

令和3年度受託業務

令和3年度大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の  
誤差要因調査業務

報告書

令和4年3月



## 目 次

<b>1. 業務概要</b> .....	<b>1</b>
1. 1 業務名称.....	1
1. 2 業務目的.....	1
1. 3 業務内容.....	1
1. 4 業務実施期間.....	1
1. 5 担当者.....	1
<b>2. クロスチェックによる大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の分析精度の確認</b> .....	<b>2</b>
2. 1 方法.....	2
2. 1 結果及び考察.....	3
2. 1 まとめ.....	10
<b>3. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の測定誤差の抑制方法の検討</b> .....	<b>11</b>
3. 1 方法.....	11
3. 2 結果及び考察.....	12
3. 3 まとめ.....	20
<b>4. まとめ</b> .....	<b>20</b>

別添資料



## 1. 業務概要

### 1.1 業務名称

令和3年度大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の誤差要因調査業務

### 1.2 業務目的

環境省では、大気汚染防止法第18条の43第1項に基づき、有害大気汚染物質について大気汚染の状況を把握するために必要な測定方法の検討を行い、その結果を「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(以下、「マニュアル」という。)」等として環境省ホームページ上に公開しているところである(<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/>)。しかし、同マニュアル中の「大気粉じん中のクロムの形態別測定方法」については、他の有害大気汚染物質等の測定方法と比較して大きな誤差を含みうる測定方法となっており、誤差による測定値への影響も大きいと見られ、現行の測定方法での分析精度を確認する必要がある。また分析精度確保のため、さらに誤差を抑制する必要がある。

そこで、本業務においては、大気粉じん中の六価クロム化合物(以下、「六価クロム」という。)の測定における機関間の分析精度の確認と誤差の抑制方法の検討を目的とした。

### 1.3 業務内容

#### (1) クロスチェックによる大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の分析精度の確認

既知濃度の六価クロム液試料を15機関(当研究所含む)に配付してクロスチェックを行い、分析装置の違いによる誤差の確認を行った。クロスチェック参加機関は、環境省担当官の指示により、令和元年度及び令和2年度に大気粉じん中の六価クロム測定の実施13機関と六価クロムの測定経験のない2機関とした。配付試料の濃度は、事前に1ヵ月程度濃度変化が起こらないことを確認した3種類とした。

#### (2) 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の測定誤差の抑制方法の検討

大気粉じん中の六価クロム測定における「正の誤差」を抑制するため、含有クロム量の少ないフィルタ材質の検討を行った。また、「正の誤差」が生じるのはアルカリ条件下であるため、アルカリ含浸無しで採取した場合における「負の誤差」の影響について検証を行った。

上記の検討を踏まえ、候補としたフィルタをアルカリ含浸した場合のブランク値における「正の誤差」の確認を行うとともに、六価クロムの採取を行い、マニュアル法のフィルタの測定値と比較することで、測定誤差が抑制できるかを検討した。

### 1.4 業務実施期間

令和3年4月22日(木)から令和4年3月決裁日()

### 1.5 担当者

大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部 環境調査グループ

総括主査 西村 理恵

技師 塩釜 誠

技師 武田 知也

## 2. クロスチェックによる大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の分析精度の確認

### 2.1 方法

#### (1) 試料濃度の検討

六価クロム模擬試料液について、1ヵ月程度濃度変化が起こらない濃度の確認を行った。マニュアルに示された検量線作成用標準濃度系列(0.1~5 ng/mL)の最高濃度である 5.0 ng/ml(試料①)と中低濃度である 1.0 ng/ml(試料②)とするため、クロム標準試薬(富士フィルム和光純薬(株)クロム標準液(Cr100))を 1L のポリプロピレン容器を用いて超純水(アドバンテック製 RFV342EA、RFU665DA にて精製。抵抗値 18.3MΩ・cm)で希釈し調製した。調製した試料はメタルフリーの 50ml バイアルに 3 本ずつ分取し冷蔵保管した。試料作成日、5 日後、12 日後、5 週間後にイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法(以下、「IC-PC 法」という。)で測定を行い、試料の濃度変化を確認した。

#### (2) クロスチェックの試行

試料運搬時の濃度変化が起こらないことを確認するため、当研究所の六価クロム分析装置のメーカー(以下、「協力機関」という。)に協力頂きクロスチェックの試行を行った。配付試料濃度はマニュアルに示された検量線作成用標準濃度系列の最高濃度領域(5.0 ng/mL)と中低程度濃度領域(1.0 ng/mL)になるように 4.5ng/mL と 1.5ng/mL に設定した。(1)と同様に調製した試料液(試料 A: 4.5 ng/ml、試料 B: 1.5 ng/ml、試料 C: 超純水)をメタルフリーの 50ml バイアルに 30ml 分取し、チャック付きのアルミ袋に入れ、保冷剤を入れた発砲スチロール箱に入れて協力機関に配付した。当研究所での測定は配付日に行った。

#### (3) クロスチェック

表 1 にクロスチェック参加機関を示した。環境省が収集した令和元年度及び令和 2 年度に大気粉じん中の六価クロム測定の実施 13 機関に、大気粉じん中の六価クロムの測定経験のない 2 機関を加え、15 機関でクロスチェックを実施した。

表 1 クロスチェック参加機関

機関名	
茨城県霞ヶ浦環境科学センター	株式会社環境管理センター
地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所	株式会社島津テクノリサーチ
奈良県景観・環境総合センター	株式会社静環検査センター
京都市衛生環境研究所	東京テクニカル・サービス株式会社
大阪市立環境科学研究センター	東北緑化環境保全株式会社
株式会社伊藤公害調査研究所	日鉄テクノロジー株式会社
エヌエス環境株式会社	ムラタ計測器サービス株式会社
株式会社上総環境調査センター	

各試料は、クロム標準液(Cr100)を超純水で希釈して調製した。試料濃度は、試料 1 についてはマニュアルに示された検量線作成用標準濃度系列(0.1~5 ng/mL)の中低濃度領域となるように、試料 2 は EPA の  $10^{-5}$  リスクレベル( $0.8 \text{ ng/m}^3$ )相当になるように、試料 3 については環境濃度( $0.1 \text{ ng/m}^3$ )相当になるように設定した。なお、試料 3 は保存性を考慮して 10 倍濃い状態で配付を行った。試料 1,3 は 2 L のポリプロピレン容器にまとめて調製し、試料 2 は 1 L のポリプロピレン容器にて調製し、それぞれ 2 分間の振とうにより均質化後、配付用容器に約 40 mL ずつ試料番号順に分取した。用意したそれぞれ 22 試料(配付用:16、保存性・均一性試験用:3、予備:3)の中から 3 試料 (No1、11、22) について、配付時と測定結果報告期限日に IC-PC 法で測定し、配付試料の均一性と測定結果の報告期限時点で試料の濃度に変化がないことを確認した。配付試料はチャック付きのアルミ袋に入れ、保冷剤を入れた発砲スチロール箱にいれてクール便で輸送した。

各参加機関はマニュアルに従ってイオンクロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量分析法(以下、「IC-ICP-MS 法」という。)あるいは IC-PC 法で各試料を 3 回測定することとし、平均値を報告値とした。なお、報告値は JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 3 桁とした。試料 3 については、配付試料を超純水で 10 倍希釈を行ったうえで試験用の試料とし、報告値についても 10 倍希釈した試料の値とした。

