

低濃度VOC混合標準ガスについての調査研究

青木 伸行*

(平成18年12月1日受理)

A survey on standard gases for measuring ambient air

Nobuyuki AOKI

1. 緒言

われわれ有機分析科有機標準第1研究室では濃度（純度）がSIへトレーサブルな基準ガス（標準ガス）を指定校正機関（財団法人化学物質評価機構（CERI））へ頒布することによって、あるいは直接供給することによって環境測定や種々の生産活動で必要となる標準ガスを供給している。有機標準第1研究室で開発している標準ガスは高純度標準ガスと混合標準ガスの2種類に分類される。高純度標準ガスは混合標準ガスの原料やゼロガスとして使用され、混合標準ガスは分析装置のキャリブレーションなどに用いられている。われわれの研究室ではこれまで混合標準ガスの原料となる高純度ガスの開発を中心に行ってきた。実際に高純度メタンやSO₂を供給している。一方、混合標準ガスの場合はわれわれが開発した高純度ガスをCERIに供給し、その高純度ガスを用いて調製した混合標準ガス（特定標準ガス）で校正された特定二次標準ガスにトレーサブルな実用標準ガスがJCSS標準ガスとして供給されている。しかし、われわれの研究室でも濃度100 μmol/molのSF₆、CF₄混合標準ガスや0.1, 1 μmol/molのVOC3種（cis-1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, p-xylene）混合標準ガスも開発しており、今後はさらに混合標準ガスの開発にも重点を置いて行く予定である。したがって、本調査研究では大気環境問題の原因物質と考えられている揮発性有機化合物（VOC）混合標準ガスを開発する方法において検討を行なった。一般に、VOC（Volatile Organic Carbon）とは常温常圧で大気中へ容易に揮発する有機化合物のことで、その種類は幅広く、成層圏オゾン層破壊物質であるフロン類（CFCなど）、地球温暖化物質であるハイドロフルオロカーボン（HFC）やパーフルオロカーボン（PFC）、都市大気汚染物質である炭化水素、芳香族、含酸素有機化合物など多

種多様に数百種類以上が大気中にpmol/molからnmol/molレベルで存在する。

ここでは特に都市大気汚染物質測定用の低濃度VOC混合標準ガス開発方法について調査した結果について報告する。まず、VOCが引き起こす大気汚染問題と世界各国および国内におけるVOC混合標準ガスの開発状況について説明し、その後混合標準ガスの開発方法（調製法、分析法）について議論する。最後に、調査結果をもとに実際に行うVOC混合標準ガスの開発方法について具体的に検討する。

2. 大気環境問題と混合標準ガスの供給状況

大気中に存在するVOCは固定発生源（工場など）および移動発生源（自動車など）のような人為起源に加え、森林や海洋などの自然起源からも放出される。放出されたVOCは有害物質として有名な光化学オキシダント（Ox）や浮遊粒子状物質（SPM）の生成に前駆体として寄与するため、重要な大気汚染物質として認識されている¹⁾。また、VOCはそれ自体も有害物質であるため、健康への影響も懸念されている。このように人間の健康を害する大気中VOCの濃度は、二酸化炭素（CO₂）やメタン（CH₄）に比べると低く、清浄大気中で数100 pmol/mol以下、汚染大気中でも数nmol/molから数100 nmol/molしかない²⁾。また、大気中に放出されるとすぐに他の物質と反応するため大気中寿命が短く、場所や地域によってその濃度は大きく異なる。

光化学オキシダントによる都市大気汚染は1970年代に大きな社会問題となり、その後改善されたと考えている人も多い。しかし、近年都市大気環境の悪化が報告されている。例えば、図1(a)にあるように大阪や東京のオキシダント濃度は欧米各国の都市に比べ高い³⁾。また、浮遊粒子状物質（SPM）の環境基準達成率も減少傾向にある(図1(b))³⁾。この原因の一つがVOCであると考えられる

* 計測標準研究部門 有機分析科

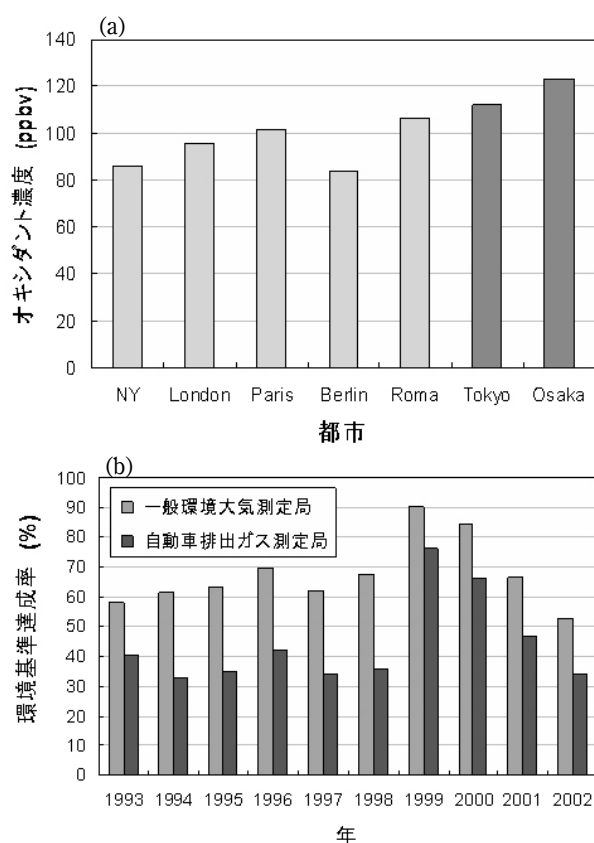


図1 (a) 主要都市における光化学 Ox 濃度の比較と (b) 全国のSPMの環境基準達成率の推移

ことから、政府は大気汚染防止法の改正を行い、2006年4月から人為起源から放出されるVOCの9割を占める固定発生源からの排出量の規制が始まっている。

このようなVOCの分析には主にGC-FID、GC-MSが用いられ、濃度既知の混合標準ガスと大気試料のシグナル強度比から濃度を決定している。しかし、定量にもちいるVOC混合標準ガスにトレーサビリティが確保されていないものを使用しているため、企業、研究機関、研究グループなどによって定量値に差がある。この定量値の違いは使用しているVOC混合標準ガス濃度の違いであることから、研究機関や研究グループが使用する混合標準ガス濃度の信頼性が重要となっている。こうした定量値の問題を明らかにするために、各研究機関やグループによる相互比較が行われている(図2)⁴⁾。図2はThe Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experimentプログラムで行われた相互比較の結果で1994年にJ. Geophys. Res.に掲載されたものである。グラフはNIST(米国)が質量比混合法で調製したVOC混合標準ガスの調製値と各研究機関やグループの混合標準ガスで定量したNIST混合標準ガス濃度の差である。NIST混合標準ガスとそれぞれの混合標準

