

有害大気汚染物質測定方法マニュアル
排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル

改訂内容について

有害大気汚染物質測定方法マニュアル・排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの改訂内容について

これまでに公開された標記マニュアルについて、これらを統合化して内容の改訂を行った。主な変更・修正箇所を以下に示す。

1. マニュアルの構成等

- 1) 第1編に大気中の有害大気汚染物質の測定方法、第2編に排ガス中の指定物質についての測定方法を示し、1冊のマニュアルとした。
- 2) 第1編 第1章の測定方法の総論について、従来のマニュアルで記述の無かった物質に関する説明を追加した。
- 3) 第1編 第5章の重金属類について、従来のマニュアルにおける物質ごとに各分析方法が記載されていたスタイルを改め、分析方法ごとに測定できる物質を条件で分けて整理する構成とした。
- 4) 平成15年度以降、VOCsや重金属類で多成分同時測定方法マニュアルを発行しているが、多成分同時測定方法があるものについては、その方法を優先して記載した（第1編 第2章、第5章）。
- 5) アセトアルデヒド・ホルムアルデヒドについて LC-MS 法について新規に示した（第1編 第3章 第4節）。
- 6) 多環芳香族炭化水素の多成分測定方法について新規に示した（第1編 第8章）。
- 7) VOCsの測定方法において、容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法の対象物質にヘキサンを追加した。（第1編 第2章 第1節）。
- 8) 参考法については位置付けが明確ではないために除くこととした（第1編）。

これまでの有害大気汚染物質測定方法マニュアル等（旧マニュアル）

区分	対象物質群	公布日
有害大気汚染物質測定方法	VOC、アルデヒド類、As、Ni	平成9年2月
排ガス中の指定物質の測定方法	ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン	平成9年4月
有害大気汚染物質測定方法	Cr、Mn、Be	平成9年8月
有害大気汚染物質測定方法	酸化エチレン	平成11年3月
有害大気汚染物質測定方法	水銀、ベンゾ[a]ピレン	平成11年3月
有害大気汚染物質測定方法	VOCs多成分	平成15年12月
有害大気汚染物質測定方法	重金属類多元素	平成18年2月

統合化マニュアル（新マニュアル）の構成

マニュアルタイトル

有害大気汚染物質測定方法マニュアル

排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル

構成

第1編 有害大気汚染物質測定方法マニュアル

第1章 測定方法の総論

第1節 測定方法の概要

第2節 分析精度の管理

第2章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物（VOCs）の測定方法

第1節 容器採取－ガスクロマトグラフ質量分析法

第2節 固体吸着－加熱脱着－ガスクロマトグラフ質量分析法

第3節 固体吸着－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法

第3章 大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの測定方法

第1節 固相捕集－高速液体クロマトグラフ法

第2節 固相捕集－ガスクロマトグラフ法（熱イオン化検出器）

第3節 固相捕集－ガスクロマトグラフ質量分析法

第4節 固相捕集－高速液体クロマトグラフ質量分析法

第5節 溶液吸収－高速液体クロマトグラフ法

第4章 大気中の酸化エチレンの測定方法

固相捕集－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法

第5章 大気中の重金属類の測定方法

第1節 試料採取方法

第2節 前処理方法 -

第3節 誘導結合プラズマ質量分析法

第4節 誘導結合プラズマ発光分析法

第5節 電気加熱原子吸光法

第6節 フレーム原子吸光法

第7節 水素化物発生原子吸光法

第8節 水素化物発生誘導結合プラズマ発光分析法

第9節 ジフェニルカルバジド吸光光度法

第6章 大気中の水銀の測定方法

金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法

第7章 大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンの測定方法

第1節 フィルタ捕集－高速液体クロマトグラフ法

第2節 フィルタ捕集－ガスクロマトグラフ質量分析法

第8章 大気中の多環芳香族炭化水素の多成分測定方法

フィルタ／固相吸着捕集－ガスクロマトグラフ質量分析法

第2編 排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル

第1章 測定方法の総論

第1節 測定方法の概要

第2節 分析精度の管理

第2章 排出ガス中のテトラクロエレン、トリクロエレン及びベンゼンの測定方法

第1節 バッグ採取-GC法又はGC-MS法

第2節 真空瓶採取-GC法又はGC-MS法

第3節 キャニスタ採取-GC法又はGC-MS法

第4節 固体吸着採取-GC法又はGC-MS法

2. 測定手法に関わる変更内容

2-1 精度管理の変更

1) 目標定量下限値

有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは精度管理の指標として目標定量下限値を設定してきたが、その後、目標定量下限値の基となる環境基準値や指針値が国内外を問わず新たに設定・変更されてきているため、目標定量下限値も最新の値を設定した。しかし、値が高くなる物質もあることから、できるだけ低い濃度まで測定すべき旨を記述した。

また、ブランクが高いことから暫定値を設定していた物質に関して、ブランクの低減が可能になってきたことから、本来の目標定量下限値をクリアできるよう努力すべき旨を記述した。

新マニュアル (第1編 第1章、第1節)	旧マニュアル (全てのマニュアル)
<u>ホルムアルデヒドは捕集剤のブランクが高いため暫定値を設けてきたが、ブランクが低い捕集剤が市販されてきていることから、目標定量下限値である$0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$の達成を心がけるべきである。また、環境基準や指針値が新たに設定されたことにより以前のマニュアルよりも目標定量下限値が高くなっている物質や目標定量下限値が設定されていない物質を含めた全ての測定対象物質について、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定すべきであ</u>	記述なし

る。	
<u>なお、ここに示した目標定量下限値等は、基となる環境基準値等に変更があった場合には随時変更されるものである。また、目標定量下限値等が高いものでは、その目標定量下限値に関係なく、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望ましい。</u>	記述なし

下記の3物質について、指針値の10分の1を目標定量下限値として、次のように変更した。全ての物質において以前の目標定量下限値を上回っているため、従来示されてきた測定方法をそのまま継続できる。

新マニュアル (第1編 第1章、第1節)	旧マニュアル (平成15年12月)
(クロロホルム) <u>1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>	<u>0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>
(1,2-ジクロロエタン) <u>0.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>	<u>0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>
(1,3-ブタジエン) <u>0.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>	<u>0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</u>

