

ブルーエンジェルマーク認定試験所としてのVOC測定技術

Technology of VOC Measured as Qualified Laboratory of Blue Angel Mark

小 林 功*
Kobayashi, Isao

岩 丸 俊 一*
Iwamaru, Shunichi

要旨

ブルーエンジェルマークの短期間での取得を目的に、当社で申請用データが測定できる環境を整備し、VOCの測定装置であるパージ&トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計（P&T-GC/MS）を導入して技術構築をおこなった。

微量VOCを測定するために、クリーンブースの設置によるバックグラウンドの低減、低沸点VOCの捕集率及び高沸点VOCの吸着剤からの回収率の検討をおこない、良好な測定条件が得られていることを確認した。また、吸着剤にCarbotrapを用い、320℃の脱離温度で1 ngのベンゼンが判定可能になった。169種類にのぼる標品のRelative Response Factor（RRF）及びRetention Time（RT）のデータベース化をおこない、ハードコピー機器から放散されるVOCの定性定量精度の向上を達成した。

これらの技術構築により2006年11月に、ドイツ連邦材料試験研究所（BAM）よりブルーエンジェルマーク申請試験所としての認定を取得した。

Abstract

Technologies and systems for measuring volatile organic compounds (VOCs) were established to obtain the Blue Angel Mark for hard copy devices at an early stage of the improvement of the environment for measurement.

Purge-and-trap gas chromatography/mass spectrometry (P&T GC/MS) was introduced, and detailed requirements for VOC analysis were studied.

A clean-booth was set up to minimize background noise while measuring trace quantities of VOCs. To obtain proper measurement conditions, the collection rate of low boiling point (bp) VOCs and the recovery rate of high bp VOCs were examined. Results confirmed that acceptable conditions were obtained.

Detection of 1ng benzene was achieved by using Carbotrap as a sorbent and by adopting a desorption temperature of 320°C.

Creating a database of relative response factors (RRFs) and retention times (RTs) of standard VOCs, including 169 species, allowed us to improve the accuracy of qualitative and quantitative measurement of VOCs released from hard copy devices.

Through this work, we gained the ability to determine by measurement the qualification of devices for the Blue Angel Mark and were certified to conduct such measurements by the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in November 2006

* コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
先端材料技術研究所 分析技術室

1 はじめに

「ブルーエンジェルマーク」は、ドイツで世界に先駆けて導入された環境ラベルで、環境問題の解決を図ると同時に、環境保全型商品の開発や販売を促進する目的で、1978年に導入されたマーク制度である。

従来、コニカミノルタが取り扱うハードコピー機器の「ブルーエンジェルマーク」申請用データの測定は、ドイツの認定試験機関に依頼していたため数ヶ月を要していた。コニカミノルタグループ内の施設で測定されたデータが公式データとして認められれば、測定は約2週間で完了できるようになり、ブルーエンジェルマークの取得までに要する期間の大幅な短縮ができ、製品の早期投入が可能となる。

このため、ブルーエンジェルマーク申請試験所の認定を目指し、微量な揮発性有機化合物（VOC）測定装置であるパージ&トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計（P&T-GC/MS）を導入し、技術構築をおこなった。

2 ブルーエンジェルマーク申請用放散試験の概要

放散試験は、温湿度を制御でき、一定の空気交換率の得られる清浄な試験室（チャンバー）にハードコピー機器を入れ一定時間コピー運転をおこない、その時に発生するVOC、オゾン、粉塵を測定し、検出された各々の濃度、サンプリング時間、空気交換率、コピー時間をもとに、エミッション率（mg/h・1台）を算出する方法である¹⁾。

ブルーエンジェルマークを取得するためには測定値が許容量以下である必要がある。放散物質の許容量を、

Table 1 Maximum permissible emission rates from hard copy devices

	Total VOC	Benzene	Styrene	Ozone	Dust
Pre-operation phase	Tabletop device 1mg/h Floor-mounted device 2mg/h	—	—	—	—
Printing phase	Color B/W 18mg/h 10mg/h	0.05mg/h	Color B/W 1.8mg/h 1.0mg/h	Color B/W 3.0mg/h 1.5mg/h	4.0mg/h

Table 1 に示す。

Table 1 に示す待機時とは、チャンバーに試験対象のハードコピー機器を入れ、電源を入れた状態であると定義されている。

2. 1 チャンバーについて

試験室には、高浄度空気の換気機能があり、バックグラウンド（ハードコピー機器無し）値が次の値の範囲であることが求められている。

TVOC： $< 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、かつ、個々のVOC： $< 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