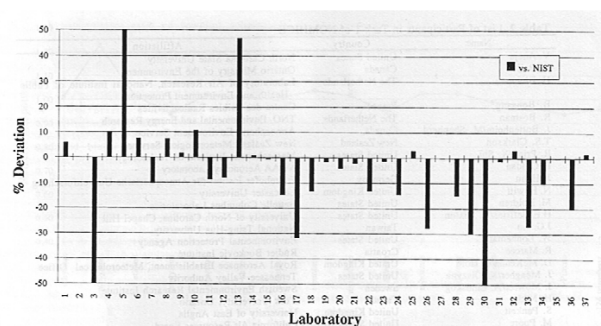


図2 NISTが質量比混合法で調製したVOC混合標準ガスの調製値と各研究機関やグループの混合標準ガスで定量したNIST混合標準ガス濃度の差

ガスの濃度差は $\pm 5\%$ ~ $\pm 40\%$ と各研究グループによって差がある。このばらつきはかなり大きいように思えるが、大気中のVOC濃度変動が大きいこと、当時のVOC測定精度が数10%以上であったことから、標準ガスのトレーサビリティ確保の重要性がすぐには認識されなかった。そのため、現在でもVOC測定に使用されている混合標準ガスはトレーサビリティが確保されていないことが多い。ただし、近年VOCの測定技術および装置の発展はめざましく、現在では数%~5%の測定精度でVOCの測定が可能になってきた。VOC測定精度の向上により、大気化学分野では定量的な議論が可能になってきている。こうした背景から、標準ガスの重要性が増しており、今後はVOC混合標準ガスのトレーサビリティの確保が必要になると思われる。

次にVOC混合標準ガスの世界各国の標準研究所における開発状況と国内における供給状況について述べる。現在各国の標準研究所でVOC混合標準ガスの調製に用いられている調製法は質量比混合法、拡散チューブ法、パーミエーションチューブ法の三種類である。しかし、どの調製法で標準ガスを製造するかは各標準研究所によって異なる。例えば、NIST(米国)ではガラス製キャピラリーチューブに充填したVOC(液体)の質量を測定することにより充填量を見積もり、その後ポンペに導入している⁵⁾。この方法の特徴は一回の充填操作でnmol/molレベルの混合標準ガスを調製できるところで、実際にNISTでは数%の不確かさで炭化水素類や塩素有機化合物を含む多成分混合標準ガスをSRM1804として販売している⁶⁾⁻⁸⁾。また、PTB(独)、KRISS(韓国)、VNIIM(露)、NMI(蘭)などは拡散チューブ法やパーミエーションチューブ法でVOC混合標準ガスを調製している。一方、国内における標準ガスも各国標準研究所と同様に質量比混合法、拡散チューブ法、パーミエーションチューブ法によって調製

されている。ただし、質量比混合法は主にガスメーカーが採用している調製法で、拡散チューブ法やパーミエーションチューブ法による供給は一企業のみが行っているだけである。国内で販売されている混合標準ガスはトレーサビリティを確保したものが少ない。こうした面からも、有機分析科がVOC混合標準ガスの開発することにより、トレーサビリティを確保することは重要であることがわかる。

3. VOC混合標準ガスの開発について

第2節で述べたように、大気汚染物質であるVOCは多種類あり、その濃度範囲は数nmol/mol—数100 nmol/molである。一方、測定にもちいられるGC-FIDやGC-MSの測定精度（繰り返し再現性）は2—5%である。したがって、求められるVOC混合標準ガスの仕様は以下になる。

- ・多種多様なVOCを調製可能
- ・1—100 nmol/molの濃度範囲
- ・拡張不確かさが数%程度

どの調製法においても混合標準ガスの製造では標準ガスの調製と分析過程が重要となる。混合標準ガスは純度分析（不純物分析）を行った原料（希釈ガス、VOC）を使用して適当な調製法で調製される。調製法の選択は調製濃度の不確かさに、純度分析とりわけ希釈ガス中のVOC（不純物）の測定は調製濃度およびその不確かさに寄与する。分析過程では、調製した標準ガスを分析装置で分析して調製値と分析値を比較する。調製値と分析値の差も混合標準ガス濃度の不確かさに加えられるので、標準ガスの調製法および純度測定や標準ガス濃度分析に使用される分析法の選択が最終的な不確かさに寄与する。したがって、本節では、まず標準ガスの調製法および調製不確かさについて、次にVOCの分析方法および分析不確かさについて検討をおこなった。

3.1 標準ガス調製法

標準ガスの調製法には様々な方法があるが、これらはStatic MethodとDynamic Methodの二つに分類することができる⁶⁾。Static Methodは既知量の純ガスや蒸気を導入した容器（ステンレス製シリンダー、ガラス容器など）の中に既知量の希釈ガスを充填する方法である。Dynamic Methodは既知量の純ガス、標準ガス、蒸気を既知流量の希釈ガスに加えることで混合標準ガスを調製する方法である。

3.1.1 Static Method

ここでは主に混合標準ガスの調製に用いられるStatic Methodである質量比混合法⁹⁾、圧力比混合法¹⁰⁾、体積希釈法¹⁰⁾についてその調製不確かさに寄与するパラメーターをもとに検討する。

質量比混合法は、図3に示してあるように純ガスや蒸気および希釈ガスの充填量を質量で見積もる方法で、質量測定には超精密天秤を使用する。調製濃度は式(1)を用いて計算される。

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{j=1}^n x_{j,A} \cdot M_j} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{j=1}^n x_{j,A} \cdot M_j} \right)} \quad (1)$$

ただし、 P は原料ガスの総数、 n は混合ガス中に含まれる成分の総数、 m_A は原料ガスAの質量（ $A=1, \dots, P$ ）、 $x_{i,A}$ または $x_{j,A}$ は原料ガスAに含まれている成分*i*または*j*のモル分率、 M_j は成分*j*の分子量である。 $\sum_{j=1}^n x_{j,A} \cdot M_j$ は原料ガスAの平均分子量を表しているのので、(1)式の分母は調製した混合標準ガスのモル数、分子は混合標準ガス中の成分*i*のモル数である。この式のパラメーターのうち不確かさが含まれる値は m_A と $x_{i,A}$ と $\sum_{j=1}^n x_{j,A} \cdot M_j$ である。 m_A の不確かさは超精密天秤で測定したガス質量のばらつき、 $x_{i,A}$ の不確かさは純度分析から得られる目的成分ガス濃度と希釈ガス中の目的成分ガス濃度の不確かさから決まり調製不確かさに影響を与える。一方、 $\sum_{j=1}^n x_{j,A} \cdot M_j$ の値は不確かさが非常に小さいため、通常の混合標準ガスであればほとんど無視できる。純度分析の不確かさについてはStatic Methodだけでなくすべての調製法の調製不確かさに関与するので、3.2の分析法のところでも述べる。したが

