

排出ガス中の除外物質（メタンを除く。）の測定方法（修正案）

1 測定方法の種類

以下の除外物質（以下単に「除外物質」という。）については、捕集バッグを用いて採取した後、水素炎イオン化検出器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC - FID」という。）電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC - ECD」という。）又は質量分析器を用いるガスクロマトグラフ法（以下「GC - MS」という。）により測定する。

表 - 1 除外物質（メタンを除く。）

名 称	別 名
クロロフルオロメタン	HCFC-22
2-クロロ-1,1,1,2-テトラフルオロエタン	HCFC-124
1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン	HCFC-141b
1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン	HCFC-142b
3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン	HCFC-225ca
1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	HCFC-225cb
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン	HFC-43-10mee

2 装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は、別紙1の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」の2(1)に規定する試料採取装置とする。

(2) 分析計

排出ガス中の除外物質の測定には、以下の分析計を用いる。

当該除外物質や共存する物質の特性を踏まえ、分析計を適切に選択する。

表 - 2 分析計の仕様

項 目	GC - FIDの仕様	GC - ECDの仕様	GC - MSの仕様
検出器	水素炎イオン化検出器	電子捕獲検出器	四重極方式又は二重収束方式の質量分析器（イオン化方法は、電子衝撃イオン化法によるものとする。）

キャリアガス	高純度窒素	同左	ヘリウム (99.999vol%以上)
燃料ガス	水素	-	-
助燃ガス	空気又は酸素	-	-
カラム	内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25 ~ 60mの熔融シリカ製の毛管カラムであって、内壁にジフェニールを 25%、ジメチルポリシロキサンを 75%の割合で混合したものを膜厚 0.1 ~ 3 μm 程度で被覆したもの又はこれと同等の分離性能をもつもの。	同左	同左
カラム恒温槽	温度制御範囲が 35 ~ 350 であり、測定対象物質の最適分析条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの	同左	同左

3 試薬

(1) 標準ガス

JIS K 0055 (ガス分析装置校正方法通則) に準拠する方法で調製された除外物質の標準ガス。

(2) 検量線用ガス

高純度窒素の入った検量線用ガス瓶 (JIS K 0095 (排出ガス採取方法) の 6.8 に定める真空捕集瓶。以下同じ。) に、除外物質の標準ガスを段階的に注入したもの。

4 測定の手順

(1) 試料の採取

試料ガスの採取方法は、別紙 1 の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」に規定する試料の採取方法による。

(2) 測定

(a) G C - F I D

i) 分析条件の設定

G C - F I Dの分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 3 G C - F I Dの分析条件の例

項 目	条 件
試料注入法	スプリット注入法 (スプリット比 2 0 : 1)
カラム温度	昇温条件の例 40 (5 / min) 90 (20 / min) 200
試料気化室温度	100
キャリアガス流量	1.0ml/min
燃料ガス流量	30 ~ 50ml/min
助燃ガス流量	300 ~ 500ml/min

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて正確にとり、G C - F I Dに導入してクロマトグラムを記録する。除外物質の濃度とピーク面積 (又はピーク高さ) との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4 (1) によって捕集バッグに採取した試料ガスの一定量を、捕集バッグのシリコーンゴム栓を通して気体用シリンジで正確にとり、G C - F I Dに導入してクロマトグラムを記録する。試料導入量は 0.1 ~ 0.5ml とし、あらかじめ作成した検量線の範囲内に入るよう試料の量を調整する。

クロマトグラムから除外物質のピーク面積 (又はピーク高さ) を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 4 のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 4 GC - F I Dの測定範囲

除外物質	測定範囲(vol ppmC)
HCFC-22	20 ~ 1,000
HCFC-124	10 ~ 2,000
HCFC-141b	20 ~ 2,000
HCFC-142b	20 ~ 2,000
HCFC-225ca	30 ~ 3,000
HCFC-225cb	30 ~ 3,000
HFC-43-10mee	20 ~ 5,000

(b) GC - E C D

i) 分析条件の設定

GC - E C Dの分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 5 GC - E C Dの分析条件の例

項目	条件
試料注入法	スプリット注入法 (スプリット比 20 : 1)
カラム温度	昇温条件の例 40 (5 /min) <u>100</u> (20 /min) 200
試料気化室温度	<u>100</u>
キャリアガス流量	<u>0.5ml/min</u>

