

室内空気汚染物質の固体捕集・溶媒抽出法を用いた GC/MS定量法の評価^{*1}

今村 清*

はじめに

近年、シックハウス症候群等室内における化学物質による汚染が問題となり、有害揮発性有機汚染物質による人への健康影響に関心が高まってきている。これらの状況を鑑み、厚生労働省では、「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会」を設置し、室内における有害有機汚染物質の規制を図るため、「室内空気汚染に係わるガイドライン」(2002年12月)を定めた。

共同実験部会^{*2,1~5)}においてはこれまでに12種類の有害大気汚染物質優先取組物質(ビニルクロライド、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゾ[a]ピレン、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド)、特定悪臭物質であるプロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド及びベンズアルデヒドについて分析精度等の検証を行ってきた^{6~11)}。

今回は、室内空気汚染物質及び有害大気汚染物質優先取組物質の中からトルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、p-キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの8成分を選択し、室内空気汚染を対象とした吸着・溶媒脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)による分析精度の検証試験を行ったので報告する。分析方法については「シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書 第1回~第3回のまとめ」(厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室平成12年6月)に示されている「室内空気中化学物質の採取方法と測定方法」(以下これを「マニュアル」と略す)に準じた方法を用いた。

実 験

1. 共同実験参加機関及び装置

本実験には15機関^{*3}が参加し、GC/MS装置及びそれらの操作条件は各分析機関に任せた。使用したGC装置はAgilent Technologies社製(Hewlett Packard社製を含む)8機関、(株)島津製作所製5機関、Perkin Elmer社製、Varian社製各1機関であり、MS装置はAgilent Technologies社製(Hewlett Packard社製を含む)6機

関、(株)島津製作所製5機関、日本電子(株)製2機関、Perkin Elmer社製、Varian社製各1機関であった。また、測定に際しては試料測定の前後に標準試料を分析し、分析機器の感度等をチェックした。

2. 試料の調製及び測定

2.1 配布試料の調製

配布した試料A、試料B及び試料Cは標準試薬の希釈混合溶液である。それぞれの標準試薬(特級)を25mlのメスフラスコに入れて正確に秤取り、メタノール(残留農薬試験用試薬)で定容にした。調製した混合溶液を褐色試料瓶(2ml容量)に約1mlを取り分け、密栓して配布した。それぞれの試料中の濃度は各標準試薬の重量より計算した。混合溶液の濃度をTable 1に示した。

また、内標準原液はトルエン-d8 200 mgをメタノールで100 mlに希釈して調製した。調製した内標準原液約1 mlを褐色試料瓶(2 ml容量)に取り分け、密栓して配布した。

検量線作成用混合標準原液としては東京化成工業(株)の「水中の揮発性有機化合物分析用標準溶液」(54成分:1.0 mg/mlのメタノール溶液、コード番号:S0605、アンプル入り)を配布した。この検量線作成用混合標準原液にはm-キシレンも含まれているため、使用するGCのカラムによってはp-キシレンと分離しないので、p-キシレンの濃度を算出する際には特に気をつけるように注意して配布した。

捕集管{柴田科学(株)製 チャコールチューブ・単層型:全長70 mm、外径6 mm、活性炭200mg、品目コード8015-0531}をガス試料捕集用、ブランク用、液体試料添加捕集用として各5本、窒素ガス浄化用及び予備として3本の計18本を配布した。また、窒素気流下で試料溶液或いは試料ガスを捕集管に添加する際に必要となるステンレス製T字管(SS-400-3 1/4インチ スエッジロックユニオンティ)、セプタム(9 mm i.d. GC注入口用)、フェラル(1/4インチテフロン製)等も配布した。

*大阪府環境情報センター環境測定室調査課

Table1 Sample used in this test

Analyte	Concentration of analyte ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		
	Sample A	Sample B	Sample C
Toluene	91.3	81.6	34.6
Ethylbenzene	107	90.2	41.5
p-Xylene	101	87.7	39.9
o-Xylene	86.5	91.2	41.7
Styrene	125	116	48.4
p-Dichlorobenzene	74.7	88.4	47.3
Trichloroethylene	89.7	78.3	49.7
Tetrachloroethylene	93.6	88.7	41.4

