

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

星 純 也 泉 川 碩 雄

要 旨

有害大気汚染物質モニタリング手法の一つである容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法（容器採取—GC/MS法）について、有害大気汚染物質測定マニュアルでは触れられていない測定精度の検証を行った。測定精度の検証として、(1)検量線の作成方法、(2)相対感度係数の変動による検量線の評価、(3)標準原ガスの精度、(4)マスフローコントローラーの汚染、について検討を行った。その結果、検量線については圧希釈とシリンジ希釈で作成した検量線による測定値に違いが見られたが、切片をゼロとしブランクを引くことにより測定値を補正することができた。また、相対感度係数の変動によって検量線の評価することにより、相関係数では表せないような微妙な直線性の精度を表すことができた。それによって、芳香族炭化水素類の検量線の精度を上げる必要があることがわかった。標準原ガスはガスの種類によってそれほど違いはなく、メーカー間の差も許容範囲であった。さらに、高濃度試料の採取に使用したマスフローコントローラーへの測定対象物質の残存はそれほど多くないことがわかった。

キーワード：容器採取—ガスクロマトグラフ質量分析法、検量線、相対感度係数、
マスフローコントローラー、標準ガス

Verification of Measurement Accuracy of Canister Sampling and Gas Chromatography / Mass Spectrometer Analysis

Junya Hoshi and Sekio Izumikawa

Summary

We verified measurement accuracy of canister collection - Gas chromatograph mass spectrometer (Canister sampling and GC/MS) analysis, for substances for which measurement methods have not been described in the manual for measurement of hazardous air pollutants. Verification of measurement accuracy was as follows : (1) development of a calibration curve, (2) estimation of variety of relative response factor, (3) accuracy of standard gas, (4) contamination of mass flow controller. From these results, calibration curve of pressure dilution was not corresponding with that of syringe dilution. But it could be revised by shifting the curve through zero point and subtracting the blank. Estimation of variety of relative response factor showed the linearity more subtly. Therefore, it was proved that calibration curve of aromatic hydrocarbons needs to be improved for its accuracy.

Results were not much different for the type of gas used as standard and difference from standard gas manufacture was small too. Measurement compounds were not much remaining in mass flow controller that was used for sampling of high concentration samples.

Keywords: canister sampling and GC/MS analysis, calibration curve, mass flow controller, standard gas, relative response factor

1 はじめに

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正を受けて、平成9年度から全国の自治体において有害大気汚染物質のモニタリングが開始された。自治体が測定すべき優先取組物質のうち有機化合物9種については容器採取-GC/MS法が採用された。この容器採取-GC/MS法は米国のEPAが開発した大気中のVOC類の測定法であるTO-14¹⁾をベースに作られており、日本ではこれまであまり用いられなかった手法である。容器採取-GC/MS法による測定については環境庁が発行した「有害大気汚染物質測定マニュアル」²⁾(以下「マニュアル」という。)や分析担当者向けの実務書である「有害大気汚染物質測定の実際」³⁾等に解説と基本的な精度管理の方法が記載されている。また、当研究所では環境庁がマニュアルを作成する際に行った有害大気汚染物質測定法の測定精度検証試験にも参加しており⁴⁾、再現性、キャニスターにおける試料の回収率、標準原ガスの希釈方法等、基本的な測定精度の確認は終了している。しかし、実際にモニタリング事業を実施する中で、以下のような測定上の問題点や疑問点が浮かび上がってきた。まず第一に標準原ガスの希釈方法の違いによる検量線の相違についてである。標準原ガスの希釈方法はマニュアルには数種提示されているが、異なる希釈方法で作成された検量線の比較については述べられていない。第二に検量線の評価方法についてである。従来、検量線の評価は直線回帰の相関係数を用いてきた。しかし、有害大気汚染物質の測定のように濃度範囲の広い検量線を用いる場合には、相関係数が良好であっても、その検量線が正確な測定値を算出しない場合がある。第三に市販の標準原ガスの精度についてである。標準原ガスは数社から供給されているが国内のトレーサビリティが確立していない。そのため、各社のガスが同一の測定値を示すことを検証する必要がある。第四にマスフローコントローラーの汚染についてである。有害大気汚染物質の測定では6ℓのキャニスターに24時間かけて試料を採取しなければならない。そのため、キャニスターの試料採取口にマスフローコントローラー(MFC)と呼ばれる流量制御装置をつける必要がある。しかし、マニュアルではMFCの洗浄方法

