

アナリティカルレポート

高圧ガス容器に充填された揮発性有機混合標準ガスの
消費に伴う濃度変化西野 朋恵¹, 春末 哲史¹, 丸山 正暁¹Change in Concentrations of VOCs Gas Standard
Mixtures in Cylinders with ConsumptionTomoe NISHINO¹, Tetsufumi HARUSUE¹ and Masaaki MARUYAMA¹¹ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimo-Takano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043

(Received 24 October 2005, Accepted 13 December 2005)

When a gas standard mixture is consumed, the pressure in its cylinder is reduced. We studied how much this affects the concentrations of the gas standard mixtures. We prepared VOCs (Volatile Organic Compounds) gas standard mixtures (100 vol ppb), and analyzed their concentrations at 10, 8, 6, 4, 2, 1 MPa each by GC-FID. As a result, the concentrations were not changed in 3 components (dichloromethane, 1,3-butadiene, vinyl chloride). However, the concentrations increased with the consumption in 5 components (benzene, chloroform, 1,2-dichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene). 1,2-dichloroethane had the largest increase, and its concentrations in 1 MPa was 3% higher than that in 10 MPa. Therefore the pressure should be checked when using a gas standard mixture. Also, it should be renewed if necessary.

Keywords : gas standard mixtures; concentrations; VOCs.

1 はじめに

標準ガスは調製後、様々な要因により濃度変化を起こすことがある。そのため標準ガスを開発する際には、調製の再現性、測定の実現性に加えて保存安定性について調査を行っている。保存安定性の試験では、試料調製後の時間経過に伴う濃度変化を評価する。一方、標準ガスは消費すると容器内のガス量が減少（容器内圧力が低下）し、容器内面の吸・脱着平衡の変化などにより濃度変化を起こすことが一般的に知られているが、これまで具体的なデータの公表がなかった。

1996年に改正された大気汚染防止法では、有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質として234物質が示されている。これらのうち22物質が優先取り組み物質と

して選定されており、ガス状物質として、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、塩化ビニルの9物質がある。

現在、これらの9物質のうちアクリロニトリルを除いた8成分を含む混合標準ガスの国際基幹比較（各国の国家標準の同等性を確認する比較試験）が行われており、本機構は独立行政法人産業技術総合研究所とともにこの基幹比較の幹事機関として参加し、比較に使用する校正用ガスや参加機関に配布する試料の調製等を担当している¹⁾。この混合標準ガスについて、調製の実現性、測定の実現性、保存安定性の3点は調査を終えていたが、消費による濃度変化については具体的な調査を行っていなかった。

そこで、この混合標準ガスについて消費に伴う容器内圧力の低下が濃度に与える影響について調査を行った。

¹ 財団法人化学物質評価研究機構：345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600

Table 1 Instrument and operating conditions of GC-FID with concentrator

	Group 1 (Low b.p.)	Group 2 (High b.p.)
Components	Vinyl chloride, 1,3-butadiene, Dichloromethane	Chloroform, 1,2-dichloroethane, Benzene, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene
Instrument	Shimadzu Corporation GC-14B	Shimadzu Corporation GC-9A
Detector	FID	FID
Column	Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan G-950 (40 m × 1.2 mmφ, I.D. 2.0 μm)	Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan G-205 (40 m × 1.2 mmφ, I.D. 2.0 μm)
Oven temperature	90°C	55°C
Concentrator		DKK corporation GAS-10
Resin		Tenax TA (3 mm × 3 cm × 2)
Sampling volume		300 ml (100 ml/min × 3 min)

