

## 環境大気中及び排ガス中における有機ヒ素化合物の試料採取方法及び 分析方法に関する調査・検討について(案)

### 1. 調査・検討目的

くしゃみ剤であるジフェニルシアノアルシン(以下「DC」という)とジフェニルクロロアルシン(以下「DA」という)の環境大気中及び化学弾の無害化処理施設の排ガス中における濃度測定については、これまでのところ、試料採取方法及び分析方法等が明確には確立していない。

また、化学弾の無害化処理施設から発生する排ガスについては、排ガス処理設備において、DC及びDAが燃焼されると無機化され、燃焼後に通過するスクラバー等で除去されるが、排ガス処理設備が適切に機能していることを確認する方法としては、大気に放出される排ガス中のDC及びDA等の有機ヒ素化合物の濃度を測定することが考えられる。

以上のことから、環境省では標記の調査・検討を実施し、試料採取方法及び分析方案を作成した。本資料はその概要と結果について取りまとめたものである。

なお、本業務は一般財団法人化学物質評価研究機構が請け負った。

### 2. 調査・検討の方法

#### (1) 調査・検討方法の概要

ガス状の化学剤を捕集する方法としては、大別して、液体捕集方法と固体捕集方法がある。本調査・検討においても、図1に示したフローによりこれら2つの方法について検討を行った。それぞれの方法により、DC及びDAのサンプリングを行い、定量分析結果より感度、回収率、検量線の直線性、再現性を比較、評価した。

また、化学剤は、環境中で比較的短時間で分解し不安定なものが多く、また、物質によっては分析中に変化するものもある。無害化処理施設の排ガスには、水分、二酸化硫黄、二酸化窒素が含まれていること、さらに、化学弾の無害化処理により、分析に影響を与えるレベルでのごく微量の無機ヒ素が含まれる可能性も考慮し、これらがDCやDAのサンプリング及び分析に悪影響を与える可能性があることから、これらをマトリックス成分として添加することで、その影響を評価した。

