

## A-7 (1) ④ フロン代替物質の大気中の挙動に関する研究 (H3~)

研究代表者： 東京大学 富永 健

環境庁 国立環境研究所

(依頼先) 東京大学理学部 富永 健

平成3年度～4年度合計予算額 9,593千円

### [ 要 旨 ]

成層圏オゾン層破壊物質の特定フロン (CFC) の代替物質としてHCFCやHFCの開発が行なわれている。本研究では大気中のフロン代替物質の検出・定量を目的として、分析法の開発と装置の改良を行なうとともに、バックグラウンド大気の実行を行った。フロン22は、ECD検出器の直前でキャリアガスの窒素に少量の酸素を混合して高感度化検出し、大気試料の低温濃縮法を併用して大気中濃度の測定が可能となった。北海道で採取した大気試料を分析して大気中濃度とその経年変化を調べた。

塩素原子を含まない代替フロンであり既に実用化されているフロン134aはECDでは感度がなく、本研究ではGC/FID法およびGC/MS法による検出を試みた。いずれの方法も、現在予想される大気中濃度のフロン134aの検出・定量には不十分であった。

### [ キーワード ]

代替フロン、 フロン22、 フロン134a、 大気中濃度、 超微量分析

## 1. 序

成層圏オゾン層破壊物質である 特定フロン (CFC : Chlorofluorocarbons) は、1995年末までに全廃の方向で国際的な規制が進んでいる。その代替物質としてHCFC (Hydrochlorofluorocarbons) やHFC (Hydrofluorocarbons) などの開発が行なわれているが、これら化合物の大気中における挙動は不明な点が多く、その解明は代替物質の環境影響評価に重要である。

## 2. 研究目的

フロン代替物質 (HCFC、HFCなど) の高感度・高精度の検出・定量を可能とするため、分析法および分析装置の開発および改良を行なうとともに、北海道において採取したバックグラウンド大気を分析する。

### 3. 研究方法

#### フロン22

代替フロンの一つであるフロン22 ( $\text{HCFC 22} : \text{CHClF}_2$ ) は、通常のECD (電子捕獲型検出器) におけるフロンやハロカーボン類の測定条件では検出されず、ECDに対する感度は特定フロンや主要ハロカーボン (フロン12, 11, 113やメチルクロロホルム、四塩化炭素など) の数百分の一以下である。したがって、主要ハロカーボン類のような直接導入法では検出・定量が不可能であり、より高感度な検出器と、目的成分の濃縮が不可欠である。

本研究では、ECD検出器の直前でキャリアガスの窒素に少量の酸素を混合して、ECDに感度の低い化合物の高感度化を試み、さらにガスクロマトグラフ分析法では、導入できる空気試料量に限界があることから (通常では20~30ml以下)、検出器に到達するフロン22等の量をできるだけ増加させて測定精度を上げるために、大気試料の低温濃縮法も検討した。このフロン22測定分析装置の概略を図1に示す。

