

# 炭化水素類の測定マニュアル

～ 別表 9 (GC-FID 法)、別表 10 (GC-MS 法) ～

- 1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順 (測定方法) ～別表 9～
- 2 告示法の解説～別表 9～
- 3 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順 (測定方法) ～別表 10～
- 4 告示法の解説～別表 10～
- 5 測定法の検討経緯について (共通)
- 6 測定法に係る留意事項等 (共通)

(参考)

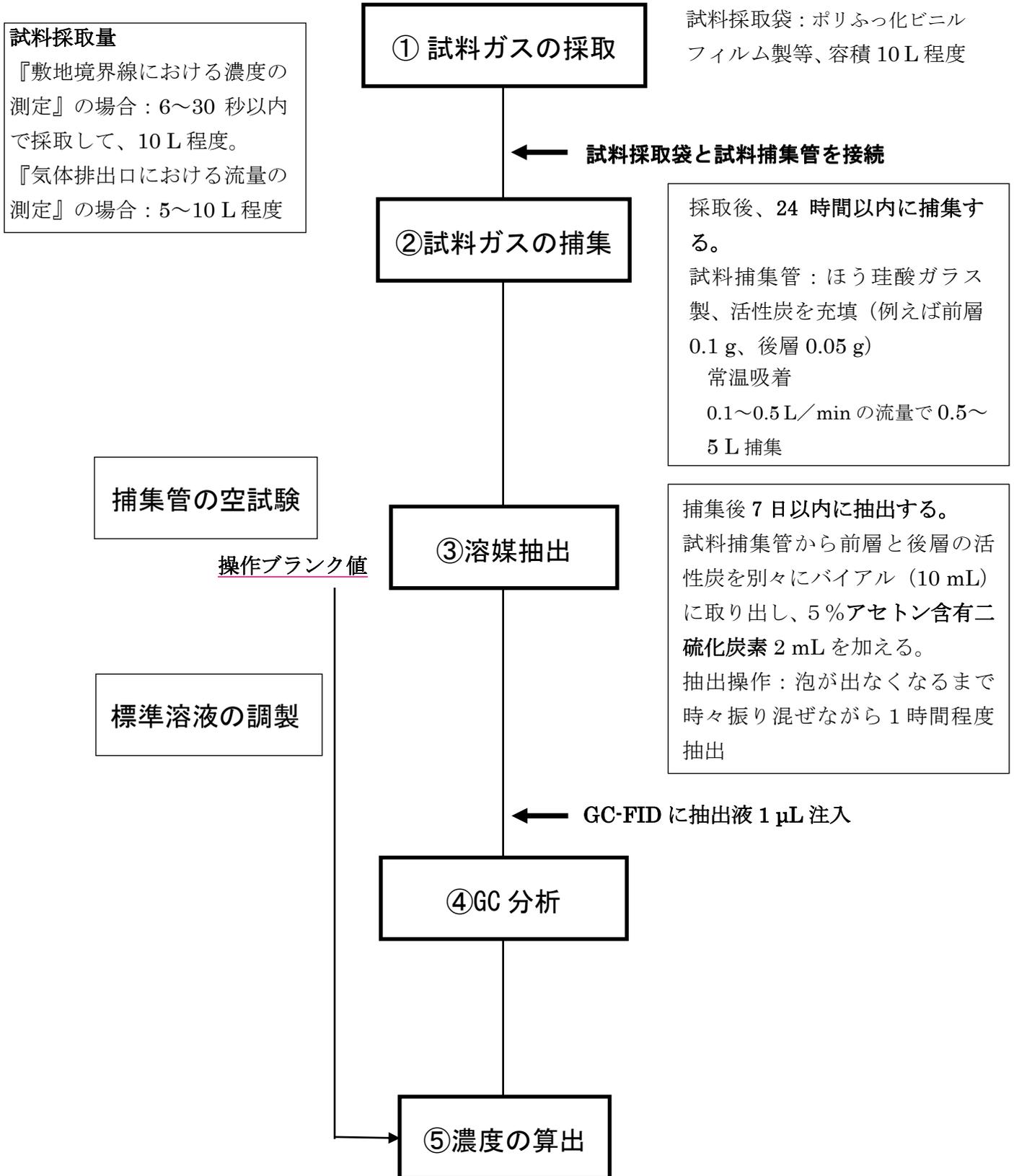
・別表 9 (GC-FID 法) の追加

イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン及びキシレンの 5 物質について、敷地境界線における濃度の測定方法及び気体排出口における流量の測定方法としてガスクロマトグラフ法を新たに追加する。

・別表 10 (GC-MS 法) の追加

イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン及びスチレンの 6 物質について、敷地境界線における濃度の測定方法及び気体排出口における流量の測定方法としてガスクロマトグラフ質量分析法を新たに追加する。

# 1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）～別表9～



### [測定法の概要]

試料採取袋に採取した試料を常温で活性炭（例えば前層 0.1 g、後層 0.05 g）を充填した試料捕集管に通し、炭化水素類を捕集（常温吸着）する。この捕集管から前層と後層の活性炭を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mLを加えて抽出し、得られた上澄液（試験液）を水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析装置（以下、GC-FID とする）に導入して定量する。

### [空試験]

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管の前層と後層の活性炭を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mLを加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら1時間程度放置した後、上澄液（試験液）をマイクロシリンジにより1  $\mu$ L分取し、GC-FIDに注入する。GC-FID分析により、イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン及び *p*-キシレン（以下、被検成分とする）の保持時間にピークが生じた場合は、操作ブランク値とする。

### [試料の採取]

敷地境界線における測定では、試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋(10 L)に6秒以上30秒以内で10 L程度を採取する。試料ガス採取後24時間以内に、試料採取袋を試料捕集装置に接続し、0.1~0.5 L/min程度の流量で0.5~5 L吸引して試料ガスを捕集する。捕集後、直ちに抽出を行わない場合は、捕集管を冷蔵庫内で保管する。

### [分析用試料の調製]

捕集管の前層と後層の吸着剤を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mLを加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら1時間程度放置した後、上澄み液を試験液とする。

### [試料の分析]

試験液からマイクロシリンジにより1  $\mu$ L分取し、GC-FIDに注入する。

### [分析方法]

#### (1) GC-FIDの分析条件の設定と機器の調整

- 使用カラム : キャピラリーカラムで被検成分の分離・定量を確認したもの
- キャリアガス : ヘリウムガス、流量は、1.5 mL/min程度
- 試料注入量 : 1  $\mu$ L
- カラム温度 : 被検成分の最適分離条件を設定できること。
- 検出器 : FID（水素炎イオン化検出器）

## (2) 検量線の作成

炭化水素類混合標準溶液を抽出溶媒（5%アセトン含有二硫化炭素）で希釈して、5～6段階程度の濃度系列をバイアル（10 mL）に調製する。

調製した炭化水素類混合標準液をマイクロシリンジにより 1 μL 分取し、GC-FID に注入して分析し、各被検成分のクロマトグラムを記録する。

各被検成分の保持時間におけるピーク面積を求め、そのピーク面積と各被検成分の重量により検量線を作成する。

## (3) 定量

試験液を分析して被検成分ピーク面積を求め、検量線から GC-FID に注入した試験液中の各被検成分の重量（単位 μg）を求める。

## (4) 濃度の算出

(3)で得られた結果から次式を用いて大気中（0℃、1気圧）の各被検成分の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 \times (A_s - A_t) \times E \times 1000}{M \times v \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

C：大気中の各被検成分の濃度（単位 ppm）

A<sub>s</sub>：GC-FID に注入した試験液中の各被検成分の重量（単位 μg）

A<sub>t</sub>：各被検成分の操作ブランク値（単位 μg）

E：試験液量（単位 mL）

v：GC-FID への注入液量（単位 μL）

V：ガスメーターで測定した捕集量（単位 L）

M：各被検成分の分子量

t：試料捕集時の気温（単位 ℃）

P：試料捕集時の大気圧（単位 kPa）

## (5) 定量下限値

定量下限値は、敷地境界基準値の 1/10 以下を確保すること。

なお、本試験法を検討した実験では、試料捕集量を 5 L とした場合の定量下限値は、イソブタノール 0.003 ppm、酢酸エチル 0.005 ppm、メチルイソブチルケトン 0.006 ppm、トルエン 0.003 ppm、o-キシレン 0.001 ppm、m-キシレン 0.003 ppm、p-キシレン 0.002 ppm であった（3 測定法の検討経緯について（2）エを参照）。

## (6) 試薬

- ①アセトン、二硫化炭素：JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬
- ②炭化水素類標準原液（イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン o-キシレン、m-キシレン及び p-キシレン）：JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬
- ③活性炭：椰子がら活性炭又はそれと同等以上の性能を有するもの。

## (7) 装置・器具

- ①試料採取袋（10 L）
- ②試料ガス採取装置（大容量試料採取用ポンプ）
- ③試料捕集管
- ④試料ガス捕集装置（吸引ポンプ、流量計）
- ⑤バイアル（10 mL）
- ⑥マイクロシリンジ（5  $\mu$ L 又は 10  $\mu$ L）
- ⑦GC-FID

## 2 告示法の解説～別表9～

昭和47年環境庁告示第9号別表第9

### 第1 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ法

#### 1 試薬

試薬は、次に掲げるところにより調製したものをを用いるものとする。

##### (1) 5%アセトン含有二硫化炭素

ガスクロマトグラフに注入したとき、被検成分の保持時間にピークを生じないもの

##### (2) 炭化水素類標準原液

各被検成分の標準物質 100mg を5%アセトン含有二硫化炭素に溶解して100mlとしたもの

##### (3) 炭化水素類混合標準溶液

(2)で作成した、それぞれの炭化水素類標準原液の各10mlを全量フラスコ(100ml)に入れ、5%アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたもの

##### (4) 試料捕集剤

椰子がら活性炭又はそれと同等以上の性能を有するもの

イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレンの同時分析が可能な捕集剤と抽出溶媒を検討し、捕集剤は活性炭、抽出溶媒は、5%アセトン含有二硫化炭素とした(3 測定法の検討経緯について(2)イ参照)。

アセトン、二硫化炭素は、JIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を使用して、5%アセトン含有二硫化炭素を作製する。

なお、二硫化炭素は作業環境測定用試薬が使用できる。

標準物質は、JIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を使用して標準原液を作製する。炭化水素類の標準原液各10mLを全量フラスコ(100mL)に入れ、5%アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたものを炭化水素類混合標準溶液(100µg/mL)として、検量線の作成に用いる。

活性炭は、椰子がら活性炭の他にも球状活性炭やカーボン系捕集剤があり、被検成分の回収率が90%以上であることが確認できれば使用できる。

### 2 装置及び器具

装置及び器具は、次に掲げるとおりとする。

#### (1) 試料ガス採取装置及び試料採取袋

別表第2の第1の2の(1)及び(2)に定めるものと同様とする。

試料採取袋：ポリふっ化ビニルフィルム製、ポリエステルフィルム製又はこれと同

等の保存性能を有する樹脂フィルム製

容量：10 L 程度

なお、試料採取袋は、フィルムの厚さが薄いものは採取した試料が濃度変化を起こす恐れがあるため、35  $\mu\text{m}$  以上の厚さのものを使用すること。

試料採取用ポンプ：6～30 秒以内で 10 L 採取できる大容量のポンプが必要である。

## (2) 試料捕集装置

第 1 図に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているもの

### ア 試料捕集管

(ア) 第 2 図に掲げる形状のものであって、ほう珪酸<sup>けい</sup>ガラス製で、かつ、内径 3～4 mm 程度、長さ 70～100 mm 程度のものであること。

(イ) 試料捕集剤を 2 層に分離して充てんし、両層の間と両端に少量の石英ガラスウール又はこれと同等以上の性能を有するものを詰め、両端を密栓したものであること。両端を溶封したものは、長期間の保存が可能であるが、密栓したものではなるべく使用直前に調製する。

イ 吸引ポンプは、試料捕集管を装着した状態で、1 l/min 程度の大気を吸引できる能力を有するものであること。

ウ 流量調整装置は、10～500ml/min の範囲で流量を制御でき、設定流量に対して  $\pm 10\%$  以内の制御精度を有するもの、又は、これと同等以上の性能を有するものであること。

エ ガスメーターは、0～0.5l/min の範囲の流量を測定し得るものであること。

### (3) バイアル

容量 10ml のもので、バイアル用ゴム栓で密栓できるもの

試料捕集管：市販品の捕集管（溶封済み）は、(イ) の操作を行うことなく直ちに使用可能な状態になっている（4 測定法に係る留意事項（10）参照）。

捕集管を作製する場合の一例を次に示す。

内部をアセトンで洗浄、乾燥した後、例えば活性炭 0.1 g 及び 0.05 g を 2 層に分離して充てんし、充てん剤がこぼれないように両層の間と両端に少量の石英ガラスウール等を詰め、毎分 50 mL 程度の高純度窒素等を流して捕集管内の空気を十分に置換した後、高純度窒素等を流したまま 300°C 程度で 2 時間空焼き洗浄、冷却し、両端を密栓すること。

吸引ポンプ：ダイヤフラム式等の小型の電動ポンプで、試料捕集管を接続した状態で 1 L/min 以上の吸引能力があるもの。

流量測定部：乾式ガスメーターなどで、0.1 L/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。

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

次の条件を具備しているもの

ア ガスクロマトグラフは、水素炎イオン化検出器を有するものであること。

イ カラムは、熔融石英ガラス製のキャピラリーカラムで、内径 0.25mm 程度、長さ 30～60m 程度のものであって、内面にポリエチレングリコールを 0.25 $\mu$ m 程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するものであること。

ウ 試料導入部の温度は、200 $^{\circ}$ C 程度であること。

エ カラム槽の温度は、被検成分の最適分離条件を設定できること。(例えば、40 $^{\circ}$ C から 250 $^{\circ}$ C 程度までを 20 $^{\circ}$ C/min 程度で昇温できること)

オ キャリヤーガスは、ヘリウム等を使用し、その流量は 1.5 ml/min 程度であること。

次にGC-FIDの分析条件例を示す。これを参考にして適宜設定する。

GC-FID分析条件例

分離カラム (キャピラリーカラム)	DB-WAX 30 m $\times$ 0.25 mm $\phi$ 膜厚 0.25 $\mu$ m
カラム温度条件	40 $^{\circ}$ C (3 min) -20 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C (8 min)
キャリアガス	ヘリウム(純度 99.999 %以上) 1.5 mL/min
注入方法	スプリット(スプリット比 5:1)
検量方法	絶対検量線法

なお、現在、ヘリウムガスは世界的な不足状態にあるため、高純度窒素ガスや水素ガスが使用されていることがある。高純度窒素ガスや水素ガスを使用しても良いが、ピークの分離等の分析条件を確認すること。

3 測定の手順

濃度の測定は、次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料捕集用と同一ロットの試料捕集管を用い、2層に分離して充てんした試料捕集剤を別々にバイアルに取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2ml 程度を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで振り混ぜながら 1 時間程度放置した後、上澄液を試験液とする。その後(4)の手順によりガスクロマトグラフ分析を行い、被検成分の保持時間にピークが生じた場合は、操作ブランク値とする。

抽出方法については、「作業環境ガイドブック (有機溶剤関係)」の抽出方法「抽出液を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら 1 時間程度放置」によることとした。

なお、超音波抽出の検討も実施したが、抽出時間が短縮され、炭化水素類の回収率が多少上がったが、微細な捕集剤（活性炭）が抽出液中に発生し、GC への汚染リスクがあるため、不採用とした（4 測定法に係る留意事項（5）を参照）。

捕集管の前層と後層を別々に抽出し分析することとした理由は、実試料において、前層の活性炭が破過していないかを確認するためである。

#### (2) 試料ガスの採取

別表第2の第1の3の(2)に示す操作により試料ガスを試料採取袋に採取する（注1）。

#### (3) 試料の捕集

試料ガス採取後 24 時間以内に、試料採取袋を試料捕集装置に接続し、0.1～0.5l /min 程度の流量で 0.5～5l 吸引することにより、試料採取袋中の被検成分を試料捕集管に捕集する（注2）。

（注1） 採取後は、試料採取袋を遮光すること。

（注2） 試料ガスの捕集を終えた試料捕集管は直ちに冷蔵すること。

ポリエステル製バッグ（10 L）を用いて炭化水素類のバッグ内濃度の安定性について実験したところ、24 時間以内までは濃度が安定していることを確認できたので、試料ガス採取後 24 時間以内に試料捕集管に捕集することとした（4 測定法に係る留意事項（1）参照）。

なお、試料ガス捕集において捕集剤の破過が懸念される場合は、捕集量を変えて複数の試料捕集管に採取して分析すること。又は、大容量の捕集管（例えば活性炭充填量 0.4g+0.2g）を用いること。（大容量捕集管は市販のものが利用できる。）

また、捕集後の試料捕集管の保存時の濃度安定性について検討したところ、7 日間までは濃度が安定していることが確認された（4 測定法に係る留意事項（2）参照）。

試料捕集管は、直ちに溶媒抽出を行わない場合は、遮光して冷蔵庫に保管し、7 日以内に溶媒抽出し、GC 分析すること。

#### (4) ガスクロマトグラフ分析

被検成分を捕集した試料捕集管を(1)と同様の手順で処理し、得られた試験液から、マイクロシリンジにより 1 μl 程度分取し、ガスクロマトグラフ試料導入部に注入する。

ガスクロマトグラフ分析装置は、先に示した分析条件を参考にして、被検成分の分離定量、定量下限値、繰り返し分析精度、回収率及び妨害物質について検討して最適な分析条件を確定する。