や汚染の評価について触れられていない。MFCについてもキャニスターと同様に試料の採取の際に汚染されている可能性がある。

本研究では以上のような測定上の疑問点の検証のため、(1)圧希釈法とシリンジ法による検量線の比較、(2)相対感度係数(Relative Response Factor: RRF)による検量線の評価、(3)異なるメーカーの標準原ガス(4社5種)の測定値の比較、(4)一度使用したマスフローコントローラーの測定対象物質の残存量の評価を行った。

2 分析条件

今回、測定精度の検討に用いた機器と分析条件は以下の通りであった。

○キャニスター: Silico Can (フューズドシリカライニング処理) 6ℓ

○試料濃縮装置: Entech-7000

濃縮条件 Trap1 -180℃濃縮 20℃脱着

Trap2 -10℃捕集 180℃脱着

Trap3 -180℃捕集 100℃脱着

○GC/MS: HP社製6890GC/5972MSD

カラム: HP-1 (メチルシリコン)

長さ60m、内径0.32mm、膜厚1.0μm

昇温条件: 40℃(4min)→5℃/min→140℃→15℃/min

→220(5min)

○標準原ガス

スベルコ社製 HAPs(有害大気汚染物質) 9種 1ppm

スベルコ社製 HAPs 39種 100ppb

スペクトラ社製 HAPs 41種 1ppm

高千穂化学製 HAPs 41種 1ppm

大陽東洋酸素製 HAPs 39種 1ppm

スペクトラ社製 PAMs(光化学オゾン関連物質)

55種 1ppm

○内部標準ガス: 大陽東洋酸素製 Toluene-d8 1ppm

○マスフローコントローラー: Veriflo社製 可変型

3 検証方法

(1) 異なる希釈方法による検量線の作成

マニュアルで提示された標準原ガスの希釈方法のうち、専用の希釈装置を必要としない圧希釈と容量比混合（シリンジ希釈）について検討した。圧希釈ではキャニスター内の圧力を計測しながら標準原ガスおよび希釈用ゼロガス（N₂ガス）をキャニスターに導入した。作成した標準ガスの濃度は標準原ガスとゼロガスの圧力比から希釈倍率を計算して求めた。作成した濃度は0.5ppb、0.95ppb、2.65ppb、4.75ppb、22.37ppbである。シリンジ希釈では、まず、標準原ガスの一定量を気体用ガスタイトシリンジで真空にしたキャニスターに注入した。その後ゼロガスで一定圧まで希釈することにより作成した。作成した濃度は0.05ppb、0.5ppb、1.0ppb、5.0ppb、10.0ppbである。2種の希釈方法で作成した標準ガスを各々400mlずつ濃縮して検量線を作成した。

(2) 相対感度係数の算出

相対感度係数（Relative Response Factor：RRF）については環境庁のマニュアルでは触れられていないが、EPAの最新の大気汚染物質の測定法であるTO-15⁵⁾に新たに掲載されている。RRFは以下のように算出した。

A_x：標準試料のターゲットイオンの面積値

A_{is}：標準試料測定時の内部標準物質ターゲットイオンの面積値

C_x：標準試料の濃度

C_{is}：内部標準物質の濃度

$$RRF = (A_x \times C_{is}) / (A_{is} \times C_x)$$

(3) 市販の標準原ガスの測定

測定値の比較は、まず、同一メーカーの有害大気汚染物質（HAPs）と光化学オゾン関連物質（PAMs）の標準原ガスに含まれる物質のうち共通の化合物について行った。測定値の評価はHAPsとPAMsで各々検量線を作成し、同一の試料についてそれぞれの検量線で定量して測定値を比較することで行った。次に異なるメーカーのHAPsの標準原ガス（4社5種類）についての測定値の比較を行った。比較実験は5種類の標準原ガスの一定量をガスタイトシリンジで分取し、GC/MSに導入して行った。標準原ガスを分析した際の目的物質と内部標準物質のレスポンス比を比較することによって測定値の評価を行った。100ppbの標準原ガスについては得られたレスポンスを10倍して比較した。

