

# 環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度 モニタリングに係る測定方法マニュアル

平成 20 年 3 月

環境省 水・大気環境局 大気環境課

## はじめに

平成 16 年 5 月に大気汚染防止法が改正され、固定発生源から排出される揮発性有機化合物(以降VOCという)対策が開始された。この対策は、浮遊粒子状物質(以降SPMという)および光化学オキシダント(以降Oxという)に係る大気汚染対策として、固定発生源からのVOC排出量を平成 12 年度から平成 22 年度までに 3 割程度削減するという目標に基づき実施しているものである。

対策の基本的な考え方としては、VOCについて包括的に排出抑制を図ることであるが、今後、発生源の種類ごとにVOC対策の効果を把握することが重要であり、その取組状況を評価する指標として、環境大気中におけるVOC個別成分の濃度の状況について把握することが求められている。

これらのことから、学識経験者からなる「環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定・分析方法検討委員会」(委員長:森田昌敏愛媛大学農学部教授)を開催し、わが国において固定発生源からの排出量の多い 21 物質のVOCの採取、測定方法等について検討し、本マニュアルを策定した。

本マニュアルは、アセトン等極性のある7物質を対象とした第 I 章(固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法)と、トルエン等その他の 14 物質を対象とした第 II 章(容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法)から構成される。

なお、今後の更なる知見の充実や技術の進歩が予想されることから、本マニュアルの改訂について引き続き検討することとする。

今後、環境大気中におけるVOC成分濃度を的確に把握するため、本マニュアルが活用されるよう願うものである。

平成 20 年 3 月

本マニュアルは、下記の検討委員の指導、助言のもと作成したものである。

環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定・分析方法検討委員会名簿  
(五十音順、敬称略)

平成 18 年度 検討会

	氏名	所属・役職
委員長	森田 昌敏	独立行政法人 国立環境研究所 愛媛大学 農学部 生物資源学科
委員	市岡 耕二	社団法人 日本環境技術協会
	今村 清	大阪府環境情報センター
	小西 均	社団法人 日本環境技術協会
	田邊 潔	独立行政法人 国立環境研究所
	根津 豊彦	神戸市立工業高等専門学校
	星 純也	東京都環境科学研究所
	吉村 有史	財団法人 日本環境衛生センター
オブザーバ	久谷 和也	株式会社 島津テクニサーチ

事務局 株式会社 島津製作所

平成 17 年度 検討会

	氏名	所属
委員長	森田 昌敏	独立行政法人 国立環境研究所
委員	今村 清	大阪府環境情報センター
	根津 豊彦	財団法人 日本環境衛生センター
	星 純也	東京都環境科学研究所
オブザーバ	岩田 聖子	愛知県環境調査センター
	久谷 和也	株式会社 島津テクニサーチ
	平野 耕一郎	横浜市環境科学研究所

事務局 社団法人 日本環境技術協会

# 目次

## 第 I 章 アセトン等極性 7 物質の測定方法

(固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法) -----	1
1. 測定方法の概要 -----	2
2. 試薬 -----	2
3. 器具および装置 -----	2
4. 試料採取 -----	5
5. 試験操作 -----	6
6. 検出下限値、定量下限値の測定 -----	8
7. 濃度の算出 -----	8

## 第 II 章 トルエン等 14 物質の測定方法

(容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法) -----	12
1. 測定方法の概要 -----	13
2. 試薬 -----	13
3. 器具および装置 -----	14
4. 試料採取 -----	16
5. 試験操作 -----	20
6. 検出下限値、定量下限値の測定 -----	22
7. 濃度の算出 -----	22
附属書 -----	28

## 第 I 章 アセトン等極性 7 物質の測定方法(固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法)

本章は、アセトン等の極性 7 物質を対象としたものである。試料採取方法および分析方法は、固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法によるものである。測定対象物質を以下に示す。

本章の記述事項以外については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境庁 大気保全局 大気規制課、平成 9 年 2 月)」(以降有害マニュアルという)第 I 章、第 2 節および第 II 章、第 3 節に準ずる。

### 測定対象物質(物理的性質)

測定対象物質	分子量	炭素数	融点 ( °C )	沸点 ( °C )	密度 ( g / cm <sup>3</sup> )	蒸気圧 ( kPa )
アセトン	58.08	3	-95.3	56.5	0.792 (20°C)	24.7 (20°C)
イソプロピルアルコール	60.10	3	-88.5	82.5	0.787 (4°C)	5.87 (25°C)
<u>メチルエチルケトン</u>	72.11	4	-86	79.5	0.807 (20°C)	10.5 (20°C)
酢酸エチル	88.11	4	-83.6	77.2	0.902 (4°C)	10 (20°C)
<u>n</u> - <u>ブタノール</u>	74.12	4	-90	117~118	0.812 (20°C)	0.866 (25°C)
<u>メチルイソブチルケトン</u>	100.16	6	-84.7	118	0.799~0.804 (20°C)	2.13 (20°C)
<u>酢酸ブチル</u>	116.16	6	-78	125~126	0.878~0.883 (20°C)	2.0 (25°C)

※下線のある物質は、有害大気汚染物質234物質に該当する物質である。

## 1. 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に内標準物質を添加し、大気試料を一定流量で 24 時間、通気・捕集した後その一定量を加熱脱着・キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析する方法である。本測定法により、前項に示した7物質を同時に採取・分析することが可能である。

## 2. 試薬

### (1) 標準試薬

純度 98%以上の JIS 規格特級試薬またはこれと同等以上の試薬を使用する。また、使用する希釈溶媒は測定対象物質の測定に影響しないことを確認する。

### (2) 標準ガス

市販の容器詰め標準ガスを使用する。市販の標準ガスの濃度は各物質 1ppm を基本とする。(注1)  
標準ガスの濃度は、各測定対象物質の測定感度や大気濃度を考慮して変更してもよい。

### (3) 内標準物質

内標準物質としては、測定対象物質の同位体置換数 2 以上の物質を使用することが望ましい。ただし、ケトン類に関しては、 $^{13}\text{C}$  など比較的安定性が高いものを使用する。内標準物質の純度は 98%以上のものを選定し、その安定性を事前に確認後使用する。(注 2)

## 3. 器具および装置

### (1) 捕集管

試料採取に用いる捕集管は内径 4mm 程度、長さ 90mm 程度のガラス管またはステンレス管で、両端を密閉できるものに、大気採取側からグラファイト化カーボン (Carbotrap<sup>TM</sup> 20/40mesh) 0.05g、カーボンモレキュラーシーブ (Carboxen<sup>TM</sup>1000 60/80mesh) 0.075g の順に充填し、両端と充填剤の間を石英ウールで止める(図 I-1 参照)。使用に際しては、あらかじめ破過容量を確認してから使用する。捕集管の両端の密閉には金属製キャップを用い、樹脂製のキャップを使用してはならない。また、採取時には、分子拡散抑制対策として捕集管先端部分の線速度を確保するため、捕集管先端部分から石英ウールまで、内径が1mm 程度のガラス、ステンレス、テフロン<sup>®</sup>等の測定対象物質に影響を与えない材質のものを挿入する。または捕集管先端部分から石英ウールまでの内径を約 1mm 程度にした捕集管を用いてもよい。(注 3)

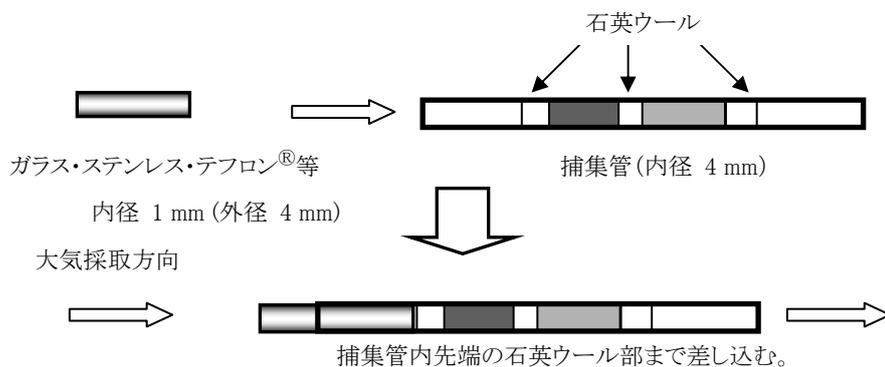


図 I-1 試料採取時 捕集管先端部分(例)

### (2) 試料採取装置

試料採取装置として、有害マニュアルの容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法に示しているような減圧採取装置{マスフローコントローラ、圧力計等で構成される流量制御部を 6l以上のバルブ付き試料採

取容器(以降キャニスターという)に取り付けたもの}を用い、その先端部分に捕集管を装着し、試料を採取(捕集)する(図 I -2 参照)。

また、マスフローコントローラとポンプの組み合わせによる定流量吸引、または定流量吸引ポンプに積算流量計を接続し用いてもよい(図 I -3 参照)。流量は2mℓ/min程度を基本とし、24時間安定して吸引できるものを用いる。ただし、測定感度や破過容量を考慮し、任意の流量を設定してもよい。流量の安定性は試料採取期間を通して、±10%以内であることをあらかじめ確認しておく。

#### 減圧採取装置(キャニスターを用いる方法)

フィルタ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計、キャニスターから構成され、圧力計により容器内部圧力を確認できること。(注4)

採取終了時の圧力は、マスフローコントローラが一定流量を確保できる範囲内にあることが必要であり、この圧力は、一般に80kPa(大気圧の80%)程度を目安とする。また、マスフローコントローラにおいては、試料採取期間中に流量の安定性を確保するため、試料採取終了時のキャニスターの内圧が、80kPa(大気圧の80%)程度であることを確認する。

#### ポンプ採取装置

マスフローコントローラとポンプおよび積算流量計を接続した構成のものまたは、定流量吸引ポンプと積算流量計を接続した構成のもの。

##### a)流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を2~50mℓ/minの範囲で制御でき、差圧20kPa(約150mmHg)以上における流量の制御精度は設定流量に対して±10%以内のもの。耐圧は300kPa(約2200mmHg)程度、および大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)程度の減圧に耐えること。漏れがなく、接ガス部の材質は、ステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するものを用いる。

##### b)バルブ

全閉時の漏れがなく、構造はメタルベローズまたはメタルダイヤフラム型で接ガス部の材質はステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するもの。耐圧は300kPa(約2200mmHg)程度で、大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)程度の減圧に耐えること。

##### c)ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで、所定の捕集流量の流量精度が±10%であること。

##### d)ガスメータ(積算流量計)

積算測定が可能で、マスフローコントローラの流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。

### (3) 捕集管加温装置

試料採取時、捕集管を60℃に加温する。捕集管全体を設定値に対して60±5℃で制御可能なものとする。(注5)

