

# 大気汚染に係る 有害物質の測定要領

令和5年1月

大阪府

地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所

# 目 次

はじめに .....	1
第1章 有害物質測定方法の概要 .....	3
1 測定方法の概要 .....	3
2 用語の定義と参照資料 .....	4
第2章 有害物質(指定有害物質以外)の測定手順 .....	5
1 試料採取方法 .....	5
1.1 バッグ採取法 .....	6
1.1.1 概要 .....	6
1.1.2 試料採取装置 .....	6
1.1.3 試料採取 .....	7
1.1.4 試料の保管・運搬 .....	8
1.1.5 トラベルブランク試験 .....	8
1.2 真空瓶採取法 .....	8
1.2.1 概要 .....	8
1.2.2 試料採取装置 .....	8
1.2.3 試料採取 .....	9
1.2.4 試料の保管・運搬 .....	10
1.2.5 トラベルブランク試験 .....	10
1.3 キャニスタ採取法 .....	10
1.3.1 概要 .....	10
1.3.2 試料採取装置 .....	11
1.3.3 試料採取 .....	11
1.3.4 試料の保管・運搬 .....	13
1.3.5 トラベルブランク試験 .....	13
2 分析方法 .....	14
2.1 試薬、器具及び装置 .....	15
2.2 測定試料の調製 .....	17
2.3 試験操作 .....	17
2.3.1 GC-FID による試験操作 .....	17
2.3.2 GC-MS による試験操作(直接導入法) .....	18
2.3.3 GC-MS による試験操作(濃縮導入法) .....	19
2.3.4 操作ブランク試験 .....	21
2.3.5 トラベルブランク試験 .....	21
2.3.6 感度試験 .....	21

2.3.7 検出下限値、定量下限値の測定.....	21
2.3.8 濃度の算出.....	22
第3章 有害物質(指定有害物質)の測定手順.....	23
3.1 試料採取方法 .....	23
3.2 分析方法 .....	24
3.3 解説.....	31

## はじめに

大阪府では、公害の防止と生活環境の保全に取り組むため、1994年（平成6年）3月に「大阪府生活環境の保全等に関する条例」を制定しました。本条例において、大気汚染に係る有害物質及び特定粉じん（石綿を除く。以下「有害物質等」という。）のうち濃度基準が適用されるものについては、これを大気中に排出する者には、排出ガス中の有害物質等の濃度の測定義務が課せられています。また設備及び構造並びに使用及び管理に関する基準が適用されるもの（以下「指定有害物質」という。）については、処理施設における処理状況等を適宜確認し、大気中への排出を抑制する必要があります。

大気汚染に係る有害物質等の測定方法としては、日本産業規格（以下「規格」という。）に測定方法が定められているものはその方法を採用していますが、規格に測定方法が定められていないものについては、分析化学の専門家の方々のご指導のもと、普及している機器で可能な範囲で一定水準の測定精度を確保するとの観点から、測定方法を「大気汚染に係る有害物質等の測定要領」として1995年（平成7年）にとりまとめました。

その後、法による規制措置、条例の施行状況を踏まえ、現下の環境の状況や課題に的確に対応し、生活環境の保全等をより効果的に推進するため、規制の対象や手法の見直しについて検討を行い、2022年（令和4年）3月に条例改正を行いました。この改正では、中央環境審議会が示す優先取組物質（有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質のうち有害性の程度や大気環境の状況等に鑑み健康リスクがある程度高いと考えられる物質。）と整合を図るため、有害物質規制の対象物質及び対象施設等の見直しを行うとともに、特定粉じん規制と一般粉じん規制を統合し粉じんの測定義務規定を廃止したことから、この改正にあわせて名称を「大気汚染に係る有害物質の測定要領」に変更するとともに、有害物質の測定方法を見直しました。

この要領においては、第1章で有害物質の測定方法の概要を示し、第2章及び第3章で規格に測定方法が定められていないものについて、その測定方法の解説等を行っています。大気汚染に係る有害物質の測定を行う際には、規格に測定方法が定められているものはその方法に従うとともに、規格に測定方法が定められていないものについてはこの要領に従うことにより、測定精度の維持、向上に努めてください。なお、試料の採取・分析技術の進歩により測定方法の修正が必要になった場合は、随時改訂することとしています。

測定方法の確立に際し、ご指導いただいた方々

【1994 年度（平成 6 年度）作成時】

庄野利之 大阪工業大学 教授（大阪大学名誉教授）

前田泰昭 大阪府立大学 教授

西川雅高 国立環境研究所 主任研究員

神浦俊一 大阪市立環境科学研究所 研究主任

小篠薫 大阪環境測定分析事業者協会 副会長・技術部会長

【2022 年度（令和 4 年度）改訂時】

今村清 大阪公立大学 客員研究員

先山孝則 大阪市立環境科学研究所 センター 研究主幹

## 第1章 有害物質測定方法の概要

### 1 測定方法の概要

大阪府生活環境の保全等に関する条例に係る有害物質の測定方法を表1及び表2に示す。

表1 有害物質（指定有害物質を除く）の測定方法（平成30年3月30日大阪府公告第35号）

有害物質	測定方法
アクリロニトリル、塩化メチル（クロロメタン）、クロロエチレン（塩化ビニル）、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン及び1,3-ブタジエン	(1) 環境省策定の排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（平成9年4月23日付け環大規第119号。以下、本表において「環境省マニュアル」という。）に準拠し、バッグ採取法、真空瓶採取法又はキャニスタ採取法により排出ガスを捕集する。 (2) (1)で捕集した試料は規格K 0114に定めるガスクロマトグラフ分析法（水素炎イオン化検出器を用いる方法に限る。）又は規格K 0123に定めるガスクロマトグラフ質量分析法により分析する。
アセトアルデヒド及びホルムアルデヒド	規格K 0303に定める方法
塩化水素	規格K 0107に定める方法
塩素	規格K 0106に定める方法
カドミウム及びその化合物、鉛及びその化合物、ニッケル化合物、砒素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物並びにマンガン及びその化合物	規格K 0083に定める方法
水銀及びその化合物	規格K 0222に定める方法のうちガス状水銀の測定法。ただし、水銀及びその化合物の量が著しく変動する有害物質に係る届出施設にあっては、排出ガス中の水銀測定法（平成28年環境省告示第94号）で定めるガス状水銀の測定法を適用することができるものとする。
テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレン	規格K 0305に定める方法又は環境省マニュアルに定める方法
ベンゼン	規格K 0088に定める方法又は環境省マニュアルに定める方法

表2 指定有害物質の測定方法

有害物質	測定方法
六価クロム化合物	(1) 規格K 0095に準拠し、吸収瓶法により排出ガスを捕集する。 (2) (1)で捕集した排出ガス試料を規格K 0102の65の2に定めるジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法により分析する。
エチレンオキシド	環境省策定の排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法（令和4年4月22日付け環水大大発第2204221号）に定める方法

## 2 用語の定義と参照資料

### (1) 用語の定義

本測定方法を利用するに当たって使用されている用語の定義を示す。

GC ガスクロマトグラフィ(Gas Chromatography)又はガスクロマトグラフ(Gas Chromatograph)

MS 質量分析法(Mass Spectrometry)又は質量分析計(Mass Spectrometer)

GC-MS ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ質量分析計

FID 水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector)

PFTBA パーフルオロトリブチルアミン (Perfluorotributylamine)

PFK パーフルオロケロセン (Perfluorokerosene)

SIM 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)

EI 電子衝撃イオン化法

kPa キロパスカル (kilo Pascal, 760mmHg=101.325 k Pa)

mmHg 水銀柱ミリメートル

amu 1 質量単位(amu)

ゼロガス 高純度窒素(>99.9998vol.%)

### (2) 参照資料

(1) に示した以外で、このマニュアルに定めのない事項、測定装置等の構成及び測定方法の原理等については、次の規格等による。

規格 K 0050 (化学分析方法通則)

規格 K 0095 (排ガス試料採取方法)

規格 K 0114 (ガスクロマトグラフィー通則)

規格 K 0123 (ガスクロマトグラフィー質量分析通則)

規格 K 0211 (分析化学用語 (基礎部門))

規格 K 0214 (分析化学用語 (クロマトグラフィー部門))

規格 K 0215 (分析化学用語 (分析機器部門))

規格 K 0804 (検知管式ガス測定器 (測長形))

規格 Z 8401 (数値のまるめ方)

規格 Z 8402 (測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度))

規格 Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)

大気汚染物質測定法指針 環境庁 (昭和 62 年)

学術用語集化学編 (文部省編)

分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)

環境庁告示第9号 (特定悪臭物質の測定の方法) (昭和 47 年)

作業環境測定ガイドブック (日本作業環境測定協会編)

排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル 環境省

有害大気汚染物質測定方法マニュアル 環境省

## 第2章 有害物質（指定有害物質以外）の測定手順

<アクリロニトリル、塩化メチル、クロロエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン及び1,3-ブタジエン>

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンについて、大気汚染防止法附則第九項の規定に基づく指定物質排出施設に該当する施設において、条例における基準値が同項に基づく指定物質抑制基準値より小さい場合は当該測定手順の適用が望ましい。なお、指定物質排出施設に該当しない施設においては、類似する指定物質排出施設の指定物質抑制基準値と比較するものとする。

