

第2編

排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル

第1章 測定方法の総論

はじめに

本マニュアルは、多数の有害大気汚染物質の中で早急に排出を抑制すべきものとして大気汚染防止法の指定物質に指定された3物質について、これまでに開発されている測定方法の中から、実績があり、検証試験によってその基本的性能を確認した測定方法を、手分析による排出ガス中の指定物質測定方法の標準的方法として提示するものである。

なお、今後本マニュアルに示されている測定方法以外の測定方法で、検証試験の結果本マニュアルと同等以上の性能を有すると認められるものについては、必要に応じて本マニュアルに追加することとする。

第1節 測定方法の概要

1 測定対象物質

本マニュアルにおける測定対象物質は、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの3物質とする。

2 用語の定義と参照資料

(1) 用語の定義

本測定方法を利用するに当たって使用されている用語の定義を示す。

| | |
|-------|---|
| GC | ガスクロマトグラフィ (Gas Chromatography) 又はガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph) |
| MS | 質量分析法 (Mass Spectrometry) 又は質量分析計 (Mass Spectrometer) |
| GC-MS | ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ質量分析計 |
| FID | 水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector) |
| ECD | 電子捕獲検出器 (Electron Capture Detector) |
| PID | 光イオン化検出器 (Photo-ionization Detector) |
| PFTBA | パーフルオロトリブチルアミン (Perfluorotributylamine) |
| PFK | パーフルオロケロセン (Perfluorokerosene) |
| SIM | 選択イオン検出器 (Selected Ion Monitoring) |
| EI | 電子衝撃イオン化法 |
| ppm | 100万分の1 (Parts per million; 10^{-6}) |
| kPa | キロパスカル (kilo Pascal, $760\text{mmHg}=101.325\text{ kPa}$) |
| mmHg | 水銀柱ミリメートル |
| amu | 1質量単位 (amu) |
| EPA | 米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency) |

(2) 参照資料

(1)に示した以外で、このマニュアルに定めのない事項、測定装置等の構成及び測定方法の

原理等については、次の規格等による。

- JIS K 0050 (化学分析方法通則)
- JIS K 0095 (排ガス試料採取方法)
- JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)
- JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則)
- JIS K 0211 (分析化学用語 (基礎部門))
- JIS K 0214 (分析化学用語 (ガスクロマトグラフィー部門))
- JIS K 0215 (分析化学用語 (分析機器部門))
- JIS K 0804 (検知管式ガス測定器 (測長形))
- JIS Z 8401 (数値のまるめ方)
- JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則)
- JIS Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)
- 大気汚染物質測定法指針 環境庁 (昭和62年)
- 学術用語集化学編 (文部省編)
- 分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)
- 環境庁告示第9号 (特定悪臭物質の測定の方法) (昭和47年)
- 作業環境測定ガイドブック (日本作業環境測定協会編)

本マニュアルに記載されている商品名は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアルの検証試験に使用し、かつ、一般に入手できるものを例示したものであり、これを推奨するわけではない。同等の性能を持つ別のものを用いて良い。

また本マニュアルにおいては、定量下限値や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として抑制基準値 (表1参照) の1/10を用いた。

3 試料採取方法の分類と適用

3.1 試料採取の基本的な考え方

各種指定物質排出施設等からの指定物質の排出形態は多種多様であり、その排出濃度を把握するためには様々な工夫を要する。このため、排出ガス中の指定物質の測定に当たっては、事前に測定対象物質の施設の運転状況等を十分把握し、適切な試料採取時期、時間及び方法を選択する必要がある。

調査対象施設における作業工程において、測定対象物質の排出濃度や排出ガス量の変動が小さい場合、平均的な濃度を把握するために長時間採取も可能である。排出濃度や排出ガス量の変動が大きい場合は、施設における作業工程に合わせて、短時間採取を繰り返す必要がある。

