

VOC 測定におけるメソッドの改良

小宇佐友香、福崎有希子（横浜市環境科学研究所）

Improvement of the method in the VOC measurement

Yuka Kousa, Yukiko Fukusaki
(Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：揮発性有機化合物、キャニスター採取 GC/MS 法、シリンジ法、圧希釈法

要 旨

大気中の揮発性有機化合物測定において測定・作業の効率化及び液体窒素使用量の削減を図るため、(1)三種混合メソッドの作成、(2)カラムの比較、(3)濃縮量変化による検量線の作成、(4)圧希釈法とシリンジ法の比較を行った。検討の結果、標準濃度試料の調整方法ではシリンジ法、検量線の作成では濃縮量変化を採用した。測定は対象物質の分離が良好であったカラムを使用した三種混合メソッドを採用した。結果として測定・作業の効率化及び、液体窒素使用量の削減につながった。一方、これらの方法では定量困難や検量線の精度に問題が出てくる物質もあり、今後の課題となった。

1. はじめに

大気汚染防止法第 22 条に基づく法定受託事務として、毎月市内 5ヶ所でサンプリングを行い優先取組物質の 14 成分を測定している（うち 1 成分はサンプリングを委託し、測定のみ行っている）。これに加えて光化学オキシダント調査のために数十種類の化学物質の濃度を調べており、大気中の揮発性有機化合物（以下、VOC）測定においては、アルカン 26 成分、アルケン 21 成分、芳香族 18 成分、植物起源 VOC 3 成分、含酸素化合物 1 成分、ハロゲン 32 成分、その他 1 成分（アクリロニトリル）の合計 102 物質の測定をキャニスター採取-GC/MS 法で行っている。

試料の調製や測定・解析に多くの時間を費やしており、測定・作業の効率化及び、液体窒素使用量の削減を図るために(1)有害大気汚染物質測定用標準ガス（以下、HAPs）・光化学スモッグモニタリングステーション用標準ガス（以下、PAMS）・アルケン類混合ガス（以下、アルケン類）の測定メソッドを 1 つにまとめた三種混合メソッドの作成、(2)カラムの比較、(3)試料濃縮装置による濃縮量を利用した検量線の作成、(4)圧希釈法とシリンジ法による検量線の比較について検討を行ったので報告する。

2. 分析方法

2-1 標準ガス

使用した標準ガスは以下の通りである。

HAPs-J44 1ppm（住友精化製）
PAMS-58 1ppm（高千穂化学工業製）
アルケン類 18 種混合ガス 1ppm（高千穂化学工業製）
d-8 トルエン 1ppm（太陽日酸製）

2-2 キャニスター

6L の Silico Can（フューズドシリカライニング処理）を使用した。

2-3 分析装置

試料濃縮・加熱脱着装置：AERO タワーシステム ACS-2100（GLサイエンス）

濃縮条件は以下に示す通りである。

【Trap1】40℃濃縮、220℃脱着

【Trap2】-100℃濃縮、-20℃ドライパージ、220℃脱着
GC/MS：GC2010/GCMS-QP2010plus（島津製作所）

カラム：

①InertCap Aquatic（GLサイエンス）

長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 1.00 μm 最高使用温度 200℃

②InertCap 624MS（GLサイエンス）

長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 1.4 μm 最高使用温度 300℃

※InertCap 624MS はカラムの検討のみ使用した。その他の検討は InertCap Aquatic で行った。

昇温条件は表 1 に示す通りである。

表 1 昇温条件

	Rate (°C/min)	Temp (°C)	Hold Time (min)
昇温条件1 (Aquatic)		40	10
	3.5	80	4
	15	200	15
昇温条件2 (624MS)		35	5
	3.5	60	0
	6	120	0
	12	300	6
昇温条件3 (624MS)		35	5
	2	60	0
	5	120	0
	11	300	6

2-4 測定・解析方法

分析は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾の容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法に準拠した。検量線は最小二乗法により求め、重み付けとして1/C (C:濃度)を用いた。

3. 検討内容

3-1 三種混合メソッドの作成

標準ガスの種類ごとに HAPs・PAMS・アルケン類それぞれの測定メソッドを作成し各測定メソッドで同じ検体を測定すると計3回になり、分析時間・液体窒素使用量が多くかかる。そこで HAPs・PAMS・アルケン類を同時分析できる三種混合メソッドの作成を試みた。

3-2 カラムの比較

試料の測定時間は全測定対象物質の保持時間以上の必要があり、測定対象物質の分離状態が良くなるようにカラムの昇温条件を設定することによって決まる。カラムの比較を行い、ピーク同士の分離が良く、測定時間が少なくなるものを選ぶことで測定時間の減少につながる。

2-3 分析装置に記載した最高使用温度の異なる2種類のカラムについて三種混合メソッドで三種混合試料を測定し、ピークの分離状態や測定時間の比較を行った。

3-3 濃縮量の変化による検量線作成

検量線を作成するために用意する標準濃度試料は通常、検量線の点数分用意する必要がある。例えば0、20、50、100、200、500、1000、2000、5000pptの9点検量線の場合、標準濃度試料は9本用意しなければならない。キャニスター採取 GC/MS 法では自動濃縮装置に取り付けたキャニスターからの導入量を変更することが可能である。これを利用すれば同じ検量線を作成する場合、0、20、200、2000、5000ppt を作成すれば良いため5本で済む。自動濃縮装置による濃縮で検量線を作成する場合、直線性に問題はないか確認のために以下のことを行った。

HAPs・アルケン類の混合試料と PAMS について、それぞれ2000pptの標準濃度試料を作成し、自動濃縮装置により50-400mLまで50mL刻みで濃縮量を変化させて測定した。この結果から250-2000pptまでの検量線を作成し、その直線性について検討した。

