

室内空气中の VOCs における キャニスターを用いた測定法の基礎条件の検討

Examination of Foundational Conditions of Measurement Method that Used the Canister for VOCs in Indoor Air

鄭 境岩 ・ 田中 辰明 ・ 田中 敏之

Zheng Jingyan and Tanaka Tatsuaki and Tanaka Toshiyuki

1. はじめに

近年、省エネルギー目的とした建築物の高気密化、新建築材の開発などによる、室内空気質の質的な変化が起こりつつある。社会問題となっているシックハウスの問題においては、その原因物質として室内空气中に存在する VOCs (Volatile Organic Compounds, 以下 VOCs) が特に注目されている。

室内空气中汚染物質の存在状態に関してこれまで多くの研究例があった。現在 ISO (国際標準化機構) で室内空気質の一般的なサンプリング方法、アルデヒドの測定方法とともにガスクロマトグラフを用いた VOCs の成分測定法が検討されている。このうち広く使用されているのは吸着剤を利用した加熱脱着法である⁵⁾⁶⁾⁷⁾。しかし、吸着捕集管を用いるサンプリング方法では一定時間実験者が現場で操作をする必要があり、パッシブ法では測定場所を長時間一定の条件に保つ必要があるなど、種々の困難がある。

このほか、米国 EPA の Air Toxics の測定法 (TO-1) として公定法的に認められた経緯があるが、サンプルの保存性やピークの出現などについて、問題点も指摘されている⁸⁾⁹⁾。現状では、日本において、公的機関による規格化された標準測定法はなく、検討過程にある ISO 規準や欧米の規格が暫定的に使用されている。

室内空気質の評価は製造者が品質評価の一環として引き渡し前に行われるが、居住者が使用することによる環境変化もあり、実住宅での室内空気質の測定調査も居住環境要因として不可欠である。しかし、使用されている住宅室内での調査では種々の制約があり、サンプリング条件をできるだけ短時間に容易な操作で行う必要がある。

本研究では、居住環境要因の一環として一般居住用住宅の室内でより簡単な操作で居住者の生活に支障のないように試料採取できると考える TO-14 キャニスター分析法の高精度、高信頼性の測定方法の確立を目的とし、使用状態中の居住用住宅実態調査に関する諸条件を配慮したサンプリング及び分析条件の最適化の検討を行った。

2. 実験装置及び分析条件

捕集容器として内容量 6L の球形ステンレス製、内面を溶融シリカでコーティング処理したもの

(Restek 製: SilcoCan) を用いた。

実験室で実験用ブランク試料及び定量用標準ガス試料の調製では

①ゼロガス: 大陽東洋酸素(株)製高純度窒素ガス (99.9999%)

②標準ガス: 大陽東洋酸素(株)製 NIST T0-14 対応、0.1ppm スタンダード 39 成分ガス

を使用した。分析試料を濃縮装置 (Entech7000 Entech 社製) により、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC 部 HP6890; MSD 部 HP5793; HP 社製: 以下 GC-MS) に導入し、分析を行った。また、希釈定量用標準ガスを用い、1 点絶対検量線法によって、定性・定量を行った。図-1 及び表-1 には捕集容器と GC-MS の分析条件を示す。

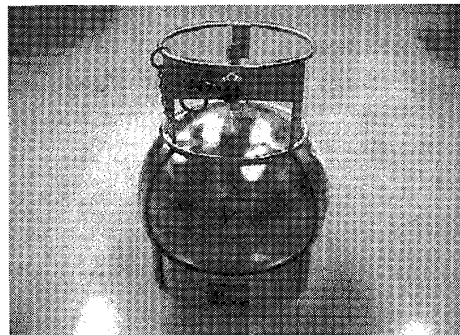


図-1 キャニスター

表-1 GC-MS の分析条件

GC HP6890	
カラム	HP-Wax (60m*0.25mm*0.5μm)
キャリアーガス	ヘリウム
温度条件	35°C (5min Hold) 160°C (5°C/min で昇温; 1min Hold) 210°C (15°C/min で昇温; 3min Hold)
カラム流量	2.0 (ml/min) ²
MS HP5793	
測定モード	SCAN
検出器	EI イオン検出器
測定質量範囲	34~280a. m. u.
スキャン速度	1.7 cycle/sec
Solvent Delay	1.0min

