キャニスターに採取された環境大気中化学物質の 保存安定性の検討

長谷川敦子

神奈川県環境科学センター (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39)

[平成12年12月26日受理]

Examination of Storage Stability of Chemical Substances in Atmosphere Sampling in the Canister

Atsuko HASEGAWA

Kanagawa Environmental Research Center
(1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014)

[Received December 26, 2000]

Summary

In this study, the storage capability of canister for air sampling was evaluated. Sixty-four volatile organic compounds (VOCs) were spiked into ambient air sample to be 0.4~2 ppbv in canister in order to examine storage stability, and 43 VOCs found from ambient air sample, minimum concentration was 0.002 ppbv, were examined storage stability in the canister. After about a month's storage, 28 of them were successfully recovered. Very volatile organic compounds such as chlorofluorocarbons were also stable over a month. Some polar compounds such as acrylonitrile and 1,3-butadiene were not so stable as non-polar VOCs. Acrylonitrile of ppbv level in concentration were stable or decreased gradually during the storage, and that of quite lower level in concentration was increased under the same condition. Persistence of aldehydes and its increase in both Silico- and SUMMA- canisters, even cleaned, were observed during storage. Similar phenomenon, though its magnitude was very low, was observed about acrylonitrile. These can be explained as residual polar compounds or their decomposition products which still remained in the cleaned canister, gradually shifted from innersurface of the canister to the gas phase. 1,3-Butadiene was also decreased under the same storage condition. The Japan Environment Agency has authorized the same canister method as evaluated on this study, and throughout Japan, acrylonitrile and 1,3-butadiene have been measured with 7 other prior hazardous compounds that were stable over a month in the canister. If the storage is over a long period, air concentrations of acrylonitrile may be overestimated and that of 1,3-butadiene may be underestimated.

Key words: canister, GC/MS, atmosphere, acrylonitrile

1. はじめに

1996年5月に大気汚染防止法の一部改正が行われた。有害大気汚染物質のプライオリティリストに234種の化学物質が載せられている。そのなかでも優先取組物質として環境基準の定められたベンゼンなど22物質があげられている。キャニスターを用いた大気中の揮発性有機化合物（VOCs）の測定は優先取組物質中9物質の測定法として「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾に採用されており、環境モニタリングが1997年に始まったのを機にキャニスター-GC/MSは急速に普及した。キャニスター-GC/MSと従来の吸着剤捕集による環境大気中化学物質の測定結果を比較しての性能評価²⁻⁴⁾、加圧採取法と減圧採取法の比較⁵⁾など、キャニスター-GC/MSで精度よい測定を行うための様々な検討がなされている⁶⁻⁸⁾。

キャニスターは真空にしたステンレス容器に試料大気を吸引するシンプルな採取法であり、吸着剤による捕集のように対象物質が破過する問題や、吸着剤からの脱着過程で対象物質が変質する可能性が少ないため多成分の一斉分析に適している。また減圧採取法では電源など動力が不要である。装置や機材が高価であることや、キャニスターの洗浄、減圧といった試料採取準備にかかる操作が煩雑であること、一度に分析できる試料大気量が一般に数100mlであることから比較的定量限界が高いといった短所もあるが、キャニスターは吸着捕集が困難なごく低沸点の物質に対して極めて有効な試料採取法である。

キャニスターで環境大気中化学物質の測定を行うには、キャニスター内での化学物質の挙動を把握することが重要である。キャニスター内での各種化学物質の安定性などを検討した例は多いが、そのほとんどは環境大気中よりもはるかに高い濃度の標準ガスを用いた検討や比較的短期間の保存安定性で^{6,9-13)}、実際に採取したごく低濃度の環境大気中化学物質の長期にわたる挙動を検討した例はみあたらない。しかし平成12年8月24日に環境庁大気規制課から発表された「平成11年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について」によると、全国の300を超える地点で3000~4000検体を測定した結果、VOCsの平均濃度はベンゼン： $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.78ppbv)、トリクロロエチレン： $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.33ppbv)、テトラクロロエチレン： $0.77\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.11ppbv)、アクリロニトリル： $0.17\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08ppbv)、塩化ビニルモノマー： $0.17\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppbv)、クロロホルム： $0.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppbv)、1,2-ジクロロエタン： $0.16\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04ppbv)、ジクロロメタン： $2.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.79ppbv)、1,3-ブタジエン： $0.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.14ppbv)で1ppbvを超えた物質は一つもなく、1ppbv以下の低濃度試料の挙動を把握する必要がある。また現在実施されている環境モニタリング調査では、効率的な分析のため

に試料の保存期間が長くなることも多いと思われる。

著者はキャニスター-GC/MSによる環境モニタリングに携わるあいだに、高濃度の標準ガスでは良好だった試料の保存安定性が、低濃度の実試料では安定でなかったり、同じ条件で保存安定性を試験しても試料採取日によって違う結果が得られたり、キャニスター内で特定の物質の濃度が上昇する例¹⁴⁾を経験して、高濃度の標準ガスで検討しただけでは環境大気中化学物質の測定法として問題が残ることがわかった。環境の実試料や実試料に添加した標準試料でキャニスター内の化学物質濃度の変動を追跡してきた結果、より精度の高い分析のために必要な知見が得られたので報告する。