#### (4) 作成機関が異なるフィルタでの並行測定

令和 3 年度大気粉じん中六価クロム化合物測定方法調査検討会事務局(以下、「事務局」という。)より依頼があり、泉大津市役所(大阪府泉大津市東雲町 9-12)屋上で六価クロムの並行測定を行った。この時の測定結果のうち、当研究所と事務局作成のフィルタを用いて、当研究所が採取・分析した結果について両者の値を比較した。比較に用いたフィルタ数は採取(サンプル)用 2 枚、操作ブランク 5 枚、トラベルブランク 5 枚である。事務局作成フィルタ(フィルタ B)は、作成後、冷蔵便で採取の 5 日前に配送され、研究所作成フィルタ(フィルタ A)と同様に採取日まで冷凍保管した。

## 2.2 結果及び考察

### (1) 試料濃度の検討

測定結果を表 2 に示した。試料①の変動率は-1.5~-3.9%であり、試料②の変動率は-0.4~-2.3%であった。大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル「無機元素測定法」の感度補正の判定基準である $\pm 7.5\%$ 以内を基準とし、これらの濃度変動率は分析装置の感度変動の範囲内であることから 1.0 ~5.0 ng/ml の濃度範囲において 5 週間は濃度変化が起こらないと判断した。

表 2 保存性の確認結果

単位 ng/mL

測定日		作成日	5 日目	12 日目	5 週間目
		6 月 2 日	6 月 7 日	6 月 14 日	7 月 7 日
試料① 調製濃度 : 5.0 ng/mL	測定値	5.07	5.03	4.97	4.88
		5.06	4.98	5.01	4.87
		5.07	4.96	5.00	4.88
	平均値	5.07	4.99	4.99	4.88
	標準偏差	0.0058	0.0361	0.0208	0.0058
作成日に対する変動率(%)		-	-1.5	-1.5	-3.9
試料② 調製濃度 : 1.0 ng/mL	測定値	0.996	1.01	0.987	0.967
		0.993	0.973	0.994	0.974
		0.986	0.965	0.981	0.968
	平均値	0.992	0.983	0.987	0.970
	標準偏差	0.0051	0.0240	0.0065	0.0038
作成日に対する変動率(%)		-	-0.9	-0.4	-2.3

## (2) クロスチェックの試行

クロスチェックの試行結果を表 3 に示した。配付日と協力機関の測定値の変動率は試料 A で 5.1%、試料 B で 6.0%であり、分析装置の感度変動の基準±7.5%と比較して、試料運搬による濃度の変化は無いと判断した。

表 3 クロスチェックの試行結果

単位 : ng/mL

測定機関		研究所	協力機関	
測定日		配付日 (6 月 25 日)	6 月 28 日	
試料名	調製 濃度 (ng/mL)	測定値 (ng/mL)	測定値 (ng/mL)	研究所 (6/25) からの 変動率 (%)
試料 A	4.5	4.54	4.77	5.1
試料 B	1.5	1.51	1.60	6.0
試料 C	0	n.a.	n.a.	-

n.a. . . . not available (検出されなかった。)



### (3) クロスチェック

試料の均一性・保存性確認結果を表 4 に示した。試料配付時の各試料(n=3)の変動係数は試料 1 で 1.8%、試料 2 で 0.5%、試料 3 で 2.0%であり、分析装置の感度変動の範囲内であることから、配付時において試料は均一であった。(1)の結果から試料は冷蔵状態で 5 週間保存可能であるため、測定結果の報告期限は配付後 1 ヶ月を目安に設定した。測定結果の報告期限時の各試料(n=3)の変動係数は試料 1 で 3.7%、試料 2 で 1.1%、試料 3 で 0.4%であった。また、試料配付時と測定結果の報告期限時の各試料の平均値の差は試料 1 で 2.8%、試料 2 で 2.9%、試料 3 で 5.7%であり、試料の品質に変化はなかった。

表 4 試料の均一性・保存性確認結果

			試料 1	試料 2	試料 3	
試料配付時 (10月5日)	試料 No.	No. 1	測定値 ng/mL	1.49	1.07	1.38
		No. 11		1.44	1.06	1.43
		No. 22		1.45	1.06	1.43
	平均値 (X)		ng/mL	1.46	1.06	1.41
	標準偏差			0.0265	0.00577	0.0289
	変動係数		%	1.8	0.5	2.0
報告期限時 (10月29日)	試料 No.	No. 1	測定値 ng/mL	1.48	1.04	1.49
		No. 11		1.38	1.04	1.50
		No. 22		1.40	1.02	1.50
	平均値 (Y)		ng/mL	1.42	1.03	1.50
	標準偏差			0.0529	0.0115	0.0058
	変動係数		%	3.7	1.1	0.4
保存性確認 (X と Y の差)			%	2.8	2.9	5.7

報告値の基本統計量を表 5 及び図 1 に示した。また、各機関の報告値を表 6 に、ヒストグラムを図 2 に示した。なお、1 機関において IC-ICP-MS 法および IC-PC 法の両方で報告されたものについては、両方の値を採用した。各機関における使用機器及び分析条件は別添資料 1 に示した。

各試料の標準偏差は、0.0256~0.0850 ng/mL の範囲であった。変動係数は 5.7~17.5% の範囲にあり、マニュアルに示された検量線作成用標準濃度系列の最低濃度に近い試料 3 が最も大きかった。全ての試料において変動係数は、マニュアルにおける感度変動の判定基準の 20% 以内であり、分析装置の違いによる誤差は認められなかった。測定経験の無かった 2 機関（試料 No9、18）についても他の機関との差は認められなかった。

各機関の 3 回測定の変動係数を表 9 に示した。各試料の変動係数の平均値は試料 1 が 1.4% (0.1~8.6%)、試料 2 が 1.3% (0.1~6.9%)、試料 3 が 2.8% (0.4~15.6%) であり、室内誤差は空間誤差に比べて小さかった。しかし、試料 1 の No13、試料 3 の No7 は他機関と比べ室内誤差が大きかった。

各機関の検量線最低濃度は0.02 ng/mLが1機関、0.035 ng/mLが1機関、0.05 ng/mLが5機関、0.1 ng/mLが8機関あり、マニュアル記載値である0.1 ng/mLと比べ、低濃度を測定している機関が半数近くあった。一方、検量線最高濃度は0.5 ng/mLが1機関、1 ng/mLが2機関、2 ng/mLが4機関、5 ng/mLが7機関、10 ng/mLが1機関あり、マニュアル記載値である5 ng/mL以内の濃度設定としている機関が大部分であった。検量線を逸脱する測定値はなく、各機関において適宜希釈されていた。検量線の決定係数 ( $R^2$ ) は全ての機関において0.998以上と良好であった。

IC-ICP-MS法とIC-PC法の比較をしたところ、IC-ICP-MS法が5機関、IC-PC法が11機関であり、1機関は両分析法にて報告された。それぞれの分析法による基本統計量を表7、8に示した。平均値の差は試料1が0.02ng/mL、試料2が0.03 ng/mL、試料3が0.001 ng/mLであり、分析法間でT検定を行ったところ有意差は見られず、分析法による差はなかった (p値、試料1: 0.812、試料2: 0.545、試料3: 0.745)。

表5の数値をマニュアルに従って採取・抽出したと仮定した場合(抽出液:5 mL、大気採取量: 5 L/分、24時間採取)の大気濃度に換算した値を表9及び図3に示した。試料3は試料1とまとめて調製した同一濃度の試料を各分析機関にて超純水で10倍希釈を行ったものを試験用の試料としており、図3上で左軸の試料1と右軸(左軸の10分の1)の試料3濃度は計算上、プロットが重なってくる。No.7、15、19は試料1と試料3のプロットが離れており、試料3の10倍の濃度で0.3ng/m<sup>3</sup>程度の差があった。前述の通り、試料3の室間変動は試料1、試料2に比べて大きく、報告値に0.069~0.140 ng/m<sup>3</sup>の幅が見られた。試料3の濃度は環境濃度相当で設定しており、大気粉じん中の六価クロム濃度には同程度の変動(標準偏差 0.02 ng/m<sup>3</sup>)が含まれている可能性が示唆された。