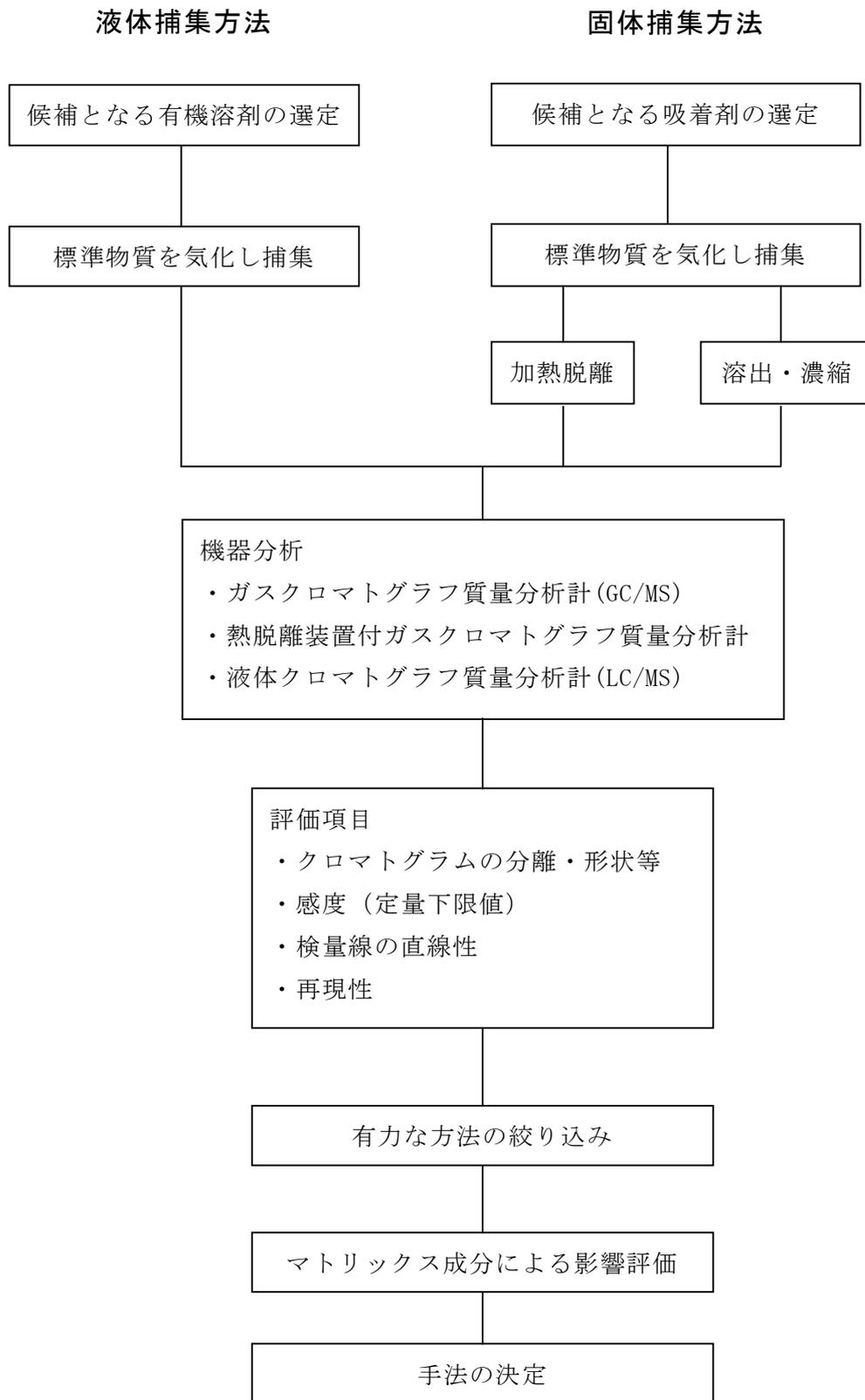


図 1 調査フロー

## (2) 試料採取方法、分析方法の選定

液体捕集方法の検討対象の溶剤、固体捕集方法の検討対象の吸着剤及び分析方法の一覧を表 1 に示す。

表 1 試料採取方法・分析方法一覧

捕集方法	検討した溶剤又は吸着剤	商標名	前処理	定量
液体捕集	アセトン	残留農薬用	濃縮	GC/MS <sup>※1</sup>
	<i>n</i> -ヘキサン	残留農薬用	濃縮	GC/MS
	トルエン	残留農薬用	濃縮	GC/MS
固体捕集	グラファイトカーボン	Carbopak C	—	熱脱離装置付 GC/MS
	2,6-Diphenyl-p-Phenylene Oxide	TENAX TA	—	熱脱離装置付 GC/MS
	スチレンジビニルベンゼン共重合体	Supelpak 2 <sup>※2</sup>	溶出・濃縮	GC/MS

※1 GC/MS：ガスクロマトグラフ質量分析計

※2 Supelpak 2：ダイオキシン分析等に使用される XAD2 を精製したもの。

また、マトリックス成分による影響試験では、DC を加熱気化し、マトリックス成分として予め設定した濃度の水分、二酸化硫黄、二酸化窒素及び無機ヒ素をガス状態でそれぞれ添加した。また、空気中の酸素濃度に対応させるため、濃度 20% の酸素の添加試験も行った。

\* 本資料に記載されている吸着剤の商標名は、一般財団法人化学物質評価研究機構が本調査研究に使用したものであることから記載したものであるが、本調査・検討においてこれを推奨するものではない。

## 3. 試験結果

### (1) 溶剤の検討

液体捕集方法及び固体捕集方法（スチレンジビニルベンゼン共重合体 Supelpak 2）においては溶剤を使用するので、溶剤中での化学剤の安定性等を検討した。DC、DA 及びトリフェニルアルシン(TPA)についてアセトン、*n*-ヘキサン及びトルエンの各溶剤で調製した異なる濃度の混合標準溶液を調製し、各捕集液に添加した。

その結果、トルエンは、感度が良いこと、検量線の直線性が良いこと、DC はトルエン中で安定であることから溶剤として有望であると判断した。トルエン溶液のトータルイオンクロマトグラムを図 2 に、DC の検量線を図 3 に示す。

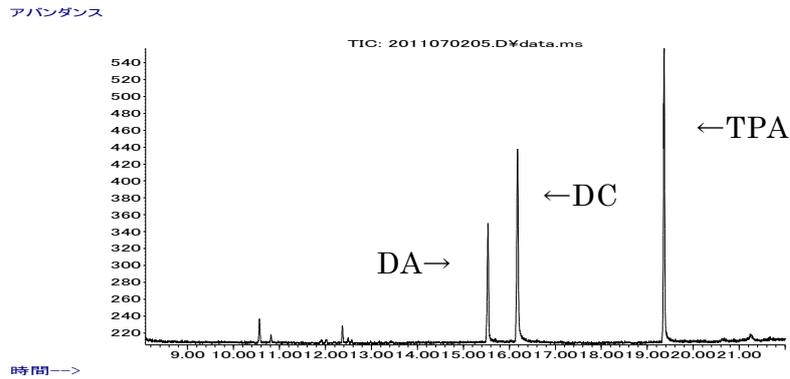


図2 トルエン溶液トータルイオンクロマトグラム  
(DC 0.05 $\mu$ g/mL、DA 0.25 $\mu$ g/mL、TPA 0.025 $\mu$ g/mL)