2. 2 実験操作

2. 2. 1 検量線の作成

各機関に配布した検量線作成用混合標準原液 {東京化成(株)製: S0605} をそれぞれの化合物に対して0~2500 ng/mlの濃度範囲に希釈し、少なくとも5段階の検量線用標準溶液を調製した。検量線作成用混合標準原液及び内標準原液 (トルエン-d8 2.0 mg/ml) をそれぞれメタノールで希釈し、検量線作成用第2原液 (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 及び内標準第2原液 (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を調製した。メスフラスコに適量の検量線作成用第2原液を取り、一定量の内標準第2原液を加え、二硫化炭素で希釈して検量線用標準溶液を調製した。

検量線作成用第2原液の添加量を変えて、5段階の濃度の検量線用標準溶液を調製した。各濃度の標準溶液をGC/MSを用いて分析し、検量線を作成した。

2. 2. 2 測定試料の調製

試料Aはガス試料検証試験用混合溶液で、ガラス製容器の容量1000 ml当たり10.0 μl をマイクロシリンジに取り、ガラス製容器に添加、気化・混合して試料ガスを調製した⁶⁾。配布したステンレス製T字管にセプタムとテフロン製フェラルを用いて2本の捕集管を接続した。セプタムと1本の捕集管は一直線に並ぶように配置し、この捕集管を試料添加用とした。他の捕集管は窒素ガス浄化用とした。窒素ガス (約100 ml/min) をこの捕集管に通気することにより浄化してT字管内に導入した。ガラス製容器に調製した試料ガス1.0 mlをガスタイトシリンジに採り、セプタム部を通して注入して浄化窒素ガス (約100 ml/min) を流しながら捕集管 (吸着剤) に添加した。添加後ガスタイトシリンジを取り除き、更に浄化窒素ガスを3~5分流通して展開した。試料を調製した捕集管は、吸着剤を5 ml程度のバイアル瓶に取り出し、マニュアルの方法に準じて二硫化炭素で溶媒脱離を行い、分析試料溶液を調製した。すぐに抽出操作をしない場合には、作業雰囲気中の有機ガスが吸着しないよう速やかにナイロンキャップをして保管した。5本の捕集管について同様の操作を繰り返し、分析試料溶液を調製してGC/MSで測定した。

同様に浄化窒素ガスを3~5分流通し、試料ガスを添

加しない捕集管をブランク試料 (ブランク試験) とした。5本のブランク試料について分析試料溶液を調製してGC/MSで測定した。

試料Bは捕集剤からの回収率等も検証するための試料であり、配布した試料溶液を直接捕集管 (吸着剤) に添加して調製した。試料Aの場合と同様にステンレス製T字管に試料添加用及び窒素ガス浄化用捕集管を取り付け、試料B 10 μl をマイクロシリンジでセプタム部を通して捕集管に添加した。この際、マイクロシリンジの先端が捕集管の管内まで入るように挿入して添加し、更に浄化窒素ガスを3~5分流通して展開した。5本の捕集管について同様に操作し、分析試料溶液を調製してGC/MSで測定した。なお、セプタムは何回か針を出し入れするとリークするので、随時新しいセプタムと交換した。

試料Cは0.2 mlを10 ml容量のメスフラスコに取り、検量線用標準溶液の濃度と同じになるように内標準第2原液 (トルエン-d8溶液) を添加した後、二硫化炭素を加えて10ml定容にして調製した。希釈調製した分析試料溶液をGC/MSに注入して分析した。測定は5回繰り返した。

2. 2. 3 データ処理

試料Aについては、各分析機関は、分析試料溶液中の各成分濃度、ガラス容器への試料Aの注入量、ガラス製容器の容量、ガス試料の添加量、ブランク値等を配布したEXCELチャート (フロッピーディスク) に記入して報告した。これら報告された値からブランク値を考慮して試料Aの濃度に換算し、測定値として評価した。試料Bについては、各分析機関から報告された試料Bの値からブランク値を考慮して試料Bの濃度に換算し、測定値として評価した。試料Cについては各分析機関から報告された試料Cの値をそのまま報告値として評価した。