実験に用いたキャニスターのクリーニングについては、ヒータで130℃に加熱したキャニスターをキャニスタークリーナ3000SL (Entech社製)を利用して、真空吸引・加湿窒素導入操作を2回行った後、常温で同じ操作をさらに5回行い、100mtorr以下の真空にしてサンプリング用として保存した。

3. 分析システム精度の確認

ブランクテストは有機物質の分析過程中に非常に重要な作業として認識される。本実験にはキャニスターの汚染、分析系の汚染などをチェックするため、サンプルの分析毎にブランクテストを行った。

3.1 ブランク試料及び定量用標準ガスの調製

ブランク試料の調製：クリーニングした真空6Lキャニスターに、0.15mlの純水(VOCs free)を注入し、気化させてから高純度窒素ガス(2で記述したゼロガス)を2気圧まで注入してブランク試料とする。

定量用標準ガスの調製：クリーニングした真空キャニスターに上記と同様に純水0.15mlを注入する。精密圧力計を見ながら、希釈キットによりキャニスターに高純度窒素ガスを大気圧より少し高い圧力まで圧入する。次に、スタンダードガスボンベより市販されている標準ガス(2で記述した標準ガス)を15.36kPa目盛分注入し、高純度窒素ガスを206.7kPaまで圧入することにより20倍希釈した2気圧濃度5ppbの定量用標準ガスを得る。

3.2 ブランク試料中の有機物質濃度

調製後すぐ分析を行った。ブランク試料のクロマトグラフにはトルエン、ベンゼン、キシレンなどのピークが観察された。これらのピークの大きさを同じ分析条件で同時に分析した5ppb定量用標準ガスで1点絶対検量線法によって定量すると、ベンゼンは0.03ppb、エチルベンゼンは0.14ppb、トルエンは0.04ppb、トータルキシレンの濃度は0.03ppbであった。原因としてゼロガス中の不純物によるものか、分析経路の汚染によるものか、は識別できないが、通常の測定濃度に比べて無視できるものと考えられる。

4. キャニスターを用いたVOCs測定条件

真空キャニスターによる室内空気のサンプリングは現場での操作が簡単である。キャニスターによるVOCs室内汚染の実測調査に必要な分析条件設定、簡便な操作で高精度な測定を行う条件に関する基礎的検討を行った。

4.1 キャニスター内部圧力の変化による影響

4.1.1 実験方法

内容量6Lキャニスターに大気圧まで採取した試料は、1回につき400mlの試料を分析に使用するが、必要に応じて繰り返し分析を行う場合には1つのキャニスターから複数回試料を採取する必要がある。この場合、各回毎にキャニスター内部圧が異なり、再現性に影響する可能性があり、この

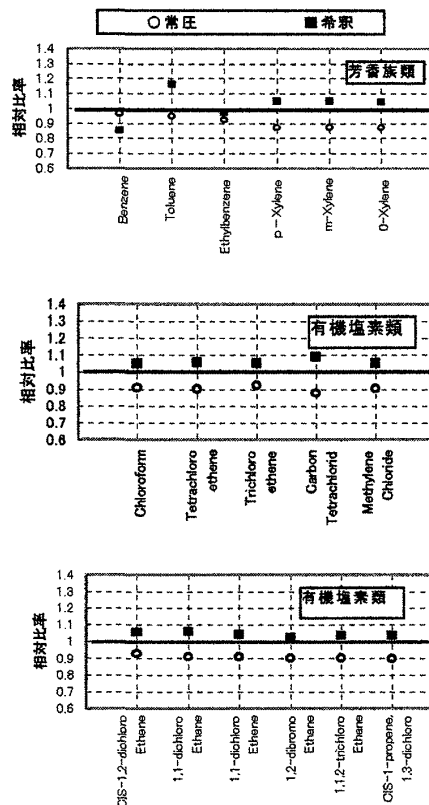
ような内部圧力の変化による影響について検討を行った。クリーニングした真空キャニスター3つを用い、次の条件でそれぞれ同時に分析した。

