

有害大気汚染物質測定方法マニュアル

大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法

平成 30 年 3 月

環境省 水・大気環境局 大気環境課

目 次

大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法	1
アルカリ含浸フィルタ捕集-イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法	
1 測定方法の概要	1
2 試薬	1
3 器具及び装置	2
4 試料採取及び試験液の調製	5
5 試験操作	7
6 検出下限値、定量下限値の測定	8
7 濃度の算出及び結果の報告	8

大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法

アルカリ含浸フィルタ捕集－イオンクロマトグラフ－ポストカラム吸光光度法

1 測定方法の概要（注1）

本マニュアルは大気粉じん中の六価クロム測定方法を示したものである。

ここで示した測定方法は、大気粉じん中の六価クロムをアルカリ性に処理したセルロースフィルタに5L/minで24時間採取し、これを水で抽出してイオンクロマトグラフに導入し、カラムで分離した後にジフェニルカルボノヒドラジドと反応させ、吸光光度検出器で測定して六価クロム濃度を求める。

分析精度の管理については、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（環境省水・大気環境局大気環境課 平成23年3月）第1部第2章に従う他、六価クロム測定値の誤差要因となる情報を合わせて報告する。

目標定量下限値は、EPAの 10^{-5} リスクレベル基準が $0.8\text{ng}/\text{m}^3$ であることから、その10分の1である $0.08\text{ng}/\text{m}^3$ を測定できることとし、可能であれば、更に低レベルの基準であるWHO欧州事務局ガイドラインの $0.25\text{ng}/\text{m}^3$ の10分の1である $0.025\text{ng}/\text{m}^3$ まで測定できることが望ましい。

なお、六価クロムの測定にあたり、全クロム濃度も同一地点で同時に測定し、報告する。全クロム濃度の測定方法は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月、環境省水・大気環境局大気環境課）第5部第1章に示されている。

2 試薬（注2）

(1) 水（超純水）

使用する水は、JIS K 0557のA3グレード以上のものとし、全クロムのブランクが極力少ないもの。

(2) 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム

JIS規格特級又はこれと同等以上の純度のものとし、全クロムのブランクが極力少ないもの。

(3) 硝酸、ふっ化水素酸

使用する酸等は、JIS規格特級より純度が高く、全クロムのブランクが極力少ない高純度試薬、又はこれと同等以上の純度のものとする。

(4) 硫酸アンモニウム、アンモニア水、硫酸

JIS規格特級より純度が高く、全クロムのブランクが極力少ない高純度試薬又はこれと同等以上の純度のものとする。

(5) 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド、メタノール

JIS規格特級又はこれと同等以上の純度のものとする。

(6) 標準物質（ニクロム酸カリウム）

二クロム酸カリウムは容量分析用標準試薬(JIS K 8005)又はこれと同等以上の試薬。

(7) 標準原液 (1mg-Cr(VI)/mL)

(6)の二クロム酸カリウムを100℃にて1時間加熱し、放冷して室温に戻す。この0.283gを水に溶解して全量フラスコ(100mL)に移し、水を加えて定容する。

(8) 標準溶液 (100ng-Cr(VI)/mL)

(7)の標準原液(1mg-Cr(VI)/mL) 1mLを全量フラスコ(100mL)に取り、水を加えて定容する。この溶液1mLを全量フラスコ(100mL)に取り、水を加えて定容し、標準溶液とする。

3 器具及び装置 (注3)

(1) 試料採取装置

図1のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。試料採取時、フィルタホルダ周囲は必要に応じて降雨対策のため、アルミホイルや樹脂材質製のフードやカバーで覆うこと。又、試料の採取や前処理において使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する。

a) フィルタホルダ

フィルタホルダは図2のように、以下に示すアルカリ含浸フィルタを破損することなく漏れのないように装着でき、ポンプ等と接続して大気を吸引できる構造で、対象物質の溶出が起こりにくい材質で、オール樹脂製又は可能な限りメタルフリーなもの。試料空気やアルカリ含浸フィルタが接する部分の材質は特にふっ素樹脂が望ましい。図2に示す網による汚染の恐れがある場合にはふっ素樹脂フィルタ等のバックアップフィルタを使用する。

使用フィルタホルダ

例：ろ紙フォルダ 片側開放式一般環境用(φ47mmのろ紙が装着できるもの)、

b) アルカリ含浸フィルタ

アルカリ含浸フィルタはJIS P 3801ろ紙(化学分析用)に規定される5種Cに炭酸水素ナトリウムを含浸したものを使用する。フィルタのサイズは直径47mmとする。(注4)

c) ポンプ

a)～c)の器材を装着した状態で、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、24時間以上連続的に使用できるもの。(注5)

d) 流量調整装置

設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 流量測定部

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0.1L/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し、積算流量の測定が可能なもの。又はこれと同等以上の性能を持つもの。

