

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR - 39 - 2001

大気有害化学物質監視用自動連続多成分同時
計測センサー技術の開発に関する研究
(革新的環境監視計測技術先導研究)

Development of technology and methodology for automatic sampling and analysis
of air toxic compounds

平成9～11年度

FY 1997～1999

NIES



NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

独立行政法人 国立環境研究所

大気有害化学物質監視用自動連続多成分同時
計測センサー技術の開発に関する研究
(革新的環境監視計測技術先導研究)

Development of technology and methodology for automatic sampling and analysis
of air toxic compounds

平成9～11年度

FY 1997～1999

革新的環境監視計測技術先導研究「大気有害化学物質監視用自動連続多成分同時計測センサー技術の
開発に関する研究」

(期間 平成9～11年度)

特別研究責任者：中杉修身

報告書編集担当：中杉修身・田辺 潔・相馬悠子・森田昌敏

序

本報告書は、平成9年度から11年度にかけて実施した革新的環境監視計測技術先導研究「大気有害化学物質監視用自動連続多成分同時計測センサー技術の開発に関する研究」の成果をとりまとめたものである。

われわれは今や化学物質なしで生きていくことは難しくなっている。しかし、化学物質の使用は一方で環境汚染を通じて人の健康や生態系に様々な悪影響をもたらすおそれがあり、その適正な管理は緊急の課題となっている。水環境の汚染については、水俣病、イタイイタイ病など、深刻な健康被害が顕在化したことから、早くから対応がなされてきたが、大気中の化学物質に対する対応は遅れてきた。しかし、有害性の知られた種々の化学物質が化学物質環境安全性総点検調査を始めとする各種調査で大気中からかなりの濃度で検出されたことなどから、平成8年に大気汚染防止法が改正され、化学物質の大気汚染リスクに対する体系的な取り組みが開始された。

化学物質のリスク管理の基本となるのが環境汚染状況の的確な把握である。大気中の化学物質に対する新たな取り組みの中でも、モニタリングが重要な役割を果たすことになり、234の化学物質が大気汚染を通じて人の健康に悪影響をもたらすおそれのある有害大気汚染物質として選定され、そのうち優先的な取り組みが必要と考えられる22物質について体系的なモニタリングが開始されている。化学物質が人の健康にもたらすリスクは慢性影響がとくに懸念され、一生涯の暴露が問題となるため、リスク評価を行うには年平均濃度を知る必要がある。しかし、大気中の化学物質濃度は変動が激しいため、間欠的なモニタリングでは年平均濃度を把握することが難しく、できるだけ連続したモニタリングが求められる。しかし、数多い化学物質について連続モニタリングを行うのは労力やコストの負担が大きくなりすぎる。この問題を解決する手段として連続自動モニタリング装置が有効であるが、まだ実用に耐えるものは開発されていない。

そこで、多様な有害大気汚染物質を対象に大気中での存在状況を自動的に連続してモニタリングできる装置の開発を目指してプロジェクト研究を実施した。研究期間内に多様な性状を有する化学物質のすべてを対象として自動モニタリング装置を開発することは難しいため、とくに大気中に高濃度で存在するおそれのある揮発性有機物に焦点を絞って自動モニタリング装置を開発した。このモニタリング装置は試料の採取や測定を自動で行うだけでなく、測定結果の評価や装置の信頼性のチェック等も自動で行うように設計されている。また、その有効性を確かめるため、従来用いられてきた手分析法との比較を行った。さらに、できるだけ多くの化学物質を対象とするため、より広範な化学物質への適用可能性を検討した。一方、反応性が高いため、開発した自動モニタリング装置では測定が困難なアルデヒド類については、専用の自動モニタリング装置を開発した。開発した自動モニタリング装置は国設調査地点で連続モニタリングに試用されており、これを通じて長期安定性や有効性が確かめられれば、有害大気汚染物質の汚染状況を精度よく把握できるようになり、大気中の化学物質の効率的かつ的確なリスク管理に資するものと期待している。

おわりに、本プロジェクト研究の遂行にあたり、研究所外の多くの方々にご協力とご指導を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

平成13年6月

独立行政法人 国立環境研究所
理事長 合志陽一

目 次

1	研究の目的と経緯	1
1.1	研究の背景と目的	1
1.2	研究の概要と構成	3
2	研究の成果	6
2.1	キャニスター採取/GC/MS法による自動連続多成分モニタリングシステムの開発	6
2.1.1	システムの設計と開発	6
2.1.2	揮発性有害大気汚染物質の連続自動モニタリング装置による長期連続測定 および手分析法との比較検討	19
2.2	容器採取GC/MS法の適用対象物質の拡張	25
2.2.1	はじめに	25
2.2.2	実験方法	25
2.2.3	結果および考察	29
2.2.4	まとめ	33
2.3	大気中アルデヒド類の自動モニタリング装置の開発	34
2.3.1	はじめに	34
2.3.2	実験方法	34
2.3.3	結果および考察	36
2.3.4	まとめと今後の課題	38
[資料]		
	研究の組織と研究課題の構成	43
1	研究の組織	43
2	研究課題と担当者	43
	研究成果発表一覧	44
1	誌上発表	44
2	口頭発表	46

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の背景と目的

人間の活動は、化学物質の利用で成り立っているといても過言ではなく、環境中にも多種・多量の化学物質が放出されている。また、人為的に生産される以外にも、不完全燃焼などで非意図的に生成し、環境中に放出される化学物質も多い。これらの氾濫する化学物質の中には、発がん性などの毒性を有するものも多く、世界的にも有害化学物質問題に対する関心が高まってきている。1996年公布の改正大気汚染防止法による、大気汚染を通じ人の健康に悪影響を及ぼすおそれのある化学物質、いわゆる有害大気汚染物質への体系的取り組みの開始、1999年公布のダイオキシン類対策特別処置法、1999年公布のいわゆるPRTR法などは、最近の有害化学物質問題への対応の代表的なものである。

有害化学物質問題では、リスクという概念がしばしば用いられる。その厳密な定義は難しいが、一般に長期慢性影響が問題とされるため、ある暴露レベルが生涯続いた場合の疾病発生の可能性といった概念で問題を議論する。特に遺伝子障害性のある発がん物質では、数値モデルで予測される発がん確率と生涯予測暴露濃度から、過剰発がん率が数値で求められることが多い。このような評価手法を一般にリスクアセスメントと呼ぶ。実際の問題では、多種・多量の化学物質を扱うため、何段階かの精度でリスクアセスメントを行って検討対象物質を絞り込むことが多い。

図1に有害大気汚染物質に関する段階的リスク評価と対象物質絞り込みの流れ、図2に有害大気汚染物質対策の概要とモニタリングの関係を示す。有害大気汚染物質問題への取り組みでは、これまで大気中から見いだされている数千に上る化学物質から、既存の毒性や大気濃度等に関する知見に基づいて、まず234の有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質（候補物質）が環境庁の検討会で選び出されている。そのうち、リスクレベルからプライオリティーが高いと判断された22が優先取組物質、そのうち直ちに何らかの対策が必要と判断された4つが指定物質とされ、精密モニタリングの実施や優先取組物質に対する事業者による自主管理、指定物質に対する排出規制を中心として各種対策がとられている。このように段階的なリスクアセスメントによって対象物質

を絞り込んで対策が進められる一方で、判断に必要とされる毒性、暴露等の情報が著しく不足していることが明らかとなり、特に候補物質に関する知見の充実等が急がれている。

以上のような状況を踏まえつつ、図3に示す地方自治体と国による有害大気汚染物質のモニタリングが行われ

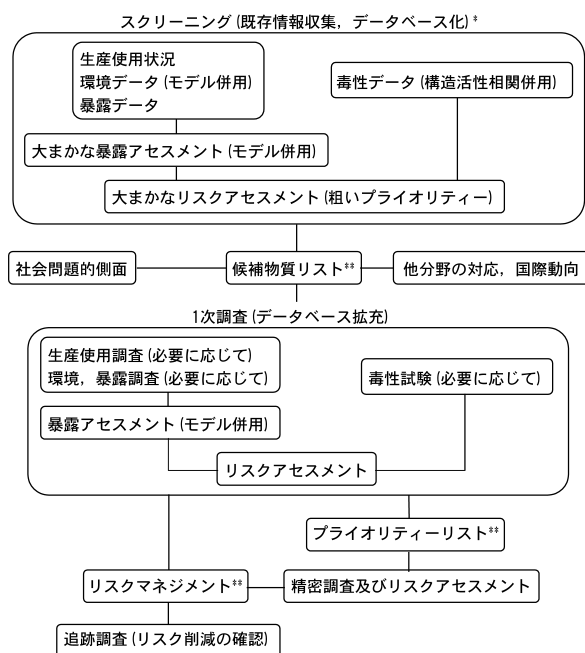


図1 有害大気汚染物質に関する段階的リスク評価と物質絞り込みの流れ

* スクリーニング調査の対象は、検出事例、諸外国のリスト掲載物質など数千

** 候補物質は234、プライオリティーリスト掲載物質（優先取組物質）は22、リスクマネジメント（規制）対象物質（指定物質）は4である。指定物質以外の優先取組物質についても、排出自主削減等の対策がなされている。

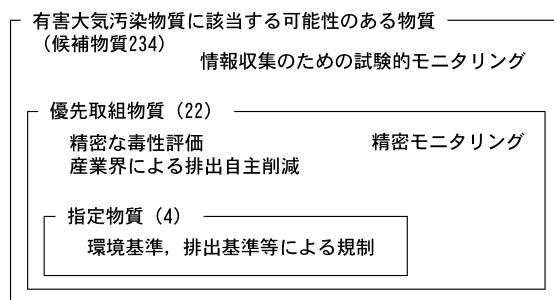


図2 有害大気汚染物質対策の概要とモニタリングの関係

ている。地方自治体を中心として行われるモニタリングは、指定物質の環境基準達成状況の継続的な監視、優先取組物質に関する詳細な環境データの収集など、定量的なリスクアセスメントのためのデータ収集を主目的としており、表1に示すように全国数百地点で原則毎月1回

24時間手分析法で測定が行われ、長期影響評価のための年平均値が求められている。一方、国には、絞り込みを行うための定量的データの収集を目的として、より多くの候補物質等に関する情報収集をめざす多成分モニタリングや、優先取組物質に対して地方自治体が行う手分析法による間欠的なモニタリングデータから年平均濃度を推定する方法の妥当性を検証するために、連続的なデータを得るための自動モニタリングなどを主眼とした調査が求められてきた。しかし、これらの目的を達成するための測定法や装置が十分開発されておらず、効率的な実施は困難な状況にあった。また、地方自治体による手分析法による間欠的なモニタリングにおいても、労力・手間などの負担が大きいため、自動モニタリング装置の開発が望まれてきた。

そこで、なるべく多数の有害大気汚染物質を自動連続モニタリングする技術・装置を開発し、広範な有害大気汚染物質に関するデータの収集 連続モニタリングによる汚染の詳細の把握と、それに基づく現行モニタリングの信頼性の評価とより一層の最適化 労力・手間のかからないモニタリングなどを実現し、有害大気汚染物質対策に資することを目的として本研究を実施した。

また、手分析法によるモニタリングに導入された精度

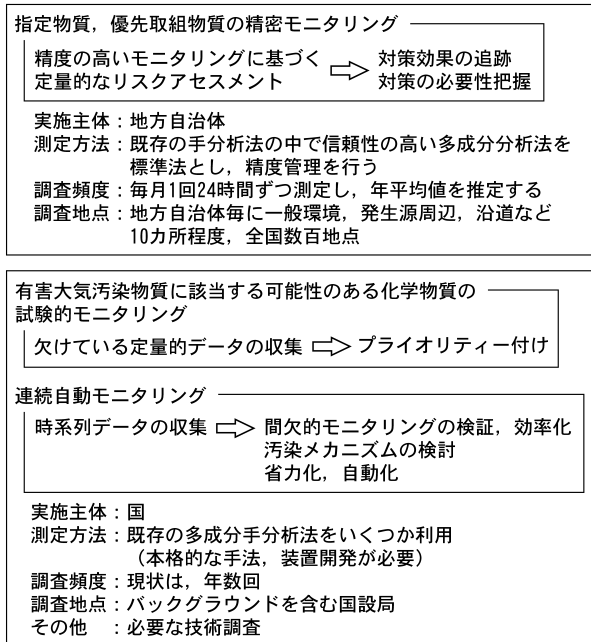


図3 有害大気汚染物質のモニタリング体制

表1 優先取組物質とそのモニタリングの概要

物質	IARCによる発がん性評価	平成9年生産量 (t)	平成10年度環境調査		大気環境目標値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			目標 定量下限値*** ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			環境濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 範囲**	平均値	地点数	環境基準	EPA10 ⁻⁵ 発がん リスク濃度		WHO欧州 事務局
アクリロニトリル	2B	730,077	(5×10^{-3}) ~ 2.6	0.21	319	—	0.1	0.5	0.01 ^d (0.1)
アセトアルデヒド	2B	435,835	0.53 ~ 16	3.1	295	—	5	—	0.5 ^d
塩化ビニルモノマー	1	3,124,220	(9.1×10^{-3}) ~ 9.7	0.22	324	—	—	10	0.1 ^f
クロロホルム	2B	37,000	(0.03) ~ 16	0.46	337	—	0.4	—	0.04 ^d
クロロメチルメチルエーテル	1	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化エチレン	1	952,320	—	—	—	—	—	—	—
1,2-ジクロロエタン	2B	*3,491,292	(0.02) ~ 3.4	0.23	329	—	0.4	700	0.04 ^d
ジクロロメタン	2B	101,994	(0.062) ~ 110	3.5	33	—	20	3000	2.0 ^d
水銀及びその化合物	3	95	2.7×10^{-4} ~ 0.01	2.8×10^{-3}	179	—	—	1	[0.1] ^e
タルク (アスベスト様繊維を含むもの)	1	*458,809	—	—	—	—	—	—	—
ダイオキシン類	1,3	—	0.0×10^{-6} ~ 9.6×10^{-7}	2.3×10^{-7}	458	6×10^{-7}	—	—	6×10^{-8c}
テトラクロロエチレン	2A	41,149	0.056 ~ 11	1.0	272	200	—	250	20 ^e
トリクロロエチレン	2A	79,340	0.049 ~ 78	1.9	271	200	—	23	20 ^e
ニッケル化合物	1	*78,647	1.4×10^{-3} ~ 0.072	7.3×10^{-3}	270	—	0.04 ^a , 0.02 ^b	0.026	4×10^{-3d}
ヒ素及びその化合物	1	*103	2.2×10^{-4} ~ 0.034	2.2×10^{-3}	264	—	2×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2×10^{-4d}
1,3-ブタジエン	2A	1,052,171	(3.4×10^{-3}) ~ 2.0	0.36	343	—	0.04	—	0.004 ^d (0.04)
ベリリウム及びその化合物	1	—	(5.5×10^{-6}) ~ 5.7×10^{-4}	6.8×10^{-5}	250	—	4×10^{-3}	—	[4×10^{-4}] ^d
ベンゼン	1	*4,203,086	0.2 ~ 11	3.3	292	3	1.3~4.5	1.7	0.3 ^c
ベンゾ[a]ピレン	2A	—	(5×10^{-5}) ~ 8.1×10^{-3}	7.8×10^{-4}	208	—	—	1.1×10^{-4}	[1.1×10^{-5}] ^e
ホルムアルデヒド	2A	1,408,756	0.58 ~ 23	3.6	296	—	0.8	100	0.08 ^d (0.8)
マンガン及びその化合物	—	67,619	3.1×10^{-3} ~ 0.273	0.036	269	—	—	0.15	[0.015] ^e
六価クロム化合物	1	—	4.3×10^{-4} ~ 7.8×10^{-2}	7.7×10^{-3}	264	—	8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	[2.5×10^{-3}] ^e

*：平成10年生産量，**：括弧（）はその地点平均値が定量下限値以下

***：原則として大気環境目標濃度の1/10，括弧（）は暫定目標定量下限値，括弧【】は目標値としては設定されていない値

a：精錬粉じん，b：亜硫化物

c：環境庁大気環境基準値の1/10，d：EPA10⁻⁵発がんリスク濃度の1/10，

e：WHO欧州事務局大気環境ガイドラインの1/10，f：オランダ大気環境目標濃度の1/10

(備考1) タルク(アスベスト様繊維を含むもの)の生産量はタルク全体の生産量

(備考2) ダイオキシン類の発がん性評価は2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシンのもの

管理を、開発した多成分自動連続モニタリングにおいても実現させ、従来の大気汚染常時監視で困難とされてきた膨大なデータの取得とその信頼性の確保の両立を実現させることを目的とした。

1.2 研究の概要と構成

図4に示すように、有害大気汚染物質には揮発性有機物、半揮発性有機物、難揮発性有機物、無機物等様々な物質があり、その捕集、前処理、分析法も多種、多様であるため、これらすべてを本研究の対象にすることは不可能である。本研究は自動連続モニタリング装置の開発と精度管理によるそのデータの信頼性の確保を目的としており、1つの方法でできるだけ多くの化学物質をモニタリングすることを目指して、対象物質および測定法の絞り込みを行った。

まず、物質数が比較的少なく、放射化分析法、ICP（誘導結合プラズマ分析）法などの多成分分析法があって、知見もある程度得られている無機物等は除外し、候補物質の約90%、優先取組物質の約70%を占める有機物を検討対象とすることにした。有機物は、その揮発性等によって捕集、前処理、分析法が異なるが、難揮発性や半揮発性有機物では、フィルター捕集（場合によっては吸着捕集を併用）、抽出、前処理などの自動化が困難

であり、ダイオキシン類、多環芳香族化合物などのように、それぞれに対して個別に特定の分析法が必要とされる場合があり、物質数もそれほど多くないことから、今回の検討対象から除外した。

検討対象物質は、候補物質、優先取組物質の約60%を占める揮発性の高い揮発性有機物および一部の半揮発性有機物としたが、これらの物質はその数が多いばかりでなく、環境庁のPRTRパイロット事業や業界団体などによる化学物質環境放出量調査において、調査対象物質（200程度）の環境放出量の大部分がこれら揮発性有機物の大気中への放出であることが明らかにされており、表1に示した優先取組物質等のモニタリングにおいて、揮発性有機物は各種の大気環境目標値と変わらない濃度レベルで検出されていることなどからも、重要であると判断した。なお、これらの物質には、共通に適用可能な捕集、前処理、分析法がいくつかあり、測定法、装置の開発の面からも妥当な絞り込みであると考えられた。

揮発性有機物の測定をどのような方法で行うかは、以下の検討に基づいて絞り込んだ。広範な揮発性有機物を対象とした捕集法としては、容器捕集法と吸着捕集法が用いられている。これらの方法には表2に示す特徴があり、容器捕集法は適用できる物質が広範で捕集時間の変

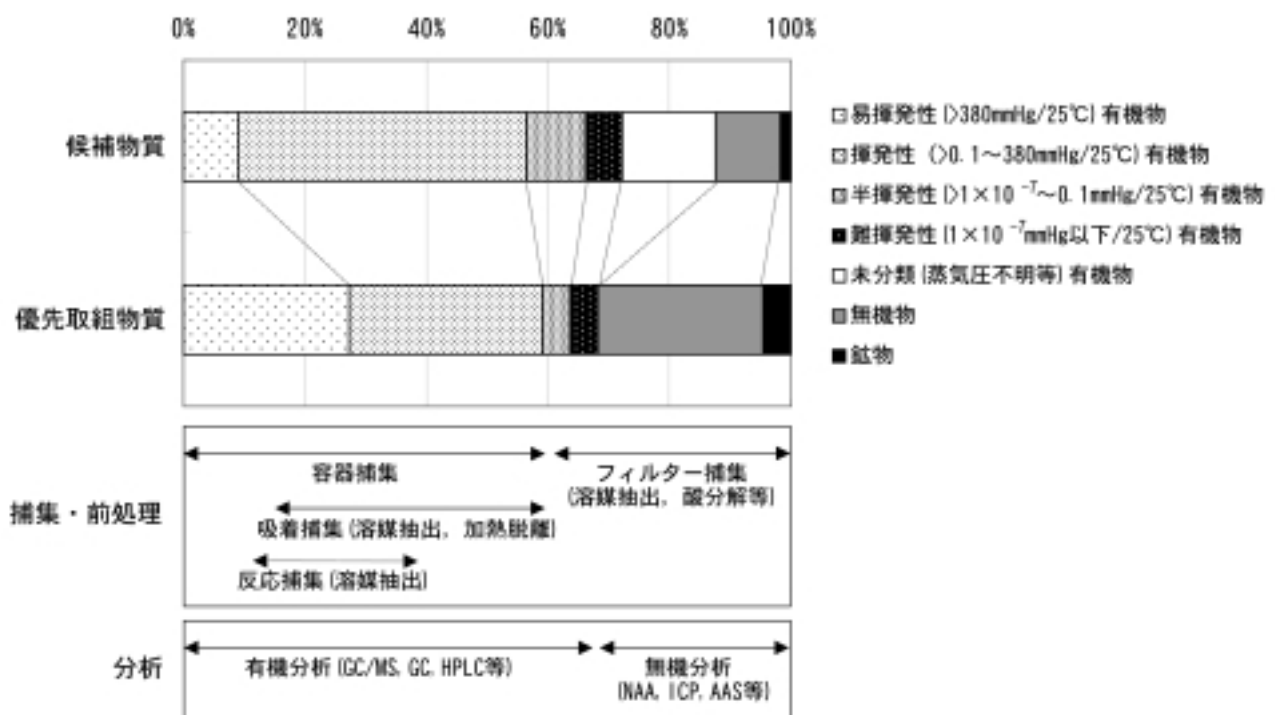


図4 有害大気汚染物質の分類と代表的な測定方法

更，繰り返し分析などフレキシブルな対応が可能であり，吸着捕集・加熱脱離法は条件を十分に検討する必要があり，対象物質は多くない（例えば優先取組物質，特に濃度の低い物質）が，高感度測定に適していると考えられる。当初は，2つの手法を併せて検討することを目論んだが，本研究初年度に始まった手分析法によるモニタリングの大部分が容器捕集法で行われ，知見の共有など互換性が必要となったこと 吸着捕集・加熱脱離法による特定成分（優先取組物質中心）の自動モニタリング装置については，同時期に分析機器メーカーが開発を始めたことなどの理由から，本研究では多成分測定を主眼とした容器捕集法を中心とすることにした。

表2 容器捕集法と吸着捕集法の特徴

容器捕集法	吸着捕集法(加熱脱離)
短時間、長時間捕集ともに可能 広範な揮発性物質に適用可能 内壁での吸着、反応が問題になる物質あり 回収率、保存性に湿度が影響する物質あり くり返し測定可能 分析試料量調節可能	長時間捕集困難(破過、カラム過負荷等) 一般に低沸点物質の捕集効率が低い 一般に極性物質、反応性物質に適用困難 捕集効率が温湿度に影響される くり返し測定不能 分析試料量調節困難(カラム過負荷等) 高感度だがブランクが問題

分析法には，手分析法で中心的に用いられており，多成分高感度分析で必須とされる高い感度に加え，選択性と汎用性を兼ね備えたGC/MS（ガスクロマトグラム質量分析法）を用いることにした。デュアルカラムGC（ガスクロマトグラム）による炭化水素の多成分自動モニタリング装置の実績があり，安定性や信頼性を考えると，カラムの選択や分離条件を検討することなどによって，GCを用いる方法でもより容易に特定の物質の自動モニタリングができるという考えもあった。しかし，例えば優先取組物質の中で低濃度の1,3-ブタジエンやアクリロニトリルを共存する炭化水素と分離・定量することの難しさ，将来予想される測定対象物質の増加や分析信頼性の確保（特に同定）などを考えると，手分析法において実績があり，近年安定性や信頼性の向上してきたGC/MSによる自動分析の実現をはかる意義が大きいと考えた。

以上の基本的な方針の下に，「キャニスター捕集/GC/MS法による自動連続多成分モニタリングシステムの開発」，「キャニスター捕集/GC/MS法の適用対象物質の拡張」と「アルデヒド類の自動前処理GCによる自動モニタリング法の開発」の3つの研究を並行して行った。

「キャニスター捕集/GC/MS法による自動連続多成分モニタリングシステムの開発」は本研究の中心となる部

分である。自動的に洗浄，試料捕集ができる2つのキャニスターを交互に使い，試料濃縮導入装置を介して，測定局で使いやすい液化炭酸ガスクライオフォーカス付きのGC/MSで多成分連続モニタリング（通常2～24時間間隔）する装置を設計，開発した。手分析法と同様の精度管理を行うために連続モニタリング中に標準ガスやブランクの測定を行ったり，装置の動作状況やパラメータを常時監視して制御やデータ処理に利用するなど，測定結果の精度管理等のデータ処理・チェックを可能な限り自動で行うように装置，制御システム，データ処理支援プログラム等を設計した。研究は，システム設計 パーツ機器開発 性能試験 システムとしての自動プログラム運転化 フィールド試験および 改良，精度管理を中心としたデータ処理支援プログラムの開発といった流れで進めた。新たな標準ガスの調製から研究を始めることは困難なため，標準ガスには，測定法の多成分化を兼ねて，米国での容器捕集による有害大気汚染物質測定法（TO-14）用の市販混合標準ガスを用いた。研究開始直後に，このTO-14用混合標準ガスに揮発性の優先取組物質を追加したものが作製，市販されるようになり，最終的には優先取組物質10，候補物質29，その他（TO-14対象物質）6に関する自動連続モニタリングシステムを開発することとなった（表3参照）。開発したシステムは，最終的に標準的な手分析法との比較試験によって実用性を検証した。なお，現在同型機が，国設局における試験的な多成分常時監視に活用されている。

