

<報 文>

容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法による大気中の揮発性有機化合物 (VOCs) 測定用標準ガスの比較検討*

和田 佳久**・斉藤 勝美**

キーワード Volatile organic compounds (VOCs); Standard gas sample; Canister sampling; GC/MS

Abstract

For quantitative values of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air by canister-based method, standard gas is key factor. Consequently, we compared two domestic standard gases (Takachiho and Sumitomo-seika) with Supelco standard gas by measured concentrations of 43 compounds using GC/MS combined with sample concentrator. As results, some compounds of domestic standard gases showed different concentrations more than $\pm 10\%$ compared with those of Supelco's. In case of Takachiho standard gas, those were three compounds: chloromethane (+12%), acrylonitrile (+16%) and 1,2-dichlorobenzene (+21%). In case of Sumitomo-seika, those were five compounds: trans-1,3-dichloropropene (+11%), 1,4-dichlorobenzene (+12%), 1,2-dichlorobenzene (+17%), 1,2,4-trichlorobenzene (+37%) and hexachloro-1,3-butadiene (+40%). Because there are some compounds that show large dispersion in their concentrations as we mentioned above, it is necessary to take great notice in order to evaluating the analysis results of VOCs.

1. はじめに

近年、大気中から低濃度ではあるが、発ガン性等の有害性が問題とされる物質が種々検出され、それらに長期的に暴露された場合の健康影響が懸念される状況に至っていることから、平成8年5月に大気汚染防止法の改正が行われ、有害大気汚染物質対策に関する各種の規定が法律に盛り込まれた。これにより、地方公共団体には、有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務づけられた。有害大気汚染物質の優先取組22物質のうち、揮発性有機化合物 (VOCs) 9種の測定法には、多成分同時分析が可能な容器採取—

ガスクロマトグラフ質量分析法が「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾に採用され、これによって同測定法は急速に普及した。また、将来の測定対象物質の追加も見据えながら、有害なVOCsの検出状況を包括的に把握するために、米国EPAでのVOCsの分析法TO-14²⁾に定められている化合物も加えた40数種のVOCsについて、同測定法で同時分析を行っている地方公共団体の環境科学研究機関も多い。

有害大気汚染物質の測定では、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾によって厳しい精度管理が求められているが、容器採取—ガスクロマ

*Comparison of volatile organic compounds (VOCs) quantity by canister-based method for standard gases.

**Yoshihisa WADA and Katsumi SAITOH (秋田県環境センター), Environmental Research & Information Center of Akita Prefecture (ERICA)

Table 1 The specification of VOCs standard gases

Trade name	Component	Manufacturer	Cylinder	
			Material	Volumetric capacity
T. E. R. R. A. TO-14 mix/N ₂	44 compounds mix 1 ppmv by mole balance of nitrogen	Takachiho Chemical Industrial Co., Ltd.	Aluminum	3L
HAPs-J44	44 compounds mix 1 ppmv by mole balance of nitrogen	Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd	Aluminum	10L
JHAP-43	43 compounds mix 1 ppmv by mole balance of nitrogen	Supelco, Inc.	Aluminum	0.835L

トグラフ質量分析法で定量値の拠り所となる標準ガスの濃度については、国内ではトレーサビリティ（国家標準または国際標準への校正のつながり）がいまだ確立されていない。したがって、標準ガスの濃度について検討しておくことは、VOCsの測定精度を確保するうえで極めて重要であると考えられる。国内では9種混合や40数種混合のVOCs標準ガスが数社から供給されているが、これらのうち、優先取組物質の9 VOCsの濃度について比較した報告³⁾はあるものの、TO-14にリストアップされている化合物も加えた40数種のVOCsについて比較検討した報告は、筆者らの調べた範囲ではみあたらなかった。当該標準ガス濃度について論じるには、容器採取一ガスクロマトグラフ質量分析法が米国EPAによって確立されたものであることから、米国製の標準ガスとの比較測定を行うことが重要であると考えられる。そこで、40数種のVOCsを含む国内2社の標準ガスと米国製の標準ガスそれぞれを測定して比較検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