表5 クロスチェック結果:基本統計量

単位:ng/mL

	回答数	調製濃度	平均値	標準偏差	変動係数 (%)	最大値	75%値	中央値	25%値	最小値
試料1	16	1.60	1.50	0.0850	5.7	1.63	1.57	1.51	1.46	1.33
試料2	16	1.15	1.11	0.0654	5.9	1.20	1.14	1.13	1.09	0.932
試料3	16	0.16	0.147	0.0256	17.5	0.201	0.158	0.151	0.127	0.100

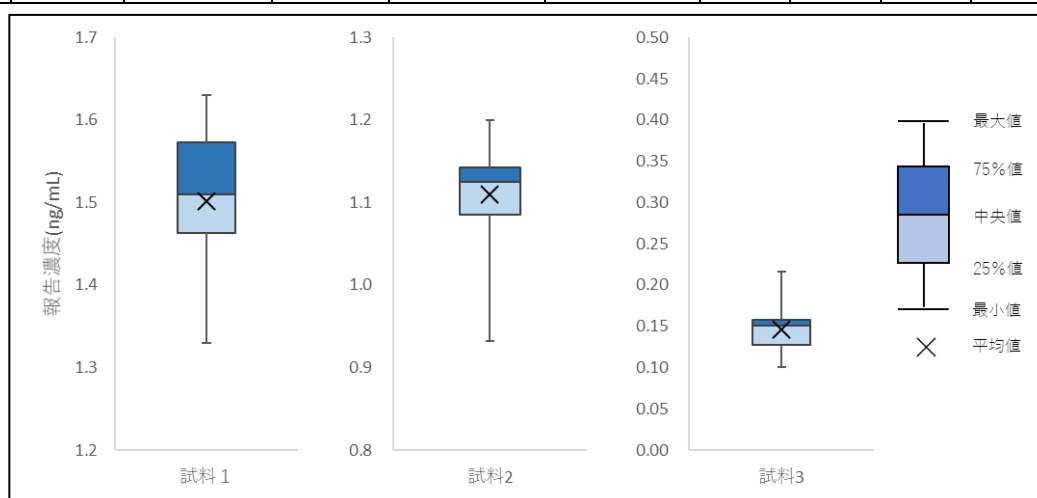


図1 クロスチェック結果:最大・75%・中央・25%・最小・平均値

表 6 各機関の報告値

単位 : ng/mL

試料 No.	測定 方法	報告値			3 回測定 の変動係数 (%)			検量線				検出 下限値
		試料 1	試料 2	試料 3	試料 1	試料 2	試料 3	検量線範囲 (0 を除く)	点数 (0 込み)	決定係 数 (R <sup>2</sup> )		
3	IC-PC	1.59	1.14	0.154	0.7	0.1	1.7	0.1 ~ 5	7	0.999	0.0133	
4	IC-PC	1.54***	1.10***	0.158	1.0	4.3	1.9	0.05 ~ 0.5	5	0.999	0.00293	
6	IC-ICP-MS	1.37	1.20	0.147	0.9	1.2	1.5	0.05 ~ 5	6	1.000	0.00373	
7	IC-PC	1.47	1.17	0.201	1.4	6.9	15.6	0.05 ~ 2	7	0.999	0.0118	
8	IC-PC	1.63	1.18	0.155	0.5	0.4	2.0	0.1 ~ 5	7	1.000	0.0136	
9	IC-ICP-MS	1.57	1.14	0.159	0.8	0.7	2.0	0.1 ~ 10	5	0.999	0.00618	
10	IC-ICP-MS	1.58	1.15	0.170	0.8	0.5	1.5	0.1 ~ 2	6	0.999	0.00278	
13	IC-PC	1.33*	0.932	0.132	8.6	0.2	1.1	0.035 ~ 1	7	0.999	0.00229	
14	IC-PC	1.47	1.09	0.143	0.5	0.4	0.4	0.1 ~ 2	6	0.999	0.00977	
15	IC-PC	1.55	1.13	0.112	0.6	0.3	1.7	0.1 ~ 5	6	0.999	0.00249	
16	IC-PC	1.58	1.14	0.161	0.1	0.6	2.8	0.1 ~ 2	7	0.999	0.00579	
17	IC-PC	1.48	1.12	0.147	2.3	1.8	1.5	0.05 ~ 5	8	0.999	0.0153	
18	IC-ICP-MS	1.54	1.11	0.158	0.2	0.4	1.4	0.1 ~ 5	7	1.000	0.00391	
19	IC-ICP-MS	1.41**	1.03**	0.102	2.0	1.7	6.2	0.05 ~ 1	5	0.998	0.0211	
19	IC-PC	1.48**	1.07**	0.100	1.9	1.2	1.9	0.05 ~ 1	5	0.999	0.00435	
20	IC-PC	1.44	1.06	0.146	0.3	0.2	1.0	0.02 ~ 5	8	0.999	0.00130	

\*: 2 倍希釈、\*\*: 5 倍希釈、\*\*\*: 10 倍希釈

決定係数(R<sup>2</sup>): 小数点以下 3 位に切り捨て

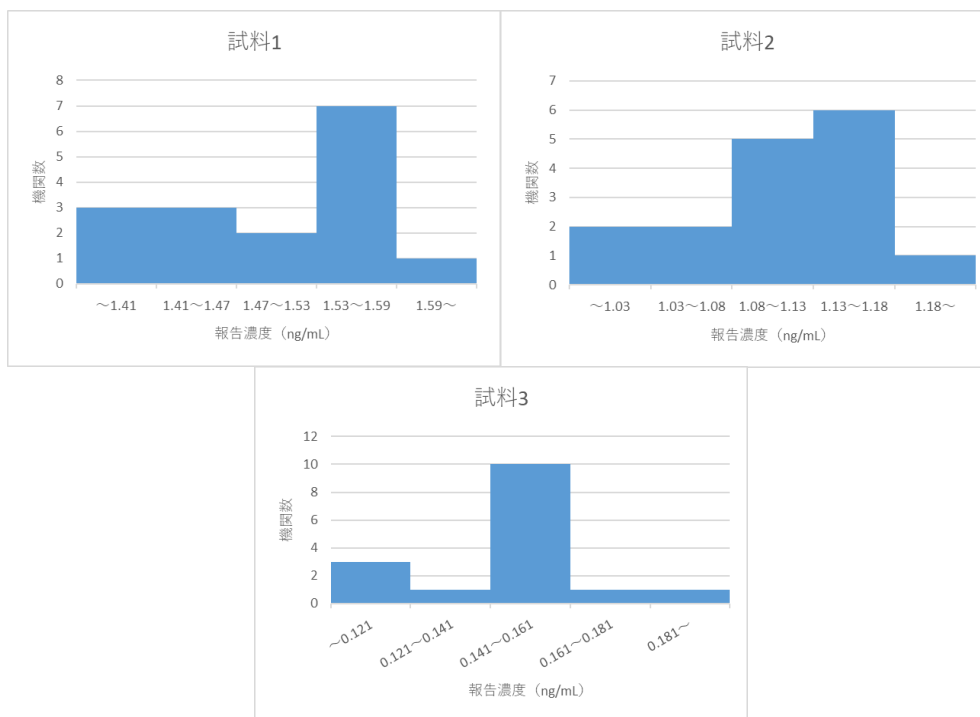


図2 各機関の報告値 (ヒストグラム)

表7 クロスチェック結果:基本統計量(IC-ICP-MS法)

