- (1974).
- 5) L. Erdey, E. Bodor : *Anal. Chem.*, **24**, 418 (1952).
 - 6) 後藤秀弘, 池田重良 : 日化, **74**, 148 (1953).
 - 7) 三上健治 : 未発表.
 - 8) 木下圭三 : “有機化学”, p. 129 (1965), (広川書店).
 - 9) Z. Holzbecher, L. Divis, M. Kral, L. Sucha, F. Vlácil : “Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis”, p. 29 (1976), (Halsted Press, New York).
 - 10) M. Tsubouchi : *Anal. Chem.*, **42**, 1087 (1970).
 - 11) 日本鉄鋼標準試料分析成績表, 309 (1974).

☆

Volumetric determination of iron by ascorbic acid method. Kenji MIKAMI (Research Laboratory, Dowa Mining Co., Ltd., 277-1, Tobuki-cho, Hachioji-shi, Tokyo)

For prevention of an environmental pollution caused by chemical analysis practice, the determination of iron in ore by the ascorbic acid titration method without using conventional reagent, mercuric chloride, was studied. The potential at the end point of BGL{4,4'-bis-(dimethylamino)-diphenylamine} showed a closer value than any other indicator at the equivalent point obtained from the potentiometric titration of iron with ascorbic acid. Moreover, BGL was stable in the strong

acidic solution and indicated a highly sensitive end point. Good results of iron determination were obtained in the optimum pH range, 1 to 1.5, which was confirmed from iron recovery tests. When the amount of iron contained in the sample solution is more than 0.23 g and the pH value of the solution above 1.5, iron recovery was decreased. It is supposed that ferric ion partially changed to a complex of hydroxy-acetate mixture ligands. Analytical results by the ascorbic acid method are affected by Sb, V, Sn, Ti and Tl, but not by air. As the analytical results agreed closely with those obtained for iron standard samples, this new method can be applied to the routine analytical procedure effectively. Ascorbic acid standard solution was more stabilized by adding a small amount of EDTA, because the Cu ion in pure water forms an EDTA complex to lose its catalytic action to the oxidation rate of ascorbic acid.

(Received July 9, 1977)

Keywords

Ascorbic acid
Indicator BGL
Iron
Ore
Titrimetry

大気中低分子量塩素化炭化水素の定量法

立川 涼, 岡本 拓, 脇本 忠明*

(1977 年 9 月 13 日受理)

大気中に存在する低分子量塩素化炭化水素 (LMCH) の定量法を検討した。吸着剤としてガスクロマトグラフィー用ポーラスポリマービーズ Sepabead GHP-1 の 2.5 g をガラス管に充てんし, 吸引ポンプに直結して 1 l/min の流速で吸引し大気中の LMCH を捕集する。採気の終わった捕集管は窒素ガスを通過させながら 150°C に加熱して LMCH を脱離させ氷冷した 5 ml *n*-ヘキサンにトラップする。定量はエレクトロンキャパシテクター (ECD) 付きのガスクロマトグラフあるいはマルチイオンディテクター (MID) 付きのガスクロマトグラフ質量分析計によって行う。

通気量 40 l/40 min で四塩化炭素, トリクロロエチレン, クロロホルム, テトラクロロエチレン, 1,2-ジクロロエタンは (80~100)% の捕集率を示した。又雨天時の採気も捕集率に変化はない。MID を用いたときの検出限界は LMCH 各化合物とも 0.1 µg/m³ である。

本法は捕集率がよく, 捕集操作が簡便であり, 又試料を *n*-ヘキサン溶液 とすることにより 保存が可能で, 繰り返し各種の化合物の分析に使用することもできる。

* 愛媛大学農学部環境保全学科 : 愛媛県松山市樽味 3-5-7

1 緒 言

最近四塩化炭素, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンなど, 炭素数が (1~2) 個の低分子量塩素化炭化水素 (LMCH) による環境汚染についての関心が高まっている。それはこれらの化合物の中に成層圏のオゾン層を破壊するもの¹⁾²⁾ や発がんの危険があるものが含まれており³⁾, 又生産量が他の有機塩素化合物に比べ著しく大きく, 洗浄剤などの開放系用途がかなりの部分を占めるためである。