(1)常圧分析：キャニスターで真空状態から常圧までの試料採取を行った場合の分析条件として、調製した2気圧5ppb定量用希釈標準ガスを常圧まで放出してから、分析試料を1回分析につき200mlを採取する。(2)希釈分析：2気圧5ppb定量用希釈標準ガスの調製法と同様の方法で調製した加圧試料を常圧まで放出して、これにゼロガス圧入(2倍希釈)してから1回分析につき400mlを採取する。(3)加圧分析：標準ガスを加湿純窒素ガスで加圧(2気圧)してから1回分析につき200mlを採取する。

上記テストの試料ガスとして0.1ppmT0-14標準ガス(Scotty Analyzed Gases)を用いた。加圧、常圧、希釈三状態により作られた5ppb試料をそれぞれ液体窒素による濃縮・導入及びGC-MSのスキャンモードで繰り返し分析を5回行った。異なる圧力下試料の分析精度について検討した。

4.1.2 分析結果と考察

常圧、希釈、加圧三状態標準ガスを1点検量線法により定性・定量的に解析を行った。加圧標準ガス200mlを導入して分析したときの各成分のピーク面積を1とし、常圧分析では200ml、希釈分析では400mlの試料導入を行い、同一条件で分析して、比較した。結果を図-2に示す。



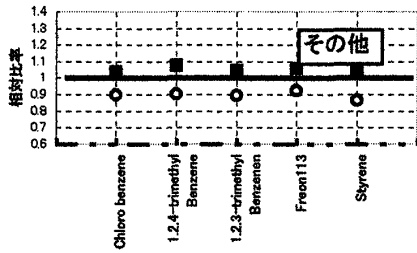


図-2 異なる压力下定量用標準ガス中成分別ピーク面積の相対比率

標準とした定量用標準ガスとの違いは、希釈法の場合、芳香族類のピーク面積は標準ガスのピーク面積の0.85~1.16、有機塩素類は1.03~1.09、他の成分は1.04~1.08であった。常圧の場合、芳香族類は0.88~0.97、有機塩素類は0.88~0.93、他の成分は0.87~0.93であった。希釈法の方から高めにしている傾向が見られたが、両方ともほぼ、10%以内に収まると考えられる。

すなわち、加圧希釈法では、常圧サンプリングしたキャニスター試料を高純度窒素ガスで加圧希釈を行うが、加圧希釈せずに、そのまま分析しても大きな差異がないと考えられる。

4.2 同一サンプルの繰り返し分析精度

4.2.1 実験方法

希釈した定量用標準ガスを繰り返し分析に用いる場合、希釈された試料はキャニスター内部の圧力が減少していくとともに濃度も変化するのではないかと考えられたため、実験室でクリーニングした真空キャニスターを用い、5ppb 2気圧に希釈された定量用標準ガスを調製した後、400ml ずつ採取し、連続的に5回分析することにより繰り返し精度を検討した。

4.2.2 分析結果と考察

定量用2気圧 5ppb 希釈標準ガスを連続的に5回分析し、39成分中25物質について解析した。結果を表-2に示す。各物質の最大値、最小値、平均値から相対標準偏差値が得られた。試料中解析した全ての成分の相対標準偏差値は1~6%以内に収まっているため、標準ガスの繰り返し精度が良好であることが確認された。特に芳香族炭化水素の標準偏差値は小さく、有機塩素に比べ精度が良好と考えられる。

