止法が改正され、有害大気汚染物質の項目が追加されたが、それに伴って、中央環境審議会では有害大気汚染物質の対策及び環境基準・モニタリング体制等の検討が行なわれ、10 月 18 日に答申(第二次)がなされた。この答申では、「今後の有害大気物質対策のあり方について」に対して、リスクレベルの考え方、環境基準の検討、モニタリング等の内容が盛り込まれており、有害大気汚染物質に該当する可能性がある 234 物質リストと 22 優先取組物質の選定も行われた。具体的な対策の方向性としては、ISO14000 シーズ(環境管理・環境監査)に代表される自主的取り組みを中心として、国・地方公共団体がその推進に努める内容となっている。選定された 22 優先取組物質には、塩化ビニル、1,3-ブタジエンといった非常に揮発性の高い有機化合物から、ベンゾ[a]ピレン、ダイオキシン類という揮発性の低い有機化合物だけでなく、ニッケルやヒ素といった金属類といった広範囲な物質が含まれている。これらの物質は大気中に微量で存在し、なおかつ、その測定結果が重要である点から、高感度・高精度な測定手法の採用と国際的にも通用する信頼性の高い測定結果が要求されている。

2. 揮発性有機有害大気汚染物質(VOHAPs)の分析手法 (VOHAPs: Volatile Organic Hazardous Air Pollutants)

有害大気汚染物質の指定物質として候補に挙げられているベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを含む 22 優先取組物質中の揮発性 9 物質の標準的な測定方法として、3 種類の測定方法が答申に添付(参考資料参照)されている。3 種の測定方法はそれぞれ、特長を有しており、一概に測定法として 1 つの方法が優れているというものではないが、月 1 回 1 日の測定及び精度管理という観点で、キャニスター(ステンレス容器)手法が一番適していると考えられている。その理由として、操作の面で個人差がでにくい採取・分析法であること、精度管理のパラメータとして圧力が使用できること、必要に応じて繰り返し分析が行なえること等の特長をもつ分析法だからである。

それに対して、固体吸着を用いる方法は、簡便である等の利点を有しているが、分析担当者の技量や試料採取条件の変化によってデータが大きく影響を受けたり、対象化合物が限られたり、1 日の試料採取が行なえない場合があるため、高感度かつ精度管理が要求される分析にはあまり適していない。日本ではキャニスター手法はフロンを対象とした採取で使われていたものの、あまり知られていなかったため、優れた分析法として認知されていなかったが、今回の VOHAPs の分析法として、ようやく知られるようになってきている。

3. 大気濃縮装置と GC/MS を用いた VOHAPs の測定

一般環境大気に含まれる VOHAPs は ppt~ppb の濃度範囲にあるため、実際の分析では濃縮というステップが必要となる。このステップでは、いかに分析夾雑成分(水分や二酸化炭素等)を効率よく除去し、濃縮するかがポイントとなっており、以前よりドライパージを基本とする原理を用いた前処理装置が市販されてきたが、最近では、水中 VOC 分析の原理(パージ・アンド・トラップ)をマイクロスケール化して大気分析に応用した前処理装置も開発・市販されている。キャニスターで大気試料を 1 日(24 時間)採取・分析のフローを図 1 に、濃縮装置の流路を図 2 に示す。

この大気濃縮装置と GC/MS を用いた分析が報告されており、分析条件、クロマトグラム及び測定結果をそれぞれ表 1、図 3、表 2 に示す。Scan モードでの測定により、優先取組物質だけでなく、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質も多数検出されている。

図 1 キャニスター分析のフロー

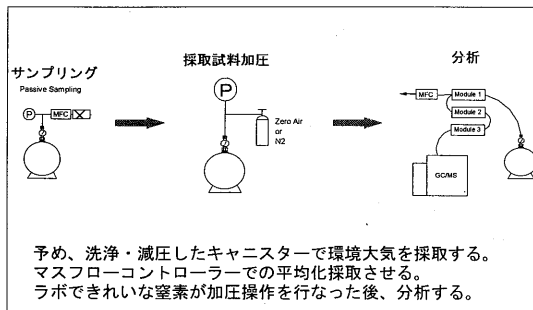


図 2 濃縮装置の流路(3ステージ方式)

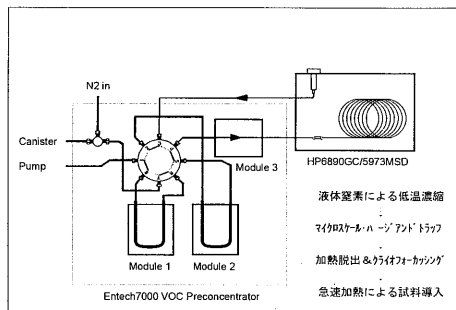


表 1 分析条件

Preconcentrator

Module 1 : Trap -155°C, Purge 20°C

Module 2 : Trap -15°C, Desorb 180°C

Module 3 : Trap -160°C, Inject 100°C

GC

Column : HP-1 (60m length, 0.32mm i.d., 1.0 μ m thickness)

Temp. : Oven 40°C(4min)~5°C/min~140°C~15°C/min 220(2min)

Interface 260°C

MS

Mode : Scan (mass range m/z 35~300, scan speed 1.7scan/sec)

図3 環境大気試料の分析結果(道路沿道, 24時間減圧採取)

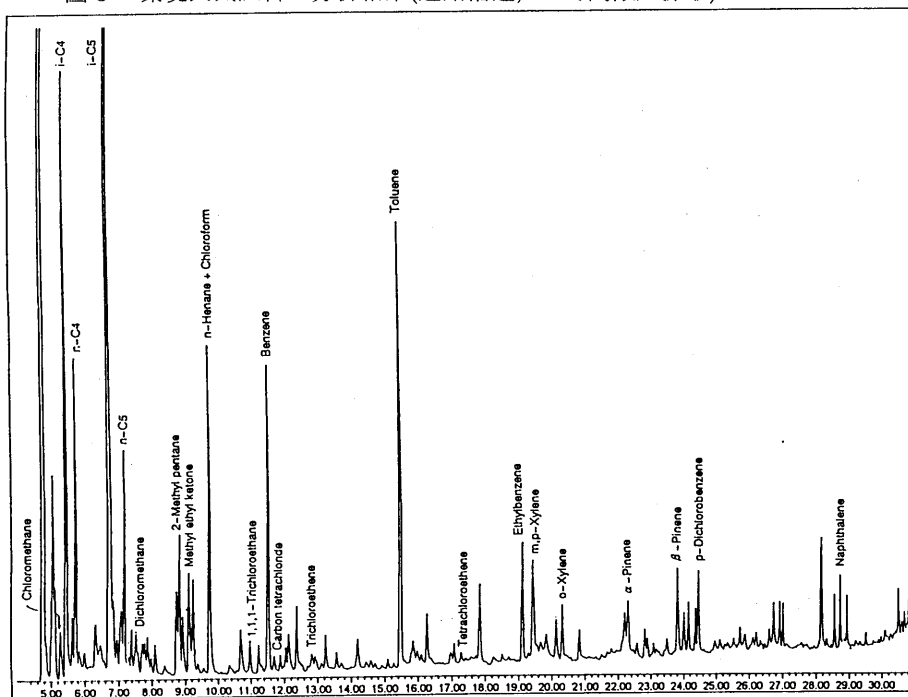


表2 環境大気(道路沿道)に含まれる有害大気汚染物質の濃度測定例

1. Vinyl chloride(m/z 62)	: 0.008 ppbv	2. 1, 3-Butadiene(m/z 54)	: 0.073 ppbv
3. Acrylonitrile(m/z 52)	: 0.40 ppbv	4. Dichloromethane(m/z 84)	: 0.28 ppbv
5. Chloroform(m/z 83)	: 0.18 ppbv	6. 1,2-Dichloroethane(m/z 62)	: 0.031 ppbv
7. Benzene(m/z 78)	: 2.2 ppbv	8. Trichloroethene(m/z 130)	: 0.061 ppbv
8. Tetrachloroethene(m/z 166)	: 0.032 ppbv		

() の m/z 値は定量に使用したイオンの質量数

4. まとめ

キャニスターと大気濃縮装置と GC/MS を用いた分析は、VOHAPs の一斉分析が端緒となり、日本においても広く普及していくと思われる。また、アクリロニトリルを含む極性化合物に対してもこの分析装置が適応できることが報告されており、対象範囲の広い VOHAPs 分析法として、検討・開発が行われていくことが考えられる。そして、有害大気汚染物質の標準的な測定方法として定着するだけでなく、化学物質アレルギー等で注目されている室内雰囲気や匂い成分の分析といったアプリケーション領域まで適用されていくことが予想される。

1. 有害大気汚染物質とは (改正大気汚染防止法と中央環境審議会答申より)

1.1 改正大気汚染防止法

平成8年5月9日に公布された大気汚染防止法の一部を改正する法律(改正大気汚染防止法)においては、目的規定に有害大気汚染物質対策の実施の推進が追加され、「有害大気汚染物質とは、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気汚染の原因となるもの(ばい煙(硫酸化合物及び有害物質に限る。))及び特定粉じんを除く。」と定義されています。また、有害大気汚染物質対策の推進に関する章においては、事業者に対する排出実態の把握と排出抑制対策の措置の責務、ならびに国・地方公共団体による大気汚染状況の調査及び科学的知見の充実の責務が明記されています。それに加え、有害大気汚染物質のうち、早急に対策が必要とされる物質(政令で定める)を「指定物質」、発生源を「指定物質排出施設」として定めています。また、「指定物質抑制基準」を公表し、都道府県知事が必要に応じて勧告を行うように規定しています。

1.2 中央環境審議会答申

平成7年9月20日に中央環境審議会へ「今後の有害大気汚染物質のあり方について」が諮問され、平成8年1月30日に中間答申が行われました。中間答申においては、有害大気汚染物質対策の必要性および健康影響の未然防止と健康リスクの程度に応じた取り組み、排出抑制のための2つの考え方(自主的取組の推進、規制措置の導入)、等が示されました。平成8年10月18日には、第二次答申が行われ、右のような具体的内容が示されました。

- ①有害大気汚染物質対策は、生涯リスクレベル 10^{-5} (10万分の1)を当面の目標として着手していくことが適当である。
- ②ベンゼンの環境基準値の設定は、年平均値として $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下が適当である。
- ③現時点では、指定物質として、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンを選定することが適当である。
- ④国及び地方公共団体の連携のもとに大気環境モニタリングを実施する必要がある。
- ⑤事業者は有害大気汚染物質の製造・使用等の状況を把握する。また、モニタリングを適宜行い、排出状況を把握し、排出抑制対策の実施に活用する。
- ⑥有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質(234物質)のリストを作成した。(表1)
- ⑦健康リスクが、ある程度高いと考えられる優先取組物質(22物質)を明らかにした。(表2)
- ⑧モニタリングは実施可能なところから着手し、今後その充実を図っていく必要がある。
- ⑨実態の的確な把握には、一般環境と発生源周辺環境を適切に組み合わせたモニタリングが必要である。
- ⑩原則として月1回、各1日の頻度での測定が適当である。
- ⑪地方公共団体によるモニタリングは、優先取組物質のうち測定可能な物質を対象とする。
- ⑫国によるモニタリングは、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質を対象とする。
- ⑬測定方法のマニュアル化、作業手順の記録等を行い、精度管理できる体制が必要である。
- ⑭優先取組物質のうち、測定可能な物質において対象物質ごとの測定方法を示した。(表3)

表1 有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質リスト(234物質)

1 亜鉛及びその化合物	11 アセトアルデヒド
2 アクリルアミド	12 アセトニトリル
3 アクリル酸	13 アニリン
4 アクリル酸エチル	14 アンチモン及びその化合物
5 アクリル酸ブチル	15 アントラセン
6 アクリル酸メチル	16 イソオクタン
7 アクリロニトリル	17 イソブチルアルコール
8 アクロレイン	18 イソプロピルベンゼン
9 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	19 イソプロペニルベンゼン
10 アセトアミド	20 イソホロン

- | | | | |
|----|-------------------------|-----|---|
| 21 | インデノ [1, 2, 3-cd] ピレン | 67 | 三塩化リン |
| 22 | エタノールアミン | 68 | 酸化エチレン |
| 23 | N-エチルアニリン | 69 | 酸化プロピレン |
| 24 | エチルアミン | 70 | 四塩化炭素 |
| 25 | エチルベンゼン | 71 | シクロヘキサノール |
| 26 | エチレン | 72 | シクロヘキサノン |
| 27 | エチレンイミン | 73 | シクロヘキシルアミン |
| 28 | エチレンクロロヒドリン | 74 | 臭化ビニルモノマー |
| 29 | エチレングリコール | 75 | 臭素 |
| 30 | エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート | 76 | 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール
(別名: BHT) |
| 31 | 2-エトキシエタノール | 77 | ジエタノールアミン |
| 32 | エピクロロヒドリン | 78 | ジエチルアミン |
| 33 | 塩化ジメチルカルバモイル | 79 | ジエチルエーテル |
| 34 | 塩化ビニルモノマー | 80 | 1, 4-ジオキサン |
| 35 | 塩化ベンジル | 81 | 1, 2-ジクロロエタン |
| 36 | 塩化メチル | 82 | 1, 1-ジクロロエタン |
| 37 | 塩化アリル | 83 | 1, 2-ジクロロエチレン |
| 38 | 黄リン | 84 | 1, 1-ジクロロエチレン |
| 39 | カテコール | 85 | シクロロフェノール類 |
| 40 | カルバミン酸エチル(別名: ウレタン) | 86 | シクロプロプロモタン |
| 41 | キシレノール(2, 4-キシレノールを除く) | 87 | 1, 2-ジクロロプロパン |
| 42 | 2, 4-キシレノール | 88 | 3, 3'-ジクロロベンジジン |
| 43 | キシレン類 | 89 | p-ジクロロベンゼン |
| 44 | キノリン | 90 | o-ジクロロベンゼン |
| 45 | ギ酸 | 91 | ジクロロメタン |
| 46 | ギ酸メチル | 92 | ジニトロトルエン類 |
| 47 | クレゾール類 | 93 | 1, 8-ジニトロピレン |
| 48 | クロム及びその化合物 | 94 | 1, 6-ジニトロピレン |
| 49 | クロルデン類 | 95 | ジフェニルアミン |
| 50 | クロロエタン | 96 | ジフェニルエーテル |
| 51 | クロロジプロモタン | 97 | ジベンゾ [a, h] アントラセン |
| 52 | クロロスルホン酸 | 98 | ジベンゾフラン |
| 53 | o-クロロトルエン | 99 | ジボラン |
| 54 | p-クロロトルイジン及びその強酸塩 | 100 | N, N-ジメチルアニリン |
| 55 | クロロニトロベンゼン(o体, p体) | 101 | ジメチルアミノアゾベンゼン |
| 56 | クロロブレン | 102 | ジメチルアミン |
| 57 | クロロベンゼン | 103 | ジメチルエーテル |
| 58 | クロロホルム | 104 | N, N-ジメチルホルムアミド |
| 59 | クロロメチルメチルエーテル | 105 | 水銀及びその化合物 |
| 60 | クロロ酢酸 | 106 | スズ及びその化合物 |
| 61 | グラスウール | 107 | スチレン |
| 62 | ケイフッ化水素酸 | 108 | スチレンオキサイド |
| 63 | コバルト及びその化合物 | 109 | 石英(結晶) |
| 64 | 酢酸イソブチル | 110 | セリウム及びその化合物 |
| 65 | 酢酸ビニル | 111 | セレン及びその化合物 |
| 66 | 酢酸ブチル | | |

- | | | | |
|-----|----------------------------|-----|--------------------|
| 112 | タリウム及びその化合物 | 158 | ヒドロキノン |
| 113 | タルク(アスベスト様繊維を含むもの) (別名:滑石) | 159 | ヒ素及びその化合物 |
| 114 | ダイオキシン類 | 160 | 2-ビニルピリジン |
| 115 | チタン及びその化合物 | 161 | ビフェニル |
| 116 | 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン | 162 | ピクリン酸 |
| 117 | テトラクロロエチレン | 163 | ピリジン |
| 118 | テトラヒドロフラン | 164 | ピレン |
| 119 | テレフタル酸 | 165 | フェニルヒドラジン |
| 120 | トリエタノールアミン | 166 | フェニレンジアミン類 |
| 121 | トリエチルアミン | 167 | フェノール |
| 122 | 1, 1, 1-トリクロロエタン | 168 | フタル酸ジエチル |
| 123 | 1, 1, 2-トリクロロエタン | 169 | フタル酸ジ-2-エチルヘキシル |
| 124 | トリクロロエチレン | 170 | フタル酸ジブチル |
| 125 | トリクロロフェノール類 | 171 | フタル酸ジメチル |
| 126 | 1, 2, 4-トリクロロベンゼン | 172 | フッ化物(水溶性無機化合物に限る) |
| 127 | o-トリジン | 173 | フルフラール |
| 128 | トリメチルアミン | 174 | フルフリルアルコール |
| 129 | トリメチルベンゼン類 | 175 | 1, 3-ブタジエン |
| 130 | トルイジン類 | 176 | ブタナール |
| 131 | トルエン | 177 | 1-ブタノール |
| 132 | トルエンジイソシアネート類 | 178 | 2-ブタノール |
| 133 | ナフタレン | 179 | 2-ブトキシエタノール |
| 134 | β -ナフトール | 180 | プロモエタン |
| 135 | 二臭化エチレン | 181 | プロモホルム |
| 136 | ニッケル及びその化合物 | 182 | プラチナ及びその化合物 |
| 137 | N-ニトロソジ-n-ブチルアミン | 183 | プロパナール |
| 138 | N-ニトロソジ-n-プロピルアミン | 184 | プロピオン酸 |
| 139 | N-ニトロソジエチルアミン | 185 | プロピレンイミン |
| 140 | N-ニトロソジメチルアミン | 186 | ヘキサクロロエタン |
| 141 | N-ニトロソ-N-メチル尿素 | 187 | ヘキサクロロベンゼン |
| 142 | N-ニトロソモルホリン | 188 | ヘキサメチレンジイソシアネート |
| 143 | ニトロトルエン類 | 189 | ヘキサン |
| 144 | 1-ニトロピレン | 190 | ベリリウム及びその化合物 |
| 145 | ニトロフェノール類 | 191 | ベンゼン |
| 146 | 3-ニトロフルオランテン | 192 | ベンゾ [a] アントラセン |
| 147 | 2-ニトロフルオレン | 193 | ベンゾ [a] ピレン |
| 148 | ニトロベンゼン | 194 | ベンゾ [b] フルオランテン |
| 149 | 乳酸ブチル | 195 | ベンゾ [j] フルオランテン |
| 150 | 二硫化炭素 | 196 | ベンゾ [k] フルオランテン |
| 151 | バナジウム及びその化合物 | 197 | ベンゾ [e] ピレン |
| 152 | バリウム及びその化合物 | 198 | ベンゾ [g, h, i] ベリレン |
| 153 | パラジウム及びその化合物 | 199 | ベンゾトリクロライド |
| 154 | ビス(2-クロロエチル)エーテル | 200 | ホルムアルデヒド |
| 155 | ヒドラジン | 201 | ポリ塩化ナフタレン |
| 156 | 4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン | 202 | ポリ塩素化ビフェニル(別名:PCB) |
| 157 | ヒドロキシルアミン | 203 | マンガン及びその化合物 |

204 無水酢酸	219 N-メチルピロリドン
205 無水フタル酸	220 4, 4'-メチレンジアニリン
206 無水マレイン酸	221 メチレンビス(4-フェニルイソシアネート)
207 メタクリル酸メチル	222 4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)
208 メタノール	223 2-メトキシエタノール
209 N-メチルアニリン	224 2-メルカプトイミダゾリン(別名:エチレンチオウレア)
210 メチルアミン	225 ヨウ化メチル
211 メチルイソブチルケトン	226 硫化カルボニル
212 メチル-t-ブチルエーテル	227 硫化リン
213 メチルエチルケトン	228 硫酸ジエチル
214 メチルシクロヘキサノール	229 硫酸ジメチル
215 2-メチルシクロヘキサノン	230 リン酸トリス(クロロエチル)
216 1-メチルナフタレン	231 リン酸トリス(2, 3-ジプロモプロピル)
217 2-メチルナフタレン	232 リン酸トリス(ブトキシエチル)
218 メチルヒドラジン	233 リン酸トリブチル(別名: TBP)
	234 ロックウール

注：リストへの掲載に際しては類似の物質はできるだけまとめて記述している。(例：～類、～化合物)

表2 優先取組物質(22物質)

物 質 名	
1	アクリロニトリル*
2	アセトアルデヒド*
3	塩化ビニルモノマー*
4	クロロホルム*
5	クロロメチルメチルエーテル
6	酸化エチレン
7	1, 2-ジクロロエタン*
8	ジクロロメタン*
9	水銀及びその化合物
10	タルク(アスベスト様繊維を含むもの)
11	ダイオキシン類
12	テトラクロロエチレン*
13	トリクロロエチレン*
14	ニッケル化合物*
15	ヒ素及びその化合物
16	1, 3-ブタジエン*
17	ベリリウム及びその化合物
18	ベンゼン*
19	ベンゾ [a] ピレン
20	ホルムアルデヒド*
21	マンガン及びその化合物
22	六価クロム化合物

*：事業者による有害大気汚染物質の自主管理促進のための指針に示された物質(12物質)。ただし、ニッケル化合物は二硫化三ニッケルおよび硫酸ニッケルに限る。

注：金属化合物については、必ずしもそのすべてが長期毒性を有すると確認されているものではないため、今後、科学的知見の蓄積等を図り、個別の化合物の有害性を明らかにしていくことが必要である。

2. 有害大気汚染物質と測定方法

中央環境審議会の第二次答申には優先取組物質の標準的な測定方法が示されています。(表3)

表3 優先取組物質の標準的な測定方法

測定方法	測定方法の概要	調査対象物質のうち適用可能なもの	試料採取及び測定に要する主な機器等
I	ステンレス容器捕集-低温濃縮-GC/MS分析(キャピラリカラム)	アクリロニトリル(注1) 塩化ビニルモノマー(注1) 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(注1) ベンゼン	ステンレス製容器 定流量装置 気体試料前処理装置 GC/MS
II	固体吸着(カーボンモレキュラシープ)捕集-溶媒(CS ₂)抽出-GC/MS分析	クロロホルム 1, 2-ジクロロエタン(注1) 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 ベンゼン	カーボンモレキュラシープ充填捕集管 除湿管(Mg(ClO ₄) ₂) 吸引ポンプ 積算流量計 GC/MS
III	固体吸着(カーボンモレキュラシープ及びグラファイト化カーボンブラック2層充填)捕集-加熱脱着-GC/MS分析	塩化ビニルモノマー(注2) クロロホルム 1, 2-ジクロロエタン ジクロロメタン(注2、3) テトラクロロエチレン(注3) トリクロロエチレン(注3) ベンゼン(注3、4)	カーボンモレキュラシープ及びグラファイト化カーボンブラック2層充填捕集管 抵抗管もしくは定流量装置 吸引ポンプ 積算流量計 試料前処理装置 GC/MS
IV	化学反応(DNPH)-溶媒抽出-HPLC分析、GC(FTD)分析又はGC/MS分析	アセトアルデヒド(注4) ホルムアルデヒド(注4)	DNPH含浸シリカカートリッジ オゾンスクラバ管(又は吸収液、インピンジャー) 吸引ポンプ 積算流量計 HPLC(又はGC(FTD)、GC/MS)
V	フィルター捕集-原子吸光分析、ICP発光分析、電気加熱原子吸光又はICP-MS	ニッケル及びその化合物(注5)	ハイボリュームエアサンプラ ローボリュームエアサンプラ 原子吸光、ICP発光又はICP-MS 上記以外に水素化物発生装置等(ひ素)
VI	原子吸光(水素化物発生)、ICP発光(水素化物発生)又はICP-MS	ひ素及びその化合物(注5)	

※本表は、優先取組物質の標準的な測定方法を示したものであるが、これらの方法と同等の性能を有すると認められる、より簡易な方法を用いることもできる。

注1)捕集量によって、定量下限に満たないことがあるので注意する。

注2)捕集量によっては、破過又は分解を起こすことがあるので注意する。

注3)捕集量によって、分析装置の定量上限を超えることがあるので注意する。

注4)ブランク値が高いことがあるので注意する。

注5)ニッケル、ひ素及びその化合物は粒子状のものに限る。

表3の対象物質は、①揮発性有機9物質、②アルデヒド類2物質、③金属及びその化合物2物質の3種類に分類

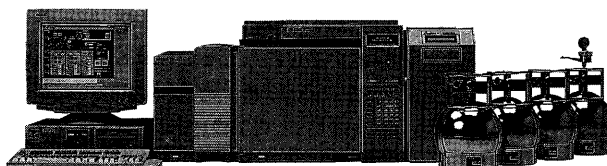
できます。横河アナリティカルシステムズ(株)では、それぞれの対象物質の測定に次の分析機器を提供しています。

①揮発性有機9物質
(表3中測定法I, II, III)

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
ベンゼン



大気中VOC測定システム
(大気濃縮装置Entech7000/HP6890シリーズGC /HP5973MSD)

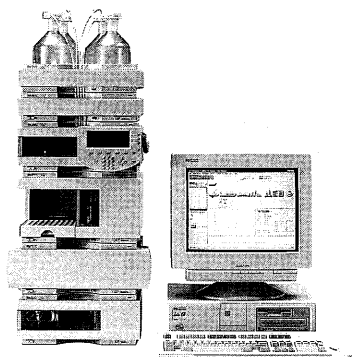


②アルデヒド類2物質
(表3中測定法IV)

アセトアルデヒド
ホルムアルデヒド



高速液体クロマトグラフHP1100シリーズ

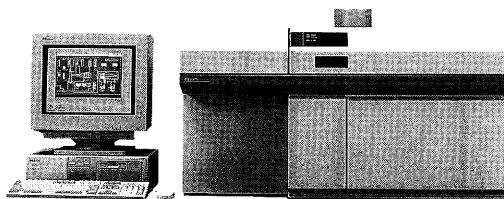


③金属及びその化合物2物質
(表3中測定法V, VI)

ニッケル及びその化合物
ひ素及びその化合物



ICP質量分析装置HP 4500

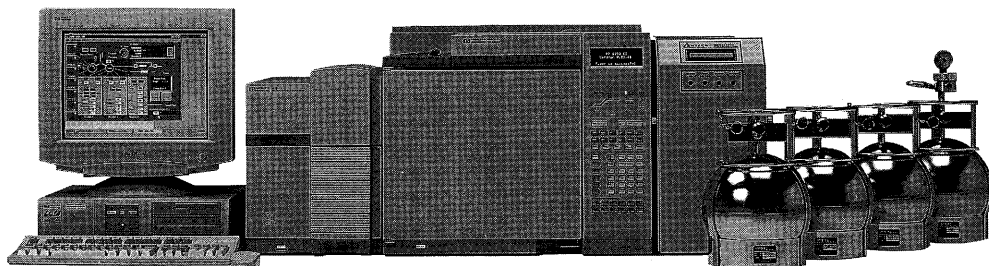


3. 有害大気汚染物質の分析

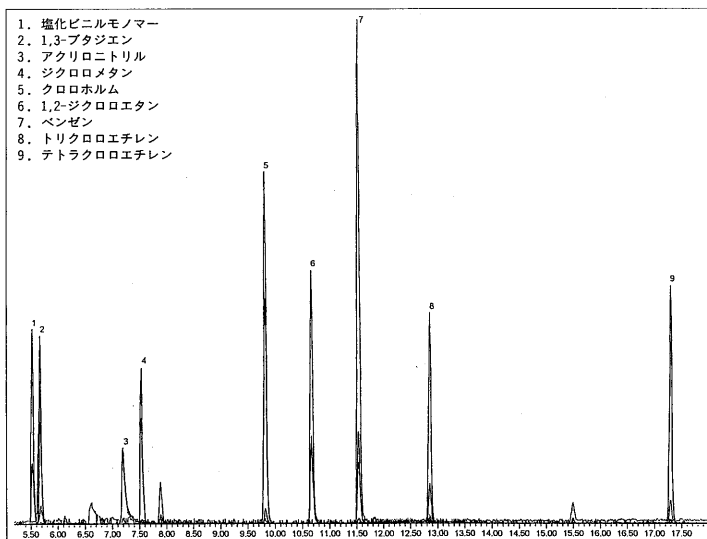
3.1 大気中VOC測定システムによる優先取組物質中揮発性有機9物質の測定

優先取組物質に含まれている揮発性物質(アルデヒド類は除く)は、標準的な測定方法として、キャニスター(ステンレス容器)捕集-低温濃縮-GC/MS分析、固体吸着捕集-溶媒抽出-GC/MS分析、固体吸着捕集-加熱脱着-GC/MS分析の方法が挙げられています。キャニスターを用いた測定方法では、揮発性有機9物質の一斉分析が可能です。また、キャニスターは答申に記載されている精度管理に適した測定方法であり、既にアメリカの大気環境測定において、マニュアル化された運用が行われています。キャニスターは保存性に優れ、繰り返し分析が可能です。また、24時間の減圧採取(電源不要)が行えるため、大気環境中の揮発性物質の測定に最適です。3ステ

ージ方式の大気濃縮装置Entech7000により、分析の妨害となる水分、酸素、二酸化炭素等を効率よく除去します。そして、クライオフォーカシングされた後、急速加熱により高性能ガスクロマトグラフHP6890シリーズGCへ導入します。キャピラリーカラムにより分離された成分は、質量選択検出器HP5973MSDによって高感度で検出されます。また、大気濃縮装置Entech7000に採用されている3ステージ方式は、極性を有する揮発性有機化合物への幅広い適用が可能であるため、測定対象の増加にも幅広く対応できます。大気中VOC測定システムは、高性能・高感度・高信頼性な測定結果を提供します。



大気中VOC測定システム



揮発性9物質の一斉分析(0.224ppbv, 400ml, Scan Mode)

分析条件

Preconcentrator

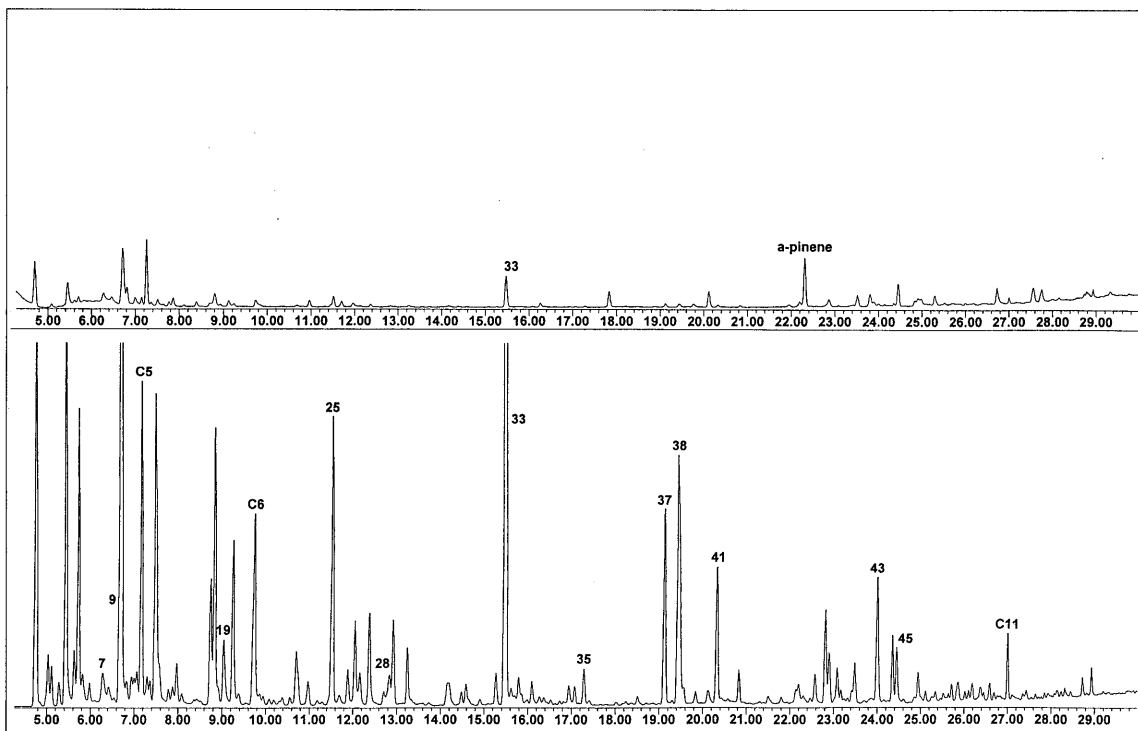
Temperature
 Module 1 (Glass beads)
 trap: -150°C purge: 20°C
 Module 2 (Tenax)
 trap: -10°C desorb: 180°C
 Module 3 (Capillary)
 trap: -160°C desorb (injection): 100°C