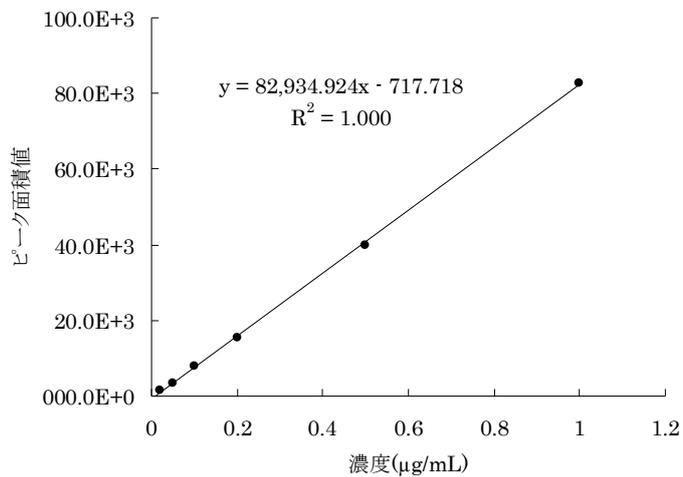


図3 DCトルエン溶液の検量線

## (2) 化学剤の気化についての検討

試料採取方法の検討に際し、DC及びDAの気化条件について検討した結果、気化した状態のDAの安定性が悪く、試験が困難であった。旧日本軍のくしゃみ剤の主要成分がDC(90%以上)であることからDCのみで試験することとした。

## (3) 液体捕集方法

トルエンを入れたバブラーを気化器に接続し、加熱気化したDCを送り込み、トルエン吸収液に捕集した。その結果、回収率が悪く目標定量下限値(0.002 mg/m<sup>3</sup>)に相当する濃度が定量できなかった。また、再現性が悪いことから定

性分析は可能であるが定量分析は困難と考えられた。

#### (4) 固体捕集方法

不活性化したガラス管に吸着剤を充填し捕集管を作成し、この捕集管を気化器に接続し、加熱気化した DC を送り込み、DC を吸着剤に捕集した。

グラファイトカーボン (Carbopak C) をガラス管に充填し、加熱気化した DC を吸着剤に捕集し、加熱脱離装置付き GC/MS で分析した。また、2,6 - Diphenyl-p-Phenylene Oxide (TENAX TA) についても同様に試験した。

また、スチレンジビニルベンゼン共重合体 (Supelpak 2) は加熱気化した DC を吸着剤に捕集し、トルエンによる溶出後、GC/MS で分析した。

これらの結果については、下記の通りである。

##### ① グラファイトカーボン (Carbopak C)

グラファイトカーボン (Carbopak C) で捕集、加熱脱離装置付き GC/MS で分析した繰り返し試験の結果では、測定値の再現性が悪かった。

##### ② 2,6 - Diphenyl-p-Phenylene Oxide (TENAX TA)

2,6 - Diphenyl-p-Phenylene Oxide (TENAX TA) で捕集、加熱脱離装置付き GC/MS で分析した繰り返し試験の結果では、測定値の再現性が悪かった。

##### ③ スチレンジビニルベンゼン共重合体 (Supelpak 2)

スチレンジビニルベンゼン共重合体 (Supelpak 2) については、加熱気化した DC を吸着剤に捕集し、トルエンによる溶出後、GC/MS で分析した。分析方法は溶剤による溶出後、直接分析する方法とプロパンチオールによる誘導体化物を分析する方法がある（なお、誘導体化した場合は、DC 及びその分解物はまとめて定量される）。

繰り返し試験における DC の回収率は、直接分析法で 83%、誘導体化法で 76%であり、相対標準偏差は直接分析法で 12%、誘導体化法で 14%であり、良好な結果であった（表 2 参照）。

スチレンジビニルベンゼン共重合体を吸着剤とした固体捕集及びトルエン溶出法は、マトリックス成分を添加しない試験の場合には、定量下限値 0.002 mg/m<sup>3</sup>まで分析することが可能であった。直接分析法での定量下限値付近のマスキングマトグラムを図 4 に、DC の検量線を図 5 に示す。