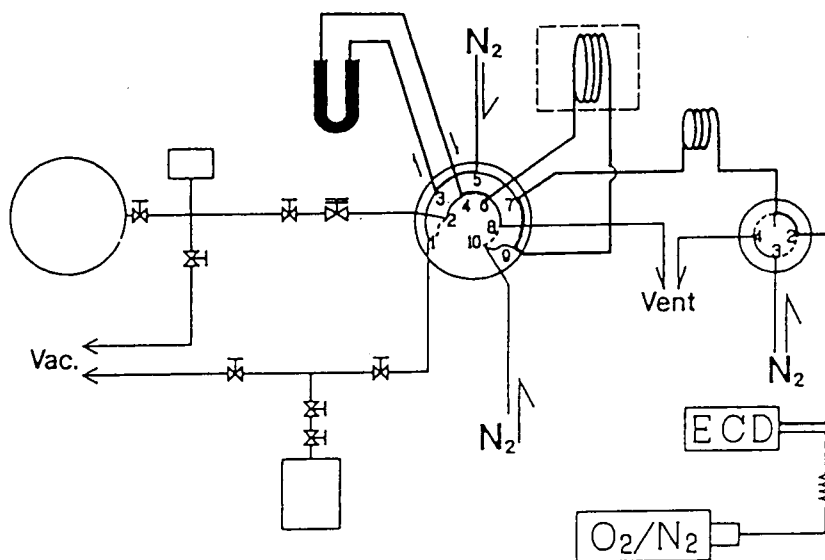


図1. 大気中フロン22濃度測定のための大気濃縮および高感度化ECD分析装置の概略図

ECD検出器の直前でキャリアガスの窒素に少量の酸素を混合して、フロン22で代表されるECDに感度の低い化合物の感度の変化等を調べた。

酸素の添加は、ECD検出器の直前でキャリアガスの窒素に少量の高純度空気を混合することにより行った。空気は酸素を4倍量の窒素で希釈したものであり、5倍量の

流量をとれることから、より精密な流量制御が可能になる。高純度空気（日本酸素製純空気S）は、不純物除去用トラップを通してさらに精製し、定圧制御の後、抵抗管で流量を減らしてキャリアガスに混合した。酸素の添加量および検出器温度を変化させたときの、フロン22および酸素添加で似た挙動を示した塩化メチルの感度（ピーク面積）やノイズレベルの変化を調べ、最適条件を検討した。

分析条件の最適化の結果に基づき、すでに北海道納沙布岬や稚内付近で局地的汚染を避けて採取し保存してある北半球中緯度を代表するバックグラウンド大気試料を分析して、フロン22の大気中濃度を測定した。

### フロン134a

成層圏オゾン層を破壊する塩素原子（Cl）を分子内に含まない代表的代替フロンであり、すでにカーエアコンの冷媒などに実用化され、工業的に大量に生産・使用され始めているフロン134a（HFC134a： $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ）は、逆にECDに感度のよい塩素

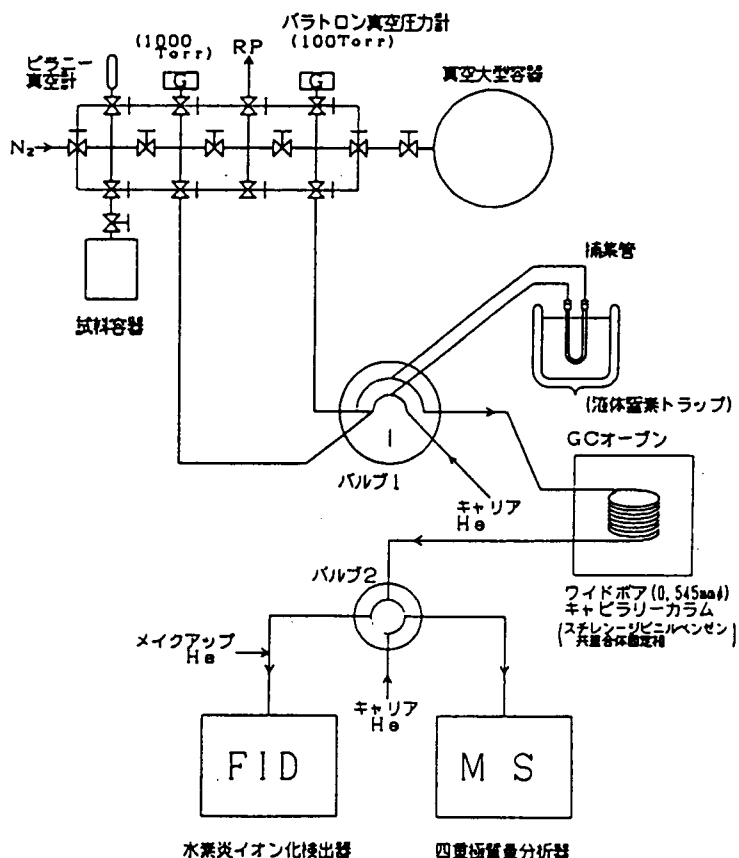


図2. 大気中フロン134a濃度測定のために製作・検討した分析装置の概略図

原子が分子内に含まれていないことから、ECDに対する感度は極めて低く、特定フロンなどの数千分の一以下であり、事実上、ECD検出器では検出が不可能である。したがって、本研究では、他の高感度GC検出器による検出を試みた。