(4) マスフローコントローラーの汚染の検証実験

まず、洗浄したキャニスターに加湿窒素ガス（ゼロガス）を3気圧まで充填した。このキャニスターからステンレスパイプとMFCを通して真空のキャニスターに24時間かけてゼロガスを導入した（図1）。その後、

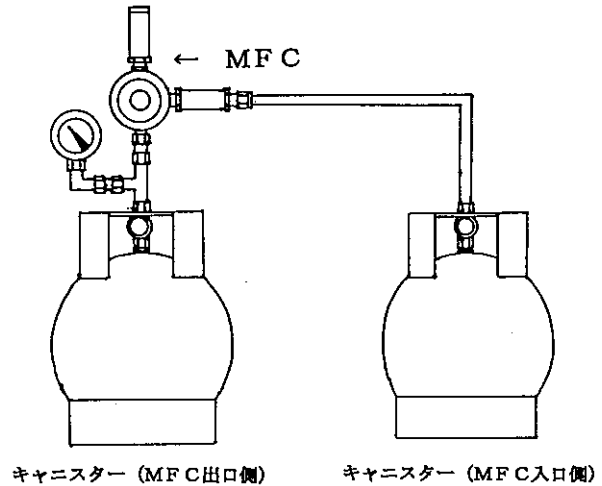


図1 マスフローコントローラーの汚染の検証実験

MFCの前後のキャニスターについてゼロガスの測定を行い、MFCによって測定対象物質が付加されているか否かを確認した。MFCはもともと汚染されている可能性があるものを使用する必要もあるため、トンネル排気ガスの捕集に用いた2つのMFCを使用した。

4 結果と考察

(1) 希釈方法の違いによる検量線の相違

表1に2種類の希釈方法で作成した検量線の傾き、切片、相関係数を示した。圧希釈、シリンジ希釈ともに検量線の相関は良く、直線性は概ね良好と考えられる。また、傾きについても多くの化合物については2つの方法で同様な値を示した。しかし、切片については圧希釈とシリンジ希釈では異なる値となった。

表2（左側）に2種類の検量線を用いて同一サンプルを定量した際の測定値を示した。表に示したように2つの値が大きく異なるものが数多く見られた。これは、2つの検量線の切片の相違が大きく影響しているためと考えられる。そこで、検量線はすべてゼロ点を通るものを作成し、再度定量した（表2右側）。切片の影響を補正することにより2種の検量線ともほぼ同一の定量値を示す結果となった。検量線の切片の値が標準ガスに含まれ