単位:ng/mL

	回答数	調製濃度	平均値	標準偏差	変動係数(%)	最大値	中央値	最小値
試料1	5	1.60	1.49	0.0971	6.5	1.58	1.54	1.37
試料2	5	1.15	1.13	0.0627	5.6	1.20	1.14	1.03
試料3	5	0.16	0.147	0.0265	18.0	0.170	0.158	0.102

表8 クロスチェック結果:基本統計量(IC-PC法)

単位:ng/mL

	回答数	調製濃度	平均値	標準偏差	変動係数(%)	最大値	中央値	最小値
試料1	11	1.60	1.51	0.0838	5.6	1.63	1.48	1.33
試料2	11	1.15	1.10	0.0682	6.2	1.14	1.12	0.932
試料3	11	0.16	0.146	0.0265	18.1	0.201	0.147	0.100

表 9 クロスチェック結果:基本統計量(大気濃度換算値)

単位: ng/m<sup>3</sup>

	回答数	調製濃度	平均値	標準偏差	変動係数(%)	最大値	中央値	最小値
試料 1	16	1.11	1.04	0.0590	5.7	1.13	1.05	0.924
試料 2	16	0.80	0.771	0.0454	5.9	0.833	0.781	0.647
試料 3	16	0.11	0.102	0.0178	17.5	0.140	0.105	0.069

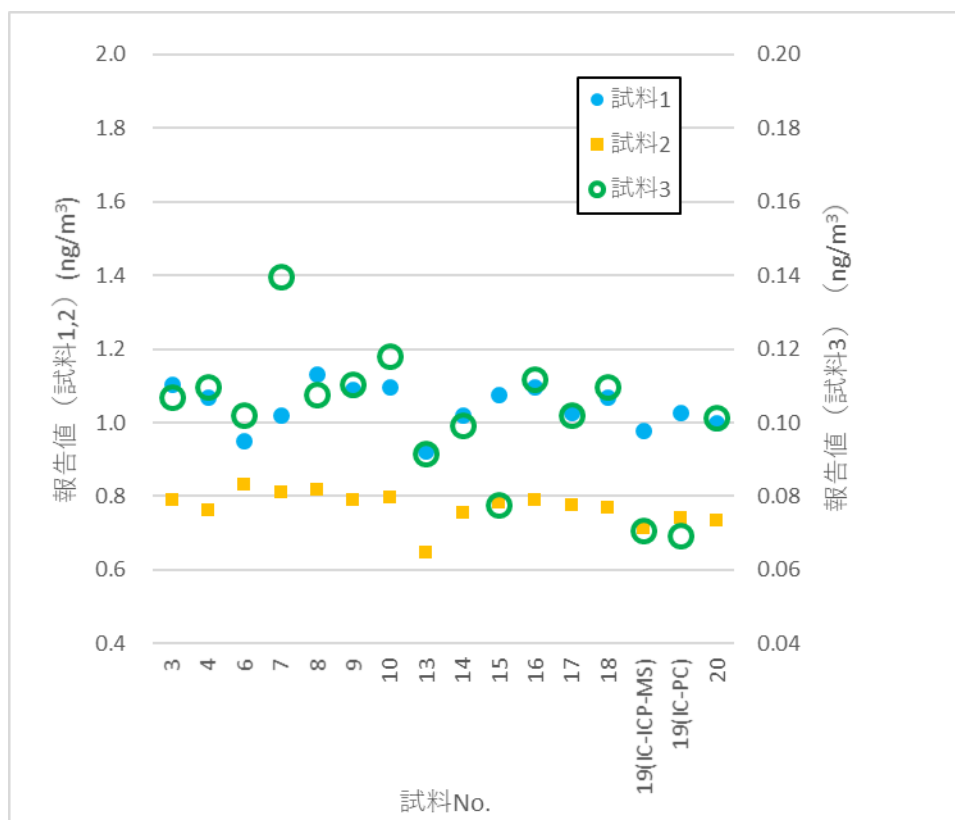


図 3 各機関の報告値(大気濃度換算値)

(4) 作成機関が異なるフィルタでの並行測定

測定結果について表 10 に示した。それぞれの試料の測定値からブランク値を引いたものをサンプルの報告値とした。A、B とともに二重測定を行い、その判定基準(2 つ以上の測定値の差が 30% 以下)は満たしていた(A:8.7%、B:12.5%)。一方並行測定を行った A と B の差は 34.2% で、二重測定の判定基準を満たさなかった。操作ブランク及びトラベルブランクの値は定量下限値未満で、差がないことから、作成機関が異なるフィルタでは採取中の正の誤差の影響に差がある、すなわち、フィルタ作成時や採取時に誤差要因となりうる工程があることが示唆された。

表 10 作成機関が異なるフィルタでの測定結果

フィルタ		単位	A (研究所作成)	B (事務局作成)
調査日				12/14~15
気温	サンプル	°C	8.5	
	トラベルブランク		9.3	
報告値	平均値*	ng/m <sup>3</sup>	0.078	0.11
	A-B 間の差	%	34.2	
	操作ブランク	ng/m <sup>3</sup>	(0.009)	<0.015
	トラベルブランク		(0.013)	(0.031)
	検出下限値		0.007	0.015
	定量下限値		0.022	0.051
差し引いたブランク			操作ブランク	トラベルブランク

\*: 2 試料の平均値

( ) 内は検出下限値以上、定量下限値以下を表す

2.3 まとめ

大気粉じん中の六価クロム測定の実績のある 13 機関及び経験の無い 2 機関を合わせて、15 機関で分析機関間での機器分析のクロスチェックを行った。

各試料の標準偏差は、0.0256~0.0850 ng/mL の範囲であった。変動係数は 5.7~17.5% と分析機器の感度変動の判断基準である 20% 以内であり、装置での測定結果は良好であった。また、IC-ICP-MS 法と IC-PC 法の測定手法による有意差は認められず、六価クロム測定未経験機関と令和元年及び令和 2 年の測定実施機関との差も認められなかった。

実際の環境濃度相当での測定においては、機器分析において標準偏差で 0.02 ng/m<sup>3</sup> 程度の誤差が含まれている可能性が示唆された。

他機関作成フィルタとの並行測定による比較では 34.2% の差(0.032 ng/m<sup>3</sup>)が見られた。このフィルタ作製時の差(0.032 ng/m<sup>3</sup>)が採取時の差及びクロスチェックで見られた機器測定の差(0.02 ng/m<sup>3</sup>)に上乗せされることを考えると、現行のマニュアル法では目標定量下限値(0.08 ng/m<sup>3</sup>)程度の測定誤差が生じている可能性が考えられた。

### 3. 大気粉じん中のクロムの形態別測定方法の測定誤差の抑制方法の検討

#### 3.1 方法

##### (1) フィルタ材質の検討

検討するフィルタを表 11 に示した。「正の誤差」を抑制するためにはフィルタの含有クロム量が少ないことが望ましいため、マニュアル法の No.5C (Manual) と材質は同じであるが、より薄いフィルタ (No.6、No.7) を対象とした。P は撥水性のため、酸洗浄とアルカリ含浸の操作が難しいと考え、親水処理を施した PTFE 材質である HydroP や、セルロースと異なる材質のフィルタ (Pcoat、Q、ESTER、ACETATE) も検討対象とした。