オゾン： $< 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$

ダスト： $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

2. 2 VOC測定

VOCは、Tenax-TAと呼ばれる吸着剤にハードコピー機器から放散された空気を捕集しP&T-GC/MSで測定する。P&T-GC/MSの検出レベルは $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （トルエン）、ベンゼンについては $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ である。検出された全てのVOCを定性して、内部標準に対するRelative Response Factor（RRF）により個別に定量をおこなう。未知物についてはトルエンのRRFで定量をおこない、規定値以上のVOCを合計してTVOC（Total VOC）を算出する。TVOCは非極性カラムでn-ヘキサンからn-ヘキサデカンの中で検出される有機物と定義されている。RRFは、メタノールに溶解した標品の一定量をマイクロシリンジで吸着剤にスパイク（標品溶液、内部標準溶液などを吸着管先端に滴下する）した後、高純度窒素でメタノールを脱着（乾燥）して得た試料を測定することで求める。

3 P&T-GC/MSの概要

使用した、P&T-GC/MS装置、吸着管、測定条件を次に示す。

3. 1 装置

P&T：JTD505日本分析工業

GC/MS：QC-QP2010島津製作所

3. 2 吸着管、吸着剤

吸着管：石英製（長さ120mm、内径12mm、外径16mm）

吸着剤：Tenax-TA（35/60mesh, 1300mg）

3. 3 Purge-and-trap条件

Desorption temperature：250℃

Desorption time：15min.

Desorption gas flowrate：50ml/min.

Cold-trap high temperature：pyrolysis(280℃)

Cold-trap low temperature：-40℃

Cold-trap sorbent：Tenax -TA

Transfer-line temperature 280℃

Needle heater：280℃

Cold-trap heater：200℃

Head press：112kPa

Column flow 1.0ml/min.

Split ratios：1/20

GC/MS条件

Column：HP-1MS(Bonded 100% dimethylpolysiloxane)

Length：60m

Internal diameter：0.25mm

Phase thickness：0.25 μm

MSD scan：33 to 400 Scan time 5.5 to 39min.

Oven temp program：40℃ for 4 min, 5℃ /min. up to 140℃, 10℃ /min up to 240℃, 25℃/min. up to 290℃, keep for 3 min.

DET.TEMP：200℃

IF.TEMP：280℃

日本分析工業社製JTD505の特徴は、キューリポイント加熱方式を2次トラップ管（Cold-trap tube：吸着管から脱離させた成分を測定装置に導入する前に、一旦トラップしておく部分）に使用しているため、パルス加熱による脱離ガスを瞬時にカラムに送ることができ、シャープなピークで検出できることである。さらに、内径12mmと大口径の吸着管を使用しているため吸着剤も1300mgと大容量であり、低沸点成分のブレイクスルー（一度吸着された成分が吸着力が弱い吸着剤から抜けてしまう現象）も非常に少ない。ただし、吸着剤が多い分、雰囲気からの僅かなコンタミがブランク濃度（空気の捕集なしの測定値）に大きな影響を与える可能性があるため、注意が必要である。（ブランク測定値（コンタミ）が高くなれば微量測定が困難となる可能性がある。）

4 装置の設置環境

P&T-GC/MS装置の設置環境は微量VOCを分析する上で重要な因子となる。ハードコピー機から放散されたVOCを吸着した吸着管をセットする際に、設置環境の雰囲気中のVOCがコンタミとなり、正確な値の算出が困難になることがある。

測定機器を設置している実験室のVOCコンタミの影響を低減するため、コストパフォーマンスの高いクリーンブースの設置をした。概要をFig. 1に示す。

当社のクリーンブースは空調された外気給気配管にケミカルフィルターを通しクリーンブースに導入してブース内のVOCのクリーン化をおこなっている。一部のブース内の空気を再度ケミカルフィルターに通してクリーン

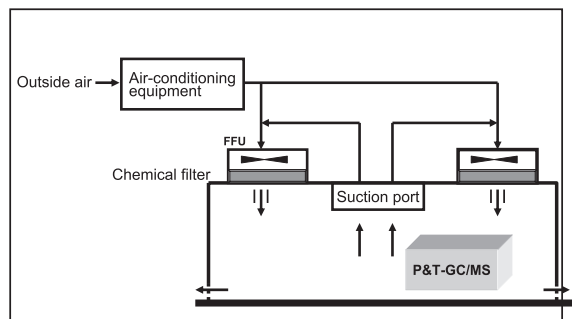


Fig.1 Schematic diagram of clean booth

度を上げることもおこなった。クリーンブース内及び実験室空気のパ&T-GC/MS測定結果（クロマトグラム）をFig. 2 及びFig. 3 に示す。検出されたVOC濃度を比較した結果をTable 2 に示す。クリーンブース内のVOC濃度を、実験室内の濃度に対し、1/20程度に減らすことができた。