前層と後層の抽出液を分析し、後層の炭化水素類の濃度が前層の濃度の10%以下の場合、両者の合計量（単位  $\mu\text{g}$ ）から大気中の各被検成分の濃度（単位  $\text{ppm}$ ）を計算する。10%を超えている場合は、捕集効率が低下している可能性があるため、再度の試料採取が必要となる。再度の試料採取を避けるためには、前述したとおり、捕集量を変えて複数の試料捕集管に採取して、分析することが有効である。

#### (5) 検量線の作成

炭化水素類混合標準溶液を5%アセトン含有二硫化炭素で適宜段階的に希釈した溶液  $1\ \mu\text{l}$  程度を、それぞれガスクロマトグラフに注入して得られるクロマトグラム

のピーク面積により検量線を作成する。  
混合標準濃度系列の一例として、ゼロを含めて5~6段階とし、0~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  の範囲で検量線を作成する。希釈溶液の作製は、バイアル（10 mL）を用いて行えば良い。

なお、被検成分の濃度により、検量線は最も適切な濃度範囲の設定を行う。

#### (6) 濃度の算出

(5) の検量線により、試料捕集管に捕集した被検成分の量（0℃、1気圧）を求め、次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 \times (A_s - A_t) \times E \times 1000}{M \times v \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において、Cは大気中の各被検成分の濃度（単位  $\text{ppm}$ ）、 $A_s$ はガスクロマトグラフ分析装置に注入した試験液中の被検成分の量（単位  $\mu\text{g}$ ）、 $A_t$ は各被検成分の操作ブランク値（単位  $\mu\text{g}$ ）、Eは試験液量（単位  $\text{ml}$ ）、Mは各被検成分の分子量、vはガスクロマトグラフ分析装置への注入液量（単位  $\mu\text{l}$ ）、Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位  $\text{l}$ ）、tは試料捕集時の気温（単位℃）、Pは試料捕集時の大気圧（単位  $\text{kPa}$ ）を表すものとする。

試料採取管の前層と後層をそれぞれ分析し、後層から被検成分が検出されなかった場合は、 $A_s$ （単位  $\mu\text{g}$ ）及び $A_t$ （単位  $\mu\text{g}$ ）は、前層の値を用い、後層から前層の10%以下の被検成分が検出された場合は、両層の合計値（単位  $\mu\text{g}$ ）を用いて大気中の各被検成分の濃度C（単位  $\text{ppm}$ ）を計算する。

#### 備考

- 1 定量が可能な場合には、試料ガスの一部をガスシリンジに分取し、ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。
- 2 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、日本産業規格に定めるところによる。

試料ガスの一部を GC に直接注入して分析する場合は、標準ガスを用いて検量線を作成すること。

なお、イソブタノール 4  $\mu\text{L}$  は、気体で 0.969 mL (0°C、1 気圧)、酢酸エチル 4  $\mu\text{L}$  は、気体で 0.916 mL (同)、メチルイソブチルケトン 4  $\mu\text{L}$  は、気体で 1.07 mL (同)、トルエン 5  $\mu\text{L}$  は、気体で 1.06 mL (同)、*o*-キシレン 5  $\mu\text{L}$  は、気体で 0.928 mL (同)、*m*-キシレン 5  $\mu\text{L}$  は、気体で 0.916 mL (同)、*p*-キシレン 5  $\mu\text{L}$  は、気体で 0.908 mL (同) に相当する。

#### 第2 気体排出口における流量の測定

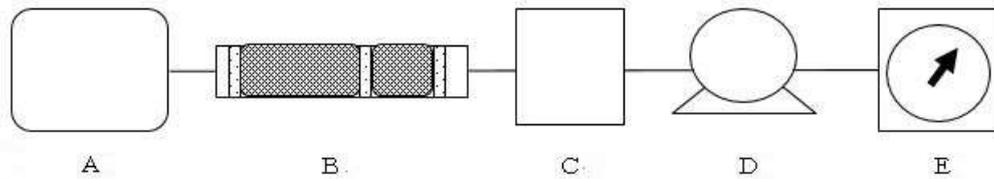
気体排出口における流量は、日本産業規格 Z 8808 に定める方法により測定した排出ガス量に、第1に掲げる方法により測定した排出ガス中のイソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン又はキシレンの濃度を乗じて算出するものとする。

試料ガス捕集において、捕集剤の破過が懸念される場合は、大容量の捕集管（例えば活性炭充填量 0.4g+0.2g）を用いること（大容量捕集管は市販のものが利用できる。）。

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、日本産業規格に定めるところによる。

第1図 試料捕集装置



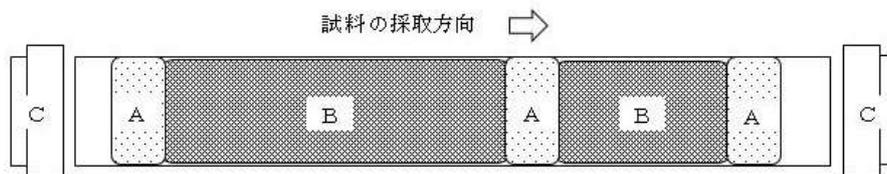
- A 試料採取袋      B 試料捕集管      C 流量調整装置  
D 吸引ポンプ      E ガスメーター

第2図 試料捕集管

・溶封型

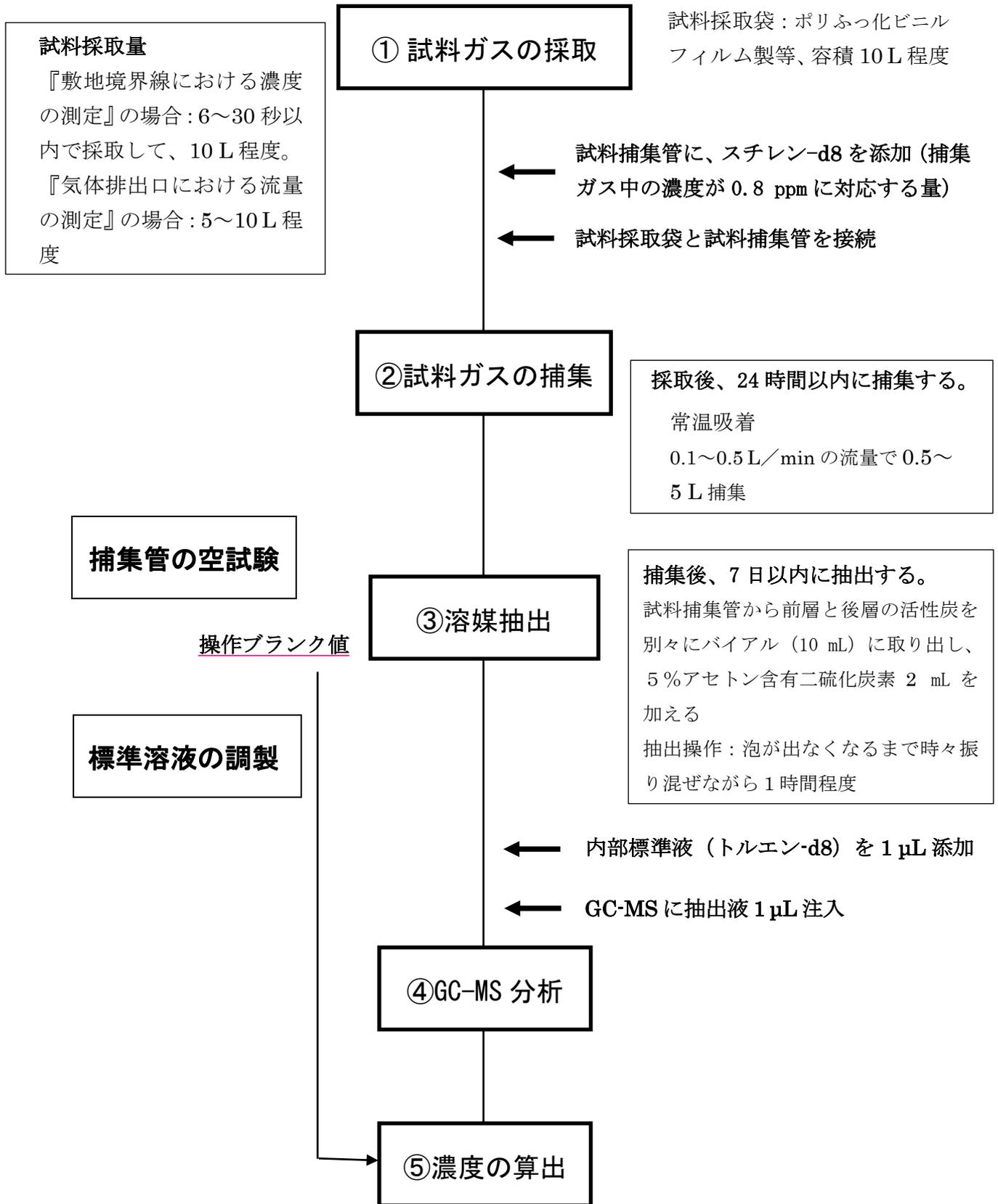


・密封型



- A 石英ガラスウール      B 試料捕集剤      C 密栓

### 3 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）～別表 10～



### [測定法の概要]

試料採取袋に採取した試料を常温で活性炭（例えば前層 0.1 g、後層 0.05 g）を充填した試料捕集管に通し、炭化水素類を捕集（常温吸着）する。この捕集管から前層と後層の活性炭を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mL を加えて抽出し、内部標準液（トルエン-d8）を抽出液に 1 µL 添加したものの上澄液（試験液）を、ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下、GC-MS とする）に導入して定量する。

なお、スチレンは、捕集剤（活性炭）内での重合反応によって回収率が低下すると懸念されるため、試料ガスの捕集前に試料捕集管にスチレン-d8 を添加してその回収率を用いて濃度補正を行う。

### [空試験]

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管の前層と後層の活性炭を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mL を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら 1 時間程度放置し、内部標準溶液（トルエン-d8）を 1 µL 加えた後、その上澄液（試験液）をマイクロシリンジにより 1 µL 分取し、GC-MS に注入する。GC-MS 分析により、イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン及びスチレン（以下、被検成分とする）の保持時間にピークが生じた場合は、操作ブランク値とする。

### [試料の採取]

敷地境界線における測定では、試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋（10 L）に 6 秒以上 30 秒以内で 10 L 程度を採取する。試料ガス採取後 24 時間以内に、試料採取袋を試料捕集装置に接続し、0.1~0.5 L/min 程度の流量で 0.5~5 L 吸引して試料ガスを捕集する。

なお、試料ガスの捕集前に、試料捕集管にスチレン濃度補正用内部標準溶液（スチレン-d8）を添加する。添加量は、捕集ガス中のスチレン-d8 濃度として 0.8 ppm（スチレンの臭気強度 3 の濃度）に相当する量とする。

### [分析用試料の調製]

捕集管の前層と後層の吸着剤を別々にバイアル（10 mL）に取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2 mL を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら 1 時間程度放置した後、トルエン-d8 を 1 µL 加えた後、その上澄液を試験液とする。

### [試料の分析]

試験液からマイクロシリンジにより 1 µL 分取し、GC-MS に注入する。

## [分析方法]

### (1) GC-MS の分析条件の例

- 使用カラム : キャピラリーカラムで、被検成分の分離・定量を確認したもの  
キャリアガス : ヘリウムガス、流量は、1~2 mL/min 程度  
試料注入量 : 1 µL  
カラム温度 : 被検成分の最適分離条件を設定できること。  
検出法 : SIM 検出法等

### (2) 検量線の作成

炭化水素類混合標準溶液及びスチレン-d8 を抽出溶媒（5%アセトン含有二硫化炭素）で希釈して、5~6 段階程度の濃度系列をバイアル（10 mL）に調製し、トルエン-d8 を 1 µL 添加する。

調製した混合標準濃度系列の 1 µL 程度を GC-MS に注入し、被検成分及び内部標準物質のクロマトグラムを記録する。

被検成分及びスチレン-d8 とトルエン-d8 の定量用質量電荷数比（定量用質量数）におけるピーク面積の比を求め、そのピーク面積の比と GC-MS に注入した各炭化水素類の重量とにより検量線を作成する。

### (3) 定量

試料液を分析して被検成分及びスチレン-d8 のピーク面積とトルエン-d8 のピーク面積の比から、検量線を用いて GC-MS に注入した試料液中の各被検成分及びスチレン-d8 の重量（単位 µg）を求める。

### (4) 濃度の算出

(3)で得られた結果から（式 1）を用いて大気中の各被検成分の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 \times (A_s - A_t) \times E \times 1000}{M \times v \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}} \quad (\text{式 1})$$

C : 大気中の各被検成分の濃度（単位 ppm）

A<sub>s</sub> : GC-MS に注入した試料中の各被検成分の重量（単位 µg）

A<sub>t</sub> : 各被検成分の操作ブランク値（単位 µg）

E : 試験液量（単位 mL）

v : ガスクロマトグラフ分析装置への注入液量（単位 µL）

V : ガスメーターで測定した捕集量（単位 L）

M : 各被検成分の分子量

t : 試料捕集時の気温（単位 °C）

P : 試料捕集時の大気圧（単位 kPa）

さらに、スチレン濃度については、スチレン-d8 の回収率を用いてスチレン濃度を補正する。

$$C' = C \times B / B' \quad (\text{式 2})$$

C' : スチレンの補正濃度 (単位 ppm)

C : (式 1) で求めたスチレンの濃度 (単位 ppm)

B : スチレン-d8 の添加重量 (単位 µg)

(捕集ガス中のスチレン-d8 濃度として 0.8 ppm に相当する添加した重量)

B' : スチレン-d8 の回収重量 (単位 µg)

(GC-MS 分析結果より、検量線を用いて試験液中のスチレン-d8 の重量を求める)

## (5) 定量下限値

定量下限値は、敷地境界基準値の 1/10 以下を確保する。

なお、試料捕集量を 5 L とした場合の定量下限値は、イソブタノール 0.008 ppm、酢酸エチル 0.006 ppm、メチルイソブチルケトン 0.004 ppm、トルエン 0.001 ppm、o-キシレン 0.0003 ppm、m-キシレン 0.0006 ppm、p-キシレン 0.0005 ppm、スチレン 0.0004 ppm であった (3 測定法の検討経緯についての (2) エを参照)。

## (6) 試薬

- ①アセトン、二硫化炭素 : JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬
- ②炭化水素類標準原液 (イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン及びスチレン) : JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬
- ③トルエン-d8 内部標準原液
- ④スチレン-d8 内部標準原液
- ⑤活性炭 : 椰子がら活性炭又はそれと同等以上の性能を有するもの

## (7) 装置・器具

- ①試料採取袋 (10 L)
- ②試料ガス採取装置 (大容量試料採取用ポンプ)
- ③試料捕集管
- ④試料ガス捕集装置 (吸引ポンプ、流量計)
- ⑤バイアル (10 mL)
- ⑥マイクロシリンジ (5 µL 又は 10 µL)
- ⑦GC-MS

## 4 告示法の解説～別表 10～

昭和 47 年環境庁告示第 9 号別表第 10

### 第 1 敷地境界線における濃度の測定—ガスクロマトグラフ質量分析法

#### 1 試薬

試薬は、次に掲げるところにより調製したものをを用いるものとする。

##### (1) 5%アセトン含有二硫化炭素

ガスクロマトグラフに注入したとき、被検成分及び内部標準物質の保持時間にピークを生じないもの

##### (2) 炭化水素類標準原液

各被検成分の標準物質 100 mg を 5%アセトン含有二硫化炭素に溶解して 100ml としたもの

##### (3) 炭化水素類混合標準溶液

(2)で作成した、それぞれの炭化水素類標準原液の各 10ml を全量フラスコ(100ml)に入れ、5%アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたもの

##### (4) トルエン-d8 内部標準原液

トルエン-d8 100 mg を 5%アセトン含有二硫化炭素に溶解して 100 ml としたもの

##### (5) トルエン-d8 内部標準溶液

(4)で作成した、トルエン-d8 内部標準原液 10 ml を全量フラスコ (100 ml) に入れ、5%アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたもの

##### (6) スチレン-d8 内部標準原液

スチレン-d8 100 mg を 5%アセトン含有二硫化炭素に溶解して 100 ml としたもの

##### (7) スチレン-d8 内部標準溶液

(6)で作成した、スチレン-d8 内部標準原液 10 ml を全量フラスコ (100 ml) に入れ、5%アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたもの

##### (8) 試料捕集剤

椰子がら活性炭又はそれと同等以上の性能を有するもの

イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン及びスチレンの同時分析が可能な捕集剤と抽出溶媒を検討し、捕集剤は活性炭、抽出溶媒は、5%アセトン含有二硫化炭素とした(3 測定法の検討経緯についての(2)イを参照)。

アセトン、二硫化炭素は、JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を使用して、5%アセトン含有二硫化炭素を作製する。

なお、二硫化炭素は作業環境測定用試薬が使用できる。

標準物質は、JIS 規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を使用して標準原液を作

製する。炭化水素類の標準原液各 10 mL を全量フラスコ (100 mL) に入れ、5 % アセトン含有二硫化炭素を加えて標線に合わせたものを炭化水素類混合標準溶液 (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) として、検量線の作成に用いる。

スチレンは、捕集剤 (活性炭) 内での重合反応によって回収率が低下すると懸念されるため、試料捕集管にスチレン-d8 内部標準溶液を添加してその回収率から濃度補正を行う。

活性炭は、椰子がら活性炭の他にも球状活性炭やカーボン系捕集剤があり、被検成分の回収率が 90 % 以上であることが確認できれば使用できる。

## 2 装置及び器具

装置及び器具は、次に掲げるとおりとする。

### (1) 試料ガス採取装置及び試料収取袋

別表第 2 の第 1 の 2 の (1) 及び (2) に定めるものと同様とする。

試料採取袋：ポリふっ化ビニルフィルム製、ポリエステルフィルム製又はこれと同等の保存性能を有する樹脂フィルム製

容量：10 L 程度

なお、試料採取袋は、フィルムの厚さが薄いものは採取した試料が濃度変化を起こす恐れがあるため、35  $\mu\text{m}$  以上の厚さのものを使用すること。