試料採取方法として、バッグ採取法、真空瓶採取法、キャニスタ採取法及び固体吸着 (溶媒抽出) 採取法の4方法を採用した。

事前に検知管等の簡易測定方法による予備的なチェックが、試料の採取量や分析条件の決定に有効である。

表1 指定物質抑制基準値 単位：mg/m³N

| 施設の区分 | 排出ガス量(1時間当たり) (ベンゼンにのみ適用) | ベンゼン | トリクロロ エチレン | テトラクロロ エチレン | 備 考 |
|--|------------------------------|---------------|---------------|----------------|--|
| 令別表第6*に掲げる乾燥施設 のうち溶媒として使用した当該 物質を蒸発させるためのもの | 1000m ³ N 以上 | 100 | 300 | 300 | * ベンゼン 第1号 トリクロロエチレン及び テトラクロロエチレン 第7号 |
| | 3000m ³ N 未満 | (200) | (500) | (500) | |
| 令別表第6**に掲げる蒸留施 設のうち溶媒あるいは精製の用 及び原料として使用した当該 物質の回収の用に供するもの | 3000m ³ N 以上 | 50 (100) | | | ** ベンゼン 第3号 トリクロロエチレン及び テトラクロロエチレン 第9号 |
| 令別表第6第2号に掲げるコー クス炉 | | 100 (100) | | | |
| 令別表第6第4号に掲げる脱ア ルキル反応施設 | | 50 (100) | | | |
| 令別表第6第5号に掲げる貯蔵 タンク | 容量が1000kℓ以上 (下段にのみ適用) | 600 (1500) | | | |
| 令別表第6第6号に掲げる反応 施設 | 1000m ³ N 以上 | 100 | | | |
| | 3000m ³ N 未満 | (200) | | | |
| 令別表第6第8号に掲げる混合 施設のうち当該物質を溶媒とし て使用するもの | 3000m ³ N 以上 | 50 (100) | | | |
| 令別表第6第10号に掲げる洗 浄施設のうち当該物質により洗 浄するもの | | | 300 (500) | 300 (500) | |
| 令別表第6第11号に掲げるト ライクリーニング機 | | | 300 (500) | | |

令：大気汚染防止法施行令(S.43年政令第329号)；上段：H.9年4月1日以降の施設、下段：H.9年4月1日以前の施設

3.2 様々な排出形態における試料採取

本マニュアルにおいては、各種排出形態における個々の事例における試料採取方法については踏み込まないが、水分の多い場合、高温の場合等個別の対応方法を示すことにより、現地において、排出形態に応じ実状に合った測定方法を選択することが可能なように配慮した。

なお、基本的には、試料採取器材はJIS K 0095（排ガス試料採取方法）に記載されているものを用いることとする。また、排出ガス中の水分や溶剤が試料採取系内に凝縮する場合は、凝縮した水や溶媒中に含まれる測定対象物質も同時に測定する。

3.3 排出ガス量の測定

排出ガス量は必要に応じ、原則としてJIS Z 8808（排ガス中のダスト濃度の測定方法）に記載されている方法により測定する。

3.4 試料採取方法

3.4.1 バッグ採取法

バッグ採取法は、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製バッグを用いて試料を採取する方法である。排出ガスが正圧の場合は、ダクトから直接バッグに試料採取する。排出ガスが負圧の場合は、バッグを気密容器に入れ、吸引ポンプで気密容器内を減圧にすることにより試料採取する。この採取方法は、バッグの耐熱を超えるような高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれ採取後凝縮するような排出ガスには適用できない。このような場合には、冷却除湿装置を使用することによりバッグ採取ができるが、凝縮液等に含まれる測定対象物質を別途分析する必要がある。

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。また、試料採取時間は、バッグ容量の選択、あるいは吸引流量を調整することにより、数十秒から数十分間程度の範囲が可能である。なお、バッグは使用により汚染されることが多いため、原則として再使用しない。

3.4.2 真空瓶採取法

真空瓶採取法は、ガラス製真空瓶を用いて試料を採取する方法である。試料採取系路を加熱しながら、吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込む。系路の途中にあらかじめ133Pa(1mmHg)程度に排気した真空瓶を接続し、真空瓶内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法は、高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれる排出ガスの採取にも適用可能である。試料採取後、真空瓶内に水分や溶剤等が凝縮する場合には、試料採取後真空瓶の中に抽出溶媒を注入し、測定対象物質を抽出する溶媒抽出法を適用する。この採取方法による通常の試料採取時間は数秒間であるが、毛細管を取り付けることにより、数分間程度の試料採取も可能となる。真空瓶の再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

3.4.3 キャニスタ採取法

キャニスタ採取法は、ステンレス製キャニスタを用いて試料を採取する方法である。

試料採取系路を加温しながら、吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込む。系路の途中にあらかじめ13Pa(0.1mmHg)程度に排気したキャニスタを接続し、キャニスタ内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法を、高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれる排出ガスの採取に適用する場合には、バッグ採取と同様に冷却除湿装置を使用して、水分や溶剤等の共存成分を取り除く。この場合には、冷却除湿装置内に凝縮した水分や溶剤中に含まれる測定対象物質を別途分析する。通常の試料採取時間は数分以内であるが、定流量装置の使用により、長時間の試料採取が可能である。

