

## マニュアルに関するQ&A集

このQ&A集は、平成18年2月までに公開された「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」及び「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」に対する質問及び回答である。

平成20年10月のマニュアルは、ここで示された回答を反映した内容となっている。

なお、回答において「マニュアル」とのみ記載されているものは「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」を指している。



精度管理に関する質問

《 2重測定 》

		質問	回答
1	a	2重測定の差の計算方法は、マニュアルでは直接触れていないが、計算式を明示してほしい。	有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは2重測定の算出式は明記しておりませんでした。あいまいになっていたところでもありますが、これまでかなりの測定実績も積まれてきて、達成可能な2重測定値として下記を提示いたします。
1	b	有害大気汚染物質測定方法マニュアルでは、「定量下限値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。」となっているが、何の30%以下であるのかは明記されておらず、計算方法は明確ではない。 一方、2重測定の計算方法が示されているダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアルでは、「試料採取後、前処理操作及び機器分析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、算出した2つの全毒性等量濃度の差が平均値の30%以下であることを確認する。この判定基準値(30%)より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。」とあり、また、注には「各異性体については、定量下限以上の2つの測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。」となっている。 このことについて、2つの数値をA、Bとすると、本文においては ① $(A-B) \div \{ (A+B) \div 2 \} \leq \pm 30\%$ となり、注意書きについては ② $70\% \leq A \text{ (or) } B \div \{ (A+B) \div 2 \} \leq 130\%$ となる。 本文がダイオキシン類の全毒性等量濃度(TEQ)の評価であり、注意書きはダイオキシン類のGC/MS分析結果から得られる個々の物質ごとの実測値評価であることから、同様の考え方より、実測値のみを取扱う有害大気汚染物質では②が妥当と考えてよいのか。	2重測定における「2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する」とは、大気濃度として算出した2つの測定値が、それらの平均値から±15%以内であることを確認することであり、算出式は次の通りとなります。2つの大気濃度換算した測定値をC <sub>1</sub> 、C <sub>2</sub> とすると、 $-30\% \leq (C_1 - C_2) \div \{ (C_1 + C_2) \div 2 \} \leq +30\%$ なお、ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアルでは、個々の測定値が平均値±30%以内であることとなっておりますが、これはダイオキシン類が超微量成分分析であり、特に低濃度の化合物で±15%以内とすることが難しいために、上記の有害大気汚染物質の測定とは異なる基準になっております。 [平成20年10月のマニュアルでは、上記の基準について示しております]
1	c	2重測定で2つの測定値として1.0と1.4の値が出た場合 $(1.4-1.0) / 1.4 = 0.29 < 30\%$ $(1.4-1.0) / 1.0 = 0.4 > 30\%$ のように分母を最大値でとるのか、最小値でとるのか、どのようにすべきか。	
1	d	「2重測定で30%以上差があれば再測定」とマニュアルには記載されているが、平均値から±15%の差と解釈してよいのか。	
1	e	2重測定では測定値の差が30%を超えた場合は欠測として再測定を行うこととなっているが、この場合30%の基準値は平均値に対するものと考えてよいのか。	
1	f	同一条件で採取した2つ以上の試料についての測定値の差が30%以下とあるが、各測定値の差が平均値に対して30%以下なのか、平均値から各測定値の差が30%以下なのか、又、その場合に2つ以上の測定値がある場合にはどのようにするのか計算方法を明記して欲しい。	
2		2重測定の欠測扱いについて、両者の差が30%以下であることを確認することになっているが、この測定値は、ブランク値を差し引いた値と考えてよいのか。	ブランク値を差し引き、さらに、大気濃度に換算した測定値と比較してください。つまり、マニュアルに示された大気濃度算出式に基づいて算出された結果を用いてください。