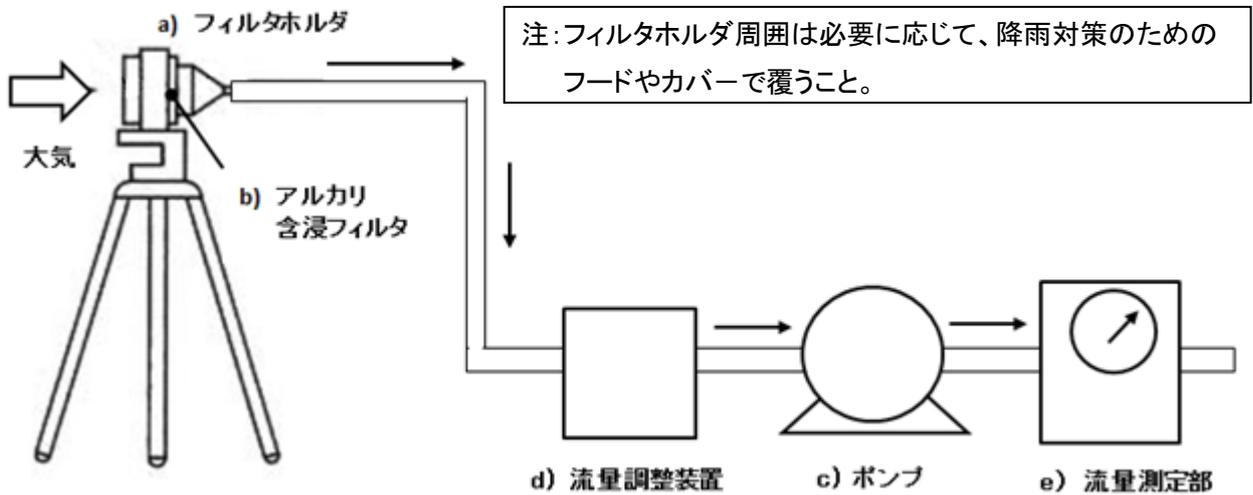


図1 六価クロムの試料採取装置概要

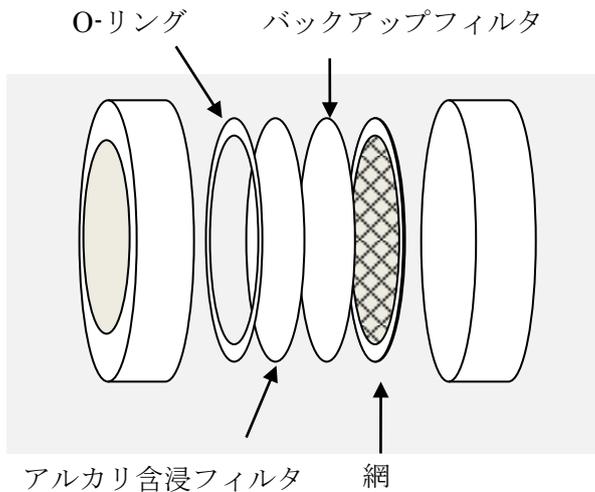


図2 フィルタホルダの構成例

(2) 超音波発生装置

抽出用容器を浸漬できる水槽を備えたもの。

(3) 抽出用容器

前処理操作に従ってアルカリ性の溶液で抽出操作を行った時に六価クロムの溶出がなく、容量10mL程度のもの。(注6)

(4) 注射筒

プラスチック製のもの。六価クロムの溶出や吸着がないもの。

(5) ディスクフィルタ

水溶液のろ過用で(4)の注射筒に接続可能なもの。六価クロムの溶出がないもの。

(6) オートサンプリングバイアル

内容量数 mL程度の専用のもの。六価クロムの溶出や吸着がないもの。

(7) イオンクロマトグラフ

a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。溶離液や反応液と接する部分の材質に金属を用いていないもの。

b) 試料導入装置

試験液100~500 μ L程度の一定量を精度よく導入できる構造であること。

c) 分離カラム、保護カラム

充填剤として、塩基性条件で使用可能な高容量陰イオン交換樹脂を充填したもの。保護カラムは分離カラムの前に取り付ける。(注7)

d) 溶離液

例えば、①250mmol/L硫酸アンモニウム-100mmol/Lアンモニア水又は②10mmol/L炭酸ナトリウム-100mmol/L炭酸水素ナトリウム。

c)のカラムを使用した時に良好な分離が得られるもの。

例示した溶離液の調製方法は次の通り。①硫酸アンモニウム33.0gを水500mL程度に溶解して全量フラスコ(1000mL)に移し、アンモニア水6.50mLを加え、水で定容する。

②炭酸ナトリウム1.06g、炭酸水素ナトリウム8.40gを水500mL程度に溶解して全量フラスコ(1000mL)に移し、水で定容する。

e) 反応液

例えば、2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1mol/L硫酸。

例示した反応液の調製方法は次の通り。全量フラスコ(1000mL)に水500mL程度と硫酸28mLを加えた後、メタノール100mLに1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド0.5gを溶解した液を加え、水で定容する。