Gas chromatograph

Column
 HP-1 (60m length, 0.32mm i.d., 1.0 μm thickness)
 Temperature
 Oven 40°C (4min) ~ 5°C/min ~ 140°C ~ 15°C/min ~ 220°C
 Injector 220°C
 Interface 260°C
 Column head pressure
 15psi (1min) ~ 99psi/min ~ 4.5psi (constant flow mode: 1ml/min)

Mass spectrometer

Ionization mode EI
 Acquisition mode
 scan mode mass range: m/z 30 ~ 300
 scan speed 1.7scan/sec



環境大気と比較 上：山間部(奥多摩)、下：都市沿道(武蔵野市)

Reproducibilities of VOCs in ambient air		sampling site : side of traffic road								
#	compound name	m/z	concentration : pptv (pressure with N2 to 20psig)					Ave.	SD	RSD(%)
			inj 1	inj 2	inj 3	inj 4	inj 5			
1	Freon 12	85	1030	1040	1042	1052	1050	1043	7.9	0.75
2	Chloromethane	50	707	713	722	695	678	703	15.3	2.17
7	Ethanol*	45	7080	7000	6793	6215	6910	6800	307.5	4.52
8	Acetonitrile*	41	811	850	804	841	920	845	41.2	4.88
9	Acetone*	58	15300	14900	14900	14700	15100	14980	204.0	1.36
10	Freon 11	101	365	367	376	366	377	370	5.2	1.40
12	Acrylonitrile*	53	366	370	356	339	346	355	11.7	3.29
14	Dichloromethane	84	1930	2000	1950	1970	1960	1962	23.2	1.18
18	MTBE*	73	406	418	415	413	420	414	4.8	1.17
19	MEK*	72	2730	2920	2630	2700	2730	2742	96.2	3.51
21	Ethyl acetate*	88	1770	1740	1760	1770	1850	1778	37.6	2.12
24	1,1,1-Trichloroethane	97	523	528	525	530	534	528	3.8	0.73
25	Benzene	78	5930	5970	5930	5930	5984	5949	23.4	0.39
28	Trichloroethene	130	442	456	455	462	462	455	7.3	1.61
30	MIBK*	58	329	354	346	337	373	348	15.1	4.35
33	Toluene	91	15200	15300	15100	15300	15300	15240	80.0	0.52
35	Tetrachloroethene	166	520	547	540	555	554	543	12.8	2.36
37	Ethyl benzene	91	2570	2590	2565	2580	2613	2584	17.0	0.66
38	m,p-Xylene	91	4590	4650	4610	4620	4690	4632	34.9	0.75
41	o-Xylene	91	1920	1950	1940	1950	1960	1944	13.6	0.70
43	1,2,4-Trimethyl benzene	105	1590	1618	1610	1590	1630	1608	15.7	0.98
45	1,4-Dichlorobenzene	146	704	697	704	710	714	706	5.8	0.82

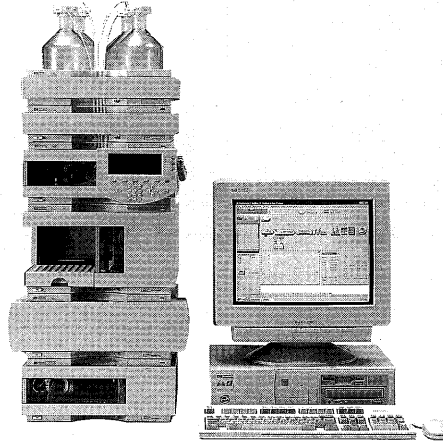
都市沿道の環境大気試料(上記クロマトグラム下段)での再現性

3.2 高速液体クロマトグラフHP1100シリーズによる優先取組物質中アルデヒド類2物質の分析

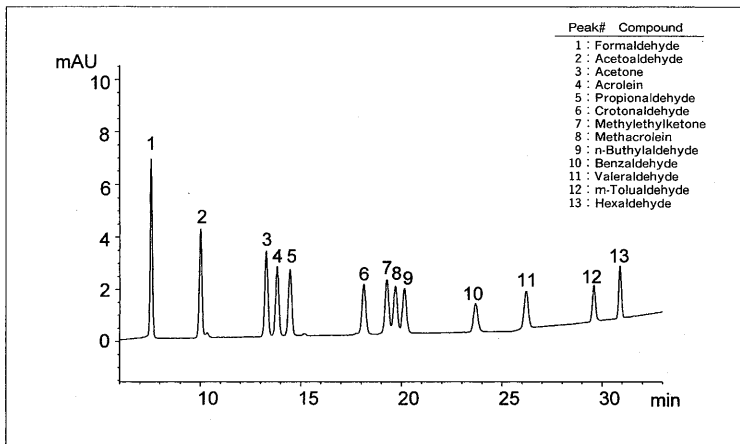
優先取組物質に含まれているアルデヒド類2物質は、標準的な測定方法として、化学反応(DNPH)－溶媒抽出－HPLC分析、GC(FTD)分析またはGC/MS分析の方法が挙げられています。HP1100(HPLC)を用いた測定方法では、注入の際にDNPH誘導体化されたアルデヒド類が加熱されないため、立体異性体生成によるピーク割れが起こりません。また、抽出に使用するアセトニトリル溶液の転溶操作を必要としないため、測定が簡単です。(※GC分析では、転溶操作を行わないと未反応DNPH試薬がGC注入口内で加熱されて反応を起こし、分析に悪影響を及ぼすことがあります。)注入された成分はODSカラ

ムで分離され、UV検出器もしくはダイオードアレイ検出器によって検出されます。

高速液体クロマトグラフHP1100シリーズは、厳しい精度管理が要求される医薬品分野での使用に耐えられる設計がなされており、環境分野の精度管理にも対応できる優れた装置です。このHP1100シリーズにより、優先取組物質に含まれているホルムアルデヒド、アセトアルデヒドだけでなく、アクロレインやメタクロレイン等の分析が可能です。HP1100シリーズは精度の高い測定結果を提供します。



高速液体クロマトグラフHP1100シリーズ



DNPH誘導体(ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド等)のHPLC分析例

分析条件

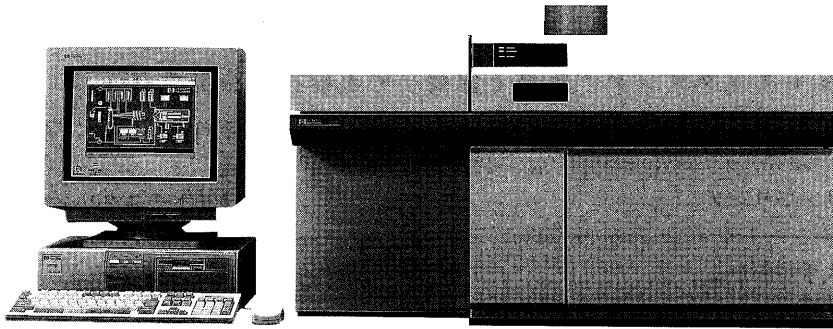
HP1100
 Column : Excelpak SIL-C18/5C,
 4.6×250mm
 Mobile phase A : H₂O
 B : MeOH
 Gradient time/min : 0 22 35
 B/% : 40 50 90
 Flow rate : 1.0 ml/min
 Injection Vol. : 5μl
 Column temp. : 40°C
 Detector : Variable wavelength
 detector ; 360nm

3.3 ICP質量分析装置HP 4500による優先取組物質中金属及びその化合物2物質の分析

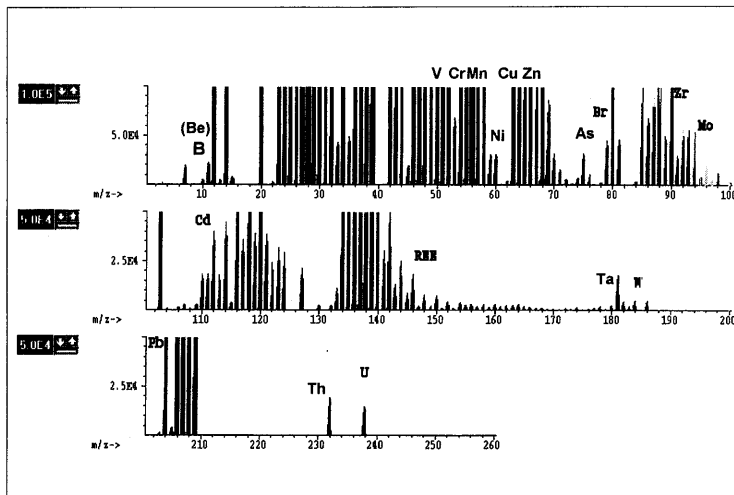
優先取組物質に含まれている金属及びその化合物2物質は、標準的な測定方法として、フィルター捕集-原子吸光、ICP発光分析、電気加熱原子吸光またはICP-MS、及び、原子吸光(水素化物発生)、ICP発光(水素化物発生)またはICP-MS分析の方法が挙げられています。

HP 4500(ICP-MS)を用いる方法では、多元素一斉同時測定が可能なおえ、高感度であるため、微量でも濃縮せずに分析が可能です。また、濃度差の大きい試料につい

ても、直線領域が広いため1回で測定できます。ひ素及びその化合物の分析では、水素化物にすることなく測定が行えるため、操作も簡単で、高精度に分析できます。標準的な測定方法(表3)には記載されていませんが、優先取組物質としてリストアップされているベリリウム及びその化合物やマンガン及びその化合物も同時分析することができます。HP 4500は同時分析で高感度かつ高精度な測定結果を提供します。



ICP質量分析装置HP 4500



大気中浮遊状物質(SRM1648)のICP-MSによる分析例

分析条件

HP 4500

プラズマガス流量：1.6L/min、

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアガス流量：1.2L/min (HP 4500)

高周波出力：1.35Kw

サンプリング位置：ワークコイルより6mm

積分時間：1秒/mass

繰り返し回数：3回

試料：NIST SRM1648(Urban Particulate Matter)

質量数：m/z-Be：9、Mn：55、Ni：60、As：75

大気中有害有機物質の自動分析

電気化学計器株式会社、応用開発部
前田恒昭

1、はじめに

環境中に微量存在する有害化学物質が人体へ及ぼす健康影響を未然に防止する事を目的として1996年5月に大気汚染防止法が改定された。多様な有害化学物質の内、プライオリティーリストの作成、優先対応物質の選定が行われ、また発生源対策の促進、環境濃度の実態把握と継続した監視の為の体制整備が計画されている。健康影響を与える有害大気汚染物質の環境中での実態把握の為には継続して測定する事が重要であり、この測定から年間の平均濃度と、地域の特性の把握が行われリスクの低減に向けての具体策が講じられようとしている。この為の監視の方法としては

- 1) サンプルング：サンプルングしてラボで分析を行う
- 2) オンサイトモニタリング：現場で継続して直接連続分析を行う

という2つの方法があり、お互いに補完しあって運用されることとなる。

サンプルング	オンサイトモニタリング
運用に人手がかかる	固定した測定地点
測定準備	固定した測定項目
サンプルング	固定した濃度範囲
測定（機器の校正、ブランクのチェック）	
柔軟な運用	時間遅れのない測定
測定成分の拡張	無人での自動分析

年間の平均濃度を把握するには地点あたりの測定回数も十分に確保していく事も重要な課題であるが、この為にサンプルング回数の多い方法で試料採取するには人手もかかり、長期間継続していくことはなかなか困難である。サンプルング間隔を延ばしていくと、平均濃度の算出が正確では無くなる恐れがある。このような問題を解決するためには、サンプルング時点で長期間の平均濃度が求められるようサンプルングする方法で、粒子状物質や金属、多環芳香族などについては既に方法が確立されている。一方で、揮発性有機化合物類については、1日以上期間のサンプルング手法は確立していない。揮発性有機化合物のように大気中の濃度変化が大きいことが知られている物質群では、一地点でも継続して測定を行い、周辺での多数のサンプルングによる測定とあわせることで地域の実態をより正確に把握する事ができることとなる。この為には連続して多数の試料を採取する自動採取装置や自動分析計の利用があげられる。電気化学計器では、現在までに、研究機関との協力を通じて研究目的に応じてラボ用機器を自動化し、有益なデータの蓄積に寄与してきた、このような研究目的でのラボ用分析機器の自動化の現状とサンプルングの自動化及び将来の方向性について簡単に紹介する。

2、自動分析の考え方

自動分析の方法は、対応する有害物質と観測の目的により大きく2つに分類できる。光化学汚染被害の前駆物質としての炭化水素、アルデヒド類の測定と長期間の暴露での健康影響に関する有害大気汚染物質の測定である。いずれの目的においても観測地点を固定したモニタリングでは、広い範囲の分布が分からなくなるので、ある程度の間隔で観測地点を配置したり適当な間隔でのサンプリングとの併用が必要である。また、多数の地点での定期的なサンプリングでは、広い範囲にわたる分布が把握できるが、都市域のように揮発性有機化合物類の濃度が短時間の内に変化したり、日変動や季節変動、風向などが影響するような環境での測定ではデータの代表性を考慮して観測局の配置やサンプリング計画を立てる必要がある。

1) 時間変動の観測（光化学汚染被害の対策用）

光化学オゾンの生成のように一日の内で反応が進行していく過程を観測し、大気中の汚染物質の存在実態や移送過程等を観測する場合には、理想的には多数の地点でのリアルタイムの測定が必要である。次善の策としては時間変動の把握であるが、時間変動を観測する方法ではデータの量が膨大となる。しかし、現実にはオゾンが生成していく過程を実際の大気中の成分で解析していくためには、サンプリングによる間欠的な方式では対応が困難な測定である。

2) 平均濃度の観測（健康影響関連成分用）

サンプリングによる方法では、年間の平均濃度を求めるために試料採取時に平均化して無作為に（例えば月1回1日の平均濃度を12回測定し年平均値を推定する等）サンプリングし、年間の平均濃度を求める方法が考えられている。このサンプリング方法を自動化して同一地点での継続した連続測定結果から年間の平均濃度を求める方法を用いると、試料採取時点で平均濃度が求まる為測定回数とデータ数を減らすことが可能となる。この為には自動採取装置と現場設置型の連続自動分析計の利用がある。

いずれの方法についても、運用に当たっては使用する分離・検出の特徴が考慮されなければならない。揮発性有機化合物の分析では、既にキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ（GC）を利用することで多成分の同時分析が可能となることが示されている。以下に具体的な分析システムの概要を簡単に解説する。

3、自動分析計の概要（揮発性有機化合物類）

現在検討されている分析システムの内キャピラリーカラムGCによる分析方法と測定可能な成分は表1のように分類される。いずれの方法においても有害大気汚染物質の分析は可能であるが、検出器として質量分析計（MS）を用いた場合に多くの成分の一斉分析が可能となることが示されている。この他に自動分析計に利用可能な検出器としては、表1に示したように水素炎イオン化検出器（FID）、光イオン化検出器（PID）、電気電導度検出器（ELCD）などが挙げられる。電子捕獲型検出器（ECD）は塩素数が2以下の物質については感度が極端に低く、また、安定性や

表 1、自動分析計（測定方式毎）の対象成分

PAMs成分	成分名/PAMs	測定方式/検出器	
		GC/FID	GC/FID/FID
	Acetylene	○	○
	Ethylene	○	○
	Ethane	○	○
	Propylene	○	○
	Propane	○	○
	Isobutane	○	○
	1-Butene	○	○
	n-Butane	○	○
	1,3-Butadiene	○	○
P	trans-2-Butene	○	○
A	cis-2-Butene	○	○
M	3-Methyl-1-Butene	○	○
S	Isopentane	○	○
	1-Pentene	○	○
	Isoprene	○	○
	n-Pentane	○	○
	trans-2-Pentene	○	○
	cis-2-Pentene	○	○
	2-Methyl-2-Butene		
	2,2-Dimethylbutane	○	○
	Cyclopentene		
	4-Methyl-1-Pentene		
	Cyclopentane	○	○
	2,3-Dimethylbutane	○	○
	2-Methylpentane	○	○
	3-Methylpentane	○	○
	2-Methyl-1-Pentene		
	n-Hexane	○	○
	trans-2-Hexene		
	cis-2-Hexene		
	Methylcyclopentane	○	○
	Benzene	○	○
	Cyclohexane	○	○
	2-Methylhexane	○	○
	2,3-Dimethylpentane	○	○
	3-Methylhexane	○	○
	2,2,4-Trimethylpentane	○	○
	n-Heptane	○	○
	Methylcyclohexane	○	○
	2,3,4-Trimethylpentane	○	○
	Toluene	○	○
	2-Methylheptane	○	○
	3-Methylheptane	○	○
	n-Octane	○	○
	Ethylbenzene	○	○
	p-Xylene	○	○
	m-Xylene	○	○
	Styrene	○	○
	o-Xylene	○	○
	n-Nonane	○	○
	iso-Propylbenzene	○	○
	n-Propylbenzene	○	○
	(α -Pinene)	○	○
	1,3,5-Trimethylbenzene	○	○
	1,2,4-Trimethylbenzene	○	○
	(β -Pinene)	○	○
	Formaldehyde		○
	Acetaldehyde		○
	Acetone		○

○：測定対象成分
●：有害物質
◎：優先対応物質

TO14対象成分	成分名/HAPs	測定方式/検出器					
		GC/MS	GC/FID	GC/PID/ELCD	GC/ELCD	GC/ECD	GC/FID
	Fron12	○		○	○	○	○
	Fron114	○		○	○	○	○
	Chloromethane	○		○	○	○	○
	Vinylchloride	○	○	○	○		○
	Bromomethane	○		○	○	○	○
	Chloroethane	○		○	○	○	○
	Trichlorofluoromethane	○		○	○	○	○
	Freon113	○		○	○	○	○
	1,1-Dichloroethene	○	○	○	○	○	○
	Methylenechloride	○	○	○	○	○	○
	1,1-Dichloroethane	○		○	○	○	○
	cis-1,2-Dichloroethene	○	○	○	○	○	○
H	Chloroform	○	○	○	○	○	○
A	1,1,1-Trichloroethane	○	○	○	○	○	○
P	Carbontetrachloride	○	○	○	○	○	○
S	1,2-Dichloroethane	○	○	○	○	○	○
	Benzene	○	○	○	○	○	○
	Trichloroethene	○	○	○	○	○	○
TO	1,2-Dichloropropane	○	○	○	○	○	○
14	cis-1,3-Dichloropropene	○		○	○	○	○
	Toluene	○	○	○			○
	trans-1,3-Dichloropropene	○		○	○	○	○
	1,1,2-Trichloroethane	○		○	○	○	○
	Tetrachloroethene	○	○	○	○	○	○
	1,2-Dibromoethane	○	○	○	○	○	○
	Chlorobenzene	○	○	○	○	○	○
	1,1,2,2-Tetrachloroethane	○	○	○	○	○	○
	Ethylbenzene	○	○	○			○
	m-p-Xylene	○	○	○			○
	o-Xylene	○	○	○			○
	Styrene	○	○	○			○
	4-Ethyltoluene	○	○	○			○
	1,3,5-Trimethylbenzene	○	○	○			○
	1,2,4-Trimethylbenzene	○	○	○			○
	1,3-Dichlorobenzene	○	○	○	○		○
	1,4-Dichlorobenzene	○	○	○	○		○
	Benzylchloride	○	○	○	○	○	○
	1,2-Dichlorobenzene	○	○	○	○	○	○
	1,2,4-Trichlorobenzene	○	○	○	○	○	○
	Hexachlorobutadiene	○	○	○	○	○	○
TO15	拡張成分						感度がある
	Methanol	○					○
	Ethanol	○					○
	Acetonitrile	○					○
	Acetone	○					○
	Acrylonitrile	○					○
	Acrolein	○					○
	Propyleneoxide	○					○
	2-Propanol	○					○
	Methyl-tert-butylether	○					○
	Vinylacetate	○					○
	Methylethylketone	○					○
	Ethylacetate	○					○
	Ethyl-ter-butylether	○					○
	1-Butanol	○					○
	ethylacrylate	○					○
	1,4-Dioxane	○					○
	Epichlorohydrin	○					○
	4-Methyl-2-pentanone	○					○
	2-Butanone	○					○
	Dimethylether	○					○
	Dimethylolamide	○					○
	2-Methoxyethanol	○					○
	Methylmetaacrylate	○					○
	3-Chloro-1-propane	○					○
	Hexane	○					○
	1,3-Butadiene	○					○
	Acetaldehyde	○					○
	Ethylenoxide	○					○
	Chloromethylmethylether	○					○

設置上の問題がありあまり実用的ではない。MSでは長期間の運用に当たっての問題点が十分に把握されておらず今後十分な検討が必要な検出器である。連続自動分析計を構成する場合の基本は、検出器の感度にあわせたキャピラリーカラムへの試料の大量導入であり、この点では基本的に吸着濃縮・加熱回収を自動化した試料導入が利用される。検出器の特徴と試料量の関係を表2にまとめる。

表2、検出器の特徴

検出器	検出下限(試料量)	安定性/週	特徴
水素炎イオン化検出器(FID)	0.1ng(100ml)	±2%	炭素数に比例した応答、非常に安定、定量性に優れている
質量分析計(MS)	1pg/SIM(100ml) 0.1ng/SCAN(100ml)	±20%	SCAN法では感度が悪い。選択性は高いが低分子量の炭化水素は非常に難しい
電気伝導度検出器(ELCD)	1ng(100ml)	±5%	応答は塩素、臭素の数に比例、安定性が高い
光イオン化検出器(PID)	0.1ng(100ml)ベンゼン	±5%	芳香族、不飽和炭化水素に選択的に応答、非破壊分析
電子捕獲型検出器(ECD)	1pg(1ml)CCL4	±3%	塩素原子を3個以上含む分子に対して非常に高感度、非破壊分析

検出器は単独の他に組み合わせでの使用も検討されている。マルチカラム・マルチ検出器、シングルカラム・マルチ検出器といった組み合わせも考えられているが、使用に際し試料を分割する際の安定性を保証しなければならない。

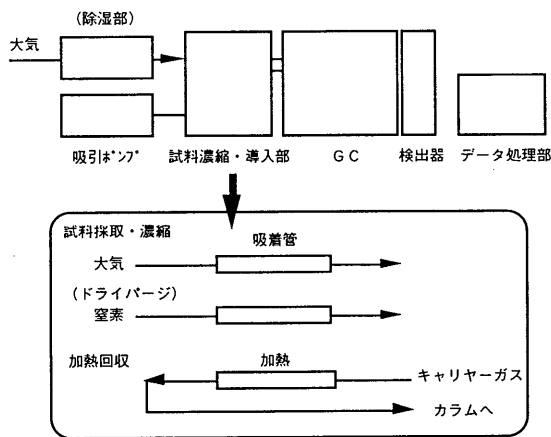


図1、自動分析計の基本的な構成と試料の導入の概念

自動分析装置の構成は試料濃縮・回収部、分離(GC)部と検出部、データ処理部からなり、これに標準試料の希釈導入部、ユーティリティで全体のシステムを構成する。対象とする試料、分離・検出の特性に応じて試料の除湿を加える。自動分析装置の構成の概略を図1に示す。当面の定量下限値目標はいずれの方式でも0.1pppb程度でありこれに必要な量の試料量の採取を行うよう設定されている。

1) キャピラリーカラムGC/FID

この方式は非メタン炭化水素の組成分析を目的として開発されたもので、シングルカラムによりC2からC9までの成分の一斉分析を行うことができる。比較的簡単なシステムであり、FIDを用いるので炭化水素の炭素数に比例した応答が得られること、液体窒素を用いないことなどが特徴である。塩素化炭化水素の検出も可能であるが、一部カラムで分解したり分離が十分でなかったりするので測定対象には含まれていない。測定は、0℃に冷却した濃縮管に試料を濃縮・捕集した後加熱し、キャリアーガスで回収しカラムに導入・分離して検出する。分離カラムにはアルミナPLOTカラムを用いる為、試料やキャリアーガスを十分に除湿しないと不飽和炭化水素の保

持時間が動き定性が困難となる。試料採取は40分、分析周期は1時間である。

装置構成例

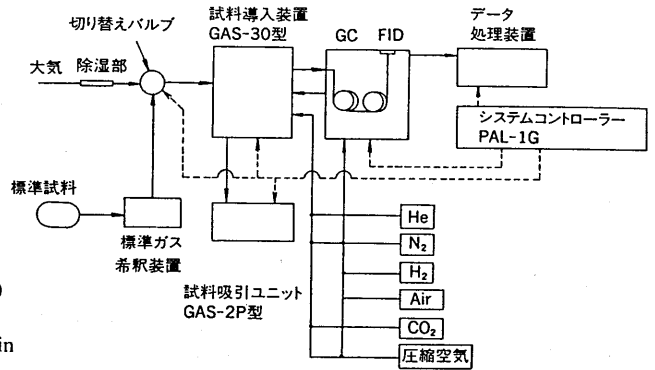
分析条件(例)

【試料濃縮】

充填剤：VOCARB3000相当品 (1/8インチ15cm)
 試料捕集量：100mL
 捕集温度：0℃
 試料吸引流量：20mL/min
 加熱回収温度：280℃

【分離】

キャリアーガス流量：4.0mL/min
 分離カラム：アルミナプロットカラム(J & W)
 0.53mm I.D.×30m
 メチルシリコンカラム(Quadrex Co.Ltd)
 0.32mm I.D.×5m×0.25μm d.f.
 昇温条件：35℃(4.5min)→19℃/min→90℃→10℃/min
 →170℃→7℃/min→240℃



フロー図

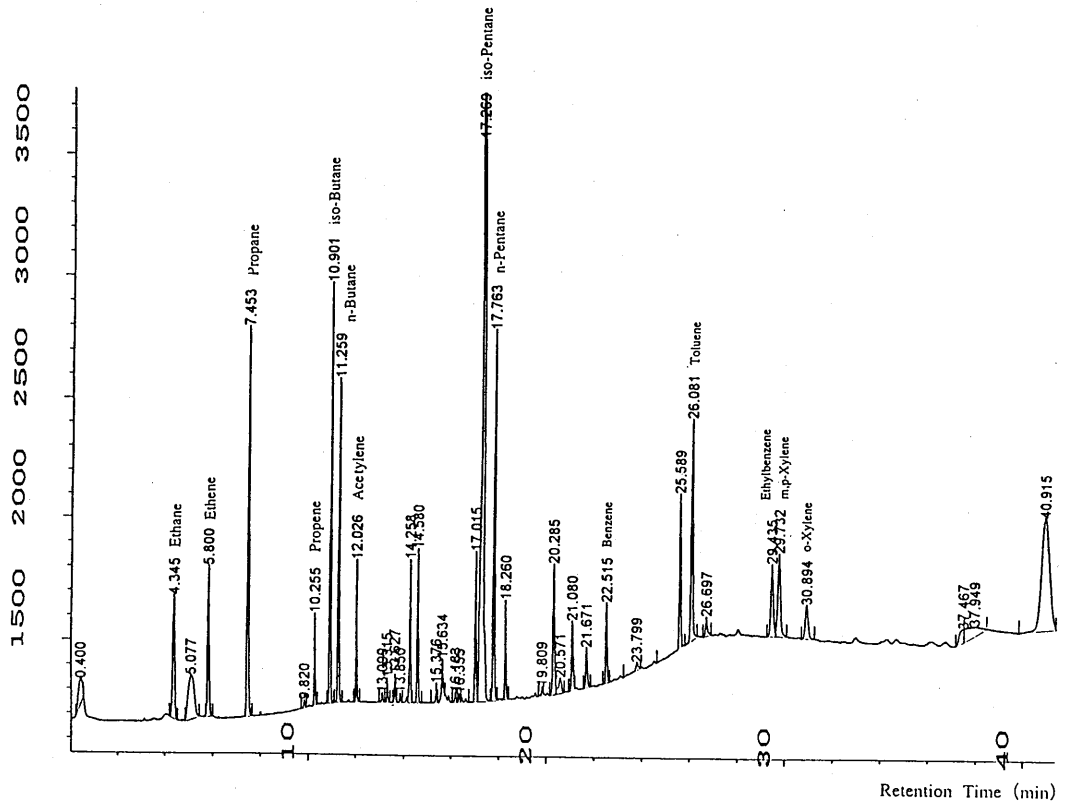


図2、炭化水素組成分析システム (GAS-3051A型)
 測定成分は表1に記載

2) キャピラリーカラムGC/FID/FID

この方式は米国EPAで光化学汚染被害のひどい地域での被害削減のために発生源の寄与を明確にするために導入された方式で、自動車排ガス成分の全てと天然起源のテルペン類を同時に測定することができる。試料の採取は1)と同様であるが、測定

はカラム切り替えによりC2からC5成分を分離するカラムとC6成分以上を分離するカラムで各々分離し別々の検出器で検出を行う。カラム恒温槽の昇温条件は共通なので1つの恒温槽でよいが、検出器が2台必要である。運用に必要なガス類の消費も2台分が必要となる。シングルFIDのシステムと比較するとテルペン類の一部が測定対象成分として増加しているだけである。

このシステムでもC2からC5成分の分離にはアルミナPLOTカラムを用いるので試料の除湿は不可欠である。試料採取は40分、分析周期は1時間である。

装置構成例

分析条件(例)

【試料濃縮】

充填剤: VOCARB3000相当(1/8インチ 15cm)

試料捕集量: 100mL

捕集温度: 0°C

ドライバージ時間: 1 min(N₂)

試料吸引流量: 20mL/min

加熱回収温度: 280°C

加熱回収時間: 6 min

【分離】

キャリアーガス流量: 7.5mL/min(N₂)

分離カラム: アルミナプロットカラム(HP製)ー

(C2ーC5炭化水素類) 0.53mm I.D.×30m

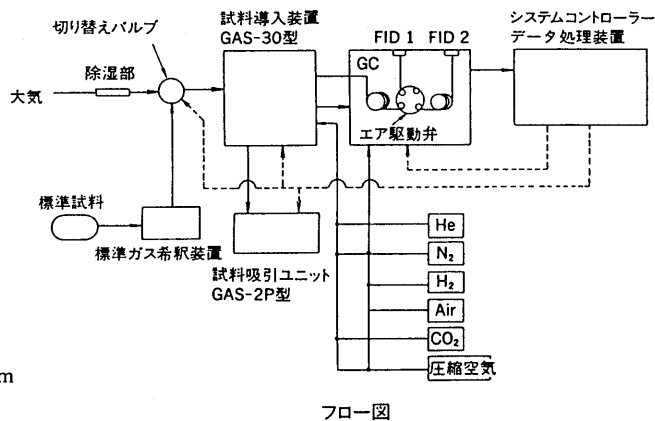
メチルシリコンカラムー

(C6ーC13炭化水素類)

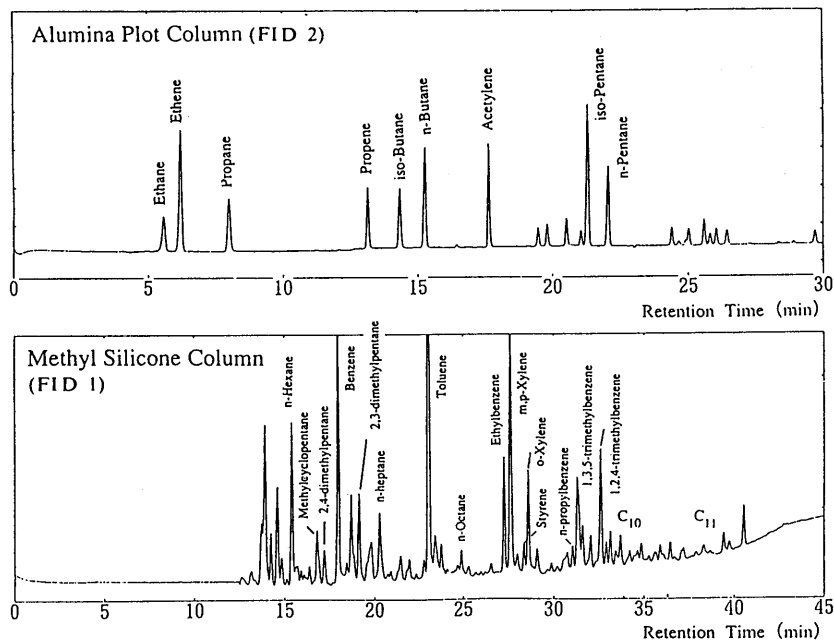
0.53mm I.D.×30m×3μm d.f.