表1 希釈方法の違いによる検量線の相違

	傾き(a)		切片(b)		相関(r)	
	圧希釈 ×10 ⁻⁴	シリンジ希釈 ×10 ⁻⁴	圧希釈 ×10 ⁻²	シリンジ希釈 ×10 ⁻²	圧希釈	シリンジ希釈
Freon-12	2.9	2.9	6.3	7.4	0.999	0.999
Chloromethane	2.1	2.0	-0.52	1.3	0.999	0.998
Freon-114	2.0	1.9	1.7	7.2	1.000	0.999
Vinyl chloride	1.3	1.3	-0.50	1.2	0.999	0.998
1,3-Butadiene	0.94	0.95	0.30	0.41	0.997	0.998
Bromomethane	1.3	1.1	-2.0	2.1	0.999	0.999
Chloroethane	0.40	0.38	-0.16	0.90	0.999	0.997
Freon-11	3.7	3.5	10	13	0.998	0.999
Acrylonitrile	1.5	1.5	-0.44	0.41	1.000	0.999
1,1-Dichloroethene	1.5	1.9	0.90	1.3	0.999	1.000
Dichloromethane	1.7	1.6	1.8	2.3	0.999	1.000
Freon-113	1.4	1.3	5.1	4.0	0.998	0.999
1,1-Dichloroethane	2.3	2.2	1.6	2.6	0.999	1.000
cis-1,2-Dichloroethylene	1.4	1.5	0.73	-0.41	1.000	1.000
Chloroform	2.1	2.2	3.8	5.8	0.999	0.999
1,2-Dichloroethane	1.0	1.1	1.8	1.3	0.998	0.999
1,1,1-Trichloroethane	1.7	1.6	6.1	5.1	0.997	0.999
Benzene	4.1	4.3	-0.64	1.3	1.000	1.000
Carbon tetrachloride	1.5	1.5	2.7	0.74	0.999	0.999
1,2-Dichloropropane	1.1	1.2	2.2	1.1	1.000	0.999
Trichloroethylene	1.1	1.2	1.1	0.18	0.999	1.000
cis-1,3-Dichloropropene	1.0	1.2	-1.1	-3.3	0.999	0.999
trans-1,3-Dichloropropene	0.58	0.72	-0.69	-2.6	0.999	0.999
1,1,2-Trichloroethane	0.94	1.1	1.2	0.52	0.999	1.000
Toluene	4.1	4.8	-5.3	-3.8	1.000	0.999
1,2-Dibromoethane	0.78	0.92	-0.60	-0.90	0.999	1.000
Tetrachloroethylene	1.0	1.3	-0.078	-1.7	1.000	1.000
Chlorobenzene	1.9	2.6	-6.0	-6.2	0.998	0.999
Ethylbenzene	4.8	5.6	-36	-19	0.999	0.999
m,p-Xylene	7.1	8.7	-31	-25	1.000	0.999
Styrene	2.5	2.9	-25	-12	0.999	0.998
1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.0	2.2	1.2	-2.6	1.000	0.999
o-Xylene	3.9	4.9	-11	-14	0.999	0.999
1,3,5-Trimethylbenzene	2.9	3.4	-33	-16	0.999	0.998
1,2,4-Trimethylbenzene	2.6	3.0	-32	-14	0.998	0.998
m-Dichlorobenzene	1.4	2.1	-7.2	-8.6	1.000	0.999
p-Dichlorobenzene	0.97	1.3	-7.6	-5.0	0.999	0.999
o-Dichlorobenzene	1.3	1.7	-7.6	-5.9	1.000	0.999
1,2,4-Trichlorobenzene	0.26	0.32	-0.80	-0.99	0.999	0.999
Hexachloro-1,3-butadiene	0.49	0.50	1.8	1.4	0.999	0.999

るブランクと見て、検量線はすべてゼロ点を通るものを作成し、試料測定値からゼロガスのブランク値を差し引くことによって正確な値が得られると考えられる。

(2) 相対感度係数による検証

表3に圧希釈及びシリンジ希釈で作成した検量線の各濃度の相対感度係数(RRF)の変動を示した。表1に示したように相関係数は2種の方法とも、どの化合物に

ついてもおおむね良好な値を示している。しかし、RRFの変動を算出すると化合物によってその値にバラツキがあることが示された。RRFを用いると検量線の直線性のわずかな誤差が大きな変動となって現れ、相関係数よりも検量線の精度をより明確に表すと考えられる。TO-15ではこのRRFの変動の目標値を30%以内としている。今回の結果を考えると、今後芳香族炭化水素類に

表2 検量線の違いによる試料測定値の相違
(**■**は30%以上の相違がある物質)

	切片補正無し		切片補正有り	
	圧希釈	シリンジ希釈	圧希釈	シリンジ希釈
Freon-12	3.1	3.1	3.8	3.9
Chloromethane	1.8	1.6	1.7	1.8
Freon-114			0.11	0.12
Vinyl chloride				
1,3-Butadiene	1.3	1.3	1.4	1.4
Bromomethane	0.56		0.07	0.08
Chloroethane	0.40		0.28	0.29
Freon-11	0.86	0.64	1.7	1.8
Acrylonitrile	0.33	0.17	0.24	0.26
1,1-Dichloroethene				
Dichloromethane	4.4	4.4	4.7	4.8
Freon-113	0.31	0.58	1.4	1.5
1,1-Dichloroethane				
cis-1,2-Dichloroethylene				
Chloroform			0.48	0.47
1,2-Dichloroethane		0.13	0.51	0.49
1,1,1-Trichloroethane			0.89	0.91
Benzene	6.90	6.46	6.9	6.6
Carbon tetrachloride	0.21	0.61	0.74	0.75
1,2-Dichloropropane		0.18	0.48	0.46
Trichloroethylene	3.2	3.1	3.5	3.1
cis-1,3-Dichloropropene	0.39	0.89		
trans-1,3-Dichloropropene	0.45	1.2		
1,1,2-Trichloroethane				
Toluene	49	42	49	42
1,2-Dibromoethane				
Tetrachloroethylene	3.1	2.9	3.1	2.5
Chlorobenzene	1.0	0.76		
Ethylbenzene	6.4	4.6	4.2	3.6
m,p-Xylene	5.8	4.5	4.5	3.7
Styrene	3.9	1.9	0.78	0.67
1,1,2,2-Tetrachloroethane		0.43		
o-Xylene	4.5	3.8	3.7	2.9
1,3,5-Trimethylbenzene	4.1	2.0	0.70	0.60
1,2,4-Trimethylbenzene	6.4	3.6	2.6	2.2
m-Dichlorobenzene				
p-Dichlorobenzene	5.7	3.8	3.3	2.6
o-Dichlorobenzene	1.8	1.1		
1,2,4-Trichlorobenzene				
Hexachloro-1,3-butadiene				