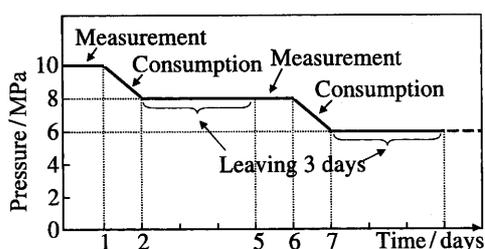


Fig. 1 Time schedule

2 試料及び校正用ガス

今回、対象としたガスは、揮発性有機化合物混合標準ガス (100 vol ppb) で、成分ガスはベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ブタジエン、塩化ビニルの8種類、希釈ガスは窒素であった。各成分ガスの原料は常温において液体 (ただし、1,3-ブタジエンと塩化ビニルは容器詰め液化ガス) であり、独立行政法人産業技術総合研究所から供給された基準物質をそれぞれ使用した。希釈ガスは高千穂化学工業製 VOC (揮発性有機化合物) フリー高純度窒素 (純度 99.99995% 以上) を、含有する不純物量を測定した後使用した。容器は Luxfer 製高圧ガス容器 (アルミニウム合金製、容積: 10 l) を使用した。容器の前処理として試料調製前に、加熱真空排気を行い、100 vol ppb の揮発性有機化合物混合標準ガスを充填し、放置した。これは、容器内面に吸着していた成分をいったん脱着させ清浄化した後に成分ガスを吸着させ、標準ガス調製後の濃度変化を防ぐためであり、反応性の強い成分の調製に一般的に用いられる手法である。そして、再び

容器を真空に排気し、質量比混合法を用いて標準ガスを調製した。調製直後の初期濃度変化が本実験へ影響することを避けるため、調製より1年以上室温 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ において保管したものを3本準備し、これら3本のうち2本を試料とし、それぞれ S1, S2 とした。また、残りの1本を校正用ガスとして比較に用いた。

3 試験方法

試料の初期圧力 10 MPa から順次一般的な消費に近い状態でガスを放出し、容器内圧力 10, 8, 6, 4, 2, 1 MPa における試料濃度を測定した。いずれの操作も室温 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ の条件下で行った。

3.1 測定条件

成分の沸点により8成分を2つのグループに分け、Table 1 の条件に設定した濃縮装置付きガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器 (GC-FID) を用いて測定を行った。それぞれの圧力において、3回の繰り返し測定を行った。

3.2 放出条件

放出速度は熱式質量流量計を用いて一般的な消費に近い条件である 1 l/min の一定流量に設定した。これは、放出速度の違いにより容器内面への成分ガスの吸・脱着の変化に違いが出てしまうことを避けるためである。

3.3 試験手順

始めに容器内圧力 10 MPa における試料濃度を濃縮 GC-FID を用いて測定した。測定後、3.2 に示した条件で試料ガスを放出し容器内圧力を 8 MPa に調整した。吸・脱着

Table 2 Correlation between the concentration and the change of pressure with consumption

Dichloromethane ($u = 0.12\%$)			1,3-Butadiene ($u = 0.09\%$)		
Pressure/MPa	Deviation, %		Pressure/MPa	Deviation, %	
	S1	S2		S1	S2
10	0.00	0.00	10	0.00	0.00
8	-0.03	-0.08	8	-0.01	-0.12
6	-0.08	-0.13	6	-0.01	-0.09
4	+0.23	-0.09	4	+0.27	-0.03
2	+0.06	-0.14	2	+0.11	-0.12
1	+0.11	-0.12	1	+0.09	-0.09

Vinyl chloride ($u = 0.09\%$)			Benzene ($u = 0.20\%$)		
Pressure/MPa	Deviation, %		Pressure/MPa	Deviation, %	
	S1	S2		S1	S2
10	0.00	0.00	10	0.00	0.00
8	-0.03	-0.08	8	-0.09	+0.20
6	-0.08	-0.13	6	+0.08	+0.38
4	+0.23	-0.09	4	+0.25	+0.31
2	+0.06	-0.14	2	+0.63	+0.89
1	+0.11	-0.12	1	+1.06	+1.44

Chloroform ($u = 0.11\%$)			Trichloroethylene ($u = 0.20\%$)		
Pressure/MPa	Deviation, %		Pressure/MPa	Deviation, %	
	S1	S2		S1	S2
10	0.00	0.00	10	0.00	0.00
8	-0.12	+0.14	8	-0.12	+0.21
6	+0.10	+0.30	6	-0.02	+0.23
4	+0.15	+0.15	4	+0.13	+0.22
2	+0.47	+0.46	2	+0.32	+0.60
1	+0.74	+0.77	1	+0.46	+0.96

