特定悪臭物質
測定マニュアル

□監修　環境庁大気保全局大気生活環境室

財団法人日本環境衛生センター

特定悪臭物質測定マニュアル

監修　環境庁大気保全局大気生活環境室
編集　財団法人　日本環境衛生センター

監修のことば

悪臭防止法は，悪臭による被害を防止し住民の生活環境を快適に保つための根拠法として，昭和46年に制定され，同47年５月から施行されるとともに，その後，数次にわたる規制対象物質の追加，規制基準の改正等を経て内容の整備・充実が図られてきました。

この間における我が国の悪臭の状況をみますと，同法に基づく施策を中心として各種の対策努力がなされてきた結果，全般的には改善傾向がみられるものの，今なお年間約１万件の苦情が生じており，複合臭等の問題や日常生活に伴う悪臭問題等への適切な対応も求められています。

このため，平成７年４月には「悪臭防止法の一部を改正する法律」が公布され，複合臭等の問題に対応するための臭気指数規制の導入と，日常生活に伴う悪臭の防止についての関係者の責務規定の創設がなされました。

この改正悪臭防止法を受けて，今後の悪臭防止行政は，新たな臭気指数規制や，国民一般への悪臭防止行動の啓発普及などを含めて総合的に推進していく必要がありますが，このような中にあって，特定悪臭物質の排出濃度による規制が今後とも中核的かつ重要な役割を果たしていくことは間違いありません。

環境庁においては，(財)日本環境衛生センターの御協力を得て，平成６年12月に地方公共団体等の悪臭の測定に資するため「悪臭物質測定マニュアル」を作成したところです。

このたび，(財)日本環境衛生センターにおいて，同マニュアルを基礎としつつその後の知見や地方公共団体のニーズを踏まえた内容を盛り込み，「特定悪臭物質測定マニュアル」を刊行されることは誠に意義あることと考えます。

本書が，広く悪臭防止行政や臭気対策に携わる人々に活用され，我が国の臭気環境改善の推進に役立てられることを念願してやみません。

平成８年２月

環境庁 大気保全局 大気生活環境室長

小　沢　典　夫

目　　次

監修のことば

はじめに 1
１.１　悪臭とは 1
１.２　測定方法の検討経緯 1
１.３　特定悪臭物質の位置付け 2
１.３.１　特定悪臭物質の測定方法 2
１.３.２　臭気指数の算定の方法 3
１.４　悪臭防止法の体系と３つの規制基準について 3
１.５　特定悪臭物質の測定マニュアルを使用するにあたって 5
１.６　特定悪臭物質の規制基準 6

第１部　　マニュアル編
２.１　アンモニア 9
２.１.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順 9
２.１.２　構造式 10
２.１.３　性状 10
２.１.４　敷地境界線における濃度の測定 10
２.１.５　気体排出口における流量の測定 12
２.１.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説 13
２.１.７　アンケートの質問に対する回答及び解説 17
２.１.８　その他の留意事項 22

２.２　メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチル 23
２.２.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順 23
２.２.２　構造式 25
２.２.３　性状 25
２.２.４　敷地境界線における濃度の測定 25
２.２.５　気体排出口における流量の測定 28
２.２.６　排出水中における濃度の測定 29
２.２.７　特定悪臭物質の測定の方法の解説 32
２.２.８　アンケートの質問に対する回答及び解説 54
２.２.９　その他の留意事項 56

２.３　トリメチルアミン.....58
２.３.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順.....58
２.３.２　構造式.....59
２.３.３　性状.....59
２.３.４　敷地境界線における濃度の測定.....59
２.３.５　気体排出口における流量の測定.....62
２.３.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....62
２.３.７　アンケートの質問に対する回答及び解説.....69
２.３.８　その他の留意事項.....72

２.４　アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド.....73
２.４.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順.....73
２.４.２　構造式.....75
２.４.３　性状.....75
２.４.４　敷地境界線における濃度の測定.....75
２.４.５　気体排出口における流量の測定.....83
２.４.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....83
２.４.７　その他の留意事項.....99

２.５　イソブタノール.....113
２.５.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順.....113
２.５.２　構造式.....113
２.５.３　性状.....114
２.５.４　敷地境界線における濃度の測定.....114
２.５.５　気体排出口における流量の測定.....116
２.５.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....117
２.５.７　その他の留意事項.....121

２.６　酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン.....124
２.６.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な採作手順.....124
２.６.２　構造式.....125
２.６.３　性状.....126
２.６.４　敷地境界線における濃度の測定.....126
２.６.５　気体排出口における流量の測定.....131
２.６.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....132
２.６.７　その他の留意事項.....136

２.７　トルエン，スチレン及びキシレン.....138
２.７.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順.....138
２.７.２　構造式.....139
２.７.３　性状.....140
２.７.４　敷地境界線における濃度の測定.....140
２.７.５　気体排出口における流量の測定.....145
２.７.６　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....147
２.７.７　アンケートの質問に対する回答及び解説.....151
２.７.８　その他の留意事項.....155

２.８　プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸.....158
２.８.１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順.....158
２.８.２　構造式.....158
２.８.３　性状.....159
２.８.４　敷地境界線における濃度の測定.....159
２.８.５　特定悪臭物質の測定の方法の解説.....162
２.８.６　アンケートの質問に対する回答及び解説.....168
２.８.７　その他の留意事項.....173

第２部　　資料編

３. 悪臭防止法施行規則（特定悪臭物質の測定方法）（告示）.....177
４. 通知（悪臭物質の測定方法の一部改正について）.....224
５. 第二号規制基準の適合判定計算例.....229
６. 第三号規制基準の適合判定計算例.....233
７. 特定悪臭物質の測定方法の概要一覧.....238
８. 物理化学的性状，　におい及び主な発生源.....239
９. 臭気強度と物質濃度の関係.....240
10. 臭気強度と物質農度との関数関係式.....241
11. 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値一覧.....242
12. あると便利な小物リスト.....243
13. 温度調節器の製作例.....244

引用文献.....245

はじめに

１.１　悪臭とは

昭和 42 年に制定された公害対策基本法（現在は環境基本法）において，悪臭は典型公害の一つに挙げられ，昭和 46 年悪臭防止法の制定により国による規制処置がとられた。昭和 44 年に当時社会問題化されてきた悪臭公害に対応するため，厚生省は「悪臭公害に関する研究会」を発足させ，この研究会で悪臭の定義を大多数の人々（70％又は２/３）に不快感をあたえる“におい”であるとした。そして，悪臭防止法においては，アンモニア，メチルメルカプタンその他の不快なにおいの原因となり，人の生活環境を損なうおそれのある物質であって政令で定めるものを特定悪臭物質として規制の対象としている。

１.２　測定方法の検討経緯

昭和 44 年厚生省の「悪臭公害に関する研究会」では，悪臭の人体影響，悪臭の測定方法，悪臭の許容基準等を今後どのようにまとめ作成していくかについて検討した。昭和 45 年厚生省の「悪臭等判定基準に関する研究」において，それまでの悪臭実態調査の結果等から 13 物質を規制物質に指定すること，悪臭の定義，規制地域の指定の考え方等，現在の悪臭防止法の骨格となる内容について検討した。

昭和 46 年環境庁が発足し，これまでの検討を引継いだ「悪臭規制基準設定に関する調査研究」において，５物質の測定方法を確立した。この結果，昭和 47 年にアンモニア， メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及びトリメチルアミンの５物質が初めて悪臭防止法で規制された。

昭和 51 年に「悪臭物質の測定等に関する研究」の成果として，二硫化メチル，アセトアルデヒド及びスチレンの３物質が追加され，更に平成元年にプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の４物質が追加され，続いて平成５年にプロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド，イソバレルアルデヒド，イソブタノール，酢酸エチル，メチルイソブチルケトン，トルエン及びキシレンの 10 物質が追加され，現在合計 22 物質が規制対象となっている。

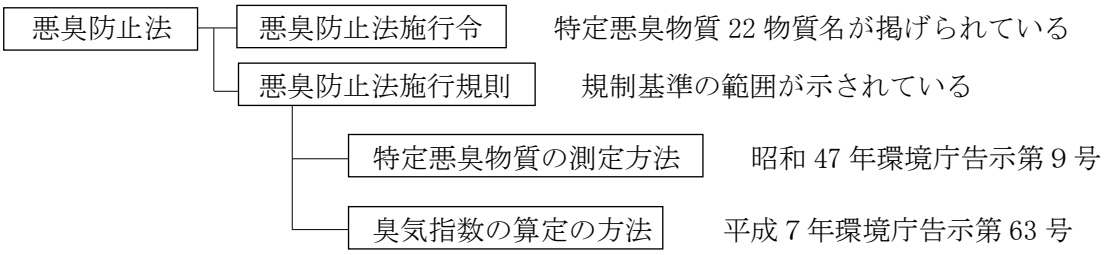
また，平成６年に「排出水に含まれる悪臭物質の規制基準策定調査」の成果として，硫化水素，メチルメルカプタン，硫化メチル及び二硫化メチルの４物質について初めて排出水中における規制基準の設定方法が定められた。

１．３　特定悪臭物質の位置付け

悪臭防止法では，特定悪臭物質の排出濃度を規制することにより，悪臭の防止を図ってきた。しかし，悪臭の多くは，複数の原因物質から成る「複合臭」であることから，個々の特定悪臭物質の規制基準をクリアしても苦情の原因となっているケースがあることや，国民の日常生活に起因する悪臭を含めた都市・生活型の苦情割合が増加する傾向にあることが課題となっていた。

このような悪臭の課題に対応するため，環境庁では，多くの都道府県・政令市からの嗅覚測定法（臭気の官能試験法）の法制化の要望も踏まえて，昭和46年の法制化以来24年ぶりに悪臭防止法を改正した。

平成７年４月 21 日に悪臭防止法の一部改正する法律（平成７年法律第 71 号）において，これまでの悪臭物質から特定悪臭物質に規制する物質の名称を改めた。さらに特定悪臭物質の濃度による規制基準によっては生活環境を保全することが十分でないと認められる区域があるときは，その規制基準に代えて人間の嗅覚を用いた測定法による規制基準を定めることができるようになった。



１．３．１　特定悪臭物質の測定方法（機器分析法）

特定悪臭物質の測定は，特定悪臭物質を機器を用いて測定するもので，悪臭防止法第４条第１項の規制基準を適用する場合に必要となる。第４条第１項の規制基準は，①事業場の敷地の境界線の地表における規制基準の設定方法｛１号規制（敷地境界線）大気中の濃度の許容限度｝②気体排出口における特定悪臭物質の流量又は濃度に係る規制基準の設定方法｛２号規制（煙突等の気体排出口）流量又は排出気体中の濃度の許容限度｝③排出水中における特定悪臭物質の濃度に係る規制基準の設定方法｛３号規制（排出水）排出水中の濃度の許容限度｝である。

本マニュアルは，特定悪臭物質の測定方法について記載した。

１.３.２　臭気指数の算定の方法（嗅覚測定法）

嗅覚測定法は，悪臭を人の嗅覚を用いて測定するものである。改正悪臭防止法においては，嗅覚の正常な者が何倍に薄めたときに臭いがしなくなるかを測定する方法で求めた臭気指数をその規制基準としている。臭気指数は，悪臭防止法第４条第２項の規制基準を適用する場合に必要となる。

臭気指数による規制の対象は，悪臭の原因となる気体又は水一般（悪臭原因物）であり，特定悪臭物質（22物質限定）のみではない点に注意する。

本マニュアルでは，臭気指数の算定の方法は取り上げていない。

１.４　悪臭防止法の体系と３つの規制基準について

悪臭防止法（昭和46年制定，平成７年改正）は，不快なにおいの原因となり，生活環境を損なうおそれのある物質を「特定悪臭物質」として政令で指定し，工場その他の事業場における事業活動に伴って発生するこれら悪臭原因物（特定悪臭物質を含む気体又は水その他の悪臭の原因となる気体又は水をいう）の排出を規制することにより，生活環境を保全し，国民の健康の保護に資することを目的としている。

悪臭防止法では，工場その他の事業場から悪臭原因物が排出されたり，漏出したりする形態には，①養豚場や養鶏場などの特定の煙突・排出口のようなものがなく，その事業場の建屋・敷地全体から悪臭原因物が排出されたり，漏出している場合，②石油精製工場などのように煙突など特定の気体排出施設などから悪臭原因物が排出される場合，③化製場などのように悪臭原因物が事業場から排出される廃水に含まれて事業場の外に排出される場合の3つの形態が考えられるので，これに対応して3種類の規制基準を設けることとしている。悪臭防止法の体系を**図1．４－1**に，３つの規制基準を**図1．４－2**に示す。

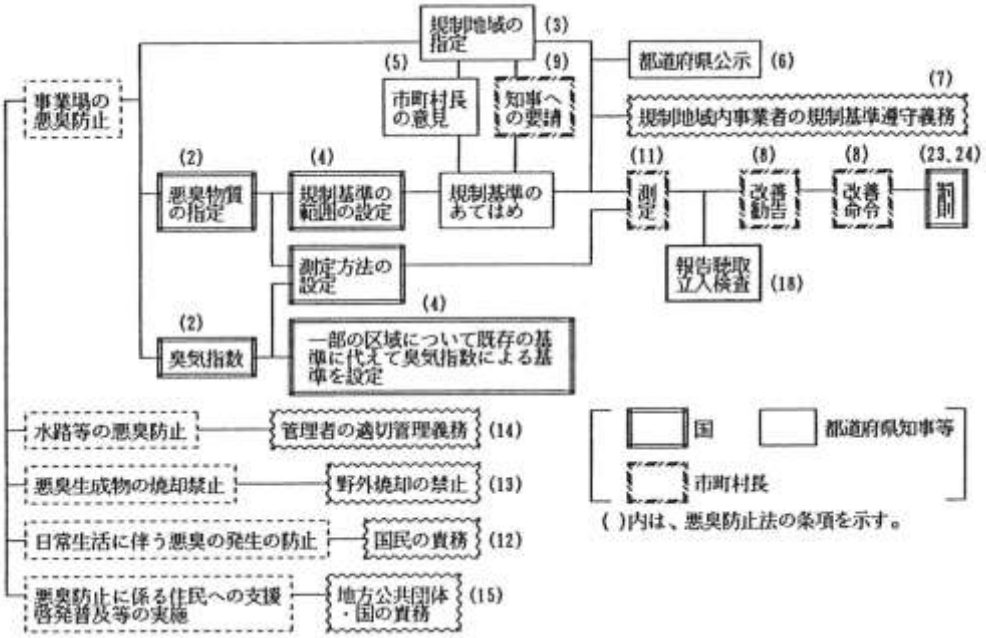


図1．4－1　悪臭防止法の体系[38)]一部加筆

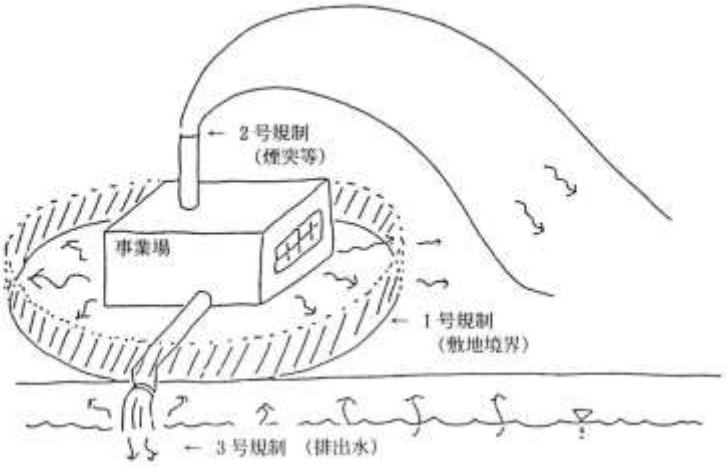


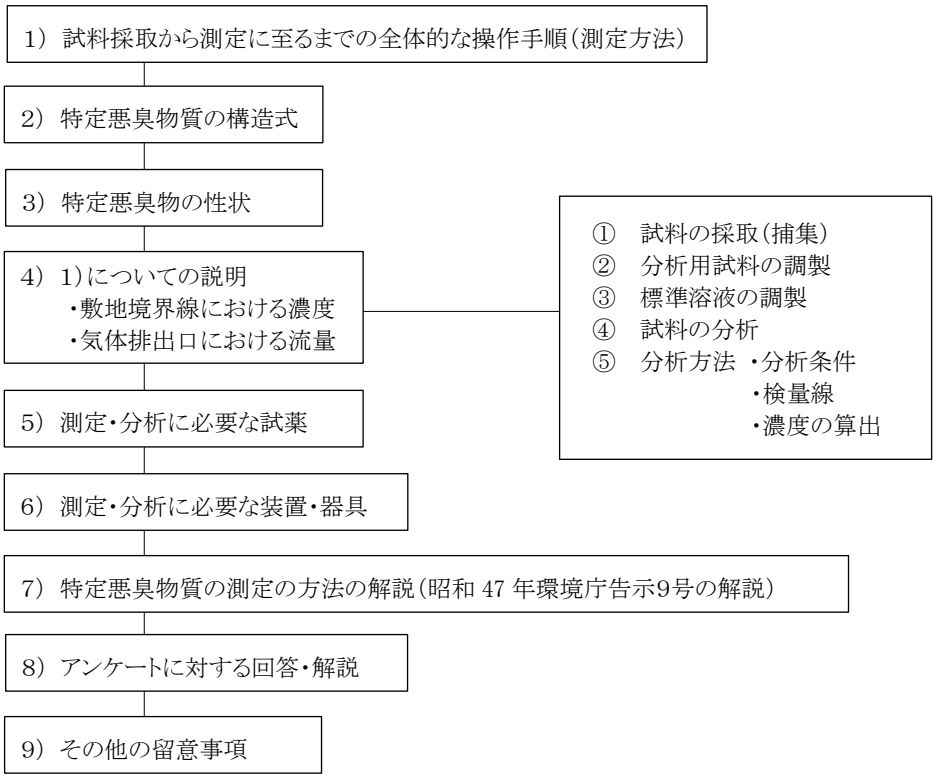
図1．4－2　3つの規制基準[39)]

１．５　特定悪臭物質の測定マニュアルを使用するにあたって

特定悪臭物質測定マニュアルを作成した目的は，昭和47年環境庁告示第９号に示された測定方法を平易に書き改め，本マニュアルの読者が直ちに測定操作に携わることができるようにすることである。

本書は第１部マニュアル編，第２部資料編で構成されている。本論であるマニュアル編には，それぞれの特定悪臭物質についての測定操作手順，その測定に必要な試薬・装置及び器具について概説してある。従って，読者は，測定についての操作等を知りたい場合には，第１部マニュアル編を利用する。更にこれら特定悪臭物質の測定についての関連法令，各物質の物理化学的性状，臭気濃度と物質濃度の関係等を詳細についてまとめてあるので，測定の背景等について知りたい場合には，第２部資料編を参照する。

第１部マニュアル編は以下に示した流れで，各特定悪臭物質別について記載してある。



・　特定悪臭物質の性状：化学便覧（丸善），常用化学便覧（誠文堂新光社），溶剤ポケットブック（オーム社）から引用した。

・　アンケートに対する回答・解説：本アンケートは平成２年に47都道府県，11指定都市（地方自治法第252の19），東京都23区の合計81箇所の分析担当者にアンケートを行った結果を用いたものである。これには測定分析上貴重な情報が盛り込まれているので，読者の参考のために添付した。

本マニュアルに用いた特定悪臭物質名は，昭和47年環境庁告示第９号から引用した。また本マニュアル全体に亘って用いた技術用語は，悪臭関連法令等及びJIS用語辞典から引用した。

１．６　特定悪臭物質の規制基準

悪臭防止法の体系と３つの規制基準については前述したが，現在すべての特定悪臭物質に対して１号規制から３号規制があるわけではない。特定悪臭物質の規制基準の有無を**表１．６－１**に示す。

表１．６－１　特定悪臭物質の規制基準　　◎：規制基準の有り　　×:規制基準の無し

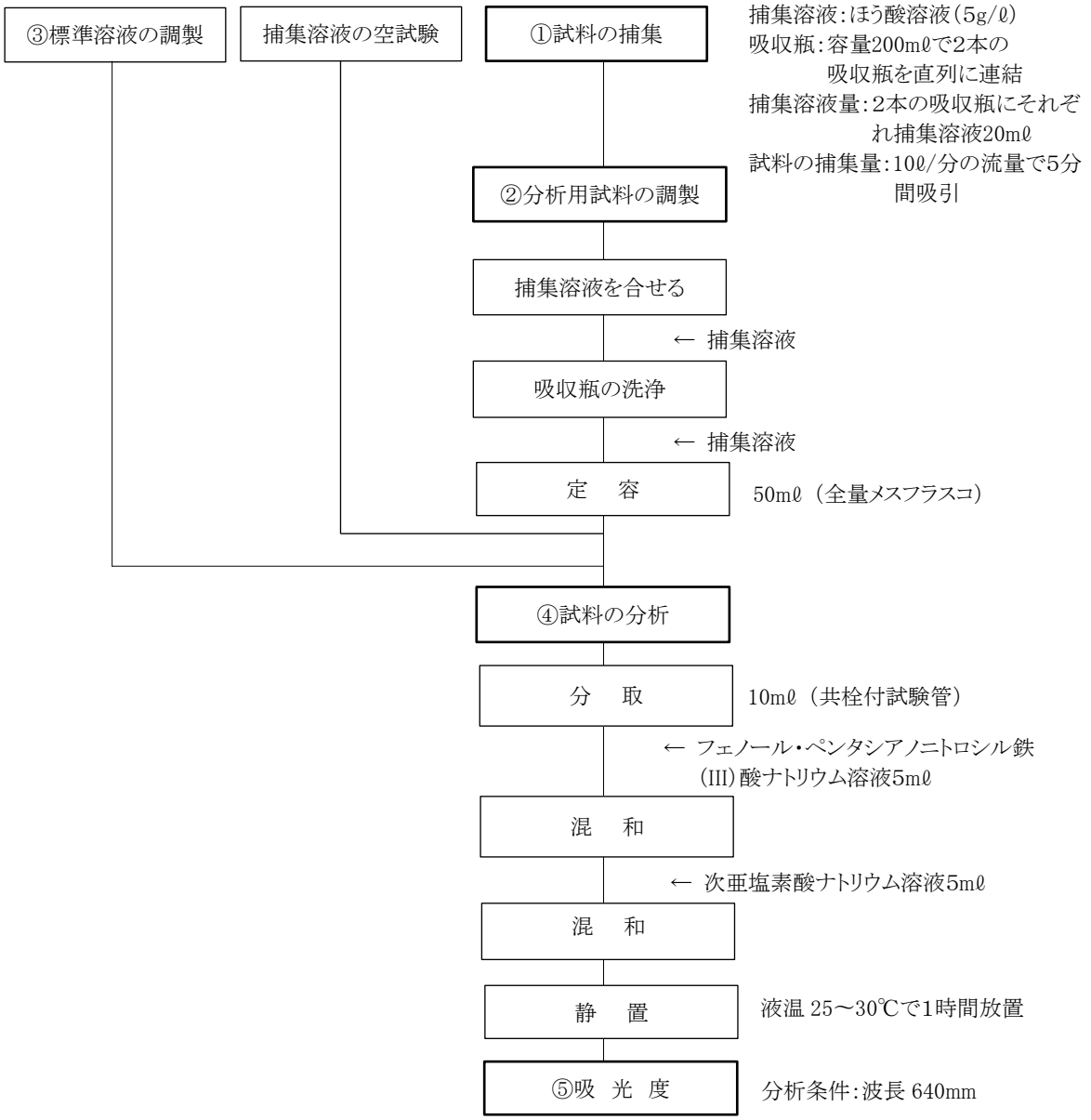
規制基準 特定悪臭物質	１号規制 （敷地境界線） 大気中の濃度の許容限度	２号規制 （気体排出口） 流量又は排出気体中の濃度の許容限度	３号規制 （排出水） 排出水中の濃度の許容限度
アンモニア	◎	◎	×
メチルメルカプタン	◎	×	◎
硫化水素	◎	◎	◎
硫化メチル	◎	×	◎
二硫化メチル	◎	×	◎
トリメチルアミン	◎	◎	×
アセトアルデヒド	◎	×	×
プロピオンアルデヒド	◎	◎	×
ノルマルブチルアルデヒド	◎	◎	×
イソブチルアルデヒド	◎	◎	×
ノルマルバレルアルデヒド	◎	◎	×
イソバレルアルデヒド	◎	◎	×
イソブタノール	◎	◎	×
酢酸エチル	◎	◎	×
メチルイソブチルケトン	◎	◎	×
トルエン	◎	◎	×
スチレン	◎	×	×
キシレン	◎	◎	×
プロピオン酸	◎	×	×
ノルマル酪酸	◎	×	×
ノルマル吉草酸	◎	×	×
イソ吉草酸	◎	×	×

第１部　マニュアル編

２．１　アンモニア

２．１．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定』

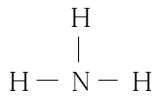


『気体排出口における流量の測定』

日本工業規格K0099に定める方法による。（JIS K 0099^{-1983}排ガス中のアンモニア分析方法を参照）

１）インドフェノール吸光光度法　２）隔膜形アンモニア電極法　３）ガスクロマトグラフ法

２．１．２　構造式



アンモニアNH_3

２．１．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
アンモニア	NH_3	17.03	－	-77.7	-33.4	水100gに89.9g

２．１．４　『敷地境界線における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第１の第１（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料をほう酸溶液に吸収させ，アンモニアを捕集する。この捕集溶液に発色液を加え，分光光度計を用いて波長640nm付近の吸光度を測定する。

【①試料の捕集】

２本の吸収瓶を直列につなぎ，試料を10ℓ/分程度の流量で５分間吸引することにより全量50ℓ程度を採取する。

【捕集溶液の調製】

容量1,000mℓのメスフラスコに，ほう酸５gを取り，水に溶かし，水を標線まで加える。（0.5%ほう酸溶液）

【②分析用試料の調製】

捕集後２本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mℓのメスフラスコに移し，更に吸収瓶の内部を新たな捕集溶液で洗浄し，洗浄液を加えて定容する。この溶液10mℓを共栓付試験管に取り，分析用試料とする。

【③標準溶液の調製】

１）硫酸アンモニウムを130℃で２時間程度乾燥したものを，容量1,000mℓのメスフラス

コに0.295g取り，水に溶かし，水を標線まで加える。

２）１）の溶液１mℓを容量50mℓのメスフラスコに取り，捕集溶液を標線まで加える。この溶液１mℓは，アンモニア0.002mℓ（０℃，101.3kPa）に相当するアンモニウムイオンを含む。

【④試料の分析】

共栓付試験管に分析用試料10mℓを取り，フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液５mℓを加え，よく振り混ぜた後，次亜塩素酸ナトリウム溶液５mℓを加えて栓をして静かに混和する。これを恒温水槽等の中で25～30℃に保ち１時間放置した後，波長640nm付近の吸光度を測定する。対照液には，捕集溶液を分析用試料の場合と同様に操作したものを用いる。

【試料の保存】

試料を捕集した捕集溶液は，キャップ付き容器に入れ冷蔵庫に保存する。

【⑤分析方法】

１）分光光度計分析条件例

光源：タングステンランプ

測定波長：640nm

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の２）の溶液５mℓ， 10mℓ， 20mℓ及び40mℓを容量50mℓのメスフラスコに取り，捕集溶液を標線まで加えた後，その溶液10mℓを共栓付試験管に取る。この溶液を【④試料の分析】で分析する。調製量と得られた吸光度から検量線を作成する。この溶液は，それぞれアンモニア0.002mℓ， 0.004mℓ， 0.008mℓ， 0.016mℓ，（０℃，101.3kPa）に相当するアンモニウムイオンを含む。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，吸光度を求め，検量線に照らしてアンモニア量（μℓ）を求める。

４）濃度の算出

濃度の算出は，３)定量で求めたアンモニア量 A（μℓ）から，試料捕集時の気温(℃)，気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm}) = \frac{5A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

５）定量下限

試料の捕集量を50ℓとした場合の定量下限は，0.05ppm程度である。

６）試薬

（1）ほう酸：特級試薬

（2）フェノール：特級試薬

（3）ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム二水和物：特級試薬

（4）次亜塩素酸ナトリウム：特級試薬

（5）水酸化ナトリウム：特級試薬

（6）りん酸水素二ナトリウム十二水和物：特級試薬

（7）硫酸アンモニウム：特級試薬

（8）イオン交換水または蒸留水

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（50mℓ, 500mℓ, １ℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ, 10mℓ, 20mℓ, 40mℓ）

（3）メスピペット（５mℓ）

（4）共栓付試験管（50mℓ）

（5）吸収瓶（インピンジャー）(容量200mℓ程度，液量20mℓ）

（6）分光光度計

（7）恒温水槽

（8）試料捕集装置（吸引ポンプ，流量計）

２.１.５　『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第１の第２（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，日本工業規格K0099に定める方法により測定した排出ガス中のアンモニアの濃度を乗じて算出する。

【日本工業規格K 0099に定める方法】

JIS K 0099^{-1983}排ガス中のアンモニア分析方法

排ガス中のアンモニア分析方法は，次の３方法が示されている。

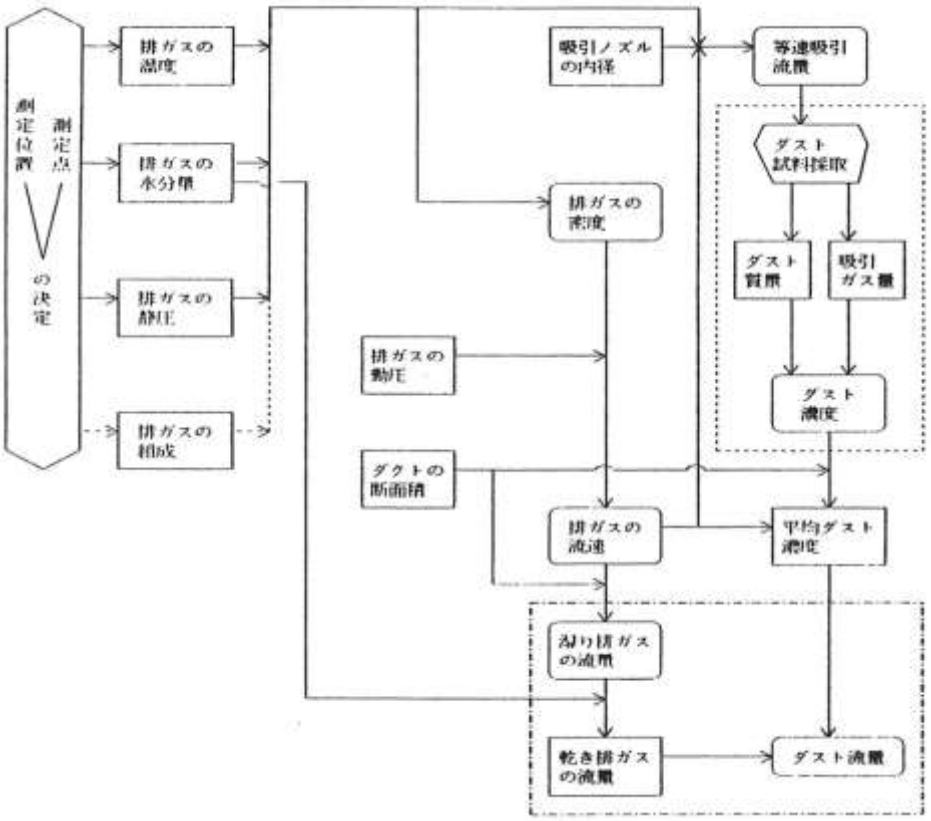
1）インドフェノール吸光光度法

2）隔膜形アンモニア電極法

3）ガスクロマトグラフ法

JIS Z 8808^{-1992}非ガス中のダスト濃度の測定方法

排ガス流量を求めるための操作概要を，図2．1－1に示す。



（注）○ ▭ で囲んだものは測定値を，▭ で囲んだものは計算値を表す。

○ 破線で囲んだ部分は，平衡形試料採取装置を用いて測定を行う場合である。

○ 一点鎖線で囲んだ部分は，排ガスまたはダスト流量を求める場合に必要である。

図2．1－1　排ガス流量を求めるための操作概要[35)]

2．1．6　特定悪臭物質の測定の方法の解説

2．1．6．1　昭和47年環境庁告示第9号別表第1の第1

（敷地境界線における濃度の測定）

第１　敷地境界線における濃度の測定 　１　試薬 　　（1）捕集溶液

《解説》

捕集溶液（0.5%ほう酸）10mℓのブランクの吸光度は，使用する試薬や水等により影曹を受ける。例として，イオン交換樹脂による精製を行った水を用いると低いブランク値

を得ることができる。（ブランクの吸光度例　0.016, 0.020, 0.012, 0.006）

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（2）フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液

《解説》

１）フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム二水和物｛$Na_2Fe(CN)_5(NO)\cdot 2H_2O$＝297.95｝の別名は，ニトロプルシドナトリウムという。

２）フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム二水和物は，反応促進剤として用いられている。

３）試薬の保存は，褐色の瓶に入れることにより冷蔵庫では１ヶ月程安定である。使用期間内であっても変色（黄色）したものは，新たに調製する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（3）次亜塩素酸ナトリウム溶液

《解説》

１）分析用試料から分取した溶液中の次亜塩素酸ナトリウム溶液の最適有効塩素濃度は，pH範囲11.2～12で0.05～0.1$^{\omega}/\upsilon$％が最も発色効率が良いといわれている。

２）次亜塩素酸ナトリウム溶液（原液）の有効塩素濃度は購入時において10％前後であるが，時間と共に減少するので，使用の都度，有効塩素濃度を求める必要がある。下記に，次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素濃度（原液）の求め方を示す。

次亜塩素酸ナトリウム溶液（原液）10mℓをメスフラスコ200mℓに取り，水を標線まで加える。この10mℓを容量300mℓの共栓三角フラスコに取り，水を加えて約100mℓとする。ヨウ化カリウム１～２g及び酢酸（１＋１）６mℓを加えて密栓し，よく振り混ぜて暗所に約５分間放置後，50mmol/ℓチオ硫酸ナトリウムで滴定し，溶液の黄色が薄くなったら，指示薬としてデンプン溶液（１$^{\omega}/\upsilon$％）１mℓを加え，ヨウ素デンプンの青い色が消えるまで滴定する。別に空試験として水10mℓを取り，同じ操作を行って滴定値を補正する。

このとき要した50mmol/ℓチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定値（a mℓ）とファクター（f）から，次式で有効塩素濃度を算出する。

有効塩素濃度（$^{\omega}/\upsilon$ %）=

$$\frac{a \times f \times 200/10}{1/20\ \text{希釈次塩素酸ナトリウム液(ml)}} \times 0.001773 \times 100$$

第１　敷地境界線における濃度の測定 　１　試薬 　　（4）アンモニア標準溶液

《解説》

保存する場合には，褐色の瓶に入れ，冷蔵庫保存で１年間程度安定である。使用期間内であってもこれまでの測定値（吸光度と濃度の関係）異なる場合には使用せず，新たに調製する。

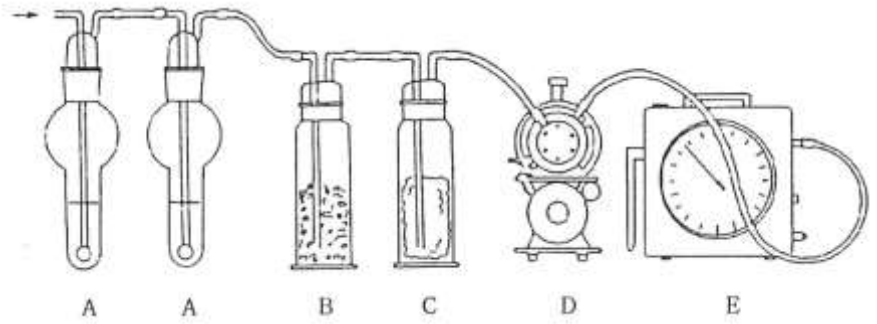
第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　試料捕集装置 　　（1）・・・半溶融ガラス製のろ過球・・・・

《解説》

１）吸収瓶の半溶融ガラス製のろ過球は，通常Ｇ１又はＧ２と呼ばれているものを使用する。

２）ろ過球の細孔の大きさはJIS規格で4種類（Ｇ１～Ｇ４）があり，Ｇ１の標準最大孔径は，100～120μｍである。（Ｇ２は，40～50μｍである）

３）試料捕集装置の例を，**図２．１－２**に示す。



A：吸収ビン　　D：吸引ポンプ
B：乾燥剤（シリカゲル）E：流量計
C：ガラスウール

図２．１－２　試料捕集装置の例

第１　敷地境界線における浪度の測定

３　測定の手順

（1）・・10ℓ/minの流量で　・・・・・・

《解説》

ろ過球の目詰まり，その他やむを得ない理由により，10ℓ/minの一定流量で通気できない場合には，分析感度に余裕があれば５ℓ/min程度でもかまわない。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（3）・・液温を25～30℃に保ち１時間放置した後・・

《解説》

１）吸光度の安定性は，温度によってかなり異なるので，25～30℃に保ち１時間放置した後，測定する。

２）吸光度の温度別の経時変化を，**図２．１－３**に示す。

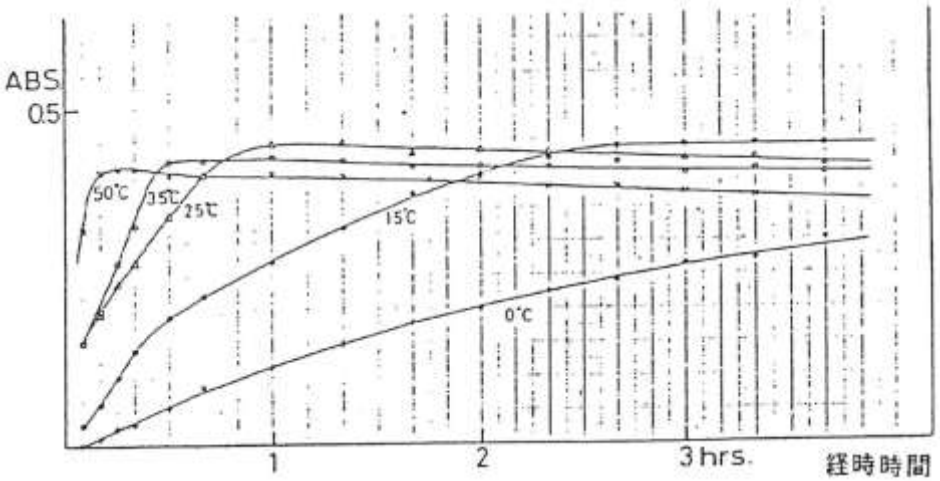


図２．１－３　インドフェーノール法の吸光度の温度別経時変化[15)]

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（4）検量線の作成

《解説》

検量線（濃度と吸光度の関係）の例を，**図２．１－４**に示す。

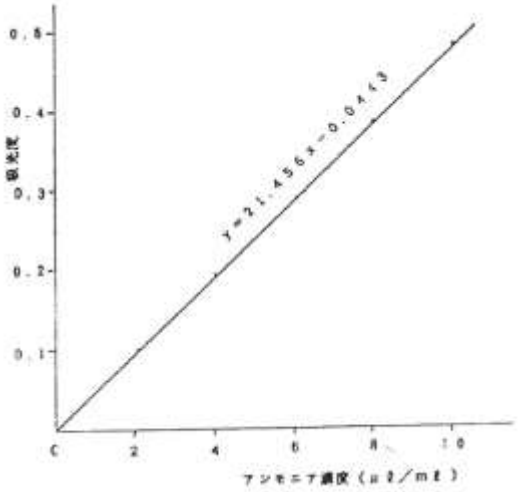


図２.１－４　検量線の例

２.１.６.２　昭和47年環境庁告示第９号別表第１の第２

（気体排出口における流量の測定）

第２ 気体排出口における流量の測定 　気体排出口における流量は・・・・・・・

《解説》

１）日本工業規格K0099に定める方法による。（JIS K 0099^{-1983}排ガス中のアンモニア分析方法を参照）

　インドフェノール吸光光度法，隔膜形アンモニア電極法及びガスクロマトグラフ法の３方法がある。

２）第１敷地境界線における濃度の測定でも，測定できる。

２.１.７　アンケートの質問に対する回答及び解説

Ｑ１ 高感度分析法の開発を希望する

《Ａ１》

１）吸光光度法

　現在の分析方法は，JIS K 0099インドフェノール吸光光度法に準じた方法で行っている。感度（定量下限）は，通常0.05ppm（採取量50ℓの場合）である。臭気強度１に相当するアンモニア濃度は0.1ppmであるので感度的に現行法のインドフェノール吸光光

度法で十分である。アンモニアの分析方法は，吸光光度法の他にイオンクロマトグラフ法（IC法）やガスクロマトグラフ法（GC法）がある。

２）IC法

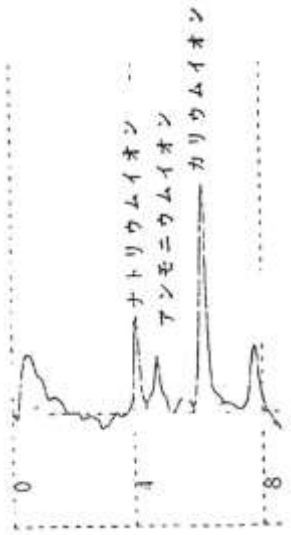
IC法は，捕集溶液の一部をシリンジを用いて直接イオンクロマトグラフに注入し，分析する方法である。

アンモニアの捕集方法は，インドフェノール吸光光度法と同様に行う。捕集溶液は，**表２.１－１**に示す分析条件では，ほう酸より塩酸が良い。感度（定量下限）は，通常0.1μg/mℓである。

IC法による分析条件例を表**２.１－１**，分析例を図**２.１－５**，検量線の例を図**２.１－６**に示す。

表２.１－１　分析条件例

分離カラム	陽イオン分離カラム　　Ion Pac CS12
サプレッサ	カチオンマイクロメンブランサプレッサー
溶離液	20mmolHCℓ
溶離液流速	１mℓ/分
試料量	25μℓ
除去液	40 mmo1水酸化テトラメチルアンモニウム３mℓ/分
検出器	電気伝導計
試料名	大気
試料捕集量	50ℓ　（アンモニア濃度：　0.14 ppm）



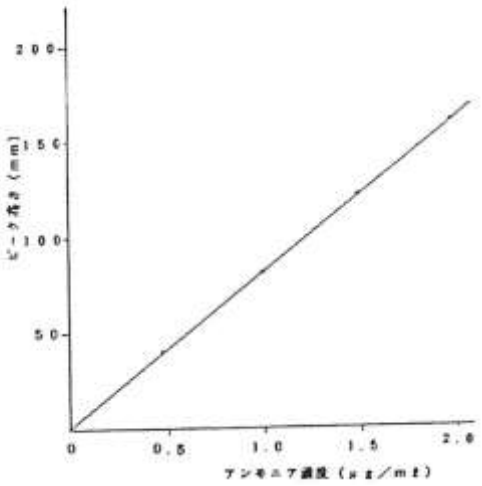


図２.１－５　IC法による分析例　　**図２.１－６　IC法による検量線**

３）GC法

GC法は，採取容器に採取した試料をシリンジを用いて直接GCに注入し，分析する方法である。GC法は試料中の水分が多い場合は，採取容器の吸着等で誤差が大きくなる。GCの検出器として，アルカリ熱イオン化検出器（FTD）を使用するが，この検出器は含窒素化合物に対して特異的な感度を持つ。アンモニアの分析において，キャリヤーガス中にメタンを混合することにより，感度を増大することが可能である。感度（定量下限）は，通常0.01 ppm （GC注入量１mℓとして）である。GC法による分析条件例を**表２.１－２**，分析例を図**２.１－７**，検量線の例を図**２.１－８**に示す。

表２.１－２　分析条件例

分離カラム	Chromosorb 103 3mmφ×1.5m
カラム温度	105℃
キャリヤーガス	メタン１％を含むヘリウム40mℓ/分
検出器	アルカリ熱イオン化検出器（FTD）
試料名	大気

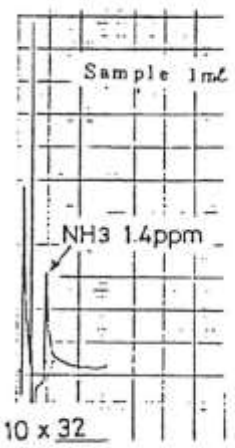


図２．１－７　GC法による分析例[16)]

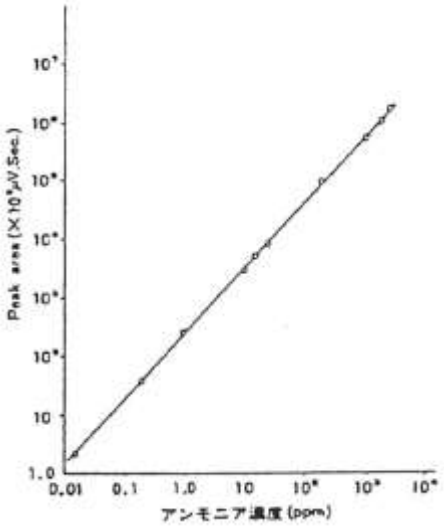


図２．１－８　GC法による検量線[16)]

Ｑ２　トリメチルアミンとの同時分析を期待

《Ａ２》

１）GC法を用いると，トリメチルアミンとの同時分析が可能である。

２）GC法による分析条件例を**表２．１－３**， 分析例を図**２．１－９**に示す。

表２．１－３　分析条件例

分離カラム	５％スクワラン＋３％KOH Chromosorb 103 ３mmφ×３m
カラム温度	130℃
キャリヤーガス	メタン１％を含むヘリウム40mℓ/分
検出器	アルカリ熱イオン化検出器（FTD）
捕集及び濃縮	2.3トリメチルアミンの項の分析方法と同様（溶液吸収法）し尿
試料名	処理場の脱臭装置人口

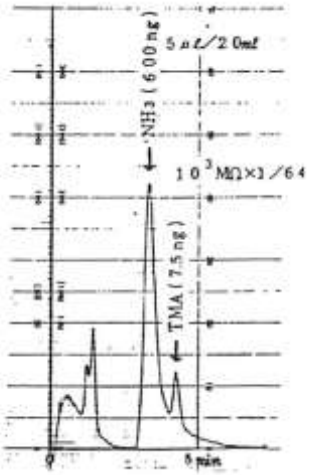


図２．１－９　GC法による分析例[16)]

Ｑ３　試料採取時の流量10ℓ/分が困難である。速すぎる。

《Ａ３》

１）試料採取時間か５分間と決められているため，どうしても流量が大きくなる。まだ公定法とはなっていないが，GC－FTD法やIC法の高感度分析法を用いれば，試料採取量を少なくすることで，流量を小さくすることができる。この場合は乾電池を電源とするポンプの使用が可能である。

２）アンモニアは，水に溶け易く（溶解度：水100gに対して89.9g），流量10ℓ/分でも十分捕捉できる。

３）アンモニア濃度１ppmの試料を，毎分10ℓの流量で測定した照合試験において，回収率が85.6%，変動係数15.2%であった（４機関）。また，毎分14ℓの流量で測定した試験では，回収率が99.9%で変動係数1.5%であった（１機関）。

Ｑ４　妨害物質の影響の少ない測定方法であるイオンクロマトグラフ法の適用

《Ａ４》

《Ｑ１》で説明したように， IC法の適用は十分可能である。

Ｑ５ 野外でのサンプリングで，10ℓ/分の流量を確保できるポンプは通常大型で重く電源の問題もある。乾電池を電源とする小型ポンプで１～２ℓ/分の流量で15～30分通気する。

《Ａ５》

乾電池を電源とする小型ポンプで，５ℓ/分程度の流量で通気できるものが市販されている。定量下限（25ℓ通気して0.1 ppm測定可能）には問題ない。

Ｑ６ 薬品に毒物（ニトロプルシドナトリウム）を使用するので，毒物以外の試薬が使用できれば望ましい。

《Ａ６》

１）分析に使用する薬品には危険物や毒物，劇物を使用することが多い。
ニトロプルシドナトリウム（ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム）は反応促進剤として必要である。分析に使用する量は25mgと小量であるが取扱いに注意する。

２）JIS K 0102のアンモニアの測定においては，ニトロプルシドナトリウムを使用せず，その代わりにアセトンを用いている。この場合は，捕集溶液にほう酸を使用すると発色しづらいので，25mmol/ℓの硫酸を使用する。

Ｑ７ 気体排出口が高所の場合，捕集装置の設置が困難な場所が多い。

《Ａ７》

溶液吸収による測定方法においては，アンモニアに限らず高所での試料採取が困難な場合が多い。そこで，サンプリング管を延長して採取する方法がとられているが，できるだけサンプリング管を短くすることで吸着等を考慮する。できなければバイパスを設けてポンプで吸引し，途中から試料採取する。小型で軽量な電池を電源とするポンプや流量計を使用することも，ひとつの解決方法である。

Ｑ８ 採取器具（ガラス器具を含む）の規格化を望む。

《Ａ８》

採取器具の規格化は，現状では無理である。おおまかな形状や寸法及び性能については，告示に記載されているが，これ以上の細部までの規格化は難しい。

Ｑ９　器具は安価で一般的な器具の使用を認めてもらいたい。

Q10 吸収瓶として50mℓメスフラスコを使用しているが，捕集効率に問題はない。また，定容の操作も簡単である。

《Ａ９》《A10》

おおまかな形状や寸法及び性能については，告示に記載されているが，記載されている以上の性能があれば一般的な器具を使用してもよい。

２．１．８　その他の留意事項

その他　1

吸収瓶中の捕集溶液について

《解説》

捕集後の吸収瓶のろ液は，一旦サンプル瓶に移しかえた後捕集溶液でろ過球を十分に洗浄して，そのろ液をサンプル瓶に加える。ろ過球を十分洗浄しないと，ろ過球に捕捉された量が全体の10％程度（アンモニア濃度として）残存している場合もあるので注意する。

その他　2

フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液について

《解説》

排水基準の項目のひとつであるので，廃液は必ず廃液処理を行うこと。

その他　3

インドフェノール法における硫化水素の妨害について

《解説》

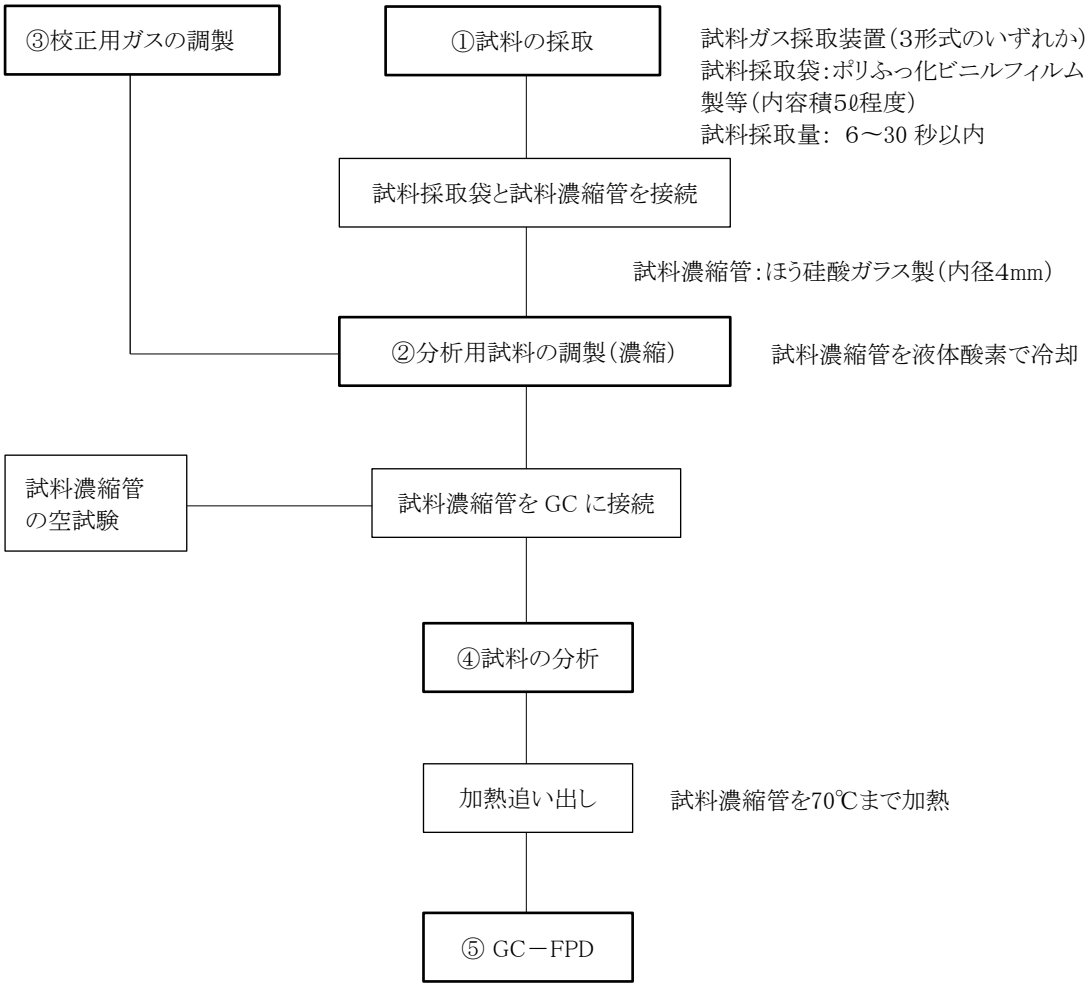
アンモニアの分析（インドフェノール法）において，硫化水素が共存すると発色妨害を起こすといわれている。

実験において，硫化水素（365μg/10mℓ捕集溶液中）がアンモニア（7.3μg/10mℓ捕集溶液中）の約50倍存在しても，発色妨害にはならなかった。

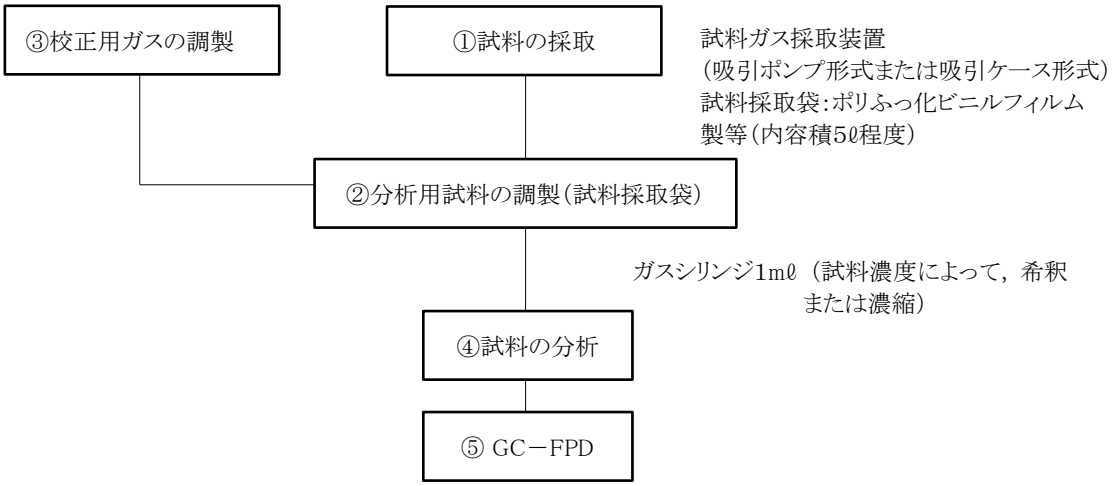
２．２　メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチル（硫黄化合物）

２．２．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定』

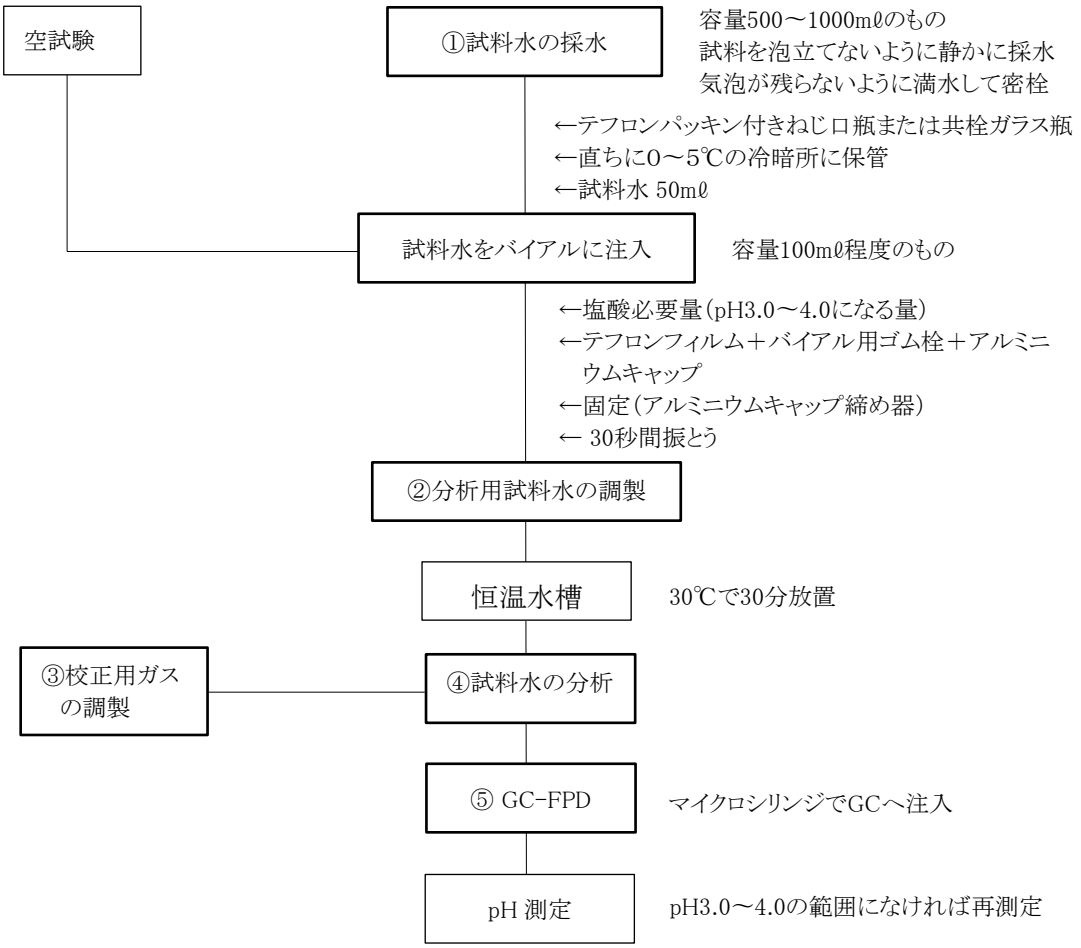


『気体排出口における流量の測定』

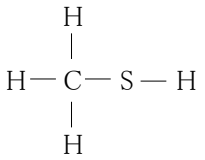


注)　定量下限に達しない場合には，『敷地境界線における濃度の測定」で行う。

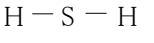
『排出水中における濃度の測定』



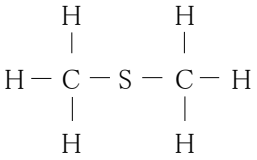
２．２．２　構造式



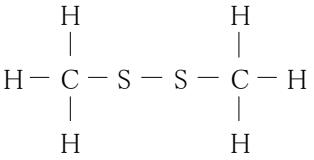
メチルメルカプタン
CH_3SH



硫化水素
H_2S



硫化メチル
$(CH_3)_2S$



二硫化メチル
$(CH_3)SS(CH_3)$

２．２．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶　解　度
メチルメルカプタン	CH_3SH	48.11	0.896	−121	6	微　溶
硫化水素	H_2S	34.08	－	−83.2	−60.4	水100gに473g
硫化メチル	$(CH_3)_2S$	62.14	0.845	−83.2	37.5	不　溶
二硫化メチル	$(CH_3)SS(CH_3)$	94.20	1.057	液	116～8	－