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ついて検量線の精度の向上を図る必要があることが明らかになった。

(3) 市販の標準原ガスについての検討

同一メーカーのHAPs41種とPAMs55種の2種類の標準ガスには1,3-ブタジエン及び芳香族炭化水素類など9種類の成分が共通に含まれている。そこでこの2種の標準原ガスを用いて作成した検量線で計算させた同一サンプルの測定結果を図2に示した。検量線を作成する際の人為的な誤差を考慮するとほぼ同一の測定値が得られていると考えられる。

図3にメーカーの異なる5種類の標準原ガス(AとBは同一メーカーの異なる濃度のもの)をGC/MSで分析した際の目的物質と内部標準物質のレスポンス比を示した。テトラクロロエチレンについては10%を超える変

表3 相対感度係数(RRF)の変動
(**■**は30%以上の変動がある物質)

	シリンジ希釈		圧希釈
	圧希釈	シリンジ希釈	
Freon-12		14.6	9.2
Chloromethane		22.9	5.3
Freon-114		20.8	4.0
Vinyl chloride		21.5	4.2
1,3-Butadiene		17.2	7.6
Bromomethane		25.3	15.0
Chloroethane		29.1	7.7
Freon-11		22.6	8.7
Acrylonitrile		50.1	2.2
1,1-Dichloroethene		11.1	3.9
Dichloromethane		14.1	5.8
Freon-113		13.7	9.3
1,1-Dichloroethane		12.8	4.7
cis-1,2-Dichloroethylene		13.8	4.0
Chloroform		18.6	8.8
1,2-Dichloroethane		15.7	11.7
1,1,1-Trichloroethane		17.5	14.1
Benzene		13.1	4.0
Carbon tetrachloride		24.4	5.5
1,2-Dichloropropane		20.1	7.7
Trichloroethylene		16.5	5.6
cis-1,3-Dichloropropene		42.4	5.6
trans-1,3-Dichloropropene		56.0	5.9
1,1,2-Trichloroethane		17.3	7.5
Toluene		22.3	17.9
1,2-Dibromoethane		22.0	9.3
Tetrachloroethylene		18.4	9.9
Chlorobenzene		25.9	23.0
Ethylbenzene		31.9	43.3
m,p-Xylene		30.8	45.8
Styrene		45.7	58.7
1,1,2,2-Tetrachloroethane		25.4	5.9
o-Xylene		31.3	44.5
1,3,5-Trimethylbenzene		43.8	57.9
1,2,4-Trimethylbenzene		46.1	66.6
m-Dichlorobenzene		39.5	27.2
p-Dichlorobenzene		38.7	33.4
o-Dichlorobenzene		33.7	26.9
1,2,4-Trichlorobenzene		35.5	10.5
Hexachloro-1,3-butadiene		29.2	7.9

動となったがその他の物質はおおむね許容範囲の変動であった(表4)。今回の実験は一度に分析できる検体数が限られているためすべての分析を一日で行うことはできず、一連の実験の途中でチューニングを行っている。そのため、レスポンスを直接比較する場合には多少バラツキがでる可能性がある。有害大気汚染物質測定マニュアルではGC/MSのレスポンスの変動を20%以内としており、今回の標準原ガスの変動はそれに比べるとかなり小さい値となっていることから、メーカー間の差は特に問題とはならないと考えられる。

