

大気中ハイドロフルオロカーボン類濃度測定法の検討

岡田めぐみ・齊藤伸治・星 純也

【要約】 東京都のフロン対策の推進と効果検証のための技術支援として、既存の大気中揮発性有機化合物（VOC）測定用装置を用いた大気中ハイドロフルオロカーボン類（HFCs）濃度測定法を検討した。東京都内 16 地点の大気中 HFCs 濃度について、区部一般、区部沿道、多摩部一般の各区分と、東京のバックグラウンドに位置する地点（檜原）を比較した結果、HFC-23、HFC-152a は各区分ともに檜原と同程度の濃度を示したが、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a の 4 成分は、檜原との間に有意な濃度差があった。

【キーワード】 ハイドロフルオロカーボン類（HFCs）、地球温暖化係数

【目的】 フロン類は地球温暖化係数が二酸化炭素の 100 倍から 10,000 倍以上であり、大気中で強力な温室効果をもたらすことが知られている¹⁾。フロン類の中でもハイドロフルオロカーボン類（HFCs）は、東京都の温室効果ガス総排出量に占める割合が近年増加傾向にある²⁾ ことから、削減を進める必要があるが、発生源の特定や対策の効果を検証する体制が整備されておらず、その排出実態は明らかになっていない。そこで、都のフロン対策の推進と効果検証に資するための最初の段階として、既存の大気中 VOCs 測定用 GC-MS を用いた HFCs 定量分析手法を検討した。

【方法】

(1) 調査対象 HFCs の選定：調査対象は、各種冷媒に使用される HFCs のうち、一都三県における算定漏えい量が多い 4 成分（HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a）、国内で大気観測調査が実施されている 2 成分（HFC-23、HFC-152a）の計 6 成分を選定した（表 1）。

(2) HFCs 標準ガス調整法：検量線作成用の標準ガスは、HFCs 1 ppm 混合標準ガス（住友精化㈱製）を購入した。6 L ステンレスキャニスターにマイクロシリンジで混合標準ガスを添加後、100 μ l の標準水を添加し、加湿窒素ガスで 150 kPa に加圧希釈して各濃度の標準ガスを調整した。

(3) HFCs 測定法：HFCs 測定は、既存の大気中 VOC 測定用 GC-MS を用いた測定³⁾ を可能にするため、表 2、表 3 の条件を設定した。キャニスターをオートサンプラーに接続し、自動濃縮装置の冷却濃縮温度条件を表 2 の通りに設定し、濃縮量を 200 ml とした。内部標準物質としてペンタン-d12 を用いた。分析装置はガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）、分析用カラムは VOC 多成分分析で使用する DB-1 を使い、GC オープン昇温条件を表 3 の通りに設定した。各 HFCs は、既往文献⁴⁾ を基に定量イオンと定性イオンを設定し、SIM モードを用いて測定した。物質の定性には NIST ライブラリーを用いた。

(4) 大気中 HFCs 濃度測定：調査試料は、令和 6 年 9 月～令和 7 年 3 月に東京都内 16 地点（図 1）で月 1 回実施された有害大気汚染物質モニタリング調査の大気試料を用いた。試料は、表 2、表 3 の条件で測定し、各地点の HFCs 濃度を求めた。なお、HFC-23 濃度は令和 7 年 1～3 月の結果を採用した。

【結果の概要】

(1) 分析開始後 4 分間～7 分間（GC オープン温度 -10°C～7°C）に、6 種類の HFCs は良好に分離され、定量可能であることが確認された。

(2) 有害大気汚染物質モニタリング調査の大気試料を測定した結果、調査地点や月ごとのばらつきは見られたものの、各地点とも HFC-32、HFC-125、HFC-134a の濃度が高い傾向にあった。東京都内 16 地点の大気中 HFCs 濃度について、区部一般、区部沿道、多摩部一般の各区分と、東京のバックグラウンドに位置する地点（檜原）を比較した結果、HFC-23、HFC-152a は各区分ともに檜原と同程度の濃度を示したが、HFC-32、HFC-125、HFC-143a、HFC-134a の 4 成分は、檜原との間に有意な濃度差があった（図 2）。