フロン134aは、分子内に水素原子(H)を2個もつことから、FID(水素炎イオン化検出器)に感度があることと、質量分析器で選択的に高感度検出できる可能性があることから、GC/FID法およびGC/MS法によるフロン134aの検出を試みた。そのために製作した装置の概略を図2に示す。

#### 4. 実験結果

##### (1) ECDへの酸素添加によるフロン22検出における高感度化

酸素の添加量(0~0.46%)および検出器温度(175~325°C)を変化させ、フロン22と塩化メチルの感度の変化を調べた。測定した範囲では酸素の量が多いほど(図3)、また検出器温度が低いほど感度の上昇は大きくなった。感度はフロン22で酸素を添加しない場合の100~200倍、塩化メチルで100~300倍にもなったが、一方でノイズレベルも増加した。酸素の添加量によりS/N比は図4のように変化し、検出器温度は250°Cが最適であった。

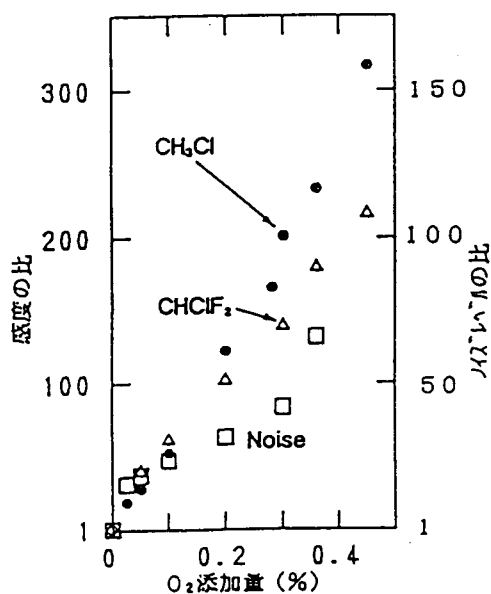


図3. 酸素添加によるフロン22と塩化メチルの感度の変化ならびにノイズの増加

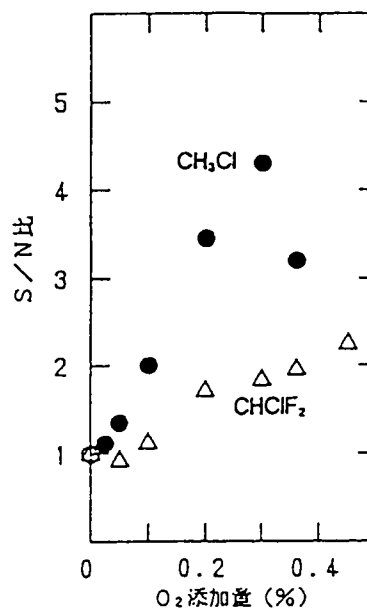


図4. 酸素添加によるフロン22と塩化メチルのS/N比の変化

これらの測定結果に基づき、窒素キャリアーガスの0.3%に相当する酸素を添加し、検出器温度としては250℃に設定することとした。

酸素を添加しない場合のクロマトグラムと、酸素を0.3%添加した場合のクロマトグラムを図5に示す。ポラバックQS(100/120メッシュ)充填カラム(外径1/8インチ、長さ2m)を使用し、カラム恒温槽の昇温速度を毎分2℃、キャリアーガス(窒素)流量を毎分60mlとした。

フロン22は、酸素を添加しない場合には検出不能であるが、0.3%の酸素の添加により検出・定量が可能となった。天然に発生源があり環境中での挙動がまだよく分っていない塩化メチルも、酸素添加によりその感度が著しく増加し、図5に見られるように検出が可能となった。なお塩化メチルのピークはフロン12のピークと一部重なるが、コンピュータ解析により定量が可能である。

フロン22と塩化メチルについて濃度の異なる1次標準試料を数種類調製し、検量線を作成し、ピーク面積の直線性を調べた結果、原点を通る直線となり、分析範囲では十分に定量性のあることが確認された。

