

9.8 大気中有毒物質（揮発性有機物質）の分析法

9.8.1 はじめに

揮発性有機物質は、その採取方法によってベンゼンや塩素系炭化水素（以下 VOCs）とアルデヒド類に区分される。なお金属類の有害物質については粒子状物質の項を参照されたい。

9.8.2 ベンゼン等揮発性有機物質（VOCs）の分析法¹⁻³⁾

(1) 試料採取

一般には内面を電解研磨したのち、さらに純粋クロム・ニッケル酸化薄膜を形成させた特殊な不活性化処理をしたステンレス容器（キャニスター）を用いて試料採取（図 9.8.1 参照）する。このほかに、固体吸着・溶媒抽出法⁴⁾ 等がある。

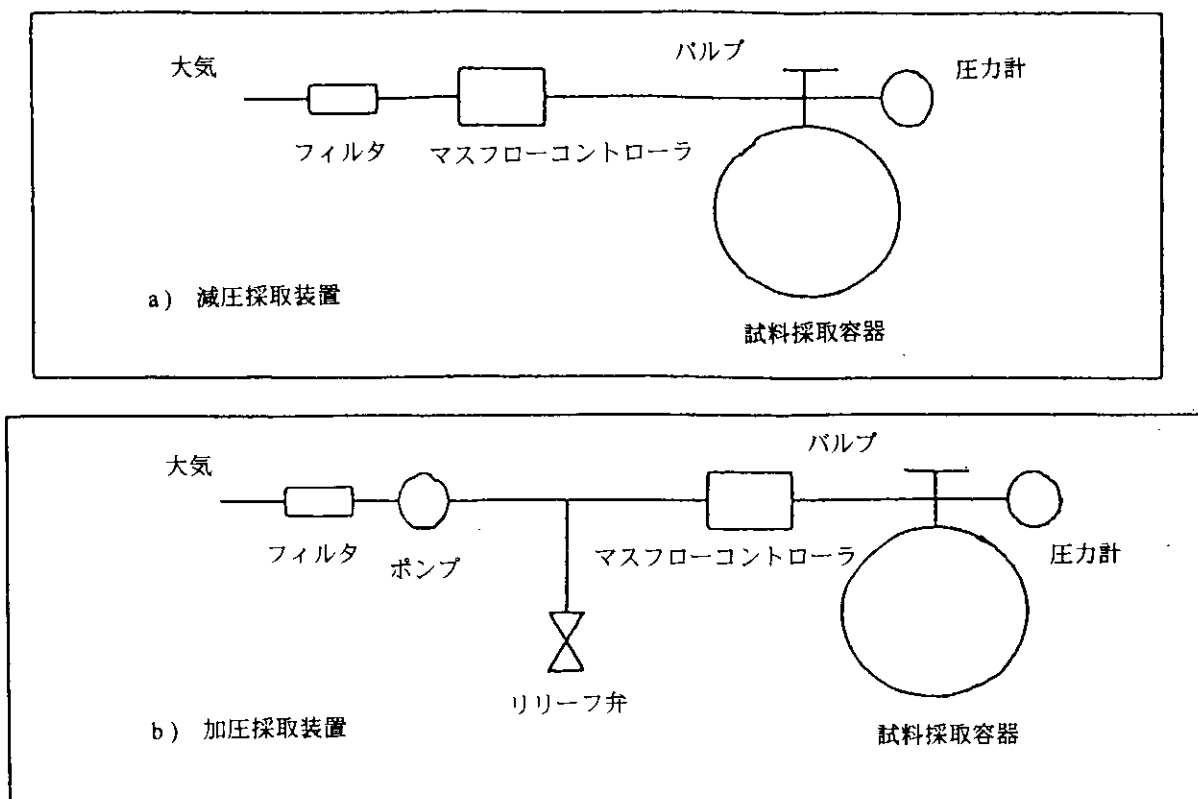


図 9.8.1 試料採取装置の概要³⁾

①減圧採取法（準大気圧採取法）

試料採取容器の先端部分を試料採取装置に接続する。試料採取容器のバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で採取を開始し、24 時間経過後にバルブを閉じて試料採取を終了し、試料採取容器の先

端部分を密栓する。試料採取開始時及び終了時の時刻と試料採取容器内圧力を記録しておく。

②加圧採取法

試料採取容器の先端部分を試料採取装置に接続する。試料採取装置のポンプを作動させながらバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で採取を開始し、24時間経過後にバルブを閉じ試料採取を終了し、試料採取容器の先端部分を密栓する。試料採取開始及び終了時の時刻と試料採取容器内圧力を記録しておく。

(2) 試験操作

① GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件として以下のものを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: メチルシリコーン被覆キャピラリーカラム 内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μ m
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C (5 min 保持) \Rightarrow 4 $^{\circ}$ C/min \Rightarrow 140 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	: 220 $^{\circ}$ C
キャリアーガス	: ヘリウム 1 ~ 3 ml/min
イオン源温度	: 200 $^{\circ}$ C
イオン化電圧	: 70 eV
検出法	: SIM 法又はスキャン法