### 1 試料採取方法

#### (1) 試料採取の基本的な考え方

有害物質の排出形態は多種多様であり、その排出濃度を把握するためには様々な工夫を要する。このため、排出ガス中の有害物質の測定に当たっては、事前に測定対象物質の施設の運転状況等を十分把握し、適切な試料採取時期、時間及び方法を選択する必要がある。

調査対象施設における作業工程において、測定対象物質の排出濃度や排出ガス量の変動が小さい場合、平均的な濃度を把握するために長時間採取も可能である。排出濃度や排出ガス量の変動が大きい場合は、施設における作業工程に合わせて、短時間採取を繰り返す必要がある。

事前に揮発性有機化合物（VOC）簡易測定器等を用いた予備的なチェックが、試料の採取量や分析条件の決定に有効である。

本測定要領では、試料採取方法として、バッグ採取法、真空瓶採取法、キャニスタ採取法の3方法を示した。

#### (2) 試料採取器材

基本的に、試料採取器材は規格 K 0095（排ガス試料採取方法）に記載されているものを用いることとする。

試料採取に必要な器具類及び材料については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能な限り排除する必要がある。

試料採取に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類及び材料の管理方法についてマニュアル化しておき、そのマニュアルについての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておくことが望ましい。

#### (3) 排出ガス量の測定

排出ガス量は必要に応じ、原則として規格 Z 8808（排ガス中のダスト濃度の測定方法）に記載されている方法により測定する。

#### (4) 試料採取の信頼性の管理

試料採取の信頼性を確保するために、あらかじめ試料中の測定対象物質の試料採取容器での保存性、回収率等について確認しておく必要がある。これらは、使用する試料採取容器の材質が変



わった場合は、必ず確認する必要がある。

## 1. 1 バッグ採取法

### 1. 1. 1 概要

バッグ採取法は、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製バッグを用いて試料を採取する方法である。排出ガスが正圧の場合は、ダクトから直接バッグに試料採取する。排出ガスが負圧の場合は、バッグを気密容器に入れ、吸引ポンプで気密容器内を減圧にすることにより試料採取する。この採取方法は、バッグの耐熱を超えるような高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれ採取後凝縮するような排出ガスには適用できない。このような場合には、冷却除湿装置を使用することによりバッグ採取ができる。(注 1-1)

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。また、試料採取時間は、バッグ容量の選択、あるいは吸引流量を調整することにより、数十秒から数十分間程度の範囲が可能である。なお、バッグは使用により汚染されることが多いため、原則として再使用しない。

### 1. 1. 2 試料採取装置

試料採取装置は排出ガスの冷却を必要としない場合は図 1 に示すように、試料採取管、気密容器、ガス乾燥塔、流量調整バルブ、吸引ポンプから構成される。また、排出ガスの冷却を必要とする場合は、冷却装置を追加する。

#### (1) 気密容器

気密容器内のバッグが外部から見えること、また、気密が保たれる構造のもので、内容積が 20L 以上のものを使用する。

#### (2) バッグ

ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製で、測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認した容量 20L 程度のもの又は同等以上の性能を有するものを使用する。

#### (3) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプを使用する。

(注 1-2)

#### (4) 流量調整バルブ

0.1~5L/min の流量の制御ができるものを使用する。

#### (5) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないものを使用する。

#### (6) 導管

内径 3~10mm 程度の四ふっ化エチレン製のものを使用する。できる限り短くする。導管との接続部にシリコンチューブを用いる場合は、できるだけ長さを短くすること。

#### (7) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(8) 流路切り換えコック

流路を切り換えるためのコックで、ガラス-ふっ素樹脂等の三方コックを使用する。

(9) ガスメータ

湿式型のもの、あるいはそれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能なものを使用する。

(10) 冷却装置

高温の排出ガスを冷却するため、冷却水槽（氷入り等）に冷却器を入れたものを使用する。冷却器及び導管の容量はできる限り小さいものとする。

### 1.1.3 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

(1) バッグの洗浄

バッグはゼロガスを注入した後に排気する操作を数回繰り返して洗浄した後、ゼロガスを充てんして 24 時間放置する。洗浄したバッグのうち 10%程度あるいは少なくとも最低 3 個のバッグについて、充てんしたゼロガスの一定量を GC 又は GC-MS で分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄したバッグのブランク値（排出ガス濃度への換算値）が 1 個でも条例における各届出施設の基準値の 1/10 を超えていた場合には、一連の洗浄を行ったすべてのバッグの洗浄をやり直し、ブランク値が基準値の 1/10 以下になったことを確認した後使用する。バッグの保管は、ゼロガスを排気後密栓しておく。（注 1-3）

(2) 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、試料（排出ガス）で採取装置を洗浄・置換し、器具等による汚染や吸着を十分に小さくする。また、装置の漏れが無いことを確認する。

採取時間に応じて、あらかじめ気密容器と吸引ポンプの間に流量調整バルブを取り付け、試料の吸引流速を設定する。

気密容器は、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

- ① 試料採取管を測定箇所に挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- ② 流路切り換えコック $B_1$ 及び $B_2$ を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [ $B_1(\ominus)$ 、 $B_2(\ominus)$ ]、試料採取管及び導管内を試料で置換する。
- ③ 流路切り換えコック $B_2$ を気密容器側に切り換えて減圧にし [ $B_2(\oplus)$ ]、ただちに流路切り換えコック $B_1$ をバッグ側に切り換えて [ $B_1(\oplus)$ ]、気密容器内を減圧にすることにより試料を採取する。
- ④ バッグが試料でほぼ満杯になったら、流路切り換えコック $B_1$ 及び $B_2$ を切り換え [ $B_1(\ominus)$ 、 $B_2(\ominus)$ ] 吸引ポンプを停止し、バッグを気密容器から取り出し、密栓をして暗所で保管する。
- ⑤ 冷却装置を必要とする場合は、試料採取管と気密容器の間に取り付けること。

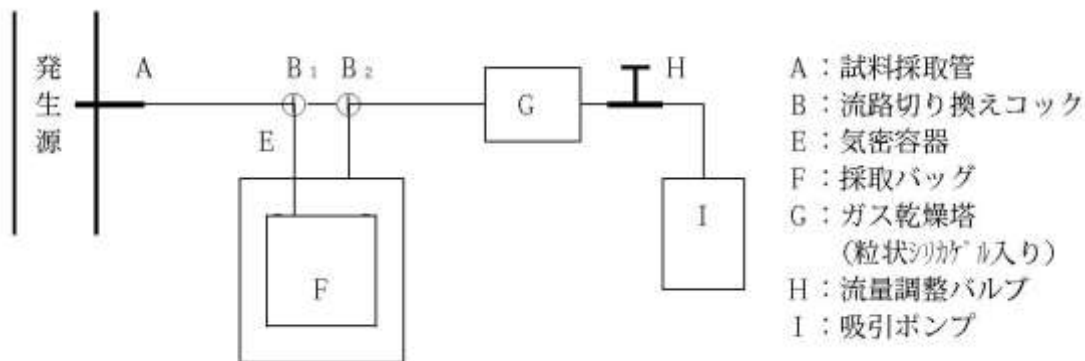


図1 試料採取装置の例（冷却を必要としない場合）

#### 1.1.4 試料の保管・運搬

試料採取後は、バッグを遮光すると共に輸送時の破損の防止に留意する。試料はできるだけ速やかに分析することが望ましい。

#### 1.1.5 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済のバッグ（ゼロガス充てん）を試料採取バッグと同様に遮光して持ち運ぶ。この試験は、一連の試料採取において3試料以上を原則として実施すること。

（注1-4）（注1-5）

### 1.2 真空瓶採取法

#### 1.2.1 概要

真空瓶採取法は、ガラス製真空瓶を用いて試料を採取する方法である。吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込むもので、系路の途中にあらかじめ133Pa（1.0mmHg）程度に排気した真空瓶を接続し、真空瓶内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法は、高温の排出ガスの採取にも適用可能であるが、容器の耐熱温度に応じ冷却装置を設置すること。この採取方法による通常の試料採取時間は数秒間であるが、毛细管を取り付けることにより、より長時間の試料採取も可能となる。真空瓶の再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

#### 1.2.2 試料採取装置

試料採取装置は図2のように、試料採取管、真空瓶、ガス乾燥塔、流量調整バルブ及び吸引ポンプから構成される。

##### （1）真空瓶

ガラス製で、測定対象物質の吸着及び変質が生じないことを確認した容量1L以上のもので気密が保たれる構造であるもの又は同等以上の性能を有するものを使用する。

容器は、大気圧下で 133Pa (1.0mmHg) 以下の減圧に耐えること。

(2) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプを使用する。

(注 1-2)

(3) 流量調整バルブ

0.1～5L/min の流量の制御ができるものを使用する。

(4) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないものを使用する。

(5) 導管

内径 3～10mm 程度の四心っ化工チレン製のものを使用する。できる限り短くする。

(6) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(7) 冷却装置

高温の排出ガスを冷却するため、冷却水槽（氷入り等）に冷却器を入れたもの。冷却器及び導管の容量はできる限り小さいものとする。

### 1.2.3 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

(1) 真空瓶の洗浄

真空瓶は、真空瓶の両端を開放しゼロガスを流しながら30分間80℃程度に加熱した後放冷する。その後、ゼロガスを注入及び排気する操作を数回繰り返して洗浄した後、ゼロガスを110kPa ( $8.3 \times 10^2$ mmHg) 程度に加圧充てんし、24時間放置して漏れないことを確認する。洗浄した真空瓶のうち10%程度あるいは少なくとも最低3個の真空瓶について、充てんしたゼロガスの一定量をGC又はGC-MSで分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄した真空瓶のブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1個でも条例における各届出施設の基準値の1/10を超えている場合には、一連の洗浄を行ったすべての真空瓶の洗浄をやり直し、ブランク値が基準値の1/10以下になったことを確認した後使用する。保管については、真空ポンプにより内部の圧力が133Pa (1.0mmHg) 以下になるまで排気後、バルブを閉じて先端を密栓しておく。（注1-6）