カラムスイッチング時間: 加熱回収開始から5.5min

昇温条件: 35°C(3min)→5°C/min→200°C(15min)



フロー図



試料(大気)のクロマトグラム

図3、炭化水素組成分析システム (GAS-3051B型)
測定成分は表1に記載

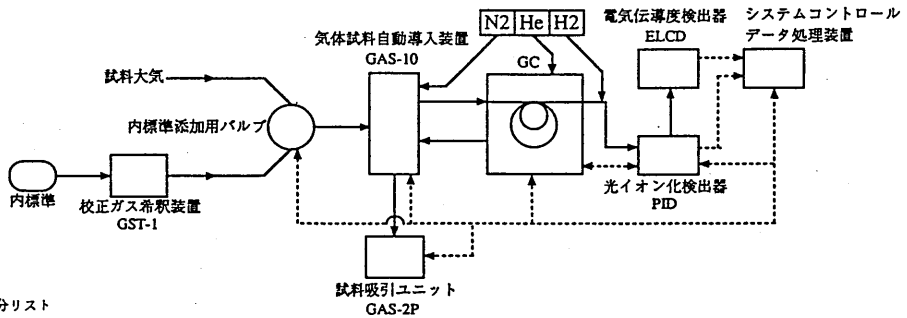
3) キャピラリーカラム GC / PID / ELCD

PID 単独使用での問題点を解決するために開発された方法で、米国 EPA のパージ&トラップ法による水質分析に用いられている方式を大気分析に応用したシステムである。PID の出口に ELCD を結合して用いる。ELCD は我が国ではあまり広く用いられていないが、塩素数と臭素数に比例した応答を示すため、PID と組み合わせて用いることで多数の成分が検出できる。

仕様

測定対象成分：有機塩素化合物，芳香族炭化水素類，不飽和炭化水素類
 検出下限：0.1ppb
 再現性：± 3 %
 安定性：± 5 %以内
 測定周期：90分

装置構成例

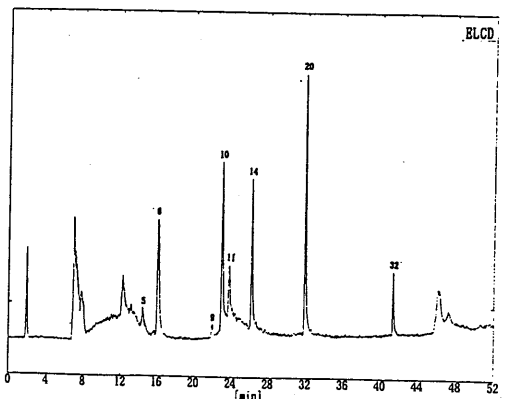
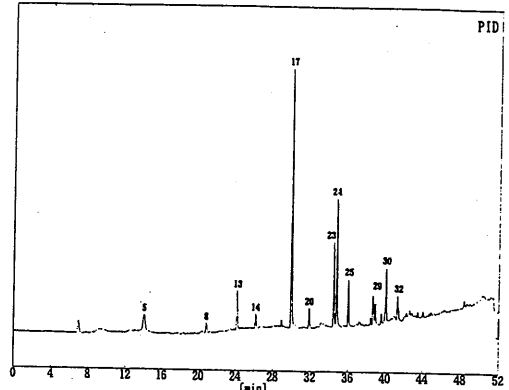


測定対象成分リスト

○：感度がある ●：定量に用いる

化合物名	検出器		化合物名	検出器	
	PID	ELCD		PID	ELCD
1 クロロベンゼン	○	○	19 1,1,2-トリクロロエタン	○	○
2 ビニルクロライド	○	○	20 1,1,2,2-テトラクロロエタン	○	○
3 ブロモベンゼン	○	○	21 1,2-ジブロモエタン	○	○
4 クロロエタン	○	○	22 クロロベンゼン	○	○
5 1,1-ジクロロエタン	○	○	23 1,1,1-トリクロロエタン	○	○
6 ジクロロメタン(塩化メタン)	○	○	24 m,p-キシレン	○	○
7 1,1-ジクロロエタン	○	○	25 o-キシレン	○	○
8 cis-1,2-ジクロロエタン	○	○	26 エタン	○	○
9 クロロホルム	○	○	27 1,1,2,2-テトラクロロエタン	○	○
10 1,1,1-トリクロロエタン	○	○	28 4-エチルベンゼン	○	○
11 四塩化炭素	○	○	29 1,3,5-トリメチルベンゼン	○	○
12 1,2-ジクロロエタン	○	○	30 1,2,4-トリメチルベンゼン	○	○
13 ベンゼン	○	○	31 m-ジクロロベンゼン	○	○
14 1,1,2,2-テトラクロロエタン	○	○	32 p-ジクロロベンゼン	○	○
15 1,2-ジクロロエタン	○	○	33 o-ジクロロベンゼン	○	○
16 cis-1,3-ジクロロベンゼン	○	○	34 ベンゾクロライド	○	○
17 トルエン	○	○	35 1,2,4-トリクロロベンゼン	○	○
18 trans-1,3-ジクロロベンゼン	○	○	36 1,4-ジクロロベンゼン	○	○

大気のカロマトグラム (一例)



測定条件 (一例)

《試料濃縮》

充填剤：Tenax GC (60/80mesh 160mm)
 試料捕集量：1L
 捕集温度：0℃
 試料吸引流量：20mL/min
 捕集時間：50min
 加熱回収温度：250℃

《分離》

キャリアガス流量：10mL/min (He)
 分離カラム：502 column (Quadrex 製) 0.53mm i.d.×75m×2.5μm d.f
 昇温過程：35℃(10min)→5℃/min→230℃(3min)

《検出器》

PID イオン化電圧：10.6eV
 PID メイクアップおよび ELCD 還元用水素流量：30mL/min
 ELCD 還元炉温度：850℃
 ELCD 吸収液：n-ブタンノール (0.5mL/min)

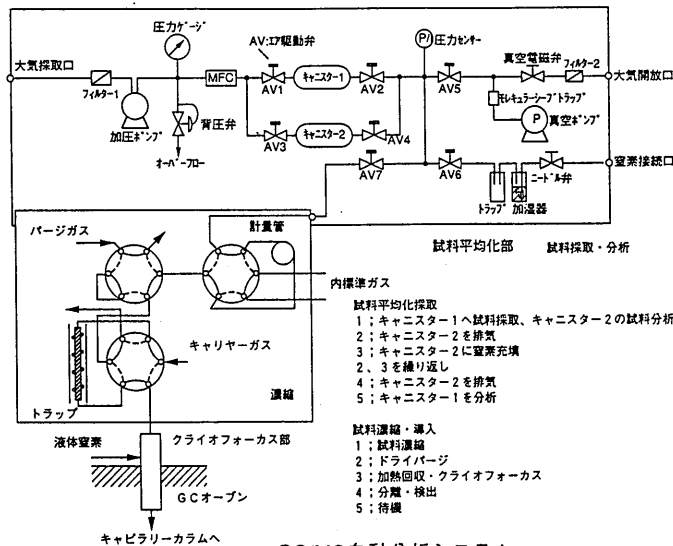
図4、有機塩素、芳香族炭化水素分析システム (GAS-1055B型) GC/MS と同等の成分を測定

試料の採取は1)と同様であるが、検出器の感度が低く、安定性もあまりよくないので、測定毎に内部標準物質を加え感度の補正を行う。試料量として1リッター程度必要であり、試料採取に時間がかかり、また、分離にも時間がかかるため分析周期は90分、試料採取時間は50分となっている。この方法ではGC/MSによる測定とほぼ同じ成分について測定が可能である。

3) キャピラリーカラムGC/MS (GAS-2U/GAS-30型)

検出器としてMSを利用する方法は研究目的では幾つか報告されているが、いずれも時間変動を観測するため目的で利用されている。現在までに報告された方法では、装置の運転の維持に多大な人手を要するため長期間にわたる測定を行うことは困難であった。今回の方式では唯一試料採取時点で長時間の平均濃度を求め、1日に数回(2時間毎から1日1回まで任意に設定可)測定を行う。試料の平均化採取にはサンプリングで用いられるステンレス製の真空容器(内面を電解研磨し不活性化したもの)を用い、これに試料を採取・分析を行う。容器を並列にし、試料を採取している間に他方の容器内の試料を導入・測定し導入が終了したら洗浄を行う。このような方式で測定回数を減らし、データの数減らし同時にMSを安定に動作させることを目的としている。試料採取や分離条件もサンプリングによる分析と同じにすることができ、分析結果の整合性についても問題は無い。試料導入時には内標準物質を加え感度の補正を行う。

容器採取・GC/MS法で測定可能な成分の一覧と定量イオン、確認イオン(m/Z)を表3に示す。これらの全ての成分について一斉分析が可能である(クロマトグラムの例は図8を参照)。



4、自動サンプリングによる方法 (容器採取: GAS-2B/GAS-30型)

容器採取/GC/MSによる方法サンプリングの省力化と多数のデータの採取を目的と

表 3 有害大気汚染物質一覧

HAPs	TO-14	Components	MW	Quantity Ion	Qualify Ion
	1	Dichlorodifluoromethane(F-12)	120.91	85	87
	2	Dichlorotetrafluoroethane (F-114)	170.92	85	87
	3	Chloromethane	50.49	50	52
H1	4	Vynil Chloride	62.5	62	64
H2		1,3-Butadiene	54.09	39	54
H3		Acetaldehyde	44.05	44	43
	5	Bromomethane	94.94	94	96
	6	Chloroethane	64.51	64	66
	7	Trichlorofluoromethane (F-11)	137.36	101	103
	8	Trichlorotrifluoroethane(F-113)	187.38	151	153
	9	1,1-Dichloroethene	96.94	96	61, 63
H4	10	Dichloromethane	83.93	84	86, 49
	11	1,1-Dichloroethane	98.96	63	65, 83
H5		Acrylonitrile	53.06	53	52
	12	cis-1,2-Dichloroethene	96.94	96	61, 98
H6	13	Chloroform	119.38	83	85
	14	1,1,1-Trichloroethane	133.4	97	99, 61
	15	Carbon Tetrachloride	153.82	117	119
	IS	Fluorobenzene	96.1	70	96
H7	17	Benzene	78.11	78	77
H8	16	1,2-Dichloroethane	98.96	62	98
H9	18	Trichloroethene	131.39	95	130, 132
	19	1,2-Dichloropropane	112.99	63	112
	20	cis-1,3-Dichloropropene	110.97	75	110
	21	Toluene	92.14	92	91
	22	trans-1,3-Dichloropropene	110.97	75	110
	23	1,1,2-Trichloroethane	133.4	83	97, 85
	25	1,2-Dibromoethane	187.86	107	109, 188
H10	24	Tetrachloroethene	165.83	166	168, 129
	26	Chlorobenzene	112.56	112	77, 114
	27	Ethylbenzene	106.17	91	106
	28	1,3-Xylene	106.17	106	91
	29	1,4-Xylene	106.17	106	91
	30	1,2-Xylene	106.17	106	91
	31	Stylene	104.15	104	78
	32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	167.85	83	131, 85
	33	1,3,5-Trimethylbenzene	120.19	105	120
	34	1,2,4-Trimethylbenzene	120.19	105	120
	35	1,3-Dichlorobenzene	147	146	111, 148
	36	1,4-Dichlorobenzene	147	146	111, 148
	37	1,2-Dichlorobenzene	147	146	111, 148
	38	1,2,4-Trichlorobenzene	181.44	180	182
	39	Hexachloro-1,3-Butadiene	260.76	225	260

HAPs: 優先対応成分 TO-14: TO-14法対象成分 []: プライオリティースト記載成分
 溶出順

して開発された方法である。マニュアルサンプリングと同じ手間で連続した多数のデータが得られる。

容器採取法は、内面を不活性処理（電解研磨）したステンレス容器に試料を捕集した後、吸着濃縮法により試料を濃縮し、加熱回収後キャピラリーカラムへ導入する方法である。キャピラリーカラムへの導入に際してピークのバンドの広がりを防ぐために液体窒素によるクライオフォーカスを用いる。幅広い揮発性有機成分の一斉分析が可能で、対象成分の拡張性にも優れている。採取した試料を数回分析することが可能であり、試料の導入量を変えることで幅広い濃度範囲の測定を行う。地球環境の分野

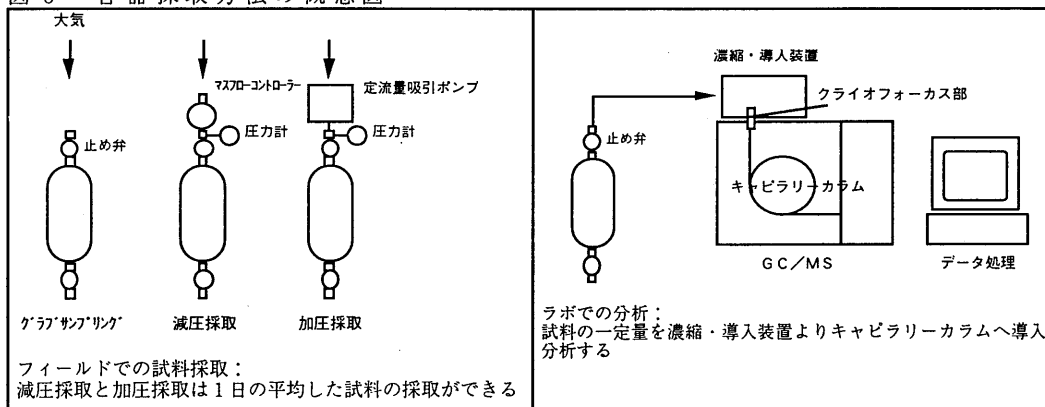
で広く用いられていた方法を一般環境から発生源の測定まで拡張したものである。GCへの試料導入に専用の装置を必要とし、GC/MS分析の妨害となる水分の除去がポイントである。DKKのシステムは、この方法を拡張し、試料採取容器を7本ケースに入れ、試料の採取容器をタイマーにより順次切り替えることで最大で1週間の無人での試料採取を可能とした自動採取と、自動分析を実現した。この装置を用いることで土・日曜日の試料採取も簡単に行える。試料採取は瞬時に行うこともできるので、他の分析システム又は環境の変動の中で最大濃度の部分を採取することも可能である。当然手動採取（容器1本使用）のシステムも用意されており、あらゆる試料採取方式に対しても対応できるシステムである。

1) 動作の説明

測定動作の説明を以下に示す。測定毎に内標準物質を自動で導入する事ができる。また、校正時には自動で標準試料の導入を行う事ができる。

- 1：試料採取、容器を実験室へ持ち帰る
- 2：試料を一定量濃縮（内標準物質を一定量添加）
- 3：濃縮管をドライバージし水分、炭酸ガス等を除く
- 4：濃縮管から加熱回収しクライオフォーカス部に再濃縮する
- 5：クライオフォーカス部を急速加熱しカラムへ導入する

図6 容器採取方法の概念図



2) 容器の構造

採取装置に用いられている容器はステンレス製で、国内の半導体製造に利用されている電解研磨の技術を用いて容器内面の不活性化処理を行った（SUMMA処理は電解研磨の一種の商標名で現在一般的に利用されている電解研磨と同等の技術である）。電解研磨によりステンレス表面には酸化クロム、酸化ニッケルの皮膜が形成され、不活性表面となる。容器の配管接続部やバルブ取り付け部も全て溶接した後電解研磨を行っている。

また、止め弁との接続部には、通常のスエッジロックタイプのジョイントを用いず、

リークの少ない真空用のVCRジョイントを使用し、保存時の汚染の対策とした。これらの技術により信頼性の高い試料の採取、保存が可能となっている。試料の取り出しに使用する止め弁にはメタルダイヤフラムを用い、リークのない構造としている。これらの機構により繰り返し再使用においても問題がない。容器の形状は国立環境研究所がバックグラウンド調査で広く利用しているものと同等であり、一週間用サンプリングでも非常にコンパクトな構成になっている。

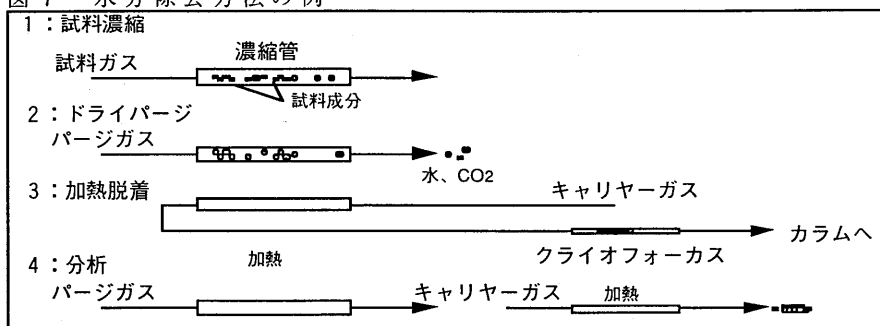
3) 試料採取方法 (加圧採取、1週間サンプラー)

DKKの試料採取の基本は加圧ポンプによる加圧採取で、試料採取後の保存、試料導入の際の容易さからこの方式としている。加圧採取ポンプにはステンレス製のメタルベローズポンプを使用し、マスフローコントローラーで数ミリリットルの微小流量での安定な試料採取を可能としている。

4) 水分除去の方式

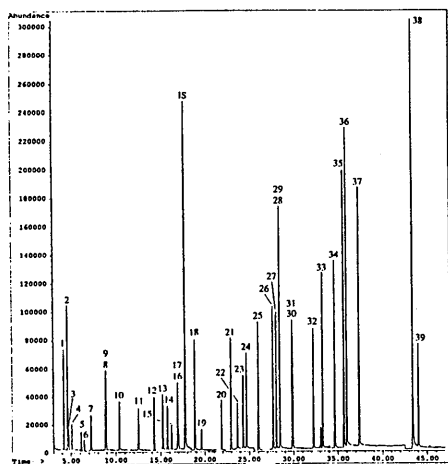
採取した試料をGCのカラムへ導入するトラップには、疎水性の吸着剤を2層に積層して用いている。試料を濃縮後、乾燥窒素で十分に水分を除き(ドライバージ)カラムへ試料を導入する。この方式では、ドライバージが行えるガスの量はトラップの破過容量が上限となるが、吸着剤の疎水性と、2層に積層したことで破過容量も十分に大きくなり、MSに導入される水分の量は十分少なくできる。

図7 水分除去方法の例

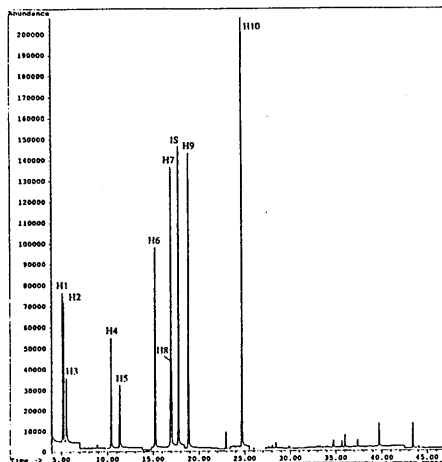


5) クライオフォーカスの必要性

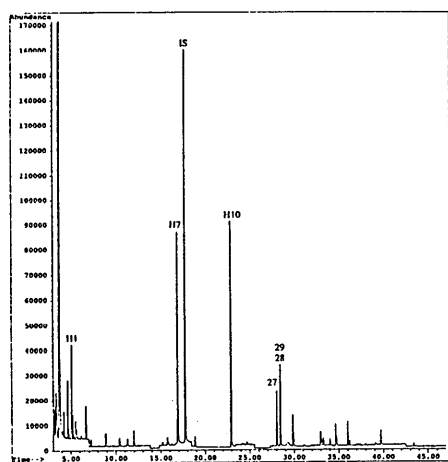
吸着剤からカラムへ試料を導入する際にピークの広がりを押さえる為にクライオフォーカスを行う必要がある。クライオフォーカスには液体窒素が必要で、部分的に-120℃以下の温度でコールドトラップする。クライオフォーカスの部分は半分がカラム恒温槽に入る構造で、カラムへの接続部分でのコールドスポットの無い構造となっている。また、急速昇温により鋭いピーク形状を確保している。



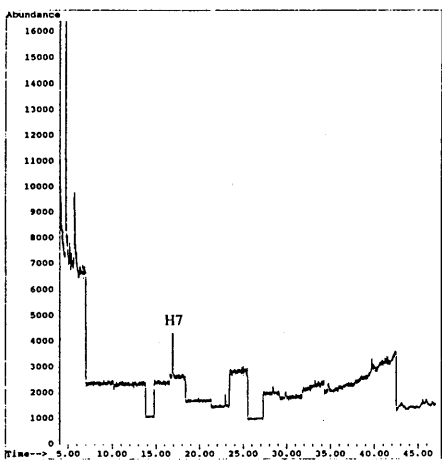
標準試料(TO-14)のクロマトグラム
(濃度1ppb, IS 5ppb)



標準試料(優先成分対応)のクロマトグラム
(濃度5ppb, IS 5ppb)



大気クロマトグラム例



システムブランク

試料採取条件、分析条件の例

試料採取・導入装置：GAS-2B型 (DKK) / GAS-2U型 (DKK)

試料導入装置：GAS-30型 (DKK)

GC/MS：5890 / 5971B型 (HP社)

試料採取

試料吸引流量：3.5ml/minで24時間吸引

試料導入

濃縮管：Tenax GC 8cm + Carboxene 1000 6cm、0℃

試料量：100ml

ドライバージ：100ml

加熱回収温度：250℃

分析条件

クライオフォーカス部：液体窒素冷却、-150℃

キャリアーガス：He、1.5ml/min.

カラム：SPB-624 (SUPELCO)、0.25ml X 60m、df1.4um

昇温条件：40℃6min.、200℃1min.、4℃/min.

検出：SIM

標準試料

TO-14成分 (SUPECTRA) 各1ppm

HAPs成分 (高千穂化学) 各1ppm

内標準物質、フルオロベンゼン、5ppm、100ul

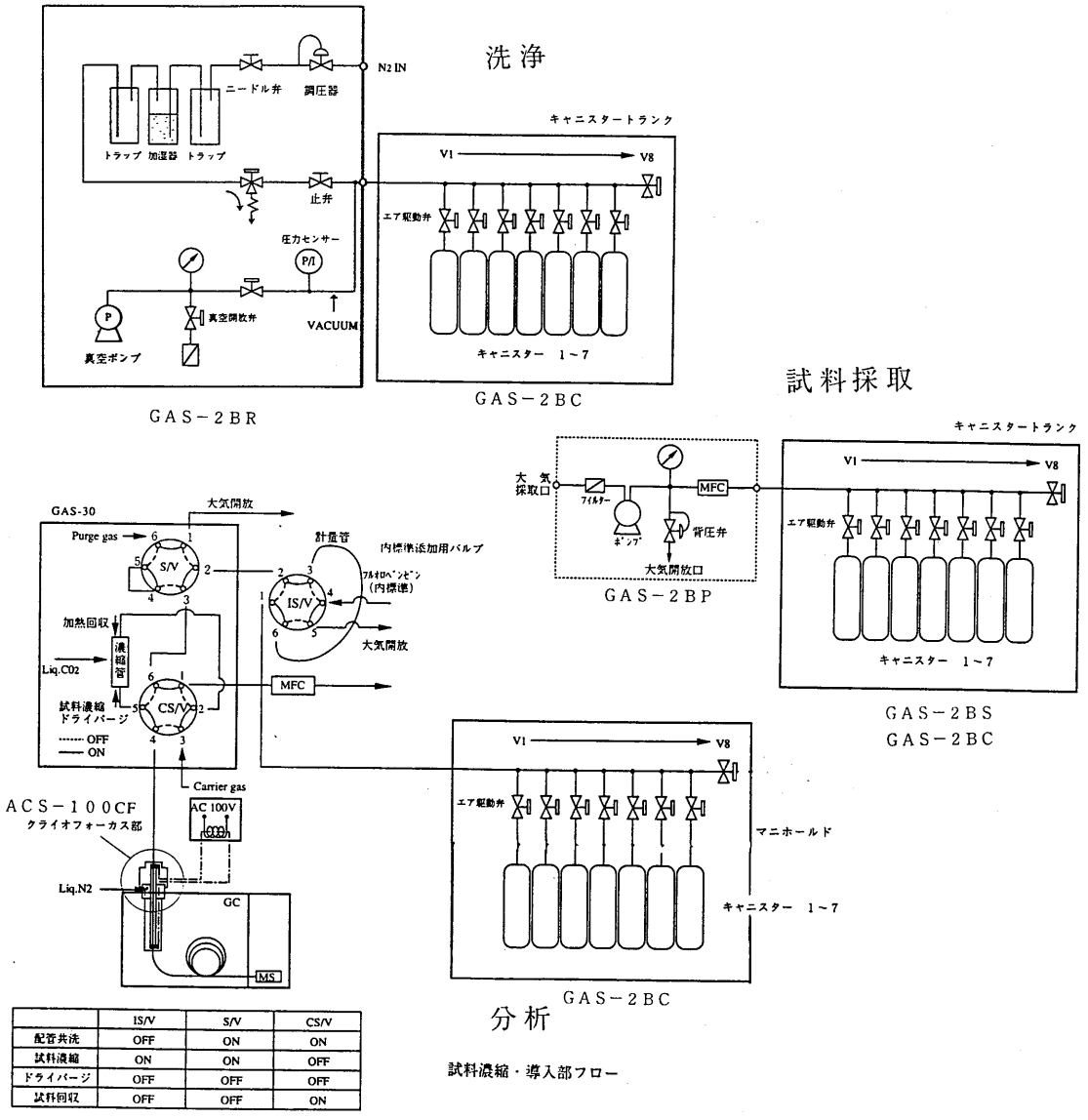


図8、試料自動採取・分析システムとクロマトグラムの例
ピーク番号は表3を参照

5、終わりに

各種自動サンプリング・自動分析の方法を紹介したが、いずれの方式も観測目的に応じてそれぞれ特徴がある。特にGC/MSを利用した自動分析の試みはいろいろ報告されてきたが、運用上人手がかかり短期間研究に利用されるにとどまっている。今回紹介した試料採取での試料平均化機構を加えることでGC/MSの自動化も十分現実のものとなってきた。今後サンプリングとあわせて質の高いデータの保証を行うことがこの分野の課題であろう。またもう一つの方向としてリアルタイムの測定、高速GCの利用、高速GCと高速検出との組み合わせ等も検討されていくこととなろう。

大気中有機化合物採取・分析用 環境大気自動採取装置

GAS-30型用オプション GAS-2Bシリーズ

概要

本装置は、キャニスターによるポータブルな、大気試料の自動採取装置です。構成は、(1)キャニスターユニット、(2)ポンプユニット、(3)サンプリングコントローラー、(4)回収コントローラー、(5)洗浄コントローラー、(6)試料導入装置、(7)プログラマブルコントローラーからなります。

フィールドでは写真1の様にキャニスターユニットとサンプリングコントローラーを組み合わせ、周囲の大気を定流量で、キャニスターに加圧捕集し、サンプリングコントローラーからの信号でキャニスターを順次切り替え、長期間に渡り大気試料を採取します。サンプリング間隔は1時間～24時間まで変更可能です。

試料採取後、キャニスターユニットを分析室に持ち帰り写真2の様に、回収コントローラー、試料導入装置(GAS-30型)、ガスクロマトグラフと組み合わせ、捕集した試料を、濃縮回収しガスクロマトグラフで測定します。

GAS-30型を用いることでGCに試料を濃縮導入します。分析に必要な試料量は100～200mL程度なので一つのキャニスターから数回の分析または異なった検出器での分析も可能となります。

分析終了後、キャニスターの洗浄を窒素ガスのパージと加熱吸引によって自動的に行います。

機能・仕様

(1)キャニスターユニット：GAS-2BC型

このユニットは、7本のキャニスターを1つのユニットにまとめ運搬しやすくしたもので、フィールドでのサンプリングと分析室での回収が容易に行えます。7本のキャニスターを搭載することにより長期間に渡るサンプリングを実現します。例えば1本のキャニスターで1日分のサンプリングを行えば、このユニットひとつで一週間の連続サンプリングが可能になります。

なお、試料採取流量の設定はポンプユニット(GAS-2BP)で行い、キャニスターの切り換えは、サンプリングコントローラー(GAS-2BS)で制御します。

- キャニスター本数：7本
 - エア駆動弁付き
 - 加熱洗浄用ヒーター付き
- キャニスター内容積：3.5L
 - 内面電解研磨
- 試料採取量：大気圧換算でキャニスター1本あたり5.3L
ただし大気圧以上で利用できる量は約1.7L

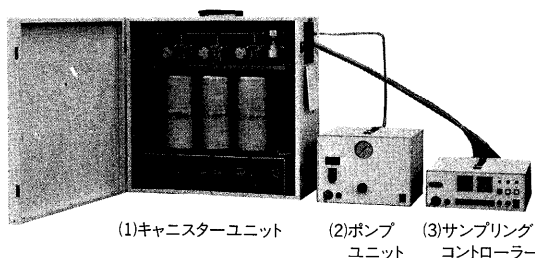


写真1. フィールドでの使用例

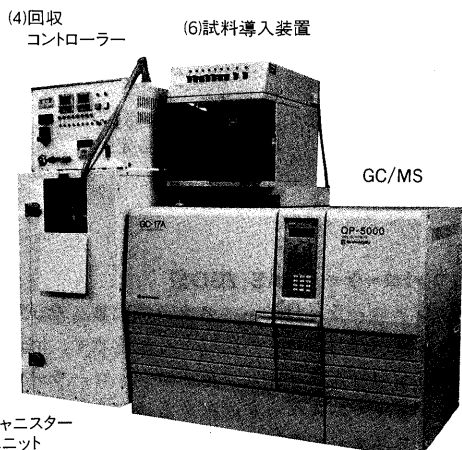


写真2. 分析室での構成例

キャニスター

両側エア駆動弁付、両側手動弁付、片側手動弁付など用意しています。

マニュアルサンプリングに利用できます。

- キャニスターの質量：1.5kg(エア駆動弁2ヶ付)
- キャニスターの外形寸法：
 - 外径…φ127mm
 - 長さ…445mm
 - (エア駆動弁2ヶ含む)
- 内面処理：電解研磨

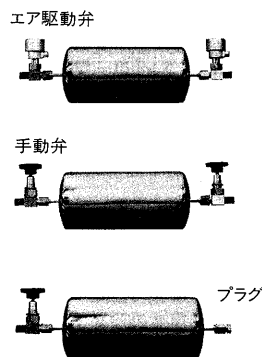
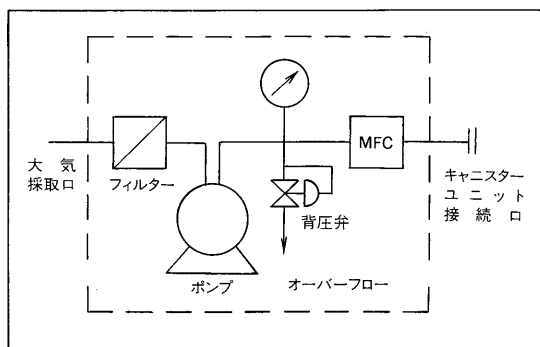