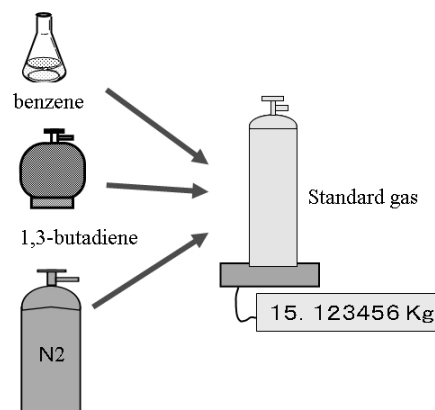


図3 質量比混合法の概略図

って、調製不確かさが他の調製法で製造した混合標準ガス濃度の拡張不確かさとの差を生む。質量比混合法で調製した混合標準ガスの調製不確かさは超精密天秤の質量測定精度で決まる。質量比混合法では10 Lポンベに窒素換算で約130 g (1 MPa) 充填する。超精密天秤による測定では数mg以下の精度¹¹⁾で質量を読み取ることが可能であるので、不確かさ1%であれば一回の操作で約1000倍希釈できる。理論的には一回の操作で行なう希釈倍率を小さく(不確かさが減少)して希釈回数を多くすれば、低濃度でも不確かさの小さい標準ガスを調製することが可能となる。VOC混合標準ガスの条件である数nmol/mol(拡張不確かさ: 数%)の濃度であれば希釈操作は3回以上行なう必要となる。このように質量比混合法は非常に精度の高い混合標準ガスを製造できる調製法であるため、標準ガスの国際比較でも大部分は質量比混合法で調製された標準ガスが採用されている。また、調製可能濃度範囲も広く、高濃度混合標準ガスの調製には際限がなく、低濃度混合標準ガスも希釈回数を多くすればpmol/molまでは調製可能であることが確認されている。

圧力比混合法はガス充填量を圧力で測定する方法である。この方法は、充填するガスが理想気体であることを前提としているが、実際にはVOCは理想気体ではなく理想気体からのずれも大きいので、VOC混合標準ガスの調製には適さない。体積希釈法はガス充填量を容積既知の容器を用いて測定する方法である。容積を正確に決定することが難しいこと、ガス充填量の測定にはその容器内の圧力も測定する必要があることなどから、VOC混合標準ガス調製に必要な不確かさが得られない。

以上、述べてきたようにVOC混合標準ガスの調製にStatic Methodを採用するのであれば、質量比混合法が最も適当である。しかし、Static Methodでは容器(ポンベ)にガスを充填し保存するため、VOCのような吸着性や反応性の高い物質の場合、時間の経過とともに容器内壁への吸着や内壁との反応によって濃度が減少していく可能性がある。特に調製する混合標準ガスが低濃度であれば、吸着による影響は顕著になる。こうした理由から、Static MethodによるVOC混合標準ガスの調製は沸点が低く、吸着性の高い物質には適さない。VOCの中でも吸着性が低い炭化水素類、芳香族、塩素化合物は保存容器内で比較的安定であるため、質量比混合法による調製が可能であり、実際に販売されている。しかし、吸着性が高い含酸素化合物などは保存容器内で内壁への吸着により濃度が減少するため、Static Methodで混合標準ガスを調製するのは困難である。

3.1.2 Dynamic method

調製した混合標準ガスを容器に保存するStatic Methodと異なり、Dynamic Methodは既知量の純ガス、標準ガス、蒸気を既知流量の希釈ガスに加えることによりその場で混合標準ガスを調製する。そのため、容器内壁への吸着の影響が避けられるので、吸着性の高いVOCでも混合標準ガスとして調製可能である。Dynamic MethodにもStatic Methodと同様に多くの調製法があるが、混合標準ガスの調製には主に流量比混合法¹⁰⁾、拡散チューブ法^{12)~14)}、パーミエーションチューブ法^{15)~18)}、シリンジ導入法^{19),20)}などが用いられている。

流量比混合法は決まった流量の混合標準ガスと希釈ガスを混合することによって調製する。調製された混合標準ガス濃度(x)はガス流量比から(2)式で表される。

$$x = x_i \times \frac{Q_i}{Q_i + Q_j} \quad (2)$$

ただし、 x_i は標準ガス濃度、 Q_i は標準ガス流量、 Q_j は希釈ガス流量である。流量比混合法では流量比のみで濃度を決定するため、流量精度が混合標準ガス濃度の調製不確かさに寄与する。流量はマスフローコントローラーを使用すれば、不確かさ1%前後の流量が得られるので、目標としているVOC混合標準ガスの調製が充分可能である。しかし、原料に混合標準ガスを使用することから、Static Methodと同様に吸着による濃度の経年変化という問題を解決することはできない。

拡散チューブ法の概略図を図4に示す。拡散チューブ法ではキャピラリー管を持つ拡散チューブと呼ばれる容器にVOC(液体)を入れてVOCガスを発生させる。拡散チューブ内からキャピラリー管を通して拡散してきたVOCの蒸気を希釈ガスで混合することで混合標準ガスを調製する。調製濃度はVOCガスの発生量と希釈ガス流量で決定する。この方法によるVOCガスの発生量(n_w)は(3)式から理論的に計算することができる。

$$n_w = \frac{D_0 S P_0 M}{l R T} \ln \frac{P}{P - P_L} \quad (3)$$

ただし、 D_0 は拡散係数、 S はキャピラリーの断面積、 P_0 は1013.25 hPa、 M は分子量、 l はキャピラリーの長さ、 R は気体定数、 T は温度、 P は全圧、 P_L は飽和蒸気圧である。発生量はキャピラリーの断面積(S)と長さ(l)、圧力(全圧(P)およびVOCの飽和蒸気圧(P_L))、温度(T)によって決まる。発生量は、これらのパラメータを変化させることにより制御できるが、一般的には温度、圧力よりもキャピラリーの断面積と長さを変えることの方が容易である。これらのパラメータと希釈ガス流量を調節することによって、数nmol/mol〜数100 nmol/mol

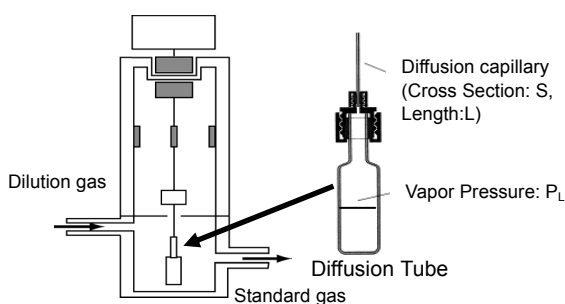


図4 拡散チューブ法の概略図

の濃度範囲で混合標準ガスを調製することが可能である。しかし、実際の発生量は理論式(3)から求めるのではなく超精密天秤を用いて発生前後の質量変化から決定する。これは理論式から計算された値は、パラメーターに含まれる値の不確かさが大きいため、質量で測定した値よりも不確かさが大きくなってしまいうからである。質量による発生量の決定は、ガス発生前後の質量差から見積もるため、単位時間あたりの発生量の変動が調製濃度の不確かさになる。この変動は(3)式より、温度と圧力に依存することがわかる。全圧が40 hPa変化した場合、発生速度は3-6%変化する。また、温度の変化により P_L の値も変動するため、温度による影響にも充分注意する必要がある。したがって、不確かさを小さくするには温度と圧力を一定になるように管理することが最も重要となる。