(2) 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、試料（排出ガス）で採取装置を洗浄・置換し、器具等による汚染や吸着を十分に小さくする。また、装置の漏れが無いことを確認する。

採取時間を長くする場合には、真空瓶の採取口に毛細管を取り付け、試料の吸引流速を設定する。濃度に変動がある場合は毛細管を取り付け、採取時間をある程度確保することが望ましい。

真空瓶は、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

① 試料採取管を測定箇所へ挿入し、試料採取管と吸引ポンプの間に真空瓶を取り付け、外部

からの漏れ込みがないようにする。

- ② 吸引ポンプを作動し、試料採取管及び導管を試料で置換する。
- ③ 減圧した真空瓶のバルブを開き試料を採取する。このとき吸引ポンプは作動したままの状態とする。
- ④ 真空瓶のバルブを閉じて暗所で保管する。

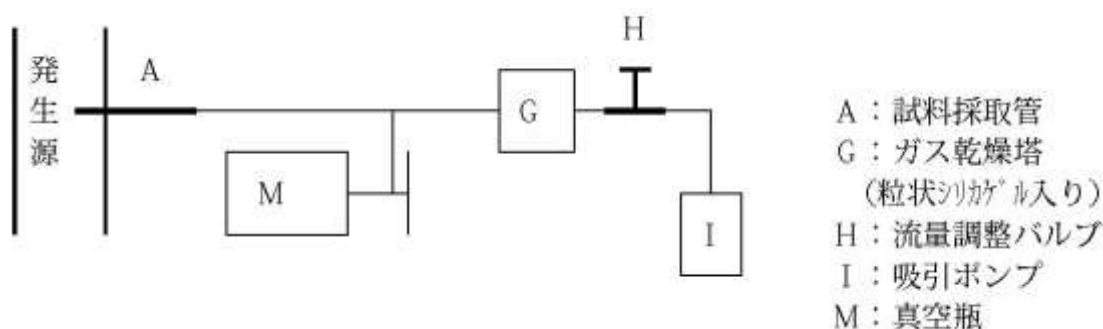


図2 試料採取装置の例（冷却を必要としない場合）

#### 1.2.4 試料の保管・運搬

試料採取後は、真空瓶を遮光すると共に輸送時の破損及びバルブのゆるみによる漏れに留意する。試料はできるだけ速やかに分析することが望ましい。

#### 1.2.5 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済の真空瓶（ゼロガス充てん）を試料採取真空瓶と同様に遮光して持ち運ぶ。この試験は、一連の試料採取において3試料以上を原則として実施すること。（注1-4）（注1-5）

### 1.3 キャニスタ採取法

#### 1.3.1 概要

キャニスタ採取法は、ステンレス製キャニスタを用いて試料を採取する方法である。

吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込むもので、系路の途中にあらかじめ13Pa ( $9.8 \times 10^{-2}$ mmHg) 程度に排気したキャニスタを接続し、キャニスタ内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法を、高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれる排出ガスの採取に適用する場合には、バッグ採取と同様に冷却除湿装置を使用する。通常の試料採取時間は数分以内であるが、定流量装置の使用により、長時間の試料採取が可能である。（注1-1）（注1-7）

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。キャニスタの再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

### 1.3.2 試料採取装置

試料採取装置は、排出ガスの冷却を必要としない場合は図3に示すように試料採取管、フィルタ、定流量装置、キャニスタ、ガス乾燥塔、流量調整バルブ及び吸引ポンプから構成される。また、排出ガスの冷却を必要とする場合は、冷却装置を追加する。

#### (1) キャニスタ

内面を光輝焼鈍したステンレス又は酸化皮膜処理したアルミニウム製で、測定対象物質の吸着及び変質が生じないことを確認した容量3L以上のもので気密が保たれる構造であるもの又はこれと同等以上の性能を有するものを使用する。

容器は、300kPa ( $2.3 \times 10^3$ mmHg) 程度の加圧及び大気圧下で13Pa ( $9.8 \times 10^{-2}$ mmHg) 以下の減圧に耐えること。また、一定期間ごとに測定対象物質の回収率を確認して品質を管理すること。(注1-8)

#### (2) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプを使用する。

(注1-2)

#### (3) フィルタ

ステンレス製でメッシュサイズが7 $\mu$ m以下、通常2 $\mu$ m程度のものを使用する。

#### (4) 定流量装置

0.1~5L/minの流量の制御ができるものを使用する。

#### (5) 流量調整バルブ

0.1~5L/minの流量の制御ができるものを使用する。

#### (6) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないものを使用する。

#### (7) 導管

内径3~10mm程度の四っつ化工チレン製のものを使用する。できる限り短くする。

#### (8) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

#### (9) 流路切り換えコック

流路を切り換えるためのコックで、ガラス-ふっ素樹脂等の三方コックを使用する。

#### (10) 冷却装置

高温の排出ガスを冷却するため、冷却水槽(氷入り等)に冷却器を入れたものを使用する。冷却器及び導管の容量はできる限り小さいものとする。

### 1.3.3 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

#### (1) キャニスタの洗浄

キャニスタは100℃程度に加温し加湿ゼロガスを注入した後に排気(13Pa ( $9.8 \times 10^{-2}$ mmHg)以下)する操作を数回繰り返して洗浄した後、加湿ゼロガスを200kPa ( $1.5 \times 10^3$ mmHg)程度に加圧

充てんし、24 時間放置して漏れのないことを確認する。洗浄したキャニスタのうち 10%程度あるいは少なくとも最低3個のキャニスタについて、充てんした加湿ゼロガスの一定量を GC 又は GC-MS で分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄したキャニスタのブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1個でも条例における各届出施設の基準値の 1/10 を超えていた場合には、一連の洗浄を行ったすべてのキャニスタの洗浄をやり直し、ブランク値が基準値の 1/10 以下になったことを確認した後使用する。保管については、真空ポンプにより内部の圧力が 13Pa ( $9.8 \times 10^{-2}$ mmHg) 以下になるまで排気後、バルブを閉じて先端を密栓しておく。試料採取開始前にキャニスタ内にマイクロシリンジを使用して 80 $\mu$ L 程度の精製水※を添加しておく。

※水質汚濁に係る環境基準について（昭和 46 年環境庁告示 59 号）に記載されている純度のものを使用する。

## (2) 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、試料（排出ガス）で採取装置を洗浄・置換し、器具等による汚染や吸着を十分に小さくする。また、装置の漏れが無いことを確認する。

長時間で平均濃度を求める場合には、定流量装置を取り付け、試料の吸引流速を設定する。

(注1-7)

キャニスタは、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

- ① 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- ② 吸引ポンプを作動し、試料採取管及び導管を試料で置換する。
- ③ 試料採取管とガス乾燥塔の間にキャニスタを取り付け、あらかじめ減圧したキャニスタのバルブを開き試料を採取する。このとき吸引ポンプは作動したままの状態とする。
- ④ キャニスタのバルブを閉じて保管する。
- ⑤ 冷却装置を必要とする場合は、試料採取管と気密容器の間に取り付けること。

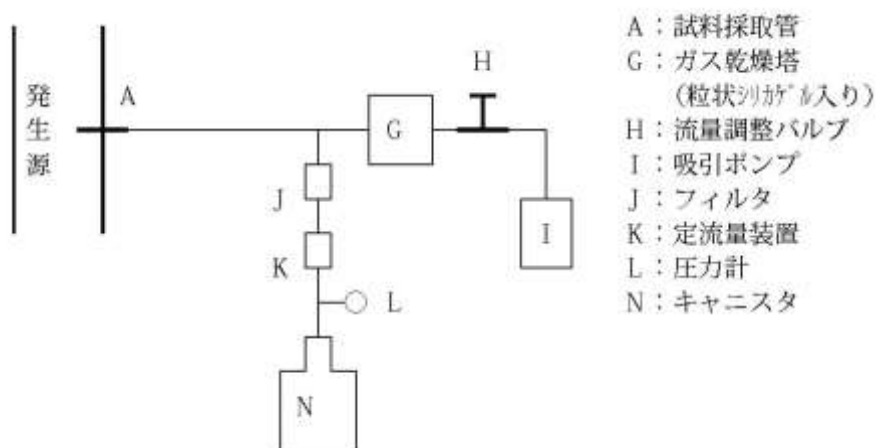


図3 試料採取装置の例（冷却を必要としない場合）

### 1.3.4 試料の保管・運搬

試料採取後は、輸送時にバルブのゆるみによる漏れの防止に留意する。試料はできるだけ速やかに分析することが望ましい。

### 1.3.5 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済のキャニスタ（ゼロガス充てん）を試料採取キャニスタと同様に持ち運ぶ。この試験は、一連の試料採取において3試料以上を原則として実施すること。  
(注 1-4) (注 1-5)

(注 1-1) 本要領では除湿装置の詳細については記載していないが、必要に応じ「排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル」に定める方法に従い除湿を行う。