以上より、本方法は高感度かつ再現性の良い分析が可能であることから、本方法でマトリックス成分による影響を試験することとした。

表 2 繰り返し測定結果から算出した 検出下限値及び定量下限値

項目	単位	DC 直接分析法	DC 誘導体化分析法
供試濃度	(mg/m <sup>3</sup> )	0.002	0.002
結果 1	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0015	0.0017
結果 2	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0020	0.0017
結果 3	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0015	0.0012
結果 4	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0015	0.0014
結果 5	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0016	0.0015
平均値	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0017	0.0015
標準偏差	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0002	0.0002
検出下限値	(mg/m <sup>3</sup> )	0.0009	0.0009
定量下限値	(mg/m <sup>3</sup> )	0.00203	0.00206
回収率	(%)	82.6	75.5
相対標準偏差(%)	(%)	12.3	13.6

アバンドンス

イオン 154.00 (153.70 ~ 154.70): 2011081809.D\data.ms

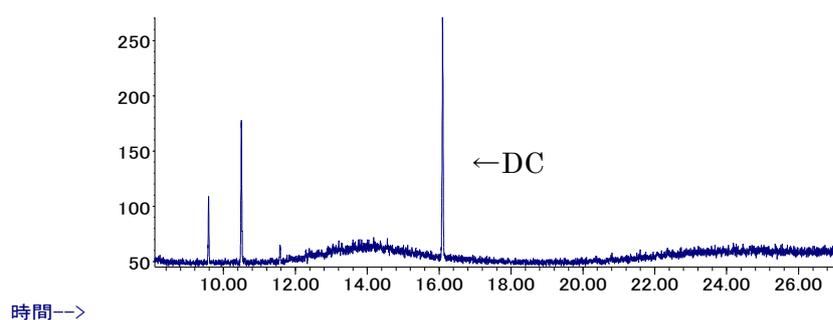


図 4 Supelpak 2 捕集管で捕集した DC のマスクロマトグラム  
(0.002 mg/m<sup>3</sup> 相当 : 定量下限値)

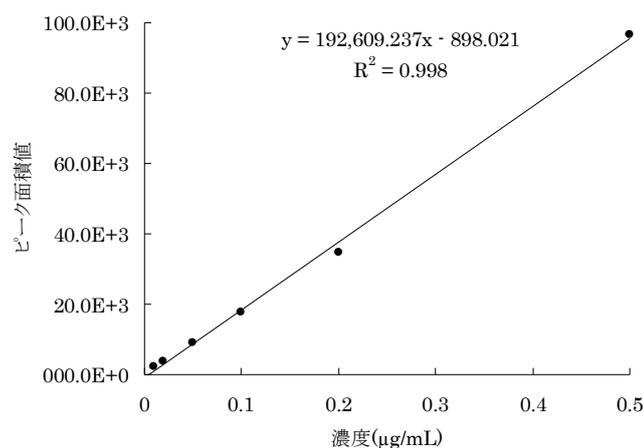


図5 DCの検量線

(5) マトリックス成分による影響試験

DCを加熱気化し、マトリックス成分として設定した濃度の水分、二酸化硫黄、二酸化窒素及び無機ヒ素をガス状態でそれぞれ添加した。また、空気中の酸素濃度に対応させるため、濃度20%の酸素の添加試験も行った。

酸素、水分、二酸化硫黄及びヒ素を添加した結果、感度、再現性、直線性、回収率の低下(悪化)影響は認められなかった。しかし、二酸化窒素については影響を受けることが確認された。すなわち、DCは100 mg/Nm<sup>3</sup>(48.7ppm)以上の高濃度の二酸化窒素の存在下では、その影響により気中のDCがほぼ完全にジフェニルアルシン酸(DPAA)に分解されてしまうことから、DCとして定量できなかった(直接分析法は表3、誘導体化分析法は表4参照)。

表3 マトリックス成分によるDC回収率への影響(直接分析法:DC濃度0.002 mg/m<sup>3</sup>)

試料マトリックス及び設定値		回収率(%)	相対標準偏差(%)
酸素	20 vol%	108	2.1
水分	5%(相対湿度)(1.2 g/m <sup>3</sup> )	78.8	32.3
二酸化硫黄	0.011 mg/Nm <sup>3</sup> (0.004 ppm)	88.2	12.7
	10 mg/Nm <sup>3</sup> (3.5 ppm)	86.4	11.6
	25 mg/Nm <sup>3</sup> (8.8 ppm)	91.0	4.4
	50 mg/Nm <sup>3</sup> (17.5 ppm)	96.4	8.0
二酸化窒素	0.008 mg/Nm <sup>3</sup> (0.004 ppm)	93.8	5.6
	100 mg/Nm <sup>3</sup> (48.7 ppm)	—	—
	200 mg/Nm <sup>3</sup> (97.3 ppm)	—	—
	290 mg/Nm <sup>3</sup> (141.2 ppm)	—	—
ヒ素	0.05 mg/Nm <sup>3</sup>	70.8	8.7