図5にパーミエーションチューブ法の概略図を示す。この方法は、パーミエーションチューブと呼ばれる合成樹脂の中にVOCを入れ、その樹脂(固体)中を透過してくるVOCを希釈ガスと混合することによって調製する。VOCが合成樹脂を透過する過程は1)固体表面への溶解、2)固体中の拡散、3)固体からの脱着の3つに分けることができる^{21),22)}。固体表面への溶解はヘンリーの法則から以下のように表わされる。

$$c = Sp \tag{4}$$

ただし、 c は濃度、 S は溶解度、 p は対象ガスの分圧である。固体中の拡散は下記の式のようにフィックの第2法則にしたがう。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \tag{5}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \tag{6}$$

ここで、 D は拡散係数、 t は時間、 $\frac{\partial c}{\partial x}$ は濃度勾配である。

さらに、(6)式の解は以下ようになる。

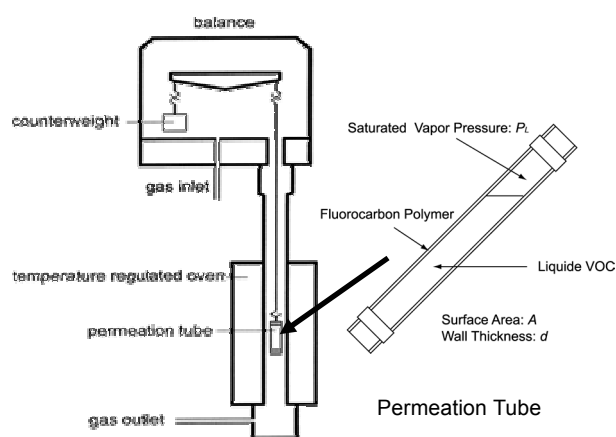


図5 パーミエーションチューブ法の概略図

$$c(x,t) = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(c_2 \cos n\pi - c_1)}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{d^2}\right) \tag{7}$$

ただし、 c_1 はパーミエーションチューブ内の濃度、 c_2 はパーミエーションチューブ外の濃度、 d はパーミエーションチューブの厚さである。(7)式の初期条件および境界領域は以下の通りである。

$$c(x,t=0) = 0 \tag{8}$$

$$c(x=0,t) = c_1$$

$$c(x=d,t) = c_2$$

(7)式と(8)式から、最終的な放出速度(J)の式が導出される。

$$J(x=d,t=\infty) = \frac{D(c_1 - c_2)}{d} = \frac{DS(p_1 - p_2)}{d} \tag{9}$$

ただし、 p_1 はパーミエーションチューブ内の飽和蒸気圧、 p_2 はパーミエーションチューブ外の蒸気圧である。最後に固体からの脱着は再びヘンリーの法則に従うことから、最終的なVOC発生量は次の式で表すことができる。

$$n_w = AJ(x=d,t \rightarrow \infty) = K \frac{A(p_1 - p_2)}{d} \tag{10}$$

ただし、 K はパーミエーション係数で $K=DS$ で表され、 A は表面積である。この式はさらに、 p_2 を無視できることから、

$$n_w = K \frac{Ap_1}{d} \tag{11}$$

と近似できる。ここで、 K と p_1 は

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right), \quad p_1 = p_0 \exp\left(\frac{-\Delta_{vap}H}{RT}\right) \tag{12}$$

と表すことができる。ただし、 K_0 と p_0 は定数、 E_p はパーミエーション（浸透）の活性化エネルギー、 $\Delta_{vap}H$ は蒸発エンタルピー、 R は気体定数、 T は温度である。(12)式を(11)式に代入すると

$$n_w = \frac{A}{d} K_0 P_0 \exp\left(\frac{-\Delta_{vap}H - E_p}{RT}\right) \quad (13)$$

となる。(13)式を見ると、パーミエーションチューブの表面積 A と厚さ d を変えることにより、発生量を制御できることがわかる。また、希釈ガスの流量はマスフローコントローラーで制御できるため、パーミエーションチューブ法により調製可能なVOC混合標準ガス濃度は数nmol/mol～数10 μ mol/molとなる。パーミエーションチューブ法でも拡散チューブ法と同様に最終的なVOCの発生量は精密天秤を用いて質量で測定する。また、(13)式からわかるように、発生速度の不確かさは拡散チューブ法とは異なり温度のみに依存し、1Kで10%ちかく変動する¹⁷⁾。

上で述べたように、拡散チューブ法による調製では常温で液体のVOCであれば、数nmol/mol～数100 μ mol/molの濃度範囲の混合標準ガスを不確かさ数%で調製可能となる。一方、パーミエーションチューブ法では数nmol/mol～数10 μ mol/molの濃度範囲の混合標準ガスを不確かさ数%で調製可能である。また、パーミエーションチューブ法による発生量は温度のみに依存するため、測定条件の管理が拡散チューブ法に比べ容易である。しかし、樹脂中の拡散現象を利用するため、難揮発性のVOCは発生量が少なく調製できない可能性がある。

3.2 ガス中VOCの分析法

既に述べたように純度分析（希釈ガスの不純物分析）や調製ガス濃度分析の不確かさは混合標準ガスの不確かさに影響するので、VOCを測定する分析方法の選択も調製法の選択と同様に重要である。希釈ガスの不純物分析および標準ガス濃度分析に必要な分析条件は以下のようになる。

希釈ガスの不純物分析

- ・すべてのVOCを測定可能
- ・数pmol/molの検出感度があること
- ・濃度範囲1～100 pmol/molで定量可能

標準ガス濃度の定量分析

- ・すべてのVOCを検出可能
- ・濃度範囲1～100 nmol/molで定量可能
- ・不確かさ数%で定量可能

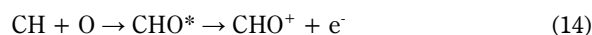
純度分析（不純物分析）では検出下限が、標準ガス濃度分析では定量の不確かさが最終的な調製濃度の不確か

さに大きな影響を与える。ここでは、まずVOCの分析によく用いられるガスクロマトグラフ法(GC-FID/PID/MS)と分光的手法(FT-IR)についてまず検討する。さらに、最近VOCのリアルタイム測定が可能な分析装置として注目されている質量分析計(API-MS, AI-MS, PTR-MS)について議論する。

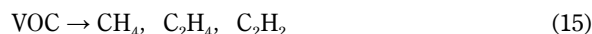
3.2.1 ガスクロマトグラフ法

ガスクロマトグラフ法はガス状の試料をカラムに通すことによって試料中の成分を分離したのち、検出器によって目的成分を検出する測定法である。この手法の特徴は試料ガスの主成分(N_2 , 空気, Heなど)と測定対象成分を分離して検出器に導入することができるため、測定対象成分を検出する際の主成分による感度および精度の低下を避けることができる。ガスクロマトグラフ法で測定可能なVOCは、検出器の性質に依存する。ここではVOC分析によく用いられるFID(水素炎イオン化検出器)、PID(光イオン化検出器)の検出原理をもとにして各検出器の性能について検討する。

