

### 3. 参考法（第2報）

低温濃縮装置の一次トラップ管に、テナックス TA を用いて、テトラフルオロエチレンを濃縮するには、 $-190^{\circ}\text{C}$ に冷却することが必要であるが、この温度までの冷却が不可能な装置、または冷却温度の問題で、良好な分析が行えない装置については、一次トラップ管、クライオフォーカス部分に、破過容量の大きな吸着剤を用いて、冷却温度を上げた次の方法でも測定が可能である。

この方法を参考法（第2法）として以下に示す。

#### （1）分析法

##### a. 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、破過が起りやすいため、大気試料の採取はキャニスターで行う。

これにより採取した試料を、テトラフルオロエチレンに対する破過容量が大きいカーボキセン1000を一次トラップとした低温濃縮装置に導入し、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。

##### b. 試薬・器具

###### b-1. 試薬

第1法と同じ  
一次トラップ吸着剤 : スペルコ製カーボキセン1000

###### b-2. 器具

第1法と同じ

##### c. 分析法

###### c-1. 試料の採取及び保存

第1法と同じ

###### c-2. 試料の前処理

第1法と同じ

###### c-3. 空試験ガスの調製

第1法と同じ

###### c-4. 標準ガスの調製

第1法と同じ

###### c-5. 測定

[低温濃縮及び脱着操作概要]

一次トラップ管（カーボキセン1000）（注1）を $-30^{\circ}\text{C}$ 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ズを行った後、275℃に加熱して吸着された試料ガスを追い出し、-190℃に冷却したクライオフォーカスチューブ（内径 0.32mm クロムパック社製 CP-PoraBOND Q(注2)）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℃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。

[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 (25m×0.32mm×5μm)
カラム温度	35℃ (5min) →30℃/min →320℃
注入方法	テクマー社製AUTOCAN
注入口温度	95℃
キャリアガス	ヘリウム (20kPa)
インターフェイス温度	230℃
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AUTOCAN
ライン温度	150℃
バルブ温度	150℃
MCS ライン温度	40℃
トラップスタンバイ温度	50℃
クライオスタンバイ温度	130℃
MFC スタンバイ流量	20ml/min
トラップクール温度	-30℃
MFC トランスファー流量	40ml/min
ドライパーズ時間	1min
ドライパーズ温度	-30℃
ドライパーズ流量	20ml/min
ディソーププレヒート温度	-30℃
トラップディソープ時間	6min
トラップディソープ温度	275℃
クライオクール温度	-190℃
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℃
トラップベイク時間	10min

トラップベイク温度	280°C
MCS ベイク温度	280°C

[検量線]

第1法と同じ(注3)

[定量]

第1法と同じ

[濃度の算出]

第1法と同じ

[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4)。

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	500ml	0.038

[測定方法の検出下限値(MDL)、定量下限値(MQL)]

合成空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5)。

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	0.038	0.097

d. 注解

(注1) 一次トラップ管の作成

沸点の低いテトラフルオロエチレンを濃縮するため、ブレイクスルーを防ぐ目的で、低温濃縮用一次トラップ管に、吸着力の強いカーボキセン1000を120mg充填する。

これを窒素気流中300°Cで一昼夜エージングし、テクマー社製AUTOCAN(低温濃縮装置)に装着する。

(注2) クライオフォーカスチューブ

沸点の低いテトラフルオロエチレンを濃縮するため、ブレイクスルーを防ぐ目的で、クライオフォーカスに用いるチューブは、キャピラリーカラム内面にポリマー系吸着剤をコーティングしたPLOTカラム(クロムパック社製CP-PoraBOND Q)を用いる。

分析カラムとしても同カラムを用いているため、分析カラム入口を直接クライオフォーカス部に装着する。

(注3) 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4) 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て、次頁のとおり算出した。

装置由来のテトラフルオロエチレンが検出されたため、操作ブランクからも標準偏差を求め、その値の大きい方を装置の標準偏差とし、これをもとに装置検出下限値(IDL)を算出し、 $0.038 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

表 1. 標準液繰り返し分析による装置検出下限(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	4.85
IDL <sup>*1</sup>	18.8
IDL{試料換算値(μg/m <sup>3</sup> )} <sup>*2</sup>	0.038
CV(%)	2.1

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

\*1: IDL=標準偏差×1.9432×2

\*2: IDL{試料換算値(μg/m<sup>3</sup>)}=IDL×1/大気濃縮量(mL)

表 2. 操作ブランクの繰り返し分析による装置検出下限(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)	0
結果 1	10.2
結果 2	16.5
結果 3	8.4
結果 4	5.1
結果 5	11.0
結果 6	8.5
結果 7	12.5
平均値	10.3
標準偏差	3.61
IDL <sup>*1</sup>	14.0
IDL{試料換算値(μg/m <sup>3</sup> )} <sup>*2</sup>	0.028
CV(%)	35

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

\*1: IDL=標準偏差×1.9432×2

\*2: IDL{試料換算値(μg/m<sup>3</sup>)}=IDL×1/大気濃縮量(mL)

(注5) 測定方法の検出下限値(MDL)

「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、以下のとおり算出した。

表3. 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)	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	4.85
MDL <sup>*1</sup>	18.8
MDL{試料換算値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )} <sup>*2</sup>	0.038
MQL{試料換算値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )} <sup>*3</sup>	0.097
CV(%)	2.1