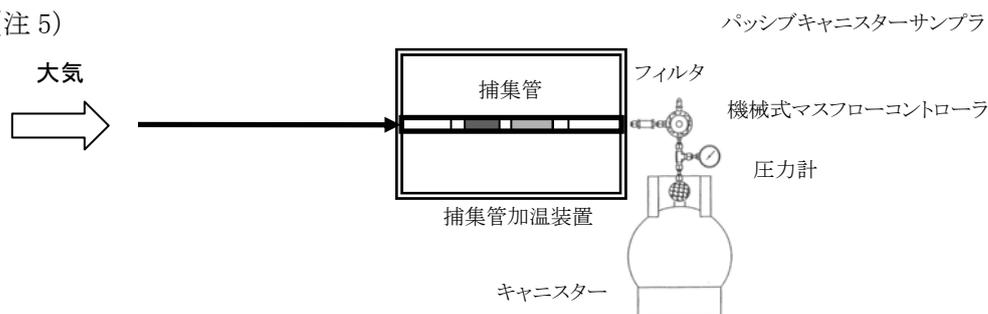


図 I -2 減圧採取装置による試料採取例

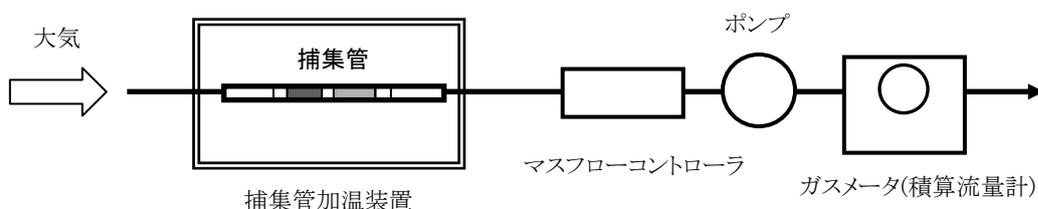


図 I-3 マスフローコントローラ・ポンプ・ガスメータによる試料採取例

#### (4) 試料導入装置

試料採取した捕集管に、不活性ガスを流しながら、加熱により脱着した試料を濃縮部(以降濃縮部をトラップ管という)に濃縮し、これを加熱脱離して試料を分析装置に導入する。市販の装置には様々な形式があるので、目的に応じて選択して使用する。

加熱脱着時には捕集管内部に残留する酸素等の反応性の高いガスにより、吸着剤表面や捕集した試料が反応することを防ぐため、加熱脱着前に不活性ガスで置換する。この操作で捕集管内を不活性ガスで置換後、水分除去するために、さらに一定量の不活性ガスの通気(以降ドライパージという)や試料のトラップ管への濃縮時の水分除去を行う(本測定法では捕集管を加熱しながら、大気試料を採取することで、このドライパージなどの水分除去の工程を省くことが可能である。)

##### a) パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素またはヘリウムを用いる。

##### b) 捕集管加熱部

捕集管を 80～400℃程度の範囲で精度よく加熱できるもの。また、ライン温度を 80～350℃程度で制御可能なもの。

##### c) バルブユニット

材質は Silcosteel®やそれと同等のもので、測定に影響を与えないもの。80～300℃程度で保温制御可能なもの。

##### d) コールドトラップユニット

材質は Silcosteel®やそれと同等のもので TenaxTA®を充填し、-20℃程度まで冷却可能なもの。また加熱は 80～350℃程度の範囲で制御できるもの。

##### e) インターフェイスユニット

80～350℃程度で保温制御できるもの。

#### (5) ガスクロマトグラフ質量分析装置

##### a) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300℃程度であり、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機能を有するもの。

##### b) キャピラリーカラム

内径 0.25～0.32mm、長さ 60m 程度の溶融シリカ製のものであって、内面に膜厚 0.25～3 μm 程度のジメチルポリシロキサン等を被膜したもの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。

##### c) 検出器 (MS)

電子衝撃イオン化法(以降 EI 法という)が可能で、選択イオン検出法(以降 SIM 検出法という)、または、

スキャン検出法で SIM 検出法と同等の定量が可能なもの。

**d) キャリヤーガス**

ヘリウム(純度 99.999vol%以上)

**e) 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。

**f) イオン源**

温度を 160~300℃程度に保つことができ、十分なイオン化効率が得られるもの。

**4. 試料採取**

**(1) 捕集管の洗浄・確認**

捕集管はカーボンモレキュラーシーブを充填した側から不活性ガスを流し、内部の空気を十分に置換した後、不活性ガスを 50ml/min 程度流しながら、300℃で 6 時間以上保ち、空焼きにより内部の洗浄を行う。空焼き後、不活性ガスを流したまま室温まで温度を下げて取り外し、両端を密栓する。内部に空気が残った状態での加熱や 350℃を超える温度で長時間空焼きすると吸着剤の性能が変化する恐れがあるので注意する必要がある。

数本まとめて空焼きを行った場合には、ロットの 10%程度の割合で捕集管に検量線作成時と同量の内標準物質を添加し(注 6)、5 の(2)から(3)または(4)の操作を行って捕集管のブランクを確認し、測定対象物質が目標定量下限値(表 I-1 参照)以下であることを確認する。この値を操作ブランクとしてもよい。目標定量下限値を超える物質があった場合には全ての捕集管を再度空焼きした後、再度ブランクを確認する。空焼きによりブランクが低下しない場合には、原因を取り除いて使用すること。

汚染のないことが確認された同一洗浄ロットの捕集管に検量線作成時と同量の内標準物質を添加し(注 6)密栓した上で活性炭等を入れた密閉容器に保管する。試料採取に際し、一連の測定には捕集管は同一ロットのものを使用する。

**(2) 試料採取**

捕集管の密栓を外してカーボンモレキュラーシーブ側を試料採取装置に取り付け、グラファイト化カーボン側に必要に応じて雨よけ等をつける。また、捕集管の内径が 1mm より大きい場合は、捕集管先端部分から石英ウールまで、内径が 1mm 程度のガラスやステンレス、テフロン<sup>®</sup>等の測定対象物質に影響を与えない材質のものを挿入するか、または捕集管先端部分から石英ウールまでの内径を約 1mm 程度にした捕集管を用い、捕集管先端部分の内径を 1mm 程度にする。(注 3)

捕集管全体に熱がいきわたる様に捕集管加温装置を取り付け、捕集管を 60℃で加温・遮光しながら、2ml/min で 24 時間試料採取する(2ml/min で捕集した場合は全量 2.88l)。試料採取開始時および終了時の時刻等を記録しておく。

試料採取後、捕集管を密栓し、活性炭等を入れた密閉容器に入れ移送する。また、試料の分析は、原則、試料採取後 1 週間以内に行うこととする。

**(3) トラベルブランク試験のための操作**

トラベルブランク試験用として、試料採取に際して、密栓した捕集管を、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。この操作は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 試料以上について実施する。

#### (4) 2重測定のための試料採取

(2)と同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。この試料採取は、一連の試料採取において、試料数の10%程度の頻度で行う。

### 5. 試験操作

#### (1) ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件設定と機器の調整

ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。

使用機器	:	四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置
使用カラム	:	揮発性有機塩素系化合物分析用キャピラリーカラム 内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1 μm
カラム温度	:	40.0°C(10min)→(3.0°C/min)→100°C→(15°C/min)→ 200.0°C(5min)
インターフェース温度	:	240.0 °C
キャリアーガス	:	ヘリウム
イオン源	:	温度 240.0 °C   イオン化エネルギー 70eV
検出法	:	SIM 検出法またはスキャン検出法

MSに質量校正用標準物質(PFTBAまたは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 程度の範囲を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) 試料の濃縮

試料導入装置の設定条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。

使用機器	:	加熱脱着装置
捕集管部 加熱	:	280 °C
捕集管部 流量	:	60 ml/min   10min
ライン	:	280 °C
バルブ保温	:	280 °C
トラップ管充填剤	:	TenaxTA®
トラップ管冷却	:	-20 °C
トラップ管加熱	:	200 °C   10min
インターフェース加熱	:	250 °C

試料採取後、試料導入装置に接続し、捕集管部を短時間で昇温加熱し、一定流量でトラップ管に濃縮する。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。

トラップ管を一定時間加熱して測定対象物質を脱着し、キャピラリーカラムに導入する。必要に応じてスプリットしてもよい。

#### (3) 試料の測定(SIM 検出)

- 各測定対象物質の測定用質量数(表 I -2 参照)を設定する。
- トラップ管を短時間で昇温加熱し、測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、ガスクロマトグラ

フの昇温プログラムを開始する。

- c) a)で設定した各測定対象物質の定量質量数およ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。
- d) 検出された各測定対象物質の定量質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)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体積( $A_s:n0$ )を求める。

#### (4) 試料の測定(スキャン検出)

- a) 測定用のパラメータを設定する。
- b) トラップ管を短時間で昇温加熱し、測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、ガスクロマトグラフの昇温プログラムを開始する。
- c) a)で設定した条件で( $m/z$ ) = 10~300 程度を 0.5~1 秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。
- d) 取り込んだデータから各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。
- e) 検出された各測定対象物質の定量質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)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体積( $A_s:n0$ )を求める。

#### (5) 検量線の作成

- a) 濃度の最も低い標準品と内標準物質を吸着(添加)させた捕集管を用いて、(2)から(3)または(4)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。他の濃度に関しても同様の操作を繰り返す{内標準物質の吸着(添加)量は一定とする。}。(注 6)
- b) a)で測定した検量線用標準品の中から検量線の間程度濃度の濃度を選び、各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さをを用いて、定量用質量数および確認用質量数の強度比を求める。(注 7)
- c) それぞれの濃度ごとに各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数のピーク面積また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の強度比と一致することを確認する。
- d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の質量数のピーク面積またはピーク高さの比を求め、そのピーク面積または高さの比と各測定対象物質の体積により検量線を作成する。

#### (6) 操作ブランク試験

洗浄後(エージング後)の捕集管について、検量線作成時と同量の内標準物質を添加し、(2)から(3)または(4)の操作を行い、操作ブランク値を求める。(注 8)

#### (7) トラベルブランク試験

4の(3)で持ち運んだトラベルブランク試験用の捕集管試料について、(2)から(3)または(4)の操作を行って、試料中の各測定対象物質の体積を測定する。本試験は 3 試料以上について測定し、平均値をトラベルブランク値とする。(注 9)

(8) ガスクロマトグラフ質量分析装置の感度試験

作成検量線における中間程度の濃度のものを選び、(2)から(3)または(4)まで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。(注10)

(9) 2重測定

4の(4)で採取した2重測定用の捕集管試料について、(2)から(3)または(4)の操作を行って、測定対象物質の体積を測定する。(注11)

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)の標準品を吸着(添加)させた捕集管について、5の(2)から(3)または(4)までの操作を行って測定値(A:nℓ)を求め、(As-Ab)にAを代入して、7の濃度の算出式より大気濃度を算出する。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、次式により各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では、操作ブランク値を測定し、前述より求めた値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12)

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。

検出下限値 = 3s ..... 式(1-1)

定量下限値 = 10s ..... 式(1-2)

7. 濃度の算出

5の(3)または(4)および(7)で得られた結果から式(1-3)を用いて大気中の各測定対象物質の濃度を算出する。(注1)

C = (As - Ab) / (v x 293 / (273 + t) x Pa / 101.3) ..... 式(1-3)

なお、ppbC濃度に換算する場合は、上式から求めたC(ppb)に各対象物質の炭素数を乗ずるものとする。

C'(ppbC) = C(ppb) x N(各対象物質の炭素数)