VOC測定に用いられる最も一般的な検出器はFIDである。FIDは、試料ガス、燃料ガス(水素: H_2)および助燃ガス(空気)を混合し燃焼(水素炎)させ、水素炎中でVOCをイオン化して最終的には電流値として検出する(図6)。FIDに導入されたVOCsは水素炎中でCHラジカルまで分解され、酸素原子と反応して CHO^+ になり検出されるため、FIDは炭素数に比例した検出感度を持つ。



ただし、窒素や酸素を含むVOCの検出感度はそれらを含まない炭化水素類に比べ悪い。VOC測定では古くからFIDが使用されていたが、検出器内におけるVOCのイオン化過程は1990年代まで明確な答えが見つからなかった²³⁾⁻²⁵⁾。1990年代になりHolmによってようやくFID検出器内のVOCイオン化過程が明らかになった²⁶⁾⁻²⁸⁾。HolmによるとGCによってマトリックスガスと分離されFIDに導入されたVOCは水素炎中で下記のように熱分解される。



しかし、(15)の反応ではイオン化されない C_2H_4 , C_2H_2 が共存するため²⁷⁾、FIDが炭素数に比例した感度をもつことを説明できない。これは、(15)の反応以外にもVOCを分解する反応過程があることを示しており、Holmはその反応としてVOCと水素原子の反応を提案した。



したがって、FID検出器内に導入されたVOCは水素炎中で(15)、(16)の反応によって CH_4 まで分解され、さらにラジカル(CH)になった後、(14)の反応によってイオンに

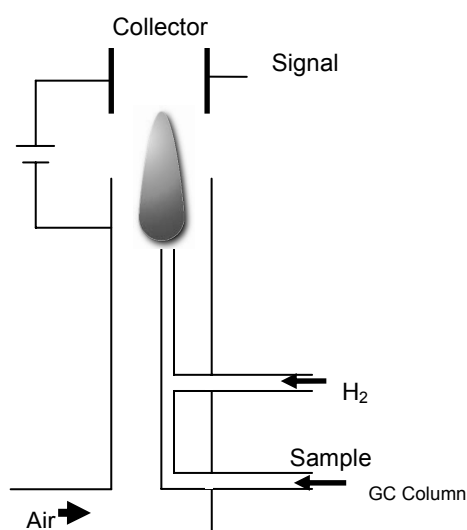


図6 水素炎イオン化検出器 (FID) の概略図

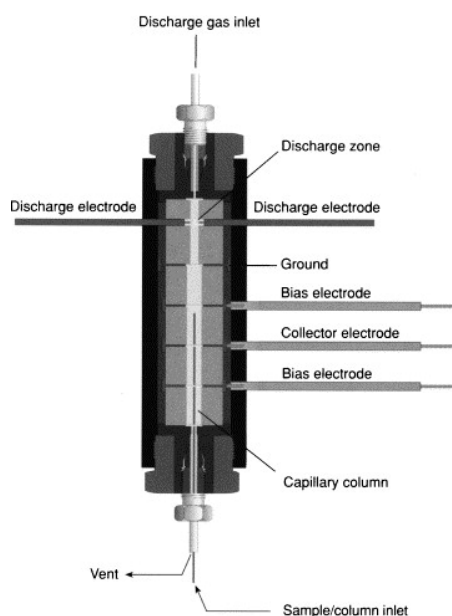
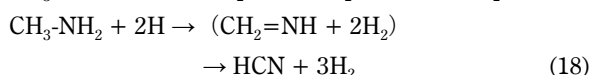
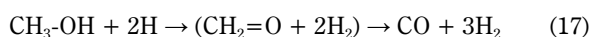


図7 光イオン化検出器 (PID) の概略図

なり検出される。しかし、窒素や酸素を含むVOCの場合は、上記の反応に加え、



の反応過程により、水素炎中ではイオン化されないCOやHCNができるため、感度が炭化水素類に比べ悪い。こうしたFIDの検出感度はnmol/mol以下で測定精度（繰り返し再現性）は0.5–1%である。

PIDは、基本的に準安定状態に励起された希ガス(He, Ar, Kr, Xe)が基底状態に戻る際に放出される紫外線により、目的成分(VOC)をイオン化して検出する。紫外線のエネルギーは準安定状態と基底状態のエネルギー差で決まるため、励起されるガス種によってイオンエネルギーは決まる。PIDはいくつかの企業により販売されているが、その詳しい原理はそれぞれで多少違う^{29),30),32)}。ここでは、PDD (Pulsed Discharge Detector) と呼ばれているPIDについて説明する³¹⁾⁻³³⁾。図7にPDDの概略図を示す³²⁾。

まず、ヘリウムガス雰囲気下で放電し、Heを準安定状態であるHe₂*に励起する。



励起されたヘリウムの2量体は基底状態へ遷移する際に“Hopfield Emission”と呼ばれる紫外線を放出する。



この紫外線のエネルギーは13.5–17.7eVの範囲にあるため、イオン化エネルギー(IP)が10 eV前後であるVOCはほぼイオン化される。一方、混合標準ガスの主成分(希釈ガス)として用いられるN₂のIPも15.6 eVでイオン化され

てしまうことから、GCによる主成分とVOCの分離が不十分であると、N₂が妨害成分になる可能性がある。ただし、放電ガスにHeに数%のAr, KrまたはXeを加えたものを使用すると放出される紫外線のエネルギーは添加した希ガスの準安定状態 (Ar : 11.8 eV, Kr : 10.6 eV, Xe : 9.6 eV)³²⁾に一致するエネルギーになる。



したがって、窒素をイオン化せずにVOCを検出することができる。PIDの一般的な測定精度（繰り返し再現性）は0.5–1%で検出下限はnmol/mol以下である。これはFIDとほぼ同じ性能であるが、装置の安定性（感度の日々変動など）はPIDの方が悪い。こうしたことから、一般的にVOCの測定はFIDで行われ、FIDでは検出感度が悪いヘテロ原子を含むVOCはPIDで測定されることが多い。

ガスクロマトグラフ法の検出器にはTCD（熱伝導度検出器）やMS（質量分析計）などもある。しかし、TCDは検出感度が悪く、MSは測定精度がFIDやPIDに比べ悪い（3–10%）ことから、混合標準ガスの分析には適さない。

3.2.2 分光的手法

ガスクロマトグラフ法と同様に一般的なVOC測定に用いられるFT-IRは分光分析法の一種である。FT-IRの概略図を図8に示す。FT-IR装置の構成は光源、干渉計、試料室、検出器の4つに分けることができる。光源から得られる赤外光は干渉計に導かれ、干渉計の光路差xのとき

の干渉光の強度 $I(x)$ を測定する.