写真3. キャニスター

(2)ポンプユニット：GAS-2BP型

大気試料を吸引し、キャニスターに定流量で加圧捕集するポンプユニットです。吸引流量をサーマルマスフローコントローラーにより一定流量に制御しますので、キャニスターに捕集された試料は採取していた期間の平均を示すことになります。

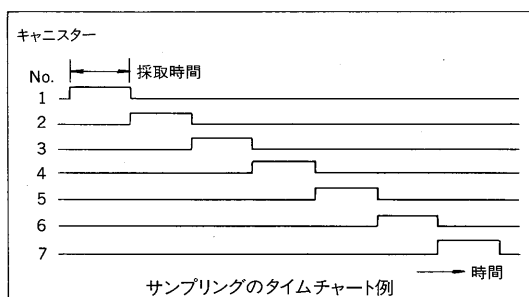
- 定流量の設定：2.5mL/minから50mL/min
- ポンプ材質：ポンプヘッド・ベローズ・バルブなどステンレス
- 最大吐出圧力：100kPa
- 設定圧：50kPa



(3)サンプリングコントローラー：GAS-2BS型

コントローラーはキャニスターユニットと組み合わせて用います。採取に使うキャニスターを指定し、採取時間、採取間隔の設定を行います。自動運転では、設定した順序でキャニスターのエア駆動弁を開閉させます。

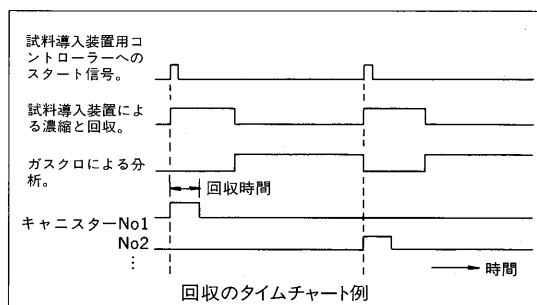
- 採取時間の設定と表示：1分から24時間
(1分単位で設定)
- 採取間隔の設定と表示：1時間から24時間
(1時間単位で設定)



(4)回収コントローラー：GAS-2BD型

回収コントローラーはキャニスターに捕集した試料を試料導入装置 (GAS-30型) へ回収する装置です。回収する流量を一定に制御するマスフローコントローラーと試料を回収するキャニスターを選択する機能から構成されます。キャニスターの選択、試料の回収を設定した順序で繰り返します。

- 回収定流量の設定：5 mL/minから100mL/min
- 回収時間の設定：1分から100分
- 回収回数の設定：1回から9回 (同一のキャニスターで)

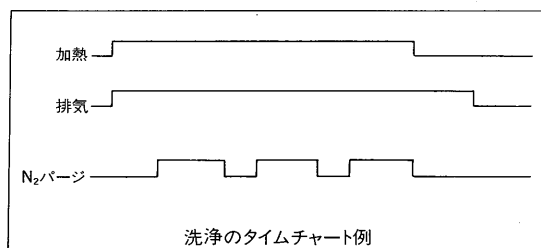


(5)洗浄コントローラー：GAS-2BR型

このコントローラーは分析終了後にキャニスターを洗浄し、サンプリング可能な状態に再生する操作を制御します。排気ポンプと温度調整器及びタイマーから構成されます。

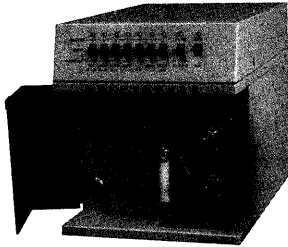
洗浄は加熱排気と、加湿したN₂によるパージの繰り返しで行います。

- 洗浄回数の設定：1回から9回
- 加熱温度の設定：最高200℃
- 排気・N₂パージ時間の設定：1分から90分間



(6) 気体試料自動濃縮装置：GAS-30型

気体試料中の目的とする成分を吸着剤に捕集して濃縮し、加熱により回収してガスクロマトグラフに導入するための前処理装置です。外部装置（ガスクロ用データ処理装置など）を接続することにより全自動で気体試料の分析を行うことができます。液体窒素によるクライオフォーカス（オプション）により低沸点成分の導入が可能です。

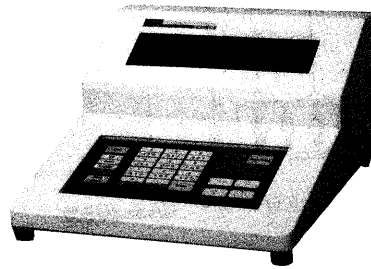


(7) 試料導入装置用プログラマブルコントローラ

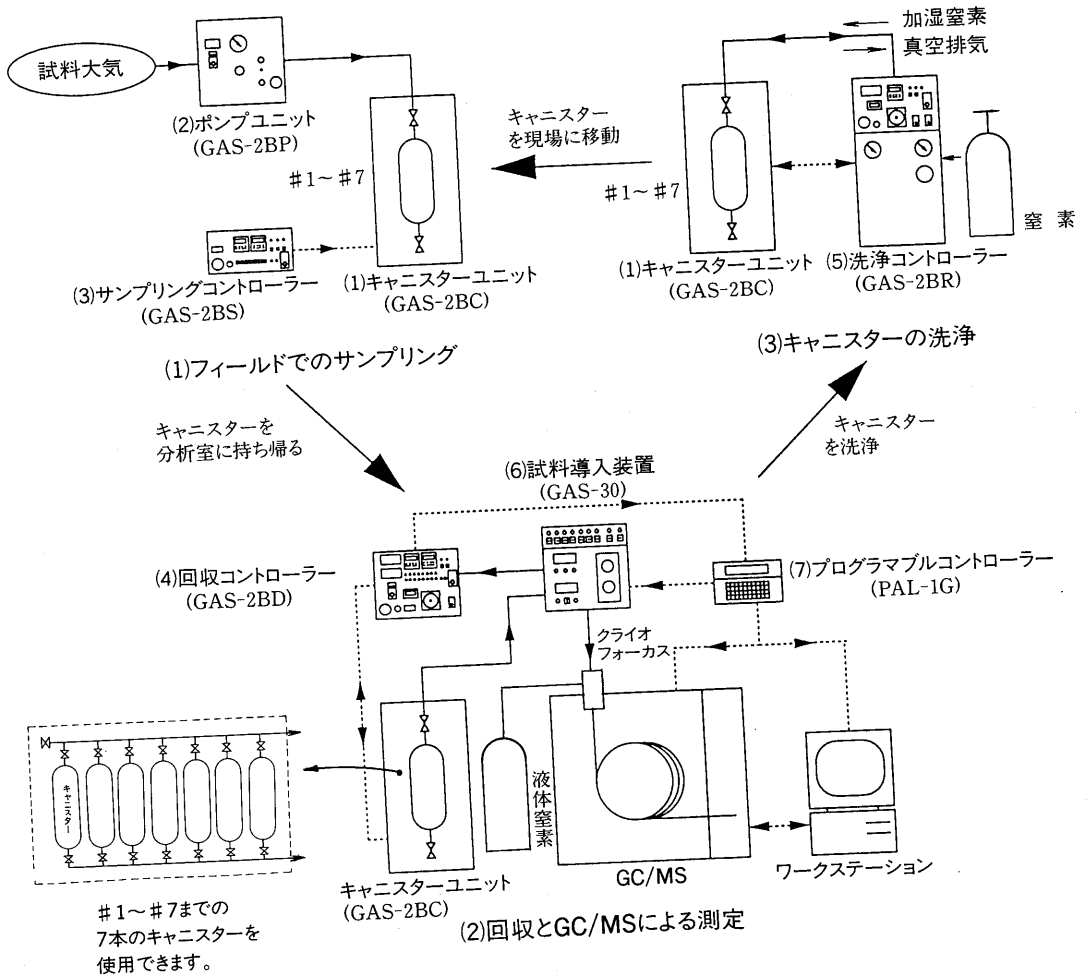
：PAL-1G型

本装置は、試料導入装置（GAS-30型）とそれぞれのオプションの動作を時間でコントロールする、プログラマブルなシーケンサーです。

GASシリーズが持つ標準的なアプリケーションについてのプログラム（DKK標準メソッド）が内蔵されています。

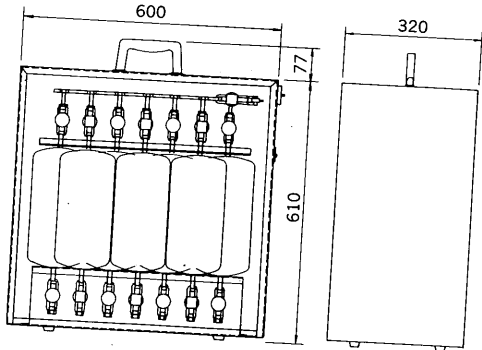


GAS-2Bシリーズによる測定

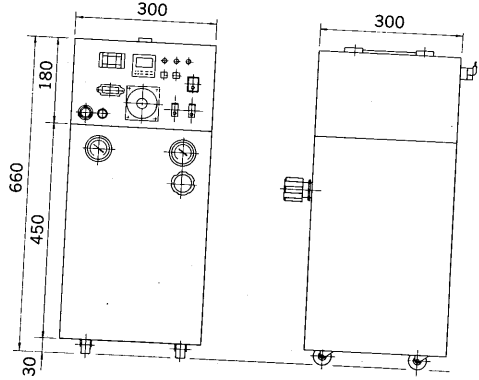


外形図

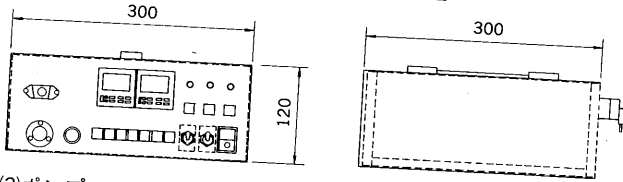
(1) キャニスターユニット：GAS-2BC型



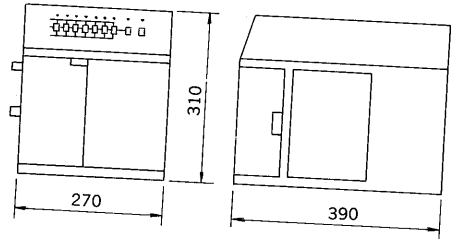
(5) 洗浄コントローラー：GAS-2BR型



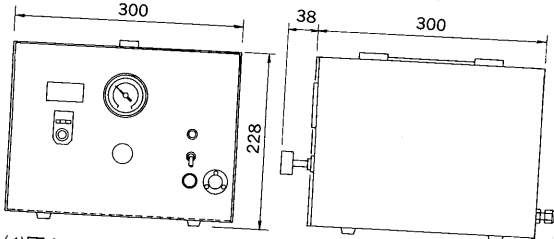
(2) サンプルコントローラー：GAS-2BS型



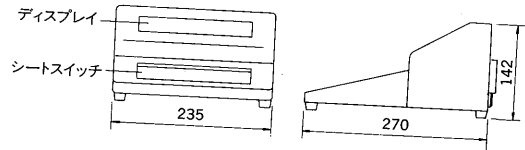
(6) 気体試料自動濃縮装置：GAS-30型



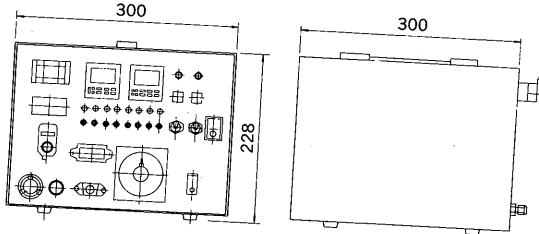
(3) ポンプユニット：GAS-2BP型



(7) 試料導入装置用プログラマブルコントローラー：PAL-1G型



(4) 回収コントローラー：GAS-2BD型



1.1 大気分析におけるキャニスター及び周辺装置の現状

ジーエルサイエンス(株) 小川 茂

【はじめに】

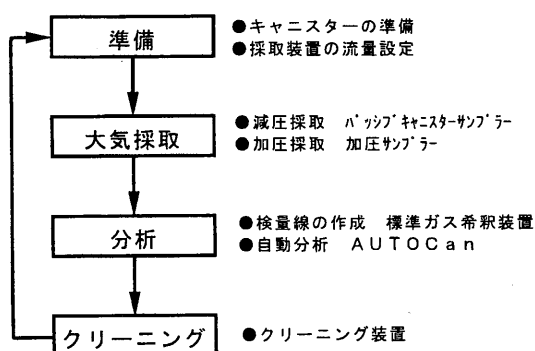
平成8年3月に大気汚染防止法の一部が改正され大気の水質への取組も本格化し10月の中央環境審議会の答申で有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質(234物質)と優先取組物質(22種類)のリストが提示されました。さらに、環境庁からそれら優先取組物質中13物質についての測定方法マニュアル(案)も提示されました。それらの測定方法中、9物質の有害揮発性有機化合物測定方法として採用されましたキャニスターを使った大気分析方法につきまして、弊社のキャニスター自動濃縮装置AUTOCANや他の周辺装置も含めご紹介いたします。

【内容】

キャニスターを使った大気分析

キャニスターを用いて大気を分析する場合の一般的な工程を図1に示します。各工程において使用する装置および器具について評価も含め説明していきます。

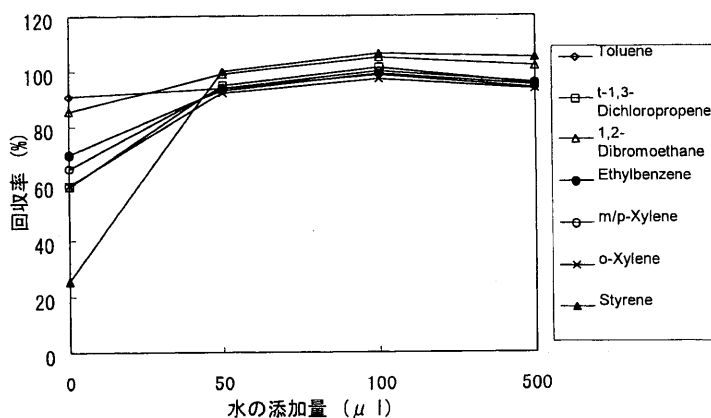
図1 キャニスターを使った大気分析



・キャニスターにおける水の添加と回収率

キャニスターで大気をサンプリングする場合、大気の相対湿度が低いとキャニスター内面の吸着活性面に目的成分が吸着し、うまく回収されないとされています。その場合、あらかじめキャニスターに水を添加しておく方法が知られていますが、図2示す実験により確認されました。

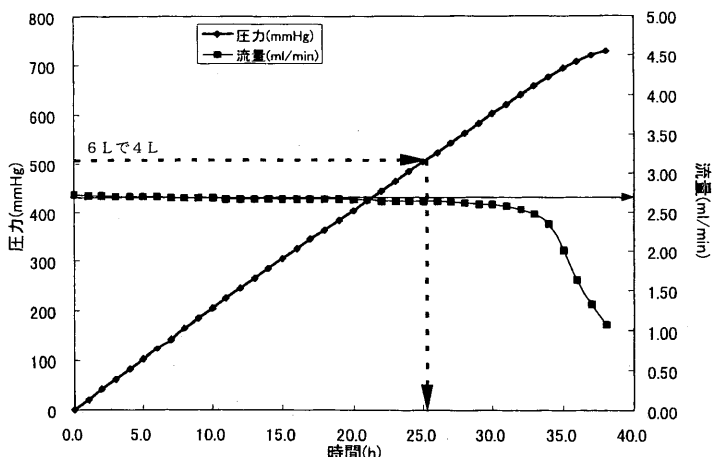
図2 水の添加と回収率



・パッシブキャニスターサンプラー（機械式マスフローコントローラ）の流量制御

図3は、一定温度の雰囲気中で、パッシブキャニスターサンプラーの流量を2.7mL/minに調整し、大気を6Lのキャニスターに採取した場合の流量とキャニスター内の圧力の経時変化を見たグラフです。2.7mL/minの流量ですと24時間以上ほぼ一定流量でサンプルリングができます。

図3 パッシブキャニスターサンプラーの流量制御の評価



・キャニスターのクリーニング

図4は、標準ガス（各1ppm）をキャニスターに充填し、一昼夜放置した後、クリーニングシステム（GL CCS-1）を用いて真空引きして純空気加圧を繰り返す度に、AUTOCANシステムで測定し、標準ガスの残留性を見たものです。

2～3回の真空引き、純ガス加圧の操作を繰り返すことにより、純空気ブランク値まで洗浄されていることが解ります。

キャニスターの加熱は、専用マントルヒーターを用いて150°Cに加熱しました。

図4 キャニスタークリーニングの評価

ID #	COMPOUND NAME	1回目	2回目	3回目	Blank
1	Freon12	0.019			
2	Freon114	0.018			
3	Chloromethane	0.045	0.028	0.030	0.039
4	Chloroethene	0.032			
5	Bromomethane	0.029			
6	Chloroethane	0.023			
7	Freon11	0.018			
8	Freon113	0.033	0.014	0.008	0.014
9	1,1-dichloroethene	0.037			
10	Dichloromethane	0.044	0.031	0.020	0.028
11	1,1-dichloroethane	0.063			
12	c-1,2-dichloroethene	0.017			
13	Chloroform	0.017			
14	1,1,1-Trichloroethane	0.044			
15	Carbon tetrachloride	0.022			
16	1,2-Dichloroethane	0.034			
17	Benzene	0.092	0.069	0.057	0.107
18	Fulorobenzene	0.044			
19	Trichloroethene	0.022			
20	1,2-Dichloropropane	0.022			
21	c-1,3-Dichloropropene	0.049	0.010	0.007	0.009
22	Toluene	0.058			
23	t-1,3-Dichloropropene	0.021			
24	1,1,2-Trichloroethane	0.058			
25	Tetrachloroethene	0.021			
26	1,2-Dibromoethane	0.075			
27	Chlorobenzene	0.050			
28	Ethylbenzene	0.144			
29	m/p-Xylene	0.158			
30	o-Xylene	0.152			
31	Styrene	0.267	0.004		
32	1,1,2,2-Tetrachloroeth	0.240			
33	p-bromofluorobenzene	0.542			
34	1,3,5-Trimethylbenzen	0.542			
35	1,2,4-Trimethylbenzen	1.031	0.007		
36	m-Dichlorobenzene	0.240	0.003		
37	p-Dichlorobenzene	0.380	0.008		0.011
38	o-Dichlorobenzene	0.338			
39	1,2,4-Trichlorobenzene	2.027	0.045		
40	Hexachlorobutadiene	1.962	0.028	0.006	

単位：ppb

はじめに

平成8年3月に大気汚染防止法の一部が改正され大気質への取組も本格化し環境庁も優先取組物質22成分(平成8年10月現在)を選定しています。これを背景にし分析に於いても大気中揮発性有機化合物の低濃度長期暴露に対応する要求がさらに高まっています。それに伴い日本でもキャニスターを使った一斉分析を行う分析機関も徐々に増えてきました。ここでは自動濃縮装置AUTOCANや他の周辺装置も交えキャニスターを使った大気分析をご紹介します。ジーエルサイエンス(株)ではキャニスター法、捕集剤法をはじめとしてそれぞれの用途に合ったより良い分析アプリケーションを紹介して行きます。

優先取組物質	物質名
1. アクリロニトリル	12. テトラクロロエチレン
2. アセトアルデヒド	13. トリクロロエチレン
3. 塩化ビニルモノマー	14. ニッケル化合物
4. クロロホルム	15. ひ素及びその化合物
5. クロロメチルメチルエーテ	16. 1,3-ブタジエン
6. 酸化エチレン	17. ベリリウム及びその化合物
7. 1,2-ジクロロエタン	18. ベンゼン
8. ジクロロメタン	19. ベンゾ[a]ピレン
9. 水銀及びその化合物	20. ホルムアルデヒド
10. タルク(アスベスト様繊維を含む)	21. マンガン及びその化合物
11. ダイオキシン類	22. 六価クロム化合物

平成8年10月現在

□ : VOCs

揮発性有機化合物測定方法の比較

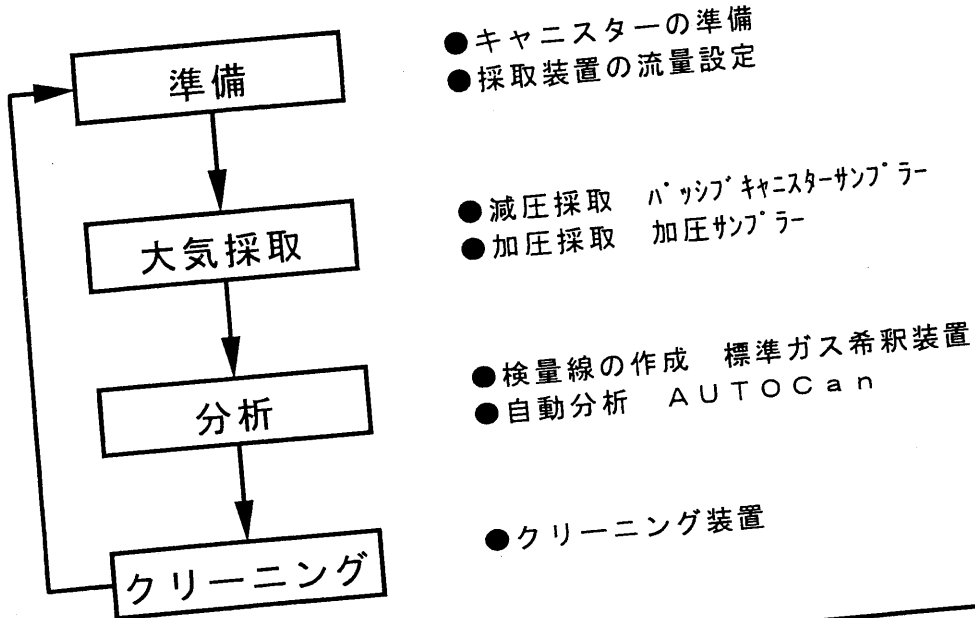
	固体吸着 ▼ 溶媒抽出 ▼ GC/MS	固体吸着 ▼ 加熱脱着 ▼ GC/MS	キャニスター採取 ▼ 自動濃縮 ▼ GC/MS
導入 コスト準備	安い 煩雑	やや高い 煩雑	高い 容易
採取 ブレークスルー 多成分同時 長時間採取 輸送	可能性あり 難しい (必要) 薬	可能性あり 難しい 難しい 薬	なし 可能 適合 大きい
分析 溶媒の使用 複数回分析 検出限界 自動化	使用 対応 やや悪い 難しい	なし 不適 良い 適合	なし 対応 良い 適合

低濃度VOCs長期サンプリングにはなぜ キャニスターが有利なのか？

- 低沸点成分の長時間採取に最適
- 広い範囲のVOCsの分析が可能
(B. P. -29.8℃~213.5℃)
- 外部(ラボ)からのコンタミが少ない
- 採取が容易
- 複数回分析できる

VOCs : 揮発性有機化合物

キャニスターを使った大気分析



SUMMA®キャニスターとは

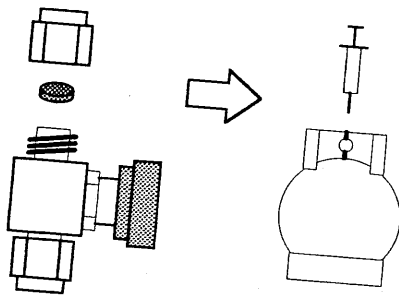
- ストップバルブ付きステンレス容器
- 内壁に純粋クロム・ニッケル酸化膜を形成(SUMMA®処理)
- 6 Lを使うケースが多い

SUMMA®キャニスターの特長

- 表面が不活性
- 水の存在下で回収率が良い
- 米国で多くの実績、データがある

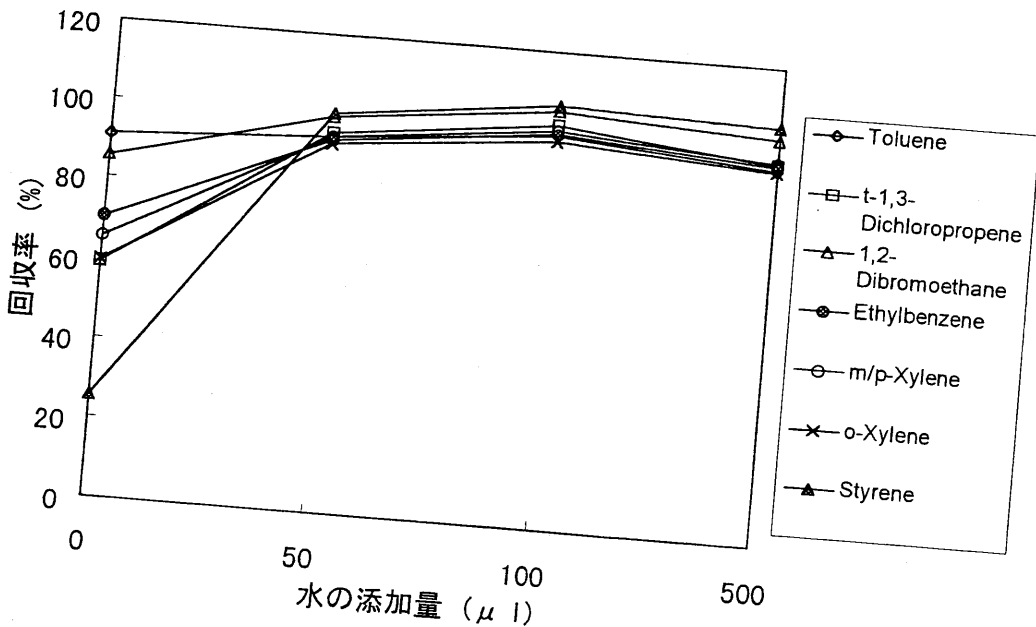
キャニスターの準備

- クリーニング・真空引き済みのキャニスターを用意
- 採取ガスが相対湿度60%以下の場合には水を100 μ L注入すると良い。(水は分析対象物を含まない事)



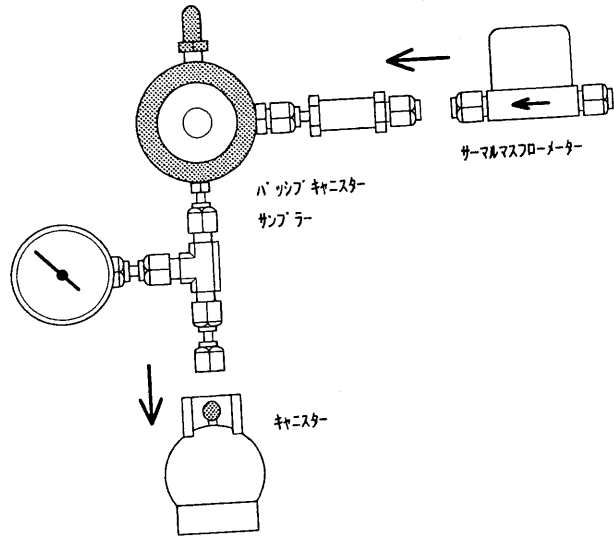
バルブにセプタムを取り付けシリンジで水を注入する。

水の添加と回収率

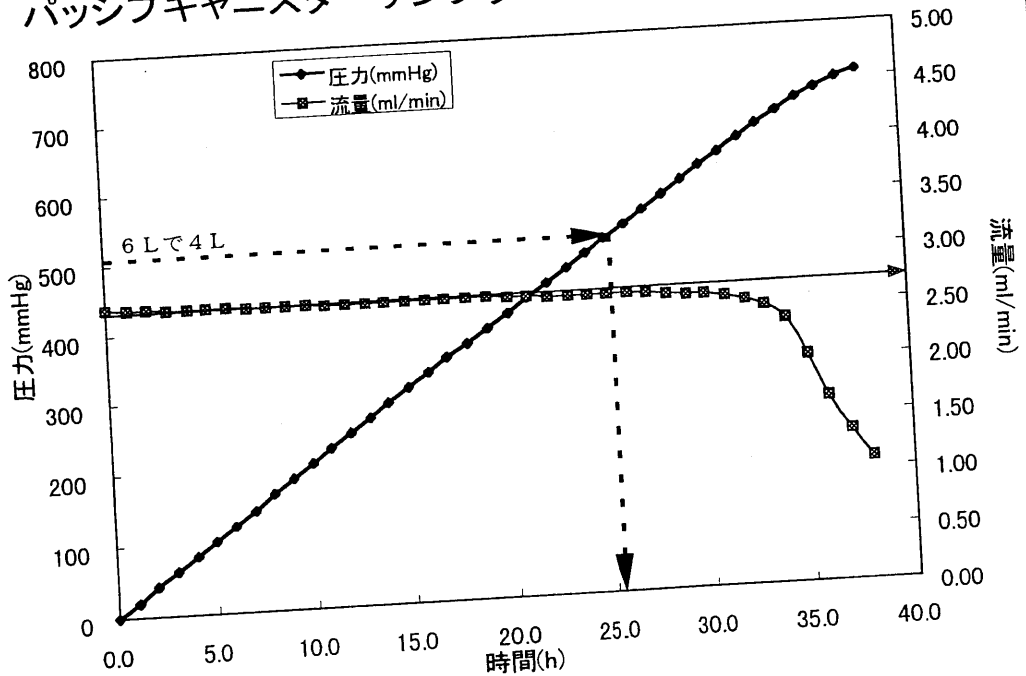


パッシブキャニスターサンプラーの流量設定

- パッシブキャニスターサンプラーは採取を行う前にサーマルマスフローメーターなどで予め流量を設定する。
- できるだけ採取時に近い温度で調整する。



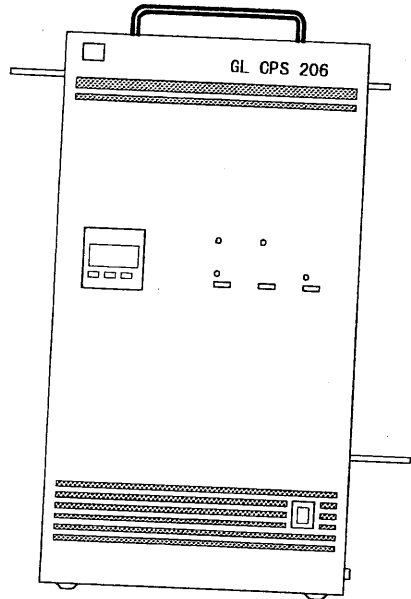
パッシブキャニスターサンプラーの流量制御の評価



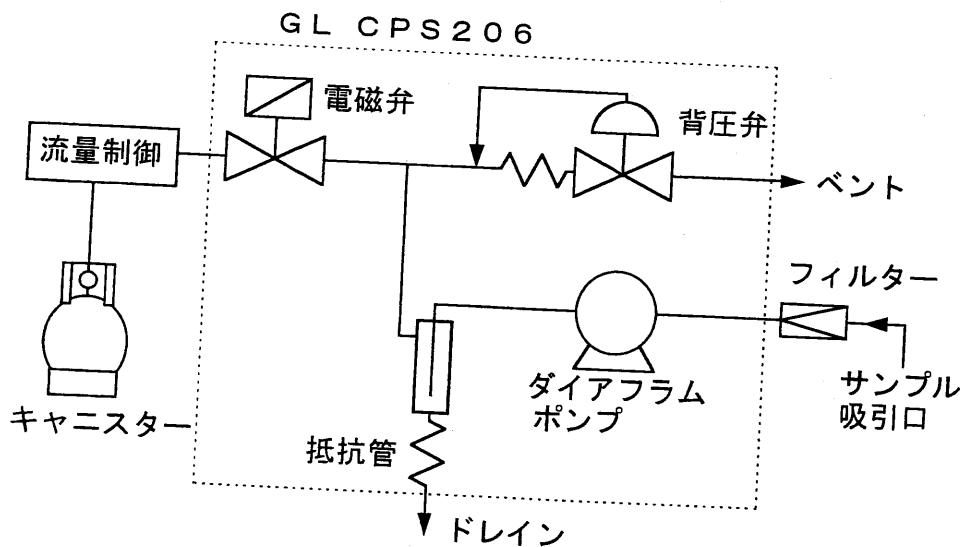
加圧ポンプ (キャニスター加圧サンプラー GL CPS206)