試料採取用ポンプ：6～30 秒以内に 10 L 採取できる大容量のポンプが必要である。

### (2) 試料捕集装置及びバイアル

別表第 9 の第 1 の 2 の (3) 及び (4) に定めるものと同様とする。

試料捕集管：両端を溶封したものは、長期間保存が可能であるが、密栓したものはなるべく使用直前に調製する。両端を溶封したものが市販されている。

吸引ポンプ：ダイヤフラム式等の小型の電動ポンプで、試料捕集管を接続した状態で 1 L/min 以上の吸引能力があるもの。

流量測定部：乾式ガスメーターなどで、0.1 L/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。

### (3) ガスクロマトグラフ質量分析装置

次の条件を具備しているもの

ア 検出器は、電子衝撃イオン化法 (EI 法) が可能で、選択イオン検出法 (SIM 法) 又はこれと同等の性能を有する方法によるクロマトグラム測定が可能なものであること。

イ カラムは、熔融石英ガラス製のキャピラリーカラムで、内径 0.25mm 程度、長さ 30～60m 程度のものであって、内面にポリエチレングリコールを 0.25  $\mu$ m 程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するものであること。

ウ 試料導入部の温度は、200°C 程度であること。

エ カラム槽の温度は、被検成分の最適分離条件を設定できること。(例えば、40°C から 200°C 程度までを 10°C/min 程度で昇温できること)

オ キャリヤーガスは、ヘリウム等を使用し、その流量は 1.5ml/min 程度であること。

カ インターフェイス部は、温度を 200～300°C 程度に保つことができるものであること。

キ イオン源温度は、160～300°C 程度に保つことができ、イオン化電圧は 70eV 程度であること。

GC-MS の分析条件例を示す。これを参考にして適宜設定する。

### GC-MS 分析条件例

分離カラム (キャピラリーカラム)	DB-WAX 60 m×0.25 mm $\phi$ 膜厚 0.25 $\mu$ m
カラム温度条件	40°C (3 min 保持)・6°C/min・120°C (0 min 保持)・30°C/min・250°C (2 min 保持)
キャリアガス	ヘリウム(純度 99.999 %以上) 1.7 mL/min
注入方法	スプリット(スプリット比 5:1)
検量方法	内部標準法(トルエン-d8)

なお、現在、ヘリウムガスは世界的な不足状態にあるため、代替ガスとして水素が使用されていることがある。水素ガスを使用しても良いが、ピークの分離等の分析条件を確認すること。

### 3 測定の手順

濃度の測定は、次の手順により行うものとする。

#### (1) 空試験

試料捕集用と同一ロットの試料捕集管を用い、2層に分離して充てんした試料捕集剤を別々にバイアルに取り出し、5%アセトン含有二硫化炭素 2ml 程度を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで振り混ぜながら 1 時間程度放置した後、トルエン-d8 内部標準溶液を 1  $\mu$ l 加えたものの上澄液を試験液とする。その後(5)の手順によりガスクロマトグラフ質量分析を行い、被検成分の保持時間にピークが生じた場合は、操作ブランク値とする。

抽出方法については、「作業環境ガイドブック（有機溶剤関係）」の抽出方法「抽出液を加えて速やかに栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら1時間程度放置」によることとした。

なお、超音波抽出の検討も実施したが、抽出時間が短縮され、炭化水素類の回収率が多少上がったが、微細な捕集剤（活性炭）が液中に発生し、GCへの汚染リスクがあるため、不採用とした（4 測定法に係る留意事項（5）を参照）。

捕集管の前層と後層を別々に抽出し分析することとした理由は、実試料において、前層の活性炭が破過していないかを確認するためである。

(2) 試料ガスの採取

別表第2の第1の3の(2)に示す操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

(注1)

(3) 試料の捕集

試料ガス採取後24時間以内に、試料捕集管にスチレン-d8内部標準溶液を適量添加した後、試料採取袋を試料捕集装置に接続し、0.1~0.5l/min程度の流量で0.5~5l吸引することにより、試料採取袋中の被検成分を試料捕集管に捕集する。

(注2) (注3) (注4)

(4) 抽出

(3)で得られた試料捕集管を(1)と同様の手順で処理し、試験液とする。

(注1) 採取後は、試料採取袋を遮光すること。

(注2) スチレン-d8内部標準溶液は、捕集ガス中のスチレン-d8濃度が0.8ppmに相当する濃度に対応する量を添加する。添加量は、捕集ガス量を基に計算すること。

(注3) スチレン-d8内部標準溶液を試料捕集管に添加後、速やかに試料採取袋から試料の捕集を行うこと。

(注4) 試料ガスの捕集を終えた試料捕集管は直ちに冷蔵すること。

ポリエステル製バッグ(10L)を用いて炭化水素類のバッグ内濃度の安定性について実験したところ、24時間以内までは濃度が安定していることが確認できたので、試料ガス採取後24時間以内に試料捕集管に捕集することとした(4 測定法に係る留意事項(1)参照)。

スチレン-d8内部標準溶液(100 µg/mL)は、試料捕集管に捕集するガス中の濃度が0.8 ppmとなるようにマイクロシリンジを用いて試料捕集管の前層内に添加する。添加量A(µL)は捕集ガス量B(L)から次のとおり計算する(4 測定法に係る留意事項(7)参照)。

$$A = \frac{0.8 \times B \times 104.15 \times 1000}{22.4 \times 100}$$

なお、試料ガス捕集において、捕集剤の破過が懸念される場合は、捕集量を変えて複数の試料捕集管に採取して分析すること。又は、大容量の捕集管（例えば活性炭充填量 0.4 g+0.2 g）を用いること（大容量捕集管は市販のものが利用できる。）。

また、捕集後の試料捕集管の保存時の濃度安定性について検討したところ、7日間までの濃度が安定していることが確認された（4 測定法に係る留意事項（2）参照）。

試料捕集管は、直ちに溶媒抽出を行わない場合は、遮光して冷蔵庫に保管し、7日以内に溶媒抽出し、GC-MS 分析すること。

#### (5) ガスクロマトグラフ質量分析

ア イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、スチレン、トルエン-d8 及びスチレン-d8 に適した測定用質量電荷数比（定量用質量電荷数比と確認用質量電荷数比）を設定する。

イ (4)で得られた試験液から、マイクロシリンジにより 1 μl 程度分取し、ガスクロマトグラフ試料導入部に注入する。

ウ 検出された各被検成分（スチレン-d8 を含む）の定量用質量電荷数比及びトルエン-d8 のピーク面積を求め、そのピーク面積の比から、あらかじめ(6)により作成した検量線を用いて、試験液中の被検成分の重量を求める。

GC-MS は、先に示した分析条件を参考にして、被検成分の分離定量、定量下限値、繰り返し分析精度、回収率及び妨害物質について検討して最適な分析条件を確定する。

前層と後層の抽出液を分析し、後層の炭化水素類の濃度が前層の濃度の 10 % 以下の場合には、両者の合計量から大気中の各被検成分の濃度（単位 ppm）を計算すれば良い。10 %を超えている場合は、捕集効率が低下している可能性があるため、再度の試料採取が必要となる。再度の試料採取を避けるためには、前述したとおり、捕集量を変えて複数の試料捕集管に捕集して、分析することが有効である。

#### <定量用質量電荷数比のピークに対する他イオンからの影響を判断するための操作>

- 1 各被検物質の定量用質量電荷数比及び確認用質量電荷数比によるクロマトグラムを記録する。
- 2 両者の強度比を求め、強度比が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。

- 3 2の測定結果で強度比が概ね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。
- 4 3の再分析においても強度比が大きくかけ離れている場合は、他イオンの影響を受けていると考えられるため、その被検物質の正確な定量は行えない。

各被検物質の測定用質量電荷数比の例を表に示す。(被検物質の目標定量下限値なども考慮して、分析に適した測定用質量電荷数比を決める)

表 各被検物質の定量用質量電荷数比と確認用質量電荷数比の例

物質	定量用質量電荷数比	確認用質量電荷数比
酢酸エチル	43	70
メチルイソブチルケトン	43	58
トルエン	91	92
イソブタノール	43	41
p-キシレン	91	106
m-キシレン	91	106
o-キシレン	91	106
スチレン	104	103
トルエン-d8	98	100
スチレン-d8	112	110

#### (6) 検量線の作成

炭化水素類混合標準溶液及びスチレン-d8 内部標準溶液を5%アセトン含有二硫化炭素で適宜段階的に希釈し、その希釈溶液2ml 当たりトルエン-d8 内部標準溶液1  $\mu$ l を添加した希釈標準溶液1  $\mu$ l 程度をガスクロマトグラフに注入し、得られた被検成分及びスチレン-d8 の定量用質量電荷数比におけるクロマトグラムのピーク面積(Ax)とトルエン-d8 の定量用質量電荷数比におけるピーク面積(Ai)の比(Ax/Ai)を縦軸に、被検成分及びスチレン-d8 の注入した重量( $\mu$ g)を横軸に取り、直線関係の範囲で関係線を作成する。

混合標準濃度系列の一例として、ゼロを含めて5~6段階とし、0~100  $\mu$ g/mL の範囲で検量線を作成する。なお、被検成分の濃度により、検量線は最も適切な濃度範囲の設定を行う。希釈溶液の作製は、バイアル(10 mL)を用いて行えば良い。

(7) 濃度の算出

(6)により、ガスクロマトグラフに注入したイソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン又はスチレンの量（0℃、1気圧）を求め、次式により大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4 \times (A_s - A_t) \times E \times 1000}{M \times v \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において、Cは大気中の各被検成分の濃度（単位 ppm）、Asはガスクロマトグラフ質量分析装置に注入した試験液中の各被検成分の重量（単位 μg）、Atは各被検成分の操作ブランク値（単位 μg）、Mは各被検成分の分子量、Eは試験液量（単位 ml）、vはガスクロマトグラフ質量分析装置への注入液量（単位 μl）、Vはガスマーターで測定した吸引ガス量（単位 l）、tは試料捕集時の気温（単位 ℃）、Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

また、次式によりスチレン-d8の回収率を用いてスチレン濃度を補正する。

$$C' = C \times B / B'$$

この式において、C'はスチレンの補正濃度（単位 ppm）、Cは式1で求めたスチレンの濃度（単位 ppm）、Bは試料捕集管へのスチレン-d8の添加重量（単位 μg）、B'は試験液中のスチレン-d8の重量（単位 μg）を表すものとする。

試料採取管の前層と後層をそれぞれ分析し、後層から被検成分が検出されなかった場合は、As（単位 μg）及びAt（単位 μg）は、前層の値を用い、後層から前層の10%以下の被検成分が検出された場合は、両層の合計値（単位 μg）を用いて大気中の各被検成分の濃度C（単位 ppm）を計算する。

スチレンは、捕集剤（活性炭）内での重合反応によって回収率が低下すると懸念されるため、試料捕集管に内部標準溶液（スチレン-d8）を添加してその回収率から濃度補正を行う。

備考

- 1 定量が可能な場合には、試料ガスの一部をガスシリンジに分取し、ガスクロマトグラフ質量分析装置の試料導入部に直接注入してよい。
- 2 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、日本産業規格に定めるところによる。

試料ガスの一部をGC-MSに直接注入して分析する場合は、標準ガスを用いて検量線を作成すること。

イソブタノール4 μLは、気体で0.969 mL（0℃、1気圧）、酢酸エチル4 μL

は、気体で 0.916 mL (同)、メチルイソブチルケトン 4  $\mu$ L は、気体で 1.07 mL (同)、トルエン 5  $\mu$ L は、気体で 1.06 mL (同)、スチレン 5  $\mu$ L は、気体で 0.975 mL (同)、o-キシレン 5  $\mu$ L は、気体で 0.928 mL (同)、m-キシレン 5  $\mu$ L は、気体で 0.916 mL (同)、p-キシレン 5  $\mu$ L は、気体で 0.908 mL (同) に相当する。

なお、ガスシリンジを用いて直接注入する場合は、スチレンの重合による回収率低下がないと考えられるため、スチレン-d8 による補正は必要ない。

試料ガスの直接注入による分析においては、ガスクロマトグラフ質量分析装置の他、別表第9のガスクロマトグラフを用いても良い。

## 第2 気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は、日本産業規格 Z 8808 に定める方法により測定した排出ガス量に、第1に掲げる方法により測定した排出ガス中のイソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、又はキシレンの濃度を乗じて算出するものとする。

試料ガス捕集において、捕集剤の破過が懸念される場合は、大容量の捕集管（例えば活性炭充填量 0.4 g+0.2 g）を用いること（大容量捕集管は市販のものが利用できる。）。

スチレンは、気体排出口の規制基準が適用されないため、測定は行わなくて良い。このため、スチレン-d8 による補正は必要ない。

## 備考

- 1 定量が可能な場合には、試料ガスの一部をガスシリンジに分取し、ガスクロマトグラフ質量分析装置の試料導入部に直接注入してよい。
- 2 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、日本産業規格に定めるところによる。

## 5 測定法の検討経緯について（共通）

「特定悪臭物質の測定の方法」（昭和47年5月30日環境庁告示第9号）の炭化水素類6物質（イソブタノール、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、スチレン）の測定方法について、既存の告示法は、別表第5（イソブタノール）別表第6（酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン）及び別表第7（トルエン、スチレン及びキシレン）と測定法が分かれており、定められている測定法は、6物質の同時分析を想定していない。（ただし、各別表の備考に「妨害成分がなく、分離定量が可能な場合には、カラムにキャピラリーカラムを使用して（炭化水素類6物質を低温濃縮法で）同時に分析してもよい。」とされている。）

近年、分析機器の技術革新により、炭化水素類についても従来とは異なる分析方法が開発され、測定法についても、より簡便になり、分析精度の向上も見られている。

また、ガスクロマトグラフ質量分析法を用いた炭化水素類6物質の同時分析法を告示法に定めてほしいとの要望もあり、6物質の同時分析が可能な新しい測定法に関する検討を実施した。

### （1）炭化水素類の各測定法の検討

#### ア 炭化水素類の測定法

測定法検討に当たって参考とした「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」などに定められている炭化水素類の測定法を表-1に示す。

表-1 炭化水素類の測定方法

分析方法	参考とした分析方法
容器採取—GC-MS 法	有害大気汚染物質測定方法マニュアル 室内空气中化学物質の測定マニュアル
固体吸着—加熱脱着—GC-MS 法	有害大気汚染物質測定方法マニュアル 室内空气中化学物質の測定マニュアル
固体吸着—溶媒抽出—GC-MS 法	有害大気汚染物質測定方法マニュアル 室内空气中化学物質の測定マニュアル
固体吸着—溶媒抽出—GC-FID 法	作業環境測定ガイドブック (有機溶剤関係)

注) GC-MS 法：ガスクロマトグラフ質量分析法

GC-FID 法：水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ分析法

なお、特定悪臭物質、有害大気汚染物質、室内空气中化学物質、作業環境について、対象物質と規制基準等を表-2に示す。

表-2 対象物質と規制基準等

対象物質	特定悪臭物質	室内空气中化学物質	有害大気汚染物質	作業環境
イソブタノール	○ (0.9~20 ppm)	—	—	○ (25 ppm)
酢酸エチル	○ (3~20 ppm)	—	○	○ (200 ppm)
メチルイソブチルケトン	○ (1~6 ppm)	—	—	○ (20 ppm)
トルエン	○ (10~60 ppm)	○ (0.07 ppm)	○	○ (20 ppm)
スチレン	○ (0.4~2 ppm)	○ (0.05 ppm)	○	○ (20 ppm)
キシレン	○ (1~5 ppm)	○ (0.20 ppm)	○	○ (50 ppm)

「○」：測定対象物質

注1) カッコ内は、規制基準、管理濃度等を示す。

注2) 有害大気汚染物質では、○のついた物質は測定されているが、環境基準等は定められていない。

また、各測定法における固体吸着-溶媒抽出-GC-MS 法（作業環境は GC-FID 法）に関し試料採取方法、分析方法等を表-3に示す。

表-3 各測定方法の試料採取、分析方法等の概略

項目	室内空气中化学物質	有害大気汚染物質	作業環境測定	特定悪臭物質 (参考)
試料採取時間	30分	24時間	10分	6秒～30秒
採取ガス量	30L (1L/分)	144L程度 (0.1L/分)	3L程度 (0.3L/分)	5L程度
試料採取器材	捕集管 カーボン系吸着剤 1層 (約0.3g)	捕集管 カーボンモレキュラシ-ブ 2層 (0.2g+0.1g)	捕集管 活性炭又はシリカゲル 2層 (0.1g+0.05g)	試料採取袋
濃縮、抽出方法等	二硫化炭素 (1mL)		二硫化炭素等 <sup>注)</sup> (1mL)	・低温濃縮-加熱導入 ・常温吸着-加熱導入
分析方法	GC-MS 法 ・温度制御 35～350℃ ・インターフェイス部 200～300℃ ・イオン源 160℃～300℃ ・イオン化電圧 70 eV程度		GC-FID 法	GC-FID 法
備考	・2重測定、トラベルブランクあり ・検出下限値、定量下限値は、3s、10sによる。	・2重測定、トラベルブランクあり ・検出下限値、定量下限値は、3s、10sによる。	・2重測定、トラベルブランクなし。 ・定量下限値は、最小ピークによる。	・2重測定、トラベルブランクなし。 ・定量下限値は、最小ピークによる。

