

第2章 大気中の高極性揮発性有機化合物の測定方法

固体吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

活性炭を充てんした捕集管に大気試料を通気し、2-エトキシエタノール、エピクロロヒドリン、1,4-ジオキサン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、2-*n*-ブトキシエタノール、2-メトキシエタノールを吸着して採取する。採取した試料はアセトンで抽出し、GC-MSで分析する。

採取した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持能力の大きい捕集剤を用いるが、捕集流量を上げすぎると破過するおそれがあるので注意する。捕集管の回収率や溶媒による抽出効率はあらかじめ検討しておく必要がある。

捕集管に採取した対象物質は捕集管に吸着した水分とともにアセトンで抽出する。水分がクロマトグラムのピーク面積などに影響を与えるようであれば、捕集管中の水分をあらかじめ除去するが、捕集管を完全に乾燥するとエピクロロヒドリンの回収率が低下する可能性があるため注意する。

分析精度の管理については、第1部第2章に従う。目標定量下限値は第1部第1章の表3を参照する。(注1)

2 試薬

(1) アセトン

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(2) 標準物質

2-エトキシエタノール、エピクロロヒドリン、1,4-ジオキサン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、2-*n*-ブトキシエタノール、2-メトキシエタノールは純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。

(3) 標準原液 (1 µg/µL)

標準物質の100 mgをアセトンに溶解して100 mLとする。

(4) 混合標準溶液 (0.01 µg/µL)

各標準原液の1 mLをアセトンに溶解して100 mLとする。

(5) 検量線用混合標準溶液 (0.01~0.2 ng/µL)

混合標準溶液の1~20 µLと内標準溶液10 µLを1 mLのアセトンに希釈して5段階程度の標準濃度系列用の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。

(6) 内標準物質

トルエン- d_8 、クロロベンゼン- d_5 及び4-ブロモフルオロベンゼン等を用いる。これらの試薬は純度95%以上のもの。

(7) 混合内標準溶液 (0.01 µg/µL)

トルエン- d_8 、クロロベンゼン- d_5 及び4-ブロモフルオロベンゼン100 mgをアセトンに溶解して100 mLとし、さらにアセトンで100倍に希釈する。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は図1のように、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置（ガスメータ）から成る。捕集管の向きは、捕集管を流れる大気試料の採取方向と抽出方向が逆方向になるようにする（下記に示す捕集管の液体用シリンジ接続側の反対側から大気試料を採取する）。対象物質は吸着しやすいため、試料は直接捕集管に採取することが望ましい。止むを得ず試料採取用の導管等を用いる場合は、あらかじめ測定対象物質の測定値に対して影響のないことを確認する必要がある。

試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染を低減する。

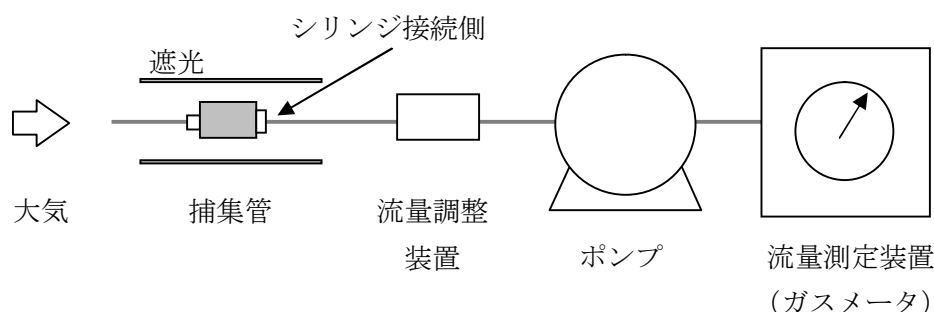


図1 捕集管による高極性化学物質の試料採取装置の概略

各構成要素は次の条件を具備しているもの。

a) 捕集管

粒径 50~150 μm 程度の活性炭400mg程度を、液体用シリンジと接続可能な構造をもつ樹脂製の管（内径10mm、長さ20mm程度）に充てんしたもの。活性炭は対象物質を十分に保持しアセトンにより抽出できるもので、管の材質はアセトンにより対象物質が溶出しないもの。又はこれと同等の性能を有するもの。（備考1）