２．２．４　『敷地境界線における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第２の第１（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，硫黄化合物を低温濃縮する。炎光光度検出器（FPD）を備えたガスクロマトグラフ（以下GC）に試料濃縮管を接続し，試料濃縮管を加熱して硫黄化合物をカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３形式（(1)吸引ポンプ形式(2)吸引ケース形式(3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，硫黄化合物を低温濃縮する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径４mm程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造のもの）に充てん剤（注1）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら70℃程度で２～３時間空焼きした後使用する。

（注1）充てん剤としては，カラム充てん剤と同様，ユニカーボンAまたはフルーシンTを用いる。

【③校正用ガスの調製】

１）純度98%以上のメチルメルカプタン及び硫化水素１mℓをガスシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1，000mℓの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，調製する。この校正用ガス１mℓは，メチルメルカプタン及び硫化水素は，気体として１μℓ（1，000ppm）（０℃，101.3kPa）に相当する。

２）硫化メチル３μℓ及び二硫化メチル４μℓをマイクロシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させ調製する。この校正用ガス１mℓは，硫化メチルの気体として0.915μℓ（915ppm）及び二硫化メチルの気体として１μℓ（1,000ppm）（０℃，101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を−183℃から70℃程度まで約１分間で加熱脱着させ，硫黄化合物をカラムに導入し分析する。

【試料の保存】

試料を採取した試料採取袋は，冷暗所に保存する（注２）。

（注２）試料採取後は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器：炎光光度検出器（FPD）
カ　　ラ　　ム：ガラス製，内径３mm，長さ２m
カラム充てん剤：25%β，β’−ODPN　Uniport HPS
注入口温度：130℃
カラム温度：30〜70℃　４℃／分昇温
キャリヤーガス：窒素，60mℓ/分

2）検量線

検量線の作成は，【③校正用ガスの調製】の１）及び２）をガスシリンジで１mℓ取り，校正用ガス瓶（容量1，000mℓの場合，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，調製する。この検量線に用いる校正用ガス１mℓから５mℓを【④試料の分析】で分析する。注入量と得られたピーク高さから検量線を作成する。この検量線に用いた校正用ガス１mℓは，メチルメルカプタンとして0.001μℓ（1.0ppm），硫化水素として0.001μℓ（1.0ppm），硫化メチルとして0.0009μℓ （0.9ppm）及び二硫化メチルとして0.001μℓ（1.0ppm） （０℃，101.3kPa）に相当する。

3）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク高さを求め，検量線に照らして硫黄化合物量（μℓ）を求める。

4）濃度の算出

濃度の算出は，３）定量で求めた硫黄化合物量 A（μℓ）から，試料濃縮時の気温 t（℃），気圧P （kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

5）定量下限

試料の濃縮量を１ℓとした場合の定量下限は，メチルメルカプタン及び硫化水素で0.0002ppm程度，硫化メチル及び二硫化メチルで0.0005ppm程度である。

6）試薬

（1）メチルメルカプタン：純度98％以上またはパーミエーションチューブ

（2）硫化水素：純度98％以上またはパーミエーションチューブ

（3）硫化メチル：特級試薬

（4）二硫化メチル：特級試薬

（5）りん酸：特級試薬

（6）イオン交換水または蒸留水

7）装置・器具

（1）校正用ガス瓶（1,000mℓ程度）

（2）ガスシリンジ（１mℓ， ５mℓ）

（3）マイクロシリンジ（10μℓ）

（4）試料採取袋（容量５ℓ以上，テドラーバッグまたはポリエステルバッグ）

(5) カラム：ガラス製，内径３mm，長さ３m

(6) 充てん剤：25%β，β’−ODPN（オキシジプロピオニトリル）等

(7) モレキュラシーブ5A

(8) 不純物除去管

(9) 試料濃縮管

(10) ステンレス製注射針

(11) 温度調節器

(12) ジュワー瓶（容量0.5ℓ及びタンク10ℓ）

(13) 液体酸素

(14) GC（FPD装備）

(15) 試料ガス採取装置

(16) 試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ，流量計）

２．２．５　『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第２の第２（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

（硫化水素だけの測定方法である）

【測定方法の概要】

１）試料採取袋に採取した試料１mℓをガスシリンジに分取し，FPDを備えたGCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

２）１）の操作で検量線の範囲を超える場合には，校正用ガス瓶を用いて希釈したものを，GCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

３）１）の操作で定量下限に達しない場合には，２．２．４『敷地境界線における濃度の測定』に従い分析する。

【①試料の捕集】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に全量５ℓを採取する。（ただし，試料ガス採取用吸引瓶による形式は除く）

【②分析用試料の調製】

１）試料採取袋（そのまま）

２）検量線の範囲を超える高濃度の場合

試料採取袋に採取した試料１mℓをガスシリンジに分取し，校正用ガス瓶を用いて希釈する。

３）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，硫黄化合物を低温濃縮する。

【③校正用ガスの調製】

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【校正用ガスの調製】と同様。

【④試料の分析】

１） 試料採取袋に採取した試料ガス１mℓをガスシリンジに分取し，FPDを備えたGCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

２） 検量線の範囲を超える高濃度の場合

試料採取袋に採取した試料１mℓをガスシリンジに分取し，校正用ガス瓶を用いて希釈したものを，GCに直接導入して硫黄化合物を分析する。

３）定量下限に達しない低濃度の場合

１）の操作で定量下限に達しない場合には，２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【試料濃縮管の調製】

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【試料濃縮管の調製】と同様。

【試料の保存】

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【試料の保存】と同様。

【⑤分析方法】

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【⑤分析方法】と同様。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

２.１ アンモニアの項と同様。

２.２.６ 『排出水中における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第２の第３（＝平成６年環境庁告示第39号）

（排出水中の悪臭物質として，メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチルの4物質が規制対象）

【測定方法の概要】

試料採取瓶から試料水50mℓをバイアルに分取し，塩酸でpH３～４になるよう調製し，密閉後振とうする。バイアルを30℃±0.2℃の恒温水槽に30分間静置する。この気液平衡状態にある気相の一定量を，FPDを備えたGCに導入してメチルメルカプタン，硫化水素，

硫化メチル及び二硫化メチルを分析する。

【①試料水の採取】

試料水採取は，試料採取瓶で直接採取するのが望ましいが，必要ならばバケツやひしゃくを用いる。試料水は，試料採取瓶に泡立てないように静かに採取し，気泡が残らないように満水にして密栓する。採取後直ちに０～５℃の冷暗所に保存する。

【④試料水の分析】

試料水50mℓをホールピペットを用いて静かに容量100mℓのビーカに取り，0.1mol/ℓの塩酸を添加しながらpH計を用いて，試料水のpHを3.0～4.0に調整する。調整に要した塩酸の量を求める。新たに試料水50mℓを容量100～130mℓのバイアルに取り，調整に要した塩酸の量を液体用シリンジに取り静かに注入してpHを3.0～4.0に調整する。直ちにテフロンフィルムをバイアルにのせ，バイアル用ゴム栓をし，その上からアルミニウムキャップをのせ，アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。バイアルを手で上下に約30秒間振とうし，30℃±0.2℃の恒温槽にバイアルの首まで入れて30分間静置する。30分経過後，静置した状態でバイアル用ゴム栓を通して，マイクロシリンジ（ガスシリンジ）を用いて気相の一定量（例えば，0.2～１mℓ）を取り，GCの試料導入部に直接導入し，GC分析を行う（ヘッドスペース試験）。測定終了後，バイアル用ゴム栓をはずし，バイアルの中に残っている試料水のpHを測定し，pHが3.0～4.0の範囲に入らなかった場合には，その測定は無効として，再度測定を繰り返す。

【③校正用ガスの調製】

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【③校正用ガスの調製】と同様。

【試料の保存】

採水した試料水は，直ちに０～５℃の冷暗所に保管する。試料は，揮散しやすいので試料水採水後，速やかにヘッドスペース試験を実施する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

２.２.４ 『敷地境界線における濃度の測定」の【⑤分析方法】１）GC分析条件と同様。

２）検量線

検量線の作成は，【③校正用ガスの調製】の１）及び２）で調製したもの（校正用ガス瓶A）からガスシリンジで５mℓ取り，校正用ガス瓶B（容量1,000mℓ程度，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，調製する。さらに，校正用ガス瓶Bからガスシリンジで１mℓ取り，校正用ガス瓶C（容量100mℓ程度，希釈ガス：窒素）に、シリコンゴム栓を通して注入し，調製する。分析用試料（校正用ガス瓶B及び校正用ガス

瓶C）からガスシリンジを用いて，段階的に分取し【④試料の分析】で分析する。注入量と得られたピーク高さから検量線を作成する。この検量線に用いた校正用ガス（校正用ガス瓶C）１mℓは，メチルメルカプタンとして0.00005μℓ（0.05ppm），硫化水素として0.00005μℓ（0.05ppm），硫化メチルとして0.000045μℓ（0.045ppm）及び二硫化メチルとして0.00005μℓ（0.05ppm）(0℃, 101.3kPa）に相当する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク高さを求め，検量線に照らしてメチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチルの量 A（ppm）を求める。

４）濃度の算出

$$C_L=\frac{V_L+b\cdot V_g}{a\cdot V_L}\cdot C_h=\frac{0.05+b\cdot V_g}{0.05\cdot a}\cdot C_h$$

$$a=\frac{T_R}{T}\cdot K_H=\frac{T_R}{303.15}\cdot K_H$$

$$b=\frac{K_H\cdot P\cdot M_A\cdot 10^{-3}}{R\cdot T}=\frac{0.1013\cdot K_H\cdot M_A}{2519.2}$$

C_L: メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチルの水中の濃度(mg/ℓ)

C_h: 気相（ヘッドスペース）中のメチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチルの濃度（ppm）

V_L: 液の体積（ℓ）

V_g: 気相の体積（ℓ）（「全容積」－「液の体積」で求める）

T_R: バイアルに試料を注入したときの室温（K）

K_H: ヘンリー定数相当値（ℓ/kg）　（下表の値）

M_A: 分子量（g/mol）　（下表の値）

T : 恒温槽温度（30℃ =303.15K）

P : 大気圧（101.3kPa）

R : 気体定数（8.31kPa・ℓ/mol・K）

物質名	K_H	M_A
メチルメルカプタン	83.1	48.11
硫化水素	322	37.08
硫化メチル	38.0	62.14
二硫化メチル	18.4	94.20

注）計算は，小数点以下４桁までを算出し，規制基準と比較する際にはJIS Z 8401に準じて有効数字１桁に丸める。

５）定量下限

注入量を１mℓとした場合の定量下限は，メチルメルカプタン及び硫化水素0.05ppm程度二硫化メチル及び硫化メチル0.1ppm程度である。

６）試薬

２.２.４『敷地境界線における濃度の測定』の６）試薬と同様。

７） 装置・器具

（1）校正用ガス瓶（100mℓ程度, 1,000mℓ程度）

（2）マイクロシリンジ（気体用)(0.2mℓ，１mℓ，２mℓ，５mℓ)

（3）マイクロシリンジ（液体用)(10μℓ)

（4）ホールピペット（50mℓ）

（5）液体用シリンジ（ディスポーザブルシリンジ１mℓ，５mℓ）

（6）試料採取瓶（テフロンパッキン付ガラス瓶または共栓ガラス瓶500mℓ程度, 1,000mℓ程度）

（7）ビーカー等のガラス製容器（100mℓ程度）

（8）pH計

（9）恒温水槽

（10）バイアル（注射用)(100～130mℓ)

（11）テフロンフィルム（四ふっ化エチレン樹脂フィルム厚さ0.05mm）

（12）アルミニウムキャップ

（13）アルミニウムキャップ締め器

（14）バイアル用ゴム栓

（15）GC（FPD装備）

２.２.７　特定悪臭物質の測定の方法の解説

２.２.７.１　昭和47年環境庁告示第９号別表第２の第１

（敷地境界線における濃度の測定）

第１ 敷地境界線における濃度の測定 １ 試薬 ・・・校正用ガス瓶・・・

《解説》

校正用ガス瓶は，ほう硅酸ガラス（パイレックスガラスと呼ばれている）で作られているものが多く，内容積が記載されていない場合がある。また，記載されていても信頼性が低く，できれば自分自身で確認しておく必要がある。

１）校正用ガス瓶の容量の求め方

使用する校正用ガス瓶の重量（シリコン栓をした状態）を，秤量する。次に，水（水道水でも蒸留水でもよい）を，洗瓶等を用いて校正用ガス瓶に充てんする。満杯近くなったら**図２．２－１**に示すようにシリコンゴム栓をして，注射器に水を取り，シリコンゴム栓から校正用ガス瓶に空間が残らないまで注入する。この際，空気を逃すためにシリコンゴム栓に注射針をさしておく。校正用ガス瓶が満水になったら，注射針を抜いて校正用ガス瓶の周りの水滴をよく拭き取った後秤量する。

校正用ガス瓶の容量（mℓ）

＝水を満たした校正用ガス瓶の重量−校正用ガス瓶の重量

A：校正用ガス瓶

B：注射器

C：注射針

図２．２－１　校正用ガス瓶の容量の求め方[23)]

２）　校正用ガス瓶から水を抜く方法

秤量を終えた校正用ガス瓶から水を出す方法として**図２．２－２**に示すように，窒素ボンベに接続した内径１mm程度のテフロン管を瓶の底まで入れ，校正用ガス瓶の口を下の方へ向けて窒素を流すことによって簡単に，水を吐き出すことができる。

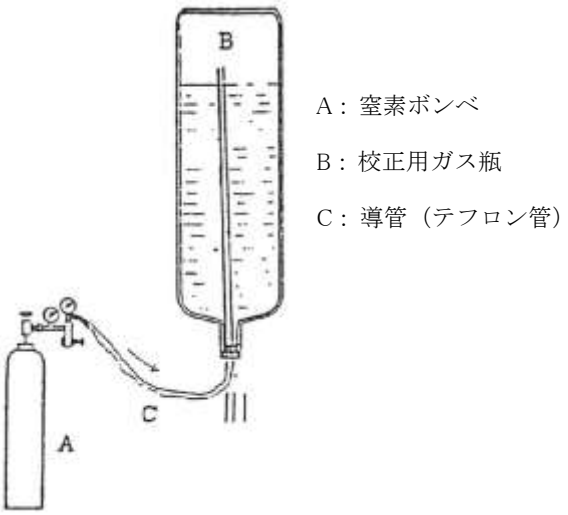


図２．２－２　校正用ガス瓶から水を抜く方法[23)]

３）校正用ガス瓶の洗浄の仕方

校正用ガス瓶の内面にりん酸がゆきわたるために次の操作を行う。**図２．２－３**に示すように，校正用ガス瓶の内面を30～50mℓのアセトンで洗浄する。10規定リン酸溶液（80％りん酸１:水４程度の割合）を約100mℓ作り，ロートを用いて校正用ガス瓶に注入する。注入する際，テフロン管をロートの中に入れて校正用ガス瓶中の空気を抜くと，りん酸溶液が入りやすい。次に，校正用ガス瓶に栓をして，全体にりん酸溶液がゆきわたるように振る。使用済みのりん酸溶液を，校正用ガス瓶から吐き出す際，２）校正用ガス瓶から水を抜く方法と同様に行う。次に**図２．２－４**に示すように，蒸留水20～30mℓを上述の方法で瓶の中に入れて，余分なりん酸溶液を洗い流す。校正用ガス瓶を乾燥するときは，加熱炉を使用する。ブリキ板にニクロム線を巻きつけた簡単な加熱炉を作る。この加熱炉は，校正用ガスの調製（液体のガス化）にも利用できる。瓶の乾燥は150℃程度で行い，乾燥をしやすくするために窒素を流す。なお，乾燥させても目視（ガラス表面がぬれているのがわかる）でりん酸溶液が残っていると思われるときは，もう一度，少量の蒸留水で洗浄し，上述と同様の操作を繰り返す。乾燥後，厚さ１mm程度のテフロン板（テフロン管をカットしたものでもよい）を，幅５mm長さ30mm程度にカットしたものを，撹拌子として入れる。校正用ガス瓶は，窒素で十分置換してから使用する。

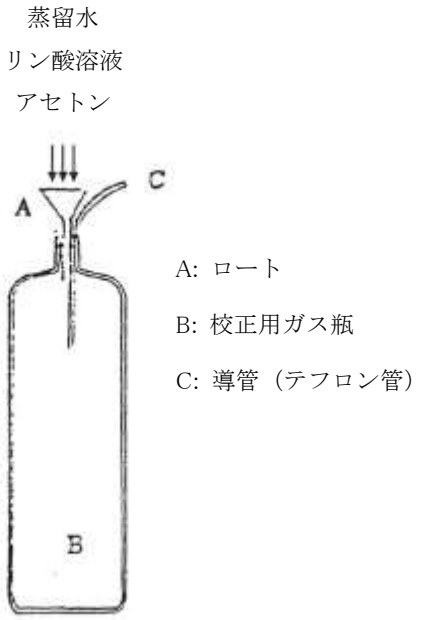


図２．２－３　校正用ガス瓶の洗浄方法[23)]

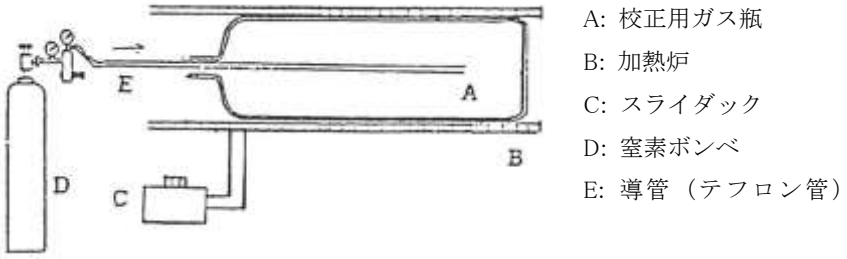


図２．２－４　校正用ガス瓶の乾燥方法[23)]

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（1）硫化水素校正用ガス

（2）メチルメルカプタン校正用ガス

《解説》

メチルメルカプタン及び硫化水素のボンベに容量５ℓのテドラーバッグを取り付けて２ℓ程度原ガスを入れた後，テドラーバッグに栓をする。バッグからガスシリンジを用いて正確に１mℓ分取して，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ）に注入する。このガス１mℓは，メチルメルカプタン及び硫化水素がそれぞれ１μℓ（1,000ppm）（０℃，101.3kPa）に相当する。または，パーミェーションチューブを用いて校正用ガスを作成する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（3）硫化メチル校正用ガス

（4）二硫化メチル校正用ガス

《解説》

硫化メチル原液３μℓ及び二硫化メチル原液４μℓをそれぞれマイクロシリンジで正確に取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ）に注入する。この校正用ガス瓶を約100℃に加熱して，気化させた後放冷する。このガス１mℓは，硫化メチル0.915μℓ（915ppm）及び二硫化メチルがそれぞれ１μℓ（1,000ppm）（０℃，101.3kPa）に相当する。

$$\text{校正用ガス中の濃度 C(ppm)} = \frac{\text{比重(g/ml)} \times \text{注入量(}\mu\text{l)} \times 22.4\text{(l)}}{\text{分子量(g)} \times \text{校正用ガス瓶の体積(ml)}}$$

１）　硫化メチル　$C(\text{ppm}) = \dfrac{0.845\text{g/ml} \times 3\mu\text{l} \times 22.4\text{(l)}}{62.14\text{g} \times 1{,}000\text{ml}} = 914$

２）　二硫化メチル　$C(\text{ppm}) = \dfrac{1.05\text{g/ml} \times 4\mu\text{l} \times 22.4\text{(l)}}{94.20\text{g} \times 1{,}000\text{ml}} = 1{,}000$

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（1）試料ガス採取装置

ア　試料採取用ポンプであって，・・・・

イ　第２図に掲げる構成・・・・

ウ　第３図に掲げる構成・・・・

《解説》

試料ガス採取装置としては，以下の３形式が採用されている。

１）**吸引ポンプ形式**：試料ガスの通過部分が交換可能な構造のもので，**図２．２－５**に示す。小型で携帯に便利な採取ポンプが市販されている。

２）**吸引ケース形式**：吸引ケースは，**図２．２－６**に示すように密閉できる構造である。材質として，透明なアクリル製や塩化ビニル製で，上部が取り外しできる構造が多い。上部の蓋にテフロン二方コックを２個取り付ける。コックの取り付け位置が左右対称にあ

ると，試料採取袋の採取口の位置に関係なく使用できるので便利である。試料採取の時は，上部の蓋にテフロン二方コック及び採取袋を，できるだけ短いシリコンチューブでつなぎ，吸引ケースに入れて蓋を取り付ける。もう一方のテフロン二方コックに，吸引ポンプの導管をつなぎ，臭気が感じられたとき吸引ポンプをスタートさせ試料を採取する。吸引ケースは市販されている。

3）**試料ガス採取用吸引瓶形式**：吸引瓶は，**図２．２－７**に示すように内容積10ℓ程度のガラス製である。気密性を保たせるためにOリングを使用し，クランプで固定する。この蓋の部分には２個のテフロン製コック（A・B）が取り付けられており，Aに容積10ℓ程度の試料採取袋（ポリエステルフィルム製）をシリコンチューブで接続し，吸引瓶に入れる。A及びBのコックを開き，B（試料採取袋が取り付けられていない方）のコックに真空ポンプをつなぎ吸引瓶内を排気することにより，試料採取袋に外気（空気）がとりこまれ，ほぼ満杯の状態になったら真空ポンプを停止させる。Bのコックを閉じ真空ポンプをAのコックに取り付けて，試料採取袋の外気を完全に排気させAのコックを閉じる。臭気が感じられたときAのコックを開くことにより，約６秒間で10ℓ程度の試料を，採取することができる。試料ガス採取用吸引瓶は市販されている。

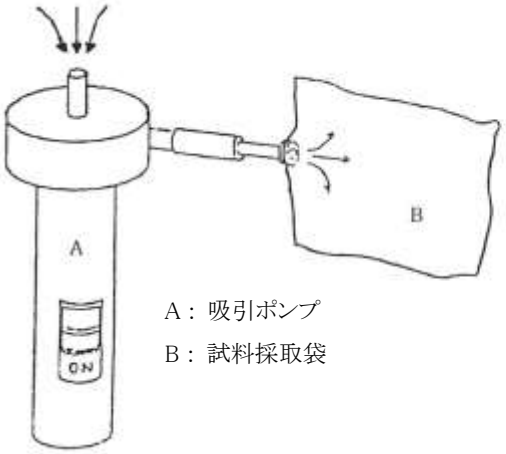


図2.2－5　吸引ポンプ形式[8)]

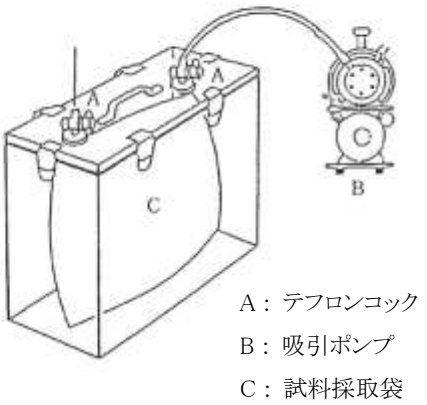


図2.2－6　吸引ケース形式[8)]

A：テフロンコック
B：テフロンコック
C：クランプ
D：Oーリング
E：試料採取袋

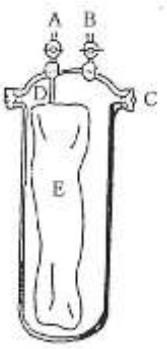


図２．２－７　試料ガス採取用吸引瓶形式[8)]

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（2）試料採取袋

《解説》

ポリふっ化ビニルフィルム製の試料採取袋は，商品名テドラーバッグとして市販されている。フィルムの厚さは，35～50μm程度のものが使用しやすい。また，ポリエステルフィルム製は，フレックサンプラーの商品名で市販されている。サイズは，各種取り揃えられている。試料採取袋の容量は，５～10ℓのものが多用されている。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（3）試料濃縮管

《解説》

１）試料濃縮管の形状

ほう硅酸ガラスで作られているものが多く，形状はU字形で底部に充てん剤を充てんする。告示に記載された図はGCの注人口が横形のものに対応した形式であるが，最近のGCの注入口は縦形が多くなっている。

２）試料濃縮管の洗浄

試料濃縮管の洗浄は，校正ガス瓶の項で説明した要領と同じであるが，アスピレータを使用するとさらに便利である。試料濃縮管とアスピレータをシリコン管で接続し，試料濃縮管の入口にロートをつけ，アセトンを流しながら内部を洗浄する。

３）試料濃縮管の乾燥

試料濃縮管の乾燥は，試料濃縮管自体にヒータがあるものは，窒素を流しながら乾燥させる。まだ試料濃縮管自体にヒータがついていないものは，乾燥器を利用するか，

GCオーブンを利用し窒素を流しながら乾燥する。

4）試料濃縮管への充てん剤のつめかた

図２．２－８に示すように，シリコンゴム栓口から石英ガラスウールを少量入れ，テフロン管（内径1mm）を用いて試料濃縮管の先端まで押し込む。試料濃縮管に真空ポンプを連結し，ロートを用いて充てん剤（ユニカーボンA，フルーシンTに液相を被覆したものまたはカラム充てん剤と同じもの）を少量（ユニカーボンAで0.1g）を，吸引しながら入れる。充てんし終えたら再び石英ガラスウールを少量取り，テフロン管で充てん剤の詰まっているところまで押し込む。その後，試料濃縮管に窒素を流しながら70℃程度で２～３時間空焼きを行う。

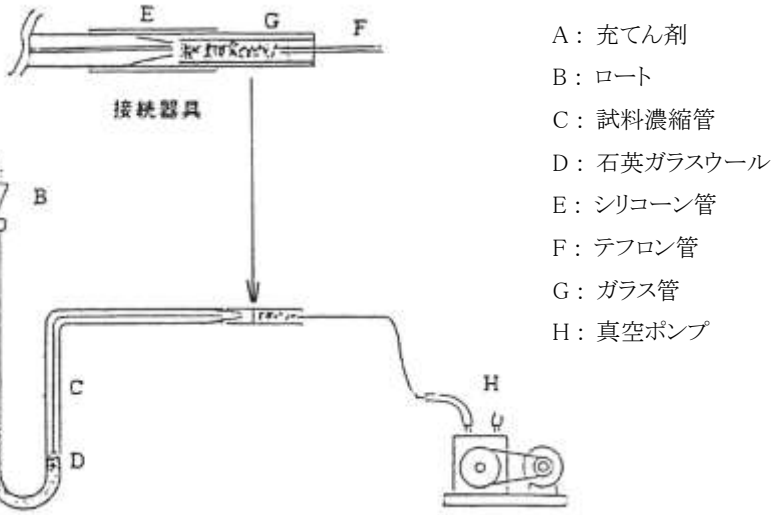


図２．２－８　試料濃縮管への充てん剤のつめかた[23)]

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（3）試料濃縮管 　　ウ　外部にアルミはくを密に巻き，・・・

《解説》

試料濃縮管全体を加熱するためで，市販の家庭用アルミホイルを四重程度に重ね折って用いる。試料濃縮管は，150℃まで加熱できる能力のものでよい。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

イ　・・・不純物除去管・・・・

《解説》

不純物除去管は，キャリヤーガス（窒素）中の妨害成分を除去する目的で取り付けてあり，分析に支障のない場合は取り付けなくてもよい。取り付ける必要があって長期間使用した場合は，新たにモレキュラーシーブ５A等を充てんし直すか，不純物除去管に窒素を流しながら200℃程度に加熱して，妨害成分や水分を除去して再生する。

第１　敷地境界線における濃度の測定·

２　装置及び器具

（４）　ガスクロマトグラフ分析装置

ウ　・・・液体酸素・・・

《解説》

試料を濃縮する場合の冷却剤として液体酸素（沸点−183℃）や液体アルゴン（沸点−186℃）が用いられている。しかし，これらの代わりとして液体空気（沸点約−190℃）や液体窒素（沸点−196℃）を用いることはできない。この理由は，試料濃縮管が試料中の空気が捕捉される程冷却されているため空気捕捉され，加熱時に捕捉された空気が急激に膨張して，検出器の炎の消火が起こり分析不能になってしまうためである。そこで冷却剤として液体酸素を使用することが明記されているが，液体酸素以外では液体アルゴンが使用されている。液体アルゴンは安全性は高いが，液体酸素に比べ価格が高く揮散しやすくまた入手しずらい。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

エ　・・内面をりん酸（１＋４）で洗い，・・

《解説》

カラムのりん酸処理の方法は，試料濃縮管の項と同様の操作を行う。この操作により，硫黄化合物のカラムでの吸着を防ぐことができる。

第１　敷地境界線における濃度の測定
　２　装置及び器具
　　(4) ガスクロマトグラフ分析装置
　　オ　充てん剤は，・・・

《解説》

使用するカラム充てん剤を，自分自身で液相を被覆（コーティング）することは稀であるが，特別注文または市販品を購入するのが普通である。しかし，コーティングした充てん剤を充てんすることはしばしば行うことであり，ここではカラム充てんに関することについて述べる。試料濃縮管の項（**図２．２－８**）で用いた接続器具を使用することによって，簡単に充てんすることができる。カラムの先端（普通は短い方）に石英ガラスウールを少量つめ，テフロン管で所定の位置まで押し込む（普通はマークがついている）。石英ガラスウールをつめた方に接続器具（真空ポンプに石英ガラスウールや充てん剤が入らないようにするため）を取り付ける。他方のカラムの先端（普通は長い方）にロートをシリコン管で取り付ける。真空ポンプを用いて，ロートに充てん剤を入れ，カラムをボールペンのような物で軽くたたきながら充てんする（注：カラム専用のバイブレターが市販されている）。たたいても充てん剤がロートからカラムには入りづらい場合は，ニクロム線のような物で突き落とす。充てん剤が一定の高さまで到達したら，石英ガラスウールを少量つめ，テフロン管で所定の位置まで押し込む。カラムの空焼きは，GCを使用するが，この時絶対に検出器の方には取り付けないこと。充てん剤から液相が流出して検出器を汚すおそれがある。

第１　敷地境界線における濃度の測定
　２　装置及び器具
　　(4) ガスクロマトグラフ分析装置
　　キ　カラム槽の温度は，・・・

《解説》

カラム調整する場合は，25％β，β’－ODPN（オキシジプロピオニトリル）カラム使用の例を示すと，室温で十分窒素を流したあと，毎分４～５℃のゆっくりした昇温速度で70℃までカラム槽温度を上げ，この温度で一昼夜程度空焼きをする。

第１ 敷地境界線における濃度の測定

２ 装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

ク キャリヤーガスは，・・・

《解説》

キャリヤーガスは，窒素と記載されているがヘリウムでも分析に支障はない。

第１ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（2）試料ガスの採取

《解説》

図２．２－５～図２．２－７に示したように３形式の試料ガス採取装置を用いて，６秒以上30秒以内で試料採取する。この時使用するふっ素樹脂製コックは，全体がふっ素樹脂製でなくガラスとふっ素樹脂で構成された物でもよい。

第１ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（3）試料の濃縮

《解説》

試料の濃縮量を決める場合には，官能的（まず試料採取袋内の試料を嗅いでみる）に，においの強弱を判断して，試料濃縮管に濃縮する量を決定することが大切である。FPDが高感度であるため，検量線の範囲が極めて狭い。そこで，試料採取袋内の臭気がほとんど感じない場合や弱く感じられた場合は，１ℓを正確に試料濃縮管に濃縮するが，強く感じられた場合は，１ℓ濃縮してしまうと検量線の範囲から著しく離れて定量できない。そのため，濃縮量を段階的に（たとえば，１～40～100～200mℓというように）にとり検量線の範囲に入るようにする。試料の濃縮量を決める例を示す。

１）試料の濃縮方法 （真空ポンプ使用）

（試料採取袋内の臭気がほとんど感じられない場合）

図２．２－９に示すように，試料採取袋と液体酸素で冷却した試料濃縮管をテフロン管でつなぎ，真空ポンプを用いて試料１ℓを濃縮する。

２）試料の濃縮方法（注射器使用）

（試料採取袋内の臭気が弱く感じられた場合）

試料を40～200mℓ程度濃縮する場合は，注射器を用いる。ただし，注射器に試料を直接取って濃縮すると，硫黄化合物が注射器の内壁へ吸着してしまう場合かある。試料採取袋から注射器まで，できるだけ空間がないように短くする。**図２．２－10**に示すように，試料採取袋と液体酸素で冷却した試料濃縮管を，テフロン管でつなぐ。更に，接続器具と試料濃縮管をつなぎ，注射器でゆっくりと一定量採取する。

３）試料の濃縮方法（ガスシリンジ使用）

（試料採取袋内の臭気が強く感じられた場合）

試料を1～10mℓ程度濃縮する場合には，**図２．２－11**に示すように試料濃縮管にキャリヤーガスを流しながらガスシリンジで一定量を，液体酸素で冷却した試料濃縮管に注入する。この操作により分析の再現性を良くすることができる。試料採取袋と試料濃縮管の接続は，シリコンチューブではなく内径１mm程度のテフロン管を使用し，なるべく試料採取袋の奥まで（長さ10cm程度）入れる。少し抵抗がかかるが，両方または片方だけ注射針をつけて試料採取袋と試料濃縮管を連結する方法が，さらに簡便である。この時使用する器具（注射針がつけられるガラス管）は，スチレン分析用試料捕集管を一部切断して使用するか，市販されているペニシリン用注射器（内容積１mℓ: ガラス製または樹脂製）を利用すると便利である。

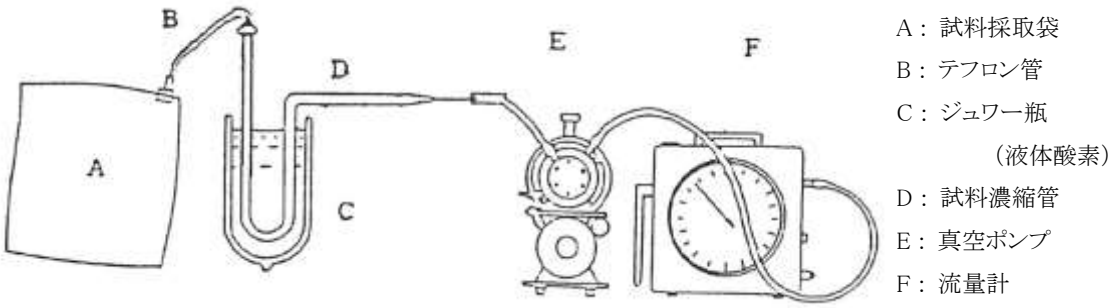


図２．２－９　試料の濃縮方法（真空ポンプ使用）[23)]

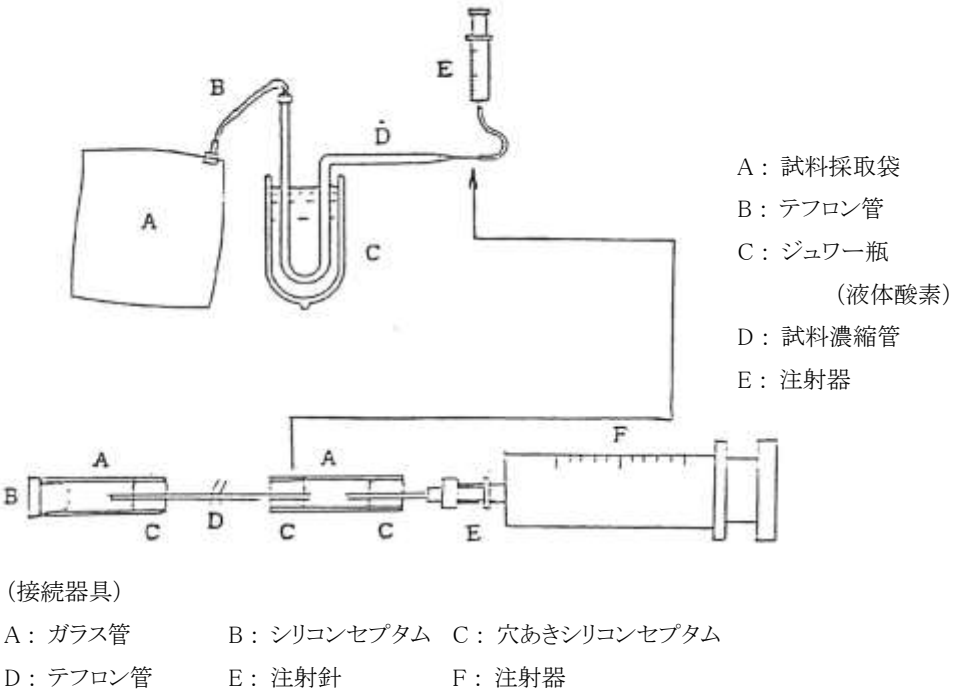


図２．２－10　試料の濃縮方法（注射器使用）[23)]

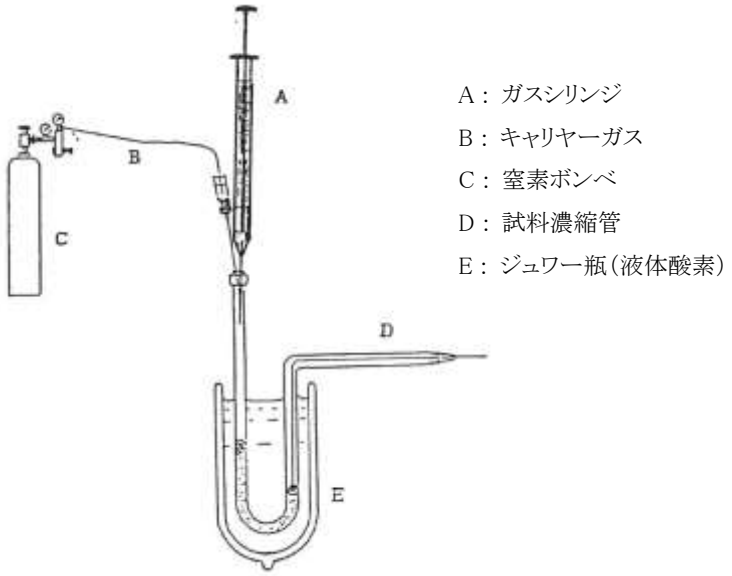


図２．２－11　試料の濃縮方法（ガスシリンジ使用）[23)]

第１　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（４）　ガスクロマトグラフ分析

《解説》

試料濃縮管を−183～70℃まで昇温させる時，できるだけ速い速度で昇温させる。この操

作により，ピークがシャープになり低濃度の分析が可能となる。

25％β，β’－ODPNカラムを用いれば，硫化水素，メチルメルカプタン，硫化メチル及び二硫化メチルの４物質が完全に分離する。しかし，環境中や発生源に多く存在する他の硫黄化合物が，上述４物質の妨害になることがあるので注意する。特に，硫化水素と硫化カルボニル，メチルメルカプタンと二硫化炭素及び硫化メチルと二酸化硫黄の分離が不十分な場合が多いので，必ず分離状況を確認する。硫化カルボニル，二硫化炭素及び二酸化硫黄の混合ガスを調製しておき，時々４物質との分離状態を調べておく。混合ガスによる昇温分析（30～70℃　４℃／分）による昇温分析例を**図２．２－12**，恒温分析（70℃）による分析例を**図２．２－13**に示す。クロマトグラム上で硫化水素が検出されているのに，試料採取袋中の試料がにおわない場合には，硫化水素と硫化カルボニルを混同している場合があるので十分注意する。同様に，メチルメルカプタンと二硫化炭素を混同している場合があるので十分注意する。第２部　９.臭気強度と臭気濃度の関係をよく理解することにより，誤り（誤認）をなくすことができる。

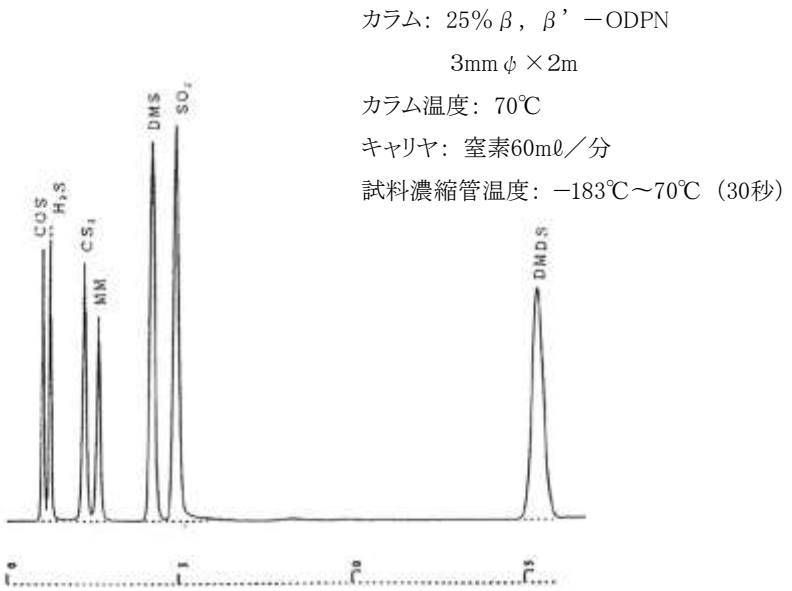


図２．２－12　恒温分析による混合ガス分析例[23)]

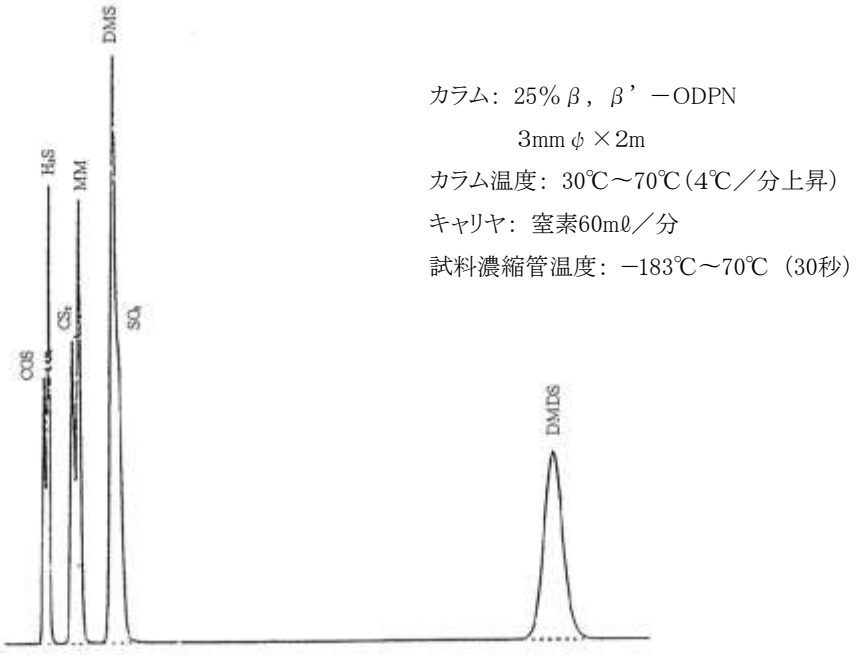


図２．２－13　昇温分析による混合ガス分析例[23)]

第１　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（5）検量線の作成

《解説》

１）１試薬１）２）３）４）で調製した４物質の混合ガスが入った校正用ガス瓶（容量1,000mℓ）から，ガスシリンジを用いて正確に１mℓ採取し，希釈校正用ガス瓶（容量1,000mℓ）に注入し撹拌する。このガス１mℓは，メチルメルカプタン，硫化水素，二硫化メチルが1.0ppm，硫化メチルか0.915ppmに相当する。

２）告示では，４物質それぞれ単独で検量線を作成することになっているが，校正用ガスの項で述べたように，４物質を混合した校正用ガスを用いると時間の短縮になる。物質やGC分析装置により異なるが，例えば硫化水素を0.5～５ppmの範囲で４点程度取り，検量線を両対数グラフを用いてプロットする。各物質とも，ピークの高さは濃度の約1.7乗に比例する。試料濃縮管を用いた場合の検量線の例を，**図２．２－14**に示す。

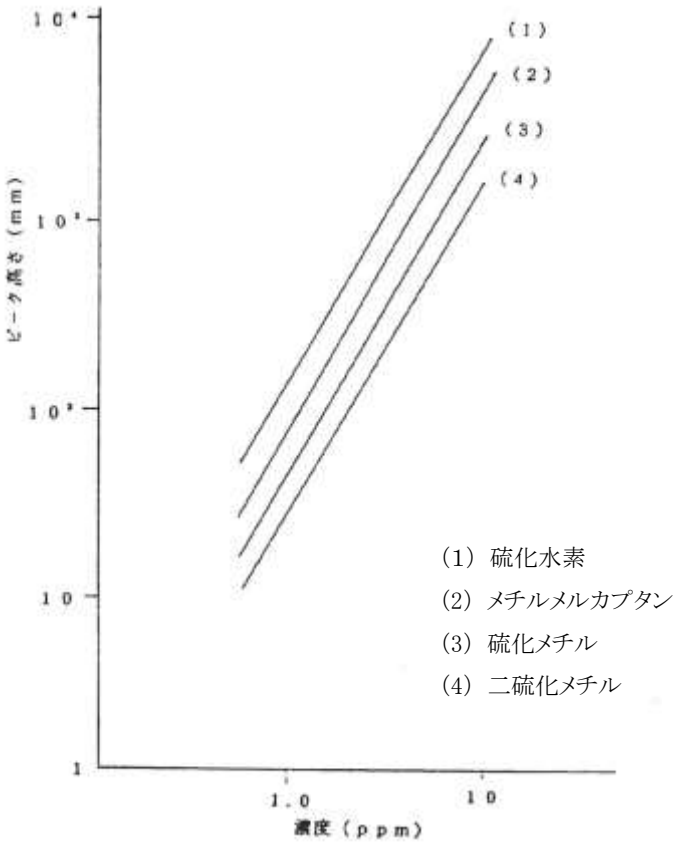


図２．２－14　試料濃縮管を用いた検量線の例

２．２．７．２　昭和47年環境庁告示第9号別表第2の第2

（気体排出口における流量の測定）

第２　気体排出口における流量の測定 　１　試薬

《解説》

気体排出口における流量の測定は，硫化水素のみ測定することになっている。従って，ここで使用する試薬は，第１敷地境界線における濃度の測定１試薬の中の硫化水素と同様である。

第２　気体排出口における流量の測定 　２　装置及び器具

《解説》

ここで使用する装置及び器具は，第１敷地境界線における濃度の測定２装置及び器具と

同様である。

第２　気体排出口における流量の測定

３　測定の手順

（1）試料ガスの採取

《解説》

試料ガス採取装置としては，第１敷地境界線における濃度の測定３の(2)では３形式の方法が用いられているが，ここでは，この内　1)吸引ポンプ形式　2)吸引ケース形式のどちらかを用いる。気体排出口が加圧の場合は　1)吸引ポンプ形式を用い，減圧の場合には2)吸引ケース形式を用いると便利である。

第２　気体排出口における流量の測定

３　測定の手順

（2）ガスクロマトグラフ分析

《解説》

気体排出口で硫化水素濃度が高いと予想される場合は，濃縮操作を行わないで直接ガスシリンジを用いてGCへ注入する。検量線の範囲を超える場合には，希釈校正用ガス瓶を用いて希釈してから，GCへ注入する。また，直接ガスシリンジを用いてGCへ注入して検量線の定量下限に入らない場合には，試料濃縮管に50mℓ程度濃縮する。

第２　気体排出口における流量の測定

３　測定の手順

（3）検量線の作成

《解説》

通常，気体排出口における硫化水素の検量線作成は，試料濃縮管を用いないで直接GCへ注入した検量線を作成する。試料濃縮管を用いた場合には，第１敷地境界線における濃度の測定３の(3)(4)と同様である。試料濃縮管を用いた方が，硫化水素と硫化カルボニルの分離が良い。

第２　気体排出口における流量の測定

３　測定の手順

（4）濃度の算出

《解説》

硫化水素のみの濃度を求める。

２．２．７．３　昭和47年環境庁告示第９号別表第２の第３

（排出水中における濃度の測定）

（概要）

排出水に含まれるメチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二硫化メチルの測定方法は，ヘッドスペース法である。これは，JIS K 0125用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法に採用されているものと同様の原理に基づく方法である。排出水を一定量注入したバイアルを，振とう後，一定温度で気液平衡状態におき，そのヘッドスペースガスを直接GC（FPD装備）に導入し定量する。この方法は，濃縮操作を伴なわず，測定操作が簡便である。

第３　排出水中における濃度の測定 　１　試薬 　　（1）塩酸（0.1mol/ℓ）

《解説》

試料水のpH調製用であり，塩酸を水に溶かして，通常0.1mol/ℓ程度の塩酸溶液を調製するが，塩酸溶液の添加量が１～２mℓの範囲におさまるように数種類の濃度の塩酸溶液を用意する。（例：0.5mol/ℓ，１mol/ℓ程度）

第３　排出水中における濃度の測定 　１　試薬 　　（2）校正用ガス

《解説》

第1敷地境界線における濃度の測定の項と同様。

第３　排出水中における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（1）試料採取瓶

《解説》

試料採取瓶は，栓のできるガラス瓶または共栓付きガラス瓶で容量が500～1,000mℓのも

のを指定している。色は指定されていないが，茶かっ色の瓶を使用した方が良い。無色のガラス瓶を使用する場合にはアルミ箔で包む。テフロンパッキン付きのねじ口瓶を用いることが原則であるが，他の材質のパッキンを使用する場合には，パッキンの部分をテフロンフィルムで覆って使用する。

第３ 排出水中における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（2）ホールピペット

《解説》

一般に用いられているガラス体積計を用いる。検定済みメスピペットでもよい。

第３ 排出水中における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（3）pH計

《解説》

試料水のpH調製には，pH試験紙やpH試験液は精度が悪いので使用しない。ガラス電極式の計器を使用する。

第３ 排出水中における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（4）液体用シリンジ

《解説》

液体用シリンジは，試料水のpH調製溶液（塩酸）を分取及び注入するのに用いるシリンジである。樹脂製（容量１～５mℓ）で，滴加量がわかるように目盛り付きにする。ポリプロピレン製でディスポーザブルシリンジとして市販されている。ガラス製のシリンジやメスピペットでも代用できる。

第３ 排出水中における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（5）バイアル

《解説》

バイアルは，気密性の良い容量100～130mℓのもので，バイアル用ゴム栓等で密栓できる構造ものを使用する。使用前に水で洗浄する。使用後は，洗浄することにより，繰り返し

使用できる。容量100mℓ以下のバイアルは，気相の部分が液相の部分よりも小さいので使用しない。バイアルの代用として，ガラス製ねじ口瓶（フィルム張りゴム栓付き）がある。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
（6）テフロンフィルム

《解説》

厚さ0.05mm程度の四ふっ化エチレン樹脂フィルム（テフロンフィルム）で，ゴム栓とバイアルの間に入れる。試料がゴム栓と接触しないような大きさ（約３cm角）のもの。テフロンフィルムは，30cm幅のものが市販されているので，約３cm角に切って使用する。テフロンフィルムを装着したときと同等以上の性能を有するバイアルゴム栓を用いてもよい。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
（7）アルミニウムキャップ

《解説》

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定するもので， アルミシールとして市販されている。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
（8）アルミニウムキャップ締め器

《解説》

バイアルとバイアル用ゴム栓をアルミニウムキャップで固定するのに必要な器具で，ハンドクリッパーとして市販されている。バイアルのシールを外すための器具も，市販されている。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
（9）恒温水槽

《解説》

温度を30℃±0.2℃に調節できるもの。一般の容器を恒温水槽として代用する場合には，水槽の水を撹拌できる温度計式温度調節器等を用いて微調整する。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
(10) マイクロシリンジ

《解説》

ガスシリンジのことで容量20μℓ～２mℓで気密性の高いものを使用する。容量１mℓのガスシリンジが使いやすい。使用の都度，窒素でよく洗浄し空試験を行いシリンジがクリーンであることを確認する。

第３ 排出水中における濃度の測定
２ 装置及び器具
(11) ガスクロマトグラフ分析装置

《解説》

第１敷地境界線における濃度の測定の項と同一の装置であるが，この装置を改造することなくそのままの状態で使用できることを意味している。排出水中における濃度の測定を行うだけなら，流路の変更機構（キャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，不純物除去管及び試料濃縮管を接続できる構造）は，必要はない。

第３ 排出水中における濃度の測定
３ 測定の手順
(1) 空試験

《解説》

この空試験の目的は，一連の分析操作からの汚染がないことを確認してから，実試料水の分析を行うことにある。空試験として，水（蒸留水等）50mlをバイアルにとり，ヘッドスペースガスが汚染のないことを確認する。もし，汚染が認められたら，その原因を取り除いてから実試料水を測定する。

第３ 排出水中における濃度の測定
３ 測定の手順
(2) 試料水の採取

《解説》

試料水は，試料採取瓶に泡立てないように静かに採取し，気泡が残らないように満水に

して密栓する。採取後直ちに０～５℃の冷暗所に保管（例：氷を入れたクーラーボックス）する。特に，硫黄化合物は揮散しやすいので，試料採取後，できるだけ速やかにヘッドスペース試験を行う。

第３ 排出水中における濃度の測定 ３ 測定の手順 （3）ヘッドスペース試験

《解説》

操作の概要を，再度示す。

1）試料水50mℓを三角フラスコに取り（注1），pH3.0～4.0に調製するのに必要な酸の量を求める。

（注1）試料水をとった後の試料採取瓶は直ちに密栓し，再び0～5℃の暗所に保管する。容量100mℓのビーカでもよい。

2）新たに試料水50mℓをホールピペット（注2）を用いて静かにバイアル（注3）に分取する。

（注2）ホールピペット及びバイアルは，あらかじめ０～５℃に冷やしておくか，一度試料水を分取してホールピペット及びバイアルを共洗いすることにより冷やす。

（注3）ガラス製で容量100mℓ～130mℓ程度のもの

３）１）で求めた量の塩酸をシリンジで静かに注入する（注4）。

（注4）テフロンフィルムとバイアル用ゴム栓をあらかじめバイアルにかるく載せておき，隙間からシリンジを挿入するとよい。

４）直ちにテフロンフィルムをバイアルにのせ，バイアル用ゴム栓をし，その上からアルミニウムキャップを載せ，アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

５）バイアルを手で上下に約30秒間振とうする。

６）バイアルを30℃の恒温水槽に首まで入れて30分間静置する。

７）静置した状態で，アルミニウムキャップの上からバイアル用ゴム栓を通して，ガスシリンジを用いて気相の一定量（例えば0.2mℓ～１mℓ）をとり，直ちにGCに注入する。

８）バイアル用ゴム栓を外し，バイアルの中に残っている試料水のpHを測定する。

pHが3.0～4.0の範囲に入らない場合は，その測定は無効として，再度ヘッドスペース試験操作を繰り返す。

第３ 排出水中における濃度の測定

３ 測定の手順

（4）検量線の作成

《解説》

メチルメルカプタン校正用ガス，硫化水素校正用ガス，硫化メチル校正用ガス及び二硫化メチル校正用ガスを段階的にとり，注入量と得られたピーク高さから検量線（0.05～１ppm程度の範囲）を作成する。

２．２．８　アンケートの質問に対する回答及び解説

Ｑ１ 試料保存の方法を検討して欲しい。（長時間安定して保存できる方法）

Ｑ２ 遠隔地における調査では，保存時間内に分析ができない場合がある。

《Ａ１》《Ａ２》

硫黄化合物の試料採取袋中の安定性については，いろいろ検討したが，現在のところできるだけ速やかに分析に供するしかない。多少濃度が減少するが，12時間以内に分析を終了する。

Ｑ３ 標準物質の保管・廃棄の方法について問題がある。

《Ａ３》

標準物質の保管については，できるだけ少ない量を購入すること。メチルメルカプタン及び硫化水素のボンベの処理については，購入先に相談してボンベごと処理してもらう。硫化メチル及び硫化メチルは25gの単位で市販されているのを購入する。しかし，硫化メチル及び二硫化メチルの処理はメーカでは行わないので，今の所，環境の汚染を生じない方法（冷凍保存等）で保存する。

Ｑ４ 安全性の点から冷媒に，液体アルゴンを使用しているが価格の面で高価である

《Ａ４》

安全性の点から冷媒に，液体アルゴンを使用することは，大変望しいことである。しかし，価格は液体アルゴンが液体酸素の約４倍程度である。

使用時に注意深く取り扱えば，液体酸素でも安全である。

Ｑ５　燃焼排ガスで二酸化硫黄が高濃度含まれる場合には，公定法の充てん剤では硫化メチルの分析ができないことがある。

《Ａ５》

燃焼排ガスの分析条件例を示すと，試料濃縮管にはフルーシンTに少量の液相を被覆したものを充てんし，カラムは長さ３ｍで液相25％β，β’－ODPNを充てんしたものを使用する。特に，燃焼排ガスの場合には，GCに直接注入するより，試料濃縮管を使用して分析する方が圧力変動が少ないので定性しやすい。分析条件は，30～70℃まで4℃／分で昇温する。また，濃縮量を５～50mℓ程度とする。

Ｑ６　低濃度への希釈操作で再現性が得られにくい。

Ｑ７　再現性が少し悪い。試料濃縮管への吸着が無視できない。

《Ａ６》《Ａ７》

再現性が得られにくい原因としては，試料濃縮管とカラム充てん剤に問題があると考えられる。《Ａ５》と同様に，試料濃縮管にはフルーシンTに少量の液相を被覆したものを充てんし，カラムは長さ３ｍで液相25％β，β’－ODPNを充てんしたものを使用する。

Ｑ８　同一温度で，４物質の標準作成が可能な浸透速度を有するパーミエーションチューブがあればよい。

Ｑ９　パーミエーションチューブの濃度安定時間・正確さ・有効期限等不明な点が多く，客観的な評価や確実な有効期限の設定等の措置が必要

《Ａ８》《Ａ９》

メチルメルカプタン及び硫化水素のパーミエーションチューブの浸透速度による濃度は，それぞれ違うので同時検量線を作成するのは難しい。また，硫化メチル及び二硫化メチルはデフュージョンチューブなのでなおさらガス濃度の違いが大きく4物質の同時標準作製は難しい。