減圧採取装置(キャニスター)を用いた場合

- C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度 (ppb)
As : 試料中の各測定対象物質の体積 (nℓ)
Ab : 各測定対象物質のブランク値 (nℓ)
v : 試料採取量 (ℓ) ※次ページ参照
t : 減圧採取容器の圧力確認時の温度 (°C)
Pa : 減圧採取容器の圧力確認時の大気圧 (kPa)

※減圧採取装置(キャニスター)を用いた場合の試料採取量( $\ell$ )の求め方

$$v = \frac{\text{採取後の減圧採取容器の内圧 (kPa)} \times \text{減圧採取容器の容量}(\ell) \times 293}{101.3 \times (273+t)}$$

マスフローコントローラ・ポンプ・ガスメータを用いた場合

- C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度(ppb)
- As : 試料中の各測定対象物質の体積 ( $n\ell$ )
- Ab : 各測定対象物質のブランク値 ( $n\ell$ )
- v : ガスメータで測定した捕集量 ( $\ell$ )
- t : 試料採取時の平均気温 (°C)  
湿式積算流量計の場合、積算流量計の平均水温 (°C)
- Pa : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)  
湿式積算流量計の場合、(Pa-Pw)を用いる
- Pw : 試料採取時平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

表 I-1 目標定量下限値

測定対象物質	目標定量下限値 (ppb)
アセトン	0.2
イソプロピルアルコール	0.2
メチルエチルケトン	0.2
酢酸エチル	0.2
n-ブタノール	0.2
メチルイソブチルケトン	0.2
酢酸ブチル	0.2

表 I-2 ガスクロマトフラフ質量分析計 測定用質量数の例

測定対象物質	定量用	確認用
アセトン	58	43
イソプロピルアルコール	45	59
メチルエチルケトン	72	57
酢酸エチル	61	70
n-ブタノール	56	55
メチルイソブチルケトン	58	57
酢酸ブチル	56	61

(注 1) 重量濃度(ppb 単位から  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  濃度へ)換算する場合は、次式を用いる。

$$C''(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{C(\text{ppb}) \times M \times 273 \times P}{22.4 \times (273 + T) \times 101.3}$$

M = 分子量 P = 測定点の気圧(kPa) T = 温度( $^{\circ}\text{C}$ )

測定対象物質	体積濃度(C)	炭素数濃度(C')	重量濃度(C'')
	ppb(V)	ppbC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
アセトン	1	3	2.416
イソプロピルアルコール	1	3	2.500
メチルエチルケトン	1	4	2.999
酢酸エチル	1	4	3.665
n-ブタノール	1	4	3.083
メチルイソブチルケトン	1	6	4.166
酢酸ブチル	1	6	4.832

※温度 $20^{\circ}\text{C}$  気圧 $101.3\text{kPa}$ の条件で算出した例

(注 2) ケトン類はケト型とエノール型の共鳴混成体をつくるという特性があるため、捕集管にガスを通気した場合などに、重水素が水素に置換される可能性がある。

(注 3) 分子拡散による影響が懸念されるので、捕集管先端部分の内径を 1mm 程度にする必要がある。なお、管を挿入する場合は、捕集管先端部から突出してもよい。

(注 4) 精密圧力計を用いて測定開始前と開始後の圧力を記録すること。

(注 5) 測定対象物質が極性物質であり、常温で採取を行うと、大気中に多量に存在する水分が同時に捕集されるため、捕集剤の吸着性能が低下するために行う操作である。水分の吸着を防ぐために捕集剤を  $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$  に加温する。一方、測定対象物質の破過容量が低下するため、試料採取量には注意する。また、捕集管を加温することで、分析時におけるドライパージの工程を省くことが可能である。

(注 6) 捕集管への内標準物質(内標準ガス)および標準品(標準ガス)の添加(吸着)は、捕集管に毎分数十 ml 程度の高純度窒素等を流しながら、内標準物質(内標準ガス)の場合は数 ml~数十 ml の範囲において毎回同一量を、混合標準品(混合標準ガス)の場合は一定量(数 ml~数十 ml)を添加し吸着させて行う。検量線の作成では、混合標準ガスの添加量を少なくとも 5 段階程度変え、試料の濃縮から試料の測定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。

なお、検量線の濃度範囲は、定量下限値(或いは 0 点)付近から各測定対象物質の実試料の濃度に合わせた範囲とし、 $10^3$  程度を目安とするが、大気濃度差が大きい場合などには、全濃度範囲において測定精度に差が生じないように配慮すること。

(注 7) 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、検量線の作成ごとに行う。

(注 8) 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(表

I-1 参照)を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

- (注9) 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(等しいか小さい)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。移送中に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(表 I-1 参照)以下の場合、およ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(3)または(4)の測定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が目標定量下限値より大きく、しかも測定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、再度試料採取を行う(27 ページの精度管理の概要図参照)。
- (注10) 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±20%以内の変動であることを確認し、これを超えて感度の変動する場合はその原因を取り除く。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 ±5%以上、内標準との相対保持比が±2%以上)する場合には、その原因を取り除く。
- (注11) 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。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12) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(表 I-1 参照)より大きい時には、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるように調整する。

## 第Ⅱ章 トルエン等 14 物質の測定方法(容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法)

本章は、トルエン等の14物質を対象としたものである。試料採取方法および分析方法は、容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法によるものである。測定対象物質を以下に示す。

本章の記述事項以外については、有害マニュアル第Ⅰ章、第2節および第Ⅱ章、第1節に準ずる。

### 測定対象物質(物理的性質)

測定対象物質	分子量	炭素数	融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	沸点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	蒸気圧 ( $\text{kPa}$ )
<u>トルエン</u>	92.14	7	-95	110.6	0.861~0.872 20/20 $^{\circ}\text{C}$	4.9 30 $^{\circ}\text{C}$
<u>m-キシレン</u>	106.16	8	-48	139	0.864 20/4 $^{\circ}\text{C}$	0.82 20 $^{\circ}\text{C}$
<u>p-キシレン</u>	106.16	8	13	138	0.861 20/4 $^{\circ}\text{C}$	0.87 20 $^{\circ}\text{C}$
<u>o-キシレン</u>	106.16	8	-25	144	0.88 20/20 $^{\circ}\text{C}$	0.65 20 $^{\circ}\text{C}$
<u>1,3,5-トリメチルベンゼン</u>	120.19	9	-44.8	164.7	0.861~0.867 20/4 $^{\circ}\text{C}$	0.25 20 $^{\circ}\text{C}$
デカン	142.3	10	-29.7	174.2	0.731 20/4 $^{\circ}\text{C}$	0.17 25 $^{\circ}\text{C}$
<u>ジクロロメタン</u>	84.93	1	-96.7	39.75	1.329 20/20 $^{\circ}\text{C}$	47.4 20 $^{\circ}\text{C}$
n-ブタン	58.1	4	-138	-0.5	0.6 -	213.7 21.1 $^{\circ}\text{C}$
イソブタン	58.1	4	-160	-12	0.6 -	304 20 $^{\circ}\text{C}$
<u>トリクロロエチレン</u>	131.39	2	-73	87	1.4649 20/20 $^{\circ}\text{C}$	7.8 20 $^{\circ}\text{C}$
<u>n-ヘキサン</u>	86.18	6	-95	69	0.660 20/4 $^{\circ}\text{C}$	16 20 $^{\circ}\text{C}$
n-ペンタン	72.15	5	-129.7	36.1	0.625~0.630 20/20 $^{\circ}\text{C}$	68.3 25 $^{\circ}\text{C}$
cis-2-ブテン	56.1	4	-139	3.7	0.62 -	188 21 $^{\circ}\text{C}$
ウンデカン	156.31	11	-26	196	0.740 20/4 $^{\circ}\text{C}$	- -

※下線のある物質は、有害大気汚染物質234物質に該当する物質である。

## 1. 測定方法の概要

内面を電解研磨したうえ、シリカコーティングのように不活性処理が施されたステンレス容器を用いて大気試料を一定流量で採取後、その一定量をキャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析する方法である。本測定法では、前項に示したVOCが同時に測定できる。試料採取方法は、後述する試料採取法で減圧採取法を基本とする。なお、試料採取時は付属書[1]の記載事項に留意すること。

## 2. 試薬

### (1) 水

「水質汚濁に係る環境基準について」に記載されている純度のものを使用する。(注1)

### (2) ゼロガス

高純度窒素または精製空気を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。有機化合物を含有しない必要があり、測定対象以外の物質については全炭化水素濃度で0.01ppmC以下、一酸化炭素濃度 0.05ppm以下、二酸化炭素濃度 0.3ppm以下、水分2ppm以下(露点 -70℃以下)で純度99.999%以上のものが望ましい。

### (3) 加湿ゼロガス

加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング(通気)して調製する(25℃での相対湿度は約60～70%)。または、あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガスを流しながら、シリンジで水(6ℓ容器で約100 μℓ:加圧した時の25℃での相対湿度として約50%)を注入して調製する。加湿時の汚染に注意する。

### (4) 標準試薬

純度98%以上のJIS規格特級試薬またはこれと同等以上の試薬。

### (5) 標準物質

標準物質が液体または固体のものは純度98%以上のJIS規格特級試薬またはこれと同等以上の試薬。気体のものは純度98%以上のもの。

### (6) 標準原ガス

市販のボンベ入り標準ガスを使用する。標準原ガスの濃度は、各測定対象物質の測定感度や大気濃度を考慮して決定する。(注2)

### (7) 加湿混合標準ガス

4の(1)に従って十分洗浄し汚染のないことが確認されたキャニスターを用い、(6)の標準原ガスを各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧(200kPa程度)調製する。(注3)

### (8) 内標準物質

トルエン-d<sub>8</sub>( $\rho=0.943$ )、フルオロベンゼン( $\rho=1.024$ )、クロロベンゼン-d<sub>5</sub>( $\rho=1.157$ )等を用いる。ここで $\rho$ は比重(20℃;4℃の水に対して)である。内標準物質としては、当該対象物質の同位体を使用することが望ましい。

### (9) 内標準原ガス、加湿内標準ガス

市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する。(注4)

### 3. 器具および装置

#### (1) 器具

##### a) キャニスター

内面を電解研磨したうえ、シリカコーティングのように不活性処理を施されたステンレス容器で、内容積が6～15ℓ程度のもので、またはこれと同等以上の性能を有するもの。保存性が確認されたもの。漏れがなく、容器は300kPa(約2200mmHg)程度の大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

##### b) 流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を2～50ml/minの範囲で制御でき、差圧20kPa(約150mmHg)以上における流量の制御精度は設定流量に対して±10%以内のもの。耐圧は300kPa(約2200mmHg)程度、および大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。漏れがなく、接ガス部の材質はステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するもの。

##### c) バルブ

全閉時の漏れがなく、構造はメタルベローズまたはメタルダイヤフラム型で接ガス部の材質はステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するもの。耐圧は300kPa(約2200mmHg)程度、大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

##### d) フィルタ

ステンレス製でメッシュ・サイズが7μm以下、通常2μm程度のもの。

##### e) 圧力計

ステンレス製で漏れがなく、-100kPa(約0.001mmHg)～300kPa(約2200mmHg)程度の圧力範囲が表示できるもの。

#### (2) 試料採取装置

試料はあらかじめ減圧{(13Pa(約0.1mmHg)以下)}にしたキャニスターを用いて採取する。試料採取には、マスフローコントローラを用いて一定流量で試料を容器に採取する。採取は、大気圧以下で採取を終了する減圧採取法を基本とする。なお、減圧採取法ができない場合は、付属書[2]に記載の加圧採取法を用いてもよい。