4.3 キャニスター中VOCs濃度の経時変化

4.3.1 実験方法

室内空気汚染などの測定では分析を行う設備のある実験室から離れた場所でサンプリングを行い、実験室に持ち帰って分析を行う。また、長時間にわたる調査では期間中の測定結果を同一分析条件で比較する必要がある。ここでは、定量用標準ガス(5ppb)を用いて試料の安定性について基礎的

検討を行った。

多成分混合標準ガスを用いた成分相互の安定性を評価するため、同一方法で調製した定量用標準ガスの経時変化を比較した。クリーニングした真空キャニスターを3つ使い、A、B、Cに分けて2気圧 5ppb 希釈定量用標準ガスを調製し、濃縮装置Entech7000及びGC-MSで、400ml ずつ採取、同時に連続的5回分析した。スタンダードガスを調整後すぐ(A)、調製して2ヶ月置いた後(B)、調製して4ヶ月置いた後(C)とした。

4.3.2 分析結果と考察

希釈定量用標準ガスの保存性について、図-3に示す。A、B、C3サンプルのピーク面積の比較を相対的に表すため、5ppb 希釈定量用標準ガス39成分中一番化学反応が起こりにくいのはR-113であると考え、ほかの定性・定量された13成分のピーク面積を同じ試料中のR-113のピーク面積に対する比を求めた。A標準ガス試料が調整後直ちに分析に用いられたため、信頼性がかなり高いと思われる。したがって、図-3ではAのガス試料の各成分とR-113の比を100とし、時間の経過に連れ、標準ガス各成分の保存性の変化を示した。解析結果によりCの各成分の値は他と明らかに異なった値

表-2 定量用標準ガスの繰り返し精度

No.	Compound Name	Min	Max	Ave	Relativity S tdev %
		*10 ⁷	*10 ⁷	*10 ⁷	
1	Benzene	2.3	2.4	2.4	1.39
2	Toluene	3.2	3.3	3.2	1.73
3	Ethylbenzene	3.7	3.8	3.8	1.12
4	p-Xylene	2.9	3.0	2.9	1.00
5	m-Xylene	2.9	3.0	3.0	0.99
6	o-Xylene	2.9	3.0	3.0	0.74
7	Chloroform	1.4	1.4	1.4	1.03
8	Tetrachloroethylene	1.8	1.9	1.8	2.18
9	trichloroethene	1.3	1.3	1.3	2.03
10	Carbon Tetrachloride	1.3	1.4	1.3	3.77
11	Methylene Chloride	0.6	0.6	0.6	1.38
12	Styrene	2.3	2.3	2.3	1.15
13	Chlorobenzene	2.3	2.7	2.4	6.32
14	1,2,4-trimethylbenzene	3.7	4.0	3.8	3.82
15	1,2,3-trimethylbenzene	3.7	4.1	3.7	4.91
16	Freon113	0.4	3.6	3.4	3.57
17	Freon114	2.0	2.2	2.0	5.13
18	Freon12	1.4	1.5	1.4	4.66
19	CIS-1,2-dichloroethene	0.8	0.9	0.8	3.77
20	1,1-dichloro ethane	1.2	1.2	1.2	3.92
21	1,1-dichloro ethene	0.9	1.0	1.0	4.46
22	1,2-dibromo ethane	1.2	1.5	1.3	6.15
23	1,1,1-trichloro ethane	1.5	1.7	1.7	4.01
24	1,1,2-trichloro ethane	1.0	1.1	1.0	5.82
25	CIS-1-propene,1,3-dichloro	1.1	1.2	1.1	5.66

を示している。AとB 2組のデータはほぼ近い値が得られた。多少異なる値があっても、殆ど10%以内である。スチレンの相対比率がほかの物質とくらべ少々高めであるが、それでも15%以内であった。つまり、定量用標準ガス試料が2ヶ月程度の期間では成分の相対変化が少なく、安定性が良いと判断された。

