

分析化学

著者：佐々木裕子（東京都環境科学研究所・分析研究部）

1. 分析の背景

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（化学物質排出管理促進法、いわゆる「PRTR 法」）の施行に伴い、同法の対象事業者は、PRTR 対象化学物質の大気、水、土壌中への排出及び下水道への放流（移動）や廃棄物としての移動の量を自ら把握し、行政庁に報告することとなっている。

しかし、事業形態によっては、原材料の性状等の影響により分析による年間の排出量・移動量把握が実際的でない場合や分析試料の採取が困難な場合がある。また、対象となる指定化学物質のなかには、分析方法が十分確立していない化学物質もある。

そこで、PRTR 法における化学物質の排出量、移動量把握の仕組みには、各事業所の形態や対象物質その他の条件から正確性や効率性を考慮して、実測法を含めた下記の 4 種の方法から選択できることとなっている。

- ① 物質収支（工程における製造量、取扱量、搬出量などから算出）
- ② 実測（排ガス、排水、廃棄物中の化学物質の量または濃度を測定し、発生量をかけて算出）
- ③ 排出係数を用いた算出（取扱量に、取扱量と排出量の比をかけて算出）
- ④ 物性値を用いた算出（飽和蒸気圧、水溶解度などから予測）

4 種の算出方法のなかで、②の実測により排出量・移動量を把握する方法は、ダイオキシン類対策特別措置法、水質汚濁防止法、大気汚染防止法などの既存の法律で化学物質の量、濃度の測定が義務づけられているケースが該当するが、これ以外にも自主的に分析が実施されることが想定される。そこで、本テキストでは、第一種指定化学物質 354 種のなかでも実測によって報告される可能性が高い物質を中心に、分析方法について述べることにする。

なお、国においても PRTR 法第 9 条に基づき、経済産業大臣及び環境大臣は、化学物質の環境中への排出量把握のため、届出対象外事業所や非点源と呼ばれる家庭、農地、自動車など各種の発生源からの排出量の算出（推計）を行う。この推計にも、環境モニタリングその他の分析を伴う調査結果が活用される。

2. PRTR 制度における分析

分析には、含まれている物質が何かを明らかにする定性分析と、対象物質の濃度、量を明らかにする定量分析がある。PRTR 制度における分析は、量の把握を目的とするのに加え、事業所における使用原材料、資材等から対象化学物質がある程度分かっている分析のため、定量分析が主体となる。しかし、排ガス、排水、廃棄物中など測定妨害物質が存在する試料が対象となることから、測定対象の誤認を生じないよう物質の同定、すなわち定性分析の側面も無視することはできない。

また、PRTR 制度では、各化学物質の分析方法は特に定められていない。そこで実測を行う場合には、確立された分析方法の中から、媒体や濃度レベルなどを考慮し、適切な分析方法を選ぶことになる。ただし、実測による算出の場合には、分析精度が排出量・移動量の算出精度となるため、データの信頼性が確保できる方法を選ぶ必要がある。

3. 分析対象

3. 1 対象化学物質

排出量、移動量の把握を必要とする化学物質は、PRTR 法第 2 条で第一種指定化学物質として定められている 354 種の化学物質である。これらの化学物質は、以下の 3 要件のいずれかに該当し、既に広範囲な地域に継続して存在することが見込まれる点から指定されている。

- ① 人や生態系に有害なおそれのある化学物質
- ② 自然作用により①に該当する物質に変化する化学物質
- ③ オゾン層を破壊する化学物質

第一種指定化学物質には、無機化学物質と有機化学物質との両方が含まれる。

無機化学物質、有機化学物質は、それぞれの構成元素、化学構造、物理化学的特性や、含有する媒体、濃度レベルによって適切な分析方法を選ぶ必要がある。さらに、各化学物質の対象範囲は、人や生態系への有害性などの観点で選定されているため、表 1 に示した例のように一律ではない。分析方法が、それぞれの化学物質の対象範囲を正しく測定しているかどうかの注意が必要である。化学物質を構成する化合物群を限定して分析できる適切な方法がない場合は、各事業所の使用原材料や資材の情報と組み合わせて判断することが必要となる（詳細は、経済産業省・環境省「PRTR 排出量等算出マニュアル H13.4」（以下「算出マニュアル」という）p.215～222(5)③参照）。

表 1 第一種指定化学物質の例

・銀及びその水溶性* 化合物	・鉛及びその化合物	・亜鉛の水溶性* 化合物
・クロム及び三価クロム化合物	・五酸化バナジウム	・ヒ素及びその無機化合物
・六価クロム	・無機シアン化合物（錯塩及びシアン酸塩を除く）	
・コバルト及びその化合物	・銅水溶性* 塩（錯塩を除く）	

*常温で中性の水に対し1質量%（10g/L）以上溶解することを水溶性という。

3. 2 分析対象媒体

測定対象は、大気に排出される排ガス、河川、湖沼、海域に排出される排水、地下への漏出、地下浸透、埋め立てが行われた場所の土壌、並びに下水道へ放流（移動）する排水や事業場外へ移動される廃液・固体廃棄物がある。そのため、分析対象の媒体は気体（粒子状物質を含む）、液体（溶剤類、廃油を含む）、固体（汚泥、粉体を含む）があり、それぞれ適切な採取、前処理、分析が必要とされる。

4. 試薬、溶媒、標準物質

4. 1 試薬

分析に用いる試薬類は、測定に支障を生じないように純度、品質が保証された試薬類を用いる。通常、特級以上の試薬を使用し、使用中も変質、汚染に注意が必要である。さらに、品質や管理に配慮しても汚染のおそれのある測定対象物質の場合は、使用直前に溶媒洗浄や電気炉による加熱処理（塩析用 NaCl、脱水用 NaSO₄ 等）を行い、できる限り汚染の低減や除去を行って使用する。

4. 2 溶媒類

抽出、精製、標準物質や試料の溶解に用いる溶媒類は、目的にあった品質のものを使用する。溶媒のグレードとしては、特級、残留農薬分析用、PCB 分析用、ダイオキシン分析用など目的物質ごとに各種の溶媒が市販されている。分析対象物質、求める濃度レベルなどによって使い分けるが、保管場所、使用方法によっては汚染し、品質低下を招くことがあるため、管理には注意が必要である。

4. 3 標準物質

PRTR のための分析方法の大半が、試料と標準物質から作成された標準溶液による結果の比較に基づいて求められる。そのため、信頼性のあるデータを得るためには、品質並び

に可能なかぎりトレーサビリティの保証された標準物質や内部標準物質を使用する。

4. 4 標準原ガス、ゼロガス

気体試料分析用の標準ガスは、市販のボンベ入り標準ガスや校正用ガス調製装置によって調製したガスを使用する。市販の標準ガス濃度は ppm ($\mu\text{l/l}$) 表示のため、M (分子量) / 22.4 (0°C 、101.3kPa (760mmHg)) を乗じて、重量/体積濃度 ($\mu\text{g/l}$) に換算する必要がある。

標準ガスの希釈などに用いるゼロガスには、分析に支障のないことを確認した高純度窒素を用いる。

5. 試料採取・保存

事業所の化学物質の移動・排出状況を正しく反映した試料の採取は、分析の工程全体を通じて特に重要な課題である。そのため、事業形態や年間の活動状況を踏まえ、適切な採取地点、採取頻度、採取時期・時間を選定し、代表性ある試料を採取することが大切である。