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu \quad (23)$$

ここで ν は振動数, B は光源から放出される光の強度である. 干渉計には赤外光源から放出されるすべての波長の光が通るので, $I(x)$ は全波長領域のスペクトル $B(\nu)$ の干渉光の総和である. 振動数 ν の干渉光の強度はそれぞれ光路差 x によって変化するので, ある範囲の光路差 ($0 \leq x \leq L$)で $I(x)$ を測定する. $I(x)$ からフーリエ変換により $B(\nu)$ を算出することによって赤外スペクトルが得られる. 干渉計を出た干渉光は測定試料 (VOC混合標準ガス) で満たされた試料室を通り, 試料室内の分子が持つ振動エネルギーと一致する波長の光だけが吸収された後, 検出器 (光電子増倍管) によって検出される. FT-IRによるVOCの測定では一般的に(24)式で表されるLambert-Beerの法則を利用して定量する.

$$A = -\ln(I/I_0) = \epsilon c l \quad (24)$$

ただし, A は吸光度, I は目的成分測定時の信号強度, I_0 はブランクの信号強度, ϵ は吸光係数, c は濃度, l は光路長である. この式より, I/I_0 が検出できれば濃度を算出できることがわかる. また, $-\ln(I/I_0)$ が光路長に比例することから, 原理的には光路長を長くすれば微量に存在する成分も検出可能となる. 実際, 大気中の微量気体成分の測定では赤外光を繰り返し反射させ光路長を約1 kmにすることにより, 数 nmol/molの検出感度を得ている³⁴⁾. FT-IRでは赤外光と分子振動により生じる電子双極子モーメントの相互作用がスペクトルに反映されるため, 電子双極子モーメントがない N_2 や O_2 などの等核2原子分子や希ガスなどの単原子分子は赤外不活性となる. それに対し, VOCは必ず電子双極子モーメントを持つため, 赤外領域に吸収をもち検出することが可能である. ただし, VOCは複数の赤外吸収領域をもつため, 多成分測定ではスペクトルの解釈が困難になる可能性がある. FT-IRの測定精度 (繰り返し再現性) は数%で, 検出下限は光路

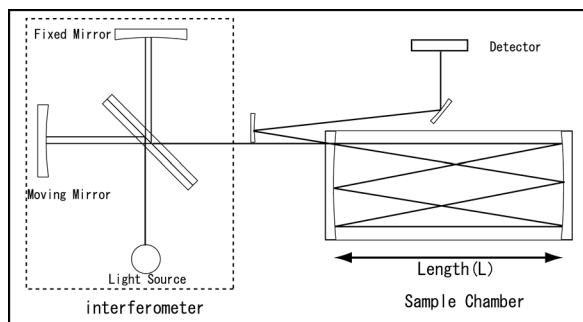


図8 FT-IRの概略図

長などにより変動するが, 数nmol/mol³⁴⁾くらいまでは得ることが可能である. また, (24)式で求めた濃度には不確かさを含む定数である吸光係数が含まれているため, 正確な濃度を求める際は標準ガスを用いて定量するのが良い.

3.2.3 質量分析計

近年, これまで主流であったGCによるVOC測定 of 欠点 (時間分解能が悪い) を克服する装置としてリアルタイム測定が可能な質量分析計 (MS) が普及してきている³⁵⁾⁻³⁸⁾. これらの質量分析計は比較的高い圧力でイオン化できるためイオン化効率がよく, さらにソフトイオン化であるため, 質量数から物質を同定できる. そのため, 高感度測定が可能となり, 試料濃縮せずに数100 pmol/mol以下の濃度のVOCを定量できる. VOC測定に利用される質量分析計はイオン化法によって分類することができ, その特徴は異なる. 大気圧に近い圧力でイオン化するAPI-MS (Atmospheric Pressure Ionization-Mass Spectrometry)^{35),36),39)}, H_3O^+ からの陽子移動反応によりイオン化するPTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry)^{37),40),41)}, Li^+ を付着させてイオン化するIA-MS (Ion Attachment Mass Spectrometry)^{38),42)}などがある.

質量分析計の中で最も高感度測定が可能な装置はAPI-MSである. API-MSは大気圧付近でイオン化するため, 数100 Paでイオン化するPTR-MSやIA-MSに比べ効率がよい. 図9にJostらがVOCの測定に用いたAPI-MSの概略図を示す. 彼らの装置はイオン化室, Decluster Chamber, 四重極質量分析計から構成されている. API-MSでは試料を直接200 sL/minの流量でイオン化室に導入し, 280 hPaでコロナ放電することによりイオン化する. コロナ放電により, 主成分である N_2 , O_2 がまずイオン化される.

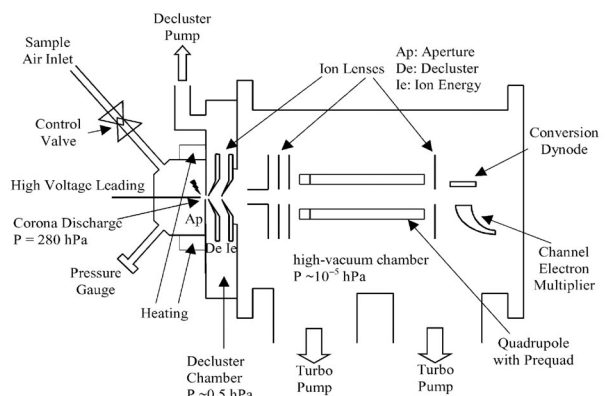
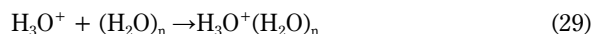
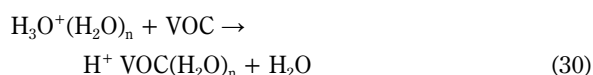


図9 大気圧イオン化質量分析計 (APIMS) の概略図

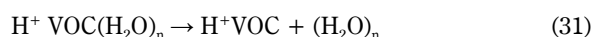
さらに、いくつかのイオン分子反応を経て、試料中のH₂Oがイオン化され、H₃O⁺(H₂O)_nが生成する。



生成したH₃O⁺(H₂O)_nとVOCの間でLigand-switching reactionが起こり、VOCはイオン化される。



生成したH⁺VOC(H₂O)_nはDecluster Chamberに運ばれ、



H⁺VOCまで分解され、四重極質量分析計で検出される。このような原理を持つAPI-MSは測定精度こそ約10%と他の装置に比べ悪いが検出下限は数pmol/molレベルに達する物質もある。

VOCを選択的にイオン化できるPTR-MSやイオン化過程でフラグメントイオンが生成しないIA-MSの測定精度は約10%であり、API-MSと大差ない。しかし、検出下限が数100 pmol/molと nmol/mol程度の GC-FID, PID, FT-IRに比べて一桁ほど高いだけである。

VOC混合標準ガスの開発に必要な分析条件は高精度測定が可能であるか、もしくは検出感度が高いことである。測定精度が悪いPTR-MSやIA-MSは他の装置に比べ高い測定感度が必要となるが、十分な検出下限を有していない。したがって、VOC混合標準ガスの開発に使用できる分析装置としてはAPI-MSだけである。