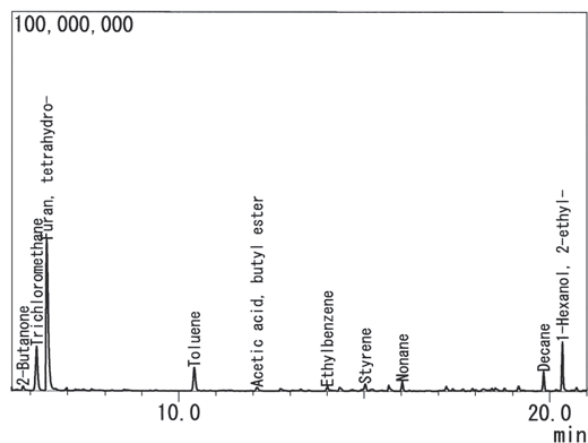


Fig.2 P&T GC/MS chromatogram of air in laboratory

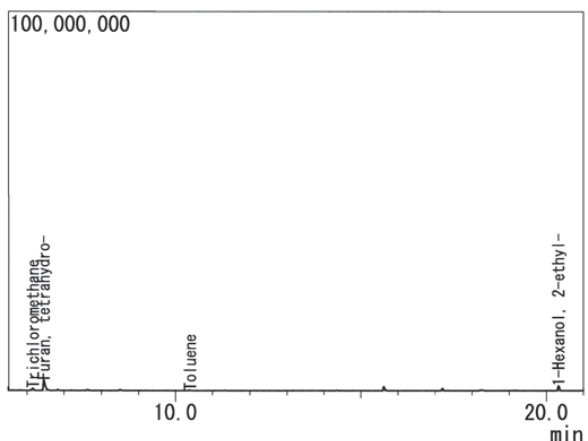


Fig.3 P&T GC/MS chromatogram of air in clean-booth

Table 2 VOC concentrations in laboratory air and in clean booth air (as toluene equivalent.)

(ug/m3)		
Substance	Air in lab	Air in clean booth
2-Butanone	3	<2
Trichloromethane	36	2
Furan, tetrahydro-	125	8
Toluene	19	<2
Acetic acid, butyl ester	3	<2
Ethylbenzene	3	<2
Styrene	5	<2
Nonane	6	<2
Decane	11	<2
1-Hexanol, 2-ethyl-	29	3
TVOC	239	13

次に、クリーンブースのブランク濃度に対する効果を検証するために、クリーンブース内と実験室内に密栓を外した状態で30分間放置した吸着管のパ&T-GC/MS測定をおこなった。結果をTable 3 に示す。クリーンブース内に放置した吸着管では、実験室の主成分であるTrichloromethane、及びTetrahydro furanの検出量が実験室内の約1/50に低減していることを確認した。

Table 3 Quantities of Tenax-TA tube adsorbed VOCs in laboratory air and in clean booth air (as toluene equivalent.)

(ng)		
Substance	Lab	Clean booth
Trichloromethane	54.5	<1
Furan, tetrahydro-	72.9	1.6

5 低沸点VOCのブレイクスルー

ブルーエンジェルマーク申請用測定吸着剤はTenax-TAに指定されている。Tenax-TAは低沸点化合物についてはブレイクスルーが起こり易く、正確に分析できない可能性がある。このため、吸着管を2本連結して、ブレイクスルーがどの程度おこっているかを調べる実験をおこなった。

◇実験条件

n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、スチレンの10ppmのメタノール溶液を作成し、その溶液をインジェクションユニット（T字管）を用いて吸着管に5μlスパイクし、Heガスの通気をおこない吸着管に目的成分を吸着させた。クリーンブース内の低沸点VOCの影響を防ぐために、低沸点VOC捕集用の捕集管Tenax-GRを流路上流側に装着し、吸引ポンプで空気を吸引した。それぞれの吸着管のパ&T-GC/MS分析をおこなった。実験の概要をFig. 4 に示す。実験結果をFig. 5 に示す。