Tetrachloroethylene ($u = 0.21\%$)			1,2-Dichloroethane ($u = 0.12\%$)		
Pressure/MPa	Deviation, %		Pressure/MPa	Deviation, %	
	S1	S2		S1	S2
10	0.00	0.00	10	0.00	0.00
8	+0.01	+0.42	8	+0.02	+0.50
6	-0.05	+0.31	6	+0.26	+0.80
4	+0.03	+0.04	4	+0.42	+0.78
2	+0.56	+0.68	2	+1.41	+1.80
1	+1.02	+1.29	1	+3.09	+3.13

u : standard uncertainty of measurement

を平衡状態にするために試料を3日間放置した後、容器内圧力8 MPaでの試料濃度の測定を行った。試験手順をFig. 1に示す。以降、同様のサイクルで6, 4, 2, 1 MPaにおける試料濃度を測定した。

4 結 果

各成分の測定結果についてTable 2及びFig. 2に示した。Fig. 2の横軸は容器内圧力であり、縦軸は容器内圧力10 MPaにおける測定濃度を基準とした各容器内圧力における測定濃度の相対的变化(偏差)である。

偏差 (deviation) (%)

$$= \frac{(\text{各圧力での試料濃度}) - (\text{10 MPaでの試料濃度})}{(\text{10 MPaでの試料濃度})} \times 100$$

また、国際基幹比較の際に得た、各成分の繰り返し測定の実現性(標準不確かさ)を図内の破線で示した。各容器内圧力における偏差が測定の実現性を含めてその範囲内であれば試料濃度は変化していないとした。結果は以下の3つのパターンに分類することができた。

4・1 消費による濃度変化が見られなかった成分

ジクロロメタン, 1,3-ブタジエン, 塩化ビニルの3成分について、各容器内圧力における偏差は一部を除き測定の実現性の範囲内であった。よって、消費による濃度変化は見られなかった。