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

\*1: MDL=標準偏差×1.9432×2

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

\*3: MQL =  $\sigma_{n-1} \times 1.0$

(2) 解説

a. 分析法

a-1. 分析フローチャート

第1法と同じ

a-2. 分析法の検討

- ・ 検量線

ID # 1 質量数 : 100.00 成分名 : テトラフルオロエチレン  
面積 = 111.675 \* 濃度 + 6172.38 寄与率 = 0.999738

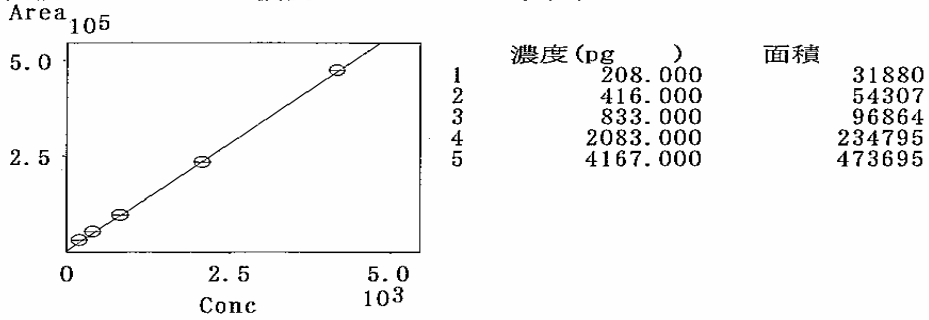


図1 検量線

- ・ 検量線のクロマトグラム

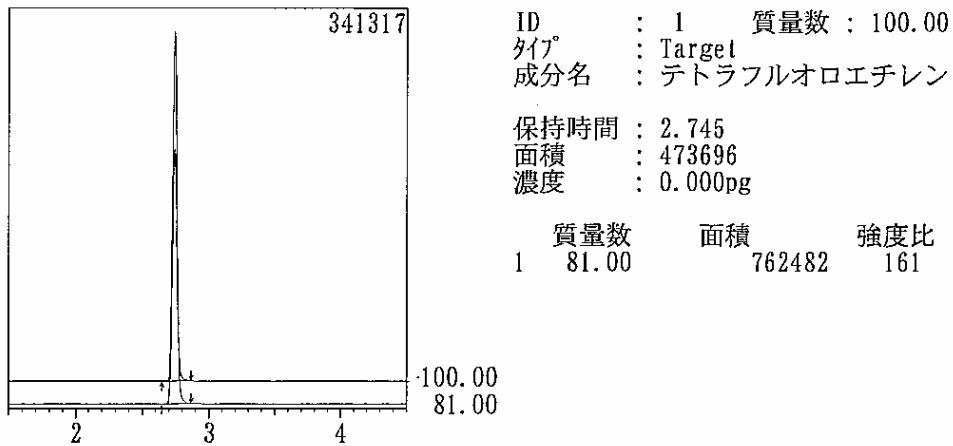


図2 SIMクロマトグラム (4.17ng 注入時)

- ・ マススペクトル

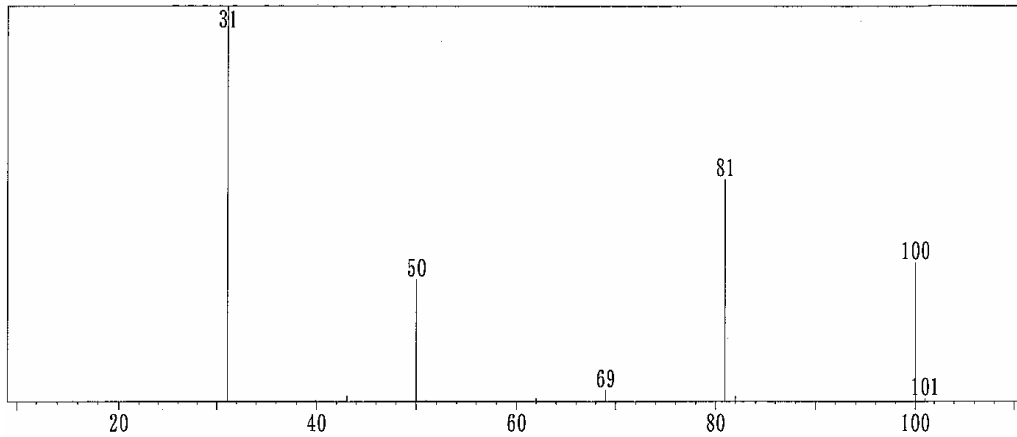


図3 マススペクトル

・破過容量測定結果

低温濃縮装置の一次トラップ管に、カーボキセン1000（120mg）を充填したものを、そのままガスクロマトグラフの分離管とし、破過容量の対数と絶対温度の逆数との直線関係を利用して、破過容量を予測した結果を下記に示す。

このように吸着力の強いカーボキセン1000を用いても、テトラフルオロエチレンの沸点が低いため、20℃の常温採取では1L程度の採取によって、破過が起こる。

	20℃	0℃	-30℃
テトラフルオロエチレン破過容量	0.82L	2.9L	29L

表4. 破過容量測定結果

・添加回収試験

本法により大気試料をキャニスターに採取してテトラフルオロエチレンが検出されなかった大気3試料に、標準ガスを希釈後ガス中で4.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となるように添加し、添加回収試験を行った。

この結果、3試料の平均回収率は、92.4%となり、良好な添加回収率が得られた。

表5. 添加回収試験結果

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)	2083
結果1	1832
結果2	2029
結果3	1916
平均値	1926
標準偏差	98.7
CV(%)	5.1
濃度換算平均値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3.85
設定濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4.17
回収率(%)	92.4