自動連続モニタリングは市販混合標準ガスに含まれる物質にとどめることにしたが，より多くの有害大気汚染物質の測定を実現するために，手分析法によって「キャニスター捕集/GC/MS法の適用対象物質の拡張」を並行して検討した。候補物質等の中で物性などから容器捕集法が適用できそうな物質（表3参照。優先取組物質1，候補物質36，その他12の合計49）を取り上げて標準試料を調製し，分析可能性，各種条件下でのキャニスターでの保存性，大気試料および標準添加大気試料の保存性などを調べた。測定可能であった31物質（表3参照。候補物質18，その他13）について，環境濃度の予備的調査を行い，溶剤等として使用されている化学物質を中心に多数の化学物質を環境大気から検出した。この手分析法でのキャニスター捕集/GC/MS法の適用対象物質の拡張によって，広範な化学物質のモニタリングが

2 研究の成果

2.1 キャニスター採取/GC/MS法による自動連続多成分モニタリングシステムの開発

2.1.1 システムの設計と開発

(1) はじめに

揮発性有害大気汚染物質の測定には、様々な方法が用いられており、それぞれに特徴がある。有害化学物質は、長期間の微量暴露により悪影響を及ぼすことが懸念されており、その影響を評価するにはモニタリングを継続して行う必要がある。このため、現状では全国で1回/月という頻度で観測が行われている。しかし、測定の頻度を上げて長期間継続してモニタリングを行うのに適した方法は確立されていない。また、排出状況の監視、リスクアセスメント・マネジメントには、できる限り多くの成分を対象としてデータ収集を行うことが必要である。

現在、環境庁の分析法マニュアルに記載されている手分析による方法は、測定地点数を増やすには良い方法であるが、同一地点での測定頻度を上げるには多大な労力を必要とする。したがって、長期間にわたって継続してモニタリングを行うには自動化が必須である。一方、多くの揮発性有機化合物について同時分析を行うには、ガスクロマトグラフ(GC)を用いる方法が有効である。環境中には有害化学物質のほかに、有害性は高くない、あるいは不明であるものの、多様な天然起源の有機物や石油、燃焼、塗装等の人為起源の有機物も大量に存在するため、GCの分離にはキャピラリーカラムを用いた高分解能な分離が必要である。検出器としては質量分析装置(MS)の使用が最も有効と考えられる。これらのことから、本研究では、GC/MSを用いた自動連続モニタリングシステムの開発を行うことにした。

(2) システムの設計概念

MSの検出感度が向上したとはいえ、環境大気中の微量有機化合物を検出するには大量の試料を導入しなければならない。このためGCに導入する前に試料を濃縮する必要がある。長期間の運用を考えると、液体窒素を用いた低温凝縮による試料濃縮は実用的ではない。そこで、試料導入には吸着濃縮法による大量試料導入を用いることとし、さらにキャピラリーカラムGC/MSを用

い、多成分同時分析を実現することを目標とした。

単に吸着濃縮法を用いて試料導入を自動化したGC/MSによるモニタリング方法はいくつか報告されている。そこで、装置の自動化にあたっては、GCを用いた従来の自動モニタリングシステムが抱える基本的な問題を解決することを主眼に装置を開発した。また、運用面では、新しい概念として測定毎に測定結果の妥当性を評価し信頼性を向上するという手法を取り入れ、データの質について保証を与えることを目標とした。

容器採取法は、長時間捕集が可能、測定対象成分の拡張性に優れる、測定濃度範囲を柔軟に調節が可能等の特徴がある。また、手分析システムで用いられる場合にも、容器の洗浄、試料の採取、分析装置への試料の導入・測定といった単位操作は自動化されている。そこで、試料採取法としては現在用いられている容器採取法を用い、これを吸着濃縮法による試料導入を自動化したGC/MSと組み合わせて自動モニタリングシステムとすることにした。

自動モニタリングシステムを開発するには、装置(ハード)とこれを運用するシステム(ソフト)の両面から新しい概念を構築しなければならない。GCを用いた従来の自動モニタリングシステムが抱える基本的な問題は以下のとおりである。GCによる自動モニタリングでは試料の導入に続いて分析を行うため、分析に時間がかかると試料の採取時間は非常に限られたものとなり、試料採取のできない時間帯が長くなることになる。したがって、データの時間的連続性を確保するには、試料採取と分析を独立させなければならない。有害大気汚染物質の観測では、時間変動を観測することより、長期間にわたる継続した濃度変化の観測がとくに重要である。そこで、試料採取用の容器を2つ並列に使い、試料採取時間内で分析が終了すれば、データの連続性を保つことができる。また、試料採取の時間をうまく設定すれば、試料を採取している間に複数回の分析も可能となる。この考え方を実際のシステムとして実現し、検出器としてMSを用いた自動モニタリングで手分析と同様の精度管理を実現する装置の開発を行った。また、揮発性が高い成分についても、キャピラリーカラムによる高分解能な分離を確保し、かつ、長期間の無人運転を行うために取

り扱いが容易な液化炭酸によるクライオフォーカス装置を開発し、濃縮装置と分離カラムの間に挿入した。装置全体の構成を図5に、試料採取・濃縮導入部の詳細なフローを図6に示す。

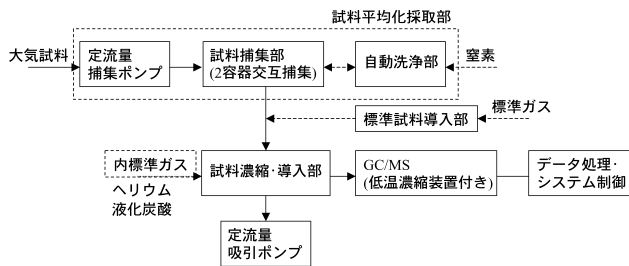


図5 装置全体の構成

近年、MSはGCの検出器として安定性と信頼性が向上してきたとはいえ、いくつかの問題点が存在する。検出器としてMSを用いた場合の問題点は、ダイナミックレンジが狭いこと、絶対感度が不安定なこと、検出器の感度変化に伴い、成分ごとにイオン化の様子が変わることなどである。また、測定システム全体として極微量分析を実現しなければならないので、定量下限の維持、ブランクの管理などについても十分に検討しておかなければならない。そこで、容器採取法では、一回の試料採取から数回の分析を行うことが可能である。MSのダイナミックレンジの不足を補う方法は、GCへの試料導入量を変え、高濃度で存在する成分と比較的低濃度で存在する成分の測定を別々に行うことで問題を解決することが

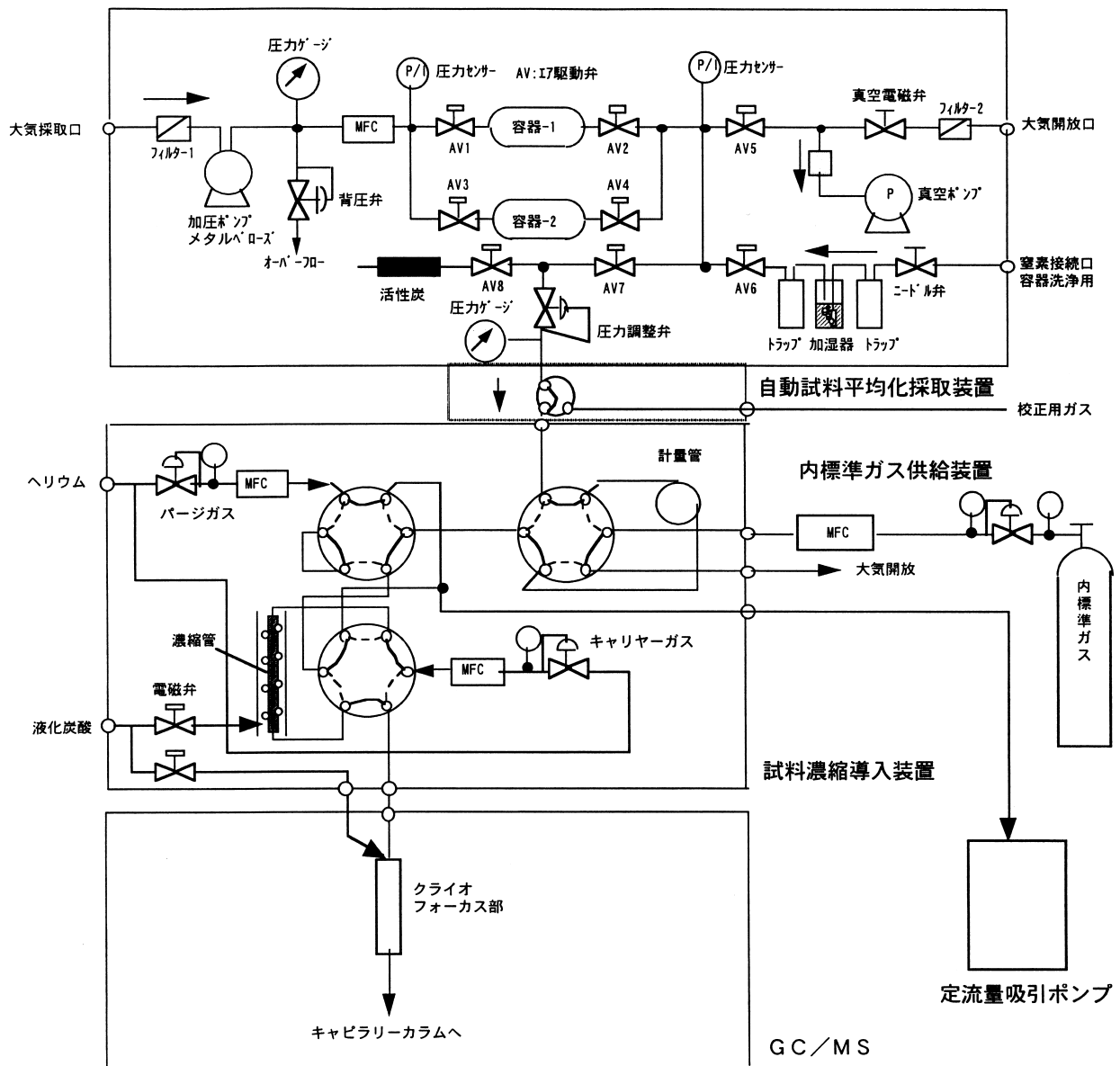


図6 試料平均化採取 / 試料濃縮 / GC/MS のガスの流路

できる。絶対感度の変化については、試料測定ごとに一定量の内部標準試料を導入し、感度の補正を行うとともに検出器の維持についての情報を得られるようにした。その他の問題点については装置の運用と維持を行う方法、例えば一定濃度の標準試料を測定しこの相対感度から検量線作成時の性能が維持されているかを判定したり、検出成分ごとにイオン強度比を標準試料と比較するなどを行うことで解決を図った。

GC/MSによる自動モニタリングシステムで得られた結果の評価についても、従来の自動モニタリングシステムとは取り扱いを変えなければならない。一般的な自動モニタリングシステムでは、校正から次の標準試料の測定結果が得られるまでの間でデータの妥当性について検証は行えなかった。しかし、GC/MSを用いた測定では一般的に、測定結果を得て直ちに分析と検出の妥当性が評価できる。したがって、この自動モニタリングシステムの運用ではこの特徴を活用して、従来の自動モニタリングシステムとは異なり、測定ごとに検出された成分について妥当性を評価することを可能とした。このように、GC/MSを自動化した自動モニタリングシステムの運用に際しては、従来の自動モニタリングシステムでは考えられなかった点もある。そこで、新たに、新しい運用基準について検討を加え、開発されたシステムの性能を評価し、実際に長期間無人で安定して運用する方法の確立をめざした。自動モニタリングシステムにより測定結果を得て、その結果について妥当性を評価するまでの流れと精度の保証を以下に示すクライテリアによって行うこととした。

大気測定結果の妥当性の評価（測定ごと）の基準

内標準ガスの測定結果の検証

保持時間	許容値との比較
イオン強度比	許容値との比較
絶対感度	許容値との比較

大気測定結果の評価

内標準ガスによる感度の補正

保持時間	許容値との比較
イオン強度比	許容値との比較
定量下限値、検出下限値との比較	

これらの評価は、手分析法においては経験ある技術者がすべてのデータに目を通して行うが、この自動モニタリングシステムでは、評価の対象となるデータの数が増大となる。そこで、大気測定結果および装置の維持管理

に係る評価を自動的に行う支援ソフトの概念をまとめ、実際の運用に即してその管理基準を検討し、ソフトの作成を行った。

測定対象成分としては現時点で容器詰め標準ガスとして入手可能な揮発性44成分を選択した。これらの成分について、内径0.25mmのキャピラリーカラムを用いて共存する炭化水素類を十分に分離するかどうかを評価した。その結果をもとに分離条件を最適化することによって、MSによる選択性を補い共存成分の影響を押さえ、高分解能の分離を確保した。

(3) システムの構成

連続自動モニタリングシステムは、試料採取容器を2本備え交互に使用する試料平均化採取装置(GAS-2U型; DKK製)、試料濃縮導入装置(GAS-30型; DKK製)をガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS, HP 6890/5973型; HP製)に取り付けて構成した。試料濃縮は定流量吸引ポンプ(GAS-2P型; DKK製)を用い一定流量で一定時間吸引して行った。MSの感度の変化を補正するために測定ごとに一定量の内部標準試料(フルオロベンゼン5ppm/窒素希釈; 高千穂化学製)を添加した。検量線を作成するための標準試料は容器詰め標準ガス(各成分1ppmと100ppb/窒素希釈; 高千穂化学製)を、実験に用いる濃度に加湿した窒素ガスにより希釈して用いた。希釈は流量比希釈混合を行う標準ガス発生装置(GAS-2BM型; DKK製)を用いて行い適当な濃度のガスを発生させた。希釈には純ガス窒素を用いたが、様々な不純物が含まれていたため、使用前に不純物濃度を測定し、不純物のないものを選んでから使用した。

実験に用いたシステム全体の構成と試料平均化採取、濃縮・導入部分のフローは図6に示すとおりである。標準試料を自動的に導入することを検討したが、入手可能な標準ガスの濃度が最低でも100ppbであり、希釈操作が必要となったため、今回は自動導入の採用を見合わせた。数ppbの濃度の標準ガスが入手できれば標準試料の自動導入が可能である。

環境庁の目標定量下限値が満足できるように、GC/MSへの試料導入量と分析条件を設定した。試料採取量は200ml、試料導入前のドライパージは100mlとした。実際に用いた分析条件を表4に、この分離条件での各成分ピークの保持時間(RT)と定量・確認イオンを表5に示す。装置の運転手順は図7のとおりであり、プログ

表4 自動連続モニタリングの分析条件

試料採取	
試料流量	: 3.3ml/min.(24時間採取), 39ml/min.(2時間採取)
流量制御	: サーマルマスフローコントローラーによる
試料容器	: ステンレス製, 内面電解研磨, 3.2L
採取ポンプ	: メタルベローズポンプ
試料濃縮・導入	
濃縮管	: Tenax TA, 内径1/8in., 長さ30cm
濃縮温度	: 5℃
導入温度	: 250℃
導入時間	: 4min.
ドライバージ	: He, 100ml
GC/MS分析条件	
分離カラム	: SPB-62内径0.25mm, 膜厚1.4μm, 長さ60m, SUPELCO製
カラム温度	: 35℃で6min. 保持, 200℃まで5℃/min.で昇温
キャリアーガス	: He, 1.5ml/min.
検出	: 選択イオン検出(SIM)
イオン化	: EI, 70eV

表5 測定対象成分と測定条件一覧

番号	成分	保持時間(分)	定量イオン(m/z)	確認イオン(m/z)
1	塩化ビニルモノマー	9.23	62	64
2	1,3-ブタジエン	9.46	54	53
3	プロピレン	10.43	94	96
4	アクリレン	10.79	64	66
5	アクリル	11.67	101	103
6	1,1-ジクロロエチレン	13.05	96	61
7	3-ブチン-1-プロペン	13.90	76	41
8	アクリル	13.15	151	153
9	シクロブタン	14.14	84	86
10	アクリル	14.58	53	52
11	1,1-ジクロロエチレン	15.84	63	65
12	シス-1,2-ジクロロエチレン	17.20	96	61
13	アクリル	17.80	83	85
14	1,1,1-トリクロロエチレン	18.52	97	99
15	四塩化炭素	19.02	117	119
16	1,2-ジクロロエチレン	19.23	62	98
17	ベンゼン	19.39	78	77
18	トリクロロエチレン	20.91	95	130
19	1,2-ジクロロエチレン	21.33	63	62
20	シス-1,3-ジクロロプロペン	23.06	75	110
21	トランス-1,3-ジクロロプロペン	24.09	91	92
22	トランス-1,3-ジクロロプロペン	24.37	75	110
23	1,1,2-トリクロロエチレン	24.84	83	97
24	トリクロロエチレン	25.64	106	108
25	1,2-ジクロロエチレン	26.35	107	109
26	アクリル	27.78	112	77
27	エチルベンゼン	28.10	91	104
28/29	1,3-キシレン/1,4-キシレン	28.43	106	91
30	1,2-キシレン	29.54	106	91
31	メタクリル	29.53	104	78
32	1,1,2,2-テトラクロロエチレン	31.04	83	131
33	4-エチルトルエン	32.13	106	120
34	1,3,5-トリメチルベンゼン	32.31	106	120
35	1,2,4-トリメチルベンゼン	33.42	106	120
36	1,3-ジクロロベンゼン	34.24	146	111
37	1,4-ジクロロベンゼン	34.48	146	111
38	ベンジジン	34.76	91	124
39	1,2-ジクロロベンゼン	35.59	146	111
40	1,2,4-トリメチルベンゼン	40.53	180	182
41	4-tert-ブチル-1,3-ブタジエン	41.24	225	290
45	78-オクチレン (内部標準)	19.90	96	70

網掛け部分は優先取組物質

ラム可能なコントローラーにより制御した。

標準試料(各成分1ppb)の代表的なクロマトグラムを図8に示す。各成分ピークの番号は表6の番号に対応させた。長期間安定して運用することを目指し、液体炭

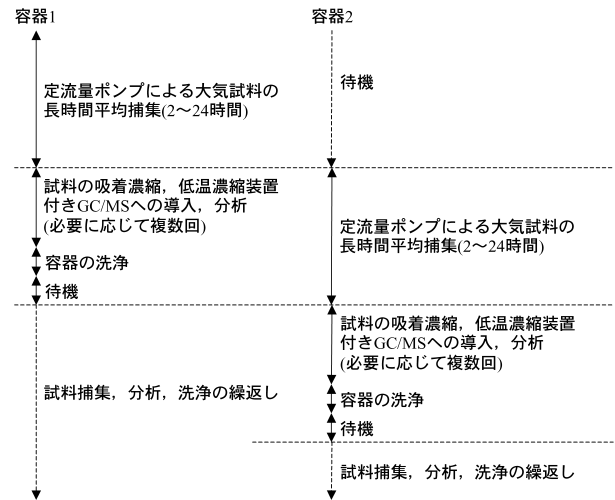


図7 容器による長時間平均捕集と2容器交互使用による連続モニタリング

酸によるクライオフォーカスを採用したが、フロン 12, フロン 114 とクロロメタンは十分な効果が得られないため、測定対象から除外した。

(4) システムの構成と基本性能

1) 基本性能の評価方法

環境庁の分析法マニュアルに示されている様々な項目のうち、自動モニタリングシステムとして必要と思われるものを選別し、例えば容器の真空度のチェック等、自動モニタリングには不必要あるいは不都合となる部分については内容を追加・変更して評価を行った。実際の大气測定に用いるには、一連の基本性能の評価を行わなければならない。そこで、自動モニタリングシステムの基本性能の評価手順を検討し、図9に示す手順に従って実験を行い、その結果について評価した。

2) 評価用試料の導入場所

システム全体を評価するには大気採取口からゼロガスや標準ガスを導入して実験を行わなければならない。しかし、この部分から導入する場合は、加圧採取ポンプの吸引流量が多いため、3l/分という多量の試料ガスを必要とする。システムブランクは、システム全体のブランクを評価しなければならないが、実際の運転では、容器は自動洗浄を繰り返し、再利用しており、洗浄の信頼性も極めて高いので、容器間の違いを考慮する必要もない。したがって、試料の濃縮・導入系から導入して実験を行うことで、十分に基本性能の評価ができると考えられる。また、試料濃縮・導入部の入り口から標準試料を導入すると、標準試料測定後に採取が終了した試料の測

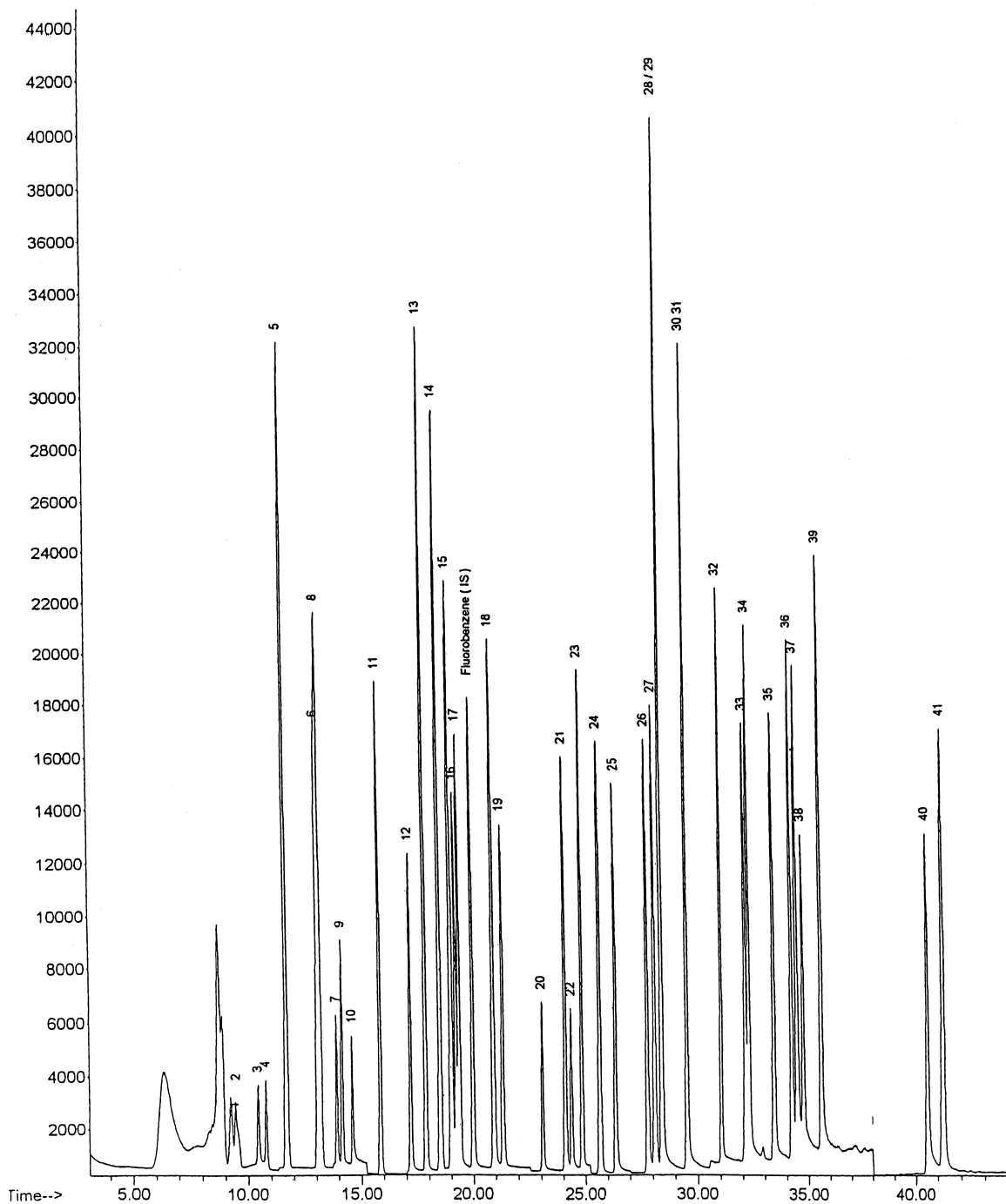


図8 標準試料のクロマトグラム（トータルイオン） 各成分 1ppb

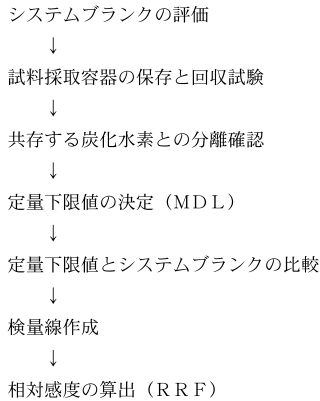
定が可能で、試料採取を中断する必要がなく、試料採取を続けたままで装置の性能が評価できる。しかし、試料採取系の入り口から標準試料を導入すると、測定を行う際には試料採取を中断しなければならず、その間のデータが失われることになる。そこで、ゼロガスと標準ガスを試料濃縮導入装置の入り口から導入することの妥当性を評価するために、システムブランクの測定と標準試料の導入場所の比較を行った。