注) 試料捕集剤の種類、測定対象物質により、抽出溶媒の種類が異なる。

## イ 検討内容

表-1 に示した各測定法について、炭化水素類 6 物質の同時分析に関する検討を表-4 のとおり実施した。

なお、比較対象として、告示法（低温濃縮-GC-FID 法）による分析を同時に行った。

表-4 各分析法の検討事項

検討事項 \ 分析方法	固体吸着- 溶媒抽出- GC-FID 法	固体吸着- 溶媒抽出- GC-FID 法	容器採取- GC-MS 法	固体吸着- 加熱脱着- GC-MS 析法	告示法 低温濃縮- GC-FID 法
捕集剤と脱着溶媒の検討	○	○	—	—	—
検量線の作成	○	○	○	○	○
検出下限値、定量下限値	○	○	○	○	○
繰り返し分析精度	○	○	○	○	○
回収率	○	○	○	○	○

「○」：検討を実施した項目

なお、検討に使用した標準ガスの濃度は、表-5 のとおりである。各物質の臭気強度 2.5 に相当する濃度に調製した。

表-5 炭化水素類混合標準ガス（窒素バランス）の検定値

単位：ppm

物質名	検定値	(参考)臭気強度 2.5 に相当する濃度
イソブタノール	1.009	0.9
酢酸エチル	2.978	3
メチルイソブチルケトン	0.991	1
トルエン	10.01	10
スチレン	0.495	0.4
o-キシレン	0.993	1
m-キシレン	1.018	1
p-キシレン	1.002	1

注)キシレンの特定悪臭物質基準値は、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンの合計値で評価する(臭気強度 2.5 に相当する基準値は、合計値として 1 ppm)。

## ウ 検討結果

各測定法の検討結果は、表-6のとおりである。

### (ア) 固体吸着-溶媒抽出法の捕集管と抽出溶媒の検討

捕集剤と抽出溶媒の種類は、表-3に示すとおり各測定方法によって様々な組み合わせを採用しているため、6物質の分析に適していると想定された捕集剤（活性炭もしくはカーボンモレキュラシーブ）と抽出溶媒（二硫化炭素もしくは5%アセトン含有二硫化炭素）の4つの組み合わせを選定し、その中でも最も回収率の良かった、活性炭と5%アセトン含有二硫化炭素の組み合わせを選定して試験を実施した。

しかし、固体吸着-溶媒抽出法では、スチレンの回収率が低い傾向にあった（74%～79%）。試料捕集や溶媒抽出などの詳細な条件設定については、まだ検討の余地があることが分かった。

### (イ) 検量線の作成、検出下限値、定量下限値及び繰り返し分析精度

各分析法とも告示法（低温濃縮-GC-FID法）と比べて同程度又はそれ以上の結果が得られており、問題なかった。

特に固体吸着-溶媒抽出-GC-FID法及び固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法については、同一機関内での繰り返し分析結果が低温濃縮-GC-FID法よりばらつきが小さかった。

### (ウ) 回収率

分析における回収率は70%～120%（環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成20年度版））の範囲内であることが望ましいが、容器採取-GC-MS法では酢酸エチルの回収率が70%以下、固体吸着-加熱脱着-GC-MS法では、キシレンの回収率が120%以上であり、炭化水素類6物質の一斉分析への適用には更なる分析条件等の検討が必要であると考えられた。

### (エ) 結論

炭化水素類6物質の一斉分析法として、固体吸着-溶媒抽出-GC-FID法及び固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法について、スチレン回収率の向上等、更に検討を加えることとした。

表-6 特定悪臭物質の炭化水素類 6 物質に対する悪臭防止法以外の分野で採用されている分析方法の適用検討結果

分析方法	固体吸着-溶媒抽出 -ガスクロマトグラフ法	固体吸着-溶媒抽出 -ガスクロマトグラフ質量分析法	容器採取 -ガスクロマトグラフ質量分析法	固体吸着-加熱脱着 -ガスクロマトグラフ質量分析法
検討事項他				
検量線の作成	告示法（低温濃縮法-GC-FID法）と比べて特段の問題は認められなかった。	告示法と比べて特段の問題は認められなかった。	告示法と比べて特段の問題は認められなかった。	告示法と比べて特段の問題は認められなかった。
検出下限値、定量下限値	告示法と比べて十分な下限値が確認できた。	告示法と比べて十分な下限値が確認できた。	告示法と比べて十分な下限値が確認できた。	告示法と比べて十分な下限値が確認できた。
繰り返し分析精度	告示法と比べて繰り返し分析精度は問題ない。	告示法と比べて繰り返し分析精度は問題ない。	告示法と比べて繰り返し分析精度は問題ない。	告示法と比べて繰り返し分析精度は問題ない。
回収率	各物質の回収率は74%~90%と、70%~120%の範囲内であった。	各物質の回収率は79%~95%と、70%~120%の範囲内であった。	前処理装置2機種について試験したところ、いずれも酢酸エチルの回収率が70%以下となった。	キシレンの回収率が120%を超えた。
分析方法として考えられるメリット	高額な前処理装置が不要。	高額な前処理装置が不要。	容器（キャニスタ）採取のため、告示法（バッグ採取）よりも各物質の保存性が高い。	捕集管を加熱再生することで繰り返し使用することが可能。
分析方法として考えられるデメリット	抽出溶媒として有機溶剤を使用する。	抽出溶媒として有機溶剤を使用する。	容器からGC-MSに導入する装置が高額である。主として環境中の有害大気汚染物質濃度を測定するための方法であり、高濃度の測定には不適。	捕集管からGC-MSに導入する装置が高額である。
採用に向けて検討すべき事項	捕集剤容量や抽出溶媒量、捕集流量及び流速、抽出方法に関する検討及びさらなる情報収集が必要。	捕集剤容量や抽出溶媒量、捕集流量及び流速、抽出方法に関する検討及びさらなる情報収集が必要。	回収率が70%に満たない物質があり、分析手順や濃縮装置の分析条件等の詳細な検討が必要と考えられた。	回収率が120%を超過する物質があり、分析手順や捕集管の種類、加熱脱着装置の分析条件等の詳細な検討が必要と考えられた。
(参考) 分析機関に対するアンケート結果からみる導入要望	ニーズ多い。	ニーズ多い。	装置が高価、ニーズ少ない。	装置が高価、ニーズやや少ない。
悪臭防止法の告示法としての採用について	多少の条件検討を加えれば採用可能（捕集剤と抽出溶媒の最適な組み合わせについて複数案を検討したところ、活性炭と5%アセトン含有二硫化炭素の組み合わせが回収率において、概ね良好な結果であった。）。	多少の条件検討を加えれば採用可能（捕集剤と抽出溶媒の最適な組み合わせについて複数案を検討したところ、活性炭と5%アセトン含有二硫化炭素の組み合わせが回収率において、概ね良好な結果であった。）。	採用には更なる検討を要する。	採用には更なる検討を要する。

## (2) 固体吸着－溶媒抽出法の検討

ここでは、告示法として採用可能と考えられた固体吸着－溶媒抽出－GC-FID 法及び固体吸着－溶媒抽出－GC-MS 法について、検討内容とその結果を以下に示す。

### ア 機器分析条件及び標準試料調製方法

#### (ア) 固体吸着－溶媒抽出－GC-FID法

GC-FID法の機器分析条件は、表-7のとおりである。

表-7 ガスクロマトグラフの機器分析条件

GC-FID	
機種名	Agilent Technologies 社製 model 7890B
分離カラム	DB-WAX 30 m ×0.25 mm φ 膜厚 0.25 μ m
カラム温度条件	40°C(3 min 保持)-20°C/min-250°C(8 min 保持)
キャリアーガス	ヘリウム 1.5 mL/min
注入方法	スプリット (スプリット比 5 : 1)

標準試料調製方法と検量線作成方法は、表-8のとおりである。

表-8 標準試料調製方法と検量線作成方法

標準調製及び検量線作成方法
① 清浄な空の 50 mL 全量フラスコを天秤にのせ、風袋を引き、表示を 0 に合わせた。
② パスツールピペットでスチレンを 0.0 5g 程度全量フラスコに分取し、質量を記録した。
③ ③の操作を、 <i>o</i> -キシレン、 <i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -キシレン、トルエン、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルについて同様に行った。
④ 秤量の終わった全量フラスコを、希釈溶媒（二硫化炭素又は 5 %アセトン含有二硫化炭素）で定容した。これを各 1000 mg/L の混合標準原液とした。
⑤ ⑤の標準原液を、1 mL ホールピペットで分取し、あらかじめ希釈溶媒を半分程度まで入れておいた 10 mL 全量フラスコに入れた。
⑥ 希釈溶媒で定容し、これを 100 mg/L の混合標準液とした。
⑦ ⑤、⑥と同様の操作を繰り返し、10 mg/L、1 mg/L、0.1 mg/L の混合標準を調製した。
⑧ 溶媒のみを含めた検量点 5 点の溶液（0、0.1、1、10、100 mg/L）を 2 mL GC バイアルに分取した。
⑨ GC 注入量 2 μ L で分析して検量線を作成した。

#### (イ) 固体吸着－溶媒抽出－GC-MS 法

GC-MS法の機器分析条件は、表-9のとおりである。

表-9 ガスクロマトグラフ質量分析計の機器分析条件

GC-MS	
機種名	Agilent Technologies 社製 model 6890N/5973MSD
分離カラム	DB-WAX 60 m ×0.25 mm φ 膜厚 0.25 μ m
カラム温度条件	40°C(3 分保持)-6°C/min-120°C(0 min 保持)-30°C/min-250°C(2 min 保持)
キャリアーガス	ヘリウム 1.7 mL/min
注入方法	スプリット (スプリット比 5 : 1)
データ取得方法	SIM モード

標準試料調製方法と検量線作成方法は、表-10のとおりである。

表-10 標準試料調製方法と検量線作成方法

標準調製及び検量線作成方法
① 清浄な空の 50 mL 全量フラスコを天秤にのせ、風袋を引き、表示を 0 に合わせた。
② パスツールピペットでスチレンを 0.05 g 程度全量フラスコに分取し、質量を記録した。
③ ③の操作を、 <i>o</i> -キシレン、 <i>m</i> -キシレン、 <i>p</i> -キシレン、トルエン、イソブタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチルについて同様に行った。
④ 秤量の終わった全量フラスコを、希釈溶媒（二硫化炭素又は 5 %アセトン含有二硫化炭素）で定容した。これを各 1000 mg/L の混合標準原液とした。
⑤ ⑤の標準原液を、1 mL ホールピペットで分取し、あらかじめ希釈溶媒を半分程度まで入れておいた 10 mL 全量フラスコに入れた。
⑥ 希釈溶媒で定容し、これを 100 mg/L の混合標準液とした。
⑦ ⑤、⑥と同様の操作を繰り返し、10 mg/L、1 mg/L、0.1 mg/L の混合標準を調製した。
⑧ 溶媒のみを含めた検量点 5 点の溶液（0、0.1、1、10、100 mg/L）を、1 mL ホールピペットを使用して 2 mL GC バイアルに分取した。
⑨ 各バイアルに、内部標準溶液（クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン各 500 mg/L の二硫化炭素溶液）をマイクロシリンジを用いて 20 $\mu$ L 添加した。
⑩ GC 注入量 1 $\mu$ L で分析して検量線を作成した。

#### イ 捕集剤と抽出溶媒の組み合わせの検討

捕集剤と抽出溶媒を組み合わせ「固体吸着-溶媒抽出-GC-FID 法」及び「固体吸着-溶媒抽出-GC-MS 法」により、炭化水素類混合標準ガスを捕集し、溶媒抽出した抽出液を分析したときの各物質の回収率を図-1 及び図-2 に示した。

「固体吸着-溶媒抽出-GC-FID 法」及び「固体吸着-溶媒抽出-GC-MS 法」ともに、捕集剤として「活性炭」、抽出溶媒として「5 %アセトン含有二硫化炭素」を用いた組み合わせが最も良好な回収率を示したため、「検量線の作成」などの検討は同条件で行うこととした。

両分析方法ともに、炭化水素類のうち回収率が最も低い物質は「スチレン」であり、回収率は概ね 80 %程度であった。次に回収率が低い物質は「イソブタノール」であり、回収率は 90 %を若干下回っていた。

なお、抽出溶媒として二硫化炭素にアセトンを 5 %加えたことで、二硫化炭素のみで抽出した条件に比べて「イソブタノール」の回収率が明確に上昇した。

また、本検討試験で用いた活性炭は容量が 100 mg と 50 mg の 2 層構造の捕集管、カーボンモレキュラシーブも容量が 100 mg と 50 mg の 2 層構造の捕集管を用いた。試験検討時に活性炭の容量が 4 倍の 400 mg と 200 mg の 2 層構造の捕集管を用いて検討を行ったところ、100 mg と 50 mg の 2 層構造の捕集管を使用した時よりも回収率がやや低めの傾向を示した。捕集剤の量も回収率に影響を与えるものと考えられた。

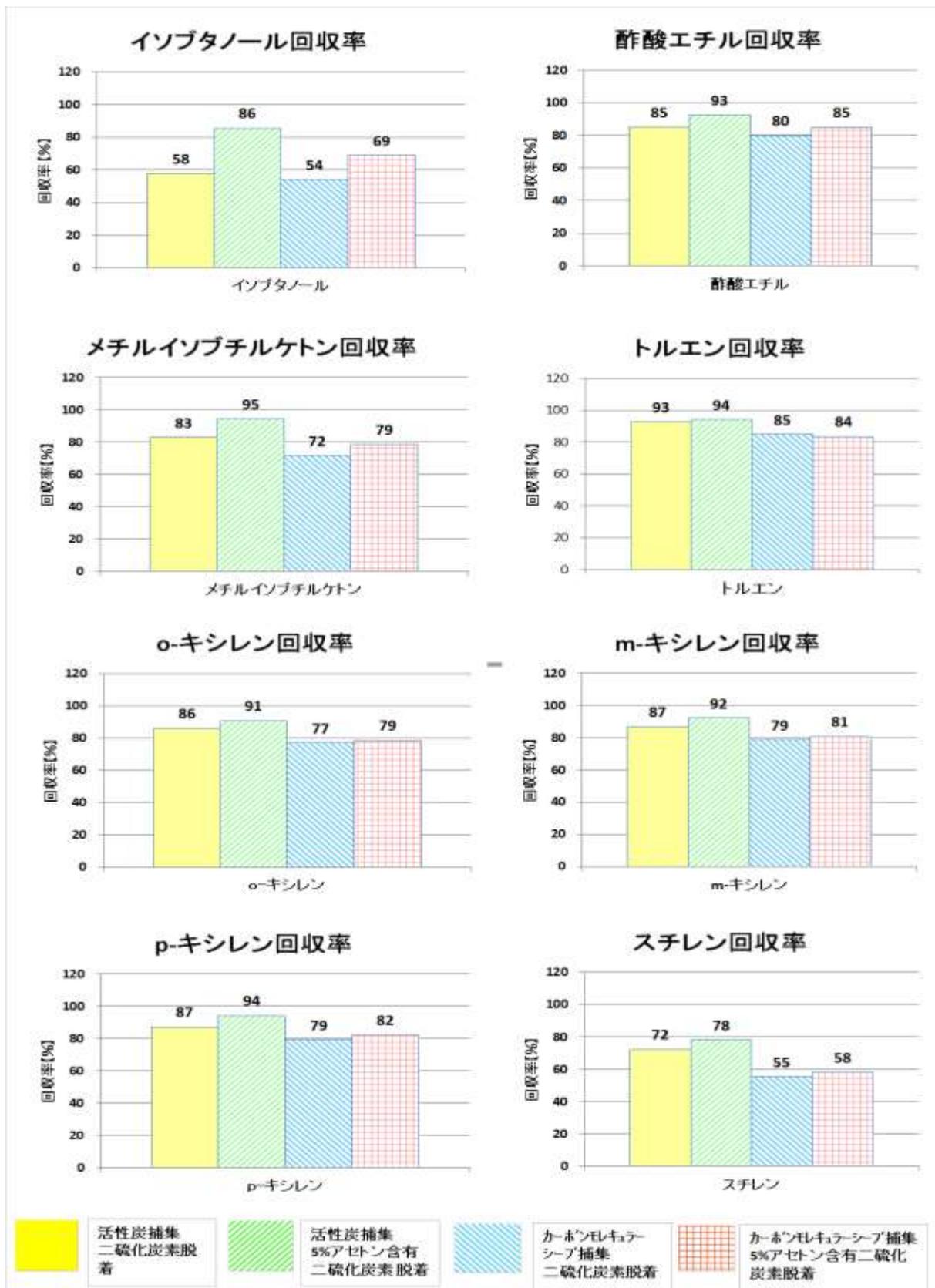


図-1 「固体吸着-溶媒抽出-GC-FID 法」による各捕集、抽出条件での各炭化水素回収率

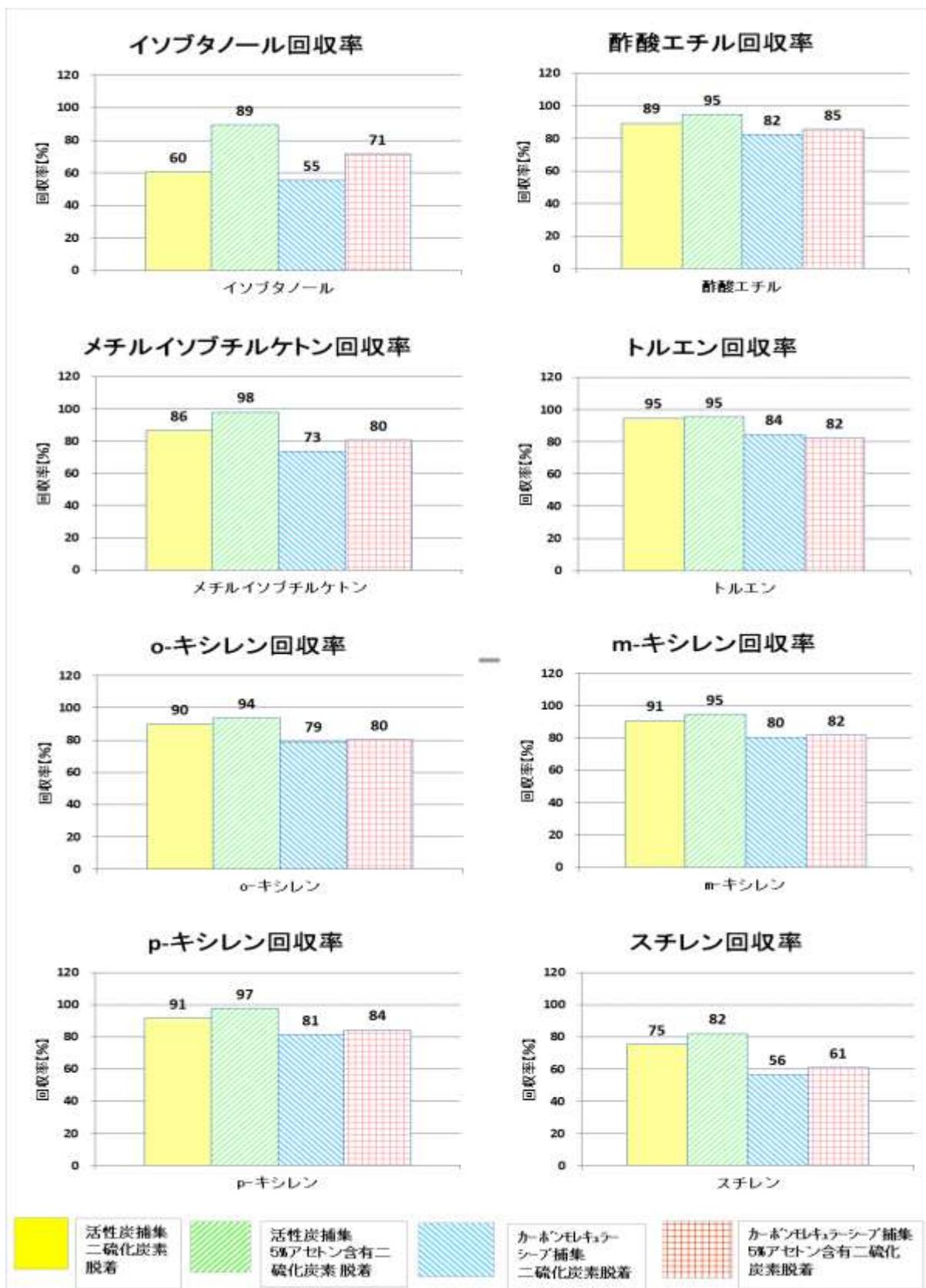


図-2 「固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法」による各捕集、抽出条件での各炭化水素回収率