(4) マスフローコントローラーの汚染について

表4 標準原ガスの変動

	C.V.(%)
Vinyl chloride	4.5
1,3-Butadiene	2.1
Acrylonitrile	2.9
Dichloromethane	8.2
Chloroform	6.5
1,2-Dichloroethane	6.8
Benzene	7.9
Trichloroethylene	7.2
Tetrachloroethylene	13.4

(n=3 or 5)

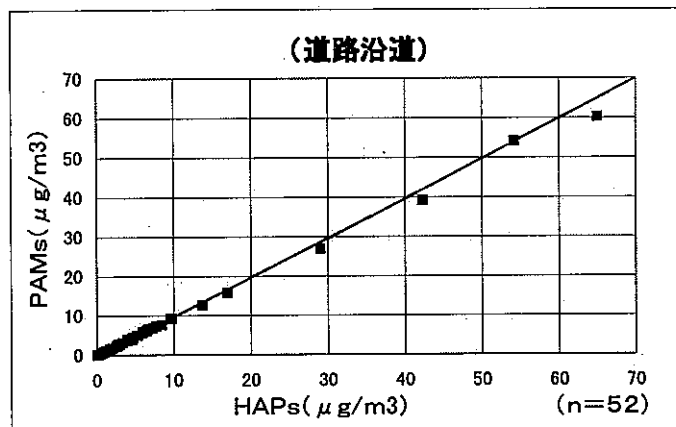
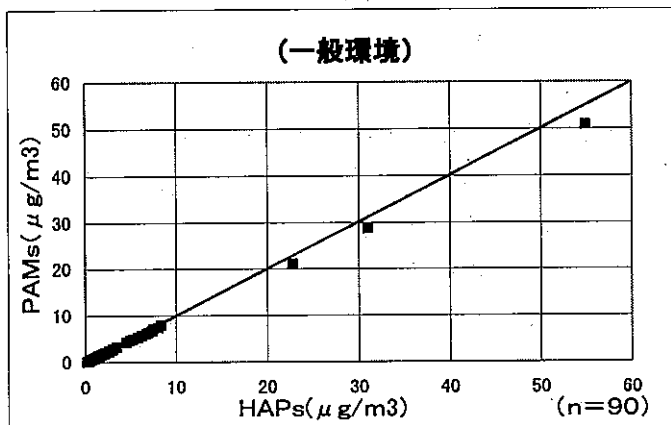


図2 同一メーカーのHAPsとPAMsの測定値の比較

マスフローコントローラー (MFC) の汚染の測定結果を表5に示した。MFCに関する操作ブランクについては齊藤ら⁶⁾による報告があるが、調査に用いたMFCがどのくらいの濃度の試料を採取したものなのかについての記載がない。また、東京のような大気汚染が激しい地域で使用したMFCがその後のサンプリングにどの程度影響するかを独自に評価する必要がある。測定はHAPsの標準ガスに含まれる41の化合物について行ったが、表には環境庁が定めた優先取組物質9種の他には検出されなかった化合物のみを掲載した。フロン類の他は出口側キャニスターから検出された化合物は1,3-ブタジエン(1検体)及び一部の芳香族炭化水素のみであり、その濃度も