(注 1-2) 電動ポンプは安全性を考慮し防爆型が望ましい。

(注 1-3) 試料中の水分の量は、規格 Z 8808 の6.（排ガス中の水分量の測定）に準じて測定する。

(注 1-4) 試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

(注 1-5) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注 1-6) 一度試料採取に使用した真空瓶は、油脂等が付着する等汚染を受けることが多いため、アセトンで洗い、更に水洗して乾燥する。

(注 1-7) 一定流量で採取を行うには、採取終了時のキャニスタ内の圧力が一般的に大気圧の80%であることに留意すること。

(注 1-8) 採取容器の品質管理は例えば以下の図4の方法がある。



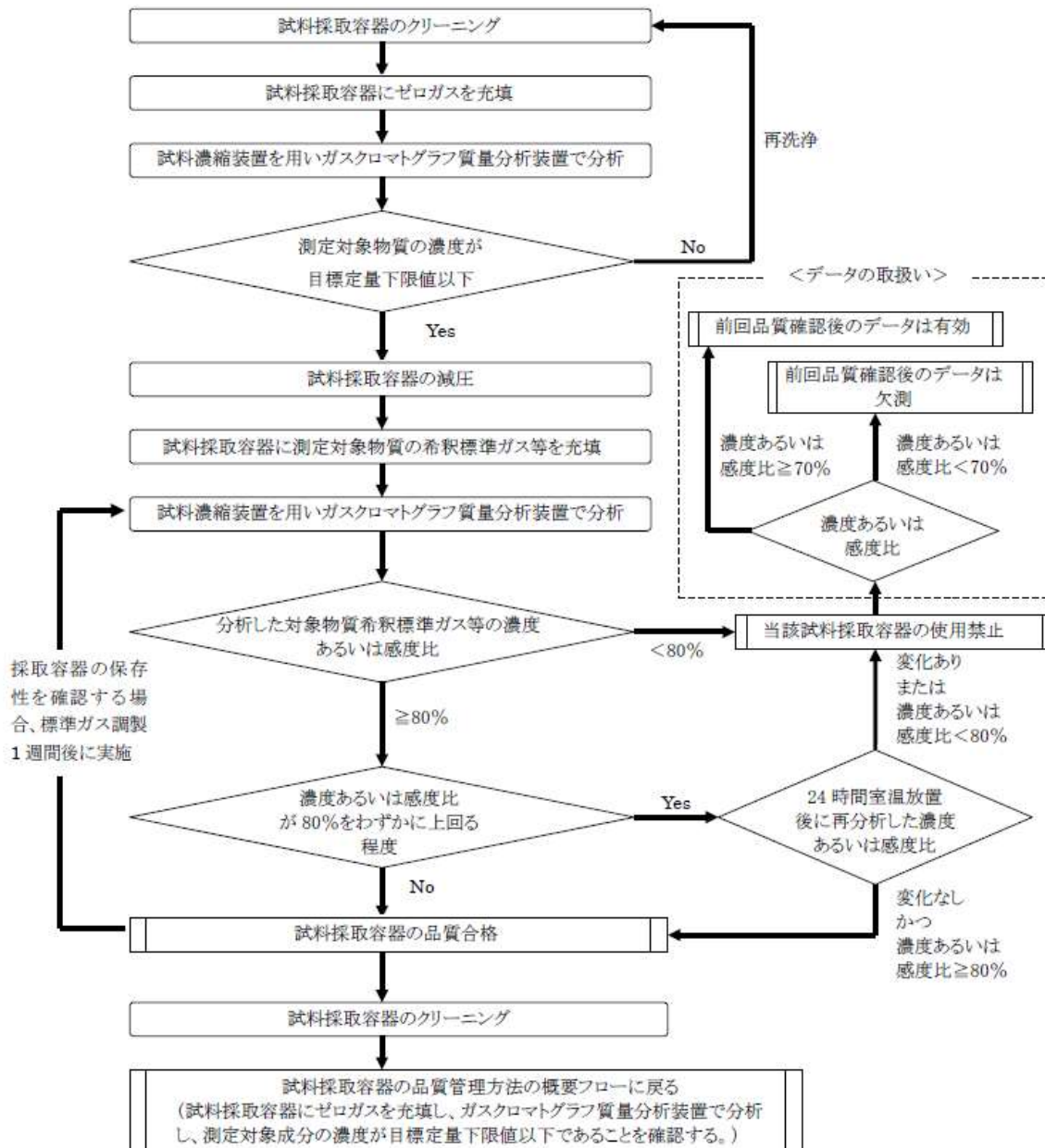


図4 採取容器の品質管理方法（出典：環境省「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」）

## 2 分析方法

### (1) 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、試料採取後できるだけ速やかに、ガスクロマトグラフ（GC）法又はガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）法により行う。分析に当たっては、あらかじめ収集した発生源に関する情報や調査時の状況、検知管による予備測定結果等、利用可能な情報に基づき、測定対象物質の分析条件を検討しておく必要がある。GC分析における検出器としては、水素炎イオン化検出器（FID）を用いる。FIDは定量範囲が広いが選択性の点で問題があり、GC-MSを

用いていくつかの試料について同定・定量の信頼性を確認することが望ましい。

GC-MS は高感度で選択性に優れ、GC で分離できるほとんど全ての物質に応答するので、キャピラリーカラムを用いる高分解能 GC 検出器として多く用いられている。測定に当たっては、これらの検出器の特徴や、機器の安定性、応答の直線性等と試料の予想濃度を考慮して検出器及び分析条件を選定する。

装置への試料導入は、気体用シリンジによる手動注入あるいはループ式計量管を用いた自動注入による直接導入法を基本とする。直接導入法で測定した定量下限値が基準値の 1/10 の値より大きい場合は、濃縮導入法により測定を行うのが望ましい。

## 2. 1 試薬、器具及び装置

### (1) 試薬

#### 1 標準原ガス

市販のボンベ入り標準ガスあるいは拡散管やパーミエーションチューブを用いて校正用ガス調製装置によって調製したものをを用いるのが便利である。市販の標準ガス濃度は ppm( $\mu\text{L/L}$ ) 表示であるので、重量/体積濃度 ( $\mu\text{g/L}$ ) への換算は、 $M/22.4$  ( $M$ は分子量、 $0^\circ\text{C}$ 、 $101.3\text{kPa}$ ) を乗じて行う。標準原ガスの濃度は、感度や発生源の濃度を考慮して変更する。

#### 2 アセトン

規格に規定する特級又はこれと同等以上の試薬で、真空瓶の洗浄に使用する。

### (2) 器具

#### 1 気体用シリンジ

汚染防止のため気密性保持用チップの交換が可能な容量 0.1~1 mL 程度のもので、装置への試料の直接導入に使用する。

#### 2 注射筒

目盛り付きで容量 200~500mL 程度のものであるものを使用する。

### (3) 装置

#### 1 ガスクロマトグラフ (GC)

##### 1-1 カラム恒温槽

測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なものを使用する。

##### 1-2 カラム

###### ・キャピラリーカラム

内径 0.2~1 mm、長さ 5~100m のもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するものを使用する。

##### 1-3 検出器 (GC)

FID を使用し、測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。

##### 1-4 キャリヤーガス

ヘリウム又は高純度窒素を使用する。

## 2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

### 2-1 カラム恒温槽

測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なものを使用する。

### 2-2 キャピラリーカラム

内径 0.2~1 mm、長さ 5~100m のもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するものを使用する。

### 2-3 検出器 (MS)

電子衝撃イオン化法 (EI 法) が可能でスキャン検出法又は選択イオン検出法 (SIM 検出法) が可能なものを使用する。

### 2-4 キャリヤーガス

ヘリウム (純度 99.999vol%以上) を使用する。

## 3 試料導入装置

濃縮導入法による測定で使用する。

### 3-1 パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素又はヘリウム (純度 99.999vol%以上) を用いる。

### 3-2 濃縮部 (吸着濃縮管又は低温濃縮管)

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を 180℃以上に加熱できるものを使用する。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径 1~3 mm のガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス管に、ポラスポリマービーズやカーボン系吸着剤を単独又は組み合わせて充てんし、両端を不活性処理した石英ウールで押さえたものを使用する。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を 90℃以上に加熱できるものを使用する。低温濃縮管は、内径 1~6 mm のガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス鋼管に不活性処理したガラスビーズ (粒径 250~500 μm)、石英ビーズ (粒径 250~500 μm)、石英ウール又は不活性処理したけい藻土 (粒径 250~500 μm) 等を充てんしたものを使用する。

### 3-3 クライオフォーカス部

キャピラリーカラム導入用トラップ (以下「トラップ管」という。) であり、キャピラリーカラムの前段に内径 0.3~0.6mm 程度の熔融シリカ又は不活性処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また 80℃以上に急速加熱できるものを使用する。この他、分析カラムの先端部分の一部又はカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却できるものもある。

### 3-4 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選

択的に揮発性物質を追い出せるものなど、又は、これと同等以上の除湿能力のあるものを使用する。ただし、除湿部でアクリロニトリルのような極性物質が影響を受けない構造のものとする。