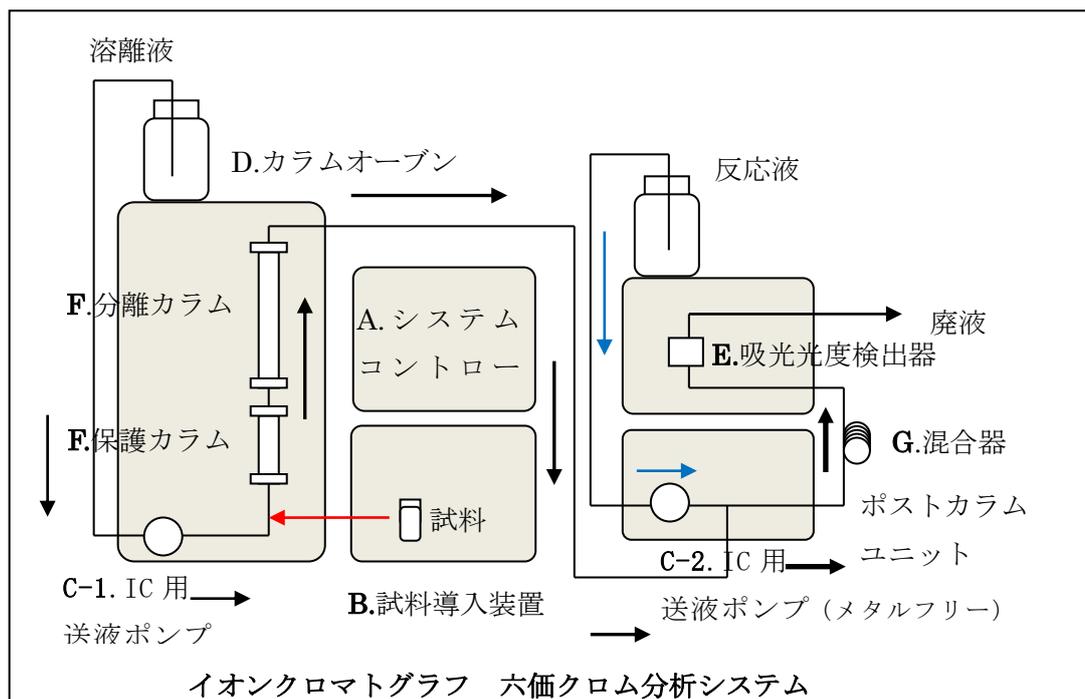
f) 混合器

溶離液と反応液が十分に混合できる構造のもので、接液部は樹脂製とし、一定の温度を維持する。(注8)

カラムと検出器の間に位置する。

g) 検出器

吸光光度検出器。波長 520-540nmの間で適切な条件に設定する。



構成装置名	使用用途
A. システムコントローラー	B～Eの機能を管理
B. 試料導入装置	試料を一定量導入
C-1. IC用送液ポンプ	カラムに溶離液を送る
C-2. IC用送液ポンプ	反応液を混合器へ送る
D. カラムオーブン	カラム温度を定温保持
E. 吸光光度検出器	吸光度測定
F. 分離カラム、保護カラム	目的物質の分離、カラムの劣化防止
G. 混合器	目的物質と反応液を混合

図3 分析装置の構成例

4 試料採取及び試験液の調製

大気粉じん中の六価クロムは、共存する還元性物質の影響による過小評価や、三価クロムの酸化の影響による過大評価の可能性が確認されている。負の誤差として、フィルタに捕集された粉じん量が $200\mu\text{g}$ を超えると回収率が70%を下回る事例があり、これは、大気を $5\text{L}/\text{min}$ で採取する場合、 $0.028\text{mg}/\text{m}^3$ に相当する浮遊粉じん濃度と見積もられる。また、アルカリ含浸フィルタ上に添加した三価クロム（硝酸クロム）の三価から六価への酸化率は、冬季で1%程度以下、夏季で数%であったので、とくに夏季の六価クロム濃度は、三価クロムの酸化により正の誤差を受ける可能性がある。正の誤差の影響の程度の検討例をマニュアル末尾の補足に示す。