採取用の器具類や試料容器は、使用直前に適切な除染処理（純水、酸、有機溶媒による洗浄、加熱など）を行い、測定を妨害する物質や測定対象物質による汚染を可能な限り低減する。

採取した試料は、測定対象物質ごとに必要な保存処置（保冷・遮光・密封など）を加え、速やかに分析施設に搬入し、分析を行う。

5. 1 気体試料

気体試料のうち燃焼排ガスは、直接採取ないしサイクロン、バグフィルター等で排ガスを処理している場合は処理後に採取を行う。燃焼を伴わない有機溶媒等のガス状化学物質は、排気処理装置（スクラバー、活性炭吸着装置など）がある場合は排気口から、それ以外の場合は排気される場所（建物の換気システム、貯蔵タンク・容器からの蒸発、開放場所での塗装による揮散、ポンプ・バルブからの漏出等）を調査・特定し、必要な場合は複数の箇所での採取を行う。

なお、排ガスないし排気の処理装置から排出される焼却灰・飛灰や、廃フィルター（廃活性炭など）は固体試料として別途採取・分析を行う。

採取方法・器材は、燃焼排ガス/その他の気体試料、測定対象物質の種類、濃度レベル、採取現場の状況を考慮して、選択する。

燃焼排ガスの場合は、等速吸引を行い、ダスト成分はフィルターで、ガス状成分は吸収ビン（捕集用液体、吸着剤入り）などで採取する。採取時間は、評価しなければならない

濃度から必要な採取量を設定する。ダイオキシン類の場合は、原則 4 時間以上の採取が必要である。また、採取時には、排ガスの温度、圧力、流速、水分量、酸素、一酸化炭素などを同時に測定する（詳細は、JISK0095「排ガス試料採取方法 1995」、JISK0311「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法 1999」（以下、JISK0311 という）3.1 参照）。

その他の気体試料の採取には、捕集管（テナックス GC、クロモソルブ、XAD、カーボンモレキュラシーブ、活性炭を単独もしくは積層充填）、カートリッジ／ディスク型固相（オクタデシルシラン結合シリカゲル（ODS）、ポリスチレン等高分子吸着剤など）、ろ紙と必要な場合はウレタンフォームを装着したハイボリューム／ローボリュームエアサンプラー、吸収びん（各測定物質用の吸収液入り）、ガラス製真空びん、樹脂製採気バッグ（テトラバック）、不活性化処理したステンレス製容器（キャニスター）などを選択し、使用する（詳細は、環境庁「排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル」（以下「排出ガスマニュアル」という）、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（以下「有害大気マニュアル」という）又は JIS K0311 参照）。

採取にあたっては、以下の点に注意が必要である。

- ① 正確な試料量／通気量の測定（精度の良い積算流量計、洩れ込み防止等）
- ② 二次生成や分解の抑制／防止（温度管理等）
- ③ 捕集管や吸収液への通気量（破過容量の把握等）

採取後は、フィルターは清浄なポリ袋等に入れ、ガラス製真空びんやバッグ類は遮光し、捕集管は密栓した上で、活性炭等と共に密閉容器に入れるなどの処置を行う。いずれも採取後、分析施設に搬入し、速やかに分析を行う。直ちに分析できない場合は、冷暗所に周辺外気の影響を受けぬよう保管し、できるだけ速やかに分析する。

5. 2 液体試料

廃溶媒類や廃油など液体試料は、代表性ある試料（試料の複数採取・混合等）を、ガラス製容器などに採取する。

排水の場合は、事業所の排出状況等を考慮して、適切な採取地点、時期、頻度で採取する。採水器は、無機化学物質用には合成樹脂製、有機化学物質用にはステンレス製などの材質のバケツ、柄付き採水器（ひしゃく）などを用いる。試料容器は、揮発性有機化合物（VOC）分析用には、密封できる硬質ガラス製の容器を用い、満水まで採水して密栓する。中・難揮発性有機化合物分析用には硬質ガラス製の容器を、重金属等の無機化学物質用にはポリエチレン製もしくは硬質ガラス製の容器を採水に使用する。採取後、重金属等無機化学物質用は、固定など必要な処理を行い、保冷して分析施設に搬入する。搬入後の試料

は、分解が早い測定物質は直ちに分析を行うが、それ以外の測定対象物質で直ちに分析できない場合は、汚染や変質に留意して冷蔵または冷凍等の方法で保管し、できるだけ速やかに分析する（詳細は、「JIS K0102 工場排水試験方法（以下、JIS K0102 という）3.1-3.3」参照）。

5. 3 固体試料

5. 3. 1 土壌

土壌は事業形態、埋め立ての状況に応じ、適切な間隔で表層土や深度別の土壌の採取を行う。土壌採取器具は、液体試料に準じた材質の試料円筒、スコップなどを用いる。埋め立てた土壌を深度別に採取する場合は、ハンドオーガ等の使用やボーリング等によって採取する。

試料容器は、広口の容器を用い、材質は液体試料に準じる。採取した土壌のうち揮発性有機化合物用は、密封容器に空げきが残らないように採取し、密栓する。中・難揮発性有機化合物用の土壌はステンレス製バットに、重金属分析用の土壌は非金属製バットに移し、小石、動植物片などの異物を除いた後、混合してそれぞれの試料容器に入れる。分析施設に搬入後は、揮発性有機化合物など分解しやすい化学物質は、直ちに秤量して分析を行う。重金属分析用は、風乾後非金属製ふるいを用いて一定粒度に篩い分け（し別）後、混合して分析に供する。その他の化学物質も、必要に応じてステンレス製ふるいでし別し、混合して分析に供する。なお、直ちに分析できない場合は、測定対象物質に応じ汚染や変質に留意して冷蔵または冷凍等の方法で保管し、できるだけ速やかに分析する。また、試料の一部を用いて乾燥重量（105~110℃、2 時間程度）を求める（詳細は、環境省「ダイオキシン類に係わる土壌調査測定マニュアル 2000」（以下「ダイオキシン土壌マニュアル」という）p.12~21 参照）。

5. 3. 2 廃棄物

廃棄物の採取法や採取する器具や容器は、試料の種類により排水、土壌試料に準じて行う。なお、廃棄物は試料の中でも特に不均一なことが想定されることから、代表性のある試料を得るため、試料を複数採取し、試料の飛散や異物の混入しないよう注意しながら混合し、粉碎（ボールミル、乳鉢など）、し別、縮分（平均組成を保ちながら量を減らす円錐四分法など）して試料を調製する。調製後の試料は、速やかに分析を行う。直ちに分析できない場合は、水や土壌試料に準じて保管し、できるだけ速やかに分析する。また、水分を含む試料は、一部を用いて乾燥重量を求める。

6. 前処理と測定

前処理とは、試料から測定対象物質を取り出す抽出、測定を妨害する物質を除去する精製、対象物質を精度・感度良く検出するための希釈・濃縮などの操作である。前処理を行う際は、試薬、溶媒、器材、実験室雰囲気からの汚染や、試料間の汚染（クロスコンタミネーション）に留意して行う。

6. 1 無機化学物質

詳細は、「JIS K0102. 34,38,52-56,59-68,70」、「有害大気マニュアル」、環境省「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）2000」（以下「要調査マニュアル」という）参照。