これまで大気中の LMCH の分析法としてはエレクトロンキャプチャディテクター (ECD) を検出器として備えたガスクロマトグラフ (GC) を用い, (1) 化合物を固相吸着剤に吸着捕集し, それを GC のキャリアーガス流路に置き加熱脱離させて注入する^{4)~6)}, (2) 液体酸素などでガラスビーズ上に化合物を低温凝縮させて捕集し, 温度を上げて GC に注入する⁷⁾, (3) 大気数 ml を採り直接 GC に注入する手法⁸⁾⁹⁾ などが報告されている。(1) の採気法は吸着した化合物を全量 GC に注入するのであらかじめほぼ濃度分かっている試料には便利であるが一般の環境サンプルには不向きである。(2) の方法は信頼性がよいが空気中の水が捕集されるのを防ぐための脱水器が必要となり装置が大がかりになり持ち運びが不便である。(3) の方法は極めて簡便であるが感度が悪く, 保存中のサンプルの安定性について問題がある。

そこで著者らは野外調査用として持ち回るのに便利であり, かつ捕集率の高い吸着法を検討したところガスクロマトグラフ用充てん剤 Sepabead GHP-1 を吸着剤として用いたものが良好な結果を得たのでその概要を報告する。

2 装置及び試薬

吸引ポンプ: 日本治産産業製ジャイアントポンプ, 吸引量は 1 l/min

GC: 島津製作所製 GC3AE 型, ECD 付き

ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS): 島津製作所製 LKB-9000 型でマルチイオンディテクター (MID) を備えたもの。

熱脱離装置: 内径 20 mm, 長さ 80 mm の炉を持ち温度制御回路を備え 250°C まで任意に温度設定できるもの。

Sepabead GHP-1: 三菱化成工業(株)製のポーラスポリマービーズ。ガスクロマトグラフ用の充てん剤として開発されたもので Chromosorb 102 などと同様, スチレン-ジビニルベンゼン共重合体である。(60~80) メッシュ, 球形で最高使用温度 250°C, 表面積 650 m²/g, 細孔容量 0.77 ml/g の特性を有している¹⁰⁾。

捕集管用ガラス管: 直径 13 mm, 長さ 150 mm で小型試験管を引き伸ばしたもの。

パラフィルム: American Can Company 製

流量計: 草野科学機器製作所製

n-ヘキサン: 試薬 1 級, 18 l かん入りをそのまま使用する。定量目的の LMCH が混入していることがあり, これは蒸留などの簡単な操作では除去が困難なためあらかじめ空試験を行い汚染の少ないものを選び出して用いる。

窒素ガス: ガスクロマトグラフィーの移動相に用いるもので LMCH の混入していないもの。

標品: 四塩化炭素 (CCl₄), クロロホルム (CHCl₃), トリクロロエチレン (CHCl=CCl₂), テトラクロロエチレン (CCl₂=CCl₂), 1,2-ジクロルエタン (CH₂Cl-CH₂Cl), いずれも和光純薬製特級試薬をそのまま使用した。

3 実験操作

3.1 吸着剤の調製

捕集管に Sepabead GHP-1 とガラスウールを Fig. 1 のようにに充てんする。最初に使用するときには窒素ガスを流しながら徐々に温度を上げて行き未重合物などを完全に追い出す。最終的には 250°C で 30 分以上コンディショニングする必要がある。脱気の終わった捕集管はパラフィルムで両端を 3 重にとめ, 完全に密閉してサンプリングに備える。又, 捕集管はアルミフォイルで覆い日光による LMCH の分解を避ける。

Fig. 1 Collection tube for LMCH

(a) Parafilm; (b) Aluminum foil; (c) Glass wool; (d) Sepabead GHP-1 (2.5 g)