試料採取装置の測定対象物質が接する部分や配管類の材質は、内面を不活性処理または電解研磨したステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するものとする。金属以外の部材が使用されている場合には、あらかじめ測定対象物質に対して影響のないことを確認する必要がある。

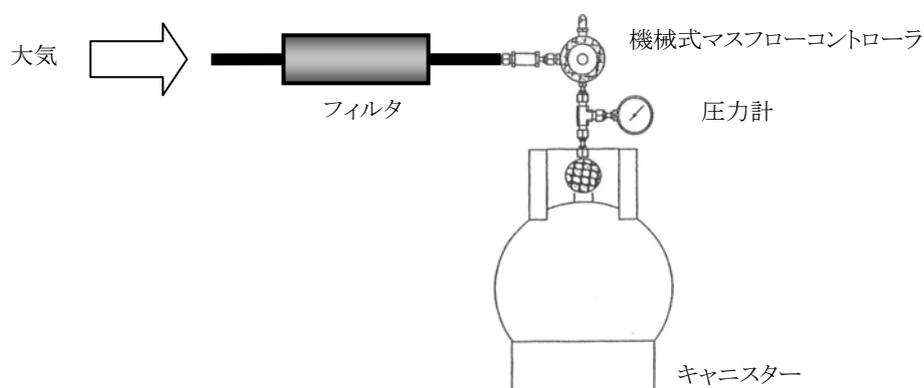
試料採取装置に使用する器具等は洗浄し、汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、漏れを確認し、試料空気ですべて採取装置を洗浄・置換して汚染や吸着をできる限り低減する。

##### 減圧採取装置

フィルタ、流量調整装置(マスフローコントローラ)、バルブ、圧力計、キャニスターから構成され、圧力計により容器内部圧力を確認する。(注5)

採取終了時の圧力はマスフローコントローラが一定流量を確保できる範囲内であることが必要であり、この圧力は一般に80kPa(大気圧の80%)程度である。したがって、6ℓのキャニスターを用いる場合、24時間採取における採取流量は約3.3ml/minとなる。また、マスフローコントローラは設

定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。試料採取装置の構成例を図Ⅱ-1に示す。



図Ⅱ-1 容器採取法による試料採取装置(減圧)の構成例

### (3) 試料導入装置

#### a) パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素またはヘリウムを用いる。

#### b) トラップ管(吸着濃縮管または低温濃縮管)

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180℃以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1～3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス管にポラスポリマービーズやカーボン系吸着剤を単独または組み合わせて充填し、両端を不活性処理した石英ウールで押さえたもの。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1～6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス鋼管に不活性処理したガラスビーズ(粒径250～500 μm)、石英ビーズ(粒径250～500 μm)、石英ウールまたは不活性処理したけい藻土(粒径250～500 μm)等を充填したもの。(注6)

#### c) クライオフォーカス部

キャピラリーカラム導入用トラップであり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の溶解シリカまたは不活性処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。この他、分析カラムの先端部分の一部またはカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。(注7)

#### d) 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるもの、またはこれと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部で測定対象物質中の極性物質が影響を受けない構造のもの。(注8)

#### (4) ガスクロマトグラフ質量分析装置

##### a)カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300℃程度であり、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機能を有するもの。

##### b)キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ60m程度の熔融シリカ製のものであって、内面に膜厚0.25～3 μ m程度のメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、またはシアノプロピルメチルポリシロキサン等を被覆したもの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。

##### c)検出器(MS)

EI法が可能で、SIM検出法または、スキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。

##### d)キャリアーガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

##### e)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。

##### f)イオン源

温度を160～300℃程度に保つことができ、十分なイオン化効率が得られるもの。

#### 4. 試料採取

##### (1) 採取容器および採取系路の洗浄・確認

キャニスターは使用の都度、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧した後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(キャニスターは100℃程度に加温しておく)、加湿ゼロガスを充填して24時間放置する。その一定量をガスクロマトグラフ質量分析装置で分析し、各測定対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値(環境基準値が設定されている物質については、その基準値の1/10、設定されていない物質については一律0.2ppb)以下であることを確認する。その後、2の(6)の市販の標準ガスを圧希釈または同等の性能を有するものにより(1ppb相当)充填し、24時間後にその一定量をガスクロマトグラフ質量分析装置で分析して、各測定対象物質のガス濃度を確認する。各測定対象物質のガス濃度が、充填した標準ガス濃度に対して80%以下であれば、当該キャニスターは使用できないものとする。ただし、点検は6ヶ月ごとに行うこと。

80%以上であることが確認できれば、上述の洗浄行程をもう一度実施した後、容器を13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧して保管する。

なお、目標定量下限値においては、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ることが望ましい。

##### (2) 試料採取

キャニスターの先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続し、直射日光が当たらないように設置する。付属書[1]の記載事項に留意すること。キャニスターのバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で採取を開始する。24時間経過後にバルブを閉じ試料採取を終了し、キャニスターの先端部分を密栓する。試料採取開始時および終了時の時間とキャニスター内圧力(p)を記録しておく。試料保存は加圧した状態で行う必要があるため、減圧採取した試料は、できるだけ速やかにゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧する。試料加圧前圧力と試料加圧後圧力(P)を記録し、加圧に

よる希釈倍率( $n=P/p$ )を算出する。

試料の分析は、原則、試料採取後1週間以内に行うこととする。

### (3) トラベルブランク試験のための操作

減圧採取法では、加湿ゼロガスを80kPa(約610mmHg)程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いてキャニスターと同様に持ち運び、試料採取中はそのままキャニスター付近に置いておく。減圧採取法では持ち運び後、できるだけ速やかに加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧する。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、汚染防止が確実に行わ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き、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、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9)

### (4) 2重測定のための試料採取

同一条件で(2)により2つ以上の試料を同時に採取する。この試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

### (5) キャニスターの品質管理の方法および運搬時の留意点について

従来、有害マニュアルによりキャニスターの品質は十分に管理されてきたが、今回は、これまでの物質より高沸点物質などを取扱うことになるため、品質管理の方法や運搬時の留意点についてより詳細に記述した。

#### a)品質管理の方法

##### a-1)管理方法

市販の21成分標準ガス(10ppb)を用いて、圧希釈または同等の性能を有する方法により加湿ゼロガスで希釈して、0.1-1.0ppb程度の濃度で品質管理を対象とするキャニスターに充填し、調製する。調製後、24時間程度室温で放置した後、既存の方法に従って分析し、以下の基準に照らしてキャニスターの品質をチェックする。

品質のチェックは代表物質としてウンデカンを用い、ウンデカンの濃度が正常、あるいは正常であることが確認された新しいキャニスターに同一濃度に調製して得られた21成分希釈標準ガスの濃度あるいは感度比が80%以上あることを確認する(感度比に関しては[補足]を参照)。

測定されたウンデカンの濃度あるいは感度比が80%をわずかに上回る程度にある場合は、キャニスターの劣化によってさらに低下するおそれがあるため、さらに24時間室温で放置した後、再分析して、濃度あるいは感度比に変化がないことを確認する。ウンデカンの濃度あるいは感度比が80%未満のキャニスターについては、使用してはならない。

確認の頻度は原則として1回/6ヶ月程度とする(濃度あるいは感度比が80%付近のキャニスターは劣化が急速に進行するおそれがあるため、6ヶ月以内で早めに品質管理を実施することが望ましい)。

なお、キャニスターに衝撃を与えてしまった場合や通常より高濃度で分析した場合および反応しやすい物質を扱った場合には、キャニスターの品質への影響が懸念されるため、必要に応

じて品質管理を実施することが望ましい(高濃度で分析した場合および反応しやすい物質を扱った場合には、ウンデカン以外の物質についても影響が懸念されるので注意が必要である。)

また、キャニスターには管理番号を付し、キャニスターごとに管理台帳を作成し、使用履歴(使用日時、採取サンプル、洗浄など)がわかるように記録すること。

#### a-2)データの取扱い(濃度あるいは感度比が80%未満の場合)

ウンデカンの濃度(品質管理を対象とするキャニスターに充填した濃度)あるいは感度比(日常の精度管理で正常と確認されたペンタンとウンデカンの比)が70%以上80%未満の場合、前回品質確認後のデータについては有効としてよい。また、ウンデカンの濃度あるいは感度比が70%未満の場合は、前回品質確認後まで遡及し、データを欠測として取扱うこととする。ただし、ウンデカン以外の各物質を再解析してペンタンを基準とした各物質の感度比が70%以上ある物質については、前回品質確認後のデータを有効としてよい。これらキャニスターの品質管理データは記録に残し、前回品質確認後から今回品質確認までの品質管理データを測定データに追加添付すること。

#### [補足]

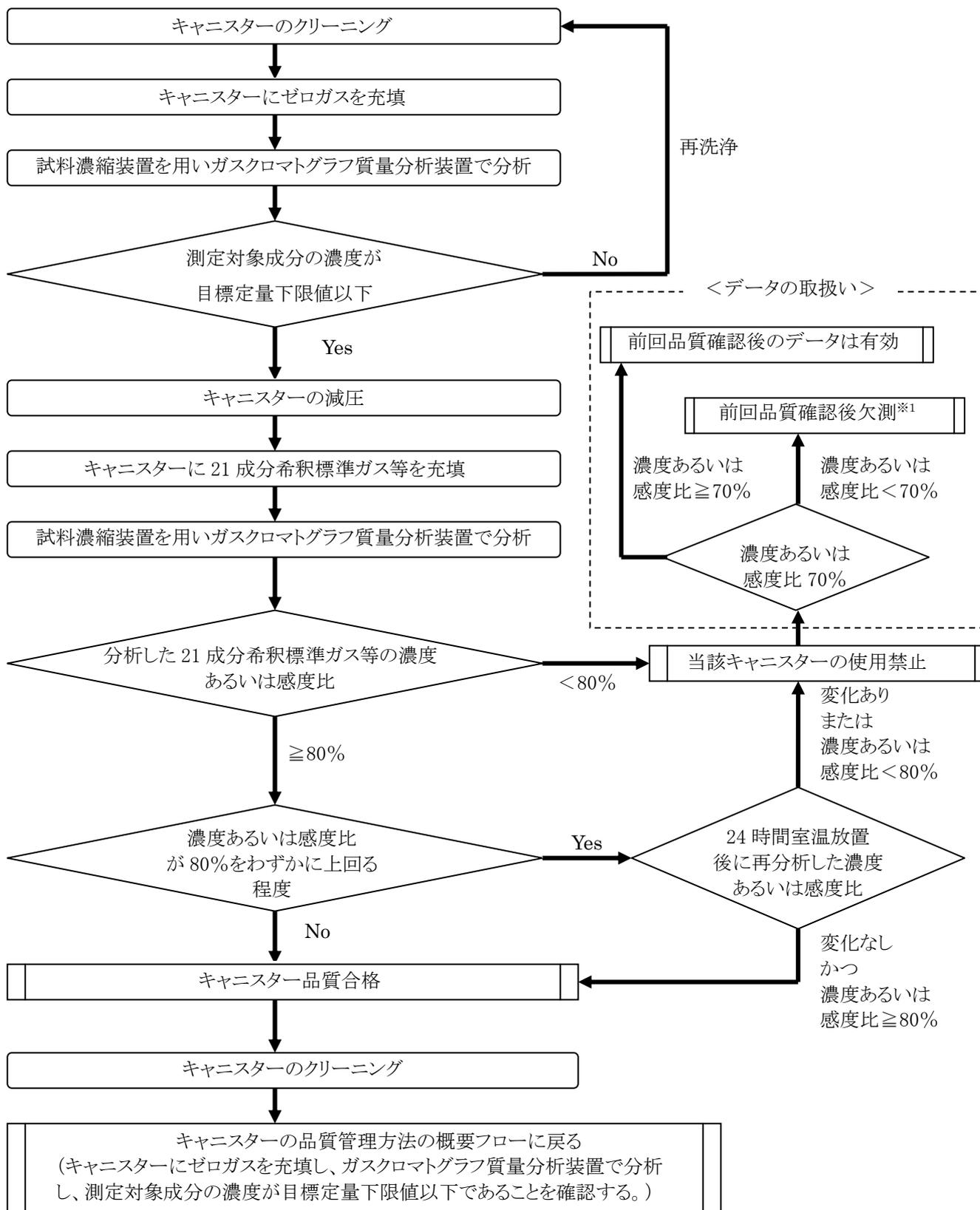
品質管理を対象とするキャニスターは、21成分希釈標準ガスを用いた濃度測定で使用の可否について判定することを基本とする。しかし、上記の同一濃度で21成分希釈標準ガスが調製できない場合、または装置が安定していて測定感度の変化が極めて少ない場合は、精度管理に用いた希釈標準ガスでのペンタン(キャニスター内で濃度変化が起こりにくい)とウンデカン(キャニスター内で濃度変化が起こりやすい)の濃度あるいは感度比を比較することにより、品質管理を実施してもよい。この場合も上記と同様に正常、あるいは正常であることが確認された新しいキャニスターに同一濃度に調製して得られた21成分希釈標準ガスのデータ、または精度管理で測定している希釈標準ガスのペンタンに対するウンデカンの感度比を求め、ウンデカンに対するペンタンの割合(%)から判定する。基準は上記の判定基準に準ずる。