まず、自動モニタリングシステムの大気採取口と試

料濃縮導入装置の入り口からそれぞれ加湿窒素ガスを導入し測定した。この結果を表6に示すが、試験した窒素ガスに含まれていたいくつかの成分ピークが検出された。トリクロロエチレンについては若干の違いが認められたが、定量下限に近く測定誤差によるものと考えられ、導入場所の違いによるブランクの大きな差は認められなかった。

各成分 2ppb を含む標準試料を大気採取口と試料濃縮装置の入り口から導入した結果を同じく表6に示す。

自動分析の準備（手分析）



日常の点検・性能確認

- 内部標準試料による感度補正（毎測定時）
- 内部標準試料の絶対感度、イオン強度比と保持時間の確認（毎測定時）
- 検出成分のイオン強度比、保持時間の確認（毎測定時）
- 標準試料による保持時間、相対感度の確認（毎月）

図9 自動モニタリング装置の基本性能の確認と測定結果の保証

各々の感度は内部標準試料により補正を行った後に比較しているが、試料採取部分を通ることによる濃度の増減はみられなかった。

3) 試料の保存と回収

採取した試料は最大で1日間保存することになるため、このときの試料の保存と回収を保証しなければならない。そこで、標準試料を希釈して2 ppbの濃度とし、試料採取装置の2つの容器に充てんし、1日保存後に測定を行い、充てん時に1つの容器を流通させて測定した結果と比較した。充てん時の測定結果を100として規格化した結果を表7に示すが、すべての成分について保存による変化は認められなかった。

採取容器の洗浄が適切に行われないと、前の試料に含まれている汚染物質が残り、測定誤差の要因となるが、これについてはシステムブランクを調べた際にも大気測定や標準試料の保存・回収を繰り返した後に行っており、3回の自動洗浄で十分であることを確認していたため今回は評価を行わなかった。

表6 試料導入場所による違いと定量下限値

No.	成分名	ゼロガス ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		標準ガス (A/B)	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		導入場所A	導入場所B		実測値	目標値
1	塩化ビニルモノマー			1.08	0.072	0.10
2	1,3-ブタジエン			0.92	0.033	0.04
9	シクロヘキサン	0.168	0.156	0.86	0.023	2.00
10	アクリロニトリル			0.97	0.093	0.10
13	クロロホルム			0.97	0.037	0.04
16	1,2-シクロヘキタン			1.06	0.028	0.04
17	ベンゼン	0.053	0.058	1.08	0.008	0.30
18	トリクロロエチレン	0.147	0.063	1.10	0.039	20.00
24	テトラクロロエチレン			0.94	0.048	20.00
3	プロピレン			0.97		
4	クロロエタン			1.08	0.029	
5	フロン11			1.01	0.063	
6	1,1-シクロヘキサン			1.07	0.023	
7	3-クロロ-1-プロパン			1.18	0.066	
8	フロン113	0.297	0.291	1.17	0.070	
11	1,1-シクロヘキサン			1.05	0.032	
12	シス-1,2-シクロヘキサン			1.03	0.065	
14	1,1,1-トリクロロエタン			1.03	0.050	
15	四塩化炭素			1.06	0.036	
19	1,2-シクロプロパン			1.01	0.029	
20	シス-1,3-シクロプロパン			0.99	0.057	
21	トルエン	0.032	0.026	1.00	0.068	
22	トランス-1,3-シクロプロパン			1.05	0.072	
23	1,1,2-トリクロロエタン			1.03	0.018	
25	1,2-ジプロピレン			1.03	0.090	
26	クロロベンゼン			1.00	0.045	
27	エチルベンゼン			0.99	0.099	
28/29	1,3-キシレン、1,4-キシレン			1.00	0.070	
30	1,2-キシレン			1.00	0.078	
31	スチレン			1.00	0.044	
32	1,1,2,2-テトラクロロエタン			1.03	0.055	
33	4-エチルトルエン			0.98	0.036	
34	1,3,5-トリメチルベンゼン			0.99	0.061	
35	1,2,4-トリメチルベンゼン			0.96	0.065	
36	1,3-シクロヘキサン			0.96	0.051	
37	1,4-シクロヘキサン			0.93	0.096	
38	ベンジルクロライド			0.95		
39	1,2-シクロヘキサン			0.96	0.043	
40	1,2,4-トリクロロベンゼン			0.89		
41	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン			0.97	0.245	

導入場所 A：大気試料入口，導入場所 B：試料濃縮導入装置入口

表7 試料の保存と回収試験結果

No.	成分名	24時間保存後	
		容器1	容器2
1	フロン12	99.0	117.9
2	フロン114	96.7	109.8
3	クロロメタン	107.7	85.2
4	塩化モノマー	95.0	94.0
5	1,3-ブタジエン	99.5	97.3
6	ブromoメタン	100.5	97.3
7	クロロエタン	92.0	92.3
8	フロン11	97.3	95.7
9	1,1-ジクロロエチレン	98.9	95.5
10	3-クロロ-1-プロペン	100.1	96.4
11	フロン113	96.1	95.0
12	ジクロロメタン	94.9	92.6
13	アクリロニトリル	98.7	94.8
14	1,1-ジクロロエタン	97.0	94.3
15	シス-1,2-ジクロロエチレン	99.2	95.4
16	クロロホルム	96.9	94.9
17	1,1,1-トリクロロエタン	96.5	94.4
18	四塩化炭素	99.3	97.6
19	1,2-ジクロロエタン	96.4	94.1
20	ベンゼン	97.5	94.9
21	トリクロロエチレン	97.4	93.9
22	1,2-ジクロロプロパン	97.4	94.6
23	シス-1,3-ジクロロプロペン	100.1	97.0
24	トルエン	99.3	95.8
25	トランス-1,3-ジクロロプロペン	100.8	98.7
26	1,1,2-トリクロロエタン	97.3	94.8
27	テトラクロロエチレン	99.3	96.2
28	1,2-ジブromoエタン	98.1	95.9
29	クロロベンゼン	99.6	96.5
30	エチルベンゼン	100.3	96.8
31/32	1,3-キシレン/1,4-キシレン	98.9	95.4
33	1,2-キシレン	99.2	95.9
34	スチレン	99.0	95.4
35	1,1,2,2-テトラクロロエタン	99.8	98.2
36	4-エチルトルエン	99.7	95.2
37	1,3,5-トリメチルベンゼン	99.6	95.8
38	1,2,4-トリメチルベンゼン	100.6	96.7
39	1,3-ジクロロベンゼン	99.0	96.5
40	1,4-ジクロロベンゼン	101.5	97.7
41	ベンジシクロライド	104.3	103.1
42	1,2-ジクロロベンゼン	100.3	95.9
43	1,2,4-トリクロロベンゼン	109.2	104.7
44	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン	100.0	97.2

4) 分離性能

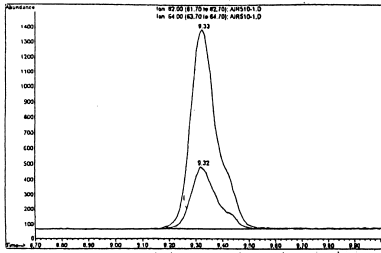
GC/MS による測定は、検出器の選択性が高いため、検出結果はかなり信頼性の高いものとなる。しかし、大気中には多くの炭化水素類が存在しており、それらが測定の妨害となる可能性が考えられた。そこで、共存成分の影響を評価するために、大気中に存在する可能性がある炭化水素類を測定し、定量イオンや確認イオンに及ぼす影響を評価した。表8に示す炭化水素類55成分(各成分1ppm, 窒素希釈; 高千穂化学製)を希釈して、標準ガスとして用いた実験を行った。この標準ガスは、米国EPAが光化学オゾン生成にかかわる炭化水素類濃度のモニタリング(Photochemical Assessment Monitoring Systems: PAMs)に用いているもので、すべての炭化水素が含まれているわけではない。しかし、現在入手可能で一般的な標準試料がほかにないのでこれを用いた。

表8 標準試料の成分一覧

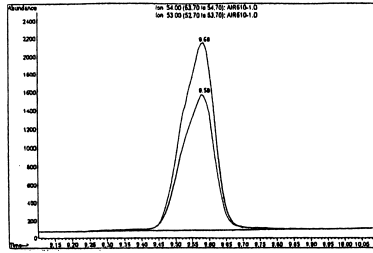
	炭化水素(PAMs)	測定対象物質(HAPs)
2	エチレン	1,3-ブタジエン
3	プロパン	ジクロロメタン
4	プロピレン	アクリロニトリル
5	イソブタン	クロロホルム
6	ブタン	1,2-ジクロロエタン
7	アセチレン	ベンゼン
8	トランス-2-ブテン	トリクロロエチレン
9	1-ブテン	テトラクロロエチレン
10	シクロペンタン	フロン12
11	イソペンタン	フロン114
12	シス-2-ブテン	クロロメタン
13	ペンタン	ブromoメタン
14	シクロヘキサン	クロロエタン
15	トランス-2-ペンテン	フロン11
16	2-メチル-2-ブテン	1,1-ジクロロエチレン
17	シス-2-ペンテン	3-クロロ-1-プロペン
18	1-ペンテン	フロン113
19	メチルシクロペンタン	1,1-ジクロロエタン
20	2,2-ジメチルブタン	シス-1,2-ジクロロエチレン
21	シクロヘキサン	1,1,1-トリクロロエタン
22	2,3-ジメチルブタン	四塩化炭素
23	3-メチルペンタン	1,2-ジクロロプロパン
24	2-メチルペンタン	シス-1,3-ジクロロプロペン
25	ヘキサン	トルエン
26	イソブレン	トランス-1,3-ジクロロプロペン
27	2-メチル-1-ペンテン	1,1,2-トリクロロエタン
28	4-メチル-1-ペンテン	1,2-ジブromoエタン
29	トランス-2-ヘキセン	クロロベンゼン
30	メチルシクロヘキサン	エチルベンゼン
31	シス-2-ヘキセン	1,2-キシレン
32	2,4-ジメチルペンタン	1,3-キシレン
33	2,3-ジメチルペンタン	1,4-キシレン
34	3-メチルヘキサン	スチレン
35	2-メチルヘキサン	1,1,2,2-テトラクロロエタン
36	ヘプタン	4-エチルトルエン
37	2,3,4-トリメチルペンタン	1,3,5-トリメチルベンゼン
38	ペンセン	1,2,4-トリメチルベンゼン
39	1,3,4-トリメチルペンタン	1,3-ジクロロベンゼン
40	3-メチルヘプタン	1,4-ジクロロベンゼン
41	2-メチルヘプタン	ベンジシクロライド
42	オクタジエン	1,2-ジクロロベンゼン
43	トルエン	1,2,4-トリクロロベンゼン
44	ノナン	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン
45	エチルベンゼン	
46	1,2-キシレン	
47	1,3-キシレン	
48	1,4-キシレン	
49	スチレン	
50	イソプロピルベンゼン	
51	プロピルベンゼン	
52	1,3,5-トリメチルベンゼン	
53	1,2,4-トリメチルベンゼン	
54	α-ピネン	
55	β-ピネン	

網掛け部分は PAMs と HAPs に共通の成分
HAPs 成分 1 から 9 番までは環境庁の優先取組物質

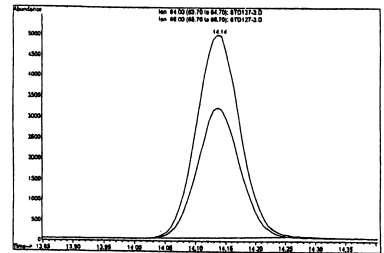
炭化水素類の標準ガスを希釈して 2ppb の標準試料を発生させ、試料濃縮導入装置入り口から導入して測定した。有害大気汚染物質 9 成分のクロマトグラムを図 10 に示す。上図が有害大気汚染物質、下図が炭化水素を測定したときのクロマトグラム (SIM) である。両方の標



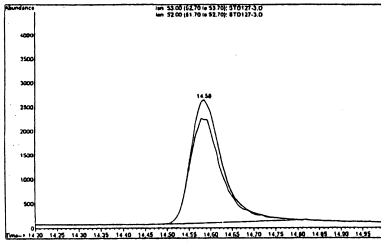
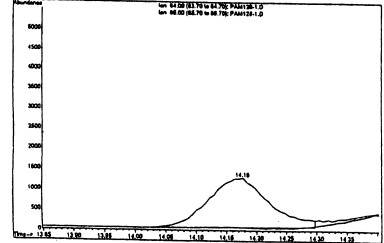
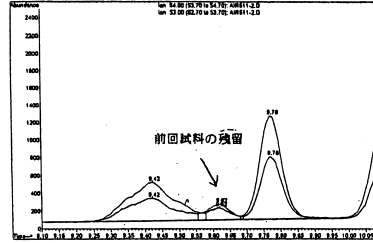
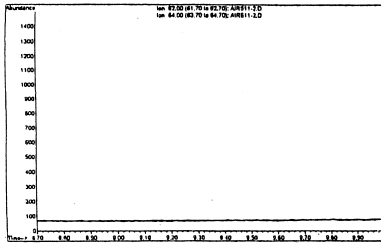
1 Vinyl Chloride



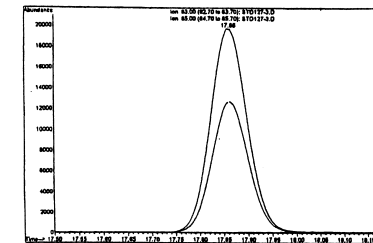
2 1,3-Butadiene



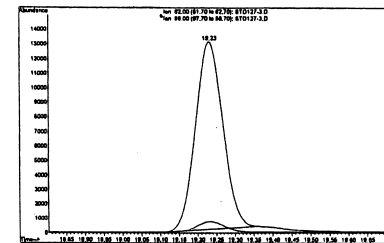
9 Dichloromethane



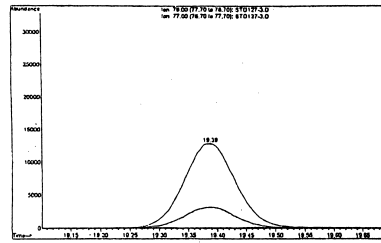
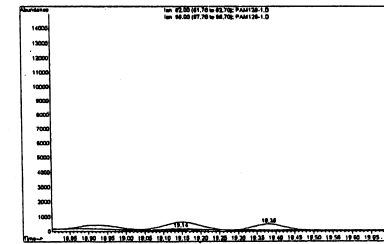
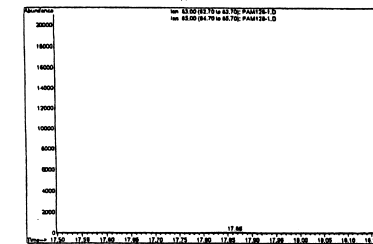
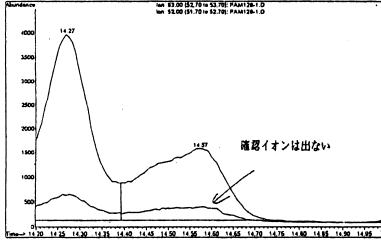
10 Acrylonitrile



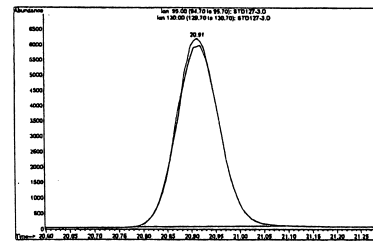
13 Chloroform



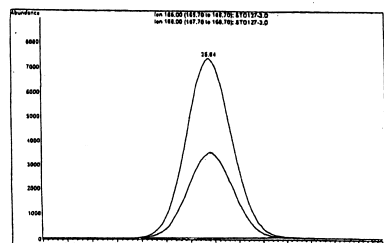
16 1,2-Dichloroethane



※17 Benzene



18 Trichloroethene



24 Tetrachloroethene

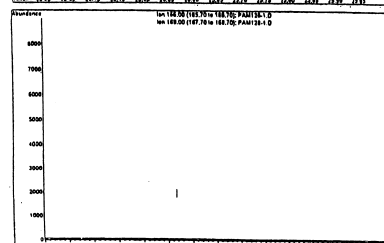
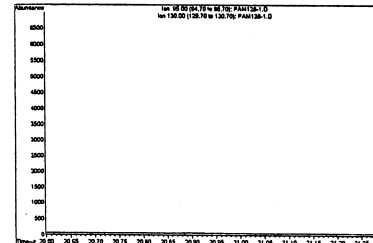
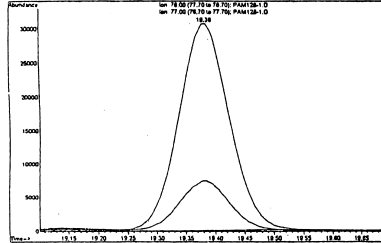


図10 標準試料の分類

上段：有害大気汚染物質 HAPs 標準試料，下段：炭化水素標準試料

準試料に共通の成分を除くと、1,3-ブタジエンが共存する炭化水素が近くに出現するので自動積算ではピークを誤認しやすかったが、これを除いてすべての成分(HAPs成分)について影響がなかった。

本研究で測定対象とした物質の中で優先取組物質9成分についてみると、スチレンの保持時間が1,2-キシレンと同じであった。当初は定量イオンと確認イオンを1,2-キシレンの分子量と異なる質量数($m/z = 104, 78$)とすることで定量に問題はないと考えた。しかし、実際の環境大気ではスチレンに比べ1,2-キシレンの濃度が10倍以上高く、このため1,2-キシレンのフラグメントイオン($m/z = 104, 78$)がスチレンの定量値に正の誤差を与えることがわかった。そのため、以下の試験ではスチレンを測定対象から除いた。また、大気試料の測定では4-エチルトルエンと3-エチルトルエンが分離されないため、4-エチルトルエン単独の濃度は求められなかった。

カラムの固定相液相には、以下のような理由から、中程度の極性を持ち、有機ハロゲン類の分析に適したシアノプロピルフェニルシリコンを用いた。メチルシリコンでは、スチレンと1,2-キシレンはきれいに分離され、4-エチルトルエンと3-エチルトルエンは一応分離され、別々に定量することができた。しかし、沸点順に溶出するため、優先取組物質9成分のうち、1,3-ブタジエンやアクリロニトリルが共存する炭化水素類の影響を受け、正の誤差を与える可能性が高く、定量の際に注意しなければならなかった。したがって、優先取組物質について共存成分の影響を減らすには、シアノプロピルフェニルシリコンを用いるのが適当と考えられるが、試験に用いた炭化水素の標準ガスは光化学オゾン生成に係る炭化水素類の標準ガスであり、今回試験した標準ガスが必ずしもすべての炭化水素類の異性体や異なる官能基を有する炭化水素類を含むわけではない。それゆえ、シアノプロピルフェニルシリコンを用いれば、全く共存する炭化水素の影響を受けないという保証を与えるものではない。

5) 定量下限と検出下限

定量下限と検出下限を求めるため、100 ppbの標準ガスを希釈して0.02 ppbの濃度の標準試料を発生させ、これを試料濃縮導入装置入り口から導入し、7回連続して測定を行った。この測定結果の平均値の標準偏差の3倍を検出下限(LDL)とし、10倍を定量下限(MDL)

とした。環境庁の優先取組物質について環境庁測定法マニュアルに記載された目標定量下限値と測定結果を表6に合わせて示す。プロモメタン、ベンジルクロライドおよび1,2,4-トリクロロベンゼンを用いた分析条件では十分な感度が得られず定量できなかったが、優先取組物質9成分の定量下限は目標を満足した。このような定量下限の求め方は、MSの感度調整によってどのようでも調節が可能である。しかし、定量下限を下げることばかりを考えていると、次項で述べるように定量上限も同時に低くなってしまう。MSのダイナミックレンジは4桁以下なので、感度調整を行う際にはこの点には十分な注意が必要である。

6) 検量線の作成

100 ppbと1 ppmの標準ガスを希釈し、それぞれ0.05, 0.1, 0.5, 1 ppb, および1, 2, 5, 10 ppbの濃度の標準試料を発生させ、これを測定して検量線を作成した。標準試料は試料濃縮・導入装置の入り口から導入して測定した。優先取組物質9成分について得られた検量線の例を図11に示す。一部の成分で10 ppbの測定結果が直線から外れた。この濃度を除くと、2種類の標準ガスから調製した標準試料の測定結果から得られた検量線の傾きが一致した。このことは、希釈装置および標準ガスの信頼性を示すものと考えられる。

7) 測定結果の妥当性の検証

大気試料の測定結果から、検出された成分を同定するには、保持時間とイオン強度比(定量イオンと確認イオンの比率)が必要である。これらは装置に固有の値であるが、イオン強度比は濃度により影響を受ける可能性がある。そこで、一例として検量線作成に用いた優先取組物質9成分の測定結果からイオン強度比を求め、濃度に対してプロットした(図12)。この結果、すべての濃度で比率は一定しており、この範囲ではイオン強度比を用いることによって大気測定結果を評価することができた。

MSによる実際の分析では、測定ごとに内部標準試料を一定量添加して感度変化に対して補正を行う。MSでは、感度が変化してもイオン強度比の変化は少なく、検出器そのものの安定性を評価するためには、イオン強度比以外にも感度の変化を判定する指標が必要である。各成分のフラグメントイオンのパターン以外の指標として有効なものとしては、絶対感度と相対感度がある。実際の装置の運用では、内標準試料を測定し、感度の変化を確認することとした。さらに、自動モニタリングでは、

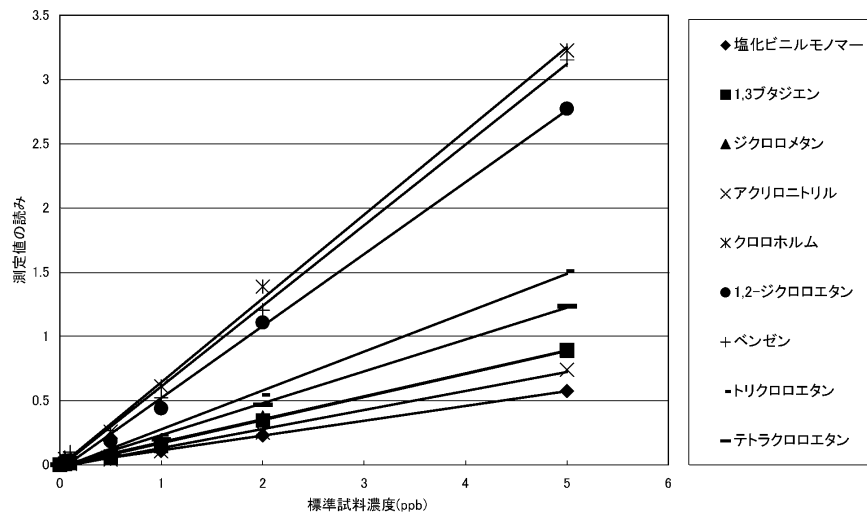


図 11 優先取組物質の検量線（例）

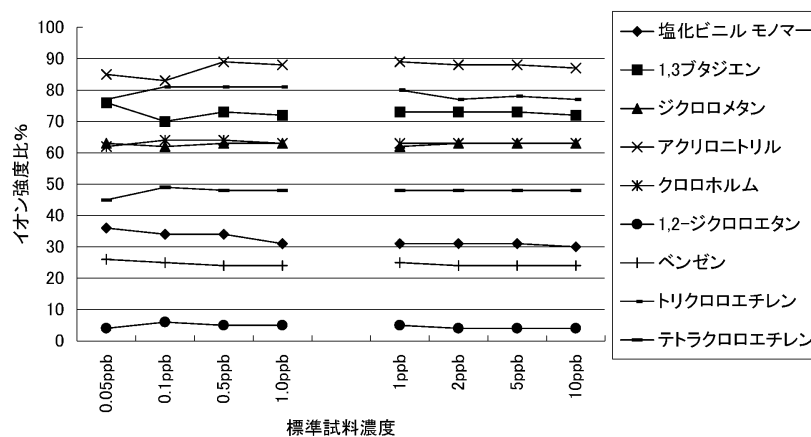


図 12 標準試料の異なる濃度でのイオン強度比

一定濃度の標準試料を定期的に測定し、検量線が使用可能であるか確認を行う必要がある。このときに、得られた結果から装置の状況を判断するには、相対感度の変化を用いることが有効と考えられる。そこで、検量線を作成したときのデータをもとに、優先取組物質9成分について単位濃度（ppb）あたりの内標準試料による感度補正值（検量線の傾き）を相対感度として求めた。この結果は濃度によらず一定の値となるので、検量線作成時の相対感度を100%としてこの変化を調べれば、検量線の信頼性を保証することができる。大気連続測定時にキャリアガスの供給系から空気を混入させ、MSの感度を一方的に変化させたときの相対感度の経時変化を表9に示すが、この間もイオン強度比は安定していた。このときには内標準試料の絶対感度は一方的に低下したが、直前の測定結果との比較による変化は許容範囲であった。