比較測定の対象とした標準ガスは、高千穂化学工業製、住友精化製およびSupelco社製で、これらの仕様をTable 1に示した。

VOCsの測定にはTekmar-Dohrmann社製の大気試料濃縮装置AUTOCANおよび島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP5050Aを用いた。試料採取容器（キャニスター）はGLサイエンス製のS-Can（容量6L）を使用した。内標準ガスには、高千穂化学工業製のトルエン-d₈（1ppbv, N₂ベース）を用いた。キャニスターに

添加する水は住友精密工業製のVOC測定用水を、標準ガスの希釈には川崎総合ガスセンター製の純窒素Sガス（99.9999%）を用いた。

標準ガスの希釈調製は、ガスタイトシリンジに一定量の標準ガスをとってキャニスター内で希釈する方法⁴⁾で行い、3社の標準ガスをそれぞれ別のキャニスターに希釈調製した。希釈調製標準ガスの充填に用いたキャニスターは、キャニスターブランクを確認した後に真空化し、水100μLを添加したものである。希釈調製濃度は0.5ppbvで、この濃度は、当センターで行っている容器採取一ガスクロマトグラフ質量分析法による大気中VOCs測定での定量範囲の中間的な濃度に当たる。

希釈調製した0.5ppbv標準ガスを充填したキャニスターと加湿純窒素Sガスを充填したブランクキャニスターとを大気試料濃縮装置に接続し、Table 2に示す条件で試料ガスを濃縮してガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、Table 3に示す条件でSIMモードにより測定した。測定は次のような順序で行った。まず、加湿純窒素Sガスを充填したブランクキャニスターを6回繰り返し測定して、測定システムのブランクが十分低減していることを確認した。次に、高千穂化学工業、住友精化、Supelco社の順に0.5ppbv標準ガスを測定し、これを5回繰り返し測定した。測定対象化合物は、Supelco社製標準ガスの成分に合わせて43化合物（ベンジルクロライドを含まず）とした。43化合物の内訳は、フロン類4種、ハロゲン化アルカン13種、塩素化アルケン9種、芳香族炭化水素10種、塩素化ベンゼン5種、それに1,3-ブタジエンとアクリロニトリルである。

Table 2 Operating conditions for sample concentrator instrument

Sample concentrator: AUTOCAN (Tekmar-Dohrmann)	
Trap cool temperature	: -100°C
Sample transfer flow	: 65mL/min
Sample volume	: 400mL
Internal standard volume	: 100mL
Drypurge flow	: 20mL/min
Drypurge temperature	: -10°C
Dypurge time	: 2min
Cryo cool temperature	: -185°C
Trap desorb temperature	: 220°C
Trap desorb time	: 6min
MCS temperature	: 40°C
Cryo inject temperature	: 200°C
Cryo inject time	: 2min
MCS bake temperature	: 230°C
Trap bake temperature	: 230°C
Trap bake time	: 15min
MFC standby flow	: 10mL/min

Table 3 Operating conditions for GC/MS instrument

GC/MS: GC-17A/GCMS-QP5050A (Shimadzu)	
Column	: AQUATIC (60m×0.25mm I. D., df=1.0μm)
Oven temperature	: 40°C→3.5°C/min→80°C (4 min hold)→6°C/min→120°C→15°C/min→200°C (10min hold)
Carrier gas	: He (120kPa)
Ionization method	: EI (70eV)
Interface temperature	: 230°C
SIM condition	
SIM interval	: 0.2sec
Detector gain	: 1.10kV

Compound	Quantitative monitor ion	Referential monitor ion
CFC-12	85	87
CFC-114	85	135
Chloromethane	50	52
Vinyl chloride	62	64
1,3-Butadiene	54	53
Bromomethane	96	94
Chloroethane	64	66
CFC-11	101	103
CFC-113	101	151
1,1-Dichloroethylene	96	98
3-Chloro-1-propene	76	78
Dichloromethane	84	86
Acrylonitrile	53	52
1,1-Dichloroethane	63	65