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。キャニスタの再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

3.4.4 固体吸着採取法

固体吸着採取法は、吸着剤を充てんした捕集管を用いて試料を採取する方法である。

試料採取方法は、試料採取系路の途中に捕集管を接続し、その後に吸引ポンプ及びガスメータを取り付ける。排出ガスの性状により、吸着剤の種類、充てん量、排出ガスの採取量等を適宜決定する。この採取方法は、高温で水分が多く含まれる場合や溶剤等が多量に含まれる排出ガスには適用しない。

この方法は、吸着剤に捕集した測定対象物質を溶媒で抽出し、抽出した試験液は繰り返し分析が可能である。試料採取時間は、排出ガスの捕集速度等を変えることにより数分から数時間の範囲で調節が可能である。吸着剤は使用により汚染や変質を受けることがあるので、原則として再使用しない。

3.4.5 吸引ポンプの使用について

可燃性のガスを取り扱う事業所の調査においては、試料採取に用いる吸引ポンプは、手動ポンプ又は防爆型の電動ポンプが望ましい。

4 分析方法の分類と適用

4.1 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、ガスクロマトグラフ (GC) 法又はガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) 法により行う。

分析に当たっては、あらかじめ収集した発生源に関する情報や調査時の状況、検知管による予備測定結果等、利用可能な情報に基づき、測定対象物質の分析条件を検討しておく必要がある。

GC分析における検出器としては、水素炎イオン化検出器（FID）、電子捕獲検出器（ECD）、光イオン化検出器（PID）等がある。FIDは定量範囲が広いが選択性の点で問題があり、ECDはハロゲンを含んだ物質については非常に高感度であり選択性に優れるが、定量範囲が狭い。また、PIDは芳香族炭化水素や不飽和炭化水素類に対して高感度であり、排出ガス中のこれらの連続モニタリング用の検出器としての利用が期待できる。

これらの検出器を利用する場合は、GC-MSを用いていくつかの試料について同定・定量の信頼性を確認することが望ましい。

GC-MSは高感度で選択性に優れ、GCで分離できるほとんど全ての物質に応答するので、キャピラリーカラムを用いる高分解能GC検出器として多く用いられている。スキャン検出法や選択イオン検出（SIM）法による多成分スクリーニングが有効であるなど、選択的多成分分析に最適の手法である。測定に当っては、これらの検出器の特徴や、機器の安定性、応答の直線性等と試料の予想濃度を考慮して検出器及び分析条件を選定する。

4.2 測定対象物質の分析方法

バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料の分析は、気体用シリンジを用いて直接GCに注入する。試料注入量は、原則として1 mLとする。固体吸着採取法で採取した試料及び排出ガスの冷却により凝縮分離した水や溶剤の分析は、溶媒で抽出した後、マイクロシリンジを用いてGC等に直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。なお、使用するカラムによっては、カラムの試料負荷量が違うので注意する。（注1）

4.2.1 テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの分析方法

(1) GC-FID法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 mg/m^3 ～数十 g/m^3 程度である。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてFIDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）を、マイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(2) GC-ECD法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ～数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度である。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてECDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。

試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）をマイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(3) GC-MS法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合スキャン検出法では数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度であり、SIM検出法では約100倍感度が高くなる。

測定には必ず内標準物質を使用するが、内標準物質としてトルエン- d_8 を用いる。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか希釈瓶を用いて希釈した試料をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。（注2）

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）をマイクロシリンジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

4.2.2 ベンゼンの分析方法

(1) GC-FID法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度に対応する。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてFIDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）を、マイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(2) GC-MS法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合スキャン検出法では数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度であり、

SIM検出法では約100倍感度が高くなる。

測定には必ず内標準物質を使用するが、内標準物質としてベンゼン- d_6 を用いる。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリ ングジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか希釈瓶を用いて希釈した試料をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）に内標準物質を加えた後マイクロシリ ングジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