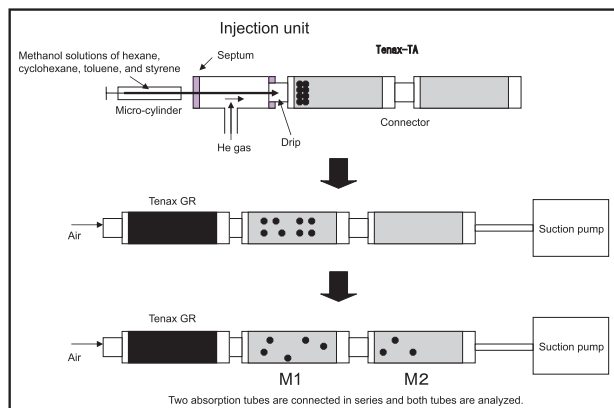


Fig.4 Schematic diagram of low bp VOC collection rate experiment

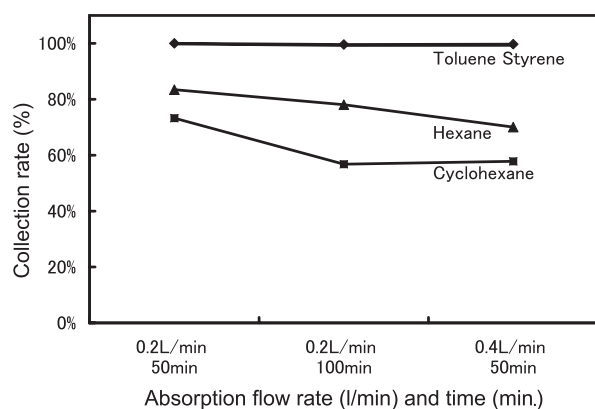


Fig.5 Collection rate of low bp VOC

捕集率は、以下のように求めた。

$$\text{捕集率 (\%)} = (M1 - M2) / (M1) * 100$$

M1：1段目の捕集量

M2：2段目の捕集量

ブルーエンジェルマーク申請用測定では吸引流速は0.2L/min.と決められており、測定時間は約40分であるため、スチレン、トルエンは100%，n-ヘキサンは80%以上、一番ブレイクスルーしやすいシクロヘキサンでも、70%以上捕集されていることが分かった。他の吸着管（メーカー違いで同様の吸着剤を使用しているもの）と比べ、充填量が圧倒的に多いため、良好な捕集率が得られていると考える。

なお、シクロヘキサンなどのブレイクスルーしやすい物質は経時で検出されにくくなることが分かってきた。これは、2次トラップ管にも吸着剤としてTenax-TAが用いられており、この吸着剤が徐々に劣化するためと考えられる。ブレイクスルーしやすい物質を定期的に測定することで、2次トラップ管の劣化をモニターすることができると考える。

6 高沸点VOCの回収率

高沸点VOCについては吸着管の加熱では十分に脱離しないことも考えられるため、高沸点成分の吸着管からの回収率の見積もりを、直接導入GC/MS測定と比較することでおこなった。

◇実験条件

1-デカン (C10), 1-ウンデカン (C11), 1-ドデカン (C12), 1-トリデカン (C13), 1-テトラデカン (C14), 1-ペンタデカン (C15), 1-ヘキサデカン (C16), 1-オクタデカン (C18) の10ppmおよび100ppmのメタノール溶液を作成して、その溶液1μl（質量として10ng, 100ng）をインジェクションユニットを用いて吸着管にスパイクして通気をおこないP&T-GC/MS測定をおこなった。また、GC/MSにも1μl直接導入をおこなった。1-デカンを内部標準物質として直接導入の分析値に対する比較をおこなった結果をFig. 6に示す。

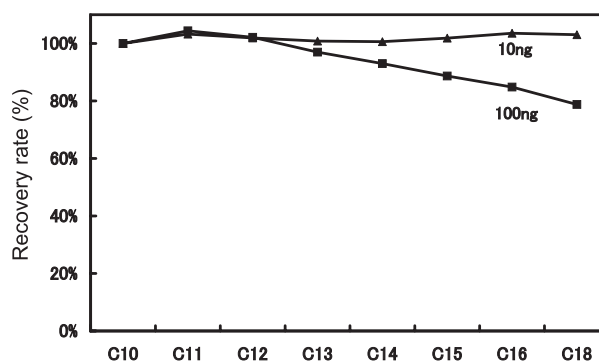


Fig.6 Recovery rate of high bp VOC

高沸点VOCの沸点の上昇（C数の増加）と共に回収率の低下が見られるが、n-ヘキサデカン (16) について10ngで100%，100ngでも80%以上の回収率が得られることが分かった。規格値に相当する10ngで、C10～C16にわたりほぼ100%の回収率が得られており、高沸点溶媒の吸着管からの脱離も良好であった。