<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	96	98
Choloroform	85	83
1,1,1-Trichloroethane	97	99
Carbon tetrachloride	117	119
1,2-Dichloroethane	62	64
Benzene	78	77
Trichloroethylene	130	95
1,2-Dichloropropane	63	62
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75	110
Toluene- <i>d</i> ₈ (Internal standard)	98	100
Toluene	91	92
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	110
1,1,2-Trichloroethane	97	83
Tetrachloroethylene	166	129
1,2-Dibromoethane	107	109
Chlorobenzene	112	114
Ethylbenzene	106	91
<i>m/p</i> -Xylene	106	105
<i>o</i> -Xylene	106	105
Styrene	104	78
1,1,2,2-Tetrachloroethane	83	85
4-Ethyltoluene	120	105
1,3,5-Trimethylbenzene	120	105
1,2,4-Trimethylbenzene	105	120
1,3-Dichlorobenzene	146	148
1,4-Dichlorobenzene	146	148
1,2-Dichlorobenzene	146	148
1,2,4-Trichlorobenzene	180	182
Hexachloro-1,3-butadiene	225	227

3. 結果と考察

希釈調製標準ガス充填用の3個のキャニスターについて、キャニスターブランクの確認を行った結果、一番大きなピークとして検出されたのはベンゼンで、次いでトルエンであった。ただし、これらのブランク測定値(ピーク面積値)は、0.5ppbv標準ガスの測定値と比べて、ベンゼンで1/30程度、トルエンで1/100程度にとどまっていた。また、キャニスターの違いによるブランク測定値のばらつきもさほどなかった。したがって、0.5ppbv標準ガスの測定結果を比較するうえでは、キャニスターブランクによる影響を特に考慮しなくても差し支えないと考えられる。なお、ベンゼンおよびトルエン以外の化合物は、不検出あるいは検出されても0.5ppbv標準ガスの測定値に比べて1/500程度と、極めて少ないものであった。

3社の0.5ppbv標準ガスを5回繰り返し測定し得られた測定値から、平均および変動係数(CV)を求め、Table 4に示した。なお、*m*-キシレン

Table 4 Analytical results of each 0.5 ppbv standard gases by canister-based method