このように、相対感度の異常は、検出器のイオン源の清掃やチューニングを行う指標として用いるとともに、標準試料の調製や測定が適切であったかを含めて総合的に問題の発生を知る指標とすることができる。

8) 装置の安定性

測定ごとの装置の安定性を確認する指標として、内標準試料の保持時間、イオン強度比と絶対感度の変化を調べた。この結果、1カ月の大気連続測定期間中で検量線作成時と比較して大きな変化は認められず、装置の安定性が確認された。

この装置を用いて実際の大気試料を測定したクロマトグラムを図13に示す。また、優先取組物質の大気連続測定の結果について図14に示す。定量下限以上の濃度ではイオン強度比は標準試料と同等で安定していた。

表9 検量線作成後の標準試料の相対感度変化

成分名	経過日数						
	検量線作成時	1日	9日	15日	22日	29日	36日
塩化ビニルモノマー	100.0	86.1	82.4	101.0	105.5	123.7	105.7
1,3-ブタジエン	100.0	105.6	99.6	107.2	101.8	122.8	118.9
シクロメタン	100.0	123.3	124.4	121.8	118.0	116.0	113.3
アクリロニトリル	100.0	85.1	41.5	13.0	40.5	46.7	33.2
クロロホルム	100.0	121.8	134.9	138.0	144.0	149.3	161.2
1,2-シクロエタン	100.0	113.6	121.5	138.0	159.1	166.7	186.7
ヘンゼン	100.0	86.5	78.8	82.7	80.1	77.7	77.2
トリクロロエチレン	100.0	73.7	360.9	139.6	125.2	122.0	117.4
テトラクロロエチレン	100.0	83.0	85.7	83.2	82.3	81.6	84.3

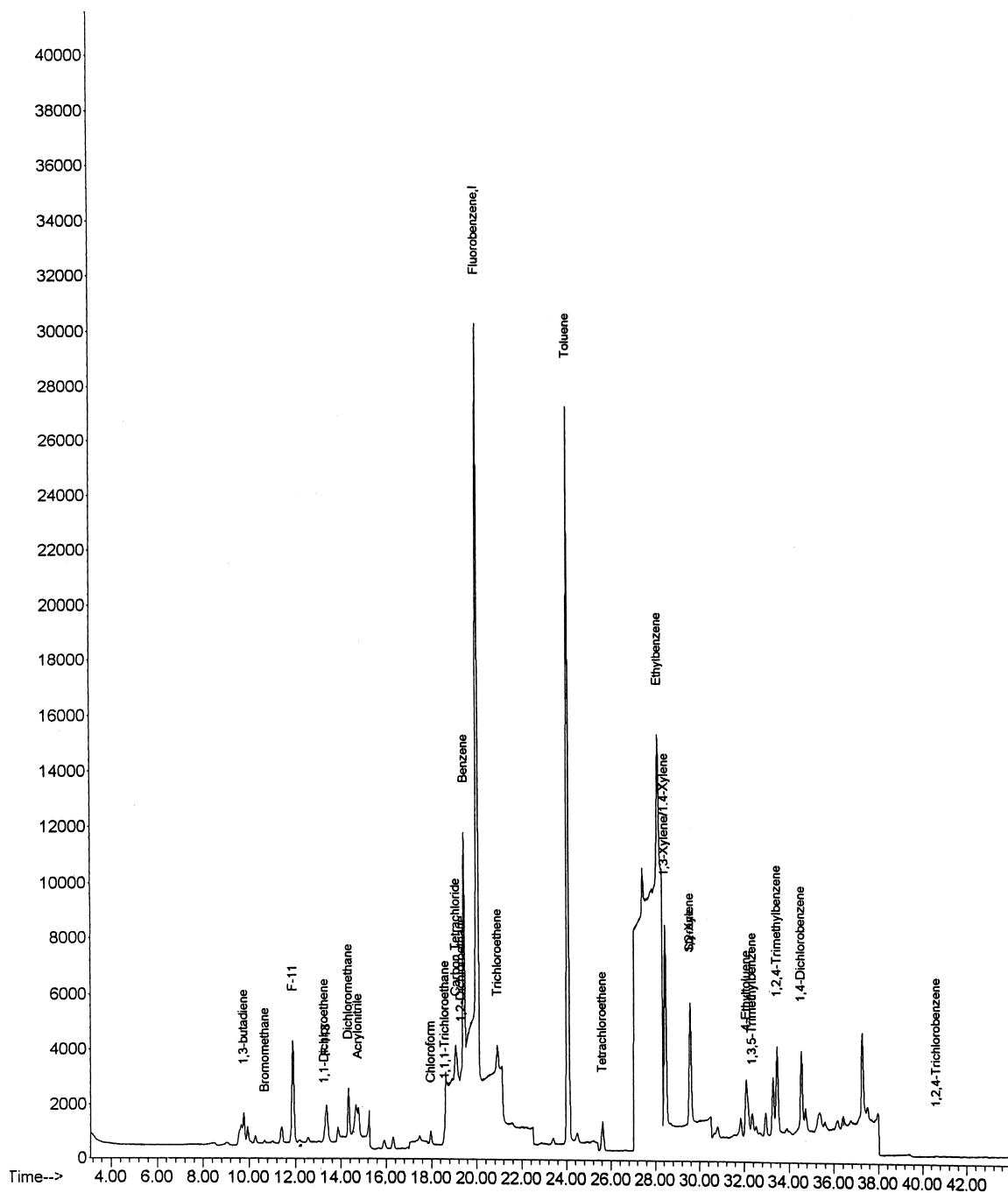


図13 大気試料のクロマトグラム

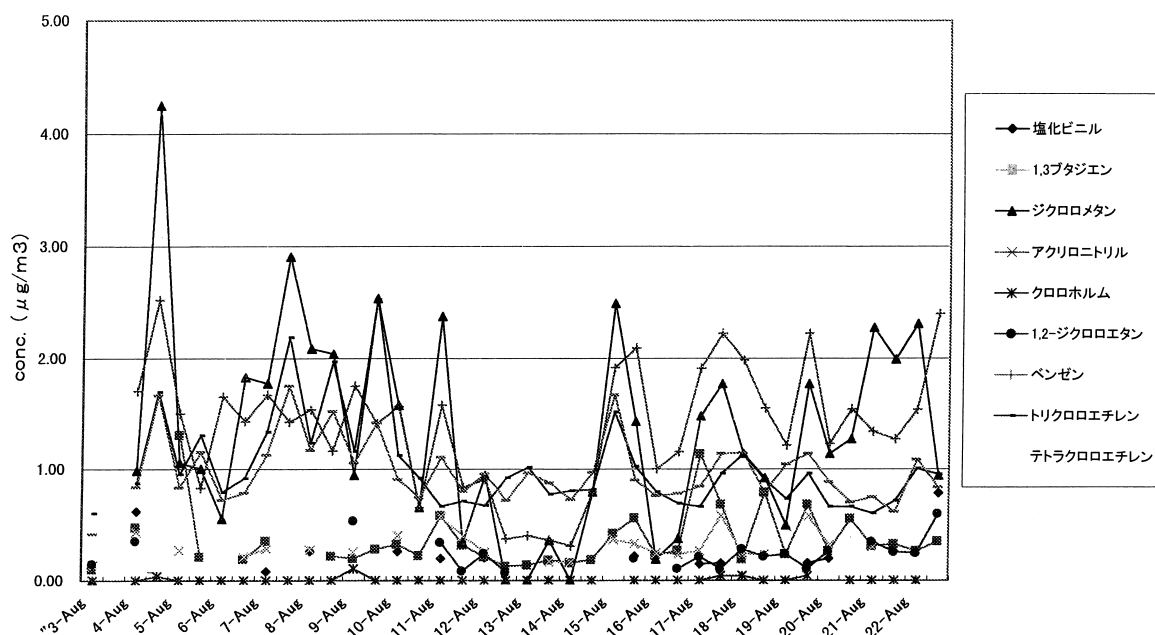


図 14 大気中有害大気汚染物質 (HAPs) 濃度の長期観測結果 (東京都)
 測定期間: 8月3日~23日, 1日2回測定
 (試料採取は朝9時~夜9時と夜9時~朝9時)

(4) 大気測定結果の評価と報告書作成のためのソフトウェア

大気測定結果について、測定ごとに、次のような内容で検出されたすべての成分について評価を行った。

保持時間を標準試料と比較

定量イオンと確認イオンの比率 (イオン強度比) を求め標準試料と比較

定量下限値および検出下限値と比較

また、データの妥当性を示すために、大気測定結果に評価内容を付記した。データの妥当性を評価する支援ソフトを開発して評価を行い、熟練した技術者による評価結果と比較した。さらに、試料採取・導入、分析条件について適正な状態が確保されていたことを保証するために、測定ごとに試料採取・導入部の流量、温度、圧力といった制御項目を記録し、設定値の上下限を超えるものを抽出することによって、異常判定を行った。

装置の基本性能評価から実際の大気を測定し、その結果をまとめて報告書を作成するまでの手順についてまとめると以下ようになる。これらの手順のうち、自動分析に入るまでは手分析によるモニタリング方法とほぼ同様のプロセスである。これらの手順をわかりやすくまとめると、図 15 のようになる。

1) 検量線作成までの手順

システムブランクの測定: ゼロガス (測定対象物質を含まないガス) を装置の試料入り口から導入し測定を行った後、ピーク面積を IS で補正した値をシステムブランクとする。システムブランクの原因がわかる場合にはこれを特定し、装置内部でのリーク、濃縮管の汚染、GC/MS 部分での汚染など、検量線作成時と共通の問題の場合には装置の状態診断を行う。希釈ガスまたは標準ガス希釈にかかわる部分など、共通ではない場合には何も行わない。

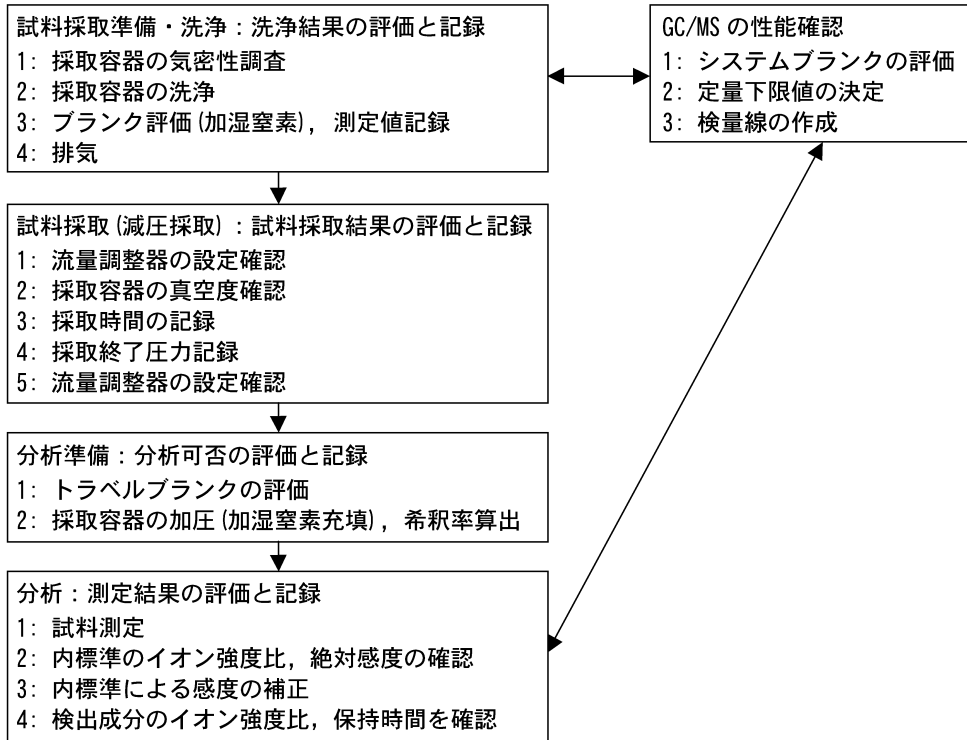
定量下限値の決定: 検出下限値に近い濃度の標準ガスを n 回 (5 回以上) 測定し、ピーク面積を IS で補正した値の標準偏差を求め、この 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値とする。これらに標準ガスの濃度を乗じて濃度に変換し、さらに容積濃度 ppb から重量濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に変換する。

システムブランクと検出下限、定量下限値の比較: システムブランクが定量下限値を超えた場合は原因を追求し改善する。

2) 検量線の作成と補正の手順

検量線の作成: 測定対象物質濃度を、例えば 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50ppb のうち 5 点以上を対象に標準試料を調製して測定を行い、検量線を作成する。このうち一番低い濃度には定量下限測定

手分析の操作手順と精度管理項目と記録



自動モニタリング装置の操作手順と精度管理項目

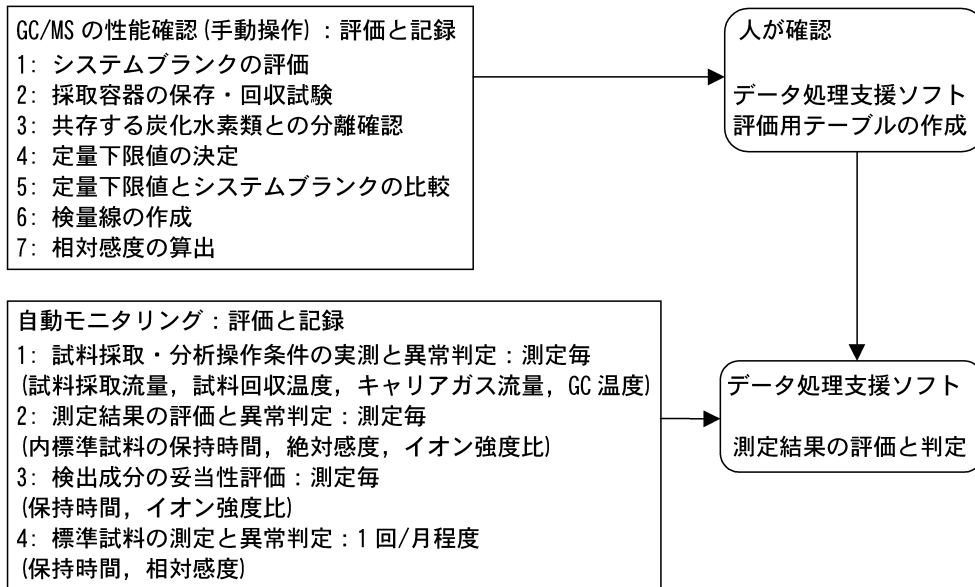


図 15 手分析と自動モニタリングの操作手順と精度管理・記録とデータ処理支援ソフトの関係

値を用いる。高濃度側の測定結果から定量上限を求める。このとき、システムブランクが検出下限値と定量下限値の間にある場合には、システムブランクの値を検量線の切片として補正する（検量線作成後でもよい）。

相対感度表の作成：トリクロロエチレンを基準として各測定対象物質の相対感度の表を作成する。検量線のすべての濃度で相対感度を記録する。ここまで、すべて

ピーク面積をISで補正した値を用い、検量線のY軸はIS補正值、X軸は濃度（ppb）となる。大気測定結果も、すべてピーク面積をISで補正し、検量線から濃度を求める。ここで得られた値（A）は容積濃度（ppb）であるので、以下の式を用いて重量濃度（B） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に換算する。

$$B = A \times MW / 24.77 \quad (\text{分子量: } MW, 20, \quad 1 \text{ 気圧のモル容積: } 24.77 \text{ l})$$

3) 装置の状態診断

装置の状態を以下の測定を行い、基準に従って評価する。評価基準を超えた場合には、その原因をつきとめて改善し、その後で検量線を作成しなおす。ISの絶対感度や相対感度が著しく変化した場合にはイオン源の洗浄を行った後、オートチューニングを行う。保持時間が異常であった場合には、キャリアーガスの流量、リークの有無、恒温槽の温度などを調べ、異常の原因を取り除く。

内部標準試料 (IS) の測定

評価基準：絶対感度の変化：検量線作成時と比較して $\pm 30\%$ 以内

イオン強度比の評価：検量線作成時と比較して $\pm 30\%$ 以内

保持時間の変化：検量線作成時と比較して $\pm 2\%$ 以内

標準試料の測定

評価基準：IS 補正值の評価：検量線作成時と比較して $\pm 30\%$ 以内

イオン強度比の評価：検量線作成時と比較して $\pm 30\%$ 以内

保持時間の変化：検量線作成時と比較して $\pm 2\%$ 以内

相対感度の評価：検量線作成時と比較して $\pm 30\%$ 以内

ブランクの測定

評価基準：IS 補正值の評価：定量下限を超えないこと

4) 大気濃度の算出結果の評価

以上の手順に従って、装置に関する基本性能を把握した上で大気測定を行い、検出された成分について以下のような評価を加える。検出された成分の評価は支援ソフトが自動的に実施する。

ピークの確認

保持時間：許容範囲 $\pm 2\%$ 以上

イオン強度比(確認イオン対定量イオン)：

許容範囲 $\pm 30\%$ 以上 (I1)

確認イオンが検出されない (I2)

濃度の評価

定量下限と検出下限の間：参考値とする

検出下限値以下：記載しない

5) 報告書

月例報告書作成時に、精度管理項目について一連の大

気測定データの前に報告書を添付し、大気測定結果および装置の状態が正常であることを保証する。

基本性能の保証

検量線作成までの性能評価結果を添付する。

装置の状態診断結果

ISの絶対値、イオン強度比、保持時間の変化、標準試料の測定結果と評価結果を図表にまとめ、添付する。

大気測定結果

一覧表を作成し、これに4)の評価結果を付加する。

(5) まとめ

試作した自動モニタリング装置について基本性能を評価し、良好な結果を得た。大気中に共存する炭化水素類による影響は少なく、分離、検出条件は良好であった。希釈による標準試料の調製も安定していた。試験した成分では保存・回収ともに問題なかった。また、装置の性能を総合的に判断する指標として相対感度を用いる方法を開発し、イオン強度比とともに用いることで装置の状態診断に役立てることができた。

今回の試験において、手分析で行っている精度管理項目を自動モニタリングで実施するためのスキームをまとめたが、これらの成果は今後、MSを検出器とする多成分同時分析計の一つの性能評価基準として有効に用いられることが期待される。

2.1.2 揮発性有害大気汚染物質の連続自動モニタリング装置による長期連続測定および手分析法との比較検討

(1) はじめに

試作した有害大気汚染物質の連続自動モニタリング装置による大気測定と環境庁の分析法マニュアルに記載されている方法で得られた結果との整合性について評価を行った。連続自動モニタリングを実施している間に、手分析法による容器採取・GC/MS法を用いて大気試料を測定し、自動モニタリングの測定結果との比較を行った。優先取組物質9成分については、手分析による方法の目標定量下限、精度管理等が記載されているが、その他の成分については記載がない。そこで、これらの成分については、優先取組物質9成分と同じ目標定量下限が確保できるように試料採取・分析条件を設定した。手分

析と自動モニタリングの検出感度はほぼ同程度とした。共通の標準試料を測定し、同一の値を示すことを確認の上で、環境大気試料について比較を行った。できる限り多くの大気中に常在する成分および検出可能な成分について比較を行うために、定量下限以下であるが検出下限以上のものは評価の対象とするようにしたが、試料採取地点の大気中に含まれない成分は評価できなかった。また、濃度変化が乏しい成分についての評価も困難であった。

(2) 実験方法

1) 試料採取

連続自動モニタリング装置による長期連続測定は、おおむね 1999 年から開始した。モニタリングを続けながら問題点を改良していったので、装置の試作・改良とモニタリングを交互に行った。この間適宜容器採取を行い、手分析で GC/MS により分析した。試料の採取は東京都環境科学研究所（東京都江東区）の 4 階実験室の窓から行い、実験室内のマニホールドにテフロンパイプで大気を引き込み、手分析と自動モニタリング装置の双方に試料を供給した。自動モニタリング装置の測定は朝 9 時と夜 9 時に試料採取を開始し、1 日 2 回行った。手分析は朝 9 時に採取を開始した試料で、1 日 1 回行った。一連の比較検討に先立ち、手分析および自動モニタリング装置の基本性能を確認した。

2) 試薬・器具類

定性および定量に用いた標準ガスは連続自動モニタリング、手分析とも、2.1.1 に記載の 44 物質混合の有害大気汚染物質測定用標準ガス（各成分 1 ppm と 100 ppb/窒素希釈；高千穂化学製）を用いた。標準ガスの希釈は標準ガス発生装置（GAS-2BM 型；DKK 製）を用い流量比希釈法で行った。MS の感度変化を補正するための内部標準試料は、連続自動モニタリングではフルオロベンゼン（5 ppm/窒素希釈；高千穂化学製）を、手分析ではトルエン-d8（10 ppb/窒素希釈；大陽東洋酸素製）を用いた。また、容器に採取した大気試料を希釈、加圧するためのゼロガスには測定対象物質を含まない窒素ガス（高千穂化学製）を用いた。標準ガスに含まれる成分の中で、ベンジルクライドは濃度が購入時に比べ大きく低下していた。この物質は、製造元から容器内での保存性に問題があり保証できないとされていたものであり、評価の対象から除外した。

手分析の試料採取容器は、内面を溶融シリカでコーティングし、不活性化した内容積 6 l のステンレス容器（Silico Can; Restec 社製）を用いた。これに流量固定型マスフローコントローラー（ヘンミ計算尺製；採取流量 3 3ml/min）を取り付けた。容器に採取した試料は、大気濃縮装置（Entech-7000；Entech 社製）を用いて濃縮し、GC/MS（HP 6890/5972 型；HP 社製）に導入して測定した。

3) 試料の採取・分析条件

連続自動モニタリング装置は前述した基本性能の試験を行ったときと同様の構成で測定した。自動モニタリング装置の分析条件は 2.1.1 に同じにした。手分析の分析条件を表 10 に示すが、自動モニタリングと異なる点は分離カラムと昇温条件である。

手分析の試料は、容器内部を真空にして、マスフローコントローラーを取り付け、一定流量で 24 時間採取した。容器に採取した大気試料は、精密圧力計によりキャニスター容器内の内圧を測定した。これにゼロガスを容器内に加圧して加え、約 1.5 倍に希釈した。希釈倍率は圧力比から求めた。一連の実験では、ブランクの測定は容器を再使用することには行わなかった。

表 10 手分析法の分析条件

試料の濃縮・導入 濃縮装置	Entech製 Entech-7000 -155℃濃縮→20℃脱着(4分) -15℃濃縮→210℃脱着(3.5分) -160℃濃縮→100℃脱着(1分)
Trap1	
Trap2	
Trap3	
GC/MS分析	
GC/MS	HP製 GC6890/5972AMSD
カラム	HP-1(Hewlett Packard) 長さ 60m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm
キャリアガス	ヘリウム 1mL/min
昇温条件	40℃(5分)→5℃/分→140℃→15℃/分→220℃(3分)
イオン化電圧	70eV
インターフェース温度	250℃
検出法	SIM法

4) 標準試料の作成

連続自動モニタリング装置の定量に用いた検量線の作成に用いた標準試料は、標準ガスから流量比混合により 5 段階の濃度（0.02 ppb, 0.5 ppb, 1.0 ppb, 2.0 ppb, 5.0 ppb）に希釈して作成した。手分析の検量線は各々の濃度のものをそれぞれ別個の容器を用いて以下のように作成した。まず、容器内を真空にし、150 μl の水をマイクロシリンジで注入する。これに標準ガスをシリンジで一定量注入し、さらにゼロガスを約 0.2 mPa まで充てんした。その後精密圧力計で内部圧力を測定し、正確な濃度を算出した。

(3) 結果および考察

大気試料についての比較を実施する前に、手分析と自動モニタリングの各々について基本性能の評価を行った。この評価結果に基づいて、大気測定結果の妥当性を評価し、比較に用いるデータを整理した。

1) システムブランク、検出下限および定量下限

装置の基本性能としてシステムブランク、検出下限および定量下限を新たに求めた。定量下限値および検出下限値は、検量線作成時の最低濃度である0.02 ppbの標準ガスを5回測定して求めた。標準偏差()の3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とした結果を表11に示した。システムブランクはベンゼンでやや大きな値となったものの、その他の物質ではごくわずかであった。また、優先取組物質について得られた定量下限は、1,3-ブタジエンとアクリロニトリルが目標定量下限値を若干上回る値となったが、その他は目標定量下限以下の値であった。ただし、1,3-ブタジエンは大気中濃度が高かったため、この定量下限が大気試料の定量に影響を及ぼすことはなかった。また、優先取組物質以外の物質についてもおおむね良好な値が得られた。

表11 検出下限と定量下限 (μg/m³)