7 Carbotrapによるベンゼンの分析

Tenax-TAは2,6-diphenylene oxideの多孔質ポリマーであるため、Tenax-TAからの不純物も微量に検出されてしまう。不純物としてはベンゼン、フェノール、アセトフェノン、ベンズアルデヒドが検出される。ブルーエンジェルマーク申請用データではベンゼンについて、他のVOCに比べて低い値の検出下限を要求されており、カーボン系の吸着剤の使用が指示されている。当社では吸着剤としてCarbotrap (C 20/40mesh 1000mg) を採

用しており、この吸着菅のベンゼンに関する分析条件について検討をおこなった。

Tenax-TAのパージ&トラップの脱離条件ではCarbotrapにスパイクしたベンゼンは検出されないことがわかっており、パージ&トラップの脱離条件の検討をおこなった。

Tenax-TAを用いた時のベンゼンの検出量を100%として、Carbotrapを用いた時の回収率を求めた。内部標準にはトルエン-D8を用いた。

吸着管のクリーンアップ装置（焼きだし装置：BO-15）の最高加熱温度が300℃であるためパージ&トラップの脱離温度の上限が300℃となっている。Fig. 7に示すように脱離温度300℃では60分加熱脱離をおこなっても回収率は90%程度であることがわかった。

焼きだし装置の最高加熱温度を340℃まであげられるように仕様の変更をおこなった結果、Fig. 8に示すように脱離温度320℃、15分でほぼ100%の回収率が得られ、Tenax-TAを用いた場合は5 ng程度であったベンゼンの判定下限が1 ngまで可能となった。また、RRFについてもC.V.(%)で9%であった。

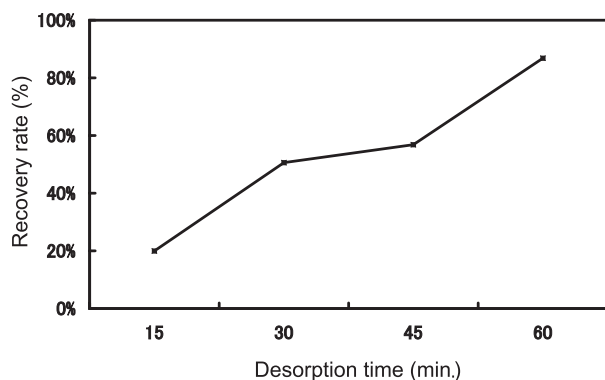


Fig.7 Recovery rate of benzene: desorption at 300℃

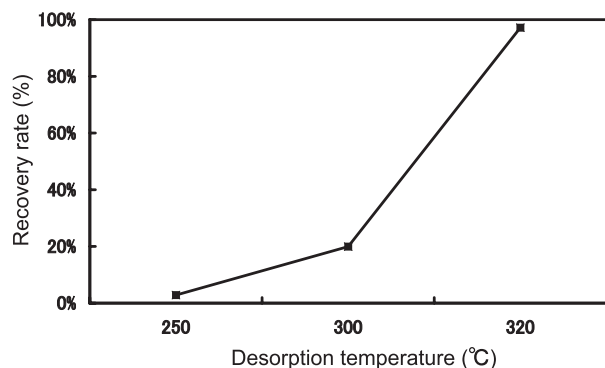


Fig.8 Recovery rate of benzene: desorption at 15 min.

8 検出成分のRT、及びRRF

ハードコピー機器から放散されるVOCは通常100種類

程度検出される。ブルーエンジェル申請用データについては可能な限り標品による定量分析が必要とされている。定量は内部標準（シクロデカン）を基準として求めた標品のRelative Response Factor (RRF)を用いておこなう。そのためにはハードコピー機器から放散される可能性のあるVOCの標品を入手し、測定をおこなわなくてはならない。また、標品測定については全ての成分を1液に混合するとピークの重なりにより正確なRRFの算出が困難なため、ピークの重なりが無いように標品169成分を5グループに分け、それぞれ2 ppm, 4 ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppmのメタノール溶液を作成し、5μlをインジェクションユニットを用いてスパイクして高純度窒素ガスを流速0.1L/min.で20分間通気した後、測定をおこなった。Table 4に求めたRRFを示す。値は5測定の平均値である。

$$RRF = \frac{As}{Ai} \times \frac{Qi}{Qs}$$

As：対象物質のピーク面積値

Ai：対象物質の量(ng)