結果と考察

今回の報告では、試料A、試料B及び試料Cの3種類の試料を用いて以下の検証試験を行った。1) 試料Aは溶液を気化してガス試料とし、各成分を気体として捕集管に添加した後、抽出して分析する方法であり、実際の測定に最も近い方法での試験で析ある。2) 試料Bは溶液を吸着剤に直接添加して捕集後、抽出して分析する方法であり、試料Aの結果と比較することにより、気体試料調製に関する一連の操作に起因する誤差要因等を比較できる。3) 試料Cは希釈した後、直接液体試料を分析したものであり、分析そのものの精度を確認できる。

各測定値の評価はJIS Z 8402-2に準じて検討した。報告された全ての測定値についてMandelの統計量を計算し、各試料別にFig.1に示した。Mandelのグラフの横軸には、それぞれの分析機関ごとに、トルエン、エチル

ベンゼン、m-、p-キシレン、o-キシレン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの計8物質(m-キシレンとp-キシレンは区別せずに1物質と見なした)の統計量の計算結果を左から順に並べて示した。

Mandelの室間(機関間)一致性の統計量hのグラフは、分析機関間の測定値のばらつきを示したもので、統計量h値が0(X軸)に近いほど平均値に近い値を報告していることを示しており、その絶対値は平均値からのずれを表している。例えば、試料A(Fig.1)では、分析機関No.2、3の報告値はほとんどが平均値より小さく、No.7、11、15の分析機関の報告値は平均値より大きいことを表している。

Mandelの室内(機関内)一致性の統計量kでは分機関内の測定値のばらつきを表しており、統計量kの値が高いほど分析機関内のばらつきが大きいことを示している。これらのグラフより試料Aでは分析機関No.1、6、9が、試料BではNo.3、4、6、7、8が、試料CではNo.2、3、6、9、11が機関内のばらつきも少なく、平均値に近い値を報告していることがわかる。

更に、Mandelのグラフでは各分析機関のパターンを比較することで分析操作での問題点等を抽出することが可能である。例えば、分析機関No.2は溶媒脱離操作のある試料A及び試料Bでは機関内のばらつきも大きく、平均値より小さい値を報告しているが、試料Cで

は機関内のばらつきも小さく、平均値に近い値を報告している。この分析機関は試料の添加操作または溶媒脱離操作等、前処理作に問題があったものと推定される。各分析機関の機関間変動の検定はGrubbsの検定を、機関内変動の検定はCochranの検定を用いた。棄却限界値を5%とした場合、棄却された測定値は、Grubbsの検定で16個(4.4%)、Cochranの検定で26個(7.2%)であった。試料AではGrubbsの検定で10個、Cochranの検定で7個の計17個(14.2%)、試料Bではそれぞれ2個及び6個の計8個(6.7%)、試料Cでは4個及び13個の計17個(14.2%)の測定値が棄却された。

異常値却後の配布した試料濃度(重量より計算で求めた理論値 Table 1)に対する各測定値の比とその平均値をFig. 2に示した。試料Aと試料Bの場合、スチレン及びp-ジクロロベンゼンの比の平均値はそれぞれ0.565、0.661と理論値の60%程度の値を示した。その他の成分は0.851~0.968の範囲にあった。これらの比が低いのは吸着剤(活性炭)に吸着された成分が1回の抽出操作では、完全に脱離されないことを示している。この様な場合には、試料Bで試料溶液を調製したのと同じ要領で、捕集剤に標準溶液を添加し、溶媒抽出した試料を標準溶液として検量線を作成する必要がある。