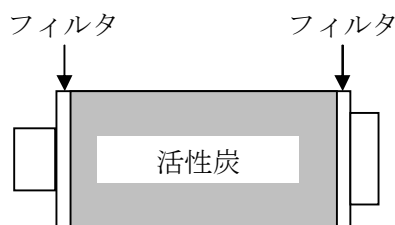


図2 高極性化学物質の捕集管の例

b) 流量調整装置（マスフローコントローラ）

設定流量に対して±5%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

c) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式の吸引ポンプで所定の捕集流量が確保できるもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

d) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.01L/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 液体用シリンジ

容量5mLのガラス製目盛り付き注射筒。

(3) マイクロシリンジ

容量5 µL程度のもの。

(4) 供栓付試験管

内容積10mL程度の供栓付きのもので目盛り付のもの。

(5) GC-MS

a) 試料注入口

スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。

b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なもの。

c) キャピラリーカラム

内径0.25～0.32 mm、長さ60 mの熔融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) 検出器（MS）

EI法が可能で、SIM検出法が可能なもの。

e) キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999 vol%以上）

f) インターフェース部

温度を200～300℃程度に保つことができるもの。

g) イオン源

温度を160～300℃に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 捕集管の洗浄

捕集管の上部にアセトン5mLを入れた液体用シリンジを接続し、1mL/min程度の流速でアセトンを捕集管内に穏やかに通して、捕集管内の対象物質等を抽出させる。この捕集管に

高純度窒素等を通してアセトン除去した後、捕集管の両端を密栓し、アルミ箔で包み、密閉容器に入れて試料採取時まで保存する。

操作ブランク用及びトラベルブランク用の捕集管についても、捕集管のロットや洗浄時期、保管方法など、試料採取用と同一条件で準備する。

(2) 試料採取

試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。(注2)

捕集管をアルミ箔等で遮光し、試料を500 mL/min程度の流量で24時間採取する。試料採取後、捕集管の両端を密栓し、アルミ箔で包み、密閉容器に入れて分析時まで冷蔵庫で保存する。試料は採取後3日以内に抽出し、抽出液の状態を保存する。(注3)

トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中(試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間)は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実にされていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく。必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。(注4)

2重測定用の捕集管として、同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(3) 試験液の調製

密閉容器に保存した捕集管を取出し、両端の栓を外した後、図3のように、上部に液体用シリンジを接続する。捕集管内を抽出液が流れる方向は試料採取空気の流れと逆方向とする。(注5)

液体用シリンジにアセトン3~4mL程度を入れ、1mL/min程度の流速でアセトンを捕集管に流し、共栓付試験管の2mLの目盛まで抽出する。(注6)(注7)

この抽出液に混合内標準溶液20 μ Lを加えて試験液とする。

(4) 操作ブランク試験液の調製

(1)において操作ブランク用に準備した捕集管について(3)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(5) トラベルブランク試験液の調製

(2)においてトラベルブランク試験を実施した

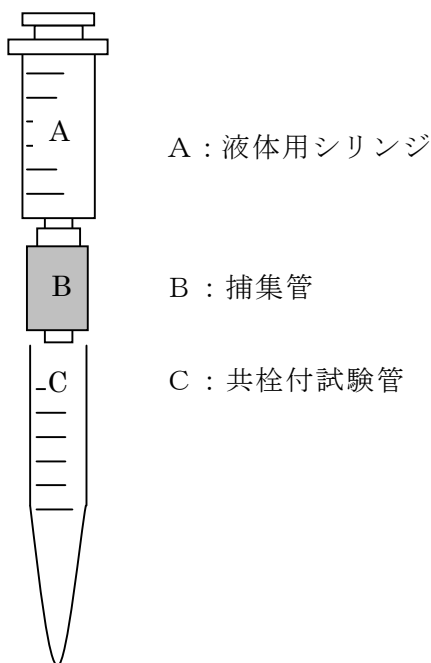


図3 捕集管からの抽出操作

捕集管について (3)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(6) 2重測定用試験液の調製

(2)において2重測定を実施した捕集管について(3)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 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、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム 内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μm
カラム温度	: 40 $^{\circ}\text{C}$ (1分間保持) \rightarrow (6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 120 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 210 $^{\circ}\text{C}$ (5分間保持)
注入口温度	: 200 $^{\circ}\text{C}$
試料注入法	: スプリットレス
インターフェイス温度	: 210 $^{\circ}\text{C}$
キャリアーガス	: ヘリウム 111 kPa (25 cm/sec)
イオン源温度	: 210 $^{\circ}\text{C}$
検出法	: SIM検出法
モニターイオン	: 表1参照 (注8)