番号	物質名	手分析		連続自動モニタリング	
		検出下限	定量下限	検出下限	定量下限
1	塩化ビニルモノマー	0.02	0.05	0.02	0.08
2	1,3-ブタジエン	0.01	0.04	0.04	0.12
3	プロモタン	0.06	0.18	0.12	0.39
4	クロロエタン	0.06	0.22	0.02	0.06
5	フロン11	0.28	0.94	0.02	0.05
6	1,1-ジクロロエチレン	0.03	0.09	0.01	0.03
7	3-クロロ-1-プロペン	0.02	0.08	0.07	0.23
8	フロン113	0.03	0.10	0.15	0.52
9	ジクロロメタン	0.08	0.28	0.02	0.06
10	アクリロニトリル	0.01	0.05	0.05	0.16
11	1,1-ジクロロエタン	0.03	0.09	0.02	0.05
12	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.02	0.07	0.02	0.06
13	クロロホルム	0.02	0.08	0.02	0.06
14	1,1,1-トリクロロエタン	0.05	0.16	0.02	0.05
15	四塩化炭素	0.04	0.13	0.02	0.05
16	1,2-ジクロロエタン	0.01	0.04	0.01	0.02
17	ベンゼン	0.04	0.14	0.08	0.27
18	トリクロロエチレン	0.05	0.16	0.01	0.03
19	1,2-ジクロロプロペン	0.04	0.13	0.02	0.06
20	シス-1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.07	0.01	0.05
21	トルエン	0.07	0.24	0.03	0.11
22	トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.01	0.05	0.01	0.04
23	1,1,2-トリクロロエタン	0.05	0.16	0.02	0.06
24	テトラクロロエチレン	0.06	0.20	0.01	0.04
25	1,2-ジプロモエタン	0.04	0.13	0.02	0.06
26	クロロベンゼン	0.02	0.08	0.01	0.03
27	エチルベンゼン	0.09	0.29	0.01	0.04
28/29	1,3-キシレン/1,4-キシレン	0.00	0.01	0.02	0.05
30	1,2-キシレン	0.001	0.003	0.01	0.03
31	スチレン	0.00	0.01	0.01	0.05
32	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.02	0.05	0.03	0.10
33	4-エチルトルエン	0.02	0.05	0.05	0.15
34	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.01	0.03	0.01	0.03
35	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.00	0.02	0.02	0.07
36	1,3-ジクロロベンゼン	0.02	0.06	0.04	0.15
37	1,4-ジクロロベンゼン	0.02	0.06	0.06	0.21
38	ベンジルクロライド				
39	1,2-ジクロロベンゼン	0.01	0.04	0.04	0.15
40	1,2,4-トリクロロベンゼン	0.06	0.21	0.20	0.67
41	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	0.04	0.12	0.08	0.26

2) 検量線の作成

自動モニタリング装置による測定値の定量は2.1.1で作成した検量線を用いて行った。検量線の作成は最小二乗法で行ったが、この方法では高濃度域の標準試料のわずかな測定誤差が切片の値に大きく影響する。したがって、定量下限付近の測定結果は大きな誤差を含むおそれが考えられた。そこで、最小二乗法によって得られた検量線の傾きのみを用い、切片はゼロとして定量を行った。また、システムブランクが存在すると、その原因によっては検量線作成用の標準試料を含むすべての測定値に常に一定のブランクが上乘せされることになる。このため、ブランクが検出された物質についてはその原因を探り、システムブランクの測定に用いたガスや標準試料の作成に用いた希釈ガスに起因するものはシステムブランクとしては取り扱わなかった。しかし、原因が特定されなかったものについては、検出されたブランクを装置に固有の切片として与え定量値の補正を行った。

3) 保持時間とイオン強度比の安定性

比較を行った期間を通じて、自動分析装置に導入・測定した内部標準試料について安定性を調べたが、保持時間の変動は0.5%以内と安定であった。イオン強度比も5%以内の変動と安定であった。この期間中の絶対感度も±10%程度の範囲におさまり、安定していた。

4) 大気測定結果の比較

手分析との比較試験期間の連続自動モニタリング装置による大気測定結果を代表的な17成分について図16に示す。試験の間、試料採取装置、試料濃縮装置およびGC/MSは正常に作動していたが、データ取り込み用のパーソナルコンピュータの不調により一部測定値が欠けている。この試験期間に計11回の手分析を行った。自動モニタリング装置は1日2回の測定を行ったので、2回の測定値を平均して1日のデータとした。この際、2つのデータのうち1つが定量下限以下の場合は定量下限値の1/2の値を代入して平均値を算定した。検出された成分について、まず保持時間を確認し、イオン強度比を標準試料と比較して値の妥当性を評価した後、データとして採用した。図17に手分析による標準試料と大気試料のクロマトグラムを示す。

図18に手分析と自動モニタリング装置の測定値の散布図の例を示す。定量下限値を超える値が検出された物質について、手分析と自動モニタリング装置で得られた値の平均値と変動率((手分析 自動モニタリング)/

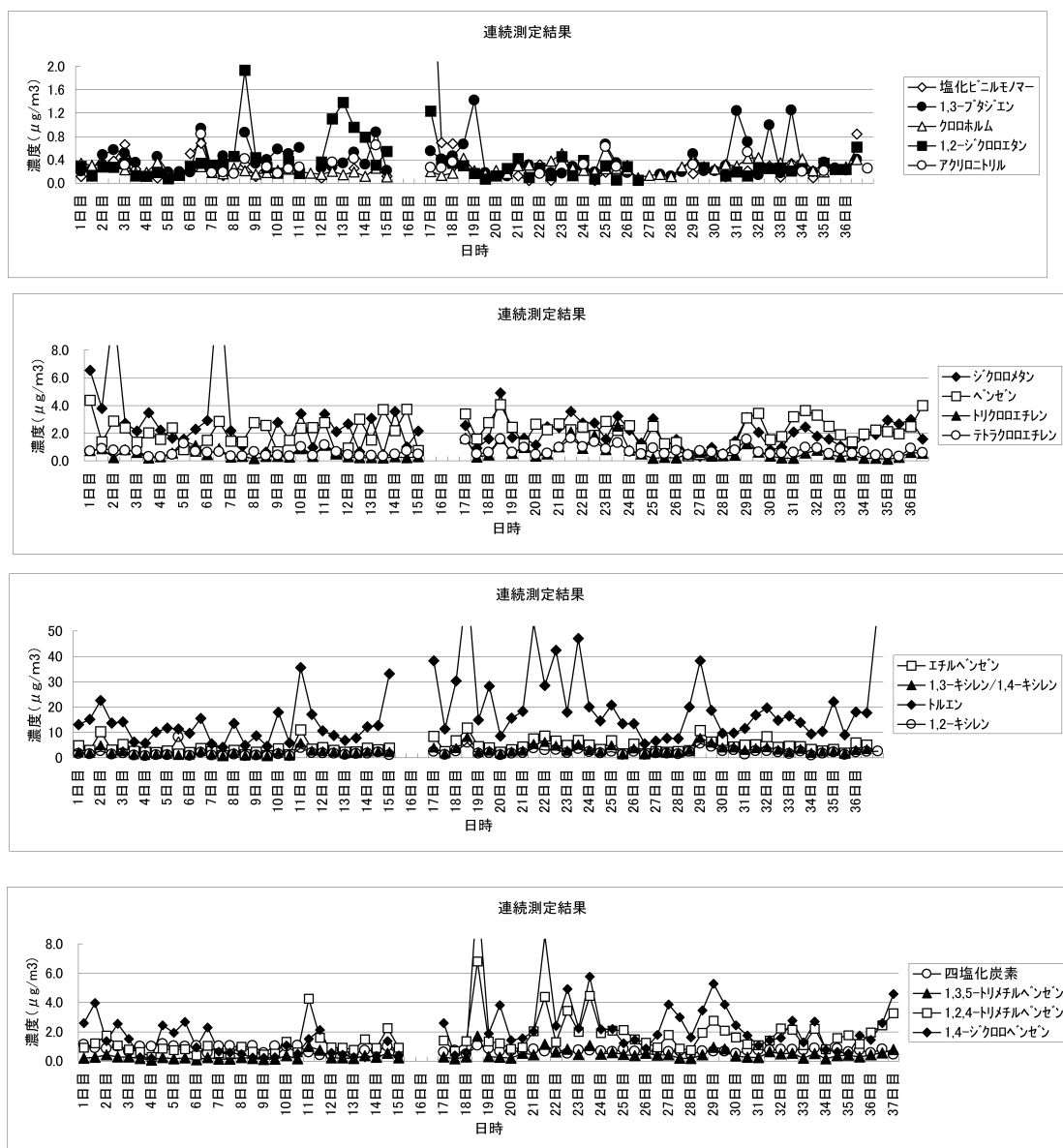


図 16 手分析との比較試験期間中の大気連続測定結果の例

$((\text{手分析} + \text{自動モニタリング}) / 2) \times 100 : \%$), 回帰直線の傾きと相関を表 12 にまとめた。フロン類などの濃度変化の少ない物質は回帰直線の傾きを求められないので、強制的に原点を通る直線として傾きを求めた。相関係数は n が 5 以上の物質について求めた。

両者の平均値は大部分の物質でおおむね同じ値となったが、一部に 30 % 以上の差を示すものがあった。これらの物質のうち 1,1-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパンは大気中濃度が低いため、見かけ上変動率が大きくなっているが、絶対値の差は小さい。また、手分析と自動モニタリング装置の測定値の相関係数は、フロン 11, フロン 113, 1,1,1-トリクロロエタンや四塩化炭素で低い値となったが、両者の測定値には大きな差はみられなかった。そのほか、塩化ビニルモノマー、ジクロ

ロメタン, トリクロロエチレンで平均値の差が大きくなった。手分析と自動モニタリング装置の測定値の相違は、両者の測定で用いた検量線の傾きが異なるか、試料採取部分に問題があることが原因と考えられた。そこで、自動モニタリング装置の試料採取部分である試料平均化装置 (GAS-2U) で採取した大気試料を、自動モニタリング装置と手分析の双方で分析し、値を比較した (表 13)。その結果、トリクロロエチレンでは表 12 と同様に手分析の方が高い値となり、何らかの原因により両者の検量線の傾きが異なっていたことが示された。塩化ビニルモノマー、ジクロロメタンは検量線の傾きの相違が両分析法による違いの原因とは考えにくく、直前の試料の残留分による汚染や、手分析と自動モニタリング装置で容器からの回収率が違うことなどの原因が考えられた。

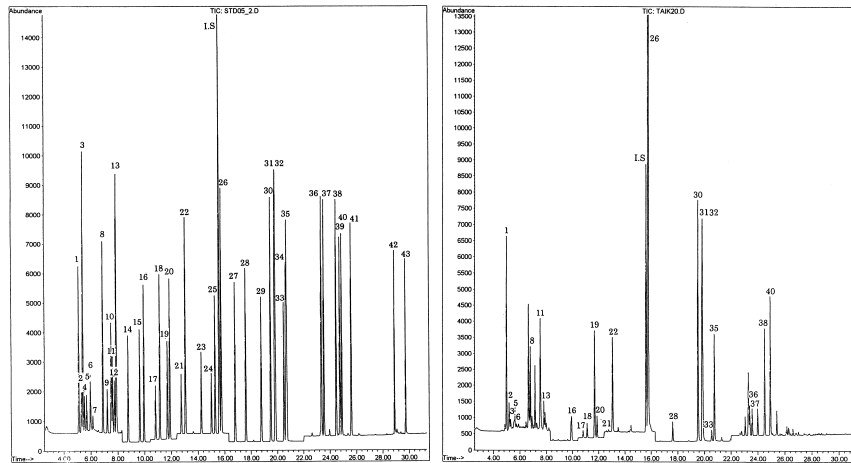


図 17 手分析のクロマトグラムの例, 左図: 標準試料, 右図: 大気試料

1: フロン 12, 2: クロロメタン, 3: フロン 114, 4: 塩化ビニルモノマー, 5: 1,3-ブタジエン, 6: プロモメタン, 7: クロロエタン, 8: フロン 11, 9: 1,1-ジクロロエチレン, 10: ジクロロメタン, 11: 3-クロロ-1-プロペン, 12: フロン 113, 13: ジクロロメタン, 14: アクリロニトリル, 15: 1,1-ジクロロエタン, 16: シス-1,2-ジクロロエチレン, 17: クロロホルム, 18: 1,1,1-トリクロロエタン, 19: 四塩化炭素, 20: 1,2-ジクロロエタン, 21: ベンゼン, 22: トリクロロエチレン, 23: 1,2-ジクロロプロペン, 24: シス-1,3-ジクロロプロペン, 25: トルエン, 26: トランス-1,3-ジクロロプロペン, 27: 1,1,2-トリクロロエタン, 28: テトラクロロエチレン, 29: 1,2-ジプロモエタン, 30: クロロベンゼン, 31: エチルベンゼン, 32: 1,3-キシレン / 1,4-キシレン, 33: 1,2-キシレン, 34: スチレン, 35: 1,1,2,2-テトラクロロエタン, 36: 4-エチルトルエン, 37: 1,3,5-トリメチルベンゼン, 38: 1,2,4-トリメチルベンゼン, 39: 1,3-ジクロロベンゼン, 40: 1,4-ジクロロベンゼン, 41: 1,2-ジクロロベンゼン, 42: 1,2,4-トリクロロベンゼン, 43: ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン

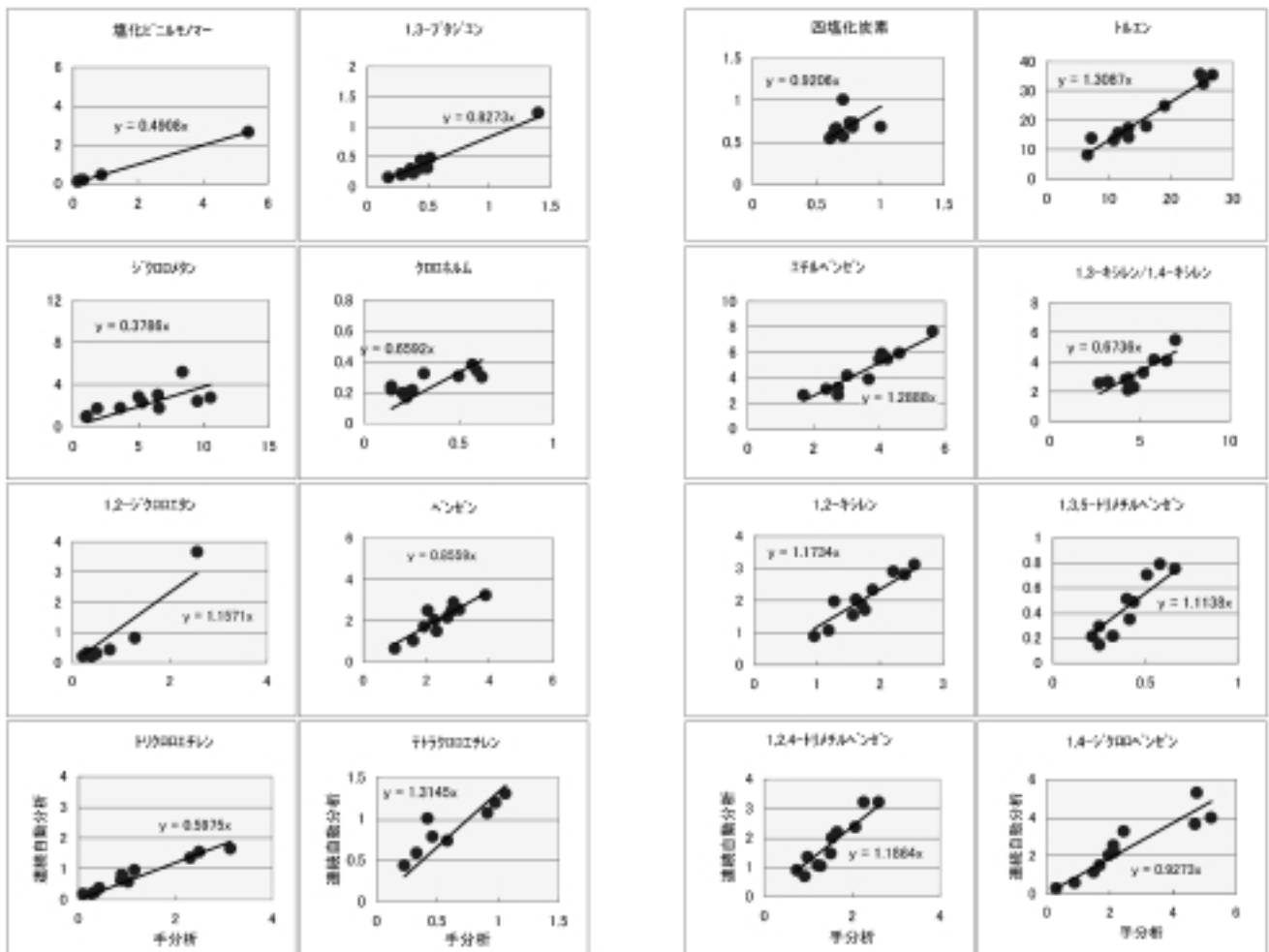


図 18 手分析と自動モニタリングによる大気分析結果の散布図

表 12 手分析と自動モニタリングで得られた大気測定結果の比較

物質名	測定結果の平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		変動率 (%)	試料数 (n)	直線回帰式の傾き	相関係数
	手分析	自動モニタリング				
塩化ビニルモノマー	0.94	0.48	64	8	0.49	1.00
1,3-ブタジエン	0.47	0.37	23	11	0.83	0.98
クロロエタン	0.28	0.30	-9	7	1.07	0.70
ブロン-11	2.0	1.5	28	11	0.72	-0.20
アクリロニトリル	0.40	0.23	53	2	0.58	
ジクロロメタン	5.4	2.3	81	11	0.38	0.67
ブロン-113	0.86	0.77	10	7	0.86	-0.76
1,1-ジクロロエタン	0.22	0.13	51	4	0.62	
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.12	0.10	23	1		
クロホルム	0.35	0.26	28	11	0.66	0.82
1,2-ジクロロエタン	0.72	0.67	8	10	1.16	0.96
1,1,1-トリクロロエタン	0.40	0.33	19	11	0.80	0.50
ベンゼン	2.4	2.0	16	11	0.86	0.90
四塩化炭素	0.72	0.68	7	11	0.92	0.25
1,2-ジクロロプロパン	0.19	0.12	46	2	0.62	
トリクロロエチレン	1.2	0.77	43	11	0.60	0.98
シス-1,3-ジクロロプロペン	0.33	0.29	11	7	0.74	0.99
トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.28	0.28	-3	6	0.93	1.00
トルエン	16	21	-27	11	1.31	0.97
テトラクロロエチレン	0.62	0.89	-35	8	1.31	0.90
エチルベンゼン	3.5	4.5	-25	11	1.29	0.95
1,3, 1,4-キシレン	4.7	3.2	38	11	0.67	0.83
1,2-キシレン	1.7	2.0	-15	11	1.17	0.93
4-エチルトルエン	0.45	(0.55)	(-19)	11	(1.27)	(0.91)
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.40	0.42	-6	11	1.11	0.93
1,2,4-トリメチルベンゼン	1.5	1.8	-14	11	1.19	0.95
1,4-ジクロロベンゼン	2.5	2.4	5	11	0.93	0.93

変動率 (%): (手分析 - 自動モニタリング) / ((手分析 + 自動モニタリング) / 2) * 100

表13 自動モニタリング装置の試料採取容器内の大気試料の測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

番号	物質名	手分析	自動モニタリング
1	塩化ビニルモノマー	(0.04)	(0.04)
2	1,3-ブタジエン	0.19	0.22
3	プロモタン	(0.12)	(0.25)
4	クロロエタン	(0.15)	0.21
5	ブロン11	1.59	1.67
6	1,1-ジクロロエチレン	n.d.	0.03
7	3-クロロ-1-プロペン	n.d.	n.d.
8	ブロン113	0.71	0.72
9	ジクロロメタン	4.9	4.6
10	アクリロニトリル	0.09	0.08
11	1,1-ジクロロエタン	n.d.	0.02
12	シス-1,2-ジクロロエチレン	n.d.	0.11
13	クロホルム	0.21	0.32
14	1,1,1-トリクロロエタン	0.32	0.36
15	四塩化炭素	0.67	0.62
16	1,2-ジクロロエタン	1.0	0.99
17	ベンゼン	1.9	1.5
18	トリクロロエチレン	7.3	3.5
19	1,2-ジクロロプロパン	0.12	0.08
20	シス-1,3-ジクロロプロペン	(0.04)	n.d.
21	トルエン	25	43
22	トランス-1,3-ジクロロプロペン	n.d.	n.d.
23	1,1,2-トリクロロエタン	n.d.	n.d.
24	テトラクロロエチレン	2.0	1.6
25	1,2-ジプロモタン	n.d.	n.d.
26	クロロベンゼン	(0.02)	0.04
27	エチルベンゼン	7.0	6.5
28/29	1,3-キシレン/1,4-キシレン	6.2	4.1
30	1,2-キシレン	2.1	1.2
31	スチレン	0.23	n.d.
32	1,1,2,2-テトラクロロエタン	n.d.	n.d.
33	4-エチルトルエン	0.72	0.52
34	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.53	0.30
35	1,2,4-トリメチルベンゼン	2.3	1.7
36	1,3-ジクロロベンゼン	n.d.	n.d.
37	1,4-ジクロロベンゼン	2.2	1.7
38	ベンジルクワイド	n.d.	n.d.
39	1,2-ジクロロベンゼン	0.05	(0.05)
40	1,2,4-トリクロロベンゼン	n.d.	0.71
41	ヘキサクロ-1,3-ブタジエン	n.d.	n.d.