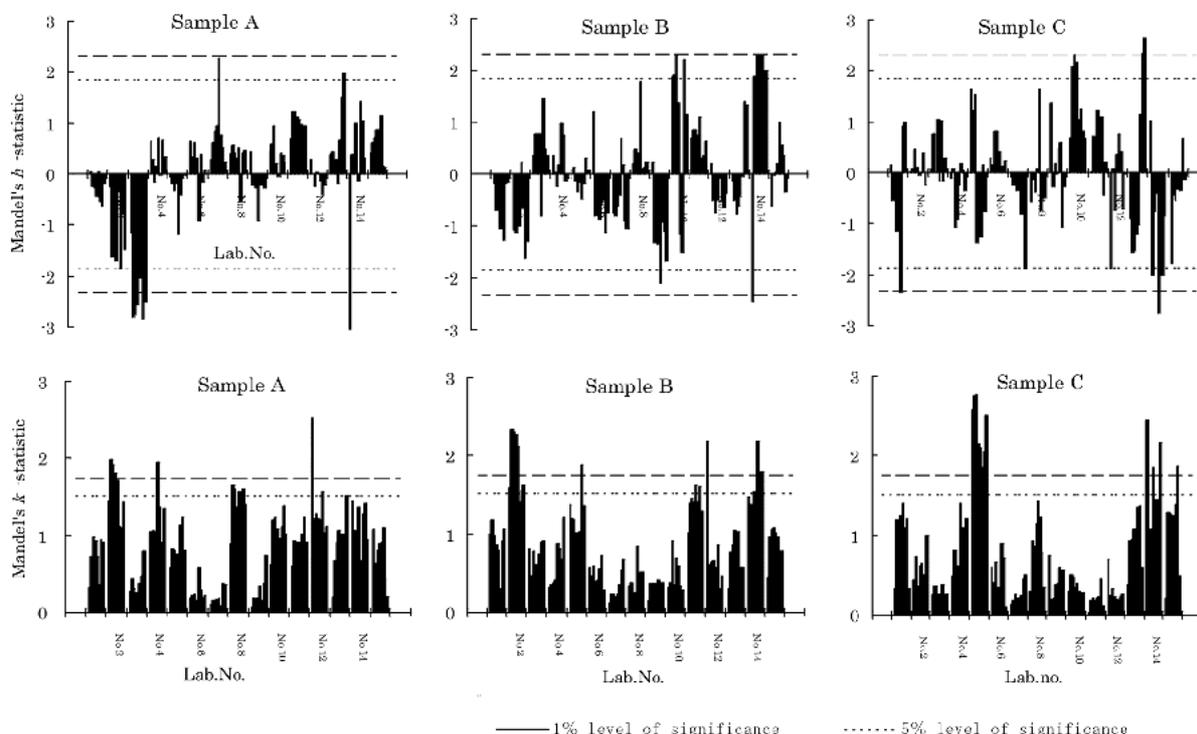


Fig.1 Mandel's graphics

試料Aではスチレンの比の値は0.09~0.69の範囲にあり、平均値は0.340、p-ジクロロベンゼンでは比の値は0.21~0.71の範囲にあり、平均値は0.505であった。その他の成分の平均値は0.744~0.924であり、比の値で1.0を越えたのは2例しかなく、いずれの平均値も試料Bよりも低い値であった。特に、スチレンに対しては比の平均値が低く、値が大きく変動しているため、使用した活性炭との吸着による相互作用の他に、活性炭表面での分解反応が生じている可能性も考えられる。実際の測定に最も近いこの方法でスチレン及びp-ジクロロベンゼンに対してこのような結果が得られたことは、試料Bで記載した試料溶液を捕集剤に添加する方法で検量線を作成したとしても、正確に定量出来ないことを示している。

各試料の異常値棄却後の機関内及び機関間相対標準偏差 (RSD) をFig. 3に示した。異常値を棄却した後の機関内RSDはp-ジクロロベンゼン (11.8%) を除くと10%以下に収まった。機関間RSDについては試料Cでは10%以下に収まり、溶液試料については機関内或いは機関内において精度良く分析できることが分かった。一方、試料A及び試料Bの機関間RSDはスチレン及びp-ジクロロベンゼンの2成分を除くと、それぞれ0.9~13%、14~20%の範囲にあった。試料Aはガラス容器へのガス試料調製操作が加わるため、測定値の変動が大きくなることが予想されたが、試料Aの機関間RSDは試料Bよりも低い結果がえられた。これは使用シリンジの針先の体積によることも原因の一つである。試料Aは、ガスタイトシリンジを用いて捕集管に添加す