パーミエーションチューブの濃度安定時間については，自分自身で確認試験を行う。有効期限等については，製造メーカに問い合わせるか自分自身で確認試験を行う。

Q10　多湿時は濃縮管中に水が入りつまる事がしばしばあるので改善してほしい。

《Ａ10》

通常，試料の濃縮量は1ℓであるが，多湿時でも濃縮管中に水が入りつまることは少ない。

もし，つまるようであれば試料の濃縮量を少なくする。また，排ガスについては，試料の濃縮量を極端（10mℓ程度）に少なくする。

Q11 硫化水素の直前に出る硫化カルボニルと硫化水素の分離に少々難がある。

《A11》

前述【⑤分析方法】の項で示した分析条件例で行う。試料濃縮管を−183〜70℃まで速い速度（20〜30秒）で昇温させるとピークがシャープになり，硫化カルボニルと硫化水素の分離が可能となる。

Q12 液体酸素の使用は，多少危険を感じるので，常温あるいはアセトン－ドライアイス冷却で使用できる濃縮装置の開発を望む。

《A12》

ドライアイス冷却による濃縮操作は，試料濃縮管にChromosorb 101を充てんすることにより可能である。しかしこの方法は，操作が複雑になるので，液体酸素の取扱いに注意して使用することを奨める。

２．２．９　その他の留意事項

その他　1 硫化水素模擬試料による排出水中濃度の測定精度について

《解説》

硫化水素模擬試料による排出水中濃度の測定精度は，排出水中濃度が0.05mg/ℓ及び1.5mg/ℓにおいて，変動係数で9.1％及び10.1％である。

その他　2 硫化水素模擬試料による静置経過時間における水中濃度変動について

《解説》

硫化水素模擬試料（排水水中濃度1.5mg/ℓ相当）による静置経過時間による水中濃度変動結果例を，**表２．２－１**に示す。静置経過時間が，20〜40分の間で濃度が安定している。告示では，30℃恒温水槽で30分経過後に分析を行うことになっている。

表２．２－１　水中濃度変動結果例[25)]

経過時間（分）	硫化水素濃度 C_h	試料水の水温（℃）
0	1.22	0
10	1.16	28
20	1.86	30
30	1.83	30
40	1.86	30
50	1.68	30

C_h: ヘッドスペース濃度（ppm）

その他　３

メチルメルカプタン及び硫化水素の定量下限について

《解説》

メチルメルカプタン及び硫化水素の定量下限を示すガスクロマトグラム例を，**図２．２－15**及び**図２．２－16**に示す。

ガスクロマトグラムからみると，GCに１mℓを直接注入の場合の検出下限は，メチルメルカプタン及び硫化水素共に0.05ppm程度である。

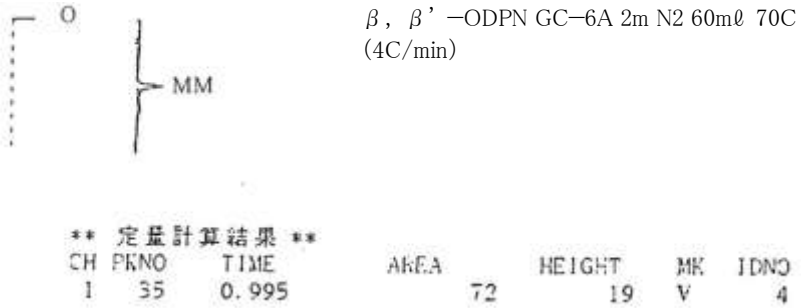


図２．２－15　メチルメルカプタンの定量下限ガスクロマトグラム例[25)]

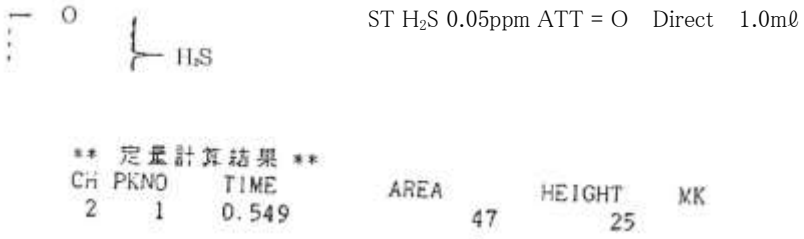


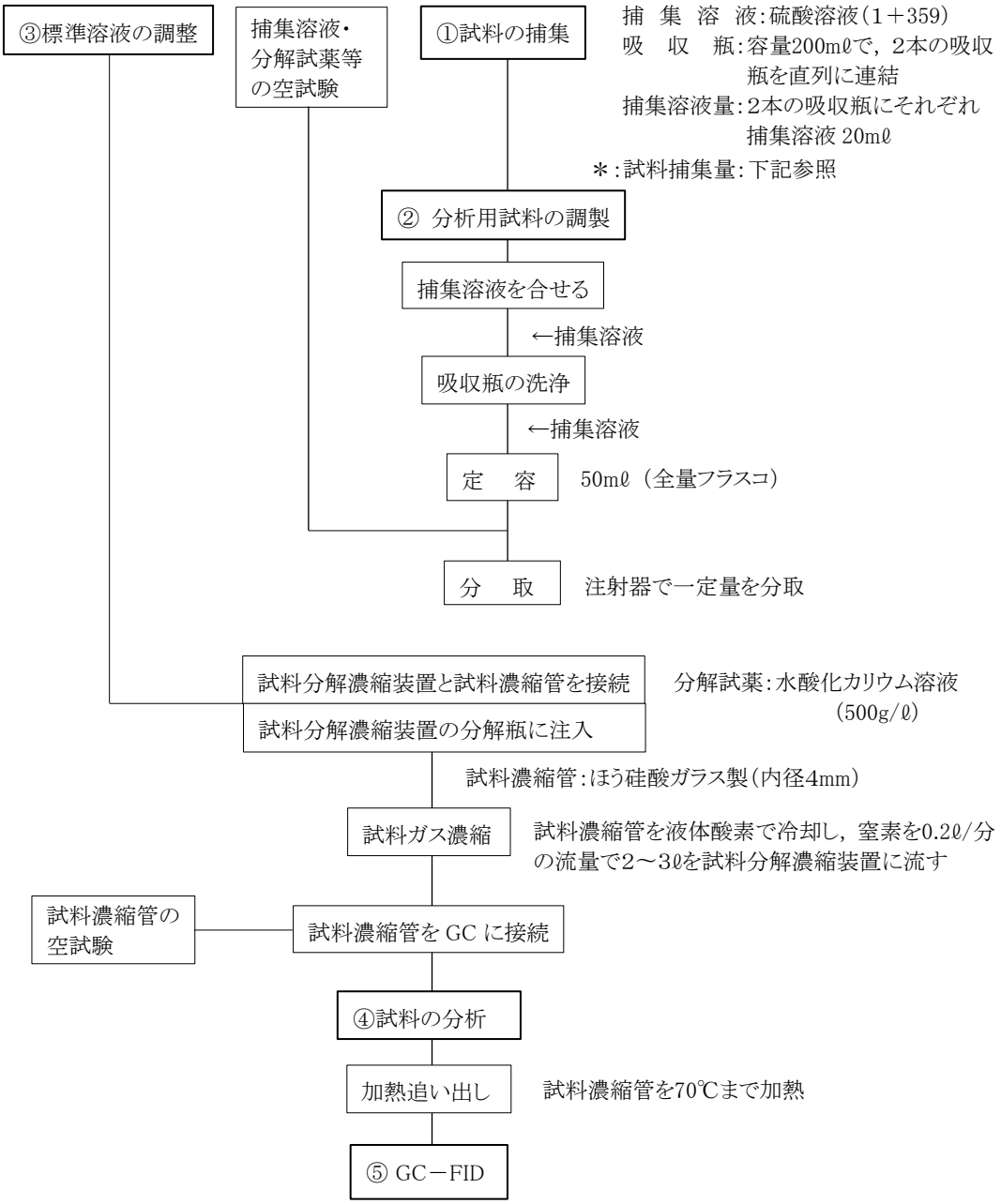
図２．２－16　硫化水素の定量下限ガスクロマトグラム例

２．３　トリメチルアミン

２．３．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

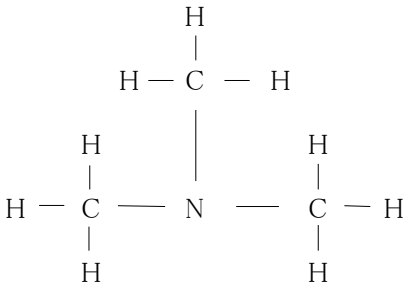
『敷地境界線における濃度の測定』

『気体排出口における流量の測定』



＊:試料捕集量
『敷地境界線における濃度の測定』の場合:10ℓ/分の流量で5分間吸引
『気体排出口における流量の測定』の例:特に規程はない(1ℓ/分程度の流量で10分間程度吸引)

２．３．２　構造式



トリメチルアミン$(CH_3)_3N$

２．３．３　性状

物質名	化学式	分子量	比 重	融点℃	沸点℃	溶 解 度
トリメチルアミン	$(CH_3)_3N$	59.11	－	−124	3	易　溶

２．３．４　『敷地境界線における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第３の第１（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料を硫酸溶液に吸収させ，トリメチルアミンを捕集する。この捕集溶液を水酸化カリウム溶液が入った分解瓶に入れ，分解瓶から発生したトリメチルアミンを液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮した後，試料濃縮管を水素炎イオン化検出器を備えたGCに接続し，試料濃縮管を加熱してカラムに導入しトリメチルアミンを分析する。

【①試料の採取】

２本の吸収瓶を直列につなぎ，試料を10ℓ/分程度の流量で５分間通気することにより全量50ℓを採取する。

【捕集溶液の調製】

水359mℓをフラスコに取り，濃硫酸１mℓを静かに滴下し混合する。

【②分析用試料の調製】

捕集後２本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mℓのメスフラスコに移し，更に吸収瓶の内部を新たな捕集溶液で洗浄し，洗浄液を加えて定容し分析用試料とする。

【③標準溶液の調製】

原液５mℓを水でうすめて50mℓとし，そのうち10mℓをとって指示薬約１mℓを加え，0.1mol塩酸で標定（消費量：amℓ）する。

$$算出式(\%)=\frac{a\times0.1\times f(ファクター)}{1000}\times59g/ml\times100$$

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう娃酸ガラス製，内径４mm程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤(注1)を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら70℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

(注1)充てん剤としては，カラム充てん剤と同様のものを用いる。

【分解瓶】

分解瓶（ほう硅酸ガラス製)(詳細は，２.３.６ 特定悪臭物質の測定の方法の解説を参照)

【④試料の分析】

分析用試料１～10mℓ（濃度によって調製する）を，水酸化カリウム溶液が入った分解瓶に入れ，分解瓶から発生したトリメチルアミンを液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮する。その後液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を−183℃から70℃程度まで約１分間で加熱脱着させ，トリメチルアミンをカラムに導入し分析する。

【試料の保存】

試料を捕集した捕集溶液は，キャップ付き容器に入れ冷蔵庫に保管する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器：水素炎イオン化検出器（FID）

カ　　ラ　　ム：ガラス製，内径３mm，　長さ３m

カラム充てん剤：15%ジグリセロール＋15%テトラエチレンペンタミン＋２%水酸化カリウムUniport HP

注 入 口 温 度：130℃

カ ラ ム 温 度：70℃

キャリヤーガス：窒素，50mℓ/分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を10μg/mℓ程度に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて5～50μℓを分解瓶に入れて，【④試料の分析】で分析する。

注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

3）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らしてトリメチルアミン量（ng）を求める。

4）濃度の算出

濃度の算出は，3）定量で求めたトリメチルアミン量 A（ng）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C(\mathrm{ppm})=\frac{22.4A}{59,000\times V\times\frac{273}{273+t}\times\frac{P}{101.3}}$$

$$A=\frac{50}{V}\times m$$

V: 分析用試料（mℓ）

m: 検量線から求めたトリメチルアミン量（ng）

5）定量下限

試料採取量を50ℓとした場合の定量下限は，0.0005ppm程度である。

6）試薬

（1）トリメチルアミン水溶液

（2）硫酸：特級試薬

（3）水酸化カリウム：特級試薬

（4）塩酸：特級試薬

（5）ブロムクレゾールグリーン：特級試薬

（6）メチルレッド：特級試薬

（7）炭酸水素カリウム：特級試薬

（8）エチルアルコール：特級試薬

（9）イオン交換水または蒸留水

7）装置･器具

（1）メスフラスコ（50mℓ，100mℓ，500mℓ）

（2）ホールピペット　1mℓ，10mℓ，20mℓ，40mℓ）

（3）メスピペット（5mℓ）

（4）ビュレット（50mℓ）

（5）注射器（10mℓ）

（6）吸収瓶（インピンジャー）（容量200mℓ程度，液量20mℓ）

（7）ステンレス製注射針

（8）試料濃縮管

（9）温度調節器

（10）試料分解濃縮装置（分解瓶，不純物除去管等）

（11）ジュワー瓶（0.5ℓ及びタンク10ℓ）

（12）液体酸素

（13）GC（FID装備）

（14）試料ガス採取装置（吸引ポンプ，流量計）

２．３．５　『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第３の第２（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

２．３．４　『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様。

【測定方法の概要】

２．３．４　『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法の概要】と同様。

【⑤分析方法】

２．３．４　『敷地境界線における濃度の測定』の【⑤分析方法】と同様。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

２．１　アンモニアの項と同様。

２．３．６　特定悪臭物質の測定の方法の解説

２．３．６．１　昭和47年環境庁告示第９号別表第３の第１

（敷地境界線における濃度の測定）

第１　敷地境界線における濃度の測定 　１　試薬 　　（2）トリメチルアミン標準溶液

《解説》

１）トリメチルアミン原液の濃度の求め方を，下記に示す。

（0.1モル塩酸）

0.1モル塩酸を用いる。

（ブロムクレゾールグリーン）

ブロムクレゾールグリーン100mgをエチルアルコール100mℓに溶かす。

（メチルレッド）

メチルレッド100mgをエチルアルコール100mℓに溶かす。

（指示薬）

ブロムクレゾールグリーンの0.1％エチルアルコール溶液及びメチルレッド0.1％エチルアルコール溶液を体積比５対１で混合する。

（トリメチルアミンの滴定）

原液5mℓを水でうすめて50mℓとし，そのうち10mℓをとって指示薬約１mℓを加え，0.1モル塩酸で標定する。

$$算出式(\%)=\frac{a\times0.1\times f(ファクター)}{1000}\times59g/ml\times100$$

２）標定し終えたトリメチルアミン標準溶液を長期間使用するためには，希釈用の水の代わりに１モル程度の塩酸を用いて希釈する。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　１　試薬 　　（４）捕集溶液

《解説》

試薬規格は特級以上のものを使用する。蒸留水等を500mℓのビーカーに359mℓとり，濃硫酸１mℓをピペットで少量ずつ滴下する。一度に濃硫酸を滴下すると発熱したり，濃硫酸が飛び散る危険があるので注意する。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　(1) 試料捕集装置

《解説》

２.１　アンモニアの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　(2) 試料濃縮管

《解説》

硫黄化合物測定の場合と同形式の試料濃縮管を使用する。ただし，内部を10％程水酸化カリウム溶液で洗浄した後，少量の水（10mℓ程度）で過剰の水酸化カリウムを除去した後，乾燥させる。乾燥しない場合（べとべとしている状態）には，更に洗浄し，乾燥させる。試料濃縮管の充てん剤は，カラム充てん剤と同様のを使用する。アルカリ処理を十分しておかないと分析の再現性が悪くなるので注意する。

第１　敷地境界線における濃度の測定
　２　装置及び器具
　　（3）試料分解濃縮装置

《解説》

試料分解濃縮装置はできるだけ簡単な構造の方がブランクが少なくなる。

ブランクを少なくするため，加圧状態にしてバブリングし，発生するトリメチルアミンを濃縮する。

第１　敷地境界線における濃度の測定
　２　装置及び器具
　　（3）試料分解濃縮装置
　　ア　不純物除去管は・・・・・

《解説》

不純物除去管は，発生するトリメチルアミンを追い出すために使用する窒素中に含まれる炭化水素のピークがトリメチルアミンのピークと保持時間が一致し，妨害する恐れがあるので，これを除くために取り付ける。分析に支障のない場合は取り付けなくてもよい。トリメチルアミンを追い出すために使用するガスとしては，窒素以外にヘリウムやアルゴン等が挙げられ，これらのガスを１～２ℓ濃縮した際，妨害成分のピークがトリメチルアミンのピークと一致しないものを使用する。不純物除去管を長期間使用した場合は，新たにモレキュラーシープ５A等を充てんしなおすか，不純物除去管に窒素等を流しながら200℃程度に加熱して妨害成分や水分を除去した後再生使用する。

第１　敷地境界線における濃度の測定
　２　装置及び器具
　　（3）試料分解濃縮装置
　　イ　分解瓶は・・・・・

《解説》

分解瓶の容量はできるだけ小さいものを使用し，分解試薬（50%水酸化カリウム）は，ガラス製のシリンジ（注射器）を用いて20mℓ程度分解瓶に入れる。追い出し流量は，分解瓶の状況により異なるので，回収試験を行い適正条件を求めておく。分解試薬は，ブランクの点から水酸化ナトリウムよりも水酸化カリウムの方が適している。

分解瓶の構造概要及び試料分解濃縮装置例を，**図２．３－１**に示す。

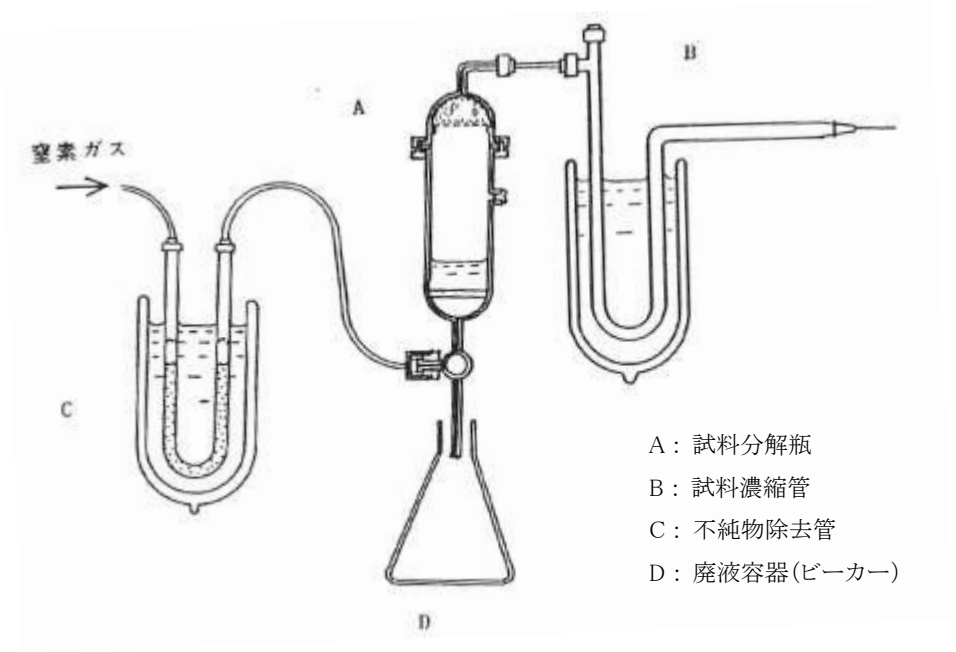


図２．３－１　分解瓶の構造概要及び試料分解濃縮装置例

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（3）試料分解濃縮装置

ウ　試料濃縮管が・・・・・

《解説》

分解瓶からかなりの水分が発生し，その水分により試料濃縮管が短時間で詰まってしまうので，分解瓶の直後に水酸化カリウムを充てんした脱水管をつける。一回一回取り換える必要はなく，10g充てんした場合10検体位は測定可能である。脱水管を取り付ける場合には，水分の付着状況が判るガラス製を用いるとよい。脱水剤は，水酸化ナトリウムよりもトリメチルアミンの妨害の少ない水酸化カリウムか適している。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

イ　ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路・・

《解説》

２.２　メチルメルカプタンの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

ウ　不純物除去管は・・・・

《解説》

２.２　メチルメルカプタンの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

エ　カラムは・・・・

《解説》

第1敷地境界線における濃度の測定２　装置及び器具(2)試料濃縮管の項で説明したようにアルカリ処理する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

エ　キャリヤーガスは・・・・

《解説》

キャリヤーガスは，窒素と記載されているがヘリウムでも分析に支障はない。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（2）試料の捕集

別表第1・・・・

《解説》

２.１ アンモニアの項と同様な吸収瓶を使用し，硫酸溶液でトリメチルアミンを捕集する。

第１ 敷地境界線における濃度の測定 ３ 測定の手順 （3）捕集試料の分解及び濃縮 ア 捕集後２本の・・・・・

《解説》

２.１ アンモニアの項と同様に，ろ過球を十分に洗浄したそのろ液をメスフラスコに移す。

第１ 敷地境界線における濃度の測定 ３ 測定の手順 （3）捕集試料の分解及び濃縮 イ 分析用試料溶液を……

《解説》

分解瓶に水酸化カリウム20g程度と蒸留水40mℓ程度入れる。分解瓶の蓋をして底部から窒素ガスを，30分間程度流して水酸化カリウム溶液や分解瓶空間の炭化水素類を追い出す。その後，液体酸素で冷却した試料濃縮管と分解瓶をつなぎ，分析用試料溶液１～10mℓの一定量を注射器で正確に分取する。分取した分析用試料溶液を分解瓶の横にある注入口から入れ，窒素を毎分0.2～0.3ℓの追い出し流量で10～15分間程度バブリングして，発生したトリメチルアミンを試料濃縮管に低温濃縮する。なお，分解追い出し時間は，分解瓶の形状によって異なるので，あらかじめ分解追い出し時間と回収率の関係を調べておく。分解瓶の形状は，簡単な構造にし，試料濃縮管と分解瓶の連結部をできるかぎり短くする。５検体程度連続して測定する場合には，水酸化カリウムの濃度を通常の３倍程度に調製（例：水酸化カリウム30g程度を蒸留水20mℓ程度で溶解）すれば分解試薬を交換しないで済む。

第１ 敷地境界線における濃度の測定 ３ 測定の手順 （5）検量線の作成

《解説》

トリメチルアミンの標準溶液を，エチルアルコールで適宜段階的に希釈することになっているが，エチルアルコールのピークの保持時間が長いためGC分析に時間がかかる。そこで，滴定で求めた溶液を１モル程度の塩酸で希釈し，トリメチルアミンの標準溶液として用いてもよい。この操作により，使用の都度トリメチルアミンの濃度を求める必要がない。

検量線の作成は，分析用試料溶液の分解及び濃縮と同様の操作を行う。ただし，注入量は，10ng/μℓの標準溶液を調整して，５μℓ（50ng）～50μℓ（500ng）程度の範囲内で４段階程度の検量線を作成する。

検量線の例を，**図２．３－２**に示す。

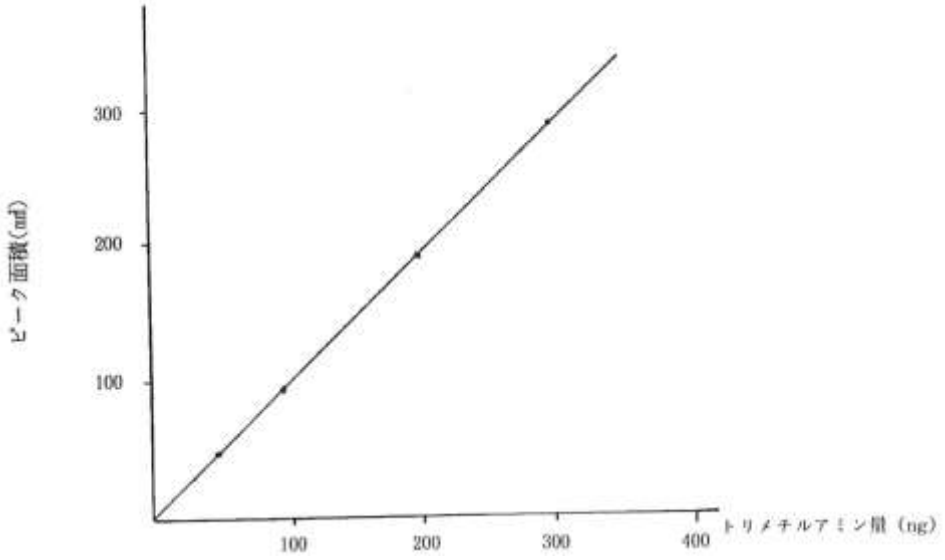


図２．３－２　検量線の例

備考 ３　試料の水分が・・・・・・

《解説》

この説明は，短時間（６～30秒以内）で採取する場合についての採取方法を示している。同一採取袋から，他の悪臭物質との濃度比較を行う必要がある場合には有効である。

備考 ４　分離定量が可能な場合・・・・・・

《解説》

今後キャピラリーカラムの使用が高まることが予想されるので，この項が入れられている。

２．３．６．２　昭和47年環境庁告示第９号別表第３の第２

（気体排出口における流量の測定）

気体排出口における流量の測定は，２．３．６ 地境界線における濃度の測定（昭和47年環境庁告示第９号別表第３の第１）と同様に行う。

２．３．７　アンケートの質問に対する回答及び解説

Ｑ１ 標準溶液は，エタノール溶媒ではなく，水溶液あるいは他の分析に支障のないものを採用すべきである。

Ｑ２ 標準溶液は，水溶液（20～40％）を希釈し濃度を求める必要があるが，濃度の減少が著しく，滴定操作が煩わしいため，トリメチルアミン塩酸塩を水に溶かして使用してはどうか。

《Ａ１》《Ａ２》

３測定の手順(5)検量線の作成で説明したように，トリメチルアミンの標準溶希釈する溶媒は，水でも良い。トリメチルアミン塩酸塩の使用は，トリメチルアミ酸塩が水溶性のため正確に秤量できないことから使用には難点がある。

Ｑ３ 全体的に操作が煩雑である。

Ｑ４ 分析操作が，繁雑である。

《Ａ３》《Ａ４》

低濃度のトリメチルアミンと他の炭化水素とを分離カラムで分離することは，大変難しい。そこで，選択性をもたせてトリメチルアミンと炭化水素を分離する必要があるため，どうしても操作が複雑になる。

Ｑ５　試料の分解濃縮を行い，GC FID法で分析すると，トリメチルアミンの出現する付近に，アルコール，炭化水素等の多数の被検成分以外のものが出現し，特にトリメチルアミンが低濃度の場合は同定しにくい事が多い。そこで，GCの検出器には，含窒素化合物に選択性の優れたFTDを使用してはどうか。

Ｑ６　アンモニアとの同時採取及び分析を望む。

Ｑ７　試料分解濃縮を必要としない，高感度分析法の公定化を望む。

《Ａ５》《Ａ６》《Ａ７》

１）アンモニアの項で解説したように，GC－FTD法を使用することにより，今までよりも高感度分析は可能である。

２）トリメチルアミンとアンモニアの同時採取及び分析は，現在の公定法により試料捕集から試料の分解濃縮までを行い，検出器をFIDから炭化水素に対する感度として含窒素化合物に対する感度が数千倍あるといわれているFTDに変えることにより対応できる。また，感度をあげるためにキャリヤーガスとしてメタンを１％含むヘリウムを使用する。FTDを用いたトリメチルアミンのn－ペンタンに対する感度特性を，**図２．３－３**に示す。

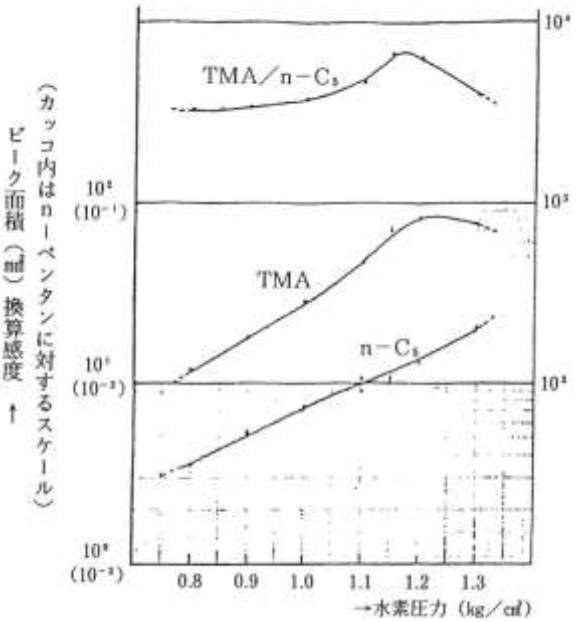


図２．３－３　FTDを用いたトリメチルアミンのn－ペンタンに対する感度特性[15)]

3）FTDを用いたトリメチルアミンの検量線の例を，**図２．３－４**に示す。

トリメチルアミンの検出感度は，0.025ngである。

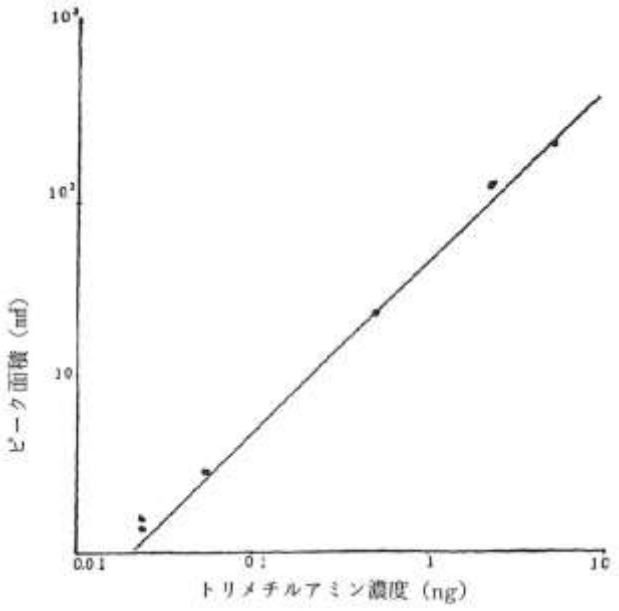


図２．３－４　FTDを用いたトリメチルアミン検量線例[16)]

4）FTDを用いたトリメチルアミンの分析例を，**図２．３－５**に示す。

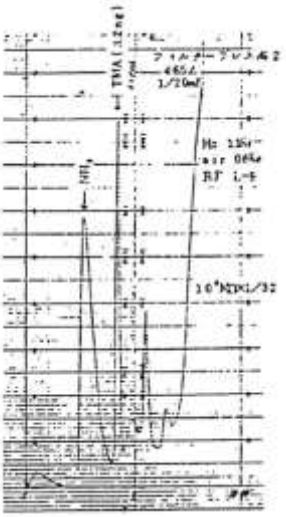


図２．３－５　FTDを用いたトリメチルアミンの分析例（し尿処理施設）[16)]

２．３．８　その他の留意事項

その他　1

トリメチルアミンの繰り返し精度について

《解説》

風洞実験におけるトリメチルアミンの繰り返し精度を，**表２．３－１**に示す。風洞中のトリメチルアミンの計算濃度は，15ppbである。

表２．３－１　トリメチルアミンの繰り返し精度[17)]

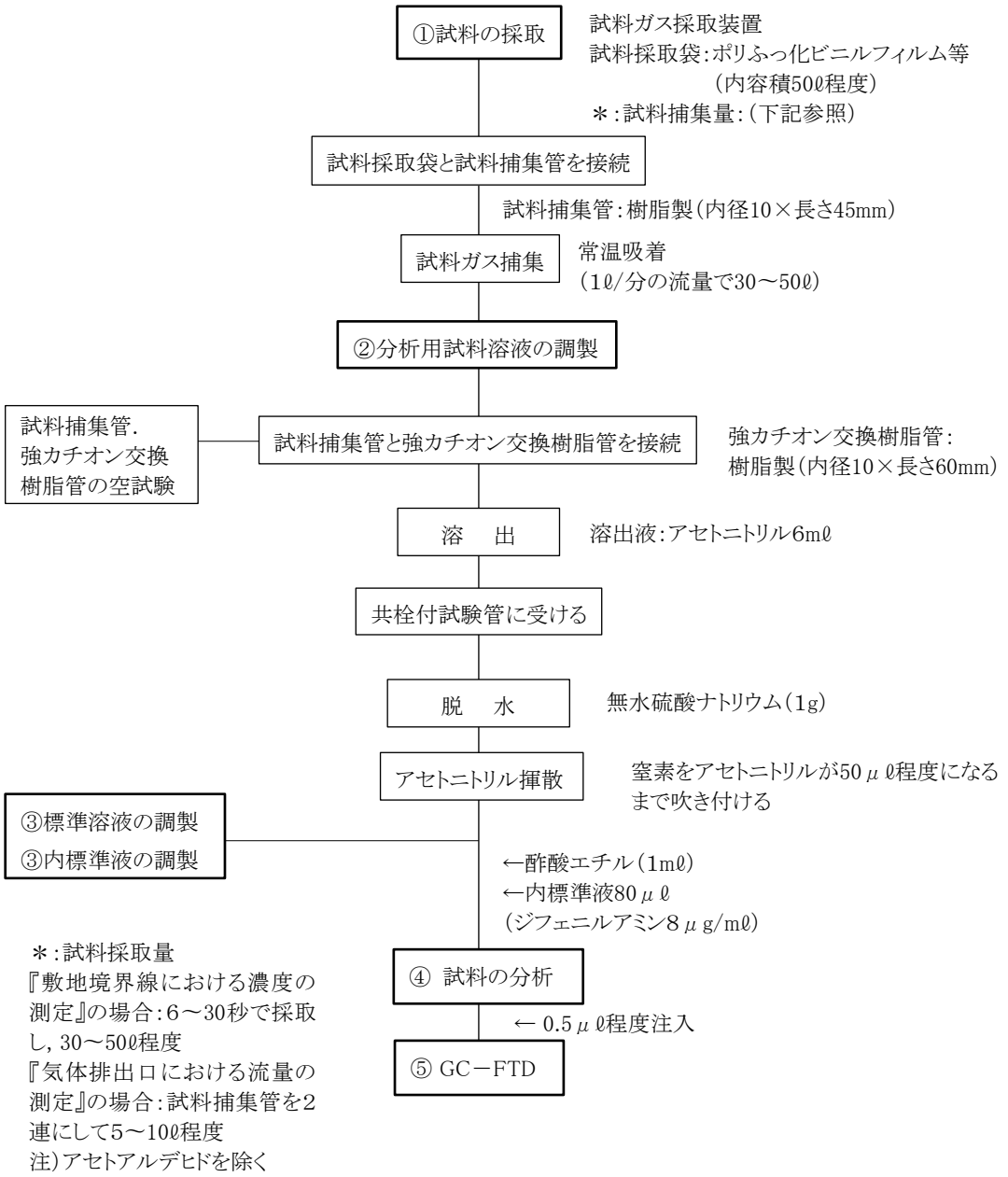
		濃度（ppm）
繰り返し	1	0.014
	2	0.014
	3	0.012
	4	0.012
	5	0.014
平　均　値		0.013
標　準　偏　差		0.0011
変　動　係　数		8.5%

２．４　アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド（アルデヒド類）

２．４．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

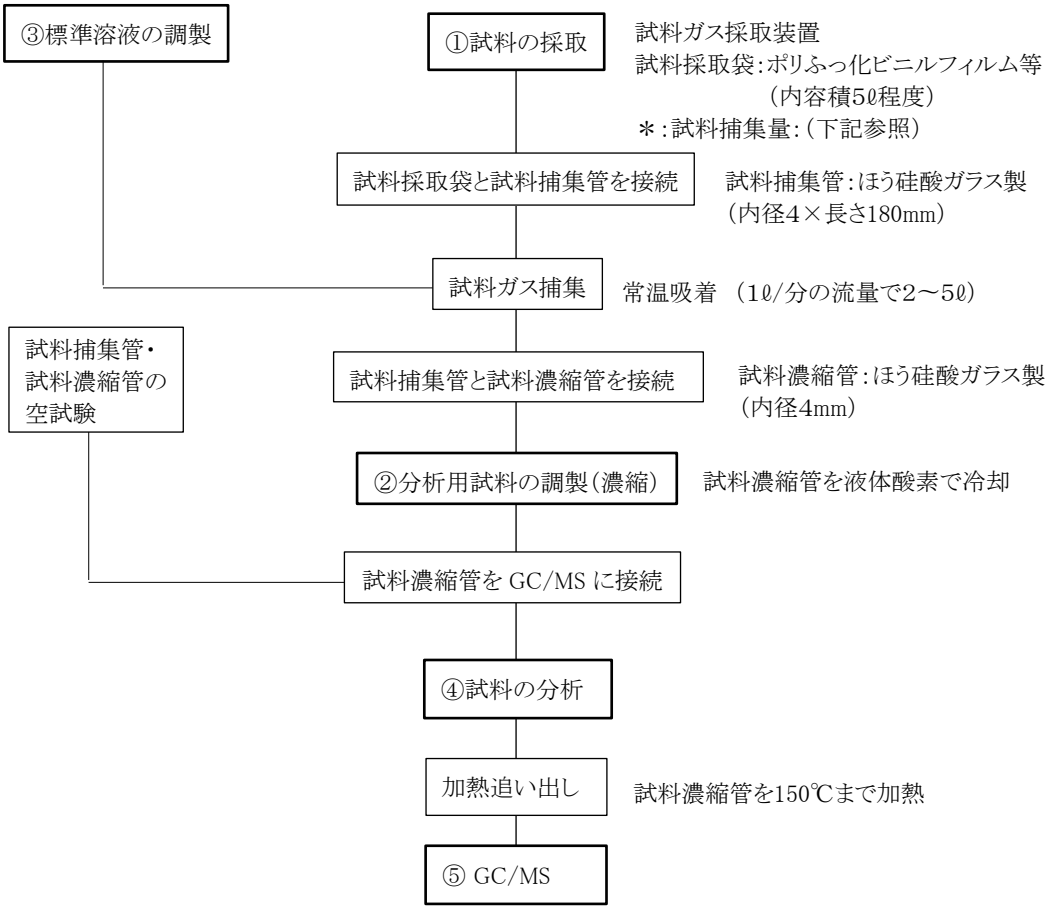
『敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ法』

『気体排出口における流量の測定－ガスクロマトグラフ法』



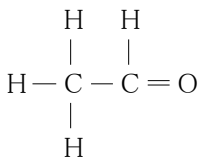
『敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ質量分析法』

『気体排出口における流量の測定－ガスクロマトグラフ質量分析法』

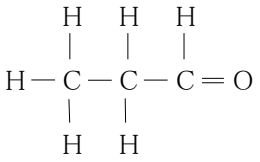


＊:試料採取量
『敷地境界線における濃度の測定』の場合:6秒～30秒で採取。1ℓ/minで2～5ℓ
『気体排出口における流量の測定』の場合:時間の規程は無い。1ℓ/minで1～2ℓ
注）アセトアルデヒドを除く

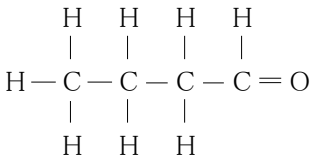
２．４．２　構造式



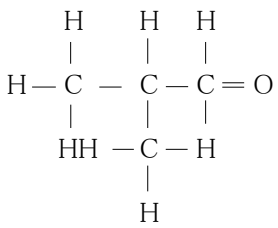
アセトアルデヒド
$(CH_3)CHO$



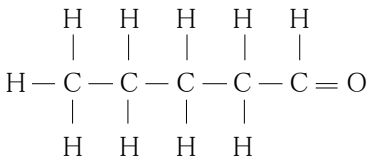
プロピオンアルデヒド
CH_3CH_2CHO



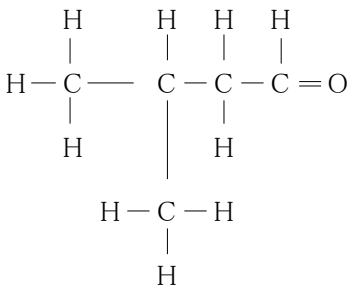
ノルマルブチルアルデヒド
$CH_3(CH_2)_2CHO$



イソブチルアルデヒド
$(CH_3)_2CHCHO$



ノルマルバレルアルデヒド CH_3
$(CH_2)_3CHO$



イソバレルアルデヒド
$(CH_3)_2CHCH_2CHO$

２．４．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
アセトアルデヒド	$(CH_3)CHO$	44.05	0.784	−123.3	20.8	∞
プロピオンアルデヒド	CH_3CH_2CHO	58.08	0.8058	−80.05	47.93	水100gに16.15
ノルマルブチルアルデヒド	$CH_3(CH_2)_2CHO$	72.11	0.8049	−99	75.7	水100gに3.7g
イソブチルアルデヒド	$(CH_3)_2CHCHO$	72.11	0.7904	−65.9	64.2	水100gに8.8g
ノルマルバレルアルデヒド	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86.14	0.8106	−91.5	102.5	微溶
イソバレルアルデヒド	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	86.14	0.8004	液	92.5	微溶

２．４．４　『敷地境界線における濃度の測定』

２．４．４．１　『敷地境界線における濃度の測定ーガスクロマトグラフ法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第１（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を，常温で2，4－ジニトロフェニルヒドラジン（以下，2，4－DNPHと略す）を被覆したオクタデシルシリル化シリカゲルを充てんした試料捕集管に

通し，アルデヒド類を捕集する。この試料捕集管からアセトニトリルでアルデヒド類－2，4－ジニトロフェニルヒドラゾン（以下，アルデヒド類－2，4－DNPHzと略す）を溶出し，アセトニトリルを揮散させた後，酢酸エチルに溶解し，内標準物質を添加後，その一部をアルカリ熱イオン化検出器（FTD）を備えたGCに導入して定量する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で50ℓを採取する。試料採取後，ただちに試料採取袋と試料捕集管を接続し，吸引ポンプを用いて全量捕集する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，吸引ポンプ形式を用いる。

【試料捕集管の調製】

容量10mℓの注射器にアセトニトリル６mℓを取り，試料捕集管（C18等充てん）に接続して洗浄する。これを２度繰り返す。乾燥は，窒素を流して行う。次に，2，4－DNPHをりん酸を含むエタノール溶液に溶解させ，ろ過し，そのろ液２mℓを注射器に取り，洗浄済みの試料捕集管に接続して含浸させる。この試料捕集管を横に寝かせて，しばらくの間（半日程度）デシケータ中でエタノールを揮散させて除去することにより，2，4－DNPHを被覆する。その後，試料捕集管に窒素を流して乾燥させ，両端を密栓してアルミ箔で包みデシケータの中に保管する。できるだけ使用直前に調製する。

【②分析用試料の調製】

試料を通気した試料捕集管に，強カチオン交換樹脂管を接続する。容量10mℓの注射器にアセトニトリル６mℓを取り，試料捕集管に接続する。その後，容量10mℓの共栓付遠沈管に自然流下または１mℓ/分程度の流速で溶出させる。溶出液に，硫酸ナトリウム（無水）約１gを加えて振り混ぜ脱水する。別の共栓付遠沈管に溶出液を移し，窒素を吹き付けてアセトニトリルが50μℓ（約１滴）程度になるまで揮散させた後，酢酸エチル１mℓを加え，内標準液（ジフェニルアミン：100mg/ℓ）80μℓを添加し分析用試料とする。

【③標準溶液の調製】

アセトアルデヒド－DNPHz 50.9mg， プロピオンアルデヒド－２，４－DNPHz 41.0mg，ノルマルブチルアルデヒド－２，４－DNPHz 35.0mg， イソブチルアルデヒド－２，４－DNPHz 35.0mg，ノルマルバレルアルデヒド－2，4－DNPHz 30.9mg及びイソバレルアルデヒド－2，4－DNPHz 30.9mgを，酢酸エチルに溶解して100mℓとしたもの。この溶液100mℓ中に，アルデヒドとしてそれぞれ10mg含まれる。

【③内標準液の調製】

容量100mℓのメスフラスコに，ジフェニルアミン10mgを取り，酢酸エチルに溶かし，酢

酸エチルを標線まで加える。

【④試料の分析】

分析用試料0.5μℓをマイクロシリンジを用いてGCに注入し，キャピラリーカラムでアルデヒド類－2，4－DNPHzを分離した後定量する。

【試料の保存】

試料採取後，ただちに試料捕集管に試料を捕集した後，アセトニトリルで抽出して冷暗所に保存する。

【⑤分析方法】

1）GC分析条件例

検　出　器	：アルカリ熱イオン化検出器（FTD）
カ　ラ　ム	：溶融石英ガラス製キャピラリーカラム，内径0.2mm，長さ25m，0.1μmメチルシリコン被覆
注入口温度	：250℃
カラム温度	：50℃（1分間保持）～200℃（25℃／分）昇温～250℃（3℃／分）昇温
キャリヤーガス	：窒素，0.5mℓ／分
メイクアップガス	：窒素，30mℓ／分
注入方法	：スプリットレス，0.5μℓ

2）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を段階的に希釈し，それに【③内標準液の調製】の溶液を一定量加え，全容量を一定にしたものを，マイクロシリンジを用いて【④試料の分析】で行う。（例として，容量25mℓのメスフラスコ6個に【③標準溶液の調製】の溶液を0.2，0.5，1.0，2.0，3.0，4.0mℓの6段階を取り，各メスフラスコに【③内標準液の調整】の溶液を2.0mℓ加え，酢酸エチルでメスアップする。）

検量線は，横軸に注入量の比（内標準物質4.0n gに対する各アルデヒドの量を0.4，1.0，2.0，4.0，6.0及び8.0ngの6点に設定），縦軸にピーク面積の比（内標準物質のピーク面積に対するアルデヒド類－2，4－DNPHzのピーク面積の比）を取り，直線関係の成立する範囲で関係線を求める。

なお，アルデヒド類－2，4－DNPHzには立体異性体が存在し，それがクロマトグラム上に分離して出現するので，それぞれの立体異性体の保持時間を確認し，その全てのピーク面積を加えたものをアルデヒド類－2，4－DNPHzのピーク面積とする。

3）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積の比を求め，検量線に照らし

て各アルデヒド量（μg）を求める。

定量計算においては，内標準法を用いているため，分析用試料のクロマトグラムをみて，ピーク面積の比が検量線の注入量の比の上限に対応するピーク面積の比を超えた場合は，内標準物質を更に過剰に添加しピーク面積の比が検量線の範囲内に入るように調製する。追加した内標準物質１μg当たり酢酸エチル0.125mℓを分析用試料に加えて均一に混合し，再度分析を行う。

４）濃度の算出

濃度の算出は，３)定量で求めた各アルデヒド量 A（μ g）から，試料捕集時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{22.4 \times A}{M \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

M：分子量（アセトアルデヒド：44.05，プロピオンアルデヒド：58.08，ノルマルブチルアルデヒド及びイソブチルアルデヒド：72.11，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド：86.14）

５）定量下限

試料採取量を50ℓとした場合の定量下限は，アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド及びイソブチルアルデヒドで0.0005ppm程度，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドで0.002ppm程度である。

６）試薬

(1) アセトアルデヒド水溶液：90%以上

(2) プロピオンアルデヒド：97%以上

(3) ノルマルブチルアルデヒド：97%以上

(4) イソブチルアルデヒド：99%以上

(5) ノルマルバレルアルデヒド：98%以上

(6) イソバレルアルデヒド：98%以上

(7) 2，4－DNPH：特級試薬

(8) 硫酸ナトリウム：特級試薬

(9) エチルアルコール：特級試薬

(10) アセトニトリル：残留農薬試験用

(11) 酢酸エチル：残留農薬試験用

(12) ジフェニルアミン：98%以上

（13）りん酸：特級試薬

（14）硫酸：特級試薬

（15）イオン交換水または蒸留水

（16）粒状オクタデシルシリル化シリカゲル（Sep－pak C－18等）

（17）多孔性親水性ビニールポリマ（TOYOPAK IC－SP M等）

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（10mℓ, 50mℓ, 100mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ，５mℓ, 10mℓ）

（3）メスピペット（５mℓ）

（4）ビーカ（50mℓ）

（5）マイクロシリンジ（５μℓ, 100μℓ）

（6）共栓付試験管（10mℓ）

（7）ナローボアキャピラリーカラム（0.1μmメチルシリコン被覆等）

（8）試料捕集管

（9）強カチオン交換樹脂管

（10）試料採取袋　（容量50ℓ程度）

（11）デシケータ

（12）吸引ろ過器

（13）ロート

（14）注射器

（15）GC（FTD装備）

（16）試料ガス採取装置

（17）試料ガス捕集装置（吸引ポンプ，流量計）

２．４．４．２　『敷地境界線における濃度の測定ーガスクロマトグラフ質量分析法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第２（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を，常温でポーラスポリマービーズ等を充てんした試料捕集管に通し，アルデヒド類を吸着捕集する。その後，試料捕集管を加熱してアルデヒド類を追い出し，液体酸素等で冷却した試料濃縮管に再捕集する。電子衝撃イオン化法（EI法）が可能なガスクロマトグラフ質量分析装置（以下，GC/MSと略す）に試料濃縮管を接続し，

試料濃縮管を加熱してメガボアキャピラリーカラムに導人し，選択イオン検出法（SIM法）によりアルデヒド類を定量する。

【①試料の捕集】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。試料採取後，ただちに試料採取袋と試料捕集管を接続し，吸引ポンプを用いて全量を濃縮する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式（3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管は，試料採取口側から順にTenax GC 0.2g, X－005 0.2g及び活性炭0.2gを充てんする。その際充てん剤が混じらないように各充てん剤の間に，また充てん剤がこぼれないように両端には石英ガラスウールを詰る。使用の都度試料捕集管を加熱炉に入れ，窒素を流しながら200℃で６時間空焼きを行い，冷却後両端を密栓する。

【②分析用試料の調製】

試料捕集管を150℃に加熱してアルデヒド類を追い出し，液体酸素等で冷却した試料濃縮管に再捕集する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径４mm程度，外部をニクロム線を等間隔に巻いて加熱出来る構造）に充てん剤(注1)を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。調製の都度，窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

(注1)充てん剤としては，Uniport HP等を用いる。

【③標準溶液の調製】

容量100mℓのメスフラスコに，アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド100μℓを水に溶かし，水を標線まで加える。この溶液１μℓは，アルデヒド類の気体として，アセトアルデヒド0.311μℓ（純度78%の場合），プロピオンアルデヒド0.311μℓ，ノルマルブチルアルデヒド0.250μℓ，イソブチルアルデヒド0.247μℓ，ノルマルバレルアルデヒド0.211μℓ及びイソバレルアルデヒド0.208μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

液体酸素で冷却した試料濃縮管を，GC－MSに接続する。GC－MSの三方コックを切り

替えて，試料濃縮管にキャリヤーガスを流す。液体酸素を外して，試料濃縮管を−183℃から150℃程度まで約２分間で加熱脱着させ，アルデヒド類をメガボアキャピラリーカラムに導入し分析する。

【試料の保存】

試料採取後，ただちに試料捕集管に試料を吸着捕集して，冷暗所に保存する。また，できるだけ速やかに分析を行う。

【⑤分析方法】

１）GC/MS分析条件例

検　出　方　法　：　電子衝撃イオン方法（EI法）

定　量　方　法　：　選択イオン検出法（SIM法）

カ　　ラ　　ム　：　溶融石英ガラス製キャピラリーカラム，内径0.5mm，長さ50m，５μmメチルシリコン被覆

注 入 口 温 度　：　150℃

カ ラ ム 温 度　：　30〜100℃　（5℃／分）昇温

キャリヤーガス　：　ヘリウム，10mℓ／分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を希釈したものを，マイクロシリンジを用いて【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らして各アルデヒド量（μℓ）を求める。

４）濃度の算出

濃度の算出は，３）定量で求めた各アルデヒド量 A（μℓ）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

５）定量下限

試料採取量を２ℓとした場合の定量下限は，アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド・ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド共に0.0005ppm程度である。

６）試薬

（1）アセトアルデヒド水溶液：純度90％以上

（2）プロピオンアルデヒド：純度97％以上

（3）ノルマルブチルアルデヒド：純度97％以上

（4）イソブチルアルデヒド：純度99％以上

（5）ノルマルバレルアルデヒド：純度98％以上

（6）イソバレルアルデヒド：純度98％以上

（7）N, N－ジメチルホルムアミド：特級試薬

（8）アセトン：特級試薬

（9）イオン交換水または蒸留水

（10）ポーラスポリマービーズ（Tenax GC 現在は改良品のTenax TA）

（11）多孔性シリカビーズ（Uncoated silica X-005）

（12）活性炭：GC用充てん剤

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（100mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ，５mℓ, 10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（5μℓ, 100μℓ）

（4）石英ガラスウール

（5）試料濃縮管

（6）試料捕集管

（7）加熱炉

（8）試料採取袋（容量５ℓ程度）

（9）ステンレス製注射針

（10）ふっ素樹脂製キャップ

（11）温度調節器

（12）ジュワー瓶（0.5ℓ及びタンク10ℓ）

（13）液体酸素

（14）メガボアキャピラリーカラム（５μmメチルシリコン被覆等）

（15）GC/MS（EI, SIM装備）

（16）試料ガス採取装置

（17）試料ガス捕集装置（吸引ポンプ，流量計）

２．４．５　『気体排出口における流量の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第３（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

２.４.４　『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ，排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，２形式（(1)吸引ポンプ形式(2)吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

２.４.４.１　『敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ法』を用いる場合には，試料捕集管を２連にして，排出ガスを５～10ℓ採取する。

【④試料の分析】

２.４.４.１及び２.４.４.２　『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

２.１　アンモニアの項と同様。

２．４．６　特定悪臭物質の測定の方法の解説

２．４．６．１　昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第１

（敷地境界線における濃度の測定：ガスクロマトグラフ法）

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（1）アセトニトリル

（2）硫酸ナトリウム

（3）酢酸エチル

（4）エタノール

《解説》

試薬の等級は，出来るだけ等級の高い試薬（残留農薬試験用・特級等）を用いて空試験を行う。空試験の例として，アセトニトリル等の溶媒10mℓを50μℓ程度（蒸発乾固直前状態）になるまで揮散させ，酢酸エチル１mℓを添加し，その0.5～１μℓをGCに注入して確認を行う。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（5）2，4－ジニトロフェニルヒドラジン

《解説》

2，4－DNPHの入った試料捕集管の空試験において，アルデヒド類－2，4－DNPHの保持時間に相当するピークが生じた場合には，再結晶させたものを使用する。再結晶の方法として，アセトニトリルと水の混合液（容量比１対３の割合）50mℓに2，4－DNPH　２～３gを加え，加熱しながら溶解する。直ちに，吸引ろ過を行い未溶解の2，4－DNPHとろ液を分離する。ろ液が冷えて析出した2，4－DNPHを吸引ろ過し，ろ紙上の2，4－DNPHをデシケータの中で乾燥させる。多少水分のある方が，安全のためによいので完全に乾燥させる必要はない。この方法での再結晶の回収率は，10％程度である。収率を上げるには，アセトニトリルと水の混合液比を容量比１対１の割合に変える。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（6）試料捕集剤

《解説》

試料捕集剤の例として，Sep－Pak C－18やBond Elut C－18等のオクタデシルシリル化シリカゲルや同等の性能があるシリカビーズがあげられる。

2，4－ジニトロフェニルヒドラジンを被覆した試料捕集剤が，市販されている。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（7）強カチオン交換樹脂

《解説》

強カチオン交換樹脂を用いるのは，試料捕集管からアセトニトリルを用いて溶出した溶出液中に未反応の余剰な2，4－DNPHが混入したままGC分析装置に注入すると，アルカリ熱イオン化検出器の劣化が激しく，かつクロマトグラムへの影響が大きいため，溶出液中の余剰の2，4－DNPHを除去するためである。強カチオン交換樹脂の例として，TOYOPAC IC－SP M等多孔性親水性ビニールポリマがある。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（9）アルデヒド類標準溶液

《解説》

１）アルデヒド類標準溶液調製例を示すと，まず25mℓのエタノールをビーカーに入れ，ガラス棒を用いて少量づつ静かに濃硫酸10mℓを加える。濃硫酸を使用するのでこの操作は特に注意をはらう。このエタノール硫酸溶液に，５gの2，４－DNPHを加えて溶解する（溶液１）。他のビーカに25mℓのエタノールを入れたものを天秤にのせた後，各アルデヒドを告示の別表第４の第１の表の第２欄に示されている量（0.005モルに相当する）を，ピペットで滴下して秤量する（溶液２）。次に，溶液１に溶液２を加えるとすぐに結晶が析出する。この結晶を吸引ろ過した後，水でpHが中性になるまで洗浄する。洗浄に要する水の量は，かなりの量（500mℓ程度）が必要である。中性になったら50mℓ程度のエタノールで洗浄する。その後，洗浄した結晶を50mℓのエタノールの入ったビーカーに入れ溶解し，静置する。析出した結晶を，吸引ろ過したものをデシケータの中で乾燥させる。この操作をそれぞれのアルデヒドについて行う。調製した各アルデヒドー2，4－DNPHzについて告示の表第３欄に示している量を正確に秤量し，酢酸エチル100mℓに溶解してアルデヒド類標準溶液とする（告示の第１欄に示しているアルデヒドを10mgづつ含む標準溶液となる）。このアルデヒド類標準溶液を，１mℓづつアンプルに詰めて冷暗所で保存しておくと便利である。また，告示の表の第２欄に示している量は，正確に秤量する必要はないが，告示の表の第３欄に示されている量は，正確に秤量する。**表２．４－１**に，告示に示されている換算表を示す。

表２．４－１　告示に示されている換算表

第 1 欄	第 2 欄 (単位mg)	第 3 欄 (単位mg)
アセトアルデヒド	220	50.9
プロピオンアルデヒド	290	41.0
ノリマルブルチルアルデヒド	360	35.0
イソブチルアルデヒド	360	35.0
ノルマルバレルアルデヒド	430	30.9
イソバレルアルデヒド	430	30.9