3-4 圧希釈法とシリンジ法による検量線の比較

標準濃度試料の主な調製方法には圧希釈法とシリンジ法がある。圧希釈法は内圧の値を確認しながら標準ガスを導入するため、正確な濃度になるが調製に時間がかかる。一方、シリンジ法では標準ガスをボンベからシリンジで直接必要な分量だけキャニスター内に注入するため短時間で調製できるが、全てのキャニスターの体積が6Lであると仮定して注入量を決定しているため圧希釈法よりも精度は損なわれる。シリンジ法への切替えを目指して圧希釈法とシリンジ法の比較として、標準濃度試料をそれぞれの方法で調製し、その検量線の比較を行った。調製した標準濃度試料は PAMS・アルケン類は0、20、200、2000、5000ppt、HAPsは0、20、200、2000pptである。

4. 結果及び考察

4-1 三種混合メソッドの作成

三種混合メソッドを作成する際に選択した定量・確認イオンを表2に示す。保持時間の近い物質に妨害されないものを選択した。また、同じような質量を持つイオンが近くに出てくる物質がある場合は昇温条件を変更して分離を試みた結果、表1の昇温条件1に決定した。このことによって、HAPs・PAMS・アルケン類すべてを測定できる三種混合メソッドが完成した。検体はこのメソッドで1回だけ測定すればよく、測定時間を25%、液体窒素使用量を30%削減できた。

一方で表2に示すように1-ブテンとイソブテン、2-メチル-1-ペンテンと1-ヘキセンのようにピークの分離が昇温条件や定量・確認イオンの選択では難しく定量困難である物質も存在した。

4-2 カラムの比較

使用した昇温条件は表1に示す通りである。Aquaticと624MS(昇温条件2、3)のスペクトルの一部を図1に示す。Aquaticと昇温条件2の624MSのスペクトルを比較すると、2,3-ジメチルブタンと2-メチルペンタン、cis-3-ヘキセンとcis-2-ヘキセン、m,p-エチルトルエンと1,3,5-トリメチルベンゼンはAquaticより624MSのほうがピーク同士の重なりが多い結果となった。2,3-ジメチルペンタンとスチレンでも同様の傾向が見られた。一方、2-メチル-1-ペンテンと1-ヘキセンに関してはAquaticでは完全に重なっていたものの、624MSではピークの重なりが緩和された。次に、624MSを昇温条件3にし、重なり状態を確認した。温度の上昇レートを小さくしたことによって、昇温条件2に比べて昇温条件3のスペクトルは多少ピークの重なりが緩和された。しかし、Aquaticでの測定結果ほど重なりは小さくならなかった。一方で、Aquaticでもピークの重なりによって定量困難であった1-ブテンとイソブテンは624MSでも同様に重なりがあり定量困難であった。また、ピークの重なりはあるものの、定量可能である2-エチル-p-キシレンと4-エチル-m-キシレンはAquaticも624MSも重なり状態は変わらなかった。測定時間に関して、Aquaticは最高使用温度200℃、624MSは300℃であるため、624MSでは測定時間の減少につながることを期待したが、温度の上昇率を小さくしたことによって測定時間が長くなり、Aquaticの場合と変わらなくなった。ピークの分離状況と測定時間の観点から、Aquaticを採用した。

4-3 濃縮量の変化による検量線の作成

濃縮量を変化させて作成した検量線について各物質の傾き・切片・決定係数・相対感度係数(以下、RRF)の変動を表3に示す。この結果から3-クロロ-1-プロペン以外の物質は決定係数が0.995以上であり直線性は概ね良好であった。検量線の精度の目安となるRRFの変動についても全ての物質で目標値である30%以内²⁾に収まった。この結果から濃縮量を変化させて作成した検量線に問題がないことが確認されたため、濃縮による検量線測定に切り替えた。これにより作業時間を50%削減できた。