ウ 検量線の作成

(ア) 固体吸着-溶媒抽出-GC-FID 法

表-8 に示した検量線作成方法により作成した。図-3 に示すとおり良好な検量線が得られた。

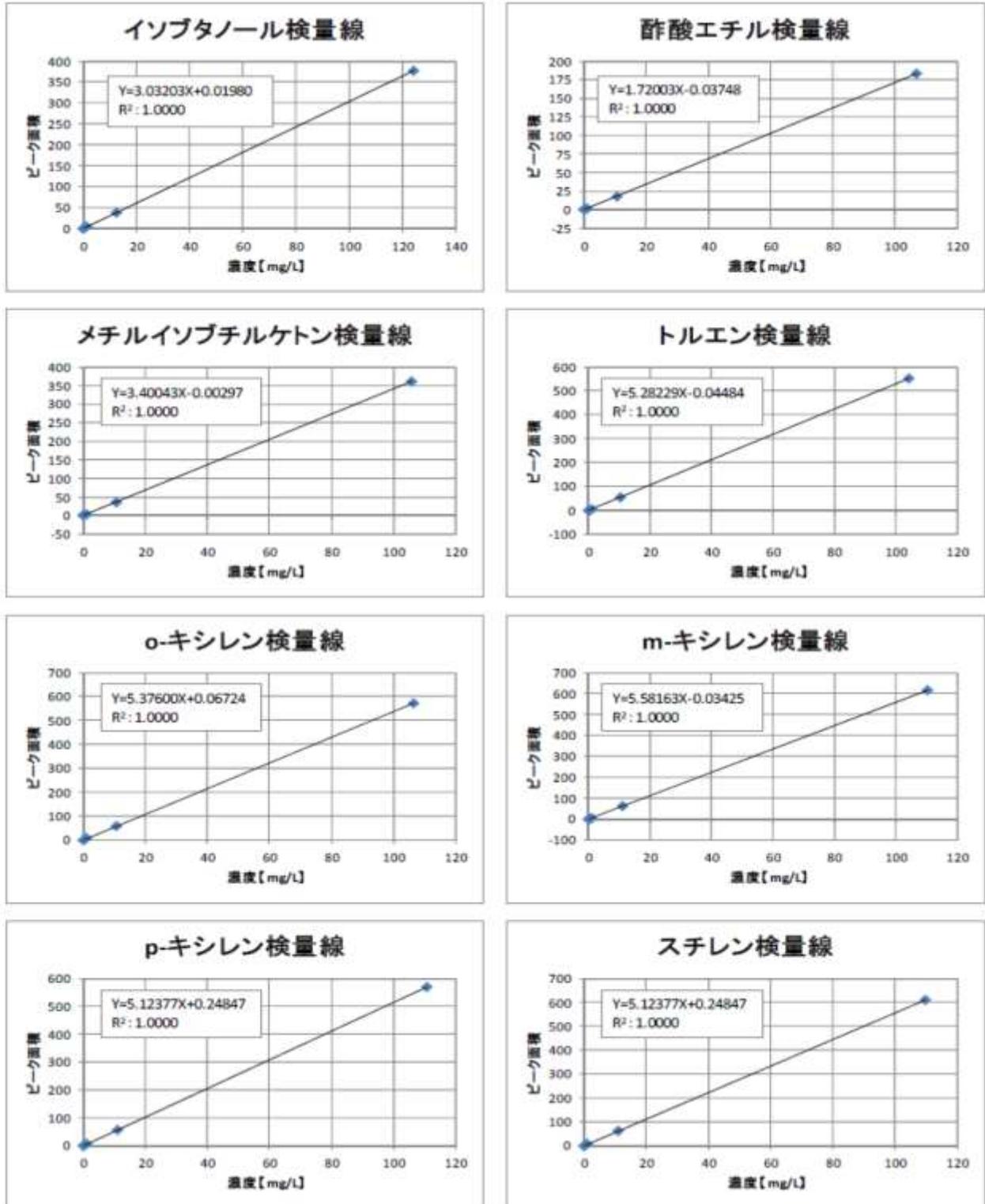


図-3 炭化水素類6 物質の検量線 (GC-FID法)

(イ) 固体吸着-溶媒抽出-GC-MS 法

表-10に示した検量線作成方法により作成した GC-MS 法の検量線を図-4に示す。

なお、検量線が2次式になったのは固体吸着-溶媒抽出-GC-FID 法に合わせて検量線の範囲を広めに設定したことが主な要因であり、検量線の範囲を調整すれば1次式になると考えられる。

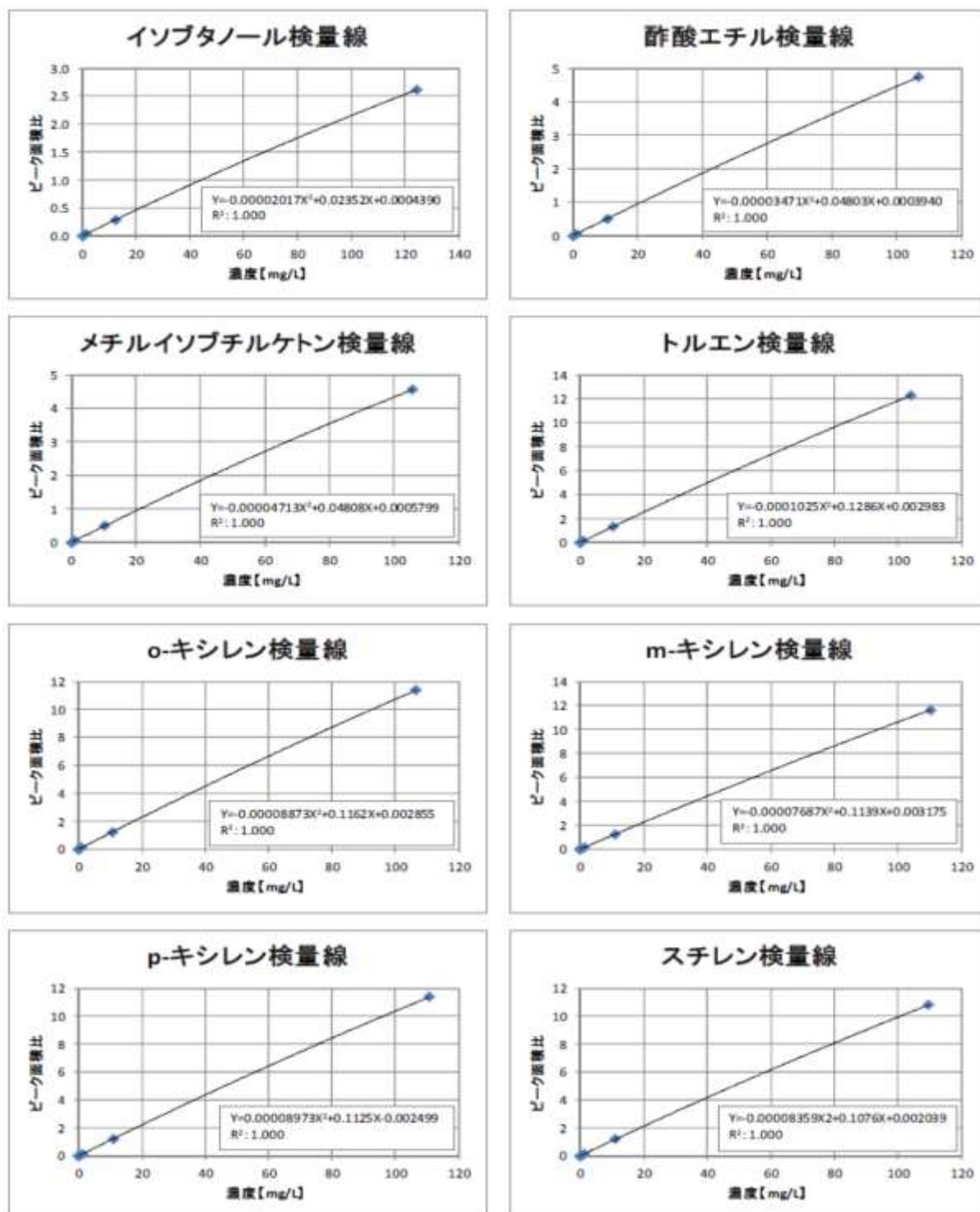


図-4 炭化水素類6 物質の検量線 (GC-MS法)

## エ 検出下限値、定量下限値

炭化水素類 6 物質の検量線の最小水準の 5 回繰り返し分析を行い、その標準偏差 (s) から炭化水素類 6 物質の検出下限値 3s (ppm)、定量下限値 10s (ppm) を算出した結果は、表-11 のとおりであった。

表-11 検出下限値・定量下限値の結果 (単位 : ppm) <sup>注1)</sup>

分析方法		GC-FID 法	GC-MS 法	(参考) 低温濃縮 GC 法
物質 (規制基準 <sup>注2)</sup> の 1/10)				
イソブタノール (0.09 ppm)	3s	0.0009	0.002	0.002
	10s	0.003	0.008	0.007
酢酸エチル (0.3ppm)	3s	0.002	0.002	0.002
	10s	0.005	0.006	0.007
メチルイソブチル ケトン (0.1ppm)	3s	0.002	0.001	0.003
	10s	0.006	0.004	0.009
トルエン (1 ppm)	3s	0.0009	0.0003	0.0009
	10s	0.003	0.001	0.003
スチレン (0.04 ppm)	3s	0.002	0.0001	0.001
	10s	0.005	0.0004	0.004
o-キシレン (0.1 ppm)	3s	0.0004	0.0001	0.001
	10s	0.001	0.0003	0.003
m-キシレン (0.1ppm)	3s	0.0009	0.0002	0.0008
	10s	0.003	0.0006	0.003
p-キシレン (0.1ppm)	3s	0.0006	0.0002	0.0008
	10s	0.002	0.0005	0.003

注1) 採取ガス量 5 L、抽出液量 2 mL として算出した。

注2) 臭気強度 2.5 に相当する値を採用した。

<定量下限値と検出下限値の算出方法>

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の測定値（mg/L）に想定抽出液量（2mL）を乗じて捕集管 1 本あたりの絶対量（ng）とした後、想定捕集ガス量（5L）で除して算出した質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を体積濃度（ppm）に変換した値の標準偏差(s)（5 回繰り返し測定して求めた）から、式(1)及び式(2)により各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出した。

$$\text{検出下限値} = 3s(\text{ppm}) \quad \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s(\text{ppm}) \quad \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

オ 繰り返し分析精度

炭化水素類混合標準ガスを 5 回繰り返し分析し、各炭化水素分析値の変動係数（CV 値）は表-1 2 のとおりであった。

表-1 2 各分析方法による炭化水素類混合ガスの繰り返し分析精度（CV 値）

単位：%

物質名		分析方法		
		固体吸着- 溶媒抽出- GC-FID 法	固体吸着- 溶媒抽出- GC-MS	低温濃縮- GC-FID 法
イソブタノール		3.0	0.2	6.8
酢酸エチル		3.5	0.6	2.6
メチルイソブチルケトン		2.5	0.4	0.6
トルエン		2.6	0.8	4.5
キシレン	o-キシレン	2.5	0.5	5.7
	m-キシレン	2.4	0.6	4.4
	p-キシレン	2.5	0.5	4.8
スチレン		2.5	0.5	5.8

固体吸着-溶媒抽出法による炭化水素の繰り返し分析精度は、低温濃縮-GC-FID 法よりも良好であった。

## カ 回収率

炭化水素類混合標準ガスを5回繰り返して分析し、各炭化水素の回収率を算出した結果は表-13のとおりであった。

表-13 各分析方法による炭化水素類混合ガスの回収率 (%)

物質名		分析方法	固体吸着- 溶媒抽出- GC-FID 法	固体吸着- 溶媒抽出- GC-MS 法	低温濃縮- 加熱脱着- GC-FID 法
イソブタノール			82	89	93
酢酸エチル			89	92	101
メチルイソブチルケトン			90	95	89
トルエン			90	90	98
キシレン	o-キシレン		86	90	94
	m-キシレン		87	91	94
	p-キシレン		90	94	95
スチレン			74	79	101

分析法における回収率の許容範囲を70%~120%とすると、炭化水素類の回収率は全ての物質で同範囲に納まっていた。

なお、両分析方法ともに「捕集剤と抽出溶媒の組み合わせの検討」の時と同様に、スチレンの回収率が最も低く、次にイソブタノールの回収率が低い結果であった。

## キ スチレンの回収率の改善

### (ア) 実験方法

これまでの固体吸着-溶媒抽出法の検討結果から、スチレンの回収率が 70~80 %と低いことが分かった。この原因として、スチレンが固体吸着時に捕集管内で重合反応を起こして抽出されなかったことが推測された。そこで、スチレンの回収率向上を目的としてスチレン-d8 の添加による補正効果の検討を行った。

なお、スチレン-d8 を用いる方法では、スチレンとスチレン-d8 をそれぞれ定量できる GC-MS 法によって分析する。

#### ◆スチレン-d8 添加による補正 (サンプリングスパイク)

捕集時にスチレン-d8 の一定量を捕集管に添加 (サンプリングスパイク) し、スチレン-d8 の回収率を用いてスチレン濃度を補正する。

#### ◆分析条件

低濃度混合ガス (各物質 0.4 ppm 程度) をスチレン-d8 をスパイクした捕集管に捕集 (0.5 L/min、5 L) し、捕集剤 (椰子がら活性炭) の抽出操作 (溶媒: 5 %アセトン含有二硫化炭素) を行い、GC-MS 法で分析を行う。分析条件は、表-14 のとおりである。

表-14 GC-MS 法の分析条件

項目	GC-MS		
機種	Agilent Technologies 社製 6890N/5973MSD		
分離カラム	DB-WAX 60 m×0.25 mmφ 膜厚 0.25 μm		
カラム温度条件	40℃ (3 min 保持) -6℃/min-120℃ (0 min 保持) -30℃/min-250℃ (2 min) 保持)		
キャリアーガス	ヘリウム 1.7 mL/min		
モニターイオン (m/z)	物質	定量用質量電荷数比	確認用質量電荷数比
	酢酸エチル	43	70
	メチルイソブチルケトン	43	58
	トルエン	91	92
	イソブタノール	43	41
	p-キシレン	91	106
	m-キシレン	91	106
	o-キシレン	91	106
	スチレン	104	103
スチレン-d8	112	110	
検量方法	内部標準法 (トルエン-d8)		

#### ◆回収率

得られた分析結果を現行の告示法で分析した結果と比較して評価を行う。

$$\text{回収率} = 100 \times \frac{\text{GC-MS 法による分析値}}{\text{低温濃縮法による分析値}}$$

### <低温濃縮法分析濃度に対する回収率と検定値算出濃度に対する回収率の違い>

本試験は炭化水素類6物質の混合ガス（各物質 10 ppm 程度）を希釈した試料ガスを用いて回収率の確認試験を行っている。試料ガスは試験日の1日前に所定の濃度になるように100 L バッグ（実容量 200 L 程度）に希釈調製し、1晩安定させてから試験に供した。試料ガスの低温濃縮法での分析や、捕集管への捕集を考えるとほぼ丸一日を要することから、試験時間内における試料ガスの変動を極力抑えるためにその手順をとっている（調製直後がバッグ内で最も減衰等の濃度変動が大きいと考えられるため）。