2. 実験

2. 1 試料採取場所及び時期

試料採取場所は神奈川県平塚市（神奈川県環境科学センター）、試料採取時期は1997年12月から2000年11月である。

2. 2 キャニスター

キャニスター内表面を溶融シリカ処理した Silico 缶（Restek 社製）、ニッケルクロム酸化被膜処理した SUMMA 缶（SIS 社製、SIBATA 社製）の3社2種類のキャニスターを用いた。容量はいずれも6ℓである。試料採取に用いるキャニスターは洗浄して真空にした後、超純水100μℓを添加して採取まで保存した。キャニスターのような金属容器の内表面に水の膜を形成させることによって低濃度四塩化炭素の保存性が高まるという報告¹⁵⁾があり、キャニスター導入当初メーカーの使用マニュアルにも指示されていたので超純水添加を行っていた。その後キャニスター内面処理技術の向上により低湿度での保存安定性が向上したとの報告¹⁶⁾があり、著者の実験でも極性物質のブランクが上昇しやすくなることが確認されたので、2000年4月からは超純水の添加は行わなかった。

2. 3 標準ガス

標準ガスは高千穂化学工業製 TO-14（44種混合、各1ppm/窒素バランス）、高千穂化学工業製水素化フロン7種混合（各1ppm/窒素バランス）、住友精化製 VOCs51種混合（HAPs-J44+水素化フロン7種、各1ppm/窒素バランス）、住友精化製酸化エチレン（10ppm/窒素バランス）、内部標準ガスは大陽東洋酸素製トルエン d8（1ppm/窒素バランス）を用いた。また市販の標準ガスに含まれない物質は、今村の方法¹⁶⁾に従って標準物質の混合カクテルを調製し、真空にしたキャニスターにマイクロシリンジで添加、気化させ、加湿純窒素で加圧希釈することによって標準ガスを調製した。

標準ガスを添加する場合は、注射筒で一定量採取して真空にしたキャニスターに添加した。調査対象物質を Table 1

Table 1 Volatile organic compounds in this study

No.	Compound name(common name)	Formula	M.W.	B.P., °C	Monitor ions(m/z)
1	Acetonitrile	CH ₃ CN	41.1	82	40 41
2	Acrylonitrile	CH ₂ =CHCN	53.1	77	52 53
3	Benzene	C ₆ H ₆	78.1	80	78 77
4	1-Bromo-3-chloropropane	CH ₂ BrCH ₂ CH ₂ Cl	157.4	142	158 156
5	2-Bromopropane	CH ₃ CHBrCH ₃	123.0	59.0	122 124
6	1,3-Butadiene	CH ₂ =CHCH=CH ₂	54.1	-5.0	54 53
7	iso-Butyl acetate	CH ₃ COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	116.2	118	73 56
8	n-Butyl acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₁₀	116.2	126.3	73 56
9	Chlorobenzene	ClC ₆ H ₅	112.6	132.0	112 77
10	1-Chlorobutane	CH ₂ ClC ₃ H ₇	92.6	78.5	56 41
11	1-Chloro-1,1-difluoroethane(HCFC-142b)	CH ₃ CClF ₂	100.5	-9.8	65
12	Chlorodifluoromethane(HCFC-22)	CHClF ₂	86.5	-40.8	51 67
13	Chloroethene(Vinylchloride)	CH ₂ =CHCl	62.5	-13.9	62 64
14	Dichloromethane	CH ₂ Cl ₂	84.9	39.8	84 86
15	3-Chloro-1-propene	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	76.5	45	41 76
16	1,2-Dibromoethane	CH ₂ BrCH ₂ Br	187.9	131.3	107 109
17	1,2-Dichlorobenzene(o-Dichlorobenzene)	Cl ₂ C ₆ H ₄	147.0	179.2	146 148
18	1,3-Dichlorobenzene(m-Dichlorobenzene)	Cl ₂ C ₆ H ₄	147.0	172	146 148
19	1,4-Dichlorobenzene(p-Dichlorobenzene)	Cl ₂ C ₆ H ₄	147.0	174	146 148
20	3,4-Dichloro-1-butene	CH ₂ =CHCHClCH ₂ Cl	125.0	123	75 89
21	Dichlorodifluoromethane(CFC12)	CCl ₂ F ₂	120.9	-29.8	85 87
22	1,1-Dichloroethane	CH ₃ CHCl ₂	99.0	57.3	63 65
23	1,2-Dichloroethane	CH ₂ ClCH ₂ Cl	99.0	83	62 64
24	1,1-Dichloroethylene	CH ₂ =CCl ₂	96.9	32	61 96
25	1,2-Dichloroethylene	CHCl=CHCl	96.9	47.7, 60.6	96 98
26	1,1-Dichloro-1-fluoroethane(HCFC-141b)	CH ₃ CCl ₂ F	116.9	32.0	81 61
27	1,1-Dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane(HCFC-225ca)	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	202.9	51.1	83 85
28	1,3-Dichloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropane(HCFC-225cb)	CClF ₂ CF ₂ CHClF	202.9	56.1	167 100
29	1,2-Dichloropropane	CH ₂ ClCHClCH ₃	113.0	97	63 62
30	cis-1,3-Dichloropropene	CHCl=CHCH=CHCl	111.0	112	75 77
31	trans-1,3-Dichloropropene	CHCl=CHCH=CHCl	111.0	104	75 77
32	1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane(CFC114)	CClF ₂ =CClF ₂	170.9	3.6	50 52
33	1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane(HCFC-123)	CHCl ₂ CF ₃	152.9	27.9	85 133
34	1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	101	88 58
35	Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.1	76.8	70 43
36	Ethyl benzene	C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	106.2	136.2	91 106
37	Ethyl bromide(Bromoethane)	C ₂ H ₅ Br	109.0	38.2	108 110
38	Ethyl chloride(Chloroethane)	CH ₃ CH ₂ Cl	64.5	12	64 66
39	Ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	44.1	10.4	44 29
40	1,4-Ethyltoluene	CH ₃ C ₂ H ₅ C ₆ H ₄	120.2	160	105 120
41	Hexachloro-1,3-butadiene	CCl ₂ =CClCCl=CCl ₂	260.8	-	225 227
42	Methyl bromide(Bromomethane)	CH ₃ Br	94.9	3.6	94 96
43	Methyl-t-butylether(MTBE)	(CH ₃) ₃ COCH ₃	88.1	55.2	73 57
44	Methyl chloride(Chloromethane)	CH ₃ Cl	50.5	-23.7	50 52
45	alpha-Methylstyrene	CH ₃ CCH ₂ C ₆ H ₅	120.1	161	118 117
46	trans-beta-Methylstyrene	CH ₃ CHCHC ₆ H ₅	120.1	174	117 118
47	Styrene	CH=CH ₂ C ₆ H ₅	104.2	145.8	104 103
48	1,1,2,2-tetrachloroethane	CHCl ₂ CHCl ₂	167.8	146.5	83 85
49	Tetrachloroethylene	CCl ₂ =CCl ₂	165.8	121.2	166 164
50	1,2,4-Trichlorobenzene	Cl ₃ C ₆ H ₃	181.4	213	180 182
51	1,1,1,2-tetrafluoroethane(HFC-134a)	CH ₂ FCF ₃	102.0	-26.3	83 69
52	Tetrachloromethane(Carbon tetrachloride)	CCl ₄	153.8	76.5	117 119
53	1,1,1-Trichloroethane	CH ₃ CCl ₃	133.4	74.1	97 99
54	1,1,2-Trichloroethane	CH ₂ ClCHCl ₂	133.4	114	97 99 85
55	Trichloroethylene	CHCl=CCl ₂	131.4	88	130 132
56	Trichlorofluoromethane(CFC11)	CCl ₃ F	137.4	23.7	101 103
57	Trichloromethane(Chloroform)	CHCl ₃	119.4	61.7	83 85
58	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane(CFC113)	CClF ₂ =CCl ₂ F	187.4	47.5	151 153
59	1,2,4-Trimethylbenzene	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄	120.2	169.3	105 120
60	1,3,5-Trimethylbenzene	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄	120.2	164.7	105 120
61	Toluene	CH ₃ C ₆ H ₅	92.1	110.8	91 92
62	Vinyl acetate	CH ₃ COOCH=CH ₂	86.1	73	86 43
63	1,2-xylene(o-Xylene)	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	106.2	142	91 106
64	1,3-+1,4-xylene(m-p-Xylene)	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	106.2	139, 138.4	91 106
inst	Toluene d8	CD ₃ C ₆ D ₅	100.2	-	98 100