る方法で、添加する試料容量に対して針先の体積は無視できる。一方、マイクロシリンジで添加する試料Bの場合は添加する試料容量に対して針先の体積 (約 1 μl) は無視出来ない。このため試料添加操作の正確性が大きな誤差を生じる原因となる。また、常温でマイクロシリンジを用いて試料を添加する際に、添加速度によっては成分の蒸気圧 (或いは気化速度) の差によって針先で試料のデスクリミネーションが生じることも原因と考えられる。いずれにせよ試料添加操作が誤差の要因と考えられる。

各分析機関から報告された測定値を評価するためにZスコア値を求めた。Zスコア値は各測定物質について測定値の中央値 (Median) 及び理論値 (Table 1参照) それぞれを基準に算出し、値を左側から昇順に並べて棒グラフで示した (Fig. 4)。Zスコア値 (Z) は次式で表される。

$$Z = (x - X) / s$$

ここで、xは各分析機関の平均値、sはスキームの要求事項を満たすように選ばれた「適切なばらつきの推定値または基準の一つ」であり、第3四分位数と第1四分位数との差に正規分布に関連づけたための係数0.7413を乗じた値である。Xは「付与された値」で、ここでは中央値或いは理論値である。スコア値の一般的な評価は 満足: $|Z| \leq 2$ 、疑わしい: $2 < |Z| < 3$ 及び 不満足: $|Z| \geq 3$ の3段階である。

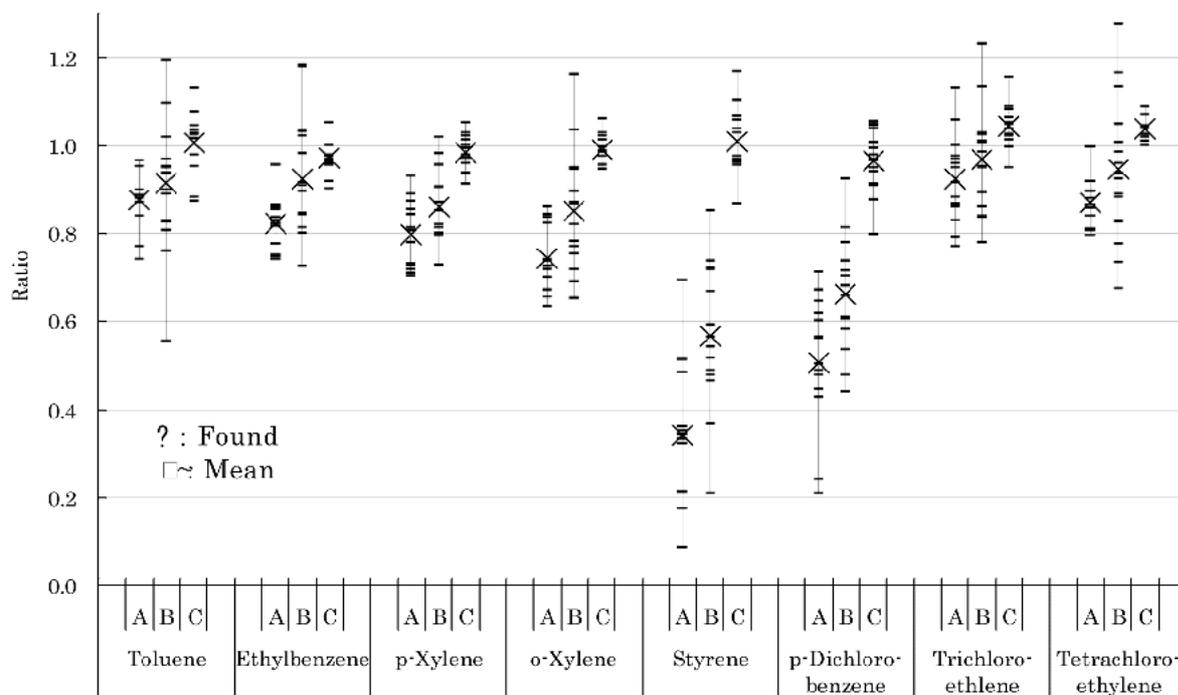


Fig2 Ratio of observed value of each analyte to mwwn of its series after rejection on JIS Z 8402-2