4. まとめ

第3節で述べた混合標準ガスの調製方法を表1に、分析方法を表2にまとめた。本節では、表1と表2をもとに実際に使用するVOC混合標準ガスの調製法と分析方法について、数nmol/molのVOC混合標準ガスを開発するのに必要となる条件および現在研究室で所有する分析機器なども考慮して検討する。

まず、VOC混合標準ガス調製法の選択について考察する。どんなに優れた調製法であっても、供給方法が煩雑であったり、その実現が困難であったりしては一般ユーザーには意味がない。したがって、供給方法も考慮して調製法を選択する必要がある。第3節で述べた低濃度VOC混合標準ガスの調製条件を満たす調製法は質量比混合法、拡散チューブ法、パーミエーションチューブ法である。3つの調製法のうち質量比混合法は最も不確かさの小さい混合標準ガスを調製でき、しかも国際比較などでも用いられている調製法のため信頼性が高い。われわれの研

究室でもこれまで質量比混合法を用いて標準ガスの調製を行なってきたので、質量比混合法で調製するための装置(超精密天秤、充填装置など)はほぼ揃っている。また、供給方法についてもすでに確立されており新たに考える必要がない。したがって、問題がなければVOC混合標準ガスの調製法に質量比混合法を採用するのがもっとも良い。しかし、実際には質量比混合法には常に保存安定性の問題がある。特に、VOCは吸着性や反応性が高くボンベ内壁への吸着や内壁との反応による長期的な濃度減少が懸念される。このVOCsの保存性については、Helmigら⁴³⁾がC₅-C₁₆の炭化水素類、Rhoderickら⁸⁾が塩素を含むVOCと芳香族化合物、Battermanら⁴⁴⁾がアルデヒド類とテルペン類の長期安定性実験の結果を報告している。Helmigらの実験ではアルミニウムシリンダーに充填したC₅-C₁₆の炭化水素類のロス速度は<1%/Yearであり、2-3年の保存期間における安定性が確認された。しかし、C₁₄-C₁₆のn-アルカンシリンダーに充填後の測定で既に20-30%のロスが確認されている。これは充填の際にレギュレーターでロスしたか、あるいはシリンダー内壁への吸着ではないかと彼らは推測している。また、Rhoderickらが行なった実験では塩素を含むVOCおよび芳香族化合物の保存安定性が炭化水素類と同様に確認されている。しかし、Battermanらが調べたアルデヒド類と炭素数の多い炭化水素であるテルペン類の容器内における保存安定性は非常に悪く、10-30日前後で約半分の濃度になってしまう。したがって、質量比混合法を用いることが可能なVOC混合標準ガスは炭素数の少ない炭化水素類、芳香族化合物、塩素を含むVOCとなる。それ以外のVOCについては拡散チューブ法またはパーミエーションチューブ法を用いる必要がある。第3節で述べたが、拡散チューブ法およびパーミエーションチューブ法はともに吸着性の高いVOCを調製可能で、開発するVOC混合標準ガスに必要な条件も充分満たしている。また、両者ともガスの発生法に物質の拡散原理を用いているため、調製に使用する装置は基本的に同じものとなる。したがって、標準ガスとしての供給方法が、両者の優劣を決める要素となる。拡散チューブが開放系であるため拡散チューブをそのまま頒布することが難しいのに対しパーミエーションチューブは閉鎖系であるためパーミエーションチューブとして頒布することが可能である。したがって、供給方法を考慮するとVOC混合標準ガスの開発はパーミエーションチューブ法で行なう方が適している。ただし、実際にはわれわれがパーミエーションチューブそのものを頒布することは考えていない。有機分析科ではVOC標準液の開発も行なっているので、パーミエーションチューブ

表1 混合標準ガス調製法の比較

Requirement	Preparable VOC standard	Concentration	Uncertainty
	All	1 – 100 nmol/mol	Several percent
Gravimetric Method	Low adsorption	pmol/mol	1 percent
Diffusion Method	Liquid VOC at ambient temperature	1 nmol/mol – 100 µmol/mol	Several percent
Permeation Method	Semivolatile ~ Volatile	1 nmol/mol – 100 nmol/mol	Several percent

表2 ガス中におけるVOC測定法の比較

Analytical Condition	Measured Substances	Detection Limit	Reproducibility
	All	Quantitative Analysis: sub nmol/mol Impurity Analysis: 数pmol/mol	Quantitative Analysis: Several percent
GC-FID	Hydrocarbons	Sub nmol/mol	1 percent
GC-PID	All	Several nmol/mol	1 percent
FT-IR	All	Several nmol/mol	Several percent
API-MS	Selective	several pmol/mol	10 percent

に充填するVOC標準液の供給し、それをメーカーが充填したパーミエーションチューブの発生量の校正することによって標準の供給を行なおうと考えている。なお、パーミエーションチューブ法による標準ガス調製装置はわれわれの研究室にはないため、新たに構築する必要がある。

次に、分析法について検討する。これも既に述べたことであるが、希釈ガスの不純物分析と調製した混合標準ガス分析では求められる条件が異なる。不純物分析では精度よりも検出下限が重要である。実際の調製濃度が1–100 nmol/mol、目標不確かさが数%であることを考えると、必要な検出下限は数pmol/molである。この条件を満たす分析装置はAPI-MSしかない。したがって、まずはAPI-MSによる不純物分析を考えているが、API-MSの原理から考えるとすべてのVOCを高感度に測定できる保証はない。その場合は、試料を濃縮して、GC-FIDやGC-PIDで測定することを考えている。一方、混合標準ガス分析では測定精度が重要となる。測定精度の点から考えると混合標準ガス分析では信頼性の高いGC-FIDが最も適当であると考えている。しかし、GC-FIDも万能ではなく、ヘテロ原子を含むVOCの測定では検出感度が低下し、nmol/mol

レベルの測定ができないことから、これらのVOCの測定ではGC-PIDを使用する。さらに、測定原理が全く異なるFT-IRでの測定も行なうことによって、分析結果をより信頼性の高いものにしようと考えている。上で述べたGC-FID、GC-PID、FT-IR、API-MSの基本部分は大体われわれの研究室に揃っている。したがって、これらの装置の改良や最適化を行なえば、VOC混合標準ガスの分析に使用することができる。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、ご指導を賜りました有機分析科 加藤健次科長をはじめ、多くの助言をいただきました有機標準第1研究室の皆様にご礼申し上げます。

参考文献

- 1) B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, Jr.: Chemistry of the upper and lower atmosphere (Academic Press, 2000) 179.
- 2) B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, Jr. : Chemistry of