に示す。

2. 4 器具及び装置

減圧採取用のマスフローコントローラー（MFC）は HEMMI 製 PF5201A3155 を使用した。キャニスターの洗浄は Enteck 社製 Model3000 洗浄装置を用い、100℃ 程度に加熱しながら減圧及び加湿純窒素による加圧を 8 回繰り返した。キャニスターに採取した試料は加湿純窒素で加圧希釈後、自動大気試料濃縮装置 Enteck 社製 Model7000 で濃縮し、Hewlett-Packard 社製 GC/MS HP5973 に導入して定量した。

2. 5 測定条件

Table 2 に濃縮条件、Table 3 に GC/MS 条件を示す。SCAN 法または SIM 法で分析し、トルエン *d*8 を内部標準とした相対検量線法で定量した。

2. 6 添加回収実験及び保存安定性試験

標準ガスを添加したキャニスターと無添加のキャニスターに MFC を取り付け、3 mL/min の流量で 24 時間環境大気の採取を行った。採取した試料は加湿純窒素で約 10psig まで加圧希釈し、それぞれ分析してその定量値の差から添加回収率を求めた。分析した試料はそのまま実験室内で保存し、4 日後から 88 日後に再度分析した。再分析時には、標準ガスを分析して検量線を引き直し、定量した値を保存前の定量値と比較した。

2. 7 環境試料の保存安定性試験

試料採取用に調製したキャニスターに MFC を取り付け、3 mL/min の流量で 24 時間環境大気の採取を行った。採取した試料は加湿純窒素で約 10psig まで加圧希釈し、それぞれ分析した。分析した試料はそのまま実験室内で保存し、最長 30 日後に再度分析した。

3. 結果及び考察

3. 1 添加回収実験結果

64 物質の添加回収実験の結果と検出限界値（LOD）を Table 4 に示す。0.01ppbv または 0.05ppbv の標準試料を 5 回繰り返し測定し、得られた定量値の相対標準偏差の 3 倍値を LOD とした。Table 4 に示した 4 回の実験結果では、試料採取後 5 日以内に分析した場合の回収率は、64 物質中 59 物質が 4 回とも 80～120% の範囲内にはいり、概ね良好な結果が得られた。SIS-SUMMA 缶からは最大で 2 ppbv の 1,4-ジオキサンが検出された。洗浄を繰り返すと徐々に低下した。製造工程で 1,4-ジオキサンと何らかの接触があり、容器内に吸着して残留していたものと思われる。Table 4 中の 1,4-ジオキサン回収率が 300% を超えているのはこのためである。

3. 2 試料の保存安定性

添加回収実験に用いた試料の保存安定性を検討した結果を Table 4 に示す。1997 年 12 月に採取した試料では、トリクロロベンゼン、スチレン、1,3-ブタジエンなど二重結合を持つ物質、置換基を持つ芳香族炭化水素の中