表2 物質ごとの定量・確認イオンの選択

物質名	定量イオン	確認イオン	保持時間	物質名	定量イオン	確認イオン	保持時間	物質名	定量イオン	確認イオン	保持時間
フロン12	85	87	5.33	2-メチル-1-ペンテン ※1	56	84	11.47	トルエン	91	92	26.48
フロン114	135	137	5.58	1-ヘキセン ※1	41	56	11.55	trans-1,3-ジクロロプロペン	75	77	27.20
i-ブタン	43	41	5.63	n-ヘキサン	57	56	11.75	1,1,2-トリクロロエタン	97	83	27.78
塩化メチル	50	52	5.74	cis-3-ヘキセン	41	84	12.37	テトラクロロエチレン	166	164	28.61
1-ブテン ※1	56	55	5.90	cis-2-ヘキセン	55	84	12.45	1,2-ジブromoエタン	107	109	30.08
イソブテン ※1	41	56	5.94	1,1-ジクロロエタン	63	65	12.48	n-ノン	57	85	30.92
n-ブタン	42	58	5.96	cis-3-メチル-2-ペンテン	69	84	12.86	クロロベンゼン	112	114	31.10
塩化ビニル	62	64	5.99	trans-2-ヘキセン	55	84	13.08	エチルベンゼン	91	106	31.19
1,3-ブタジエン	54	53	6.08	2,4-ジメチルペンタン	57	56	13.37	m,p-キシレン	91	106	31.43
trans-2-ブテン	56	55	6.15	trans-3-メチル-2-ペンテン	69	84	13.53	o-キシレン	91	106	32.48
cis-2-ブテン	56	55	6.37	エチル-tert-ブチルエーテル	59	87	13.88	スチレン	104	103	32.65
3-メチル-1-ブテン	55	70	6.79	メチルシクロペンタン	56	69	14.06	α-ピネン	93	91	32.93
臭化メチル	94	96	6.86	cis-1,2-ジクロロエチレン	61	96	14.58	i-プロピルベンゼン	105	120	33.23
塩化エチル	64	66	6.97	クロホルム	83	85	15.23	1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	85	33.73
i-ペンタン	57	56	7.05	2-メチルヘキサン	85	57	15.91	n-デカン	57	71	33.98
1-ペンテン	55	70	7.52	2,3-ジメチルペンタン	56	57	16.22	n-プロピルベンゼン	91	120	34.10
フロン11	101	103	7.58	1,1,1-トリクロロエタン	99	97	16.49	m,p-エチルトルエン	105	120	34.34
n-ペンタン	57	72	7.67	3-メチルヘキサン	71	57	16.56	β-ピネン	93	77	34.45
2-メチル-1-ブテン	55	70	7.74	シクロヘキサン	84	69	16.64	1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120	34.50
trans-2-ペンテン	55	70	8.08	2,2,4-トリメチルペンタン	57	56	17.32	o-エチルトルエン	105	120	35.00
イソプレン	67	68	8.28	四塩化炭素	117	119	17.61	1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120	35.30
cis-2-ペンテン	55	70	8.36	1-ヘプテン	56	70	18.00	m-ジクロロベンゼン	146	148	36.16
2-メチル-2-ブテン	55	70	8.50	n-ヘプタン	71	57	18.29	1,2,3-トリメチルベンゼン	105	120	36.28
フロン113	151	153	8.63	1,2-ジクロロエタン	62	64	18.35	n-ウンデカン	57	71	36.36
2,2-ジメチルブタン	57	71	8.71	ベンゼン	78	77	18.41	p-ジクロロベンゼン	146	111	36.42
1,1-ジクロロエチレン	61	96	8.94	トリクロロエチレン	130	132	20.63	m-ジエチルベンゼン	119	134	36.53
trans-1,3-ペンタジエン	67	68	9.02	メチルシクロヘキサン	83	55	20.76	ベンジルクロライド	126	128	36.65
cis-1,3-ペンタジエン	67	68	9.55	1,2-ジクロロプロパン	63	62	21.25	p-ジエチルベンゼン	119	134	36.70
2,3-ジメチルブタン	71	86	9.96	2,3,4-トリメチルペンタン	71	70	22.03	o-ジクロロベンゼン	146	148	37.17
3-クロロ-1-プロペン	76	78	9.99	2-メチルヘプタン	57	70	22.96	2-エチル-p-キシレン	119	134	37.28
2-メチルペンタン	71	57	10.08	3-メチルヘプタン	57	85	23.67	4-エチル-m-キシレン	119	134	37.35
ジクロロメタン	49	84	10.33	cis-1,3-ジクロロプロペン	75	77	24.84	1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	119	134	38.53
シクロペンタン	55	70	10.60	n-オクタン	57	85	25.90	1,2,4-トリクロロベンゼン	180	182	40.97
3-メチルペンタン	57	56	10.86	d-トルエン ※2	98	100	26.14	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン	225	227	41.17
アクリロニトリル	52	51	11.14								