各炭化水素はバッグ壁面への吸着等により濃度減衰することから標準ガスの検定値を希釈倍数で除した値で回収率を算出することは不適切であるため、試料ガスを低温濃縮法で分析した値を基準として、その値に対する回収率を算出した。

### (イ) 実験結果

スチレンの回収率の実験結果を図-5に示す。

回収率の結果から、スチレン以外の5物質は、95 %以上の高い回収率を得ることができた。また、スチレン濃度をスチレン-d8で補正したところ93.5 %の回収率となった。この実験結果により炭化水素類6物質について、低温濃縮法とほぼ同等な測定結果が得られたため、この方法で炭化水素6物質の一斉分析が可能であることが分かった。

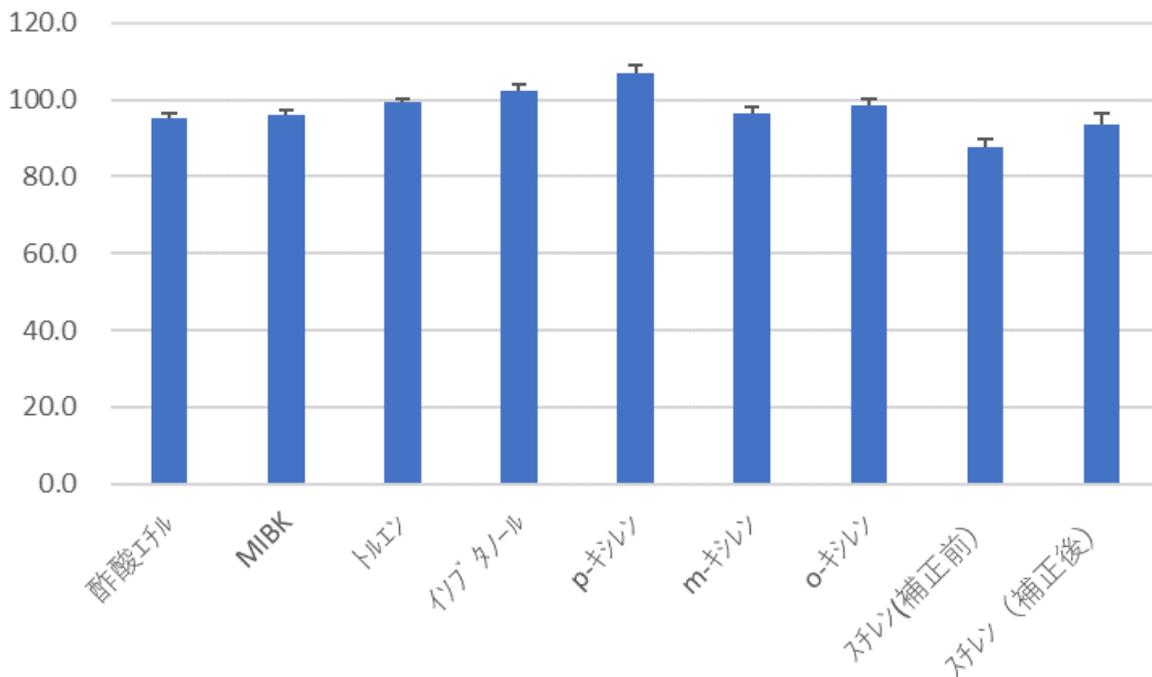


図-5 炭化水素類6物質の回収率 (GC-MS法)  
(3回測定時の平均回収率と標準偏差)

## 6 測定法に係る留意事項等（共通）

### （１）試料採取袋内の炭化水素類濃度の安定性

現場において試料採取した試料ガスは速やかに試料捕集管に捕集することが原則だが、遠隔地での試料採取においては、試験室に持ち帰って試料捕集管に捕集するまでに時間がかかってしまう。また、試料採取の時刻が遅い場合は、翌日に試料捕集管に捕集することも考えられるので、炭化水素類 6 物質の試料採取袋内での安定性を試験した。

なお、スチレンを除く炭化水素類 5 物質については、テドラーバッグ中での安定性が確認されている。

ここでは、近年普及しているポリエステル製バッグを用いてスチレンを含む炭化水素類 6 物質について試験した。

試験では、各物質 2～3 ppm 程度の混合ガスをポリエステル製バッグに充填し、充填後 24 時間後までの濃度変化を確認した。

#### <試験方法>

100 L バッグに各物質 2～3 ppm 程度の混合ガスを調製し、10 L のポリエステル製バッグ及びアルミコーティングポリエステル製バッグにそれぞれ充填した（スチレンは光によって重合反応が起こりやすいため、遮光性を有するアルミコーティングのバッグと遮光性のないバッグを用い比較した。）。

バッグは 25℃ に設定した実験室内（0～8 h は蛍光灯の照明下、9～18 h は蛍光灯消灯、19～24 h は蛍光灯の照明下）に保管した。

試験は、各条件 3 検体で実施した。

#### <試験結果>

分析の結果を図-1 に示す。アルミコーティングのバッグよりも遮光性のないバッグの方が、6 成分とも充填から 24 時間以内の濃度減衰が小さいことが分かった。

また、スチレンについては、遮光性のないバッグでも濃度減衰の問題はなかった。

24 時間後の濃度減衰がアルミコーティングのバッグが遮光性のないバッグよりも大きかった原因は、遮光性のないバッグ（フィルム厚 38 μm）よりもフィルム厚が薄い（25 μm）ことが影響したものと推測された。

このことから、試料採取袋のフィルムの厚さに留意する必要があることが分かった。

なお、特定悪臭物質の測定方法（告示第 9 号）別表第 2 の第 1 の 2 の注 3）では、試料採取袋について、「（フィルム厚の）薄いものは採取した試料が濃度変化を起こすことがあるため、35 μm 以上の厚さのものを使用すること」としている。

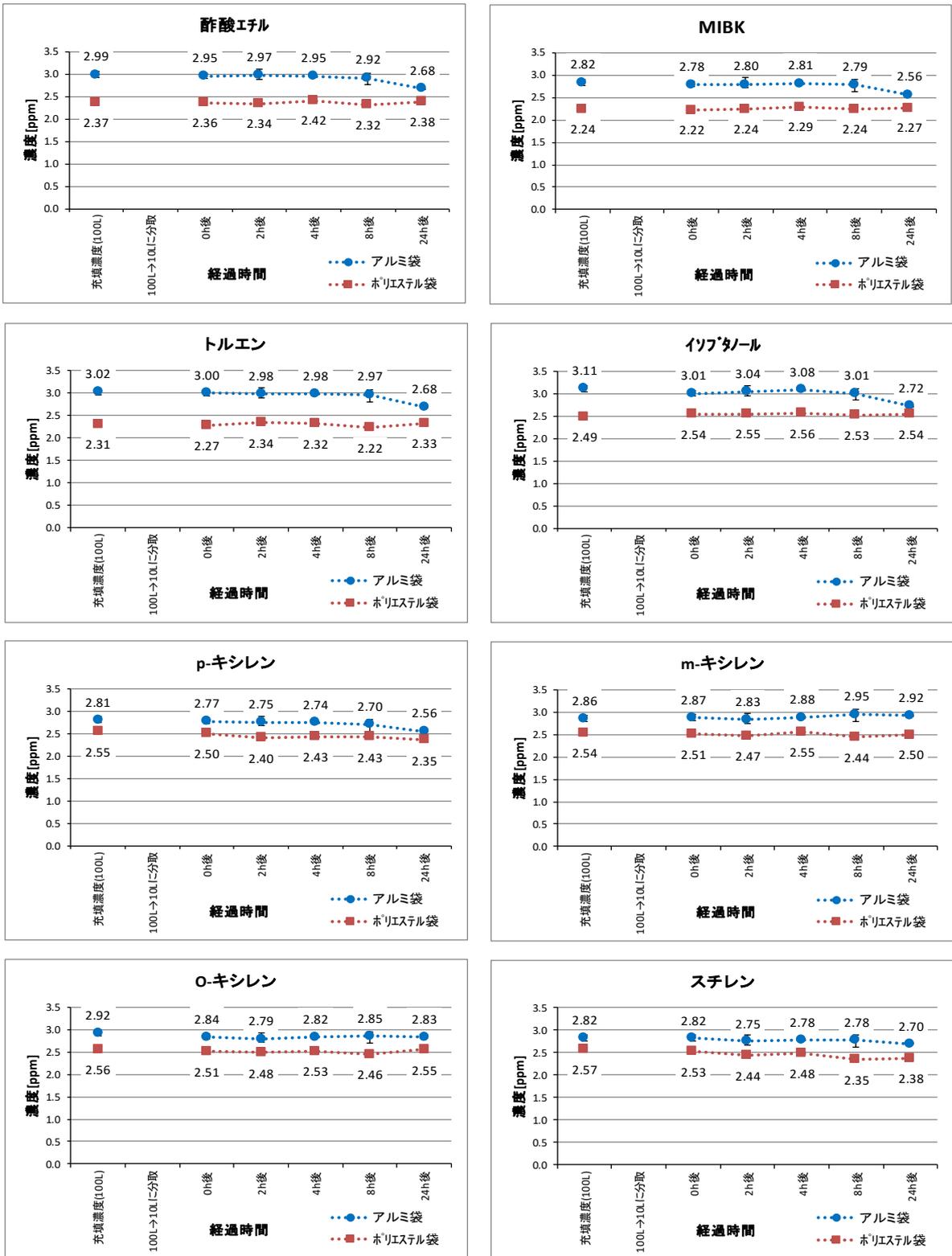


図-1 試料採取袋内のガス濃度の安定性

平均濃度 (n=3)

注) 「0h後」とは100Lバッグから10Lバッグに移しこんだ直後の10Lバッグ内の濃度。

<参考>炭化水素類 5 成分のガス濃度安定性

(出典：悪臭物質測定マニュアル 平成 6 年 1 2 月 環境庁)

表 4 イソブタノールの真空瓶およびテドラーバッグ中の安定性

試料採取容器		真 空 瓶	テドラーバッグ
初期濃度		5.2 ppm	6.9 ppm
経過時間	0時間	5.2 ppm	6.9 ppm
	2	5.2	6.9
	4	4.9	6.7
	7	4.9	
	23	4.7	6.3
	35	4.9	6.5
平均値 ppm		5.0	6.7
変動係数 (%)		3.9	3.9

表 1 酢酸エチルの真空瓶およびテドラーバッグ中での安定性

試料採取容器		真 空 瓶	テドラーバッグ
初期濃度		9.8 ppm	12.3 ppm
経過時間	0時間	9.8 ppm	12.3 ppm
	2	9.6	12.3
	4	9.1	11.9
	7	9.2	
	23	9.3	12.1
	35	9.0	11.7

表 1 トルエンの真空瓶およびテドラーバッグ中での安定性

試料採取容器		真 空 瓶	テドラーバッグ
初期濃度		9.0 ppm	9.0 ppm
経過時間	0時間	9.0 ppm	9.0 ppm
	1	8.4	8.6
	5	8.4	9.2
	22	8.0	8.0
	30	7.3	8.0

表 2 メチルイソブチルケトンの真空瓶およびテドラーバッグ中での安定性

試料採取容器		真 空 瓶	テドラーバッグ
初期濃度		7.6 ppm	10.5 ppm
経過時間	0時間	7.6 ppm	10.5 ppm
	2	7.6	10.5
	4	7.3	10.2
	7	7.4	
	23	7.5	10.5
	35	7.3	10.4

表 2 メタキシレンの真空瓶およびテドラーバッグ中での安定性

試料採取容器		真 空 瓶	テドラーバッグ
初期濃度		7.8 ppm	7.8 ppm
経過時間	0時間	7.8 ppm	7.8 ppm
	1	7.6	7.1
	5	7.3	8.1
	22	6.1	7.0
	30	5.8	6.6

## (2) 捕集管での保存時の濃度安定性

捕集管に試料採取袋のガスを捕集した後、しばらく冷蔵庫に保管して、何検体かまとまってから溶媒抽出し、分析を行う分析機関が多い。そこで、捕集管内の安定性を確認するため、低濃度ガス（各物質 1 ppm 程度）及び高濃度ガス（各物質 10 ppm 程度）を各 50 L バッグに調製し、スチレン-d8 体をスパイクした捕集管に捕集（5 L）して 1～7 日間冷蔵庫内で保管し、GC-MS 分析を行った。

実験は、各条件 3 検体で実施した。

低濃度ガスの実験結果を図-2、高濃度ガスの実験結果を図-3に示す。低濃度では 3, 7 日目、高濃度では 1, 7 日目に若干減衰しているが、冷暗所に保管すれば、7 日間は捕集管を保存できることが確認できた（分析操作や分析機器の感度変動等によって 5 %位の分析誤差は生じることがある）。

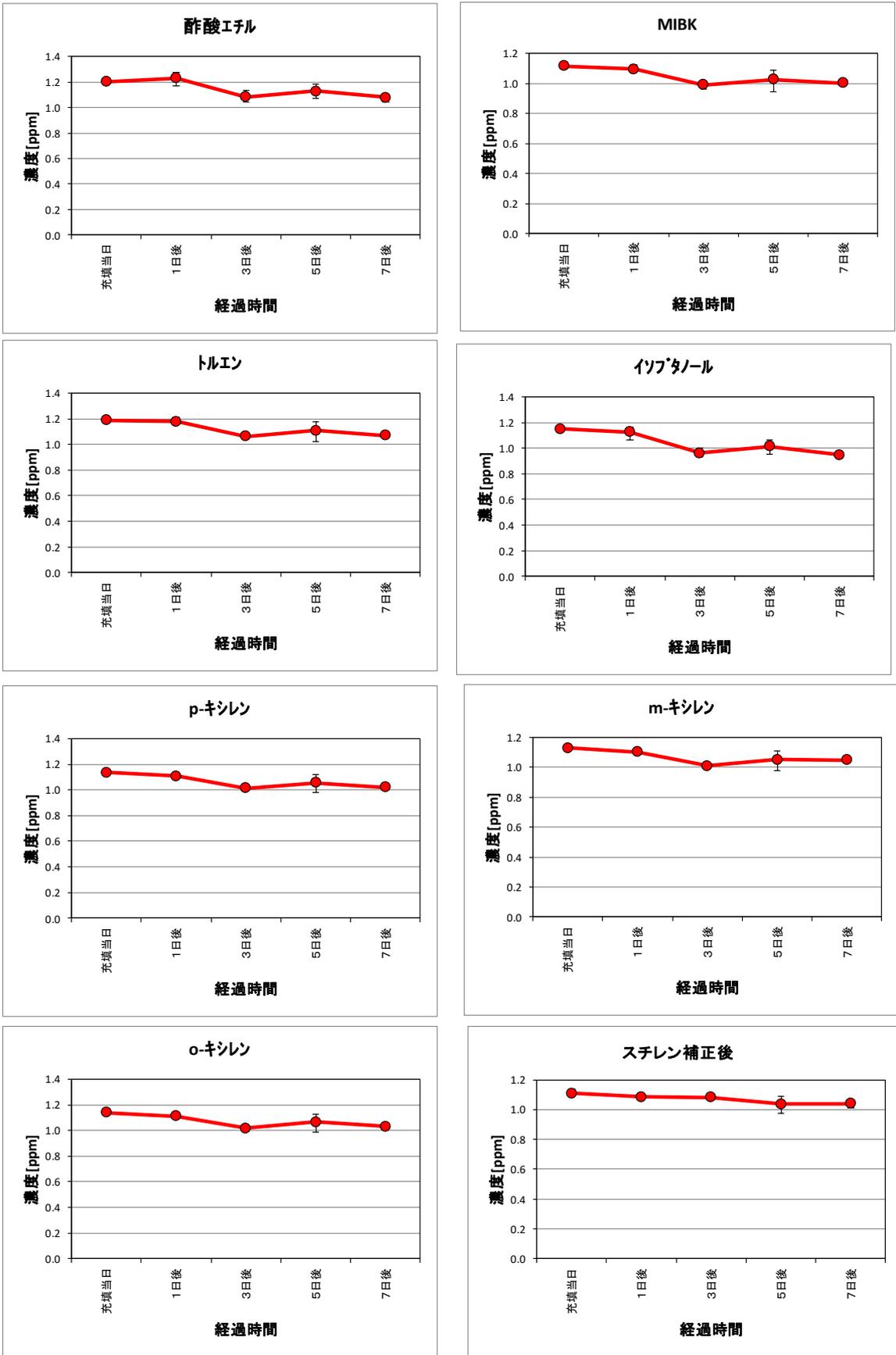


図-2 捕集管での保存時の濃度安定性 (低濃度ガス) 平均濃度 (n=3)