Table 2 Conditions of Entech 7000 Air Preconcentrator

Module 1 (glass beads)		Module 2 (Tenax TA)	
Trap temp.	-155℃	Trap temp.	-15℃
IS volume	100mL	Desorb temp.	180℃
Sample volume	400mL	Module 3 (Silico steel)	
Desorb temp.	20℃	Trap temp.	-160℃
Desorb flow	10mL/min	Desorb temp.	70～80℃

Table 3 Operating conditions for GC/MS

GC (HP6890)	
Column 1	HP-1 60m×0.25mm i.d.×0.25μm film thickness
Column temp.	40 (4min)→10℃/min→250℃ (5min)
Column 2	DB-624 60m×0.25mm i.d.×1.8μm film thickness
Column temp.	40 (4min)→10℃/min→250℃ (5min)
Column 3	HP-VOC 60m×0.32mm i.d.×1.8μm film thickness
Column temp.	40 (4min)→10℃/min→250℃ (5min)
Carrier gas	He (1mL/min, constant flow mode)
Interface temp.	250℃
MS (HP5973)	
Ion source temp.	230℃
Mode	SIM, SCAN

心に、保存期間が長くなるに従って回収率は減少する傾向を示したが、2000年2月に採取した試料では、それらの物質の保存安定性は良好だった。2つの実験は、標準物質の添加濃度が違う他はすべて同じ条件で実施された。それぞれの試料採取日について、採取地点近傍の大気汚染常時監視測定局の観測データを検討した結果、窒素酸化物、光化学オキシダント、SPMなどの汚染物質濃度も、気温、湿度などの気象条件も、特徴が見られるものは見つからなかった。回収率が低下した物質では、個々のキャニスターの回収率は、保存期間が長くなるに従って差が広がる傾向が見られ、キャニスターの個体差が保存安定性に影響を与えていると思われた。一方、2つの実験には同一のキャニスターが2個使用されており、いずれも1997年の実験では回収率低下が見られたが、2000年の実験では2個ともに保存安定性良好であった。このため、濃度低下が起こる場合と起きない場合があった原因は、キャニスターの個体差とともに、常時監視測定局では測定されていない環境大気中の共存物質の影響である可能性が高いと思われる。キャニスター内の物質の安定性は環境大気中の共存物質によって影響を受け、その程度は試料の組成によって変動するため、試料採取日によって保存安定性に差が現れたと考えられる。

環境大気試料の保存安定性を検討した結果をTable 5に示す。43物質が検出された。アクリロニトリルは、標準物質を添加したキャニスターではほぼ安定であったが、濃度の低い環境試料では保存期間が長くなるに従って増加する傾向があった。酸化エチレンは保存期間が長くなると濃度が上昇する傾向があり、その上昇割合は環境試料の方が高かった。この傾向はSilico 缶、2社のSUMMA 缶に共通して見られた。Table 5のアンダーラインを付した数値は、保存後の数値の変動が20%を超えたものである。1,3-ブタジエンはSilico 缶で減少傾向を示し、アクリロニトリルと酸化エチレンはSilico 缶、SUMMA 缶ともに増加傾向を示した。このようにキャニスターに採取した試料中の化学物質濃度は、保存期間が長くなると変化する可能性があることがわかったので、定量分析はできるだけ速やかに行う必要がある。

Table 5中に太字で表示した28物質はすべての実験で良好な保存安定性を示した物質で、これらは1ヶ月程度保存しても定量分析が可能であることがわかった。

3. 3 ブランク値の変動

Daughtreyらはn-オクタナールの測定結果をもとに、キャニスター内に洗浄しても除去しきれないアルデヒドが残留するため、より優れた洗浄方法が開発されるまではキャニスターによるアルデヒド測定は困難であると報告している³⁾。著者の実験では残留するだけでなく、保存安定性の検討中にアセトアルデヒド、プロピオンアル

デヒドなど、キャニスター内のアルデヒド類濃度が上昇する現象が観察された。最大アセトアルデヒドが約7 ppbv 上昇した。超純水100 μ l を添加し、加湿純窒素で加圧した操作ブランク測定用のキャニスターや新品のキャニスターでも同様の現象が観察された。一方で全くアルデヒド類の濃度上昇が観察されないキャニスターもあった。アルデヒド類の標準ガスを調製したキャニスターは、洗浄後濃度上昇を起こさなかった。これはキャニスター内の気相に存在したアルデヒド類は通常の洗浄で除去可能であることを示している。このため、濃度上昇の原因は採取した試料の影響や実験室からの汚染ではなく、個々のキャニスター自体にあると考えた¹⁰⁾。濃度上昇の程度が大きかったキャニスターを通常の手順で洗浄し、純水添加は行わず加湿純窒素を約10psig まで充填して分析した。分析後キャニスターのバルブを閉め、濃縮装置に接続したまま実験室内で保存し、42日後に再度分析した。GC/MSのクロマトグラムをFig. 1に示す。上が洗浄直後、下が42日後である。トータルイオンクロマトグラム (TIC) で見ると、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類や内壁の溶融シリカ処理由来と考えられるシリコン化合物のピークが増大しているのがわかった。またTICでは判別できないが、個々のイオンクロマトグラムを見ると、アクリロニトリルのピークが増大しているのがわかった。このピークの増大分は約0.01ppbv に相当する。再度洗浄するとピークは小さくなった。アセトアルデヒドなどのピークが増大する現象は純水添加したSilico 缶20個中9個、SIS-SUMMA 缶9個中3個、SIBATA-SUMMA 缶7個中2個、純水添加しないSilico 缶18個中2個で観察された。いずれも再度洗浄すると増大したピークは元に戻った。内面処理法の違うキャニスターで同様の現象が見られることから、キャニスター本体のステンレスや構成部品に吸着して残留していた極性物質もしくはその分解生成物が、徐々に気相に移行している可能性が高いと考えられる。Silico 缶の場合、純水添加したキャニスターの方がアルデヒド類の濃度上昇が大きい傾向があったが、吸着物質が水分子と置換されて気相に移行しやすくなるのではないと思われる。環境試料の保存性試験で、アクリロニトリル、酸化エチレンの濃度が増大したのはこのためと考えられる。