## 2. 2 測定試料の調製

### (1) バッグ採取

バッグの試料をそのまま使用する。

### (2) 真空瓶採取 (注 2-1)

ゼロガスの入った注射筒の針先を真空瓶のセプタムに差し込み、プランジャの動きを確認する。採取後の容器内が減圧状態であった場合は、ゼロガスを自然に容器内に入れて容器内圧を大気圧に戻した後、容器容量の 10%程度のゼロガスを入れ、容器内を加圧状態にする。このときの注射筒から容器に入れたゼロガスの合計量を記録しておく。容器内を加圧状態であった場合はプランジャが自然に押し戻された試料量を記録する。注射筒内のガスを廃棄し、再度、ゼロガスを注射筒に充填して、容器容量の 10%程度のゼロガスを入れ、ゼロガスの量を記録する。その後、30 分程度静置して試料が十分に均一になるようにする。

### (3) キャニスタ採取 (注 2-2)

試料は採取当日にゼロガスで大気圧の 2 倍程度まで加圧する。試料加圧前圧力 (p) と試料加圧後圧力 (P) を記録し、加圧による希釈倍率 ( $n=P/p$ ) を算出する。その後、キャニスタの先端部分にセプタムを取り付けて密栓し、キャニスタのバルブを開けて試料が十分に均一になるように一晩静置する。

## 2. 3 試験操作

### 2.3.1 GC-FID による試験操作

#### (1) GC-FID 分析条件の設定例 (注 2-3)

GC-FID の分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.53mm、長さ 60m、膜厚 1.5 $\mu$ m

カラム温度：35 $^{\circ}$ C (5 分間保持)  $\rightarrow$  (10 $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  100 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  (30 $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  200 $^{\circ}$ C (5 分間保持)

キャリアーガス：ヘリウム 4.7mL/min

試料注入法：スプリット (スプリット比=1:9)

#### (2) 試料の測定

試料の一定量 (例えば 1 mL) を、採取容器のセプタムから気体用シリンジで正確に分取して GC に注入し (注 2-4) (注 2-5)、クロマトグラムを記録する。得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測定し、あらかじめ作成した検量線から試料中の測

定対象物質の重量 (As:ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、2.3.8 の式(3)より求める。

### (3) 検量線の作成

標準原ガスをゼロガスで希釈して5段階程度の標準濃度系列を調製する。(注2-6) 気体用シリンジを使用して各濃度系列の一定量(例えば1 mL)を正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。

## 2.3.2 GC-MSによる試験操作(直接導入法)

### (1) GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.0 $\mu$ m

カラム温度：35 $^{\circ}$ C (5分間保持)  $\rightarrow$  (10 $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  100 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  (30 $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  200 $^{\circ}$ C (5分間保持)

注入口温度：220 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：ヘリウム 1.5mL/min

試料注入法：スプリット (スプリット比=1:10)

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

検出法：スキャン検出法又はSIM検出法

MSに質量校正用標準物質(PFTBA又はPFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能{質量数(m/z)=35~300程度の範囲を1質量単位(amu)以上}等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

### (2) 試料の測定(スキャン検出法)

①測定用のパラメータを設定する。

②試料の一定量(例えば200 $\mu$ L)を、採取容器のセプタムから気体用シリンジで正確に分取してGC-MSに注入する。(注2-4)

③①で設定した条件で(m/z)=35~300程度を0.5~1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。

④定量用質量数(表1参照)に対するマスクロマトグラム(MC)を作成する。

⑤各測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を用いて、試料中の測定対象物質の重量(As:ng)を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、2.3.8の式(3)より求める。

### (3) 試料の測定(SIM検出法)

①測定対象物質の測定用質量数を設定する。(表1参照)。

- ②試料の一定量（例えば 200 $\mu$ L）を、採取容器のセプタムから気体用シリンジで正確に分取して GC-MS に注入する。（注 2-4）
- ③各測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を用いて、試料中の測定対象物質の重量（As:ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、2.3.8 の式(3)より求める。

表1 GC-MS 測定用質量数の例

測定対象物質	定量用質量数	確認用質量数
アクリロニトリル	52	53
塩化メチル	50	52
クロロエチレン	62	64
クロロホルム	83	85
1,2-ジクロロエタン	62	64
ジクロロメタン	84	86
1,3-ブタジエン	54	53
トルエン	91	92
テトラクロロエチレン	166	164
トリクロロエチレン	130	132
ベンゼン	78	77

#### (4) 検量線の作成

標準原ガスをゼロガスで希釈して5段階程度の標準濃度系列を調製する。（注 2-7）気体用シリンジを使用して各濃度系列の一定量（例えば 200 $\mu$ L）を正確に分取して GC-MS に注入し、2.3.2 の(2)あるいは(3)に準じて測定する。得られたクロマトグラムの測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。

### 2.3.3 GC-MS による試験操作(濃縮導入法)

直接導入法による GC-FID や GC-MS で測定した定量下限値が基準値の 1/10 の値より大きい場合は、キャニスタ容器を用いた濃縮導入法による GC-MS により測定を行うのが望ましい。ただし、試料濃度が検知管による測定値を超えるような高濃度の場合は適さないため、適宜、試料の濃度レベルを確認する。（注 2-8）

#### (1) GC-MS 分析条件の設定例

GC-MS の分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.0 $\mu$ m

カラム温度：35 $^{\circ}$ C（5分間保持） $\rightarrow$ （10 $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 100 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （30 $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C（5分間保持）

キャリアーガス：ヘリウム 1.5mL/min

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

検出法：スキャン検出法又は SIM 検出法

MS に質量校正用標準物質（PFTBA 又は PFK）を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパ

ターン、分解能 {質量数 ( $m/z$ ) = 35~300 程度の範囲を 1 質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

## (2) 試料の濃縮

2.2(3)で加圧した採取容器 (キャニスタ) を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフローコントローラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、測定対象物質の濃度及び分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。濃縮部を一定時間加熱 (一例として吸着濃縮管では 180℃、低温濃縮管では 90℃程度) して測定対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。

## (3) 試料の測定 (スキャン検出法)

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、GC の昇温プログラムを開始する。カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GC のカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する
- ③①で設定した条件で ( $m/z$ ) = 35~300 程度を 0.5~1 秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。
- ④定量用質量数 (表 1 参照) に対するマスキロマトグラム (MC) を作成する。
- ⑤各測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を用いて、試料中の測定対象物質の重量 ( $A_s$ :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、2.3.8 の式(3)より求める。

## (4) 試料の測定 (SIM 検出法)

- ①測定対象物質の測定用質量数を設定する。(表 1 参照)。
- ②トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、GC の昇温プログラムを開始する。カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GC のカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。
- ③各測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を用いて、試料中の測定対象物質の重量 ( $A_s$ :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、2.3.8 の式(3)より求める。

## (5) 検量線の作成

十分洗浄し汚染のないことが確認された採取容器を用い、標準原ガスを各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して 5 段階程度の標準濃度系列 (0~0.1ng/mL) を調製する。濃度の最も低い標準ガスの容器を試料導入装置

に接続し、その一定量（例えば 100mL）を濃縮部に濃縮する。加湿内標準ガスの一定量も濃縮部に一緒に濃縮した後、2.3.3(2)から(3)又は(4)までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。他の濃度の標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。各測定対象物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さ各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

#### 2.3.4 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガスを用いて 2.3.1、2.3.2 の(2)あるいは(3)又は 2.3.3 の(3)あるいは(4)の測定を行い、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。(注 2-9)

#### 2.3.5 トラベルブランク試験

2.2 の調製を行ったトラベルブランク試験用試料を用いて、2.3.1、2.3.2 の(2)あるいは(3)又は 2.3.3 の(3)あるいは(4)の測定を行い、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。本試験は 3 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (At:ng) とする。(注 2-10)、(注 2-11)

#### 2.3.6 感度試験

GC-FID 又は GC-MS の感度試験として、検量線の間程度程度の濃度の標準ガスを装置に注入し、2.3.1、2.3.2 の(2)あるいは(3)又は 2.3.3 の(3)あるいは(4)の測定を行う。この操作は 1 日に 1 回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び 20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注 2-12)

#### 2.3.7 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限付近）の標準ガスについて、2.3.1、2.3.2 の(2)あるいは(3)又は 2.3.3 の(3)あるいは(4)の操作をして測定対象物質の重量 (A:ng) を測定し、2.3.8 の式(3)の(A<sub>s</sub>-A<sub>t</sub>)に A を代入して排出ガス濃度を計算する。5 試料以上を測定した時の標準偏差 (s)から式(1)及び式(2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、標準ガスの標準偏差と操作ブランク値の標準偏差のうち、大きい方を用いて計算する。この測定は機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて必ず 1 回以上行う。(注 2-13)

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (mg/m}^3\text{N)} \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$



定量下限値 = 10s (mg/m<sup>3</sup>N) .....式 (2)

### 2.3.8 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

$$C_g = (((A_s - A_t) \times a) / (V_g \times \{273 / (273 + t)\} \times \{P_a / 101.3\})) \times (1 / (100 - W) / 100) \cdots \text{式 (3)}$$

$C_g$  : 0℃、101.3kPa (7.6×10<sup>2</sup>mmHg) における排出ガス中の測定対象物質濃度 (mg/m<sup>3</sup>N)

$A_s$  : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量 (ng)

$A_t$  : 検量線から求めたトラベルブランク値 (ng)

ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。

$a$  : 希釈倍率 (試料を希釈した場合)

$V_g$  : 分析に供した試料量 (mL)

$t$  : 試料分析時における温度 (℃)

$P_a$  : 試料分析時における大気圧 (kPa)