2) 感度変動

有害大気汚染物質の感度変動について従来のマニュアルでは検量線作成時の感度と比べて分析時の変動が 20%以内であることを確認することとなっていたが、より高い分析精度を目標とすることから「できるだけ 10%以内であることが望ましい」との表現を付け加えた。一方で、最近の分析機器の感度の安定性は良くなってきているので、感度変動の確認の頻度について、条件を満たすことができれば減らすことも可能であるように変更した。

<p style="text-align: center;">新マニュアル (第1編 各章、第2編 各章)</p>	<p style="text-align: center;">旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p>{10 試料に 1 回以上、1 日に 1 回以上}、検量線の間程度度の {濃度、重量} の標準 {溶液、ガス} を測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、<u>できるだけ±10%以内であることが望ましい。</u></p> <p><u>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や基準を超過した 2 重測定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。</u></p> <p>(注：測定方法により、細かな記述が異なる箇所がある。)</p>	<p>{10 試料に 1 回以上、1 日に 1 回以上}、検量線の間程度度の {濃度、重量} の標準 {溶液、ガス} を測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認する。</p>

3) トラベルブランク

a) トラベルブランク値(e)と操作ブランク値(a)の比較における「同等」を説明していた「等しいか小さい」を除いた。これは、精度管理フローの $e \approx a$ と合致しないため、平成18年2月の重金属類の多元素同時測定方法マニュアルより同様の処置になっている。また、「同等」の考え方についても示している。

新マニュアル (第1編 第1章 第2節、 第2編 第1章 第2節)	旧マニュアル (平成18年2月を除く全てのマニュアル)
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場合には・・・	トラベルブランク値が操作ブランク値と同等 <u>(等しいか小さい)</u> とみなせる場合には・・・

新マニュアル	旧マニュアル
<u>上記のようにトラベルブランク値を操作ブランク値と比較する場合、明らかにトラベルブランク値が大きければ移送中に汚染があったとみなし、トラベルブランク値を用いて濃度の算出を行う。トラベルブランク値と操作ブランク値の差が小さい場合には、必ずしも汚染があったと考えることができない。例えば、操作ブランク値とトラベルブランク値との差が測定精度の範囲内であれば両ブランク値は同等であるとみなせる。両者の差が測定精度の範囲を超えている場合には、操作ブランク値及びトラベルブランク値の差について t 検定を行い、有意差により判断する。ただし、検定に用いるブランクの試料数は通常でトラベルブランクは3試料、操作ブランクは5試料と少ないので、検定結果には注意を払う必要がある。トラベルブランク値と操作ブランク値が同等とみなせる場合には操作ブランク値を用いて濃度の算出を行う。</u>	記述なし

b) トラベルブランクは「一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度」で実施することとしていたが、汚染防止が確実であることをデータとして示すことができるのであれば、負担軽減のためにも毎回行わなくてよいと変更し、また、表現上あいまいであった「一連」について詳しく記述した。試料数についてはこれまで3試料以上としていたが、これらのばらつきが大きく正確な測定値を求めるにあたり3試料では少ない場合には統計的に必要な数のトラベルブランクを実施すべきとした。平成18年2月の重金属類の多元素同時測定方法マニュアルより同様の処置になっている。

新マニュアル (第1編 各章、第2編 各章)	旧マニュアル (平成18年2月を除く全てのマニュアル)
<p>トラベルブランク試験は、<u>試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実にされていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる</u>一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する(注〇〇)。</p>	<p>トラベルブランク試験は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、<u>少なくとも3試料以上行い、その平均値及び標準偏差を求めて測定値の補正を行う。</u></p>
<p><u>(注〇〇) 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。</u></p>	<p>記述なし</p>

c) トラベルブランクに関する下記の精度管理において、ブランク値を補正していない「測定値」との比較では矛盾を生じるので「測定値からトラベルブランク値を差し引いた値」に改めた。平成18年2月の重金属類の多元素同時測定方法マニュアルより同様の処置になっている。

新マニュアル (第1編 各章、第2編 各章)	旧マニュアル (平成18年2月を除く全てのマニュアル)
<p>測定値から<u>トラベルブランク値を差し引いた値</u>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。</p>	<p>測定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。</p>
<p>しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限</p>	<p>しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定</p>

<p>値より大きく、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トラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。</p>	<p>量下限値より大きく、しかも測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。</p>
-------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------

4) 2重測定

a) 2重測定の判定基準は、2つの測定値の差が30%以下であることとされているが、その求め方が示されていなかったことから、算出式を明記した。

<p>新マニュアル (第1編 第1章、第2編 第1章)</p>	<p>旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p>・・・定量下限値以上の濃度の測定対象物質について両者の差が30%以下であることを確認する <u>(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)</u>。・・・(注〇〇)</p> $-30 \leq \frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2) / 2} \times 100 \leq +30$ <p><u>C₁、C₂ : 2重測定試験により得られた個々の測定値。2試料より多く測定値がある場合には、その最大値及び最小値をこれに充てる。</u></p>	<p>・・・定量下限値以上の濃度の測定対象物質について両者の差が30%以下であることを確認する</p>
<p><u>(注〇〇) 一方が定量下限値以上であり、もう一方が検出下限値以上定量下限値未満の場合には、それぞれの測定値から2重測定を判定する。定量下限値以上と検出下限値未満の2つの測定値が得られた場合には、必ず30%を超えて欠測となるので、再度試料採取を行う。</u></p>	

- b) 多成分同時測定等で、2重測定試験の両測定値の差が、判定基準を満たす（30%以下）成分と満たさない（30%より大きい）成分が混在していた場合の考え方について記述した。

<p style="text-align: center;">新マニュアル (第1編 第1章 第2節)</p>	<p style="text-align: center;">旧マニュアル (平成9年2月、平成15年12月、 平成18年2月)</p>
<p><u>多成分(多元素)同時測定における2重測定の判定の結果、1つの試料で30%を超えた物質と30%以内の物質が混在する場合がある。そのうち、1物質のみが特異的に30%を超えたような場合には、その原因がその他の物質にも影響を与えているとは必ずしも言えず、その1物質のみが欠測として再測定となり、30%以内に収まっているその他の物質の測定は有効であると考えることができる。一方で、同時測定を行う物質中の多くの物質で30%を超えており、全物質が同じような傾向も持つ誤差である場合、例えば試料採取装置の校正ミスなどの人為的な影響によるものと考えられるので、30%以内に入っていた物質も合わせて全て欠測とするのが妥当である。その他の同時に試料採取した別項目の物質の測定でも同様であり、2重測定の判定基準を超えた物質がある場合には、その原因をつきとめてその他の物質の測定値の信頼性を判断することが必要であり、また、再測定する以上、同時に測定できる物質については再度測定することが望ましい。</u></p>	<p>記述なし</p>