4・2 消費による濃度変化が見られた成分

ベンゼン, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラ

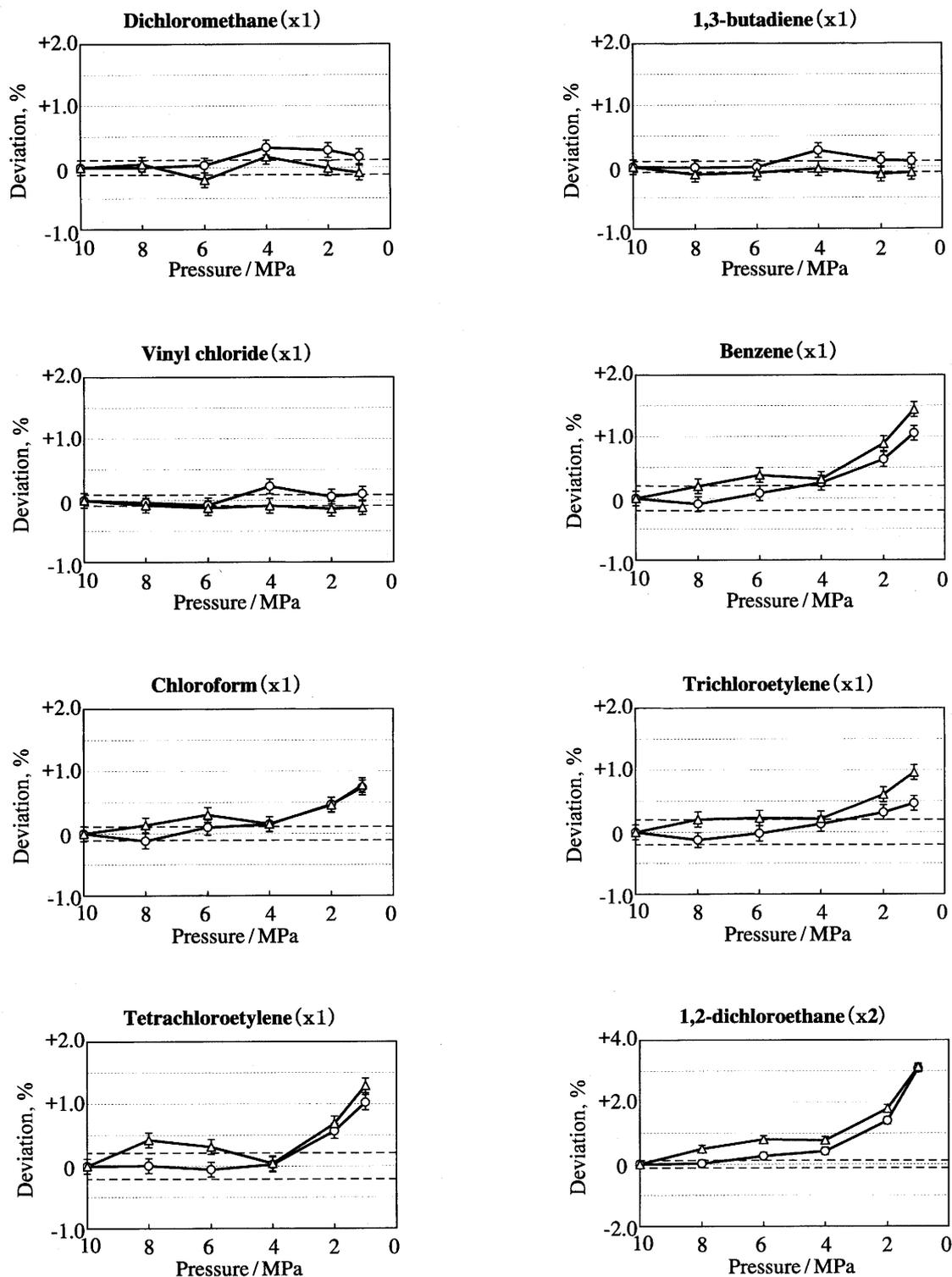


Fig. 2 Correlation between the concentration and the change of pressure with consumption
 ○: S1, △: S2, ---: uncertainty(repeatability) of measurement

クロロエチレンの4成分については、同じような傾向を示した。

容器内圧力 10 MPa から 4 MPa の範囲において、偏差は一部を除き測定の見直し範囲内であった。よって、消費による濃度変化は見られなかった。

しかし、容器内圧力が 4 MPa を下回ると容器内圧力の低下とともに偏差が上昇した。よって消費による濃度変化が見られた。容器内圧力 1 MPa における偏差は、ベンゼンとテトラクロロエチレンについては、+1% を超えた。また、トリクロロエチレンについては、S1 で +0.46%、

S2 で+0.96% であり, 試料間のばらつきが見られた。

4.3 消費による濃度変化が顕著であった成分

1,2-ジクロロエタンは, 容器内圧力 10 MPa から 6 MPa の範囲において, 偏差が S1 ではほぼ測定の再現性 (0.12%) の範囲内であった。しかし, S2 ではその範囲を超えており, 試料間のばらつきが見られた。

容器内圧力 4 MPa 以下においては S1, S2 のいずれも容器内圧力の低下とともに偏差が上昇し, 今回測定した 8 成分の中で最も大きな濃度変化を示した。

容器内圧力 1 MPa において偏差は S1 で+3.09%, S2 で+3.13% であった。

5 ま と め

容器内圧力が 4 MPa を下回ると, ベンゼン, クロロホルム, 1,2-ジクロロエタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンの 5 成分において消費に伴う濃度の上昇が見られた。

1,2-ジクロロエタンは最も濃度変化が大きく, 1 MPa での濃度は 10 MPa での濃度と比較して 3% 以上上昇した。

今回の調査では, 試料数 (2 本) が少ないためデータのばらつきが大きいものも見られたが, 濃度変化があったものはすべて濃度が上昇しており, 下降する成分はなかった。これは容器内面に吸着していた成分ガスが容器内圧力の低下とともに脱着を起こした結果, 濃度が上昇したと考えられる。これらのことから標準ガス製造者として調製直後の吸着による濃度減少を抑える目的で行われた容器処理方法の見直しをするとともに, 使用者の立場から標準ガスを使用する際には, 有効期限内であっても容器内の圧力に留意し, 圧力が低下 (初期圧力の 1/2) したとき濃度変化の有無を確認することや必要に応じて更新する必要があることが示された。

(2004 年 5 月, APMP/TCQM ガス分析ワーキンググループワークショップにおいて一部発表)

文 献

- 1) 国際度量衡局 (BIPM) ホームページ内 国際基幹比較データベース, <http://kcdb.bipm.org/default.asp>.