

総揮発性有機化合物^{*}(TVOC, Total Volatile Organic Compounds) 試験法 (案)

この方法は、室内空気中の揮発性有機化合物^{**} (VOC, Volatile Organic Compound) を Tenax TA 吸着剤を用いて捕集し、加熱脱離 (TD, Thermal Desorption) およびガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS, Gas Chromatography/Mass Spectrometry) で測定するものである。

※ TVOC: Tenax TA 吸着管で捕集した VOC を、無極性のキャピラリーカラムを用いて GC/MS で測定した場合に、n-Hexane から n-Hexadecane の保持時間の範囲に溶出されるピークの面積の総和を Toluene 相当量に換算した値 (Toluene 換算値)

※※ VOC: 沸点の範囲が 50°C~100°C から 240°C~260°C までの有機化合物

1. 試薬および器具

試薬

メタノール: 1 µL を GC/MS に注入したとき、測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

標準物質: トルエンは純度 98% 以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。

標準原液 (1000 µg/mL): 各メスフラスコ 100 mL に標準物質 100 mg を精秤し、メタノールを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は各々の標準物質 1000 µg を含む。市販の標準原液を用いてもよい。

標準溶液 (100 µg/mL): 標準原液の一定量をメタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の標準物質 100 µg を含む。

混合標準溶液 (100 µg/mL): 各標準原液のそれぞれの一定量 (1 mL) をメスフラスコ (10 mL) に入れ、メタノールを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の標準物質 100 µg を含む。

高純度窒素ガス: 測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

標準原ガス (1 µg/mL): ボンベ入りの標準ガスを使用してもよい。流量比混合法もしくは容量比混合法のいずれの混合標準ガス作成法でもよい。

真空瓶による方法: ここで調製した標準原ガスは混合標準ガスの作製に用いることができる。真空瓶を高純度窒素で置換して大気圧に戻す。これに、単独または

混合で各標準物質の 100 mg を精秤してマイクロシリンジを用いて注入口から注入し、真空瓶（1 L）を 60℃以上に加熱して標準物質を気化、混合し、これを 100 µg/mL 標準原ガスとする。この 100 µg/mL 標準原ガス 10 mL を高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して 100 倍に希釈し、これを 1 µg/mL 標準原ガスとする。

混合標準ガス（5 ng/mL）：以下に示すいずれかの方法によって調製する。

標準原ガスを用いた真空瓶による方法：

高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から 1 µg/mL の各標準原ガスの一定量（5 mL）を注入して 200 倍に希釈し、混合標準ガスを調製する。

（このガス 1 mL は各標準物質 5 ng を含む。）

標準原液を用いた真空瓶による方法：

高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から各標準原液（10 mg/mL）の一定量（10 µL）を注入して混合し、各標準物質 0.1 µg/mL の混合標準ガスを調製する。この混合標準ガス（0.1 µg/mL）の一定量（50 mL）を高純度窒素ガスで置換して大気圧に戻した別の真空瓶の注入口から注入して混合し、各標準物質 5 ng/mL の混合標準ガスを調製する。

標準原ガスを用いた混合法 1) 流量比混合法による方法：高純度窒素ガスと標準原ガスにマスフローコントローラーをそれぞれ接続し、さらにこれらを混合させて、その先に真空にした採取容器または真空瓶等で混合ガスを採取できるよう接続する。標準原ガス 1 に対して高純度窒素ガスが一定の割合になるように両方のマスフローコントローラーで流量を調節して、真空にした採取容器または真空瓶に採取して調製する。

容量比混合法による方法：

a) 又は b) の方法による。a) T 字管法：高純度窒素ガス流路にバルブ、ガスタイトシリンジが注入できるガス希釈用 T 字管を接続させ、その先に真空にした採取容器または真空瓶等に混合ガスが採取できるように接続する。流路内の空気を高純度窒素ガスで置換した後、窒素ガスを止め、バルブを閉じる。ついで、採取容器の栓を開け、ガス希釈用 T 字管からガスタイトシリンジを用いて測定対象である複数の標準原ガスを所定量ずつ真空にした採取容器に注入する。さらに、高純度窒素ガスで大気圧まで加圧して加湿混合標準ガスを調製する。b) 直接法：標準原ガスの一定量をガスタイトシリンジを用いて真空瓶（1 L）に直接注入し、さらに高純度窒素ガスで 10～200 倍程度まで希釈する。