6. 1. 1 前処理

無機化学物質のうち、金属類では共存する有機化学物質の分解と金属類の溶出のために酸処理を行う。酸は塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、フッ化水素酸などを単独または組み合わせて添加し、熱板上で加熱する湿式分解法と、同じく酸を加え、密閉式のテフロン容器に入れて加熱加圧分解する方法がある。酸の種類は、化学干渉や成分損失、不溶化、器壁への固着などを引き起こさないよう適切に選択する。

その他の無機化学物質は物質ごとの前処理法に従い、蒸留などの妨害物質の除去操作や発色試薬添加などを行い、試料とする。

6. 1. 2 使用主要機器

表 2 に、対象無機化学物質の主な分析法を示す。このうち金属類の分析（六価クロム化合物を除く）には、フレイム原子吸光光度計、電気加熱原子吸光光度計、誘導結合プラズマ発光分析計（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いる。六価クロム並びに金属以外の無機化学物質は、主に吸光光度計を用いる。

表 2 無機化学物質と主な分析方法

原子吸光分析法 ICP-AES 法、ICP-MS 法	} 亜鉛、カドミウム、クロム、銀、スズ、バリウム、 銅、鉛、ニッケル、ベリリウム、マンガン、 モリブデン、コバルト
還元気化原子吸光分析法	水銀
水素化物発生原子吸光分析法、 水素化物発生・ICP-AES 法、ICP-MS 法	} ヒ素、セレン、アンチモン
吸光光度法	六価クロム、シアン化合物、フッ素化合物、ホウ素

原子吸光分析とは、原子状態の金属元素にそれぞれの金属に特有な波長の光を照射すると、試料中の金属元素の原子の数に応じて光を吸収する現象を利用して、定量する方法である。元素を原子状態にする方法には、バーナーの炎を用いるフレイム原子吸光分析法と、グラファイト炉などを用い、電氣的に加熱して熱エネルギーで原子状態にする電気加熱(フレイムレス)原子吸光分析法がある。また、水銀を測定する場合には、還元気化原子吸光分析計を、ヒ素、セレン、アンチモンの場合には、水素化物発生装置を用い、水素化した後に原子吸光分析計を用いて測定する。

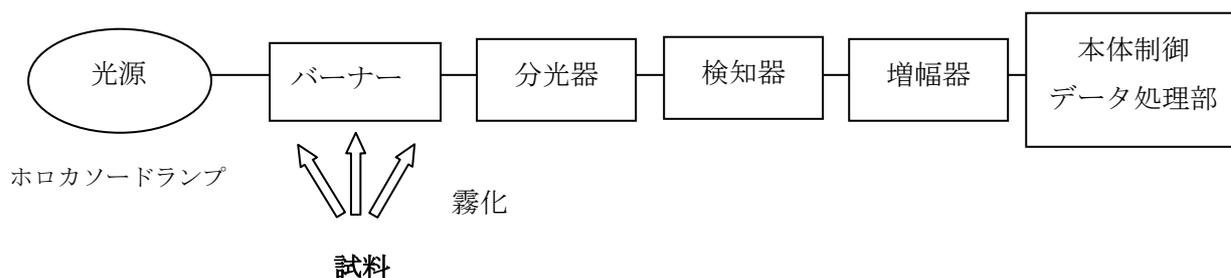


図 1 フレイム原子吸光光度計の構成例

誘導結合プラズマ発光分析計 (ICP-AES) は、高温のプラズマトーチ中に、ネブライザーで霧状にした試料溶液を導入し、元素を励起発光させる。その発光を分光器でスペクトル分離し、それぞれの波長における発光強度を検出し、個々の元素の存在量を求める。溶液化できればほとんどの試料に適用できる。原子吸光分析法に比べると、同一条件で多くの

元素を同時分析できるが、干渉などには注意が必要である。

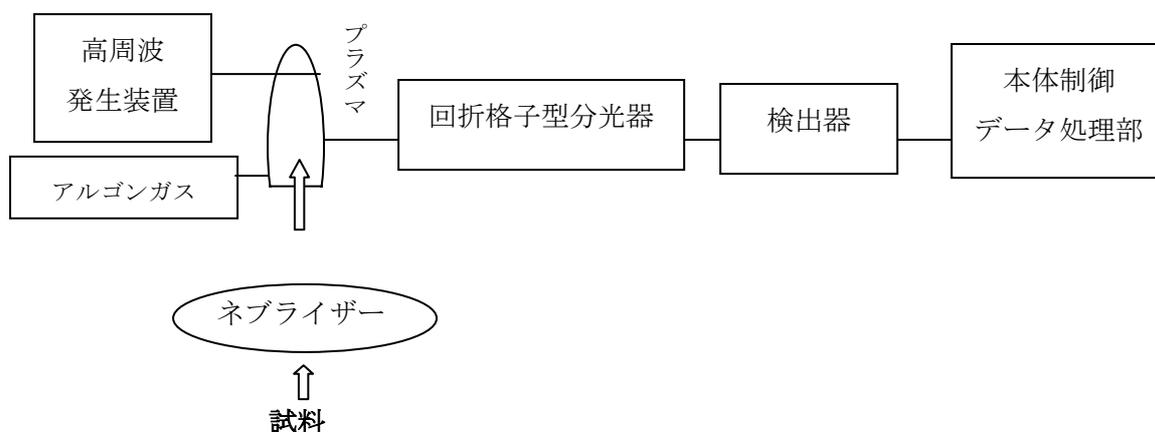


図2 誘導結合プラズマ発光分析計 (ICP-AES) の構成例

誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) は、同じく高温のプラズマトーチ中に、ネブライザーで霧状にした試料溶液を導入する。プラズマ中でイオン化した元素は質量分析計で、目的元素の質量数におけるイオン強度を測定する。ICP-AES 以上の高感度で、多元素同時分析が可能だが、微量分析に適している。高濃度試料の場合には、希釈などにより適切な濃度範囲の分析試料を調製し、機器の汚染を防ぐ必要がある。

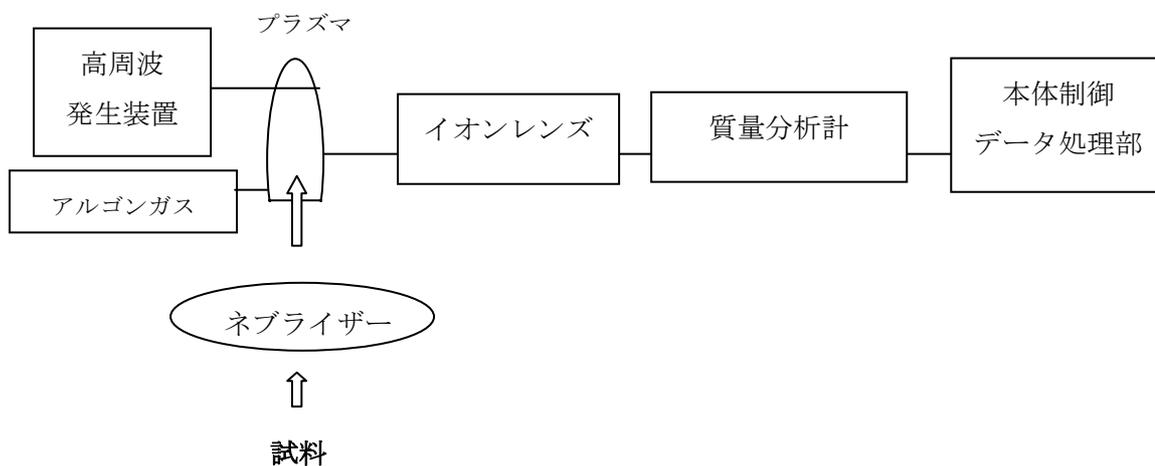


図3 誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) の構成例

吸光度法は、透明な容器 (角形セル、フローセルなど) に試料を入れ、光を照射し、目的物質による吸光度を測定する。吸光度は試料液の厚み (セル長) を一定にした場合は、目的物質の濃度に比例するという原理に基づき濃度を測定する。シアン、六価クロムなど