5) 検出下限値及び定量下限値

a) VOCs の容器採取法での下限値の算出において、減圧採取法では採取後に試料を希釈しているが、実際の試料の希釈率とは関係なく、希釈率を1として計算するように示されていた。実試料での大気濃度の算出式では希釈率を掛けているため、下限値の算出においても実際の試料と同じ希釈率で割り戻すように変更した。

新マニュアル (第1編 第2章 第1節)	旧マニュアル (平成9年2月、平成15年12月)
大気濃度の算出式より、 v は試料と同量(L)、 n は試料と同じ希釈率として、下限値を算出する。	大気濃度の算出式より、 v は試料と同量(L)、 $n=1$ として、下限値を算出する。

b) 下限値の算出に際し、従来のマニュアルでは、VOCs、アルデヒド類、酸化エチレンは理論値による試料採取量を用いているのに対して、水銀、B[a]P、重金属類では実際の試料採取量を用いている。前者の試料吸引量はマニュアル上固定されており、後者は試料吸引量が捕集条件等により異なるためにこのような矛盾が生じていた。吸引量が固定されていても実際の採取量は理論値と完全には一致しないことから、算出に用いる試料採取量はそれぞれの試料の実測値を用いることとした。

新マニュアル	旧マニュアル
(第1編 第2章 VOCs 固体吸着-溶媒抽出法) ただし、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする	(平成9年2月) ただし、 $V=144\text{ L}$ 、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする
(第1編 第3章 アルデヒド類) ただし、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする	(平成9年2月) ただし、 $V=144\text{ L}$ 、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする
(第1編 第4章 酸化エチレン) ただし、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする	(平成11年3月 酸化エチレン) ただし、 $V=1000\text{ L}$ 、 $t=20^{\circ}\text{C}$ 、 $P=101.3\text{kPa}$ とする

6) 検量線の作成

検量線についての記述が少ないので、注意事項をまとめた。第1編、第1章、第2節、精度管理内の3.2 機器測定に示す。

新マニュアル (第1編 第1章 第2節)	旧マニュアル (全てのマニュアル)
<p>(4) 検量線の作成の注意点</p> <p><u>検量線の作成方法として、分析機器への試料の導入量と得られる応答（ピーク面積、高さ、カウント値等で内標準物質を測定している場合にはそれとの比）との関係から最小二乗法又は相対感度係数法で求める方法及び標準添加法が本マニュアルで示されている。相対感度係数法については多環芳香族炭化水素類のガスクロマトグラフ質量分析法のみ記述しており、標準添加法は重金属類の電気加熱原子吸光法でのみ用いられている。</u></p> <p><u>最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形 ($y=ax+b$: aは傾き、bは切片) で求められるが、このように求めた検量線では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なうことになり、低濃度試料の測定値の正確さを悪くする可能性がある。この問題を回避するためには、濃度ゼロに相当する標準溶液や標準ガスを5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する方法が有効である。また、多成分同時測定では測定対象物質（元素）毎に環境中の濃度が大きく異なることが多いので、試料によって各物質（元素）毎に適した検量線範囲を設定することも必要である。</u></p>	記述なし

7) 事前評価

各試験機関において測定方法を採用する際の事前評価について記述がないので、確認事項をまとめ、第1章、第2節に示した。

新マニュアル (第1編 第1章 第2節)	旧マニュアル (平成9年2月等)
<p><u>1 事前評価</u></p> <p><u>試験機関においては本マニュアルに示された測定方法を用いるにあたり、以下の項目について十分な結果が得られていることを確認し、標準作業手順(SOPs)を作成する。この確認作業は測定方法を新規に採用する場合、測定機器の交換時、測定者の変更等の体制が変わった時、その他定期的に行う必要がある。</u></p> <p><u>(1) 試料採取、前処理系からの汚染及び回収率</u></p> <p><u>(2) 操作ブランク値、トラベルブランク値</u></p> <p><u>(3) 検出下限値及び定量下限値</u></p> <p><u>(4) 試料の濃度範囲と定量可能範囲(検量線)の対応性</u></p> <p><u>(5) 吸着捕集での捕集効率と破過容量及び回収率</u></p> <p><u>(6) 再現性</u></p> <p><u>(7) 採取試料、ブランク試料の保存安定性</u></p>	<p>記述なし</p>

8) VOCs の容器採取法にかかる容器の精度管理

容器採取法でのVOCsの測定について、採取容器の品質管理をまとめ、第1章、第2章に示した。これらの品質管理の概要を図2-1-2のフロー図に示した。

新マニュアル (第1編 第1章 第2節)	旧マニュアル (平成9年2月)
<p>(3) 試料の保管・運搬</p> <p>a) VOCs</p> <p>容器採取法では輸送時に、バルブのゆるみによる漏れや、<u>採取容器内面の不活性処理へ影響を防ぐために、衝撃を与えないように梱包する。</u></p>	<p>(3) 試料の保管・運搬</p> <p>a) VOCs</p> <p>容器採取法では輸送時に、バルブのゆるみによる漏れが<u>生じないように</u>梱包する。</p>