アルカリ含浸フィルタはマニュアル法に従い各 3 試料ずつ作成し、採取に供することが可能かを確認した。

表 11 フィルタ情報

No.	メーカー	名称	略称	材質	厚さ (mm)	捕集粒径 ( $\mu\text{m}$ )
現行	アドバンテック	定量ろ紙 (No.5C)	Manual	セルロース	0.22	1
1	アドバンテック	定量ろ紙 (No.6)	No.6	セルロース	0.20	3
2	アドバンテック	定量ろ紙 (No.7)	No.7	セルロース	0.18	4
3	PALL	テフロンフィルタ	P	PTFE	0.046	2
4	アドバンテック	フッ素樹脂コーティング ガラス濾紙 (PG-45)	Pcoat	ガラス	0.12	-
5	PALL	石英フィルタ	Q	石英	0.432	-
6	アドバンテック	A045A047A	ESTER	セルロース混合 エステル	0.145	0.45
7	アドバンテック	C045A047A	ACETATE	セルロースアセテート	-	0.45
8	アドバンテック	H020A047A	HydroP	親水性 PTFE	-	0.20

##### (2) アルカリ含浸の必要性

「正の誤差」が生じるのはアルカリ条件下であるため、アルカリ含浸の有無で採取した場合における「負の誤差」の影響の差について検証を行った。用いたフィルタは Manual とフィルタ中のクロム含有量が少ないことが想定される P である。Manual についてはマニュアル法通りに酸洗浄、アルカリ含浸をしたもの (Manual) と酸洗浄後アルカリ含浸していないもの (含浸なし Manual) で採取し、P は酸洗浄及びアルカリ含浸を行わずに各 2 試料で採取した。これらのフィルタについてマニュアル法通りに採取を行い、超純水 10mL で抽出した後、IC-PC 法で六価クロム濃度を、誘導結合プラズマ発光分析法 (以下、「ICP-OES 法」という。) で全クロム濃度の測定を行った。

### (3) フィルタ中のクロム含有量

(1) フィルタ材質の検討でマニュアル法通りに作成したアルカリ含浸フィルタのうち採取に供することが可能であることが確認できた、No.7、Pcoat 及び ESTER について、酸洗浄前と酸洗浄後それぞれのフィルタを 5 枚ずつマニュアル法の第5部 第1章 大気粉じん中の重金属類の測定方法における圧力容器法で酸分解を行い ICP-MS で分析し、フィルタ中のクロム含有量を求めた。なお、Manual についても同じ操作を行い、No.6 はマニュアルと No.7 と同素材であるため含有量の確認を省略した。

### (4) 検討フィルタによる並行測定

上記の検討の結果、対象としたフィルタをアルカリ含浸した場合のブランク値における「正の誤差」の確認を行うとともに、六価クロムの採取を行い、Manual の測定値と比較することで測定誤差が小さいフィルタの種類について検討した。トラベルブランクフィルタと採取フィルタは各 3 試料を用いた。なお、No.6、No.7 については、捕集粒径がマニュアル法のフィルタより大きく、粒子が捕集されずにフィルタを通過する可能性があるため、フィルタの後ろにバックアップフィルタ(BF)を設置して採取を行った。BF には No.5C(Manual)を用いた。Pcoat については、クロム含有量が他のフィルタと比較して顕著に大きかったため並行測定を実施しなかった。ESTER については、ICP-OES で試験液中の全クロム量を測定した。また、フィルタ含水直後と乾燥後でフィルタの重さを量って含水量を求めることで、アルカリ含浸した場合のアルカリ量を試算した。

なお、アルカリ含浸フィルタの作成、採取及び分析方法の詳細は別添資料 2 に示した。

## 3.2 結果及び考察

### (1) フィルタ材質の検討

検討フィルタの酸洗浄及びアルカリ含浸操作の結果について表 12 に示した。アルカリ含浸後の Manual、No.6、No.7、Pcoat、ESTER は採取に供することが可能な状態であった。P は撥水性のため、フィルタが液面に浮上し、酸洗浄とアルカリ含浸ができなかった。Q は酸洗浄の操作により、フッ化水素酸に溶けてしまった。ACETATE は酸洗浄の操作により、楕円形に変形し、hydroP は酸洗浄後にフィルタ全体にしわができ、アルカリ含浸後のフィルタは採取に供することが可能な状態ではなかった。



表 12 検討フィルタの酸洗浄及びアルカリ含浸操作の結果


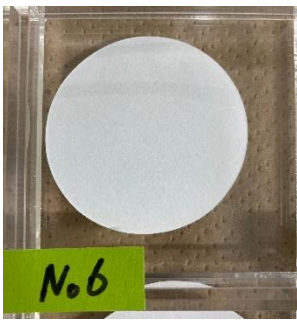


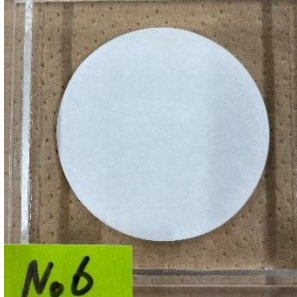

フィルタ略称		Manual	No.6	No.7
フィルタの状態	未処理			
	アルカリ含浸後			
フィルタ素材		セルロース	セルロース	セルロース
操作	酸洗浄	○	○	○
	アルカリ含浸	○	○	○

表 12 続き


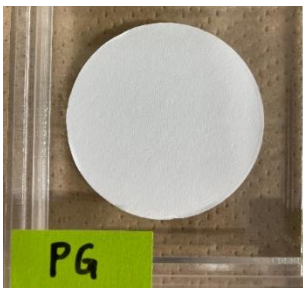






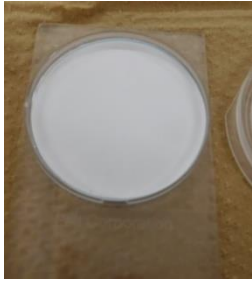


フィルタ名称		P	Pcoat	Q
フィルタの状態	未処理			
	アルカリ含浸後			酸洗浄処理により 溶解した
フィルタ素材		PTFE	ガラス	石英
操作	酸洗浄	×	○	×
	アルカリ含浸	×	○	×

表 12 続き

フィルタ名称		ESTER	ACETATE	hydroP
フィルタの状態	未処理			
	アルカリ含浸後			
フィルタ素材		セルロース混合 エステル	セルロースアセテート	親水性 PTFE
操作	酸洗浄	○	×	×
	アルカリ含浸	○	×	×

(2) アルカリ含浸の必要性

六価クロムと全クロム濃度の測定結果を表 13 に示した。Manual の六価クロム濃度が 0.11 ng/m<sup>3</sup>であったのに対し、含浸なし Manual は六価クロム濃度が検出下限値未満であった。含浸なし Manual の試験液中の全クロム濃度は 0.41 ng/m<sup>3</sup>で Manual の全クロム濃度(0.46 ng/m<sup>3</sup>)と同程度であった。このことから、アルカリ含浸処理を行わずに採取した場合には捕集された六価クロムがフィルタ上で還元性物質の影響を受けて三価クロムに還元される「負の誤差」の影響がアルカリ含浸フィルタで採取した場合より大きいことが考えられる。アルカリ含浸処理ができない P で採取した場合も六価クロムの測定値は検出下限値未満であり、六価クロムの採取には「負の誤差」の影響を抑えるためにアルカリ含浸フィルタを用いることが必要であるとわかった。

また、同じ Manual において、アルカリ含浸有のトラベルブランク値は 0.027 ng/m<sup>3</sup>で、アルカリ含浸無では検出下限値未満であったことから、アルカリ含浸処理を行うことで「正の誤差」が生じることが確認された。

