

1. 分析法（第1報）

（1）分析法の概要

テトラフルオロエチレンは沸点が低く、常温吸着法での採取では、破過が起こりやすいため、大気試料の採取はキャニスターで行う。

キャニスター中の試料を、沸点が低いテトラフルオロエチレン分析用に濃縮条件を最適化した装置に導入し、容器採取－低温濃縮－ガスクロマトグラフ質量分析法で分析する。

（2）試薬・器具

a. 試薬

純水 : 住友精化製 VOC 測定用水
窒素ガス : 住友精化製高純度窒素ガス
テトラフルオロエチレン標準原ガス : 住友精化製（10 p p m）

b. 器具

キャニスター : SUMMA キャニスター
キャニスター洗浄装置 : ジーエルサイエンス社製キャニスターオートクリーニングシステム
マスフローコントローラー : 流量可変型ハッピキャニスターサンプラー

（3）分析法

a. 試料の採取及び保存

真空にした6Lキャニスターにマスフローコントローラーを接続し、3.3ml/minの流量で24時間大気を吸引し、4.8L程度の大気を採取し、搬送する。

試験室に到着後、減圧採取した試料に、すみやかに純水100 μ lを入れ、窒素ガスを用いて130kPa程度に加圧して、希釈倍率を正確に計り保存する。

b. 試料の前処理

加圧した試料を、テクマー社製AUTO-CAN（低温濃縮装置）に接続し、低温濃縮-加熱脱着-クライオフォーカスを行って、ガスクロマトグラフ質量分析装置に導入する。

c. 空試験ガスの調製

真空にした6Lキャニスターに純水を100 μ L添加後、窒素ガスを用いて200kPa程度に加圧したものを空試験ガスとする。

d. 標準ガスの調製

容積を正確に計った6Lキャニスターを真空にし、純水を100 μ L添加した後、

テトラフルオロエチレン標準原ガスを、200kPa で設定した濃度の標準ガスとなるように適量注入する。

この後窒素ガスで200kPaに加圧希釈して濃度既知の標準ガスを調製する。

e. 測定

e-1. 低温濃縮及び脱着操作概要

一次トラップ管（テナックス TA）を -190°C に冷却した後、サーマルマスフローコントローラーなどを用いて、試料ガスをトラップ管に正確に濃縮する。

このトラップ管にドライガスを流しドライパージを行った後、 200°C に加熱して吸着された試料ガスを追い出し、 -190°C に冷却したクライオフォーカスチューブ（内径 0.53mm キャピラリーカラム素管）に再濃縮する。

このクライオフォーカスチューブをすばやく 200°C まで加熱し、クライオフォーカスされた試料ガスをGC/MSに導入する。

e-2. 測定条件

GC/MS条件

使用機種	島津製作所製GCMS-QP5000
使用カラム	クロムパック社製CP-PoraBOND Q ($25\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 5\mu\text{m}$)
カラム温度	35°C (5min) $\rightarrow 30^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 320^{\circ}\text{C}$
注入方法	テクマー社製AUTOCAN
注入口温度	95°C
キャリアガス	ヘリウム (20kPa)
インターフェイス温度	230°C
イオン化電圧	70eV
検出モード	SIM
モニターイオン	定量用イオン : 100 参照イオン : 81

低温濃縮装置設定条件

使用機種	テクマー社製AUTO-CAN
ライン温度	150°C
バルブ温度	150°C
MCS ライン温度	40°C
トラップスタンバイ温度	50°C
クライオスタンバイ温度	130°C
MFC スタンバイ流量	20ml/min
トラップクール温度	-190°C
MFC トランスファー流量	40ml/min
ドライパージ時間	10min
ドライパージ温度	-65°C
ドライパージ流量	20ml/min
ディソーププレヒート温度	-65°C
トラップディソープ時間	6 min
トラップディソープ温度	200°C
クライオクール温度	-190°C
クライオインジェクト時間	5min
クライオインジェクト温度	200°C
トラップベイク時間	10min
トラップベイク温度	200°C
MCS ベイク温度	280°C