() は検出下限以上で定量下限以下の値

その他の物質の相関係数は0.8以上と良好であり、測定値の平均値間の変動率も $\pm 30\%$ 程度の範囲に入っていた。MSの測定誤差が30%程度であることを考えると極めて良い結果と言える。このように、自動モニタリング装置は手分析と同様の精度で大気中の濃度変動を捕らえることができると考える。

(4) まとめ

手分析との比較は、測定条件の変更や比較する時期などを含めて数回にわたり検討したが、対象成分の環境濃度が極めて低く、実施期間によっては濃度変動も少なく、なかなか評価に値する結果が得られなかった。また、手分析では容器を介するため容器ごとの個体差が測定結果に影響を与えている疑いがあり、手分析法についても測定結果が正確であるとの保証がなく、データの評価は難しかった。環境大気に一定濃度の標準試料を添加して作成した共通試料について、手分析と自動モニタリング装置の同時比較も試みたが、手分析の容器採取・GC/MS法で用いた装置に直接この試料を導入することができなかったため、容器を介してしか測定を行うことができず、手分析の試料採取・導入部分についての正確な評価が行えなかった。自動モニタリング装置と手分析による環境大気試料の測定は、一見同じ方式で行ってい

るように見えるが、実際には分離条件、試料の採取方法（減圧採取と加圧採取）、標準試料の作成方法、濃縮・導入方式の違いなどがあり、二つの測定方法を比較することは困難であった。

しかし、大気測定では手分析法が絶対値を示しているという保証はなく、測定方法、分離条件、検出器等が異なる環境での比較結果であることを考え合わせると、大気中に検出されたほとんどの成分で良い結果が得られた。このことは、精度管理や測定結果の妥当性評価などの検証プロセスが有効に機能した結果であると言え、精度管理の基準を設け、これに沿って性能を確認しながら比較を行えることが明確になったと考える。比較評価を行うには様々な面で困難を伴うが、今後、成分拡張を行う際にも、測定装置の性能評価と検出された成分についての妥当性の検証を行えば、測定結果が保証できることを示した。

2.2 容器採取 GC/MS 法の適用対象物質の拡張

2.2.1 はじめに

既に述べているように、環境庁がリストアップした有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質は 234 物質にのぼっており、その多くについては測定法が確立されていない。そこで本研究では、開発した方法の広範な物質への拡張性と広く用いられている方法である容器採取・GC/MS 法を有害大気汚染物質に該当する可能性のある揮発性有機物に広く適用する可能性を検討することにした。

容器による試料採取は、米国 EPA の “Compendium of Methods for The Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: TO-14, TO-15” に記載されており、容器の内面は、捕集した試料の吸着や反応を防ぐために電解研磨（クロム酸化膜の形成）あるいはシラン処理による不活性化などの壁面処理が施されている。大気試料を容器で捕集し、実験室に持ち帰って分析するまでに長時間を要する場合があるが、TO-14 にリストアップされた物質（表 3 参照）のほとんどについては、容器内での長期保存の研究がなされており、ほとんどの物質は 7 日間の保存が可能で、アルカン、アルケン、芳香族炭化水素、ハロカーボンについては 30 日間保存が可能であるという報告がなされている。

そこで、有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質の中で、EPA の TO-14 にリストアップされている検

討済みの物質を除き、容器採取が適用できそうな 49 物質（表 3 参照、優先取組物質 1、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質 36、その他物質 12）を検討対象として分析可能性を調べ、GC/MS での分析が可能であった 31 物質（有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質 18、その他物質 13）について容器での保存性や回収率を調べた。さらに、十分な保存性や回収率が得られた物質について大気測定を行い、大気中の濃度レベルについて検討した。

2.2.2 実験方法

(1) 試薬

1) 標準物質

表 14 に検討対象物質とその物性等を示す。標準物質は市販の純度 97 % 以上の試薬（和光純薬工業製または関東化学製）を用いた。容器内での保存性試験で内標準として用いたベンゼン-d6 は、Merk 製の純度 99 % のものを用いた。

2) その他の試薬、ガス

ゼロガスには、高純度窒素ガス（純度 99.999 %）をモレキュラーシーブ 5A トラップ（Hewlett Packard 製 5060-9084 モイスチャートラップ）および活性炭トラップ（Hewlett Packard 製 5060-9096 ハイドロカーボントラップ）を通して用い、GC/MS のキャリアーガスには高純度ヘリウムガス（純度 99.998 %）を用いた。ゼロガスの加湿および容器に添加する加湿用水には、純水（トリハロメタン用精製水、和光純薬工業製）を用いた。

(2) 装置および器具

1) 試料導入装置および GC/MS

試料の GC/MS への導入には、試料濃縮導入装置（AUTOCan™ Tekmer 社製）を用いた。GC/MS には、島津製作所製 GC-17A ガスクロマトグラフおよび QP-5050A 四重極型質量分析装置の組み合わせを用いた。分離カラムは、Aquatic カラム（長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 1.0 μm、ジューエルサイエンス製）を用いた。

2) ガス調製、試料採取用装置および器具

標準原ガスの調製は、ミニナートバルブ付きガラス製ガス希釈容器（容量 2.0 l、Supelco 製）を用いて行った。試料採取容器には、容量 6 l の SilcoCan™（Restek Corporation 製）および Summa® 容器（Scientific Instrumentation Specialists 製）を用いた。容器の洗浄には、

表 14 検討対象物質の物性等

	分子量	比重	測定温度(°C)	融点(°C)	沸点(°C)	蒸気圧(mmHg)	測定温度(°C)	水溶解度(g/100mL)	測定温度(°C)
アクリル酸-n-ブチル	128.17	0.8998	20	-65	146	4	20	0.1	
アクリル酸メチル	86.09	0.9535	20	-75	80	62.1	20	6.0	
アセトニトリル	41.05	0.7843	20	-46	82	67.8	20	∞	
イソオクタン	114.23	0.6919	20	-107	99	38.3	20	不溶	
イソブタノール	74.12	0.8018	20	-108	108	8.08	20	9.5	
イソプロパノール	60.10	0.7864	20	-90	82	32.7	20	∞	
ジイソプロピルエーテル	102.18	0.7241	20	-60	69	117	20	0.2	
イソプロペニルベンゼン	118.18	0.9134	17	-23	161	0.22	20	不溶	
ジエチルエーテル	74.12	0.7193	15	-116	34	440	20	7.51	16
エチレンクロロヒドリン	80.51	1.2003	20	-68	129	4.96	20	∞	
2-エトキシエタノール	90.12	0.9291	20	-70	135	3.75	20	∞	
ギ酸メチル	60.05	0.9705	20	-99	32	478	20	30.0	20
クロロジプロモメタン	208.28	2.451		-22	119-120	76		0.44	22
クロロメチルメチルエーテル	80.51	1.06	20	-104	61	260		分解	
酢酸イソブチル	116.16	0.8716	20	-99	116	12.8	20	0.67	20
酢酸エチル	88.11	0.9005	20	-84	77	75.8	20	7.87	18
酢酸ビニル	86.09	0.934	20	-93	72	91.8	20	2.5	20
酢酸ブチル	116.16	0.8825	20	-77	126	15.0	25	0.8	25
酢酸-n-プロピル	102.13	0.8867	20	-95	102	24.9	20	1.9	20
酢酸メチル	74.08	0.9337	20	-98	56	173	20	33.0	22
シクロヘキサノール	100.16	0.9684	25	25	161	0.96	20	3.6	20
シクロヘキサノン	98.14	0.9466	20	-32	156	3.22	20	5.0	30
trans-1,2-ジクロロエチレン	96.94	1.2565	20	-50	47	238	20	不溶	
ジクロロプロモメタン	163.83	1.97		-55	90	50			
N,N-ジメチルホルムアミド	73.09	0.9445	25	-61	153	約2.67		∞	
テトラヒドロフラン	72.11	0.8814	21	-109	66	147	20	∞	
ナフタレン	128.17	1.168	22	80	218	0.16	20	0.04	25
o-ニトロトルエン	137.14	1.168	20	-10	222	0.21	20	不溶	
p-ニトロトルエン	137.14	1.117	58	51	238	0.19	20	不溶	
乳酸-n-ブチル	146.19	0.98	22	-28	188	0.4			
フェノール	94.11	1.0708	25	41	182	0.22	20	6.0	
ブタノール	72.11	0.804	20	-99	76	88.5	20	3.7	
1-ブタノール	74.12	0.8096	20	-90	118	4.42	20	7.36	
2-ブタノール	74.12	0.8029	25	-115	99	12.5	20	12.5	
tert-ブタノール	74.12	0.7887	20	25	83	29.7	20	易溶	
メチルエチルケトン	72.11	0.8255	0	-87	80	70.2	20	35.5	
フルフラール	96.09	1.1594	20	-37	162	1.12	20	9.1	13
フルフリルアルコール	98.10	1.1326	20	-15	170	0.48	20	>10	
プロパノール	58.08	0.8058	20	-80	48	258	20	16.15	
n-プロパノール	60.10	0.8035	20	-127	97	14.6	20	∞	
プロモエタン	108.97	1.4708	15	-116	38	386	20	0.914	
1-プロモ-3-クロロプロパン	157.44	1.592	20	-59	142				
ベンゾトリクロライド	195.48	1.3775	15	-5	221	0.15	20	不溶	
2-メチルシクロヘキサノン	112.17	0.9262	18	-14	165			不溶	
2-メチルシクロヘキサノール	114.19	0.934	20	-10	165			難溶	
o-メチルスチレン	118.18	0.917	20	-69	169				
p-メチルスチレン	118.18	0.897	20	-34	170	<0.75			
メチル-tert-ブチルエーテル	88.15	0.74	20	-109	55	249	25	5.1	25
2-メトキシエタノール	76.10	0.9674	20	-85	125	6.23	20	∞	

化学便覧，CRC Handbook of Chemistry and Physics, Dictionary of Substances and Their Effects
(Royal Society of Chemistry) International Chemical Safety Cards (IPCS) 等から作成

ジ - エルサイエンス製 CCS-1Au PLUS キャニスター 洗浄装置を用いた。24 時間の大気試料の捕集は、機械式流量制御装置 (Model SC423 S-VF-T-HT-M1, Veriflo Corporation 製) を用いて行った。容器の内圧測定には、高精度圧力計 (ASHCOFT 社製 Test Gauge, 精度 0.25%) を用いた。ゼロガスの加湿は、容量 1 l のバブラー (ステンレス製) に測定対象物質を含まない純水約 170 ml を入れ、これに窒素を通気して行った。

(3) 分析方法

容器を試料濃縮導入装置に接続し、接続部等からの漏れがないことを確認した後、2 段階の捕集・脱離の工程を経て試料を GC/MS に導入し、分析した。表 15 に分析条件等をまとめて示す。また、各物質の保持時間および定量、確認イオンの質量数を表 16 に示す。分析条件、モニターイオンなどは、一般的な条件のものをそのまま用いた。

表 15 適用対象物質拡張試験における分析条件等

試料濃縮導入装置の条件	
モジュール 1	トラップ管：Tenax TA トラップ条件：-100℃，試料量 65mL/分×7.7 分間（500mL） ドライパージ条件：-10℃，ゼロガス 20mL/分×3 分間 脱離条件：220℃×6 分間（GC キャリヤーガスで）
モジュール 2	トラップ管：溶融シリカキャピラリーカラム（内径 0.53mm） トラップ条件：-185℃×6 分間（GC キャリヤーガスで） 試料導入条件：200℃×2 分間（GC キャリヤーガスで）
GC/MS の条件	
GC	キャリヤーガス：Head 圧制御（230kPa） 注入口温度：50℃ カラム温度：40℃→(昇温 35℃/min)→80℃(4 分間保持)→(昇温 6℃/分)→120℃ →(昇温 15℃/分)→200℃(20 分間保持) インターフェース温度：230℃
MS	イオン源温度：230℃ イオン化法及びエネルギー：EI 法，70eV エミッション電流：100 μA イオンマルチ電圧：1.2 kV 測定モード：SIM モード

(4) 容器の洗浄

容器の洗浄は、洗浄装置を用いて、150 に加熱しながら、減圧（0 kPa）と加湿ゼロガスによる加圧（300 kPa）を 3 回繰り返して行った。洗浄の済んだ容器は、減圧して常温に戻し、試料採取や標準ガス調製に用いた。

(5) 標準試料の調製

1) 標準原ガスの調製

検討対象とした 49 物質の標準ガスは市販されていないため、ガス希釈用ガラス容器を用いて、濃度 60 ppm 程度の標準原ガスを調製した。まず、目的とする濃度の標準原ガスが得られるように、分子量、比重等を考慮して溶液ベースでの混合比を計算し、これに従って標準物質を各々マイクロシリンジで所定量採取し、電子天秤（精度 0.01 mg）を用いて精秤した後、混合標準溶液調製用バイアルに加え、重量比混合溶液を調製した。各々の標準物質の正確な注入量は、標準物質をマイクロシリンジで採ったときと採取前の重量差から求めた。次いで、空気を満たしたガス希釈容器に、調製した重量比混合標準溶液の一定量をマイクロシリンジで注入し、60 の恒温槽に入れて 1 時間程度加温気化させた後、室温で 1 時間放置して所定濃度の標準原ガスを得た。なお、混合標準溶液の正確な注入量は、重量比混合溶液の調整時と同様に混合標準溶液をマイクロシリンジで採

たときとガス希釈用ガラス容器に注入した後の重量差から求めた。このようにして調製した標準原ガスの 49 物質の平均濃度は 61.1 ± 2.6 (1) ppm であった。

2) 標準試料の調製

洗浄した Summa™ 容器に、純水 150 μl を添加し、標準原ガス 7.5 ml をガスタイトシリンジで注入し、加湿ゼロガスで 300 kPa に加圧希釈して 25 ppb の標準試料を調製した。これを真空にした別の容器に内圧が 12 kPa になるまで充てんし、加湿ゼロガスで 300 kPa に加圧希釈して 1.0 ppb 標準ガスを調製した。0.1 ppb の標準試料については同様の方法で 2.0 ppb 標準試料を調製し、これを別の容器に加圧希釈することにより調製した。

(6) ブランク，検出下限，測定再現性等の測定

加湿ゼロガス，0.1 ppb および 1 ppb 標準試料を 5 回繰り返し測定し、ピーク面積の平均値および標準偏差を求め、ブランク，検出下限，再現性等を検討した。

(7) 大気試料の採取

検討対象物質の大気中濃度レベルを知るために、1999 年 12 月 7～8 日，8～9 日，9～10 日に大阪府公害監視センター屋上で、2000 年 1 月 8～9 日に大阪市東成区，堺市石津西町，豊能郡豊能町，和泉市のぞみ野において大気試料を捕集した。減圧した Summa™ 容器に機械式の流量制御装置を接続し、3.5 ml/min の流量で

表 16 検討対象物質の分析基礎データ

化合物	保持時間 (分)	モニターイオン(M/z)		ブランクガス ^{b)}			ピーク面積			検出下限 ^{d)}			定量 下限 ^{d)} (ppb)	ブランク(ppb)	1ppb標準 ガス測定 再現性(%)	
		定量用	確認用	平均値	標準偏差	0.1ppb標準ガス ^{b)} 平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	検量線 ^{c)}		検出 下限 ^{d)} (ppb)				
										傾き	y切片					
ギ酸メチル	5.137	60.00	44.00	n.d.	-	5057	700	41201	1545	0	0.051	0.170	n.d.	n.d.	3.7	
ジエチルエーテル	5.900	59.05	45.05	n.d.	-	43587	1637	509827	27909	509094	0	0.010	0.032	n.d.	5.5	
プロパナール	6.217	58.05	57.05	43.00		178379	10650	336982	15674	205076	127989	0.156	0.519	0.624	7.5	
2-メトキシエタノール	6.360	75.10	45.05			13761	640	179254	18680	178842	0	0.011	0.036	n.d.	10.4	
イソプロパノール	6.560	45.05	59.05			36017	3246	322017	41590	322394	0	0.030	0.101	n.d.	12.9	
プロピエタン	6.563	108.05	45.05			42842	1955	496417	47314	495744	0	0.012	0.039	n.d.	9.5	
アセトニトリル	6.727	41.05	40.00			15916	2470	830920	42469	814451	15916	0.017	0.058	0.020	5.2	
酢酸メチル	6.797	74.05	43.00			n.d.	2087	314510	26088	313949	0	0.020	0.066	n.d.	8.3	
tert-ブタノール	6.950	59.05	41.05			n.d.	571	152116	8480	151171	0	0.011	0.038	n.d.	5.6	
n-プロパノール	7.177	73.10	41.05			n.d.	7731	1871755	55735	1869509	0	0.012	0.041	n.d.	3.0	
trans-1,2-ジクロロエチレン	7.400	96.05	61.00			n.d.	45249	2228	518967	33266	518309	0	0.013	0.043	6.4	
n-プロパノール	7.843	59.05	42.05			n.d.	22033	2659	283911	7810	283281	0	0.028	0.094	n.d.	2.8
ジイソプロピルエーテル	7.840	87.15	45.05			n.d.	32382	3865	456054	23329	454744	0	0.025	0.085	n.d.	5.1
酢酸ビニル	8.017	86.10	43.00			n.d.	982	83046	3934	82775	0	0.036	0.119	n.d.	4.7	
酢酸ナール	8.543	72.10	57.10	44.05		8446	583	33252	3622	24240	8446	0.081	0.269	0.348	14.6	
2-ブタノール	8.857	59.05	45.05			n.d.	2401	628	25805	3004	25787	0	0.073	0.244	n.d.	11.6
n-ブチルエチルケトン	8.800	72.10	59.05	43.00		8081	452	22385	1378	216221	8733	0.020	0.066	0.039	4.2	
酢酸エチル	9.060	70.10	43.00			n.d.	8571	427	116473	5283	116168	0	0.011	0.037	n.d.	4.5
アクリル酸メチル	9.340	85.10	55.00	42.05		n.d.	7534	555	109581	9460	109242	0	0.015	0.051	n.d.	8.6
イソブタノール	9.657	56.05	74.15			n.d.	-	n.d.	415	3748	0	-	-	n.d.	n.d.	
テトラヒドロフラン	9.903	71.10	42.05			3371	361	22275	1604	242894	13461	0.020	0.067	n.d.(0.014)	5.6	
イソオクタン	10.377	57.10	41.05			n.d.	172405	9322	2268072	105666	2262685	0	0.012	0.041	n.d.	4.7
ベンゼン-d6	10.930	52.00	56.10			n.d.	13791	1095	224393	15104	223537	0	0.015	0.049	n.d.	6.7
n-ブタノール	11.087	41.05	78.10			136192	20895	181980	25850	745196	73952	0.128	0.426	0.224	12.1	
酢酸-n-プロピル	13.017	73.05	61.05			n.d.	10815	1070	177112	29212	176429	0	0.018	0.061	n.d.	16.5
ジクロロプロモメタン	13.623	129.00	83.00	47.00		n.d.	6121	583	75555	4483	75413	0	0.023	0.077	n.d.	5.9
酢酸イソブチル	16.180	56.10	43.05			n.d.	34608	2570	525169	29340	523396	0	0.015	0.049	n.d.	6.3
酢酸ブチル	18.717	73.05	56.10			n.d.	12495	1229	199444	12626	198706	0	0.019	0.062	n.d.	5.6
クロロジプロモメタン	19.757	207.80	80.95	47.00		n.d.	2742	335	36947	2559	36852	0	0.027	0.091	n.d.	6.9
フルアラール	22.697	95.10	67.05	40.05		9551	589	5526	603	97959	16143	0.021	0.069	0.110	18.3	
アクリル酸-n-ブチル	23.037	73.05	55.00	41.05		692	137	24923	1721	444973	28929	0.012	0.039	n.d.(0.002)	6.5	
1-プロモ-3-クロロプロパン	23.170	158.00	77.05	41.05		n.d.	1359	212	134573	13461	132397	0	0.013	0.044	n.d.	5.8
N,N-ジメチルホルムアミド	23.037	73.10	57.10	43.10		599	36	23861	1970	428969	35924	0.014	0.046	n.d.(0.001)	8.4	
シクロヘキサノール	23.500	82.15	44.05			2059	95	8606	707	140009	10822	0.015	0.052	n.d.(0.015)	7.7	
シクロヘキサノール	24.773	98.15	69.10	55.05		n.d.	609	10062	609	139751	8059	0.018	0.048	n.d.	5.8	
2-メチルシクロヘキサノール	25.143	96.15	81.15	57.05		773	18	5785	648	110437	7131	0.018	0.059	n.d.(0.007)	6.5	
フルアリルアルコール	25.143	53.05	97.90			354	61	2441	127	38006	3448	0.010	0.034	n.d.(0.009)	9.2	
2-メチルシクロヘキサノール	26.137	112.20	68.10	41.05		1159	112	10029	835	173334	8629	0.015	0.049	n.d.(0.007)	5.0	
イソプロピルベンゼン	26.623	118.20	78.10			605	77	26665	2127	433704	24079	0.015	0.049	n.d.(0.001)	5.6	
乳酸-n-ブチル	27.087	45.05	57.10			n.d.	-	n.d.	-	4078	443	0	-	n.d.	10.9	
フェノール	27.027	94.10	59.05			4450	362	5240	817	11094	1574	0.368	1.228	0.669	23.7	
0-メチルスチレン	27.097	117.20	91.10			669	224	117860	8240	164148	134346	0.011	0.038	n.d.	6.2	
p-メチルスチレン	27.097	117.20	91.10			622	206	117590	8048	163961	132822	0.011	0.037	n.d.	6.1	
0-ニトロトルエン	32.483	120.15	106.20	65.05		3645	66	15544	1421	245922	11830	0.018	0.059	n.d.(0.015)	4.9	
ナフタレン	33.227	128.20	64.05			7152	826	112980	9381	1756638	119493	0.016	0.054	n.d.(0.004)	6.8	
p-ニトロトルエン	34.130	137.20	107.20	65.05		3107	197	3195	579	58436	7577	0.032	0.106	0.057	13.7	

a) 初期イタリック体は、感度、ブランク等の問題で以降の検討から除外した物質
 b) ブランクガスの測定回数は3, 0.1及び1 ppb 標準ガスの測定回数は5
 c) y切片をブランクガスの標準偏差の3倍を抽出下限, 10倍を定量下限とした
 d) 0.1 ppb 標準ガスの標準偏差の3倍を抽出下限, 10倍を定量下限とした

24時間、試料を捕集した。流量制御装置に付属の圧力ゲージで、捕集開始直後および終了直前の容器の内圧を測定し、試料捕集が適切に行われたかどうかを確認した。

大気試料に添加した標準試料の回収率の測定および、大気試料と標準添加大気試料の保存性試験に用いた大気試料は、減圧した容器（Summa™ 容器 3 個、SilcoCan™ 2 個）にテフロン管（外径 1/8 インチ、内径 1 mm、長さ 45 cm）を接続し、バルブを解放して約 600 ml / 分の流量で同時に捕集したものをを用いた。この試料捕集は、2000 年 1 月 18 日午前（気温 8 °C、湿度 60 %）に大阪府公害監視センター屋上で行った。

（ 8 ） 標準試料の保存性試験

Summa™ 容器および SilcoCan™ 2 種の容器について、0.1 ppb と 1.0 ppb の 2 つの濃度レベルの標準試料を入れ、それぞれ相対湿度 38.2 %、50.0 %、100.0 % の 3 条件で、57 日間にわたって濃度の変化を調べた。試験用標準試料は、減圧した容器に純水をそれぞれ相対湿度 38.2 % では 150 μ l、50 % では 196 μ l、100 % では 392 μ l マイクロシリンジにより添加した後、25 ppb と 1.0 ppb の標準試料をそれぞれ所定量添加し、さらに内標準としてベンゼン-d6 を 0.5 μ l 添加した後、ゼロガスで 300 kPa に加圧希釈し、濃度が 1.0 ppb と 0.1 ppb になるように調整した。標準試料を調製した当日と、2、6、9、14、21、29、35、42、49 および 57 日後に測定を行い、各物質と保存安定性がよいベンゼン-d6 とのピーク面積の比を求め、この比の初期値に対する百分率として経日変化を評価した。

（ 9 ） 大気試料に添加した標準試料の回収率および大気試料と標準添加大気試料の保存性試験

まず、Summa™ 容器 3 個と SilcoCan™ 2 個に捕集した大気試料に、内標準としてベンゼン-d6 を 0.5 μ l 添加した。これらのうち、Summa™ 容器 1 個は標準試料無添加試料として加湿ゼロガスだけで 192 kPa に加圧希釈し、残りの 4 個は、25 ppb 標準試料を 8 kPa の圧力で添加した後、加湿ゼロガスで 192 kPa に加圧し、約 1.0 ppb まで希釈した。これらとは別に測定ごとに、減圧した Summa™ 容器に 25 ppb 標準試料を 8 kPa 入れ、加湿ゼロガスで 192 kPa に加圧希釈して、回収率計算用の標準試料を調製した。Summa™ 容器内の無添加試料を試

料調製直後に測定した。Summa™ 容器 2 個、SilcoCan™ 2 個に調製した添加試料を測定してその結果を標準試料と比較し、回収率を求めた。保存性試験は 14 日間行い、(8) と同様に各物質とベンゼン-d6 とのピーク面積の比を求め、その初期値に対する百分率として変化を評価した。

（ 10 ） 大気試料の測定

大気中濃度レベルの測定用試料は、実験室に持ち帰って 3 時間程度室内に放置し、容器の内圧を測定した後、加湿ゼロガスで 300 kPa に加圧希釈した。加圧前と加圧後の圧力比から希釈率を求めて、測定値をこれで割り戻して大気中濃度を求めた。

2.2.3 結果および考察

（ 1 ） 検出下限、ブランク、測定再現性等の評価

標準試料を調製した 49 物質のうち、エチレンクロロヒドリン、2-エトキシエタノール、クロロメチルメチルエーテル、ベンゾトリクロライドは、1 ppb 標準試料でピークが検出されず、分析できないため検討対象から除外した。表 16 に、これらを除く 45 物質について、ブランクガス、0.1 および 1.0 ppb 標準試料を繰り返し測定したピーク面積の平均値および標準偏差と、これらに基づいて求めた検量線、検出下限、定量下限、ブランクの濃度換算値および測定再現性を示す。低濃度での測定精度を高めるために、検量線はブランクガスのピーク面積の平均値を y 切片とする回帰直線とした。検量線の傾きからわかるように、物質によって測定感度が大きく異なり、イソブタノールと乳酸-n-ブチルは 0.1 ppb 標準試料ではピークが検出されなかったため、以後の検討対象から除外した。0.1 ppb 標準試料の繰り返し測定から求めた標準偏差の 3 および 10 倍をそれぞれ検出下限と定量下限とした。ブランクピークが検出された物質については、ブランクピークについても同様に検出下限と定量下限を求めたが、いずれも 0.1 ppb 標準試料について求めた値より小さく、検出下限、定量下限としては 0.1 ppb 標準試料の繰り返し測定に基づく値を採用した。ブランクの濃度換算値は、検量線の y 切片を傾きで割って求め、検出下限以下のものは小さなピークが見られても不検出とした。

ブランクが大きかった理由としては GC への試料導入系でのメモリー効果が考えられた。繰り返し分析の測定

の順番はブランクが2容器, 1.0ppbが5容器, 0.1ppbが5容器, ブランクが3容器の順で0.1ppbの測定結果が1ppbの1/10から大きく外れたもの(t-ブタノール, フルフラール, シクロヘキサノール, シクロヘキサノン, p-ニトロトルエン)や, ブランクの値が大きかったもの(プロパナール, ブタナール, 1-ブタノール, アセトニトリル, メチルエチルケトン)は試料導入系にメモリー効果などの問題を生じた物質であると考え, この後の評価対象から除いた。また, 初めに行ったブランクの2容器の測定は機器の立ち上がりに関係すると考えられる異常値を示しており, ブランクの濃度換算値の評価対象から除いた。残った31物質については, 定量下限0.3ppb以下, 検出下限0.1ppb以下の分析が可能であった。また, 1ppb標準試料の再現性も, 酢酸プロピルなど5物質を除き, 10%以下と良好であった。

今回は, 検量線の直線性は詳細に検討しなかったが, 保持時間が長い物質で0.1ppb標準試料のピーク面積が小さくなる物質がいくつかあった。また, 測定精度に問題があることによっても評価対象とできる成分の数かなり減ってしまった。これは本実験では検出器にMSを用いているので, 一部の物質については測定精度があまり高くないためであるのが一因と思われる。