$W$  : 試料中の水蒸気の体積百分率 (%) (無視できる場合が多い)

(注 2-1) 試料が著しく高濃度であった場合は、使用後に容器内をアセトンで洗い、更に水洗いして乾燥させる。

(注 2-2) 試料が著しく高濃度であった場合は、使用後にバルブを取り外して容器内を水洗いした後に 120℃程度で加温して乾燥させる。定流量装置の洗浄も行う。

(注 2-3) 測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。また、GC-MS を用いていくつかの試料について同定・定量の信頼性を確認することが望ましい。

(注 2-4) シリンジでの手動注入は測定値にバラツキが生じるため、複数回の測定を行うことが望ましい。注入操作を繰り返していると、シリンジの気密性が悪くなることがあるため、その場合は気密性保持用チップを交換する。

(注 2-5) ループ式計量管を用いて自動注入を行うとシリンジでの手動注入より測定精度がよい。

(注 2-6) 検量線の濃度範囲内に基準値 (希釈後の値でも可) がおさまるように設定する。

2.3.1(1)で示した GC-FID での分析条件による 1 mL の手動注入では、検量線の最低濃度を 200ppb とした。

(注 2-7) 検量線の濃度範囲内に基準値 (希釈後の値でも可) がおさまるように設定する。

2.3.2(1)で示した GC-MS での分析条件による 200 μL の手動注入では、検量線の最低濃度を 100ppb とした。

(注 2-8) 測定対象物質以外の共存物質の濃度レベルの確認も必要である。

(注 2-9) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の排出ガス濃度に換算した値が基準値の 1/10 より大きい時には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値が十分小さくなってから試料を測定する。

(注 2-10) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる時には運搬及び試料採取中の汚染は無視できるので、試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。運搬及び試料採取中に汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 ( $10s$ : 排出ガス濃度への換算値) が基準値の  $1/10$  以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が基準値の  $1/10$  より大きくても、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。しかし、運搬及び試料採取中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が基準値の  $1/10$  より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値が定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。

(注 2-11) バッグは測定対象物質の高濃度雰囲気中に放置すると、膜面から浸透して汚染されるおそれがあるので注意する。実際にアクリロニトリル排出施設でトラベルブランク値が測定値より大きくなる事例があった。

(注 2-12) GC-FID 又は GC-MS の感度の変動が検量線作成時の感度に対して  $\pm 20\%$  以内であることを確認するが、できるだけ  $\pm 10\%$  以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$  を超えて感度変動する場合はその原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注 2-13) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が、対応する測定対象物質の基準値の  $1/10$  より大きい時には、器具、機器等をチェックして、基準値の  $1/10$  値以下になるように調整する。

### 第3章 有害物質（指定有害物質）の測定手順

#### <六価クロム (Cr (VI)) 化合物>

排ガス中の六価クロム化合物を吸収液 (水) に捕集し、これをジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法又は ICP 質量分析法により分析する。

#### 3.1 試料採取方法

[1] 共通事項 共通事項は規格 K 0095 (排ガス試料採取方法)、規格 Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法) 及び規格 K 0083 (排ガス中の金属分析方法) による。

[2] 測定位置の選定 測定位置は規格 K 0095 の 5.1 による。

[3] 測定点の選定 測定点は、規格 K 0095 の 5.2 による。

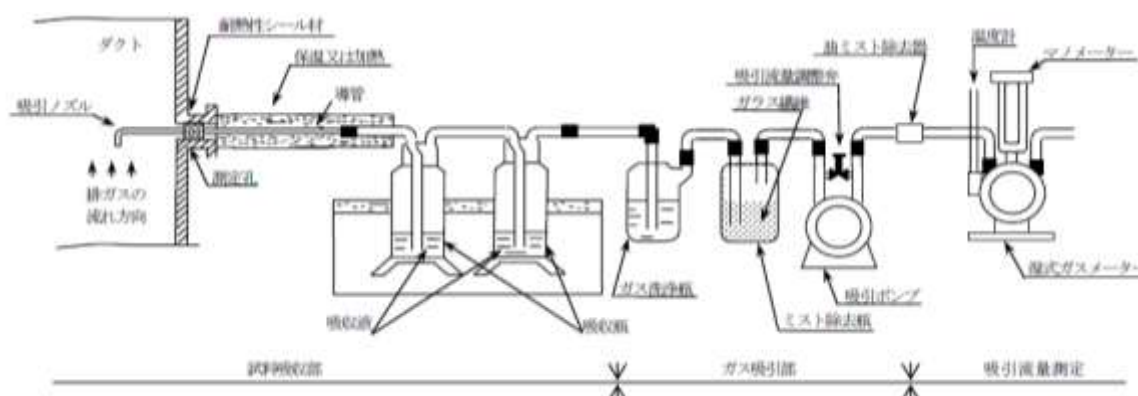
[4] 試料採取装置 試料採取装置は、規格 K 0095 の 6.1.1 の化学分析による場合による。ただし、ろ過材は入れない。

[4.1] 試料採取装置の構成 試料採取装置は、試料吸収部、ガス吸引部及び吸引流量測定部で構成する。一例を図 1 に示す。吸引方法は等速吸引によるものとする。(注 3-1)

(注 3-1) 等速吸引については、規格 Z 8808 の 7 を参考に流速測定装置を採取管に近接して

設置して流速を調整することにより行う。

図1. 試料採取装置（一例）



〔4. 2〕 試料吸収部 試料吸収部は、吸収瓶及び冷却槽で構成する。

(1) 吸収液 純水を用いる。

(2) 吸収瓶 分析対象成分の吸収液を入れるためガラス製の容器を用いる。排ガス中の水分量及び吸引流量を十分考慮して吸収瓶の容積には余裕を持たせる。(注3-2)

(注3-2) 吸収瓶は必要に応じて2連としてもよい。

〔5〕 試料の採取 試料の採取は、規格 Z 8808 の 9.4(2)～(8)の操作による。

### 3. 2 分析方法

Cr (VI) の定量には、ジフェニルカルバジド法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又は ICP質量分析法を適用する。

〔1〕 共通事項 共通事項は規格 K 0050 (化学分析方法通則)、規格 K 0115 (吸光光度分析通則) 規格 K 0121 (原子吸光分析通則)、規格 K 0116 (発光分光分析通則)、規格 K 0133 (高周波プラズマ質量分析通則) 及び規格 K 0102 (工場排水試験方法) による。

〔2〕 ジフェニルカルバジド吸光光度法 試料に 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド (ジフェニルカルバジド) を加え、生成する赤紫色の錯体の吸光度を測定して定量する。

定量範囲：Cr (VI) 2～50 $\mu$ g、繰返し分析精度：変動係数で 3～10%

〔2. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) 硫酸 (1 + 9) 規格 K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

(2) エタノール (95) 規格 K 8102 に規定するもの。

(3) ジフェニルカルバジド溶液 (10g/L) 規格 K 8488 に規定する 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド (ジフェニルカルバジド) 1g を規格 K 8034 に規定するアセトン 100mL に溶かし、規格 K 8355 に規定する酢酸 1 滴を加えて酸性とする。褐色ガラス瓶に入れ、0～10℃の暗所に保存する。2 週間は安定である。

(4) クロム (VI) 標準液 (0.1mgCr (VI) /mL) 規格 K 8005 に規定する容量分析用標準物質のニクロム酸カリウムを 150℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷す

る。 $K_2Cr_2O_7$ 100%に対してその0.283gをとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ1000mLに移し入れ、水を標線まで加える。若しくはJCSS制度によって認定されたクロム(VI)標準液や試薬製造者等が濃度を保証している混合標準液を用いる。

- (5) クロム(VI)標準液(2 $\mu$ gCr(VI)/mL) クロム(VI)標準液(0.1mgCr(VI)/mL) 20mLを全量フラスコ1000mLにとり、水を標線まで加える。

## 〔2.2〕装置

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴  
(2) 光度計 分光光度計又は光電光度計

## 〔2.3〕操作 操作は次のとおり行う。(注3-3)(注3-4)(注3-5)

- (1) 試料(注3-6)(注3-7)の適量[Cr(VI)として2~50 $\mu$ gを含む。]を2個のビーカー(A)、(B)にとり、試料が酸性の場合には水酸化ナトリウム水溶液(40g/L)[規格K 8576に規定する水酸化ナトリウム4gを水に溶かして100mLとしたもの]で、またアルカリ性のときは硫酸(1+35)[規格K 8951に規定する硫酸を用いて調製する]で中和する。
- (2) ビーカー(A)の溶液は全量フラスコ50mL(A)に移し入れ、硫酸(1+9)2.5mLを加える。
- (3) ビーカー(B)の溶液に硫酸(1+9)2.5mLを加え、次にエタノール(95)を少量加え、煮沸してクロム(VI)をクロム(III)に還元し、過剰のエタノールを追い出す。放冷後、全量フラスコ50mL(B)に移し入れる。
- (4) 全量フラスコ(A)及び(B)を約15°Cに保ち、それぞれにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)1mLずつを加え、直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、約5分間放置する。
- (5) 全量フラスコ(A)の一部を吸収セルに移し、全量フラスコ(B)の溶液を対照液として波長540nm付近の吸光度を測定する。
- (6) 検量線から分取した試料溶液中のクロム(VI)の質量(mg)を算出する。