※1 分離が難しく定量困難 ※2 内部標準物質

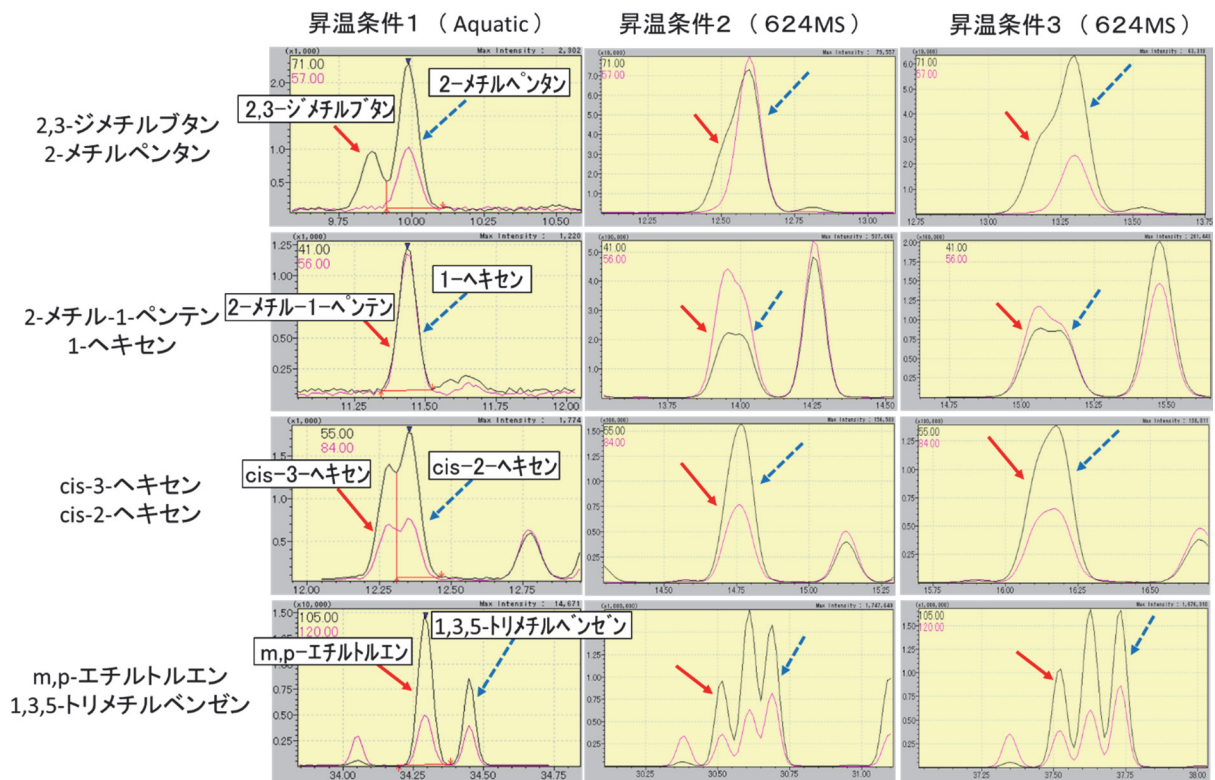


図1 カラム及び昇温条件変更によるピークの重なりの変化

表3 濃縮量変化による検量線情報及び相対感度係数（RRF）の変動

物質名	傾き	切片	決定係数	RRFの変動	物質名	傾き	切片	決定係数	RRFの変動
フロン12	5.4E-04	5.4E-03	0.999	1.2	シクロヘキサン	7.0E-04	5.0E-02	0.998	8.1
フロン114	5.5E-04	-9.6E-03	0.998	2.1	2,2,4-トリメチルペンタン	2.4E-03	2.3E-01	0.998	11
i-ブタン	8.1E-04	4.2E-02	0.999	5.8	四塩化炭素	5.3E-04	3.2E-02	0.998	7.0
塩化メチル	4.2E-04	4.1E-04	1.000	0.1	1-ヘプテン	6.5E-04	-7.9E-03	0.999	1.4
n-ブタン	1.6E-04	1.1E-02	0.999	7.5	n-ヘプタン	7.8E-04	-5.8E-03	1.000	0.9
塩化ビニル	5.0E-04	1.3E-02	1.000	3.0	1,2-ジクロロエタン	5.2E-04	1.5E-02	1.000	3.4
1,3-ブタジエン	3.9E-04	8.5E-03	1.000	2.5	ベンゼン	1.9E-03	3.9E-02	1.000	2.4
trans-2-ブテン	3.5E-04	1.5E-02	1.000	4.9	トリクロロエチレン	7.8E-04	5.9E-03	1.000	0.9
cis-2-ブテン	3.4E-04	1.6E-02	0.999	5.3	メチルシクロヘキサン	1.0E-03	3.7E-02	0.999	4.2
3-メチル-1-ブテン	6.4E-04	4.3E-02	0.999	7.4	1,2-ジクロロプロパン	6.9E-04	1.1E-02	1.000	1.8
臭化メチル	2.9E-04	9.6E-03	0.999	3.9	2,3,4-トリメチルペンタン	1.3E-03	7.7E-02	0.997	6.8
塩化エチル	1.9E-04	9.5E-03	0.998	5.8	2-メチルヘプタン	1.6E-03	2.1E-02	1.000	1.6
i-ペンタン	3.0E-04	2.1E-02	0.999	7.4	3-メチルヘプタン	1.0E-03	1.6E-02	1.000	1.9
1-ペンテン	4.8E-04	2.7E-02	0.999	6.4	cis-1,3-ジクロロプロパン	8.3E-04	-4.2E-02	0.999	6.0
フロン11	6.4E-04	4.4E-02	0.998	7.8	n-オクタン	7.0E-04	6.1E-03	1.000	1.0
n-ペンタン	1.4E-04	9.6E-03	0.999	7.4	トルエン	2.2E-03	6.4E-02	1.000	3.3
2-メチル-1-ブテン	7.7E-04	3.9E-02	1.000	5.7	trans-1,3-ジクロロプロパン	6.7E-04	-6.9E-02	0.998	13
trans-2-ペンテン	9.1E-04	4.2E-02	0.999	5.2	1,1,2-トリクロロエタン	7.1E-04	7.0E-03	1.000	1.1
イソブレン	6.7E-04	4.3E-02	0.998	7.4	テトラクロロエチレン	7.4E-04	1.0E-02	0.999	1.6
cis-2-ペンテン	8.3E-04	3.7E-02	0.999	5.2	1,2-ジプロモエタン	9.4E-04	-6.7E-03	1.000	0.8
2-メチル-2-ブテン	9.1E-04	3.1E-02	0.999	3.9	n-ノナン	1.7E-03	2.2E-02	0.999	1.5
フロン113	6.1E-04	1.8E-02	1.000	3.4	クロロベンゼン	1.5E-03	1.7E-02	1.000	1.3
2,2-ジメチルブタン	7.2E-04	2.7E-02	0.999	4.2	エチルベンゼン	2.5E-03	6.7E-02	1.000	3.0
1,1-ジクロロエチレン	6.5E-04	5.4E-02	0.997	9.5	m,p-キシレン	4.6E-03	1.7E-01	0.999	4.4
trans-1,3-ペンタジエン	6.3E-04	6.4E-03	1.000	1.2	o-キシレン	2.4E-03	4.3E-02	0.999	2.1