このことから、六価クロムの測定に当たっては、試料採取から前処理、測定に至るまで細心の注意を払って操作する必要がある。

(1) アルカリ含浸フィルタの作成

試料採取に先立ち、アルカリ含浸フィルタを作成する。同時に作成したものを同一ロットとして取り扱う。(注9)

a) 必要枚数の5種Cフィルタを(1+9)硝酸+(2+98)ふっ化水素酸に浸し、個々のフィルタが酸と接触するように、軽く混ぜる。2時間程度放置して、フィルタ中のクロムを溶出させる。このフィルタを1枚ずつ、水気をできるだけ切り、別の容器に調製した(1+9)硝酸+(2+98)ふっ化水素酸に移し、さらに2時間程度浸す。(注10) (注11)

b) 水を入れた容器にこのフィルタを移し、フィルタ中の酸を水の中へ溶かし出す。水のpHが中性になるまで、水を取り替え、フィルタ中の酸を取り除く。

c) このフィルタの水気をできるだけ切り、0.12mol/L炭酸水素ナトリウム溶液に移す。フィルタ同士が密着しないように3分間ゆっくりとかき混ぜる。このフィルタを1枚ずつ、水気をできるだけ切り、別の容器に調製した0.12mol/L炭酸水素ナトリウム溶液に移し、3分間ゆっくりとかき混ぜる。同様にもう一度、別の容器に調製した0.12mol/L炭酸水素ナトリウム溶液に移し、3分間かき混ぜる。

d) 清浄なシャーレ等に取り出し、デシケータ内等で乾燥する。乾燥後のアルカリ含浸フィルタは清浄な容器に移し、密封して使用時まで冷凍保管する。(注12) (注13)

(2) 試料の捕集 (注1)

図2のように試料採取用のアルカリ含浸フィルタを装着したフィルタホルダを図1のように各部と接続し、大気を5L/minで24時間採取する。フィルタホルダには直射日光が当たらないようにする。(注4) (注14)

試料採取後のアルカリ含浸フィルタは、密閉容器に入れて、さらにアルミ蒸着袋等で密封し、冷蔵して運搬する。実験室に持ち帰った試料は分析まで冷凍保管する。(注15) (注16)

トラベルブランク試験用として(1)で作成した未使用のアルカリ含浸フィルタを用意し、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び、取り扱う。トラベルブランク用フィルタについては、試料採取準備中(試料採取用フィルタの開封時点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側に置いておく。試料採取終了時に再び開封し、試料採取用と同時にトラベルブランク試験用も密封し、分析時まで同様に保管する。(注17)

この試験は、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、汚染防止が確実に行わ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き、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みなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。(注18)

2重測定用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(3) 試験液の調製 (注16)

アルカリ含浸フィルタに捕集した粉じん試料から六価クロムを溶出し、試験液を調製する。

a) 大気粉じんを捕集したアルカリ含浸フィルタを抽出用容器に入れ、水 5 mLを加え、超音波発生装置内で30分間超音波をかけて六価クロムを抽出する。(注19)

b) この抽出液を注射筒に取り、ディスクフィルタを取り付けてろ過しながら、オートサンプラバイアルに移し、試験液とする。

(4) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料用と同一のロットのアルカリ含浸フィルタについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料を採取したフィルタと同様な操作をしたアルカリ含浸フィルタについて、それぞれ(3)の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。(注20) (注21)

(5) 2重測定試験

試料と同一条件で採取したアルカリ含浸フィルタについて(3)の操作を行い2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作

(1) イオンクロマトグラフの分析条件の設定と機器の調整

イオンクロマトグラフの分析条件として、具体例を2例示すが、これを参考にして適宜設定する。(注22)

溶離液はイオンクロマトグラフとカラムの種類に応じて、最適な条件を確認し、選定すること。

(2) 試験液の測定

a) 4の(3)で調製した試験液をイオンクロマトグラフに注入して測定を開始し、そのクロマトグラムを記録する。

b) 六価クロムの保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

c) 六価クロムのピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から注入した試験液中の六価クロムの濃度を求める。

(3) 検量線の作成

a) 六価クロムの標準溶液 (0.1 μ g/mL) を濃度がアルカリ含浸フィルタとマトリックスマッチングした溶液 (例えば操作ブランク用試験液と同様な液性の溶液) で希釈

し0.1～5ng/mLになるように、検量線作成用標準濃度系列を作成する。標準濃度系列はゼロを入れて5段階以上とする。この標準濃度系列は用時調製する。

b) a)で調製した標準濃度系列をイオンクロマトグラフに注入し、(2)の a)、b)の操作を行って、六価クロムのクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを求める。

c) 六価クロムの濃度とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験液の測定

4の(4)で調製した操作ブランク試験液をイオンクロマトグラフに注入し、(2)の操作を行って操作ブランク値を求める。(注23)

(5) トラベルブランク試験液の測定

4の(4)で調製したトラベルブランク用試験液について(2)の操作をして六価クロムの濃度を測定する。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とする。

(6) イオンクロマトグラフの感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は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、20%を超えた感度変動が生じた場合にはそれ以前に測定した全試料の再測定が必要となり、試料の保存性も考慮して再測定が可能な期間内で実施頻度を決定する。また、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は、速やかに感度変動試験を行い、その原因と感度変動との関係を確認する。なお、感度変動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24)

(7) 2重測定試験液の測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作をして六価クロムの濃度を測定する。(注25)