5. まとめ

本研究は将来的な室内空気測定法の規格・標準化を念頭に高精度で普遍性のあるVOCs測定法を検討した。キャニスターを用いるVOCsの濃縮分析法は米国などで有害大気汚染物質の測定法として確立しつつある方法で、熱脱着法と並び代表的なVOCsの濃縮測定法である。本研究では、分析条件を更に具体化した。測定精度についても留意し、実測調査の前に必要な基礎的な検討を行った。

キャニスター試料の分析は再現性、安定性が良く、信頼できる分析結果を与えるものと考えられる。サンプリング後、2ヶ月程度の期間においても、試料の濃度にはあまり影響がないと推測できる。また、サンプリング条件としては、真空から常圧までのサンプリングは便利であると共に、分析精度にも特に問題がないことが判明した。今後、ますます住宅室内空気質の測定に関して、信頼ができ、かつ実施しやすい方法の確立が必要とすると考え、キャニスターを用いる住宅での測定方法はこれらの条件を備え、有効であると考えられる。

引用文献

1)小関多賀美、松藤久良：空気室に着目した室内環境の実測（その1）ガスクロマトグラフ質量分析計による揮発性有機化合物の実測、空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集、No. Pt2(1994)pp701-704. 2)McClelleny WA, ColorM: 米国環境保護庁測定操作法TO-17による揮発性有機化合物の測定実施基準の評価, J Chromatogr, vol. 813 (No. 1), pp101-111 (1998-813). 3)BAYA M P, SISKOS P A: 屋内外空気中の揮発性有機化合物の試料採取のためのAnasorb QMSの脱吸測定による評価とTenax TAとの比較, Analyst, vol. 121 (No. 3), pp303-307 (1996). 4) J. F. Walling: The Utility of Distributed Air Volume Sets When Sampling Ambient Air Using Solid Adsorbents, Atmos. Environ, 18, 855-859 (1984). 5)Glesni Macleod and Jennifer M. Ames: Comparative Assessment of the Artifact Background on Thermal Desorption of Tenax GC and Tenax TA, J. Chromatogr, 355, 393-398 (1986).

(平成13. 6.)

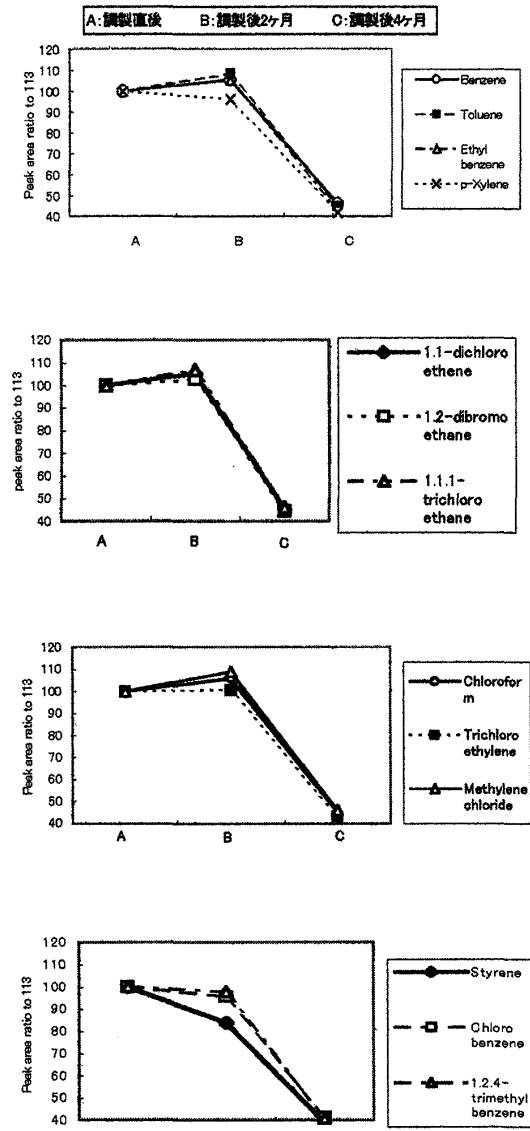


図-4 キャニスター中定量用標準ガスの保存性