cis-1,3-ペンタジエン	5.7E-04	1.5E-02	0.999	3.0	スチレン	1.7E-03	2.5E-02	0.999	1.8
2,3-ジメチルブタン	2.3E-04	1.0E-02	0.999	5.2	α-ピネン	2.0E-03	7.2E-02	0.999	4.1
3-クロロ-1-プロパン	1.0E-04	1.2E-02	0.993	14	i-プロピルベンゼン	2.6E-03	7.9E-02	0.999	3.5
2-メチルペンタン	5.3E-04	1.5E-02	0.999	3.1	1,1,2,2-テトラクロロエタン	1.4E-03	3.6E-02	1.000	2.8
ジクロロメタン	5.1E-04	4.6E-02	0.996	10	n-デカン	2.3E-03	6.9E-02	0.998	3.5
シクロペンタン	4.5E-04	3.1E-02	0.998	7.8	n-プロピルベンゼン	4.0E-03	1.1E-01	0.999	3.3
3-メチルペンタン	1.0E-03	4.9E-02	0.999	5.4	m,p-エチルトルエン	5.8E-03	2.8E-01	0.998	5.5
アクリロニトリル	2.9E-04	9.8E-03	0.996	4.0	β-ピネン	1.7E-03	-9.2E-03	1.000	0.6
n-ヘキサン	9.3E-04	1.9E-02	1.000	2.3	1,3,5-トリメチルベンゼン	2.8E-03	1.4E-01	0.998	6.1
cis-3-ヘキセン	4.6E-04	1.5E-02	0.997	3.6	o-エチルトルエン	3.0E-03	1.1E-01	0.999	4.2
cis-2-ヘキセン	7.4E-04	1.8E-02	0.997	2.8	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.7E-03	1.0E-01	0.999	4.5
1,1-ジクロロエタン	8.6E-04	4.0E-02	0.999	5.2	m-ジクロロベンゼン	1.4E-03	1.8E-02	1.000	1.5
cis-3-メチル-2-ペンテン	6.7E-04	9.0E-03	1.000	1.5	1,2,3-トリメチルベンゼン	2.5E-03	7.0E-02	0.999	3.3
trans-2-ヘキセン	5.5E-04	2.7E-03	1.000	0.6	n-ウンデカン	2.7E-03	6.4E-02	0.998	2.9
2,4-ジメチルペンタン	1.0E-03	5.1E-02	0.999	5.7	p-ジクロロベンゼン	1.4E-03	1.4E-02	1.000	1.2
trans-3-メチル-2-ペンテン	7.8E-04	3.7E-03	1.000	0.5	m-ジエチルベンゼン	1.7E-03	5.8E-02	0.998	4.0
エチル-tert-ブチルエーテル	7.3E-04	1.4E-01	0.995	20	ベンジルクロライド	4.2E-04	-4.6E-02	0.997	14
メチルシクロペンタン	1.2E-03	4.2E-02	0.999	4.1	p-ジエチルベンゼン	1.8E-03	5.9E-02	0.998	3.9
cis-1,2-ジクロロエチレン	6.6E-04	1.7E-02	1.000	2.9	o-ジクロロベンゼン	1.3E-03	1.4E-02	1.000	1.2
クロロホルム	8.7E-04	2.6E-02	1.000	3.4	2-エチル-p-キシレン	1.5E-03	2.0E-03	0.999	0.1
2-メチルヘキサン	7.9E-04	9.4E-03	1.000	1.4	4-エチル-m-キシレン	1.8E-03	-6.7E-03	0.998	0.4
2,3-ジメチルペンタン	8.5E-04	5.7E-02	0.999	7.5	1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	7.6E-04	-1.8E-02	0.998	2.8
1,1,1-トリクロロエタン	4.3E-04	3.2E-02	0.998	8.4	1,2,4-トリクロロベンゼン	6.1E-04	-8.5E-03	1.000	1.7
3-メチルヘキサン	7.2E-04	8.9E-03	1.000	1.4	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン	9.4E-04	2.4E-02	1.000	2.9