6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について、5の(2)の操作を行い、測定値を求め、式(3)から六価クロムの大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(1)、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、操作ブランク値がある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。

この測定は機器の分析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27)

検出下限値 = 3 s (ng/m³)式(1)

定量下限値 = 10 s (ng/m³)式(2)

7 濃度の算出及び結果の報告

(1) 六価クロム濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から、式(3)を用いて大気粉じん中の六価クロム濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E}{V_{20}} \quad \text{.....式(3)}$$

C : 大気粉じん中の六価クロムの濃度 (ng/m³)

M_s : 大気粉じんを捕集したフィルタから調製した試験液の六価クロムの濃度 (ng/mL)

M_b : トラベルブランク用フィルタから調製した試験液の六価クロムの濃度 (ng/mL)

操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。

E : 前処理方法によって調製した試験液の量 (mL)

V₂₀ : 気温 20°C、大気圧 101.3kPa における捕集量 (m³)

(2) 関連情報の報告 (注1)

六価クロム濃度の報告に合わせ、その精度に関わる次の情報を報告する。

a) 全クロム及び浮遊粉じん濃度

六価クロムの測定と同一地点で、全クロム濃度及び浮遊粉じん濃度の測定を行う。これらの測定方法は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成 23 年 3 月、環境省 水・大気環境局 大気環境課）第 5 部第 1 章に示されている。（注 14）

b) SPM濃度

六価クロム測定地点近傍の常時監視測定局等の SPM 測定値を報告する。報告値は六価クロムの試料採取時間の平均値とする。

c) 気温

六価クロム測定地点で実測されたもの、または、近傍の常時監視測定局や气象台等の気温を報告する。報告値は六価クロムの試料採取時間の平均値とする。

(注1) フィルタに捕集した粉じんやフィルタを通過するガス状物質には様々な化学物質が存在し、試料採取中や保管中に六価クロムの還元を引き起こし六価クロム濃度を低く見積もる可能性がある。このような還元性物質による影響を防ぐためにセルローズフィルタを 0.12mol/L 炭酸水素ナトリウム水溶液の含浸により弱アルカリ性に処理し、採取流量を可能な限り少なくしている。一方で、アルカリ条件下では、特に高温期にアルカリ含浸フィルタに捕集した粉じん中の三価クロムの一部が六価クロムに酸化され、六価クロム濃度に正の誤差を与える可能性がある。その影響を最小化するため、フィルタのアルカリ処理を弱アルカリ性に留めている。

(注2) 試薬にクロムが含まれると、一連の操作の間に酸化して六価クロムになる可能性がある。六価クロムのほかに、全クロム濃度ができるだけ低いものを用いる。

使用する試薬類のグレードに注意し、純水も含めて全クロム量を日常から管理すること。特に、試薬グレードは未開封の状態での保証であり、開封後は試薬のグレード保証とはならないことから、保管管理に注意する。

(注3) 器具等は、出来る限り樹脂製の材質を使用し、全クロムのブランクが低くなるように使用前に水、酸、アルカリ等で十分に洗浄しておく。

(注4) フィルタに捕集された粉じん量が多くなると粉じん中の還元性物質が増え、六価クロムが還元されやすくなる。そのため、採取流量をできるだけ少なくするが、目標定量下限値を満たす測定法とするため、5L/minの吸引流量とし、24時間採取する。目標定量下限値を満たすことができれば、これ以下の吸引流量としてもよい。また、狭い面積のフィルタで捕集すると単位面積当たりの粉じん量が増えるので、フィルタ径は大きいほうがよいが、フィルタが大きくなることでブランク値が増えるので、ここでは直径47mmφとしている。アルカリ含浸フィルタのブランクが精度管理に影響を与えないほど低ければ、より直径の大きいフィルタを使用してもよい。

(注5) 圧力損失による吸引量の低下を起こしにくく、脈動の少ないもの。

(注6) 樹脂製の試験管等を用いる。容器の容量は抽出液の量等に応じて適宜選択する。必要以上に大きすぎないこと。

(注7) 溶離液を所定の流量で流したときに六価クロムのピークが十分に保持されるもの。目安として、保持時間が4分以上あり、そのときのピーク幅が40秒以内であること。

(注8) 内径約0.1mm、長さ1m以上のポリエタノールエーテルケトン樹脂管やポリエチレン管、パーフルオロアルコシキル樹脂管などを用いる。チューブの長さは、溶離液と反応液との速やかな混合と反応による発色条件を考慮して、適切な長さとする。

(注9) フィルタ中にクロムが含まれていると、保管中にアルカリ含浸フィルタ内で酸化されて六価クロムとなる可能性がある。アルカリ含浸フィルタの作成は、試料採取時期に合わせて行うとよい。