		質問	回答
3		<p>2重測定により2つの測定値が得られるが、その差が30%以内である場合には、どちらの値を採用するか。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・常に大きい方を採用</li> <li>・常に小さい方を採用</li> <li>・あらかじめ、主のサンプリング系統と従のサンプリング系統を定めておき、常に主の系統を採用</li> </ul>	<p>大きい数値や小さい数値のどちらかに決めてしまうと、測定値が大きい方又は小さい方に偏ってしまいますので、これは間違った方法であります。あらかじめ、主と従を決めておくことは間違いではありません。しかし、2つの平均値がより真値に近いと考えられるので、2重測定試験を満たすことを確認して、2つの（又はそれ以上の）測定値の平均値で表してください。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の値を用いて算出してください。</p> <p>[平成20年10月のマニュアルでは、平均値で表すように記しております]</p>
4	a	2重測定で2つの測定値のうち、一方、もしくは両方が参考値（定量下限値未満で検出下限値以上）である場合でも相対誤差30%の判定を行い、誤差が大きければ再測定を行う必要があるか。	マニュアルでは測定値が定量下限値以上のものについて、2重測定を判定することになっております。よって、2つの測定値が定量下限値未満の場合には2重測定を判定する必要はありませんが、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重測定を判定してください。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%を超えますので欠測となります。
4	b	測定値が低濃度（定量下限値程度以下）の場合でも、両者の差が30%を超えれば、欠測扱いとするのか。	
5		2重測定では測定値の差が30%を超えた場合は欠測として再測定を行うこととなっているが、平年値と比較して大きな違いが見られず、どちらも十分に低い値の場合は有効な値として採用出来ないか。また、それには、目安となる基準値が必要であると思われるが、この場合の30%の基準値は平均値に対するものと考えて良いか。	<p>大気濃度に換算した測定値が定量下限値以上であるならば、低濃度と感じられても、2重測定試験による判定を行う必要があります。その場合に、2重測定で30%を超えてしまうと、その結果は有効とは言えません。</p> <p>2重測定は平均値から前後15%以内を基準としています。</p>
6	a	VOCs等の多成分同時測定における2重測定において、両者の差が1物質についてのみ30%を超える場合、もちろん同物質は欠測となると考えるが、その他の同時測定の物質についてはどのような取り扱いとなるのか。また、他の項目（例えば重金属等の物質）はどのような取り扱いになるのか。対処等の方法をマニュアル記載して欲しい。	2重測定の判定の結果、ご質問のようにVOCs 9物質中1物質が30%を超えた場合には、その原因がその他の物質にも影響を与えているとは必ずしも考えられませんので、30%を超えた物質のみが欠測として再測定となり、30%以内に収まっている物質の測定は有効であると考えられます。一方で、9物質中の多くの物質が30%を超えており、全物質が同じような誤差である場合、例えば試料採取装置の校正ミスなどの人為的な影響によるものと考えられますので、30%以内に入っていた物質も合わせて全て欠測とするのが妥当と考えられます。その他の同時に試料採取した別項目の物質の測定でも同様ですが、2重測定の基準を超えた物質がある場合には、その原因をつきとめてその他の物質の測定値の信頼性を判断することが必要であり、また、再測定する以上、同時に測定できる物質については再度測定することも検討してください。
6	b	容器採取-GC-MS法によるVOCsの多成分同時測定において、2重測定試験を実施したところ、ベンゼン以外の全ての成分は2重測定の基準である30%以内になったが、ベンゼンのみ30%を超えてしまった。この場合、ベンゼンは欠測扱いとして再測定になるが、同法により測定した他の成分の測定値は有効とみなしてよいか。それとも方法全体に問題があったとして、全成分についての値を無効とし、再測定後の値を有効とすることとなるのか。	
6	c	2重測定において採取方法が同じ場合、その中で一物質だけが2重測定の基準である30%以内にならなかった場合は、その項目だけ欠測扱いできるのか、それともすべての項目が再測定になるのか。	[平成20年10月のマニュアルでは、上記について記しております]
6	d	2重測定時、多成分同時測定で定量下限未満の成分があれば、欠測扱いしないほうがいいのかどうか、又、単一成分の場合はどうか。単一成分の場合、認められないなら12回とも2重測定を行い年間定量下限以下を証明しなければならないのか。	
6	e	多成分同時採取測定するとき、一つの成分だけが2重測定の基準範囲を超えたときの他成分の扱いはどうなるか。一つの成分だけの欠測でよいのか。	
6	f	2重測定で30%以内に入らなかった場合の具体的な対処方法を書いて欲しい（容器採取-GC-MS法で1項目だけはずれた場合など）。 例：採取容器の汚染の場合の対処法、パッシブキャニスタサンプラの汚染の場合の対処法	