PRTR 法の対象化学物質はいずれも発色などの前処理を行い、それぞれの特定波長で測定し、定量を行う。

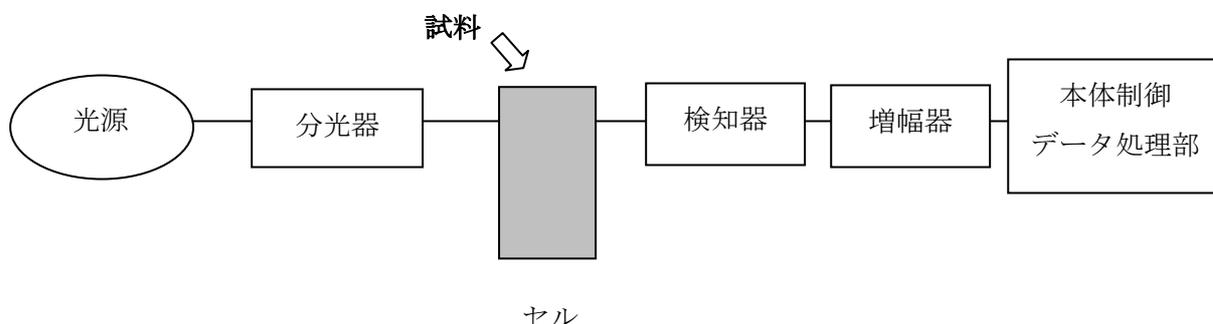


図 4 分光光度計の構成例

6. 2 有機化学物質

詳細は、環境庁「外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）平成 10 年度版」（以下「内分泌マニュアル」という）、「要調査マニュアル 1999」、「同 2000」、JISK0311、「JISK0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法 1999」（以下、JISK0312 という）参照。

6. 2. 1 前処理

有機分析の特徴としては、対象とする化学物質の数が多いたことが挙げられる。PRTR 法においても、測定対象物質は、有機スズ化合物、オキシ銅などの有機金属類を含めると 354 種のうち大半の 332 種が有機化合物に分類される。そこで、測定対象物質（群）、媒体、測定方法に応じた抽出、精製、濃縮などの操作を行う。

抽出とは、対象物質を試料から取り出す、ないし妨害物質を除去する手法で、溶媒抽出（振とう抽出、ソックスレー抽出、超音波抽出、高速溶媒抽出等）、固相抽出等各種の方法がある。対象物質の安定性や作業効率を考慮し、対象物質の抽出効率が高く、再現性の良い方法*を選択する。抽出に使用する溶媒は、極性の程度、純度などを指標に、目的物質や除去対象物質の種類、測定方法によって選択する。必要に応じ、pH 調節や塩析剤 (NaCl) の添加を行う。

* 再現性の良い分析方法

繰り返し分析精度は、定量範囲で分析を繰り返して求めた変動係数 CV% で表す。

$$\text{変動係数 CV} = \frac{\text{標準偏差 } S^*}{\text{平均値 } AV} \times 100 \quad \text{標準偏差 } S^* = \sqrt{\frac{\sum (\text{個々の測定値} - AV)^2}{\text{測定回数} - 1}}$$

また、最近では溶媒使用量が少なく、選択的な抽出ができ、溶媒抽出のようなエマルジョン生成がない点から、カートリッジ型/ディスク型の固相 (ODS、高分子吸着剤など) を用いた抽出 (図 5) が、水試料を中心に採用されている。



図 5 水試料の固相抽出工程例

なお、ダイオキシン類をはじめ一部の物質の分析を行う場合は、対象物質の安定同位体を抽出操作の段階から加え、回収率、測定時の注入量の補正、機器感度の補正を行う。

共存物質、特に妨害物質を取り除く精製 (クリーンアップ) は、排水、排ガス等を対象とする PRTR 制度のための分析では重要な課題である。精製には、シリカゲル、アルミナ、フロリジルなどをガラス製クロマト管に充填し、適切な展開溶媒を流し、保持や溶出によって目的物質と不要物質を分けるカラムクロマトグラフィが汎用される。近年は、市販固相カートリッジも精製目的に活用されている。その他、測定目的物質、媒体、共存物質に応じ、イオウを除去する銅処理や、硫酸処理など様々な精製法が使われる。

精製後は、必要な感度を得るため適切な濃度まで濃縮や希釈を行い、定容にする。濃縮のための溶媒留去 (ロータリーエバポレーター、KD 濃縮器など) や窒素吹きつけ (N₂ パージ) を行う際は、目的物質の損失や汚染を引き起こさないよう注意が必要である。

また、水試料中のフェノール、クレゾール、ホルムアルデヒドを個別に吸光光度法で分析する場合には、前処理としては、蒸留や発色剤添加などを行う (詳細は、K0102. 28,29 参照)。

6. 2. 2 主要使用機器

多くの化合物を分析するために、有機分析ではクロマトグラフィを利用した分離機能と検出法を組み合わせる分析方法が汎用されている。分析機器としては、ガスクロマトグラフ (GC) や、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)、高速液体クロマトグラフ (HPLC)、高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS、LC-MS/MS) を選択して使用する。これら

の機器を用い、多数の化学物質を一括して分析する多成分同時分析も広く利用されている。
表3(1)に排水、表3(2)に排ガス中の有機化合物の代表的な分析方法と適用物質例を示す。

表3(1) 排水中の有機化学物質の分析方法例

適用物質群	適用化合物例	分析方法
揮発性化合物	ベンゼン、ジクロロメタン トルエン、キシレン、アクリル酸エステル類	ハート&トラップ-GC-MS、ヘッドスペース-GC-MS、 溶媒抽出-GC-MS
揮発性ハロゲン化合物	ジクロロメタン、トリクロロエチレン	同上、ヘッドスペース-GC/ECD、溶媒抽出-GC/ECD
中揮発性・難揮発性化合物	シマジン等農薬、PCB	抽出-精製-GC-MS
難揮発性/熱分解性化合物	ビスフェノールA、ニルフェノール 無水フタル酸、チラム	pH調節-抽出-精製-誘導体化*-GC-MS pH調節-抽出-精製-HPLC pH調節-抽出-精製-LC-MS、LC-MS/MS

*誘導体化

そのままの構造では分析が困難な化学物質に反応試薬を加え、構造の一部を変化させること。GC分析では分解を防ぎ、揮発性を高めるために、HPLCでは検出を可能にしたり、感度を高めるために利用される。

表3(2) 排ガス中の有機化学物質の分析方法例

物質群	代表化合物例	分析方法
揮発性化合物	ベンゼン、ジクロロメタン	捕集管-熱脱着-GC-MS、捕集管-溶媒抽出-GC-MS バック真空瓶/キャニスター採取-GC、GC-MS
	クロシフルオロエタン、トリクロロエチレン	同上、捕集管-溶媒抽出-GC/ECD
	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド	DNPH誘導体化捕集管-抽出-HPLC、 DNPH誘導体化捕集管-抽出-GC、GC-MS
中揮発性・難揮発性化合物	PCB、ダイキシン類 農薬	ろ紙+吸収ビン-抽出-精製-HRGC-HRMS 固相捕集-抽出-GC-MS、HPLC