MSに質量校正用標準物質 (PFTBA又はPFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18~300程度の範囲で1質量単位 (amu) 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共に保存する。

(2) 試験液の測定 (SIM検出)

- 測定対象物質の測定用質量数 (表1の定量用質量数と確認用質量数参照) を設定する。
- 4の(3)で調製した試験液の1 μL をGC-MSに注入する。
- a)で設定した測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注9)
- 検出された測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(3)により作成した検量線を用いて、注入した試験液中の測定対象物質の重量 (A_s : ng) を求める。

表1 測定対象物質のGC-MS測定用質量数と対応する内標準物質の例

物質名	定量用質量数	確認用質量数	内標準物質
2-エトキシエタノール	59	72	b
エピクロロヒドリン	62	49, 57	b
1,4-ジオキサン	88	30	a
N,N-ジメチルホルムアミド	73	42, 44	b又はc
2-n-ブトキシエタノール	57	87	b又はc
2-メトキシエタノール	45	76	b
トルエン- d ₈ (内標準物質[a])	98	100	-
クロロベンゼン- d ₅ (内標準物質[b])	117	82	-
4-ブロモフルオロベンゼン (内標準物質[c])	174	176	-

(3) 検量線の作成

a) 2の(5)で調製した標準濃度系列の1 µLを試験液と同様にGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、測定対象物質のクロマトグラムを記録する。

b) a)で測定した標準濃度系列の中から測定対象物質のGC-MSへの注入量 (ng) が検量線の間程度のもを選び、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を用いてその強度比を算出する。(注10)

c) 標準濃度系列の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた測定対象物質の強度比と一致することを確認する。(注11)

d) 測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と測定対象物質の重量 (ng) とにより検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(4)で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注12)

(5) トラベルブランク試験

4の(5)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行い、注入した試験液中の測定対象物質の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t : ng) とする。(注13)

(6) GC-MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のもを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測と

なる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注14)

(7) 2重測定

4の(6)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の重量を測定する。(注15)

6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について、5の(2)の操作を行って測定値(A: ng)を求め、(A_s-A_t)にAを代入して、式(3)より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(1)及び式(2)により、測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合は操作ブランク値を測定し、標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注16)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3)を用いて大気中の測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

- C : 20°Cにおける大気中の測定対象物質の濃度 (μg/m³)
- A_s : GC-MSに注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)
- A_t : 測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)
 操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる
- E : 試験液量 (mL)
- v : GC-MSへの注入液量 (μL)
- V : ガスメータで測定した捕集量 (L)
- t : 試料採取時の平均気温 (°C)
- P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

(注1) 検証試験の結果よりエピクロロヒドリンはその他の物質と同等の定量下限値で測定可能である。また、全ての物質について、目標定量下限値に関係なく、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定すべきである。

(注2) 測定対象物質は吸着しやすいため、試料は直接捕集管に採取することが望ましい。やむを得ず導管等を用いる場合はあらかじめ測定値に影響の無いことを確認しておき、試料採取においては測定場所の試料空気中で導管内を置換して吸着をできるだけ低減する。また、導管の内面等の測定対象物質と接する部分が汚れていると吸着等の影響を受ける可能性があるため、定期的に導管等の洗浄又は交換を行うほか、導管類をできるだけ短くするといった対応が必要である。また、導管等に吸着した物質が次の試料採取時に脱着して濃度を過大評価する可能性にも注意する。

(注3) 相対湿度が高い試料を採取した場合には捕集管の水分吸着量が多く、アセトン抽出液中の水分含有率が高くなり、測定対象物質の分析値に影響を与える可能性がある。検証試験では水分含有率が5%を超える試験液をGC-MSで分析するとピーク面積や保持時間に影響が見られている。このような場合には、試料採取後に捕集管中の水分量を低減させるか、GC-MSの感度が測定する濃度に対して十分である場合には抽出液量を増やすことにより、分析値に影響のないところまで水分含有率を低下させる。