表 4 マトリックス成分による DC 回収率への影響

(誘導体化分析法:DC 濃度 0.002 mg/m<sup>3</sup>)

試料マトリックス及び設定値		回収率(%)	相対標準偏差(%)
酸素	20 vol%	83.0	4.3
水分	5%(相対湿度) (1.2 g/m <sup>3</sup> )	82.6	9.7
二酸化硫黄	0.011 mg/Nm <sup>3</sup> (0.004 ppm)	71.6	5.7
	10 mg/Nm <sup>3</sup> (3.5 ppm)	71.2	9.2
	25 mg/Nm <sup>3</sup> (8.8 ppm)	83.7	7.1
	50 mg/Nm <sup>3</sup> (17.5 ppm)	79.9	6.4
二酸化窒素	0.008 mg/Nm <sup>3</sup> (0.004 ppm)	82.4	6.2
	100 mg/Nm <sup>3</sup> (48.7 ppm)	—	—
	200 mg/Nm <sup>3</sup> (97.3 ppm)	—	—
	290 mg/Nm <sup>3</sup> (141.2 ppm)	—	—
ヒ素	0.05 mg/Nm <sup>3</sup>	74.8	12.2

(6) 二酸化窒素による影響の回避

100 mg/Nm<sup>3</sup>(48.7ppm)以上の濃度の二酸化窒素の影響により、気中の DC は DC として定量できない。しかし、分解した DC はほぼ全量が DPAA になり、スチレンジビニルベンゼン共重合体 (Supelpak 2) に捕集されており、メタノールで溶出し、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) で分析することが可能であることが確認された (表 7、図 6 参照)。

表 5 LC/MS 分析による DC 分解物分析の結果

NO <sub>2</sub> 濃度	DPAA 検出濃度(μg/mL)	DC 換算濃度※(μg/mL)	回収率(%)	平均値(%)
100 mg/Nm <sup>3</sup> (48.7 ppm)	0.0238	0.0231	116	104
	0.0228	0.0221	111	
	0.0175	0.0171	85.4	
200 mg/Nm <sup>3</sup> (97.3 ppm)	0.0229	0.0223	111	104
	0.0186	0.0181	90.6	
	0.0229	0.0222	111	

※ DPAA から DC への換算は、分子量換算。

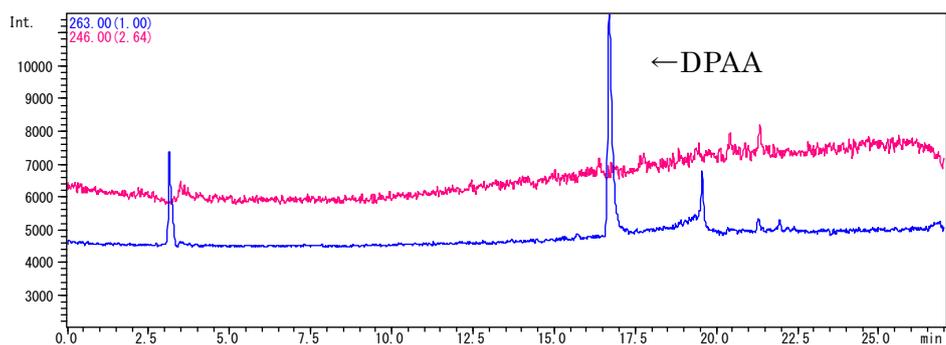


図 6 DC0.02  $\mu\text{g}$  を 180°C で気化し、Supelpak 2 捕集管で補集しメタノールで溶出した試験液のマスクロマトグラム (マトリックス  $\text{NO}_2$ , 100mg/ $\text{Nm}^3$ )

## 5. まとめ

今回の調査・検討により得られた各試料採取方法・分析方法のうち、有望と判断されたのは、「スチレンジビニルベンゼン共重合体捕集及びトルエン溶出法」の試料採取方法・分析方法であった。このことから、同方法に基づく試料採取方法・分析法（暫定版）を別添資料に示す。

今回提示した上記試料採取方法・分析方法については、無害化処理施設の排ガス中の総ヒ素分析において自主管理値を超過した場合の確認分析に際し適用することを想定することとする。

なお、大気中におけるごく微量の有機ヒ素化合物の試料採取・分析に関しては、より詳細な科学的知見を収集し、試料採取方法、分析方法について更に調査・検討を深め、一層の改善を図っていく必要がある。