- 200 kPa まで加圧可能
- バッテリーで (DC12V) 使用可能
- 結露した水分を系外に排出
- タイマー設定で自動停止

* 一定流量で採取するには他の
流量制御が必要です。



GL CP206 のフロー及びシステム例



採取時の注意点

- 採取は雨・直射日光の影響の無い場所で行う。
- 採取前後のキャニスターの圧力を確認する。
- 温度・湿度のモニター
- 採取記録表を作成する。
- 予備のキャニスターがあると便利で良い。

減圧キャニスターの加圧希釈

- キャニスターの採取後圧力が<83kPa ならば 137kPa 程度まで純窒素か純空気で加圧した方が分析値のばらつきが少ない。

加圧前の圧力を測定する(X_a)



純窒素か純空気で加圧する



加圧後の圧力を測定する(Y_a)



分析結果にDFを乗じる

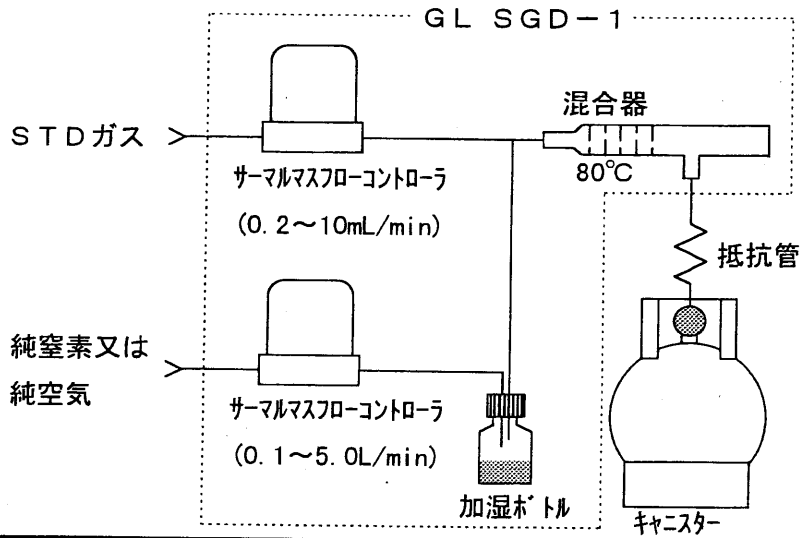
希釈率：

$$DF = \frac{Y_a}{X_a}$$

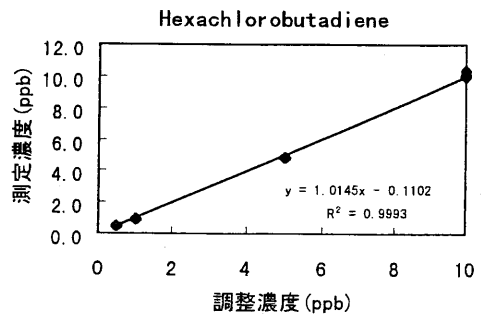
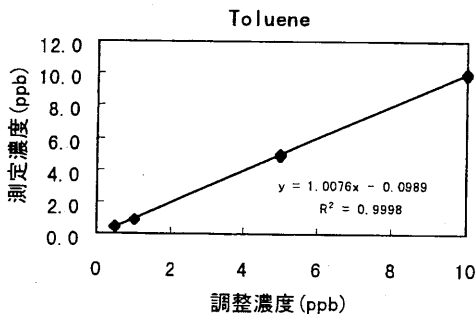
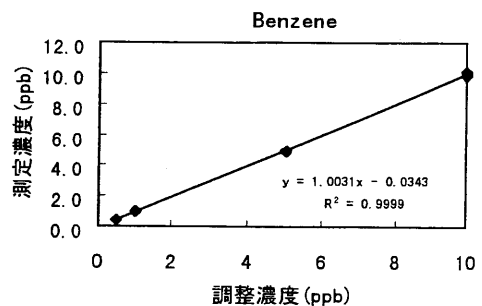
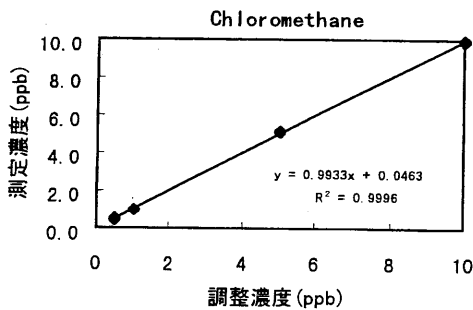
* X_a 、 Y_a は絶対圧

標準ガス希釈装置 GL SGD-1 を使った 検量線作成用サンプルの作成

- 1 ppm の標準ガスを使って 0.5~50ppm のサンプルを調整する。



GL SGD-1 で調整したサンプル例



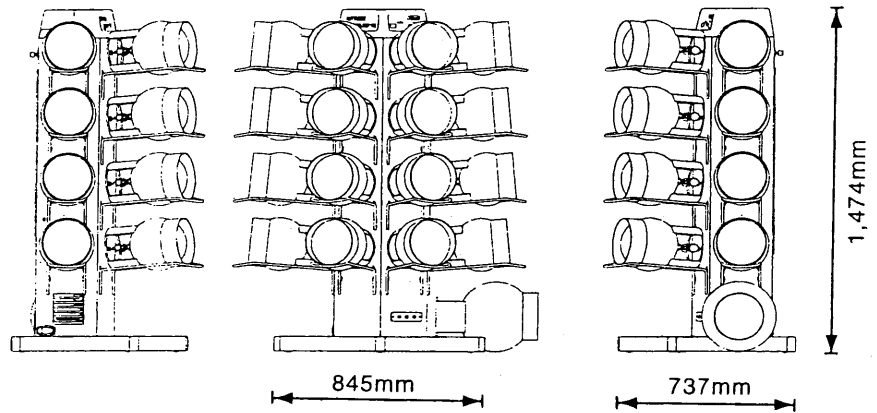
ハッブキャニスターサンフラー・キャニスター加圧サンフラーの回収率

番号	成分名	ハッブ 回収率%	加圧ハッブ 回収率%
1	Freon12	93.44	100.61
2	Freon114	96.11	104.89
3	Chloromethane	98.90	103.51
4	Chloroethene	94.54	104.70
5	Bromomethane	113.23	119.43
6	Chloroethane	102.69	110.07
7	Freon11	111.85	116.57
8	Freon113	133.14	139.40
9	1,1-dichloroethene	106.63	113.49
10	Dichloromethane	108.51	114.51
30	o-Xylene	100.06	112.39
31	Styrene	107.27	111.96
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	94.98	103.88
34	1,3,5-Trimethylbenzene	100.73	112.24
35	1,2,4-Trimethylbenzene	101.78	112.55
36	m-Dichlorobenzene	106.30	117.59
37	p-Dichlorobenzene	104.59	116.80
38	o-Dichlorobenzene	105.64	117.80
39	1,2,4-Trichlorobenzene	110.52	125.27
40	Hexachlorobutadiene	107.11	117.48

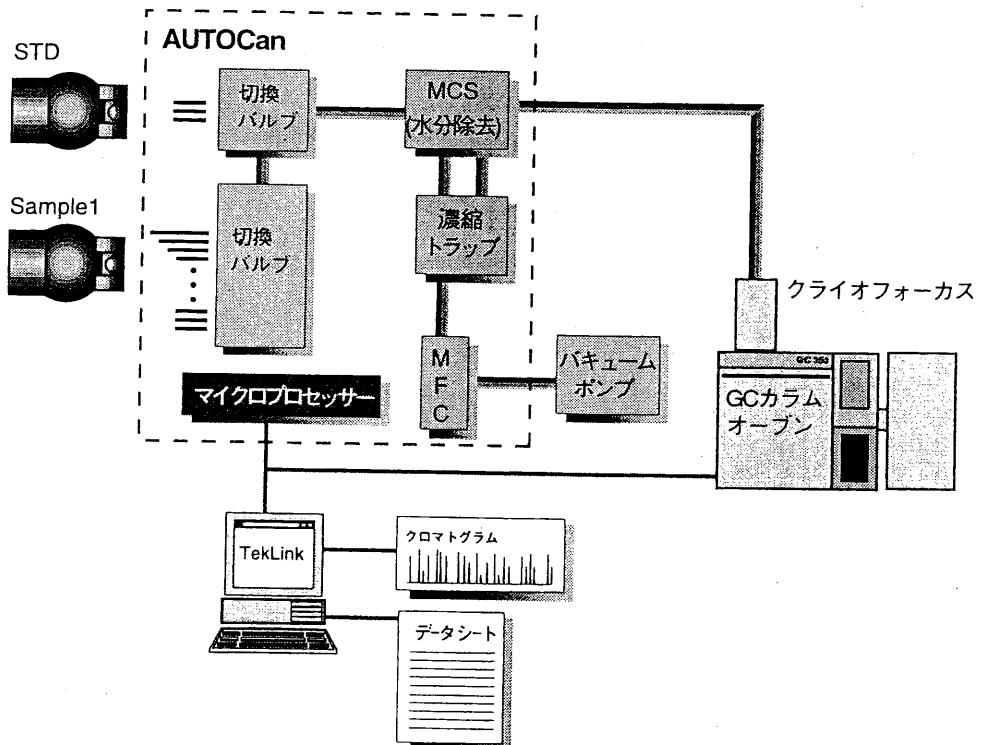
AUTOCANでの分析

- 自動でキャニスターから濃縮、カラムにインジェクト
- ◎オートサンプラーと濃縮装置の一体化
- ◎標準で16個のキャニスター(6L)を接続
- ◎3つのSTDガスポジション
- ◎Windows™版ソフトで簡単な設定
- ◎漏れ検査・圧力チェック機能
- オンカラムクライオフォーカシング標準付属
- 極性物質分析にも対応

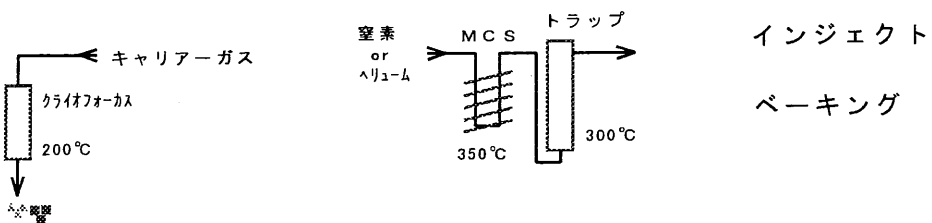
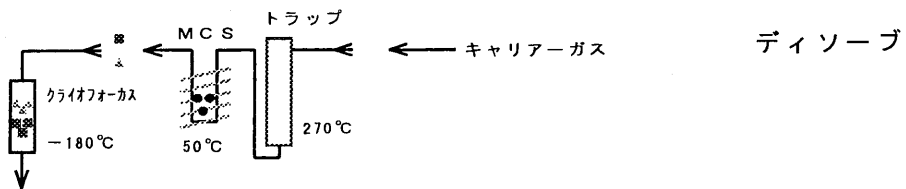
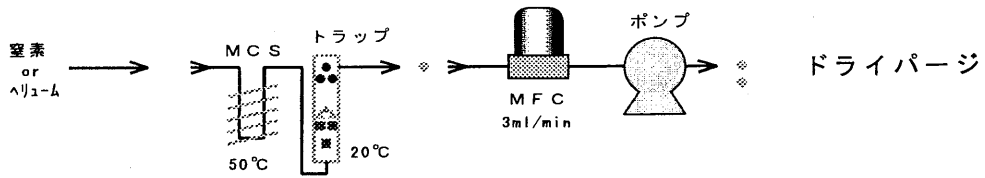
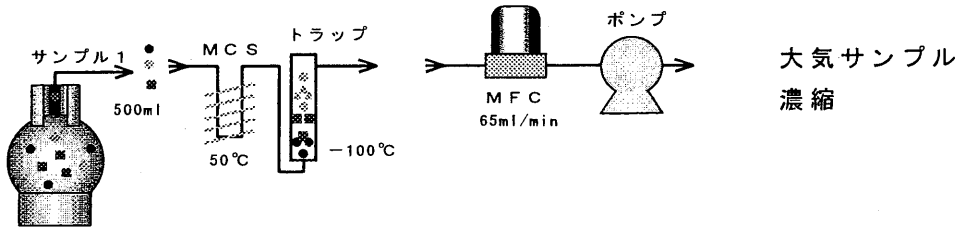
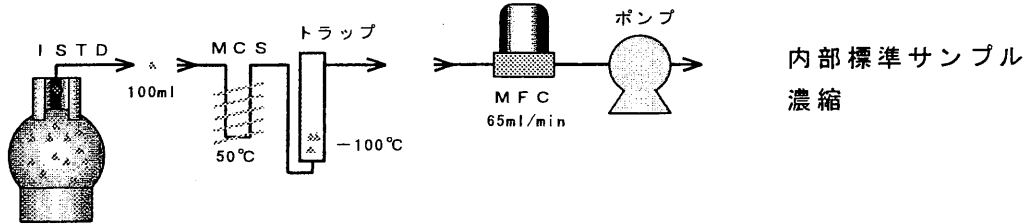
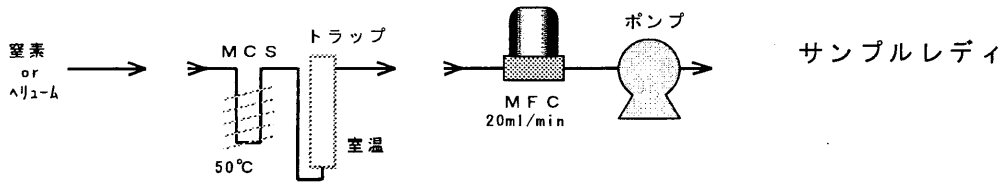
AUTOCan外観図



分析システム概略図



AUTOCan 濃縮行程概略図



△ : 内部標準サンプル
● : 水
※ : VOCs
◇ : 炭酸ガス

キャニスター分析システムの評価

《再現性》

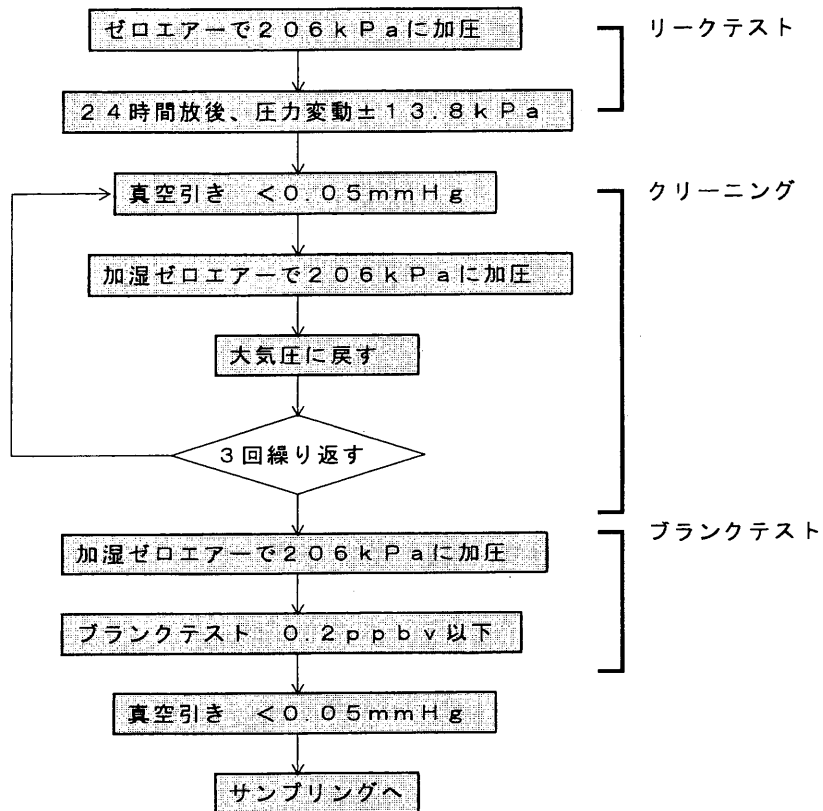
●方法： T O - 1 4 標準ガスを希釈しキャニスターに充填してAUTOCANを使った連続分析を行った。

●結果： 大気中揮発性有機化合物の繰り返し分析で良好な変動係数を得た。
キャニスターを使った分析システムは、現在問題にされている有害化学物質（VOCs）の分析に適用できる。

ID #	成分名	CONC. 1	CONC. 2	CONC. 3	CONC. 4	CONC. 5	標準偏差	変動係数
1	Freon12	4.706	4.920	5.066	5.099	5.209	0.194	3.73
2	Freon114	4.667	4.941	5.053	5.092	5.248	0.216	4.12
3	Chloromethane	4.540	4.909	5.099	5.218	5.234	0.288	5.50
4	Chloroethene	4.709	5.006	5.137	5.072	5.075	0.169	3.33
5	Bromomethane	4.470	4.903	5.099	5.200	5.327	0.334	6.28
6	Chloroethane	4.736	4.980	5.087	5.067	5.129	0.157	3.06
7	Freon11	4.727	4.891	5.074	5.127	5.181	0.187	3.62
8	Freon113	4.651	4.913	5.069	5.132	5.236	0.228	4.35
9	1,1-dichloroethene	4.541	4.886	5.108	5.167	5.298	0.297	5.60
10	Dichloromethane	4.559	4.824	5.053	5.208	5.356	0.315	5.89
11	1,1-dichloroethane	4.559	4.882	5.027	5.199	5.333	0.300	5.62
12	c-1,2-dichloroethene	4.966	4.983	5.008	4.994	5.049	0.032	0.63
13	Chloroform	4.744	4.929	5.068	5.075	5.184	0.169	3.27
14	1,1,1-Trichloroethane	4.924	4.970	5.004	5.014	5.088	0.061	1.19
15	Carbon tetrachloride	4.775	4.911	5.047	5.089	5.177	0.158	3.06
16	1,2-Dichloroethane	4.918	4.962	5.001	5.006	5.113	0.072	1.41
17	Benzene	4.809	4.975	5.033	5.054	5.128	0.120	2.34
18	Fulorobenzene	i. s.						
19	Trichloroethene	4.853	4.989	5.047	5.020	5.090	0.090	1.77
20	1,2-Dichloropropane	4.960	4.984	5.001	4.999	5.056	0.035	0.70
21	c-1,3-Dichloropropene	4.932	4.965	5.008	5.036	5.059	0.052	1.02
22	Toluene	4.979	5.024	5.010	4.976	5.011	0.021	0.42
23	t-1,3-Dichloropropene	4.868	4.983	5.030	5.014	5.105	0.086	1.69
24	1,1,2-Trichloroethane	4.995	4.993	5.010	4.980	5.022	0.016	0.32
25	Tetrachloroethene	4.875	4.967	5.042	5.054	5.061	0.079	1.57
26	1,2-Dibromoethane	4.782	4.949	5.089	5.074	5.105	0.137	2.68
27	Chlorobenzene	4.808	4.971	5.062	5.074	5.084	0.116	2.28
28	Ethylbenzene	4.889	5.005	5.041	5.027	5.038	0.064	1.26
29	m/p-Xylene	4.858	4.986	5.055	5.048	5.054	0.085	1.68
30	o-Xylene	4.938	4.999	5.057	5.018	4.988	0.044	0.87
31	Styrene	4.917	5.012	5.014	5.037	5.021	0.048	0.95
32	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.810	4.974	5.056	5.070	5.090	0.115	2.26
33	p-bromofluorobenzene	i. s.						
34	1,3,5-Trimethylbenzene	4.880	4.997	5.035	5.048	5.040	0.070	1.38
35	1,2,4-Trimethylbenzene	4.897	4.998	5.032	5.036	5.036	0.060	1.18
36	m-Dichlorobenzene	4.957	5.028	5.037	5.005	4.974	0.034	0.69
37	p-Dichlorobenzene	4.977	5.002	4.991	5.027	5.003	0.018	0.37
38	o-Dichlorobenzene	4.959	5.019	5.028	5.042	4.952	0.042	0.84
39	1,2,4-Trichlorobenzene	4.939	5.016	5.028	5.014	5.003	0.035	0.71
40	Hexachlorobutadiene	4.818	4.983	5.063	5.086	5.051	0.109	2.16

CONC. :ppb 変動係数 : %

TO-14での キャニスターのリークテストとクリーニング



ポイント

- 全てのキャニスターをリークチェック、クリーニング、ブランクテスト
- 加湿したエア―又は窒素で加圧
- クリーンな真空を得るためトラップを設ける
- 高純度ガスを供給するためトラップを設ける
- コンタミの無い部品を使用する
- 必要に応じてキャニスターを加熱する

キャニスターのクリーニング評価

- 方法：1 ppm の T0-14 標準ガスをキャニスターに充填し一昼夜放置した後、クリーニングシステム GL CCS-1 を使い真空引きして純空気加圧を繰り返す度に AUTOCAN で分析した。キャニスターは専用のマントルヒーターを使用し 150°C に加熱した。

- 結果：SUMMA®キャニスターで 1 ppm 程度の一般大気を採取した場合 2～3 回の真空引き純ガス加圧の繰り返しで再使用可能な純空気ブランク値までクリーニングする事ができる。

ID #	COMPOUND NAME	1回目	2回目	3回目	Blank
1	Freon12	0.019			
2	Freon114	0.018			
3	Chloromethane	0.045	0.028	0.030	0.039
4	Chloroethene	0.032			
5	Bromomethane	0.029			
6	Chloroethane	0.023			
7	Freon11	0.018			
8	Freon113	0.033	0.014	0.008	0.014
9	1,1-dichloroethene	0.037			
10	Dichloromethane	0.044	0.031	0.020	0.028
11	1,1-dichloroethane				
12	c-1,2-dichloroethene	0.063			
13	Chloroform	0.017			
14	1,1,1-Trichloroethane				
15	Carbon tetrachloride				
16	1,2-Dichloroethane	0.034			
17	Benzene	0.092	0.069	0.057	0.107
18	Fulorobenzene				
19	Trichloroethene	0.044			
20	1,2-Dichloropropane	0.022			
21	c-1,3-Dichloropropene				
22	Toluene	0.049	0.010	0.007	0.009
23	t-1,3-Dichloropropene				
24	1,1,2-Trichloroethane	0.058			
25	Tetrachloroethene	0.021			
26	1,2-Dibromoethane	0.075			
27	Chlorobenzene	0.050			
28	Ethylbenzene	0.144			
29	m/p-Xylene	0.158			
30	o-Xylene	0.152			
31	Styrene	0.267	0.004		
32	1,1,2,2-Tetrachloroeth	0.240			
33	p-bromofluorobenzene				
34	1,3,5-Trimethylbenzen	0.542			
35	1,2,4-Trimethylbenzen	1.031	0.007		
36	m-Dichlorobenzene	0.240	0.003		
37	p-Dichlorobenzene	0.380	0.008		0.011
38	o-Dichlorobenzene	0.338			
39	1,2,4-Trichlorobenzene	2.027	0.045		
40	Hexachlorobutadiene	1.962	0.028	0.006	

単位：ppb

AUTOCANによる分析例（標準ガス）

サンプル： T0-14 標準ガス 5ppb 200ml ISTD 5ng

AUTOCAN 条件 内部トラップ： Tenax-TA/GR

濃縮温度： -100℃

ドライパージ： 20℃ 10ml/min 2min

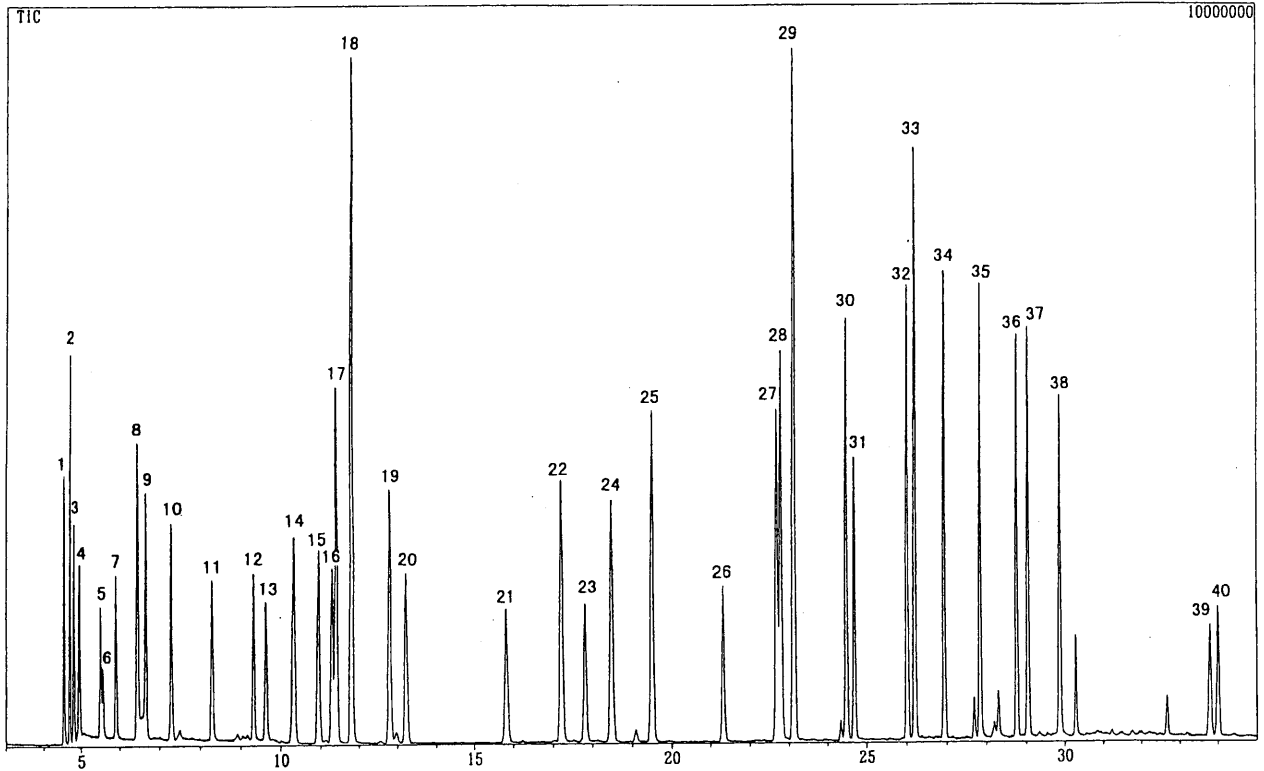
脱着温度： 220℃

クライオフォーカス： -185℃

インジェクト： 200℃

カラム： AQUATIC 0.25mm 60 m 1 μm

検出器： GC/MS SIMADZU QP5000 SCAN



- | | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1) Freon12 | 11) 1,1-dichloroethane | 21) c-1,3-Dichloropropene | 31) Styrene |
| 2) Freon114 | 12) c-1,2-dichloroethene | 22) Toluene | 32) 1,1,2,2- |
| 3) Chloromethane | 13) Chloroform | 23) t-1,3-Dichloropropene | Tetrachloroethane |
| 4) Chloroethene | 14) 1,1,1-Trichloroethane | 24) 1,1,2-Trichloroethane | 33) p-bromofluorobenzene |
| 5) Bromomethane | 15) Carbon tetrachloride | 25) Tetrachloroethene | 34) 1,3,5-Trimethylbenzene |
| 6) Chloroethane | 16) 1,2-Dichloroethane | 26) 1,2-Dibromoethane | 35) 1,2,4-Trimethylbenzene |
| 7) Freon11 | 17) Benzene | 27) Chlorobenzene | 36) m-Dichlorobenzene |
| 8) Freon113 | 18) Fuloorobenzene | 28) Ethylbenzene | 37) p-Dichlorobenzene |
| 9) 1,1-dichloroethene | 19) Trichloroethene | 29) m/p-Xylene | 38) o-Dichlorobenzene |
| 10) Dichloromethane | 20) 1,2-Dichloropropane | 30) o-Xylene | 39) 1,2,4-Trichlorobenzene |
| | | | 40) Hexachlorobutadiene |

AUTOCANによる分析例（標準ガス）

サンプル：標準ガス10成分 10ppb 200ml ISTD 5ng

AUTOCAN条件 内部トラップ：カーボンラファイト系

濃縮温度：-100℃

ドライパージ：20℃ 3ml/min 2min

脱着温度：260℃

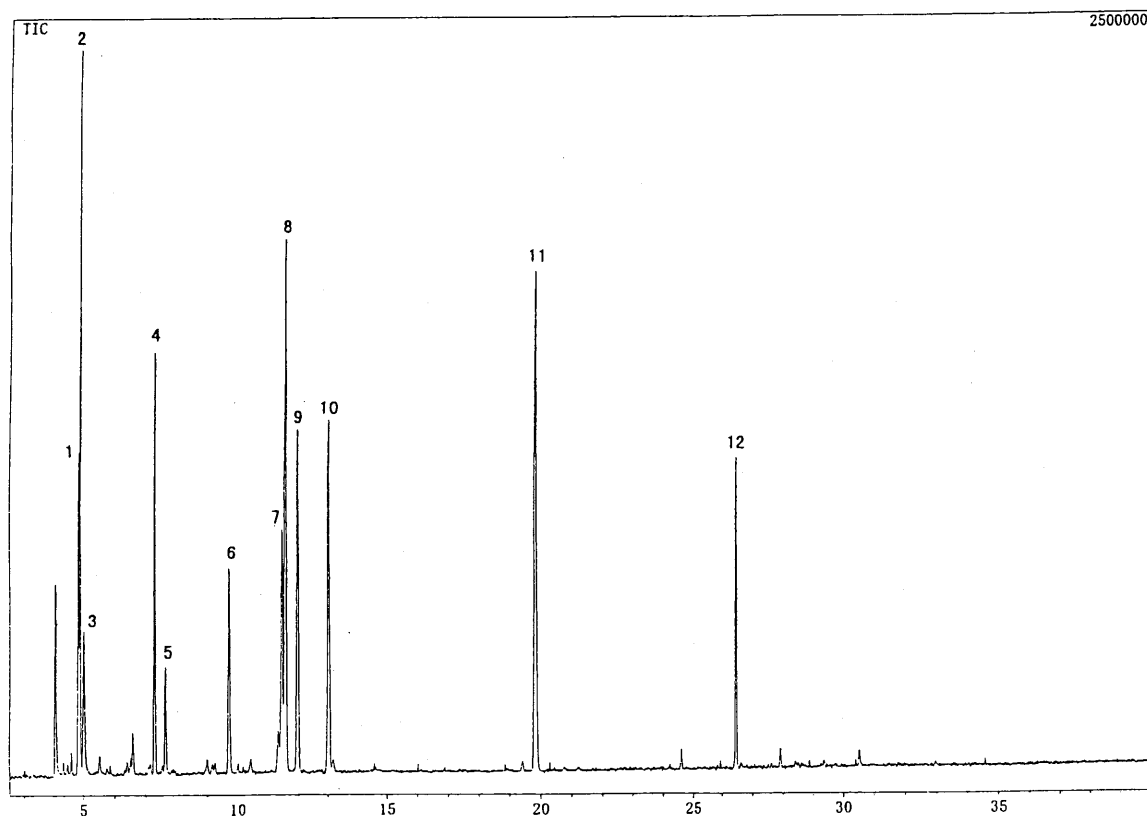
MCS温度：50℃

クライオフォーカス：-185℃

インジェクト：150℃

カラム：AQUATIC 0.25mm 60m 1μm

検出器：GC/MS SIMADZU QP5000 SCAN



- | | |
|--------------|----------------|
| 1) クロロエテン | 7) 1,2-ジクロロエタン |
| 2) 1,3-ブタジエン | 8) ベンゼン |
| 3) アセトアルデヒド | 9) FB (IS) |
| 4) ジクロロメタン | 10) トリクロロエチレン |
| 5) アクリロニトリル | 11) テトラクロロエチレン |
| 6) クロロホルム | 12) PBF B (IS) |