MS に質量校正用標準物質として PFTBA (Perfluorotri-*n*-butyl amine) 又は PFK (Perfluoro kerosine) を導入し、質量校正プログラムにより、マスバランス、分解能 {質量数 (m/z) = 18 ~ 300 程度の範囲を 1 質量単位以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

②試料濃縮

減圧採取法により採取した場合、試料採取容器をゼロガスで 200 kPa (1.5×10^3 mmHg) 程度まで加圧し、試料採取容器内の圧力 P (kPa) を正確に読み取る。加圧による希釈倍率 (n) は (1) 式で与えられる。

$$(n) = \frac{P}{p} \dots\dots\dots (1)$$

ここで p は採取後の容器内の圧力 (kPa)

減圧採取後ゼロガスで加圧したもの又は加圧採取法で採取したものは、試料採取容器を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフローコントローラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。

この際、検量線作成時と同量の内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。

濃縮部を加熱 (吸着濃縮管では 1 分間で 250 $^{\circ}$ C まで、低温濃縮管では 90 $^{\circ}$ C 程度) して測定対象物質を脱着し、液体窒素で冷却したクライオフォーカス部に再濃縮する。

③試料導入

クライオフォーカス部として中空管を用いるものでは、この中空管を一定時間加熱して VOCs を脱着し、分析カラムに導入して、GC の昇温プログラムを開始する。

カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GC のカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。

④SIM 法

- a) 各測定対象物質毎の測定質量数（参考のため例として表 9.8.1 に示す）を設定する。
- b) a) で設定した各測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の比を求める。
- c) 検出された測定対象物質のピーク面積又はピーク高さと同標準物質のピーク面積又はピーク高さを測り、両者の比を求め、あらかじめ⑥により作成した検量線を用いて試料中の各測定対象物質の質量（As : ng）を求める。

表 9.8.1 VOCs の GC/MS 測定用質量数

物質名	定量用質量数	確認用質量数
アクリルニトリル	52	53
塩化ビニルモノマー	62	64
ジクロロメタン	84	86, 49
1,2-ジクロロメタン	62	64
テトラクロロエチレン	166	164, 129
トリクロロエチレン	130	132, 95
ベンゼン	78	77
1,3-ブタジエン	54	53, 51
内標準物質	98	
トルエン d8	96, 70	
フルオロベンゼン	117	
クロロベンゼン d5		

⑤スキャン法

- a) 測定用のパラメータを設定する。
- b) a) で設定した条件で全イオンクロマトグラム（TIC）を記録する。
- c) TIC 上の各測定対象物質と同標準物質に対応するピークの面積又は高さを求める。測定対象物質と同標準物質とのピーク面積又はピーク高さの比を求め、あらかじめ⑥により作成した検量線を用いて試料中の各測定対象物質の質量（As : ng）を求める。

⑥検量線の作成

- a) 混合標準ガス及び内標準ガスの一定量を試料導入装置の濃縮部に直接導入した後、②から④又は⑤までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。混合標準ガスの導入量を各測定対象物質の定量範囲に対応させて 5 段階以上（0 点を含む）に変えて、上の操作を繰り返す。
- b) a) で測定した検量線用混合標準ガスの中から各測定対象物質の GC/MS への注入量が検量線の間程度のもを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のクロマトグラムを記録する。それぞれのピーク面積又はピーク高さをを用いて各物質毎の定量用質量数及び確認用質量数と強

度比を求める。

c) それぞれの濃度毎に各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さの強度比を求め、b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。各測定対象物質と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、各測定対象物質の量とピーク面積又はピーク高さの比による検量線を作成する。

⑦ブランク試験として②に従って容器に加湿ゼロガスを導入後、試料と同量の加湿ゼロガスを濃縮部で濃縮し、②から④又は⑤までの操作を行いブランク値 (A_b : ng) を測定する。

(3) 濃度の算出

前項(2)の④又は⑤及び⑦で得られた結果から(2)式を用いて試料中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{n(A_s - A_b)}{V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで

- C : 20℃における大気中の各対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- n : 希釈倍率 (減圧採取法の場合)
- A_s : 検量線より求めた試料ガス中の各対象物質の質量 (ng)
- A_b : 検量線より求めたブランク試験ガス中の各対象物質の質量 (ng)
- V : 分析に供した試料ガス量 (ℓ)
- t : 試料分析時における温度 (℃)
- P : 試料分析時における大気圧 (kPa)

9.8.3 ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの分析法¹⁻³⁾

(1) 試料採取及び試験液の調製

樹脂製管 (内径 10 mm、長さ 20 mm 程度) に 2, 4-DNPH (2, 4-Dinitrophenyl hydrazine) 1 mg 程度の一定量を粒径 50~250 μm 程度の粒状シリカゲル 350 mg に被覆したものを充填したものを試料採取管とする。このほかに比較的高濃度の場合、2, 4-DNPH 溶液中に捕集し、四塩化炭素で抽出した後、ガスクロマトグラフ法で定量する方法^{1, 2)}もある。