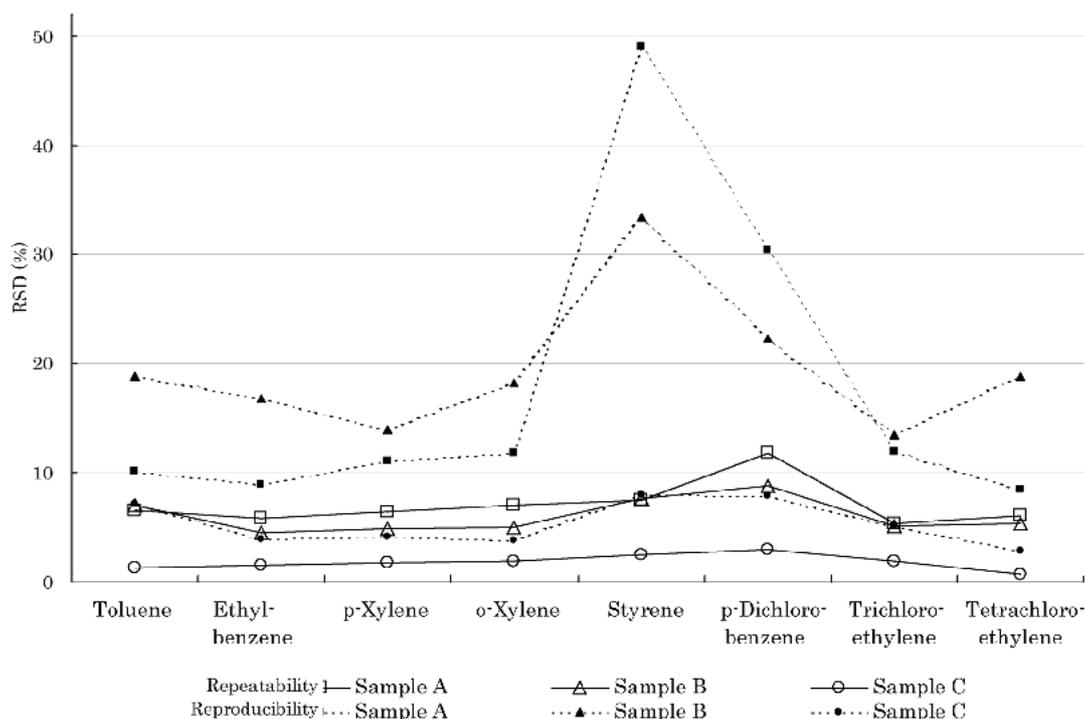


Fig.4 Z-Score values calculated from the observed medians (□) and the concentrations in Table 1 (■).

試料Aでは、中央値を基準としたZスコア値は各測定対象物質の103の測定値(86%)が満足という評価であった。理論値を基準としたZスコア値はほとんどが0より小さく、満足と評価された測定値は43個(36%)で、半数に満たなかった。特に、スチレン及びp-ジクロロベンゼンについては満足に入っている測定値は認められなかった。試料Bでは中央値を基準としたZスコア値は108の測定値(90%)が満足という評価であった。理論値を基準としたZスコア値は83の測定値(69%)は満足という評価となった。これはスチレン(10測定値)及びp-ジクロロベンゼン(12測定値)が疑わしい或いは不満足という評価になったことが原ある。

試料Cについては、中央値或いは理論値を基準としたZスコア値の80%以上の測定値{それぞれ101測定値(84%)、97測定値(81%)}が満足という評価であった。

まとめ

今回15分析機関の参加による室内空気汚染物質を対象とした有害大気汚染物質の分析精度等の検証試験を行った結果、吸着・溶媒脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)では、対象としたトルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、p-キシレン、スチレン、p-ジクロロベンゼン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの8成分のうち、スチレン及びp-ジクロロベンゼンを除けば、分析機関間の測定値の変動も少なく、十分信頼のできる精度で測定できる分析方法