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて正確にとり、GC - E C Dに導入してクロマトグラムを記録する。除外物質の濃度とピーク面積 (又はピーク高さ) との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4 (1) によって捕集バッグに採取した試料ガスの一定量を、捕集バッグのシリコーンゴム栓を通して気体用シリンジで正確にとり、GC - E C Dに導入してクロマトグラムを記録する。試料導入量は 0.1 ~ 0.5ml とし、あらかじめ作成した検量線の範囲内に入るよう試料の量を調整する。

クロマトグラムから除外物質のピーク面積 (又はピーク高さ) を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 6 のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 6 G C - E C D の測定範囲

除外物質	測定範囲 (vol ppmC)
HCFC-22	10 ~ 100,000
HCFC-124	1 ~ 5,000
HCFC-141b	1 ~ 10,000
HCFC-142b	10 ~ 100,000
HCFC-225ca	1 ~ 1,000
HCFC-225cb	1 ~ 1,000
HFC-43-10mee	1 ~ 5,000

(c) G C - M S

i) 分析条件の設定

G C - M S の分析条件は、測定対象の除外物質のクロマトグラム上でのピークが他の除外物質及び試料排出ガス中に共存する揮発性有機化合物と良好な分離が得られ、測定対象除外物質の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム温度、試料気化室温度、キャリアガス流量などを設定する。

表 - 7 G C - M S の分析条件の例

区分	項目	条件
ガスクロマトグラフ	試料注入法	スプリット注入法(スプリット比 20:1)
	カラム温度	昇温条件の例 40 (5 /min) 90 (20 /min) 200
	試料気化室温度	100
	キャリアガス流量	1.0ml/min
	インターフェイス温度	200
質量分析器	イオン源温度	200
	電子加速電圧	70eV

ii) 検量線の作成

3 (2) で調整した検量線用ガスを、検量線用ガス瓶から気体用シリンジを用いて 0.1ml 正確にとり、G C - M S に導入してマスクロマトグラム

を記録する。除外物質の濃度とピーク面積（又はピーク高さ）との関係線を作成する。

iii) 試料の測定

4(1)によって捕集バッグに採取した試料ガスを、気体用シリンジを用いてGC-MSに導入する。測定対象の除外物質の測定用質量数に対してマスクロマトグラムを作成し記録する。試料導入量は0.1mlとする。

マスクロマトグラムから除外物質のピーク面積(又はピーク高さ)を測定し、あらかじめ作成した検量線から試料ガス中の除外物質の濃度を求める。

表 - 8 測定イオンの質量数の例

除外物質	測定イオンの質量数	
	定量用	確認用
HCFC-22	51	67
HCFC-124	67	69
HCFC-141b	81	83
HCFC-142b	65	85
HCFC-225ca	83	85
HCFC-225cb	69	100
HFC-43-10mee	69	95

(注) この測定方法の測定範囲は表 - 9のとおりである。測定範囲を超える場合には、高純度窒素の入った検量線用ガス瓶に、試料ガスの一部を気体用シリンジを用いて注入し希釈して測定する。

表 - 9 GC-MSの測定範囲

除外物質	測定範囲(vol ppmC)
HCFC-22	1 ~ 1,000
HCFC-124	1 ~ 2,000
HCFC-141b	1 ~ 2,000
HCFC-142b	1 ~ 2,000
HCFC-225ca	1 ~ 3,000
HCFC-225cb	3 ~ 3,000
HFC-43-10mee	2 ~ 5,000

(3) 濃度の算出

試料ガス中の除外物質の炭素換算濃度を、次の式によって算出する。

$$C = (V - V_c) / V_s \times 10^3 \times D \times F$$

- C : 排ガス中の除外物質濃度 (vol ppmC)
 V : 検量線から求めた採取容器中の除外物質 (ガス) 量 (μl)
 V_c : 検量線から求めた空試験用採取容器中除外物質 (ガス) 量 (μl)
 V_s : ガスクロマトグラフへのガス注入量 (ml)
 D : 希釈率
 F : 炭素換算係数

(HCFC-22	;	1)
(HCFC-124	;	2)
(HCFC-141b	;	2)
(HCFC-142b	;	2)
(HCFC-225ca	;	3)
(HCFC-225cb	;	3)
(HFC-43-10mee	;	5)

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては、共通事項は別紙 1 の「排出ガス中の揮発性有機化合物の測定方法」、JIS K 0050(化学分析方法通則)、JIS K 0114(ガスクロマトグラフ分析通則)、JIS K 0123(ガスクロマトグラフ質量分析通則)による。