No.	VOCs	Peak area count (N=5)					
		TAKACHIHO		SUMITOMO-SEIKA		SUPELCO	
		Mean	CV ^{*1}	Mean	CV	Mean	CV
1	CFC-12	707,651	1.5%	742,817	1.4%	731,688	1.1%
2	CFC-114	1,032,088	1.5%	975,905	1.6%	948,495	1.4%
3	Chloromethane	323,284	2.4%	281,670	2.2%	287,870	2.0%
4	Vinyl chloride	332,719	1.7%	322,410	1.4%	324,969	1.7%
5	1,3-Butadiene	256,498	1.3%	244,652	1.3%	247,906	1.5%
6	Bromomethane	208,415	1.5%	222,032	1.5%	229,505	0.9%
7	Chloroethane	174,657	1.0%	173,947	1.5%	175,589	1.0%
8	CFC-11	381,043	1.9%	377,614	2.0%	377,426	1.3%
9	CFC-113	431,043	2.0%	436,792	2.1%	437,632	1.6%
10	1,1-Dichloroethylene	241,082	1.7%	229,585	2.0%	235,551	1.2%
11	3-Chloro-1-propene	139,390	4.7%	135,962	4.8%	133,896	2.4%
12	Dichloromethane	293,233	3.2%	283,202	3.3%	289,006	2.4%
13	Acrylonitrile	178,440	2.4%	150,974	2.5%	154,095	2.0%
14	1,1-Dichloroethane	526,376	1.6%	501,463	1.7%	532,789	1.6%
15	cis-1,2-Dichloroethylene	280,716	1.5%	274,724	1.6%	287,462	1.4%
16	Chloroform	408,728	1.7%	405,513	1.8%	406,995	1.4%
17	1,1,1-Trichloroethane	469,196	1.7%	497,750	1.6%	499,100	1.3%
18	Carbon tetrachloride	377,145	1.9%	371,815	2.0%	375,401	1.7%
19	1,2-Dichloroethane	321,858	1.1%	315,748	1.1%	316,315	1.3%
20	Benzene	976,873	3.3%	978,987	3.3%	990,497	2.3%
21	Trichloroethylene	358,785	1.2%	332,931	1.1%	336,012	1.3%
22	1,2-Dichloropropane	314,501	1.4%	318,080	1.5%	321,416	1.5%
23	cis-1,3-Dichloropropene	418,608	1.1%	410,001	1.1%	447,255	1.3%
24	Toluene	925,099	4.2%	930,641	4.6%	942,457	3.3%
25	trans-1,3-Dichloropropene	361,105	1.4%	437,889	1.4%	394,842	1.3%
26	1,1,2-Dibromoethane	421,490	1.6%	394,426	1.7%	400,612	1.5%
27	Tetrachloroethylene	345,908	2.6%	342,020	3.1%	340,981	3.2%
28	1,2-Trichloroethane	476,072	1.5%	483,672	1.5%	495,582	1.3%
29	Chlorobenzene	295,826	1.8%	290,777	1.9%	292,452	1.5%
30	Ethylbenzene	129,106	6.0%	132,705	7.3%	133,835	5.3%
31/32	m/p-Xylene	366,572	6.5%	366,908	7.9%	370,045	5.7%
33	o-Xylene	320,968	6.2%	327,624	7.7%	324,178	5.7%
34	Styrene	579,118	5.2%	586,933	6.5%	583,850	4.6%
35	1,1,2,2-Tetrachloroethane	783,233	1.7%	824,197	1.6%	806,351	1.6%
36	4-Ethyltoluene	240,437	6.0%	253,098	7.2%	237,228	5.1%
37	1,3,5-Trimethylbenzene	415,926	6.4%	423,879	7.8%	392,231	5.5%
38	1,2,4-Trimethylbenzene	807,455	5.3%	825,962	6.7%	759,728	4.8%
39	1,3-Dichlorobenzene	658,042	1.7%	679,749	1.9%	623,675	1.8%
40	1,4-Dichlorobenzene	654,408	1.8%	676,413	1.8%	603,927	1.6%
41	1,2-Dichlorobenzene	709,661	1.8%	686,473	2.0%	588,469	1.6%
42	1,2,4-Trichlorobenzene	309,600	6.0%	426,028	2.5%	310,786	8.7%
43	Heachloro-1,3-butadiene	233,172	6.7%	327,629	9.2%	234,423	10.0%

*1: Coefficient of variation.

と *p*-キシレンとはクロマトグラム上で分離されないで、含量で示した。測定の結果、各化合物の測定値の再現性については、いずれの0.5ppbv標準ガスにおいても CV10%以内に収まっていた。

この標準ガス測定の際には、0.5ppbv相当の内標準ガス(2ppbvに調製したトルエン-*d*₈を試料の1/4倍量濃縮)も同時に測定したが、内標準ガスの測定値の CV も測定全体で4.6%と安定していた。