計算例を示すと，

2，4－DNPHの分子式$C_6H_3(NO_2)NHNH_2$＝198.14

(1) アセトアルデヒド

アセトアルデヒド－2，4－DNPHz

＝アセトアルデヒド 10mg× $\frac{224.18}{44.05}$=50.9mg

＝アセトアルデヒド－2，4－DNPHz50.9mgがアセトアルデヒド10mgに相当する。

(2) プロピオンアルデヒド

プロピオンアルデヒド－2，4－DNPHz

＝プロピオンアルデヒド 10mg× $\frac{238.18}{58.08}$=41.0mg

プロピオンアルデヒド－2，4－DNPHz 41.0mgがプロピオンアルデヒド10mgに相当する。

(3) ノルマルブチルアルデヒド

ノルマルブチルアルデヒド－2，4－DNPHz

＝ノルマルブチルアルデヒド 10mg× $\frac{252.38}{72.11}$=35.0mg

ノルマルブチルアルデヒド－2，4－DNPHz 35.0mgがノルマルブチルアルデヒド10mgに相当する。

(4) イソブチルアルデヒド

イソブチルアルデヒド－2，4－DNPHz

＝イソブチルアルデヒド 10mg× $\frac{252.38}{72.11}$=35.0mg

イソブチルアルデヒド－2，4－DNPHz 35.0mgがイソブチルアルデヒド10mgに相当する。

(5) ノルマルバレルアルデヒド

ノルマルバレルアルデヒド－2，4－DNPHz

＝ノルマルバレルアルデヒド 10mg× $\frac{266.17}{86.14}$=30.9mg

ノルマルバレルアルデヒド－2，4－$DNPH_Z$ 30.9mgがノルマルバレルアルデヒド10mgに相当する。

(6) イソバレルアルデヒド

イソバレルアルデヒド－2，4－DNPHz

＝イソバレルアルデヒド 10mg× $\frac{266.17}{86.14}$=30.9mg

イソバレルアルデヒドー2，4－DNPHz 30.9mgがイソバレルアルデヒド10mgに相当する。

2）アルデヒド類標準溶液（アルデヒド類－2，4－DNPHzの酢酸エチル溶液）は，市販されている。

第１ 敷地境界線における濃度の測定 ２ 装置及び器具 （1）試料ガス採取装置及び試料採取袋

《解説》

２.２ メチルメルカプタンの項で説明した試料採取用ポンプ及び容量50ℓ程度の試料採取袋を使用する。

第１ 敷地境界線における濃度の測定 ２ 装置及び器具 （2）試料捕集装置 ア 試料捕集管

《解説》

試料捕集管は，試料捕集剤及び2，4－DNPHを用いて調製する。簡単に調製するには市販されている試料捕集剤に被覆することにより，試料捕集管として使用できる。試料捕集剤に被覆する例を示すと，容量10mℓの注射器にアセトニトリル６mℓを取り，試料捕集剤（C-18）に接続して洗浄する。これを２度繰り返す。乾燥は，窒素を流して行う。次に，2，4－DNPHをりん酸を含むエタノール溶液に溶解させ，ろ過し，そのろ液２mℓを注射器に取り，洗浄済みの試料捕集剤に接続して含浸させる。この試料捕集剤を横に寝かせて，しばらくの間（半日程度）デシケータ中でエタノールを除去することにより，所定の2，4－DNPHを被覆することができる。その後，試料捕集剤に窒素を流して乾燥させ，両端を密栓してアルミ箔で包みデシケータの中に保管する。出来るだけ使用直前に調製する。また，使用済みの試料捕集剤に，上記の被覆操作を行うことにより，繰り返し試料捕集管として使用できる。

試料捕集管の例を**図２．４－１**に示す。

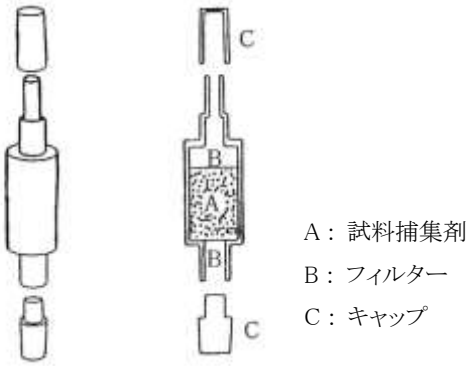


図２．４－１　試料捕集管の例

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（3）強カチオン交換樹脂管

《解説》

強カチオン交換樹脂管は，未反応の2，4－DNPHを捕捉するために使用する。市販されている強カチオン交換樹脂を用いれば，強カチオン交換樹脂管として使用できるので便利である。この市販品を使用する場合，容量10mℓの注射器にアセトニトリル６mℓを取り，強カチオン交換樹脂管に接続して洗浄する。これを２度繰り返す。乾燥は，窒素を流して行う。強カチオン交換樹脂管の例を**図２．４－２**に示す。

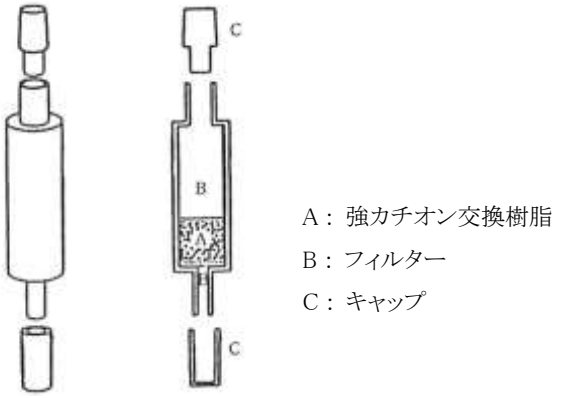


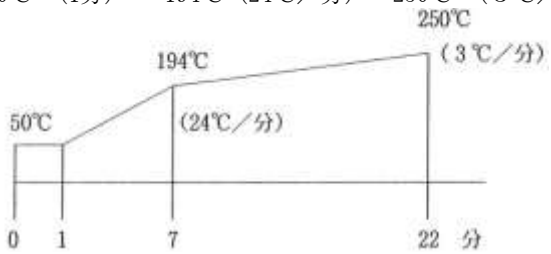
図２．４－２　強カチオン交換樹脂管の例

第１　敷地境界線における濃度の測定 　２　装置及び器具 　　（4）ガスクロマトグラフ分析装置

《解説》

使用機器に応じて，最適条件を設定できるように，必要最低限の条件を示してある。GC分析条件例を**表２．４－２**及びアルデヒド類－2，4－DNPHzの標準ガスクロマトグラムを**図２．４－３**に示す。

表２．４－２　GC分析条件例[8)]

項　　目	条　　件
検　　出　　器	アルカリ熱イオン化検出器　（FTD）
カ　　ラ　　ム	HP-1（Crosslinked Methyl Silicone Gum） 内径0.25m，長さ25m，膜厚0.11μm
キャリヤガス	窒素
カラム温度	50℃　（1分）　－194℃（24℃／分）－250℃　（３℃／分） 
注入方法，量	スプリットレス，0.5μℓ
注入口温度	250℃

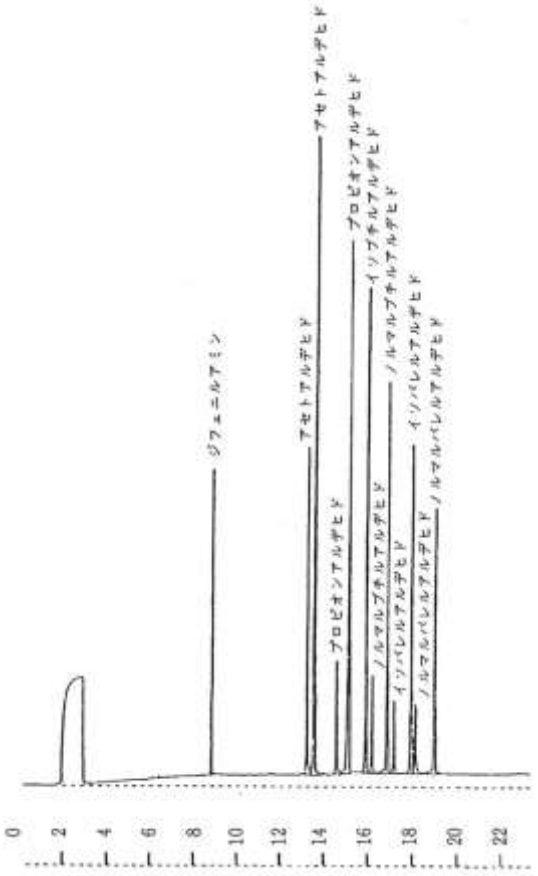


図２．４－３　アルデヒド類－2，4－DNPHzの標準ガスクロマトグラム[37)]

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（1）空試験

《解説》

容量10mℓの注射器にアセトニトリル６mℓを取り，試料捕集管に強カチオン交換樹脂管を接続したものの上部から共栓付試験管に自然落下させる。自然落下しない場合は，注射器のプランジャにおもりを載せて落下させてもよい。溶出液の中に無水硫酸ナトリウムを１g程度加えて振る。次に，他の共栓付試験管に脱水した溶出液を移した後，無水硫酸ナトリウムの入っている共栓付試験管にアセトニトリル１mℓ程度を加え共洗いし，溶出液に加える。次に，共栓付試験管を湯浴（60℃程度）にセットし，窒素を上から吹付けて共栓付試験管中のアセトニトリルを50μℓ程度（蒸発乾固直前状態）になるまで揮散させる。酢酸エチル１mℓを加え，共栓付試験管中のアセトニトリルを溶かし，内部標準液80μℓを加え，これを分析用試料とする。アセトニトリルをそのまま分析用試料としないで，酢酸エチルに転溶する理由は，カラムの寿命を延ばし，アルカリ熱イオン化検出器のアセトニトリルによる劣化を防ぐためである。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（2）試料ガスの採取

《解説》

採取した試料ガス50ℓを試料捕集管に捕集するには30～50分程度かかる。そこで，一旦短時間（６～30秒以内）で試料採取袋に採取する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（3）試料の捕集

《解説》

試料採取を終了後，ただちに試料捕集管に捕集する。試験室に戻ったら直ちに試料捕集管中のアルデヒド類をアセトニトリルで抽出し，できるだけ速く測定を行う。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（4）ガスクロマトグラフ分析装置

《解説》

１）注入法としてはスプリットレスであり，注入精度を得るため内標準法を採用している。内標準物質は，ジフェニルアミンを用いる。

２）アルデヒド類－2，4－DNPHzには立体異性体が存在し，それがクロマトグラム上に分離して出現している。このような場合には，それぞれの立体異性体の保持時間を確認し，その全てのピーク面積を加えたものをアルデヒド類－2，4－DNPHzのピーク面積とし，定量計算に用いる。定量計算においては，内標準法を用いているため，分析用試料クロマトグラムが，ピーク面積の比と検量線の注入量との比が上限に対応するピーク面積の比を超えた場合，ジフェニルアミンを更に過剰に添加しピーク面積の比が検量線の範囲内に入るように調整する。追加した内標準物質１μg当り酢酸エチル0.125mℓをGC分析用試料に加えて均一に混合し，再度GC分析を行う。

第１　敷地境界線における濃度の測定

３　測定の手順

（5）検量線の作成

《解説》

検量線の作成は，キャピラリーカラムを用いたスプリットレス注入であるため，内標準物質を添加する内標準法で行う。一例として，アルデヒド類の検量線及び定量計算を示す。アルデヒド類－2，4－DNPHzの検量線は，横軸に注入量の比x（内標準物質4.0n gに対する各アルデヒドの量を0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0及び8.0n gの６点に設定），縦軸にピーク面積の比y（内標準物質のピーク面積に対するアルデヒド類－2，4－DNPHzのピーク面積の比）を取り，直線関係の成立する範囲の関係線例を**図２．４－４**に示す。各アルデヒドの直線回帰式及び相関係数（r）を以下に示す。

（1）アセトアルデヒド　　y =7.322 x －0.054（r =0.9998）

（2）プロピオンアルデヒド　　y =5.398 x －0.028（r =0.9998）

（3）ノルマルブチルアルデヒド　y =3.869 x －0.041（r =0.9998）

（4）イソブチルアルデヒド　　y =3.937 x －0.004（r =0.9997）

（5）ノルマルバレルアルデヒド　y =2.734 x －0.068（r =0.9996）

（6）イソバレルアルデヒド　　y =3.148 x －0.046（r =0.9999）

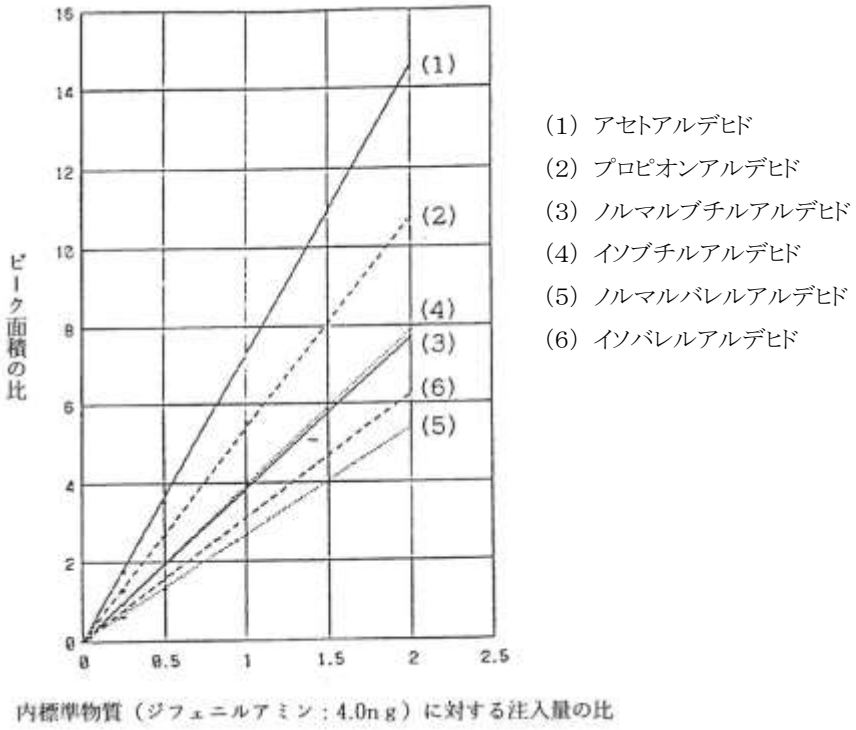


図２．４－４　アルデヒド類－２，４－DNPHzの検量線例[8)]

２．４．６．２　昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第２

（敷地境界線における濃度の測定：ガスクロマトグラフ質量分析法）

第２ 敷地境界線における濃度の測定 　１ 試薬 　　（2）アルデヒド類標準溶液

《解説》

アルデヒド類を水に溶解して，６種混合標準溶液とした方が使用しやすい。別表第４の第２の表の第２欄の計算例を示すと，

1)　アセトアルデヒド

$$\text{アセトアルデヒド}=\frac{100\,\mu\text{l}}{100\text{ml}}\times\frac{0.784\text{g/ml}\times1\,\mu\text{l}\times22.4\text{l}}{44.05\text{g}}\times0.78=0.311\,\mu\text{l}$$

この溶液１μℓはアセトアルデヒドの気体として0.311μℓ（０℃, 101.3kPa）に相当する。（ただし，アセトアルデヒドの純度を78%とした場合）

２）プロピオンアルデヒド

$$プロピオンアルデヒド＝\frac{100\mu l}{100ml}\times\frac{0.8058g/ml\times1\mu l\times22.4l}{58.08g}=0.311\mu l$$

この溶液１μℓはプロピオンアルデヒドの気体として0.311μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

３）ノルマルブチルアルデヒド

$$ノルマルブチルアルデヒド＝\frac{100\mu l}{100ml}\times\frac{0.8049g/ml\times1\mu l\times22.4l}{72.11g}=0.250\mu l$$

この溶液１μℓはノルマルブチルアルデヒドの気体として0.250μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

４）イソブチルアルデヒド

$$イソブチルアルデヒド＝\frac{100\mu l}{100ml}\times\frac{0.7904g/ml\times1\mu l\times22.4l}{72.11g}=0.247\mu l$$

この溶液１μℓはイソブチルアルデヒドの気体として0.247μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

５）ノルマルバレルアルデヒド

$$ノルマルバレルアルデヒド＝\frac{100\mu l}{100ml}\times\frac{0.8106g/ml\times1\mu l\times22.4l}{86.14g}=0.211\mu l$$

この溶液１μℓはノルマルバレルアルデヒドの気体として0.211μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

６）イソバレルアルデヒド

$$イソバレルアルデヒド＝\frac{100\mu l}{100ml}\times\frac{0.8004g/ml\times1\mu l\times22.4l}{86.14g}=0.208\mu l$$

この溶液１μℓはイソバレルアルデヒドの気体として0.208μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

第２ 敷地境界線における濃度の測定

１ 試薬

（3）ポーラスポリマービーズ

《解説》

ポーラスポリマービーズの一例として商品名Tenax GC （現在は，改良品のTenax TA）を使用する。最高使用温度は375℃であるが、空焼きは230℃程度で行う。繰り返し使用

できる。

第２ 敷地境界線における濃度の測定
　１ 試薬
　　（4）多孔性、シリカビーズ

《解説》

多孔性シリカビーズの一例として商品名Uncoated silica X-005を使用する。最高使用温度は，200℃程度とされているので，空焼きも同程度の温度で行う。繰り返し使用できる。

第２ 敷地境界線における濃度の測定
　１ 試薬
　　（5）活性炭

《解説》

Active Carbon（GCの充てん剤）として，市販されている。活性炭に替えてCarbosieve Bを使用することもできる。繰り返し使用できる。

第２ 敷地境界線における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（1）試料ガス採取装置及び試料採取袋

《解説》

GCによる測定方法と同様。試料採取袋は，容量５ℓで十分である。

第２ 敷地境界線における濃度の測定
　２ 装置及び器具
　　（2）試料捕集装置
　　ア 試料捕集管

《解説》

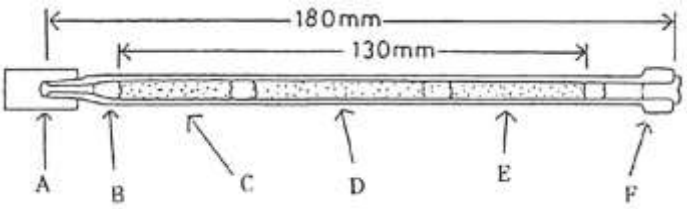
１）試料捕集管の形状

ほう娃酸ガラスで作られているものが多く，形状は直管形で管全体に充てん剤を充

てんする。構造は，内径５mm程度長さ18cm程度のもので，試料ガス採取口に注射針が取り付けられ，テフロン栓で密閉できる。試料捕集管の例を**図２．４－５**に示す。

２）試料捕集管の洗浄

試料捕集管の洗浄は，直接アセトンを流しながら内部を洗浄する。



A：テフロン栓　B：石英ガラスウール　C：Tnnax CC
D：X 005　E：活性炭　F：シリコーン栓

図２．４－５　試料捕集管の例[5)]

第２ 敷地境界線における濃度の測定 ２ 装置及び器具 （3）試料濃縮管

《解説》

２.２ メチルメルカプタンの項と同様である。再濃縮に使用する。

第２ 敷地境界線における濃度の測定 ２ 装置及び器具 （4）ガスクロマトグラフ質量分析装置

《解説》

１）使用機器に応じて，最適条件を設定できるように，必要最低限の条件を示してある。GC/MS分析条件例を**表２．４－３**に，標準SIMクロマトグラムを，**図２．４－６**に示す。キャビラリーカラムは，試料濃縮管を使用するのでメガボアタイプのものを使用する。長さはできるだけ長いほうがよい結果が得られる。100mまでなら分析時間もそれほど増加しない。カラム液相の膜厚もできるだけ厚いほうがよい結果が得られるが，現在市販されているなかでは，膜厚５μmが厚い部類に入る。液相は，５％フェニルメチルシリコン系のものが適している。

２）定量計算には，指定された質量数のイオンを用いる。プロピオンアルデヒドについて

は，アセトンとの分離が難しいのでアセトンが妨害になる場合は，m/z = 29の質量数を定量計算に用いる。この場合は少し感度が低下する。本測定方法では，m/z = 44の質量数を主として利用しているが，使用する装置や整備状態及び分析条件によっては，二酸化炭素によるバックグランドが増加し，分析が行えなくなることも考えられる。その場合には，イオン化電圧を70V以下にすれば緩和される可能性がある。

3）検出器は，電子衝撃イオン化法（EI法）が可能で，選択イオン検出法（SI法）によるクロマトグラム測定が可能なものを用いる。

4）試料を再濃縮した試料濃縮管を用いるので，カラムは内径0.5mm程度のメガボアキャピラリーカラムを用いる。

表２．４－３　GC MS分析条件例[5)]

項　　目	条　　件
カラム	OV-1内径0.53mm，長さ50m，膜厚５μm
カラム温度	30℃（３分）－100℃（５℃／分昇温）
注入口温度	150℃
セパレータ温度	150℃
キャリヤーガス流量	ヘリウム，12mℓ／分
イオン化法	EI
イオンチャンバ温度	200℃
イオン化電圧	70V
イオン化電流	300μA
イオンマルチプライヤ電圧	1.5KV
検出モード	SIM（m/z = 29, 44, 58, 72）
分解能	500

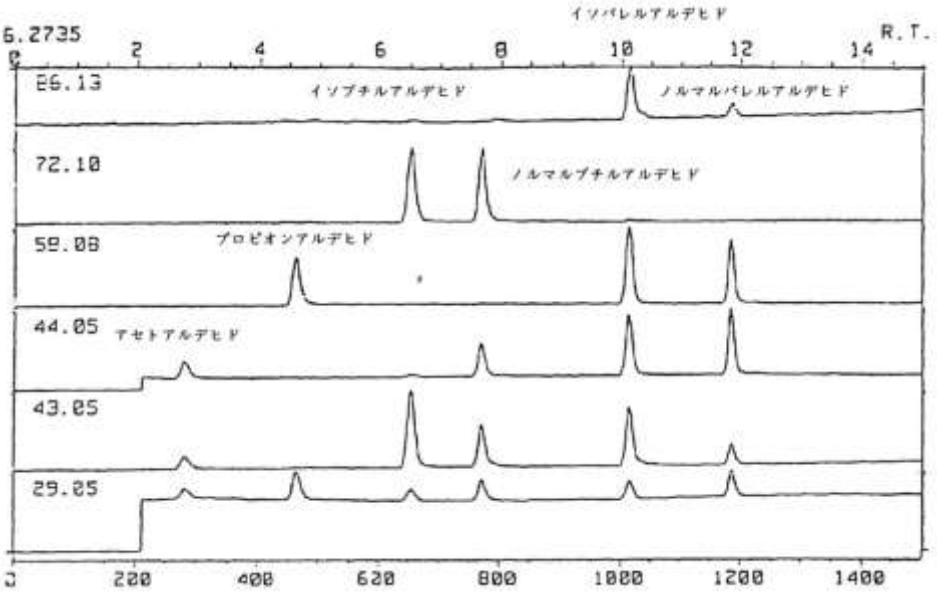


図２．４－６　標準SIMクロマトグラム例[5)]

第２ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（1）空試験

《解説》

試料捕集管を最初に使用する際には，230℃で６時間程度空焼きをする。

第２ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（2）試料ガスの採取

《解説》

２.２ メチルメルカプタンの項と同様の操作で，試料採取袋に採取する。

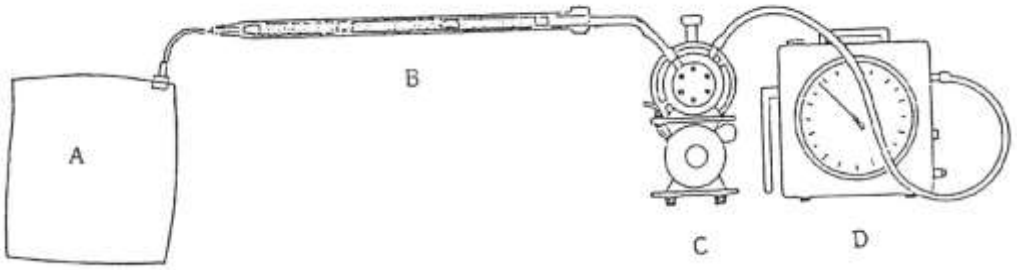
第２ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（3）試料の捕集

《解説》

試料の捕集は，必ずポーラスポリマービーズ（Tenax GC）側（注射針を取り付けた方）から行う。試料採取袋からの捕集例を**図２．４－７**に示す。



A：試料採取袋　B：試料濃縮管　C: 吸引ポンプ　D：流量計

図２．４－７　試料採取袋からの捕集例

第２ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（4）ガスクロマトグラフ質量分析

《解説》

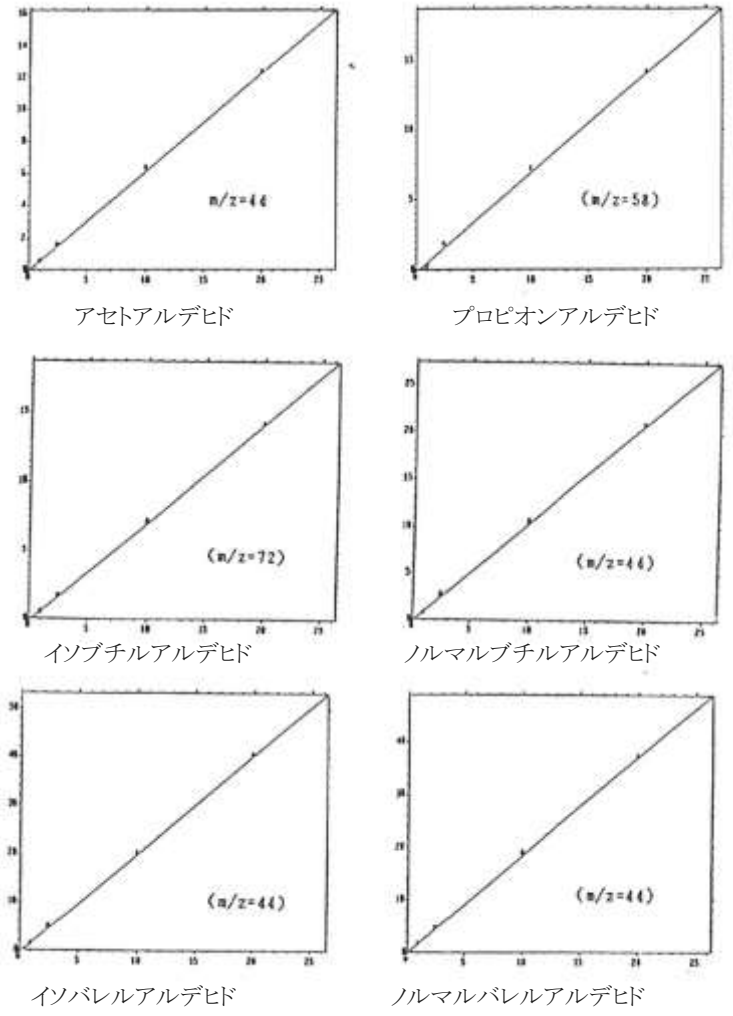
1）試料捕集管から直接GC/MSに導入せず，試料濃縮管に再濃縮するのは，被検成分のピークをシャープにして検出感度を高めるためである。

2）ノルマルブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドについては，m/z = 44の質量数のイオンを，プロピオンアルデヒドについてはm/ z = 58もしくはm/z = 29の質量数のイオンを，イソブチルアルデヒドについてはm/ z = 72の質量数のイオンをモニターする。

第２　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（5）検量線の作成

《解説》

アルデヒド類の検量線例を，**図２．４－８**に示す。



（横軸は物質量，単位は標準状態の体積nℓ，縦軸はモニターイオンのピーク面積）

図２．４．８　アルデヒド類の検量線例[5)]

２．４．６．３　昭和47年環境庁告示第９号別表第４の第３

（気体排出口における流量の測定）

第３　気体排出口における流量の測定 ・・・ただし，第１に・・・・・・

《解説》

気体排出口には，かなりの量のホルムアルデヒド及びその他のアルデヒドの存在が知られており，1本の捕集管の保持容量が小さいので２連にしたり，採取量の加減によって破過を防ぐ。

２．４．７　その他の留意事項

その他　1 測定方法の検討経緯について

《解説》

アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの測定方法については，昭和47年度の悪臭物質の測定に関する研究で，１％亜硫酸水素ナトリウム溶液及び0.1％2，4－DNPH溶液を吸収液としてホルムアルデヒドを捕集し四塩化炭素で抽出したGC分析方法の検討が最初である。

昭和47年度から昭和52年度にわたって，大気中のホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，ブチルアルデヒド，アクロレイン，アセトン及びメチルイソブチルケトン等についての測定方法を検討した。測定方法としては，2，4－DNPH法，プレカット法，消去法，低温濃縮法及び常温吸着法等によって試料を採取しGC法やGC/MS法で分析する方法を検討した。

検討の結果，アルデヒド類の測定方法は2，4－DNPH法でカルボニル化合物を選択的に捕集しGC法で分析するのが確実であり，2，4－DNPH法に主体をおいてさらに検討した。これを踏まえて，昭和51年に，アセトアルデヒドの規制が行われた。しかし，他のアルデヒド類は回収率や再現性及びカラムの分離性が悪く，物質規制が見送られた。

昭和62年度から平成４年度にかけてアルデヒド類の検討を再開した。ここでは，シリカビーズに2，4－DNPHを含浸させたもので試料ガスを捕集後，溶媒で抽出し，ナロボアキャピラリーカラムで分離後，選択性のあるアルカリ熱イオン化検出器を備えたGCで分析する方法や高速液体クロマトグラフで分析する方法を検討した。また，新たに，吸着剤を

用いてGC/MSで分析する方法を検討した。これまでに得られたアルデヒド類の測定方法には，次のような特徴がある。

１）GCによる測定方法

この測定方法は，GCで分析することに主眼をおいているため，カルボニル化合物を選択的に捕集し，キャピラリーカラムを用いた高分離分析及びアルカリ熱イオン化検出器を用いた高感度分析を目的としている。

２）GC/MSによる測定方法

この測定方法は，GC/MSで分析することに主眼をおいているため，カルボニル化合物を吸着剤で捕集し，メガボアキャピラリーカラムを用いての高分離分析及び選択イオン検出法（SIM）を用いた高感度分析を目的としている。

その他　２

内部標準について

《解説》

ジフェニルアミンの安定性を，**表２．４－４**に示す。条件は，ジフェニルアミンとアセトアルデヒド－2，4－DNPHzをそれぞれ８mg/ℓに調製した酢酸エチル溶液を，暗所に保存し使用した。ピーク面積の比の計算には，保持時間が一番接近しているアセトアルデヒド－2，4－DNPHzのピーク面積を対照として用いた。内標準物質としてジフェニルアミンを用いることは安定性の点で問題はなく，暗所に保存すれば，１週間は使用可能である。

表２．４－４　ジフェニルアミンの安定性[37)]

経過日数	０日目	１日目	７日目	８日目
ジフェニルアミンのピーク面積（μV×秒）	200171	202290	204874	202588
アセトアルデヒド－2，4－DNPHzのピーク面積（μV×秒）	1301396	1315195	1321750	1256074
ピーク面積の比	0.154	0.154	0.155	0.161

その他　３

試料捕集管の空試験について

《解説》

試料捕集管（Sep-Pak DNPH-Silica カートリッジ）を用いて，溶出操作以降の一連の分析操作における空試験結果を**表２．４－５**に示す。試料捕集管１本当りアセトアルデヒド

が0.85μg検出されたが，これは，試料捕集剤に被覆されている2，4－DNPHに由来する。実際には第２部 資料編９.臭気強度と物質濃度の関係に示すように，臭気強度2.5（人間の嗅覚で何のにおいであるかがわかる程度のにおい）で試料採取量を30～50ℓとすれば測定下限値と空試験値を比較して問題はない。なお，試料捕集管を使用するにあたっては，その製造ロット毎に空試験値を確認しておく必要がある。

表２．４－５ 空試験値例[37)]

物質名	ブランク値	物質名	ブランク値	物質名	ブランク値
アセトアルデヒド	0.85	ノルマルブチルアルデヒド	＜0.04	ノルマルバレルアルデヒド	＜0.25
プロピオンアルデヒド	＜0.03	イソブチルアルデヒド	＜0.04	イソバレルアルデヒド	＜0.30

（単位：μg/本）

その他 4

試料捕集管の捕集試験について

《解説》

試料捕集管の捕集効率の結果を，**表２．４－６**に示す。テドラーバッグに，アルデヒド類の混合ガス濃度約50ppb（イソバレルアルデヒドについては約100ppb）を作製し，２本の試料捕集管を直列に接続し，約0.5ℓ/分の吸引速度で50ℓ採取した。ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの2成分については捕集効率が若干悪かった。環境試料の採取においては，試料捕集管1本で十分捕集可能である。

表２．４－６ 試料捕集管の捕集試験結果[37)]

物質名	添加量（μg）	捕集効率（%）						
		１回目（２連）			２回目	３回目	４回目	５回目
		前段	後段	合計				
アセトアルデヒド	4.9	94	2	96	110	100	100	100
プロピオンアルデヒド	6.5	95	0	95	110	100	100	100
ノルマルブチルアルデヒド	8.0	91	0	91	110	100	100	100
イソブチルアルデヒド	8.0	96	0	96	120	110	100	100
ノルマルバレルアルデヒド	9.6	83	0	83	86	81	84	94
イソバレルアルデヒド	19.2	78	0	78	83	88	84	94

その他 5

添加回収試験について

《解説》

臭気強度2.5付近に相当する濃度のアルデヒド類の混合ガスをテドラーバッグに作製し，

約１ℓ/分の吸引速度で試料捕集管に採取し，GC法で分析を５回繰り返し行った結果を**表２．４－７**に示す。回収率は各アルデヒド共90%前後の値が得られ良好であった。

表２．４－７　添加回収試験[37)]　（単位：ppm）

物質名	調製濃度	最大値	最小値	平均値	標準偏差	変動係数	回収率
アセトアルデヒド	0.051	0.053	0.041	0.047	0.005	10.2	92.0
プロピオンアルデヒド	0.046	0.044	0.039	0.042	0.002	5.4	91.0
ノルマルブチルアルデヒド	0.0090	0.0097	0.0077	0.0089	0.0007	8.3	98.5
イソブチルアルデヒド	0.023	0.028	0.021	0.023	0.003	11.8	98.8
ノルマルバレルアルデヒド	0.0091	0.0091	0.0082	0.0087	0.0003	3.5	96.0
イソバレルアルデヒド	0.0054	0.0053	0.0047	0.0049	0.0002	4.9	89.7

注）変動係数及び回収率の単位は%である。

その他　6

妨害物質について

《解説》

分析の妨害となる可能性のあるケトン類－2，4－DNPHzとアルデヒド類－2,4－DNPHzの分離性を調べた。ここでは，アセトン，メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンの2，4－DNPHzを用いた。これらのケトン類とアルデヒド類との混合標準試料のクロマトグラムを，**図２．４－９**に示す。各ピークは接近するが，同程度の濃度であれば分離及び定量が可能である。

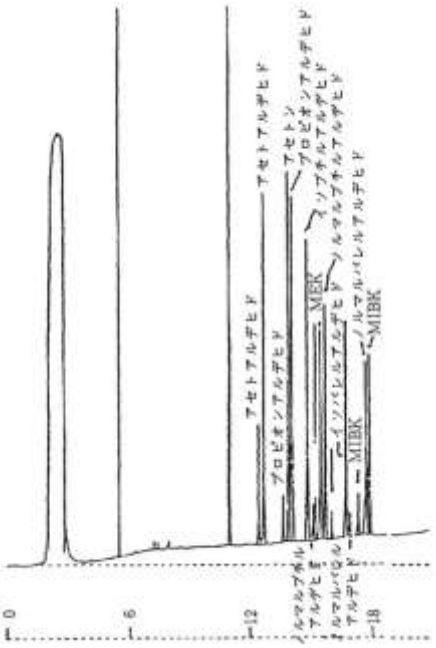


図２．４－９　ケトン類との分離状況クロマトグラム[5)]

その他 7

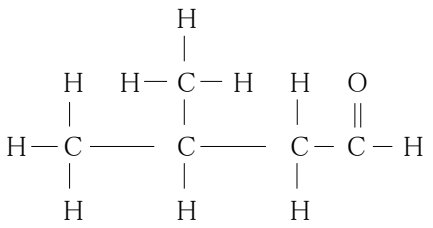
バレルアルデヒドの異性体について

《解説》

バレルアルデヒドの界性体には，イソバレルアルデヒド，セカンダリーバレルアデヒド（２メチルブチルアルデヒド）及びターシャリーバレルアルデヒド（2，2－ジメチルプロピオンアルデヒド）がある。これらの物質と，他のバレルアルデヒドとの分離状況について，GC法及びGC/MS法で確認を行った。試薬は，アルドリッチ社製を使用した。アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体の分離ガスクロマトグラムを，**図２．４－10**，セカンダリーバレルアデヒド－2，4－DNPHzのガスクロマトグラムを，図２．４－11及びターシャリーバレルアルデヒド－2，4－DNPHzのガスクロマトグラムを，**図２．４－12**に示す。

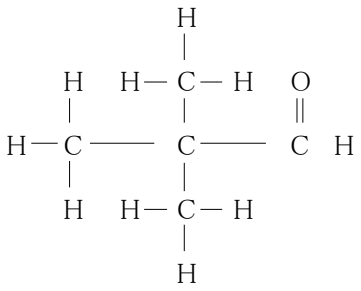
【バレルアルデヒドの異性体の構造式】

(セカンダリーバレルアルデヒド)



$C_2H_5(CH_3)CHO$
分子量86.13
比重0.804
沸点 91℃

(ターシャリーバレルアルデヒド)



$(CH_3)_3CCHO$
分子量86.13
比重0.793
沸点 74℃

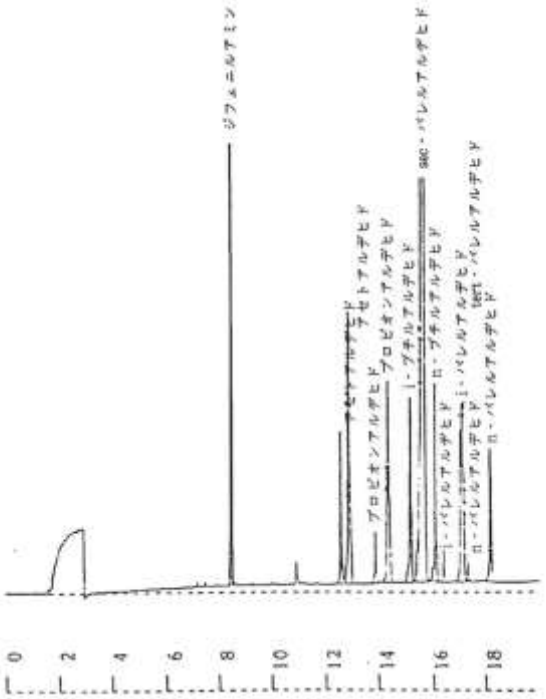


図２．４－10　アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体の分離ガスクロマトグラム

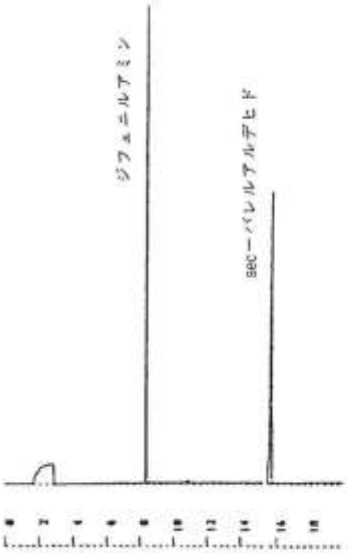


図２．４－11　セカンダリーバレルアテヒド
—2，4－DNPHzのガスクロマトグラム[8)]

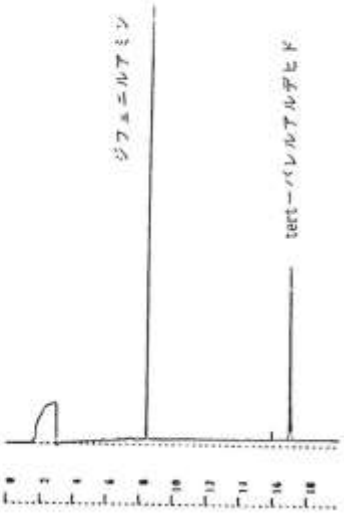


図２．４－12　ターシャリーバレルアテヒド
—2，4－DNPHzのガスクロマトグラム[8)]

GC法では，セカンダリーバレルアルデヒドとイソバレルアルデヒドとの分離が不十分であった。常温吸着GC/MS法では，選択イオンモニタ（SIM）クロマトグラムにおける異性体との分離を見るとノルマルバレルアルデヒドとターシャリーバレルアルデヒドが接近しているが同定は可能である。また，異性体のマススペクトルをみると，ノルマルブチルアルデヒドにあるマススペクトルの72が，ターシャリーバレルアルデヒドには無いので見分

けやすい。アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体のSIMクロマトグラムを**図２．４－13**，セカンダリーバレルアルデヒドのマススペクトルを**図２．４－14**及びターシャリーアルデヒドのマススペクトルを，**図２．４－15**に示す。

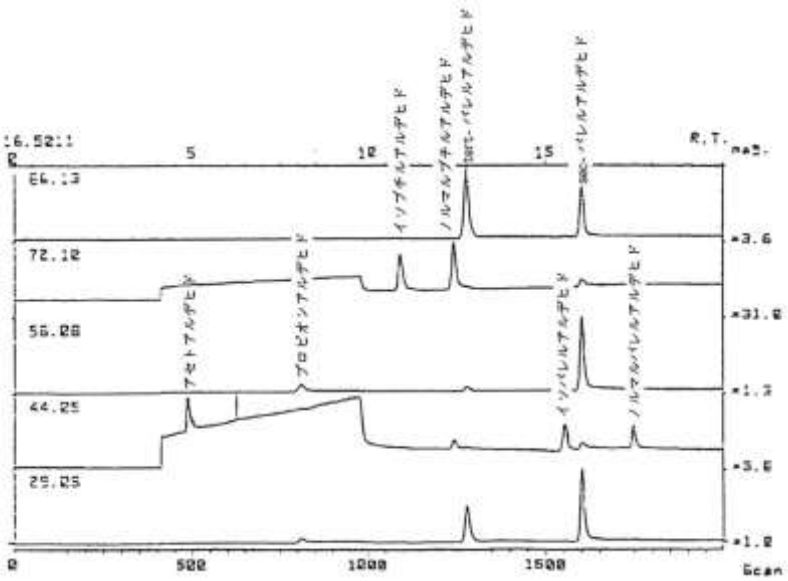


図２．４－13　アルデヒド標準及びバレルアルデヒドの異性体のSIMクロマトグラム[8)]

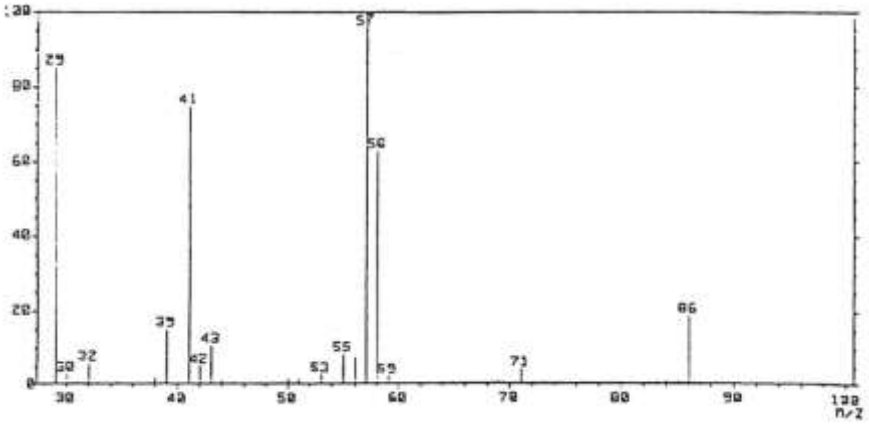


図２．４－14　セカンダリーバレルアルデヒドのマススペクトル[8)]

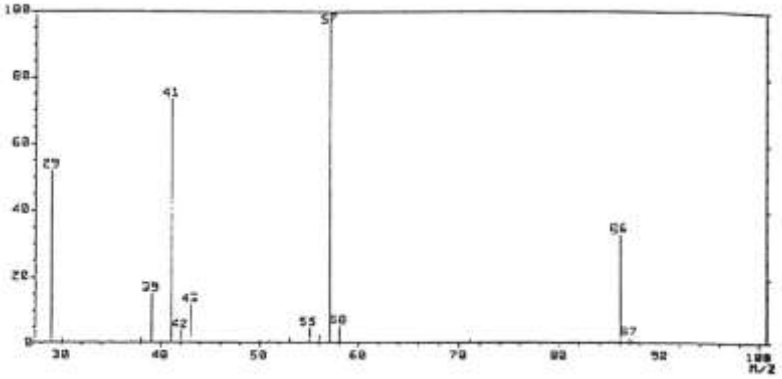


図２．４－15　ターシャリーアルデヒドのマススペクトル[8)]

その他 8

GC/MS法

アセトアルデヒドの定量について

《解説》

アセトアルデヒドの水溶液の濃度の求め方の一例を，**表２．４－8～表２．４－10**に示す。アセトアルデヒド原液をv mℓとり，水約20mℓを入れ重さ（Ｗ１）を計った全量フラスコ（100mℓ）に加え，重量（Ｗ２）を計り，水で100mℓに定容する。前後の差（Ｗ２−Ｗ１）が計りとった原液の質量（m）である。（m ＝v・d，dは比重）亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mℓを共栓つき三角フラスコにとり，水50mℓを加えた後，試験溶液Vmℓを加え，１時間放置する。でんぷん溶液（0.5%）を数滴加え，50mℓのビュレットを用いて，よう素標準溶液（１/20mol＝0.1N）で滴定する（bmℓ）。同様に亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.lmol）25mℓに水（50＋V）mℓを加えてよう素滴定する（amℓ）。よう素溶液の１/２mol（＝１N）×１ℓはアセトアルデヒドの１/２mol（22g）に相当する。

次式によりアセトアルデヒド原液の濃度を計算する。

$$W(\%)=\frac{(a-b)\cdot N\cdot 22\cdot 100}{100\cdot(m/100)\cdot V}=\frac{(a-b)\cdot N\cdot(22)\cdot(10)}{m(v\cdot d)\cdot V}$$

または

$$W(\omega/\upsilon\,\%)=\frac{(a-b)\cdot N\cdot(22)\cdot(100)}{v\cdot V}=(\text{N は規定度})$$

（測定結果例）

（1）アセトアルデヒド原液１mℓをとり100mℓにする（S−１）。

（S−１）の25mℓを亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.lmol）25mℓに加え，１時間放置後，よう素標準溶液（１/２mol）で滴定する。

a＝8.2mℓ，b＝2.6mℓ

W（ω/υ%）＝（5.6・1・220）/25＝49.3%

W（%）＝W（ω/υ%）/d＝49.3/0.784＝62.9%

（2）亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.lmol）25mℓに水50mℓを加えた三角フラスコに（S−１）のVmℓをとり，１時間放置した後，よう素標準溶液（１/20mol）で滴定する。

表２．４－８　測定結果例１

a（mℓ）＝48.25mℓ			
V（mℓ）	10	15	20
b（mℓ）	26.9	16.8	7.0
W（ω/υ％）	47.0	46.2	46.2
W（％）	59.9	58.9	58.9

(3)（S－１）を水で10倍に希釈する。（S－２）

亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）25mℓに水50mℓを加えた三角フラスコに（S-２）のVmℓをとり，１時間放置した後，よう素標準溶液（１/20mol）で滴定する。

表２．４－９　測定結果例２

a（mℓ）＝49mℓ				
V’（mℓ）	2	5	10	20
b（mℓ）	48.7	47.9	46.9	44.7
W（ω/υ％）	33.0	48.4	46.2	47.3
W（％）	42.1	61.7	58.9	60.3

4）亜硫酸水素ナトリウム溶液（0.1mol）15mℓに水50mℓを加えた三角フラスコに（S－２）のVmℓをとり，１時間放置した後，よう素標準溶液（１/20mol）で滴定する。

表２．４－10　測定結果例3

a（mℓ）＝19.6mℓ				
V’（mℓ）	5	10	15	20
b（mℓ）	18.5	17.5	16.3	15.4
W（ω/υ％）	48.4	46.2	48.4	46.2
W（％）	61.7	58.9	61.7	58.9

注）放置時間は、30分程度よい。試験液は、10mℓ位がよい。

その他 9

GC/MS法

試料捕集管の空試験について

《解説》

試料捕集管について，空試験を行ったところ，アセトアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド，イソバレルアルデヒドが検出された。検出されたアセトアルデヒドについては再濃縮の加熱の際にTenax GCが分解し発生した可能性があるが，いずれのアルデヒドも検出濃度は1ppb以下の低濃度であり，測定には影響がない。試料捕集管の空試験を**表２．４－11**に示す。

表2.4－11　試料捕集管の空試験[6)]

物　質　名	検出量（n g）	物質名	検出量（n g）
ア セ ト ア ル デ ヒ ド	1.6	ノルマルブチルアルデヒド	＜0.02
プロピオンアルデヒド	＜0.18	イ ソ バ レ ル ア ル デ ヒ ド	1.13
イソブチルアルデヒド	0.42	ノルマルバレルアルデヒド	0.67

その他　10

GC/MS法

試料捕集管のアルデヒド類について

《解説》

試料捕集管のアルデヒド類の保存状況を，表２.４－12及び**表２．４－13**に示す。室温保存では24時間経過すると，プロピオンアルデヒドの減少がかなりあるが，低温保存により１週間程度は十分な安定性がある。

表２．４－12　試料捕集管のアルデヒド類の保存（低温保存：冷凍庫）[6)]

物質名	回収率（%）			
保存期間	1日	5日	6日	22日
ア セ ト ア ル デ ヒ ド	122	103	107	135
プ ロ ピ オ ン ア ル デ ヒ ド	110	99	95	86
イ ソ ブ チ ル ア ル デ ヒ ド	103	94	147	96
ノルマルブチルアルデヒド	101	182	103	89
イ ソ バ レ ル ア ル デ ヒ ド	10	127	133	69
ノルマルバレルアルデヒド	93	96	107	87

表２．４－13　試料捕集管のアルデヒド類の保存（室温保存）[6)]

物質名	回収率（%）		
保存期間	1日	3日	4日
ア セ ト ア ル デ ヒ ド	94	167	39
プ ロ ピ オ ン ア ル デ ヒ ド	77	69	34
イ ソ ブ チ ル ア ル デ ヒ ド	100	97	65
ノルマルブチルアルデヒド	92	85	71
イ ソ バ レ ル ア ル デ ヒ ド	91	90	80
ノルマルバレルアルデヒド	114	105	93

その他 11

GC/MS法

試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率について

《解説》

試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率の結果を**表２．４－14**に示す。通気量15ℓでも，試料捕集管のアルデヒド類の回収率は良好である。

表２．４－14　試料捕集管のアルデヒド類の通気量と回収率[6)]

物質名	回収率（%）		
通　気　量	5ℓ	10ℓ	15ℓ
アセトアルデヒド	111	148	105
プロピオンアルデヒド	106	106	87
イソブチルアルデヒド	104	92	104
ノルマルブチルアルデヒド	102	117	129
イソバレルアルデヒド	108	115	128
ノルマルバレルアルデヒド	106	138	151

各アルデヒドの濃度は10ppb

その他 12

GC/MS法

繰り返し精度について

《解説》

GC/MS法における繰り返し精度を，**表２．４－15**に示す。繰り返し変動係数は，それぞれ10%前後である。

表２．４－15　GC/MS法における繰り返し精度[8)]　　単位：μg/2.5μℓ

		アセトアルデヒド	プロピオンアルデヒド	ノルマルブチルアルデ	イソブチルアルデヒド	ノルマルバレルアルデ	イソバレルアルデヒド
繰り返し	1	0.383	0.408	0.128	0.291	0.190	0.0715
	2	0.321	0.327	0.130	0.248	0.191	0.0680
	3	0.287	0.359	0.123	0.289	0.182	0.0610
	4	0.281	0.393	0.123	0.306	0.168	0.0632
	5	0.313	0.441	0.136	0.317	0.168	0.0533
平　均　値		0.317	0.386	0.128	0.297	0.180	0.0634
標　準　偏　差		0.041	0.044	0.005	0.014	0.011	0.007
変動係数（%）		12.8	11.4	4.2	4.6	6.3	11.0

その他 13

GC/MS法

検出下限について

《解説》

アルデヒド類のSIM分析の最小検出量としては，0.5～1.0n g程度であり，捕集量を10ℓとして計算すると，0.5ppb程度が測定範囲の下限となる。

その他 14

GC/MS法

アルデヒド類標準マススペクトルについて

《解説》

アルデヒド類標準マススペクトルを，**図２．４－16**に示す。

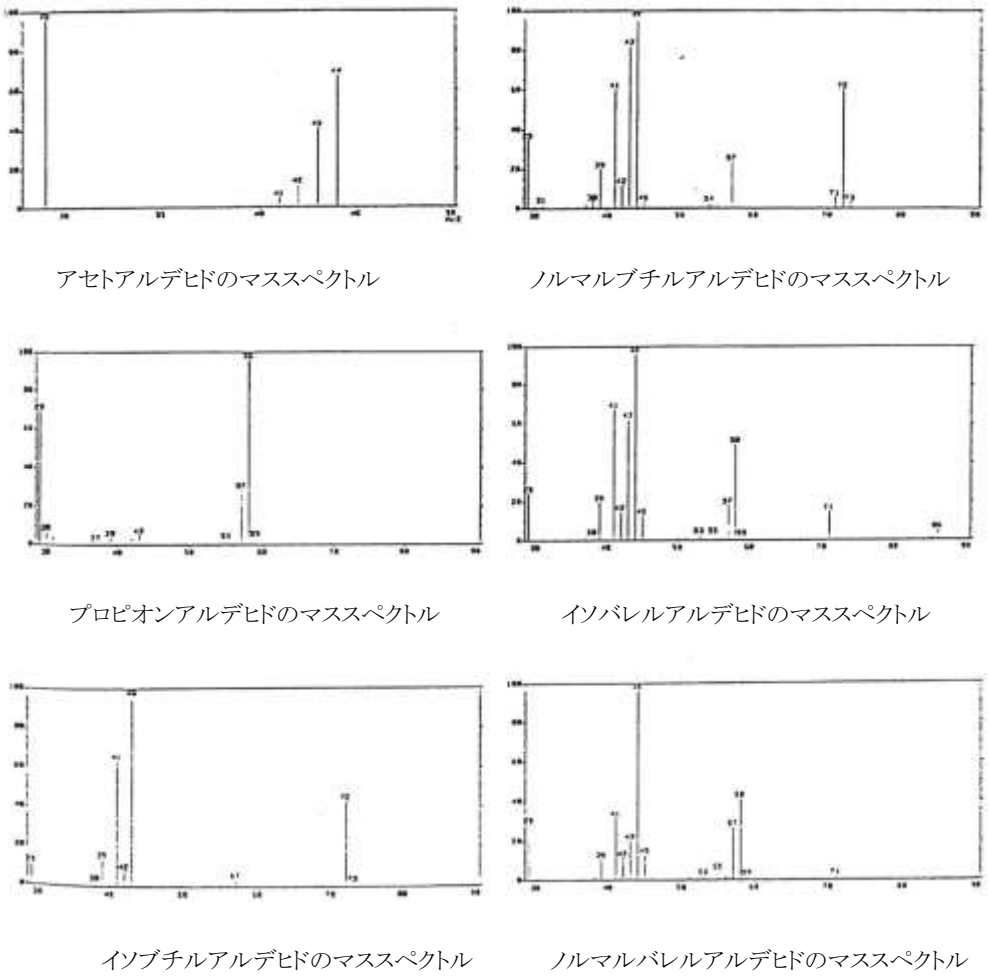


図２．４－16　アルデヒド類標準マススペクトル[5)]

その他 15

GC/MS法

各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量について

《解説》

各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量を，**表２．４－16**に示す。試験は，約0.8gの吸着剤を充てんしたカラムにGCを取り付け，窒素ガスをキャリヤーガスとして，段階的に温度を変えて，クロマトグラムを求めることで行った。保持容量の算出は，アセトアルデヒドが溶出を開始するまでの時間とキャリヤーガス流量から求めた。

アセトアルデヒドは，Tenax GCではほとんど捕集されないが，X-005は数リットルであり，活性炭は数十リットルが可能であった。Chromosorb 106及びPorapak QSは，保持容量の点からはTenax GCより適当であったが，Chromosorb 106及びPorapak QSから多くのアセトアルデヒドがブランクとして発生するため使用できない。各種吸着剤の欠点を補うためTenax GCとX-005及び活性炭を分離して充てんした試料捕集管となった。試料の分析においては，試料採取時と逆の方向で追い出すことにより，高級アルデヒドの回収率の低下を防ぐ。

表２．４－16　各種吸着剤のアセトアルデヒドに対する保持容量[6)]　単位（ℓ）

温度（℃）	Chromosorb 106 (0.8g)		Tenax-GC (0.8g)		Porapak QS B (0.8g)		Carbosieve (0.8g)		活性炭 (0.8g)		XOC-005 (0.8g)	
	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央	開始	中央
30	0.52	0.74	0.09	0.11	0.17	0.24	－	－	－	－	－	－
40	0.32	0.44	0.06	0.07	0.12	0.16	－	－	－	－	－	－
50	－	－	0.04	0.05	－	－	－	－	－	－	－	－
60	0.12	0.18	0.02	0.03	0.06	0.08	－	－	－	－	1.4	1.6
70	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	0.80	0.90
80	0.04	0.06	－	－	0.02	0.04	－	－	－	－	0.35	0.45
90	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	0.40	0.45
100	0.02	0.04	－	－	－	－	1.75	2.05	1.2	1.4	0.30	0.30
120	－	－	－	－	－	－	0.74	0.97	0.46	0.60	0.08	0.09
140	－	－	－	－	－	－	0.33	0.43	0.21	0.27	0.03	0.04
160	－	－	－	－	－	－	0.18	0.22	0.11	0.14	－	－
180	－	－	－	－	－	－	0.11	0.13	0.06	0.08	－	－
200	－	－	－	－	－	－	0.07	0.08	0.04	0.05	－	－

備考　1. 開始とは溶出の開始。中央とは50％が溶出する時点。

2. Carbopak Bは全く保持しない（30℃で0.03ℓ以下）。

3. Unibeads IS. 活性アルミナは不可逆吸着する。

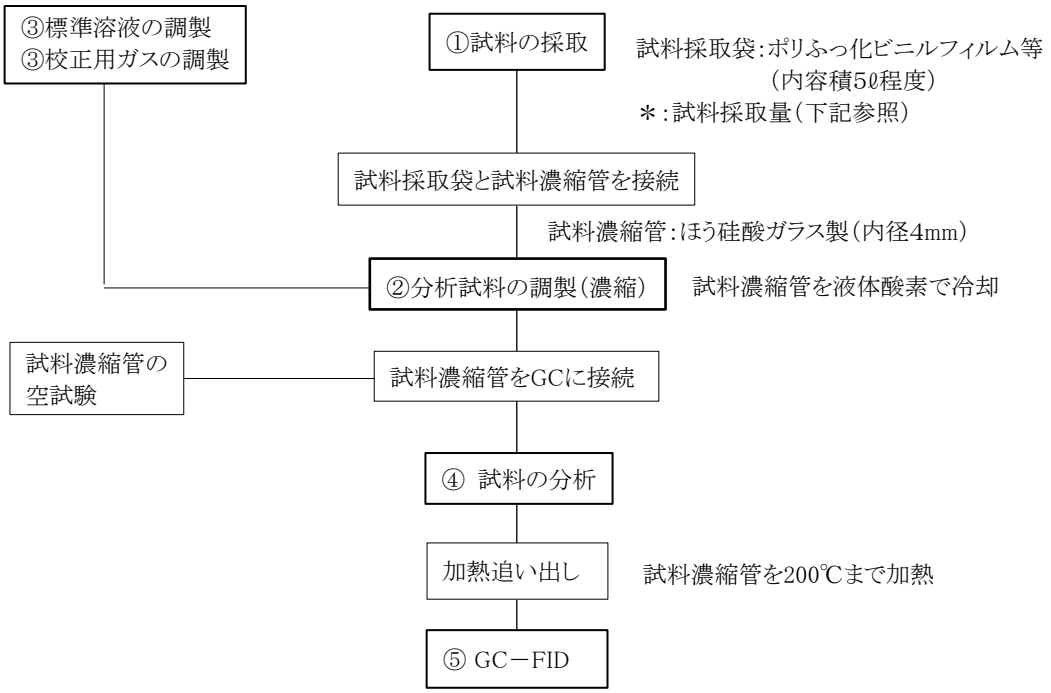
4. XOC-005はテーリングが強い。

２．５　イソブタノール

２．５．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定』

『気体排出口における流量の測定』

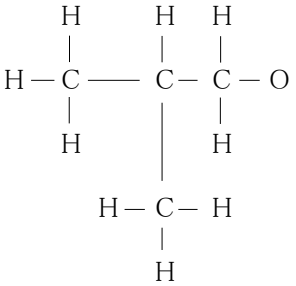


＊：試料採取量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合：６～30秒以内（５ℓ程度）

『気体排出口における流量の測定』の場合：特に規程はない（５～10ℓ程度）

２．５．２　構造式



イソブタノール
$(CH_3)_2CHCH_2OH$

２．５．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
イソブタノール	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74.12	0.8018	－108	108	水100gに9.5g