(2) 保存性試験

0.1ppbおよび1.0ppb標準試料の調製に用いた希釈系では, 内面が不活性処理されていないステンレス管を用いたために対象物質によっては管の壁面に吸着するおそれがある。このため, 試料の保存性を調べた。試料を調製した当日に6つの容器内の試料を分析し, 充てん初期濃度を求めた。各物質のベンゼン-d6に対する相対感度を求め, 1ppbと0.1ppb標準試料における相対感度の平均値および相対標準偏差を調べたところ, 容器間の違いや試料の調製に起因する誤差や測定誤差等が存在する可能性が考えられた。しかし, これらの誤差は個々の条件での保存性について評価するには支障にならないと考えられたので, 次のような処理を行い保存性を評価した。保存性試験の評価を行った分析装置の定量下限は0.1ppbの標準試料の分析結果から求めたため0.3ppb以下となったが, 0.1ppbの試料を用いた保存性の評価結果は十分に利用可能であった。

経時変化データのすべてについて保存初期値からの変化を回帰によって $y = ae^{-bx}$ として評価した。単位はy, a

は%, bは1/日数, xは日数である。aは原則として100%とした。ただし, しばらく濃度が減少した後に安定した場合は, 最初の濃度の減少した部分のデータを除外して濃度変化を評価した。この結果を表17にまとめる。表18は表17で示した条件下で標準物質を容器に入れて保存したときの物質ごとの保存可能日数を示している。濃度変化が±30%以内に収まる日数を保存可能日数とした。図19に標準試料濃度1ppb, 湿度100%での保存試験結果の一例を示す。各容器ともに保持時間の短いもの, すなわち沸点が低いものは減少がほとんど見られず, 保持時間の長いもの, すなわち沸点の高いものはかなりの量の減少が見られた。沸点の低いものは蒸気圧が高いため気体の状態で存在しやすく, 容器内部の壁面に吸着する量が少ないため変化が少ないと考えられ, 逆に沸点の高いものは低沸点の物質に比べて蒸気圧が低く, 容器内部の壁面との相互作用を受けやすいと考えられる。表18の対象物質は上からGCの保持時間の順番に並んでおり, 保持時間が長くなるほど, 保存可能日数は短くなっている。

一般に容器の試料保存性は容器の個体差による違いが大きいと言われている。今回の保存性試験では市販されているものから無作為に選択した容器を用いており, 各条件に用いた容器は2種類であるが, 統計解析を行った結果, 容器間の違いは明確であった。SilcoCan™に約1ppbの標準試料を充てんしたものは相対湿度によって濃度の減少の傾向の違いが大きく, 相対湿度が100%のものでは1週間程度でほとんどなくなる物質もあった。

表19には実大気に標準ガスを添加したときの回収率

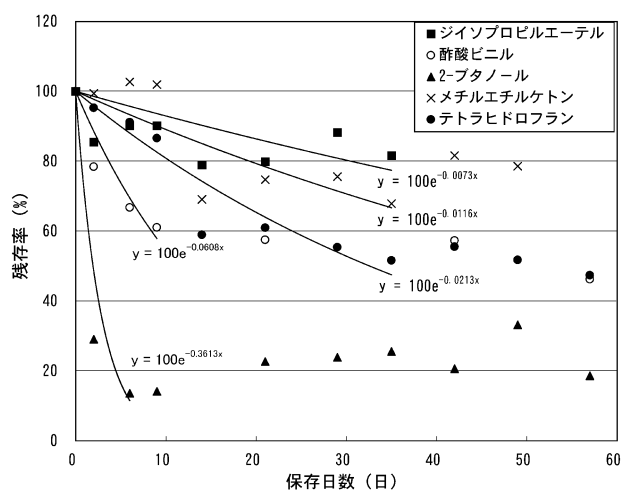


図19 Summa™ キャニスター, 標準試料濃度1ppb, 湿度100%での保存性試験結果(例)

表 18 キャニスター内での混合標準試料の保存可能日数*

化合物	SilcoGas™						Summa®キャニスター					
	1ppb標準ガス			0.1ppb標準ガス			1ppb標準ガス			0.1ppb標準ガス		
	湿度38%	湿度50%	湿度100%	湿度38%	湿度50%	湿度100%	湿度38%	湿度50%	湿度100%	湿度38%	湿度50%	湿度100%
ジエチルエーテル	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
2-メトキシエタノール	>30	>30	29.5	>30	23.9	29.7	>30	>30	>30	19.9	>30	>30
イソプロパノール	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	25.1	>30	>30	>30
プロモエタン	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
酢酸メチル	>30	>30	10.7	>30	>30	6.7	>30	>30	>30	>30	>30	18.8
メチル-tert-ブチルエーテル	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
trans-1,2-ジクロロエチレン	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
n-プロパノール	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	24.8
ジイソプロピルエーテル	>30	>30	18.2	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
酢酸ビニル	>30	>30	7.7	>30	7.4	3.0	>30	6.5	5.9	>30	>30	23.8
2-ブタノール	18.0	14.0	5.3	5.6	13.3	12.9	>30	6.9	7.0	8.9	11.8	0.0
酢酸エチル	29.5	19.5	7.5	17.0	6.6	2.7	16.8	16.4	16.6	17.1	16.7	13.6
アクリル酸メチル	>30	4.2	3.8	7.4	9.0	7.9	18.6	20.2	20.7	18.0	17.9	16.8
テトラヒドロフラン	23.0	20.0	16.8	12.8	13.3	11.2	15.8	16.7	16.7	12.8	13.2	13.6
イソオクタン	30.0	22.3	21.9	18.4	16.7	16.2	18.7	20.0	21.2	15.6	18.9	16.7
酢酸-n-プロピル	21.7	17.2	2.7	13.8	7.6	3.6	19.5	17.5	19.1	13.8	13.3	13.4
ジクロロプロモエタン	>30	0.4	15.0	0.5	4.2	0.6	>30	>30	>30	>30	>30	>30
酢酸イソブチル	21.6	18.0	8.2	13.4	11.8	10.7	14.6	13.0	16.1	12.4	13.4	9.3
酢酸ブチル	20.2	16.1	3.2	12.4	7.7	3.8	16.2	17.9	17.1	14.7	12.6	18.0
クロロジプロモエタン	26.4	7.7	7.5	7.7	7.0	>30	18.0	19.4	21.7	14.9	16.6	12.1
アクリル酸-n-ブチル	17.3	0.6	7.0	0.5	4.6	0.2	15.2	10.0	18.0	7.0	12.8	6.7
1-プロモ-3-クロロプロパン	>30	16.3	19.2	15.2	16.1	15.0	20.0	27.0	27.2	19.6	15.6	16.4
N,N-ジメチルホルムアミド	16.7	0.8	7.7	0.5	4.5	0.2	15.2	9.1	17.1	7.3	12.6	6.0
2-メチルシクロヘキサノール	19.4	12.0	3.7	7.7	10.2	4.0	16.3	23.6	17.9	5.8	12.1	>30
フルフリルアルコール	>30	>30	4.2	19.2	>30	5.1	>30	>30	>30	8.7	>30	>30
2-メチルシクロヘキサノン	18.5	0.6	6.5	7.3	6.9	7.5	13.6	17.8	16.2	17.6	10.5	7.4
イソプロベニルベンゼン	19.1	10.3	14.0	8.6	10.7	8.5	15.6	18.6	17.7	19.4	12.0	16.8
o-メチルスチレン	20.4	12.0	13.6	8.1	10.4	7.4	16.7	14.0	19.4	11.2	12.7	10.1
p-メチルスチレン	20.3	12.6	13.5	8.2	10.4	7.4	16.7	15.8	19.4	11.2	12.7	10.3
o-ニトロトルエン	14.9	5.6	0.7	9.9	0.6	5.8	18.2	7.7	17.6	2.8	16.7	2.6
ナフタレン	15.5	11.7	11.1	9.2	9.3	8.1	14.5	14.6	14.2	10.3	9.8	9.7

*: 濃度変化が± 30 %以内に収まる日数を保存可能日数とした。7日以上保存できる場合はゴシック体, 3日以下しか保存できず測定が困難と思われる場合は網掛け明朝イタリック体で示した。

表 19 大気試料および標準試料添加大気試料の保存性

化合物	大気中濃度(μg/m ³)	14日間保存性(%)		回収率(%)*
		標準無添加**	標準1ppb添加***	
ジエチルエーテル	0.115	73	66	97
2-メトキシエタノール	0.137	20	64	93
イソプロパノール	0.418	14	39	97
プロモエタン	<0.012	n.d.	65	95
酢酸メチル	0.162	74	65	97
メチル-tert-ブチルエーテル	<0.012	n.d.	66	96
trans-1,2-ジクロロエチレン	<0.013	n.d.	66	96
n-プロパノール	<0.028	n.d.	68	85
ジイソプロピルエーテル	<0.025	n.d.	64	86
酢酸ビニル	<0.036	n.d.	69	97
2-ブタノール	<0.073	n.d.	50	83
酢酸エチル	5.381	63	73	99
アクリル酸メチル	0.388	86	74	100
テトラヒドロフラン	0.908	73	70	103
イソオクタン	0.098	66	74	107
酢酸-n-プロピル	<0.08	n.d.	65	106
ジクロロプロモエタン	<0.155	n.d.	100	100
酢酸イソブチル	0.247	6	69	97
酢酸ブチル	0.318	40	66	107
クロロジプロモエタン	<0.027	n.d.	72	103
アクリル酸-n-ブチル	<0.012	n.d.	65	103
1-プロモ-3-クロロプロパン	<0.013	n.d.	75	104
N,N-ジメチルホルムアミド	<0.014	n.d.	66	104
2-メチルシクロヘキサノール	0.087	51	76	67
フルフリルアルコール	0.078	108	108	59
2-メチルシクロヘキサノン	<0.067	n.d.	53	104
イソプロベニルベンゼン	<0.071	n.d.	81	100
o-メチルスチレン	<0.055	n.d.	83	99
p-メチルスチレン	<0.054	n.d.	84	99
o-ニトロトルエン	<0.093	n.d.	84	98
ナフタレン	<0.084	n.d.	75	104

*) 回収率は2個のキャニスターの平均値

**) 初期濃度に対するピーク面積の比率

***) ベンゼン-d6を基準にしたときの初期濃度に対する比率

n.d.: 定量限界以下

と14日間保存したときの大気試料と添加試料の保存性について示す。SilcoCan™は容器に起因する問題が大きいため、評価はSumma™容器を用いて行った。ここに示した回収率は試料を調製した時点での標準試料に対する値を示した。データは使用した2容器の平均値である。どの物質についても回収率はほぼ100%になった。この結果から検討対象とした物質は外気によって回収に影響をほとんど受けないことがわかった。大気試料とこれに標準試料を添加した試料は採取、調製した直後に比べて14日間保存したときには濃度が50～70%になっていて、標準試料の保存性試験を行ったときと同程度減少することがわかった。

(3) 大気試料の測定結果

表20には1999年12月に大阪府公害監視センター屋上において採取した大気試料と、2000年1月に大阪、堺、豊能および和泉で採取した大気試料の分析結果を示す。多くの成分が検出されたが、ほとんどの物質について濃度は定量限界付近であって非常に低いものであった。しかし、定量下限を改善すれば、多くの成分の同時分析ができるようになると期待される。

表20 大気試料の測定例 (µg/m³)

物質名	最小値	最大値	平均値
ジエチルエーテル	<0.030	0.324	0.127
2-メトキシエタノール	0.055	0.823	0.531
イソプロピルアルコール	0.529	2.597	1.436
プロモエタン	<0.055	<0.055	<0.055
酢酸メチル	0.098	0.952	0.521
メチル-tert-ブチルエーテル	<0.045	0.581	0.197
trans-1,2-ジクロロエチレン	<0.051	<0.051	<0.051
n-プロパノール	<0.069	0.164	0.066
イソプロピルエーテル	<0.107	0.153	0.088
酢酸ビニル	<0.124	0.470	0.191
2-ブタノール	1.220	26.051	10.432
酢酸エチル	0.433	45.699	21.285
アクリル酸メチル	0.638	3.204	1.830
テトラヒドロフラン	1.702	8.883	4.637
イソオクタン	0.274	1.695	0.767
酢酸-n-プロピル	<0.080	1.158	0.325
ジクロロプロモメタン	<0.155	<0.155	<0.155
酢酸イソブチル	<0.070	0.752	0.404
酢酸ブチル	<0.088	3.978	2.004
クロロジプロモメタン	<0.232	<0.232	<0.232
アクリル酸-n-ブチル	<0.061	0.071	0.036
1-プロモ-3-クロロプロパン	<0.084	<0.084	<0.084
N,N-ジメチルホルムアミド	<0.041	<0.041	<0.041
2-メチルシクロヘキサノール	<0.065	0.531	0.251
フルフリルアルコール	0.188	0.673	0.394
2-メチル-1-シクロヘキサノール	<0.067	0.849	0.343
イソプロペニルベンゼン	<0.071	0.180	0.079
n-メチルスチレン	<0.055	0.067	0.033
p-メチルスチレン	<0.054	0.067	0.033
o-ニトロトルエン	<0.093	<0.093	<0.093
ナフタレン	0.224	0.785	0.486

2.2.4 まとめ

保存性試験の結果より今回対象とした物質のうち比較的沸点の物質は1カ月程度の長期保存が可能であることがわかった。高沸点の物質については2週間で40～60%にまで減少したが、1週間以下の保存は可能と考えられる。しかし、SilcoCan™の相対湿度が100%では1週間ほどでほとんどなくなってしまいう物質もあり、保存ができない物質も生ずるなど、容器の個体差の問題も考えられた。

また、保存性試験の対象とした標準試料は外気によって影響を受けないことがわかった。2週間添加試料を保存したときの分析結果は採取、調製直後の50～70%になっていて、標準試料だけを保存したときと同程度減少することがわかった。

開発した容器採取GC/MS法を優先取組物質以外の有害大気汚染物質にも拡張することができたが、容器間の個体差や試料導入系に起因すると考えられる問題により測定対象とできなかった成分もあった。これらについては今後さらに検討が必要である。今回評価の対象とした成分のうち、含酸素化合物はMSの感度が低く、高感度な測定を行うにはTO-14記載の物質群を測定する条件では十分ではなく、試料量を増やすなどの変更が必要と考えられた。今回の方法では試料採取容器に試料を採取時には水分を除く操作を行っていないため、容器内面に水の層が形成されると水溶性の高い極性化合物は容器内面に保持されやすくなることが考えられる。この傾向はとくにSilcoCan™で顕著であった。また、容器から濃縮導入装置に移した後、GCに導入前に水分を除く操作を行っているが、この操作によっても水溶性の高い成分が除かれることも考えられる。今回はこれらについて詳細な検討は行わなかったが、標準試料をGC/MSに直接導入した時に得られる感度を調べることなどで、これらの点についての検討が必要と考えられる。

一般的に、分析法の評価を実施する際には、使用目的から繰り返し精度が高く、検量線が直線であれば回収率は無視しても利用が可能であるとの考え方もあり、この考え方にたてば成分の拡張が可能であるといえる。今後、今回検討した標準試料が容器詰めなどの安定な形で供給されれば、自動モニタリング装置にも適用が可能となるであろう。

2.3 大気中アルデヒド類の自動モニタリング装置の開発

2.3.1 はじめに

環境庁がとくに取り組みが必要な有害大気汚染物質としてあげている 22 の優先取組物質のうち、アルデヒド（アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド）は、22 で述べたガスクロマトグラフ / 質量分析計分析による有害大気汚染物質の自動モニタリング装置では測定が困難である。そこで、これらの化学物質を対象とした自動モニタリング装置を開発した。

大気中アルデヒド類の分析はアルデヒドが不安定なため、安定な誘導体にして分析するのが一般的である。しかし、現在行われている測定法は、大気の捕集と分析が別々に構成されており、手作業の捕集準備は干渉を受けやすく、労力や手間などの負担が大きい。これらの問題を解決するために、捕集と分析の一体化した自動化は大変魅力的である。

大気中のホルムアルデヒドのみを対象とした自動連続測定装置は、すでに商品化された簡易システムも存在するが、アセトアルデヒド等を含むアルデヒド類の連続自動モニタリングシステムは拡散スクラバーと液体クロマトグラフィー（HPLC）を連結した装置以外に報告例がない。しかし、この HPLC を用いたシステムを連続自動モニタリングに用いる場合は、溶離液として多量の溶媒を使用し、廃液量も多くなる。また、遠隔地での別途サンプリングや、同時多点サンプリングの測定には不向きである。そこで、これらの問題点を解決するアルデヒド類の自動モニタリング装置の開発を試みた。

開発の経費を押さえるために、市販の分析装置をアルデヒド分析用に改造することにした。本研究では、先に述べたような問題点を解決するために、Hewlett-Packard 社の PrepStation システム（HP 7686）と GC-NPD（HP 6890）を使用し、固相抽出カートリッジを用いた分析法で、カートリッジ作製、大気捕集、抽出、分析を連続して自動的に行える大気中アルデヒド類の自動モニタリング装置を作製した。

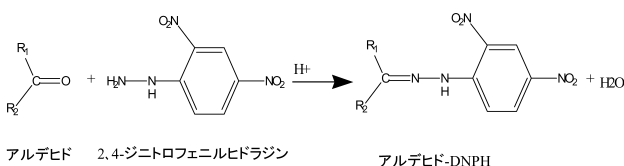


図 20 アルデヒドと 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの反応

ここで使用したアルデヒド誘導体化剤は最も多く使用されている 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）で、図 20 に示すアルデヒドと DNPH が反応して生成するヒドラゾンをガスクロマトグラフィー（GC）で分析した。

2.3.2 実験方法

(1) PrepStation とは

Hewlett-Packard 社の PrepStation システム（HP 7686）は、クロマトグラム分析のためのサンプル前処理を自動で行う装置で、希釈、分配、混合、加熱、乾燥、抽出、濃縮ができる。PrepStation-GC-NPD システムの概略図を図 21 に示す。全体のシステムは、SPE（固相抽出）モジュール HP 7686 ,PrepStation が 2 個（PrepStation 1 , PrepStation 2）HP 18596 C トレー、HP G 1513 インジェクターモジュール付オートサンプラー、HP 6890 ガスクロマトグラフ、窒素リン検出器（NPD）から構成され、これらの装置をソフトウェア Bench Supervisor（ベンチスーパーバイザー）により制御する。PrepStation 1 は SPE カートリッジの前処理、調製、抽出のために用い、PrepStation 2 は大気サンプリングのみに用いる。

PrepStation は、10 方溶媒選択バルブ、2.5ml シリンジポンプ、窒素用 3 方バルブと 3 カ所のバイアルやカートリッジのためのドロップオフポジションから構成されている。溶媒選択バルブで選択された溶媒はシリンジポンプによって窒素バルブを通して SPE バルブに送られる。SPE バルブはサンプルループ、SPE カートリッジループ、出口（バイアル、廃棄）ニードルとの連結により、ドロップオフポジション 1 のバイアル中への溶液の注入や希釈、ドロップオフポジション 2 の SPE カートリッジからの抽出など 6 通りの動作選択が可能である。SPE カートリッジとバイアルは、トレーと PrepStation のドロップオフポジション間をロボットアームによって移動する。

PrepStation 2 では、SPE カートリッジ用ドロップオフポジションの下側にガス採取用ポンプを取り付け、窒素用 3 方バルブを通して大気を吸引するようにした。捕集した大気サンプルの容積は、ポンプの流速と捕集時間により算出した。また、大気サンプリングの際カートリッジ内でのオゾンによるアルデヒドの分解を防ぐために、大気サンプリングラインの入り口にオゾンスクラバーを取りつける必要がある。本研究では Waters 社の

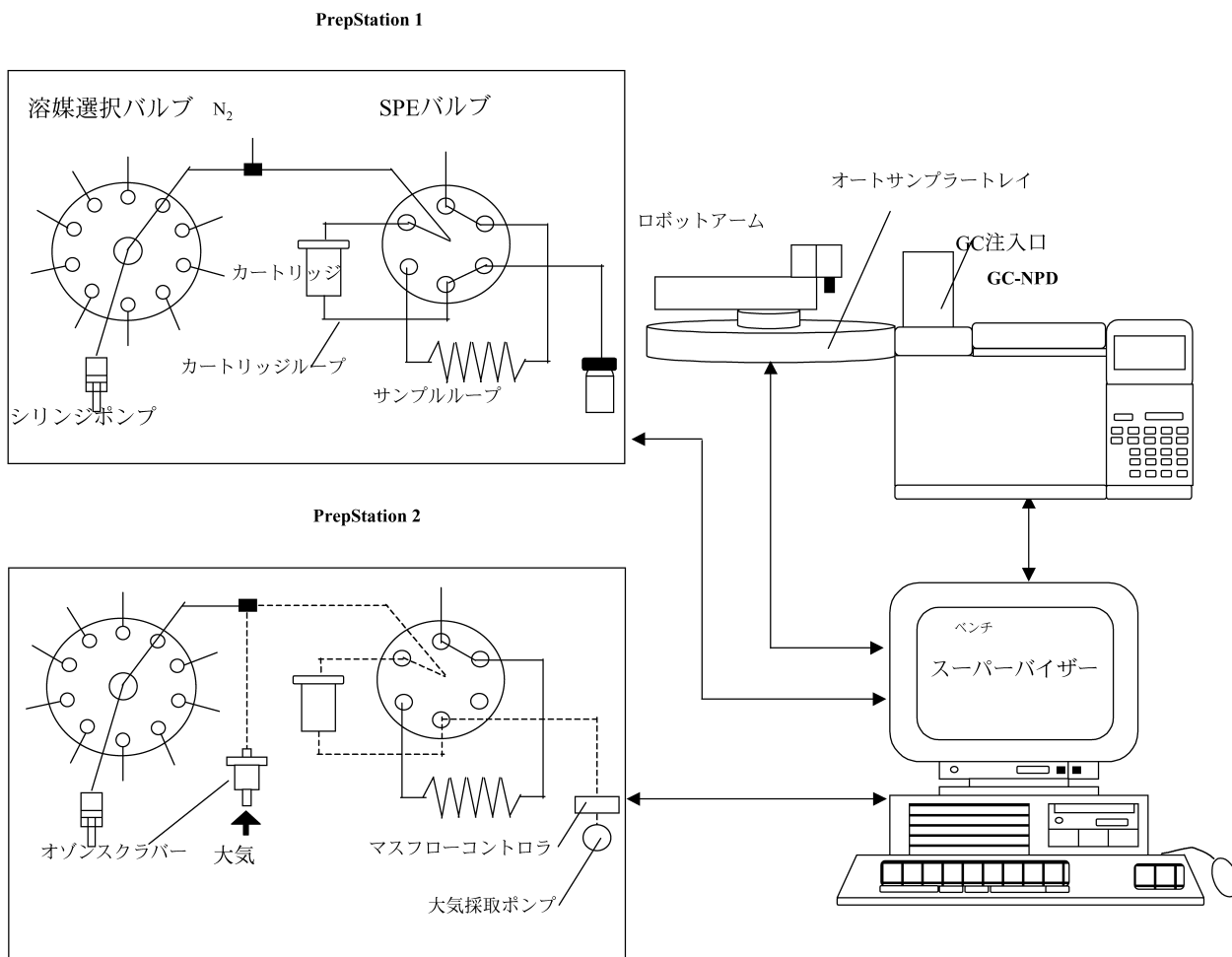


図 21 PrepStation-GC-NPD システム

オゾンスクラバーを使用した。サンプリング時間は、ポンプの最大吸引量と大気中に存在するアルデヒド濃度に依存する。本研究で用いたポンプの吸引速度はシリカカートリッジを通して吸引すると、約 0.12 l/min まで減少した。したがって、環境大気を吸引して検出下限値を達成するには、最低でも 150 min 吸引する必要がある。ただ、これはシリカカートリッジ中のシリカ量や粒度を換えることで調整可能である。現在はダイアフラム真空ポンプにマスフローコントローラを取りつけてシリカカートリッジで吸引速度 0.18 l/min としている。

ガスクロマトグラフの測定条件は表 21 に示した。

(2) 試薬, 標準溶液, シリカカートリッジの調製

酢酸エチルは和光純薬の残留農薬試験用, エタノールは和光純薬の試薬特級を用いた。誘導体化試薬として東京化成 TCI-Ace 試薬の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸塩 (DNPH-HCl) を用い, 0.8 mg/ml 酢酸エチル溶液として使用した。内部標準物質としては和光純薬

表 21 GC-NPD の測定条件

装置	GC6890 (Hewlett-Packard)
カラム	HP5, 5%Phenyl Methyl Siloxane 0.32mmφ x 30m, 0.25μm
カラム温度	80°C-20°C/min-3°C/min-250°C-10°C/min-280°C
注入口温度	200°C
検出器温度	250°C
注入方法	スプリットレス
サンプル注入量	1 μl
キャリアガス	ヘリウム
メイクアップガス	ヘリウム
検出器水素流量	3.0 ml/min
検出器空気流量	60.0 ml/min

製の特級試薬ジフェニルアミンを用いた。

シリカカートリッジはHewlett-Packard社製の100 mg 充てんシリカカートリッジを使用した。カートリッジに元から含まれていたアルデヒドを取り除く目的で、使用前にDNPH-HCl溶液を含浸させ、酢酸エチルで洗浄し、さらにエタノール、酢酸エチルで洗浄し、窒素で乾燥させたものを使用した。この操作もPrepStationシステムで自動化している。