Qs：内部標準のピーク面積値

Qi：内部標準の量(ng)

o,m,p-エチルトルエンのような、MSスペクトルがほぼ同一な化合物の異性体の特定もRetention Time (RT)情報で判別が可能になった。また、n-ヘキサノールと酢酸エチル、ベンゼンと1-ブタノール、n-ブチルエーテルとアクリル酸ブチル、1-オクタノールと1,2,4-トリメチルベンゼン、1-ペンタデカンとBHT（ブチレートヒドロキシトルエン）などはピークの分離が不可能であり、RRFによる定量が困難であるが、これらの化合物の代表的なイオン強度（SIM）のピーク面積値でRRFを算出しておくことで定量分析が可能になる。

RRFは装置の状態によっても変わることがわかってきた。例えば2次トラップ部の吸着剤Tenax-TAの劣化により低沸点化合物のRRFが低くなること、溶液スパイクの時のメタノールの脱離が不十分であると低沸点化合物と高沸点化合物の検出比が変わることなどである。そのためRRF測定については定期的な更新が必要である。

9 まとめ

パージ&トラップーガスクロマトグラフィー（P&T-GC/MS）測定技術に関し以下の項目を明確にすることで、精度の高いブルーエンジェルマーク申請用データを提出することが可能となった。

1. 装置をクリーンブース内に設置することで微量VOCの分析が可能になった。

Table 4 RT & RRF of standard VOC

substance	CAS.No	Gr	RT	RRF	substance	CAS.No	Gr	RT	RRF
Hexane	110-54-3	A	6.278	0.49	3-Carene	13466-78-9	C	20.280	0.83
Ethyl Acetate	141-78-6	B	6.300	0.37	Benzyl Alcohol	100-51-6	E	20.285	0.46
Methyl acrylate	96-33-3	C	6.303	0.31	Benzeneacetaldehyde	122-78-1	C	20.391	0.50
Trichloromethane	67-66-3	D	6.316	0.23	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	535-77-3	D	20.394	0.92
Isobutyl alcohol	78-83-1	A	6.591	0.50	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	526-73-8	A	20.402	0.86
Furan, tetrahydro-	109-99-9	D	6.805	0.43	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	99-87-6	D	20.520	0.84
Cyclopentane, methyl-	96-37-7	C	6.814	0.39	1-Hexanol, 2-ethyl-	104-76-7	A	20.549	0.80
1-Butanol	71-36-3	B	7.377	0.44	Benzene, 1,2-dichloro-	95-50-1	C	20.567	0.57
Benzene	71-43-2	A	7.383	0.59	Indane	496-11-7	C	20.787	0.76
Cyclohexane	110-82-7	A	7.590	0.32	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	527-84-4	D	20.994	0.83
Pentanal	110-62-3	B	8.053	0.46	Benzenemethanamine, N,N-dimethyl-	103-83-3	B	21.026	0.66
3-Pentanone	96-22-0	D	8.096	0.38	o-Cresol	95-48-7	C	21.083	0.51
Trichloroethylene	78-01-6	D	8.364	0.32	Cyclohexane, n-butyl-	1678-93-9	D	21.170	1.01
Disiloxane, hexamethyl-	107-46-0	C	8.402	0.48	Acetophenone	98-86-2	A	21.371	0.72
Methacrylic acid methyl ester	80-62-6	B	8.671	0.50	Benzene, 1,3-diethyl-	141-93-5	B	21.405	0.96
Heptane	142-82-5	A	8.759	0.72	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	1074-43-7	C	21.482	0.83
Butanoic acid, methyl ester	623-42-7	D	9.001	0.53	Benzene, 1,4-diethyl-	105-05-5	C	21.617	0.84
1-Propene, 1,3-dichloro-, (E)-	10061-02-6	C	9.357	0.39	Benzene, 1-methyl-4-propyl-	1074-55-1	B	21.644	0.84
Cyclohexane, methyl-	108-87-2	B	9.409	0.50	Benzene, butyl-	104-51-8	A	21.691	0.87
Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	C	9.482	0.67	p-Cresol	106-44-5	C	21.781	0.48
2-Pentanone, 3-methyl-	565-61-7	D	9.910	0.56	m-Cresol	108-39-4	E	21.817	0.47
Propylene Glycol	57-55-6	E	9.987	0.17	Benzene, 1,2-diethyl-	135-01-3	B	21.837	0.79
1-Propene, 1,3-dichloro-, (Z)-	10061-01-5	C	10.038	0.34	1-Octanol	111-87-5	A	21.993	0.71
1-Pentanol	71-41-0	B	10.539	0.55	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	1074-17-5	B	22.060	0.84
Toluene	108-88-3	A	10.610	0.74	Phthalan	496-14-0	C	22.187	0.58
Cyclopentanone	120-92-3	D	10.782	0.45	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	1758-88-9	B	22.417	0.83