混合標準ガスの濃度は標準原ガスの濃度と希釈倍率により変えてもよい。

内標準原液 (1000 µg/mL): 内標準物質 (Toluene-d₈) 100 mg を精秤し、Methanol に溶解して 100 mL とする。この溶液 1 mL は内標準物質 1000 µg を含む。

内標準溶液 (100 µg/mL): 内標準原液をメタノールで 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は内標準物質 100 µg を含む。

内標準ガス: 高純度窒素で置換して大気圧に戻した別の真空瓶 (1 L) の注入口から内標準原液 (1 mg/mL) の一定量 (100 µL) を注入して混合し、内標準ガスを調製する。(このガス 1 mL は各標準物質 0.1 µg を含む。)

器具

マイクロシリンジ: 容量 1~10 µL または 10~100 µL が量りとれるもの。

ガスタイトシリンジ: 容量 1~10 mL または 10~100 mL が量りとれるもの。

検量線作成用 T 字管: 図 4 に示すように、注入口のセプタム、捕集管及び高純度窒素ガスが接続できるもので、高純度窒素ガスを 30~50 mL/min の流速で 3~5 分間通気させることができるもの。

2. 装置

試料採取用ポンプ: 質量流量 2 mL/min を正確、かつ精密に制御できるもの。あるいは、質量流量 10 mL/min を精密に制御でき、かつ一定間隔で作動・停止を繰り返すようプログラムができるもの。いずれも、流量を積算する機能を有すること。

接続管: 適切な内径のポリエチレン製またはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製の接続管を、吸着管および試料採取用ポンプに、漏れのないよう確実に取り付けて使用する。吸着管の上流側に、プラスチック製の接続管を用いてはならない。

吸着管: ステンレス鋼製またはガラス製の管、例えば外径 6.4 mm、内径 5 mm、長さ 89 mm の管に、粒径 0.18~0.60 mm (30~80 メッシュ) の Tenax TA 吸着剤を少なくとも 200 mg 充填したもの。吸着管内の吸着剤を固定するための材料としては、不活性処理したグラスウールまたは他の適切なもの、例えばステンレス鋼製金網を用いなければならない。

拡散による汚染を低減する目的で、吸着管の上流側に PEEK 製の細管 (外径 0.8 mm、内径 0.2 mm、長さ 20~30 cm) を接続する。あるいは、らせん状の溝を刻んだプラグをステンレス鋼製吸着管の両端に挿入した市販の吸着管を用いてもよい。

加熱脱離 (TD) 装置: 30~50 mL/min の流速で不活性ガス (He) を流しながら吸着管を 250 ないし 300°C に加熱して VOC を気化させる「脱着部」、気化した VOC を低温で吸着あるいは凝縮したのちに、高速昇温で再度加熱して瞬時に少量の He ガス中で気化させる「再捕集部」、VOC を含む He ガスをスプリットしてその一部を GC に導入

する「試料導入部」で構成される。

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): TD 装置で気化した VOC 試料成分を一定の比率でスプリットして GC に導入し、無極性カラムで分離された各 VOC 成分を MS で検出する。

Column Oven: 温度制御範囲が 35 ないし 40°C~300°C であり、3~15°C/min の昇温が可能なもの。

Column: 内径 0.25~0.32 mm、長さ 25~60m の熔融シリカ製のもので、内側に Methyl Silicone または 5% Phenyl Methyl Silicone/Methyl Silicone を 0.5~1.5 μm の膜厚で化学的に結合あるいは被覆したもの。