２．５．４　『敷地境界線における濃度の測定』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第５の第１（第２部 3.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を，液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，イソブタノールを低温濃縮する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料濃縮管を接続し，試料濃縮管を加熱してカラムに導入しイソブタノールを分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式（3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，イソブタノールを低温濃縮する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径4mm程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤（担体のみ：液相が無い物）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

【③標準溶液の調製】

容量100mlのメスフラスコにイソブタノール1.0gを取りノルマルペンタンに溶かし，ノルマルペンタンを標線まで加える。

この溶液１μℓにイソブタノール10μgが含まれる。

【③校正用ガスの調製の場合】

イソブタノール4μℓをマイクロシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させ調製する。このガス１mℓは，イソブタノールの気体として0.969μℓ（969ppm)(0℃，101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，イソブタノールを低温濃縮する。その後，液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を−183℃から200℃程度まで約1分間で加熱脱着させ，イソブタノールをカラムに導人し昇温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料を，冷暗所に保存する(注1)。

(注1)試料採取後は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器 ： 水素炎イオン化検出器　(FID)

カ　　ラ　　ム ： ガラス製，内径３mm，長さ３m

カラム充てん剤 ： 25%ポリエチレンゴリコール1500 Uniport HP

注 入 口 温 疫 ： 180℃

カ ラ ム 温 度 ： 30〜120℃　４℃／分昇温

キャリヤーガス ： 窒素，50mℓ／分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を１/10〜１/100程度に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて１μℓを取り，【④試料の分析】で行う。または，校正用ガスを用いる場合は，【③校正用ガスの調製の場合】のガスを１/100〜１/1,000に希釈したものを，ガスシリンジを用いて１〜５mℓを取り【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らしてイソブタノール量を求める。

４－１）濃度の算出（標準溶液の調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めたイソブタノール量 A（μ g）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm})\ \frac{22.4\times A}{74.12\times V\times\frac{273}{273+t}\times\frac{P}{101.3}}$$

４－２）濃度の算出（校正用ガスの調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めたイソブタノール量 A（μℓ）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm})\ \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

５）定量下限

試料採取量を１ℓとした場合の定量下限は，0.01ppm程度である。

６）試薬

（1）ノルマルペンタン：特級試薬

（2）イソブタノール：特級試薬

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（10mℓ，100mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ，５mℓ，10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（５μℓ，100μℓ）

（4）ガスシリンジ（１mℓ）

（5）カラム：ガラス製，内径３mm，長さ３m

（6）カラム充てん剤：25%ポリエチレングリコール1500 Uniport HP

（7）試料濃縮管

（8）ステンレス製注射針

（9）温度調節器

（10）試料採取袋（容量５～10ℓ程度，テドラーまたはポリエステル製）

（11）校正用希釈瓶（容量1，000mℓ程度）

（12）ジュワー瓶（0.5ℓ及びタンク10ℓ）

（13）液体酸素

（14）GC（FID装備）

（15）試料ガス採取装置

（16）試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ，流量計）

２．５．５　『気体排出口における流量の測定』

【測定方法の概要】

排出ガス中のイソブタノール濃度が，濃縮操作をしないでGCで検出できる場合には，試料採取袋に採取した排出ガスの一部を直接カラムに導入し分析する。濃縮操作をしな

ければGCで検出できない場合には，２．５．４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様の操作を行う。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ，排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，２形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

１）試料採取袋の排出ガスを，直接ガスシリンジに取る。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，イソブタノールを低温濃縮する。

【④試料の分析】

１）試料採取袋に採取した排出ガス1mℓをガスシリンジに分取し，FIDを備えたGCに間接導入して，イソブタノールを分析する。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

１）の操作で定量下限に達しない低濃度の場合は，２．５．４ 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

２．１ アンモニアの項と同様。

２．５．６ 特定悪臭物質の測定の方法の解説

２．５．６．１ 昭和47年環境庁告示第９号別表第５の第１

（敷地境界線における濃度の測定）

第１ 敷地境界線における濃度の測定 １ 試薬 （1）ノルマルペンタン

《解説》

試薬の等級は，出来るだけ等級の高い試薬（例：けい光分析用等）を用いて空試験を行い，イソブタノールの分析に影響のないものを使用する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

（2）イソブタノール標準溶液

《解説》

計算例を示すと，ノルマルペンタン１μℓ中にイソブタノール10μg含む。

$$\text{イソブタノール} = \frac{1.0\text{g}}{100\text{ml}} = 10\,\mu\text{g}/\mu\text{l}$$

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（１）　試料ガス採取装置及び試料採取袋

《解説》

２．２　メチルメルカプタンの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（2）試料濃縮管

《解説》

１）２．２　メチルメルカプタンの項と同様のものを使用する。

２）試料濃縮管に充填する充てん剤は，白色珪藻土担体を酸で洗いジメチルクロロシラン処理したものを使用するが，分離状況によっては，１％程度の液相を付けたOV－17等耐熱性のあるものを使用する。

第１　敷地境界線における濃度の測定

２　装置及び器具

（3）ガスクロマトグラフ分析装置

エ　充てん剤は・・・・・・・・

《解説》

数種のカラム充てん剤について検討した結果，25% PEG 1500 Chromosorb W AW DMCSが良好であった。GC分析条件を，**表２．５－１**及び標準溶液の分離例を**図２．５－１**に示す。キャピラリーカラムを用いてもよい。キャピラリーカラムを用いた分離例を2．7トルエン，スチレン及びキシレンの項の**図２．７－５**に示す。

表２．５－１　GC分析条件例

カ　ラ　ム	ガラス製内径３mm，長さ３m
液　　相	25%PEG1500白色珪藻土担体 酸洗浄ジメチルジクロロシラン処理
カ ラ ム 温 度	30～120℃　５℃／分昇温
試料導入口温度	180℃
キャリヤーガス	窒素50mℓ／分
検　出　器	FID

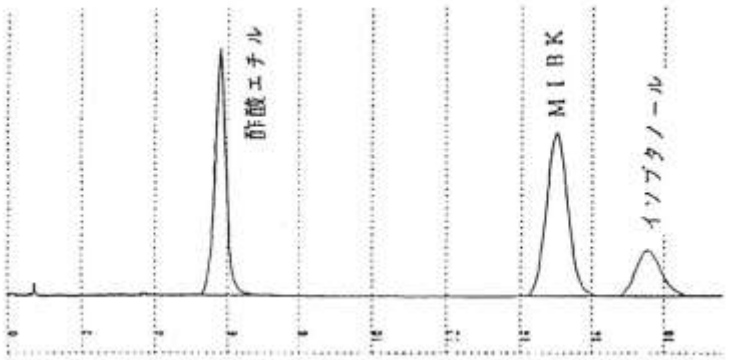


図２．５－１　標準溶液の分離例

備考

２ 妨害成分がなく，

《解説》

使用機器に応じて，最適条件を設定できるように，必要最低限の条件を示してある。カラム充てん剤の種類，長さ，内径及び分析条件を考慮し設定を行う。また，分離定量可能な分析条件が得られる場合には，酢酸エチル，メチルイソブチルケトン，トルエン，スチレン及びキシレンを同時に分析する。キャピラリーカラムを用いてもよい。

第１ 敷地境界線における濃度の測定

３ 測定の手順

（2）試料ガスの採取

《解説》

1）２．２メチルメルカプタンの項と同様のものを使用する。

2）試料の採取は，悪臭物質の濃度が時間によって変動したり，試料採取者がにおいを感じてから採取するまでに時間差が生じたり，さらに，試料採取者の嗅覚が対象とする臭気に順応する場合があるので，複数回（例えば，３～５回）採取する。採取した試料は，

できるだけ効率よく分析に供するために，採取後，嗅覚または検知管等の手段を用いて，採取したいくつかの試料の中からにおいの強いものを選別し，それらについて分析を行うようにする。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（3）試料の濃縮

《解説》

２．２メチルメルカプタンの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（4）ガスクロマトグラフ分析

《解説》

２．２メチルメルカプタンの項と同様。

備考 　１　定量が可能な場合・・・・・・・・

《解説》

分析用試料のイソブタノール濃度（数ppm程度）が高い場合には，濃縮操作を省略し，直接GCに注入して分析する。

第１　敷地境界線における濃度の測定 　３　測定の手順 　　（5）検量線の作成

備考 　３　検量線の作成・・・・・・・・

《解説》

検量線の作成において，ノルマルペンタンで希釈するとイソブタノールのピークがGC分析時に溶媒の影響で分離が悪くなる場合がある。このような時には，校正用ガス瓶を用いてイソブタノールを気化すれば，溶媒の影響がなくGC分析できる。例えば，イソブタノール原液４μℓをマイクロシリンジで取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に注入す

る（１段希釈)。この校正用ガス瓶を約100℃に加熱して，イソブタノールを気化させる。常温に戻ってからガスシリンジで１mℓ取り，他の校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に希釈することにより，0.969ppm（０℃，101.3kPa）の標準ガスが得られる（２段希釈）。

$$\text{校正用ガス中の濃度}\quad C\ (\text{ppm}) = \frac{\text{比重}(\text{g/ml}) \times \text{注入量}(\mu\text{l}) \times 22.4(\text{l})}{\text{分子量}(\text{g}) \times \text{校正用ガス瓶の体積}(\text{ml})}$$

$$\text{１段希釈}\quad C1\ (\text{ppm}) = \frac{0.8018\text{g/ml} \times 4\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{74.12\text{g} \times 1{,}000\text{ml}} = 969$$

$$\text{２段希釈}\quad C2\ (\text{ppm}) = \frac{969 \times 1\text{ml}}{1{,}000\text{ml}} = 0.969$$

２．５．６．２　昭和47年環境庁告示第９号別表第５の第２

（気体排出口における流量の測定）

第2 気体排出口における流量の測定 　備考１　定量が可能な場合・・・・ 　　２　妨害成分がなく・・・・

《解説》

２．５．６．１　第１敷地境界線における濃度の測定と同様。

２．５．７　その他の留意事項

その他　１ 　ポーラスポリマービーズの保持量について

《解説》

Tenax GC，Chromosorb 101及びPorapak Qの常温における保持量を，**図2．5－2～図2．5－4**に示す。吸着剤として試料の捕集に最も多く使用されているTenax GCのイソブタノールの保持率は，試料５ℓを吸引した場合回収率が60％程度であり，常温吸着法には採用できなかった。Porapak Qの場合には，イソブタノールの保持量は良いが妨害成分が多いので使用する時には注意する。

○:ノルマルブタノール　△:イソブタノール　□:セカンダリーブタノール　●:ターシャリーブタノール
▲:ノルマルプロパノール　■:イソプロパノール
◎:エタノール　×: メタノール

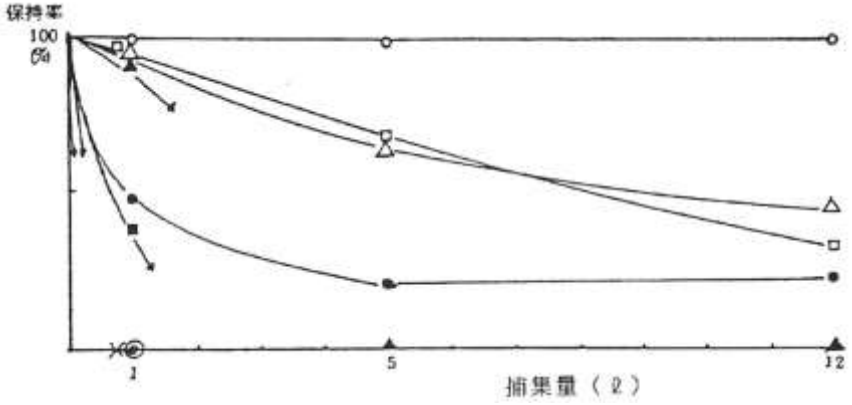


図2．5－2　Tenax GCの保持量[14)]

○:ノルマルブタノール　△:イソブタノール　□:セカンダリーブタノール　●:ターシャリーブタノール
▲:ノルマルプロパノール　■:イソプロパノール
◎:エタノール　×: メタノール

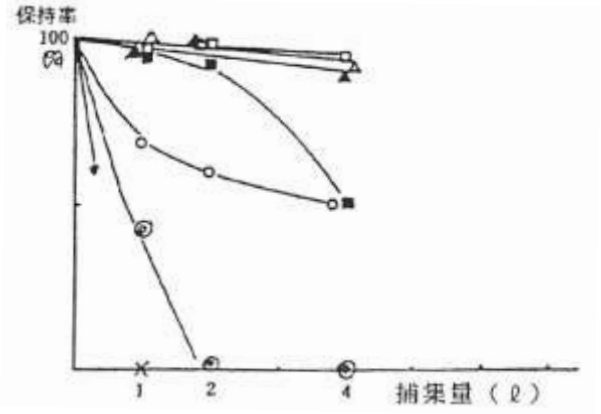


図2．5－3 Chromosorb 101の保持量[14)]

○:ノルマルブタノール　△:イソブタノール　□:セカンダリーブタノール　●:ターシャリーブタノール
▲:ノルマルプロパノール　■:イソプロパノール
◎:エタノール　×: メタノール

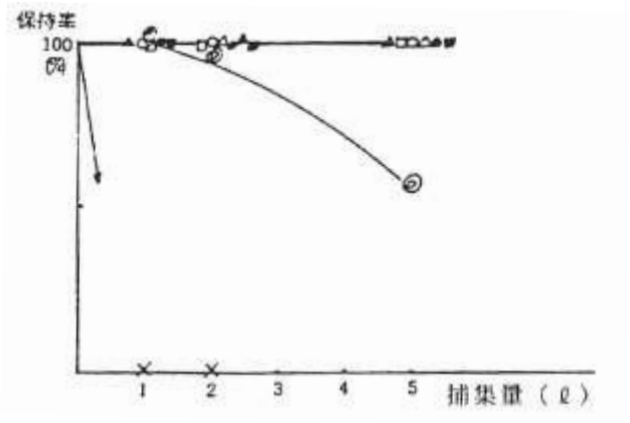


図2．5－4　Porapak Qの保持量[14)]

その他　2 　　イソブタノールの回収率及び繰り返し精度について

《解説》

常温吸着法（Tenax GC使用）及び低温濃縮法によるイソブタノールの回収率及び繰り返し精度を，**表2．5－2**に示す。

ただし，いずれの方法も捕集量は1ℓである。捕集量が１ℓであれば常温吸着法でも回収率及び繰り返し精度が良いことがわかる。

表2．5－2　イソブタノールの回収率及び繰り返し精度

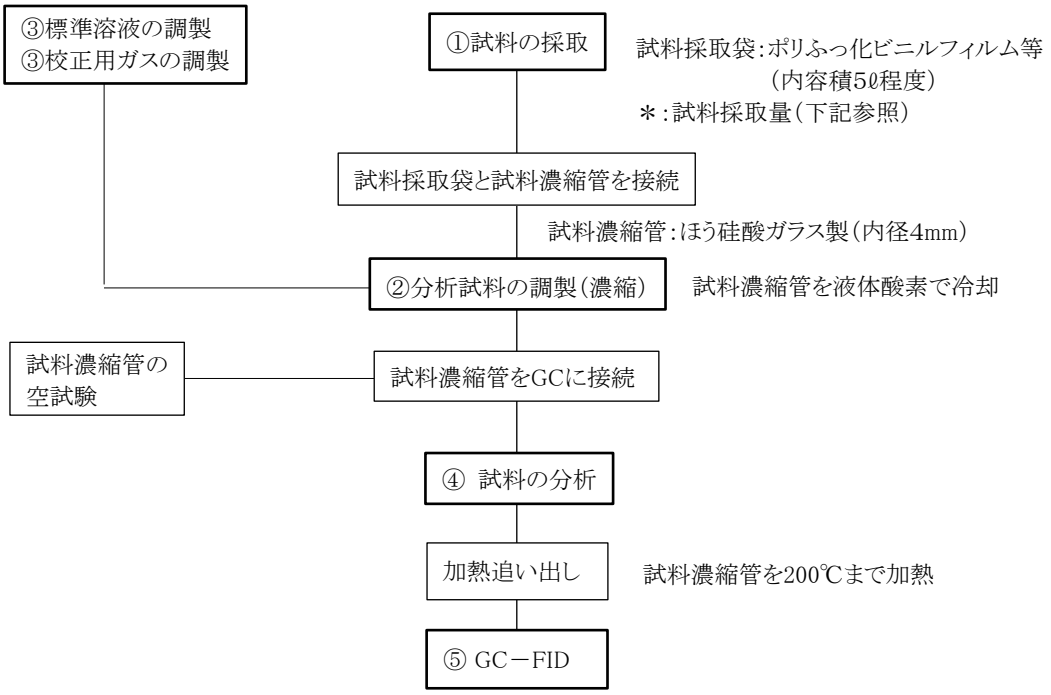
捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	0.107ppm	0.103ppm
	2	0.105	0.115
	3	0.105	0.105
	4	0.103	0.103
	5	0.112	0.097
平　均　値（ppm）		0.106	0.105
標 準 偏差（ppm）		0.00343	0.00654
変 動 係 数（%）		3.2	6.2
回　収　率（%）		97.6	96.1

２．６　酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン

２．６．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』

『気体排出口における流量の測定－低温濃縮法』



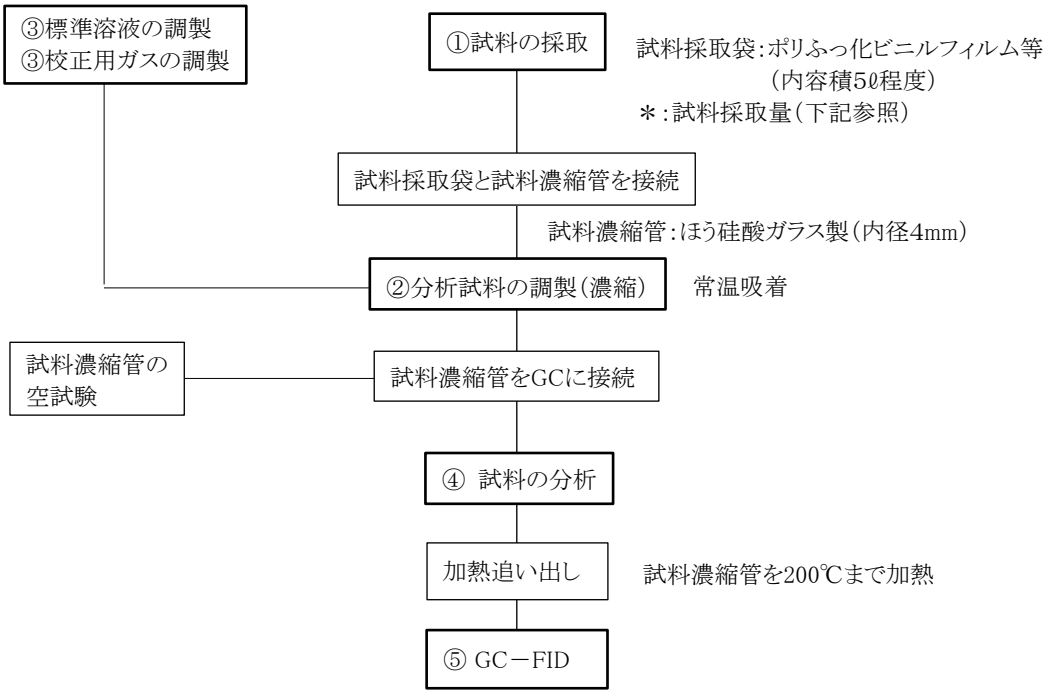
＊：試料採取量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合：６～30秒以内（５ℓ程度）

『気体排出口における流量の測定』の場合：特に規程はない（５～10ℓ程度）

『敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法』

『気体排出口における流量の測定－常温吸着法』

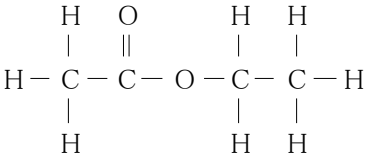


＊：試料採取量

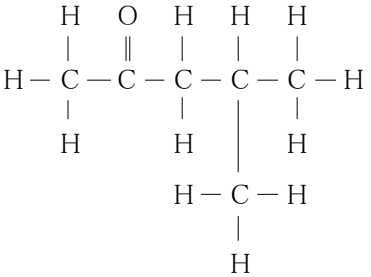
『敷地境界線における濃度の測定』の場合： 6～30秒以内（5ℓ程度）

『気体排出口における流量の測定』の場合：特に規程はない（5～10ℓ程度）

２．６．２　構造式



酢酸エチル
$(CH_3)COOCH_2CH_3$



メチルイソブチルケトン
$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$

２．６．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
酢酸エチル	$(CH_3)COOCH_2CH_3$	88.11	0.9005	−83.6	76.82	水100gに7.87g
メチルイソブチルケトン	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	100.16	0.7960	−84.7	115.9	水 100g に 1.7g

２．６．４　『敷地境界線における濃度の測定』

２．６．４．１　『敷地境界線における濃度の測定ー低温濃縮法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第６の第１（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを低温濃縮する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料濃縮管を接続し，試料濃縮管を加熱してカラムに導入し酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式（3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを低温濃縮する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径４mm程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤（担体のみ：液相が無い物）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

【③標準溶液の調製】

容量100mℓのメスフラスコに，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ1.0gを取りノルマルペンタンに溶かし，ノルマルペンタンを標線まで加える。

この溶液１μℓは，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ10μg含まれる。

【③校正ガスの調製の場合】

酢酸エチル４μℓ及びメチルイソブチルケトン６μℓをマイクロシリンジに取り校正用ガス瓶（容量1,000mℓ，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させ調製する。このガス１mℓは，酢酸エチルの気体で0.916μℓ，メチルイソブチルケトンの気体で1.07μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを低温濃縮する。その後，液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を−183℃から200℃程度まで約1分間で加熱脱着させ，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンをカラムに導入し，恒温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料は，冷暗所に保存する(注1)。

(注1)試料採取後は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器 ： 水素炎イオン化検出器（FID）

カ　　ラ　　ム ： ガラス製，内径３mm，長さ３m

カラム充てん剤 ： 25%ユーコンオイル50LB 550X Uniport HP

注 入 口 温 度 ： 110℃

カ ラ ム 温 度 ： 90℃

キャリヤーガス ： 窒素，50mℓ／分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を１/10～１/100に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて１μℓを取り，【④試料の分析】で行う。または，校正用ガスを用いる場合は，【③校正用ガスの調製の場合】のガスを１/100～１/1,000に希釈したものを，ガスシリンジを用いて1～5mℓを取り，【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らして酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量を求める。

４－１）濃度の算出（標準溶液の調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めた酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量 A（μg）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppm として求める。

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{22.4 \times A}{M^{*} \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

*M: 分子量（酢酸エチル：88.11 メチルイソブチルケトン：100.16）

４－２）濃度の算出（校正用ガスの調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めた酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量 A（μℓ）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

５）定量下限

試料採取量を１ℓとした場合の定量下限は，0.01ppm程度である。

６）試薬

（1）ノルマルペンタン：特級試薬

（2）酢酸エチル：特級試薬

（3）メチルイソブチルケトン：特級試薬

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（10mℓ，100mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ，５mℓ，10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（5μℓ，100μℓ）

（4）ガスシリンジ（１mℓ，５mℓ）

（5）ガラス製カラム：ガラス製，内径３mm，長さ３m

（6）カラム充てん剤：25%ユーコンオイル50LB 550X

（7）試料濃縮管

（8）ステンレス製注射針

（9）温度制御器

（10）試料採取袋（容量５～10ℓ程度，テドラーまたはポリエステル製）

（11）校正用希釈瓶（容量1,000mℓ程度）

（12）ジュワー瓶（0.5ℓ及びタンク10ℓ）

（13）液体酸素

（14）GC（FID装備）

（15）試料ガス採取装置

（16）試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ，流量計）

２．６．４．２ 『敷地境界線における濃度の測定ー常温吸着法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第６の第２（第２部 ３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料をポーラスポリマービーズを充てんした試料捕集管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを吸着捕集する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料捕集管を接続し，試料捕集管を加熱して酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンをカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３種類（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式（3）試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管（ほう硅酸ガラス，内径５mm程度，長さ18cm程度）に充てん剤(注1)を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料捕集管に窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

(注1)充てん剤としては，Tenax GCを用いる。

【②分析試料の調製】

試料採取袋の試料を常温で試料捕集管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを常温吸着する。

【③標準溶液の調製】

２．６．４．１ 『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③標準溶液の調製】と同様。

【③校正ガスの調製の場合】

２．６．４．１ 『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③校正用ガスの調製

の場合】と同様。

【④試料の分析】

試料捕集管をGCに接続する。CCの三方コックを切り替えて試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料捕集管を常温から200℃程度まで約１分間で加熱脱着させ，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンをカラムに導入し，恒温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料は，ただちに試料捕集管に吸着捕集し，冷暗所に保管する（注2)。

(注2)試料捕集管は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

２．６．４．１ 『敷地境界線における濃度の測定―低温濃縮法』の【⑤分析方法】と同様。

１）試薬

(1) ノルマルペンタン：特級試薬

(2) 酢酸エチル：特級試薬

(3) メチルイソブチルケトン：特級試薬

(4) ポーラスポリマービーズ：Tenax GC

２）装置・器具

(1) メスフラスコ（10mℓ, 100mℓ）

(2) ホールピペット（1mℓ，５mℓ, 10mℓ）

(3) マイクロシリンジ（５μℓ, 100μℓ）

(4) ガスシリンジ（１mℓ，５mℓ）

(5) カラム：ガラス製，内径３mm，長さ３m

(6) カラム充てん剤：25%ユーコンオイル50LB 550X

(7) 試料捕集管

(8) ステンレス製注射針

(9) 温度調節器

(10) 試料採取袋（容量５～10ℓ程度，テドラーまたはポリエステル製）

(11) 校正用希釈瓶（容量1,000mℓ程度）

(12) GC（FID装備）

(13) 試料ガス採取装置

(14) 試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ，流量計）

２．６．５ 『気体排出口における流量の測定』

【測定方法の概要】

排出ガス中の酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン濃度が，濃縮操作をしないでGCで検出できる場合には，試料採取袋に採取した排出ガスの一部を直接カラムに導入し分析する。

濃縮操作をしなければGCで検出できない場合には，２．６．４．1及び2．６．４．２ 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様の操作を行う。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ，排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，２形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

１）試料採取袋の排出ガスを，直接ガスシリンジに取る。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを低温濃縮する。

３）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを常温で試料捕集管に通し，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを常温吸着する。

【④試料の分析】

１）試料採取袋に採取した排出ガス1mℓをガスシリンジに分取し，FIDを備えたGCに直接導入して，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを分析する。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

１）の操作で定量下限に達しない低濃度の場合は2．６．４．1及び2．６．４．２ 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

２．１ アンモニアの項と同様。

２．６．６　特定悪臭物質の測定の方法の解説

２．６．６．１　昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第1

（敷地境界線における濃度の測定ー低温濃縮法）

第１　敷地境界線における浪度の測定－低温濃縮法

１　試薬

（1）ノルマルペンタン

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法

１　試薬

（2）酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

《解説》

計算例を示すと，ノルマルペンタン１μℓ中に酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ10μg含む。

酢酸エチル，メチルイソブチルケトン＝ $\frac{1.0\mathrm{g}}{100\mathrm{ml}}$ =10μg/μl

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法

２　装置及び器具

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法

３　測定の手顛

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

備考

3　検量線の作成・・・・・・・・

《解説》

検量線の作成において，ノルマルペンタンで希釈すると酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのピークの分離が溶媒の影響で悪くなる場合がある。このような時には，校正用ガス瓶を用いて酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを気化すれば，溶媒の影響がなくGC分析できる。例えば，酢酸エチルの原液４μℓ及びメチルイソブチルケトンの原液６μℓをマイクロシリンジで取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に注入する。この校正用ガス瓶を約100℃に加熱して，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを気化させる（１段希釈)。常温に戻してからガスシリンジで１mℓを取り，他の校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に希釈することにより，酢酸エチル0.919ppm及びメチルイソブチルケトン1.07ppm（０℃，101.3kPa）の標準ガスが得られる（２段希釈）。

１）酢酸エチル

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.9005\mathrm{g/ml} \times 4\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{88.11\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 916$$

２段希釈

$$C2(\mathrm{ppm}) = \frac{916 \times 1\mathrm{ml}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 0.916$$

２）メチルイソブチルケトン

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.7960\mathrm{g/ml} \times 6\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{100.16\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 1{,}070$$

２段希釈

$$C2(\mathrm{ppm}) = \frac{1070 \times 1\mathrm{l}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 1.07$$

２．６．６．２　昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第2（敷地境界線における濃度の測定ー常温吸着法）

第２ 敷地境界線における濃度の測定ー常温吸着法

１ 試薬

（1）酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

《解説》

２．６．６．２ 第１ 敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法と同様。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

１ 試薬

（2）ポーラスポリマービーズ

《解説》

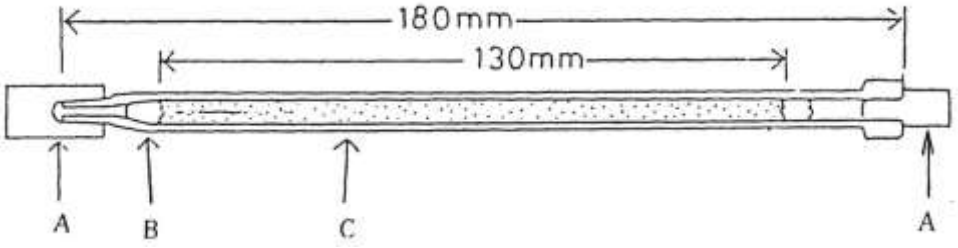
GC/MSを使用した2．4 アルデヒドの項のTenax GC と同様。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

２ 装置及び器具

《解説》

装置及び器具は，GC/MSを使用した2．4アルデヒドの項と同様。ただし，試料捕集管の中にはTenax GC 0.6g程度を充てんする。試料捕集管の例を，**図2．6－1**に示す。



A：テフロン栓　B：石英ガラスウール　C：Tenax GC

図2．6－1　試料捕集管の例

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

３ 測定の手順

（1）空試験

《解説》

空試験は，試料捕集管とカラムから溶出する不純物の有無を確認する。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

３ 測定の手順

（3）試料ガスの採取

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

３ 測定の手順

（3）試料ガスの捕集

《解説》

試料を採取した後，ただちに試料捕集管に捕集する。試料の捕集は，ステンレス製注射針を着ける側から行うようにする。この理由は，試料捕集管の形状にもよるが一般的にその向きの方が空隙が小さく，ガラス壁面等への吸着が少ないためである。また，検量線を作成する際に，シリコンゴム栓側から注入を行うと試料捕集管の形状によっては，空隙がありすぎてTenax GCに標準溶液が届かず，ピークが小さくなる場合があるので必ずTenax GCに標準溶液を吸着させる。

第２ 敷地境界線における浪度の測定－常温吸着法

３ 測定の手順

（5）検量線の作成

《解説》

１）標準溶液の注入は，試料捕集管のステンレス製注射針を着ける側から行い充てん剤（Tenax GC）に直接標準溶液が届くようにする。

２）Tenax GCを使用する場合には，標準溶液よりもガスで検量線を作成する方が簡便である。標準溶液の場合は，ノルマルペンタンの溶媒ピークにより，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのピークに影響を受ける場合がある。この解決法のひとつとして，標準溶液をTenax GCに吸着した後40℃でキャリヤーガスを200mℓ程度流し，ノルマルペンタンを追い出してからGCに接続する。１ℓ以上流すと，Tenax GCの酢酸エチルに対する保持能力がなくなるので注意する。

２．６．６．３　昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第3
（気体排出口における流量の測定）

第３　気体排出口における流量の測定

備考１　定量が可能な場合・・・・

　　２　妨害成分がなく・・・・

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

２．６．７　その他の留意事項

その他　１

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの繰り返し精度について

《解説》

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの繰り返し精度を，**表２．６－１**に示す。

表２．６－１　繰り返し精度

単位：ng/mℓ

物質名 / 捕集方法		メチルイソブチルケトン		酢酸エチル	
		常温吸着法	低温濃縮法	常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	4.00	3.91	10.8	11.1
	2	4.06	4.09	11.3	11.7
	3	3.99	4.04	11.2	11.2
	4	3.75	3.76	10.7	11.1
	5	4.09	3.78	11.5	11.0
平 均 値		3.98	3.92	11.1	11.2
変動係数(%)		3.0	3.8	3.1	2.5

その他　２

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの分離例について

《解説》

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのガスクロマトグラムを，**図２．６－２**に示す。

検出器：FID　カラム：２５%Ucon oil　50LB　550X
３m×３mmφ
カラム温度：30～70℃　５℃／分　キャリヤーガス：窒素60mℓ／分

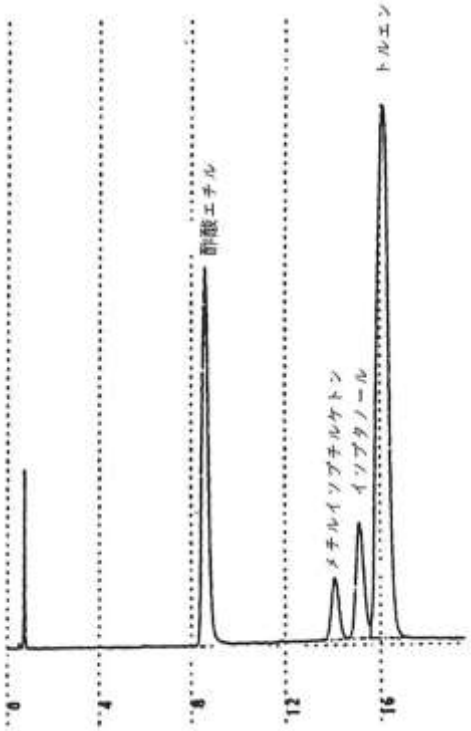


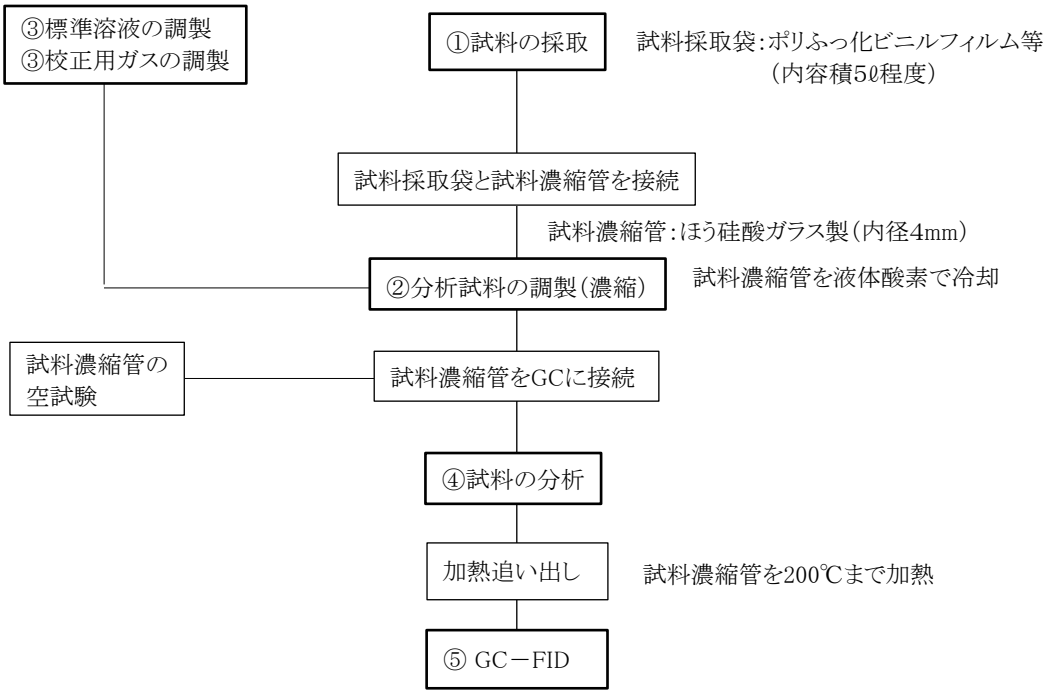
図2．６－２　ガスクロマトグラム

２．７　トルエン，スチレン及びキシレン

２．７．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』

『気体排出口における流量の測定－低温濃縮法』



＊：試料採取量

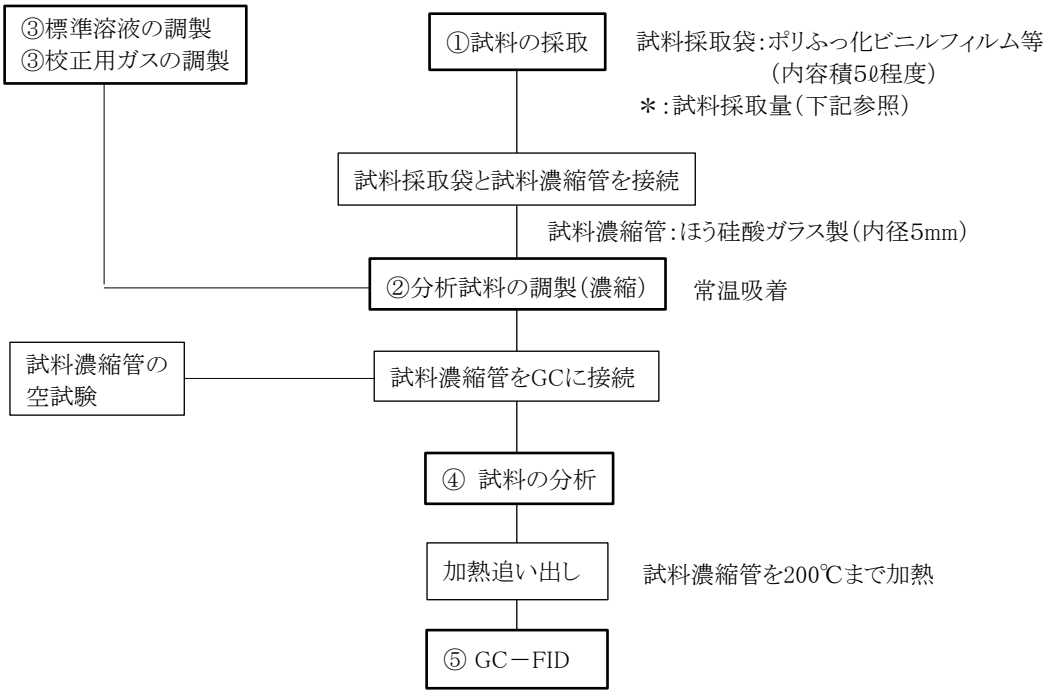
『敷地境界線における濃度の測定』の場合：６～30秒以内（５ℓ程度）

『気体排出口における流量の測定』の場合：特に規程はない（５～10ℓ程度）

注）スチレンを除く

『敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法』

『気体排出口における流量の測定－常温吸着法』



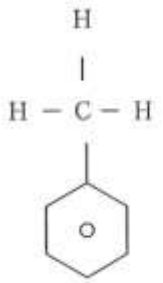
＊：試料採取量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合：６～30秒以内（５ℓ程度）

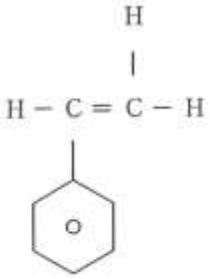
『気体排出口における流量の測定』の場合：特に規程はない（５～10ℓ程度）

注）スチレンを除く

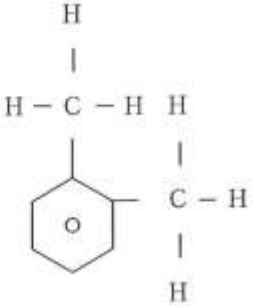
２．７．２　構造式



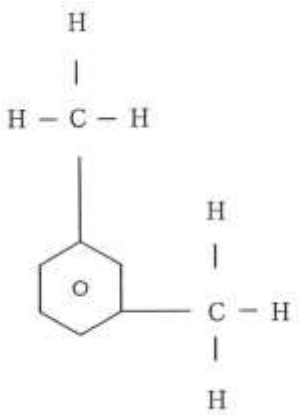
トルエン$C_6H_5CH_3$



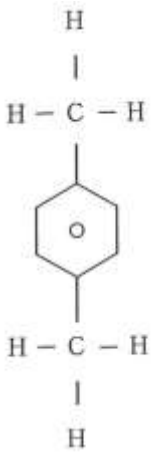
スチレン$C_6H_5CHCH_2$



オルトキシレンC_6H_4（CH_3）$_2$



メタキシレンC_6H_4（CH_3）$_2$



パラキシレンC_6H_4（CH_3）$_2$

２．７．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
トルエン	$C_6H_5CH_3$	92.14	0.8716	−95	110.8	不溶
スチレン	$C_6H_5CHCH_2$	104.15	0.907	−317	145.8	微溶
オルトキシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	0.881	−25	144	不溶
メタキシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	0.867	−47.4	139.3	不溶
パラキシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	0.8610	13.2	138.5	不溶

２．７．４　『敷地境界線における濃度の測定』

２．７．４．１　『敷地境界線における濃度の測定ー低温濃縮法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第７の第１（第２部　３．悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，トルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）を低温濃縮する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料濃縮管を接続し，試料濃縮管を加熱してトルエン，スチレン及びキシレンをカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて，試料採取袋に６秒以上30秒以内で全量５ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，３形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式（3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，トルエン，スチレン及びキシレンを低温濃縮する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製，内径４mm程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤（担体のみ：液相が無い物）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

【③標準溶液の調製】

容量100mℓのメスフラスコにトルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）それぞれ1.0gを取りノルマルペンタンに溶かし，ノルマルペンタンを標線まで加える。

この溶液１μℓは，トルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）それぞれ10μg含まれる。

【③校正用ガスの調製の場合】

トルエン５μℓ，スチレン５μℓ，オルトキシレン５μℓ，メタキシレン５μℓ及びパラキシレン５μℓをマイクロシリンジに取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ，希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注人し，校正用ガス瓶を加熱（100℃程度）気化させ調製する。

このガス１mℓは，トルエンの気体として1.06μℓ，スチレンの気体として0.975μℓ，オルトキシレンの気体として0.928μℓ，メタキシレンの気体として0.916μℓ，及びパラキシレンの気体として0.908μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

液体酸素で冷却した試料濃縮管を，GCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を−183℃から200℃程度まで約1分間(注1)で加熱脱着させ，トルエン，スチレン及びキシレンをカラムに導入し昇温分析する。

(注1)できるだけ速く昇温させる

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料は，冷暗所に保管する(注2)。

(注2)試料採取後は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器 ： 水素炎イオン化検出器（FID）

カ　　ラ　　ム ： ガラス製，内径３mm，長さ３m

カラム充てん剤 ： ５％SP－1200+1.75％ベントン34　Uniport HP

注 入 口 温 度 ： 120℃

カ ラ ム 温 度 ： 40～100℃　５℃／分昇温

キャリヤーガス ： 窒素，50mℓ／分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を１/10～１/100に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて１μℓを取り，【④試料の分析】で行う。または，校正ガスを用いる場合は，【③校正用ガスの調製の場合】のガスを１/100～１/1,000に希釈したものを，ガスシリンジを用いて１～５mℓを取り，【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らしてトルエン，スチレン及びキシレン量を求める。

４－１）濃度の算出（標準溶液の調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めたトルエン，スチレン及びキシレン量 A（μg）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm}) = \frac{22.4 \times A}{M^{*} \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

＊ M: 分子量（トルエン：92.14 スチレン：104.15 オルトキシレン：106.17 メタキシレン：106.17 パラキシレン：106.17）

４－２）濃度の算出（校正用ガスの調製の場合）

濃度の算出は，３）定量で求めたトルエン，スチレン及びキシレン量 A（μℓ）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（Pℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C\ (\mathrm{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

５）定量下限

試料採取量を１ℓとした場合の定量下限は, 0.0lppm程度である。

６）試薬

（1）ノルマルペンタン：特級試薬

（2）トルエン：特級試薬

（3）スチレン：特級試薬

（4）オルトキシレン：特級試薬

（5）メタキシレン：特級試薬

（6）パラキシレン：特級試薬

７）装置・器具

（1）メスフラスコ（10mℓ, 100mℓ）

（2）ホールビペット（１mℓ, ５mℓ, 10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（５μℓ, 100μℓ）

（4）ガスシリンジ（１mℓ, ５mℓ）

（5）ガラス製カラム：ガラス製, 内径３mm, 長さ３m

（6）カラム充てん剤：５％SP－1200＋1.75％ベントン34

（7）試料濃縮管

（8）ステンレス製注射針

（9）温度調節器

（10）試料採取袋（容量５～10ℓ程度, ポリエステル製）

（11）校正用希釈瓶（容量1,000mℓ程度）

（12）ジュワー瓶（0.5ℓ, 及びタンク10ℓ）

（13）液体酸素

（14）GC（FID装備）

（15）試料ガス採取装置

（16）試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ, 流量計）

２．７．４．２ 『敷地境界線における濃度の測定ー常温吸着法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第７の第２（第２部 ３．悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料をポーラスポリマービーズを充てんした試料捕集管に通し,

トルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）を常温吸着捕集する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料捕集管を接続し，試料捕集管を加熱してトルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）をカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

２．７．４．１『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【①試料の採取】と同様。

【試料ガス採取装置】

２．７．４．１『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【試料ガス採取装置】と同様。

【②分析用試料の調製】

試料採取袋の試料を常温で試料捕集管に通し，トルエン，スチレン及びキシレンを常温吸着する。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管（ほう硅酸ガラス，内径５mm程度，長さ18cm程度）に充てん剤(注3)を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料捕集管に窒素を流しながら200℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

(注3)充てん剤としては，Tenax GC（現在はTenax GCが製造中止のため代替えとしてTenax TA）を用いる。

【③標準溶液の調製】

２．７．４．１『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③標準溶液の調製】と同様。

【③校正用ガスの調製の場合】

２．７．４．１『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③校正ガスの調製の場合】と同様。

【④試料の分析】

試料捕集管をGCに接続する。GCの三方コックを切り換えて試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料捕集管を常温から200℃程度まで約1分間で加熱脱着させ，トルエン，スチレン及びキシレンをカラムに導人し，昇温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料を，ただちに試料捕集管に吸着捕集し，冷暗所に保存(注4)する。

(注4)試料捕集管は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

２．７．４．１ 『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【⑤分析方法】と同様。

１）試薬

（1）ノルマルペンタン：特級試薬

（2）トルエン：特級試薬

（3）スチレン：特級試薬

（4）オルトキシレン：特級試薬

（5）メタキシレン：特級試薬

（6）パラキシレン：特級試薬

（7）ポーラスポリマービーズ：Tenax GC （Tenax TA）

２）装置・器具

（1）メスフラスコ（10mℓ, 100mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ，５mℓ, 10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（５μℓ, 100μℓ）

（4）ガスシリンジ （１mℓ，５mℓ）

（5）ガラス製カラム：ガラス製，内径３mm，長さ３m

（6）カラム充てん剤：５％SP－1200＋1.75％ベントン34

（7）試料捕集管

（8）ステンレス製注射針

（9）温度調節器

（10）試料採取袋（容量５～10ℓ程度，ポリエステル製）

（11）校正用希釈瓶（容量1,000mℓ程度）

（12）GC（FID装備）

（13）試料ガス採取装置

（14）試料ガス濃縮装置（吸引ポンプ，流量計）

２．７．５ 『気体排出口における流量の測定』

スチレンを除く。

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第７の第１

昭和47年環境庁告示第９号別表第７の第２

【測定方法の概要】

排出ガス中のトルエン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）濃度が，濃縮操作をしないでGCで検出できる場合には，試料採取袋に採取した排出ガスの一部を直接カラムに導入し分析する。濃縮操作をしなければGCで検出できない場合には，2．7．4．1及び2．7．4．2 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様の操作を行う。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ，排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として，２形式（(1)吸引ポンプ形式（2)吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

１）試料採取袋の排出ガスを，直接ガスシリンジに取る。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し，トルエン及びキシレンを低温濃縮する。

３）定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを常温で試料捕集管に通し，トルエン及びキシレンを常温吸着する。

【④試料の分析】

１）試料採取袋に採取した排出ガス１mℓをガスシリンジに分取し，FIDを備えたGCに直接導入して，トルエン及びキシレンを分析する。

２）定量下限に達しない低濃度の場合

１）の操作で定量下限に達しない低濃度の場合は，2．7．4．1及び2．7．4．2 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格28808に定める方法】

1 アンモニアの項と同様。

２．７．６　特定悪臭物質の測定の方法の解説

２．７．６．１　昭和47年環境庁告示第9号別表第7の第1

（敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法）

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法 　１　試薬 　　（1）ノルマルペンタン

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法 　１　試薬 　　（2）トルエン、スチレン及びキシレン標準溶液

《解説》

キシレンとは，異性体（オルト，メタ及びパラ）の総称である。標準溶液は，トルエン，スチレン及びキシレンの３異性体の計５種類をノルマルペンタンに溶解する。

１）計算例を示すと，ノルマルペンタン１μℓ中にトルエン，スチレン，オルトキシレン，メタキシレン及びパラキシレンそれぞれ10μg含む。

トルエン，スチレン，オルトキシレン，メタキシレン及びパラキシレン

$$= \frac{1.0\mathrm{g}}{100\mathrm{ml}} = 10\,\mu\mathrm{l/ml}$$

２）トルエン等の標準溶液のガスクロマトグラフの分離例を，**図２．７－１**に示す。

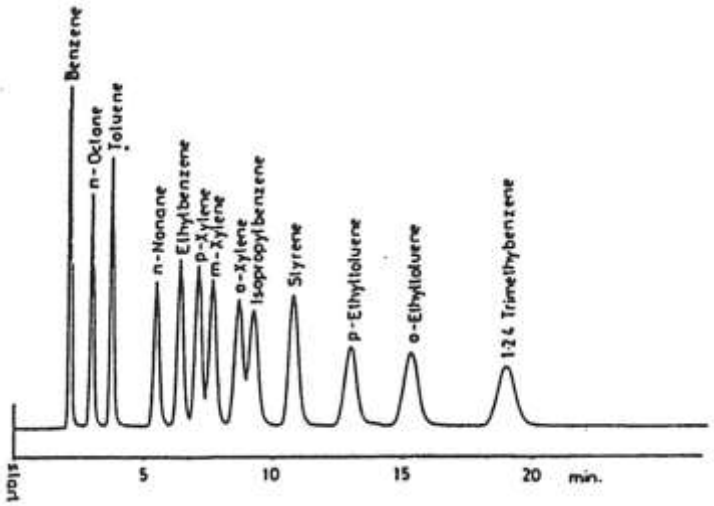


図2．7－1　標準溶液によるガスクロマトグラフの分離例

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法 　２　装置及び器具

《解説》

１）装置及び器具は，2．5 イソブタノールの項と同様。

２）充てん剤によってノルマルデカンとスチレンが保持時間が同じ可能性があるので，分離状況を確認する。

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法 　３　測定の手順

《解説》

2．5 イソブタノールの項と同様。

備考 　３　検量線の作成・・・・・・・・

《解説》

検量線の作成において，ノルマルペンタンで希釈した標準溶液を用いるとトルエン，スチレン及びキシレンのピークの分離が溶媒の影響で悪くなる場合かある。このような時には，溶媒希釈ではなく校正用ガス瓶を用いてガス化すれば，溶媒の影響がなくGC分析できる。

例えば，トルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）の原液５μℓをマイクロシリンジで取り，校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に注入する。この校正用ガス瓶を

約100℃に加熱して，トルエン，スチレン及びキシレン（オルト，メタ，パラ）を気化させる（１段希釈)。常温にもどしてからガスシリンジで１mℓ取り，他の校正用ガス瓶（容量1,000mℓ程度）に希釈することにより，トルエン1.06ppm，スチレン0.975ppm，オルトキシレン0.928ppm，メタキシレン0.916ppm及びパラキシレン0.908ppm（０℃，101.3kPa）の校正ガスが得られる（２段希釈）。

１）トルエンの校正ガス

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.8716\mathrm{g/ml} \times 5\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{92.14\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 1{,}060$$

２段希釈

$$C2(\mathrm{ppm}) = \frac{1060 \times 1\mathrm{ml}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 1.06$$

２）スチレンの校正ガス

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.907\mathrm{g/ml} \times 5\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{104.15\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 975$$

２段希釈

$$C2(\mathrm{ppm}) = \frac{975 \times 1\mathrm{ml}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 0.975$$

３）オルトキシレンの校正ガス

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.881\mathrm{g/ml} \times 5\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{106.17\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 928$$

２段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{928 \times 1\mathrm{ml}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 0.928$$

４）メタキシレンの校正ガス

１段希釈

$$C1(\mathrm{ppm}) = \frac{0.867\mathrm{g/ml} \times 5\mu\mathrm{l} \times 22.4\mathrm{l}}{106.17\mathrm{g} \times 1{,}000\mathrm{ml}} = 916$$

２段希釈

$$C2(\mathrm{ppm}) = \frac{916 \times 1\mathrm{ml}}{1{,}000\mathrm{ml}} = 0.916$$

5）パラキシレンの校正ガス

1段希釈

$$C1(ppm)=\frac{0.8610g/ml\times5\mu l\times22.4l}{106.1g\times1,000ml}=908$$

2段希釈

$$C2(ppm)=\frac{908\times1ml}{1,000ml}=0.908$$

試料捕集管を用いたトルエンの検量線例を，**図2．7－2**に示す。

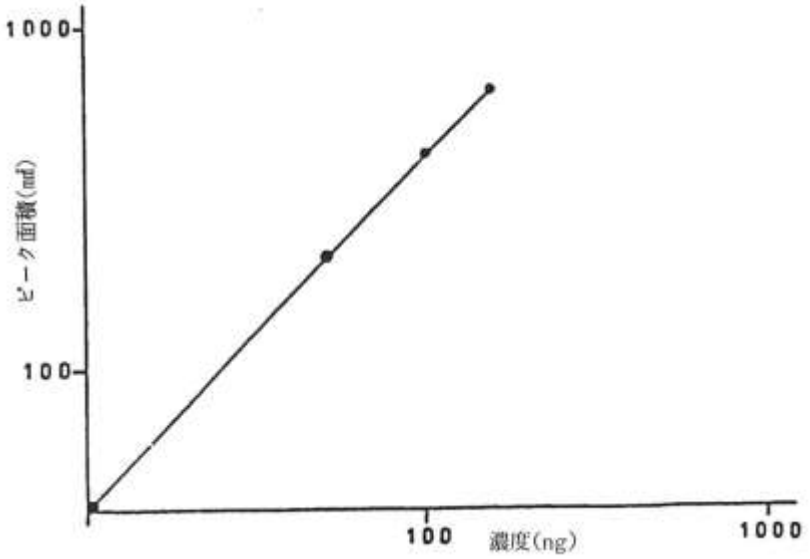


図2．7－2　試料捕集管を用いたトルエンの検量線例

2．7．6．2　昭和47年環境庁告示第9号別表第7の第2

（敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法）

第2　敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

1　試薬

（1）トルエン、スチレン及びキシレン標準溶液

《解説》

2．7．6．1 第1敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法と同様。

第2　敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

1　試薬

（2）ポーラスポリマービーズ

《解説》

GC/MSを使用した2．4アルデヒド類の項のTenax GCと同様。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法 ２ 装置及び器具

《解説》

２．６ 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの項と同様。

第２ 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法 ３ 測定の手順

《解説》

２．６ 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの項と同様。

２．７．６．３ 昭和47年環境庁告示第9号別表第7の第3

（気体排出口における流量の測定）

第３ 気体排出口における流量の測定 備考 １ 定量が可能な場合・・・・ ２ 妨害成分がなく・・・・

《解説》

２．５ イソブタノールの項と同様。

２．７．７ アンケートの質問に対する回答及び解説

アンケート調査を行った平成２年は，トルエンやキシレンの測定方法はまだ告示されていなくスチレンだけであったので，ここではスチレンだけについての回答及び解説である。

Ｑ１ 試料捕集管はガラス製に限定せず、内部をガラスコーティングしたステンレス管の採用を検討すべき。

Ｑ２ 試料捕集管の保存及び運搬時において妨害を受けることがある。

《Ａ１》《Ａ２》

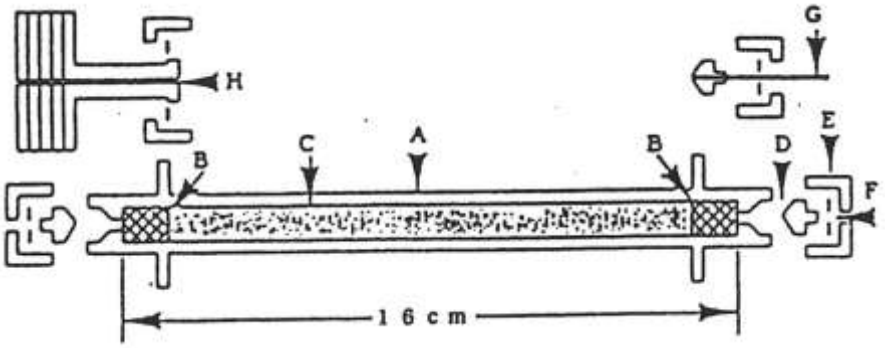
試料採取後の試料捕集管の保存は，できる限り短くする必要がある。試料捕集管の連搬

及び保存時において妨害を受ける場合には，告示されていないが気密性の高いステンレス製試料捕集管が良い。ステンレス製試料捕集管例を，**図2．7－3**に示す。

1）ステンレス製試料捕集管に0.6gのTenax GCを充てんし，充てん層の両端を石英ガラスウールで固定したものを試料捕集管として使用する。この試料捕集管をGCのカラム槽に入れ，キャリヤーガスを50mℓ／分程度流しながら250℃で６時間程度空焼きし，室温付近まで冷却後ステンレス製盲ニップルで密栓する。

2）試料ガス採取方法は，試料採取袋を試料捕集管に接続して吸引ポンプ及び流量計をセットし，0.1～0.5ℓ/分の速度で２ℓ吸引する。試料を捕集した試料捕集管を，ステンレス製盲ニップルで密栓し，分析時まで冷凍庫で保存する。