Hexanal	66-25-1	A	11.469	0.82	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	768-49-0	C	22.534	0.74
3-Pentan-2-one, 4-methyl-	141-79-7	C	11.469	0.57	Benzoic acid, methyl ester	93-58-3	D	22.557	0.57
N-Ethylpyrrole	617-92-5	C	11.952	0.54	2-Nonanone	821-55-6	B	22.612	0.81
Isobutyl ether	628-55-7	D	11.966	0.81	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	934-80-5	C	22.677	0.82
Acetic acid, butyl ester	123-86-4	B	12.225	0.85	Styrene, 2,5-dimethyl-	2039-89-6	C	23.018	0.76
Octane	111-65-9	A	12.316	0.89	Nonanal	124-19-6	A	23.049	0.77
Furfural	98-01-1	C	12.352	0.31	Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-	2049-95-8	B	23.050	0.87
1-Butanol, 3-methoxy-	2517-43-3	C	12.911	0.47	Styrene, 2,4-dimethyl-	2234-20-0	B	23.178	0.76
1-Pentanol, 2-methyl-	105-30-6	D	13.031	0.68	.epsilon.-Caprolactone	502-44-3	C	23.259	0.38
Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	541-05-9	A	13.279	0.19	.alpha.-Isophoron	78-59-1	B	23.415	0.69
Heptane, 2,5-dimethyl-	2216-30-0	D	13.710	0.91	Undecane	1120-21-4	A	23.629	1.07
1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	D	14.152	0.61	Pentanedioic acid, dimethyl ester	1119-40-0	C	23.648	0.50
Ethylbenzene	100-41-4	A	14.207	0.80	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	95-93-2	B	23.826	0.82
1-Hexanol	111-27-3	A	14.394	0.62	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	527-53-7	C	23.922	0.78
m-Xylene	108-38-3	C	14.518	0.81	o-Methylacetophenone	577-16-2	D	23.927	0.65
p-Xylene	106-42-3	B	14.576	0.82	Acetic acid, 2-ethylhexyl ester	103-09-3	C	24.723	0.89
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	123-92-2	D	14.643	0.74	Benzenamine, 2-methoxy-	90-04-0	E	25.056	0.52
Cyclohexanone	108-94-1	D	14.731	0.61	m-Methylacetophenone	585-74-0	D	25.073	0.60
Cyclohexanol	108-93-0	B	14.819	0.83	Benzenethanol, .beta.-methyl-	1123-85-9	C	25.137	0.58
3-Heptanone	106-35-4	C	14.897	0.90	Benzene, pentyl-	538-68-1	B	25.144	0.88
Styrene	100-42-5	A	15.234	0.79	1-Nonanol	143-08-8	A	25.378	0.71
n-Butyl ether	142-96-1	B	15.305	0.85	p-Methylacetophenone	122-00-9	C	25.457	0.56
Acrylic acid butyl ester	141-32-2	A	15.343	0.82	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	541-02-6	A	25.697	0.91
o-Xylene	95-47-6	C	15.403	0.81	Naphthalene	91-20-3	D	25.740	0.71
Heptanal	111-71-7	B	15.417	0.89	.alpha.-Terpineol	98-55-5	C	26.018	0.68
Trisiloxane, octamethyl-	107-51-7	D	15.867	1.04	Benzenamine, 4-methoxy-	104-84-9	E	26.205	0.29
Propanoic acid, butyl ester	590-01-2	A	15.900	0.61	Decanal	112-31-2	A	26.314	0.80
2-Cyclohexen-1-one	930-68-7	C	16.098	0.50	1-Dodecene	112-41-4	B	26.397	0.97
Hexylene Glycol	107-41-6	E	16.109	0.52	Acetic acid, octyl ester	112-14-1	D	26.471	0.82
Nonane	111-84-2	A	16.242	1.02	Benzothiazole	95-16-9	D	26.580	0.40
Benzene, (1-methylethyl)-	98-82-8	A	16.716	0.86	Dodecane	112-40-3	A	26.724	1.12
Octane, 2,7-dimethyl-	1072-16-8	D	17.390	1.23	Benzenamine, 3-methoxy-	536-90-3	E	26.742	0.32
Benzaldehyde	100-52-7	B	17.395	0.67	Cyclohexyl isothiocyanate	1122-82-3	B	26.829	0.64