#### b)キャニスター運搬時留意点

容器の運搬時は容器内面がシリカコーティングなどされているため、キャニスターに衝撃を与えないように注意する。

輸送時は衝撃緩衝ケースなどに入れて運搬すること。

キャニスターの品質管理方法の概要



※1 ウンデカンの濃度あるいは感度比（日常の精度管理で正常と確認されたペンタンとウンデカンの比）が70%未満の場合は、前回品質確認後まで欠測とするが、ウンデカン以外の各物質を再解析して、ペンタンを基準とした各物質の感度比が70%以上ある物質については、欠測としない。

## 5. 試験操作

### (1) ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件設定と機器の調整

ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。

使用機器	: 四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置
使用カラム	: 揮発性有機塩素系化合物分析用キャピラリーカラム(注10) 内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.8 $\mu$ m
カラム温度	: 35°C(10min)→(3°C/min)→100°C(10min) →(8°C/min)→ 220°C(3min)
インターフェース温度	: 230°C
キャリアーガス	: ヘリウム 1mℓ/min
イオン源	: 温度220°C、イオン化エネルギー70eV
検出法	: SIM検出法またはスキャン検出法

MSに質量校正用標準物質(PFTBAまたは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程度の範囲を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) 試料の濃縮

減圧採取後加湿ゼロガスで加圧したもの、または加圧採取法で採取したキャニスター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トラップ管に濃縮する。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。試料の濃縮量は、測定対象物質の濃度および分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量をトラップ管と一緒に濃縮する。

トラップ管を一定時間加熱(一例として吸着濃縮管では180°C、低温濃縮管では90°C程度)して測定対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ{圧力差 $\pm$ 10kPa以上(約 $\pm$ 75mmHg以上)}がある場合は分析してはならない。

### (3) 試料の測定(SIM検出)

- 各測定対象物質の測定用質量数(表II-1参照)を設定する。
- トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、ガスクロマトグラフ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、ガスクロマトグラフ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。
- a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数およ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11)
- 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて濃縮した試料中の各測定対象物質の体積( $A_s:nℓ$ )を求める。

#### (4) 試料の測定(スキャン検出)

- a) 測定用のパラメータを設定する。
- b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で加熱して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入して、ガスクロマトグラフ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、ガスクロマトグラフ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。
- c) a)で設定した条件で  $(m/z) = 10 \sim 300$ 程度を0.5~1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。
- d) 取り込んだデータから各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質についてマスキロマトグラムを作成する。
- e) 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて濃縮した試料中の各測定対象物質の体積( $A_s:n\theta$ )を求める。

#### (5) 検量線の作成

- a) 濃度の最も低い混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その一定量(例えば100m $\theta$ )をトラップ管に濃縮する。内標準ガスの一定量もトラップ管と一緒に濃縮した後、(2)から(3)または(4)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。他の濃度の混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。
- b) a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からガスクロマトグラフ質量分析装置への注入量が検量線の間程度のもので選び、測定対象物質ごとに定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さをを用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。(注12)
- c) それぞれの濃度ごとに各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、b)で求めた測定対象物質ごとの強度比と一致することを確認する。(注13)
- d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積またはピーク高さの比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の体積により検量線を作成する。

#### (6) 操作ブランク試験

洗浄後、加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧したキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行い、操作ブランク値を求める。(注14)

#### (7) トラベルブランク試験

4の(3)で持ち運んだトラベルブランク試験用のキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行って、濃縮した試料中の各測定対象物質の体積を測定する。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( $A_t:n\theta$ )とする。(注15)

#### (8) ガスクロマトグラフ質量分析装置の感度試験

加湿混合標準ガスの中から中間程度の濃度のものを選び、(2)から(3)または(4)まで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

定してく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場合、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、および、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となる。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感度試験の実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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渡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16)

**(9) 2重測定**

4の(4)で採取した2重測定用のキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行って、測定対象物質の体積を測定する。(注17)

**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)の加湿混合標準ガスを充填したキャニスターについて、5の(2)から(3)または(4)までの操作を行って測定値(A:nℓ)を求め、(A<sub>s</sub> - A<sub>t</sub>)にAを代入して、式(2-3)より大気濃度を算出する(ただし、vは試料と同量(ℓ)、nは試料と同じ希釈率とする)。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、次式により各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、加湿混合標準ガス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18)

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。

検出下限値 = 3s ..... 式(2-1)

定量下限値 = 10s ..... 式(2-2)

**7. 濃度の算出**

5の(3)または(4)および(7)で得られた結果から式(2-3)を用いて大気中の各測定対象物質の濃度を算出する。(注19)

$$C = \frac{n \times (A_s - A_t)}{V \times 293 / (273 + t) \times P_a / 101.3} \dots\dots\dots \text{式(2-3)}$$

なお、ppbC濃度に換算する場合は、上式から求めたC(ppb)に各対象物質の炭素数を乗ずるものとする。

C'(ppbC) = C(ppb) × N(各対象物質の炭素数)

C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度(ppb)

n : 希釈倍率

A<sub>s</sub> : 濃縮した試料中の各測定対象物質の体積(nℓ)

A<sub>t</sub> : 各測定対象物質のトラベルブランク値(nℓ)

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。

- v : 分析に供した試料の濃縮量(ℓ)  
 t : 試料分析時における温度(°C)  
 Pa : 試料分析時における大気圧(kPa)

表Ⅱ-1 ガスクロマトグラフ質量分析計 測定用質量数の例

測定対象物質	定量用	確認用
トルエン	91	92
<i>m</i> -キシレン	91	106
<i>p</i> -キシレン	91	106
<i>o</i> -キシレン	91	106
1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
デカン	85	71
ジクロロメタン	84	86
<i>n</i> -ブタン	58	43
イソブタン	43	41
トリクロロエチレン	130	132
<i>n</i> -ヘキサン	57	56
<i>n</i> -ペンタン	72	57
<i>cis</i> -2-ブテン	56	55
ウンデカン	85	71

- (注1) 市販のミネラルウォーターは配管や採取容器の内部に塩類が析出することがあるので注意する。
- (注2) 常温で液体の標準物質から標準ガスを調製する場合は、高純度窒素ガスを大気圧に充填した容量1.0ℓのガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質 a mg を精秤して注入し、真空瓶を60℃に加熱して気化することによって調製する。ガラス製真空瓶の占める標準物質の容量は  $a \times 22.4(273+t)/273M$  (Mは分子量、tは気温) で算出できる。なお、液体用マイクロシリンジを用いる場合、標準物質の重量 a mg と  $\rho$  (比重あるいは密度) から  $a/\rho$  により算出する。
- (注3) 圧希釈は、容量比混合の一種で、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。容器で調製した加湿ゼロガスで希釈する時には、希釈により相対湿度が低くなるおそれがあるので注意する。
- (注4) 常温で液体の内標準物質から内標準ガスを調製する場合は、高純度窒素ガスを大気圧に充填した容量1.0ℓのガラス製真空瓶に、単独又は混合で内標準物質 a' mg を精秤して注入し、真空瓶を60℃に加熱して気化することによって調製する。ガラス製真空瓶の占める内標準物質の容量は  $a' \times 22.4(273+t)/273M$  (Mは分子量、tは気温) で算出できる。なお、液体用マイクロシリンジを用いる場合、内標準物質の重量 a' mg と  $\rho$  (比重あるいは密度) から  $a'/\rho$  により算出する。
- (注5) 精密圧力計を用いて測定開始前と開始後の圧力を記録すること。
- (注6) トラップ管で、低温濃縮に用いる冷媒には液体窒素 (bp: -196℃)、液体酸素 (bp: -183℃) 等があるが、液体窒素では試料中の酸素の凝縮が起き、流路を閉塞することがある。また、低温濃縮時に水分や二酸化炭素等により、流路の閉塞が生じることがあるので、流路が閉塞していないことを確認する。
- (注7) トラップ管では冷却時に、水分、二酸化炭素等による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。濃縮管からの回収が速やかに行われ、初期に溶出する成分ピークが十分定量できる形状で得られる場合にはトラップ管の設置を省略できる。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置ごとに決定する必要がある。
- (注8) 水を選択的に透過する高分子膜の市販品がある。
- (注9) 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おそれのある場合には、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10) 市販品として、化学結合型メチルシリコン被覆カラム、US.EPA Method 624に対応するカラム、揮発性有機塩素系化合物分析用のカラム等がある。
- (注11) 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(5)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物質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や、かけはなれた原因について再分析を行い、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12) 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、検量線の作成ごとに行う。
- (注13) 測定対象物質のいずれかの強度比が5の(5)の b) で算出した値の90～110%の範囲を越える場合は、その濃度の標準ガスを再度測定する。