同一試料に対する再現性は3~4%であり、フロン11や12よりは多少劣るが、現在の世界的な分析レベルよりはるかに優れた精度であることが確かめられた。

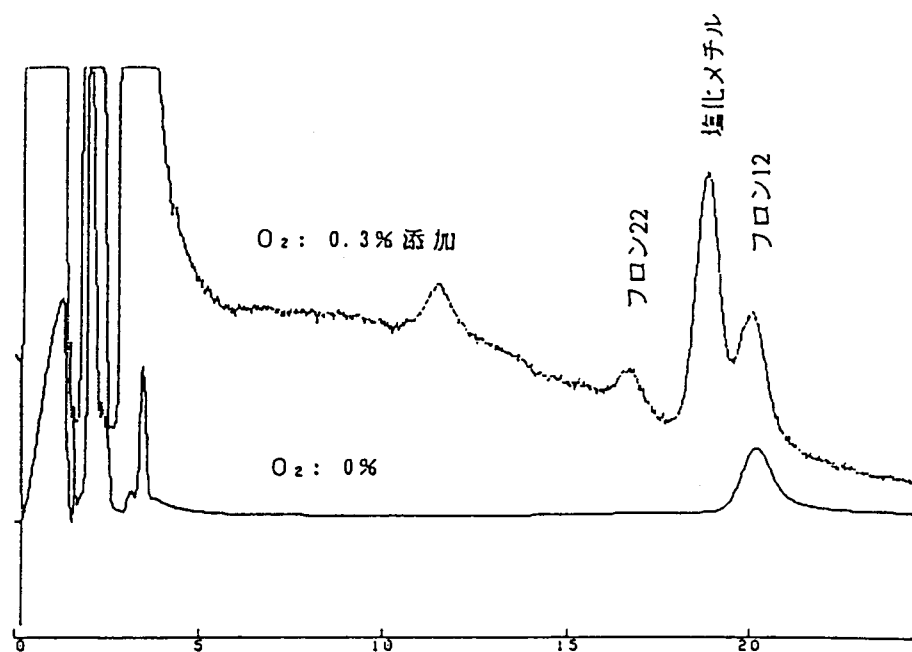


図5. 検出器の直前でキャリアーガスの窒素に酸素を0.3%添加した場合と添加しない場合のECDガス chromatogram。酸素添加によりフロン22と塩化メチルの検出感度が著しく向上する。

## (2) フロン22の半球中緯度における大気中濃度

北海道の納沙布岬や稚内付近などで太平洋や日本海からの大気を局地的汚染を避けて、予め高真空に排気した超清浄な全金属製試料容器に採取して持ち帰り、約200mlの試料からフロン22を濃縮して大気中濃度を求めた。まだキャリブレーションや古い試料の分析に問題があり、予備的な測定結果であるが、図6に見られるように毎年10～15%の増加率で増加しつつあり、特に特定フロンの規制が強化された1980年代の終わりから増加率が急増している。現在の北半球中緯度を代表する大気中濃度は140 pptv程度 ( $\text{pptv} = 10^{-12} \text{V/V}$ ) であり、今後の動向が注目される。

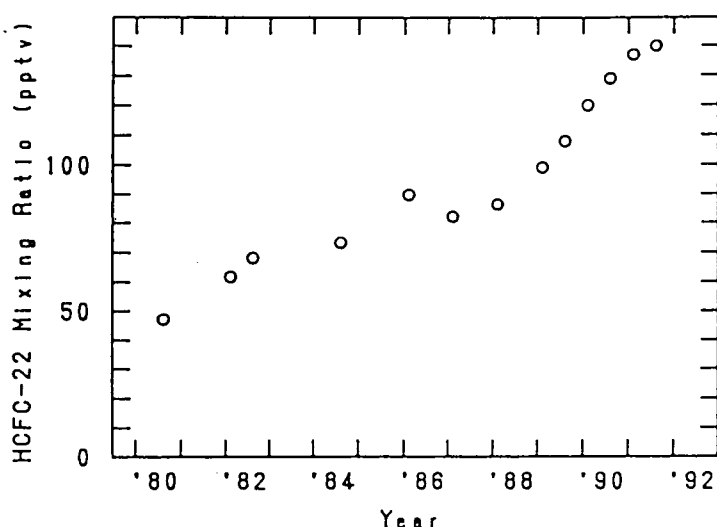


図6. 北半球中緯度(北海道)における大気中フロン22濃度の予備的測定結果

## (3) フロン134aの分析法の検討結果

フロン134aのGC保持挙動と検出感度を調べた。FIDによるフロン134aの検出下限は0.4ng程度であった。これは500mlの大気試料中濃度で200pptvに相当する。大量の空気からのフロン134aの定量的捕集と回収については、高濃度試料で確認した。しかし、現在の大気中濃度は生産使用量から推定すると0.1pptv以下であり、この感度では濃縮法の改善のみでは検出・定量できない。