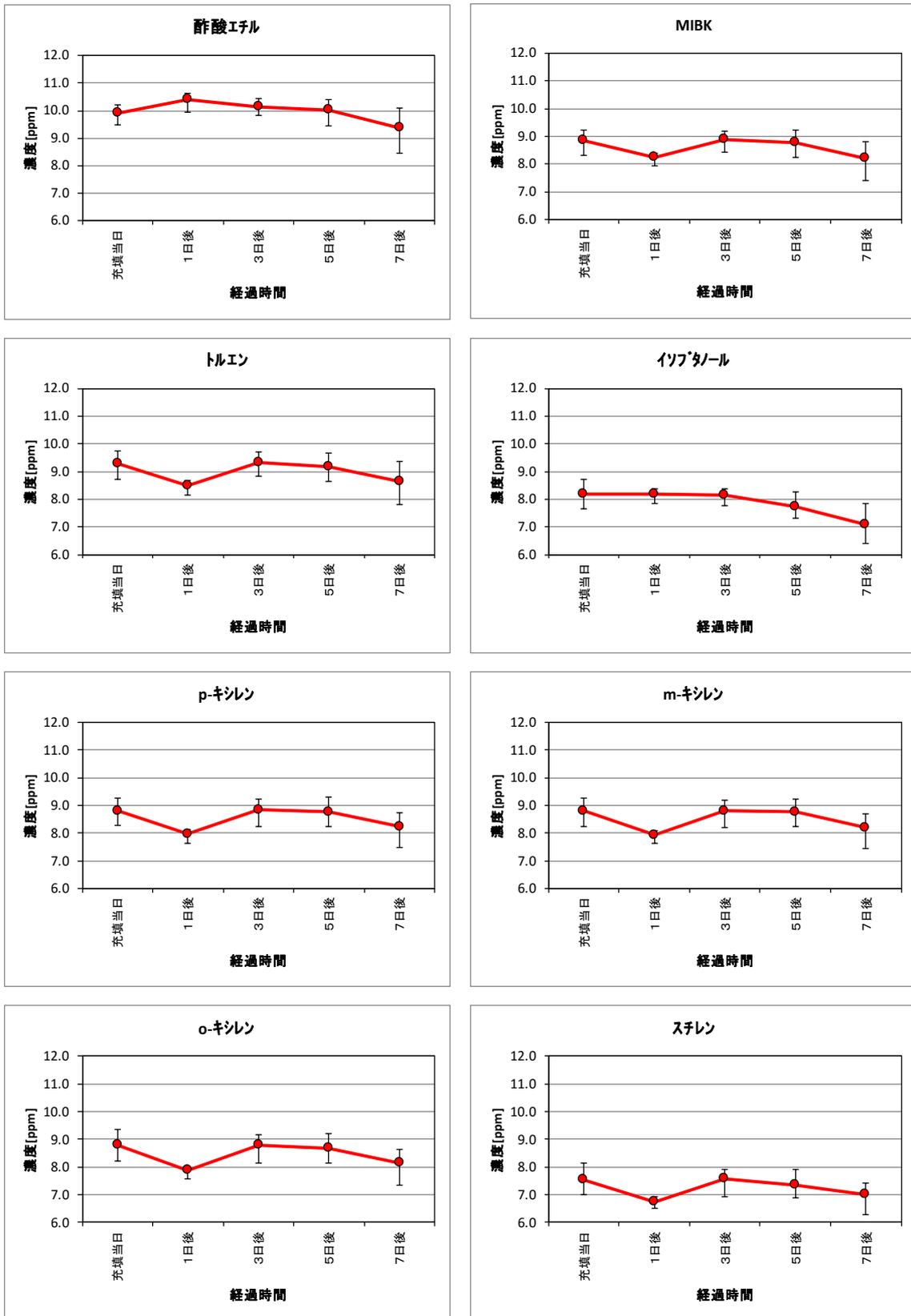


図-3 捕集管での保存時の濃度安定性（高濃度ガス） 平均濃度（n=3）

### (3) 捕集剤容量と捕集流量及び捕集ガス量

環境試料及び排出口試料で想定されるガス濃度が異なるため、低濃度ガス（各物質 1 ppm 程度）と高濃度ガス（各物質 10 ppm 程度）を用意し、捕集管は、低濃度については、椰子がら活性炭捕集管(100+50 mg)を、高濃度については、椰子がら活性炭の大容量型捕集管（400+200 mg）を準備した。

捕集流量を2条件（0.1 L/min、0.5 L/min）、捕集ガス量を2条件（0.5 L、5 L）設定して各々捕集操作を行ったのち、抽出（5%アセトン含有二硫化炭素）操作を行い、低濃度はGC-MS法及び高濃度はGC-FID法で分析した。

なお、実験は、各条件3検体で実施した。

この実験において、低濃度ガスについてはスチレン-d8体の補正を行ったが、スチレンは排出口にかかる規制対象物質から外れているため、高濃度ガスでは補正は行わなかった。

低濃度及び高濃度の実験結果を図-4～図-5に示す。低濃度ガスでは0.1 L/分で5分間吸引して0.5 L吸引する場合に、高濃度では0.5 L/分で10分間吸引して5 L吸引する場合に最も高い測定結果が得られた。

この実験結果から、炭化水素類の一斉分析において、捕集ガス流速は0.1 L/分～0.5 L/分、捕集ガス量は0.5 L～5 Lとすることが適当であると判断した。

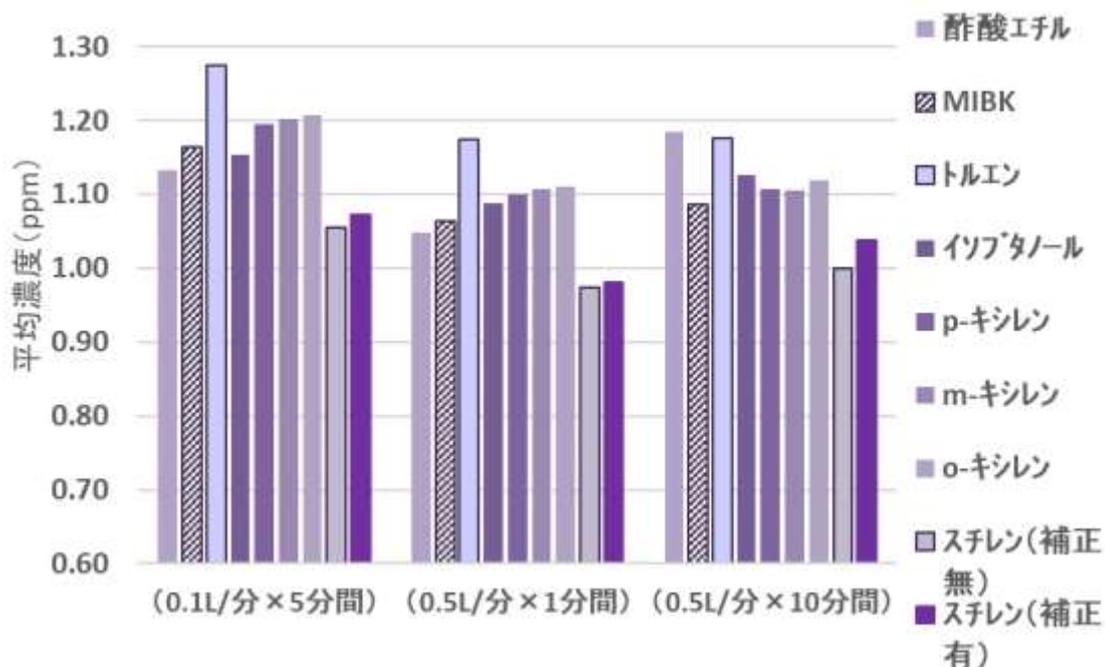


図-4 低濃度ガスの捕集条件（流速と吸引ガス量）の違いによる測定結果  
平均濃度（n=3）

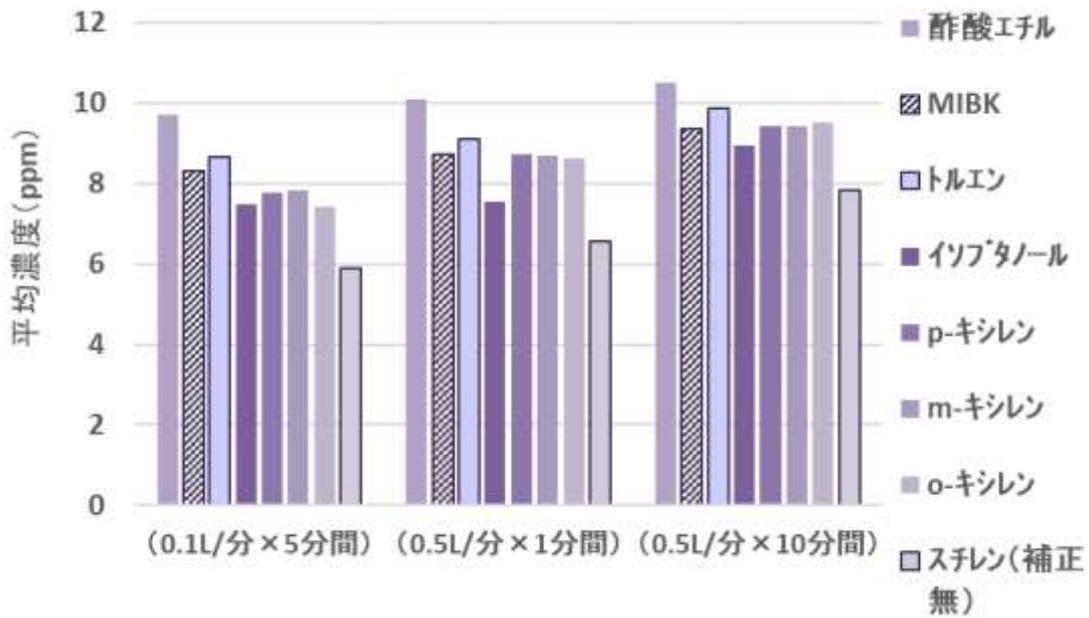


図-5 高濃度ガスの捕集条件（流速と吸引ガス量）の違いによる測定結果  
平均濃度（n=3）

#### (4) 溶媒抽出の手順

捕集管中の捕集剤から5%アセトン含有二硫化炭素 2 mLにより炭化水素類を抽出する手順の例を図-6に示す。



① 捕集管のカット位置に傷をつける



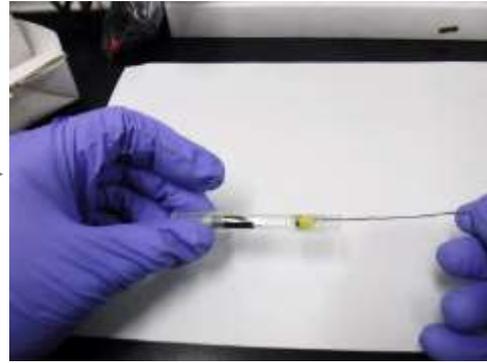
② 捕集管を折り、ガラスウールを取り外す



③吸着剤の上層をバイアルAに全量移す



④ウレタンフォームを外し、下層をバイアルBへ移す



⑤各バイアルに溶媒を静かに注入する



⑥1時間抽出する。時々バイアルをゆっくり回して振り混ぜる。



⑦GCバイアルに上澄み液を入れる



⑧GC-FID法又はGC-MS法にて定量



図-6 固体捕集後の溶媒抽出の手順

### (5) 抽出方法について

捕集剤の5%アセトン含有二硫化炭素 2 mL による抽出方法について、

ア 泡が出なくなるまで時々振り混ぜながら1時間程度放置

イ 10分間の超音波抽出

の比較試験を行ったところ、スチレン以外の5物質は、超音波抽出により回収率がわずかに上回っていた。しかし、超音波抽出では、抽出液中に微細な捕集剤が浮遊しており、この微細粒子がGCのカラム内等へ蓄積するリスクが高いことが示唆された。

よって、抽出方法はアの静置1時間とする方が適当であると考えられた。

### (6) 重合防止剤を添加した捕集剤（椰子がら活性炭）の効果

スチレンは捕集管内で一部重合するとされており、重合防止剤（4-ターシャリーブチルカテコール(以下「4-TBC」という。))を椰子がら活性炭に含浸させた捕集管が市販されている。

そこで、4-TBCを添加した捕集管（100 mg+50 mg）と通常の捕集管（100 mg+50 mg）を用いて重合防止剤添加によるスチレン回収率の改善効果を検討した。

なお、実験は、各条件3検体で実施した。

実験では、4-TBCを添加していない捕集管のスチレン回収率は、88%、添加している捕集管の回収率は、90%と同程度であり、著しい改善は認められなかった。

このため、固体吸着—溶媒抽出法では、4-TBCを添加した椰子がら活性炭を充填した捕集管の採用を見送った。

### (7) スチレン濃度補正用スチレン-d8の添加量について

(6)の実験結果から重合防止剤添加椰子がら活性炭を用いてもスチレン回収率の著しい改善が認められなかったため、スチレン-d8を用いてスチレン濃度を補正する方法を検討した。

スチレン濃度を補正するために必要となるスチレン-d8の添加量を検討した結果を次に示す。

捕集管に捕集されるスチレン量が把握できていれば、スチレン-d8も同程度の量をスパイクすれば精度の高い補正ができると考えられる。しかし、実際の試料ガスでは捕集されるスチレン量は不明であるため、サンプリングスパイク量と試料ガス中のスチレン量が異なる場合は、スチレン-d8と試料ガス中のスチレン回収率が異なり、適正に補正できない可能性がある。

そこで、スチレンの環境試料（臭気強度 2～4）に対応する濃度（0.2 ～4 ppm）のスチレン-d8 をスパイクして、それぞれの回収率を確認した。

結果は、図-7 のとおりであり、スチレン濃度が高いと回収率が低下する傾向にあることが分かった。

次に、スチレン-d8 のスパイク量をどの程度にするかを検討した。

敷地境界における規制基準値の範囲である臭気強度 2.5～3.5 が最も測定値の精度が求められる範囲であるので、中央値の臭気強度 3 に相当するスチレン-d8 の回収率で臭気強度 2～4 に相当する試料ガス中のスチレン濃度を補正すると、図-8 のとおり臭気強度 2.5 相当は 102 %、臭気強度 3.5 相当は 98 %と、ほぼ 100 %に近い値で補正することができた。

このことから、スチレン濃度補正用内部標準溶液は、捕集ガス中のスチレン-d8 濃度 0.8 ppm に相当する量を添加することが適当であることが分かった。添加量は、捕集ガス量から計算により求めることができる。

なお、スチレン濃度 0.8 ppm は、スチレンの臭気強度 3 に相当する濃度である。

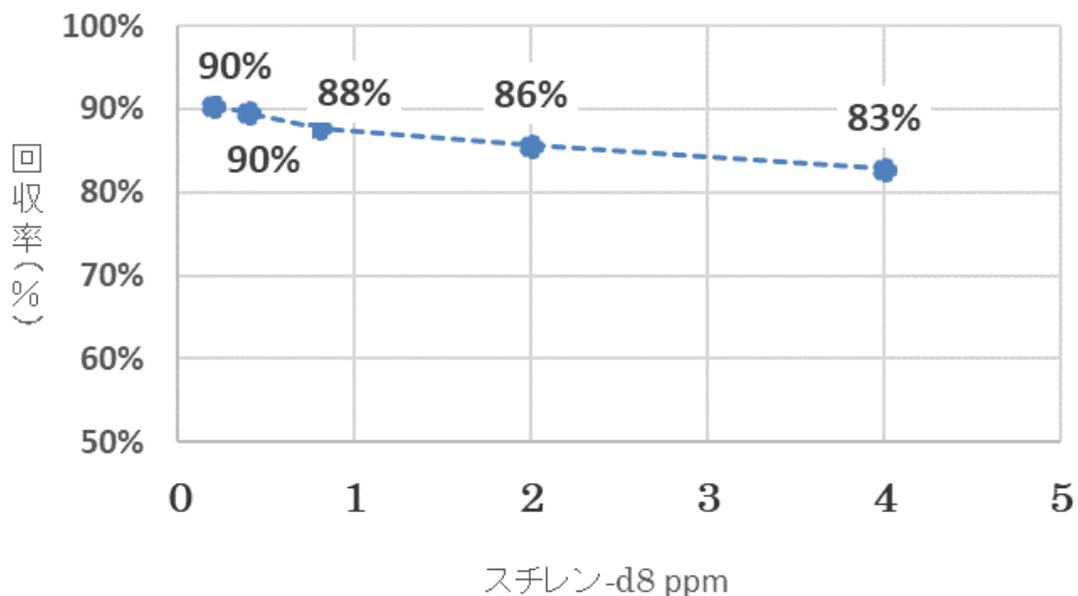


図-7 スチレン-d8 の濃度と回収率 (n=3 の平均値)

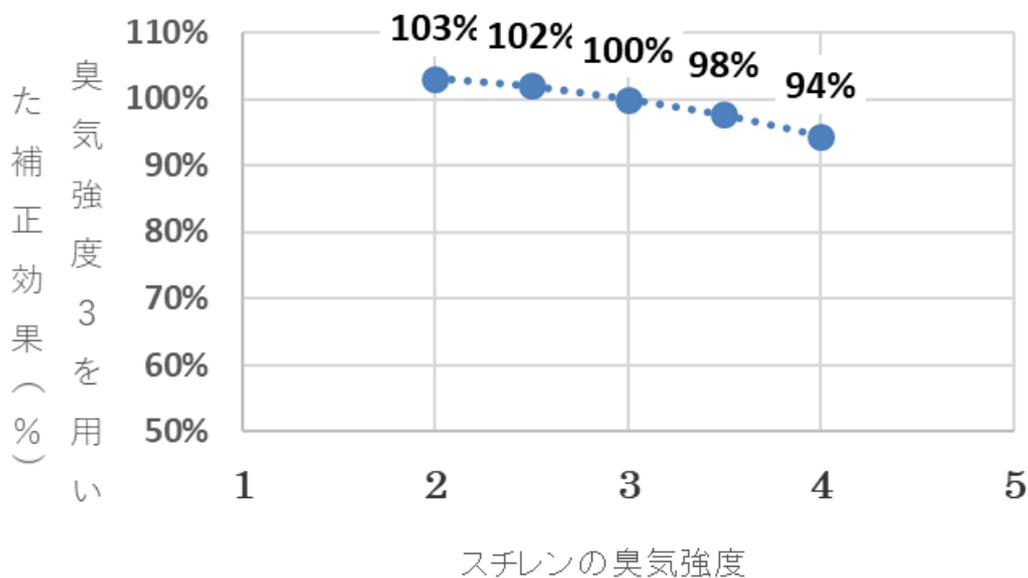


図-8 臭気強度3相当のスチレン-d8で補正した場合の補正効果

#### (8) GC 分析カラムの分離確認

炭化水素類の分析に使用するカラムについて、6物質のピーク分離を確認するため、無極性カラム、中極性カラム及び高極性カラムを用いて分析した結果を図-9～図-11に示す。