- (注14)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、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。
- (注15)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(環境基準値が設定されている物質については、その基準値の1/10、設定されていない物質については一律0.2ppb)以下の場合、およ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(3)または(4)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、再度試料採取を行う。
- (注16)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±20%以内の変動であることを確認する(±10%以内であることが望ましい)。±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分析を行う。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±5%以上、内標準物質との相対保持比が±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分析を行う。
- (注17)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±15%以内であることを確認する)。容器の回収率の管理が十分行われていない場合において、その差がキャニスターの劣化による回収率低下に起因・相当すると判断できる場合は、正常と思われるキャニスターの数値(ブランク値を差し引いた定量結果)を用いてもよい。この精度管理の概要については27ページのフロー図を参照すること。
- (注18)測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(環境基準値が設定されている物質については、その基準値の1/10、設定されていない物質については一律0.2ppb)以下より大きい時には、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。
- (注19)重量濃度(ppb単位から $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 濃度へ)換算する場合は、次式を用いる。

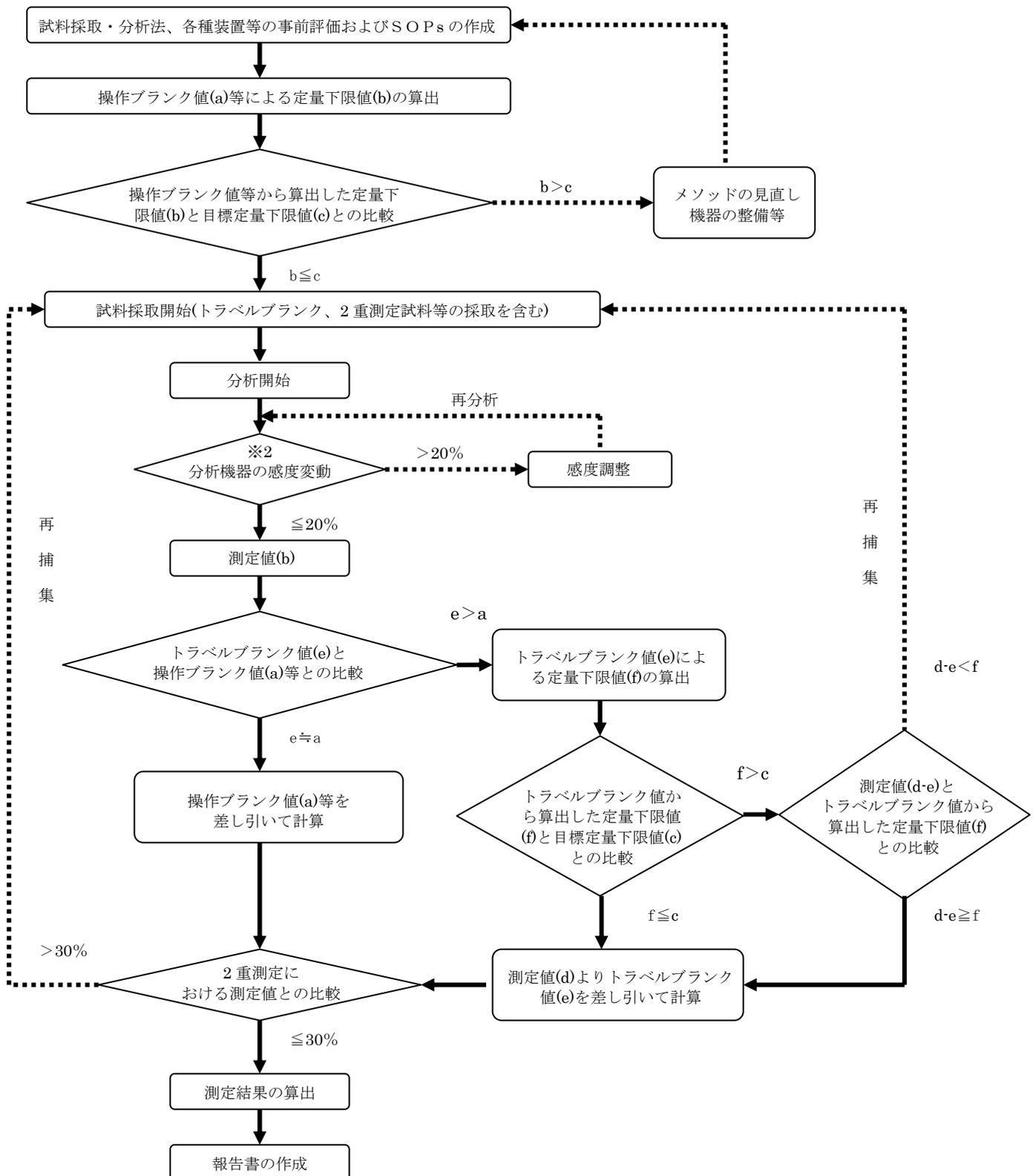
$$C''(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{C(\text{ppb}) \times M \times 273 \times P}{22.4 \times (273 + T) \times 101.3}$$

M = 分子量    P = 測定点の気圧(kPa)    T = 温度(°C)

測定対象物質	体積濃度(C)	炭素数濃度(C')	重量濃度(C'')
	ppb(V)	ppbC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
トルエン	1	7	3.833
<i>m</i> -キシレン	1	8	4.416
<i>p</i> -キシレン	1	8	4.416
<i>o</i> -キシレン	1	8	4.416
1,3,5-トリメチルベンゼン	1	9	4.999
デカン	1	10	5.919
ジクロロメタン	1	1	3.533
<i>n</i> -ブタン	1	4	2.417
イソブタン	1	4	2.417
トリクロロエチレン	1	2	5.465
<i>n</i> -ヘキサン	1	6	3.585
<i>n</i> -ペンタン	1	5	3.001
<i>cis</i> -2-ブテン	1	4	2.334
ウンデカン	1	11	6.502

※温度20℃ 気圧101.3kPaの条件で算出した例

(注16 補足) 精度管理の概要



※1 目標定量下限値:

原則として、基準値が設定されている物質では基準値の 1/10、それ以外の物質では参考値の 1/10 とする。

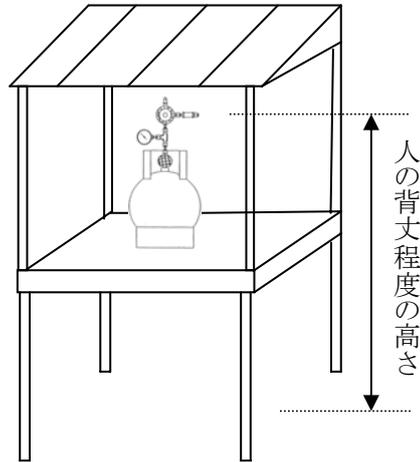
※2 分析機器の感度変動 :

一連の測定における感度変動は、検量線作成時の感度に対して 20%以内であること。

## 付属書

### [1]採取時の留意点

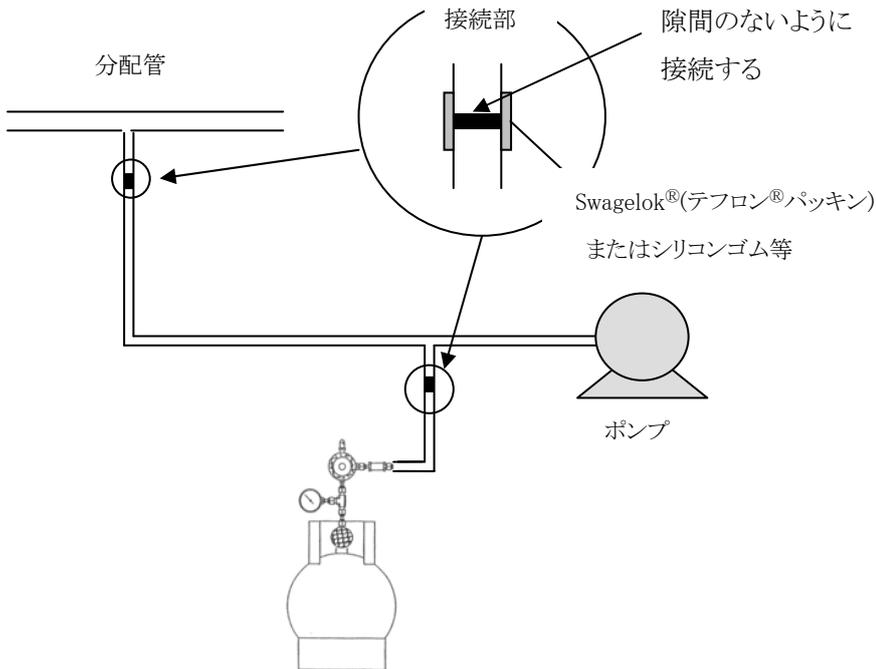
直射日光に曝さないこと、またガス採取口に直接、雨や雪等が当たらないように注意する。  
設置は図Ⅱ-2を参照。ただし使用する部材は、測定対象物質の妨害物質を含まず、断熱性のよいものを選定すること。



図Ⅱ-2 直接採取の設置例

### ※上記採取法が実施できない場合

配管の材質は、内面を不活性処理または電解研磨したステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するものとする。また、配管同士の接続部は互いの配管接面を合わせたうえで、Swagelok®またはシリコンゴム等で隙間のないように接続すること。  
設置は図Ⅱ-3を参照すること。



図Ⅱ-3 配管接続採取の設置例

## [2]加圧採取法

### 1. 測定方法の概要

内面を電解研磨したうえ、シリカコーティングのように不活性処理が施されたステンレス容器を用いて大気試料を一定流量で採取後、その一定量をキャピラリーカラム・ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析する方法である。本測定法では、前項に示したVOCが同時に測定できる。試料採取方法は、後述する試料採取法で減圧採取法を基本とする。なお、試料採取時は付属書[1]の記載事項に留意すること。

### 2. 試薬

#### (1) 水

「水質汚濁に係る環境基準について」に記載されている純度のものを使用する。(注1)

#### (2) ゼロガス

高純度窒素または精製空気を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。有機化合物を含有しない必要があり、測定対象以外の物質については全炭化水素濃度で0.01ppmC以下、一酸化炭素濃度 0.05ppm以下、二酸化炭素濃度 0.3ppm以下、水分2ppm以下(露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下)で純度99.999%以上のものが望ましい。

#### (3) 加湿ゼロガス

加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング(通気)して調製する( $25^{\circ}\text{C}$ での相対湿度は約60~70%)。または、あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガスを流しながら、シリンジで水(6ℓ容器で約100 $\mu\text{l}$ :加圧した時の $25^{\circ}\text{C}$ での相対湿度として約50%)を注入して調製する。加湿時の汚染に注意する。

#### (4) 標準試薬

純度98%以上のJIS規格特級試薬またはこれと同等以上の試薬。

#### (5) 標準物質

標準物質が液体または固体のものは純度98%以上のJIS規格特級試薬またはこれと同等以上の試薬。気体のものは純度98%以上のもの。

#### (6) 標準原ガス

市販のボンベ入り標準ガスを使用する。標準原ガスの濃度は、各測定対象物質の測定感度や大気濃度を考慮して決定する。(注2)

#### (7) 加湿混合標準ガス

4の(1)に従って十分洗浄し汚染のないことが確認されたキャニスターを用い、(6)の標準原ガスを各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧(200kPa程度)調製する。(注3)

#### (8) 内標準物質

トルエン- $d_8$ ( $\rho=0.943$ )、フルオロベンゼン( $\rho=1.024$ )、クロロベンゼン- $d_5$ ( $\rho=1.157$ )等を用いる。ここで $\rho$ は比重( $20^{\circ}\text{C};4^{\circ}\text{C}$ の水に対して)である。内標準物質としては、当該対象物質の同位体を使用することが望ましい。