AUTOCANによる分析例（一般大気）

サンプル： 国道16号線沿い大気 200ml ISTD 5ng

AUTOCAN条件 内部トラップ：Tenax-TA/GR

濃縮温度：-100℃

ドライバージ：20℃ 10ml/min 2min

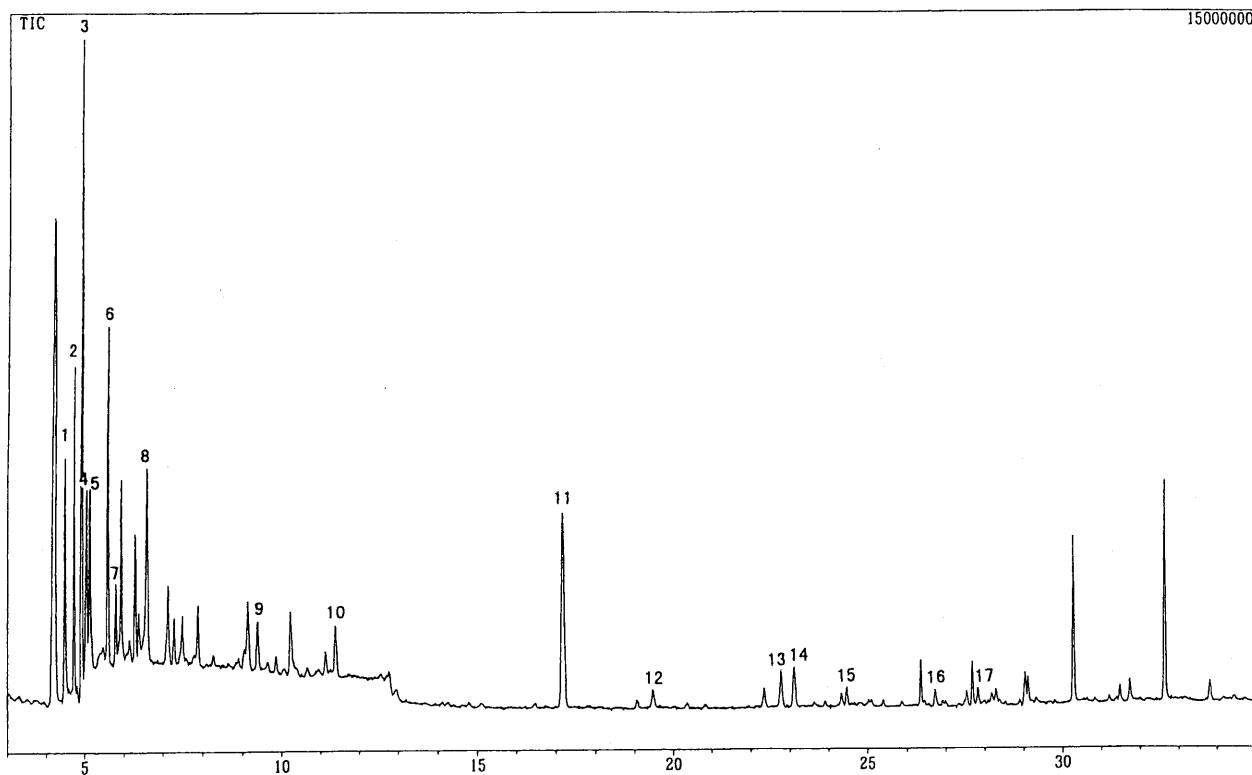
脱着温度：220℃

クライオフォーカス：-185℃

インジェクト：200℃

カラム：AQUATIC 0.25mm 60m 1μm

検出器：GC/MS SIMADZU QP5000 SCAN

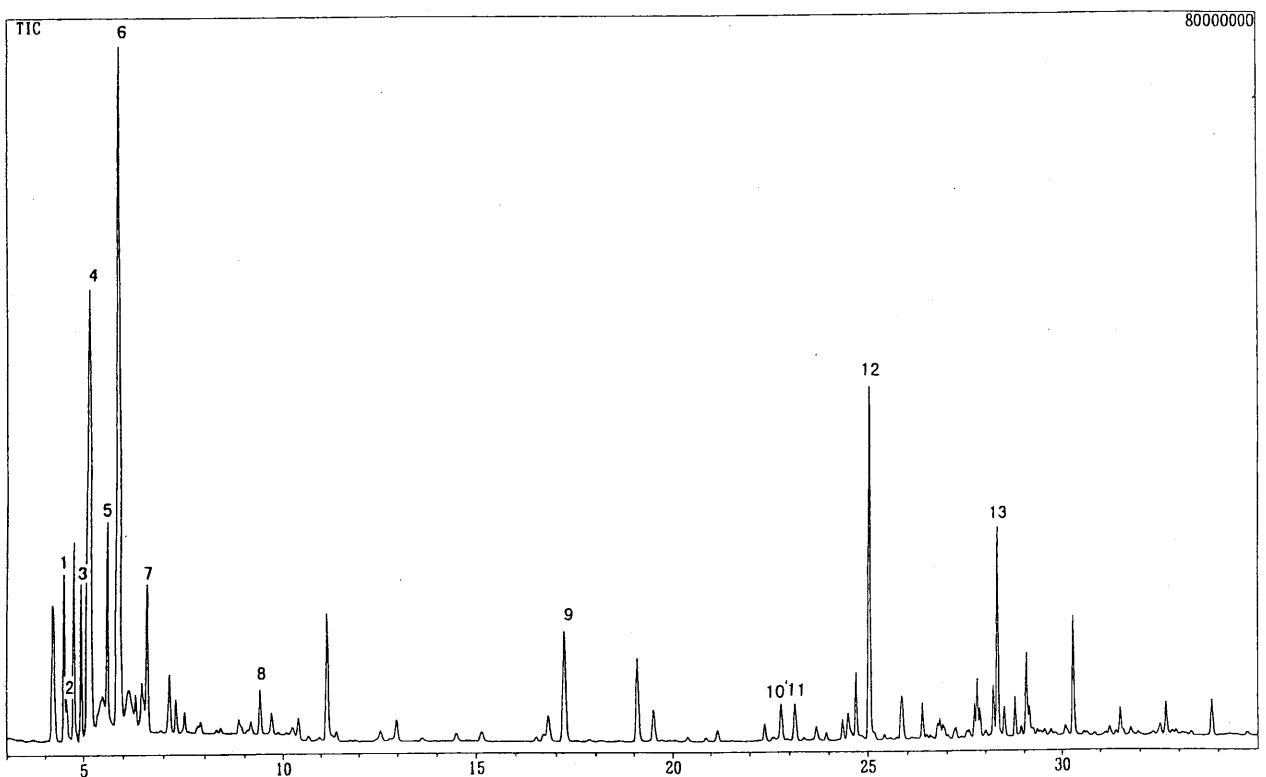


- | | | |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1) Propane | 7) Ethanol | 13) Ethylbenzene |
| 2) Isobutane | 8) Acetone | 14) m/p-Xylene |
| 3) Butane | 9) Ethyleacetate | 15) o-Xylene |
| 4) Methanol | 10) Benzene | 16) 1,3,5-Trimethylbenzene |
| 5) Acetaldehyde | 11) Toluene | 17) 1,2,4-Trimethylbenzene |
| 6) 2-methylbutane | 12) Tetrachloroethylene | |

AUTOCANによる分析例（室内大気）

サンプル：一般住宅室内空気 200ml ISTD 5ng
AUTOCAN 条件 内部トラップ：Tenax-TA/GR
濃縮温度：-100°C
ドライパージ：20°C 10ml/min 2min
脱着温度：220°C
クライオフォーカス：-185°C
インジェクト：200°C

カラム：AQUATIC 0.25mm 60 m 1 μm
検出器：GC/MS SIMADZU QP5000 SCAN



- | | |
|--------------------------|-------------------|
| 1) Propane | 8) Ethyleacetate |
| 2) Formaldehyde | 9) Toluene |
| 3) Butane | 10) Ethylbenzene |
| 4) Methanol/Acetaldehyde | 11) m/p-Xylene |
| 5) 2-methylbutane | 12) alpha.-pinene |
| 6) Ethanol | 13) Limonene |
| 7) Acetone | |

GCMSによる大気分析システム

(株) 島津製作所 応用技術部 東京CSC 橘和丘陽

1 はじめに

水質分析に始まった環境分野での測定は残されている大気測定の段階となった。大気に含まれる成分は多岐にわたり、悪臭防止法で定められている成分、作業環境で定められている成分は既にGC、GCMSで測定されている。ここでは有害大気汚染物質(HAPs)の中でも揮発性有機化合物(VOCs)のGCMSによる島津製作所分析システムを説明する。

しかし、現段階では測定項目、測定基準値、測定方法等の詳細な報告がないため、USAのEPAが定めたTO-14を念頭にした成分、測定方法を紹介する。

2 分析システム

大気の捕集法には種々の方法があるが、現時点での方法には2通りある。この捕集法により、分析システムも島津製作所は2種類を用意している。

2-1 容器捕集法(キャニスター法)

AUTOCamTM(テクマー社製)+GCMS-QP5050

- ①洗淨、真空にしたステンレス製容器(キャニスター)に大気を捕集する。
- ②キャニスターを分析システムに装着後、サンプリングした大気200ml~1Lをキャニスターから取り出し、あらかじめ冷却された濃縮トラップに濃縮する。
- ③ドライバージ後、加熱脱離を行い、GCMSで分析する。

この際、カラムに導入する前に液体窒素によるクライオフォーカスを行う。

AUTOCamTMはオートサンプラーと濃縮装置が一体化され、その操作はソフトウェア(TekLink)で制御し、自動化されている。

2-2 固相吸着捕集/加熱脱離法(チューブ法)

ATD400(パーキンエルマー社製)+GCMS-QP5050

- ①吸着剤を充填したチューブに大気を捕集する。
 - ②装置に装着後、チューブを加熱脱離し、GCMSで分析する。
- このシステムでも、カラムに導入する前にクライオフォーカスを行うが、ATD400では液体窒素等の冷媒を用いない電子冷熱法により行う。この2段階脱離法により、成分のバンド幅を縮め、クロマトグラムピークをシャープにすることができる。また、吸着剤と電子冷熱部の間と電子冷熱とカラムの間の2カ所でスプリットバルブがあり、高濃度試料に対する配慮もされている。

3 測定例

3-1 キャニスター法による測定

表1に成分名を、図1にTO-14標準ガス0.2ppbv200mlでの測定例を示す。

表1 成分名

No.	成分名	No.	成分名	No.	成分名
1	Freon12	14	1,1,1-Trichloroethane	27	Ethylbenzene
2	Freon114	15	Carbon tetrachloride	28	m,p-Xylene
3	Chloromethane	16	1,2-Dichloroethane	29	o-Xylene
4	Chloroethene	17	Benzene	30	Styrene
5	Bromomethane	18	Trichloroethene	31	1,1,2,2-Tetrachloroethene
6	Chloroethane	19	1,2-Dichloropropane	32	1,3,5-Trimethylbenzene
7	Freon11	20	cis-1,3-Dichloropropene	33	1,2,4-Trimethylbenzene
8	Freon113	21	Toluene	34	m-Dichlorobenzene
9	1,1-Dichloroethene	22	trans-1,3-Dichloropropene	35	p-Dichlorobenzene
10	Dichloromethane	23	1,1,2-Trichloroethane	36	o-Dichlorobenzene
11	1,1-Dichloroethane	24	Tetrachloroethene	37	1,2,4-Trichlorobenzene
12	cis-1,2-Dichloroethene	25	1,2-Dibromoethane	38	Hexachloro-1,3-butadiene
13	Chloroform	26	Chlorobenzene		

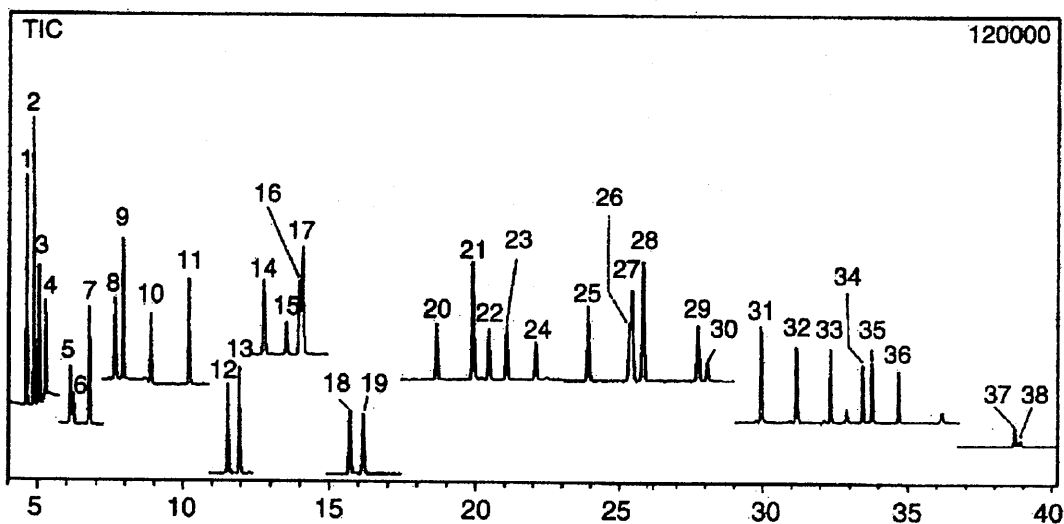


図1 SIMクロマトグラム (TO-14標準ガス:0.2ppbv 200ml)

3-2 チューブ法による測定例

図2に実験室内の大気を測定した例を示す。実験室にありがちな成分が検出された。

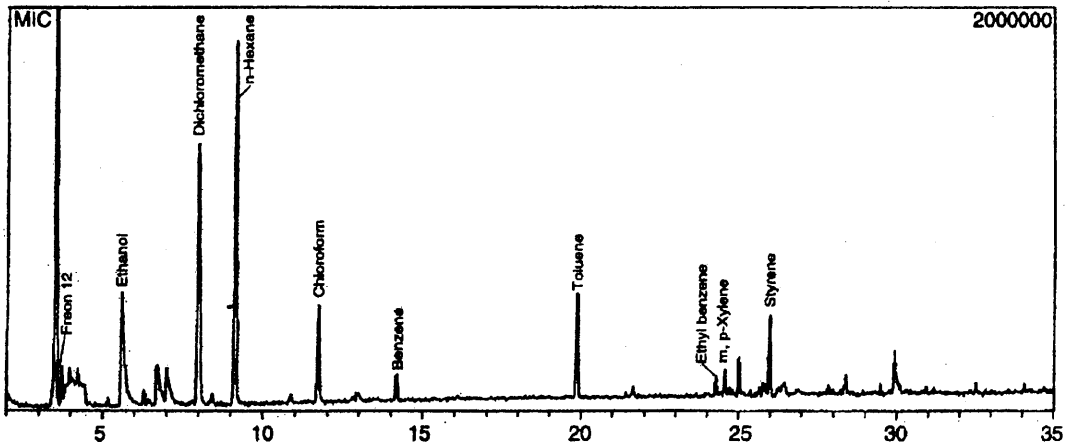


図2 実験室内の大気を測定例

4 まとめ

まとめとしてキャニスター法とチューブ法の比較を表2にまとめた。

表2 キャニスター法とチューブ法の比較

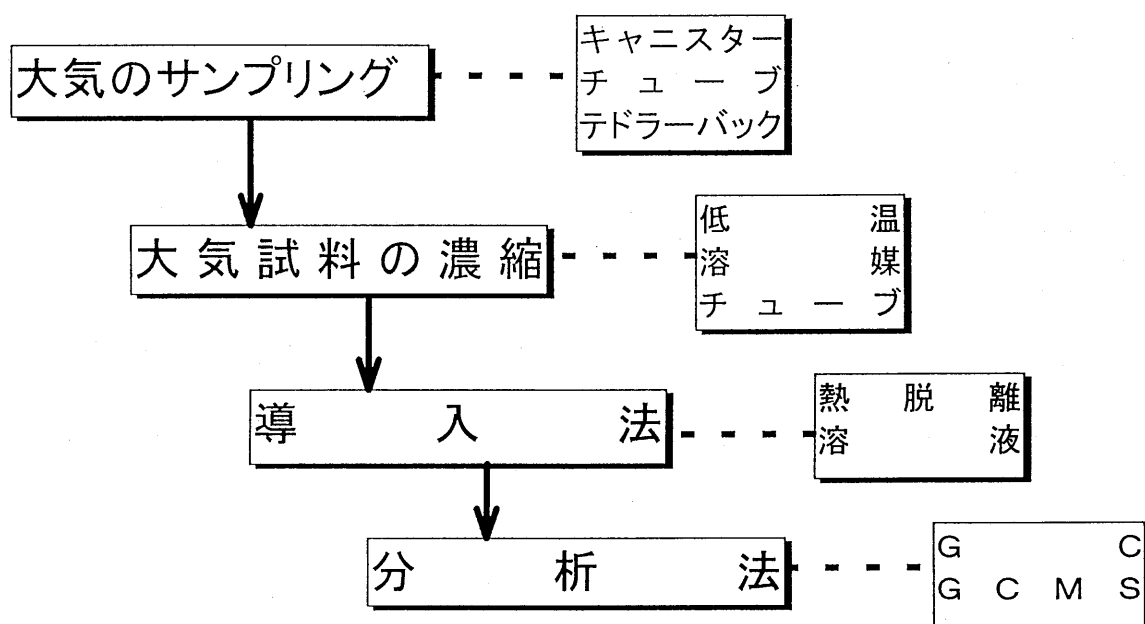
	キャニスター法	チューブ法
メリット	長期間の大気サンプリングが可能 ブレークスルーの危険がない 試料を複数回、複数のシステムで分析可能 幅広い対象成分 試料の保存性に優れている ポンプ加圧と真空吸引	比較的低価格 試料チューブの持ち運びが容易 ポンプ吸引と拡散捕集 既知成分、濃度について精度良く分析が可能
デメリット	イニシャルコストが高い 装置が大きい キャニスターのクリーニングが必要 適度な加湿が必要 実際の分析に沿った回収率の検討	ブレークスルーの危険性がある 1つのサンプルで1回しか分析できない 捕集剤の選択が必要 実際の分析に沿った回収率の検討

序

健康、環境等への関心が高まるなか、我が国においては、水道水質基準に始まり、環境水、排水、産業廃棄物、土壌等の環境関連の基準改正がなされ、揮発性有機化合物、農薬、金属等の測定が行われています。

平成8年5月、大気汚染防止法の一部を改正する法律が公布され、一年後に施行されます。この法律の中で有害大気汚染物質対策が取り上げられ、大気汚染の状況把握のために全国でモニタリングが始まろうとしています。

大気中VOC成分の分析方法



大気サンプリング分析システム

●キャニスター捕集法

AUTOCan™ (Tekmar 社製)

キャニスター (真空容器) に大気を採取

低温で濃縮

(株) 島津製作所製 GCMS-QP5000 で分析

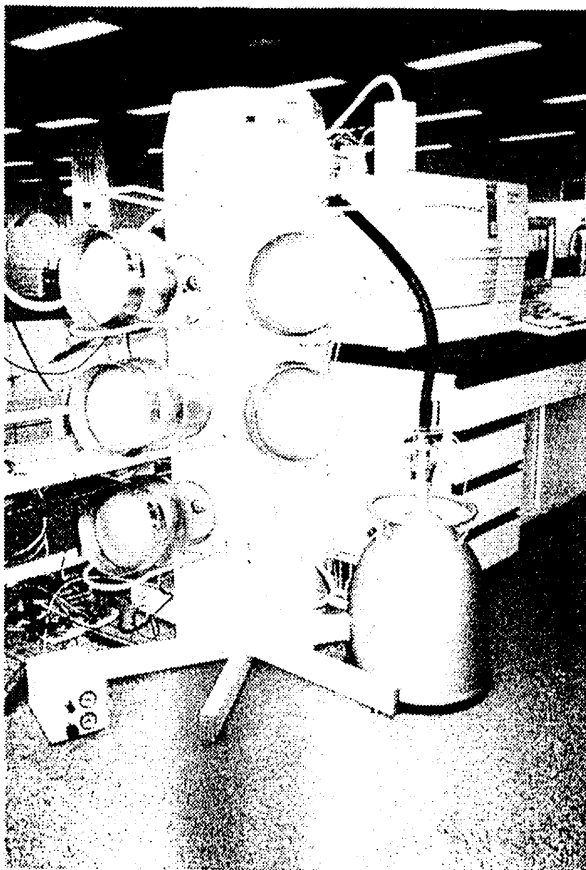
●チューブ捕集法

ATD400 ((株) パーキンエルマ-社製)

捕集管 (吸着剤を充填) に大気を採取

捕集管を加熱脱離し、低温で濃縮

(株) 島津製作所製 GCMS-QP5000 で分析



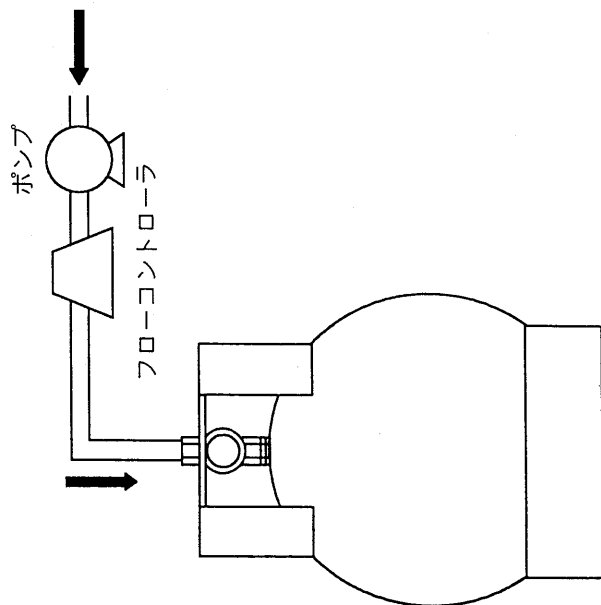
AUTOcan の全体図

キャニスター捕集法のサンプリング

大気採取の前に必ずキャニスターをクリーニングし、真空 ($<0.05\text{mmHg}$) にして使用

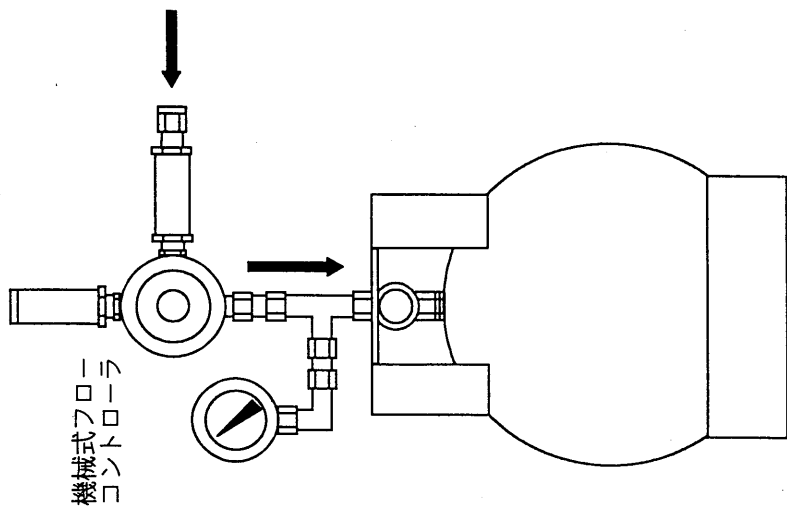
加圧採取法

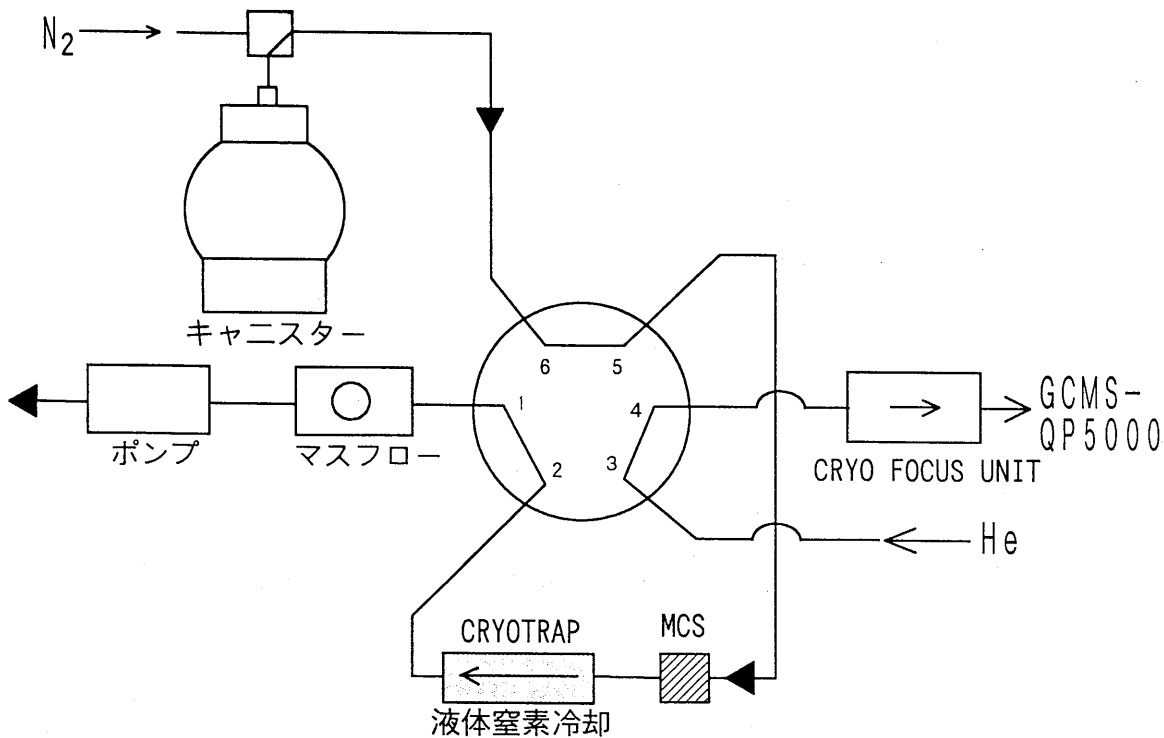
ポンプで加圧しサンプリング (103~206kPa)
一定流量 (マスフローコントローラ) で採取



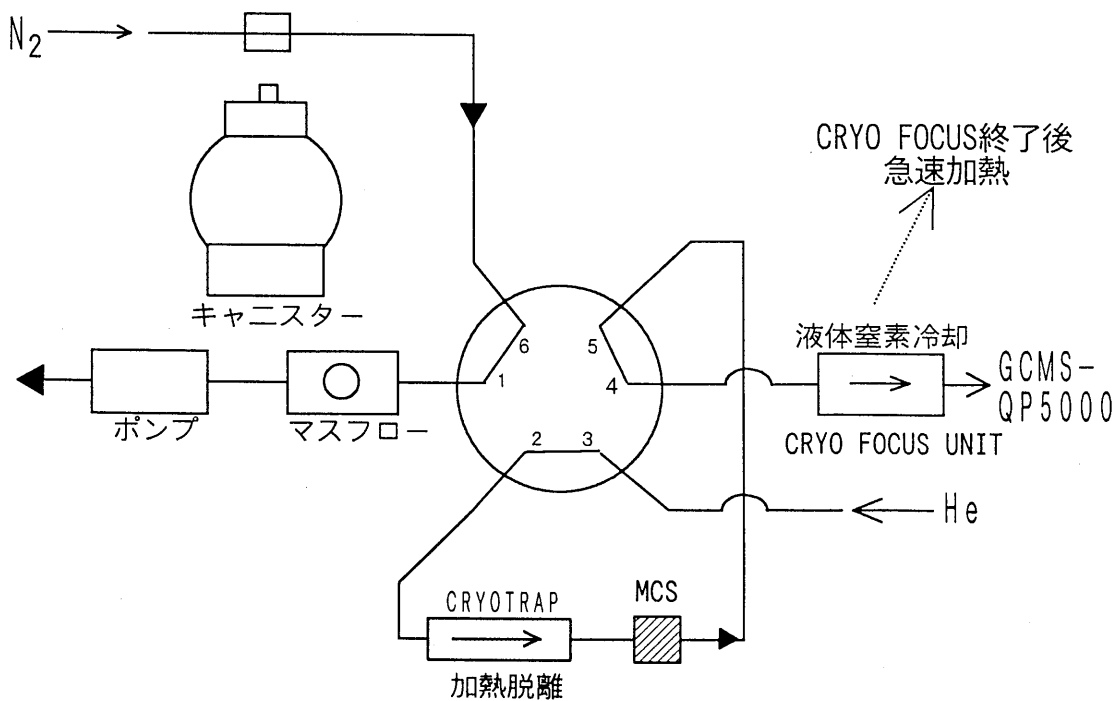
準大気圧採取法

差圧を利用しサンプリング
(6L容器で4L程度まで採取可能)
一定流量 (マスフローコントローラ) で採取





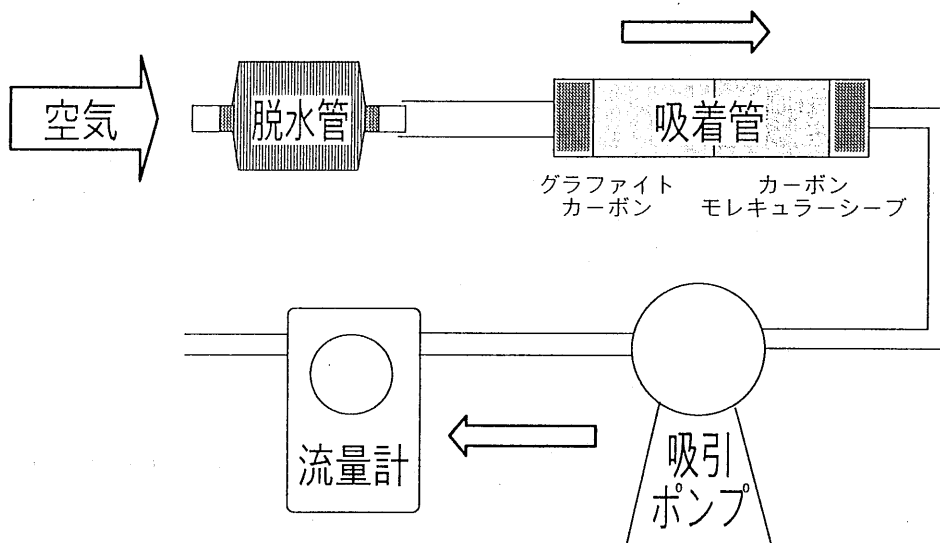
AUTOCan : キャニスターからサンプル濃縮時のガス流路



AUTOCan : CRYOTRAPから加熱脱離時のガス流路



ATD400 の全体図



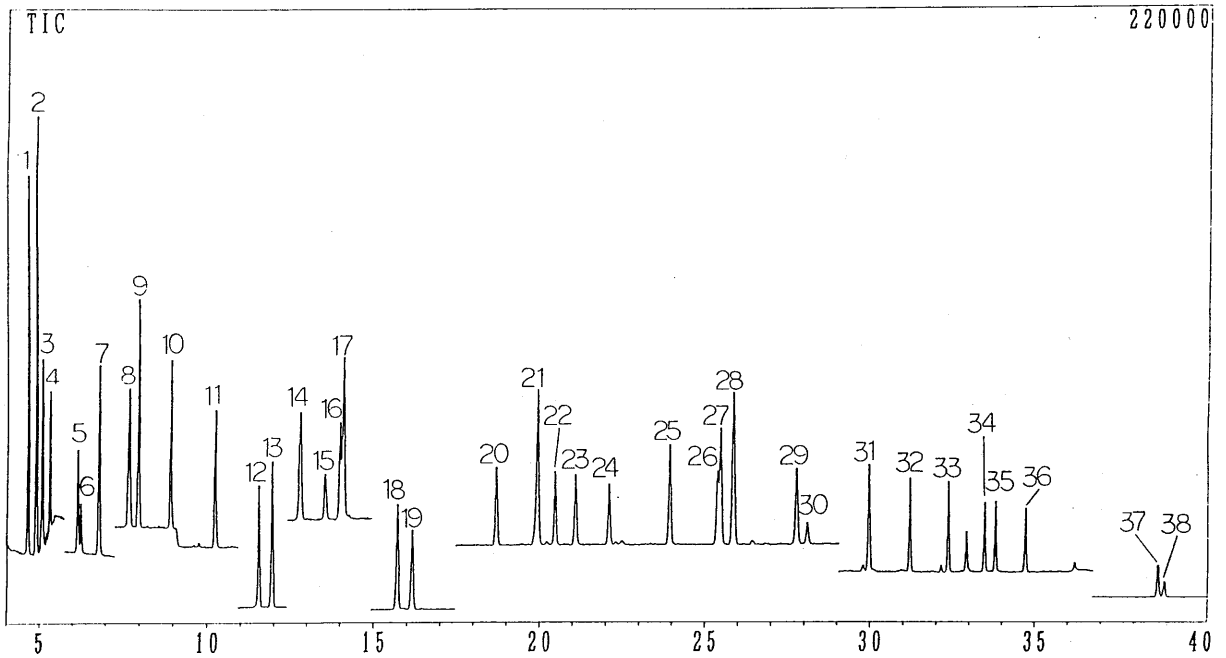
チューブ捕集法のサンプリング

● キャニスター捕集法の分析条件 (AUTOCan)