5 表示方法

(1) 濃度の表示

測定結果（濃度）は、定量下限値以上の値はそのまま記載し、定量下限値未満の値については次のとおりとする。定量下限値未満の値は定量下限値以上の値と同等の精度が保証できない値であることが分かるような表示方法（例えば、検出下限値以上・定量下限値未満の値は括弧付きにする、検出下限値未満は(<検出下限値(数値))等）で記載する。

(2) 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定のない場合には次による。なお、濃度算出に至るまでの過程においては、計算上の誤差が積み重ねられるため、数値の丸め操作は計算の最終結果に対してのみ行うこと。

- a) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を2桁として表し、検出下限値未満の場合には検出下限値未満であったことを表示する。但し、試料における定量下限値の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- b) 定量下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を2桁として表示する。検出下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、定量下限値の桁までとして表示する。

(3) 2重測定値

2重測定試験を実施した場合には、試験結果が判定基準を満たしていることを確認し、2つの（又はそれ以上の）測定値の平均値をそのときの測定値とする。その際、検出下限値以上の測定値についてはその値を用いて、検出下限値未満の測定値については検出下限値の2分の1の値を用いて算出する。表示方法は(1)に従う。

6 測定方法の精度管理の概要

本マニュアルでは、品質の保証の観点から測定値の信頼性を確保するため、必要な精度管理を行う。図1に精度管理の概要を示す。精度管理の詳細については次節で述べる。

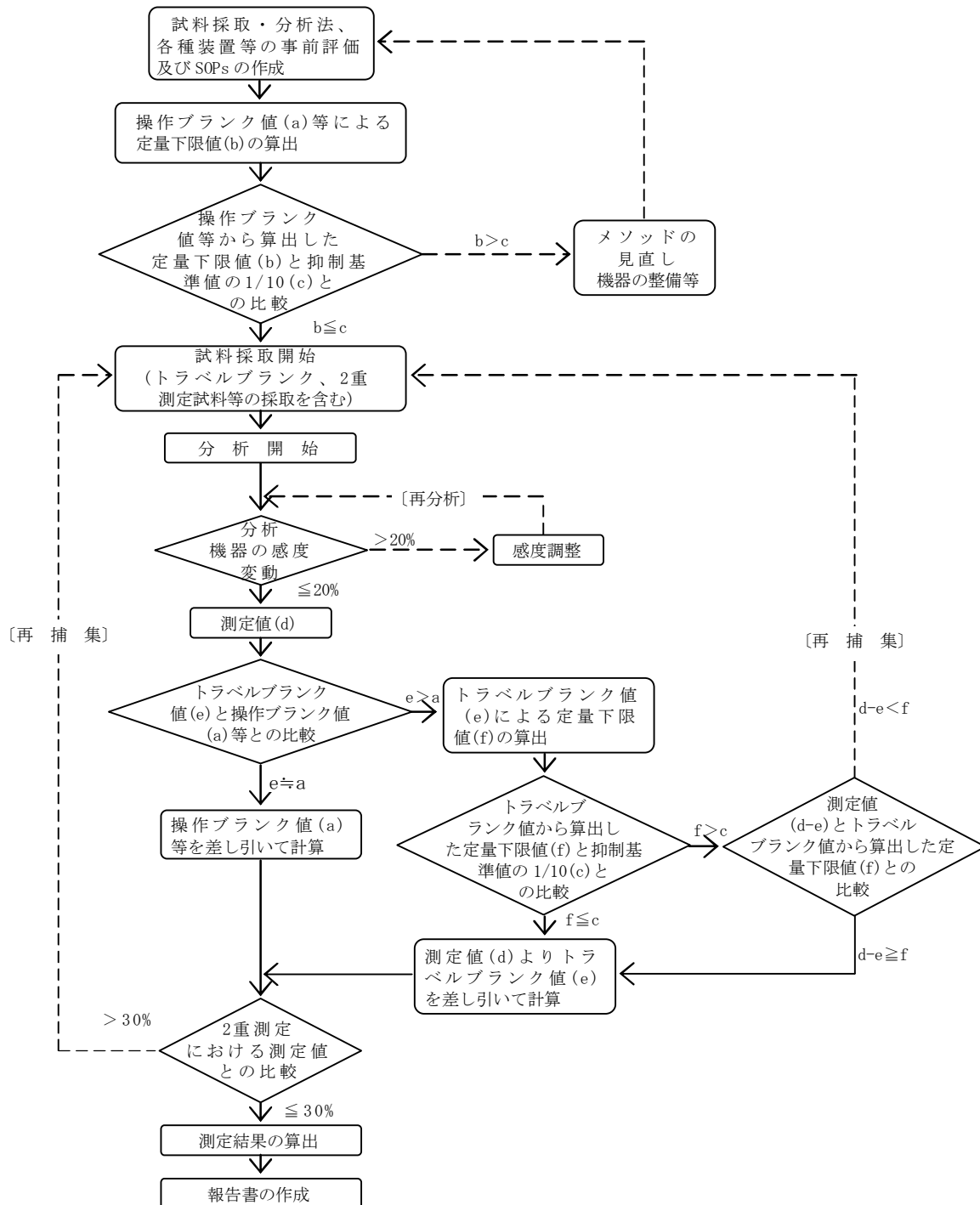


図1 精度管理の概要

(注1) カラム選択の目安 (試料注入量を気体 : 1 mL、液体 : 1 μ Lとした場合)

| カラム 項目 | パッキングカラム | キャピラリーカラム | | | | |
|-----------|---------------------|-------------------|---------|------------------|----------|----------|
| | | ワイドボアカラム | | ナローボアカラム | | |
| 内径 (mm) | 2~4 | ≥ 0.5 | | 0.2~0.3 | | |
| 液相膜厚・液相量 | 2~30% | 1~5 μ m | | 0.2~3.0 μ m | | |
| 長さ (m) | 1~5 | 5~30 | | 15~100 | | |
| カラム試料負荷量 | 10 ng ~ 100 μ g | 1 ng ~ 10 μ g | | 0.01 ng ~ 100 ng | | |
| 試料注入法 | 試料注入負荷量 | | | | | |
| | 気体 | 液体 | 気体 | 液体 | 気体 | 液体 |
| ダイレクト | ○ | ○ | △ | ○ | × | × |
| スプリットレス | × | × | △ | ○ | × | ○ |
| オンカラム | ○ | ○ | × | ○ | × | ○ |
| スプリット (比) | × | × | ○(1:10) | ○(1:30) | ○(1:100) | ○(1:100) |