Interface: 温度を 200~300°C 程度に保つことができるもの。

Ion Source 温度を 160~250°C 程度に保つことができ、イオン化電圧 70 eV で EI 法 (Electron Impact/Ionization) によるイオン化の行えるもの。特定の質量範囲を走査して全てのイオンを検出する方法 (四重極型質量分析計などでは Scan モードと呼ばれる) で測定を行う。また、磁場型以外の質量分析計を用いる場合には、チューニングを行う際に、磁場型の質量分析計で測定した標準物質 (PFTBA) のマススペクトルパターンと一致するように強度を補正する。

3. 試料採取

新築住宅では、30分換気後に対象室内を5時間以上密閉したのちに、空気を採取する。採取時刻は午後2~3時頃に設定することが望ましい。換気は窓、扉、建具、備付品の扉等の全てを開いて行い、密閉中は外気に面した開口部は閉鎖する。常時換気システムを有する場合は稼働させてよい。一方、居住住宅では、日常生活を営みながら空気を24時間にわたって採取する。

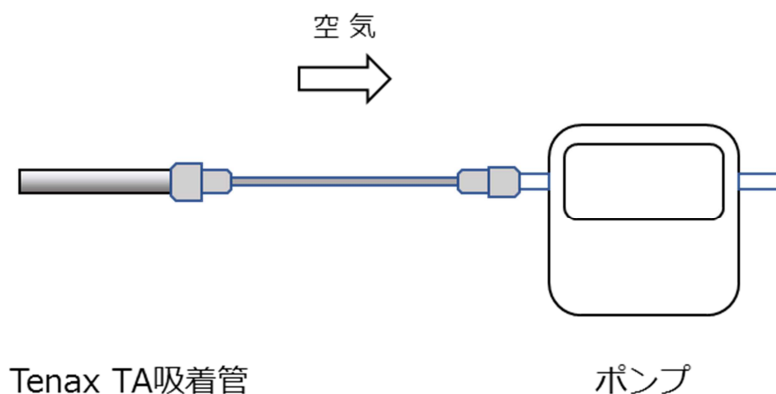
室内の2カ所 (居室および寝室) で、各1試料ずつを採取する。また、トラベルブランクとして、密栓したままの状態の吸着管を試料採取用の吸着管と共に持ち運ぶ。

(a) 新築住宅における試料の採取

質量流量積算機能付きのポンプを用いて、100 mL/min の流速で室内空気を30分間採取する (採取量 3 L)。

(b) 居住住宅における試料の採取

質量流量積算機能付きのポンプを用いて、2 mL/min の流速で室内空気を 24 時間採取する（採取量 2.88 L）。もしくは、ポンプを間欠的に作動させ、24 時間におわたって室内空気を採取してもよい。（一例として、10 mL の流速で 6 分間採取し、24 分間停止する。これを 48 回繰り返して 2.88 L の空気を採取する）



試料採取装置

Tenax TA吸着管とポンプの接続にはPTFE製のチューブおよび異型ユニオンを用いる。ポンプは積算機能付きの質量流量制御式ポンプを使用する。湿度の影響が無視できない場合には吸着管の前段に除湿管を連結しても良い。

ガラス製吸着管を使用する場合は、アルミホイルなどで吸着管を遮光して試料を採取する。

試料採取後に、吸着管の両端を密栓し、外気による汚染のない密閉容器に入れて保存する。採取済の吸着管は密栓をし、VOC の放散源のない容器中で、室温で保管する。室内で採取した VOC に対する保管の影響は不明であるが、確かな経験から、室温においては数箇月以上安定しているとの事例がある（JIS 附属書 C 参照）。ただし、変化が起こるのを避けるため、サンプルは捕集後 4 週間以内に、可能な限り速やかに分析することが望ましい。（JIS を一部改変）