ガスクロマトグラフ (GC) 法では、オープン内に固定相としてカラム (パックドカラム

(固体を充填：長さ 1～5m) 又はキャピラリーカラム (中空のフューズドシリカ製管に液層をコーティング：長さ 10～60m)) を装着し、移動相に気体を用いて、各化学物質をカラムとの相互作用の違いによって分離する。検出器は測定対象物質によって使い分ける。電子捕獲型検出器 (ECD) はハロゲンやニトロ基を含む化学物質を高感度に検出することから、PRTR 対象物質のうちトリクロロエチレンなどの有機塩素系の溶剤や PCB などの測定に適している。水素炎イオン化検出器 (FID) は有機化学物質に対し幅広い感度を持ち、石油系燃料中のベンゼン、トルエンなどの分析に使用する。熱イオン化検出器 (FTD) は窒素やリンを含む化学物質に高感度に応答するが、PRTR 対象物質のうちではアルデヒド類の分析にも使用される。その他、熱伝導度が異なるすべての化学物質に応答する熱伝導度検出器 (TCD)、リンやイオウを含む有機化学物質に高感度な炎光光度検出器 (FPD)、芳香族、不飽和炭化水素類に選択的に応答する光イオン化検出器 (PID) などがある。

GC 測定では、目的物質の溶出時間 (保持時間 R.T.) によって同定し、溶出されたクロマトピークの面積 (または高さ) で定量を行う。

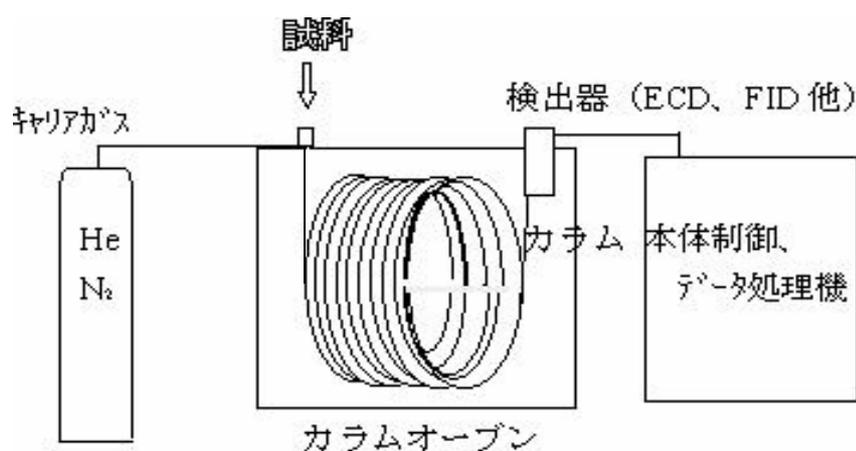


図 6 ガスクロマトグラフ (GC) の構成例

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) とは、ガスクロマトグラフに検出器として質量分析計を結合させた機器で、質量分析計の種類により四重極 GC-MS、イオントラップ GC-MS、磁場型 GC-MS などがある。このうち四重極 GC-MS が有機化学物質の分析に広く活用され、PRTR 対象物質の分析にも利用が多いと想定される。また、極微量分析が求められるダイオキシン類の測定には、分解能*の高い磁場型 GC-MS (HRGC-HRMS) が

使用される。

GC-MS 測定には、ある質量範囲のトータルイオンクロマト (TIC) が得られる SCAN 測定と、測定対象物質の定量質量数 (定量イオン)、確認質量数 (確認イオン) のみを測定する選択イオン (SIM) 測定があり、感度が高い SIM 法が通常定量に使用される。ただし、十分な感度が得られる場合は、マススペクトルで精度高く物質の確認できることから、SCAN 測定を使用することもある。

測定は、保持時間 (R.T.) と定量イオン、確認イオンの強度比によって同定を行い、クロマトピークの面積 (または高さ) で定量を行う。

***分離能(R)**

近接するピークをどれだけ明確に分離できるかの能力を表す。質量 M と $M+\Delta M$ のクロマトピークの重なりが 10%以下の時、分解能は $R=M/\Delta M$ となる。

ダイオキシン類分析では、分解能 10,000 以上が要求され、高分解能 GC-MS (HRGC-HRMS) が用いられる。

なお、GC や GC-MS への試料の導入方法には、精製・濃縮後の試料溶液を注入する方法が一般的である。しかし、揮発性化学物質の場合、水・固体試料では、溶媒抽出した溶液の注入だけでなく、対象物質の気相中への分配、吸着剤での濃縮、液体窒素や液体酸素による冷却濃縮 (クライオフォーカス) などを組み合わせ導入法 (パージ&トラップ (P&T) 法、ヘッドスペース法) が活用されている。また、大気試料の場合は、捕集管から加熱脱着する導入法や、キャニスター法における吸着剤濃縮及び冷却濃縮による導入法も用いられる (詳細は、「排ガスマニュアル」、「有害大気マニュアル」、「要調査マニュアル」、「内分泌マニュアル」参照)。

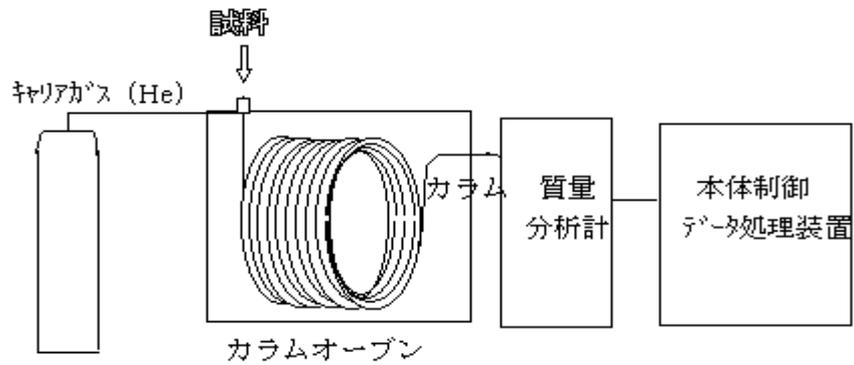


図7 ガスクロマトグラフー質量分析計 (GC-MS) の構成例

高速液体クロマトグラフ法では、移動相に液体（水、溶媒の混合液等）を用い、高圧送液ポンプとシリカゲル、アルミナ、C18などを充填したカラムを使用して試料中の化学物質を分離し、紫外・可視検出器、蛍光検出器などで測定し、保持時間で物質の同定、吸光度から濃度を求める。同定精度の向上のために、多色光により一定波長域の吸光度を測定し、保持時間、吸収を示す波長、応答を三次元で検出するフォトダイオードアレイ検出器を利用する場合もある。PRTR対象物質のうち、難揮発性、熱分解性の物質であるチウラム、オキシ銅、ノニルフェノールなどが適用される。