<p>(4) 試料採取の信頼性の管理</p> <p>a) VOCs</p> <p>容器採取法では、容器内での保存性、容器からの回収率について試料採取を開始する前に確認する。容器からの回収率は、実際の試料に近い濃度で容器に調製した標準ガスの測定値が、<u>同量の測定対象物質を含む高濃度ガスをGC-MSに直接シリンジで注入したものの測定値と比べて、又は回収率が正常であることが確認された採取容器に調整した同量の測定対象物質を含む標準ガスの測定値と比べて、80%以上であることを確認する。</u>この確認は繰り返し同様の条件で使用している場合は<u>容器の劣化による影響を確認するために一定期間ごとに確認すれば良いが、高濃度の有機化合物を採取した場合や長期間使用しなかった場合、容器の使用履歴が不明な場合</u>などにはその後の使用に際し必ず確認する。<u>また、沸点が高い物質では、容器の劣化による影響を受けやすいので、確認頻度を増やすなどの注意が必要である。</u></p>	<p>(4) 試料採取の信頼性の管理</p> <p>a) VOCs</p> <p>容器採取法では、容器内での保存性、容器からの回収率について試料採取を開始する前に確認する。容器からの回収率は、実際の試料に近い濃度で容器に調製した標準ガスの測定値が、<u>GC-MSに直接同量の測定対象物質を含む高濃度ガスをシリンジで注入したものの測定値と比べて、80～120%以上の範囲にあることを確認する。</u>この確認は繰り返し同様の条件で使用している場合は一定期間ごとに確認すれば良いが、高濃度の有機化合物を採取した場合や長期間使用しなかった場合などにはその後の使用に際し必ず確認する。</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<p>新マニュアル (第1編 第2章 第1節)</p>	<p>旧マニュアル (平成9年2月、平成15年12月)</p>
<p>3 器具及び装置</p> <p>(1) 試料採取装置</p> <p>a) 試料採取容器</p> <p>内面を不活性化処理（電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコーティング等）したステンレス容器で、内容積が3ℓから15ℓ程度のもの、またはこれと同等以上の性能を有するもの。回収率と保存性が確認されたもので、<u>高沸点の物質を測定対象とする場合には特に注意を要する。</u>漏れがなく、容器は300kPa（約2200mmHg）程度の加圧及び大気圧下で13Pa（約0.1mmHg）以下の減圧に耐えること。</p> <p><u>採取容器には容器毎に管理番号を付して管理台帳等を作成し、使用履歴（使用日時、採取試料、洗浄状況など）が分かるように記録</u></p>	<p>3 器具及び装置</p> <p>(1) 試料採取装置</p> <p>a) 試料採取容器</p> <p>内面を不活性化処理（電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコーティング等）したステンレス容器で、内容積が3ℓから15ℓ程度のもの、またはこれと同等以上の性能を有するもの。回収率と保存性が確認されたもの。漏れがなく、容器は300kPa（約2200mmHg）程度の加圧及び大気圧下で13Pa（約0.1mmHg）以下の減圧に耐えること。</p>

<p><u>すること。</u></p>	
<p>4 試料採取</p> <p>(1) <u>採取容器の回収率の確認</u></p> <p><u>試料採取容器は一定期間ごとに回収率を確認して管理する。</u></p> <p><u>2の(7)に従って調整した標準ガス(0.1～1ppb)を24時間程度室温で放置した後、5の(2)から(3)又は(4)の操作を行い分析し、回収率を確認する。(注2-1-9) (注2-1-10)</u></p> <p><u>測定対象物質全ての回収率を確認することが望ましいが、対象物質の中で、又は対象物質よりも、沸点が高い物質や不安定な物質などを代表として確認してもよい。(注2-1-11)</u></p> <p><u>確認の頻度は原則として6ヶ月に1回程度とするが、回収率が80%付近の容器は劣化が急速に進行するおそれがあるので、6ヶ月以内で早めに再確認をすることが望ましい。また、回収率が安定しているデータが前もって十分に得られている容器については、確認期間を延ばしてもよいが、回収率が悪い結果が得られた場合にそれ以前に当該容器で測定していた全測定試料が欠測になる危険性も考えて頻度を決定すべきである。さらに、容器に衝撃を与えてしまった場合や通常より高濃度で分析した場合及び反応しやすい物質を扱った場合には、容器の品質への影響が懸念されるため、必要に応じて回収率を確認することが望ましい。</u></p> <p><u>この試料採取容器の品質管理に関する概要図を図2-1-2に示す。</u></p>	<p>4 試料採取</p> <p>記述なし</p>
<p><u>(注2-1-9) 実際の試料に近い濃度で容器に調製した標準ガスの測定値が、回収率が正常であることが確認された採取容器に調整した同量の測定対象物質を含む標準ガスの測定値と比べて、又は同量の測定対象物質を含む高濃度ガスをGC-MSに直接シリンジで注入したものの</u></p>	<p>記述なし</p>

測定値と比べて、80%以上であることを確認する。80%をわずかに上回る程度にある場合は、採取容器の劣化によってさらに低下するおそれがあるため、さらに24時間室温で放置した後、再分析して、回収率に変化がないことを確認する。回収率が80%未満のキャニスターについては、使用してはならない。(図2-1-2参照)

(注 2-1-10) 回収率が70%以上80%未満の場合、前回の回収率確認後から今回の確認時までの測定データについては有効としてよいが、70%未満の場合は欠測として扱うこととする。ただし、代表物質以外の各物質を再解析して回収率が70%以上ある物質の測定データは有効としてよい。これら採取容器の品質管理データは記録に残し、測定データに追加添付すること。(図2-1-2参照)

(注 2-1-11) 採取容器内で濃度変化が起りやすい不安定な物質を代表として回収率を確認する場合、容器内で濃度変化が起りにくく回収率が安定な物質に対する濃度比又は感度比により確認してもよい。即ち回収率が確認された採取容器内の標準ガスの測定結果の比(不安定な物質/安定な物質)に対する対象容器内の標準ガスの測定結果の比(不安定な物質/安定な物質)が80%以上あることを確認する。なお、この方法は、回収率の確認の基準となる採取容器と同一濃度で標準ガスが調製できない場合、又は装置が安定していて測定感度の変化が極めて少ない場合において実施できることとする。(図2-1-2参照)

2-2 測定方法の変更

1) 揮発性・半揮発性有機化合物

1,3-ブタジエンの分析において、環境大気試料中の共存物質とのピーク分離が悪いことを注に示した。

新マニュアル (第1編 第2章 第1節)	旧マニュアル (平成9年2月、平成15年12月)
GC-MS の分析条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。 (注 2-1-13)	GC-MS の分析条件として、以下の例示は検証試験で用いられたものである。これを参考にして適宜設定する。
(注 2-1-13) 1,3-ブタジエンのピーク保持時間の近くに共存物質 (イソブテン、1-ブテン、n-ブタン等) が多いので、環境大気試料ではこれらのピーク分離が不十分で適切にピークの分割ができない場合、1,3-ブタジエン濃度をやや高く見積もる可能性がある。液化炭酸ガスを使用してゼロ度から昇温分析する条件でほぼ分離することは可能であるが、保持時間の精度を維持することが難しく、温度制御やピークの処理が煩雑になる手間もある。	記述なし

2) アルデヒド類

a) 抽出

従来のマニュアルでは、捕集管の抽出の際に、1 段目と 2 段目の捕集管の抽出液を一つに合わせたものを試験液として測定していたが、1 段目と 2 段目の試験液を別々に測定することに変更した。この場合、2 段目から検出されなければ 1 段目から得られる測定値を大気濃度とし、2 段目から検出されれば 1 段目と 2 段目を足し合わせて大気濃度とする。捕集管に含まれるアルデヒド類のブランクが高いことから、1 段目の大気試料とブランクの差を大きくするための変更である。