捕集管中の水分を窒素ガスの通気により除去する場合に、乾燥ガスを通気するとエピクロロヒドリンの回収率が低下する可能性があるため、事前に確認するとともに、そのような影響がある場合には相対湿度20%程度に加湿した純窒素ガスを通気して水分除去を行う。エピクロロヒドリンを測定しない場合には、乾燥ガスを通気することは可能である。

水分除去を実施する目安として、採取前後の捕集管の重量を測定しておくことで、吸着した水分量を把握できる。

(注4) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注5) 抽出に用いる器具等はあらかじめアセトンを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。抽出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注6) 捕集剤は製造メーカーや種類により性能が異なるので、あらかじめ対象物質のアセトンによる抽出に必要な液量を確認しておく。例えば、対象物質を捕集管に添加してアセトンで1mLずつ5mLまで抽出し、各抽出液をGC-MSで分析して液量と回収率の関係を求める。より低濃度まで測定するには抽出液量は少ないことが望ましいが、活性炭に吸着した水分により抽出液中の水分含有率が高くなりすぎないように設定する。検証試験では水分含有率が5%を超えるとピーク面積や保持時間に影響が見られている。GC-MSの分析感度が測定濃度に対して十分であれば、抽出液量を増やす方法もある。

(注7) より低濃度まで測定する必要がある場合には抽出液を濃縮する。抽出液に純窒素ガスを上から穏やかに吹き付ける。このとき、抽出液は加温しないこと。回収率は高くない

ため、あらかじめサロゲート（対象物質の重水素置換体）を抽出液に添加しておき、回収率の補正を行うが、2-エトキシエタノール、2-n-ブトキシエタノールは重水素置換体が市販されていないために補正はできない。とくに2-エトキシエタノールでは回収率が悪いいため、濃度を過小評価する可能性がある。

また、水分を含む試料を濃縮すると濃縮液中の水分含有率が高くなり、分析値に影響が出るため、捕集管中の水分をあらかじめ除く必要がある。捕集管に乾燥ガスを通気して水分を除去するとエピクロロヒドリンが水分とともに除去されてしまう可能性があるため、エピクロロヒドリンを測定対象としている場合の濃縮は困難であるが、注3で示したように相対湿度20%の加湿窒素ガスを通気することでエピクロロヒドリンの回収率を下げることなく捕集管中の水分量を10 μ L程度まで低減できる場合もあり、GC-MS分析に影響を与えない水分含有率まで抽出液を濃縮する方法もある。

(注8) エピクロロヒドリンのモニターイオンでは、質量数57が最も感度がよいが、大気中の様々な物質による妨害を受けるので、定量用として質量数62を例示している。2-n-ブトキシエタノールも同様であるが、検討試験では近傍（前方）に比較的大きいピークが見られるものの分離は可能であった。GC-MSの感度が十分であれば質量数87を定量用とすると大気試料における妨害ピークの影響を受けにくい。1,4-ジオキサンでは確認用としてこの他に質量数57、58などが候補に挙がるが、質量数57は上述の影響を受けてピークの同定は困難であり、質量数58は抽出溶媒であるアセトンの影響を受けバックグラウンドが高くなる。2-エトキシエタノールでは、例示したいずれの質量数でも、大気試料の測定では妨害物質の影響を受ける可能性があるため、適切な分離条件を設定して事前に影響を受けないことを確認しておく必要がある。

(注9) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が5の(3)のb)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90~110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

(注10) この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注11) 測定対象物質の強度比が5の(3)のb)で算出した値の90~110%の範囲を超える場合は、その濃度の標準濃度系列を再度測定する。

(注12) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が、目標定量下限値を超える場合には、機器の調製を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

(注13) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差（s）から求めた定量下限値（10s：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を

計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

(注14) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注15) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注16) 測定対象物質の定量下限値が目標定量下限値より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

(備考1) 検証試験ではWaters社製Sep-Pak Plus AC-2を用いたが、ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の能力のものを用いてよい。