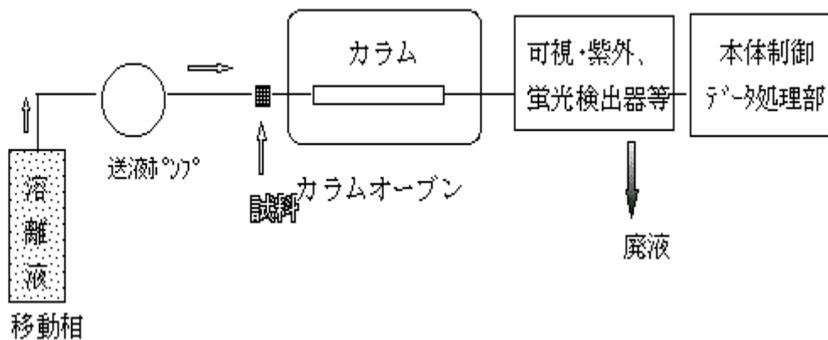


図8 HPLC (高速液体クロマトグラフ) の構成例

液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS または LC-MS/MS）は、HPLC に検出器として質量分析計を結合した分析機器である。揮発性が低い物質や熱分解する物質に適用でき、HPLC に比べ高感度な点と化学物質の定性情報が得られることから普及し始めている。PRTR 対象物質の中では、GC-MS で分析するには誘導体化が必要なノニルフェノールやビスフェノール A を微量分析した例が報告されている。国で実施する非点源調査などに今後活用が進むと考えられる（詳細は、環境省「LC-MS を用いた化学物質分析開発マニュアル 2000」参照）。

6. 2. 3 分析例

有機化学物質の分析例として、実測による報告が多いと考えられるダイオキシン類と排水の中揮発性物質（農薬等など）の分析フローを参考に 23～24 ページに示す。

7. データ処理と分析結果の求め方

7. 1 クロマトグラム

GC、GC/MS、HPLC など分離と検出器を兼ねる機器で測定した場合は、対象物質のクロマトグラム（溶出パターン）が得られます。濃度、量はクロマトのピーク面積ないしピークの高さによって求める。ピーク面積とは被検化学物質のピークの立ち上がりから終点までベースラインを結んだ部分を、ピーク高さとはベースラインからピークトップまでを指し、定量には通常ピーク面積を用いる。なお、ピークが分離していない場合は、隣接ピークの影響を最小限にするよう分割する。機器には自動的にピークのベースラインを引き、面積を演算する機能が付いているが、信頼性の高いデータを得るためには、正しくピークが処理されているか確認が必要である。

7. 2 検量線

PRTR 対象物質の分析では、測定結果は主に検量線法により濃度を確定する。検量線法には絶対検量線法、標準添加法、内部標準法があるが、目的物質の予測濃度や共存物質の存在状況によって、分析精度が確保される方法を選択する。検量線は試料中の目的物質の濃度の少なくとも±50%を含んで作成するが、高濃度になると直線性が失われ、濃度に比例した応答（吸光度、ピーク面積等）がなくなる傾向が見られる。そこで、高濃度の場合は試料の希釈を行い、直線性のある濃度域で定量を行う。

絶対検量線法は、段階的な数点の既知濃度の標準溶液を調製し、濃度を横軸に、各濃度の標準液の応答を縦軸にプロットして検量線を作成する（図 9(1)）。試料を同一条件で測定し、得られた応答から、検量線を用いて濃度を求める。

標準添加法はマトリックスの影響が強い試料の分析などに用いられる。異なった濃度の標準物質を段階的に数点添加した試料を調製し、無添加の試料とともに測定し、検量線を作成する(図 9(2))。検量線の応答がゼロとなる点を外挿し、測定目的物質の濃度を求める。

マトリックスの影響を排除し、機器の感度変動の補正するために GC/MS、LC/MS、ICP/MS などのマススペクトルメトリー法で用いる同位体希釈法では、 ^{13}C 等でラベルされた安定同位体標識物質を内部標準物質として使用する。検量線用には、段階的な数点の濃度の標準溶液に既知濃度の内部標準物質を一定量を加えて測定する。横軸に(標準物質の濃度 C_x / 内部標準物質の濃度 C_s)、縦軸に(標準物質 A_x の応答 / 内部標準物質 A_s の応答)、をプロットし、検量線を作成します(図 9(3))。試料に対しても、既知量の内部標準物質を加えて、同一条件で測定し、検量線から濃度を求める。

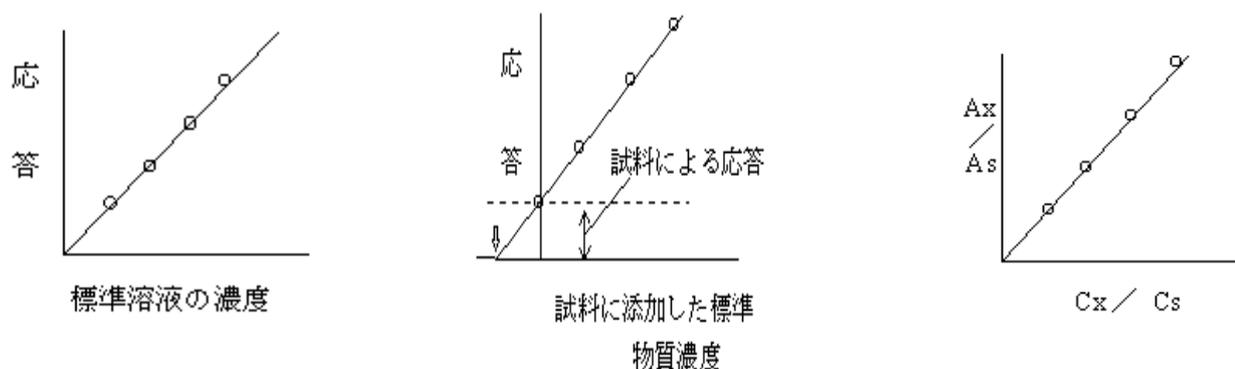


図 9(1) 絶対検量線

図 9(2) 標準添加法

図 9(3) 内部標準法

7. 3 検出限界、定量限界

検出限界値とは、測定対象の化学物質の存在を高い信頼性で検出できる最小量である。検出限界は、ブランク試験や検出限界付近の濃度の標準液について 5 回以上の繰り返し試験を行い、その標準偏差 (σ) の 3σ を適用する。試薬、ガラス器具等の汚染防止によるブランク値の低下や機器の感度調整により、検出限界をある程度向上させることが可能である。一般には S/N 比 (シグナル/ノイズ) の 3 倍を検出限界として使用する。

定量下限値とは、安定した精度で測定対象の化学物質を定量できる濃度または量をいう。

定量下限値は、ブランク試験や検出限界付近の濃度の標準液について 5 回以上の繰り返し試験を行い、その標準偏差 (σ) の 10σ を適用する。一般には、S/N 比の 10 倍を使用する。

それぞれの測定方法には測定できる範囲（定量上限と定量下限）があり、定量上限／定量下限をダイナミックレンジという。定量上限を超えた濃度の試料の分析は測定精度が低下するだけでなく、機器やカラムなどを汚染するおそれがある。予想される試料の濃度と定量範囲を考慮して、試料の分取量や希釈率あるいは濃縮率を適切に設定することが大切である。

8. 結果報告

8. 1 分析結果

指定化学物質のうち金属化合物（有機スズ化合物を含む）、無機シアン化合物、ホウ素及びその化合物、ふっ化水素及びその水溶性塩の場合は、各元素の量や濃度を求める。その他の指定化学物質は、化合物としての濃度や量を求める。

また、ダイオキシン類濃度は、異性体（ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンとポリ塩化ジベンゾフランの 2,3,7,8-体 17 種+コプラナーPCB12 種）ごとの濃度に毒性等価係数（WHO 1998）を掛けて算出した毒性等量（TEQ）を求める。この際、ダイオキシン類を構成する異性体のうち、定量下限値未満の異性体の濃度はゼロとして TEQ を算出する（詳細は JISK0311、JISK0312、「ダイオキシン土壌マニュアル」参照）。