(注3-3) 試料が着色していたり、酸性にしたときにクロム(VI)を還元する物質が共存するときは、定量は困難である。ただし、クロム(III)が含まれていない試料は過マンガン酸カリウムを使い酸化したのち発色する方法(規格K 0102 65.1.1参照)もある。

(注3-4) この方法ではモリブデン、水銀、バナジウムなどが影響する。ただし、モリブデンは0.1mgまで影響しない。水銀は、塩化物イオンの添加によって妨害しなくなる。またバナジウムは発色後、10~15分間経過してから吸光度を測定すれば、その影響は無視できる。

(注3-5) 鉄その他の妨害が多い場合には、試料の適量(Cr(VI)として2~50 $\mu$ gを含む。)を分液漏斗にとり試料20mLにつき硫酸(1+1)5mLを加え、硫酸の濃度を約1.8mol/Lとし、これに過マンガン酸カリウム溶液(3g/L)を滴加し、わずかに着色させる。これに、クペロン溶液(50g/L)[規格K 8289に規定するクペロン(ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩)(N-ヒドロキシ-N-ニトロソベンゼン

アミンアンモニウム塩) 5g を水に溶かして 100mL とする。] 5 mL と規格 K 8322 に規定するクロロホルム 10mL を加えて約 30 秒間激しく振り混ぜ、鉄その他を抽出し静置する。

クロロホルム層を分離し、水層に再びクペロン溶液 (50g/L) 1 mL とクロロホルム 10mL を加えて抽出し、クロロホルム層を分離する。水層をビーカー100mL に移し、加熱蒸発して軽く乾固する。これに少量の硫酸と硝酸とを加え、再び蒸発乾固して有機物を分解する。硫酸 (1 + 1) 0.3mL と水約 30mL に溶かす。過マンガン酸カリウム溶液 (3g/L) でクロムを酸化した後、〔2.3〕によって操作する。

(注 3-6) 吸収瓶を 2 本以上用いた場合は、その 2 本分の吸収液を合わせたものを試料とする。この混合の際、できるだけ液が空気と接触しないように (泡立たせたりしないように) 注意する。

(注 3-7) 粉じん等の浮遊により吸収液が明らかに吸光度分析試料として適さない場合、遠心分離により粉じん等を分離して、上澄み液を試料として用いる。

〔2. 4〕 検量線の作成 クロム(VI)標準液[2 $\mu$ gCr (VI)/mL] 1 ~25mL を段階的にとり、〔2.3〕 (2)~(4)の操作における全量フラスコ (A) に対するのと同じ操作を行う。この溶液の一部を吸収セルに移し、水約 30mL について〔2.3〕 (3)及び〔2.3〕 (4)の操作における全量フラスコ (B) に対するのと同じ操作を行った溶液を対照液として、波長 540nm 付近の吸光度を測定し、クロム (VI) の量と吸光度との関係線を作成する。

〔2. 5〕 計算 排ガス中のC r (VI)の濃度は、次式により算出する。

$$C = A \times \frac{V}{V_1} \times \frac{1}{V_s} \times 1000$$

ここに、C : 標準状態における乾き排ガス中のC r (VI)の濃度 (mg/Nm<sup>3</sup>)

A : 検量線から求めたC r (VI) の質量

v : 吸収瓶中の吸収液の量 (mL)

v<sub>1</sub> : 分析用試料液の分取量 (mL)

v<sub>s</sub> : 標準状態の乾きガス採取量 (L)

〔3〕 フレーム原子吸光光度法 試料を前処理した後、アセチレン、空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9nm で測定して、クロム (VI) を定量する。

定量範囲 : C r (VI) 0.2~5mg/L、繰返し分析精度 : 変動係数で 2 ~10%

〔3. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) クロム (VI) 標準液 (Cr (VI) 10 $\mu$ g/mL) 〔2.1〕 (d)に規定するクロム (VI) 標準液 (Cr (VI) 0.1mg/mL) 50mL を全量フラスコ 500mL にとり、硝酸 (1 + 1) 10mL を加えた後、水を標線まで加える。

〔3. 2〕 装置

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
  - (2) フレーム原子吸光分析装置（規格 K 0121 に規定するもの）
- 〔3. 3〕 準備操作
- (1) 試料（注 3-6）（注 3-7）の適量（500mL 以下）をとり、硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）溶液〔規格 K 8982 に規定する硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）・12 水 5g を硫酸（1 + 1）1mL に溶かし、水で 100mL にする。〕 1 mL を加えてかき混ぜる。
  - (2) アンモニア水（1 + 4）〔規格 K 8085 に規定するアンモニア水を用いて調製する〕を加えて微アルカリ性とした後、アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸する。沸騰近くの温度を保って沈殿を熟成させた後、ろ紙 5 種 A でろ過し、温硝酸アンモニウム溶液（10g/L）〔規格 K 8545 に規定する硝酸アンモニウムを用いて調製する〕で洗浄する。
  - (3) ろ液と洗液とを合わせ、塩酸又は硝酸を加えて 0.1～1 mol/L の酸性溶液とする。
- 〔3. 4〕 操作 操作は次のとおり行う。
- (1) 〔3. 3〕 の操作を行った試料及び空試験溶液を、規格 K 0121 の 8（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長 357.9nm の指示値（注 3-8）を読み取る。  
（注 3-9）
- （注 3-8） 吸光度又はその比例値
- （注 3-9） 溶媒抽出法による場合は規格 K 0083 の 7.1. c)3) の備考に準ずる。
- (2) 検量線からクロム（Ⅵ）の濃度を求め、試料溶液中のクロム（Ⅵ）の質量（mg）を算出する。
- 〔3. 5〕 検量線 検量線は次の手順によって作成する。
- クロム（Ⅵ）標準液（10 $\mu$ gCr（Ⅵ）/mL） 2～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、準備操作を行った試料と同じ酸の濃度となるように酸を加えた後、水を標線まで加える。
- この溶液について〔3. 4〕（1）の操作を行って、クロム（Ⅵ）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。
- 〔3. 6〕 計算 試料ガス中のクロム濃度は、〔2. 5〕によって算出する。
- 〔4〕 電気加熱原子吸光光度法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロム（Ⅵ）による原子吸光を波長 357.9nm で測定して、六価クロムを定量する。
- 定量範囲：Cr（Ⅵ） 5～100 $\mu$ g/L、繰返し分析精度：変動係数で 2～10%
- 〔4. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。
- (1) 水 規格 K 0557 に規定する A 3 の水。定量する元素についてから試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。
  - (2) 硝酸（1 + 1） 規格 K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する。
  - (3) クロム（Ⅵ）標準液（Cr（Ⅵ） 1 $\mu$ g/mL） 〔3. 1〕（1）に規定するクロム（Ⅵ）標準液（Cr（Ⅵ） 10 $\mu$ g/mL） 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸（1 + 1） 2mL を加えた後、水を標線まで加える。
- 〔4. 2〕 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
  - (2) 電気加熱原子吸光分析装置 規格 K 0121 に規定する電気加熱方式で測定対象元素用の中空陰極ランプ又は無電極放電ランプを備え、かつ、バックグランド補正が可能なもの。
  - (3) 発熱体 黒鉛製又は耐熱金属製のもの。
  - (4) 銅中空陰極ランプ
  - (5) フローガス 規格 K 1105 に規定するアルゴン 2 級
  - (6) マイクロピペット 規格 K 0970 に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計 5～10 $\mu$ L 又は自動注入装置
- 〔4. 3〕 準備操作 〔3. 3〕 による。
- 〔4. 4〕 操作 操作は次のとおり行う。
- (1) 〔4. 3〕 を行った試料の一定量 (例えば 10～50 $\mu$ L) をマイクロピペットで発熱体に注入し、乾燥 (100～120 $^{\circ}$ C、30～40 秒間) した後、灰化 (500～600 $^{\circ}$ C、30～40 秒間) し、次に原子化し (2400～2900 $^{\circ}$ C、3～6 秒間)、波長は 357.9nm の指示値を読み取る。
  - (2) 空試験として、水を用いて(1)と同様の操作を行う。
  - (3) 検量線からクロム (VI) の濃度を求め、試料溶液中のクロム (VI) の質量 (mg) を算出する。
- 〔4. 5〕 検量線 検量線は次の手順によって作成する。
- (1) クロム (VI) 標準液 (1 $\mu$ gCr (VI) /mL) 0.5～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、〔4. 3〕 を行った試料と同じ酸の濃度となるように硝酸 (1 + 1) を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について 〔4. 4〕 (1) の操作を行う。
  - (2) この溶液について、〔4. 4〕 (1) の操作を行う。
  - (3) 別に空試験として水について 〔4. 3〕 を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、〔4. 4〕 (1) の操作を行って、標準液について得た指示値を補正し、クロム (VI) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。
- 〔4. 6〕 計算 試料ガス中のクロム (VI) 濃度は、〔2. 5〕 によって算出する。
- 〔5〕 ICP 発光分光分析法 試料を前処理した後、試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し、クロム (VI) による発光を波長 206.149nm で測定して、クロム (VI) を定量する。
- 定量範囲：Cr (VI) 20～4000 $\mu$ g/L、繰返し分析精度：変動係数で 2～10%
- 〔5. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。
- (1) 硝酸 (1 + 1) 〔4. 1〕 (2) による。
  - (2) クロム (VI) 標準液 (Cr (VI) 0.1mg/mL) 〔2. 1〕 (4) による。
  - (3) クロム (VI) 標準液 (Cr (VI) 10 $\mu$ g/mL) 〔3. 1〕 (1) による。
- 〔5. 2〕 装置 装置は次のとおりとする。
- (1) ICP 発光分光分析装置
- 〔5. 3〕 準備操作