図-9の無極性カラムでは m-,p-キシレンがほぼ同時に溶出しているが、キシレンの基準値は m-,p-,o-キシレン濃度の合計値で評価を行うため問題ないと考えられる。

また、図-11の高極性カラム (DB-WAX) については問題なく分離ができていた。

一方、中極性カラム (DB-17) では図-10に示すとおりイソブタノールと酢酸エチルのピーク分離が不十分であった。この2物質は GC-MS 法の SIM モードでの分析を行っても最適な定量用質量電荷数比は同じ (定量用質量電荷数比 43) なので、分析に適したカラムではないことが判明した。

なお、DB-17 以外にも中極性カラムは多様な種類が市販されている。

使用するカラムを選定する場合には事前にピーク分離等の確認をする必要がある。

ファイル : C:\Ymsdchem\1\data\YMS19116\0901002.D  
 オペレータ :  
 測定日時 : 16 Jan 2019 18:19 (メソッド SOL SCD1 使用)  
 機器: Instrumen  
 サンプル名 : STD 20  
 一般情報 : DB-1  
 バイアル番号 : 9

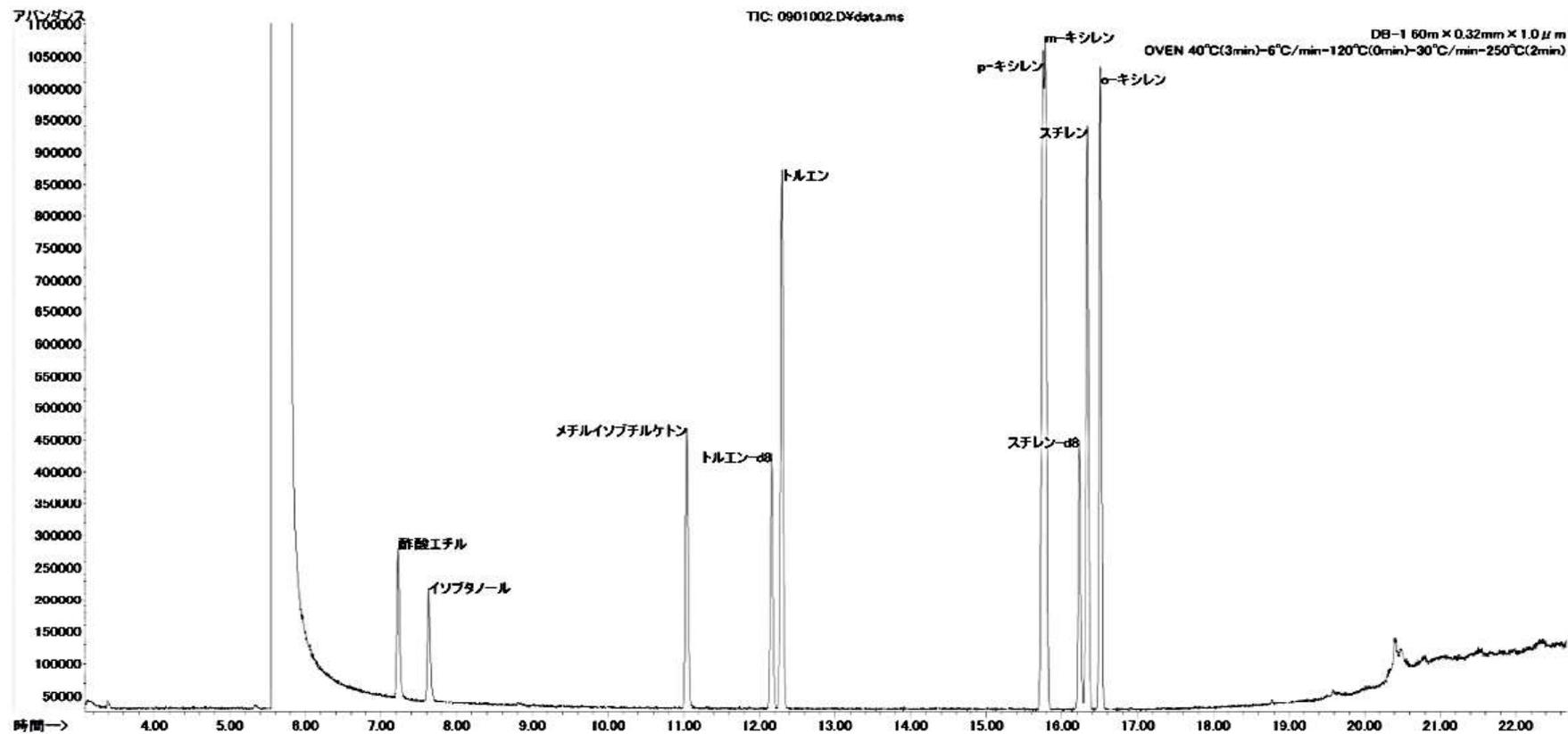


図-9 無極性カラムを用いた分析チャート

ファイル : C:\Ymsdchem\YIV\data\YMS19115\0901004.D  
 オペレータ :  
 測定日時 : 15 Jan 2019 14:15 (メソッド SOL\_SC17 使用)  
 機器: Instrument  
 サンプル名 : STD 20  
 一般情報 : DB-17MS  
 バイアル番号 : 9

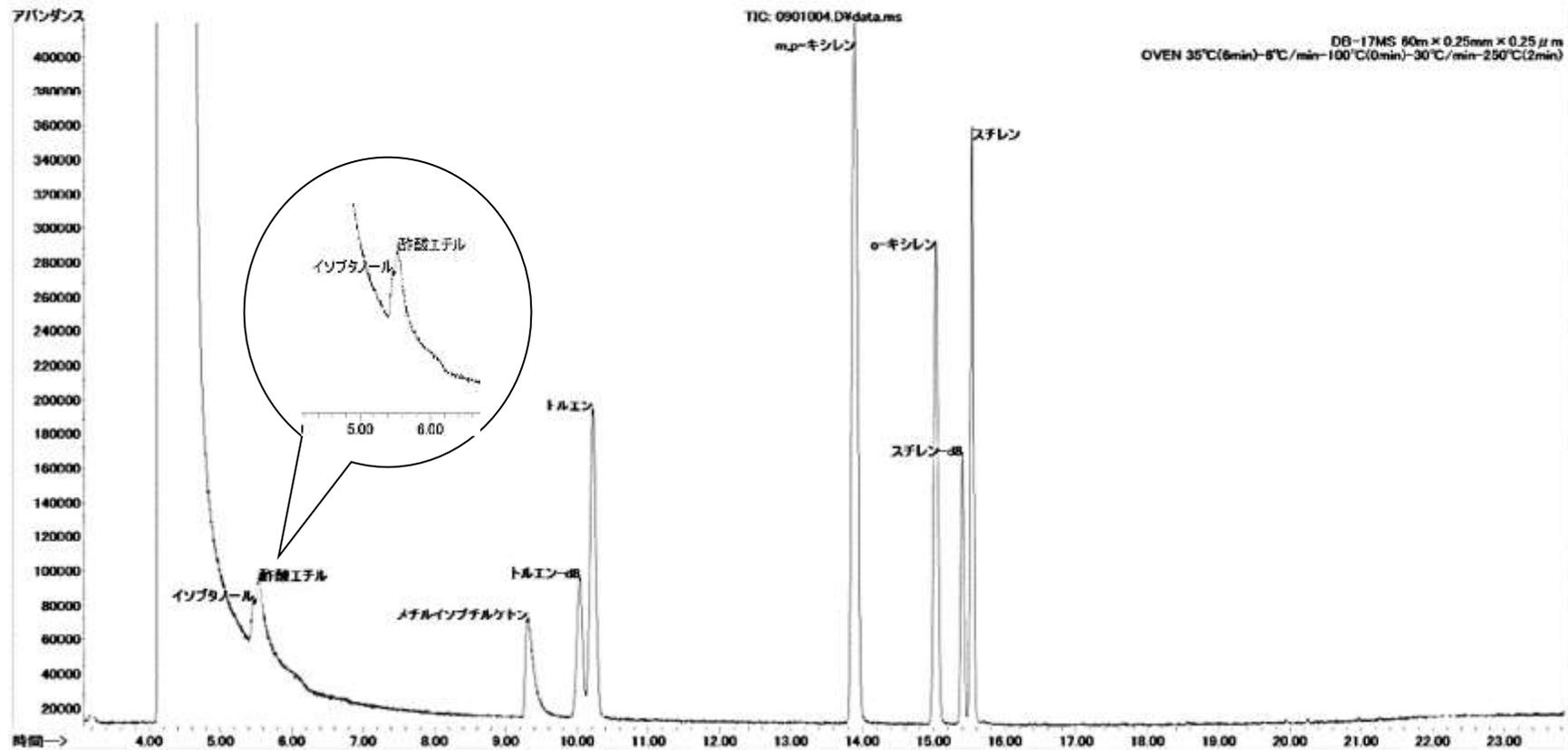


図-10 中極性カラムを用いた分析チャート

ファイル : C:\Ymsdchem\Y1\data\YMS191111\0201001.D  
 オペレータ :  
 測定日時 : 11 Jan 2019 14:57 (メソッド SOL\_SCA3 使用)  
 機器: Instrumen  
 サンプル名 : STD 20  
 一般情報 :  
 バイアル番号 : 1

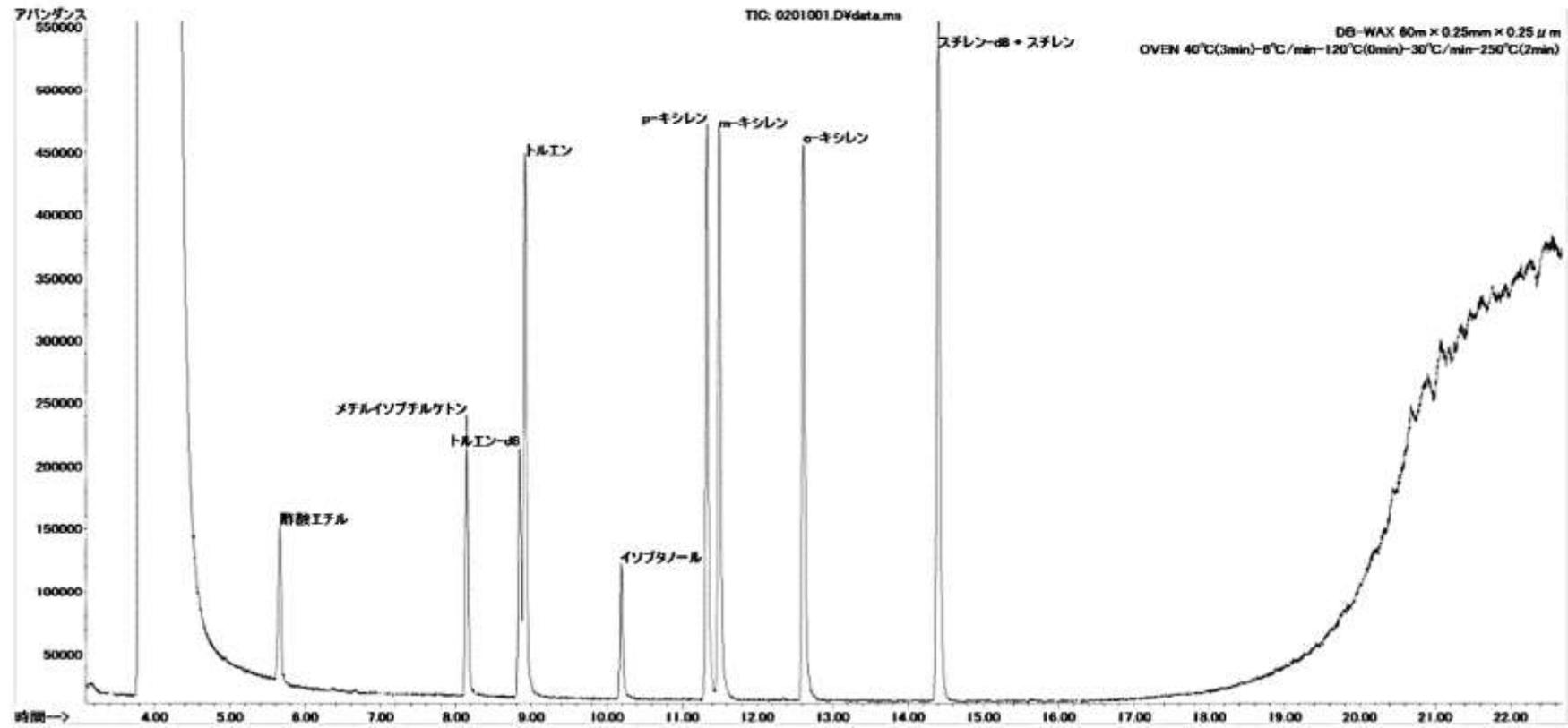


図-11 高極性カラムを用いた分析チャート

## (9) 水分影響

GC-MS 分析において、試料ガス中の水分の影響が懸念されたため、加湿した試料ガスと水分を含まない（ドライベース）試料ガスの分析を行って比較検討した。

「加湿ベースの炭化水素類混合ガス」と「ドライベースの炭化水素類混合ガス」を同じ条件で調製し、「固体捕集－溶媒抽出－GC-MS 法」及び「低温濃縮－GC-FID 法（既告示法）」により各々3回繰り返し分析した結果を表-1に示した。

GC-MS 法で分析した各炭化水素の濃度は加湿ベースとドライベースで大きな差は無く、この試験条件では試料ガス中の水分量の違いによる分析値への明確な影響は認められなかった。

また、低温濃縮－GC-FID 法で分析した結果と比較しても概ね同程度の値であった。

なお、気体排出口の試料採取において、高温の排出ガス等、水分の凝縮が発生する場合は、水分の除去が必要である。

表-1 加湿ベースガスとドライベースガスの分析結果

分析方法	固体吸着－溶媒抽出－GC-MS法						低温濃縮－加熱脱着－GC-FID法					
	活性炭吸着－5%アセトン含有二硫化炭素抽出						低温濃縮					
区分	加湿			ドライ			加湿			ドライ		
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
イソブタノール	0.768	0.760	0.763	0.862	0.881	0.879	0.948	0.905	0.926	0.810	0.823	0.856
	0.76			0.87			0.93			0.83		
酢酸エチル	0.860	0.847	0.832	0.843	0.860	0.858	0.890	0.876	0.879	0.790	0.797	0.859
	0.85			0.85			0.88			0.82		
メチルイソブチルケトン	0.693	0.691	0.680	0.703	0.709	0.712	0.650	0.638	0.634	0.586	0.600	0.624
	0.69			0.71			0.64			0.60		
トルエン	0.793	0.792	0.777	0.799	0.803	0.806	0.920	0.925	0.916	0.939	0.915	0.928
	0.79			0.80			0.92			0.93		
キシレン m-, p-, o-合計	2.00	2.00	1.98	2.06	2.06	2.08	1.97	1.85	1.85	1.93	1.87	1.89
	2.0			2.1			1.9			1.9		
スチレン	0.593	0.591	0.591	0.644	0.647	0.644	0.684	0.642	0.643	0.678	0.656	0.667
	0.59			0.65			0.66			0.67		

### <ドライベース、加湿ベースの炭化水素類混合ガスの調整方法>

ガラス製 1 L 真空瓶をポンプで減圧し、炭化水素類 6 物質の各試薬 5  $\mu$ L ずつをマイクロシリンジで注入して気化したのち、高純度空気（ボンベエア）で真空瓶を常圧に戻した（炭化水素類混合原ガス）。

①ポリエステル製 30 L バッグ（実容量 45 L 程度）に高純度空気（ボンベエア）を満した（ドライベースガス、22°C、5 %RH 未満）。

②別に用意した 30 L バッグに、60°C に設定した温浴に浸けた 2 連の水を入れたバブラー

に高純度空気を通気して加湿空気を満たした。バッグ内表面への結露が認められたため、この加湿空気を更に別の 30 L バッグに移し替えた。(加湿ベースガス、22°C、94 %RH)  
 ③ ②と③のバッグに①の標準原ガスを 40 mL 加えて混合し、「ドライベースの炭化水素混合ガス」、「加湿ベースの炭化水素混合ガス」とした。

**(10) 市販されている試料捕集管の例**

市販されている試料捕集管（椰子がら活性炭）の例を表-2 に示す。

なお、椰子がら活性炭の他、椰子がら活性炭と同等の性能を持つ球状活性炭やカーボン系捕集剤を充填した試料捕集管も市販されている。

**表-2 市販されている代表的な活性炭捕集管の例（2019年3月現在）**

メーカー名	商品名	充填剤（充填量）	吸引流量(吸引量)
A 社	活性炭チューブ	ヤシ殻活性炭 (100 mg + 50 mg)	0.05～0.5 L/min (0.5～5 L)
B 社	活性炭捕集管	ヤシ殻活性炭（破砕状） (100 mg + 50 mg)	0.1～0.5 L/min (0.5～5 L)
C 社	チャコールチューブスタンダード型	活性炭 20～40 メッシュ (100 mg + 50 mg)	0.05～0.5 L/min (0.5～5 L)
	チャコールチューブジャンボ型	活性炭 20～40 メッシュ (400 mg + 200 mg)	0.5 L/min 以下
D 社	OLBO 32 (small)	ヤシ殻活性炭 (100 mg + 50 mg)	0.01～1 L/min
	OLBO 32(large)	ヤシ殻活性炭 (400 mg + 200 mg)	0.05～1 L/min
E 社	ソルベントチューブ	ヤシ殻活性炭 (100 mg + 50 mg)	0.01～0.2 L/min (0.2～10 L)
		ヤシ殻活性炭 (400 mg + 200 mg)	0.01～0.2 L/min