一方、GC/MSによるフロン134aの質量スペクトルを図7に示す。親ピーク ( $m/z=102$ ) はほとんど検出されず、 $\text{CH}_2\text{F}$ フラグメント ( $m/z=33$ ) ピークが最大であった。この  $m/z=33$  によるマスクロマトグラムにより大気試料中のフロン134aの検出を試みた結果、最小検出限界濃度はFIDより悪く、現在の大気中濃度では濃縮を併用

しても検出・定量が困難であった。今後、さらに高感度の質量分析計による検出を試みるとともに、新たな方法についても検討したい。

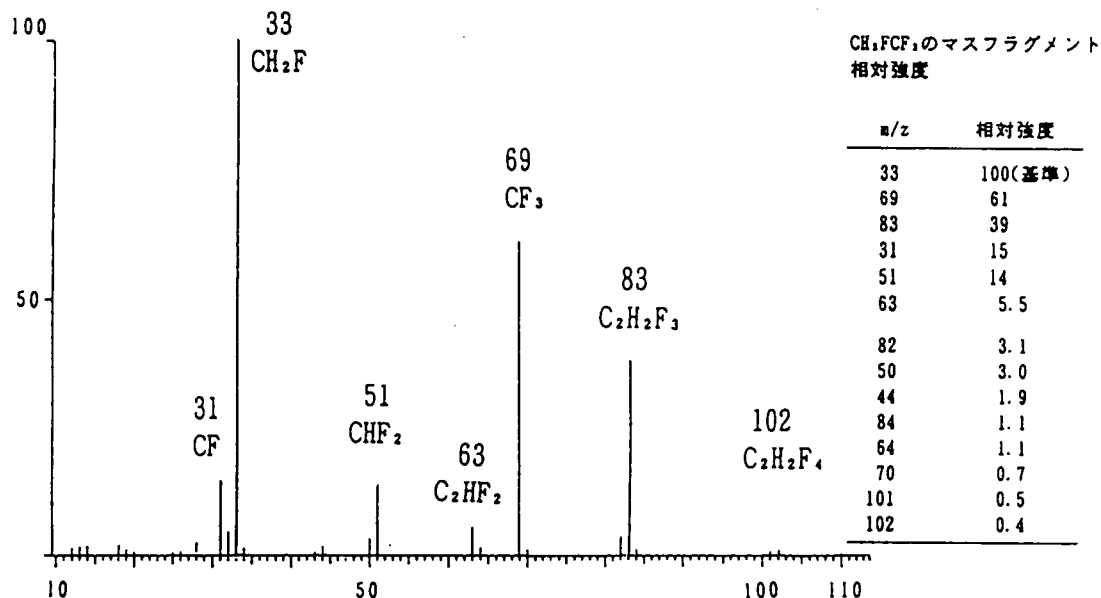


図7. フロン134a (CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>) のマススペクトルと相対強度

## 5. まとめ

特定フロンなどに比べてECDの感度が非常に小さいフロン22の大気中濃度を測定するため、分析法の改良を行ない、キャリアーガス中に酸素を添加するECD高感度化、および低温濃縮法について検討し、実際に北海道（納沙布岬および稚内周辺）で採取した大気試料により、フロン22の大気中濃度およびその経年変化を調べた。

フロン134aについては、GC/FID法およびGC/MS法による検出を試みたが、いずれも現在の大気中濃度のフロン134aを検出するには感度が不足であり、さらに高感度の検出器の導入あるいは開発が不可欠であることが明らかになった。

[研究発表の状況]

陳 立民・巻出義弘・富永 健 (1994) : 大気中フロン22濃度の分布と変動、日本化学会第67年会、東京.

Limin CHEN, Yoshihiro MAKIDE and Takeshi TOMINAGA: "Determination of 1, 2-Dichlorotetrafluoroethane Concentration in the Atmosphere", Chemistry Letters (in press).