3.2 採気方法

サンプリング地点において, 捕集管末端を小型吸引ポンプに直結し一定時間吸引する。捕集管の設置は吸入口を下向きにし, 大気中のほこりや雨水が入るのを防ぐ。又, 直射日光が当たり捕集管の温度が上昇すると, 吸着した化合物が捕集管末端から再び脱離するまでの最大吸引空気量 (ブレイクスルー容量) が減少し回収率が悪くなることがあるので注意する。通気量は毎分約 1 l の流量で (30~40) l 程度とし, サンプリング前後に流量を測定しておく。捕集後は再びパラフィルムで完全に密閉して実験室に持ち帰る。

Fig. 2 Apparatus for heat desorption for LMCH

- (a) Precolumn for air cleaning; (b) Sample tube;
(c) Heater; (d) Temp. sensor; (e) Thermocouple;
(f) Rubber tube; (g) Ice; (h) *n*-Hexane

3.3 脱離と定量

持ち帰ったサンプリグ管は Fig. 2 に示すように窒素ガスを通じながら加熱して LMCH を脱離させこれを氷冷した *n*-ヘキサン 5 ml に通気してトラップする。このときの窒素ガス流量は 170 ml/min, 脱離温度は 150 °C である。この *n*-ヘキサン溶液 (1~10) μ l を直接 GC-ECD あるいは GC-MS-MID に導入し各成分のピーク高さから絶対検量線法により定量する。そのときの GC 条件, GC-MS 条件をそれぞれ Table 1, 2 に示す。脱

Table 1 Operational conditions of GC analysis for LMCH

GC condition	
Equipment :	Shimadzu GC-3AE
Column :	25% PEG 6000 on Shimalite +10% DC-200 on Chromosorb AW HMDS
Column temperature :	100°C
Carrier gas :	N ₂ 30 ml/min (1 kg/cm ²)
Detector :	³ H (ECD)
Chart speed :	10 mm/min

Table 2 Operational conditions of GC-MS-MID

GC-MS condition		
Equipment :	Shimadzu LKB 9000	
Column :	25% PEG-6000 on Shimalite (60~80)mesh I. D. 3 mm×2 m glass column	
Temperature :	Column 100°C Injection 150°C Separator 280°C	
Carrier gas :	He 10 ml/min	
Acceleration voltage :	3.5 kV	
Trap current :	60 μ A	
Ionization energy :	35 eV	
Ion source temp. :	290°C	
Mass setting :	Key fragment	(<i>m/e</i>)
Carbon tetrachloride	CCl ₃ ⁺	117
Trichloroethylene	[CHCl=CCl ₂] ⁺	130
Chloroform	CHCl ₂ ⁺	83
Tetrachloroethylene	[CCl ₂ =CCl ₂] ⁺	164
1,2-Dichloroethane	CH ₂ ClCH ⁺	62
1,1,1-Trichloroethane	CCl ₂ CH ₃ ⁺	97

離の終わった捕集管はパラフィルムで密閉することによって次のサンプリグにそのまま使用できる。

3.4 標準溶液の調製

それぞれの LMCH を *n*-ヘキサンに溶解し、順次希釈して標準溶液とした。 *n*-ヘキサン溶液とした標準溶液は希薄溶液であっても安定で長期間にわたって使用できる。ただし、実験室大気中の LMCH 濃度は一般に環境大気中のそれより (10~1000) 倍も高い場合があるので保存期間中の汚染に注意する必要がある。標準溶液のガスクロマトグラムの例を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 A gas chromatogram of LMCH

- (1) Air; (2) *n*-Hexane; (3) Carbon tetrachloride;
(4) Trichloroethylene; (5) Chloroform; (6) Tetrachloroethylene

4 結果及び考察

4.1 加熱時間の検討

捕集管から LMCH を脱離するのに要する時間を決定するためにあらかじめ既知量の LMCH を捕集管端のガラスウールに数 μ l の *n*-ヘキサン溶液として添加させておき Fig. 2 のように加熱脱離させながら時間と回収率の関係を調べた。このときの加熱温度は 150 °C, 窒素流量は 170 ml/min であった。その結果は Fig. 4 に示すように 15 分で脱離が完了する。又、別に氷冷捕集時の損失を検討するために、LMCH の *n*-ヘキサン溶液に窒素ガスを通気したところ 15 分間での損失は 5% 以内であった。これらの結果から脱離時間を 15 分に決定した。