決定係数が0.995に満たないもの

表4 圧希釈法とシリンジ法による検量線の比較

物質名	圧希釈法				シリンジ法				検量線による測定値の相違(%)
	傾き	切片	決定係数	RRFの変動	傾き	切片	決定係数	RRFの変動	
フロン12	8.9E-04	6.5E-03	1.000	2.2	3.4E-03	6.2E-03	0.996	8.2	4.0
フロン114	5.1E-04	5.3E-03	1.000	1.6	2.4E-03	4.8E-03	0.996	7.5	9.6
i-ブタン	2.4E-03	8.0E-04	0.998	3.8	2.5E-03	7.4E-04	0.998	2.7	8.5
塩化メチル	1.1E-03	3.7E-03	1.000	5.0	1.8E-03	4.3E-03	0.999	5.7	-15
n-ブタン	1.6E-03	1.6E-04	0.999	13	1.5E-03	1.4E-04	0.999	8.8	13
塩化ビニル	4.2E-04	4.8E-03	1.000	1.4	1.5E-03	5.0E-03	0.999	4.6	-4.1
1,3-ブタジエン	6.1E-04	3.7E-03	1.000	2.7	1.6E-03	4.5E-03	0.999	5.4	-18
trans-2-ブテン	3.3E-04	4.4E-04	1.000	1.2	3.7E-04	4.4E-04	1.000	1.2	-0.5
cis-2-ブテン	4.5E-04	4.3E-04	1.000	1.6	4.7E-04	4.3E-04	1.000	1.4	1.2
3-メチル-1-ブテン	6.0E-04	9.8E-04	0.999	0.9	8.3E-04	8.2E-04	0.996	1.4	20
臭化メチル	1.2E-04	2.6E-03	1.000	0.8	1.3E-03	2.4E-03	0.999	8.2	9.2
塩化エチル	1.8E-05	1.8E-03	1.000	0.2	8.6E-04	1.7E-03	0.999	6.7	5.0
i-ペンタン	9.6E-04	4.1E-04	0.999	3.6	2.0E-03	3.9E-04	0.999	4.7	5.4
1-ペンテン	6.1E-04	6.3E-04	0.999	1.7	7.4E-04	6.1E-04	0.999	1.8	2.9
フロン11	1.1E-03	8.2E-03	0.998	2.3	3.8E-03	8.3E-03	0.997	7.8	-1.1
n-ペンタン	7.4E-04	1.8E-04	0.999	7.1	7.1E-04	1.7E-04	0.999	5.3	3.8
2-メチル-1-ブテン	3.7E-04	1.1E-03	0.999	0.6	6.5E-04	1.0E-03	0.999	1.0	4.7
trans-2-ペンテン	1.8E-04	1.2E-03	0.999	0.3	6.3E-04	1.2E-03	0.999	0.8	2.8
イソブレン	4.4E-04	7.6E-04	0.999	1.0	5.8E-04	6.5E-04	0.998	1.2	17
cis-2-ペンテン	2.9E-04	1.1E-03	0.999	0.5	5.2E-04	1.0E-03	0.999	0.8	3.8
2-メチル-2-ブテン	2.9E-04	1.2E-03	0.999	0.4	1.1E-03	1.2E-03	0.999	1.5	7.8
フロン113	7.3E-04	6.2E-03	0.999	2.0	2.5E-03	6.1E-03	0.999	6.3	1.3
2,2-ジメチルブタン	4.0E-04	8.6E-04	1.000	0.7	5.8E-04	8.7E-04	0.999	0.9	-1.1
1,1-ジクロロエチレン	7.8E-04	7.8E-03	0.997	1.7	2.6E-03	8.2E-03	0.996	5.4	-4.7
trans-1,3-ペンタジエン	1.7E-04	7.4E-04	1.000	0.4	3.8E-04	6.0E-04	0.999	1.2	24
cis-1,3-ペンタジエン	-7.3E-05	7.1E-04	0.999	0.2	2.4E-05	5.6E-04	0.999	0.1	27
2,3-ジメチルブタン	2.3E-04	2.5E-04	1.000	1.3	4.9E-04	2.3E-04	0.999	2.7	8.8
3-クロロ-1-プロペン	-3.4E-04	9.4E-04	0.996	9.8	1.2E-04	1.3E-03	0.997	2.2	-25
2-メチルペンタン	3.0E-03	6.0E-04	1.000	7.3	3.1E-03	5.5E-04	0.999	6.5	10
ジクロロメタン	7.6E-04	4.7E-03	0.999	2.9	1.1E-03	5.5E-03	1.000	3.5	-15
シクロペンタン	2.6E-04	5.8E-04	0.998	0.7	2.1E-03	5.6E-04	0.999	5.4	3.0
3-メチルペンタン	3.3E-04	7.9E-05	0.999	6.1	5.3E-04	7.1E-05	0.999	11	11
アクリロニトリル	3.4E-04	5.5E-04	0.992	1.1	2.4E-04	4.7E-04	0.997	0.9	18
n-ヘキサン	3.1E-04	1.1E-03	1.000	0.5	4.8E-04	1.1E-03	1.000	0.7	-0.5
cis-3-ヘキセン	8.1E-04	5.8E-04	0.999	2.5	1.1E-04	5.1E-04	1.000	0.4	13
cis-2-ヘキセン	-1.7E-04	1.1E-03	1.000	0.3	-5.1E-06	1.1E-03	1.000	0.0	4.2
1,1-ジクロロエタン	2.2E-04	1.0E-02	1.000	0.4	8.2E-04	1.1E-02	0.999	1.3	-6.3
cis-3-メチル-2-ペンテン	2.1E-03	8.3E-04	1.000	4.7	2.1E-04	6.7E-04	1.000	0.6	23
trans-2-ヘキセン	-1.0E-04	7.6E-04	1.000	0.2	9.6E-05	7.2E-04	1.000	0.2	5.4
2,4-ジメチルペンタン	1.1E-04	1.2E-03	0.999	0.1	2.5E-04	1.2E-03	0.999	0.3	0.2
trans-3-メチル-2-ペンテン	7.2E-05	9.5E-04	1.000	0.1	1.2E-04	7.7E-04	1.000	0.3	22
エチル-tert-ブチルエーテル	9.9E-05	1.2E-03	0.997	0.2	1.3E-04	1.0E-03	0.995	0.2	16
メチルシクロペンタン	2.0E-03	1.4E-03	0.999	2.4	2.0E-03	1.4E-03	1.000	2.3	0.1
cis-1,2-ジクロロエチレン	2.4E-04	7.6E-03	1.000	0.5	-8.2E-05	8.1E-03	1.000	0.2	-6.4
クロホルム	1.2E-03	1.0E-02	1.000	1.9	1.6E-03	1.2E-02	0.999	2.3	-10
2-メチルヘキサン	-1.0E-04	9.0E-04	1.000	0.2	6.4E-05	9.0E-04	1.000	0.1	0.0
2,3-ジメチルペンタン	5.5E-06	1.1E-03	0.999	0.0	1.5E-04	1.1E-03	0.999	0.2	1.0
1,1,1-トリクロロエタン	2.9E-04	4.9E-03	0.998	1.0	4.5E-04	5.1E-03	0.999	1.5	-3.7
3-メチルヘキサン	1.3E-04	8.1E-04	1.000	0.3	2.5E-04	7.4E-04	0.999	0.5	9.4
シクロヘキサン	5.8E-04	8.4E-04	0.999	1.1	9.2E-04	8.2E-04	0.999	2.0	2.4
2,2,4-トリメチルペンタン	-5.8E-04	2.9E-03	0.998	0.4	-8.3E-05	2.9E-03	0.998	0.1	1.9