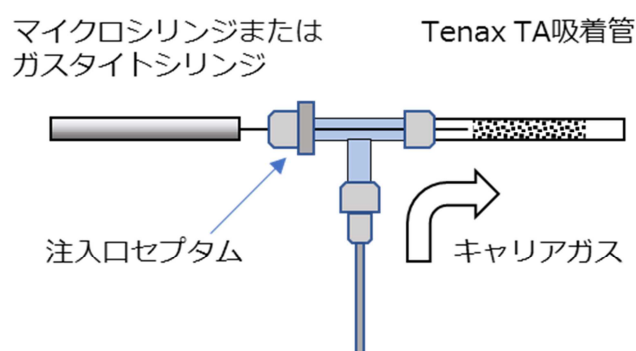
1 住宅の試料採取において 1 試料（1 カ所）、もしくは一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で、2 重測定のための試料採取を行う。トラベルブランク試験用として密栓した未使用の吸着管を室内空気採取用吸着管と共に持ち運び、試料採取操作を除いて、同様に取り扱う。この操作は、1 住宅の室内試料採取において 1 試料、もしくは一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で実施する。

4. 分析

(1) 内部標準の添加

試料を採取した吸着管を「検量線作成用 T 字管」に接続し、高純度の不活性ガス (N₂ または He) を 30~50 mL/min の流速で流しながら、(a) ガスタイトシリンジを用いて内部標準ガス (0.1 µg/mL) を流路内に 1 mL 注入する、あるいは、(b) マイクロシリンジを用いて内部標準溶液 (100 µg/mL) を流路内に 1 µL 注入する。

空試験用吸着管 (試料採取用吸着管と同時に前処理をしたもの) およびトラベルブランク試験用吸着管についても同様に内部標準ガスあるいは内部標準溶液を注入する。



検量線作成用T字管

(2) TD-GC/MS による測定

TD: i) 30~50 mL/min の流速で He ガスを流しながら吸着管を 250~300°C に加熱し、吸着した VOC を気化させる。ii) 吸着管から気化した VOC を、液体窒素で冷却したクライオフォーカス管あるいは電子冷却装置で -20~-10°C に冷却したトラップ管で再捕集する。iii) クライオフォーカス管/トラップ管を急速加熱 (250°C/min) し、気化した VOC を GC/MS に導入する。

GC/MS: TD 装置で気化させた VOC を GC に導入して分離し、MS で検出する。

[GC Conditions]

Interface (TD/GC) Temperature: 250°C

Split Ratio: 1:10

Carrier Gas: He, 40 cm/sec (Constant Linear Velocity)

Column: Restek Rtx-1 (60 m x 0.32 mm i.d., 1 µm

Thickness)

Oven Temperature: 40°C- (5°C/min) - 280°C

[MS Conditions]

Interface Temperature: 250°C

Ion Source Temperature: 200°C

Operation Mode: Scan (m/z 35~400, 4~10 Scans/sec)

TVOC の濃度は、次のとおり求める

- 1) n-Hexane から n-Hexadecane までの全ピーク面積を対象とする。
- 2) Toluene の感度（検量線の傾き, Area Counts/ μg Toluene）を用いて、各ピーク面積を Toluene の質量単位に換算する。
- 3) 各ピークの Toluene 換算値の総和として TVOC 量を算出し、試料採取量で除して TVOC 濃度を求める。

バックグラウンドの影響が無視できない場合は、空試験吸着管の TVOC 濃度を計算し、サンプルの TVOC 濃度より差し引いて結果を求める。

別表 TVOC 測定の際に個別に同定することが好ましい揮発性有機化合物のリスト

○芳香族炭化水素

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、n-プロピルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、2-エチルトルエン、スチレン、ナフタレン、4-フェニルシクロヘキセン

○脂肪族炭化水素 (n-C6~C16)

n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、1-オクテン、1-デセン

○環状アルカン

メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン

○テルペン

3-カレン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン

○アルコール

2-プロパノール、1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール

○グリコール／グリコールエーテル

2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-ブトキシエトキシエタノール

○アルデヒド

ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ノナナール、ベンズアルデヒド

室内空气中化学物質についての相談マニュアル作成の手引きより抜粋
(<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1d.html>)