3. 4 環境モニタリング調査の精度管理

Table 5の中から、キャニスターを用いて環境モニタリング調査が実施されている塩化ビニル、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの結果を見ると、環境試料の保存後の分析値はアクリロニトリルが最大0.04ppbv

Table 4-1 Method detection of limits (LOD), 1~88-day stability recoveries of standard spiked in urban air sample

No.	compound	sampling date standard spike pure water spike(μ L) canister type n	Dec.1997 2ppbv 100 Silico 4				Feb.2000 0.4ppbv 100 Silico 5		
		LOD ppbv	stability(% recovery)				stability(% recovery)		
			1day	5days	27days	88days	1day	12days	46days
1	Acetonitrile	0.013					98	116	81
2	Acrylonitrile	0.005	98	99	92	77	100	103	104
3	Benzene	0.005	102	99	101	99	99	100	105
4	1-Bromo-3-chloropropane	0.002							
5	2-Bromopropane	<i>0.005</i>	91	100	101				
6	1,3-Butadiene	0.004	82	84	60	40	102	102	111
7	iso-Butyl acetate	0.011					95	87	100
8	n-Butyl acetate	0.002					75	63	47
9	Chlorobenzene	<i>0.002</i>	97	99	100	94			
10	1-Chlorobutane	<i>0.009</i>	96	99	90				
11	HCFC-142b	0.002					106	98	107
12	HCFC-22	0.006					104	98	108
13	Vinylchloride	0.002	100	96	94	91	108	98	116
14	Dichloromethane	0.015	114	98	95	97	91	92	99
15	3-Chloro-1-propene	<i>0.013</i>	106	109	56	52			
16	1,2-Dibromoethane	0.001	99	101	103	101			
17	o-Dichlorobenzene	0.004	109	101	99	90	102	100	103
18	m-Dichlorobenzene	0.004	97	102	100	91	102	101	104
19	p-Dichlorobenzene	0.008	100	101	98	95	100	96	101
20	3,4-Dichloro-1-butene	<i>0.006</i>	84	95	90				
21	CFC12	0.005	106	101	105	104	102	99	113
22	1,1-Dichloroethane	0.002	103	100	99	102			
23	1,2-Dichloroethane	0.004	104	104	107	106	106	98	107
24	1,1-Dichloroethylene	<i>0.004</i>	94	97	93	87			
25	1,2-Dichloroethylene	<i>0.002</i>	98	99	101	99			
26	HCFC-141b	0.001					105	98	108
27	HCFC-225ca	0.001					105	98	109
28	HCFC-225cb	0.002					106	99	115
29	1,2-Dichloropropane	0.001	108	100	102	103	107	98	106
30	cis-1,3-Dichloropropene	<i>0.004</i>	84	94	88	76			
31	trans-1,3-Dichloropropene	<i>0.003</i>	93	98	94	88			
32	CFC114	<i>0.004</i>	106	99	101	101			
33	HCFC-123	0.001					106	98	110
34	1,4-Dioxane	0.008					87	72	42
35	Ethyl acetate	0.010					96	88	100
36	Ethylbenzene	0.017	100	98	95	77	101	99	102
37	Bromoethane	<i>0.005</i>	91	101	100				
38	Chloroethane	0.006	109	96	98	98			
39	Ethylene oxide	0.007					104	116	165
40	p-Ethyltoluene	0.004	88	97	86	42	94	101	85
41	Hexachloro-1,3-butadiene	<i>0.010</i>	112	103	108	106			
42	Bromomethane	<i>0.004</i>	104	99	98	100			
43	MTBE	0.005							
44	Chloromethane	0.005	107	98	100	103	102	95	101
45	alpha-Methylstyrene	0.001							
46	trans-beta-Methylstyrene	0.001							
47	Styrene	0.007	80	86	63	18	101	97	100
48	1,1,2,2-tetrachloroethane	<i>0.002</i>	86	101	100	97			
49	Tetrachloroethylene	0.014	93	101	103	102	103	96	108
50	1,2,4-Trichlorobenzene	<i>0.002</i>	109	96	100	88			
51	HFC-134a	0.005					100	101	101
52	Carbon tetrachloride	0.002	89	96	100	100	105	97	108
53	1,1,1-Trichloroethane	0.002	106	100	103	103	107	92	104
54	1,1,2-Trichloroethane	0.004	107	102	103	103			
55	Trichloroethylene	0.008	113	100	101	100	103	97	104
56	CFC11	0.002	103	102	104	102	104	97	106
57	Chloroform	0.003	101	100	102	103	106	97	111
58	CFC113	0.003	100	101	103	104	102	97	104
59	1,2,4-Trimethylbenzene	0.003	81	92	72	25	102	97	99
60	1,3,5-Trimethylbenzene	0.006	81	85	59	17	94	102	92
61	Toluene	0.011	112	96	93	88	101	99	104
62	Vinyl acetate	0.003					72	66	59
63	o-Xylene	0.002	95	98	91	61	102	98	102
64	m-p-Xylene	0.003	101	96	87	58	102	99	102

LOD were 3 times standard deviation(n=5) calculated from quantitative amount of 0.01ppbv standard gas.

LOD(italic) were calculated from 0.05ppbv standard gas.

All samples were obtained in Kanagawa ,Hiratsuka-city(industrial area) for 24 h.