Allylbenzene	300-57-2	C	17.416	0.87	Benzylacetone	2550-26-7	C	27.015	0.59
.alpha.-Pinene	80-56-8	A	17.495	0.88	Acrylic acid, 2-ethylhexyl ester	103-11-7	D	27.025	0.84
Benzene, propyl-	103-65-1	A	17.857	0.88	Cinnamaldehyde, (E)-	14371-10-9	C	27.636	0.44
Camphene	79-92-5	D	17.969	1.02	Pentasiloxane, dodecamethyl-	141-63-9	D	28.140	0.87
m-Ethyltoluene	620-14-4	A	18.143	0.91	1-Decanol	112-30-1	A	28.166	0.72
p-Ethyltoluene	622-96-8	B	18.225	0.85	Naphthalene, 2-methyl-	91-57-6	C	28.784	0.70
1-Heptanol	111-70-6	B	18.286	0.65	Undecanal	112-44-7	A	28.971	0.79
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	108-07-6	B	18.429	0.91	2-Ethylhexyl methacrylate	686-84-6	C	29.069	0.88
Phenol	108-95-2	A	18.480	0.38	Naphthalene, 1-methyl-	90-12-0	D	29.153	0.67
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	110-93-0	D	18.664	0.89	Tridecane	629-50-5	A	29.254	1.15
.alpha.-Methylstyrene	98-83-9	C	18.764	0.78	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	4390-04-9	D	30.033	1.23
o-Ethyltoluene	611-14-3	A	18.811	0.85	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	540-97-6	C	30.156	0.74
2-Octanone	111-13-7	C	18.899	0.79	1-Undecanol	112-42-5	B	30.467	0.62
Butanoic acid, butyl ester	106-21-7	B	19.233	0.75	Biphenyl	92-52-4	D	30.577	0.69
m-Methylstyrene	100-90-1	C	19.250	0.77	Isobornyl acrylate	5889-33-5	B	30.689	0.71
o-Methylstyrene	611-15-4	D	19.292	0.79	Dodecanal	112-54-9	A	31.175	0.80
Benzene, tert-butyl-	98-06-6	C	19.325	0.86	Tetradecane	629-59-4	A	31.361	1.19
Octanal	124-13-0	B	19.349	0.75	(+)-Longifolene	475-20-7	B	31.797	0.90
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	95-63-6	A	19.390	0.85	1-Dodecanol	112-53-8	B	32.415	0.66
p-Methylstyrene	622-97-9	D	19.385	0.78	o-Hydroxybiphenyl	90-43-7	C	33.031	0.51
Benzene, 1,3-dichloro-	541-73-1	D	19.540	0.54	Pentadecane	629-62-9	A	33.149	1.22
Benzene, 1,4-dichloro-	106-46-7	A	19.767	0.58	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	B	33.149	0.81
Heptane, 2,2,4,6,8-pentamethyl-	13475-62-6	C	19.898	1.25	Bibenzyl	103-29-7	C	33.271	0.76
Benzene, sec-butyl-	135-98-8	B	20.050	0.85	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6848-50-0	B	34.513	1.02
Decane	124-18-5	A	20.061	1.05	Hexadecane	544-76-3	A	34.684	1.24
Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	556-67-2	A	20.180	0.95					

2. 大容量の吸着管を用いることでブレイクスルーが抑制できていることを確認した。
3. 高沸点VOCについても本条件で十分な分析が可能であることがわかった。
4. 装置の仕様変更（脱着温度変更）をおこなうことでCarbotrapによるベンゼンの分析条件を確立した。
5. 169成分の標品のRRF及びデータベース化により、ハードコピー機器から放散されるVOCの定性及び定量精度を向上できた。

●参考文献

- 1) The method for the determination of emissions from hardcopy devices with respect to awarding the environmental label for office devices with printing function according to RAL-UZ 122
- 2) ECMA-Standard 328, Determination of Chemical Emission Rate from Electronic Equipment
- 3) ISO1600-6: Indoor air -part6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax-TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID
- 4) JIS X 6936: 事務機器-オゾン、揮発性有機化合物及び粉じんの拡散量測定方法