3）とにかくできるだけ早く分析をおこなう。保存する場合には，清浄な場所に置き，溶媒が保管や使用されている試験室には置かないこと。



A：ステンレス製試料捕集管　B：石英ガラスウール　C：Tenax G C
D：ニップル　E：ナット　F：バッキン　G：ニップル付注射針
H：ニップル付キャリヤーガス導管

図2．7－3　ステンレス製試料捕集管の例

Q３ パックドカラムからキャピラリーカラムに変えた方が感度と分離の点でよい

《Ａ３》

昭和51年改正では，パックドカラムを使用することになっていたが，平成６年の測定方法の改正では，キャピラリーカラムを用いてもよいことになった。

キャピラリーカラムを使用する場合の測定方法例を下記に示す。

Tenax GCを充てんしたステンレス製試料捕集管と試料採取袋を接続し，スチレン等を常温吸着捕集した後，盲栓をする。試料捕集管の盲栓を外してニップル付注射針を試料捕集管の試料採取側に取り付ける。また，ニップル付キャリヤーガス導管を試料吸引側に取り付け，窒素を流しながら試料捕集管を250℃で12分間加熱し，トルエン，スチレン及び

キシレンを液体酸素で冷却したキャピラリーカラムに再捕集する。次にキャピラリーカラムを液体酸素から外し，分析条件と同様に50～200℃まで５℃昇温させ，水素炎イオン化検出器を備えたGCで分析する。試料導入操作例を，**図2．7－4**に示す。また，分析条件例を，**表2．7－1**に示す。

表2．7－1　GC分析条件例

項　　目	条　　件
カラム	キャピラリーカラム：SUPELCO VOCOL
	膜厚３μm，　内径0.53mm，長さ105m
カラム温度	初期温度50℃，（初期温度の保持時間０分），昇温率（毎分５℃）
	到達温度200℃（到達温度の保持時間10分）
注入口温度	100℃
キャリヤーガス	窒素、５mℓ／分
メイクアップガス	窒素、45mP／分
検出器	水素炎イオン化検出器（FID）

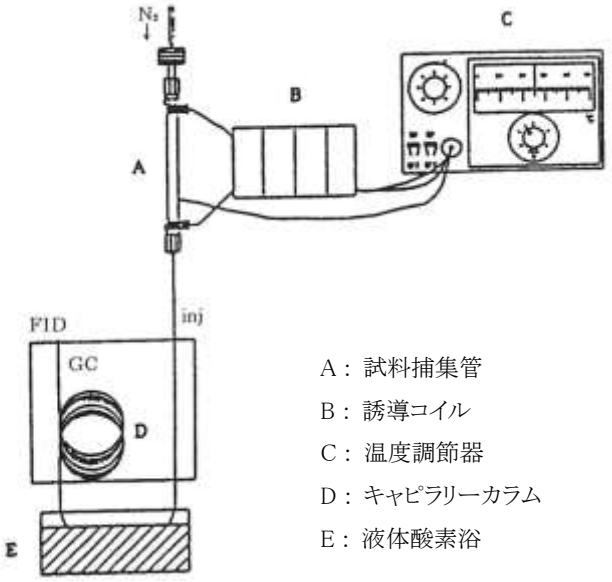


図2．7－4　試料導入操作例

キャピラリーカラムによるガスクロマトグラムを，**図2．7－5**に示す。

表2．7－1に示す分析条件例では，パラキシレンとメタキシレン，オルトキシレンとスチレンの分離が悪い。

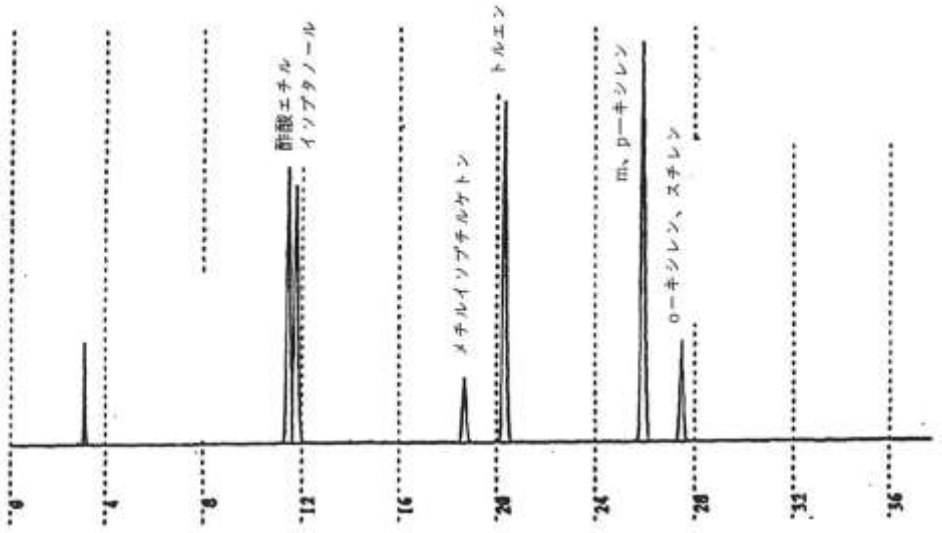


図2．7－5　キャピラリーカラムによるガスクロマトグラム[8)]

Ｑ４　試料濃縮操作が複雑である。

《Ａ４》

人間の嗅覚に比べ，まだGCの性能が劣っており，試料の濃縮操作がGCに直接注入に比べて一段階操作が多くなる。分析機器の性能の向上を期待したい。

Ｑ５　標準ガスの作製時において、ベンゼンでスチレンを溶かすとGC分析時の分離が悪い。

Ｑ６　標準溶液を使用する方法では、溶媒のテーリングのため検量線が作成しにくい。真空瓶等を使用した標準ガス法が望ましい。

《Ａ５》《Ａ６》

昭和51年改正では，標準溶液を希釈する溶媒にベンゼンを使用すると，溶媒のテーリングによる影響で分析が難しいとの指摘が多かった。そこで，平成６年の測定方法の改正では，標準溶液を希釈する溶媒がベンゼンからノルマルペンタンに変更され，更に検量線の作成において校正ガスを用いてもよいことになった。

Ｑ７　この分析では、試料捕集管加熱炉の性能が大きな要素となる。また、加熱炉から試料捕集管への熱伝導も問題となる。試料捕集管及び加熱炉の性能及び寸法の仕様をきちんと決めてはどうか。

《Ａ７》

試料捕集管加熱炉の性能に問題がある場合には，試料捕集管加熱炉に試料捕集管を挿入した時，スムースに出し入れができる程度にして，隙間をあけないようにする。隙間がありすぎると，追い出し効率が悪くなる。できるだけ（数秒）急速に200℃程度まで試料捕集管加熱炉を加熱する。また，設定温度を少し（20～30℃）高めにしておく。試料捕集管及び加熱炉の性能及び寸法は，告示に概略記載されている。

Ｑ８　スチレンの試薬がポリマー化しやすい。

《Ａ８》

スチレンの試薬は時間と共にポリマー化しやすいので，試薬を購入する際には最低量にし，使用期間をできるだけ短くする。25g入りのものが市販されている。試薬の保管は，冷蔵庫や冷凍庫で行う。

２．７．８　その他の留意事項

その他　１
トルエン、スチレン、オルトキシレン、メタキシレン及びパラキシレンの繰り返し精度について

《解説》

トルエン，スチレン，オルトキシレン，メタキシレン及びパラキシレンの常温吸着法及び低温濃縮法の繰り返し精度例を，**表２．７－２～表２．７－５**に示す。

表２．７－２　トルエンの繰り返し精度[8)]

捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	12.0ng／mℓ	11.8ng／mℓ
	2	12.0	11.6
	3	12.2	11.2
	4	12.2	12.0
	5	11.7	11.1
平均値（ng／mℓ）		12.0	11.5
変動係数（%）		1.7	3.3

表2．7－3　スチレンの繰り返し精度[8)]

捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	1.14ng／mℓ	1.07ng／mℓ
	2	1.12	1.02
	3	1.16	1.00
	4	1.08	1.05
	5	1.06	0.955
平 均 値（ng／mℓ）		1.11	1.02
変 動 係 数（%）		3.7	4.4

表2．7－4　オルトキシレンの繰り返し精度[8)]

捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	0.866ng／mℓ	0.778ng／mℓ
	2	0.792	0.755
	3	0.809	0.719
	4	0.793	0.756
	5	0.737	0.694
平 均 値（ng／mℓ）		0.799	0.740
変 動 係 数（%）		5.8	4.5

表2．7－5　メタキシレンの繰り返し精度[8)]

捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	1.26ng／mℓ	1.18ng／mℓ
	2	1.24	1.14
	3	1.25	1.09
	4	1.21	1.16
	5	1.17	1.07
平 均 値（ng／mℓ）		1.23	1.13
変 動 係 数（%）		3.0	4.1

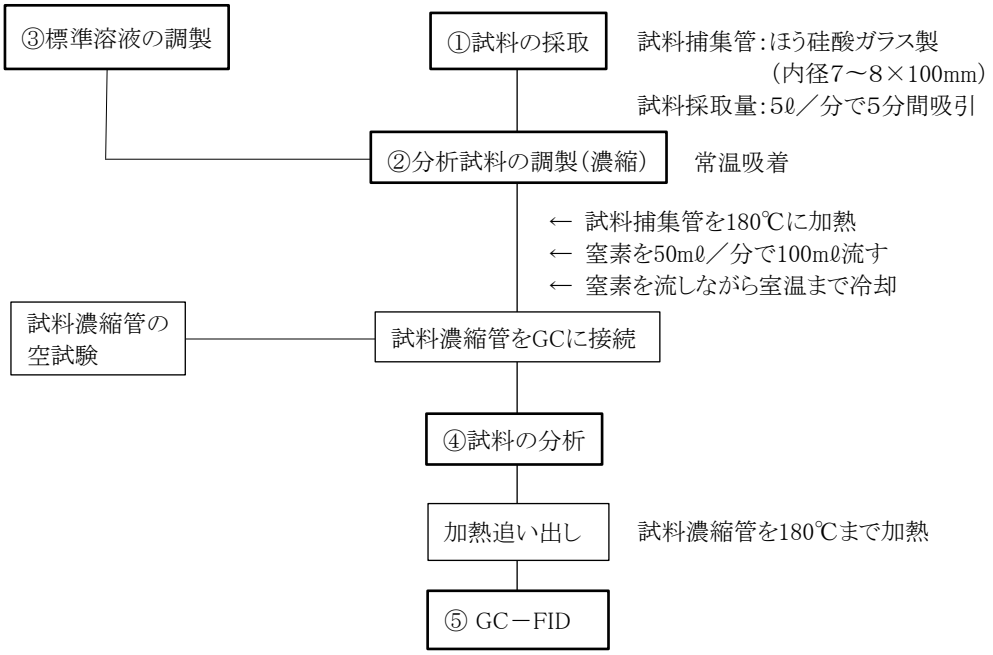
表2．7－6　パラキシレンの繰り返し精度[8)]

捕集方法		常温吸着法	低温濃縮法
繰り返し	1	1.09ng／mℓ	0.897ng／mℓ
	2	0.915	0.861
	3	0.933	0.822
	4	0.922	0.897
	5	0.886	0.831
平 均 値（ng／mℓ）		0.949	0.862
変 動 係 数（%）		8.5	4.1

２．８　プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及び イソ吉草酸（低級脂肪酸）

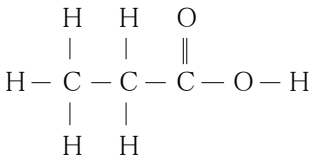
２．８．１　試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定』

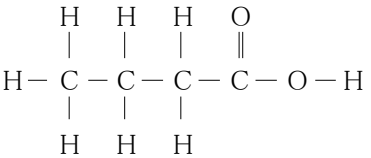


注：『気体排出口における流量の測定』は、低級脂肪酸の測定には規程されていない。

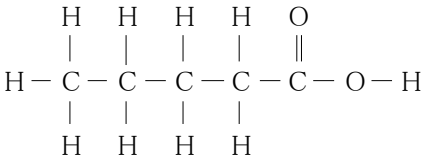
２．８．２　構造式



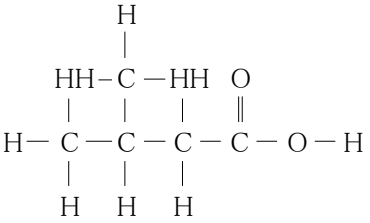
プロピオン酸
CH_3CH_2COOH



ノルマル酪酸
$CH_3(CH_2)_2COOH$



ノルマル吉草酸
$CH_3(CH_2)_3COOH$



イソ吉草酸
$(CH_3)_2CHCH_2COOH$

２．８．３　性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
プロピオン酸	CH_3CH_2COOH	74.08	0.999	−22	141	∞
ノルマル酪酸	$CH_3(CH_2)_2COOH$	88.11	0.959	−5.7	163.5	∞
ノルマル吉草酸	$CH_3(CH_2)_3COOH$	102.14	0.939	−34.5	187.0	水100gに3.7g
イソ吉草酸	$(CH_3)_2CHCH_2COO$	102.14	0.928	−37.6	176.5	水100gに4.2g

２．８．４　『敷地境界線における濃度の測定』

『敷地境界線における濃度の測定』だけが規程されている。『気体排出口における流量の測定』の規程はない。

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第９号別表第８（第２部　３.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料を常温で水酸化ストロンチウムを被覆したガラスビーズを充てんした試料捕集管に通し，プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸を捕集する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料捕集管を接続し，ぎ酸を注入した後試料捕集管を加熱してプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸をカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

試料を，試料捕集管に５ℓ／分の流量で５分間通気することにより全量25ℓを採取する。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管（ほう硅酸ガラス，内径７～８mm程度，長さ10cm程度）に充てん剤(注1)を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料捕集管に窒素を流しながら300℃程度で２～３時間空焼きした後，使用する。

(注1)充てん剤として，水酸化ストロンチウムを１％被覆したガラスビーズ（以下，アルカリビーズと略す）を用いる。

【②分析用試料の調製】

プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸を捕集した試料捕集管に注射針を装着し，180℃程度に加熱しながら窒素を50mℓ／分で100mℓ程度流す。

【③標準溶液の調製】

容量100mℓのメスフラスコにプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸それぞれ1.0mℓを取り，水に溶かし，水を標線まで加える。

この溶液１μℓは，プロピオン酸の気体として3.02μℓ，ノルマル酪酸で2.43μℓ，ノルマル吉草酸で2.06μℓ，イソ吉草酸で2.04μℓ（0℃， 101.3kPa）に相当する。

【④試料の分析】

試料捕集管に窒素を流しながら室温まで冷却した後，GCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料捕集管にぎ酸20μℓを注入し，室温から180℃程度まで約１分間で加熱脱着させ，低級脂肪酸をカラムに導入し，カラム槽温度を80℃から200℃程度まで約10分間で昇温し分析する。

【試料の保存】

試料を捕集した試料捕集管は，冷暗所に保存する(注2)。

(注2)試料採取後は，速やかに分析する。

【⑤分析方法】

１）GC分析条件例

検　　出　　器 ： 水素炎イオン化検出器（FID）

カ　　ラ　　ム ： ガラス製，内径３mm，長さ1.5m

カラム充てん剤 ： 0.3%FFAP＋0.3%りん酸 カーボパックB

注 入 口 温 度 ： 230℃

カ ラ ム 温 度 ： 80～200℃ 20℃／分昇温

キャリヤーガス ： 窒素，50mℓ／分

２）検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を１/10～１/100程度に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて１μℓを取り，【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

３）定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し，ピーク面積を求め，検量線に照らしてプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の量（μℓまたはμg）を求める。

４）濃度の算出

濃度の算出は，３）定量で求めたプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸量 A（μℓまたはμg）から，試料採取時の気温 t（℃），気圧 P（kPa）及び吸引ガス量 V（ℓ）を用いて，ppmとして求める。

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{A(\mu l)}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

または,

$$C(\mathrm{ppm}) = \frac{22.4 \times A(\mu g)}{M^{*} \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

*M: 分子量（プロピオン酸：74.08 ノルマル酪酸：88.11 ノルマル吉草酸：102.14 イソ吉草酸：102.14）

５）定量下限

試料採取量を25ℓとした場合の定量下限は, 0.0005ppm程度である。

６）試薬

（1）プロピオン酸：特級試薬

（2）ノルマル酪酸：特級試薬

（3）ノルマル吉草酸：特級試薬

（4）イソ吉草酸：特級試薬

（5）りん酸：特級試薬

（6）塩酸：特級試薬

（7）ぎ酸：悪臭物質試験用

（8）イオン交換水または蒸留水

（9）水酸化ストロンチウム：特級試薬

（10）ガラスビーズ

７）装憤・器具

（1）メスフラスコ（100mℓ, 10mℓ）

（2）ホールピペット（１mℓ, ５mℓ, 10mℓ）

（3）マイクロシリンジ（５μℓ, 50μℓ）

（4）磁性皿または三角フラスコ

（5）カラム：ガラス製, 内径３mm, 長さ1.5m

（6）充てん剤：0.3%FFAP＋0.3%りん酸

（7）試料捕集管

（8）ふっ素樹脂製キャップ

（9）シリコンゴム栓

（10）ステンレス製注射針

（11）加熱炉

（12）温度調節器

（13）GC（FID装備）

（14）試料ガス採取装置

（15）試料ガス捕集装置

２．８．５　特定悪臭物質の測定の方法の解説

『敷地境界線における濃度の測定』だけが規程されている。『気体排出口における流量の測定』の規程はない。

１　試薬 （1）ぎ酸

《解説》

試薬の等級は，出来るだけ等級の高い試薬を使用する。特にこの測定方法においてぎ酸のカラムへの注入量が20μℓと多量であるので，汚染の影響が問題になる。現在，汚染の影響が少ないぎ酸が市販されている。（例：悪臭物質試験用試薬）

１　試薬 （2）プロピオン酸標準溶液 （3）ノルマル酪酸標準溶液 （4）ノルマル吉草酸標準溶液 （5）イソ吉草酸標準溶液

《解説》

１）試薬の等級は，出来るだけ等級の高い試薬を使用する。

２）プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸を水に溶解して，４種の混合標準溶液とした方が使用しやすい。

計算例を示すと，

$$\text{プロピオン酸} = \frac{1\text{ml}}{100\text{ml}} \times \frac{0.999\text{g/ml} \times 1\,\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{74.08\text{g}} = 3.02\,\mu\text{l}$$

この溶液１μℓは，プロピオン酸の気体として3.02μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する

$$\text{ノルマル酪酸} = \frac{1\text{ml}}{100\text{ml}} \times \frac{0.959\text{g/ml} \times 1\,\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{88.11\text{g}} = 2.43\,\mu\text{l}$$

この溶液１μℓは，ノルマル酪酸の気体として2.43μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する

ノルマル吉草酸＝$\frac{1\text{ml}}{100\text{ml}} \times \frac{0.939\text{g/ml} \times 1\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{102.14\text{g}} = 2.06\mu\text{l}$

この溶液１μℓは，ノルマル吉草酸の気体として2.06μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する

イソ吉草酸＝$\frac{1\text{ml}}{100\text{ml}} \times \frac{0.928\text{g/ml} \times 1\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{102.14\text{g}} = 2.04\mu\text{l}$

この溶液１μℓは，イソ吉草酸の気体として2.04μℓ（０℃，101.3kPa）に相当する

２ 装置及び器具

（1）試料採取装置

ア 試料捕集管

（ア）・・・内径が7～8 mm・・・

《解説》

スチレンの試料捕集管（内径5mm）を使用すると，５ℓ／分の流量が得られないので使用できない。そのため，試料捕集管の径を内径７～８mmのものを使用するようになった。試料捕集管の形状による流量及びアルカリビーズ充てん量の関係を**表2．８－1**，アルカリビーズ充てん量と流量の関係を**図2．８－1**に示す。

表2．８－1　試料捕集管の形状による流量及びアルカリビーズ充てん量の関係

試料捕集管		アルカリビーズ充てん		流速（ℓ／分）
長さ（mm）	内径（mm）	量（g）	高さ（mm）	
80	5	0.5	16	6.3
180	5	3.0	130	3.5
180	7	3.0	56	6.4
180	8	3.0	40	7.5

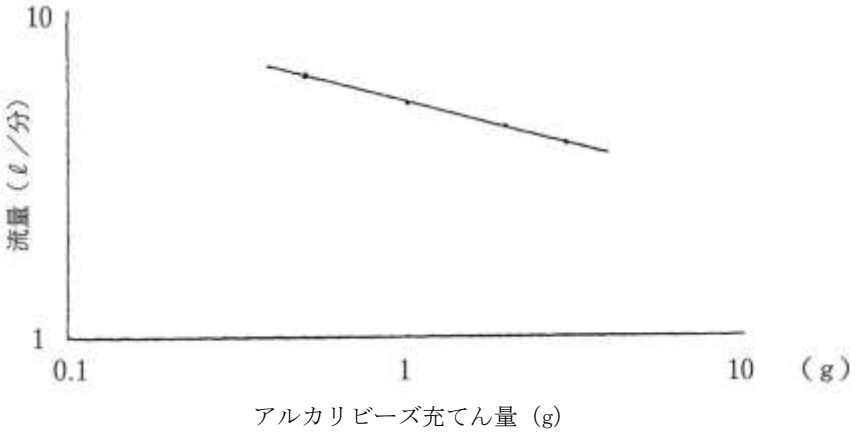


図2．８－1　アルカリビーズ充てん量と流量の関係[1)]

2 装置及び器具

（1）試料採取装置

ア 試料捕集管

（イ） 内部をりん酸・・・・・・

《解説》

内部を１＋４程度のりん酸溶液で洗浄した後，少量の水（10mℓ程度）で過剰のりん酸を除去した後，乾燥させる。乾燥しない場合（ベトベトしている状態）のときは更に水で洗浄し，乾燥させる。

2 装置及び器具

（1）試料採取装置

ア 試料捕集管

（ウ）・・・磁性皿・・・

《解説》

汚染を防止するために，磁性皿またはコニカルビーカ等を使用する。また，速やかに乾燥させるために，窒素を吹き付けながら行う。

2 装置及び器具

（1）試料採取装置

ア 試料捕集管

（エ） ふっ素樹脂製キャップ・・・

《解説》

試料の採取後の試料捕集管の汚染を防ぐために，気密性を持たせる。また，試料捕集後は，出来るだけ速やかに分析を行う。

2 装置及び器具

（2）ガスクロマトグラフ分析装置

ウ カラムは、・・・

《解説》

カラムの洗浄については，試料捕集管と同様に行う。

2 装置及び器具

(2) ガスクロマトグラフ分析装置

エ 充てん剤は・・・

《解説》

1）この充てん剤が高価なものであるので，分離状況に応じてカラム長さをかえてもよい。あまり長すぎると圧力がかかりすぎるので注意する。

2）黒鉛化カーボンブラック担体の例として，Carbopak BやUnicarbon B等が市販されている。

2 装置及び器具

(2) ガスクロマトグラフ分析装置

カ カラムの温度…

《解説》

この分析方法は，急速な昇温分析を行わなければシャープなピークが得られないので，必ず昇温分析を行う。昇温分析した場合と恒温分析した場合のプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸のガスクロマトグラム分離例を，**図2．8－2**及び**図2．8－3**に示す。

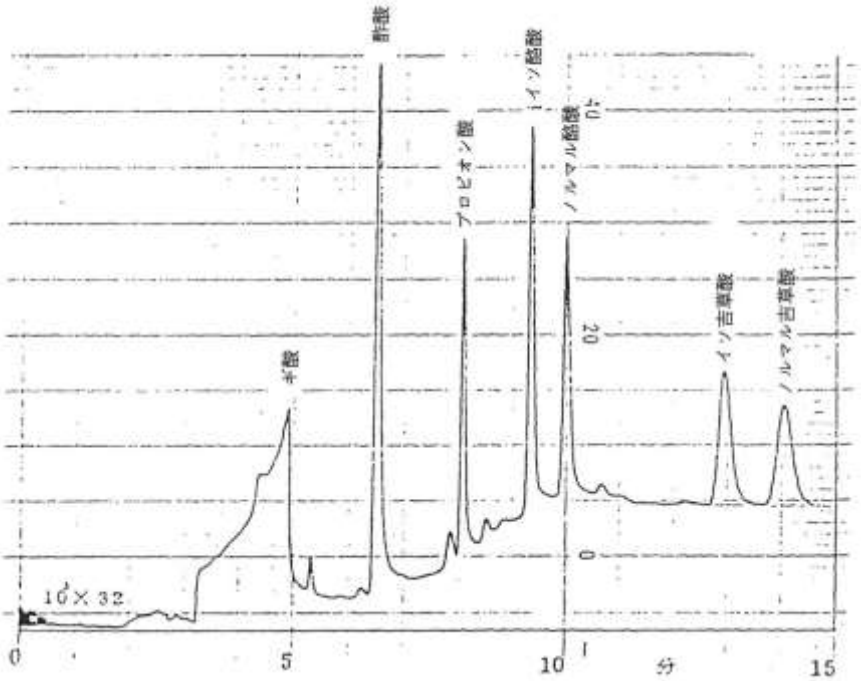


図2．8－2　低級脂肪酸の昇温分析ガスクロマトグラム例[1)]

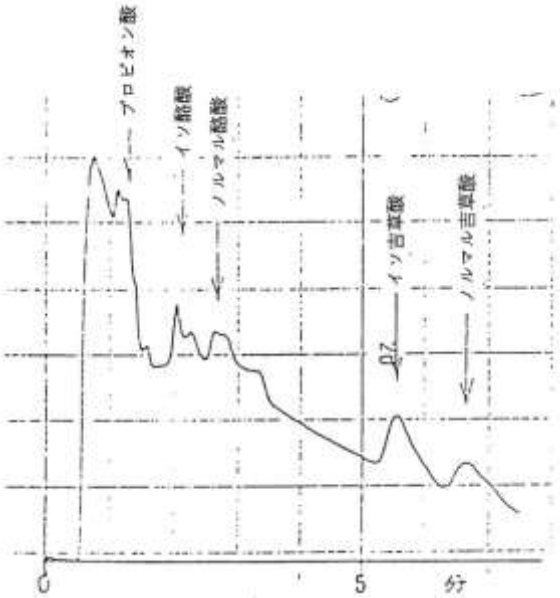


図2．8－3　低級脂肪酸の恒温分析ガスクロマトグラム例[1)]

2 装置及び器具 （2） ガスクロマトグラフ分析装置 キ キャリヤーガスは・・・

《解説》

キャリヤーガスは，窒素と記載されているが，ヘリウムガスでも支障はない。

3 測定の手順 （1）空試験

《解説》

空試験において，アルカリビーズの不純物の除去については，窒素等を流しながら加熱したアルカリビーズ管に高純度（100%）のぎ酸10μℓ程度を数回繰り返し注入することにより，不純物の影響を少なくすることが出来る。

3 測定の手順 （3）ガスクロマトグラフ分析

《解説》

GC分析を行う前操作として，空焼きをおこなうのは，試料採取の際に低級脂肪酸以外の炭化水素等の成分まで一部捕集してしまうので，300℃に加熱して不純物としての炭化水素等の成分を追い出す。また，水分の除去を行うための重要な操作でもある。300℃に

加熱しても，プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の濃度の減少がないことが確認されている。昇温速度は，できるだけ早い方がシャープなピークが得られるので使用しているGCの一番早い昇温速度を用いて分析する。

3　測定の手順 （4）検量線の作成

《解説》

検量線を作成する場合，標準溶液が水溶液になっているので直接GCに入れるのではなく，標準溶液をアルカリビーズ管に入れて反応させた後，窒素等を流しながら加熱して水分を除去する。その後，【④試料の分析】と同様の操作を行う。検量線の例を，**図2．8－4**に示す。

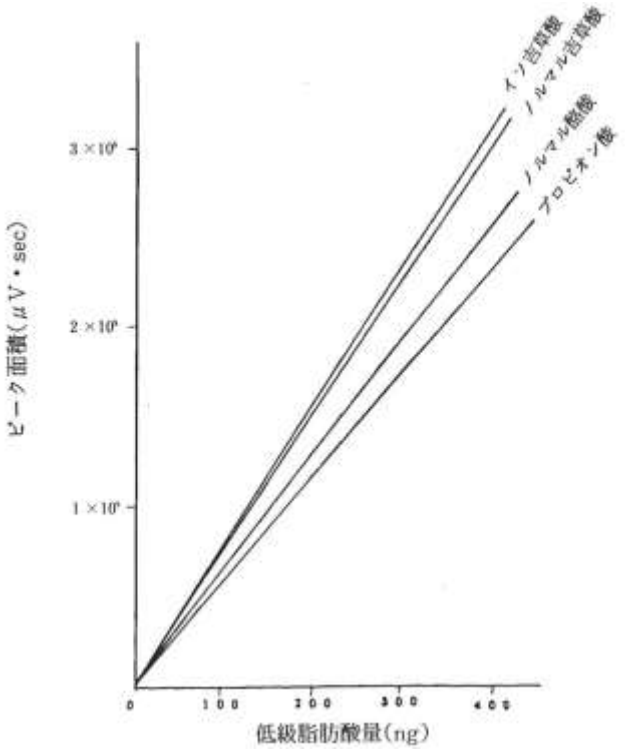


図2．8－4　検量線の例

備考 1　試料の水分・・・

《解説》

この操作を行う場合は，湿度の低い日に行うこと。

２．８．６ アンケートの質問に対する回答及び解説

Ｑ１　高純度のぎ酸の入手が難しい。

Ｑ２　ぎ酸に不純物が多く含まれる製品が多い。

《Ａ１》《Ａ２》

市販の悪臭物質試験用のぎ酸を使用する。25mℓ入りの容器と２mℓ入りアンプルの２種類が市販されているが，アンプル入りの方が購入後の汚染の心配が少ない。

Ｑ３　ぎ酸・アルカリビーズの不純物の除去法を明記してほしい。

《Ａ３》

前述したような高純度のぎ酸を使用する。また，アルカリビーズに含まれる不純物の除去については，窒素等を流しながら加熱した試料捕集管に高純度のぎ酸10μℓ程度を数回繰り返し注入することにより，不純物の影響を少なくすることが出来る。

Ｑ４　充てん剤の劣化が早く、30検体ぐらいでティリングがひどくなってくる。

《Ａ４》

充てん剤の性能が劣化しやすい場合があるが，通常（使用頻度によるが），１年（約300検体）以上使用が可能である。

Ｑ５　希釈に水を使用するためか、水による影響と思われるトラブルがでた。

《Ａ５》

水による影響と思われるトラブルがどのようなものかわからないが，検量線を作成するとき直接GCに入れるのではなく，標準溶液を試料捕集管に入れて反応させた後，窒素等を流しながら加熱して水分を除去した後，GC分析を行えば問題ないものと思われる。

Ｑ６　加熱導入操作が繁雑であるためか、保持時間が10％前後変動する。

《Ａ６》

加熱導入操作が繁雑であっても操作手順が一定ならば，ほとんど（数％前後）変動しない。操作手順を常に一定に行うよう心がける。

Ｑ７　高濃度の試料を分析した際には、次の分析に影響が出ることがあるので注意する必要がある。

《Ａ７》

あまり例はないが，このような場合にはカラム槽温度を200℃程度にした後，ぎ酸を10μℓ程度GCに注入して空焼きを行う。

Ｑ８　試料捕集管の方向性によって多少回収率が変化するように思われる。

《Ａ８》

試料捕集管の方向性で回収率に変化がみられる場合には，試料捕集管の試料採取口と試料追い出し口（ぎ酸注入口）を別々にすると効果が得られる場合がある。

Ｑ９　アルカリビーズは既製品を購入しているが高価である。

Q10 品質保証のある試薬・アルカリビーズの市販を望む。特に使い捨てでよいからサンプリング管（ビーズ入り）の市販を望む。

Q11 アルカリビーズの作成を試みたが、標準物質の保持が悪く、市販品を使用している。

《Ａ９》《A10》《A11》

自作するのが一番安価にできる。アルカリビーズは市販されているが，品質の保証まではおこなっていない。アルカリビーズの調製法を下記に示す。

１）調製法１

（１＋３）塩酸の入ったビーカにガラスビーズ（径1.5mm程度）を入れたまま２日間程度ドラフトの中に放置し，ガラスビーズ中の不純物を溶解する。その後，蒸留水で中性になるまで十分洗浄し，乾燥させる。ガラスビーズの重量に対して１％の水酸化ストロンチウムをビーカに取り少量の蒸留水と混ぜ合わせ懸濁状にし，磁性皿に取った洗浄済みのガラスビーズに混ぜ合わせる。窒素を吹き付けながら，ガスバーナまたは電熱器で加熱し除々に水分を飛ばし乾燥させ，ガラスビーズに水酸化ストロンチウムを被覆する。室温に戻るまで窒素を吹き付けておくことにより，室内からの汚染を防止できる。できれば，褐色のアンプルに３gずつ詰めておき，使用の都度試料捕集管に充てんすることにより，長期間の保存にも対応できる。

２）調製法２

（１＋３）塩酸の入ったビーカにガラスビーズ（径1.5mm程度）を入れたまま２日間程度ドラフトの中に放置し，ガラスビーズ中の不純物を溶解する。その後，蒸留水で中性になるまで十分洗浄し，乾燥させる。ガラスビーズの重量に対して１％の水酸化スト

ロンチウムをビーカに取り少量の蒸留水と混ぜ合わせ懸濁状にする。これを，洗浄済みガラスビーズを詰めたガラス容器に注入し，密栓をして激しく振り混ぜる。その後，ガラス容器の栓を外し，ヒータを取り付け，窒素を流しながら，乾燥する。時折，ガラス容器を振り，水酸化ストロンチウムとガラスビーズを混ぜ合わせながら被覆する。室温に戻るまで窒素を吹き付けておくことにより，室内からの汚染を防止できる。ガラス容器の概略図を，**図2．8－5**に示す。

調製したアルカリビーズ（3g，100%ぎ酸20μℓ）の空試験のガスクロマトグラムを，**図2．8－6**に示す。

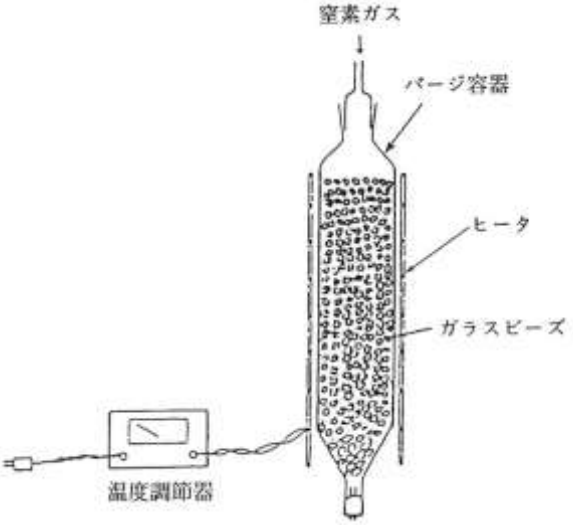


図2．8－5　ガラス容器の概略図[1)]

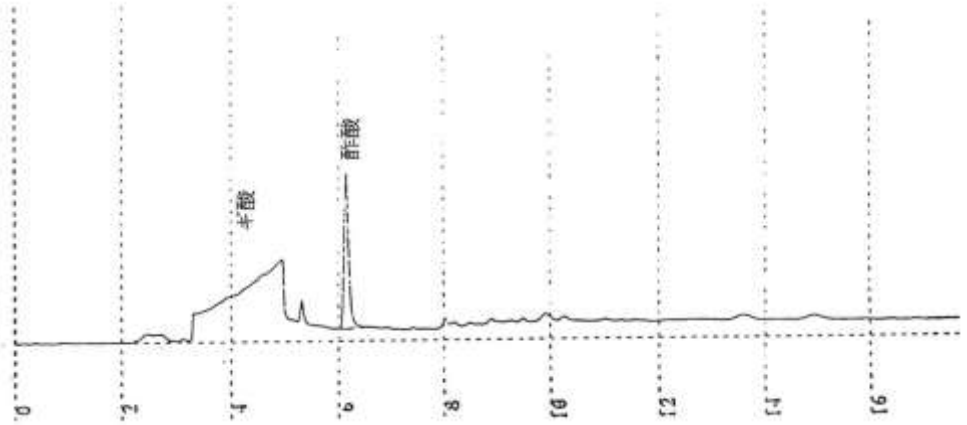


図2．8－6　アルカリビーズの空試験のガスクロマトグラム

Q12 分析法を規格化する場合は、サンプリング管の密閉方法・器具等をより具体的に示すべきだ。

Q13 試料採取前後の捕集管はシリコンゴム栓をしておいてもかなり多量の低級脂肪酸を吸収するので、シリコンゴム栓をした上、ガラス製のスクリューキャップ付き試験管に入れて運搬・保存している。

Q14 捕集管の保存テストを実施したところ、充填期間が２～３日程度でもブランクの妨害物質の増加を認めた。採取器具の密閉性・保存方法についても検討する必要がある。

《A12》《A13》《A14》

おおまかな形状や寸法及び性能については，告示で記載してあるので，それに沿って一般的な器具を使用する。試料採取後の試料捕集管の運搬には，ガラス製のスクリューキャップ付き試験管等に入れて，直ちに分析する。

Q15 現在１～２回の分析でアルカリビーズを交換しているが、もっと使用回数を増やせるように改良できれば良いと思う。

《A15》

現在でも５回程度なら繰り返し使用が可能である。ただし，ロットごとにどの程度使用が可能かを調べておく必要がある。

Q16 GCの分離能があまり良好ではない。キャピラリGC法を採用すべきと考える。

《A16》

この測定方法は，パックドカラム使用による方法なのでキャピラリーカラムを使用する場合には，ぎ酸を使用しない方法にしなければならない。現在のところ，キャピラリーカラムによる方法は無理である。

Q17 FFAPを塗布すると、カラムのコンディショニングに非常に時間がかかる。りん酸のみを用いても分離に問題がないので、FFAPを用いていない。また、純度の高いぎ酸を購入してもしばらくすると妨害ピークが現れてくる。

《A17》

プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の分離に問題がなければどの様な充てん剤を使用してもよいことになっている。ぎ酸の購入は，アンプル入りのものにして使い切るようにする。また，容器入りの場合には１～２mℓずつ褐色のアンプルに詰め替えて密封保存する。

Q18 国の定めた規制基準の範囲内では、充分な検出感度・定量範囲を有しているが、臭気強度範囲全体を対象にした場合、検出感度不足及び定量範囲の狭さが感じる。

Q19 アルカリビーズの不純物を考慮すれば、より多量の試料採取量が必要であろう。

Q20 試料捕集管については市販品を使用しているが、圧力損失が意外に大きく５ℓ／分の流量が得られない。

《A18》《A19》《A20》

プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の閾値が非常に小さいため，多量の試料が必要である。また，５分間と時間の制限があり，試料捕集管の径を太く（７～８mm）する。また，カラムの状態により検出下限が大きく変わる。

Q21 １検体の分析時間が1時間以上かかる。20～30分位が望ましい。

《A21》

下記に示した条件では，分析に18分，次の操作のための冷却時間に10分程度かかるが，１検体の分析時間は30～40分である。標準溶液のガスクロマトグラム例を，**図2．8－7**に示す。

（分析条件）

FFAP 0.3%＋りん酸　0.3%　Carbopack B 内径3mm，　長さ1.5m，　窒素70rnℓ／分

80～200℃ 20℃／分昇温

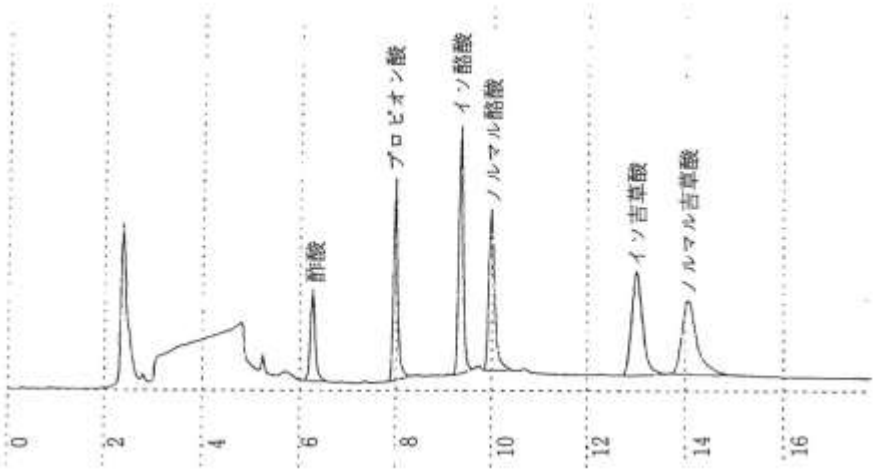


図2．8－7　標準溶液のガスクロマトグラム（各成分100ng）[25)]

Q22 標準物質の調製時に強い臭気が発生し、問題がある。

《A22》

標準溶液の調製時に強い臭気が発生するので，ドラフト中で行う。この問題は，プロピオン酸，ノルマル酪酸，ルマル吉草酸及びイソ吉草酸に限らず他の特定悪臭物質についてもいえることである。

2．8．7 その他の留意事項

その他 1

繰り返し精度及び回収率について

《解説》

低級脂肪酸の繰り返し精度及び回収率を**表2．8－2**及び**表2．8－3**に示す。低級脂肪酸の濃度１～100ppbにおいて，測定の変動は，1.7～11％であり，回収率は，86～95％であった。

表2．8－2　低級脂肪酸の繰り返し精度及び回収率（その1）[1)]

項目		プロピオン酸	ノルマル酪酸	イソ吉草酸	ノルマル吉草酸
繰り返し測定値（ppb）	1	1.56	1.28	1.16	1.03
	2	1.75	1.29	1.19	1.06
	3	1.72	1.29	1.14	1.08
	4	1.63	1.22	1.16	0.98
	5	1.60	1.15	1.14	0.95
平均値（ppb）		1.65	1.25	1.16	1.02
変動係数（%）		4.8	4.9	1.7	5.3
バッグ内濃度（ppb）		1.77	1.42	1.22	1.20
回収率（%）		93	88	95	85

表2．８－３　低級脂肪酸の繰り返し精度及び回収率（その2）[1)]

項目		プロピオン酸	ノルマル酪酸	イソ吉草酸	ノルマル吉草酸
繰り返し測定値（ppb）	1	121	100	113	108
	2	128	94	119	113
	3	156	117	138	133
	4	149	116	118	119
	5	126	113	131	125
平均値（ppb）		136	108	124	120
変動係数（%）		11	9.6	8.3	8.2
バッグ内濃度（ppb）		148	124	142	139
回収率（%）		92	87	87	86

その他　３

アルカリビーズ量とぎ酸の注入量による分析について

《解説》

アルカリビーズ量とぎ酸の注入量による分析値を，**表2．８－４**に示す。

表2．８－４　ぎ酸の注入量とアルカリビーズ量による分析値[1)]

アルカリビーズ量(g)	ぎ酸の濃度及び量	プロピオン酸(ppb)	ノルマル酪酸(ppb)	イソ吉草酸(ppb)	ノルマル吉草酸(ppb)
0.5	5%10μℓ	121	100	113	108
1.0	100%10μℓ	128	94	119	113
2.0	100%10μℓ	156	117	138	133
2.0	100%20μℓ	149	116	118	119
3.0	100%20μℓ	126	113	131	125

第２部 資料編

3. 悪臭防止法施行規則（特定悪臭物質の測定の方法）[40) 41)]

（昭和47年環境庁告示第9号）

別表第１

アンモニアの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) 捕集溶液

ほう酸５gを水に溶解して全量を１ℓとしたもの

(2) フェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液

フェノール５g及びペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム二水和物25gを水に溶解して全量を500mℓとしたもの（この溶液を保存する場合は，冷暗所に保存し，調製後１カ月以上経過したものは使用しないものとする)。

(3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液

次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素３～10％）60/C mℓ（ここで，Cは調製時に定量した次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素の濃度（単位％）を表すものとする。)，水酸化ナトリウム10g及びりん酸水素二ナトリウム十二水和物35.8gを水に溶解して全量を１ℓとしたもの（この溶液は，使用の都度調製するものとする）。

(4) アンモニア標準溶液

130℃で乾燥した硫酸アンモニウム0.295gを水に溶解して全量を１ℓとしたものの一部を分取し，これを捕集溶液で50倍に希釈したもの（この溶液１mℓは，アンモニア２μℓ（０℃，１気圧）に相当するアンモニウムイオンを含む)。

２　装置

装置は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料捕集装置

別図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの

ア　吸収瓶は，容量が200mℓで，半溶融ガラス製のろ過球（注１）が装着されているものを使用し，この中に20mℓの捕集溶液を入れ，２本を直列に連結したものであること。

イ　吸引ポンプは，吸収瓶を装着した状態で，10ℓ/min以上の大気を吸引できる能力を有するものであること。

ウ　ガスメーターは，５～15ℓ/minの範囲の流量を測定し得るものであること。

(2) 光度計

分光光度計又は光電光度計

（注1）瓶内が負圧にならないように十分目の粗いものを使用すること。

3　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 試料の捕集

２の試料捕集装置に10ℓ/minの流量で５分間大気を吸引して，捕集溶液中に試料を捕集する。

(2) 分析用試料溶液の調製

捕集後２本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mℓのメスフラスコに移し，更に吸引瓶の内部を捕集溶液で洗浄し，洗浄液を加えて定容する。この溶液10mℓを共栓付試験管に採り，分析用試料溶液とする。

(3) 吸光度の測定

分析用試料溶液にフェノール・ペンタシアノニトロシル鉄（Ⅲ）酸ナトリウム溶液５mℓを加え，よく振り混ぜた後，次亜塩素酸ナトリウム溶液５mℓを加え，栓をして静かに混和する。液温を25～30℃に保ち１時間放置した後，波長640nm付近における吸光度を測定する。対照液には，捕集溶液を分析用試料溶液の場合と同様に操作したものを用いる。

(4) 検量線の作成

アンモニア標準溶液０～40mℓを段階的に採り，それぞれ捕集溶液を加えて50mℓとした後，その溶液10mℓを共栓付試験管に採る。これらの溶液を分析用試料溶液の吸光度の測定と同様に操作し，検量線を作成する。

(5)　濃度の算出

(4)の検量線により分析用試料溶液中のアンモニアの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C=\frac{5A}{V\times\frac{273}{273+t}\times\frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中のアンモニアの濃度（単位 ppm），Aは分析川試料溶液中のアンモニアの量（単位 μℓ），Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位 ℓ），tはガスメーターにおける温度（単位 ℃），Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

備考

1　本文３の（1）の操作において，ろ過球の目詰まり，その他やむを得ない理由により，10ℓ/minの一定流量で通気する事が困難であり，かつ，分析感度に十分余裕がある場合には，若干低い流量で通気しても差し支えない。

2　試料の水分が少なく，吸着のおそれがないと考えられる場合には，別表第２の第１の２の（1）のア及び（2）（注2）に示す装置及び器具を用いて，同表の第１の３の（2）のアに示す操作によりいったん試料採取袋に試料ガスを採取しても差し支えない。この場合は試料採取袋に採取した試料ガスを可及的速やかに本表本文2の（1）に示す試料捕集装置を用いて本文３の（1）（注3）に示す操作により捕集すること。

（注2）試料採取袋の内容積は50ℓ程度のものを用いること。

（注3）10ℓ/minの一定流量で通気する事が困難である場合には，低い流量で通気しても差し支えないこと。

3　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

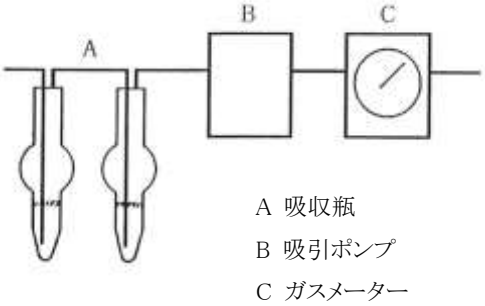
第２　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，同規格K0099に定める方法により測定した排出ガス中のアンモニアの濃度を乗じて算出するものとする。

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

別図　試料捕集装置



別表第２

メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二酸化メチルの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル及び二酸化メチルの測定に用いる校正用ガスは，パーミエーションチューブ法若しくはこれと同等以上の精度を有する方法又は次に掲げるところにより，使用の都度調製したものを用いるものとする。調製に用いる校正用ガス瓶は，第1図に掲げる形状のほう硅酸ガラス製の瓶にかくはん用ふっ素樹脂片を入れたものであって，容量が既知で，あらかじめ内部をりん酸（１＋４）で洗い，水洗し，乾燥した後，窒素で置換したものとする。

(1) メチルメルカプタン校正用ガス

純度98％以上のメチルメルカプタンガス１mℓをガスシリンジに採取し，校正用ガス瓶にシリコンゴム栓を通して注入し，かくはんした後，10分間以上放罹したもの

(2) 硫化水素校正用ガス

純度98％以上の硫化水素ガス1mℓをガスシリンジに採取し，校正用ガス瓶にシリコンゴム栓を通して注入し，かくはんした後，10分間以上放置したもの

(3) 硫化メチル校正用ガス

硫化メチル３μℓ（この量は，気体で0.915mℓ（０℃，１気圧）に相当する。）をマイクロシリンジに採取し，校正用ガス瓶にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させた後，かくはんし，更に10分間以上放置したもの

(4) 二硫化メチル校正用ガス

二硫化メチル４μℓ（この量は，気体で1.00mℓ（０℃，１気圧）に相当する。）をマイクロシリンジに採取し，校正用ガス瓶にシリコンゴム栓を通して注入し，気化させた後，かくはんし，更に10分間以上放置したもの

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料ガス採取装置

次のいずれかの装置

ア　試料採取用ポンプであって，10ℓ/min以上の大気を吸引できる能力を有するものであり，かつ，試料ガスの通過部分が交換可能であるもの

イ　第２図に掲げる構成の試料採取装置(注1)(注2)

ウ　第３図に掲げる構成の，容量が５ℓ以上の気密性を有する試料ガス採取用吸引瓶であって，内側に試料採取用袋を接続したもの

(2) 試料採取袋

ポリふっ化ビニルフィルム製，ポリエステル（化合物名ポリエチレンテレフタレート）フィルム製又はこれと同等以上の保存性能を有する樹脂フィルム製で，内容積が５ℓ程度のもの(注3)

(3) 試料濃縮管

第４図に掲げる形状のものであって，次の条件を具備しているもの

ア　ほう硅酸ガラス製又はふっ素樹脂製で内径４mm程度のものであること。

イ　内部をりん酸（１＋４）で洗い，水洗し，乾燥した後，被検成分の分析に使用するものと同種のガスクロマトグラフ充てん剤又はこれと同等以上の性能を有するものを充てんしたものであること。

ウ　外部にアルミはくを密に巻き，その上をガラス繊維テープで絶縁し，温度測定用熱電対を取り付け，ガラス繊維管に通したニクロム線を等間隔に巻き，再びガラス繊維テープで固定したものであること。

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

第５図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの

ア　ガスクロマトグラフは，炎光光度検出器を有するものであること。

イ　ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，不純物除去管及び試料濃縮管を接続したものであること。

ウ　不純物除去管は，モレキュラーシーブ５A等を充てんし，液体酸素又はこれと同等以上の性能を有する冷却剤（以下「液体酸素等」という。）により冷却したものであること。

エ　カラムは，ガラス製又はふっ素樹脂製で，かつ，内径３mm程度，長さ３～５mのものであって，内部をりん酸（１＋４）で洗い，水洗し，乾燥したものであること。

オ　充てん剤は，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗った後，ジメチルジクロロシラン処理を行い，β，β'－オキシジプロピオニトリルを25％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものであること。

カ　試料導入部の温度は，130℃程度であること。

キ　カラム槽の温度は70℃程度であること。

ク　キャリヤーガスは，窒素を使用し，その流量は40～50mℓ/minであること。

（注1）吸引ケースは，透明樹脂製で密閉できる構造のものであること。

（注2）吸引ポンプは，１ℓ/min以上の大気を吸引できる能力を有するものであること。

（注3）薄いものは採取した試料が濃度変化を起こすことがあるため，35μm以上の厚さのものを使用すること。

3　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素を流しながら70℃に加熱し，約10分間空焼きする。その後（4）の手順により分析を行い，被検成分の保持時間にピークの生じないことを確認する。

(2) 試料ガスの採取

２の（1）の試料ガス採取用の装置の種類に応じて，次のいずれかの方法により試料採取袋に試料ガスを採取する。

ア　２の（1）のアによる場合は，試料採取用ポンプと試料採取袋をシリコンゴム管で接続し，６秒以上30秒以内で５ℓ程度の試料ガスを試料採取袋に採取する（注4）。

イ　２の（1）のイによる場合は，試料採取袋を吸引ケースに入れ，ふっ素樹脂製コックに接続する。ふっ素樹脂製コック及び吸引コックが開いていることを確認した後，吸引コックに接続した吸引ポンプを作動させ，吸引ケースを減圧することによって５ℓ程度の試料ガスを試料採取袋に採取する。流量の調節は，吸引コック及び吸引ポンプの流量調節によって行い，６秒以上30秒以内で一定流量で採取する。

ウ　２の（1）のウによる場合は，吸引瓶の２つのコックを開き，袋を接続していない側のコック（以下「コックA」という。）を真空ポンプの吸引部で吸引してガラス容器内を排気することにより，内側に接続した試料採取袋に大気がとりこまれ，ほぼ満杯の状態になったら真空ポンプを停止させる。コックAを閉じ，試料採取袋を接続したコック（以下「コックB」という。）に真空ポンプを接続し，吸引することにより試料採取袋内の大気を完全に排気させ，コックBを閉じる。次に，コックBを開くことにより，６秒以上で試料ガスを試料採取袋に採取する。

(3) 試料の濃縮

試料ガス採取後12時間以内に試料採取袋を第６図に掲げるところにより液体酸素等で冷却した試料濃縮管に接続し一定量を吸引することにより，試料採取袋中の被検成分を試料濃縮管に捕集する。

(4) ガスクロマトグラフ分析

被検成分を捕集した試料濃縮管を液体酸素等で冷却した状態で第５図に掲げるところによりガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料濃縮管を70℃程度まで約２分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入する。

(5) 検量線の作成

メチルメルカプタン校正用ガス，硫化水素校正用ガス，硫化メチル校正用ガス若しくは二硫化メチル校正用ガス又はこれらをそれぞれ校正用ガス瓶を用いて適宜希釈したものを，段階的に採り，それぞれ液体酸素等で冷却した試料濃縮管に注入した後，(4) と同様の操作を行うことにより得られるクロマトグラムのピーク高さにより検量線を作成する。

(6) 濃度の算出

(5) の検量線により，試料濃縮管に捕集したメチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル又は二硫化メチルの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試料濃縮管に捕集した被検成分の量（単位 μℓ），Vは試料濃縮管に捕集した試料ガスの量（単位 １ℓ），tは試料濃縮時の気温（単位 ℃），Pは試料濃縮時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

（注4）試料採取用ポンプの試料ガス通過部分及び試料採取用ポンプと試料採取用袋とを接続するシリコンゴム管は使用の都度交換すること。

備考

1　校正用ガスの調製方法で，パーミエーションチューブ法（液化ガスを封入したテフロンチューブを恒温槽内に保持し，浸透拡散する液化ガスを希釈ガスで希釈して連続的に微量濃度ガスを得る方法）と同等以上の精度を有する方法として，例えば流量比混合法等を利用してよい。

2　試料濃縮管及び不純物除去管を冷却するために使用する冷却剤であって液体酸素と同等以上の性能を有するものとして，液体アルゴンその他試料濃縮管充てん剤の捕集

効率が液体酸素を使用した場合と比べて同等以上であることが確認されているものを使用してよい。

なお，液体窒素は不純物除去管の冷却に使用してもよいが，試料濃縮管の冷却に使用してはならない。

3　クロマトグラムのピークの分離が悪い場合には，カラム槽を40～70℃程度の範囲で，毎分４℃程度の昇温を行うことができるなど最適分離条件を設定できるものを用いてもよい。

4　分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを用いてもよい。

5　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第２　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，次に掲げる方法により測定した排出ガス中の硫化水素の濃度を乗じて算出するものとする。

1　試薬

第1の1に定めるものと同様とする。

2　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1)　料ガス採取装置及び試料採取袋

第１の２の（1）のア及びイ並びに（2）に定めるものと同様とする。

(2) 試料濃縮管

第１の２の（3）に定めるものと同様とする。

(3) ガスクロマトグラフ分析装置

第１の２の（4）に定めるものと同様とする。

3　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 試料ガスの採取

第１の３の（2）のア及びイに定める操作と同様とする。

(2) ガスクロマトグラフ分析

ア　試料ガス採取後12時間以内に試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入する。

イ　アの操作により定量上限を超える場合には，試料ガスの一部をガスシリンジによって正確に分取し，これを第１の１に定める校正用ガス瓶を用いて希釈し，アと同様にガスクロマトグラフ分析を行うものとする。

ウ　アの操作により定量下限に達しない場合には，第１の３の（3）及び（4）に定める操作と同様とする。

(3) 検量線の作成

第１の１に定める硫化水素校正用ガスを適宜希釈したものを段階的に採り，それぞれ（2）と同様の操作を行うことにより得られるクロマトグラムのピーク高さにより検量線を作成する。

(4) 濃度の算出

ア　（2）のア又はイの場合は，（3）の検量線により試料ガス中の硫化水素の量（０℃，１気圧）を求め，第１の３の（6）の式により，その排出ガス中の濃度を算出する。ただし，Cは排出ガス中の硫化水素の濃度（単位 ppm），Aは硫化水素の量（単位 μℓ），Vは試料ガス採取量（単位 ℓ），tは排出ガスの温度（単位 ℃），Pは排出ガスの圧力（単位 kPa）とする。

イ　（2）のウの場合は，第１の３の（6）に定める方法と同様とする。

備考

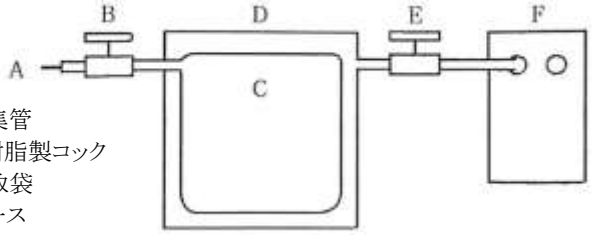
この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　校正用ガス瓶

A シリコンゴム栓

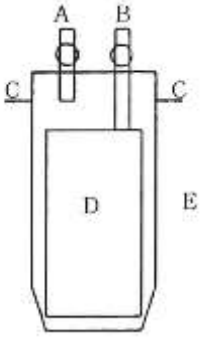
B かくはん用ふっ素樹脂片

第２図　試料ガス採取装置



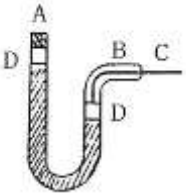
A 試料捕集管
B ふっ素樹脂製コック
C 試料採取袋
D 吸引ケース
E 吸引コック
F 吸引ポンプ