新マニュアル (第1編 第3章)	旧マニュアル (平成9年2月)
(例：第1編 第3章 第1節) (2) 試験液の調製 ・・・1段目の捕集管の両端の栓を取り外した後、図のように上部にアセトニトリルを5mLを入れた液体用シリンジ(10mL)を接続し、1mL/min程度の流速でアセトニトリルを捕集	(例：固相捕集—高速液体クロマトグラフ法) (2) 試験液の調製 ・・・1段目の捕集管の両端の栓を取り外した後、図のように上部にアセトニトリルを5mLを入れた液体用シリンジ(10mL)を接続し、1mL/min程度の流速でアセトニトリルを捕集管

<p>管内に穏やかに通して、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を全量フラスコ <u>(5mL)</u> に溶出させる。</p> <p>・・・</p> <p>2段目の捕集管についても同様に操作して <u>試験液を調製する。(注3-〇-〇)</u></p>	<p>内に穏やかに通して、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を全量フラスコ <u>(10mL)</u> に溶出させる。次に、2段目の捕集管についても同様に操作して、<u>溶出液を先の全量フラスコに合わせる。</u></p>
<p>7 濃度の算出</p> <p>5の(2)及び(5)で得られた結果から <u>式(3-〇-3)</u> により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。<u>2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出された場合には、1段目と2段目の測定値それぞれから濃度を算出し、足し合わせるものとする。(注3-〇-〇)</u></p>	<p>7 濃度の算出</p> <p>5の(2)及び(5)で得られた結果から <u>次式</u> により大気中の各アルデヒド類の濃度を算出する。</p>
<p><u>(注3-〇-〇)2連直列にした捕集管で大気試料を採取し、1段目、2段目を別々に抽出し、それぞれの試料液を測定する。2段目の捕集管から各アルデヒド類が検出されない場合には、1段目の捕集管の測定値のみを用いて大気濃度を算出する。2段目から検出される場合には、1段目と2段目のそれぞれから算出した大気濃度を合わせるものとする。ただし、2段目から算出した大気濃度が1段目より高い場合には2段目でも完全に捕集できているとは言えないので再度試料採取からやり直す。その場合、試料採取の流量を低くするなどの対応が必要である。</u></p>	

b) 試料採取

試料採取後にオゾンスクラバからヨウ化カリウムが溶け出して捕集管内へ流入した場合、正しい測定値が得られないために再測定をすることを明記した。

新マニュアル (第1編 第3章)	旧マニュアル (平成9年2月)
<p><u>(注 3-〇-〇)</u> 捕集管を室外に出す場合はアルミホイル等を巻き付けることにより遮光する。<u>オゾンスクラバ中にヨウ化カリウムを用いている場合、試料採取後にオゾンスクラバ及び捕集管の状態の確認を行い、溶解したヨウ化カリウムがオゾンスクラバから溶け出して捕集管へ流出しているようであれば、再測定として試料採取をやり直す。</u>水が凝縮するおそれのある時には、オゾンスクラバ、捕集管を気温よりやや高めに加温する。</p>	<p><u>(注〇〇)</u> 捕集管を室外に出す場合はアルミホイル等を巻き付けることにより遮光する。水が凝縮するおそれのある時には、オゾンスクラバ、捕集管を気温よりやや高めに加温する。</p>

3) トラベルブランク用捕集剤等の試料採取時の取り扱い

従来のマニュアルではトラベルブランク用の捕集剤等について、試料採取時の取り扱いが「試料採取操作を除いて試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う」等の記述であり、分かりにくいところがあったことから、表現を具体的にした。

a) VOCs 容器採取

新マニュアル (第1編 第2章 第1節)	旧マニュアル (平成9年2月、平成15年12月)
<p>加湿ゼロガスを減圧採取法では80kPa(約610mmHg)、加圧採取法では200kPa(約1500mmHg)程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いて試料採取容器と同様に持ち運び、<u>試料採取中はそのまま試料採取容器の側に置いておく。</u></p>	<p>加湿ゼロガスを減圧採取法では80kPa(約610mmHg)、加圧採取法では200kPa(約1500mmHg)程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いて試料採取容器と同様に持ち運ぶ。</p>

b) VOCs 固体吸着—加熱脱着

新マニュアル (第1編 第2章 第2節)	旧マニュアル (平成9年2月)
<p>トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取操作を除いて試料採取用の捕集管と同様に持ち運</p>	<p>トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取操作を除いて試料採取用の捕集管と同様に持ち運</p>

<p>び、取り扱う。<u>即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。</u></p>	<p>び、取り扱う。</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------

c) VOCs 固体吸着－溶媒抽出、酸化エチレン

<p>新マニュアル (第1編 第2章 第3節、第4章)</p>	<p>旧マニュアル (平成9年2月、 平成11年3月 酸化エチレン)</p>
<p>トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。<u>即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。</u></p>	<p>トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。</p>

d) アルデヒド類 固相捕集

<p>新マニュアル (第1編 第3章 第1～4節)</p>	<p>旧マニュアル (平成9年2月)</p>
<p>トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。<u>即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓</u></p>	<p>トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。</p>

<u>を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。</u>	
------------------------------------------	--

e) アルデヒド類 溶液吸収

新マニュアル (第1編 第3章 第5節)	旧マニュアル (平成9年2月)
<p>トラベルブランク試験用として、吸収液の入った2本のガス吸収瓶を用意し、試料の捕集操作以外は全て試料採取用の吸引瓶と同一の条件下におく。<u>即ち試料採取用の吸収瓶に吸収液を入れるのと同時に、トラベルブランク用としてガラス製バイアルにも吸収液を入れ、試料採取を開始するまでの間はそのまま栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している吸収瓶の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、採取試料の吸収液をバイアルに移すのと同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。</u></p>	<p>トラベルブランク試験用として、吸収液の入った2本のガス吸収瓶を用意し、試料の捕集操作以外は全て試料採取用の吸引瓶と同一の条件下におく。</p>