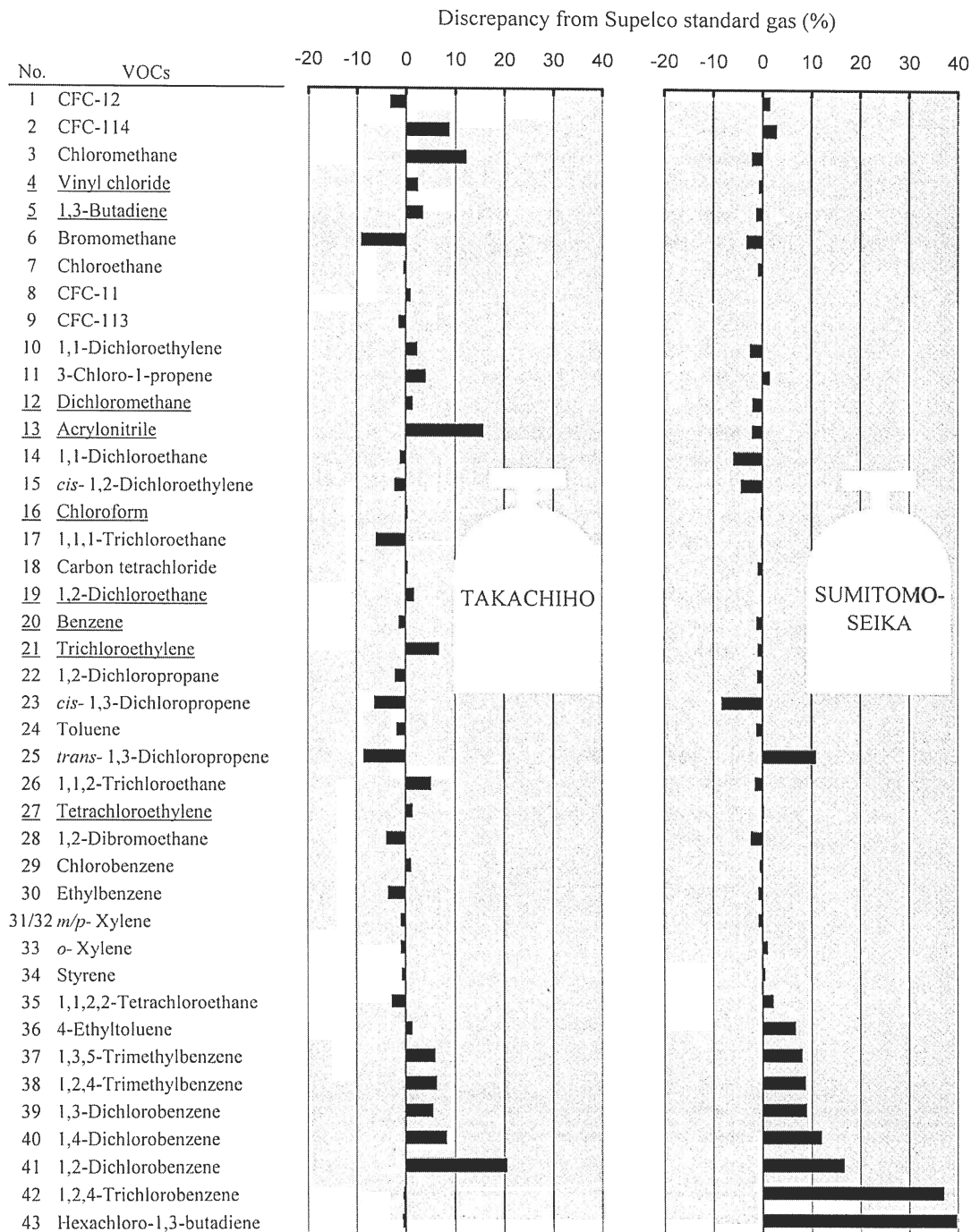


Fig. 1 Comparison of Takachiho and Sumitomo-seika standard gases to Supelco's for peak area count. Indication of underline means substances requiring priority action