#### (9) 内標準原ガス、加湿内標準ガス

市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて

加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する。(注4)

### 3. 器具および装置

#### (1) 器具

##### a) キャニスター

内面を電解研磨したうえ、シリカコーティングのように不活性処理が施されたステンレス容器で、内容積が6～15ℓ程度のもので、またはこれと同等以上の性能を有するもの。保存性が確認されたもの。漏れがなく、容器は300kPa(約2200mmHg)程度の大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

##### b) 流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を2～50mℓ/minの範囲で制御でき、差圧 20kPa(約150mmHg)以上における流量の制御精度は設定流量に対して±10%以内のもの。耐圧は300kPa(約2200mmHg)程度、および大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。漏れがなく、接ガス部の材質はステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するもの。

##### c) バルブ

全閉時の漏れがなく、構造はメタルベローズまたはメタルダイヤフラム型で接ガス部の材質はステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するもの。耐圧は 300kPa(約2200mmHg)程度で、大気圧下で13Pa(約0.1mmHg) 以下の減圧に耐えること。

##### d) フィルタ

ステンレス製でメッシュ・サイズが7μm以下、通常2μm程度のもの。

##### e) 圧力計

ステンレス製で漏れがなく、-100kPa(約0.001mmHg)～300kPa(約2200mmHg)程度の圧力範囲が表示できるもの。

#### (2) 試料採取装置

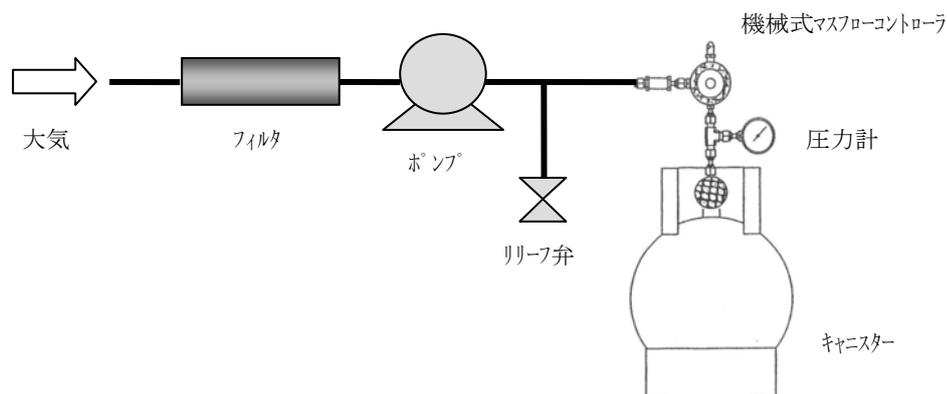
試料はあらかじめ減圧{13Pa(約0.1mmHg)以下}にしたキャニスターを用いて採取する。試料採取には、マスフローコントローラまたはサーマルマスフローコントローラを用いて一定流量で試料を容器に採取する。採取は、加圧ポンプを用いて200kPa(約1500mmHg)程度まで行う。試料採取装置の測定対象物質が接する部分や配管類の材質は、内面を不活性処理または電解研磨したステンレスまたはこれと同等以上の性能を有するものとする。金属以外の部材が使用されている場合には、あらかじめ測定対象物質に対して影響のないことを確認する必要がある。試料採取装置に使用する器具等は洗浄し、汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、漏れを確認し、試料空気で採取装置を洗浄・置換して汚染や吸着をできる限り低減する。

##### 加圧採取装置

フィルタ、ポンプ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計、キャニスターから構成され、圧力計により容器内部圧力を確認する。(注5)

採取時間を自動設定できる装置では、バルブをポンプの後に配置する。採取終了時の圧力が、200kPa(約1500mmHg)程度必要であることから、6ℓのキャニスターを用いる場合、24時間採

取における採取流量は約8.3m<sup>l</sup>/minとなる。また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。試料採取装置の構成例を図Ⅱ-4に示す。



図Ⅱ-4 容器採取法による試料採取装置(加圧)の構成例

### (3) 試料導入装置

#### a) パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素またはヘリウムを用いる。

#### b) トラップ管(吸着濃縮管または低温濃縮管)

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180℃以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1～3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス管に、ポラスポリマービーズやカーボン系吸着剤を単独または組み合わせて充填し、両端を不活性処理した石英ウールで押さえたもの。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1～6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管またはステンレス鋼管に不活性処理したガラスビーズ(粒径250～500 μm)、石英ビーズ(粒径250～500 μm)、石英ウールまたは不活性処理したけい藻土(粒径250～500 μm)等を充填したもの。(注6)

#### c) クライオフォーカス部

キャピラリーカラム導入用トラップであり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の溶融シリカまたは不活性処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。その他、分析カラムの先端部分の一部またはカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。(注7)

#### d) 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるものなど、または、これと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部で測定対象物質中の極性物質が影響を受けない構造のもの。(注8)

#### (4) ガスクロマトグラフ質量分析計

##### a)カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300℃程度であり、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機能を有するもの。

##### b)キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ60m程度の溶融シリカ製のものであって、内面に膜厚0.25～3 μ m程度のメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、またはシアノプロピルメチルポリシロキサン等を被覆したもの、または、これと同等以上の分離性能を有するもの。

##### c)検出器(MS)

EI法が可能で、SIM検出法またはスキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。

##### d)キャリアーガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

##### e)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。

##### f)イオン源

温度を160～300℃程度に保つことができ、十分なイオン化効率が得られるもの。

#### 4. 試料採取

##### (1) 採取容器および採取系路の洗浄・確認

キャニスターは使用の都度、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧した後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(キャニスターは100℃程度に加温しておく)、加湿ゼロガスを充填して24時間放置する。その一定量をガスクロマトグラフ質量分析装置で分析して各測定対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値(環境基準値が設定されている物質については、その基準値の1/10、設定されていない物質については一律0.2ppb)以下であることを確認する。その後、2の(6)の市販の標準ガスを圧希釈または同等の性能を有するものにより(1ppb相当)充填し、24時間後にその一定量をガスクロマトグラフ質量分析装置で分析して各測定対象物質のガス濃度を確認する。各測定対象物質のガス濃度が80%以下であれば、当該キャニスターは使用できないものとする。ただし、点検は6ヶ月ごとに行うこと。

80%以上であることが確認できれば、上述の洗浄行程をもう一度実施した後、容器を13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧して保管する。

##### (2) 試料採取

キャニスターの先端部分の密栓を外して試料採取装置に接続し、直射日光が当たらないように設置する。付属書[1]の記載事項に留意すること。試料採取装置のポンプを作動させながらキャニスターのバルブを開いて、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試料採取を終了し、キャニスターの先端部分を密栓する。試料採取開始時および終了時の時間とキャニスター内圧力を記録しておく。

試料の分析は、原則、試料採取後1週間以内に行うこととする。

### (3) トラベルブランク試験のための操作

加圧採取法では、加湿ゼロガスを200kPa(約1500mmHg)程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いてキャニスターと同様に持ち運び、試料採取中はそのままキャニスターの側に置いておく。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、汚染防止が確実に行わ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き、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、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9)

### (4) 2重測定のための試料採取

同一条件で(2)により2つ以上の試料を同時に採取する。この試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

### (5) キャニスターの品質管理の方法および運搬時の留意点について

従来、有害マニュアルによりキャニスターの品質は十分に管理されてきたが、今回は、これまでの物質より高沸点物質などを取扱うことになるため、品質管理の方法や運搬時の留意点について、より詳細に記述した。

#### a)品質管理の方法

##### a-1)管理方法

市販の21成分標準ガス(10ppb)を用いて、圧希釈または同等の性能を有する方法により加湿ゼロガスで希釈して、0.1-1.0ppb程度の濃度で品質管理を対象とするキャニスターに充填し調製する。調製後、24時間程度室温で放置した後、既存の方法に従って分析し、以下の基準に照らして、キャニスターの品質をチェックする。

品質のチェックは代表物質としてウンデカンを用い、ウンデカンの濃度が正常、あるいは正常であることが確認された新しいキャニスターに同一濃度に調製して得られた21成分希釈標準ガスの濃度あるいは感度比が80%以上あることを確認する(感度比に関しては[補足]を参照)。

測定されたウンデカンの濃度あるいは感度比が80%をわずかに上回る程度にある場合は、キャニスターの劣化によってさらに低下するおそれがあるため、さらに24時間室温で放置した後、再分析して、濃度あるいは感度比に変化がないことを確認する。ウンデカンの濃度あるいは感度比が80%未満のキャニスターについては、使用してはならない。

確認の頻度は原則として1回/6ヶ月程度とする(濃度あるいは感度比が80%付近のキャニスターは劣化が急速に進行するおそれがあるので、6ヶ月以内で早めに品質管理を実施することが望ましい)。

なお、キャニスターに衝撃を与えてしまった場合や通常より高濃度で分析した場合および反応しやすい物質を扱った場合には、キャニスターの品質への影響が懸念されるため、必要に応じて品質管理を実施することが望ましい(高濃度で分析した場合および反応しやすい物質を扱った場合には、ウンデカン以外の物質についても影響が懸念されるので注意が必要である)。

また、キャニスターには管理番号を付し、キャニスターごとに管理台帳を作成し、使用履歴（使用日時、採取サンプル、洗浄など）がわかるように記録すること。

#### a-2)データの取扱い（濃度あるいは感度比が80%未満の場合）

ウンデカンの濃度(品質管理を対象とするキャニスターに充填した濃度)あるいは感度比(日常の精度管理で正常と確認されたペンタンとウンデカンの比)が 70%以上 80%未満の場合、前回品質確認後のデータについては有効としてよい。また、ウンデカンの濃度あるいは感度比が70%未満の場合は、前回品質確認後まで遡及し、データを欠測として取扱うこととする。ただし、ウンデカン以外の各物質を再解析してペンタンを基準とした各物質の感度比が 70%以上ある物質については、前回品質確認後のデータを有効としてよい。これらキャニスターの品質管理データは記録に残し、前回品質確認後から今回品質確認までの品質管理データを測定データに追加添付すること。