①採取法

図 9.8.2 に採取装置を例示する。捕集管及びオゾンスクラバを開封し、オゾンスクラバ、捕集管、ポンプ、ガスメータを接続し、0.1 ℓ/min 程度の流量で 24 時間捕集する。試料採取終了後、捕集管を密栓する。

採取した捕集管はなるべく速やかに抽出操作を行う。オゾンスクラバは再使用しない。

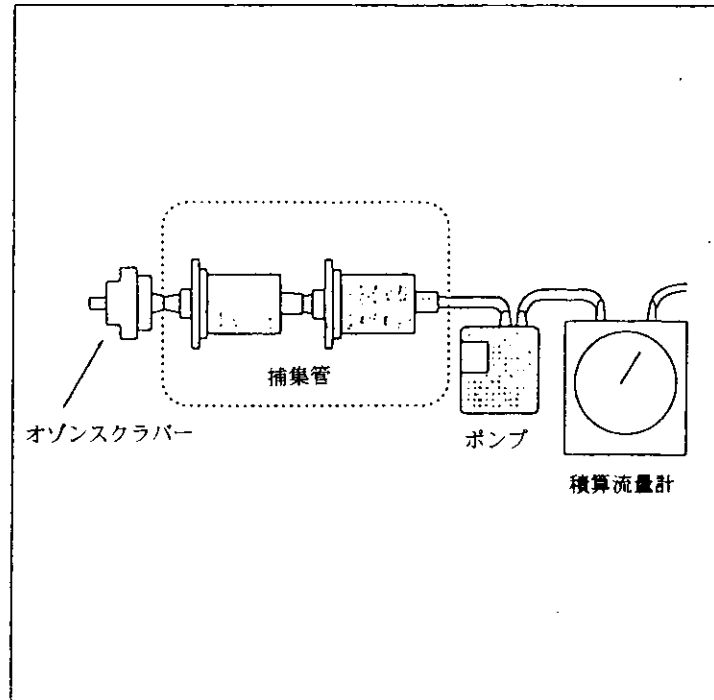


図 9.8.2 アルデヒド類のサンプリング (島津カタログ No.G179)

②試験液の調製

捕集管を保存容器から取出し、両端の栓を取り外した後、上部にアセトニトリルを 5 ml 入れた液体用シリンジ (10 ml) を接続し、1 ml/min 程度の流速でアセトニトリルを捕集管内に穏やかに通して、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を内容積 5 ml の全量フラスコ (目盛り付き) に溶出させる。

溶出液にアセトニトリルを加えて、全量フラスコの標線に合わせ、密栓してよく振り混ぜる。この溶液を 2 本のバイアルに取り付け、この内の 1 本は HPLC (High Performance Liquid Chromatograph) 試験液とする。残りの一本は冷蔵庫に入れ、分析値が確定するまで保存する。

③ブランク試験として、試料採取していない同一ロットの捕集管について、②の操作をしてブランク試験液を調製する。

(2) 試験操作

① HPLC の分析条件の設定と機器の調製

HPLC の分析条件として以下のものを参考にして適宜設定する。

- 分離カラム : ODS、5 μ m
4.6 mm \times 50 mm + 4.6 mm \times 250 mm
- 移動相 : アセトニトリル : 水 / 60 : 40
- 流量 : 1.0 ml/min
- 試料注入量 : 20 μ l
- カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C
- 検出器 : UV (360 nm)

②試験液の測定

(1) ②で調製した試験液を、マイクロシリンジにより 20 μl 程度分取し、HPLC に注入し、そのクロマトグラムを記録し、FA-2, 4-DNPHz 及び AA-2, 4-DNPHz の保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

FA-2, 4-DNPHz 及び AA-2, 4-DNPHz のピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとして換算した物質質量 (A_s : ng) を求める。

③検量線の作成

a) ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの混合標準原液 (各 10 $\mu\text{g/ml}$) の 0 ~ 2 ml を段階的に全容フラスコ (10 ml) に取りアセトニトリルで定容とし検量線作成用標準系列を作成する。標準系列はゼロを入れて 5 段階とする。

b) ②の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに相当するピークの面積又はピーク高さを求める。

c) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの注入量 (ng) とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する。

④ブランク試験液を HPLC に注入し、②の操作を行いブランク値 (A_b : ng) を求める。

⑤感度変動試験として、検量線の間付近の濃度の標準溶液を HPLC に注入し②の操作を行う。この操作は 10 回の試料測定の間になくとも 1 回は行う。

(3) 濃度の算出

(2) の②及び④で得られた結果から (3) 式により大気試料中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_b) \times E \times 1,000}{V \times V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで

C : 20°C における大気中のホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドの濃度 ($\mu\text{g/m}^3$)

A_s : 検量線から求めた試験液中の各測定対象物質の質量 (ng)

A_b : 検量線から求めたブランク試験液中の各測定対象物質の質量 (ng)

E : 試験液量 (ml)

V : HPLC への注入液量 (μl)

V : ガスメータで計測した吸引大気量 (l)

t : 試料採取時の平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)