であることが分かった。また、液体試料を直接捕集管に添加して検量線作成する際には、できるだけ速やかに添加する等、操作方法を統一することが分析精度を向上させるために必要であることも分かった。スチレン及びp-ジクロロベンゼンの分析については、捕集剤からの回収率(60%以下)が良くないため液体試料を直接捕集管に添加することにより回収率を補正して、検量線作成する方法もある。しかし、回収率の変動は分析精度にも影響するので、捕集効率だけでなく、回収率にも優れた捕集剤を新たに検討する必要がある。

終わりに

今回の共同実験は以下の研究者で取りまとめたものである。以下、順不同。

今村 清(大阪府環境情報センター)、江口正治、矢坂裕太(大阪大学保全科学研究センター)、大平修平((財)日本気象協会)、白國忠志((株)住化分析センター)、竹中規訓(大阪府立大学大学院工学研究科)、田代恭久、福西朋子((株)ユニチカ環境技術センター)、立花茂雄((株)コベルコ科研)、西本ゆかり((株)大阪環境技術センター)

- * 1 第7報。前報は参考文献11) 参照
- * 2 環境分析技術協議会 第23共同実験部会(有害大気汚染物質の分析)
- * 3 共同実験参加機関(順不同)
(株)大阪環境技術センター、(財)関西環境管理技術セ

ンター、(株)関西総合環境センター、(株)コベルコ科研、サイエンスマイクロ(株)、(株)島津テクノロジー、(株)住化分析センター、住友金属テクノロジー(株)、帝人エコ・サイエンス(株)、(株)西日本技術コンサルタント、(財)日本気象協会、日本検査(株)、(株)三井化学分析センター、三菱マテリアル資源開発(株)、(株)ユニチカ環境技術センター

参考文献

- 1) 日色和夫：JIS吸光光度法による排水中のクロム分析の共同実験における精度の検討、分析化学、**28**、T9-T12 (1979)
- 2) 日色和夫：共同実験による環境水中のリン分析法の検討、分析化学、**30**、T45-T48 (1981).
- 3) 日色和夫：共通試料による水中の各種形態別窒素分析の共同実験、分析化学、**33**、T77-T80 (1984).
- 4) 黒田大介：活性炭管法を用いる有機溶剤蒸気測定の実験による精度検討、分析化学、**36**、T21-T24 (1987)
- 5) 黒田大介：イオンクロマトグラフィーによる塩化水素、窒素酸化物、硫黄酸化物の同時定量、分析化学、**44**、313-318(1995).
- 6) 今村 清、江口正治、大平修平、田代恭久、多々野秀二、立花茂雄、田中 稔、中原 忠、平井恭三、藤方 豊、藤瀬剛一、前田泰昭、矢坂裕太、藁科宗博：混合標準液を用いる標準ガス調製法の評価、分析化学、**48**、121-127 (1999) .
- 7) 今村 清、江口正治、大平修平、田代恭久、立花茂雄、田中 稔、平井恭三、藤方 豊、藤瀬剛一、前田泰昭、矢坂裕太、藁科宗博：揮発性有機化合物のガスクロマトグラフィー／質量分析法におけるキャニスター法の評価、分析化学、**48**、717-723 (1999) .
- 8) 今村 清、江口正治、大平修平、田代恭久、多々野秀二、立花茂雄、田中 稔、中原 忠、平井恭三、藤方 豊、藤瀬剛一、前田泰昭、矢坂裕太、藁科宗博：大気中の揮発性有機化合物分析法の比較、環境技術、**29**、461-465 (2000).
- 9) 今村 清、江口正治、大平修平、竹中規訓、田代恭久、立花茂雄、田中 稔、平井恭三、藤方豊、矢坂裕太：ベンゾ[a]ピレンの分析における高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー／質量分析法の評価、分析化学、**50**、763-768 (2001) .
- 10) 今村 清、江口正治、大平修平、白國忠志、竹中規訓、田代恭久、立花茂雄、平井恭三、藤方豊、矢坂裕太：2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体化法による大気中におけるアルデヒド類の高速液体クロマトグラフ定量法の評価、分析化学、**52**、73-79 (2003)
- 11) 今村 清、江口正治、大平修平、白國忠志、竹中規訓、田代恭久、立花茂雄、平井恭三、藤方豊、矢坂裕太：環境化学、**13**、171-178 (2003) .