4.2 ブレイクスルー容量と添加回収率

Sepapad GHP-1 を 2.5 g 充填した捕集管 3 本を連結し、LMCH を 2 番目の管の吸入口のガラスウールに *n*-ヘキサン溶液として (1~5) μ l 添加し通気量 1 l/min で吸引する。添加した化合物が 3 番目の管に移動してくるまでの通過空気量を測定した。このときの気温は 27 °C であった。結果を Table 3 に示す。このことからブレイクスルー容量は最低 80 l, すなわち 1 l/min で

Table 3 Breakthrough volumes and recoveries of LMCH

LMCH	Structure	Added (ng)	Breakthrough vol. (l)	Recovery (%) min-av.-max [<i>n</i> -4]
Carbon tetrachloride	CCl_4	16	110	97-98-98
Trichloroethylene	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	730	>150	89-91-94
Chloroform	CHCl_3	740	30	75-84-92
Tetrachloroethylene	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	160	>150	84-94-101
1,2-Dichloroethane	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	100	>150	82-86-92

Fig. 4 Time course of desorption efficiency for LMCH

(a) Chloroform; (b) Carbon tetrachloride; (c) Trichloroethylene and 1,2-dichloroethane; (d) Tetrachloroethylene; Temperature: 150°C; N_2 flow: 170 ml/min

吸引すると最高 80 分まで吸引でできることが分かる。

次に通気量 1 l/min, 吸引時間 40 分のときの添加回収試験を行った。操作法は上記と同様 2 番目の管に LMCH を添加して吸引した後、2 番目の管を脱離させて回収率を求めた。Table 3 から分かるようにいずれの化合物もほぼ満足できる回収率を示した。採気量 40 l の場合の GC-ECD と GC-MS-MID を用いたときの検出限界を Table 4 に示した。

Table 4 Detection limits of LMCH

LMCH	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	GC-ECD	GC-MS-MID
CCl_4	0.05	0.1
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	0.5	0.1
CHCl_3	0.5	0.1
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	0.2	0.1
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	10.0	0.1

(S/N: 5)

4.3 捕集管の保存

脱離した捕集管はパラフィルムで完全に密閉している限り 3 か月間保存しても汚染は認められなかった。パラフィルム、ゴムせん、ゴム管、グラスウールなどからは LMCH は検出されなかった。捕集管に吸着された LMCH は完全に密閉して冷暗所に保存すれば 1 か月間は減少しないことを確認している。

4.4 MID の安定性

MID を使用するマスフラグメントグラフィーによる定量は LMCH のように m/e 100 前後で、電磁石に大電流を流さない状態では安定で 1 時間連続使用したときの感度変化は $\pm 5\%$ 以内であり、ほぼ満足できる精度で高感度分析ができる。

4.5 大気中 LMCH の測定例

大気中 LMCH の測定例を Table 5 に示す。都市や工場付近であれば十分な感度であるが発生源から遠く離れた外洋では一部の化合物について若干感度が不足することもある。この場合感度を上げるには吸着剤の量を多くして大気の通気量を大きくすればよい。しかしその際捕集管中の空気流速が低下し、捕集管のポンプ側が減圧状態となり捕集効率が落ちるため捕集管の直径も同時に大きくする必要がある。

5 結 論

大気中の低分子量塩素化炭化水素の分析法としてガスクロマトグラフ用の高分子樹脂吸着剤、Sepabead GHP-1 を吸着剤とした捕集法と、それを加熱脱離して n -ヘキサン溶液とする手法を提案した。