- the upper and lower atmosphere (Academic Press, 2000) 591.
- 3) 環境省：揮発性有機化合物（VOC）排出抑制検討会報告書，“揮発性有機化合物（VOC）の排出抑制について（検討結果）”(2003).
 - 4) E.C. Apel and J.G. Calvert: The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Tasks 1 and 2, *J. Geophys. Res.*, 99 (1994) 16651-16664.
 - 5) W.P. Schmidt and H. L. Rook: Preparation of Gas Cylinder Standards for the Measurement of Trace Levels of Benzene and Tetrachloroethylene, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 290-294.
 - 6) G.C. Rhoderick and W.L. Zielinski, Jr.: Preparation of Accurate Multicomponent Gas Standards of Volatile Toxic Organic Compounds in the Low-Parts-per-Billion Range, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2454-2460.
 - 7) G.C. Rhoderick: Development of a gas standard reference material containing eighteen volatile organic compounds, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341 (1991) 524-531.
 - 8) G.C. Rhoderick and J.H. Yen: Development of a NIST Standard Reference Material Containing Thirty Volatile Organic Compounds at 5 nmol/mol in Nitrogen, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 3125-3132.
 - 9) International Standard 6142: 2001 “Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method”.
 - 10) J. Namieśnik: Generation of standard gaseous mixtures, *J. Chrom.*, 300 (1984) 79-108.
 - 11) N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, Tsuneaki Maeda and Kenji Kato: Development of mass measurement equipment using an electronic mass-comparator for gravimetric preparation of reference gas mixtures, *Metrologia*, 41 (2004) 178-188.
 - 12) M. Gautrois and R. Koppmann: Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements, *J. Chromatography A*, 848 (1999) 239-249.
 - 13) H. Abe and H. Kitano: Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator, *Sensors and Actuators A*, 128 (2006) 202-208.
 - 14) M. Possanzini, V. Di Palo, E. Brancaleoni, M. Frattoni, and P. Ciccioli: Dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air, *J. Chromatogr. A*, 883 (2000) 171-183.
 - 15) G.D. Mitchell: A review of permeation tubes and permeators, *separation and purification methods*, 29(1) (2000) 119-128.
 - 16) D. Knopf: Continuous dynamic-gravimetric preparation of calibration gas mixtures for air pollution measurements, *Accred. Qual. Assur.*, 6 (2001) 113-119.
 - 17) S. Tumbiolo, L. Vincent, J-F. Gal and Pierre- Charles Maria: Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis, *Analyst*, 130 (2005) 1369-1374.
 - 18) J-F. Gal, P-C. Maria, M. Balza, E. Peré-Trepas, S. Tumbio, J-M. Couret: Using thermogravimetry for weight loss monitoring of permeation tubes used for generation of trace concentration gas standards, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 305-307.
 - 19) E. Rosenberg, R.A. Hallama, and M. Grasserbauer: Development and evaluation of a calibration gas generator for the analysis of volatile organic compounds in air based on the injection method, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 371, 798-805 (2001).
 - 20) V. Desauziers: Traceability of pollutant measurements for ambient air monitoring, *Trends Anal. Chem.*, 23 (2004) 252-260.
 - 21) D.M. Jenkins: Desorption as a rate limiting step for gas permeation through a polymer membrane, *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 19325-19329.
 - 22) P. Sturm, M. Leuenberger, C. Sirignano, R.E.M. Neubert, H.A.J. Meijer, R. Langenfelds, W.A. Brand, and Y. Tohjima: Permeation of atmospheric gases through polymer O-ring used in flasks for air sampling, *J Geophys. Res.*, 109, D04309, doi:10.1029/2003JD004073, 2004.
 - 23) A.T. Blades: The flame ionization detector, *J. Chromatogr. Sci.* 11 (1973) 251-255.
 - 24) A.T. Blades: Ion formation in hydrocarbon flames, *Can. J. Chem.* 54, 2919-2924 (1976).
 - 25) A.J.C. Nicholson: Decomposition reactions in the flame ionization detector, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 78, 2183-2194 (1982).
 - 26) T. Holm: Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, *J. Chromatogr. A*, 842 (1999) 221-227.
 - 27) T. Holm J.Ø. Madsen: Methane formation by flame-generated hydrogen atoms in the flame ionization detector, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3607-3611.
 - 28) T. Holm: Mechanism of the flame ionization detector II. Isotope effects and heteroatom effect, *J. Chromatogr.*

- A,782 (1997) 81-86.
- 29) J.G.W. Price, D.C. Femimore, P.G. Simmonds and A. Zlatkis: Design and operation of a photoionization detector for gas chromatography, *Anal. Chem.* 40 (1968) 541-546.
- 30) J.N. Davenport and E.R. Adlard: Photoionization detectors for gas chromatography, *J. Chromatogr.*, 290 (1984) 13-32.
- 31) J.G. Dojahn, W.E. Wentworth, S.N. Deming and S.D. Stearns: Determination of percent composition of a mixture analyzed by gas chromatography, Comparison of a helium pulsed-discharge photoionization detector with a flame ionization detector, *J. Chromatogr. A*, 917, 187-204 (2001).
- 32) D.S. Forsyth: Pulsed discharge detector: theory and applications, *J. Chromatogr A*, 1050, 63-68 (2004).
- 33) W.E. Wentworth, H. Cai and S. Stearns: Pulsed discharge helium ionization detector Universal detector for inorganic and organic compounds at the low pictogram level, *J. Chromatogr A*, 688, 135-152 (1994).
- 34) S-Y Chang and T-L Tso: Measurement of the Taiwan ambient trace gas concentration by kilometer-pathlength fourier-transform infrared spectroscopy, *Anal. Sci.* 10 (1994) 193-201.
- 35) C. Jost, D. Sprung, T. Kenntner, and T. Reiner: Atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the detection of tropospheric trace gases: the influence of clustering on sensitivity and precision, *Int. J. Mass. Spectrum.*, 223-224 (2003) 771-782.
- 36) D. Sprung, C. Jost, and T. Reiner: Acetone and acetonitrile in the tropical Indian Ocean boundary layer and free troposphere: Aircraft-based intercomparison of AP-CIMS and PTR-MS measurements, *J. Geophys. Res. Lett.*, 106 (2001) 28511-28527.
- 37) A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, and W. Lindinger: Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *Int. J. Mass. Spectrum.*, 149/150 (1995) 609-619.
- 38) T. Fujii and M. Nakamura: On-line monitoring of perfluoro compounds in exhaust gases during semiconductor manufacture: Use of Li⁺ ion attachment mass spectrometry, *J. Appl. Phys.*, 90 (2001) 2180-2184.
- 39) L. Jublot, R.S.T. Linforth, and A.J. Taylor: Direct atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry for aroma analysis: Speed, sensitivity and resolution of isobaric compounds, *Int. J. Mass. Spectrum.*, 243 (2005) 269-277.
- 40) W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.*, 173 (1998) 191.
- 41) J. DeGouw, C. Warneke, T. Karl, G. Erdekens, C. van-der-Veen, and R. Fall: Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 223-224 (2003) 365.
- 42) T. Fujii, S. Arulmozhiraja, M. Nakamura and Y. Shiokawa: Mass spectrometry for on-line monitoring of perfluoro compounds using Li⁺ ion attachment techniques, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 2937-2940.
- 43) D. Helmig, T. Revermann, and B. Hall: Characterization of a Pressurized C5-C16 Hydrocarbon Gas Calibration Standard for Air Analysis, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 6528-6534.
- 44) S.A. Batterman, G-Z. Zhang and M. Baumann: Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters, *Atmos. Environ.*, 32 (1998) 1647-1655.