なお、濃度の算出のうち、気体試料の場合は、目的物質は標準状態（0℃、101.3kPa（760mmHg））の単位体積当たりの重量として算出する。そのため、温度、気圧などが関連し、算出方法が複雑なため下記に例を示す（詳細は「排ガスマニュアル」「有害大気マニュアル」参照）。

$$\text{気体試料の濃度 (20℃ } \mu\text{g/m}^3\text{)} = \frac{\text{(測定機器への注入測定物質重量 ng - ブランク値 ng)} \times \text{試験液量 ml} \times 1000}{\text{注入液量 } \mu\text{l} \times \text{捕集量 l} \times 293 / (273 + \text{気温}^*) \times \text{気圧}^{**} / 101.3}$$

* 試料採取時の平均気温（℃）

** 試料採取時の平均気圧（kPa）

濃度の算出時には、回収率、定量下限値、操作ブランクなどの検証も必要である。また、分析結果は有効数字 2 桁とし、数字の丸めなどの処理を行う（詳細は JIS K8401 数字のまるめ方参照）。濃度が検出下限以上、定量下限未満の場合は、定量下限値の 1/2 とみなして、有効数字 1 桁で算出する。また、検出下限未満の場合には、濃度はゼロとして扱う

(詳細は「算出マニュアル」 p.54 参照)。

8. 2 排出量、移動量の算出

PRTR 法における排出量、移動量の算出手順は、基本的には以下の通りである。複数回実測データを得ている場合には、平均濃度を用いて排出量、移動量を算出する。

$$\begin{aligned} (\text{排出量、移動量}) &= (\text{排ガス、排水、廃棄物中の対象物質濃度}) \\ &\times (\text{年間排ガス、排水量、廃棄物量}) \end{aligned}$$

算出時には、実測データと物質収支その他の算出方法を組み合わせることもできる。表 4 には、排出量、移動量の算出時の単位の換算のため、接頭語を示す。

表 4 単位を表す接頭語

接頭語	記号	オーダー	接頭語	記号	オーダー	接頭語	記号	オーダー
ギガ	G	10 ⁹	ミリ	m	10 ⁻³	ピコ	p	10 ⁻¹²
メガ	M	10 ⁶	マイクロ	μ	10 ⁻⁶	フェムト	f	10 ⁻¹⁵
キロ	k	10 ³	ナノ	n	10 ⁻⁹			

排出量、移動量の単位は、ダイオキシン類以外の第一種指定化学物質の量は[kg]、ダイオキシン類は「mg-TEQ」で報告する。有効数字は 2 桁とし、1kg 未満の場合は小数点以下第 2 位以下を四捨五入する。ただし、ダイオキシン類のみは、1kg 未満の場合も有効数字 2 桁で報告する (詳細は「算出マニュアル」 p.76～82 参照)。

9. 精度管理

化学分析における精度管理については、近年その重要性が認識され、環境省などで策定されるマニュアル類や JIS (ダイオキシン類測定) などにも、精度管理の実施内容が記載されるようになってきた。特に、PRTR 法の対象物質のうちダイオキシン類の分析に関しては、極微量分析であることや煩雑な操作を必要とすることから、平成 12 年度に環境省において「ダイオキシン類の環境測定に係わる精度管理指針」が定められ、分析機関に信頼性確保の取組みを求めている。

通常、微量分析において精度確保の重要性が指摘されているが、排出量・移動量を正確に把握するためには、比較的濃度レベルの高い試料を扱うことが多いと想定されるダイオキシン類以外の対象物質の実測による把握においても、精度管理は重要な課題である。

精度管理の内容としては、分析体制 (含、内部監査)、文書管理、教育・訓練、施設管

理、器具・試薬等の管理、及び以下に示すような分析方法ごとの具体的な作業手順を記述した標準作業手順書（SOP：Standard Operation Procedure）の作成が求められる。

- ① 試料採取、運搬、保管方法、トラベルブランクや二重測定頻度
- ② 試薬・標準溶液の調製方法
- ③ 前処理（抽出方法、精製等）
- ④ 機器の使用方法及び保守・校正
- ⑤ 検出下限値及び定量下限値の算出法
- ⑥ 結果や報告（計算方法、有効数字、数字のまるめ方、報告様式等）

特に①に関しては、作業状況により排出／移動する化学物質の濃度は大きく変わる場合がある。そのため、作業変動に伴う排出状況を反映した採取方法、また実態把握に向け頻度高く採取した場合の試料混合や縮分法など、当該事業所の代表性ある試料の的確な採取方法を定めておく必要がある。③、④では工程ごとの実験操作や機器の使用方法などに加え、濃度レベルが高い試料による分析機器の汚染防止が、精度確保上大切である。

SOPに基づき実施した分析に関しては、試料採取から結果の確定・報告までの操作について、以下の情報を記録し、整理、保管することが必要である。

- ① 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正、及び操作
- ② 採取容器や捕集用器材（捕集管、吸収液、フィルターなど）の準備、取扱い及び保管状況
- ③ 試料採取・輸送保管条件（当該事業場の作業状況、採取方法、採取場所、日時、試料の状況、採取時の関連情報（排水量、排ガス量、廃棄物量など）、採取時の周辺状況、トラベルブランク、二重測定、輸送・保管方法）
- ④ 試薬や標準物質（メーカー、ロット、トレーサビリティ及び調製条件）
- ⑤ 前処理方法（試料量、試料の状況、抽出・精製等の工程ごとの操作の実施内容）
- ⑥ 分析装置の校正及び操作（分析機器の測定条件の設定、操作記録、測定結果、及び分析機器の感度の変動、日常点検、調整の記録）
- ⑦ 結果を得るまでの記録（測定した元データ、クロマトグラム、電子データ、計算過程、排出量、移動量の算出過程など）
- ⑧ 分析結果とその検証（検出下限値及び定量下限値の測定結果、検量線、回収率、操作ブランク試験、トラベルブランク試験及び二重測定の結果、異常値・欠測値の取扱いなど）

さらに、分析機関や分析担当者による既知濃度の試料（標準試料）を用いた分析方法や技術レベルの確認、外部精度管理（環境省の統一精度管理事業など）への参加、及び分析結果の品質管理の観点からの ISO9000 認証や ISO ガイド 17025 の試験所認定などが精度管理上推奨されている。

なお、精度管理の記録類は、PRTR 法の届出内容の妥当性の検証を可能にし、事業所に

における次年度以降の届出や化学物質管理・改善への活用も期待される。

PRTR 制度では、事業者による化学物質の排出量・移動量の把握が義務づけられている。本テキストは、対象化学物質の分析法について記述しているが、排出量の算出には、濃度測定と同時に排ガス量、排水量、廃棄物量の計測にも精度確保への配慮が必要である。さらに、排出量算出には、実測以外の方法も認められているが、その他の算出法の場合についても、データの信頼性確保が不可欠である。

PRTR 制度における的確な化学物質管理や環境リスクの低減のために、精度の高い排出量が推計できるよう精度管理の活用が望まれる。

10. 参考文献

本テキストを利用するにあたって、用語の定義、測定機器の原理や詳細な構成、分析項目ごとの分析方法や原理については、参考文献（本文中に挙げた文献も再掲）を下記に掲げた。また、テキストには現在広く利用されている分析方法を記述している。分析分野の進歩は著しいため、今後も優れた分析方法の開発が想定されるが、新規の分析方法の利用には、PRTR 法で求める感度だけでなく、データの信頼性確保への注意が必要である。