Table 4-2 Method detection of limits (LOD), 1~88-day stability recoveries of standard spiked in urban air sample (continued)

No.	compound	sampling date standard spike pure water spike(μ L) canister type n	Mar.1998 2ppbv 100 SUMMA 2				Oct.2000 1ppbv 0 Silico 3	
			stability(% recovery)				stability(% recovery)	
			0days	4days	26days	42days	0days	13days
1	Acetonitrile							
2	Acrylonitrile	107	103	102	99		98	93
3	Benzene	103	115	115	119		81	110
4	1-Bromo-3-chloropropane	89 *	86 *					
5	2-Bromopropane	92	109					
6	1,3-Butadiene	94	108	104	105		113	92
7	iso-Butyl acetate						111	112
8	n-Butyl acetate						113	87
9	Chlorobenzene	95	106	98	117			
10	1-Chlorobutane	84	109					
11	HCFC-142b	101 *	92 *				119	95
12	HCFC-22	89 *	95 *				100	95
13	Vinylchloride	94	106	109	105		113	96
14	Dichloromethane	101	118	108	114		111	105
15	3-Chloro-1-propene	98	110	110	97			
16	1,2-Dibromoethane	98	113	111	113			
17	o-Dichlorobenzene	88	107	98	98		101	102
18	m-Dichlorobenzene	95	106	106	96		101	103
19	p-Dichlorobenzene	94	107	105	96		103	105
20	3,4-Dichloro-1-butene	92	107					
21	CFC12	87	104	88	99		112	95
22	1,1-Dichloroethane	90	103	101	104			
23	1,2-Dichloroethane	90	105	101	108		115	99
24	1,1-Dichloroethylene	105	111	113	116			
25	1,2-Dichloroethylene	102	116	113	118			
26	HCFC-141b	100 *	93 *				116	94
27	HCFC-225ca	94 *	100 *				106	96
28	HCFC-225cb	98 *	101 *				111	97
29	1,2-Dichloropropane	100	113	109	117		105	100
30	cis-1,3-Dichloropropene	100	103	108	107			
31	trans-1,3-Dichloropropene	101	105	105	111			
32	CFC114	90	105	105	118			
33	HCFC-123	97 *	100 *				110	91
34	1,4-Dioxane	307 *	369 *				89	104
35	Ethyl acetate						109	97
36	Ethylbenzene	114	108	114	98		104	95
37	Bromoethane	92	106					
38	Chloroethane	93	104	107	106		113	92
39	Ethylene oxide	100 *	127 *				113	103
40	p-Ethyltoluene	98	108	103	92		118	108
41	Hexachloro-1,3-butadiene	75	107	69	88			
42	Bromomethane	90	106	99	107			
43	MTBE	90 *	85 *					
44	Chloromethane	104	106	108	115		108	96
45	alpha-Methylstyrene						96	89
46	trans-beta-Methylstyrene						96	91
47	Styrene	97	109	110	95		107	101
48	1,1,2,2-tetrachloroethane	88	114	112	116			
49	Tetrachloroethylene	95	109	102	115		102	102
50	1,2,4-Trichlorobenzene	85	113	79	90			
51	HFC-134a	95 *	92 *				110	96
52	Carbon tetrachloride	86	105	96	101		113	101
53	1,1,1-Trichloroethane	87	106	91	101		109	100
54	1,1,2-Trichloroethane	98	114	106	115		106	103
55	Trichloroethylene	103	116	90	93		101	101
56	CFC11	87	103	90	99		114	93
57	Chloroform	89	105	95	101		108	95
58	CFC113	86	103	90	99		104	97
59	1,2,4-Trimethylbenzene	102	111	111	89		116	100
60	1,3,5-Trimethylbenzene	92	108	99	89		104	97
61	Toluene	97	108	100	107		98	102
62	Vinyl acetate						110	99
63	o-Xylene	100	108	107	95		108	99
64	m-p-Xylene	105	109	110	100		108	99

*:sampling date Nov. 1999

All samples were obtained in Kanagawa ,Hiratsuka-city(industrial area) for 24 h.

Table 5 Detected air concentrations and stability of analytes in urban air sample