△ : 試料注入量を減らす等工夫する必要がある

(注2) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ (MC) 処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが物質の確認はより確実になる。

第2節 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする試料に含まれる測定対象物質は、各種の要因による多様な性状及び濃度レベルにある。したがって、測定において一定の精度を確保するためには、試料採取から分析、同定・定量まで相応の精度管理が行われなくてはならない。そこで、以下に精度管理の基本的な項目を示す。具体的な対応等については、本文のマニュアル内に述べられている。

なお、1 事前評価、2 標準作業手順 (SOPs)、3 器具、装置の性能の評価と維持管理及び4 測定信頼性の評価等に含まれている大部分の事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性等の検証を行っておくことが望まれる。

1 事前評価

試験機関においては本マニュアルに示された測定方法を用いるにあたり、以下の項目について十分な結果が得られていることを確認し、標準作業手順 (SOPs) を作成する。この確認作業は測定方法を新規に採用する場合、測定機器の交換時、測定者の変更等の体制が変わった時、その他定期的に行う必要がある。

- (1) 試料採取、前処理系からの汚染及び回収率
- (2) 操作ブランク値、トラベルブランク値
- (3) 検出下限値及び定量下限値
- (4) 試料の濃度範囲と定量可能範囲 (検量線) の対応性
- (5) 吸着捕集での捕集効率と破過容量及び回収率
- (6) 再現性
- (7) 採取試料、ブランク試料の保存安定性

2 標準作業手順 (SOPs)

試験機関においては以下の項目について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的に分かりやすいこと及び関係者に周知徹底しておくことが必要とされる。

- (1) 試料採取用試薬類の準備、精製、保管及び取り扱い方法
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取り扱い方法
- (3) 試料採取装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法
- (4) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順
- (5) 測定操作の全工程の記録 (使用するコンピュータのハード及びソフトを含む)

3 器具、装置の性能の評価と維持管理

3.1 試料採取

試料採取に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり排除する必要がある。

試料採取に当っては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.1.1 試料採取用器材の準備と保管

(1) バッグ採取法

バッグ採取法に用いるバッグは、十分に洗浄し、あらかじめゼロガス（第2章第1節の2参照）を充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。汚染のないことが確認されたバッグは、ゼロガスを排気後密栓して保管する。