- 1) 経済産業省・環境省（2001）PRTR 排出量等算出マニュアル。
- 2) 日本規格協会（1974）JIS K0501 化学標準物質通則。
- 3) 日本規格協会（1992）JIS K8005 容量分析用標準物質。
- 4) 日本規格協会（1997）JIS K8401 数字のまるめ方。
- 5) 日本規格協会（1995）JIS K0095 排ガス試料採取方法。
- 6) （社）日本環境測定分析協会、藤森利美（1995）分析技術者のための統計的方法 第2版。
- 7) 森田昌敏（1998）環境ホルモン類とそのモニタリング法概論。外因性内分泌攪乱物質の測定方法と精度管理、第24回日本環境化学会講演会資料集、p.4-8。
- 8) 日本分析機器工業会（2001）よくわかる分析化学のすべて。日刊工業新聞社。
- 9) （社）日本環境測定分析協会編、渡部他共著（2002）分析技術者のための新明解環境分析技術手法。しらかば出版。
- 10) 環境庁大気保全局大気規制課（1997）有害大気汚染物質測定方法マニュアル。
- 11) 環境庁大気保全局大気規制課（1997）排ガス中の指定化学物質の測定方法マニュアル。
- 12) 日本化学会編（1991）実験化学講座15 第4版。
- 13) 泉美治他監修（1997）機器分析のてびき 第2版。
- 14) 環境庁水質保全局水質規制課（1995）新しい排水基準とその分析法。
- 15) 日本規格協会（1999）JISK0311 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測

定方法.

- 16) 日本規格協会（1998）JIS K0102 工場排水試験方法.
- 17) 環境庁水質保全局土壌農薬課（2000）ダイオキシン類に係わる土壌調査測定マニュアル.
- 18) 環境省（1999）要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）.
- 19) 環境省（2000）要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）.
- 20) 環境庁水質保全局（1998）外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）.
- 21) 日本規格協会（1999）JISK0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法.
- 22) 環境省（2000）LC-MS を用いた化学物質分析開発マニュアル.
- 23) 環境庁（1992）ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた最新環境微量物質分析マニュアル.

【ダイオキシン類調査分析フロー】

代表性のある試料の採取

試料採取 ← 大気、排ガスは、内標準物質添加（サンプリングスパイク）

塩酸処理 排ガス、飛灰試料の場合に実施

試料からの抽出 ← 内標準物質添加（クリーンアップスパイク）
ソックスレー抽出等

→ 分取・保管

精製操作（クレンジアップ）

硫酸処理、銅処理、シリカゲルカラムクロマトグラフィ、
多層カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィ
活性炭カラムクロマトグラフィ、DMSO 処理、HPLC 他

（媒体、汚染レベル、共存物質などに応じ、
複数の操作を組み合わせる）

GC-MS による同定・定量 ← 内標準物質添加（シリンジスパイク）

PCDD / PCDF、Co-PCB の測定

（異性体の分離が良好で、溶出順位判明の極性の異なる 2 種以上のカラム）

保持時間（カラムの溶出順位、標準・内部標準物質と一致）

同位体比（塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と一致）

回収率の確認（サンプリングスパイク 70-130%、クリーンアップスパイク 50-120%）

TEQ の算出（WHO1998）

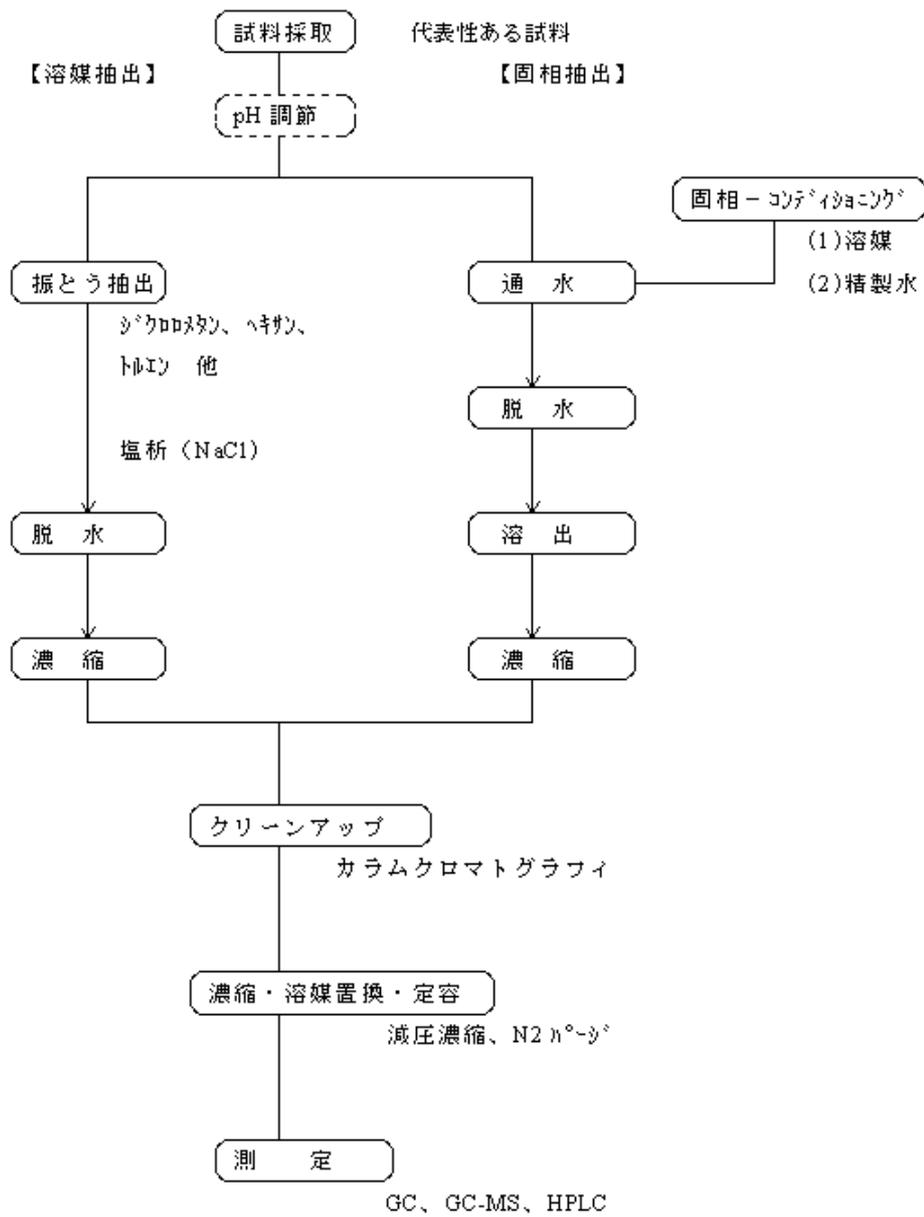
ダイオキシン類の濃度の確定

詳細は JISK0311「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 1999」

JISK0312「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及び

コプラナー PCB の測定方法 1999」等参照

【水試料中の揮発性物質（農薬等）の分析フロー例】 抽出法の選択



詳細は環境庁水質保全局 「内分泌マニュアル」、「要調査マニュアル」等参照