表 13 六価クロム濃度と全クロム濃度の測定結果

フィルタ		単 位	Manual	含浸なし Manual	Manual	含浸なし P
採取日				6/1～6/2		6/14～6/15
気温 (採取時間の平均)		°C	35.2		29.6	
六価クロム 測定結果	測定値*	ng / m <sup>3</sup>	0.11	<0.00020	0.020	<0.005
	操作ブランク値		<0.006	<0.00020	0.012	0.008
	トラベルブランク値		0.027	<0.00020	0.043	0.020
	検出下限値		0.006	0.00020	0.011	0.005
	定量下限値		0.019	0.00066	0.036	0.017
全クロム 測定結果	測定値**		0.46	0.41	-	-
	検出下限値		0.16	0.16	-	-
	定量下限値		0.52	0.52	-	-

\*:2 試料の平均値 \*\*:1 試料の測定値(2 試料のうち 1 試料が分析できなかったため)

### (3) フィルタ中のクロム含有量

フィルタ中のクロム含有量と酸洗浄後のクロム含有量の変動率について表 14 に示した。No.7 のクロム含有量が同じ材質である Manual に比べて小さかった。また、酸洗浄後の変動率については Manual に比べて大きかった。Pcoat は酸洗浄前に 905 ng/filter で Manual に比べて非常に高く、酸洗浄後も 745 ng/filter と高かった。ESTER は酸洗浄によるクロム含有量の変化がほとんどなかった。

表 14 検討フィルタのクロム含有量

フィルタ	酸洗浄前 (ng/filter)	酸洗浄後 (ng/filter)	酸洗浄による 減少率(%)
Manual	12±0.7	5.0±2.5	58
No.7	7.3±1.2	1.9±0.9	74
Pcoat	905±74	745±166	18
ESTER	26±1.2	25±5.1	2

※フィルタ 5 枚の平均値(Ave.±σ)

### (4) 検討フィルタでの並行測定

検討したフィルタのトラベルブランク測定結果について表 15 に示した。No.7 と ESTER は Manual に比べて低かった。No.6 は Manual と同等であった。No.7 と ESTER は正の誤差を抑えられる可能性が示唆された。Pcoat については値が非常に高くなったため、並行測定は行わなかった。

上記の検討で正の誤差を抑える可能性があった No.6、No.7 と ESTER を Manual と並行測定したときの測定結果を表 16 に示した。No.7 の測定値は Manual よりも低く、BF と No.7 の測定値を合わせる(0.179 ng/m<sup>3</sup>)と、Manual の値(0.19 ng/m<sup>3</sup>)と近かったことから、粒子が捕集されずに No.7 のフィルタを通過した可能性があった。No.6 についても No.7 と同様の結果であった。ESTER については、操作ブランク及びトラベルブランク値が Manual に比べて低く、測定値も低かった。捕集粒径は ESTER の方が小さく、粒子の通過は考えにくいいため、後日追加で並行測定を行い、全クロムの測定も行った。その時の六価クロム濃度と全クロム濃度及び含水率から試算したアルカリ含浸量について表 17 に示した。11 月採取の六価クロム濃度は 9 月採取と同様に、ESTER は Manual より六価クロム濃度が低かった。ESTER の全クロム濃度は Manual と同程度であり、ESTER では六価クロムが Manual に比べて低くなっていた。また、含水率から試算したアルカリ含浸量は Manual(4.7 μg/filter)にくらべて、ESTER(2.5 μg/filter)が低かった。ESTER はマニュアル法よりアルカリ量が少ないことから、六価クロムが三価クロムに還元される「負の誤差」の影響が大きいことが示唆された。

表 15 検討フィルタでのトラベルブランク測定結果

フィルタ	単位	Manual	No.7	Manual	No.6	Manual	ESTER	Manual	Pcoat
採取日		7/6～7/7		7/13～7/14		9/7～9/8		7/19～7/20	
気温 (採取時間の平均)	°C	34.5		40.0		31.5		32.4	
測定値	ng/m <sup>3</sup>	0.083*	0.055*	0.12*	0.12*	0.050**	<0.009**	<0.06**	0.29**

\*:3 試料の平均値 \*\*:5 試料の平均値

表 16 検討フィルタでの並行測定結果

フィルタ	単位	Manual	No.7	BF	Manual	No.6	BF	Manual	ESTER
採取日		7/6～7/7			7/13～7/14			9/7～9/8	
気温 (採取時間の平均)	°C	29.0			30.5			26.6	
測定値*	ng/m <sup>3</sup>	0.19	0.10	0.079	0.04	0.020	0.03	0.088	0.031
操作ブランク値		<0.017	<0.019	<0.017	<0.03	0.024	<0.03	<0.023	0.011
トラベルブランク値		0.083	0.055	0.083	0.12	0.12	0.12	0.050	<0.009
検出下限値		0.017	0.019	0.017	0.03	0.022	0.03	0.023	0.009
定量下限値		0.057	0.063	0.057	0.11	0.074	0.11	0.076	0.029

\*:3 試料の平均値

表 17 ESTER の追加測定結果

	フィルタ	単位	Manual	ESTER
	採取日		11/1~11/2	
	気温 (採取時間の平均)	°C	18.6	
六価 クロム	測定値*	ng/m <sup>3</sup>	0.079	0.033
	操作ブランク値		<0.017	0.0022
	トラベルブランク値		<0.017	<0.0019
	検出下限値		0.017	0.0019**
	定量下限値		0.057	0.0064**
全 クロム	測定値*	ng/m <sup>3</sup>	4.4	4.0
	操作ブランク値		<1.5	2.7
	トラベルブランク値		<1.5	2.9
	検出下限値		1.5	0.9
	定量下限値		5.0	2.9
	アルカリ含浸量	μg/filter	4.7	2.5

\*: 3 試料の平均値 \*\*: 検量線最低濃度より算出

### 3.3 まとめ

アルカリ含浸の有無で採取した場合における「負の誤差」の影響の差について検証を行った結果、アルカリ含浸処理を行わずに採取した場合には「負の誤差」の影響がアルカリ含浸フィルタで採取した場合より大きく、アルカリ含浸フィルタを用いることが必要であるとわかった。

大気粉じん中の六価クロム測定「正の誤差」を抑制するため、含有クロム量の少ないフィルタを検討したところ、No.7、No.6、ESTER が Manual に比べて含有クロム量が少なかった。これらの候補としたフィルタをアルカリ含浸した場合のブランク値における「正の誤差」の確認を行ったところ、No.7、ESTER が Manual に比べてブランク値が少なかった。

これらのフィルタで六価クロムの採取を行い、Manual の測定値と比較したところ、No.6、No.7 は捕集粒径が大きく、採取量が確保できていなかった可能性があった。ESTER については、操作ブランク及びトラベルブランクが非常に低かった。また Manual に比べて採取六価クロム量が低かった。

ESTER について、別日に採取を行い、六価クロム量に加えて全クロム量を測定した。ESTER は Manual に比べて、六価クロム濃度は低く、全クロム濃度は同程度であった。含浸アルカリ量を試算したところ、ESTER はマニュアル法よりアルカリ量が少ないことから、六価クロムが三価クロムに還元される「負の誤差」の影響が大きいことが示唆された。

これまでの結果から、今回当研究所で検討した条件下では、マニュアル法の定量ろ紙 (No.5C) が最適であった。

### 4. まとめ

本業務にて、現行の測定方法での機器による分析精度をクロスチェックにより確認した。測定機関間の誤差は変動係数で 5.7~17.5% と良好であった。IC-ICP-MS 法と IC-PC 法の測定手法による有意差はなく、未経験の機関についても経験のある機関との差は見られなかった。一方、環境濃度程度の試料については標準偏差で  $0.02 \text{ ng/m}^3$  程度の誤差がみられた。