Trap Cool Temp = -100°C Trap Desorb Time = 6min Trap Desorb Temp = 275°C
DryPurge Time = 2min Drypurge Temp = 20°C DryPurge Flow = 3ml/min
Cryo Cool Temp = -185°C Cryo Inject Temp = 150°C Cryo Inject Time = 2min
MFC Transfer Flow = 65ml/min

● GCMS-QP5000 の分析条件

キャリアガス圧 : 100kPa
分析カラム : AQUATIC 60m × 0.25mm I.D. 1.0 μ m df
Column Temp. : 40°C(5min)-10°C/min-80°C(5min)-4°C/min120°C(3min)
 -15°C/min-220°C(6min)
SCAN : M/Z 35~300 走査間隔 0.5sec
SIM : サンプルングレート 0.2sec

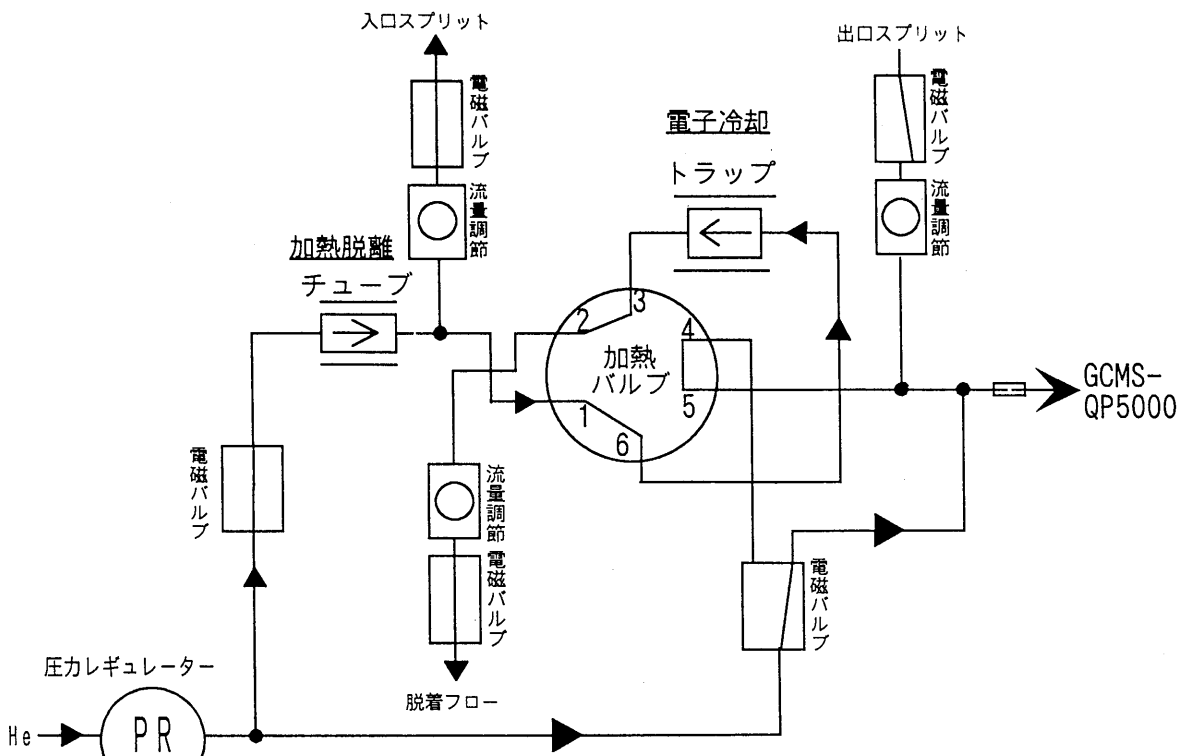


EPA T014 標準ガス 0.1ppbv 200ml 濃縮 (キャニスター捕集法)
SIM 測定 の TIC

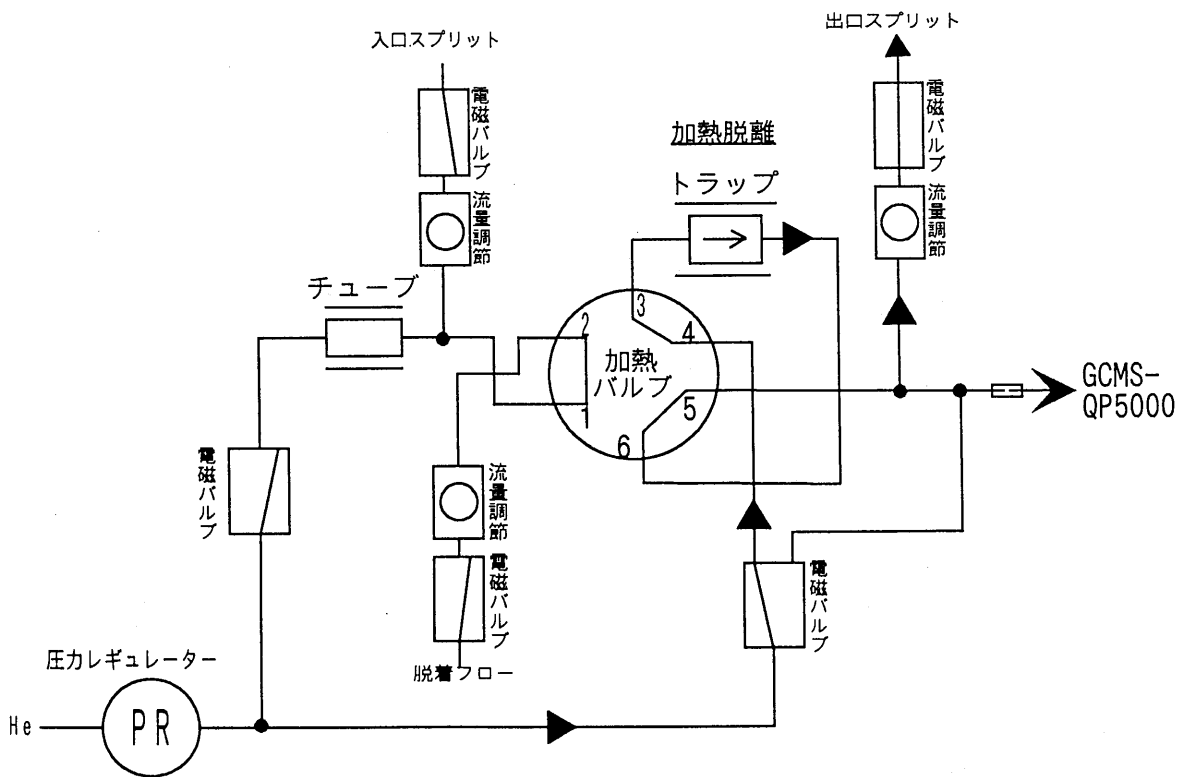
キャニスター捕集法による再現性

番号	化合物名	cv/%	番号	化合物名	cv/%
1	Freon12	1.7	20	c-1,3-Dichloropropene	3.4
2	Freon114	2.5	21	Toluene	5.0
3	Chloromethane	2.1	22	t-1,3-Dichloropropene	3.4
4	Chloroethene	2.0	23	1,1,2-Trichloroethane	1.4
5	Bromomethane	2.1	24	Tetrachloroethene	5.7
6	Chloroethane	2.4	25	1,2-Dibromoethane	3.1
7	Freon11	1.6	26	Chlorobenzene	2.8
8	Freon113	1.3	27	Ethylbenzene	5.2
9	1,1-dichloroethene	1.8	28	m/p-Xylene	4.7
10	Dichloromethane	3.7	29	o-Xylene	3.8
11	1,1-dichloroethane	1.5	30	Styrene	4.2
12	c-1,2-dichloroethene	0.7	31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	4.1
13	Chloroform	3.0	32	1,3,5-Trimethylbenzene	4.2
14	1,1,1-Trichloroethane	1.9	33	1,2,4-Trimethylbenzene	3.0
15	Carbon tetrachloride	7.6	34	m-Dichlorobenzene	3.1
16	1,2-Dichloroethane	0.8	35	p-Dichlorobenzene	3.3
17	Benzene	1.3	36	o-Dichlorobenzene	3.1
18	Trichloroethene	4.3	37	1,2,4-Trichlorobenzene	3.9
19	1,2-Dichloropropane	1.3	38	Hexachlorobutadiene	5.5

EPA T014標準ガス 39成分 (0.2ppbv × 200ml)



ATD400 : チューブデソープション時のガス流路



ATD400 : トラップデソープション時のガス流路

● チューブ捕集法の分析条件 (ATD400)

Desorb Time = 5min Desorb Temp = 280°C In Sprit : OFF
 Desorb Flow = 50ml/min Cryo Cool Temp = 15°C
 Cryo Inject Temp = 280°C Cryo Inject Time = 5min
 Out Sprit Flow = 8ml/min

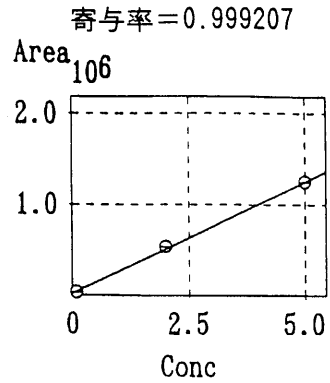
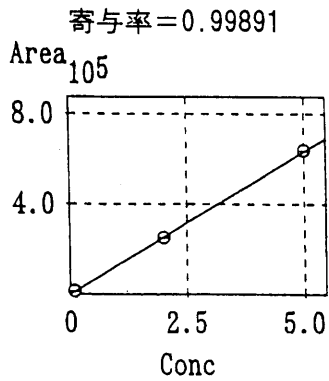
● GCMS-QP5000 の分析条件

キャリアガス圧 : 200kPa
 分析カラム : AQUATIC 60m×0.25mm I.D. 1.0 μ m df
 Column Temp. : 35°C(6min)-4°C/min-75°C-6°C/min-165°C-8°C/min-221°C
 SIM : サンプルレート 0.2sec

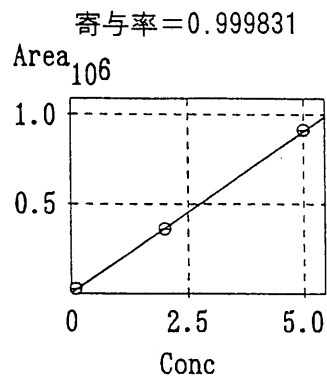
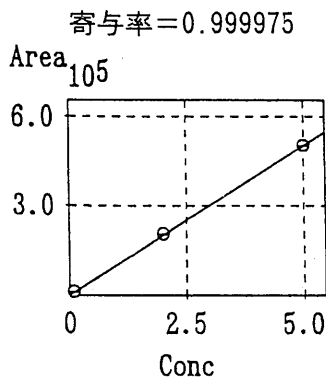
チューブ捕集法による再現性

番号	化合物名	CV/%	番号	化合物名	CV/%
1	Freon12	3.7	20	c-1,3-Dichloropropene	3.3
2	Freon114	1.4	21	Toluene	2.9
3	Chloromethane	4.5	22	t-1,3-Dichloropropene	7.2
4	Chloroethene	6.4	23	1,1,2-Trichloroethane	2.4
5	Bromomethane	9.7	24	Tetrachloroethene	2.2
6	Chloroethane	3.0	25	1,2-Dibromoethane	4.0
7	Freon11	1.1	26	Chlorobenzene	2.4
8	Freon113	2.1	27	Ethylbenzene	1.9
9	1,1-dichloroethene	2.2	28	m/p-Xylene	1.8
10	Dichloromethane	5.5	29	o-Xylene	1.9
11	1,1-dichloroethane	1.1	30	Styrene	4.4
12	c-1,2-dichloroethene	1.2	31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	5.0
13	Chloroform	4.6	32	1,3,5-Trimethylbenzene	1.7
14	1,1,1-Trichloroethane	3.2	33	1,2,4-Trimethylbenzene	2.2
15	Carbon tetrachloride	3.1	34	m-Dichlorobenzene	3.0
16	1,2-Dichloroethane	1.4	35	p-Dichlorobenzene	2.9
17	Benzene	7.4	36	o-Dichlorobenzene	3.5
18	Trichloroethene	5.4	37	1,2,4-Trichlorobenzene	4.6
19	1,2-Dichloropropane	1.6	38	Hexachlorobutadiene	2.9

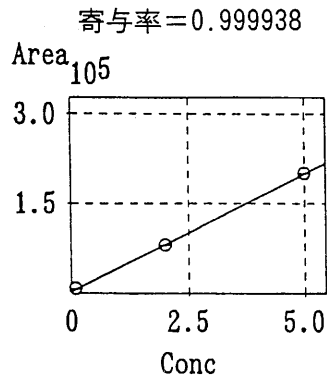
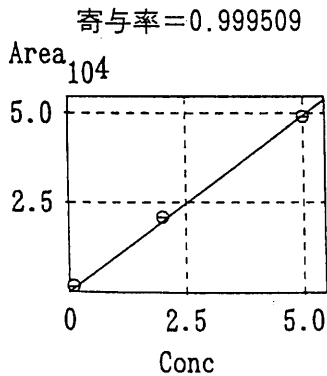
EPA T014標準ガス 39成分 (2ppbv×200ml)



Chloroethene の検量線



Trichloroethene の検量線

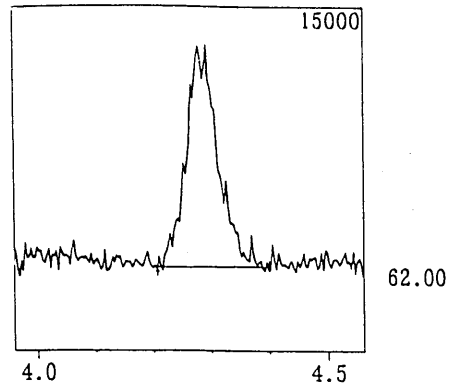
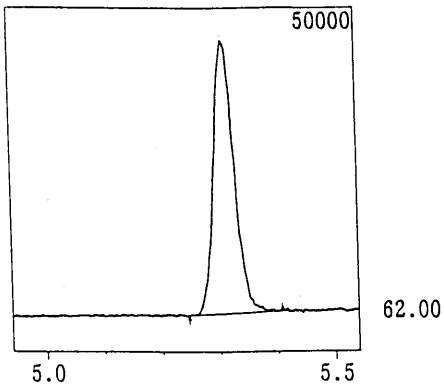


Hexachlorobutadiene の検量線

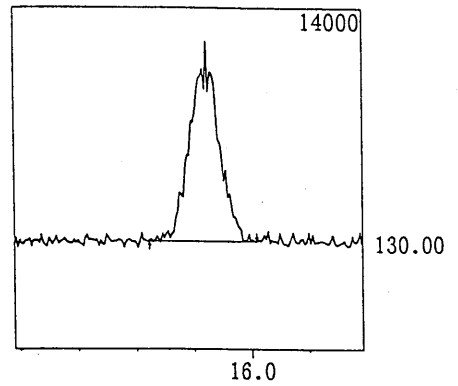
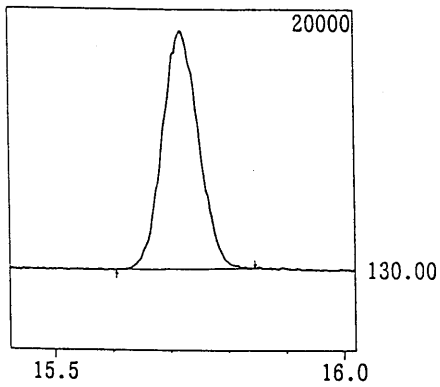
キャニスター捕集法
(200ml 濃縮)

チューブ捕集法
(500ml 捕集)

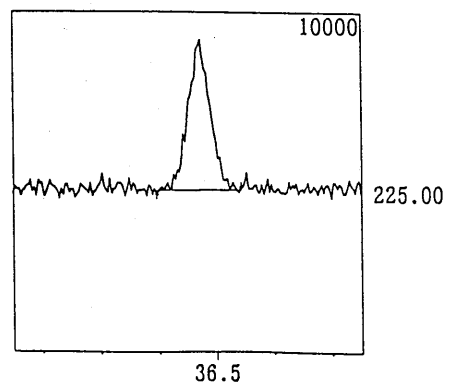
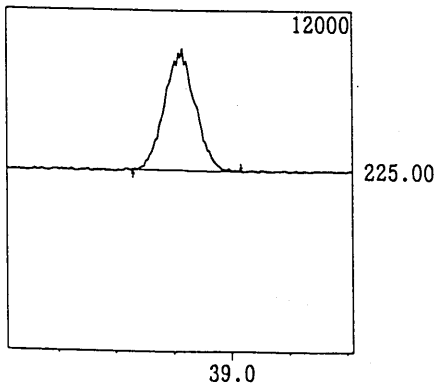
EPA TO14 標準ガス中の 3 成分の検量線
検量線測定濃度 0.1、2、5ppbv



Chloroethene の SIM クロマトグラム



Trichloroethene の SIM クロマトグラム



Hexachlorobutadiene の SIM クロマトグラム

キャニスター捕集法

200ml 濃縮

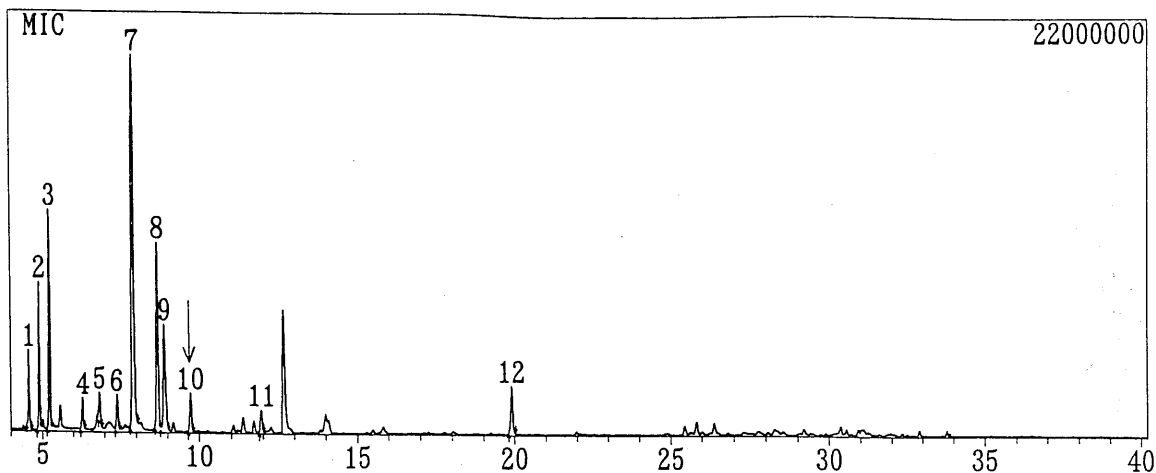
濃度：EPA TO14 標準ガス(39成分) 0.1ppbv

チューブ捕集法

500ml 捕集

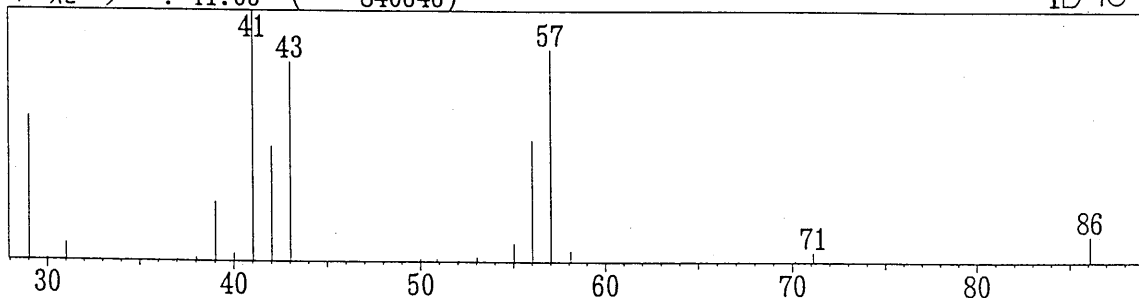
キャニスター捕集法とチューブ捕集法の比較

チューブ捕集法	キャニスター捕集法
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 経時変化の測定が出来る ▪ 長時間採取が可能なたため低濃度まで測定が可能 ▪ 低沸点の化合物では捕集効率が悪くなる（破過容量が小さい） ▪ 捕集効率は温度、湿度の影響を受ける ▪ クライオフォース部に充填剤を用いているため、ピーク幅は太く、S/N比が少し悪くなる ▪ 有害な試薬・溶媒を使用しない 	<ul style="list-style-type: none"> • 24時間の平均濃度の測定が出来る • 低濃度のサンプルを測定する場合には大容量のキャニスターを用いることで測定可能となる。 • 標準ガスの調整、加圧に加湿ゼロガスが必要 • 捕集効率が温度、湿度の影響を受けにくい • クライオフォースは液体窒素を用いるためS/N比が良い • 有害な試薬・溶媒を使用しない



スキャン番号 : 690 バックグラウンド : 541
 ピーク数 : 30 保持時間 : 9.742
 ベースピーク : 41.05 (840646)

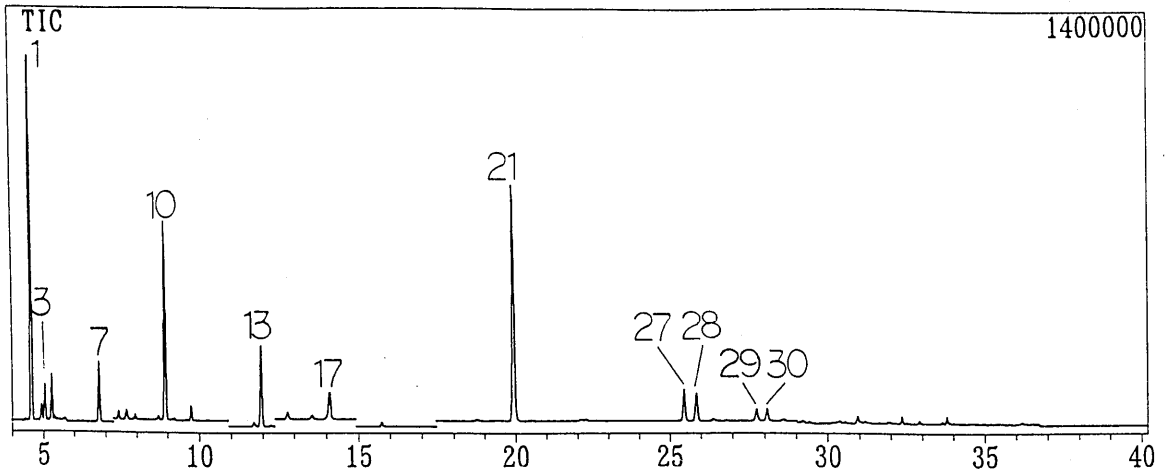
ID 10



ID	成分名
1	Freon12
2	Isobutane
3	n-Butane
4	Isopentane
5	n-Pentane
6	1,2-Pentadiene
7	Acetone
8	Acetonitrile
9	Dichloromethane
10	n-Hexane
11	Chloroform
12	Toluene

実験室内空気 200ml (キャニスター捕集法)

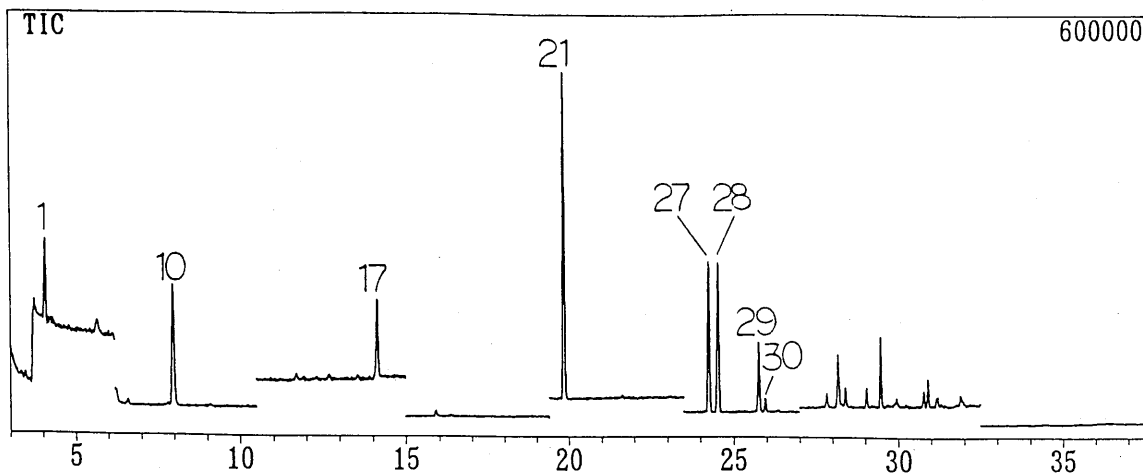
SCAN 測定による MIC(m/z29-280 0.5sec)とスペクトル



*** 定量計算 ***

ID	成分名	保持時間	質量数	面積	濃度
1	Freon12	4.629	85.00	1825667	7.543ppbv
2	Freon114	4.909	85.00	11691	0.048ppbv
3	Chloromethane	5.062	50.00	242106	1.470ppbv
4	Chloroethene	5.298	62.00	2357	0.019ppbv
5	Bromomethane	6.152	94.00	3054	0.034ppbv
6	Chloroethane	6.267	64.00	6172	0.114ppbv
7	Freon11	6.801	101.00	393098	1.872ppbv
8	Freon113	7.686	151.00	43033	0.417ppbv
9	1,1-dichloroethene	7.964	96.00	11949	0.130ppbv
10	Dichloromethane	8.930	84.00	1428320	15.267ppbv
11	1,1-dichloroethane	?	63.00	0	0(N.D.)
12	c-1,2-dichloroethene	?	96.00	0	0(N.D.)
13	Chloroform	11.970	83.00	650056	4.548ppbv
14	1,1,1-Trichloroethane	12.807	97.00	55061	0.484ppbv
15	Carbon tetrachloride	13.559	117.00	31416	0.472ppbv
16	1,2-Dichloroethane	14.015	62.00	17282	0.121ppbv
17	Benzene	14.113	78.00	319666	1.647ppbv
18	Trichloroethene	15.741	130.00	23683	0.237ppbv
19	1,2-Dichloropropane	16.190	63.00	4043	0.048ppbv
20	c-1,3-Dichloropropene	?	75.00	0	0(N.D.)
21	Toluene	19.938	91.00	2268576	16.243ppbv
22	t-1,3-Dichloropropene	?	75.00	0	0(N.D.)
23	1,1,2-Trichloroethane	?	97.00	0	0(N.D.)
24	Tetrachloroethene	22.113	166.00	10609	0.171ppbv
25	1,2-Dibromoethane	?	107.00	0	0(N.D.)
26	Chlorobenzene	25.367	112.00	2414	0.027ppbv
27	Ethylbenzene	25.475	91.00	347628	2.461ppbv
28	m/p-Xylene	25.868	91.00	306155	3.208ppbv
29	o-Xylene	27.772	91.00	133203	1.472ppbv
30	Styrene	28.100	104.00	109281	7.217ppbv
31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	?	83.00	0	0(N.D.)
32	1,3,5-Trimethylbenzene	31.201	120.00	5679	0.196ppbv
33	1,2,4-Trimethylbenzene	32.361	120.00	21102	0.859ppbv
34	m-Dichlorobenzene	33.479	146.00	502	0.013ppbv
35	p-Dichlorobenzene	33.807	146.00	45899	1.265ppbv
36	o-Dichlorobenzene	34.716	146.00	2800	0.087ppbv
37	1,2,4-Trichlorobenzene	?	180.00	0	0(N.D.)
38	Hexachlorobutadiene	?	225.00	0	0(N.D.)

実験室内空気 200ml (キャニスター捕集法)
SIM 測定による TIC と定量結果



*** 定量計算 ***

ID	成分名	保持時間	質量数	面積	濃度
1	Freon12	3.724	85.00	264788	0.208ppbv
2	Freon114	?	85.00	0	0(N.D.)
3	Chloromethane	4.075	50.00	307586	0.450ppbv
4	◎Chloroethene-----	?	62.00	0	0(N.D.)
5	Bromomethane	?	94.00	0	0(N.D.)
6	Chloroethane	?	64.00	0	0(N.D.)
7	Freon11	5.653	101.00	74253	0.156ppbv
8	Freon113	6.582	101.00	15998	0.053ppbv
9	1,1-dichloroethene	?	96.00	0	0(N.D.)
10	◎Dichloromethane-----	7.969	84.00	541255	1.497ppbv
11	1,1-dichloroethane	?	63.00	0	0(N.D.)
12	c-1,2-dichloroethene	?	96.00	0	0(N.D.)
13	◎Chloroform-----	11.705	83.00	22507	0.087ppbv
14	1,1,1-Trichloroethane	?	97.00	0	0(N.D.)
15	Carbon tetrachloride	?	117.00	0	0(N.D.)
16	◎1,2-Dichloroethane-----	?	62.00	0	0(N.D.)
17	◎Benzene-----	14.139	78.00	401793	0.164ppbv
18	◎Trichloroethene-----	15.903	130.00	13231	0.074ppbv
19	1,2-Dichloropropane	?	63.00	0	0(N.D.)
20	c-1,3-Dichloropropene	?	75.00	0	0(N.D.)
21	Toluene	19.848	91.00	1007593	2.206ppbv
22	t-1,3-Dichloropropene	?	75.00	0	0(N.D.)
23	1,1,2-Trichloroethane	?	97.00	0	0(N.D.)
24	◎Tetrachloroethene-----	21.640	166.00	9200	0.048ppbv
25	1,2-Dibromoethane	?	107.00	0	0(N.D.)
26	Chlorobenzene	?	112.00	0	0(N.D.)
27	Ethylbenzene	24.262	91.00	509237	0.461ppbv
28	m/p-Xylene	24.541	91.00	495751	0.422ppbv
29	o-Xylene	25.764	91.00	206350	0.018ppbv
30	Styrene	25.962	104.00	56918	0.809ppbv
31	1,1,2,2-Tetrachloroethane	?	83.00	0	0(N.D.)
32	1,3,5-Trimethylbenzene	28.403	120.00	21886	0.126ppbv
33	1,2,4-Trimethylbenzene	29.476	120.00	97604	0.219ppbv
34	m-Dichlorobenzene	?	146.00	0	0(N.D.)
35	p-Dichlorobenzene	30.907	146.00	72490	0.303ppbv
36	o-Dichlorobenzene	?	146.00	0	0(N.D.)
37	1,2,4-Trichlorobenzene	?	180.00	0	0(N.D.)
38	Hexachlorobutadiene	?	225.00	0	0(N.D.)