また、標準ガス毎に内標準ガスの測定値の平均をとって比べてみたが、差はほとんどなかった。このことから、測定全体において測定システムの感

度は安定しており、3社の0.5ppbv標準ガス測定結果の間にも、感度変動による大きな影響はなかったと考えられる。

Table 4 の3社の0.5ppbv 標準ガスの測定値(平均値)を用いて, Supelco社の0.5ppbv 標準ガスの測定値に対する国内2社の0.5ppbv 標準ガスの測定値の差の割合(Supelco社の0.5ppbv 標準ガスの測定値との差÷Supelco社の0.5ppbv 標準ガスの測定値×100(%))を求めて比較し, **Fig. 1**に示した。比較の結果, 43化合物のうちフロン類や芳香族炭化水素など36化合物については, 国内2社とも Supelco社の0.5ppbv 標準ガスの測定値に対する差は±10%以内であったが, アクリロニトリルと塩素化炭化水素の一部で±10%を超えたものがあった。±10%を超えたのは, 高千穂化学工業の0.5ppbv 標準ガスでは, クロロメタン(+12%), アクリロニトリル(+16%)および1,2-ジクロロベンゼン(+21%)の3化合物で, 住友精化の0.5ppbv 標準ガスでは, トランス-1,3-ジクロロプロペン(+11%), 1,4-ジクロロベンゼン(+12%), 1,2-ジクロロベンゼン(+17%), 1,2,4-トリクロロベンゼン(+37%)およびヘキサクロロ-1,3-ブタジエン(+40%)の5化合物であった。これら Supelco社の0.5ppbv 標準ガス測定値と±10%以上の差があったものは, すべて正側の差であって, 負側に10%以上差があるものはなかった。優先取組物質のなかで Supelco社のもとの差が±10%を超えたのは, 高千穂化学工業の0.5ppbv 標準ガスにおけるアクリロニトリルのみであった。住友精化の0.5ppbv 標準ガスについては, 高沸点側の2化合物(1,2,4-トリクロロベンゼンおよびヘキサクロロ-1,3-ブタジエン)の測定値が, 他社の0.5ppbv 標準ガスの測定値と比べて40%ほど大きく, 際だった違いがみられた。

このように, 0.5ppbv に希釈調製した VOCs 標準ガスを測定した結果から, 標準ガスによっては最大で40%程度の差がある化合物もあるということが明らかとなった。大気中 VOCs の測定結果を評価する際には, こうしたことに十分注意する必要がある。また, 今回の検討には含まれていないが, 標準ガスの同一製品間での調製濃度の精度がどの程度であるかということも明らかにされるべきであると考え。当センターでは, 大気中 VOCs の測定精度を確保するための一環として, 標準ガスを更新する際には, 常に新旧標準ガスの比較分析をして標準ガス濃度の確認を行っている。この

ようにしておくことにより, 標準ガスのトレーサビリティが確立した時点で, 過去のデータについてもある程度トレーサブルになると考えられる。しかしながら, 大気中 VOCs のデータは即時活用していかなければならないわけであり, 測定精度をより一層確保するため, 標準ガスのトレーサビリティの早期確立が望まれる。

4. ま と め

国内2社製 VOCs 標準ガスと米国 Supelco社製の VOCs 標準ガスを, キャニスター内に0.5ppbv に希釈調製してガスクロマトグラフ質量分析計で測定し, VOCs43化合物の比較評価を行った。その結果は次のとおりであった。

1) VOCs43化合物のうち, フロン類や芳香族炭化水素など36化合物については, 国内2社製の標準ガスとも Supelco社製標準ガスの測定値に対する差が±10%以内であったが, アクリロニトリルおよび塩素化炭化水素の一部で差が±10%を超えたものがあった。

2) 高千穂化学工業製の標準ガスで, Supelco社製標準ガスの測定値との差が±10%を超えたのは, クロロメタン(+12%), アクリロニトリル(+16%)および1,2-ジクロロベンゼン(+21%)の3化合物であった。

3) 住友精化製の標準ガスで, Supelco社製標準ガスの測定値との差が±10%を超えたのは, トランス-1,3-ジクロロプロペン(+11%), 1,4-ジクロロベンゼン(+12%), 1,2-ジクロロベンゼン(+17%), 1,2,4-トリクロロベンゼン(+37%)およびヘキサクロロ-1,3-ブタジエン(+40%)の5化合物であり, 特に高沸点側の2化合物で他の標準ガスの測定値と比べて大きな違いがみられた。

—引用文献—

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課編: 有害大気汚染物質測定マニュアル, 環境庁大気保全局大気規制課, 1997.
- 2) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using SUMMA passivated canister sampling and gas chromatographic analysis (TO-14), 1988.
- 3) 星純也, 泉川碩雄: 容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法における揮発性有機化合物の測定精度の検証, 東京都環境科学研究所年報1998, 28-34, 1998.
- 4) Tekmar-Dohrmann Inc.: AUTOCAN user manual, Tekmar-Dohrmann Inc., 1997.