No. compound	May.1999		Oct.1999			Aug.2000		Nov.2000	
	pure water spike(μ L)		100			0		0	
	canister type		SUMMA			Silico		Silico	
	n		8			6		6	
	stability		stability			stability		stability	
	(ppbv:detected value)		(ppbv:detected value)			(ppbv:detected value)		(ppbv:detected value)	
	7days	30days	0days	7days	28days	2days	14days	0days	30days
1 Acetonitrile	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.27	0.23	n.a.	n.a.
2 Acrylonitrile	0.051	0.080	0.051	0.076	0.094	0.091	0.13	0.061	0.081
3 Benzene	0.73	0.87	1.6	1.6	1.6	0.77	0.77	0.99	1.1
4 1-Bromo-3-chloropropane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5 2-Bromopropane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
6 1,3-Butadiene	0.10	0.08	0.14	0.14	0.14	0.14	0.11	0.25	0.23
7 iso-Butyl acetate	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.d.	0.064	0.071
8 n-Butyl acetate	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.057	0.051	0.44	0.52
9 Chlorobenzene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10 1-Chlorobutane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
11 HCFC-142b	0.086	0.097	0.19	0.21	0.21	0.057	0.063	0.045	0.048
12 HCFC-22	0.37	0.41	0.73	0.74	0.80	0.44	0.47	0.48	0.50
13 Vinylchloride	0.048	0.052	0.26	0.26	0.28	0.028	0.031	0.038	0.038
14 Dichloromethane	1.8	2.2	5.4	5.4	5.6	1.0	1.0	2.7	2.7
15 3-Chloro-1-propene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16 1,2-Dibromoethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
17 o-Dichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.009	0.008	0.008
18 m-Dichlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19 p-Dichlorobenzene	0.44	0.52	0.57	0.55	0.58	1.5	1.5	0.47	0.48
20 3,4-Dichloro-1-butene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
21 CFC12	0.65	0.73	0.99	0.91	0.96	0.64	0.69	0.65	0.68
22 1,1-Dichloroethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
23 1,2-Dichloroethane	0.14	0.15	0.21	0.23	0.23	0.049	0.052	0.028	0.030
24 1,1-Dichloroethylene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
25 1,2-Dichloroethylene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
26 HCFC-141b	0.24	0.26	0.25	0.26	0.27	0.11	0.12	0.15	0.16
27 HCFC-225ca	0.009	0.009	0.020	0.021	0.020	0.009	0.009	0.019	0.022
28 HCFC-225cb	0.009	0.010	0.019	0.020	0.018	0.009	0.009	0.018	0.020
29 1,2-Dichloropropane	0.017	0.018	0.027	0.029	0.032	0.006	0.007	0.025	0.026
30 cis-1,3-Dichloropropene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
31 trans-1,3-Dichloropropene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
32 CFC114	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
33 HCFC-123	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.010	0.011	0.045	0.048
34 1,4-Dioxane	n.a.	n.a.	0.26	0.21	0.14	n.d.	n.d.	0.02	0.01
35 Ethyl acetate	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.3	1.1	2.7	3.0
36 Ethylbenzene	1.3	1.3	1.7	1.7	1.8	0.69	0.74	1.6	1.7
37 Bromoethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
38 Chloroethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.030	0.032
39 Ethylene oxide	0.08	0.17	0.18	0.24	0.41	0.04	0.06	0.06	0.07
40 p-Ethyltoluene	0.03	0.04	0.031	0.033	0.033	0.038	0.044	0.097	0.073
41 Hexachloro-1,3-butadiene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
42 Bromomethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
43 MTBE	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
44 Chloromethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.82	0.83
45 alpha-methylstyrene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.012	0.012
46 tras-beta-methylstyrene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.012	0.011
47 Styrene	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	0.27	0.30	0.28	0.25
48 1,1,2,2-tetrachloroethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
49 Tetrachloroethylene	0.16	0.16	0.35	0.33	0.36	0.060	0.065	0.19	0.20
50 1,2,4-Trichlorobenzene	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
51 HFC-134a	0.073	0.086	4.3	4.1	4.1	0.19	0.21	0.23	0.24
52 Carbon tetrachloride	0.11	0.12	0.14	0.15	0.14	0.12	0.13	0.12	0.13
53 1,1,1-Trichloroethane	0.21	0.22	0.28	0.28	0.27	0.087	0.092	0.16	0.17
54 1,1,2-Trichloroethane	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.d.
55 Trichloroethylene	0.13	0.13	0.36	0.36	0.36	0.094	0.10	0.449	0.47
56 CFC11	0.34	0.37	0.60	0.60	0.61	0.36	0.36	0.30	0.32
57 Chloroform	0.12	0.13	0.36	0.36	0.36	0.085	0.086	0.085	0.088
58 CFC113	0.12	0.14	0.14	0.14	0.13	0.10	0.11	0.11	0.11
59 1,2,4-Trimethylbenzene	0.55	0.58	0.69	0.64	0.66	0.62	0.64	0.89	0.88
60 1,3,5-Trimethylbenzene	0.12	0.09	0.12	0.12	0.11	0.17	0.17	0.26	0.25
61 Toluene	8.0	8.8	9.1	9.3	10	2.6	2.6	8.7	8.6
62 Vinyl acetate	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.008	0.009	0.013	0.014
63 o-Xylene	0.56	0.59	0.77	0.77	0.79	0.49	0.55	0.71	0.74
64 m-,p-Xylene	0.76	0.79	0.97	0.97	1.0	0.64	0.70	1.0	1.0

Underline means the value varied over 20% after storage.

The compounds of bold-face mean which were stable in the canister.

All samples were obtained in Kanagawa, Hiratsuka-city(industrial area) for 24 h.

n.a.:not analyzed n.d.:not detected

Fig. 1 TIC chromatograms of aldehydes etc. occurred in canister. After cleaning, the canister was evacuated and compressed to 10 psig with humidified nitrogen. Upper chromatogram was analyzed on the day, lower was stored at room temperature and analyzed again after 42 days.

1: isobutene, 2: acetaldehyde, 3: propanal, 4: acetone, 5: acrylonitrile, 6: iso-butanol, 7: *n*-butanol, 8: methyl ethyl ketone, 9: trioxane, 10: *n*-pentanal, 11: toluene *d*8 (I.S.), 12: siloxane compound, 13: *n*-hexanal

($0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の増加, 1,3-ブタジエンは Silico 缶で最大 0.03ppbv ($0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の減少を示した。アクリロニトリル, 1,3-ブタジエンに大気環境基準はないが, 目標定量下限値はアクリロニトリル $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1,3-ブタジエン $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。神奈川県内の1999年環境モニタリング調査結果によるとアクリロニトリルの検出範囲は定量下限値以下 $\sim 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1,3-ブタジエンの検出範囲は $0.06 \sim 0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, $0.07 \sim 0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当の変動は精度管理上許容できない可能性が高い。保存することによって定量値が変化する可能性があることがわかったので, 定量分析は採取後速やかに実施する必要がある。この他の7物質に関しては保存期間が長くなっても安定であった。