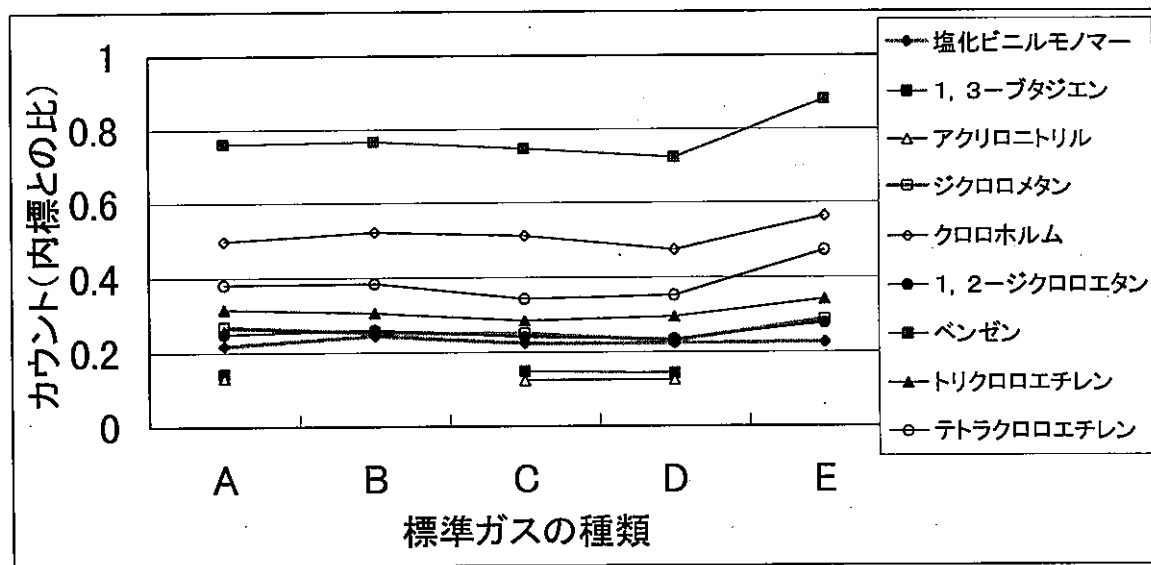


図3 異なるメーカーの標準原ガスの測定値の比較

表5 マスフローコントローラーの汚染

	MFC No.1		MFC No.2	
	入口	出口	入口	出口
Vinyl chloride	N.D	N.D	N.D	N.D
1,3-Butadiene	N.D	N.D	N.D	0.08
Acrylonitrile	N.D	Tr	0.09	N.D
Dichloromethane	N.D	N.D	N.D	N.D
Chloroform	N.D	N.D	N.D	N.D
1,2-Dichloroethane	N.D	N.D	N.D	N.D
Benzene	0.02	0.03	0.02	0.02
Trichloroethylene	N.D	N.D	N.D	N.D
Tetrachloroethylene	N.D	N.D	N.D	N.D
Freon-12	N.D	0.27	N.D	0.65
1,1-Dichloroethylene	N.D	0.05	N.D	N.D
Freon-113	N.D	N.D	N.D	0.19
Toluene	0.05	0.10	0.05	0.11
Ethylbenzene	N.D	Tr	N.D	Tr
m,p-Xylene	N.D	Tr	N.D	Tr
1,2,4-Trimethylbenzene	N.D	N.D	N.D	0.08

単位(μg/m³)

微量であった。本実験の前にこれらのMFCを用いて採取したトンネル排気ガスはベンゼンが10~30μg/m³、トルエンが30~80μg/m³という高濃度であった。このことを考えるとMFCへの測定対象物質の残存はそれほど多くないと考えられる。また、フロン類についてはトンネル排気ガスの濃度も低く、揮発性も高いため、MFC内に多く残存しているとは考えにくく、汚染の原因については特定できていない。

5 まとめ

容器採取-GC/MS法による有害大気汚染物質の測定について有害大気汚染物質測定マニュアルに記載されていないことを中心に測定法の検証を行った。その結果

- (1) 圧希釈によって作成した検量線とシリンジ希釈によって作成した検量線については相関係数、傾きともそれほど大きな差異はなかったが、切片については異なる値が得られた。しかし、切片を補正して定量することにより測定値に整合性が見られるようになった。
- (2) 相対感度係数の変動によって検量線の評価をすることにより、相関係数に現れないような微妙な検量線の精度の違いが明らかになった。それにより、芳香族炭化水素類についてはより精度の高い検量線作成の必要性が明らかになった。
- (3) 標準原ガスの種類による差は同一メーカーではほとんど見られなかった。また、メーカー間の測定値の差も許容出来る範囲であった。
- (4) 高濃度サンプルの採取で用いたマスフローコントロ

ラーの汚染はフロン類以外は微量であった。

引用文献

- 1) U.S.EPA : Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using SUMMA Polished Canister Sampling and Gas Chromatographic(GC) Analysis. (TO-14), (1988)
- 2) 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(1997)
- 3) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際、(財)日本環境衛生センター、(1997)
- 4) 東京都環境保全局編：有害大気汚染物質沿道モニタリング及び測定手法等調査、平成8年度環境庁委託業務調査結果報告書(1997)
- 5) U.S.EPA : Determination of Volatile Organic Compound (VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS). (TO-15), (1997)
- 6) 齊藤 勝美ら：容器採取法でのマスフローコントローラと加圧サンプラーの有害VOCsに関する操作ブランク値、全公研会誌、23(1)、p2~9 (1998)。