(注10) 酸の液量に対してフィルタ枚数が多いと、洗浄の効果が低下する。47mmφのフィルタであれば、酸200mLに対して40枚程度までとする。

(注11) アルカリ処理前の5種Cフィルタから六価クロムは検出されないが、アルカリ処理をすることでフィルタ中のクロムが徐々に酸化されて六価クロムに変わるので、酸による洗浄は必ず行ってフィルタ中の全クロム含有量を少なくしておく。検証試験では、硝酸に加えてふっ化水素酸も用いて洗浄することで、アルカリ含浸フィルタ間のブランク値のばらつきが小さく、定量下限値がより低くなった。

(注12) 作成したアルカリ含浸フィルタは、同じロット中の10%以上の割合であらかじめ分析操作を行い、ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値以下であることを確認する。これを超える場合は、同じロットのアルカリ含浸フィルタは全て使用しない。

(注13) より温度の高い条件下では、アルカリ含浸フィルタ中にブランクとして含まれるクロムが酸化されやすくなり、六価クロムのブランク値が上昇しやすくなる。アルカリ含浸フィルタの温度管理は適正に行い、大気試料の採取前でも温度の低い状態を保っておく。

(注14) アルカリ含浸フィルタ上で起こる大気粉じん中の還元性物質による六価クロムの還元(過小評価)の影響をできるだけ少なくするため、試料採取流量は可能な限り少なく、5L/minとした。しかし、粉じん濃度が高い場合にはフィルタに捕集される粉じん及びそこに含まれる還元性物質が多くなり負の誤差が生ずることがある。参考として、5L/minの試料採取条件で実施した検証試験では、近隣常時監視測定局のSPM濃度が約0.03mg/m³を超えるときに、アルカリ含浸フィルタに添加したクロム酸カリウムの回収率が70%を下回る事例があった。このような影響の程度を把握するため、六価クロム測定値の他、同時に測定した粉じん濃度及び近隣常時監視測定局等のSPM濃度を合わせて報告する。

また、六価クロム濃度に対して全クロム濃度が高い場合には三価クロムから六価クロムへの酸化(過大評価)の影響を受ける可能性があるので留意する。影響の程度についての検討例は補足に示すが、アルカリ含浸フィルタ上に添加した三価クロム(硝酸クロム)の三価から六価への酸化率は、冬季で1%程度以下、夏季で数%であったので、とくに夏季の六価クロム濃度は三価クロムの酸化により正の誤差を受ける可能性がある。(ただし、これらの試験が形態変化を受けやすい試薬の表面添加により実施しているのに対し、大気粉じん中の三価クロムは主に不溶性の化合物として安定な構造であり、固体内部にも存在していることから、補足に示した試薬の添加による試験結果に比べて酸化の影響は小さいと考えられる。)

(注15) クロムの形態変化を抑えるため、採取後は速やかに冷蔵状態とする。可能であれば冷凍して運搬する。

(注16) 試料採取後の形態変化を防ぐため、採取後は速やかに試験操作まで実施する。やむを得ず試料を保管する場合でも、アルカリ含浸フィルタを冷凍保管して1週間以内に試験操作を終了する。抽出液を放置すると形態変化が起こりやすいので、抽出液での保管はせず、抽出後出来る限り速やかに試験操作を実施する。

(注17) 温度変化によりブランク値が変化しやすいので、トラベルブランクフィルタは試料採取用フィルタと同じ温度管理を行う。試料採取中は試料採取用フィルタ側のほぼ同じ温度である位置に置く。

(注18) トラベルブランク値の測定は少なくとも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19) 抽出温度は室温（20℃程度）でよいが、抽出温度が高いと抽出中に形態変化を生じる可能性があるため、水温の上昇に注意し、必要に応じて抽出途中で水浴の水を取り換える。

(注20) 操作ブランク試験は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値を超える場合には、分析環境、分析機器、試薬等を十分チェックした後、再測定を行い操作ブランク値が十分小さくなってから測定する。操作ブランクの目標値は目標定量下限値0.08 ng/m³の2分の1となる0.04 ng/m³とする。操作ブランクが高い場合は、フィルタ洗浄作業場の雰囲気留意し、クリーンブースを活用する等して、作業場の清浄度に注意する。

(注21) 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、移送等によるブランク値の変動は無視できるものとして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。トラベルブランク値が操作ブランク値より高い場合には、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（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)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。