(2) 真空瓶採取法

真空瓶採取法に用いる真空瓶は、十分に洗浄し、あらかじめゼロガスを充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。また、真空瓶を110kPa(830mmHg)程度に加圧後、24時間放置して漏れのないことを確認する。洗浄し汚染及び漏れのないことが確認された真空瓶は、真空ポンプにより内部の圧力が133Pa(約1mmHg)以下になるまで排気後、バルブを閉じて先端を密栓して保管する。

(3) キャニスタ採取法

キャニスタ採取法に用いるキャニスタは、十分に洗浄し、あらかじめ加湿ゼロガス（第2章第3節の2参照）を充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。キャニスタを200kPa(1.5×10³mmHg)程度に加圧後、24時間放置して漏れのないことを確認する。洗浄し汚染及び漏れのないことが確認されたキャニスタは、真空ポンプにより内部の圧力が13Pa(約0.1mmHg)以下になるまで排気後、バルブを閉じて先端を密栓して保管する。

(4) 固体吸着採取法

固体吸着採取法に用いる捕集管は、十分に空焼きクリーンアップし、あらかじめ数本の捕集管について溶媒で抽出してGC等により分析し、汚染のないことを確認する。クリーンアップし汚染のないことが確認された捕集管は、両端を密栓した上で活性炭等を入れた密閉容器に保管する。

3.1.2 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当っては、装置を組み立てた後、試料（排出ガス）で採取装置を洗浄・置換し、器具等による汚染や吸着を十分に小さくする。また、装置の漏れが無いことを確認する。

(1) バッグ採取法

採取時間に応じて、あらかじめ気密容器と吸引ポンプの間に流量調整バルブを取り付け、試料の吸引流速を設定する。

(2) 真空瓶採取法

採取時間を数分間と長くする場合には、真空瓶の採取口に毛細管を取り付け、試料の吸引流速を

設定する。

(3) キャニスタ採取法

長時間で平均濃度を求める場合には、定流量装置を取り付け、試料の吸引流速を設定する。

(4) 固体吸着採取法

採取時間に応じて、あらかじめ捕集管と吸引ポンプの間に流量調整バルブを取り付け、試料の吸引流速を設定する。

3.1.3 試料の保管・運搬

(1) バッグ採取法

試料採取後は、バッグを遮光すると共に輸送時の破損の防止に留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

また、バッグに採取した試料について、固体吸着採取法により測定対象物質を吸着剤に再捕集した後、吸着剤を溶媒で抽出してアンプルに封入しておくことにより、長時間の保存が可能になる。

(2) 真空瓶採取法

試料採取後は、真空瓶を遮光すると共に輸送時の破損及びバルブのゆるみによる漏れに留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

(3) キャニスタ採取法

試料採取後は、輸送時にバルブのゆるみによる漏れの防止に留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

(4) 固体吸着採取法

試料採取後は、ガラス製の透明な捕集管の場合は、捕集管をアルミニウム箔等を巻き付けて遮光し、密栓し、更に活性炭入りの密閉容器に保管する。出来るだけ速やかに吸着剤から溶媒で測定対象物質を抽出して分析することが望ましい。吸着剤から溶媒で測定対象物質を抽出してアンプルに封入しておくことにより、長時間の保存が可能になる。

3.1.4 試料採取の信頼性の管理

試料採取の信頼性を確保するために、あらかじめ試料中の測定対象物質の試料採取容器での保存性、回収率、水分の影響等について確認しておく必要がある。これらは、使用する試料採取容器の材質や吸着剤が変わった場合は、必ず確認する必要がある。

試料採取容器を再使用する場合は、汚染がないことを確認する。ただし、バッグおよび吸着剤は使用により汚染や変質を受けることが多いため、原則として再使用しない。

3.2 機器測定

機器測定に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認め

られないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり低減する必要がある。

測定に当っては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.2.1 標準物質

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求める。このため、測定値の信頼性を確保するには、濃度の保証された標準ガスや標準溶液を用いる必要がある。

3.2.2 分析機器の調整

分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように調整する。この際、必要とされる感度、検量線の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる妨害の有無等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

また、カラム槽温度、注入口温度、検出器温度、キャリアーガス流量等の条件を設定し、検出器の応答が安定して直線性が確保されていること、測定対象物質の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されること等を確認する。

4 測定の信頼性の評価

4.1 感度変動

1日に1回以上定期的に検量線の中央付近濃度の標準ガス又は標準溶液を測定して、測定対象物質の感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超える場合には、再度、装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。保持時間については、分離カラムの劣化等の要因により徐々に変化する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変化（通常、1日に保持時間が±5%）する時にはその原因を取り除き、再度装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があ