第３図　試料ガス採取装置



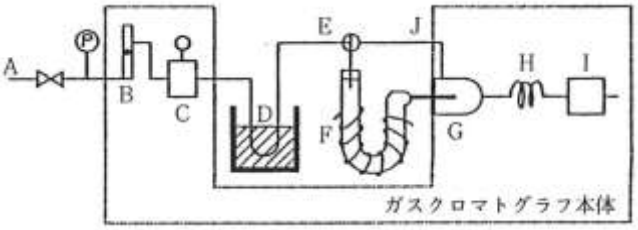
A ふっ素樹脂製コック
B ふっ素樹脂製コック
C クランプ
D 試料採取袋
E 試料ガス採取用吸引瓶

第４図　試料濃縮管



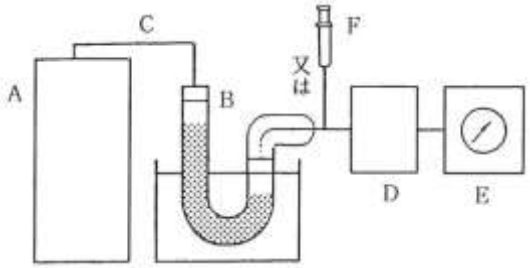
A シリコンゴム栓
B 毛細管
C ステンレス製注射針
D 石英ガラスウール

第５図　ガスクロマトグラフ分析装置



A　窒素ボンベ
B　流量計
C　施量調整弁
D　不純物除F去管
E　三方コック
F　試料濃縮管
G　試料導入部
H　カラム
I　検出器
J　バイパス流路

第６図　試料濃縮方式



A 試料採取袋　　B 試料濃縮管　　C ふっ素樹脂管
D 吸引ポンプ　　E ガスメーター　　F 注射器

第３　排出水中における濃度の測定

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) 塩酸（0.1mol/ℓ）

(2) 校正用ガス

第１の１に定めるものと同様とする。

２　装置及び器具

(1) 試料採取瓶

テフロンパッキン付きの栓のできるガラス瓶又は共栓ガラス瓶で容量500mℓ～１ℓのもの。

(2) ホールピペット

ガラス製で容量50mℓのもの。

(3) pH計

(4) 液体用シリンジ

樹脂製の適当な容量（１～５mℓ）のもの。

(5) バイアル

容量100mℓ（注射用）のもので，バイアル用ゴム栓で密栓できるもの。

(6) テフロンフィルム（四ふっ化エチレン樹脂フィルム）

厚さ0.05mmの四ふっ化エチレン樹脂フィルムであって，ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料がゴム栓と接触しない大きさのもの（注５）。

(7) アルミニウムキャップ

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの。

(8) アルミニウムキャップ締め器

アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの。

(9) 恒温水槽

温度を30℃±0.2℃に調節できるもの。

(10) マイクロシリンジ（気体用）

容量20～1,000μℓの適当な容量のもの（注６）。

(11) ガスクロマトグラフ分析装置

第１の２の（4）に定めるものと同様とする。

（注5）テフロンフィルムを装着したときと同等以上の性能を有するバイアル用ゴム栓を使用する場合は，テフロンフィルムは使用しなくともよい。

（注6）使用の都度窒素でよく洗浄し，被検成分の位置にピークを生じないことを確認すること。

３　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

水50mℓをバイアルにとり，その後（3）の手順により分析を行い，被検成分の保持時間にピークの生じないことを確認する。

(2) 試料水の採取

試料水を，試料採取瓶に泡立てないように静かに採取し，気泡が残らないように満水にして密栓する（注7）。

(3) ヘッドスペース試験

ア　試料水50mℓをガラス製容器にとり（注８），pH3.0～4.0に調整するのに必要な塩酸の量を求める。

イ　新たに試料水50mℓをホールピペットを用いて静かにバイアルにとる（注９）。

ウ　アで求めた量の塩酸を液体用シリンジで静かに注入する（注10）。

エ　直ちにテフロンフィルムをバイアルにのせ，バイアル用ゴム栓をし，その上からアルミニウムキャップをのせ，アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

オ　バイアルを手で上下に約30秒間振とうする。

カ　バイアルを30℃の恒温水槽に首まで入れて30分間静置する。

キ　静置した状態で，アルミニウムキャップの上からバイアル用ゴム栓を通して，マ

イクロシリンジを用いて気相の一定量（例えば0.2～１mℓ）をとり，直ちにガスクロマトグラフ分析を行う。

ク　バイアル用ゴム栓をはずし，バイアルの中に残っている溶液のpHを測定する。pHが3.0～4.0の範囲になかった場合は，その測定は無効として，再度アからキの操作を繰り返す。

(4) 検量線の作成

メチルメルカプタン校正用ガス，硫化水素校正用ガス，硫化メチル校正用ガス若しくは二硫化メチル校正用ガス又はこれらをそれぞれ校正用ガス瓶を用いて適宜希釈したものを，段階的に採り，ガスクロマトグラフ試料導入部に直接注入することにより得られるクロマトグラムのピーク高さにより検量線を作成する。

(5) 濃度の算出

$$C_L = \frac{V_L + b \cdot V_g}{a \cdot V_L} \cdot C_h$$

$$a = \frac{T_R}{T} \cdot K_H$$

$$b = \frac{K_H \cdot P \cdot M_A \cdot 10^{-3}}{R \cdot T}$$

この式において，V_Lは液の体積（単位 ℓ），V_gは気相の体積（単位 ℓ,-「全容積」－「液の体積」で求める），T_Rはバイアルに試料を注人したときの室温（単位 K），K_Hはヘンリー定数相当値（単位 ℓ/kg，次表の値），M_Aは分子量（単位 g/mol，次表の値），Tは恒温槽温度（単位 K），Pは大気圧（単位 kPa），Rは気体定数（8.31kPa・ℓ/mol·K）を表すものとする。

物質名	K_H	M_A
メチルメルカプタン	83.1	48.11
硫化水素	322	34.08
硫化メチル	38.0	62.14
二硫化メチル	18.4	94.20

（注7）採取後直ちに０～５℃の暗所に保管する。また，被検物質は揮散しやすいので試料採取後，可及的速やかに分析を行うこと。

（注8）試料水をとった後の試料採取瓶は直ちに密栓し，再び０～５℃の暗所に保管す

ること。

(注9) ホールピペット及びバイアルは，あらかじめ０～５℃に冷やしておくこと。

(注10)テフロンフィルムとバイアル用ゴム栓をあらかじめバイアルにかるくのせておき，隙間からシリンジを挿入するとよい。

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては日本工業規格に定めるところによる。

別表第3

トリメチルアミンの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調整したものを用いるものとする。

(1) 分解試薬

水酸化カリウム500gを水に溶解して全量を１ℓとしたもの。

(2) トリメチルアミン標準溶液

トリメチルアミン水溶液（20～40％）を水で20倍に希釈したものであって，プロムクレゾールグリーンの0.1％エチルアルコール溶解及びメチルレッドの0.1％エチルアルコール溶液を体積比５対１で混合した指示薬を用いて塩酸（0.lmoℓ/ℓ）で滴定することにより，その含有するトリメチルアミンの濃度が測定されているもの。

(3) エチルアルコール

ガスクロマトグラフに注入したとき，トリメチルアミンの保持時間にピークを生じないもの。

(4) 捕集溶液

硫酸を水で360倍に希釈したもの。

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料捕集装置

別表第１の第１の２の（1）に定める装置と同様のもの。

(2) 試料濃縮管

第１図に掲げる形状のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ほう硅酸ガラス製で内径４mm程度のものであること。

イ　内部を水酸化カリウム（100g/ℓ）で洗い，水洗し，乾燥した後，被検成分の分析に使用するものと同種のガスクロマトグラフ充てん剤又はこれと同等以上の性能を有するものを充てんしたものであること。

ウ　外部にアルミはくを密に巻き，その上をガラス繊維テープで絶縁し，温度測定用熱電対を取り付け，ガラス繊維管に通したニクロム線を等間隔に巻き，再びガラス繊維テープで固定したものであること。

(3) 試料分解濃縮装置

第２図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　不純物除去管は，モレキュラーシーブ５A等を充てんし，液体酸素等により冷却したものであること。

イ　分解瓶は，分解試薬20mℓを入れ，0.2～0.3ℓ/minの流量で窒素を５分間流すことにより窒素で置換したものであること。

ウ　試料濃縮管が水分によって短時間で詰まる場合には，分解瓶の直後に水酸化カリウムを充てんした脱水管を接続したものであること。

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

第３図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ガスクロマトグラフは，水素炎イオン化検出器を有するものであること。

イ　ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導人部の直前において変更し，不純物除去管及び試料濃縮管を接続したものであること。

ウ　不純物除去管は，モレキュラーシーブ５A等を充てんし，液体酸素等により冷却したものであること。

エ　カラムは，ガラス製で，かつ，内径３mm程度，長さ３～５mのものであって，内面を水酸化カリウム溶液（100g/ℓ）で洗い，水洗し，乾燥したものであること。

オ　充てん剤は，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗った後，ジグリセロールを15％テトラエチレンペンタミンを15％，水酸化カリウムを２％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものであること。

カ　試料導入部の温度は，130℃程度であること。

キ　カラム槽の温度は70℃程度であること。

ク　キャリヤーガスは，窒素を使用し，その流量は40～50mℓ/minであること。

３　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素を流しながら70℃に加熱し，約10分間空焼きする。その後（4）の手順により分析を行い，トリメチルアミンの保持時間にピークの生じないことを確認する。

(2) 試料の捕集

別表第１の第１の３の（1）に定める操作と同様とする。

(3) 捕集試料の分解及び濃縮

ア　捕集後２本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mℓのメスフラスコに移し，更に吸収瓶の内部を捕集溶液で洗浄し，洗浄液を加えて定容し，分析用試料溶液とする。

イ　分析用試料溶液を一定量注射器により分取し，２の（3）の試料分解濃縮装置中の分解瓶中にシリコンゴム栓を通して注入した後，0.2～0.3ℓ/minの流量で窒素を同装置中に２～３ℓ流すことにより発生するトリメチルアミンを，液体酸素等で冷却した試料濃縮管に捕集する。

(4) ガスクロマトグラフ分析

被検成分を捕集した試料濃縮管を液体酸素等で冷却した状態で第３図に掲げるところによりガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料濃縮管を70℃程度まで約２分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入する。

(5)　検量線の作成

トリメチルアミン標準溶液をエチルアルコール又は水で適宜段階的に希釈した溶液数μℓを，それぞれガスクロマトグラフに注入して得られるクロマトグラムのピーク面積により検量線を作成する。

(6)　濃度の算出

（5）の検量線により分析用試料溶液から分取した溶液中のトリメチルアミンの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4A}{59,000V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

$$A = \frac{50}{V} \times m$$

この式において，Cは大気中のトリメチルアミンの濃度（単位 ppm），Aは分析用試料溶液中のトリメチルアミンの量（単位 ng），Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位 ℓ），tはガスメーターにおける温度（単位 ℃），Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa），mは検量線により求めたトリメチルアミンの量（単位 ng），Vは分析用試料溶液から分取した溶液の量（単位 mℓ）を表すものとする。

備考

1　トリメチルアミン標準溶液の濃度は次式により算出する。

$$C=\frac{a\times 59.11\times 0.1}{20}$$

この式において，Cはトリメチルアミン標準溶液の濃度（g/ℓ），aは塩酸（0.lmoℓ/ℓ）の消費量（mℓ）を表すものとする。

2　指示薬は例えは，ブロムクレゾールグリーン及びメチルレッド各100mgをそれぞれエチルアルコールに溶かして100mℓとし，当該ブロムクレゾール溶液50mℓと当該メチルレッド10mℓとを混合することにより調整する。

3　試料の水分が少なく，吸着のおそれがないと考えられる場合には，別表第２の第１の２の（1）のア及び（2)（注１）に示す装置及び器具を用いて，同表の第１の３の（2）のアに示す操作によりいったん試料採取袋に試料ガスを採取しても差し支えない。この場合は試料採取袋に採取した試料ガスを可及的速やかに本表本文２の（1）に示す試料捕集装置を用いて本文３の（2）に示す操作により捕集すること。ただし，流量は10ℓ/min以下で吸引してもよい。

（注1）試料採取袋の内容積は50ℓ程度のものを用いること。

4　分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを用いてもよい。

5　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

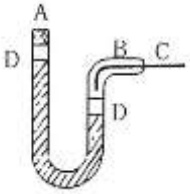
第２　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，第１に掲げる方法により測定した排出ガス中のトリメチルアミンの濃度を乗じて算出するものとする。

備考

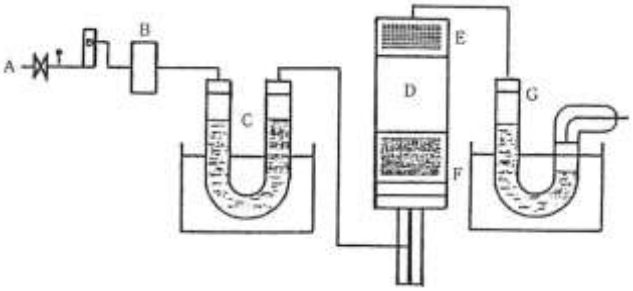
この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　試料濃縮管



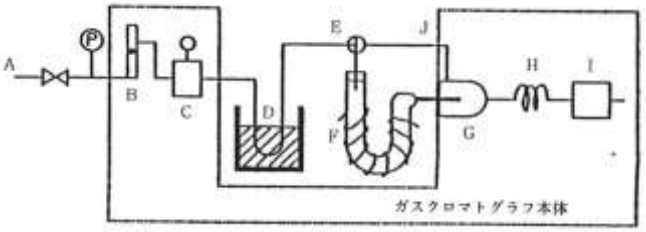
A シリコンゴム栓
B 毛細管
C ステンレス製注射針
D 石英ガラスウール

第２図　試料分解濃縮装置



A 窒素ボンベ　　B 流量調整弁　　C 不純物除去管
D 分解瓶　　E 脱水剤　　F フィルター
G 試料濃縮管

第３図　ガスクロマトグラフ分析装置



A 窒素ボンベ　　B 流量計
C 流量調整弁　　D 不純物除去管
E 三方コック　　F 試料濃縮管
G 試料導入部　　H カラム
I 検出器　　J バイパス流路

別表第４

アセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルテヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの測定法

第１　敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ法

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) アセトニトリル（溶出液）

ガスクロマトグラフに注人したとき，アセトアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン，プロピオンアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン，ノルマルブチルアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン，イソブチルアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン，ノルマルバレルアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン及びイソバレルアルデヒド－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン（以下「アルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾン」という）の保持時間にピークを生じないもの。

(2) 硫酸ナトリウム

粒径150～250μmのものを450℃で4時間加熱したもの５gにアセトニトリル５mℓを加えて振り混ぜ，ろ別後，再びアセトニトリル５mℓを加えて振り混ぜ，ろ別し，ろ液を50μℓ程度になるまで揮散させ，酢酸エチル１mℓに転溶したものであって，ガスクロマトグラフに注入したとき，アルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークを生じないもの。

(3) 酢酸エチル

ガスクロマトグラフに注人したとき，アルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークを生じないもの。

(4) エタノール

ガスクロマトグラフに注入したとき，アルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークを生じないもの。

(5)　２，４－ジニトロフェニルヒドラジン

アセトニトリルと水を容量比1対3の割合で混合した溶液で再結晶させたもの。

(6)　試料捕集剤

粒径35～105μmの粒状オクタデシルシリル化シリカゲル又はこれと同等以上の性能を有するもの。

(7) 強カチオン交換樹脂

粒径40～100μmの多孔性親水性ビニールポリマー又はこれと同等以上の性能を有するもの。

(8) 内部標準液

ジフェニルアミン10mgを酢酸エチルに溶解して100mℓとしたもの。

(9) アルデヒド類標準溶液

次表の第１欄に掲げるアルデヒドの種類ごとに２，４－ジニトロフェニルヒドラジン１g及び濃硫酸２mℓをエタノール５mℓに溶解したものを用意する。この溶液それぞれに，当該アルデヒドを第２欄に掲げる分量ずつ５mℓのエタノールに溶解した溶液を加える。すぐに結晶が析出するので吸引ろ過し，水及びエタノールでよく洗浄し乾燥する。この結晶をエタノールで再結晶したものをそれぞれ第３欄に掲げる分量ごとに酢酸エチルに溶解して100mℓとしたもの（それぞれが，第１欄に掲げるアルデヒドを10mgずつ含む標準溶液となる）。

第１欄	第２欄 （単位 mg）	第３欄 （単位 mg）
アセトアルデヒド	220	50.9
プロピオンアルデヒド	290	41.0
ノルマルブチルアルデヒド	360	35.0
イソブチルアルデヒド	360	35.0
ノルマルバレルアルデヒド	430	30.9
イソバレルアルデヒド	430	30.9

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料ガス採取装置及び試料採取袋

別表第２の第１の２の（1）のア及び（2)(注１）に定めるものと同様とする。

(2) 試料捕集装置

第１図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア 試料捕集管

（ア） 第２図に掲げる形状のものであって，樹脂製で，かつ，内径10mm程度，長さ45mm程度のものであり，両端が密栓できる構造であること。

（イ） 試料捕集剤の被覆は，試料捕集剤をアセトニトリルで洗浄し，窒素を加圧又は吸引により通気乾燥した後のもの0.5g当たり，２，４－ジニトロフェニルヒドラジン１mg及びりん酸５mgを含むエタノール溶液２mℓに含浸させ，

余分なエタノール溶液を除去した後，窒素を加圧又は吸引により通気乾燥し，デシケータ中で12時間程度乾燥した後，さらに窒素を毎分50～100mℓの割合で流して十分乾燥したもの又はこれと同等以上の被覆方法で調整したものであること。

（ウ）（イ）で被覆した試料捕集剤0.5g程度を充てんし，試料捕集剤がこぼれないよう両端に少量のガラスウール又はこれと同等以上の性能を有するものを詰めたものであること。

イ　吸引ポンプは，試料捕集管を装着した状態で，１ℓ/min程度の大気を吸引できる能力を有するものであること。

ウ　ガスメーターは，０～１ℓ/minの範囲の流量を測定し得るものであること

(3) 強カチオン交換樹脂

ア　第３図に掲げる形状のものであって，樹脂製で，かつ，内径10mm程度，長さ60mm程度のものであり，両端が密栓できる構造であること。

イ　強カチオン交換樹脂0.1g当たり，水，塩化ナトリウム（１moℓ，/ℓ），水，塩酸（１moℓ/ℓ），水，エタノール，アセトニトリルの順に各６mℓで洗浄したもの又はこれと同等以上の処理方法で調整したものであること。

ウ　イで調整した強カチオン交換樹脂0.1g程度を充てんし，強カチオン交換樹脂がこぼれないよう両端に少量のガラスウール又はこれと同等以上の性能を有するものを詰めたものであること。

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

第４図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ガスクロマトグラフは，アルカリ熱イオン化検出器を有するものであること又はこれと同等の性能を有するものであること。

イ　カラムは，溶融石英ガラス製のキャピラリーカラムで，内径0.2mm程度，長さ25m程度のものであって，内面にメチルシリコーンを0.1μm程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの。

ウ　試料導入部の温度は250℃程度であること。

エ　カラム槽の温度は，被検成分の最適分離条件を設定できること（例えば，50℃で約１分間保持したのち，50℃から200℃まで25℃/minで６分間昇温し，続けて250℃程度まで３℃/minで昇温できるもの）。

オ　キャリヤーガス及びメイクアップガスは，窒素又はヘリウムを使用し，その総流量は20～30mℓ/min程度であること。

カ　試験液１μℓ程度を，カラムに全量入れられる構造のものであること（注１）。

（注1）試料採取袋の内容積は50ℓ程度のものを用いること。

３　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

第5図に掲げるところにより，試料捕集管を強カチオン交換樹脂管と接続し，試料捕集管の上部から溶出液６mℓで自然流下又は１mℓ/min程度の流速で共栓付試験管（目盛付き）に落下させる。この溶出液に硫酸ナトリウムを少量加えて脱水し，窒素を上から吹き付けて共栓付試験管中のアセトニトリルを50μℓ（約1滴）になるまで揮散させる。酢酸エチル１mℓを加え，共栓付試験管中のアセトニトリルを溶かし，内部標準液80μℓを加え，これを試験液とする。その後（4）の手順によりガスクロマトグラフ分析を行い，アルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンの保持時間にピークが生じないことを確認する。

(2) 試料ガスの採取

別表第２の第１の３の（2）のアに示す操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

(3) 試料の捕集

試料ガス採取後可及的速やかに，試料捕集管の両端の栓を外し，試料採取袋に第１図に示すように接続し，１ℓ/min程度の流量で30ℓ程度吸引して試料を捕集する（注２）。

(4) ガスクロマトグラフ分析

試料捕集した試料捕集管を（1）と同様の手順で処理し（注3），得られた試験液から，マイクロシリンジにより１μℓ程度分取し，ガスクロマトグラフ試料導入部に注入する。クロマトグラム上にアルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンの立体異性体のピークが分離した場合には，それぞれのピーク面積を加えたものを被検成分のピーク面積とする。

(5) 検量線の作成

それぞれのアルデヒド類標準溶液を酢酸エチルで適宜段階的に希釈し，その希釈溶液１mℓ当たり内部標準液80μℓを添加した希釈標準溶液１μℓ程度をガスクロマトグラフに注入し，得られたアルデヒド類－２，４－ジニトロフェニルヒドラゾンのクロマトグラムのピーク面積（Ax）とジフェニルアミンのクロマトグラムのピーク面積（As）の比（Ax/As）を縦軸に，アルデヒド類の注入量（Mx）とジフェニルアミン

の注入量（Ms）の比（Mx/Ms）を横軸にとり，直線関係の範囲で関係線を作成する。

(6) 濃度の算出

(5) の検量線（注４）によりガスクロマトグラフに注入したアセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド又はイソバレルアルデヒドの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4A}{MV \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試験液中の被検成分の量（単位 μg），Mは被検成分の分子量，Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位 ℓ），tはガスメーターにおける温度（単位 ℃），Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

（注2） 試料捕集管は捕集時以外は両端に栓をし，試料ガスの捕集の前後を問わず保存及び運搬時は遮光すること。

（注3） 捕集を終えた試料捕集管は，可及的速やかに溶出液で溶出すること。

（注4） 試料の試験液中の被検成分の量（A）に対して，ジフェニルアミンの添加量を検量線の範囲内に入るように加えて均一に混合し，ジフェニルアミンのピーク面積が検量線の作成の際とほぼ同じ大きさになるように試験液量を加減し，同一条件のもとでクロマトグラムを記録する。クロマトグラムから被検成分のピーク面積（A’x）とジフェニルアミンのピーク面積（A’s）の比（A’x/A’s）を算出し，検量線から被検成分の量（A）とジフェニルアミンの量（M’s）の比（A/M’s）を求め，ジフェニルアミンの添加量から被検成分の量（A）を算出すること。

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第２　敷地境界線における濃度の測定－ガスクロマトグラフ質量分析法

１　試薬

試薬は次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) N, Nージメチルホルムアミド

水で10分の1に希釈したもの数μℓをガスクロマトグラフ質量分析計に注入したとき，被検成分の保持時間にピークを生じないもの。

(2) アルデヒド類標準溶液

次表の第１欄に掲げるアルデヒドの種類ごとに，当該アルデヒド100μℓを水又はN, Nージメチルホルムアミドに溶解して全量を100mℓとしたものをそれぞれ作成したもの（それぞれの溶液１μℓは，第1欄に掲げるアルデヒドの気体として，第２欄に掲げる量（０℃，１気圧）に相当する。ただし，アセトアルデヒドはアセトアルデヒドの含有率を乗じること）。

第1欄	第2欄（単位μℓ）
アセトアルデヒド	0.311
プロピオンアルデヒド	0.311
ノルマルブチルアルデヒド	0.249
イソブチルアルデヒド	0.247
ノルマルバレルアルデヒド	0.211
イソバレルアルデヒド	0.204

(3) ポーラスポリマービーズ

常温において炭素数６以上の炭化水素を吸着し，かつ，200℃前後で速やかに吸着成分を脱着する性能を有するパラフェニレンオキサイド系等の粒径180～250μmのポリマービーズであって，350℃以上の耐熱性能を有するもの。

(4) 多孔性シリカビーズ

常温において炭化水素を吸着し，かつ，200℃前後で速やかに吸着成分を脱着する性能を有するシリカビーズ系等の粒径100～300μmで表面積10m^2/g程度のもの。

(5) 活性炭

粒径180～250μmのもの。

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料ガス採取装置及び試料捕集袋

別表第２の第１の２の（1）及び（2）に定めるものと同様とする。

(2) 試料捕集装置

第６図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　試料捕集管

（ア）　第７図に掲げる形状のものであって，ほう硅酸ガラス製で，かつ，内径５

mm程度，長さ18cm程度のものであり，一方の開口部に注射針を装着できるものであること。

（イ） 内部をアセトンで洗い，乾燥した後，注射針を装着できる開口部の方から，充てん剤としてポーラスポリマービーズ0.2g程度，多孔性、シリカビーズ0.2g程度，活性炭を0.2g程度ずつ分離して充てんしたもの又はこれと同等の性能を有するものであること。充てん剤がこぼれないように両端に少量の石英ガラスウールを詰めたものであること。

（ウ） ふっ素樹脂製キャップ及び、シリコンゴム栓により両端を密閉できるものであること。

イ　吸引ポンプは，試料捕集管を装着した状態で，１ℓ/min以上の大気を吸引できる能力を有するものであること。

ウ　ガスメーターは，０～１ℓ/minの範囲の流量を測定し得るものであること。

(3) 試料濃縮管

試料濃縮管は第８図に掲げる形状のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ほう硅酸ガラス製で，内径４mm程度のものであること。

イ　内部を水洗し，乾燥した後，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗い，ジメチルジクロロシラン処理を行ったもの又はこれと同等以上の性能を有するものを充てんしたものであること。

ウ　外部にアルミはくを密に巻き，その上をガラス繊維テープで絶縁し，温度測定用熱電対を取り付け，ガラス繊維管に通したニクロム線を等間隔に巻き，再びガラス繊維テープで固定したものであること。

(4) ガスクロマトグラフ質量分析装置

第９図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　検出器は，電子衝撃イオン化法（EI法）が可能で，選択イオン検出法（SIM法）又はこれと同等の性能を有する方法によるクロマトグラム測定が可能なものであること。

イ　ガスクロマトグラフ質量分析装置のキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，試料濃縮管を接続したものであること。

ウ　カラムは，溶融石英ガラス製のキャピラリーカラムで，内径0.5mm程度，長さ50m程度のものであって，内面にメチルシリコーンを５μm程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等以上の分離性能等を有するものであること。

エ　試料導入部の温度は，150℃程度であること。

オ　カラム槽の温度は，被検成分の最適分離条件を設定できること（例えば，30℃から100℃程度までを５℃/min程度で昇温できること）。

カ　キャリヤーガスは，ヘリウムを使用し，その流量は10mℓ/minであること。

３　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素又はヘリウムを50mℓ/min程度の流量で活性炭を充てんした側から流しながら200℃に加熱し，６時間以上その温度を保つ。その後（4）の手順によりガスクロマトグラフ質量分析を行い，被検成分の保持時間にピークを生じないことを確認すること。

(2) 試料ガスの採取

別表第２の第１の３の（2）に示す操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

(3) 試料の捕集

試料ガス採取後可及的速やかに，試料捕集管のふっ素樹脂製キャップ及びシリコンゴム栓を外し，試料採取袋に接続し，ポーラスポリマービーズを充てんした側から１ℓ/min程度の流量で吸引して試料を捕集する（注５）。

(4) ガスクロマトグラフ質量分析

試料捕集管を液体酸素等で冷却した試料濃縮管に第10図に掲げるところにより接続する。試料捕集管に窒素又はヘリウムを50mℓ/min程度の流量で流しながら試料捕集管を150℃に加熱し，５分間その温度を保つことにより被検成分を試料濃縮管に移し替える。被検成分を移し替えた試料濃縮管を第９図に掲げるところによりガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，試料濃縮管を短時間で150℃に加熱し，被検成分をガスクロマトグラフ分析装置に導入する（注6）。

(5) 検量線の作成

アルデヒド類標準溶液を水で適宜段階的に希釈した溶液数μℓを，それぞれ室温の状態で試料捕集管にポーラスポリマービーズを充てんした側から注入した後，(4) と同様の操作を行うことにより得られる選択イオン検出法のピーク面積により検量線を作成する。

(6) 濃度の算出

（5）の検量線により，試料捕集管中のアセトアルデヒド，プロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド又は

イソバレルアルデヒドの量（０℃，１気圧）を求め，次の式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C=\frac{A}{V\times\frac{273}{273+t}\times\frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試料捕集管に捕集した被検成分の量（単位 μℓ），Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位 ℓ），tはガスメーターにおける温度（単位 ℃），Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

（注5）試料捕集管は，捕集時以外は両端に栓をし，試料ガスの捕集の試料採取の前後を問わず，保存及び連搬時は遮光し，採取を終えた試料捕集管は直ちに冷蔵すること。

（注6）アセトアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドについては質量数44のイオンを，プロピオンアルデヒドについては質量数58若しくは29のイオンを，イソブチルアルデヒドについては質量数72のイオンをモニターすること。

備考

この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

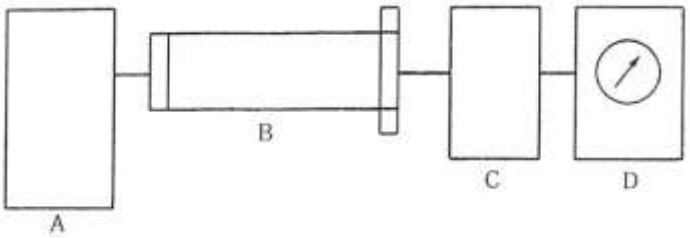
第３　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，第１又は第２に掲げる方法により測定した排出ガス中のプロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド又はイソバレルアルデヒドの濃度を乗じて算出するものとする。ただし，第１に掲げる方法により試料の捕集を行う場合には，試料捕集管を2本直列に連結したものを用いるとともに，流量を加減すること。

備考

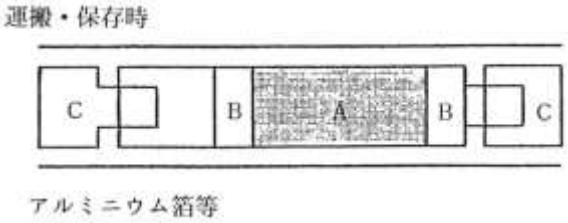
この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　試料捕集装置



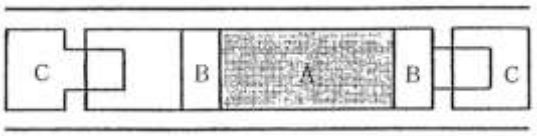
A 試料採取袋　B 試料捕集管　C 吸引ポンプ　D ガスメーター

第２図　試料捕集管



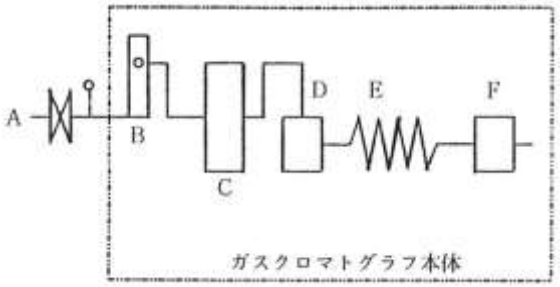
A 試料捕集剤
B 石英ガラスウール
C 樹脂製キャップ

第３図　強カチオン交換樹脂管



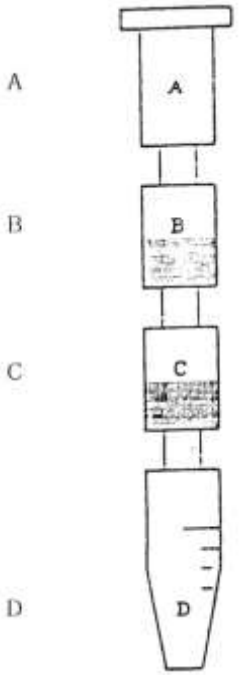
A 強カチオン交換樹脂
B 石英ガラスウール
C 樹脂製キャップ

第４図　ガスクロマトグラフ分析装置



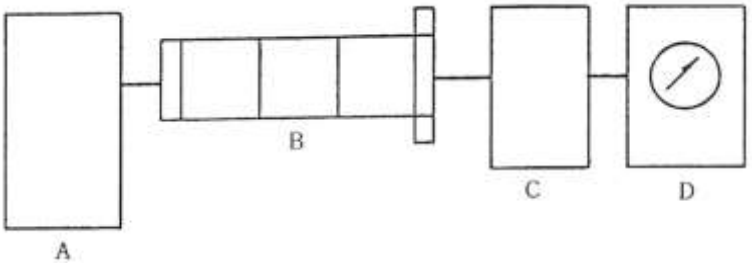
A 窒素ボンベ　B 流量計　C 流量調整弁　D 試料導入部
E カラム　F 検出器

第５図　溶出操作



A 注射器
B 試料捕集管
C 強カチオン交換樹脂管
D 共栓付試験管

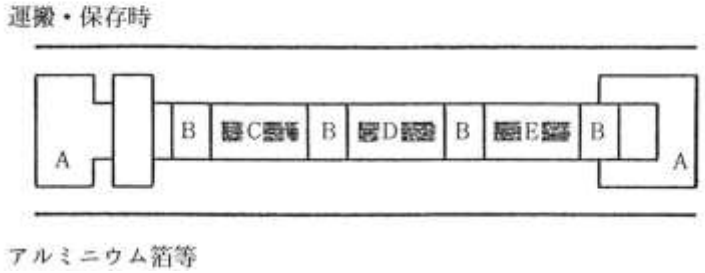
第６図　試料捕集装置



A 試料採取袋　B 試料捕集管　C 吸引ポンプ　D ガスメーター

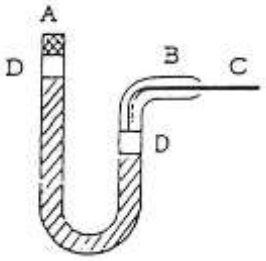
第７図　試料捕集管

A シリコンゴム栓　　B 石英ガラスウール　　C 活性炭
D 多孔性シリカビーズ　　E ポーラスポリマービーズ　　F ステンレス製注射針



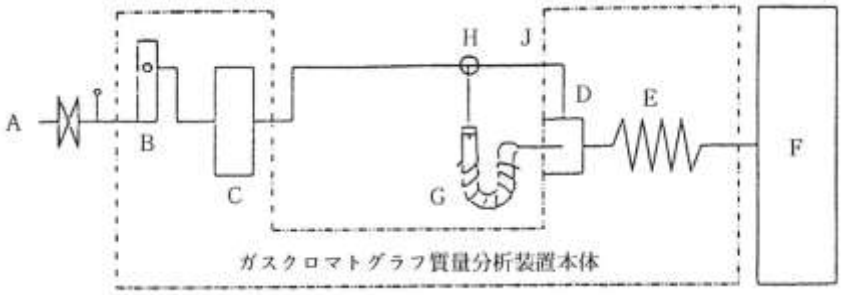
A ふっ素樹脂製キャップ　　B 石英ガラスウール　　C 活性炭
D 多孔性シリカビーズ　　E ポーラスポリマービーズ

第８図　試料濃縮管



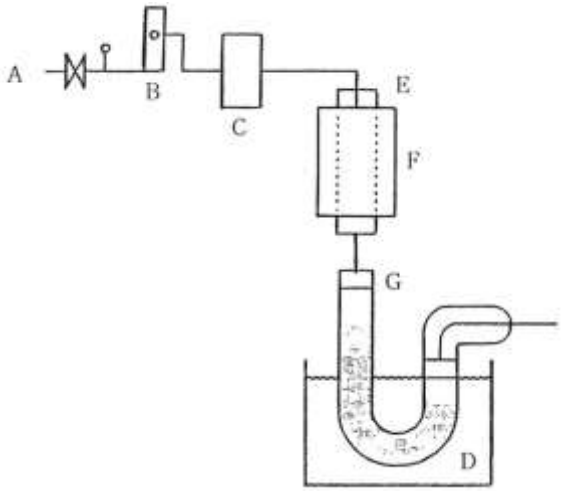
A シリコンゴム栓
B 毛細管
C ステンレス製注射針
D 石英ガラスウール

第９図　ガスクロマトグラフ質量分析装置



A 窒素ボンベ　　B 流量計　　C 流量調整弁　　D 試料導入部
E カラム　　F ガスクロマトグラフ質量分析装置G 試料濃縮管
H 三方コック　　I バイパス流路

第10図　試料濃縮方式



A 窒素ボンベ　B 流量計　C 流量調整弁
D 液体酸素等　E 試料捕集管　F 試料捕集管加熱炉
G 試料濃縮管

別表第５

イソブタノールの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) ノルマルペンタン

ガスクロマトグラフに注入したとき，イソブタノールの保持時間にピークを生じないもの。

(2) イソブタノール標準溶液

イソブタノールの測定に用いる標準溶液は，イソブタノール1.0gを，ノルマルペンタンに溶解して全量100mℓとしたものとする。

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料ガス採取装置及び試料捕集袋

別表第２の第１の２の（1）及び（2）に定めるものと同様とする。

(2) 試料濃縮管

第１図に掲げる形状のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ほう硅酸ガラス製で，内径４mm程度のものであること。

イ　内部をアセトンで洗い，水洗し，乾燥した後，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗い，ジメチルジクロロシラン処理を行ったものを充てんしたものであること。

ウ　外部にアルミはくを密に巻き，その上をガラス繊維テープで絶縁し，温度測定用熱電対を取り付け，ガラス繊維管に通したニクロム線を等間隔に巻き，再びガラス繊維テープで固定したものであること。

(3) ガスクロマトグラフ分析装置

第２図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ガスクロマトグラフは，水素炎イオン化検出器を有するものであること。

イ　ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，試料濃縮管を接続したものであること。

ウ　カラムは，ガラス製で，かつ内径３mm程度，長さ３m程度のものであって，内部をアセトンで洗い，水洗し，乾燥したものであること。

エ　充てん剤は，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗った後，ジメチルジクロロシラン処理を行い，ポリエチレングリコール1500を25％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものであること。

オ　試料導入部の温度は，180℃程度であること。

カ　カラム槽の温度は，イソブタノールの最適分離条件を設定できること。

（例えば，30℃から120℃程度までを毎分5℃で昇温できること。）

キ　キャリヤーガスは，窒素を使用し，その流量を40～50mℓ/minとすること。

３　測定の手順

渡度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素を流しながら200℃に加熱し，約10分間空焼きする。その後（4）の手順により分析を行い，イソブタノールの保持時間にピークの生じないことを確認する。

(2) 試料ガスの採取

別表第２の第２の３の（2）に定める操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

(3) 試料の濃縮

試料ガス採取後可及的速やかに，試料採取袋を第3図に掲げるところにより液体酸素等で冷却した試料濃縮管に接続し，一定量を吸引することにより試料採取袋中のイソブタノールを試料濃縮管に捕集する。

(4) ガスクロマトグラフ質量分析

イソブタノールを捕集した試料濃縮管を液体酸素等で冷却した状態で第2図に掲げるところによりガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料濃縮管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料濃縮管を200℃まで約２分間で加熱昇温させ，イソブタノールをガスクロマトグラフに導人する。

(5) 検量線の作成

イソブタノール標準溶液をノルマルベンタンで適宜段階的に希釈した溶液数μℓを，それぞれ液体酸索等で冷却した試料濃縮管に注人した後，(4) と同様の操作を行うことにより得られるクロマトグラムのピーク面積により検量線を作成する。

(6) 濃度の算出

(5) の検量線により，試料濃縮管に捕集したイソブタノールの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{22.4A}{74V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中のイソブタノールの濃度（単位 ppm），Aは試料濃縮管に捕集したイソブタノールの量（単位 μg），Vは試料濃縮管に捕集した試料ガスの量（単位 ℓ），tは試料濃縮時の気温（単位 ℃），Pは試料濃縮時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用して酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン並びにトルエン，スチレン及びキシレンと同時に分析してもよい。

3　検量線の作成において，別表第２の第１の１と同様にイソブタノール校正用ガスを用いてもよい（イソブタノール４μℓは，気体で0.969ml（０℃，１気圧）に相当する）。

4　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第２　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，第１に掲げる方法により測定した排出ガス中のイソブタノールの濃度を乗じて算出するものとする。

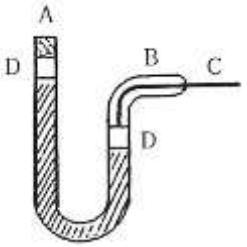
備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用して酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン並びにトルエン及びキシレンと同時に分析してもよい。

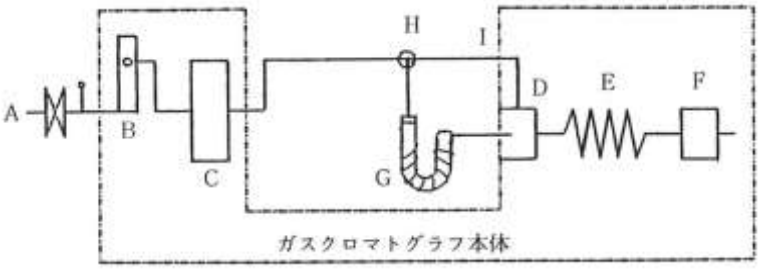
3　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　試料濃縮管



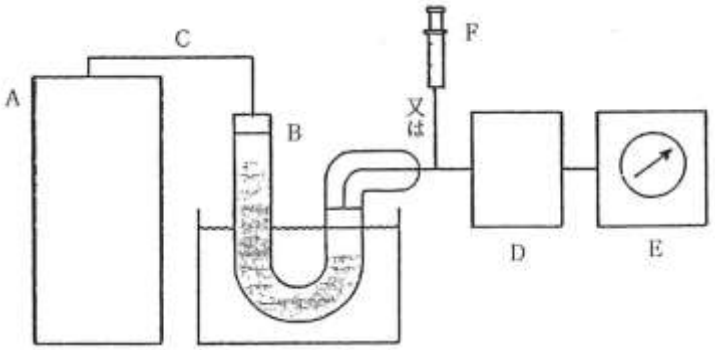
A シリコンゴム栓
B 毛細管
C ステンレス製注射針
D 石英ガラスウール

第２図　ガスクロマトグラフ分析装置



A 窒素ボンベ　B 流量計　C 流量調整弁　D 試料導入部
E カラム　F 検出器　G 試料濃縮管　H 三方コック
I バイパス流路

第３図　試料濃縮方式



A 試料採取袋　B 試料濃縮管　C ふっ素樹脂管
D 吸引ポンプ　E ガスメータ　F 注射器

別表第６

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) ノルマルペンタン

ガスクロマトグラフに注入したとき，被検成分の保持時間にピークを生じないもの。

(2) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの測定に用いる標準溶液は，酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン各1.0gをノルマルペンタンに溶解して全量100mℓとしたものとする。

２　装置及び器具

装置及び器具は，別表第５の第１の２に定めるものと同様とする。ただし，ガスクロマトグラフ分析装置の充てん剤は，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗った後，ジメチルジクロロシラン処理を行い，ユーコンオイル50LB550Xを25％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものを用い，また，カラム槽温度は90℃程度とすること。

３　測定の手順

濃度の測定は，別表第５の第１の３の（1）から（5）に定める操作（ただし，「イソブタノール」を「酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン」と読み替えるものとする。）及び次に掲げる濃度の算出の手順により行うものとする。

濃度の算出

検量線により試料濃縮管に捕集した酢酸エチル又はメチルイソブチルケトンの量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C=\frac{22.4A}{MV\times\frac{273}{273+t}\times\frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試料濃縮管に捕集した被検成分の量（単位 μg），Vは試料濃縮管に捕集した試料ガスの量（単位 ℓ），Mは被検成分の分子量（単位 g），tは試料濃縮時の気温（単位 ℃），Pは試料濃縮時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用してイソブタノール並びにトルエン，スチレン及びキシレンと同時に分析してもよい。

3　検量線の作成において，別表第２の第１の１と同様に被検成分の校正用ガスを用いてもよい。（酢酸エチル４μℓは，気体で0.916mℓ（０℃，１気圧）メチルイソブチルケトン６μℓは，気体で1.07mℓ（０℃，１気圧）に相当する。）

4　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第２　敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

1　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

第１の１に定めるものと同様とする。

(2) ポーラスポリマービーズ

別表第４の第２の１の（3）に定めるものと同様とする。

2　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料ガス採取装置及び試料捕集袋

別表第２の第１の２の（1）及び（2）に定めるものと同様とする。

(2) 試料捕集装置

別表第４の第２の２の（2）に定めるものと同様とする。ただし，試料捕集管の内部にはポーラスポリマービーズ0.6gのみを充てんするものとする。

(3) ガスクロマトグラフ分析装置

第１の２に定めるものと同様とする。ただし，試料濃縮管のかわりに，注射針を装着した試料捕集管をガスクロマトグラフに接続し，加熱炉等により試料捕集管を加熱し得るものとする。

3　測定の手順

濃度の測定は，次の手顧により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素を流しながら230℃に加熱し，空焼きを行う。その後（4）の手順によりガスクロマトグラフ分析を行い，被検成分の保持時間にピークを生じないことを確認すること。

(2) 試料ガスの採取

別表第２の第１の３の（2）に定める操作により試料ガスを試料採取袋に採取する。

(3) 試料の捕集

試料ガス採取後可及的速やかに試料捕集管のシリコンゴム栓及びふっ素樹脂製キャップを外し，第１図に掲げるところにより，試料採取袋を試料捕集管に接続し，一定量を吸引することにより，試料採取袋中の被検成分を試料捕集管に捕集する。

(4) ガスクロマトグラフ分析

被検成分を捕集した試料濃縮管をガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料捕集管を室温から200℃まで約１分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入する。

(5) 検量線の作成

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液をノルマルペンタンで適宜段階的に希釈した溶液数μℓを，それぞれ室温の状態で試料捕集管に注入した後，(4) と同様の操作を行うことにより得られるクロマトグラムのピーク面積により検量線を作成する。

(6) 濃度の算出

（5）の検量線により，第１の３に定める方法により被検成分の大気中濃度を算出する。ただし，「試料濃縮管」を「試料捕集管」，「試料濃縮時」を「試料捕集時」と読み替えるものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試量導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャビラリーカラムを使用してトルエン，スチレン及びキシレンと同時に分析してもよい。

3　検量線の作成において，別表第２の第１の１と同様に被検成分の校正用ガスを用いてもよい。（酢酸エチル４μℓは，気体で0.916mℓ（０℃，１気圧）メチルイソブチルケトン６μℓは，気体で1.07mℓ（０℃，１気圧）に相当する。）

4　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第３　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，第１又は第２に掲げる方法により測定した排出ガス中の酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの濃度を乗じて算出するものとする。

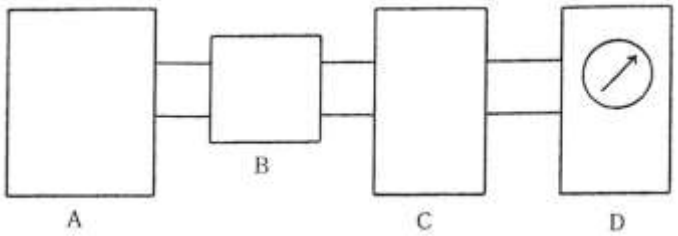
備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用してイソブタノール並びにトルエン及びキシレンと同時に分析してもよい。

3　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　試料捕集方式



A 試料採取袋　B 試料捕集管　C 吸引ポンプ　D ガスメーター

別表第７

トルエン，スチレン及びキシレンの測定方法

第１　敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) ノルマルペンタン

ガスクロマトグラフに注入したとき，被検成分の保持時間にピークを生じないもの。

(2) トルエン，スチレン及びキシレン標準溶液

トルエン，スチレン及びキシレンの測定に用いる標準溶液は，トルエン，スチレン及びキシレンの各異性体（オルト，メタ及びパラ）の各1.0gをノルマルペンタンに溶解して全量を100mℓとしたものとする。

２　装置及び器具

装置及び器具は，別表第５の第１の２に定めるものと同様とする。ただし，ガスクロマトグラフ分析装置の充てん剤は，粒径180～250μmの白色硅藻土担体を酸で洗った後，ジメチルジクロロシラン処理を行い，SP－1200を５％，ベントン34を1.75％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものを用い，また，カラム槽温度は40℃から100℃程度までを５℃/minで昇温できること。

３　測定の手順

濃度の測定は，別表第５の第１の３の（1）から（5）に定める操作（ただし，「イソブタノール」を「トルエン，スチレン及びキシレン」と読み替えるものとする）及び次に掲げる濃度の算出の手順により行うものとする。

濃度の算出

検量線により試料濃縮管に捕集したトルエン，スチレン又はキシレンの各異性体の量（０℃，１気圧）を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。キシレンについては，得られた各異性体の濃度の総和をキシレンの濃度とする。

$$C = \frac{22.4A}{MV \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試料濃縮管に捕集した被検成分の量（単位 μg），Vは試料濃縮管に捕集した試料ガスの量（単位 ℓ），Mは

被検成分の分子量（単位 g），tは試料濃縮時の気温（単位 ℃），Pは試料濃縮時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムはキャピラリーカラムを使用してイソブタノール並びに酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンと同時に分析してもよい。

3　検量線の作成において，別表第２の第１の１と同様に被検成分の校正用ガスを用いてもよい（トルエン５μℓは，気体で1.06mℓ（０℃，１気圧）スチレン５μℓは，気体で0.975mℓ（０℃，１気圧），オルトキシレン５μℓは，気体で0.928mℓ（０℃，１気圧）メタキシレン５μℓは，気体で0.916mℓ（０℃，１気圧），パラキシレン５μℓは，気体で0.908mℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

4　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第２　敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

1　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) トルエン，スチレン及びキシレン標準溶液

第１の１に定めるものと同様とする。

(2) ポーラスポリマービーズ

別表第４の第２の１の（3）に定めるものと同様とする。

2　装置及び器具

装置及び器具は，別表第６の第２の２に定めるものと同様とする。

3　測定の手顧

濃度の測定は，別表第６の第２の３の（1）から（5）に定める操作と同様とする。ただし，「酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン」は「トルエン，スチレン及びキシレン」と読み替えるものとする。濃度の検出は第１の３に定める方法により被検成分の大気中濃度を算出する。ただし，「試料濃縮管」を「試料捕集管」，「試料濃縮時」を「試料捕集時」と読み替えるものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用して酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンと同時に分析してもよい。

3　検量線の作成において，別表第２の第１の１と同様に被検成分の校正用ガスを用いてもよい（トルエン５μℓは，気体で1.06mℓ（０℃，１気圧）スチレン５μℓは，気体で0.975mℓ（０℃，１気圧），オルトキシレン５μℓは，気体で0.928mℓ（０℃，１気圧）メタキシレン５μℓは，気体で0.916mℓ（０℃，１気圧），パラキシレン５μℓは，気体で0.908mℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

4　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第３　気体排出口における流量の測定

気体排出口における流量は，日本工業規格Z8808に定める方法により測定した排出ガス量に，第１又は第２に掲げる方法により測定した排出ガス中のトルエン又はキシレンの濃度を乗じて算出するものとする。

備考

1　定量が可能な場合には，試料ガスの一部をガスシリンジに分取し，ガスクロマトグラフ分析装置の試料導入部に直接注入してよい。

2　妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，カラムにキャピラリーカラムを使用してイソブタノール並びに酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンと同時に分析してもよい。

3　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

別表第８

プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸の測定方法

１　試薬

試薬は，次に掲げるところにより調製したものを用いるものとする。

(1) ぎ酸

ガスクロマトグラフに注入したとき，被検成分の保持時間にピークを生じないもの。

(2) プロピオン酸標準溶液

プロピオン酸1.0mℓを水に溶解して全量を100mℓとしたもの（この溶液の１μℓは，プロピオン酸の気体として3.02μℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

(3) ノルマル酪酸標準溶液

ノルマル酪酸1.0mℓを水に溶解して全量を100mℓとしたもの（この溶液の１μℓは，ノルマル酪酸の気体として2.43μℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

(4) ノルマル吉草酸標準溶液

ノルマル吉草酸1.0mℓを水に溶解して全量を100mℓとしたもの（この溶液の１μℓはノルマル吉草酸の気体として2.06μℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

(5) イソ吉草酸標準溶液

イソ吉草酸1.0mℓを水に溶解して全量を100mℓとしたもの（この溶液の１μℓは，イソ吉草酸の気体として2.04μℓ（０℃，１気圧）に相当する）。

２　装置及び器具

装置及び器具は，次に掲げるとおりとする。

(1) 試料採取装置

第１図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　試料捕集管

（ア）　第２図に掲げる形状のものであって，ほう硅酸ガラス製で，かつ，内径７～８mm，長さ10cm程度のものであり，一方の開口部に注射針を装着できるものであること。

（イ）　内部をりん酸（１＋４）で洗い，水洗し，乾燥した後，充てん剤３gを充てんし，充てん剤がこぼれないよう両端に少量の石英ガラスウールを詰めたものであること。

（ウ）　充てん剤は，粒径500～1180μmのガラスビーズを塩酸（１＋３）で洗い，水洗し，乾燥した後，水酸化ストロンチウムを１％被覆したものであること。被

覆方法は，ガラスビーズの重量の１％の水酸化ストロンチウムを少量の水と混ぜて懸濁液にし，小型の磁製皿上でガラスビーズに混ぜ合わせ，速やかに乾燥して被覆する法又はこれと同等以上の性能を有する被覆方法とする。

（エ）　ふっ素樹脂製キャップ及びシリコンゴム栓により両端を密閉できるものであること。

イ　吸引ポンプは，試料捕集管を装着した状態で，５ℓ/min以上の大気を吸引できる能力を有するものであること。

ウ　ガスメーターは，１～10ℓ/minの範囲の流量を測定し得るものであること。

(2) ガスクロマトグラフ分析装置

第３図に掲げる構成のものであって，次の条件を具備しているもの。

ア　ガスクロマトグラフは，水素炎イオン化検出器を有するものであること。

イ　ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，注射針を装着した試料捕集管をガスクロマトグラフに接続し，加熱炉等により試料捕集管を加熱し得るものであること。

ウ　カラムは，ガラス製で，かつ，内径３mm程度，長さ1.5m程度のものであって，内面をりん酸（１＋４）で洗い，水洗し，乾燥したものであること。

エ　充てん剤は，粒径180～250μmの黒鉛化カーボンブラック担体にFFAPを0.3％，りん酸を0.3％被覆したもの又はこれと同等以上の性能を有するものであること。

オ　試料導入部の温度は，230℃程度であること。

カ　カラム槽の温度は，80～200℃の範囲で昇温制御できるものであること。

キ　キャリヤーガスは，窒素を使用し，その流量は40～50mℓ/minであること。

３　測定の手順

濃度の測定は，次の手順により行うものとする。

(1) 空試験

試料濃縮管に窒素を流しながら300℃に加熱し，約10分間空焼きする。試料捕集管をガスクロマトグラフに接続し，180℃に加熱して，窒素ガスを50mℓ/min程度通気しながら５％ぎ酸20μℓを注入し，ガスクロマトグラフで被検成分の保持時間にピークを生じないことを確認する。

(2) 試料の捕集

試料捕集管のシリコンゴム栓及びふっ素樹脂製キャップを外し，５ℓ/minの流量で５分間吸引して試料を捕集する。

(3) ガスクロマトグラフ分析

被検成分を捕集した試料捕集管に注射針をつけ，180℃に加熱して，窒素を50mℓ/minで100mℓ程度流す。窒素を流しながら室温まで冷却した後，試料捕集管を第３図に掲げるところによりガスクロマトグラフ分析装置に接続する。試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，試料捕集管にぎ酸20μℓを注入し，試料捕集管を室温から180℃まで約１分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入する。カラム槽温度を80から200℃まで約10分間で加熱昇温する。

(4) 検量線の作成

プロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸若しくはイソ吉草酸の標準溶液又はこれらを適宜段階的に希釈した溶液数μℓを，それぞれ室温の状態で試料捕集管に注入した後，(3) と同様の操作を行うことにより得られるクロマトグラムのピーク面積により検量線を作成する。

(5) 濃度の算出

(4) の検量線により，試料濃縮管中のプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸又はイソ吉草酸の量を求め，次式によりその大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

この式において，Cは大気中の被検成分の濃度（単位 ppm），Aは試料捕集管に捕集した被検成分の量（単位 μℓ），Vはガスメーターで測定した吸引ガス量（単位 ℓ），tはガスメーターにおける温度（単位 ℃），Pは試料捕集時の大気圧（単位 kPa）を表すものとする。

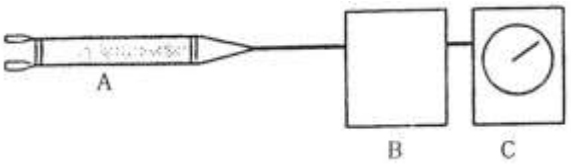
備考

1　試料の水分が少なく，吸着のおそれがないと考えられる場合には，別表第２の第１の２の（1）のア及び（2）（注１）に示す装置及び器具を用いて，同表の第１の３の（2）のアに示す操作によりいったん試料採取袋に試料ガスを採取しても差し支えない。この場合は試料採取袋に採取した試料ガスを可及的速やかに本表本文２の（1）に示す試料捕集装置を用いて本文３の（2）に示す操作により捕集すること。

（注1）試料採取袋の内容積は25ℓ～50ℓ程度のものを用いること。

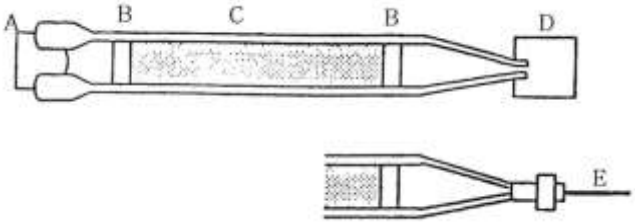
2　この測定方法における用語その他の事項でこの測定方法に定めのないものについては，日本工業規格に定めるところによる。

第１図　試料採取装置



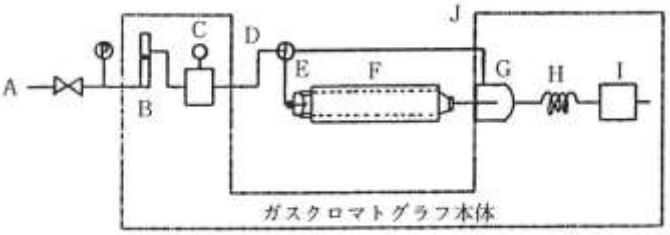
A 試料捕集管　　B 吸引ポンプ
C ガスメーター

第２図　試料捕集管



A シリコーンゴム栓　　B 石英ガラスウール
C アルカリビーズ　　D ふっ素樹脂製キャップ
E ステンレス製注射針

第３図　ガスクロマトグラフ分析装置



A 窒素ボンベ　　B 流量計
C 流量調整弁　　D 三方コック
E 試料捕集管　　F 捕集管加熱炉
G 試料導入部　　H カラム
I 検出器　　J バイパス流路

４．通知（悪臭物質の測定の方法の一部改正について）[30)]