(3) 測定条件検討の初期に、大気中の HFC-23 が他 HFCs とは異なり各地点の濃度のばらつきが大きく、ピークの後方になだらかな傾斜（ブロード）がみられ、ライブラリーの検索結果と一致しないことが分かった。この原因として、定量イオンの CHF_2^+ ($m/z=51$) に別の $m/z=51$ を持つ物質が重なること、定性イオンの CF^+ ($m/z=31$) のクロマトグラムに別の $m/z=31$ を持つ物質（アルコール由来のヒドロキシメチル基 CH_2OH^+ ($m/z=31$) など）が重なることが推察された。既往研究では、大気中の HFC-23 と PFC-116 等のピークが重なる⁴⁾、大気中の HFC-23 のピークは干渉物質の影響を受ける⁵⁾ことが報告されている。そこで、昇温条件をオープン庫内温度が -10°C になった時点で $2^\circ\text{C}/\text{min}$. 昇温とすることで、ピークの分離を試みた。また、HFC-23 はピーク幅が小さいことから、ピーク形状を改善する適切な値として dwell time（イオンを検出する時間の長さ）を 15 ミリ秒にした。この条件で大気を測定した結果、HFC-23 のライブラリーの検索結果と一致し、定性可能であることを確認した。令和 7 年 1 月以降、表 2、表 3 の条件で測定を実施しているが、HFC-23 のみ回収率が約 70%と低く、測定ごとに保持時間に若干のずれが生じることから、HFC-23 については引き続き測定条件の検討を進めることとする。

【参考文献】1) フロン排出抑制法の概要，環境省，<https://www.env.go.jp/earth/furon/gaiyo/haikei.html>、2) 都道府県別算定漏えい量，環境省，平成 27 年～令和 5 年度フロン類算定漏えい量集計結果、3) 第 1 編 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル，第 2 部，第 1 章（環境省）、4) 榎本ら，大気環境学会誌，40(1)，1-8(2005)、5) Y. Ichikawa, *et al.*, Atmosphere, 2025, 16, 69

表1.調査対象の HFCs

名称	化学式	地球温暖化係数(GWP)*	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)
HFC-23	CHF_3	12,400	51	69, 31
HFC-32	CH_2F_2	677	33	51
HFC-125	$\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$	3,170	101	51, 69
HFC-143a	CH_3CF_3	4,800	65	64
HFC-134a	CH_2FCF_3	1,300	83	69, 33
HFC-152a	$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$	138	65	51

* IPCC第5次報告書(2014)に基づく。積分値100年値。

表 3.GC-MS 設定値

装置	GC System 7890B (Agilent Technologies)		
検出器	MSD 5988B (Agilent Technologies)		
カラム	DB-1 (60m, 0.32mmID, 2 μm)		
イオン源温度	250 $^\circ\text{C}$	溶媒待ち時間	3.8min.
四重極温度	150 $^\circ\text{C}$	キャリアガス	He
昇温条件	-50 $^\circ\text{C}$ (2min.) \rightarrow 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$. \rightarrow -10 $^\circ\text{C}$ \rightarrow 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$. \rightarrow 10 $^\circ\text{C}$ \rightarrow 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. \rightarrow 90 $^\circ\text{C}$		

表 2.自動濃縮装置冷却濃縮温度設定値($^\circ\text{C}$)

装置:7200 PRECONCENTRATOR, Entech Instruments

	Trap Temp	Mod1 pre heat	Mod1 \rightarrow Mod2	Mod3 pre cool	Mod2 pre heat	Mod2 \rightarrow Mod3	Inject	Back out
Mod1(モジュール1)	-50	0	0					170
Mod1 Bulk head	30		30					150
Mod2(モジュール2)	-100		-100		-10	180		210
Mod2 Bulk head	30				120			150
Mod3(モジュール3)				-120		-180	100	
Rotary Valve Plate	120							120

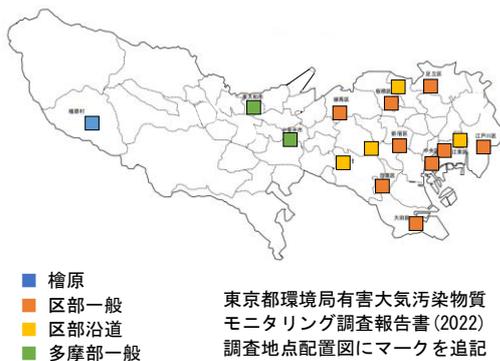


図1.東京都内調査地点

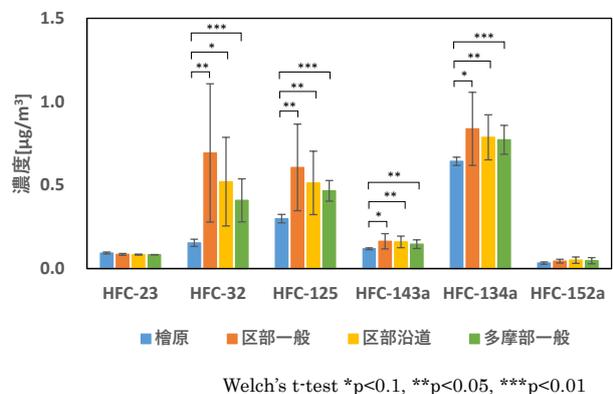


図2.檜原と各区分の大気中 HFCs 濃度平均値の比較