#### [補足]

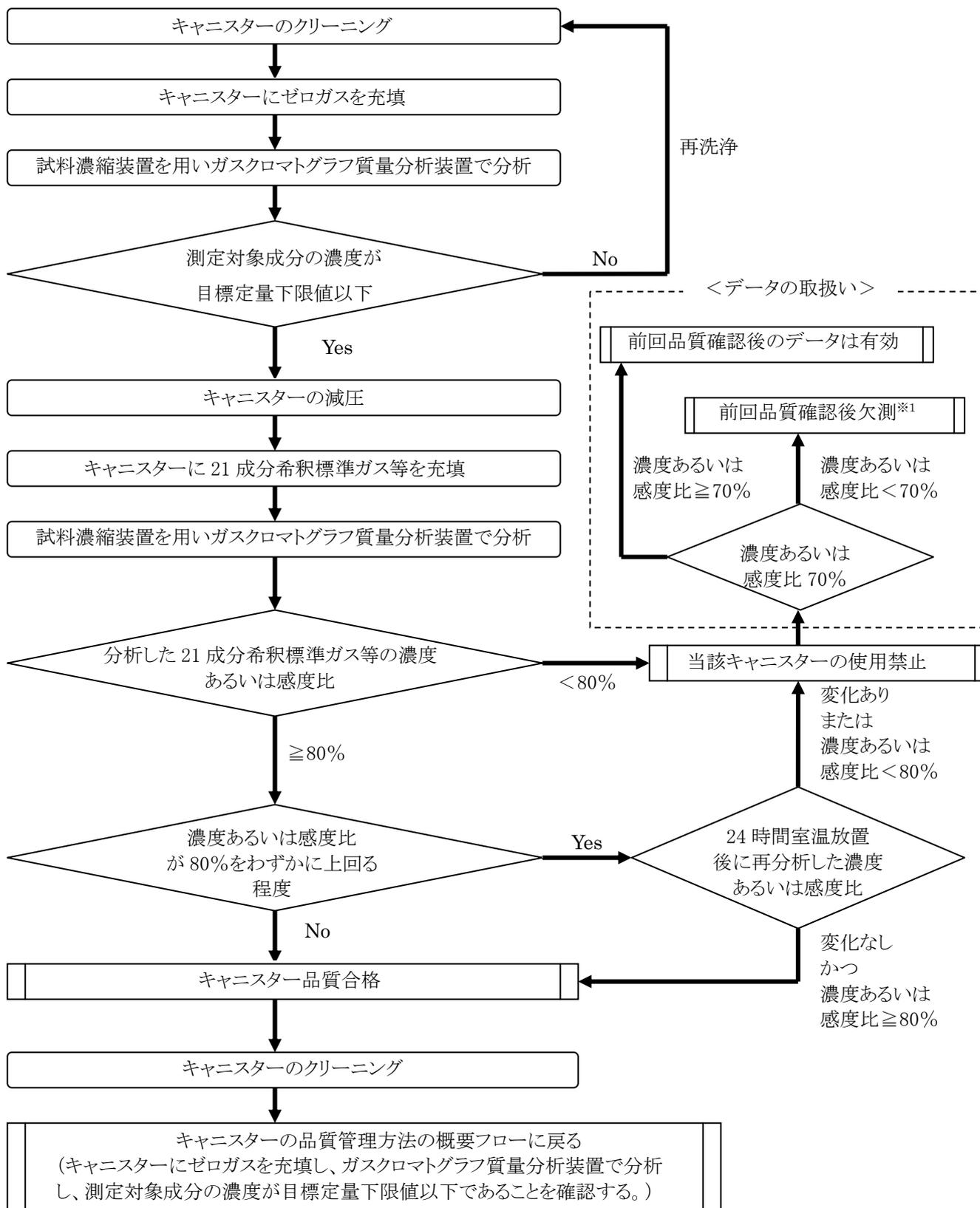
品質管理を対象とするキャニスターは、21成分希釈標準ガスを用いた濃度測定で使用の可否について判定することを基本とする。しかし、上記の同一濃度で21成分希釈標準ガスが調製できない場合、または装置が安定していて測定感度の変化が極めて少ない場合は、精度管理に用いた希釈標準ガスでのペンタン(キャニスター内で濃度変化が起こりにくい)とウンデカン(キャニスター内で濃度変化が起こりやすい)の濃度あるいは感度比を比較することにより、品質管理を実施してもよい。この場合も上記と同様に正常、あるいは正常であることが確認された新しいキャニスターに同一濃度に調製して得られた21成分希釈標準ガスのデータ、または精度管理で測定している希釈標準ガスのペンタンに対するウンデカンの感度比を求め、ウンデカンに対するペンタンの割合(%)から判定する。基準は上記の判定基準に準ずる。

#### b)キャニスター運搬時留意点

容器の運搬時は容器内面がシリカコーティングなどされているため、キャニスターに衝撃を与えないように注意する。

輸送時は衝撃緩衝ケースなどに入れて運搬すること。

キャニスターの品質管理方法の概要



※1 ウンデカンの濃度あるいは感度比（日常の精度管理で正常と確認されたペンタンとウンデカンの比）が70%未満の場合は、前回品質確認後まで欠測とするが、ウンデカン以外の各物質を再解析して、ペンタンを基準とした各物質の感度比が70%以上ある物質については、欠測としない。

## 5. 試験操作

### (1) ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件設定と機器の調整

ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。

使用機器	: 四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置
使用カラム	: 揮発性有機塩素系化合物分析用キャピラリーカラム(注10) 内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.8 $\mu$ m
カラム温度	: 35°C(10min)→(3°C/min)→100°C(10min) →(8°C/min)→ 220°C(3min)
インターフェース温度	: 230°C
キャリアーガス	: ヘリウム 1ml/min
イオン源	: 温度220°C、イオン化エネルギー70eV
検出法	: SIM検出法またはスキャン検出法

MSに質量校正用標準物質(PFTBAまたは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程度の範囲を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) 試料の濃縮

加圧採取法で採取したキャニスター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トラップ管に濃縮する。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。試料の濃縮量は、測定対象物質の濃度および分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量をトラップ管と一緒に濃縮する。

トラップ管を一定時間加熱(一例として吸着濃縮管では180°C、低温濃縮管では90°C程度)して測定対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ{圧力差 $\pm$ 10kPa以上(約 $\pm$ 75mmHg以上)}がある場合は分析してはならない。

### (3) 試料の測定(SIM検出)

- 各測定対象物質の測定用質量数(表 II-1 参照)を設定する。
- トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、ガスクロマトグラフ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つては、ガスクロマトグラフ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。
- a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数およ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11)
- 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて濃縮した試料中の各測定対象物質の体積( $A_s:n\ell$ )を求める。

#### (4) 試料の測定(スキャン検出)

- a) 測定用のパラメータを設定する。
- b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で加熱して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入して、ガスクロマトグラフ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、ガスクロマトグラフ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。
- c) a)で設定した条件で  $(m/z) = 10 \sim 300$ 程度を0.5～1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。
- d) 取り込んだデータから各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。
- e) 検出された各測定対象物質の定量用質量数および内標準物質のピーク面積またはピーク高さを求め、そのピーク面積またはピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて濃縮した試料中の各測定対象物質の体積( $A_s:n\theta$ )を求める。

#### (5) 検量線の作成

- a) 濃度の最も低い混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その一定量(例えば100m $\theta$ )をトラップ管に濃縮する。内標準ガスの一定量もトラップ管と一緒に濃縮した後、(2)から(3)または(4)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。他の濃度の混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。
- b) a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からガスクロマトグラフ質量分析装置への注入量が検量線の間程度のもので選び、測定対象物質ごとに定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さをを用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。  
(注12)
- c) それぞれの濃度ごとに各測定対象物質の定量用質量数および確認用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、b)で求めた測定対象物質ごとの強度比と一致することを確認する。(注13)
- d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積またはピーク高さの比を求め、そのピーク面積またはピーク高さの比と各測定対象物質の体積により検量線を作成する。

#### (6) 操作ブランク試験

洗浄後、加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧したキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行い、操作ブランク値を求める。(注14)

#### (7) トラベルブランク試験

4の(3)で持ち運んだトラベルブランク試験用のキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行って、濃縮した試料中の各測定対象物質の体積を測定する。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( $A_t:n\theta$ )とする。(注15)

#### (8) ガスクロマトグラフ質量分析装置の感度試験

加湿混合標準ガスの中から中間程度の濃度のもので選び、(2)から(3)または(4)までの操作を行

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く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場合、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、および、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となる。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感度試験の実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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渡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16)

### (9) 2重測定

4の(4)で採取した2重測定用のキャニスターについて、(2)から(3)または(4)の操作を行って、測定対象物質の体積を測定する。(注17)

## 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)の加湿混合標準ガスを充填したキャニスターについて、5の(2)から(3)または(4)までの操作を行って測定値(A:nℓ)を求め、(A<sub>s</sub>-A<sub>t</sub>)にAを代入して、式(2-3)より大気濃度を算出する(ただし、vは試料と同量(ℓ)、nは試料と同じ希釈率とする)。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から、次式により各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測し、加湿混合標準ガス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18)

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。

$$\text{検出下限値} = 3s \dots\dots\dots \text{式(2-1)}$$

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

## 7. 濃度の算出

5の(3)または(4)および(7)で得られた結果から式(2-3)を用いて大気中の各測定対象物質の濃度を算出する。(注19)

$$C = \frac{(A_s - A_t)}{V \times 293 / (273 + t) \times P_a / 101.3} \dots\dots\dots \text{式(2-3)}$$

なお、ppbC濃度に換算する場合は、上式から求めたC(ppb)に各対象物質の炭素数を乗ずるものとする。

$$C'(\text{ppbC}) = C(\text{ppb}) \times N(\text{各対象物質の炭素数})$$

C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度(ppb)

A<sub>s</sub> : 濃縮した試料中の各測定対象物質の体積(nℓ)

A<sub>t</sub> : 各測定対象物質のトラベルブランク値(nℓ)

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。

- v : 分析に供した試料の濃縮量( $\ell$ )  
 t : 試料分析時における温度( $^{\circ}\text{C}$ )  
 Pa : 試料分析時における大気圧(kPa)

表 II-1 ガスクロマトグラフ質量分析計 測定用質量数の例

測定対象物質	定量用	確認用
トルエン	91	92
<i>m</i> -キシレン	91	106
<i>p</i> -キシレン	91	106
<i>o</i> -キシレン	91	106
1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
デカン	85	71
ジクロロメタン	84	86
<i>n</i> -ブタン	58	43
イソブタン	43	41
トリクロロエチレン	130	132
<i>n</i> -ヘキサン	57	56
<i>n</i> -ペンタン	72	57
<i>cis</i> -2-ブテン	56	55
ウンデカン	85	71

## 環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル

## 成分別濃度変換表

下記の表は、温度20°C 気圧101.3kPaの条件で算出した例です。

測定対象物質	体積濃度(C)	炭素数濃度(C')	重量濃度(C'')
	ppb(V)	ppbC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
アセトン	1	3	2.416
イソプロピルアルコール	1	3	2.500
メチルエチルケトン	1	4	2.999
酢酸エチル	1	4	3.665
n-ブタノール	1	4	3.083
メチルイソブチルケトン	1	6	4.166
酢酸ブチル	1	6	4.832
トルエン	1	7	3.833
m-キシレン	1	8	4.416
p-キシレン	1	8	4.416
o-キシレン	1	8	4.416
1,3,5-トリメチルベンゼン	1	9	4.999
デカン	1	10	5.919
ジクロロメタン	1	1	3.533
n-ブタン	1	4	2.417
イソブタン	1	4	2.417
トリクロロエチレン	1	2	5.465
n-ヘキサン	1	6	3.585
n-ペンタン	1	5	3.001
cis-2-ブテン	1	4	2.334
ウンデカン	1	11	6.502

## [一般変換式]

## ①体積濃度から炭素数濃度への変換式

$$C'(\text{ppbC}) = C(\text{ppb}) \times N$$

N=各対象物質の炭素数

## ②体積濃度から重量濃度への変換式

$$C''(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{C(\text{ppb}) \times M \times 273 \times P}{22.4 \times (273 + t) \times 101.3}$$

M=分子量 P=測定点の気圧(kPa) t=温度(°C)