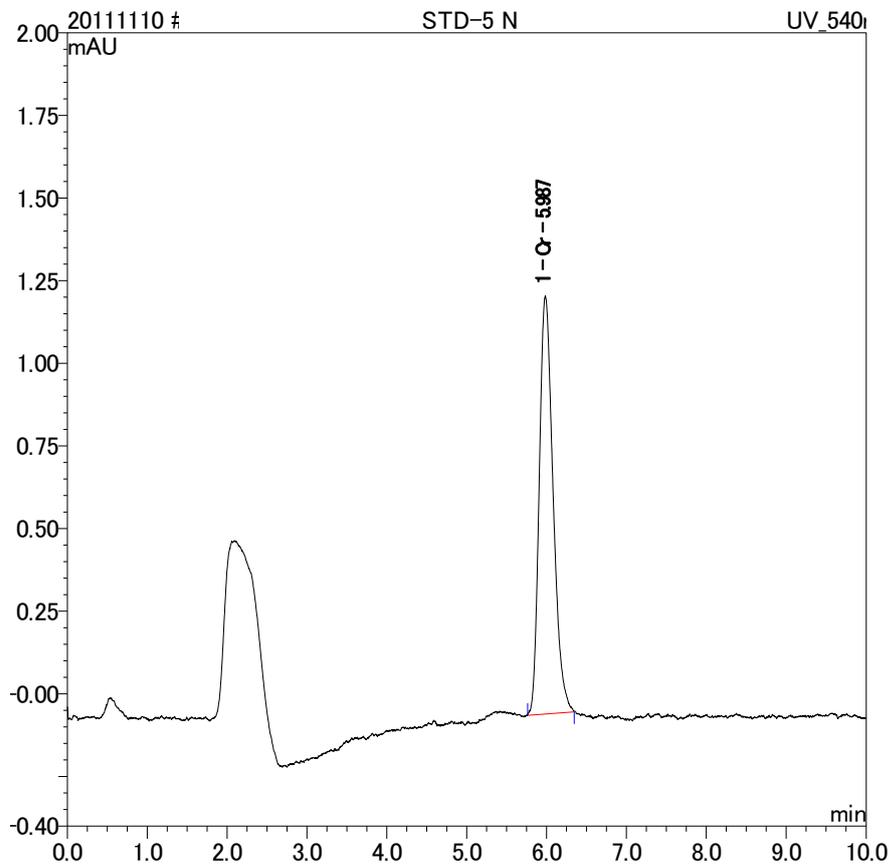
しかし、トラベルブランク値が操作ブランク値より高く、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時は原則として欠測扱いとする。この場合には、原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。

(注 22) イオンクロマトグラフの分析条件とその条件でのクロマトグラムを 2 例示す。

条件例 1

使用カラム : 陰イオン交換樹脂
分離カラム (例IonPac AS7、内径 4mm、長さ 25cm)
保護カラム (例IonPac AG7、内径 4mm、長さ 5cm)
溶離液 : 250mmol/L硫酸アンモニウム-100mmol/Lアンモニア水
反応液 : 2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1mol/L硫酸
ポストカラムユニット : PRU-510 (反応コイル 内径 0.5mm、長さ 10m (PEEK))
温度 : 40°C
流量 : 溶離液 1.0 mL /min
反応液 0.5 mL /min
試料注入量 : 250μL
検出器 : 分光光度検出器 (波長 : 540nm)

クロマトグラム (例)

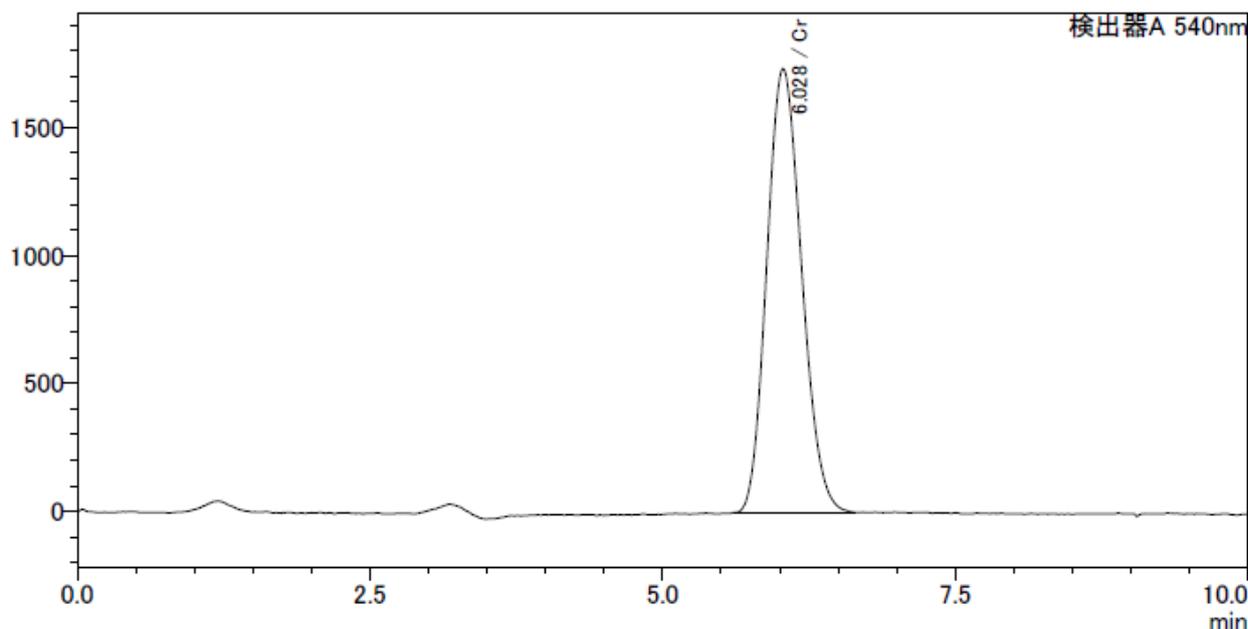


六価クロム 5ng/mL 標準溶液 (硫酸アンモニウム系溶離液)