e-3. 検量線

(2)-d. 標準ガスの調製に従って作成した 1.0ppb 標準ガスの濃縮量を可変して、(2)-b. 試料の前処理に準じて分析し、得られたテトラフルオロエチレンのピーク面積と絶対量から、検量線を作成する。(注1)

e-4. 定量

試料を採取した 6L キャニスターに純水を 100 μ L 添加後、窒素ガスを用いて 130kPa 程度に加圧希釈し、正確に希釈率を計った後、希釈前の試料として 500ml に相当するガス量を【試料の前処理】に準じて分析する。

分析して得られたピーク面積から、上記で作成した検量線を用いて定量する。

e-5. 濃度の算出

大気試料のテトラフルオロエチレンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) は次式から算出する。

試料濃縮量がサーマルマスフローコントローラー等で制御されている場合には、自動補正されるため、次式の内、気圧と温度の補正は不要である。

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{n \times (A_s - A_t)}{v \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C : 20°Cにおける大気中の各測定物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

n : 希釈倍率

A_s : 濃縮した試料中の各測定対象物質の重量 (pg)

A_t : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (pg)

操作ブランクと同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。

v : 分析に供した試料量 (mL)

t : 試料分析時における温度 (°C)

P : 試料分析時における大気圧 (kPa)

e-6. 装置検出下限値 (IDL)

本分析に用いた低温濃縮装置付き GCMS の IDL を下表に示す (注 2)。

物質	IDL (pg)	試料量 (ml)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
テトラフルオロエチレン	22.0	500ml	0.044

e-7. 測定方法の検出下限値 (MDL)、定量下限値 (MQL)

環境大気に標準品を添加して求めた本測定方法における検出下限値及び定量下限値を下表に示す (注 3)。

物質	試料量 (ml)	検出下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
テトラフルオロエチレン	500ml	0.079	0.203

(4) 注 解

(注1) 検量線の作成

標準ガスの濃縮量を可変して検量線を作成することが難しい装置の場合は、段階的に濃度の違う標準ガスを作成し、その一定量を濃縮して検量線を作成しても良い。

(注2) 装置検出下限値(IDL)

装置検出下限値(IDL)は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」平成17年3月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課に準じ、表1のとおり算出した。

表1. 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	テトラフルオロエチレン
試料濃縮量(Ml)	500
注入量(pg)	208
結果1	202
結果2	213
結果3	213
結果4	201
結果5	204
結果6	199
結果7	207
平均値	206
標準偏差	5.66
IDL ^{*1}	22
IDL{試料換算値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)} ^{*2}	0.044
CV(%)	2.8

$$\text{※ IDL} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

*1: IDL=標準偏差 $\times 1.9432 \times 2$

*2: IDL{試料換算値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)}=IDL $\times 1/\text{大気濃縮量(mL)}$

(注3) 測定方法の検出下限値(MDL)

測定方法の検出下限値(MDL)は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」平成17年3月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課に準じて、表2のとおり算出した。

表2. 装置検出下限(MDL)の算出

物質名	テトラフルオロエチレン
試料濃縮量(Ml)	500
注入量(pg)	203
試料換算濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.406
操作ブランク平均($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0
無添加平均($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0
結果1($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.44
結果2($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.43
結果3($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.42
結果4($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.40
結果5($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.39
結果6($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.42
結果7($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.40
平均値	0.41
標準偏差($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.020
MDL{試料換算値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)} ^{*1}	0.079
MQL{試料換算値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)} ^{*2}	0.413
S/N ^{*3}	6.8
CV(%)	4.9

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

*1: MDL=標準偏差×1.9432×2

*2: MQL = $\sigma_{n-1} \times 1.0$

*3: 装置ブランクをノイズとして

① 操作ブランク平均:

試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値

② 無添加平均:

MDL算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値