採取による誤差抑制のため、フィルタ材質の検討を行ったが、現行のマニュアルの条件ではマニュアルフィルタ (No.5C) が最適であった。

他機関作成フィルタとの並行測定による比較では 34.2% の差 ( $0.032 \text{ ng/m}^3$ ) が見られた。このフィルタ作製時の差 ( $0.032 \text{ ng/m}^3$ ) が採取時の差及びクロスチェックで見られた機器測定差 ( $0.02 \text{ ng/m}^3$ ) に上乗せされることを考えると、現行のマニュアルの条件では目標定量下限値 ( $0.08 \text{ ng/m}^3$ ) 程度の測定誤差が生じている可能性が考えられた。



## 別添資料1

### ○クロスチェック参加機関の分析条件一覧

IC-ICP-MS法を採用していた5機関の装置設定について表1に示した。溶離液については1機関が炭酸ナトリウム系、4機関が硫酸アンモニウム系を用いており、注入量については1機関が50  $\mu\text{L}$ 、3機関が100  $\mu\text{L}$ 、1機関が250  $\mu\text{L}$ としていた。

IC-PC法を採用した11機関の装置設定について表2に示した。溶離液については3機関が炭酸ナトリウム系、7機関が硫酸アンモニウム系、1機関が水酸化カリウムを用いており、注入量については4機関が250  $\mu\text{L}$ 、2機関が400  $\mu\text{L}$ 、4機関が500  $\mu\text{L}$ 、1機関が1000  $\mu\text{L}$ としていた。反応液については8機関がマニュアル例示通りの2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸、3機関が2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸を用いており、反応液の流量については6機関が0.2 mL/min、5機関が0.5 mL/minとしていた。

表 1 参加機関における IC-ICP-MS 法の装置設定一覧

分離部	メーカー	Agilent Technologies	Agilent Technologies	Agilent Technologies
	型式	1260	1260 Infinity II	1260 Infinity II
	分離カラムの種類	島津製作所製 Shim-pack IC SA4 (長さ 150 mm 内径 4.6 mm)	Agilent Bio SAX NP5 guard (内径 4.6 × 長さ 50 mm)	陰イオン交換カラム (HPLC-ICP-MS による飲料水中のクロムの試験用)
	保護カラムの種類	FILTER,A-356 ASSY および FILTER,A-701 0.5 μm フリット	Agilent Bio SAX NP5 guard (内径 4.6 × 長さ 50 mm)	-
	溶離液の種類	30 mM 硝酸アンモニウム _30 mM アンモニア水	30 mM 硝酸アンモニウム_5 mM EDTA (pH7 に調整)	75 mM 硝酸アンモニウム_20 mM アンモニア水
	カラム温度	40°C	制御なし	40°C
	溶離液流量	0.6 mL/min	0.4 mL/min	0.2 mL/min
	試料注入量	50 μL	100 μL	100 μL
測定部	ICP-MS メーカー	Agilent Technologies	Agilent Technologies	Agilent Technologies
	ICP-MS 型式	8900	7800 ICP-MS	8800 Triple Quad
	質量分析計	四重極	四重極	四重極
	質量数 m/Z	52	52	52
	内標準物質	Rh	-	-
	積分時間(sec)	0.5	1	1
	コリジョン・リアクションセルを行った場合の使用ガスおよび流量	He 5.0 mL/min	He 3.5 mL/min	He 4.3 mL/min
標準液作成用溶液	超純水	超純水	超純水	
試料 No.	10	9	18	

表 1 続き

分離部	メーカー	Metrohm	島津製作所
	型式	930 Compact IC Flex	HIC-20
	分離カラムの種類	Metrohm 製 MetrosepCarb 2-100/2.0 (100 × 2 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの種類	Metrohm 製 MetrosepCarb 2 Guard/2.0 (5 × 2 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2(G) (内径 4.0 mm、長さ 10 mm)
	溶離液の種類	100 mM 硝酸アンモニウム溶液	10 mM 炭酸ナトリウム、10 mM 炭酸水素ナトリウム
	カラム温度	30°C	40°C
	溶離液流量	0.2 mL/min	1.0 mL/min
	試料注入量	100 µL	250 µL
測定部	ICP-MS メーカー	Agilent Technologies	Agilent Technologies
	ICP-MS 型式	7900 ICP-MS	7700x
	質量分析計	四重極	四重極
	質量数 m/Z	52	52
	内標準物質	-	In
	積分時間(sec)	0.5	0.9999
	コリジョン・リアクションセルを行った場合の使用ガスおよび流量	He 4.3 mL/min	He 5.0 mL/min
標準液作成用溶液	超純水	溶離液	
試料 No.	6	19	

表 2 参加機関における IC-PC 法の装置設定一覧

分離部	イオンクロマーカー	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)	島津製作所
	イオンクロマータ	DIONEX ICS-1100	DIONEX ICS-2100	HIC-20A Super
	分離カラムの種類	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	Thermo 製 IonPac AS19 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの種類	Thermo 製 IonPac AG7 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)	Thermo 製 IonPac AG19 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2(G) (内径 4.6 mm、長さ 10 mm)
	溶離液の種類	250 mM 硫酸アンモニウム、100 mM アンモニア水	40 mM 水酸化カリウム溶液 (溶離液ジェネレーター使用)	10 mM 炭酸ナトリウム、10 mM 炭酸水素ナトリウム
	カラム温度	30°C	30°C	40°C
	溶離液流量	1.0 mL/min	1.0 mL/min	1.0 mL/min
	試料注入量	1000 µL	500 µL	250 µL
反応部	反応液の流量	0.2 mL/min	0.5 mL/min	0.2 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボヒドライド、10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボヒドライド、10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボヒドライド、10%メタノール-1 mol/L 硫酸
	反応コイルの種類・長さ	PEEK 10 m 内径 0.5 mm	内径 0.25 mm 5 m	内径 0.5 mm、長さ 10 m (PTFE)
	反応コイル温度	40°C	40°C	40°C
検出部	検出器メーカー	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)	サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)	島津製作所
	検出器型式	VWD-IC	VWD-IC	SPD-20AV
	検出器波長	540 nm	540 nm	540 nm
	標準液作成用溶液	超純水	超純水	超純水
	試料 No.	14	20	8

表 2 続き

分離部	イオンクロマーカー	島津製作所	島津製作所	日本分光
	イオンクロマータ型式	LC20AD, LC20Ai, SIL20AC, CTO-20AC	HIC-10	EXTREMA
	分離カラムの種類	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	Shodex SI-90 4E (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの種類	Thermo 製 IonPac AG7 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2(G) (内径 4.0 mm、長さ 10 mm)	Shodex SI-90 G (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)
	溶離液の種類	100 mM 硫酸アンモニウム_40 mM アンモニア水	10 mM 炭酸ナトリウム_10 mM 炭酸水素ナトリウム	20 mM 炭酸ナトリウム_5 mM 炭酸水素ナトリウム
	カラム温度	40°C	40°C	40°C
	溶離液流量	1.0 mL/min	1.2 mL/min	0.4 mL/min
	試料注入量	250 µL	250 µL	500 µL
反応部	反応液の流量	0.2 mL/min	0.2 mL/min	0.2 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド- 10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド- 10%メタノール-0.5 mol/L 硫酸
	反応コイルの種類・長さ	内径 0.5 mm 10 m	PEEK 10 m 内径 0.5 mm	内径 0.5 mm 2 m
	反応コイル温度	40°C	40°C	40°C
検出部	検出器メーカー	島津製作所	島津製作所	日本分光
	検出器型式	SPDM20A	SPD-10AV	UV-4070
	検出器波長	540 nm	540 nm	540 nm
	標準液作成用溶液	超純水	溶離液	マトリックスマッチング溶液
	試料 No.	3	19	7