ればそのデータを提示できるようにしておく。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準ガス及び標準溶液あるいは操作ブランクがある場合には操作ブランクについて、所定の測定方法により測定し、得られた測定値を各測定方法での濃度の算出式により排出ガスの濃度への換算値濃度を求める。

5試料以上測定して標準偏差(s)を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。

操作ブランク値がある場合には、検量線の最低濃度と操作ブランク値で求めたsのうちいずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (mg/m}^3\text{N)} \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (mg/m}^3\text{N)} \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

定量下限値は用いる測定機器や条件によって異なるため、機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて測定し抑制基準値の1/10以下であることを確認する。

4.3 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、ゼロガス等について各測定対象物質の採取・測定等の操作を行い、採取容器、捕集管あるいは試験液の調製又は分析機器への試料の導入操作に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するためのものである。操作ブランク値の排出ガスの濃度への換算値が、各測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きい場合には、採取容器、分析環境、分析装置等を十分に検査して操作ブランク値を低減し、再測定する。

4.4 トラベルブランク値の測定と測定値の補正等（第1節の図1 精度管理の概要を参照）

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランクとして試料採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析した時の量をトラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランクは調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上を用意して測定し、その平均値(e)及び標準偏差(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くこと

によって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

①トラベルブランク値の平均値(e) (以後、「トラベルブランク値」と略称) が操作ブランク値(a) と同等とみなせる($a \approx e$)時には、トラベル中の汚染は無視できるので測定値から操作ブランク(a) を差し引いて濃度を計算する。一方、移送中に汚染がある、即ちトラベルブランク値(e)が操作ブランク(a)より大きい場合には、

②トラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$)の排出ガス濃度への換算値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)以下($f < c$)の時は、測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

③トラベルブランク値による定量下限値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)より大きくても($f > c$)、試料の測定値(d) からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上(f)の時($d - e \geq f$)には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。しかし、

④移送中に汚染があり($a < e$)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)より大きく($f > c$)、しかも試料の測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値(f)より小さい($d - e < f$)場合には、測定値の信頼性に問題があるため原則として欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料の採取を行う。

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

試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

4.5 2重測定

試料採取及び分析測定における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限以上の濃度の測定対象物質について両者の差が30%以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、

採取流速、系の漏れの有無、分析機器の安定性等、種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料測定を行うことになる。(注1)

2重測定は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

$$-30 \leq \frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2) / 2} \times 100 \leq +30 \quad \dots\dots\dots\text{式(3)}$$

C_1 、 C_2 : 2重測定試験により得られた個々の測定値。2試料より多く測定値がある場合には、その最大値と最小値をこれに充てる。

5. データの管理及び評価

5.1 試料採取に関する留意事項

データの評価については、測定対象物質の使用状況や作業工程等と試料採取場所、時期、時間等を十分考慮し、得られたデータを評価する必要がある。

5.2 異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、トラベルブランク値が大きく試料の汚染がある場合、2重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再度試料の採取を行うこととした。このような問題が起きると、多大の労力、時間、コストがかかるばかりではなく異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行うなど、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

5.3 測定操作の記録

以下の一次情報を記録、整理、保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置及び器具の調整、校正及び操作
- (2) バッグ、真空瓶、キャニスタ、捕集管等の準備、取り扱い及び保管の状況
- (3) 試料採取条件(排出ガス量、排出ガス温度、発生源に関するなるべく詳細な各種情報等)
- (4) 分析装置の校正及び操作
- (5) 測定値を得るまでの各種の数値

6. 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1) SOPsに規定されていること
 - ① 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）
 - ② 標準物質のメーカー及びトレーサビリティ
 - ③ 分析機器の測定条件の設定と結果
- (2) 検出下限値及び定量下限値の測定結果
- (3) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果
- (4) 試料採取、前処理操作等の回収試験の検証結果
- (5) 分析機器の日間感度の変動
- (6) 測定操作記録（試料採取から分析に関する記録）
- (7) 発生源情報

(注 1) 一方が定量下限値以上であり、もう一方が検出下限値以上定量下限値未満の場合には、それぞれの測定値から2重測定を判定する。定量下限値以上と検出下限値未満の2つの測定値が得られた場合には、必ず30%を超えて欠測となるので、再度試料採取を行う。