物質名	圧希釈法				シリンジ法				検量線による測定値の相違(%)
	傾き	切片	決定係数	RRFの変動	傾き	切片	決定係数	RRFの変動	
四塩化炭素	-1.0E-03	7.2E-03	0.998	2.6	-1.5E-03	7.2E-03	0.999	3.7	0.5
1-ヘプテン	2.4E-04	8.6E-04	0.999	0.5	-1.4E-04	8.3E-04	1.000	0.3	3.5
n-ヘプタン	3.1E-04	8.7E-04	1.000	0.6	4.5E-04	8.1E-04	1.000	0.9	8.2
1,2-ジクロロエタン	2.0E-04	6.8E-03	1.000	0.5	1.1E-03	6.8E-03	1.000	2.6	0.1
ベンゼン	1.9E-01	2.4E-03	0.985	34	2.4E-01	2.2E-03	1.000	35	4.8
トリクロロエチレン	3.7E-04	8.1E-03	1.000	0.7	-5.0E-04	8.3E-03	1.000	1.0	-1.9
メチルシクロヘキサン	3.0E-05	1.2E-03	0.999	0.0	1.9E-04	1.2E-03	0.999	0.3	-0.1
1,2-ジクロロプロパン	7.9E-05	7.1E-03	1.000	0.2	1.8E-04	7.6E-03	1.000	0.4	-6.6
2,3,4-トリメチルベンゼン	2.2E-06	1.6E-03	0.997	0.0	3.6E-04	1.5E-03	0.996	0.5	12
2-メチルヘプタン	-4.2E-04	1.8E-03	1.000	0.4	-1.2E-04	1.8E-03	1.000	0.1	-1.7
3-メチルヘプタン	-3.5E-05	1.2E-03	1.000	0.1	1.0E-04	1.2E-03	1.000	0.2	-2.3
cis-1,3-ジクロロプロペン	-3.2E-03	7.9E-03	0.997	7.3	-6.1E-03	8.9E-03	0.996	13	-11
n-オクタン	2.0E-04	8.0E-04	1.000	0.4	2.7E-04	8.2E-04	1.000	0.6	-2.5
トルエン	3.5E-02	2.3E-03	1.000	19	2.9E-02	2.3E-03	1.000	15	2.1
trans-1,3-ジクロロプロペン	-3.5E-03	4.8E-03	0.989	14	-5.7E-03	5.8E-03	0.992	24	-17
1,1,2-トリクロロエタン	-2.7E-05	7.0E-03	1.000	0.1	-5.8E-04	7.4E-03	1.000	1.4	-6.2
テトラクロロエチレン	1.1E-03	8.8E-03	0.999	1.9	-6.7E-05	8.1E-03	0.999	0.1	8.1
1,2-ジプロモエタン	-9.9E-04	1.0E-02	1.000	1.6	-3.3E-03	1.0E-02	0.999	5.9	2.7
n-ノナン	8.1E-04	1.9E-03	1.000	0.8	1.1E-03	1.9E-03	1.000	0.9	-4.6
クロロベンゼン	1.8E-04	1.9E-02	1.000	0.2	-3.3E-03	1.8E-02	0.999	3.3	5.6
エチルベンゼン	3.6E-02	2.7E-03	0.999	27	3.3E-02	2.6E-03	1.000	15	1.0
m,p-キシレン	2.0E-02	4.9E-03	1.000	7.2	1.7E-02	4.8E-03	1.000	5.2	1.7
o-キシレン	4.8E-03	2.5E-03	1.000	3.4	4.3E-03	2.5E-03	1.000	2.7	1.2
スチレン	6.4E-04	2.1E-03	0.999	0.6	5.9E-04	2.1E-03	0.999	0.6	0.7
α-ピネン	1.9E-04	2.3E-03	1.000	0.1	7.2E-04	2.3E-03	0.999	0.5	2.9
i-プロピルベンゼン	-6.5E-06	3.2E-03	1.000	0.0	1.1E-03	3.2E-03	0.999	0.6	0.9
1,1,2,2-テトラクロロエタン	-1.5E-03	1.5E-02	1.000	1.7	-2.0E-03	1.5E-02	0.999	2.3	-0.3
n-デカン	2.3E-03	2.5E-03	1.000	1.8	3.1E-03	2.6E-03	0.999	1.8	-6.8
n-プロピルベンゼン	2.5E-03	4.2E-03	1.000	1.0	2.7E-03	4.2E-03	0.999	1.0	0.1
m,p-エチルトルエン	1.0E-02	7.1E-03	0.999	2.6	1.2E-02	7.1E-03	0.997	2.8	-0.7
β-ピネン	2.2E-04	1.9E-03	0.999	0.2	2.2E-04	1.9E-03	0.999	0.2	-0.7
1,3,5-トリメチルベンゼン	3.2E-03	3.3E-03	0.999	1.7	4.3E-03	3.4E-03	0.997	2.0	-0.4
o-エチルトルエン	9.7E-04	3.6E-03	1.000	0.5	2.5E-03	3.7E-03	0.999	1.2	-1.7
1,2,4-トリメチルベンゼン	7.5E-03	3.2E-03	1.000	4.2	8.0E-03	3.3E-03	0.998	3.7	-2.5
m-ジクロロベンゼン	-1.6E-03	1.9E-02	1.000	1.5	-2.0E-03	1.6E-02	0.999	2.1	22
1,2,3-トリメチルベンゼン	7.8E-04	2.9E-03	1.000	0.5	2.3E-03	3.1E-03	0.998	1.2	-5.0
n-ウンデカン	1.1E-03	2.7E-03	1.000	0.8	3.9E-03	3.1E-03	0.999	1.6	-14
p-ジクロロベンゼン	-1.3E-03	1.9E-02	1.000	1.2	-2.1E-03	1.6E-02	0.998	2.2	21
m-ジエチルベンゼン	-6.5E-05	1.9E-03	1.000	0.1	3.8E-04	2.1E-03	0.999	0.3	-9.3
ベンジルクロライド	-6.0E-04	6.1E-04	0.988	2.7	1.3E-04	5.8E-04	0.993	0.4	4.5
p-ジエチルベンゼン	4.4E-04	2.0E-03	1.000	0.4	1.4E-03	2.2E-03	0.999	1.0	-10.1
o-ジクロロベンゼン	-1.7E-03	1.7E-02	1.000	1.7	-1.1E-03	1.4E-02	0.999	1.2	19.1
2-エチル-p-キシレン	1.5E-04	3.2E-03	0.999	0.1	-1.3E-03	3.3E-03	0.996	1.0	-3.1
4-エチル-m-キシレン	1.2E-03	3.5E-03	1.000	0.6	-2.0E-03	3.7E-03	0.997	1.4	-5.8
1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	1.4E-03	2.8E-03	1.000	0.7	-1.6E-03	3.1E-03	0.996	1.3	-10
1,2,4-トリクロロベンゼン	-1.0E-03	6.4E-03	0.999	2.7	3.0E-03	6.2E-03	0.998	5.2	2.8
ヘキサクロ-1,3-ブタジエン	1.1E-03	1.3E-02	0.999	1.6	1.2E-02	1.1E-02	0.994	10	14