市街地周辺空気 500ml (チューブ捕集法)
SIM 測定による TIC と定量結果

結論

1. 今回用いたチューブ、キャニスター捕集法は、ともに再現性および検量線の直線性が良く、実際の大気分析に適用が可能であることが分かった。
2. チューブ、キャニスター捕集法の特長をつかみ、分析対象成分・濃度を考えて、試料採取を行う必要がある。

広告のページ

電気化学計器株式会社

シグマアルドリッチジャパン株式会社

島津製作所

東京化成工業株式会社

ジーエルサイエンス株式会社

株式会社パーキンエルマー・ジャパン

分析計総合メーカー

DKK



JQA-0971

財団法人 日本品質保証機構



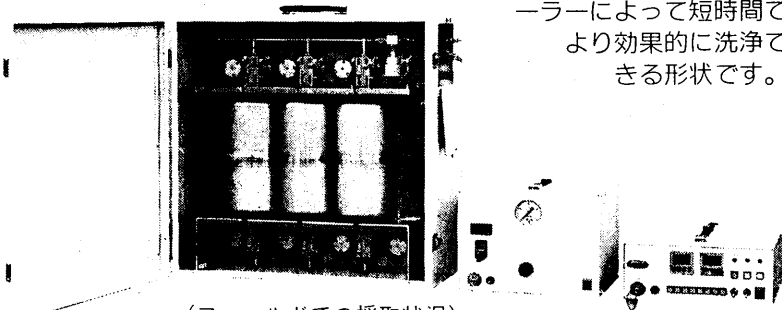
No.FM 32633

ISO9001 認証取得

7つのキャニスターが 大気中VOCを 分析室へ運ぶ。



●大気中有害大気汚染物質(HAPs)中の揮発性有機化合物(VOC)を分析するための自動採取装置です。●運搬できるキャニスターユニット、フィールドで使用するポンプユニットとサンプリングコントローラー、そして分析室で使用する回収コントローラーと洗浄コントローラーで構成されています。●試料導入装置(GAS-30型)とGC/MSを組み合わせることでVOCの分析ができます。●7つのキャニスターを組み込んだユニットは、小型で運搬が容易です。●例えば1週間の自動採取も人手をかけずに行えます。●2つの弁を持つキャニスターは、洗浄コントローラーによって短時間でより効果的に洗浄できる形状です。



(フィールドでの採取状況)

VOC 環境大気自動採取装置 GAS-2B シリーズ

(DKKの環境大気用分析計)

- 大気中揮発性有機物自動分析システム
- 大気中一酸化炭素測定装置
- 大気中窒素酸化物測定装置
- 降雨雪自動測定装置
- 大気中二酸化硫黄計(紫外線蛍光法)
- 大気中非メタン炭化水素測定装置
- 大気中オキシダント測定装置
- 大気常時測定結果収録装置
- 大気中窒素酸化物計(化学発光法)
- 浮遊粒子状物質測定装置
- 大気中HF測定装置
- オキシダント計動的校正装置
- 大気中オゾン計(紫外線吸収法)
- 大気汚染測定装置
- 降下ばいじん自動測定装置
- 校正用ガス調製装置

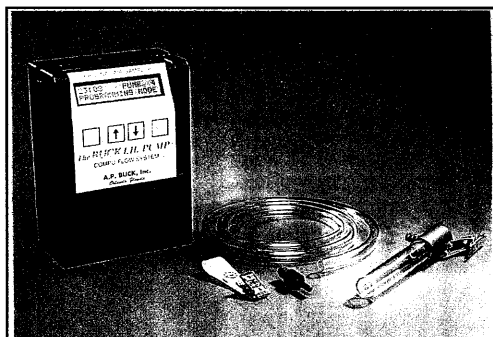
豊かな地球とベストコミュニケーション だからDKK。

本社・営業本部 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14 ☎(0422)55-1320
 大阪支店 〒530 大阪府北区西天満3-6-28 オクタス西天満ビル ☎(06) 312-9739
 営業所 東北・茨城・千葉・神奈川・静岡・名古屋・岡山・広島・徳山・四国・九州・長崎・大分

DKK 電気化学計器株式会社

24時間 低流量安定サンプリングに

Buck.I.H ポンプ



写真はシングルバッテリータイプです。

- ・独自の流量調整システム（特許）採用により高精度なサンプリングを実現
- ・幅広い流量範囲：5～5,000cc/分

	Cat No.	
Buck I.H. ポンプ (バッテリー付)	700J250	172,000円
バッテリーエルミネーター (供給電源がある場合に使用)	2-4862	32,800円
オートクイック充電器	2-4837J	59,000円

無償サンプル
進呈中

US EPA TO-11 準拠

LpDNPH カートリッジ

LpDNPH は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを高純度シリカ充填剤にコーティングしたホルムアルデヒド等のカルボニル化合物捕集用カートリッジです。

特長

- ・カートリッジの抵抗が小さいので短時間での大容量サンプリングが可能です。
- ・バックグラウンドが小さいので、捕集後の分析が楽になります。

	Cat No.	
LpDNPH カートリッジスターターキット (10本入)	2-1024	12,000円
LpDNPH カートリッジ (10本入)	2-1026	11,000円
LpDNPH カートリッジ (10本入)	2-1014	48,000円

無償サンプル配布は、サンプルが無くなり次第終了させていただきます。

吸着剤の特性記載の
資料進呈中

大気サンプリングには やっぱり吸着剤が必要です

スベルコの炭素系吸着剤は、湿度の高い日本の気候に適しています。

吸着剤	カタログ No.	価格	吸着剤	カタログ No.	価格
Carbotrap	2-0287	32,000	Carboxen 564	1-0264	31,000
Carbotrap C	2-0309	32,000	Carboxen 569	1-0269	34,000
Carbopack B	2-0273	31,000	Carbosieve G	1-0198	24,000
Carbopack C	1-0257	27,000	Carbosieve S-II	1-0189	28,000
Carboxen 1000	1-0478	32,400	Carbosieve S-III	1-0184	27,000
Carboxen 563	1-0263	31,000	Tenax TA	1-1982	16,000

ご希望の溶媒及び熱脱離チューブ（サイズ、吸着剤）及びアクセサリ類のカスタム品を承ります。

XAD-2 樹脂の精製品が Supelpak-2 です

スベルコに樹脂の精製を任せたら・・・

貴方にしかできない仕事ができるでしょ！

ダイオキシンや半揮発性物質の捕集用樹脂 XAD-2 は、通常使用前の精製を必要とします。

Supelpak-2 は、EPA の基準に則り、すでに精製済みです。

ダイオキシンはじめ多環芳香族等の捕集にそのままご使用ください。

Cat No.
2-0279 Supelpak-2 100g 15,000 円

ご希望の方に各種吸着剤の特長をまとめた資料及び
LpDNPH カートリッジの無償サンプルを差し上げます。
弊社スベルコ営業部までお気軽にお問合わせください。

- ・この価格は1996年11月1日現在のものです。
- ・ここに記載してあります価格、品名及び規格は予告なく変更する事があります。
- ・この価格表に記載してある価格には消費税は含まれておりません。

SUPELCO シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社 スベルコ 営業部

〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-10-15 JL日本橋ビル TEL 03-5640-8850 FAX 03-5640-8855
〒533 大阪市東淀川区西淡路1-15-3 ル・シェル新大阪7F TEL 06-370-8702 FAX 06-370-8643

大量試料導入も
オートインジェクタで

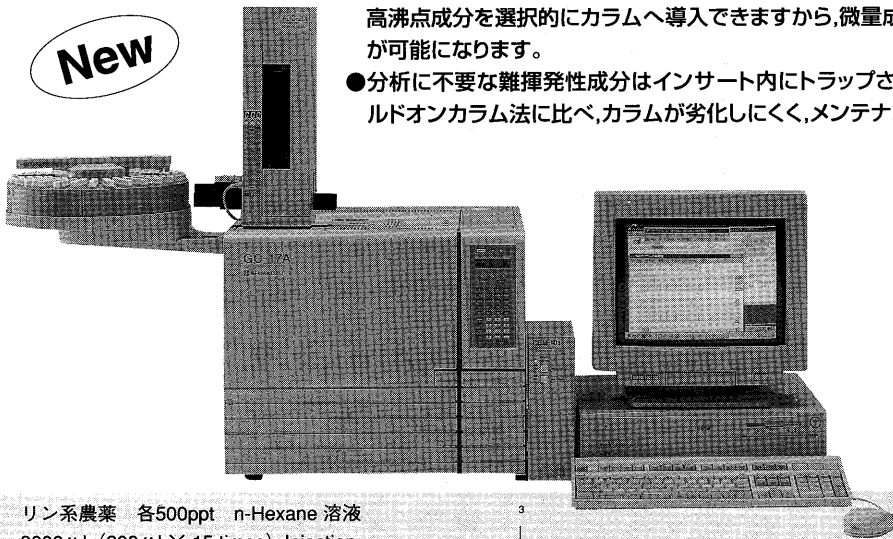
島津ガスクロマトグラフ 自動試料導入システム

GC-17A Ver.3/AOC-20シリーズ

PTVでの大量試料導入に必要な機能を搭載して新発売

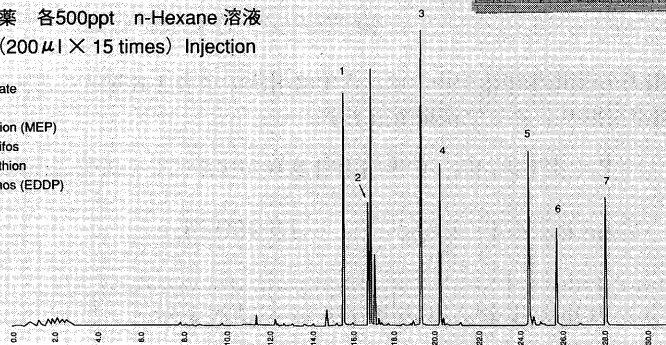
- 10 μ L以上の大量試料注入が可能です。試料はインサート内で濃縮され、高沸点成分を選択的にカラムへ導入できますから、微量成分の高感度分析が可能になります。
- 分析に不要な難揮発性成分はインサート内にトラップされますので、コールドオンカラム法に比べ、カラムが劣化しにくく、メンテナンスが容易です。

New



リン系農薬 各500ppt n-Hexane 溶液
3000 μ l (200 μ l \times 15 times) Injection

1. dimethoate
2. terbufos
3. fenitrothion (MEP)
4. chlorpyrifos
5. fen硫ofthion
6. edifenphos (EDDP)
7. EPN



Analytical Conditions

GC-17A Ver.3

Column : DB1 30m \times 0.25mm

Column Temp. : 50°C (5min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 160°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C

PTV Temp. : 70°C (1min) \rightarrow 30°C/min \rightarrow 100°C (1min) \rightarrow 250°C/min \rightarrow 280°C

Pressure Program : 50kPa \rightarrow 50kPa/min \rightarrow 150kPa

Detector : FPD-17 Base Temp. 280°C

Precolumn : Tenax TA

Injection Method : Multiple Injection 3000 μ l (200 μ l \times 15 times) Injection

PVTとオートインジェクタAOC-20iを用いた大量試料導入による農薬の分析例

⊕ 島津製作所

本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

分析機器事業部 (075) 823-1195

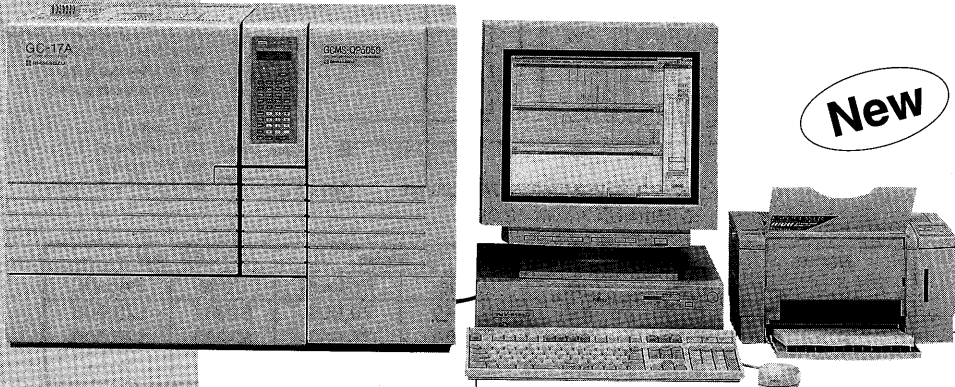
お問合せはもよりの営業所へ

- 東京 3219-5685 ● 大阪 373-6551 ● 札幌 205-5500
- 仙台 221-6231 ● 郡山 39-3790 ● つくば 51-8511
- 大宮 646-0081 ● 横浜 311-4615 ● 静岡 272-5600
- 名古屋 565-7531 ● 京都 811-8151 ● 神戸 331-9665
- 岡山 221-2511 ● 高松 34-3031 ● 広島 248-4312
- 福岡 271-0332

SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

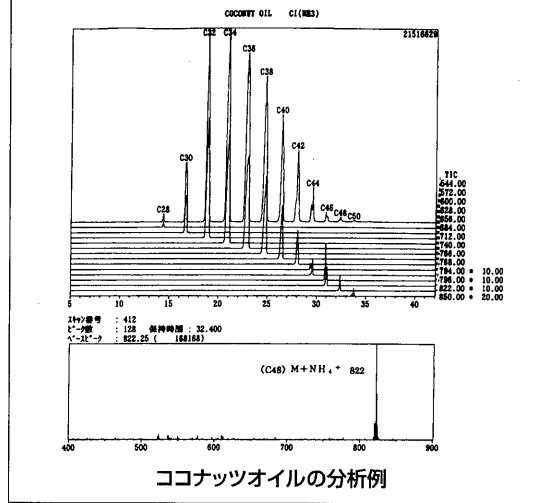
次世代 GC/MS — My Laboratory Partner

島津ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5050



GCMS-QP5050は
“使いやすさ”と“高性能”に
さらに磨きをかけました。

- 高質量域対応 — 質量範囲900u
- 多様なオプション
- 高速スキャンング/多成分対応SIM
- 群を抜く高感度
- コンパクト設計/メンテナンス容易なイオン源
- 使いやすいソフトウェア
- 充実した自動機能



分析条件

サンプル : ココナッツオイル
スキャンレンジ : m/z 400~900u
スキャンインターバル : 4秒
カラム : Ultra Alloy plus1
イオン化 : アンモニアCI (オプション)

⊕ 島津製作所

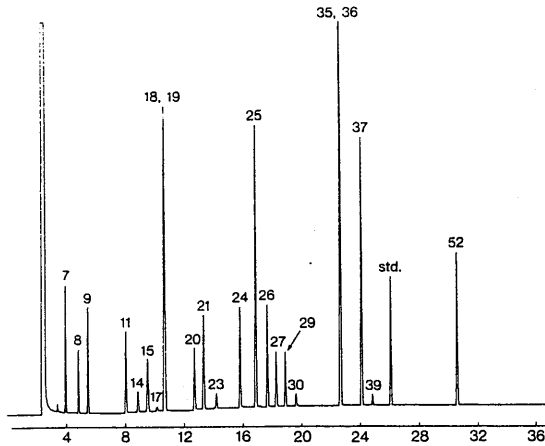
本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

分析機器事業部 (075) 823-1195
お問合せはもよりの営業所へ

- 東京 3219-5685
- 大阪 373-6551
- 札幌 205-5500
- 仙台 221-6231
- 郡山 39-3790
- つくば 51-8511
- 大宮 646-0081
- 横浜 311-4615
- 静岡 272-5600
- 名古屋 565-7531
- 京都 811-8151
- 神戸 331-9665
- 岡山 221-2511
- 高松 34-3031
- 広島 248-4312
- 福岡 271-0332

QUADREX 社製

水中の揮発性有機化合物分析用カラム ハロマチックス624カラム

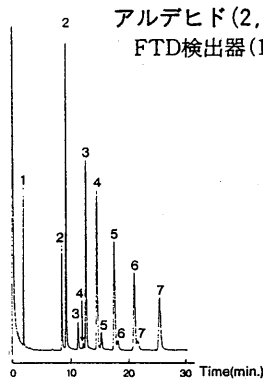


- 7) 1,1-ジクロロエチレン
- 8) メチレンクロリド
- 9) *trans*-1,2-ジクロロエチレン
- 11) *cis*-1,2-ジクロロエチレン
- 14) クロホルム
- 15) 1,1,1-トリクロロエタン
- 17) 四塩化炭素
- 18) 1,2-ジクロロエタン
- 19) ベンゼン
- 20) トリクロロエチレン
- 21) 1,2-ジクロロプロパン
- 23) ブロモジクロロメタン
- 24) *cis*-1,3-ジクロロプロペン
- 25) トルエン
- 26) *trans*-1,3-ジクロロプロペン
- 27) 1,1,2-トリクロロエタン
- 29) テトラクロロエチレン
- 30) ジブロモクロロメタン
- 35) 1,3-キシレン
- 36) 1,4-キシレン
- 37) 1,2-キシレン
- 39) ブロモホルム
- 52) 1,4-ジクロロベンゼン

Column : S2549 Halo-Matics 624 Column Det : FID
0.25mmI.D.×30m×2.0μm

Name	I.D. (mm)	Film (μm)	30 Meter		60 Meter	
			Code	Price(¥)	Code	Price(¥)
ハロマチックス 624	0.25	2.0	S2549	70,000.	S2987	120,000.
	0.32	3.0	S2509	77,000.	S2986	127,000.
	0.53	3.0	S2508	93,000.

アルデヒド分析用カラム 2,4-DNPHカラム



アルデヒド(2,4-DNPH誘導体)の分析
FTD検出器(1ppm, ダイレクト注入)

Column : S2586 2,4-DNPHカラム
25m×0.53mmI.D.×1.0μm

Temperature : 190°C(2°C/min.)~200°C

Carrier Gas : He 50cm/sec.

Detector : FTD

Injection : 0.5μl, Direct

- 成分名 :
- 1. ジフェニルアミン (S706, 内部標準)
 - 2. アセトアルデヒド (S700)
 - 3. プロピオンアルデヒド (S701)
 - 4. イソブチルアルデヒド (S703)
 - 5. ノルマルブチルアルデヒド (S702)
 - 6. イソバレールアルデヒド (S705)
 - 7. ノルマルバレールアルデヒド (S704)

[アルデヒドの2,4-DNPH誘導体には、シン(*syn*)・アンチ(*anti*) 2種類の異性体があります。]

Name	I.D. (mm)	Film (μm)	Length (m)	Code	Price (¥)
2,4-DNPH	0.25	0.25	25	S2584	63,000.
	0.53	1.0	25	S2586	87,000.

TCl 東京化成工業株式会社

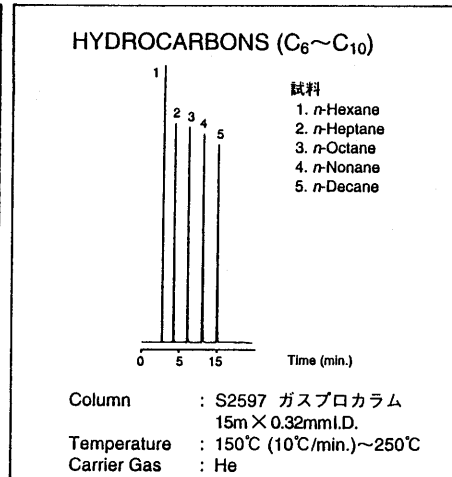
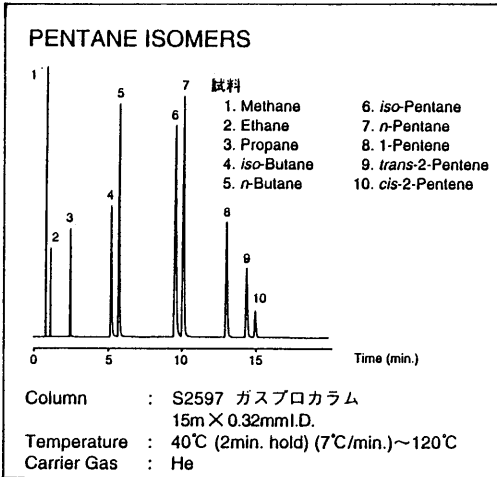
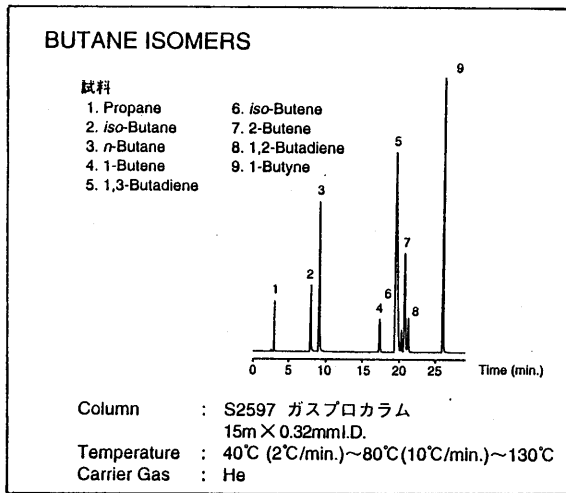
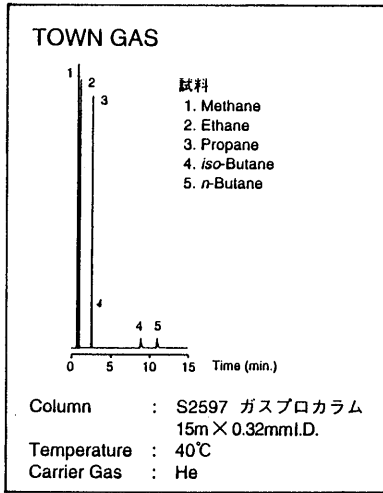
ASTEC社製

ガス分析用 GCキャピラリーカラム

ガス・低級炭化水素分析用 PLOT カラム

特長

- ◎化学結合型 PLOT カラムのため、カラム内を溶媒で洗浄でき、品質も安定している。
- ◎使用温度は、-80~260℃と非常に広い。
- ◎C₁~C₁₀の炭化水素の分析が可能。
- ◎無機ガス中のCO₂やSO₂の分析が可能。
- ◎溶出順は、アルミナやポーラスポリマーと違ってユニーク。



定価

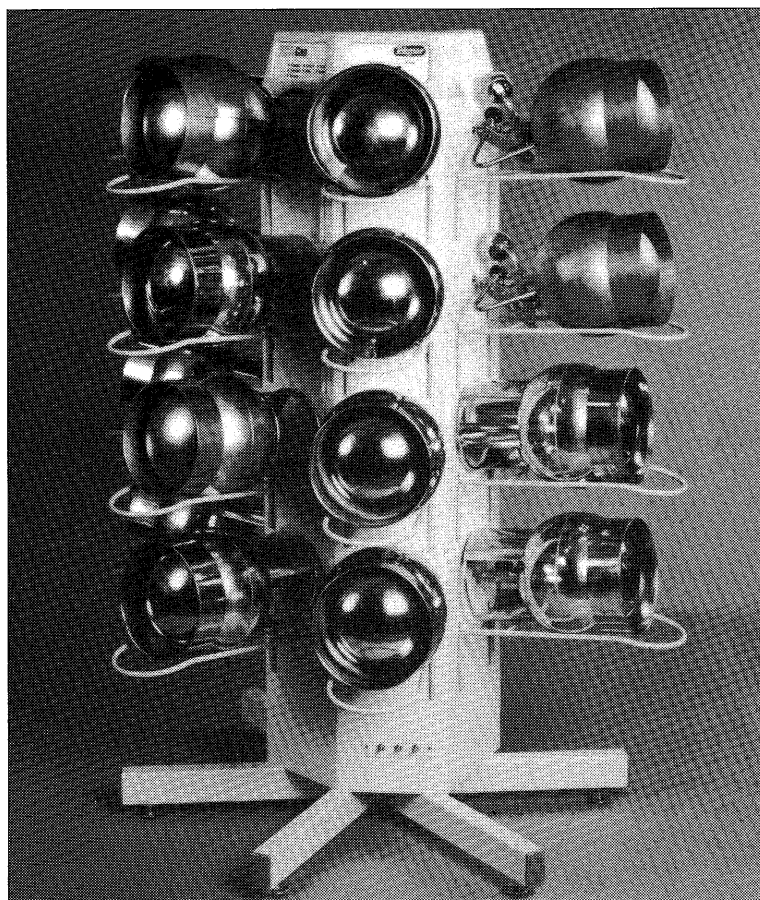
Name	I.D.	5 Meter		15 Meter		30 Meter	
		Code	Price(¥)	Code	Price(¥)	Code	Price(¥)
ガスプロカラム (PLOT)	0.32mm	S2596	43,000.	S2597	84,000.	S2598	101,000.

キャニスター採取方式大気中のVOCs分析用 オートサンプラー／濃縮導入装置

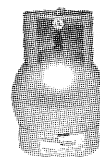
Tekmar **AUTOCan™**

キャニスター採取方式は長期間サンプリングによる揮発性微量有機化合物の多成分同時分析に最適な方法です。

Tekmar AUTOCan™ はキャニスターやバッグに採取した、環境や室内大気を濃縮しGCやGC/MSに導入します。



キャニスター



キャニスター(6.0Lサイズ)

SUMMA® キャニスターは内面を電解研磨し、さらにクロム・ニッケル酸化物皮膜を形成させた特殊な不活性化処理を行っています。この内面処理により、VOCs成分の吸着や分解を抑えることができ、大気サンプルの長期間の保存が可能です。

パッシブキャニスター サンプラー

GL PCS 360

EPAプロトコールに準拠したキャニスター専用のサンプラーで、ラインフィルター、フローコントローラ、圧力計より構成され、電源やポンプは必要ありません。



GL Sciences

ジエールサイエンス株式会社

本社 〒163-11 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F

営業部代表 電話 03(5323)6611 FAX 03(5323)6622

大阪支店 ☎ 06(357)5060
東北営業所 ☎ 0245(33)2244
筑波営業所 ☎ 0298(24)3281
千葉営業所 ☎ 043(248)2441

北関東営業所 ☎ 048(667)1611
武蔵営業所 ☎ 0429(34)2121
横浜営業所 ☎ 045(475)1144
静岡営業所 ☎ 054(288)5252

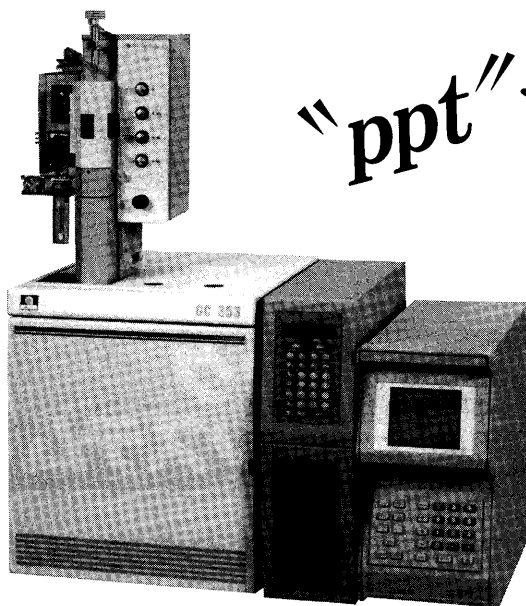
名古屋営業所 ☎ 052(931)1761
京都営業所 ☎ 075(256)0111
広島営業所 ☎ 082(233)1101
九州営業所 ☎ 092(291)5200

 CHROMPACK

揮発成分 濃縮導入装置

PTI / TCT CP4010

“ppt”への挑戦!



ガスクロマトグラフGC353に
搭載のCP4010

CP4010
コントローラー

2つの機能

★PTI

(パージ&トラップ インジェクター)

液体や固体試料に含まれる揮発成分をパージ
フラスコからオンラインで濃縮してキャピラ
リーカラムへ導入します。

★TCT (サーマル ディソープション コー ルドトラップ インジェクター)

捕集剤に捕集した試料を加熱脱着後、クライ
オフォーカスしてキャピラリーカラムに導入
します。

特 長

1. PTIとTCTの機能を1台にまとめました。
2. コントローラーの液晶画面とキーボードが
大きくなり、操作が簡単です。
3. サンプルチューブやパージフラスコを容易に
交換できます。
4. 不活性なサンプルライン。

CP4010はPTI機能とTCT機能を備えた、最新鋭の
濃縮導入装置です。建材、有機材料中や室内大気中の微量
揮発成分を濃縮してガスクロマトグラフに導入します。



※詳細はカタログをご請求ください。



日本総代理店

ジールサイエンス株式会社

本 社 〒163-11 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号
新宿スクエアタワー30F
営業部代表 TEL.03(5323)6611

大阪支店 ☎06(357)5060
東北営業所 ☎0245(33)2244
筑波営業所 ☎0298(24)3281
千葉営業所 ☎043(248)2441

北関東営業所 ☎048(667)1611
武蔵営業所 ☎0429(34)2121
横浜営業所 ☎045(475)1144
静岡営業所 ☎054(288)5252

名古屋営業所 ☎052(931)1761
京都営業所 ☎075(256)0111
広島営業所 ☎082(233)1101
九州営業所 ☎092(291)5200

環境大気中の 有害大気汚染物質の 自動モニタリング

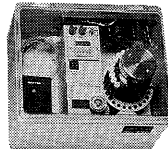
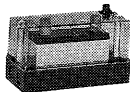
チューブサンプリング サーマルデソープションシステム

ガスクロマトグラフに50検体自動サーマルデソープションをインテグレート、
US EPA TO-14、TO-15のモニタリングに強力なシステムです。

STS 25 連続チューブサンプリングユニット

ATD 400 サーマルデソープションシステム用のサンプラーです。

- 25本の自動チューブ交換により24時間連続して大気捕集できます。
- 有害大気汚染・揮発性有機化合物(VOC)の経時変動調査に最適です。
- バッテリー駆動で設置場所を選びません。
- 捕集したチューブの長期間の安定性は確認済みです。



STS 25 連続チューブサンプリングユニット



ATD 400 サーマルデソープションシステム

※仕様・外観は予告なく変更することがあります。※詳細はお問い合わせ下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、
ISO 9001の認証を受けた工場で開発・製造されています。



株式会社 パーキン エルマー ジャパン

分析機器事業部

横浜 〒220 横浜市西区北幸2-8-4横浜西口K.N.ビル TEL.(045)314-8381(代) FAX.(045)314-5142
大阪 〒564 大阪府吹田市豊津町5-3 TEL.(06)386-6004(代) FAX.(06)386-7009
九州 〒812 福岡市博多区博多駅東1-12-6花村ビル TEL.(092)473-7001(代) FAX.(092)473-8353

ガス
分析

空気中の揮発性有機物の
現場検出と定量

ハンディー・ガスモニタリング

2020

MicroTip

光イオン化検出連続モニター

MicroFID

水素炎イオン化検出連続モニター



- 小型
- 軽量790g

ハンドヘルドGC

SnapShot

高感度光イオン化検出器
キャピラリーガスクロマトグラフ



- 小型
- ppm以下
- 軽量3.85kg
- 連続使用6時間

ポータブルGC

10S Plus

高感度光イオン化検出器
ガスクロマトグラフ
大型LCDにクロマトグラム表示
トータル検出と分離検出



- 現場同定と記録
- ウィンドウズソフトウェア標準装備
PC制御と解析用

パーキンエルマーPhotovacは、ハンディー・ガスモニタリングと
ハンドヘルドGC、ポータブルGCの世界のリーダーです。

※仕様・外観は予告なく変更することがあります。※詳細はお問い合わせ下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、
ISO 9001の認証を受けた工場で開催・製造されています。

ISO
9001

株式会社 パーキン エルマー ジャパン

分析機器事業部

横浜 〒220 横浜市西区北幸2-8-4横浜西口K.N.ビル
TEL.(045)314-8381代 FAX.(045)314-5142

大阪 〒564 大阪府吹田市豊津町5-3
TEL.(06)386-6004代 FAX.(06)386-7009

九州 〒812 福岡市博多区博多駅東1-12-6花村ビル
TEL.(092)473-7001代 FAX.(092)473-8353