[3.3] による。ただし、最終溶液は、0.1~0.5mol/L の硝酸酸性溶液とする。

[5.4] 操作 操作 操作は次のとおり行う。

- (1) [5.3] の操作を行った試料及び空試験溶液を規格 K 0116 の5 (ICP発光分光分析) に従って、プラズマトーチ中に噴霧し、波長 206.149nm の発光強度を測定する (注3-10) (注3-11) (注3-12)。
- (2) 検量線からクロム (VI) の濃度を求め、試料溶液中のクロム (VI) の質量 (mg) を算出する。

(注3-10) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは [5.3] で処理した試料の適量を全量フラスコ 100mL にとり、イットリウム溶液 (50 $\mu$ gY/mL) [酸化イットリウム(III)0.318g をとり、規格 K 8180 に規定する塩酸 5mL を加え加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ 250mL に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 10mL を全量フラスコ 200mL にとり水を標線まで加えたもの又は J C S S 制度で認定されているもの]10mL を加え、[5.4] (1) の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について [5.4] (1) の噴霧操作を行って波長 206.149nm と同時に 371.029nm (イットリウム) の発光強度を測定し、クロム (VI) とイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、クロム (VI) 標準液 (10 $\mu$ gCr (VI) /mL) 0.2~50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、イットリウム溶液 (50 $\mu$ gY/mL) 10mL をそれぞれ加え、[5.4] (1) の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について [5.4] (1) の噴霧操作を行って波長 206.149nm と同時に 371.029nm の発光強度を測定し、クロム (VI) の濃度に対するクロム (VI) とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当するクロム (VI) の量を求め、試料中の六価クロム濃度 (mgCr (VI) /L) を算出する。内標準物質には、イットリウムの他、インジウム及びイッテルビウムも使用できる。

(注3-11) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、規格 K 0116 の 5.8.3(b) に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

(注3-12) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

[5.5] 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

クロム (VI) 標準液 (10 $\mu$ gCr (VI) /mL) 0.2~50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料溶液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について [5.4] (1) の操作を行う。別に、試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、[5.4] (1) の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、クロム (VI) の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う (注3-13)。

(注3-13) 内標準法による場合は、(注3-10) によって検量線を作成すること。



- 〔5. 6〕 計算 試料ガス中のクロム（VI）濃度は、〔2.5〕によって算出する。
- 〔6〕 ICP質量分析法 試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロム（VI）及び内標準物質のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンの電流を測定し、クロム（VI）のイオン電流と内標準元素のイオン電流との比を求めてクロム（VI）を定量する。
- 〔6. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。
- （1）硝酸（1+1） 規格K 8541に規定する硝酸を用いて調製する。
  - （2）クロム（VI）標準液（10 $\mu$ gCr（VI）/mL）〔3.1〕（1）による。
  - （3）内標準液（1 $\mu$ g/mL）内標準元素としてイットリウム、インジウム、又はビスマスを用いる。内標準液の調製には、次に規定する溶液のうち内標準とする元素の溶液2mLを全量フラスコ100mLにとり、硝酸（1+1）2mLを加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- 〔6. 2〕 装置 装置は次のとおりとする。
- （1）ICP質量分析装置（注3-14）（注3-15）（注3-16）
- 〔注3-14〕 イオン源として、高周波プラズマと同等の性能を持つものを用いてもよい。
- 〔注3-15〕 試料の噴霧に超音波ネブライザー又はこれと同等の性能をもったものを用いてもよい。この場合は、定量下限値を1けた程度下げることができる。ただし、メモリー効果に注意し、十分に洗浄を行う。
- 〔注3-16〕 サンプリングコーン及びスキマーコーンの材質からの汚染が認められないことを確認する。
- 〔6. 3〕 準備操作 準備操作は、次による（注3-17）。
- （1）〔3.3〕による。ただし、酸は硝酸を用い（内標準物質の調製を含む）、最終溶液は0.1~0.5mol/Lの硝酸酸性溶液とする。
  - （2）（1）によって処理した試料の適量（測定対象元素として0.05~50 $\mu$ gを含む。）を全量フラスコ100mLにとり、内標準液（1 $\mu$ g/mL）1mLを加え、硝酸の最終濃度が0.1~0.5mol/Lとなるように硝酸（1+1）を加えた後、水を標線まで加える。
- 〔注3-17〕 分析者からの汚染がないように注意する。規格T 9107に規定する使い捨て手術用ゴム手袋（打粉のないもの）などを用いるとよい。
- 〔6. 4〕 操作 操作は次による。
- （1）ICP質量分析装置を作動できる状態にし、〔6.3〕（2）の溶液を試料導入部を通してイオン化部に導入して測定対象元素及び内標準元素（イットリウム、インジウム又はビスマス）のそれぞれの質量/電荷数における指示値を読み取り、測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比をそれぞれ求める。
  - （2）空試験として、〔6.3〕（1）の試料と同量の水をとり、試料と同様に〔6.3〕及び〔6.4〕（1）の操作を行って測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、試料について得た測定対象元素と内標準元素の指示値の比を補正する。
  - （3）検量線から測定対象元素の量を求め、試料中の測定対象元素の濃度（mg/L）を算出する。（注3-18）

(注 3-18) 妨害物質の存在が不明の場合には、定量に先立って I C P 質量分析計による定性分析を行うことによって、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害（スペクトル干渉及び非スペクトル干渉）の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉が認められる場合には、測定質量数の変更、試料の希釈又は前処理を行って妨害の軽減を図る。スペクトル干渉のため、上記のイットリウム、インジウム又はビスマスを内標準元素として使用できない場合もあるが、その場合には、他の内標準元素を用いる。非スペクトル干渉（マトリックス干渉ともいい、検量線の傾きに影響する。）は、一般にこの方法で採用している内標準法によって補正できるが、妨害物質の濃度が高い場合には、補正が不十分となることがある。このような場合には、試料の希釈又は前処理を行った後、内標準法を適用して妨害の軽減を図る。非スペクトル干渉の程度は、標準液を添加して回収率を求めることによって、推定することができる。すなわち、試料（元の試料又は希釈・前処理後の試料）中の測定対象元素の濃度が 10ng/mL 分だけ増加するように、測定対象元素の濃度を求め、その回収率を求める。回収率が 90～110% の範囲にあれば、非スペクトル干渉は、ほぼ無視し得るものと考えられる。

〔6. 5〕 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

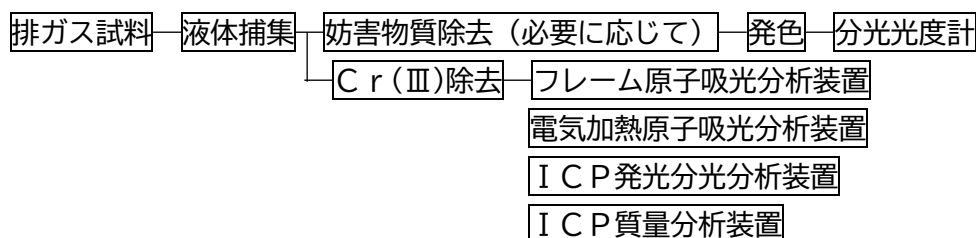
- (1) クロム (VI) 標準液 (10 $\mu$ gCr (VI) /mL) 0.2～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、試料溶液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- (2) この溶液について〔6.4〕(1)の操作を行う。
- (3) 別に、空試験として全量フラスコ 100mL に内標準液 (1 $\mu$ g/mL) 1 mL を加え、試料溶液と同じ条件になるように硝酸 (1 + 1) を加え、水を標線まで加えた後、〔6.4〕(1)の操作を行って、標準液について得た指示値の比をそれぞれ補正し、クロム (VI) の濃度に対する、クロム (VI) の指示値と内標準元素の指示値との比の関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

〔6. 6〕 計算 試料ガス中のクロム (VI) 濃度は、〔2.5〕によって算出する。

### 3. 3 解説

Cr (VI) は条例により定められた大気汚染に係る有害物質のうち、指定有害物質として定められている。

〔1〕 フローチャート



〔2〕 分析上の留意事項

分析を行う場合は、

- (1) Cr (VI)は、共存物質と反応してCr (III)に還元されやすいので、採取後の試料の運搬保存は冷暗所にて行い、分析は試料採取後速やかに行う。

(2) Cr(VI)が還元されることを避けるため、粉じんと分離にはろ過は用いず、遠心分離にて行う。

に留意すること。また、それぞれの項目毎に定める次の事項に留意すること。

〔2. 1〕 ジフェニルカルバジド法

〔2.3〕 操作(3)でビーカー (B) にエタノールを入れ煮沸する際、突沸しないように注意すること。

〔2. 2〕 フレーム原子吸光法

準備操作において、クロム (VI) の回収率が悪くなる場合があることを十分に留意すること。回収率を担保できない場合は、この方法を用いないこと。

〔2. 3〕 電気加熱原子吸光法

準備操作において、クロム (VI) の回収率が悪くなる場合があることを十分に留意すること。回収率を担保できない場合は、この方法を用いないこと。また、この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用すること。

〔2. 4〕 ICP発光分光分析法

〔2.2〕 と同じ

〔2. 5〕 ICP質量分析法

〔2.2〕 と同じ