条件例 2

使用カラム	: 陰イオン交換樹脂 分離カラム (例Shim-Pack IC-SA2、内径 4mm、長さ 25cm) 保護カラム (例Shim-Pack IC-SA2(G)、内径 4mm、長さ 1cm)
溶離液	: 10mmol/L炭酸ナトリウム-10mmol/L炭酸水素ナトリウム
反応液	: 2mmol/Lジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール -0.5mol/L硫酸
温度	: 40℃
流量	: 溶離液 1.2 mL/min 反応液 0.2mL/min
反応コイル	: 内径 0.5mm、長さ 10m (PEEK)
試料注入量	: 100μL
検出器	: 分光光度検出器 (波長 : 530nm)
注意事項	条件 2 に示す炭酸系の溶離液を選択した場合、硫酸アンモニウム系の溶離液と違い、反応液との中和反応により炭酸ガスの発生が予想される。 この場合、混合器の反応チューブを十分に長く (10m以上) するとともに、検出器廃液ドレンも長いチューブ配管として、背圧をかけることが必要となる。

クロマトグラム (例)



六価クロム 5ng/mL 標準溶液 (炭酸ナトリウム系溶離液)

(注 23) 操作ブランク値及び操作ブランク値のばらつきから求めた定量下限値が 0.08ng/m^3 以下であることを確認する。

(注 24) 感度の変動は、 $\pm 20\%$ 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 25) 定量下限値以上の濃度の各測定値に対して、2 つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因をチェックして再度試料を採取する。

(注26) 算出した定量下限値が目標定量下限値以下であることを確認する。これより大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

補足

本方法では、六価クロム濃度と並行測定した全クロム濃度に対し、水抽出クロムの割合と酸化率を仮定して、誤差の程度を推定することも可能である。次頁に、全クロム濃度、全クロム中の水抽出クロムの割合、水抽出クロムがある酸化率で六価クロムに酸化されると仮定したときの、正の誤差の推定値を示す。水抽出クロムは全クロムの $\frac{1}{4}$ 程度またはそれ以下、酸化率は冬季で 1% 以下、夏季で 5% 程度であるが、地域や季節で変動する。参考資料に平成 26 年度から平成 28 年度に実施した測定結果（全クロム中の水抽出クロムの割合等）を示す。これらを参考に水抽出クロムの割合と酸化率を仮定して、誤差の程度を推定することが可能である。

※参考として水抽出クロムを測定する場合は 7(2)a)の測定用のフィルタの一部を用いて、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル (平成 24 年 4 月、環境省 水・大気環境局) イオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法) を参考に実施する。得られた抽出液 (ろ過済み) を、7(2)a)の全クロムの測定と同様に酸で希釈し、分析を行う。

前頁から続く

付表 クロムの酸化による正の誤差の推定 (ng/m³)

全 Cr 濃度 (ng/m ³)	水抽出 Cr の割合 (%)	水抽出 Cr 濃度 (ng/m ³)	水抽出 Cr の酸化率					
			0.5%	1%	2%	3%	5%	10%
1	5	0.05	0.00025	0.0005	0.001	0.0015	0.0025	0.005
1	10	0.1	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.005	0.01
1	20	0.2	0.001	0.002	0.004	0.006	0.01	0.02
1	30	0.3	0.0015	0.003	0.006	0.009	0.015	0.03
5	5	0.25	0.00125	0.0025	0.005	0.0075	0.0125	0.025
5	10	0.5	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.05
5	20	1	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1
5	30	1.5	0.0075	0.015	0.03	0.045	0.075	0.15
10	5	0.5	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.05
10	10	1	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1
10	20	2	0.01	0.02	0.04	0.06	0.1	0.2
10	30	3	0.015	0.03	0.06	0.09	0.15	0.3
50	5	2.5	0.0125	0.025	0.05	0.075	0.125	0.25
50	10	5	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25	0.5
50	20	10	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1
50	30	15	0.075	0.15	0.3	0.45	0.75	1.5
100	5	5	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25	0.5
100	10	10	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1
100	20	20	0.1	0.2	0.4	0.6	1	2
100	30	30	0.15	0.3	0.6	0.9	1.5	3

正の誤差(ng/m³)= 水抽出 Cr 濃度(ng/m³)×水抽出 Cr の酸化率／100