f) 重金属類、ベンゾ[a]ピレン

新マニュアル (第1編 第5章、第7章)	旧マニュアル (平成9年2月、平成9年8月、平成11年3月 水銀、ベンゾ[a]ピレン 平成18年2月)
<p>トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料用と同一ロットのフィルタを、試料採取操作を除いて試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶ。<u>即ちトラベルブランク用のフィルタについては、試料採取準備中（試料採取用のフィルタを保存容器等から取り出してから試料採取を開始するまでの間）は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取しているフィルタの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用フィルタと同時に密封し、分析時まで同様に保存する。</u></p>	<p>トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料用と同一ロットのフィルタを、試料採取操作を除いて試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶ。</p>

g) 水銀及びその化合物

<p>新マニュアル (第1編 第6章)</p>	<p>旧マニュアル (平成11年3月 水銀、ベンゾ [a]ピレン)</p>
<p>トラベルブランク試験用の捕集管は、保存容器に保管し、<u>試料採取操作を除いて</u>試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、<u>取り扱う。</u> <u>即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。</u></p>	<p>トラベルブランク試験用の捕集管は、保存容器に保管し、試料採取用の捕集管と同様に持ち運んだ<u>未使用の捕集管を用いる。</u></p>

4) 試料採取と校正

流量校正についての記述を、第1章 第2節 3.1の(2)においてまとめて示した。

<p>新マニュアル (第1編 第1章 第2節)</p>	<p>旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p><u>(2) 試料採取用装置の概要と流量校正</u> <u>a) 試料採取装置の概要</u> <u>本マニュアルで試料採取に用いる測定方法には次のようなものがある。</u> <u>①流量調整装置→圧力計→採取容器（減圧）</u> <u>VOCsの容器採取法に使われ、採取流量は、採取容器の大きさによるが、4ml/min～10ml/min程度である。ポンプを使わず減圧にした採取容器内圧力と大気圧との差を利用して大気試料を採取する。流量調整装置の大気側には粒子を吸引しないようにステンレス製のフィルタが取り付けられており、フィルタ、流量調整装置及び圧力計は一体として販売されているものが多い。流量調整装置には固定型と可変型があり、可変型は試料採取前に流量校正しておく必要がある。</u> <u>②捕集剤（捕集管又は吸収瓶等）→流量調整装置→ポンプ→流量測定部（ガスメータ又は流量</u></p>	<p>記述なし</p>

計等)

VOCs、アルデヒド類、酸化エチレン、水銀及びその化合物の試料採取に使われる。測定方法によって、捕集剤の前段に除湿管やオゾンスクラバを取り付ける。流量調整装置はポンプとガスメータの間に入れることもできる。流量測定部には面積型流量計、マスフローメータ、乾式積算流量計、湿式積算流量計等を用いる。流量計を捕集剤とポンプの間に入れる場合もあるが、この場合圧力差を測定して指示流量計の目盛りを校正しておく。市販のサンプラでは、流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっているものが多い。

③フィルタ→ポンプ→流量測定部（流量計）

重金属類及び多環芳香族炭化水素類の試料採取に使われるハイボリウムエアサンプラ又はロウボリウムエアサンプラで、流量が大きい装置ではポンプ自体の動きによって流量を調節する。ロウボリウムエアサンプラでは装置によっては②の型をとるものもある。流量測定部の面積型流量計は試料採取前に流量を校正する。流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっていて流量が自動制御されるような装置では、各自で流量を校正できないものが多いので、装置の説明書等で確認し、対応する。

b) 流量の校正及び確認

試料採取装置は正しい流量で採取できるように事前に、又、定期的（1年に1回以上）に校正する必要がある。この校正結果が維持されていることを確認するために、毎月1回以上の頻度で流量の確認を行い、校正時と比較して10%以上ずれている場合には、校正からやり直す。

試料採取装置の校正の例を以下に示す。ただし、使用する装置により適した校正方法があるので、装置の説明書をよく読んで対応すること。また、流量が自動制御されるような装置ではメーカーでの校正が必要となるものも多いので確認して対応すること。

①容器採取（減圧採取）用の流量調整装置の校正例

流量可変型の流量調整装置は採取容器の8割程度の空気を採取できるように調整する。50 kPa 程度に減圧にした流量校正用の採取容器に流量調整装置と圧力計を取り付け、大気採取側に基準流量計を取り付けてバルブを開いて空気を採取し、流量調整装置の流量を校正する。調整したい流量を中心に、低流量側、高流量側を含め合計3点以上で校正するとよい。また、流量可変型の流量調整装置では温度影響を受けるものもあるので、試料採取日の平均気温を考慮して調整する。

②中容量以下の試料採取装置に用いられるフロート型面積流量計の校正例

フロート型面積型流量計はその目盛りと実際の流量が必ずしも一致していないことから、試料採取前に校正する。試料採取装置の排気側に湿式ガスメータや基準流量計を接続し、ポンプを動作させ、校正する流量計の指示値を規定流量になるよう調節した後、湿式ガスメータでは回転数と経過時間により求めた流量と流量計の目盛りを比較して、又、基準流量計ではそれぞれの流量計の指示値を比較して、校正を行う。湿式ガスメータの指示値の補正や基準流量計の作成については、JIS Z 8761（フロート型面積流量計による流量測定方法）や環境大気常時監視マニュアルを参考にする。

捕集剤とポンプの間に流量計があるものでは、捕集剤あるいは系内各部分の空気抵抗などによって生じる圧力損失を測定して、流量計の流量補正を行う必要がある。校正方法の一例として、フィルタホルダと流量計の間に真空計又は水銀マンオメータを入れて差圧を測定して流量校正曲線を作成する。

③流量計が組み込まれた一体型装置の校正例

流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっていて流量が自動制御されるような市販の装置では、装置の説明書の記載に従う。スパン校正できる装置の一例として、装置の吸引側に精密膜流量計や基準流量計を取り付けて装置を動作させ、精密膜流量計では標線間を通過す

<p><u>る時間から求めた流量と装置の指示値を比較して、又、基準流量計ではそれぞれの指示値を比較して、校正を行う。</u></p> <p><u>④ルーツメータを基準としたハイボリウムエアサンプラの校正例</u></p> <p><u>ハイボリウムエアサンプラとルーツメータを接続し、ルーツメータの大気吸入側にはオリフィス用アダプタ及びマノメータを取り付ける。ポンプを作動させ、校正する流量計の目盛りをルーツメータの流量で校正する。</u></p> <p><u>⑤ルーツメータで校正されたオリフィスを基準としたハイボリウムエアサンプラの校正例</u></p> <p><u>ハイボリウムエアサンプラに校正したオリフィス及びマノメータを取り付け、ポンプを作動させ、校正する流量計の目盛りをマノメータの圧力から求められる流量で校正する。</u></p> <p><u>オリフィス及びマノメータの校正は次のよう</u> <u>に行う。ハイボリウムエアサンプラとルーツメ</u> <u>ータを接続し、ルーツメータの大気吸入側には</u> <u>流量校正用のオリフィス及びマノメータを取り</u> <u>付ける。ポンプを作動させ、マノメータの圧力</u> <u>とルーツメータの流量との関係を求める。ポン</u> <u>プの流量を段階的に変化させて同様の操作を行</u> <u>い、検量線を作成する。</u></p>	
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