4. まとめ

キャニスターに採取した環境大気試料の精度よい定量分析を実施するために, 保存安定性を中心に検討を行った。1) 一定濃度の標準物質を環境試料に添加する保存安定性試験では, 実施日によって一部物質に減衰傾向が見られる場合と良好な保存安定性を示す場合があった。キャニスターの個体差に加えて, 環境大気の共存成分が試料保存性に影響を与え, その程度は試料の組成によって変動すると考えられた。そのためキャニスターに採取した大気試料中化学物質は, 保存安定性が良好でない可能性があるものとして取り扱う必要がある。2) 実際の

環境大気試料の保存安定性は, 実試料より高い濃度の標準物質添加実験とは違い増加傾向を示す物質があった。濃度の上昇分は多くの場合 0.04ppbv 以下であったため, 標準物質を $0.4 \sim 2 \text{ppbv}$ 相当添加した保存安定性試験では判別できなかったものと思われる。低濃度の環境大気中化学物質をキャニスターで採取, 分析する場合は実試料での保存安定性を確認する必要があると考えられた。3) キャニスター内でアルデヒド類など極性物質の濃度が上昇する現象は, キャニスターの種類によらず広く観察された。現状のキャニスターと洗浄方法で環境大気中のアルデヒド類を測定するのは極めて困難であるといえる。4) キャニスターで測定する環境モニタリング対象9物質のうち, 塩化ビニル, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, ジクロロメタン, ベンゼン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンについては, 保存安定性は良好であった。保存期間が長くなるとアクリロニトリルは過大に, 1,3-ブタジエンは過小に評価される可能性がある。環境試料及び標準物質を添加した環境試料の保存性検討結果から, 極微量の極性物質の定量分析は試料採取後1週間程度以内に実施する必要があると考えられた。5) キャニスターに採取した試料の定量分析はできるだけ速やかに行う必要があるが, フロン類など低沸点の無極性物質を中心とする28物質については, すべての実験で良好な保存安定性を示したので, 1ヶ月程度の保存は問題ないと考えられる。このような物質の環

境大気中濃度の測定には、キャニスター-GC/MSは極めて有効な方法である。

要 約

キャニスター中の環境大気試料の保存性を評価するために、環境大気試料に添加した64物質と、無添加の環境大気試料から検出された43物質の保存安定性を検討した。フロン類など低沸点の無極性物質を中心に28物質は1ヶ月以上後も安定に保存されていた。キャニスター内にアルデヒド類が残留し、保存すると濃度が上昇する現象はSilico 缶、SUMMA 缶ともに観察された。同様の現象がアクリロニトリルにも見られた。内部に残留している極性物質等が気相中に移行したと考えられる。キャニスターで測定する環境モニタリング対象9物質のうち、保存期間が長くなるとアクリロニトリルは過大に、1,3-ブタジエンは過小に評価される可能性がある。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル (1997)
- 2) 長谷川敦子：キャニスター-GC/MSによる大気中揮発性有機化合物測定，環境と測定技術，**25**，53-56 (1998)
- 3) Daughtrey, E.H., Oliver, K.D., Adams, J.R., Kronmiller, K.G. and Lonneman, W.A.: Stringent comparison of sampling and analysis methods for VOCs in ambient air. *PB Reports*, **PB-2000-100892** (1999)
- 4) 赤松哲也，佐藤慎二，情野正道，玉川勝美，堀昌善：揮発性有機化合物の分析 キャニスター捕集GC/MS法と固体吸着GC-ECD，FID法との比較，仙台市衛生研究所報，**27**，152-154 (1998)
- 5) 村山 等，向井博之，森山 登：キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の測定における減圧採取法と加圧採取法の比較，環境化学，**10**，27-34 (2000)
- 6) 反町 潤，金子正史，南 直樹，田辺広和：キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物分析法の検討，新潟県衛生公害研究所年報，**12**，109-113 (1997)
- 7) 落合伸夫，神田広興，山下 暁，代島茂樹：キャニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の測定，大気環境学会年会講演要旨集，**36**，421 (1995)
- 8) 星 純也，泉川碩雄：容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法における揮発性有機化合物の測定精度の検証，東京都環境科学研究所年報，**1998**，28-34 (1998)
- 9) Kelly, T.J. and Holden, M.W.: Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants. *Atmos. Environ.*, **29**，2595-2608 (1995)
- 10) 落合伸夫，辻 明，瀧川義澄，代島茂樹：大気中VOCsのキャニスター内での保存性についての検討，大気環境学会年会講演要旨集，**38**，411 (1997)
- 11) 佐藤啓市，今村 清，田辺 潔，竹中規訓，板東 博，前田泰昭：キャニスター法による有害汚染物質の保存と定量，環境化学討論会講演要旨集，**9**，510 (2000)
- 12) Kelly, T.J., Callahan, P.J., Pleil, J.D. and Evans, G.F.: Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air. *Environ.Sci.Technol.*, **27**，1146-1153 (1993)
- 13) Brymer, D.A., Ogle, L.D., Jones, C.J. and Lewis, D.L.: Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics. *Environ. Sci. Technol.*, **30**，188-195 (1996)
- 14) Hasegawa, A.: Measurement of ethylene oxide in the atmosphere. *J. Environ. Chem.*, **11**，11-15 (2001)
- 15) Yokohata, A., Makide, Y. and Tominaga T.: A new calibration method for the measurement of CCl₄ concentration at 10⁻¹⁰ v/v level and the behavior of CCl₄ in the atmosphere. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**，1308-1314 (1985)
- 16) 今村清：平成10年度化学物質分析法開発調査報告書(その1)，pp178-193 (1999)