決定係数が0.995に満たないもの

RRFの変動が30%以上のもの

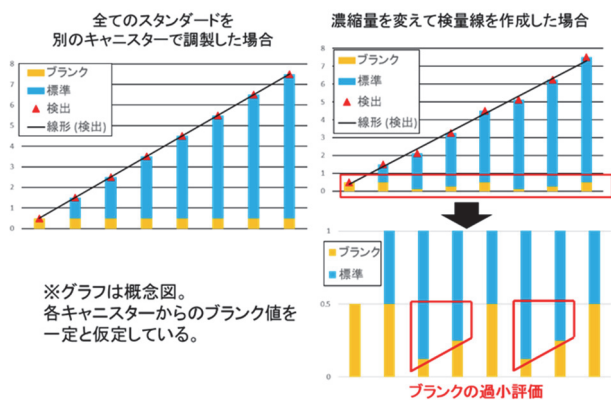


図2 濃縮量の変化によるブランクの影響

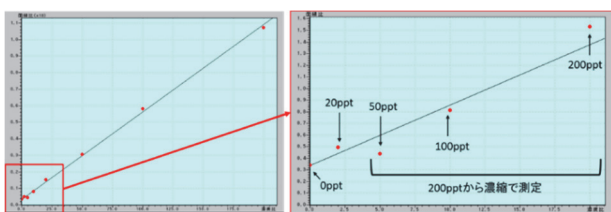


図3 濃縮量を変化させて測定したエチルトルエンの検量線（ブランクの影響がある場合）

しかし、この濃縮による検量線作成の方法では使用する室素やキャニスターにはじめから含まれる物質の量（以下、ブランク）が過小評価される可能性があり、測定対象物質による汚染（以下、コンタミネーション）の影響が検量線に表れることがわかった（図2）。実際に影響が出たときのエチルトルエンの検量線を図3に示す。コンタミネーションとしてキャニスターに入っていたエチルトルエンが50pptでは0、20、200pptに対して4分の1、100pptでは2分の1となるため、この減少分低く測定される。コンタミネーションとして含まれる濃度が低ければ影響はないが、高い場合に問題が出てくる。このように測定対象物質による汚染の状況によって直線性が悪くなるため使用するキャニスターの清浄状態、測定室内の環境、標準試料作成時の経路に注意が必要である。

4-4 圧希釈法とシリンジ法による検量線の比較

圧希釈法とシリンジ法それぞれの方法で作成した検量線の傾き・切片・決定係数・RRFの変動・同一サンプルを定量した場合の測定値の相違について表4に示す。決定係数に関して、圧希釈法ではアクリロニトリルとベンゼン、シリンジ法ではヘキサクロロ-1,3-ブタジエン、圧希釈法とシリンジ法のどちらもtrans-1,3-ジクロロプロペン、ベンジルククロライドが0.995を満たさなかった。RRFの変動についてはベンゼンがどちらの方法でも30%を超えた。表4の結果は0pptから5000pptの範囲について検量線を作成した際の値であり、実際に定量する際には検体試料の濃度に合わせて検量線の範囲を変更して

いる。そこで低濃度と高濃度の範囲にした検量線でRRFの変動を確認したところ、ベンゼンは低濃度範囲のみ30%を超えた。これはベンゼンが測定室内環境により汚染しやすいため、低濃度において検量線が不安定になると考えられ、今後コンタミネーションを少なくしていく必要がある。測定値の相違についてはどちらも30%以内に収まった。この結果から、シリンジ法のヘキサクロロ-1,3-ブタジエンの決定係数に問題が残るものの、その他の物質については圧希釈法とシリンジ法のどちらも大差ないことが確認された。検量線作成方法はシリンジ法のほうが作業時間を短縮できるため、シリンジ法を採用した。このことで作業時間を40%削減できた。

5. まとめ

VOC測定・作業の効率化を図るため、標準試料調製方法やメソッド作成方法などについて検討を行った。

VOC測定メソッドの改良として、HAPs・PAMS・アルケン類を1回で測定できるメソッドを作成した。このメソッドを使用することで測定時間を25%、液体窒素使用量を30%削減できた。

使用カラムの検討では測定時間とピークの分離について確認し、624MSより分離する物質が多く測定時間が変わらないAquaticを採用した。

標準濃度試料測定では濃縮量の変更を活用した際の検量線の直線性を確認し、濃縮量の変更による測定に切り替えた。これによって作業時間を50%削減できた。一方、キャニスター内のコンタミネーションの影響で検量線の直線性が悪くなることが判明したため測定環境への注意が必要であることがわかった。

標準濃度試料調製方法では圧希釈法とシリンジ法について比較を行い、ほとんどの物質で概ね大差なかったことからシリンジ法を採用した。このことで作業時間を40%削減できた。

一方で、これらの方法に変更したことで1-ブテン、イソブテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンは定量困難となり、ベンゼン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン、trans-1,3-ジクロロプロペン、ベンジルククロライドは検量線の精度、ベンゼンは低濃度でのコンタミネーションの問題が示唆された。今後はこれらの物質について精度を上げていく必要がある。

文献

- 1) 環境省 水・大気環境局 大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（2011）
- 2) U.S.EPA：Determination of Volatile Organic Compound (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). (TO-15), (1997)