3. その他の変更

1) 単位

大気濃度の算出式に示されている最終的な大気濃度の単位を変更した（モニタリング結果として公表されている単位とする）。既存のマニュアルでは、全て $\mu\text{g}/\text{m}^3$ としているが、多環芳香族炭化水素類、重金属類（水銀も含む）については ng/m^3 として算出式を変更した。

<p>新マニュアル (第1編 第5章、第7章)</p>	<p>旧マニュアル (平成9年2月、平成9年8月、 平成11年3月 水銀、ベンゾ[a]ピレン、 平成18年2月)</p>
<p>ng/m^3 (算出式を変更)</p>	<p>$\mu\text{g}/\text{m}^3$</p>

2) メーカー名、商品名の記載

メーカー名、商品名の記載はできるだけ削除した。様々な商品が普及してきており、特定の商品の記載は不要と考えられるためである。

3) 用語の定義

用語の定義を、略語を中心に取りまとめた。

<p style="text-align: center;">新マニュアル (第1編 第1章 第1節、 第2編 第1章 第1節)</p>	<p style="text-align: center;">旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p>(例：第1編)</p> <p>2 用語の定義と参照資料</p> <p>(1) 用語の定義</p> <p><u>GC</u> <u>ガスクロマトグラフィ(Gas Chromatography)</u>又は<u>ガスクロマトグラフ(Gas Chromatograph)</u></p> <p><u>MS</u> <u>質量分析法(Mass Spectrometry)</u>又は<u>質量分析計(Mass Spectrometer)</u></p> <p><u>GC-MS</u> <u>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</u></p> <p><u>FID</u> <u>水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector)</u></p> <p><u>ECD</u> <u>電子捕獲検出器(Electron Capture Detector)</u></p> <p><u>FTD</u> <u>熱イオン化検出器(Flame Thermionic Detector)</u></p> <p><u>GC-FTD</u> <u>ガスクロマトグラフ-熱イオン化検出器</u></p> <p><u>ELCD</u> <u>電気伝導度検出器(Electrical Conductivity Detector)</u></p> <p><u>PID</u> <u>光イオン化検出器(Photo-ionization Detector)</u></p> <p><u>ICP</u> <u>誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)</u></p> <p><u>AES</u> <u>発光分析法(atomic emission spectrometry)</u>又は<u>発光分析装置(atomic emission spectrometer)</u></p> <p><u>ICP-MS</u> <u>誘導結合プラズマ質量分析法又は誘導結合プラズマ質量分析装置</u></p> <p><u>ICP-AES</u> <u>誘導結合プラズマ発光分析法又は誘導結合プラズマ発光分析装置</u></p>	<p>記述なし</p>

	は誘導結合プラズマ発光分析装置
<u>HPLC</u>	<u>高速液体クロマトグラフィ (High performance liquid chromatography) 又は高速液体クロマトグラフ (High performance liquid chromatograph)</u>
<u>LC-MS</u>	<u>高速液体クロマトグラフ質量分析法 (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry) 又は高速液体クロマトグラフ質量分析装置 (Liquid Chromatography - Mass Spectrometer)</u>
<u>HV</u>	<u>ハイボリュームエアサンプラ (High volume air sampler)</u>
<u>LV</u>	<u>ローボリュームエアサンプラ (Low volume air sampler)</u>
<u>VOCs</u>	<u>揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds)</u>
<u>HCFC</u>	<u>ハイドロクロロフルオロカーボン (hydro chloro fluoro carbon)</u>
<u>DNPH</u>	<u>ジニトロフェニルヒドラジン (Dinitrophenylhydrazine)</u>
<u>B[a]P</u>	<u>ベンゾ[a]ピレン (Benzo[a]pyrene)</u>
<u>PAH</u>	<u>多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)</u>
<u>BTB</u>	<u>ブロムチモールブルー指示薬 (BromThymol Blue)</u>
<u>MIBK</u>	<u>メチルイソブチルケトン (Methyl isobutyl ketone)</u>
<u>DDTC</u>	<u>ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (Sodium Diethyldithiocarbamate)</u>
<u>HCB</u>	<u>ヘキサクロロベンゼン (Hexachlorobenzene)</u>
<u>PFTBA</u>	<u>パーフルオロトリブチルアミン (Perfluorotributylamine)</u>
<u>PFK</u>	<u>パーフルオロケロセン (Perfluorokerosene)</u>
<u>CRM</u>	<u>標準試料 (Certified reference</u>

	<u>material)</u>
SIM	<u>選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)</u>
PTV	<u>プログラム昇温気化注入</u>
EI	<u>電子衝撃イオン化法</u>
RRF	<u>相対感度係数 (Relative Response Factor)</u>
Vol%	<u>体積百分率 (Volume per unit volume)</u>
ppm	<u>100万分の1 (Parts per million; 10^{-6})</u>
ppb	<u>10億分の1 (Parts per billion; 10^{-9})</u>
kPa	<u>キロパスカル (kilo Pascal, 760mmHg = 101.325 kPa)</u>
mmHg	<u>水銀柱ミリメートル</u>
μg	<u>マイクログラム (Microgram; 100万分の1g; 10^{-6}g)</u>
ng	<u>ナノグラム (Nanogram; 10億分の1g; 10^{-9}g)</u>
amu	<u>1質量単位 (amu)</u>
sr	<u>サロゲート (surrogate)</u>
ss	<u>シリンジスパイク (Syringe Spike)</u>
目標定量下限値	<u>環境基準・指針値等の1/10の濃度</u>
EPA	<u>米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency)</u>
WHO	<u>世界保健機構 (World Health Organization)</u>
PRTR	<u>化学物質排出移動量届出制度 (Pollutant Release and Transfer Register)</u>