環大特第　95号

平成５年９月８日

都道府県知事
　　殿
指定都市市長

環境庁大気保全局長

悪臭物質の測定の方法の一部改正について

悪臭物質の測定の方法の一部を改正する告示（平成５年環境庁告示第72号）が平成５年９月８日付けで公布され，平成６年４月１日から適用されることとなった。本改正の概要及び測定に当たっての留意事項は下記のとおりであるので，貴職におかれては，改正の趣旨を十分理解され，悪臭物質の的確な測定に遺憾なきを期されたい。

また，本通達の趣旨を貴管下市町村長に周知徹底されたい。

なお，悪臭物質の測定に関する事務は，市町村長が執行することとなっているが，専門的な知識や経験を必要とするものであるので，都道府県知事におかれては，専門職員の確保及び養成，測定機器の整備等について，貴管下市町村長の指導に努められたい。

また，今回の告示に伴い，「悪臭物質の測定について」（昭和47年12月22日付け環大特第70号環境庁大気保全局長通知）を廃止するとともに，「悪臭防止法施行令の一部を改正する政令の施行等について」（昭和51年10月14日付け環大特第135号環境庁大気保全局長通知）記の第３の３中（2）を削る。また，「悪臭物質の測定の方法の一部改正について」（昭和59年３月21日付け環大特第135号環境庁大気保全局長通知）記の第２の１中（2）及び（4）を削り，同通知の記の第3の1中（3），（9）及び（10）を削る。

記

第１　改正の要点

１　悪臭防止法施行令の一部改正（平成５年政令第201号）に伴う改正

新たに悪臭物質に追加されたプロピオンアルデヒド，ノルマルブチルアルデヒド，イソブチルアルデヒド，ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒド（以下「アルデヒド類」という。）並びにイソブタノール，酢酸エチル，メチルイソブチル

ケトン，トルエン及びキシレンの10物質（以下「追加10物質」という。）の測定方法を定めたこと。（悪臭物質の測定の方法（昭和47年５月環境庁告示第９号。以下「告示」という。）別表第４及び別表第５の全部改正，別表第６の別表第８への繰下げ並びに別表第６及び別表第７の追加）

なお，既指定物質であるアセトアルデヒド及びスチレンについては，測定の効率化，分析法の進歩に応じて，それぞれ新たに追加されたアルデヒド類の測定方法（告示の別表第4）並びにトルエン及びキシレンの測定方法（告示別表第７）と同一の方法としたこと。

２　試料ガスの採取方法に係る改正

追加10物質に係る本年６月１日付け中央公害対策審議会答申中の付言を踏まえて，全悪臭物質について，悪臭物質の排出状況に応じ最適な時間で採気できるよう改めたこと。

（告示別表第１から別表第３まで及び旧別表第6の一部改正）

３　その他の改正

計量法の改正に伴う単位等の改正を行ったこと。（告示別表第１から別表第３まで及び旧別表第６の一部改正）

また，測定方法の精度の向上を図るため，注釈及び備考を追加したこと。さらに，トリメチルアミンの測定法の一部を改正したこと。（告示別表第１から別表第３までの一部改正）

第２　追加10物質等の測定方法について

１　測定方法の概要

(1) アセトアルデヒド及び新たに追加されたアルデヒド類の測定方法は，ガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法のいずれかによるものであること。

(2) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン並びにトルエン，スチレン，及びキシレンの測定方法はそれぞれ低温濃縮法又は常温吸着法のいずれかによるものであること。

これらの方法は，改正前のスチレンの測定方法に準じたものであること。また，イソブタノールの測定方法は，常温吸着法では捕集が困難であるので，低温濃縮法のみによるものであること。

２　留意事項

(1) 追加10物質，アセトアルデヒド及びスチレンは，いずれも試料採取袋における保存性が比較的低いので，試料ガスを採取した後，可及的速やかに分析の操作を行うこと。

(2) ポーラスポリマービーズを充填した試料捕集管については，「悪臭防止法施行令の一部を改正する政令の施行等について」（昭和51年10月14日付け環大特第135号環境庁大気保全局長通知）記の第３の３の（3）のイを参照すること。

(3) イソブタノール並びに酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン並びにトルエン，スチレン及びキシレンの測定において用いるガスクロマトグラフ分析装置のカラムには，それぞれ告示に明示した充填剤と同等以上の性能を有するものを充填したパックドカラム又はキャピラリーカラムを用いてもよいこととしたこと。この場合において，妨害成分がなく，分離定量が可能な場合には，これら６物質（常温吸着法の場合にはイソブタノールを除く５物質）を同時に分析してもよいこととしたこと。

(4) キシレンについては，オルト，メタ及びパラの各異性体について濃度を求め，その総和をキシレンの濃度とすること。なお，事業場の塗装工程においては，キシレンとしてオルト，メタ及びパラの各異性体の混合物が使用されている場合が多いので，キシレンの分析にあたっては，各異性体について同時に分析を実施すること。

第３　事業場の敷地境界線における濃度の測定に係る試料ガスの採取方法について

１　試料ガス採取方法の改正の背景

本年6月1日付け中央公害対策審議会答申においては，追加10物質の測定について，採気時間は試料採取手法の向上に鑑み，悪臭物質の排出状況に応じ最適な時間で行うものとすることとされ，また既に指定されている12物質についても，悪臭物質の排出

状況に応じ最適な時間で採気することが望ましいことが付言された。これは，試料採取のための装置及び器具の性能が向上し，作業性の向上が見込まれるため盛り込まれたものである。今般の改正は，本答申を踏まえて行ったものであること。

2　試料ガスの採取方法の概要

試料ガスの採取方法は，①従前のメチルメルカプタン等の試料採取装置又は②試料ガス採取用のカセット式ポンプ若しくは③試料ガス採取用吸引瓶を用いて，試料採取袋に，６秒以上30秒以内で試料ガスを採取するものであること。ただし，アンモニア，トリメチルアミン並びにプロピオン酸，ノルマル酪酸，ノルマル吉草酸及びイソ吉草酸については，原則として従来どおりの採取方法により５分間で採取することとし，試料の水分が少なく，吸着のおそれがないと考えられる場合に限り，試料採取袋に６秒以上30秒以内で試料を採取してもよいものであること。

3　留意事項

(1)　試料ガスの採取にあたっては，「悪臭防止法の施行について」（昭和47年８月31日付け環大特第48号環境庁大気保全局長通知）記の第５の（1）及び（2）に示された場合及び地点において，被害が発生したときと同等又は類似しているとみとめられる強さの臭気が感じられること及びその変動状況をあらかじめ数分間確認したうえで，当該臭気が感じられるときに，試料ガスを採取すること。

(2)　試料ガスの採取は，悪臭物質の濃度が時間によって変動しうること，試料採取者がにおいを感じてから採取するまでに時間差が生じ得ること，さらに，試料採取者の嗅覚が対象とする臭気に順応する場合があること等から，複数回（例えば３～５回）試料を採取すること。

(3)　採取した試料ガスは，できるだけ効率よく分析を行うことが望まれることから，採取後に，嗅覚又は検知管等の手段を用いて，上記（2）により採取したいくつかの試料の中からにおいの強いものを選び，分析に供すること。

(4)　試料ガス採取用吸引瓶によった場合には，告示に定められた操作で試料の採取を行うことにより30秒以内で試料が採取できること。

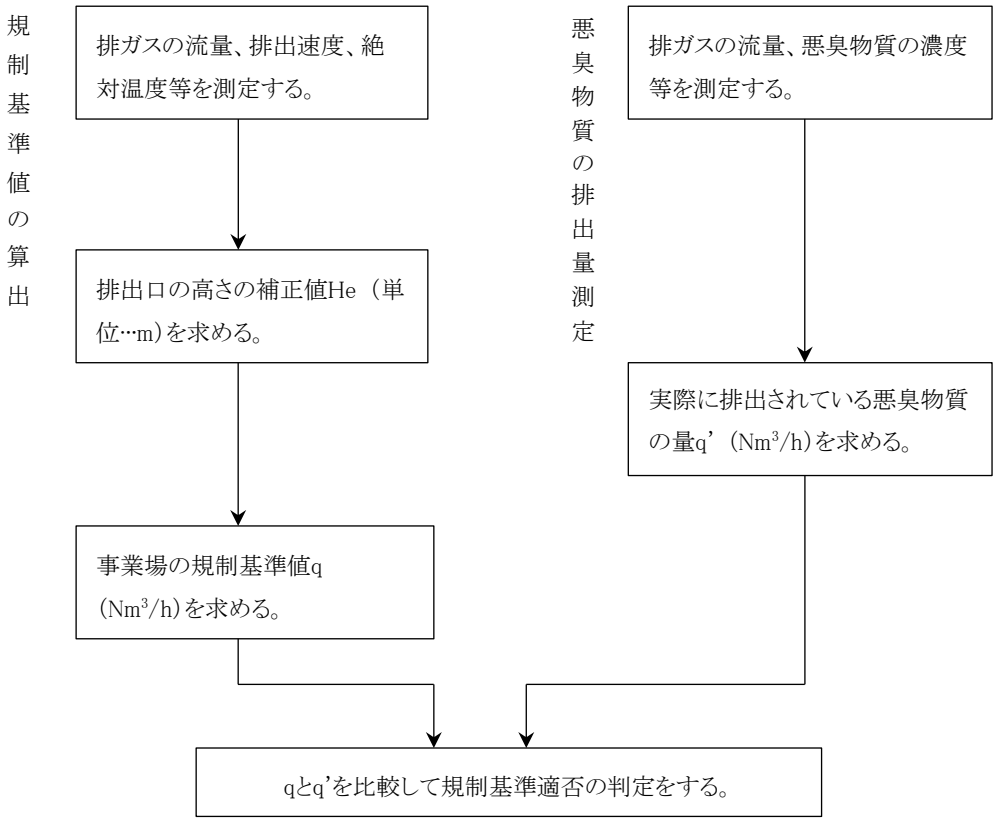
第４　トリメチルアミンの測定方法の一部改正について

従来の硫酸濾紙による方法では，ブランクが高く，ばらつきが大きいため，硫酸溶液吸収法に改めたこと。本方法は，従来のトリメチルアミンの気体排出口に係る流量の測定方法と同様の方法であること。

第５　その他の留意事項

指定された悪臭物質の数が増加したことに伴い，事業場の操業状況をあらかじめ十分把握した上で，排出されているおそれがある悪臭物質について測定を行うことにより，測定業務の効率化を図ること。

５．第二号規制基準の適合判定計算例[30)]



（気体排出施設の排出口における測定の計算例）

＜事例＞

準工業地域に存する工場において，煙突出口（高さ30m）で硫化水素の測定を実施して次の（1），（2）の結果が得られた場合の規制基準値（流量の許容限度）との適合状況を判定する。

（1）　硫化水素に係る測定結果

ア　排出ガス量（Qt）　　Qt=13，200Nm³/h

→日本工業規格（JIS Z 8808）に定める方法で測定する。

イ　排出ガス中の硫化水素濃度（Ct）　　Ct=160ppm

→「悪臭物質の測定の方法」（昭和47年５月30日環境庁告示第9号）に定める方法で測定する。

(2)　規制基準値の算出条件等

ア　当該工場の敷地境界線における規制基準値（Cm）　Cm=0.02ppm

イ　排出口の実高さ（Ho）　Ho=30.0m

ウ　15℃における排出ガスの流量（Q）　$Q=3.86m^3/sec$

エ　排出ガスの排出速度（V）　V=10.0m/sec

オ　排出ガスの絶対温度（T）　T=422°　K

※ウ～オは，JISZ 8808に定める方法で測定する。

(3)　規制基準値の算出

ア　排出口の高さの補正（有効煙突高さの計算）

算出式

$$He=Ho+0.65\ (Hm+Ht)$$

$$Hm=\frac{0.795\sqrt{Q\cdot V}}{1+\frac{2.58}{V}}$$

$$Ht=2.01\times10^{-3}\cdot Q\cdot(T-288)\cdot(2.30\log J+\frac{1}{J}-1)$$

$$J=\frac{1}{\sqrt{Q\cdot V}}\left(1{,}460-296\times\frac{V}{T-288}\right)+1$$

He：補正された排出口の高さ（単位 m）←有効煙突高さ

Ho：排出口の実高さ（単位 m）

Q：温度15度における排出ガスの流量（単位 m^3/sec）

V：排出ガスの排出速度（単位 m/sec）

T：排出ガスの温度（単位 °K ）

(2) の「規制基準値の算出条件」を基に，J，Ht，Hm及びHe（排出口の高さの補正値）を順次計算する。

① Jの計算

$$J=\frac{1}{\sqrt{Q\cdot V}}\left(1{,}460-296\times\frac{V}{T-288}\right)+1$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3.86\times10.0}}\left(1{,}460-296\times\frac{10.0}{422-288}\right)+1$$

② Htの計算

$$Ht=2.01\times10^{-3}\cdot Q\cdot(T-288)\cdot\left(2.30\log J+\frac{1}{J}-1\right)$$

$$=2.01\times10^{-3}\times3.86\times(422-288)\cdot\left(2.30\times\log 233+\frac{1}{233}-1\right)$$

$$=4.63$$

③ Hmの計算

$$Hm=\frac{0.795\sqrt{Q\cdot V}}{1+\frac{2.58}{V}}$$

$$=\frac{0.795\times\sqrt{3.86\times10.0}}{1+\frac{2.58}{10.0}}$$

$$=3.93$$

④ He（排出口の高さの補正値）の計算

$$He=Ho+0.65\ (Hm+Ht)$$

$$=30.0+0.65\times(3.93+4.63)$$

$$=35.6\ (m)$$

イ　規制基準値の算出

算出式

$$q=0.108\times He^2\cdot Cm$$

q：流量（単位 Nm^3/h）←規制基準値

He：排出口の高さの補正値（単位 m）←有効煙突高さ

Cm：当該事業場の敷地境界線における規制基準値（単位 ppm）

この事例での気体排出口における硫化水素の規制基準値q（流量）は，アで算出した排出口の高さの補正値（He＝35.6m）と敷地境界線における規制基準値（Cm＝0.02ppm）から，

$q = 0.108 \times 35.6^2 \times 0.02 = 2.74 Nm^3/h$

となる。

(4)　硫化水素排出量の算出

この事例での工場の煙突からの硫化水素排出量q’（流量）は，排出ガス量（Qt＝13,200N m^3/h）と排出ガス中の硫化水素濃度（Ct＝160ppm）から，

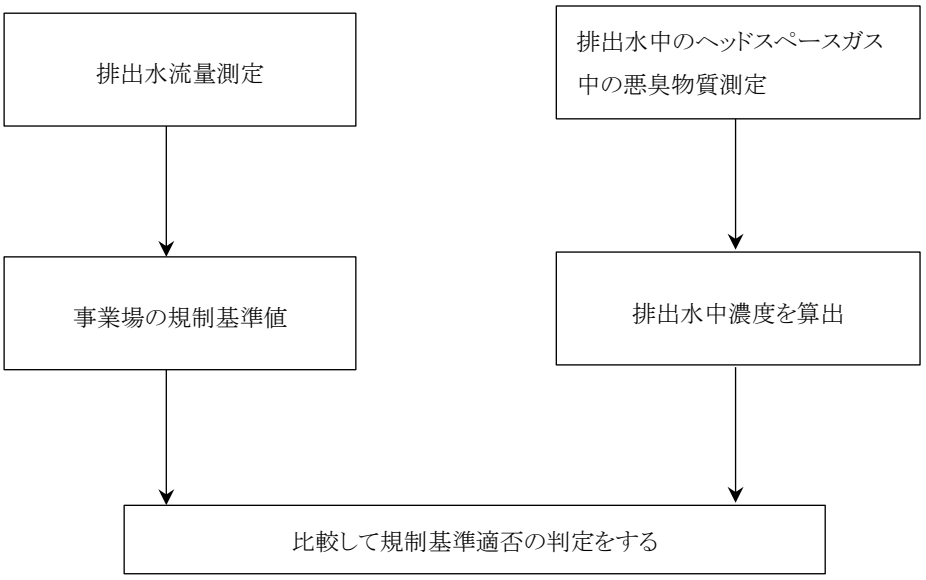
$q = 160 \times 10^{-6} \times 13,200 = 2.11 Nm^3/h$

となる。

(5)　規制基準値との適合状況の判定

(3) のイで求めた規制基準値q （流量）と（4）で求めたこの工場の煙突からの硫化水素排出量q’（流量）を比較（有効桁数1桁）すると，この事例では，気体排出施設の排出口からの硫化水素の排出量は規制基準値に適合している。

６．第三号規制基準の適合判定計算例



（事例）

工業地域に存する工場において，排出水流量１m^3／分で特定悪臭物質の測定を実施して次の（1），（2）の結果が得られた場合の規制基準値（特定悪臭物質の排出水中の許容濃度）との適合状況を判定する。

（1）　メチルメルカプタンに係る測定結果

ア　排出水流量（Q）　　$Q = 1m^3$/分=$1.66\times10^{-2}m^3$/秒

→日本工業規格（JIS）　K0094に定める方法で測定する。

イ　排出水のヘッドスペースガス濃度（メチルメルカプタン濃度）(C_h)

C_h=5.0ppm

→特定悪臭物質の測定方法（昭和47年環境庁告示第９号）に定める方法で測定する。

（2）　排出水中濃度の算出条件

ア　当該工場の敷地境界線の基準値として定められた臭気強度（3.5）

イ　V_L ：　液の体積（0.050ℓ，）

ウ　V_R：気相の体積（0.071ℓ）

エ　T_R：バイアルに試料を注入したときの室温（20℃=193.15K）

オ　K_H：ヘンリ一定数相当値（83.1ℓ/kg）

カ　M_A：分子量（48.11g/mol）

キ　T：恒温槽温度（30℃=303.15K）

ク　P：大気圧（101.3kPa）

ケ　R：気体定数（8.31kPa・ℓ/ mol・K）

(3)　排出水中濃度を算出

計算式

$$C_L = \frac{V_L + b \cdot V_g}{a \cdot V_L} \cdot C_h$$

$$a = \frac{T_R}{T} \cdot K_H \qquad b = \frac{K_H \cdot P \cdot M_A \cdot 10^{-3}}{R \cdot T}$$

C_L：悪臭物質の水中の濃度（mg/ℓ）

C_h：ヘッドスペースガス中の悪臭物質の濃度（ppm）

V_L：液の体積（ℓ）

V_g：気相の体積（ℓ）

T_R：バイアルに試料を注入したときの室温（K）

K_H：ヘンリー定数相当値（ℓ/kg）（下表）

M_A：分子量（g/mol）（下表）

T：恒温槽温度（30℃ =303.15K）

p：大気圧（101.3kPa）

R：気体定数（8.31kPa・ℓ/mol・K）

物質名	K_H	M_A
メチルメルカプタン	83.1	48.11
硫化水素	322	34.08
硫化メチル	38.0	62.14
二硫化メチル	18.4	94.20

① aの計算

$$a = \frac{T_R}{T} \cdot K_H = \frac{T_R}{303.15} \cdot K_H = \frac{293.15}{303.15} \times 83.1 = 80.359$$

② bの計算

$$b = \frac{K_H \cdot P \cdot M_A \cdot 10^{-3}}{R \cdot T} = \frac{0.1013 \cdot K_H \cdot M_A}{2519.2} = \frac{0.1013 \times 83.1 \times 48.11}{2519.2}$$

③ C_Lの計算

$$C_L=\frac{V_L+b\cdot V_g}{a\cdot V_L}C_h=\frac{0.050+0.1608\times0.071}{80.359\times0.050}\times5.0=0.0765$$

同様に硫化水素，硫化メチルおよび二硫化メチルについて下記に示す。

(硫化水素)

① 排出水のヘッドスペースガス濃度 C_h= 5.0ppm

② aの計算

$$a=\frac{T_R}{T}\cdot K_H=\frac{293.15}{303.15}\times322=311.38$$

③ bの計算

$$b=\frac{K_H\cdot P\cdot M_A\cdot10^{-3}}{R\cdot T}=\frac{0.1013\times322\times34.08}{2519.2}=0.4413$$

④ C_Lの計算

$$C_L=\frac{V_L+b\cdot V_g}{a\cdot V_L}\cdot C_h=\frac{0.050+0.4413\times0.071}{311.38\times0.050}\times5.0=0.026$$

(硫化メチル)

① 排出水のヘッドスペースガス濃度 C_h= 5.0ppm

② aの計算

$$a=\frac{T_R}{T}\cdot K_H=\frac{293.15}{303.15}\times38.0=36.746$$

③ bの計算

$$b=\frac{K_H\cdot P\cdot M_A\cdot10^{-3}}{R\cdot T}=\frac{0.1013\times38.0\times62.14}{2519.2}=0.0949$$

④ C_Lの計算

$$C_L=\frac{V_L+b\cdot V_g}{a\cdot V_L}\cdot C_h=\frac{0.050+0.0949\times0.071}{36.746\times0.050}\times5.0=0.1545$$

(二硫化メチル)

① 排出水のヘッドスペースガス濃度 C_h= 5.0ppm

② aの計算

$$a=\frac{T_R}{T}\cdot K_H=\frac{293.15}{303.15}\times18.4=17.793$$

③ bの計算

$$b=\frac{K_H \cdot P \cdot M_A \cdot 10^{-3}}{R \cdot T}=\frac{0.1013 \times 18.4 \times 94.20}{2519.2}=0.0697$$

④ C_Lの計算

$$C_L=\frac{V_L + b \cdot V_g}{a \cdot V_L} \cdot C_h=\frac{0.050 + 0.0697 \times 0.071}{17.793 \times 0.050} \times 5.0=0.309$$

(4)　事業場の規制基準値

計算式

$C_{Lm}=k\times C_m$

C_{Lm}: 排出水中の濃度の許容濃度（mg/ℓ）

k　: 定数（下表に示す）　（mg/ℓ）

Cm : 事業場の敷地境界の基準値として定められた値（mg/ℓ）

	k		
	$Q\leqq10^{-3}$	$10^{-3}<Q\leqq10^{-1}$	$10^{-1}<Q$
メチルメルカプタン	16	3.4	0.71
硫化水素	5.6	1.2	0.26
硫化メチル	32	6.9	1.4
二硫化メチル	63	14	2.9

（Qの単位： m^3/秒）

排出水中に係る規制基準値単位　　単位（mg/ℓ）

	$Q\leqq10^{-3}$			$10^{-3}<Q\leqq10^{-1}$			$10^{-1}<Q$		
強度	2.5	3.0	3.5	2.5	3.0	3.5	2.5	3:0	3.5
MM	0.03	0.06	0.2	0.007	0.01	0.03	＊0.001	0.003	0.007
H_2S	0.1	0.3	1	0.02	0.07	0.2	0.005	0.02	0.05
DMS	0.3	2	6	0.07	0.3	1	0.01	0.07	0.3
DMDS	0.6	2	6	0.1	0.4	1	0.03	0.09	0.3

（注）1. Q: 排水段（m^3/S）　強度：臭気強度　MM: メチルメルカプタン

H_2S : 硫化水素　DMS: 硫化メチル　DMDS: 二硫化メチル

2. *印：測定条件から、規制基準値としては0.002mg/ℓとする

(5)　規制基準値との適合状況の判定

(3) と (4) と比較すると，事例においては，メチルメルカプタンは規制基準値に不適であるが，他の3物質は適合している。

規制基準値との適合状況の判定表

	規制基準値（mg/ℓ）	排出水中の濃度（mg/ℓ）	適合状況
メチルメルカプタン	0.03	0.08	不適
硫化水素	0.2	0.03	適合
硫化メチル	1	0.2	適合
二硫化メチル	1	0.3	適合

＊有効桁数は1桁

7．特定悪臭物質の測定方法の概要一覧

特定悪臭物質	別表	区　分	採取法	濃縮法	採取量(定量下限)	測定方法	使用機器
アンモニア	1	敷地境界 排出口	吸収瓶または、 試料採取袋	溶液捕集	50 ℓ (0.05ppm)	吸光光度法 電極法 ガスクロトグラフ法	吸光光度計 電位差計
硫化水素 メチルメルカプタン 硫化メチル 二硫化メチル	2	敷地境界 排出口 （硫化水素を除く）	試料採取袋	低温濃縮	1 ℓ (0.0002ppm) 1 ℓ (0.0002ppm) 1 ℓ (0.0005ppm) 1 ℓ (0.0005ppm)	ガスクロトグラフ法	炎光光度検出器(FPD) 付ガスクロトグラフ分析装置
トリメチルアミン	3	敷地境界 排出口	吸収瓶または、 試料採取袋	溶液捕集	50 ℓ (0.0005ppm)	ガスクロトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID) 付ガスクロトグラフ分析装置
アセトアルデヒド プロピオンアルデヒド ノルマルブチルアルデヒド イソブチルアルデヒド ノルマルバレルアルデヒド イソバレルアルデヒド	4	敷地境界 排出口 （アセトアルデヒドを除く）	試料採取袋	2,4－DNPH 捕集	50 ℓ 注)	ガスクロトグラフ法	アルカリ熱イオン化検出器(FTD) 付ガスクロトグラフ分析装置
				常温吸着	2 ℓ (0.0005ppm)	ガスクロトグラフ 質量分析法	電子衝撃イオン化法(EI法)が可能なガスクロマトグラフ質量分析装置(SIM法)
イソブタノール	5	敷地境界 排出口	試料採取袋	低温濃縮	1 ℓ (0.01ppm)	ガスクロトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID) 付ガスクロトグラフ分析装置
酢酸エチル メチルイソブチルケトン	6	敷地境界 排出口	試料採取袋	低温濃縮 常温吸着	1 ℓ (0.01ppm)	ガスクロトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID) 付ガスクロトグラフ分析装置
トルエン スチレン キシレン	7	敷地境界 排出口 （スチレンを除く）	試料採取袋	低温濃縮 常温吸着	1 ℓ (0.01ppm)	ガスクロトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID) 付ガスクロトグラフ分析装置
プロピオン酸 ノルマル酪酸 ノルマル吉草酸 イソ吉草酸	8	敷地境界	試料捕集管または、試料採取袋	アルカリビーズ 捕集	25 ℓ (0.0005ppm) 25 ℓ (0.0005ppm) 25 ℓ (0.0005ppm) 25 ℓ (0.0005ppm)	ガスクロトグラフ法	水素炎イオン化検出器(FID) 付ガスクロトグラフ分析装置

注）アセトルデヒド（0.0005ppm）プロピオンアルデヒド（0.0005ppm）ノルマルブチルアルデヒド（0.0005ppm）
イソブチルアルデヒド（0.0005ppm）ノルマルバレルアルデヒド（0.002ppm）イソバレルアルデヒド（0.002ppm）

8．物理化学的性状、におい及び主な発生源[30)]

物質名	化学式	分子量	比重	融点(℃)	沸点(℃)	溶解度	におい	主な発生源
アンモニア	NH_3	17.03	−	−77.7	−33.4	水100 g に89.9 g	し尿のようなにおい	畜産事業場、化製場、し尿処理場等
メチルメルカプタン	CH_3SH	48.11	0.896	−121	6	微溶	腐った玉ねぎのようなにおい	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
硫化水素	H_2S	34.08	−	−82.9	−60.4	水100 g に437 g cc	腐った卵のようなにおい	畜産事業場、パルプ製造工場、し尿処理場等
硫化メチル	$(CH_3)_2S$	62.14	0.845	−83.2	37.5	不溶	腐ったキャベツのようなにおい	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
二硫化メチル	CH_3SSCH_3	94.20	1.057	液	116〜8	−	腐ったキャベツのようなにおい	パルプ製造工場、化製場、し尿処理場等
トリメチルアミン	$(CH_3)_3N$	59.11	0.662	−124	3	易溶	腐った魚のようなにおい	畜産事業場、化製場、水産缶詰製造工場等
アセトアルデヒド	CH_3CHO	44.05	0.784	−123.3	20.8	∞	刺激的な青ぐさいにおい	化学工場、魚腸骨処理場、タバコ製造工場等
プロピオンアルデヒド	CH_3CH_2CHO	58.08	0.8058	−80.05	47.93	水100 g に16.15 g	刺激的な甘酸っぱい焦げたにおい	焼付け塗装工程を有する事業場等
ノルマルブチルアルデヒド	$CH_3(CH_2)_2CHO$	72.11	0.8049	−99	75.7	水100 g に3.7 g	刺激的な甘酸っぱい焦げたにおい	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソブチルアルデヒド	$(CH_3)_2CHCHO$	72.11	0.7904	−65.9	64.2	水100 g に8.8 g	刺激的な甘酸っぱい焦げたにおい	焼付け塗装工程を有する事業場等
ノルマルバレルアルデヒド	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86.14	0.8105	−91.5	102.5	微溶	むせるような甘酸っぱい焦げたにおい	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソバレルアルアルデヒド	$(CH_3)_2CHCH_2CHO$	86.14	0.8004	液	92.5	微溶	むせるような甘酸っぱい焦げたにおい	焼付け塗装工程を有する事業場等
イソブタノール	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74.12	0.8018	−108	108	水100 g に9.5 g	刺激的な発酵したにおい	塗装工程を有する事業場等
酢酸エチル	$CH_3CO_2C_2H_5$	88.11	0.9005	−83.6	76.82	水100 g に7.87 g	刺激的なシンナーのようなにおい	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
メチルイソブチルケトン	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	100.16	0.7960	−84.7	115.9	水100 g に1.7 g	刺激的なシンナーのようなにおい	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
トルエン	$C_6H_5CH_3$	92.14	0.8716	−95	110.8	不溶	ガソリンのようなにおい	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
スチレン	$C_6H_5CH=CH_2$	104.15	0.907	−31	145.8	微溶	都市ガスのようなにおい	化学工場、ＦＲＰ製品製造工場等
キシレン	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	0.861	−47.4	138.4	不溶	ガソリンのようなにおい	塗装工程又は印刷工程を有する事業場等
プロピオン酸	CH_3CH_2COOH	74.08	0.999	−22	141	∞	刺激的な酸っぱいにおい	脂肪酸製造工場、染色工場等
ノルマル酪酸	$CH_3(CH_2)_2COOH$	88.11	0.959	−5.7	163.5	∞	汗くさいにおい	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等
ノルマル吉草酸	$CH_3(CH_2)_3COOH$	102.14	0.939	−34.5	187.0	水100 g に3.7 g	むれた靴下のようなにおい	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等
イソ吉草酸	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	102.14	0.928	−37.6	176.5	水100 g に4.2 g	むれた靴下のようなにおい	畜産事業場、化製場、でんぷん工場等

注）分子量、比重、沸点、融点、水溶性の数値などの出典
化学便覧：丸善、常用化学便覧：誠文堂新光社、溶剤ポケットブック：オーム社

９．臭気強度と物質濃度の関係[30)]

（単位：ppm）

物質名＼臭気強度	1	2	2.5	3	3.5	4	5
トルエン	0.9	5	10	30	60	100	700
キシレン	0.1	0.5	1	2	5	10	50
酢酸エチル	0.3	1	3	7	20	40	200
メチルイソブチルケトン	0.2	0.7	1	3	6	10	50
イソブタノール	0.01	0.2	0.9	4	20	70	1000
プロピオンアルデヒド	0.002	0.02	0.05	0.1	0.5	1	10
ノルマルブチルアルデヒド	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.08	0.3	2
イソブチルアルデヒド	0.0009	0.008	0.02	0.07	0.2	0.6	5
ノルマルバレルアルデヒド	0.0007	0.004	0.009	0.02	0.05	0.1	0.6
イソバレルアルデヒド	0.0002	0.001	0.003	0.006	0.01	0.03	0.2
アンモニア	0.1	0.6	1	2	5	10	40
メテルメルカプタン	0.0001	0.0007	0.002	0.004	0.01	0.03	0.2
硫化水素	0.0005	0.006	0.02	0.06	0.2	0.7	8
硫化メチル	0.0001	0.002	0.01	0.05	0.2	0.8	2
二硫化メチル	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.1	0.3	3
トリメチルアミン	0.0001	0.001	0.005	0.02	0.07	0.2	3
アセトアルデヒド	0.002	0.01	0.05	0.1	0.5	1	10
スチレン	0.03	0.2	0.4	0.8	2	4	20
プロピオン酸	0.002	0.01	0.03	0.07	0.2	0.4	2
ノルマル酪酸	0.00007	0.0004	0.001	0.002	0.006	0.02	0.09
ノルマル吉草酸	0.0001	0.0005	0.0009	0.002	0.004	0.008	0.04
イソ吉草酸	0.00005	0.0004	0.001	0.004	0.01	0.03	0.3

10. 臭気強度と物質濃度との関数関係式[30)]

物質名		臭気強度（Y）と物質濃度（X）との関数関係式 X：ppm	臭気強度 1	2	2.5	3	3.5	4	5
			やっと感知できるにおい	何の臭いであるのかがわかる弱いにおい		らくに感知できるにおい		強いにおい	強烈なにおい
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
含硫黄化合物	硫化水素	Y＝0.950logX＋4.14	5.0×10^{-1}	5.6×10^{-1}	1.9×10^{-1}	6.3×10^{-1}	2.1×10^{-1}	7.2×10^{-1}	8.1
	メチルメルカプタン	Y＝1.25 logX＋5.99	1.2×10^{-4}	6.5×10^{-4}	1.6×10^{-3}	4.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.6×10^{-1}
	エチルメルカプタン	Y＝0.808logX＋4.86	1.7×10^{-3}	2.9×10^{-4}	1.2×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	8.6×10^{-2}	1.5
	硫化メチル	Y＝0.784logX＋4.06	1.2×10^{-4}	2.3×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}	1.9×10^{-1}	8.3×10^{-1}	16
	硫化エチル	Y＝1.08 logX＋4.69	3.9×10^{-4}	3.3×10^{-3}	9.5×10^{-3}	2.8×10^{-2}	8.0×10^{-2}	2.3×10^{-1}	2.0
	二硫化メチル（1回目）	Y＝1.05 logX＋4.45	5.2×10^{-4}	4.6×10^{-3}	1.4×10^{-2}	4.2×10^{-2}	1.2×10^{-1}	3.7×10^{-1}	3.4
	二硫化メチル（2回目）	Y＝0.985logX＋4.51	2.8×10^{-4}	2.9×10^{-3}	9.2×10^{-3}	6.0×10^{-2}	9.6×10^{-2}	3.1×10^{-1}	3.2
含酸素化合物 アルデヒド類	ホルムアルデヒド	Y＝1.53 logX＋1.59	4.1×10^{-1}	1.9	3.9	8.4	18	38	170
	アセトアルデヒド	Y＝1.01 logX＋3.85	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.7×10^{-2}	1.5×10^{-1}	4.6×10^{-1}	1.4	14
	アクロレイン	Y＝1.51 logX＋3.30	3.0×10^{-2}	1.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}	6.3×10^{-1}	1.4	2.9	13
	プロピオンアルデヒド	Y＝1.01 logX＋3.86	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1.4×10^{-1}	4.5×10^{-1}	1.4	13
	n－ブチルアルデヒド	Y＝0.900logX＋4.18	2.9×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.4×10^{-2}	4.9×10^{-2}	1.8×10^{-1}	6.3×10^{-1}	8.1
	〃（2回目）	Y＝1.03 logX＋4.61	3.2×10^{-4}	2.9×10^{-3}	8.9×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.2×10^{-2}	2.5×10^{-1}	2.3
	イソブチルアルデヒド	Y＝1.06 logX＋4.23	9.0×10^{-4}	7.9×10^{-3}	2.3×10^{-2}	6.9×10^{-2}	2.1×10^{-1}	6.1×10^{-1}	5.3
	n－バレルアルデヒド	Y＝1.36 logX＋5.28	7.1×10^{-4}	3.8×10^{-3}	9.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	4.9×10^{-2}	1.1×10^{-1}	6.2×10^{-1}
	イソバレルアルデヒド	Y＝1.35 logX＋6.01	1.9×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.5×10^{-3}	5.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.8×10^{-1}
ケトン類	アセトン	Y＝1.79 logX－1.64	30	110	210	400	760	1400	5200
	メチルエチルケトン	Y＝1.85 logX＋0.149	2.9	10	13	35	64	120	410
	メチルイソブチルケトン	Y＝1.65 logX＋2.27	1.7×10^{-1}	6.8×10^{-1}	1.4	2.8	5.5	11	45
エステル類	酢酸メチル	Y＝2.17 logX－0.864	7.3	21	36	61	100	180	510
	酢酸エチル	Y＝1.36 logX＋1.82	2.5×10^{-1}	1.4	3.2	7.4	17	40	220
	アクリル酸メチル	Y＝1.30 logX＋4.30	2.9×10^{-3}	1.7×10^{-2}	4.1×10^{-2}	1.0×10^{-1}	2.4×10^{-1}	5.9×10^{-1}	3.5
	アクリル酸エチル	Y＝1.26 logX＋5.65	2.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3.2×10^{-3}	8.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	3.1×10^{-1}
	メタアクリル酸メチル	Y＝2.05 logX＋2.68	1.5×10^{-1}	4.7×10^{-1}	8.2×10^{-1}	1.4	2.5	4.4	14
	酢酸n－ブチル	Y＝1.14 logX＋2.34	6.6×10^{-3}	5.0×10^{-1}	1.4	3.8	10	29	220
	アクリル酸n－ブチル	Y＝1.00 logX＋4.56	2.8×10^{-4}	2.7×10^{-3}	8.7×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.7×10^{-2}	2.7×10^{-1}	2.7
脂肪酸類	プロピオン酸（1回目）	Y＝1.46 logX＋5.03	1.7×10^{-3}	8.4×10^{-3}	1.9×10^{-2}	4.1×10^{-2}	9.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}	9.7×10^{-1}
	〃（2回目）	Y＝1.38 logX＋4.60	2.4×10^{-3}	1.3×10^{-2}	3.6×10^{-2}	6.9×10^{-2}	1.6×10^{-1}	3.7×10^{-1}	1.9
	n－酪酸（1回目）	Y＝1.16 logX＋5.66	9.6×10^{-3}	7.0×10^{-4}	1.9×10^{-3}	5.1×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.7×10^{-2}	2.7×10^{-1}
	〃（2回目）	Y＝1.29 logX＋6.37	6.8×10^{-3}	4.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.4×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-2}	8.7×10^{-2}
	イソ酪酸	Y＝1.43 logX＋5.08	1.4×10^{-3}	7.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.5×10^{-2}	7.8×10^{-2}	1.8×10^{-1}	8.8×10^{-1}
	n－吉草酸	Y＝1.58 logX＋7.29	1.0×10^{-4}	4.5×10^{-4}	9.3×10^{-4}	1.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	8.2×10^{-3}	3.5×10^{-2}
	イソ吉草酸	Y＝1.09 logX＋5.65	5.3×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3.7×10^{-3}	1.1×10^{-2}	3.0×10^{-2}	2.5×10^{-1}
脂肪族アルコール類	メチルアルコール	Y＝1.84 logX－2.23	57	200	374	700	1300	2500	8600
	エチルアルコール	Y＝0.818logX＋1.36	3.6×10^{-1}	6.1	25	100	410	1700	28000
	イソブタノール（イソブチルアルコール）	Y＝0.790logX＋2.53	1.2×10^{-2}	2.2×10^{-1}	9.3×10^{-1}	4.0	17	74	1400
芳香族アルコール類	フェノール	Y＝1.42 logX＋3.74	1.2×10^{-3}	5.9×10^{-3}	1.3×10^{-1}	3.9×10^{-1}	6.8×10^{-1}	1.5	7.7
	o－クレゾール	Y＝0.826logX＋3.83	3.8×10^{-4}	6.1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	9.9×10^{-2}	4.0×10^{-1}	1.6	26
	m－クレゾール	Y＝0.792logX＋4.08	1.3×10^{-4}	2.4×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}	1.9×10^{-1}	8.1×10^{-1}	15
	p－クレゾール	Y＝0.604logX＋3.64	4.2×10^{-5}	1.9×10^{-3}	1.3×10^{-2}	8.6×10^{-2}	5.8×10^{-1}	3.9	180
	アンモニア	Y＝1.67 logX＋2.38	1.5×10^{-1}	5.9×10^{-1}	1.2	2.3	4.6	9.2	37
	メチルアミン	Y＝1.03 logX＋4.10	9.5×10^{-4}	8.9×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.4×10^{-2}	2.6×10^{-1}	7.9×10^{-1}	7.4
	ジメチルアミン	Y＝0.811logX＋3.52	7.7×10^{-4}	1.3×10^{-3}	5.5×10^{-3}	2.3×10^{-2}	9.4×10^{-2}	3.9	66
	トリメチルアミン	Y＝0.901logX＋4.56	1.1×10^{-4}	1.4×10^{-3}	5.2×10^{-3}	1.9×10^{-2}	6.7×10^{-2}	2.4×10^{-1}	3.0
	ジエチルアミン	Y＝1.00 logX＋2.52	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-1}	9.5×10^{-1}	3.0	9.5	30	300
芳香族炭化水素類	トルエン	Y＝1.40 logX＋1.05	9.2×10^{-1}	4.8	11	25	56	130	660
	スチレン	Y＝1.42 logX＋3.10	3.3×10^{-3}	1.7×10^{-1}	3.8×10^{-1}	8.4×10^{-1}	1.9	4.3	22
	キシレン（o：m：p＝1：2：1）	Y＝1.53 logX＋2.44	1.1×10^{-1}	5.2×10^{-1}	1.1	2.3	4.9	10	47
	o－キシレン	Y＝1.66 logX＋2.24	1.8×10^{-1}	7.2×10^{-1}	1.4	2.9	5.7	11	46
	m－キシレン	Y＝1.46 logX＋2.37	1.2×10^{-1}	5.6×10^{-1}	1.2	2.7	6.5	13	63
	p－キシレン	Y＝1.57 logX＋2.44	1.2×10^{-1}	5.2×10^{-1}	1.1	2.3	4.7	9.8	42
	イソプロピルベンゼン	Y＝1.16 logX＋3.12	1.5×10^{-3}	1.1×10^{-1}	2.9×10^{-1}	7.9×10^{-1}	2.1	5.7	42
	1,2,4－トリメチルベンゼン	Y＝1.13 logX＋2.75	2.8×10^{-3}	2.2×10^{-1}	6.0×10^{-1}	1.7	4.6	13	98
	1,3,5－トリメチルベンゼン	Y＝1.11 logX＋2.60	3.6×10^{-3}	2.9×10^{-1}	8.1×10^{-1}	2.3	6.5	18	150
その他	（混合ブテン）	Y＝1.72 logX＋0.935	1.1	4.2	8.1	16	31	60	230
	イソブテン	Y＝2.04 logX－0.657	6.5	20	35	62	110	190	590
	テトラクロロエチレン	Y＝1.57 logX＋0.583	1.8	8.0	17	35	72	150	640

注）下線を付した物質は、現在悪臭防止法において臭気強度2.5～3.5に対応する濃度範囲内で規制基準が設定されている。

11. 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値一覧[36]

（物質数：222）

No.	物質	閾値
	硫黄化合物	
1	二酸化イオウ	0.87
2	硫化カルボニル	0.055
3	硫化水素	0.00041
4	硫化メチル	0.0030
5	メチルアリルサルファイド	0.00014
6	硫化エチル	0.000033
7	硫化アリル	0.00022
8	二硫化炭素	0.21
9	二硫化メチル	0.0022
10	二硫化エチル	0.0020
11	二硫化アリル	0.00022
12	メチルメルカプタン	0.000070
13	エチルメルカプタン	0.0000087
14	n-プロピルメルカプタン	0.000013
15	イソプロピルメルカプタン	0.0000060
16	n-ブチルメルカプタン	0.0000028
17	イソブチルメルカプタン	0.0000068
18	sec-ブチルメルカプタン	0.000030
19	tert-ブチルメルカプタン	0.000029
20	n-アミルメルカプタン	0.00000078
21	イソアミルメルカプタン	0.00000077
22	n-ヘキシルメルカプタン	0.000015
23	チオフェン	0.00056
24	テトラヒドロチオフェン	0.00062
	アルコール類	
1	メチルアルコール	33
2	エチルアルコール	0.52
3	n-プロピルアルコール	0.094
4	イソプロピルアルコール	26
5	n-ブチルアルコール	0.038
6	イソブチルアルコール	0.011
7	sec-ブチルアルコール	0.22
8	tert-ブチルアルコール	4.5
9	n-アミルアルコール	0.10
10	イソアミルアルコール	0.0017
11	sec-アミルアルコール	0.29
12	tert-アミルアルコール	0.088
13	n-ヘキシルアルコール	0.0060
14	n-ヘプチルアルコール	0.0048
15	n-オクチルアルコール	0.0027
16	イソオクチルアルコール	0.0093
17	n-ノニルアルコール	0.00090
18	n-デシルアルコール	0.00077
	アルデヒド類	
1	ホルムアルデヒド	0.50
2	アセトアルデヒド	0.0015
3	プロピオンアルデヒド	0.0010
4	n-ブチルアルデヒド	0.00067
5	イソブチルアルデヒド	0.00035
6	n-バレルアルデヒド	0.00041
7	イソバレルアルデヒド	0.00010
8	n-ヘキシルアルデヒド	0.00028
9	n-ヘプチルアルデヒド	0.00018
10	n-オクチルアルデヒド	0.000010
11	n-ノニルアルデヒド	0.00034
12	n-デシルアルデヒド	0.00040
13	アクロレイン	0.0036
14	メタアクロレイン	0.0085
15	クロトンアルデヒド	0.023
	ケトン類	
1	アセトン	42
2	メチルエチルケトン	0.44
3	メチルn-プロピルケトン	0.028
4	メチルイソプロピルケトン	0.50
5	メチルn-ブチルケトン	0.024
6	メチルイソブチルケトン	0.17
7	メチルsec-ブチルケトン	0.024
8	メチルtert-ブチルケトン	0.043
9	メチルn-アミルケトン	0.0068
10	メチルイソアミルケトン	0.0021
11	ジアセチル	0.000050
	脂肪酸類	
1	酢酸	0.0060
2	プロピオン酸	0.0057
3	n-酪酸	0.00019
4	イソ酪酸	0.0015
5	n-吉草酸	0.000037
6	イソ吉草酸	0.000078
7	n-カプロン酸	0.00060
8	イソカプロン酸	0.00040
	エステル類	
1	ギ酸メチル	130
2	ギ酸エチル	2.7
3	ギ酸n-プロピル	0.96
4	ギ酸イソプロピル	0.29
5	ギ酸n-ブチル	0.087
6	ギ酸イソブチル	0.49
7	酢酸メチル	1.7
8	酢酸エチル	0.87
9	酢酸n-プロピル	0.24
10	酢酸イソプロピル	0.16
11	酢酸n-ブチル	0.016
12	酢酸イソブチル	0.0080
13	酢酸sec-ブチル	0.0024
14	酢酸tert-ブチル	0.071
15	酢酸n-ヘキシル	0.0018
16	プロピオン酸メチル	0.098
17	プロピオン酸エチル	0.0070
18	プロピオン酸n-プロピル	0.058
19	プロピオン酸イソプロピル	0.0041
20	プロピオン酸n-ブチル	0.036
21	プロピオン酸イソブチル	0.020
22	n-酪酸メチル	0.0071
23	イソ酪酸メチル	0.0019
24	n-酪酸エチル	0.000040
25	イソ酪酸エチル	0.000022
26	n-酪酸n-プロピル	0.011
27	n-酪酸イソプロピル	0.0062
28	イソ酪酸n-プロピル	0.0020
29	イソ酪酸イソプロピル	0.035
30	n-酪酸n-ブチル	0.0048
31	n-酪酸イソブチル	0.0016
32	イソ酪酸n-ブチル	0.022
33	イソ酪酸イソブチル	0.075
34	n-吉草酸メチル	0.0022
35	イソ吉草酸メチル	0.0022
36	n-吉草酸エチル	0.00011
37	イソ吉草酸エチル	0.000013
38	n-吉草酸n-プロピル	0.0033
39	イソ吉草酸n-プロピル	0.000056
40	イソ吉草酸n-ブチル	0.012
41	イソ吉草酸イソブチル	0.0052
42	アクリル酸エチル	0.00026
43	アクリル酸n-ブチル	0.00055
44	アクリル酸イソブチル	0.00090
45	メタクリル酸メチル	0.21
	フェノール・クレゾール	
1	フェノール	0.0056
2	o-クレゾール	0.00028
3	m-クレゾール	0.00010
4	p-クレゾール	0.000054
	その他の酸素化合物	
1	2-エトキシエタノール	0.58
2	2-n-ブトキシエタノール	0.043
3	1-ブトキシ2-プロパノール	0.16
4	2-エトキシエチルアセテート	0.049
5	ジオスミン	0.0000065
6	オゾン	0.0032
7	フラン	9.9
8	2,5-ジヒドロフラン	0.093
	アミン類	
1	メチルアミン	0.035
2	エチルアミン	0.046
3	n-プロピルアミン	0.061
4	イソプロピルアミン	0.025
5	n-ブチルアミン	0.17
6	イソブチルアミン	0.0015
7	sec-ブチルアミン	0.17
8	tert-ブチルアミン	0.17
9	ジメチルアミン	0.033
10	ジエチルアミン	0.048
11	トリメチルアミン	0.000032
12	トリエチルアミン	0.0054
	その他の窒素化合物	
13	二酸化窒素	0.12
14	アンモニア	1.5
15	アセトニトリル	13
16	アクリロニトリル	8.8
17	メタアクリロニトリル	3.0
18	ピリジン	0.063
19	インドール	0.00030
20	スカトール	0.0000056
21	エチル-o-トルイジン	0.026
	鎖式飽和炭化水素	
1	プロパン	1500
2	n-ブタン	1200
3	n-ペンタン	1.4
4	イソペンタン	1.3
5	n-ヘキサン	1.5
6	イソヘキサン(2-MPen)	7.0
7	3-メチルペンタン	8.9
8	2,2-ジメチルブタン	20
9	2,3-ジメチルブタン	0.42
10	n-ヘプタン	0.67
11	イソヘプタン(2-MHep)	0.42
12	3-メチルヘキサン	0.84
13	3-エチルペンタン	0.37
14	2,2-ジメチルペンタン	38
15	2,3-ジメチルペンタン	4.5
16	2,4-ジメチルペンタン	0.94
17	n-オクタン	1.7
18	イソオクタン(2-MHep)	0.11
19	3-メチルヘプタン	1.5
20	4-メチルヘプタン	1.7
21	2,2,4-トリメチルペンタン	0.67
22	n-ノナン	2.2
23	2,2,5-トリメチルヘキサン	0.90
24	n-デカン	0.87
25	n-ウンデカン	0.62
26	n-ドデカン	0.11
	鎖式不飽和炭化水素	
1	プロピレン	13
2	1-ブテン	0.36
3	イソブテン	10
4	1-ペンテン	0.10
5	1-ヘキセン	0.14
6	1-ヘプテン	0.37
7	1-オクテン	0.0010
8	1-ノネン	0.00054
9	1,3-ブタジエン	0.23
10	イソプレン	0.048
	芳香族炭化水素	
1	ベンゼン	2.7
2	トルエン	0.33
3	スチレン	0.035
4	エチルベンゼン	0.17
5	o-キシレン	0.38
6	m-キシレン	0.041
7	p-キシレン	0.058
8	n-プロピルベンゼン	0.0038
9	イソプロピルベンゼン	0.0084
10	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.12
11	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.17
12	o-エチルトルエン	0.074
13	m-エチルトルエン	0.018
14	p-エチルトルエン	0.0083
15	o-ジエチルベンゼン	0.0094
16	m-ジエチルベンゼン	0.070
17	p-ジエチルベンゼン	0.00039
18	n-ブチルベンゼン	0.0085
19	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン	0.011
20	1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン	0.0093
	モノテルペン	
1	α-ピネン	0.018
2	β-ピネン	0.033
3	リモネン	0.038
	脂環式炭化水素	
1	メチルシクロペンタン	1.7
2	シクロヘキサン	2.5
3	メチルシクロヘキサン	0.15
	塩素及び塩素化合物	
1	塩素	0.049
2	ジクロロメタン	160
3	クロロホルム	3.8
4	トリクロロエチレン	3.9
5	四塩化炭素	4.6
6	テトラクロロエチレン	0.77

単位：ppm

12. あると便利な小物リスト

(1) シリコン栓（商品名：注入口ゴム栓）

島津製作所製部品番号201－35584

使用例：試料濃縮管の栓・試料捕集管の栓・校正ガス用希釈瓶の栓・試料採取袋の栓・接続器具の栓等

(2) 穴あきシリコン栓（商品名：キャリヤガス出入口ゴム栓）

島津製作所製部品番号201－35756

使用例：テフロン管との組み合わせで用いる。

(3) テフロン管

内径1mm、外径２mm

使用例：穴あきシリコン栓との組み合わせで用いる。・GC流路バイパス導管

(4) 注射針（２種類）細い注射針（商品名：ロック型交換針GL－７西尾工業製）

太い注射針（商品名：ロック型交換針OG－２協和理化製）

使用例：GC流路バイパス導管先端部・試料濃縮管の交換針・試料捕集管の交換針・試料濃縮時に用いる接続部品等

(5) プラスチック製注射器（商品名：テルモシリンジ１mlテルモ製）

使用例：GC流路バイパス導管先端部・試料濃縮時に用いる接続部品等

(6) シリコンチューブ

使用例：試料濃縮時に用いる接続部品・カラム充てん時に用いる等

(7) ロート

径30mm

使用例：カラム充てん・カラム洗浄・試料濃縮管洗浄等

(8) ガラス管

内径５mm、外径７mm

使用例：接続部品等

(9) 石英ガラスウール取り出し用具

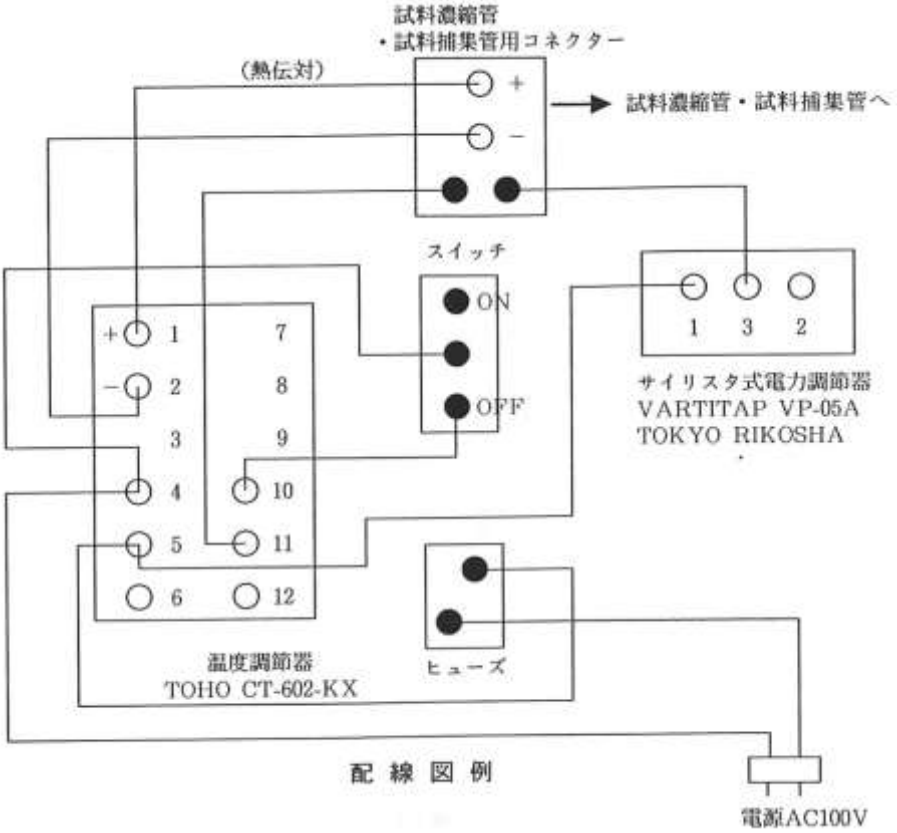
ニクロム線を加工する（太い注射針にニクロム線を巻き付け、螺旋状にしてから注射器を抜き、先端をペンチで切る）。

使用例：石英ガラスウール取り出し・カラム充てん剤の取り出し等

13. 温度調節器の製作例

試料濃縮管及び試料捕集管加熱炉等に使用する温度調節器は、加熱導入用ヒートコントローラーとして市販（価格約22万円）されている。

試料濃縮管及び試料捕集管加熱炉等に用いる温度調節器の製作例を示す。



部品リスト（部品代約35,000円）

部品名
TENPERATORE CONTROLLER 東邦電子製TOHO CT-602-KX
東京理工舎製VARTITAP VP-05A シャーシー　ソードPS-４　190×150×80mm
４目コネクター
熱伝対（アルメルクロメル）　0.32mmΦ×１m
ニクロム線1巻（0.4mmΦ　１kg）
ガラステープ１巻（厚さ0.18mm幅19mm）
ガラススリーブ１mmΦ×１m
ヒューズボックス

引用文献

1)　昭和61年度環境庁委託調査悪臭規制碁準強化対策調査

2)　昭和62年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

3)　昭和63年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

4)　平成元年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

5)　平成２年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

6)　平成３年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

7)　平成４年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

8)　平成５年度環境庁委託調査悪臭規制基準強化対策調査

9)　昭和46年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

10）昭和47年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

11）昭和48年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

12）昭和49年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

13）昭和50年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

14）昭和51年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

15）昭和52年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

16）昭和53年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

17）昭和54年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

18）昭和55年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

19）昭和56年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

20）昭和57年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

21）昭和58年度環境庁委託調査悪臭物質の測定等に関する研究

22）平成２年度環境庁委託調査悪臭の測定・評価方法に関する研究調査

23）平成３年度環境庁委託調査悪臭の測定・評価方法に関する研究調査

24）平成４年度環境庁委託調査悪臭の測定・評価方法に関する研究調責

25）平成５年度環境庁委託調査悪臭の測定・評価方法に関する研究調査

26）昭和53年度環境庁委託調査悪臭評価判定法改善検討調査

27）昭和57年度環境庁委託調査排出水に含まれる悪臭物質の規制基準策定調杏

28）昭和58年度環境庁委託調査排出水に含まれる悪臭物質の規制基準策定調査

29）昭和59年度環境庁委託調査排出水に含まれる悪臭物質の規制基準策定調査

30）悪臭防止法ハンドブック平成５年９月

31）臭気の研究 VOL.24No.61993p１～p14

32）臭気の研究 VOL.25No.31994p１～p８

33）臭気の研究 VOL.26No.41995p１～178

34）昭和62年環境庁大気保全局大気汚染物質測定法指針

35）排ガス中のダスト濃度の測定方法 JISZ8808－1992

36）日本環境衛生センター所報第17号1990p77～p89

37）日本環境衛生センター所報第20号1993p25～p34

38）悪臭物質の指定及び規制基準の範囲の設定について（報告）平成５年６月

39）排出水に含まれる悪臭物質の規制基準を定める方法について（答申）平成６年３月

40）官報号外第155号平成５年９月８日［告示］

41）官報第1385号平成６年４月21日[告示]

特定悪臭物質測定マニュアル

定価4, 200円（本体4,078円）〒実費

平成８年３月21日　発行

発行者　幸田正孝

発行所　財団法人　日本環境衛生センター

〒210 川崎市川崎区四谷上町10－６

TEL 044（288）4967　FAX 044(299) 2294