表 2 続き

分離部	イオンクロ メーカー	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	島津製作所
	イオンクロ 型式	DIONEX INTEGRION HPIC	DIONEX INTEGRION HPIC	ポストカラム IC Prominence
	分離カラムの 種類	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)	島津製作所製 Shim-Pack IC-SA3 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの 種類	Thermo 製 IonPac AG7(内 径 4.0 mm、長さ 50 mm)	Thermo 製 IonPac AG7(内 径 4.0 mm、長さ 50 mm)	島津製作所製 Shim-Pack IC-SA3(G) (内径 4.6 mm、長さ 10 mm)
	溶離液の種類	125 mM 硫酸アンモニウム_50 mM アンモニア水	125 mM 硫酸アンモニウム _50 mM アンモニア水	100 mM 硫酸アンモニウム_40 mM アンモニア水
	カラム温度	40°C	40°C	40°C
	溶離液流量	1.0 mL/min	1.0 ml/min	1.0 mL/min
	試料注入量	500 µL	500 µL	250 µL
反応部	反応液の流量	0.5 mL/min	0.5 ml/min	0.5 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒ ドラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒ ドラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒド ラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸
	反応コイルの種 類・長さ	内径 0.3 mm × 5 m	内径 0.3 mm 5 m	内径 0.5 mm 40 m
	反応コイル温度	40°C	40°C	40°C
検出部	検出器メーカー	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	サーモフィッシャー サイエンティフィック(株)	島津製作所
	検出器型式	VWD-IC	VWD-IC	SPD-20AV
	検出器波長	540 nm	540 nm	540 nm
	標準液作成用 溶液	超純水	マトリックスマッチング溶液	超純水
	試料 No.	16	13	4

表 2 続き

分離部	イオンクロ メーカー	島津製作所	日立
	イオンクロ 型式	シアン分析システム	Lachrom Elite L-2000
	分離カラムの 種類	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2 (内 径 4.0 mm, 長さ 250 mm)	Thermo 製 IonPac AS7 (内径 4.0 mm、長さ 250 mm)
	保護カラムの 種類	島津製作所製 Shim-pack IC-SA2(G) (内径 4 mm, 長さ 100 mm)	Thermo 製 IonPac AG7 (内径 4.0 mm、長さ 50 mm)
	溶離液の種類	20 mM 硫酸アンモニウム_40 mM アンモ ニア水	150 mM 硫酸アンモニウム_60 mM アンモニア 水
	カラム温度	40°C	40°C
	溶離液流量	1.0 mL/min	1.0 mL/min
	試料注入量	400 µL	400 µL
反応部	反応液の流量	0.2 mL/min	0.5 mL/min
	反応液の種類	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸	2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド- 10%メタノール-1 mol/L 硫酸
	反応コイルの種類・ 長さ	内径 0.25 mm 4 m	PEEK 10 m
	反応コイル温度	40°C	40°C
検 出 部	検出器メーカー	島津製作所	日立
	検出器型式	SPD-20AV	L-2420
	検出器波長	540 nm	540 nm
	標準液作成用溶液	マトリックスマッチング溶液	超純水 (通常時は 0.12 mol/L 炭酸水素 ナトリウム溶液)
	試料 No.	15	17





## 別添資料2

### (1) アルカリ含浸フィルタの作成

フィルタをテフロンビーカー内で 10%硝酸 2%ふっ化水素酸 40 mL 程度に浸し、軽く混ぜた。2~3 時間静置後に、ビーカー内の酸を廃棄し新たに 10%硝酸 2%ふっ化水素酸 40 mL 程度を追加して浸し、一晩静置した。この操作はフィルタ 5 枚ずつ行った。翌日、ビーカー内の酸を捨て、超純水を入れて軽く混ぜた。これを 3 回繰り返した。その後、ジップ袋にフィルタを移し、ジップ袋内を超純水で満たして超音波を 30 分間照射した。この時、超音波発生装置内の水温が上がらないように保冷剤を入れた。次に、フィルタを容器(100 mL PP 製パック)に 1 枚ずつ移し、0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液を 10 mL 入れ、3 分間超音波を照射した。容器内の溶液を捨て、もう一度 0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液を 10 mL 入れ、3 分間超音波を照射した。この操作を計 3 回行った。この時、超音波発生装置内の水温が上がらないように保冷剤を入れた。フィルタをプラケースに並べて、窒素を充満させたデシケータ内で 6 時間乾燥させ、フィルタ保存用のプラケースに入れ、ジップ袋に入れて、試料採取まで冷凍保存した。

なお、炭酸水素ナトリウム溶液の含浸について、3 分間の超音波照射がマニュアルの「3 分間ゆっくりとかき混ぜる。」と同様の測定結果が得られることは確認している。

### (2) 試料採取

採取状況を写真 1 に示した。フィルタはホルダ(柴田科学製:TF-4)に装着したものをチャック付きポリ袋に入れ、さらにチャック付きアルミ袋に入れ、冷蔵状態で運搬を行った。トラベルブランク用フィルタは試料採取用フィルタと同一ロットのものを 3~5 枚用意し、試料採取用フィルタと同様に取り扱い運搬を行い、試料採取準備中は開封しておき、再び密閉して、試料採取中は、直射日光が当たらないようボックス内で静置した。試料採取終了時に再び開封し、試料採取用フィルタと同時に密封し、冷蔵状態で運搬を行った。

試料採取用フィルタを装着したホルダは、直接日光が当たらないよう対策し、吸引口の高さがおよそ 1 m になるよう固定し、積算流量表示機能付きのポンプ(GL サイエンス製:SP208LV-30L、OCTSCIENCE 製:model MFA-05)で大気を 5 L/min で 24 時間吸引し採取を行った。

測定時の気温については、気温計(TR-51i, T&D 製)を用いて設置から回収まで 10 分毎の気温(瞬時値)を測定し、その平均値を用いた。

### 写真1 試料採取状況

(場所: 地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所屋上)



### (3)分析

フィルタを抽出用容器(100 mL PP 製パック)に入れ、超純水 5 mL を加えて 30 分間超音波を照射して六価クロムを溶出させ、ディスクフィルタ(Millex 製: LG 0.2  $\mu\text{m}$ )でろ過後のろ液を IC-PC 測定用試験液とし、表に示した分析条件で測定した。

表 1 IC-PC の分析条件

#### イオンクロマトグラフ部の分離条件

機種	DIONEX ICS-2100(Thermo)
カラム	DIONEX IonPac AG19+AS19 4-mm (30°C)
溶離液	40 mmol/L 水酸化カリウム溶液(溶離液ジェネレーター)
流量	1.0 mL/min
注入量	500 $\mu\text{L}$

#### ポストカラム部の分析条件

反応液	2 mmol/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
反応コイル	内径 0.25 mm、長さ 5 m(40°C)
流量	0.5 mL/min
検出器	分光光度検出器(波長 540 nm)

表 2 ICP-MS の分析条件

機 種	Agilent Technologies(株)社製 Agilent7800 オクタポールリアクションシステム
RF出力	1.6kW
検出質量数	Cr(52)、In(115、内標として使用)
キャリアガス(Ar)	1.1 L/min.
メイクアップガス	0.0 L/min
プラズマガス(Ar)	15 L/min.
補助ガス(Ar)	0.9 L/min.
リアクションガス(He)	4.3 L/min.

表 3 ICP-OES の分析条件

機 種	Agilent Technologies(株)社製 Agilent5110
RF 出力	1.2kW
検出元素(波長)	Cr(267.716 nm)
観測モード	Axial
観測位置	8 mm
キャリアガス(Ar)	0.7 L/min
メイクアップガス	0.0 L/min
プラズマガス(Ar)	12 L/min
補助ガス(Ar)	1 L/min