4) 数値の表示方法

数値の表示方法について、取りまとめた。

<p style="text-align: center;">新マニュアル (第1編 第1章 第1節、 第2編 第1章 第1節)</p>	<p style="text-align: center;">旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p>(例：第1編)</p> <p><u>(1) 濃度の表示</u></p> <p><u>測定結果（濃度）は、定量下限値以上の値はそのまま記載し、定量下限値未満の値については次のとおりとする。定量下限値未満の値は定量下限値以上の値と同等の精度が保証できない値であることが分かるような表示方法(例えば、検出下限値以上・定量下限値未満の値は括弧付きにする、検出下限値未満は(<検出下限値(数値))等で記載する。</u></p> <p><u>(2) 数値の取扱い（注 1-1-2）</u></p> <p><u>濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定のない場合には次による。なお、濃度算出に至るまでの過程においては、計算上の誤差が積み重ねられるため、数値の丸め操作は計算の最終結果に対してのみ行うこと。</u></p> <p><u>a) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を2桁として表し、検出下限未満の場合には検出下限値未満であったことを表示する。但し、試料における定量下限値の桁までとし、それより下の桁は表示しない。</u></p> <p><u>b) 定量下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を2桁として表示する。検出下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、定量下限値の桁までとして表示する。</u></p> <p><u>(3) 2重測定値</u></p> <p><u>2重測定試験を実施した場合には、試験結果が判定基準を満たしていることを確認し、2つの（又はそれ以上の）測定値の平均値をそのときの測定値とする。その際、検出下限値以上の</u></p>	<p>記述なし</p>

測定値についてはその値を用いて、検出下限値未満の測定値については検出下限値の2分の1の値を用いて算出する。表示方法は(1)に従う。

(4) 年平均値

年平均値を算出する時には、上記のよって得られた各月の濃度から、検出下限値以上ではその測定濃度、検出下限値未満では検出下限値の1/2の値を用い、算術平均により平均値を求める。なお、検出下限値が十分に低い値で維持されていない場合は、検出下限値の1/2を加えることから、極めて低濃度の試料に対する年平均値が高めに見積もられることがあるので、下限値は十分低い値を維持するように努力する必要がある。

(注 1-1-2) 有効数字は測定値がもつ誤差を踏まえて表記するものであり、意味のない数値を表さないように少な目の桁数で丸めることもあるが、このマニュアルでは、意味のある数字が削られること（桁落ち）がないようにしている。また、測定値の誤差が本質なので、「測定値±測定誤差」として表すことが理想であり、このとき「測定誤差は有効数字1桁、測定値は測定誤差と同じ桁まで表記する」とする考え方もある。

5) 試料採取器材の記述の統一

各章によって、同様の装置であっても記述方法が異なっているので、極力統一した。

a) 流量調整装置

新マニュアル (第1編 各章)	旧マニュアル (全てのマニュアル)
全て <u>流量調整装置 (マスフローコントローラ)</u> とする。	(VOCs) : <u>マスフローコントローラ</u> (酸化エチレン) : <u>流量調整装置</u> (水銀) : <u>流量調整バルブ</u> (アルデヒド類) : <u>記載なし</u>

b) 流量測定部

<p>新マニュアル (第1編 各章)</p>	<p>旧マニュアル (全てのマニュアル)</p>
<p>(VOCs：第1編 第2章 第2節、第3節、 アルデヒド類：第1編 第3章、 酸化エチレン：第1編 第4章、 水銀：第1編 第6章)</p> <p>○) 流量測定部</p> <p><u>湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.001L/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。</u></p>	<p>(VOCs、アルデヒド類)</p> <p>○) ガスメータ</p> <p><u>湿式型のもの、又はこれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能であり・・・</u></p> <p>(酸化エチレン)</p> <p>○) ガスメータ</p> <p><u>積算測定が可能であり、・・・</u></p> <p>(水銀)</p> <p>○) 流量計</p> <p><u>面積流量計、マスフローメータ、乾式積算流量計、湿式積算流量計等・・・</u></p>
<p>(重金属類：第1編 第5章、 ベンゾ[a]ピレン：第1編 第7章)</p> <p>ハイボリウムエアサンプラ</p> <p>c) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計、差圧検出方式等を用いる。0.7-1.5m³の範囲の一定流量を0.05m³まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、HVの通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。</u></p> <p>ローボリウムエアサンプラ</p> <p>c) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。10-30L/minの範囲の一定流量を0.5L/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、LVの通常の使用状態の下で校正しておく。</u></p>	<p>(重金属類)</p> <p>ハイボリウムエアサンプラ</p> <p>○) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計、差圧検出方式等を用いる。・・・</u></p> <p>(ベンゾ[a]ピレン)</p> <p>ハイボリウムエアサンプラ</p> <p>○) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計等を用いる。・・・</u></p> <p>(重金属類)</p> <p>ローボリウムエアサンプラ</p> <p>○) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。・・・</u></p> <p>(ベンゾ[a]ピレン)</p> <p>ローボリウムエアサンプラ</p> <p>○) 流量測定部</p> <p><u>指示流量計としてはフロート型面積流量計、ガスメータ等を用いる。・・・</u></p>

6) 試料採取時間の欠測時間

試料採取時間は 24 時間であるが、停電等の理由により試料採取装置が停止していた場合の処置として、何時間の欠測まで許容できるか基準を示した。

新マニュアル (第1編 第1章 第1節)	旧マニュアル (全てのマニュアル)
<p><u>4.2 試料採取時間</u></p> <p><u>試料採取時間は24時間（又は24時間単位でそれ以上）とするが、停電等の止むを得ない理由により試料採取の途中で採取装置が停止し、試料採取のやり直しが困難である場合、20時間以上の試料採取が行われていればこれを有効とできる。ただし、1日平均値として24時間測定が基本であるので、途中で意図的に試料採取を止めることは避けるべきである。</u></p> <p><u>1時間値が得られる自動測定装置による測定結果を用いて、日内変動が大きいと考えられるベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエンの四季（約100日）の4地点のデータから、地域ごとに24時間平均値と20時間平均値を比較した結果では、96%以上のデータが30%以内の誤差に、92%以上のデータが20%以内の誤差に収まっている。なお、24時間平均値と比較して95%以上のデータが収まる誤差は、21時間平均値では25%、22時間平均値では15%、23時間平均値では10%以内となっている。</u></p>	記述なし

4. 排ガス中の指定物質

トラベルブランク、感度変動、2重測定といった精度管理事項について、及び用語の定義、表示方法について第1編と同様に変更した。