この吸着剤 2.5 g を用いると 40 l の大気を通気して

Table 5 LMCH in the ambient air samples ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Station	Date	CCl_4	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	CHCl_3	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
Matsuyama	Sep., 1975	0.6	1.2	2.3	0.9	—
Japan sea	July, 1976	1.2	<0.1	1.8	0.2	—
Osaka bay	June, 1977	3.7	6.5	8.3	7.5	11.3

も定量的に LMCH が捕集できる。雨天時でも晴天時と同様により捕集率を得ている。

又、捕集した LMCH を *n*-ヘキサン溶液とすることにより試料を長時間安定に保つことができ、その一部を GC-ECD あるいは GC-MS-MID に注入することにより同一試料から数種の化合物について繰り返し定量することが可能で環境サンプルの分析に好都合である。

GC-MS-MID の使用により 1,2-ジクロロエタンやジクロロメタンのような ECD での感度が悪い化合物についても高感度に定量可能で、保持時間だけでなく目的物質に特有の *m/e* をも情報として得られるので同定の精度が向上する。

文 献

- 1) R. J. Cicerone, R. S. Stolaski, S. Walters : *Science*, **185**, 1165 (1974).
- 2) S. C. Wofsy, M. B. McElroy, N. D. Sze : *ibid.*, **187**, 535 (1975).
- 3) J. L. Creech, Jr., M. N. Johnson : *J. Occup. Med.*, **16**, 150 (1974).
- 4) J. W. Russell : *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1175 (1975).
- 5) J. S. Parsons, S. Mitzner : *ibid.*, **9**, 1053 (1975).
- 6) E. D. Pellizzari, J. E. Bunch, E. Berkley, J. McRae : *Anal. Chem.*, **48**, 803 (1976).
- 7) 全国公害研究所協議会：有機塩素化合物による大気汚染の調査報告書（昭和 48 年度環境庁委託調査），（1974）。
- 8) T. Ohta, M. Morita, I. Mizoguchi : *Atmospheric Environment*, **10**, 557 (1976).
- 9) J. E. Lovelock : *Nature*, **256**, 193 (1975).
- 10) Shimadzu クロマトグラフ充てん剤ニュース, **5**, (1974).

☆

Determination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in air. Ryo TATSUKAWA, Taku

OKAMOTO and Tadaaki WAKIMOTO (Department of Environmental Protection, College of Agriculture, Ehime University, 3-5-7, Tarumi, Matsuyama-shi, Ehime)

In recent years, the release of low molecular weight chlorinated hydrocarbons (LMCH, such as carbon tetrachloride, chloroform, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, tetrachloroethylene) into the atmosphere has attracted attentions because some of them are potential carcinogens and give potential damage to the stratospheric ozone layer. We have developed an analytical method for LMCH in air by porous polymer resin beads, Sepabead GHP-1 (Mitsubishi Chemical Industries, LTD.), adsorption method. Air was sampled through a glass tube packed with Sepabead GHP-1 (2.5 g, 13 mm diameter $\times$ 65 mm) at a flow rate of 1 l/min for 40 min. Putting the collection tube on a desorption box, LMCH on resin were desorbed by heating in nitrogen flow (150 °C, 170 ml/min) and trapped in 5 ml *n*-hexane cooled by ice. Sufficient recoveries were obtained at desorption time of 15 min. Then LMCH were determined by the direct injection of *n*-hexane solution to gas chromatograph with an electron capture detector (GC-ECD) or gas chromatograph-mass spectrometer with a multiple ion detector (GC-MS-MID). Recoveries of carbon tetrachloride, trichloroethylene, chloroform, tetrachloroethylene, 1,2-dichloroethane were 98, 91, 84, 94, 86%, respectively. Minimum detectable concentrations of all the LMCH were 0.1 ng/l using GC-MS-MID and (0.05~10) ng/l using GC-ECD when 40 l of air was sampled. In comparison with other methods such as cryogenic method, this porous polymer beads adsorption method is simple, inexpensive and easy to handle.

(Received Sept. 13, 1977)

Keywords

Air sampling technique
Chlorinated hydrocarbons
Gas chromatography (ECD)
Mass fragmentography
Porous polymer resin beads