アルデヒドの測定手順を図22に示した。また、作成した

ベンチスーパーバイザー上の制御命令と動作条件を表22に示した。シリカ-DNPHカートリッジで作製した0.8mg/ml溶液をカートリッジ(100mgシリカ)に1ml注入しているが、実際にカートリッジに含浸するのは0.34mgであった。

2.3.3 結果および考察

(1) 標準溶液の分析

標準溶液の代表的なクロマトグラム(1.5µg/mlの標準溶液1µl)を図23に示した。アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒドのDNPH誘導体は2本の異性体(Syn-とAnti-体)が分離して検出されるので、定量はそれぞれのピーク面積の和で計算した。検量線は0.025~5.0µg/mlの濃度範囲で相関係数0.99以上(n=25)の良好な直線性を示した。また測定値の再現性を調べるために、内部標準を加えた標準溶液を繰り返し測定した。0.5~5.0µg/mlの範囲で5回ずつ測定したところ、相対標準偏差が1%前後であり、良好な再現性が得られ

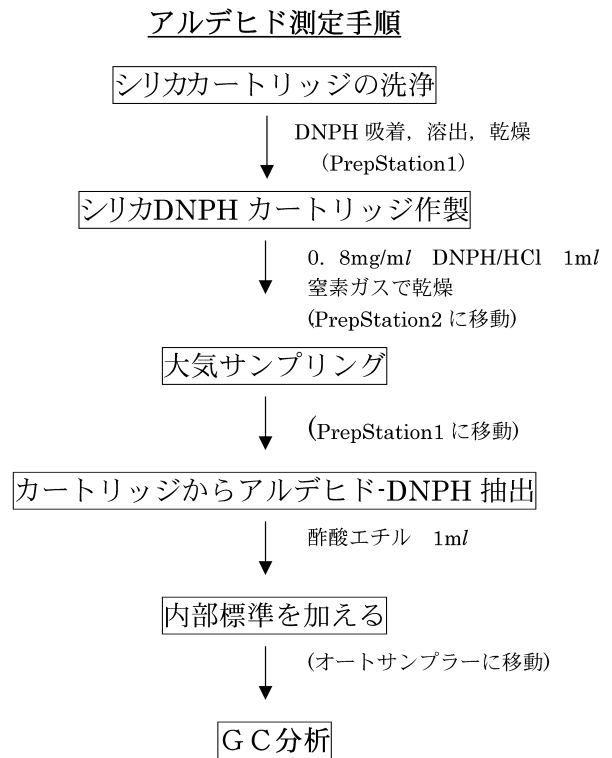


図22 アルデヒド測定手順

表22 PrepStation-GCシステムを使ったアルデヒドの分析条件

ステップ命令	溶媒	流路	体積(ml)	流速(ml/min)
1. シリカカートリッジ洗浄				
Rinse the system	酢酸エチル	Apply sample	3.0	10.0
Aspirate DNPH into Sample loop	—	Sample loop	1.0	2.0
Load DNPH	窒素	Sample loop	1.0	2.0
Apply DNPH into a cartridge	窒素	Apply sample	1.2	2.0
Wash SPE	酢酸エチル	Wash elute	1.0	0.2
Wash SPE	エタノール	Wash elute	1.0	0.2
Wash SPE	酢酸エチル	Wash elute	1.0	0.2
Dry cartridge for 0.9 min.	窒素	Wash elute		
2. シリカ-DNPHカートリッジ準備 (PrepStation1)				
Rinse the system	酢酸エチル	Apply sample	3.0	10.0
Aspirate DNPH into Sample loop	—	Sample loop	1.0	2.0
Load DNPH	窒素	Sample loop	1.0	2.0
Apply DNPH into a cartridge	窒素	Apply sample	1.2	2.0
Wait for 1 min.				
Dry cartridge for 0.9 min.	窒素	Wash elute		
Rinse the system	酢酸エチル	Apply Sample	3.0	10.0
3. 大気サンプリング (PrepStation2)				
Dry cartridge for X min. (大気吸引)	空気	Wash elute		100-150
4. カートリッジからの脱着 (PrepStation1)				
Rinse the system	窒素	Apply sample	4.0	5.0
Elute cartridge to vial	酢酸エチル	Wash elute	1.0	0.2
Elute cartridge to vial	窒素	Wash elute	4.0	4.0
Transfer of internal standard		Sample loop	0.1	1.0
Mixing of extract for 0.5min.				
Rinse the system	酢酸エチル	Apply sample	3.0	10.0
5. GC分析				

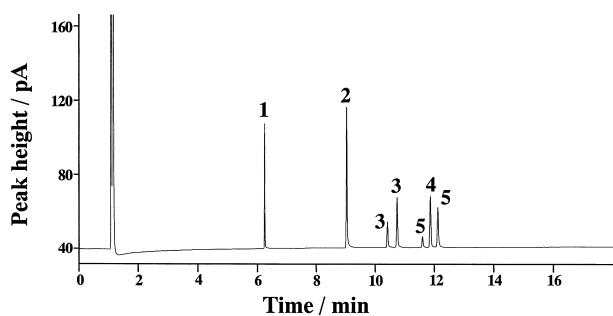


図 23 標準溶液のガスクロマトグラム
 1 : 内部標準, 2 : ホルムアルデヒド-DNPH,
 3 : アセトアルデヒド-DNPH, 4 : アセトン-DNPH,
 5 : プロピオンアルデヒド-DNPH

た。低濃度である 0.025 ~ 0.25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ でも濃縮して測定することで数%の相対標準偏差になった。

(2) 操作ブランク, 検出下限値および定量下限値

大気中のアルデヒド測定で一番の問題点は、ブランク値の大きく、かつ変動することである。PrepStation-GC-NPD システムの操作ブランク値は、システム上でシリカ-DNPH カートリッジの作製をして(大気サンプリングを省略して)カートリッジから DNPH 抽出を行った場合に検出されるアルデヒド-DNPH 濃度である。操作ブランクのクロマトグラムを図 24 C に示す。ブランクとしてホルムアルデヒド-DNPH, アセトアルデヒド-DNPH, アセトン-DNPH が含まれており、アルデヒドの量に換算して表 23 のような結果になった。n = 16 での相対標準偏差 (RSD) が 10 % 前後であり、良好な再現性を示した。

図 24 C のピーク 1 と 4 が DNPH の分解生成物であり、1 が 2,4-ジニトロベンゼン, 4 が 2,4-ジニトロアニリンで、7 は DNPH であった。4 はホルムアルデヒド-DNPH のすぐ後ろに存在するが、ホルムアルデヒド-

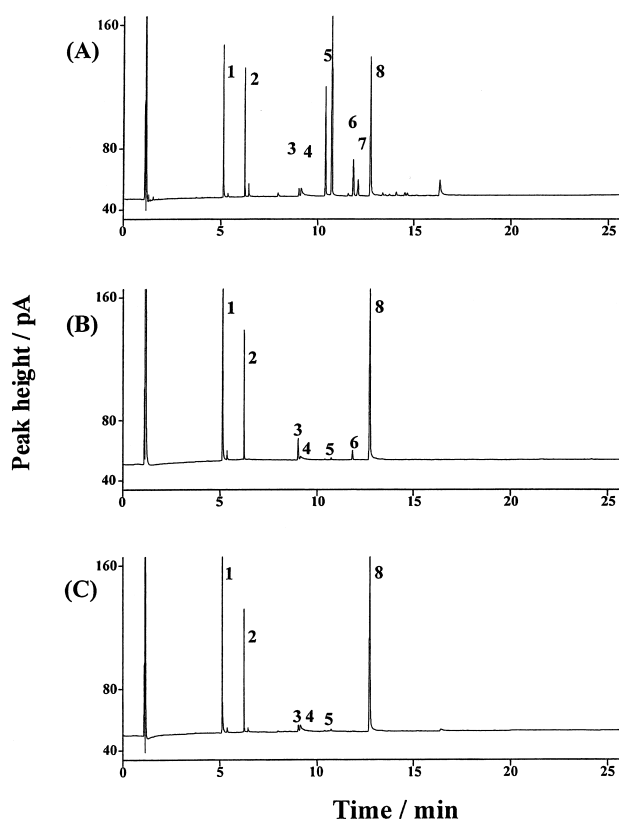


図 24 タバコ副流煙 (A), 室内室空気 (B), 操作ブランク (C) のガスクロマトグラム
 2 : 内部標準, 3 : ホルムアルデヒド-DNPH,
 5 : アセトアルデヒド-DNPH, 6 : アセトン-DNPH,
 1, 4, 8 : DNPH の分解生成物, 7 : DNPH

DNPH のピーク面積に影響を与えなかった。一般に DNPH 誘導体を使用してアルデヒドを分析する場合には、未反応の DNPH を陽イオン交換カートリッジで除く処理が行われる。しかし、キャピラリガスクロマトグラムでは未反応の DNPH およびその分解物が分離でき、アルデヒド-DNPH ピークと重ならず、陽イオン交換カートリッジを通すことでアルデヒド-DNPH の回収率が悪くなるのがわかったため、最終的には未反応

表 23 アルデヒドの自動分析の操作ブランク, 検出下限および定量下限値

	ブランク (ng)	標準偏差 (ng)	RSD ^a (%)	測定数 n	LOD (3 σ) ^b ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	LOQ (10 σ) ^c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	TargetLOQ ^d ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ホルムアルデヒド	0.095	0.0095	10.1	16	0.2	0.66	0.8
アセトアルデヒド	0.094	0.0069	7.4	16	0.15	0.48	0.5
アセトン	0.045	0.0044	9.7	16	0.09	0.3	

a : 相対標準偏差

b : 検出下限値 (25 , 144 l 大気捕集時)

c : 定量下限値

d : 目標定量下限値

DNPH の除去は行わないことにした。

検出されたブランクはほとんどが DNPH 試薬由来であることがわかったが、そのほかに溶媒の酢酸エチル、カートリッジ、窒素ガスによるものが考えられる。酢酸エチル由来のブランクに対しては数種の酢酸エチルを比較して一番アセトアルデヒド量が少なかったものを使用している。また、窒素由来のブランクに対しては、窒素バルブの手前に SepPack-DNPH シリカカートリッジを取りつけ、窒素ガス中のアルデヒドを除いた。新しいシリカカートリッジ中に存在するアルデヒドは、使用前に DNPH 溶液で洗浄することによりブランクを下げた。購入直後の洗浄なしカートリッジを用いたときの操作ブランク値は、ホルムアルデヒドが 2.5 倍、アセトアルデヒドが 0.4 倍、アセトンが 2 倍という結果になり、カートリッジの洗浄でブランク値が低減することがわかった。

このような操作ブランクがあるため、操作ブランクの測定結果から標準偏差 () を求め、その 3 を検出下限値、10 を定量下限値とした。

「有害大気汚染物質測定法マニュアル」で大気捕集量が 144l の際に定められている目標定量下限値 (ホルムアルデヒド $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (暫定値), アセトアルデヒド $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と比較するために、本自動モニタリング装置の操作ブランクから $V = 144l$ としたときの検出下限値 () と定量下限値 (10) の算出をした。結果は表 23 に示した。開発したアルデヒド類の自動モニタリング装置の操作ブランクから得た定量下限値は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに、目標定量下限値以下の良好な値を得た。大気中の各アルデヒド類の濃度は、操作ブランク値を差し引いて、捕集温度の補正をして算出した。

(3) 大気中アルデヒド類の自動モニタリング

システムの動作試験のために実験室内の空気と、より高濃度のアルデヒド類が測定されると予想されるタバコの副流煙の自動分析を行った。実験室空気は吸引速度 $0.12l/\text{min}$ で 200 min 吸引して捕集したが、ホルムアルデヒドが 7.5ppbv 、アセトンが 5.0ppbv であった。タバコの副流煙の捕集はオゾンスクラバーにタバコを取りつけてポンプで吸引したため、吸引速度が $0.05l/\text{min}$ と小さくなったため 8 min サンプリングした。この捕集量はタバコが 1 本分消費される量であった。それぞれの測定結果のクロマトグラムを図 24 A と図 24 B に示す。

図 25 に 2000 年 7 月 3 日から 7 月 4 日にかけて浦和

市で行った 3 時間サイクルでのアルデヒドの連続測定結果を示す。また、そのときの典型的なクロマトグラムを図 26 に示す。ホルムアルデヒドは $2 \sim 18 \text{ppbv}$ 、アセトアルデヒドは $1 \sim 7 \text{ppbv}$ で推移し、オキシダント濃度と高い相関が見られた。

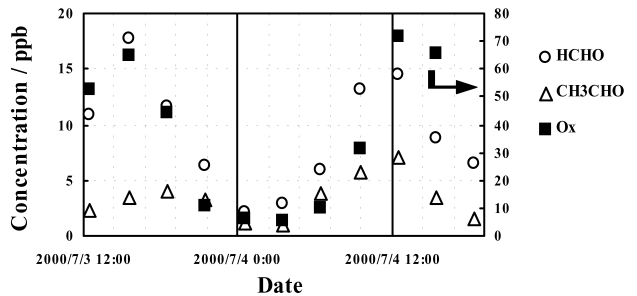


図 25 大気中のアルデヒドとオキシダントの濃度変動 (2000 年 7 月 3 ~ 4 日, 浦和市)

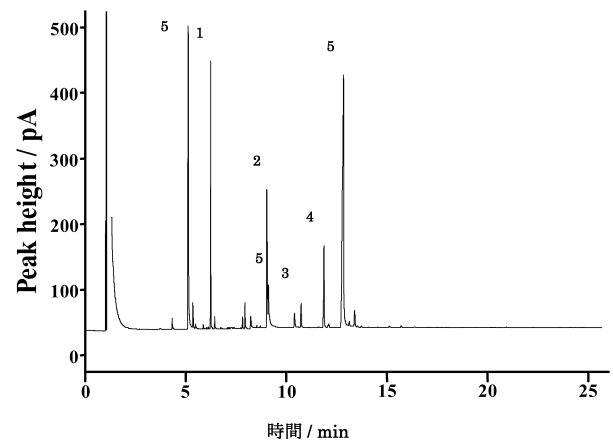


図 26 浦和市での大気中アルデヒドの自動分析のクロマトグラム例

- 1 : 内部標準, 2 : ホルムアルデヒド-DNPH,
- 3 : アセトアルデヒド-DNPH, 4 : アセトン-DNPH,
- 5 : DNPH の分解生成物

2.3.4 まとめと今後の課題

開発した大気中アルデヒド類の自動モニタリング装置は、環境大気の自動連続モニタリング装置として十分機能することが、浦和での連続測定結果からも確かめられたが、この自動モニタリング装置の利点としてはオペレーターによる差が出ない。

カートリッジの作製や抽出のシステム上での動作には窒素ガスが使用されているため、カートリッジやパイアルは窒素ガスで覆われ、実験室空気からの汚染がほとんどない。

シリカカートリッジを繰り返し使用することが可能であり、使用溶媒量が少ないために、分析コストが低くなる。

自動モニタリングのほかに、遠隔地などで別途サンプリングした試料の自動分析も可能である。

誘導体にして分析する他の大気汚染物質にも応用できる。
ことがあげられる。

今後の課題としては

市販の分析装置を応用したことは、カートリッジもその装置に付属するものに使用が限定される。使用した

カートリッジが大気吸引用としては小型のため、吸引速度が小さい。環境大気中に存在する低濃度アルデヒド類の連続自動モニタリングのためには、大気吸引速度を増すことが不可欠である。現段階では、より強力な大気採取装置への取り替えと、カートリッジ内のシリカ粒径の検討を行っている。カートリッジ準備を行う PrepStation 1 と大気サンプリングのみを行う PrepStation 2 が同時に動作できるようになれば、モニタリング間隔の短縮が可能である。PrepStation-GC-NPD システムと現在使用されている一般的な方法で、同時に大気サンプリングを行い、得られる結果の相関を調べる必要がある。

[資 料]

研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織（当時）

[A 研究担当者]

化学環境部

部長	中杉修身
計測技術研究室	相馬悠子・横内陽子・F.E.O. Suliman
計測管理研究室	白石寛明

地域環境研究グループ

統括研究官	森田昌敏
交通公害防止研究チーム	田辺 潔

[B 共同研究員]

泉川 碩雄	東京都環境科学研究所	(平成10～11年度)
石井康一郎	東京都環境科学研究所	(平成10～11年度)
星 純也	東京都環境科学研究所	(平成10～11年度)
服部 幸和	大阪府公害監視センター	(平成9～11年度)
長田健太郎	山口県環境科学センター	(平成11年度)

[C 研究協力者]

今村 清	大阪府公害監視センター	(平成10～11年度)
佐藤 啓市	大阪府立大学大学院工学系研究科	(平成11年度)
坂本 和彦	埼玉大学理工学部	(平成11年度)
白石 泰介	埼玉大学理工学部	(平成11年度)

2 研究課題と担当者

(1) キャニスター採取/GC/MS法による自動連続多成分モニタリングシステムの開発

田辺 潔・泉川碩雄・星 純也・森田昌敏・中杉修身・石井康一郎・白石寛明

(2) 容器採取 GC/MS法の適用対象物質の拡張

田辺 潔・今村 清・佐藤啓市・服部幸和・長田健太郎・横内陽子

(3) 大気中アルデヒド類の自動モニタリング装置の開発

相馬悠子・F.E.O. Suliman・白石泰介・坂本和彦

研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
相馬悠子, 白石寛明, 稲葉一穂	国内生産量から推定した有機塩素化合物の年間環境放出量と環境媒体への分配	環境科学会誌	10(3)	245-255	1997
相馬悠子	化学物質と健康影響と石油燃料	クリーンエネルギー	6(12)	60-62	1997
田辺 潔	PRTR(環境汚染物質排出・移動登録)制度を考える	高压ガス	34(11)	21-28	1997
田辺 潔	有害大気汚染物質の測定方法と精度管理の考え方	環境と測定技術	25(1)	64-77	1998
T. Maeda, K. Tanabe, M. Morita	Long-term monitoring of hazardous volatile organic air pollutants using capillary GC-MS	LC・GC	16(5)	478-486	1998
小谷野道子, 遠藤 治, 後藤純雄, 田辺 潔, S. Koottatep, 松下秀鶴	チェンマイにおける大気中の発癌性多環芳香族炭化水素濃度: 東京との比較	衛生化学	44(3)	214-225	1998
石井康一郎, 泉川碩雄, 中村 健, 星 純也, 桜井健郎, 田辺 潔, 森口祐一, 若松伸司	自動車用トンネルを利用した排出ガス調査(I)	東京都環境科学研究所年報		40-45	1999
K. Tanabe	Two examples of Japan's Environmental monitoring Programmes on chemicals. In Report of the OECD Workshop on Improving the Use of Monitoring Data in the Exposure Assessment of Industrial Chemicals	OECD Series on Testing and Assessment	18	64-69	2000
柏平伸幸, 亀田 洋, 根津豊彦, 田辺 潔, 森田昌敏	ダイオキシン類の毒性当量の算出方法による誤差とその評価	環境化学	印刷中		
桜井健郎, 田辺 潔, 森口祐一, 若松伸司, 針谷謙一	市街地の車道トンネルにおける自動車起源揮発性有機化合物の組成	大気環境学会誌	印刷中		

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
FE.O. Suliman, Y. Soma	The determination of carbonyl compounds in air using a robotic sampling preparation system integrated to a gas chromatograph with a nitrogen-phosphorous detector	J. Environ. Monit.	印刷中		
Y. Soma, H. Sone, A. Takahagi, K. Onizawa, T. Ueda, S. Kobayashi	The influence of indoor air on personal exposure to volatile organic compounds and its risk estimation	J. Risk Res.	印刷中		
田辺 潔, 前田恒昭, 星 純也, 泉川碩雄, 森田昌敏	試料平均化採取/GC/MSによる揮発性有害大気汚染物質自動分析装置の開発	環境化学	投稿中		
星 純也, 泉川碩雄, 前田恒昭, 田辺 潔, 森田昌敏	揮発性有害大気汚染物質自動分析装置による長期連続測定および手分析法との比較試験	環境化学	投稿中		
佐藤啓市, 今村 清, 田辺 潔他	キャニスター法による有害大気汚染物質測定における測定対象物質の拡張	大気環境学会誌	準備中		

2 口頭発表

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
田辺 潔	有害物質と環境	第 17 回日本臨床化学会	瀬 戸	9 . 7
相馬悠子, 鬼澤和宏, 曾根秀子, 小野雅司, 小林 智	大気中揮発性有機化合物の個人曝露量と健康リスク評価	環境科学会 1997 年会	北九州	9 .10
田辺 潔	有害大気汚染物質のモニタリングについて	第 24 回環境保全・公害防止研究会	沖 縄	9 .11
相馬悠子, 鬼澤和宏, 小林 智	揮発性有機化合物の個人曝露に対する室内空気濃度の寄与	室内環境研究会 1997 年度総会・研究発表会	東 京	9 .12
田辺 潔	モニタリングの精度について(精度管理の考え方)	大気環境学会関東支部測定方法部会有害大気汚染物質モニタリングに関する検討会	川 崎	10 .2
K. Tanabe	Two examples of Japan's environmental monitoring programmes on chemicals	OECD Workshop on Improving the Use of Monitoring Data in the Exposure Assessment of Industrial Chemicals	Berlin	10 .5
前田恒明, 坂井亜紀, 市岡耕二, 田辺 潔	有害大気汚染物質(揮発性)長期モニタリングシステムの開発	日本分析化学会第 47 年会	岐 阜	10 .10
Y. Soma, H. Sone, A. Takahagi, K. Onizawa, T. Ueda,	Personal exposures to volatile organic compounds-The correlation between indoor air concentrations and personal exposures	1st China-Japan Conference on Risk Assessment and Management	Beijing	10 .11
F.E.O. Suliman, Y. Soma	At-line methodology development and automation of carbonyl compounds determination in air using an integrated Prep-Station GC-NPD system	22 nd Internatl. Symp. Capillary Chromatogr.	Gifu	10 .11
相馬悠子	生産量から推定した有機塩素化合物の環境残留量	汚染地下水浄化対策フォーラム	東 京	11 .1
市岡耕二, 坂井亜紀, 前田恒昭, 星 純也, 泉川碩雄, 田辺 潔	有害大気汚染物質とその拡張成分の全自動分析計の開発	第 40 回大気環境学会年会	津	11 .9
星 純也, 泉川碩雄, 前田恒昭, 市岡耕二, 坂井亜紀, 田辺 潔	有害大気汚染物質の連続自動測定法の検討	第 40 回大気環境学会年会	津	11 .9

発 表 者	題 目	学会等名称	開催都市名	年月
石井康一郎, 泉川碩雄, 星 純也, 中村 健, 桜井健郎, 田辺 潔, 森口祐一, 若松伸司	自動車トンネルにおける自動車起源化合物の測定 1 - 窒素酸化物を中心として -	第 40 回大気環境学会年会	津	11.9
石井康一郎, 泉川碩雄, 星 純也, 中村 健, 桜井健郎, 田辺 潔, 森口祐一, 若松伸司	自動車トンネルにおける自動車起源化合物の測定 2 - 揮発性有機化合物 -	第 40 回大気環境学会年会	津	11.9
相馬悠子	大気中揮発性有機化合物の個人曝露量調査 - 室内空気の影響とリスク評価 -	第 16 回環境工学連合講演会	東 京	12.1
佐藤啓市, 今村 清, 田辺 潔, 竹中規訓, 板東 博, 前田泰昭	キャニスター法による有害汚染物質の保存と定量	第 9 回環境化学討論会	札 幌	予定
星 純也, 泉川碩雄, 前田恒昭, 市岡耕二, 田辺 潔	有害大気汚染物質の連続自動測定法の評価	第 9 回環境化学討論会	札 幌	予定
石井康一郎, 星 純也, 泉川碩雄, 中村 健, 桜井健郎, 田辺 潔, 森口祐一, 若松伸司	自動車トンネルにおける自動車起源化合物の測定 3 - 排出係数の推定を中心として -	第 41 回大気環境学会年会	浦 和	予定
市岡耕二, 富田由佳, 北浜静夫, 前田恒昭, 田辺 潔	有害大気汚染物質の自動分析装置の長期運用について	第 41 回大気環境学会年会	浦 和	予定
白石泰介, 石谷 治, 坂本和彦, 相馬悠子	大気中アルデヒド類の自動分析計の開発	第 41 回大気環境学会年会	浦 和	予定
服部幸和, 鎌田暁義, 中村茂行, 森口祐一, 田辺 潔	大阪府における有害大気汚染物質の濃度分布について	第 41 回大気環境学会年会	浦 和	予定
白石泰介, 石谷 治, 坂本和彦, F.E.O. Suliman, 相馬悠子	大気中のアルデヒド類の自動分析計の開発	第 41 回大気環境学会年会	浦 和	予定
T. Shiraishi, F.E.O Suliman, Y. Soma, O. Ishitani, K. Sakamoto	Development of the continuous autoanalyzer for aldehydes in the atmosphere using the PrepStation GC-NPD system	Atmospheric Science & Application for Air Quality	台 北	予定

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告

SR-39-2001

平成 13 年 6 月 25 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

電話 0298-50-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 株式会社 イ セ ブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

June 2001

本報告書は再生紙を使用しています。