	質問	回答
7	2重測定、トラベルブランク、定量下限値がある元素について目標範囲外であった場合同時測定を行った元素についても再度試料採取から行わなければならないのか。	考え方として、質問6と同じです。ただし、トラベルブランクについてはある特定の物質についての汚染であれば、その物質のみが再測定になると考えられます。定量下限値の目標定量下限値との比較については、試料採取以前に確認しておくべき事項であり、全ての物質について満足していることを確認してください。
8	2重測定は一連の試料採取において、試料数の10%程度の頻度で行うこととされているが、毎月1箇所しか調査しない場合は、毎回2重測定しなければならないのか。	2重測定は試料採取準備から測定値を出すまでの総合的な信頼性を確保するものですので、可能であれば毎月2重測定してください。ただし、その負担も大きいことから、毎月試料採取から分析までを同じ条件でできるのであれば、毎月行うことはないと考えられます。
9	2重測定が困難な測定点の場合（騒音問題、設置箇所面積状況等）、2重測定値を補償する測定を別の場所で行い、これに代用しても良いか。すなわち、本市における測定地点では近隣住民への騒音など2重測定が困難であるため、測定日か、若しくは前後の日程での他の地点において2重測定を実施し精度管理としても良いのか。	ハイボリュームエアサンプラ等は音も大きく、設置面積も必要なため、測定局によっては2台置くことができず、2重測定が実施できない地点もあると思われれます。そのような場合に、技術的に信頼できることを示すデータを得るために、測定日か、若しくは前後の日程で、測定時と同一の処理を行った捕集用具と捕集剤を用いて、他の地点で2重測定を行うことは有効であると思います。
10	2重測定値の差が30%を超えたが、その原因が特定(サンプリングの失敗によるもの等)できる場合に、欠測とすべきか。	試料採取が何らかの原因により失敗であった場合、その試料採取は無かったことになり、やり直しになります。ところで、2重測定試験のうち一方が失敗であった場合には、その試料は棄却して、もう一方の測定のみが行われたと判断することができます。ただし、失敗の原因が周囲からの汚染等のもう一方の試料採取にも影響がある場合には、この考え方は適用できません。また、2重測定試験は別の機会に設ける必要があります。

《 トラベルブランク 》

	質問	回答
11	一日に複数地点を採取し、ある地点で測定したトラベルブランク値を測定値から差し引く必要性がでた場合、輸送段階での汚染の可能性があるため、同一日に採取した全ての測定値からトラベルブランク値を差し引くべきか。	輸送方法が同じであれば、同じように汚染を受けていると考え、測定地域や輸送距離も同等とみなせる場合には同じトラベルブランク値で算出すべきです。ただし、トラベルブランクの汚染の程度によってはトラベルブランク値での補正もできずに再測定になることもありますので、これについては、精度管理に従ってください。
12	a 容器採取法によるVOCsの測定については、リークテストが万全であればトラベルブランクの実施の必要性は小さい。物質ごとの各論で注釈として省力化できないか。	平成18年2月のマニュアルからは、トラベルブランク試験について、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となっております。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について十分検討しておき、必要であればそのデータを提示できるようにしておくことになっております。
12	b 容器採取によるVOCsの減圧採取では、漏れがない場合には汚染はないと考えているが、その場合でもトラベルブランク試験が必要か。	
12	c 容器採取法によるVOCs測定におけるトラベルブランクは必要か。特に、加圧採取法の場合、加圧したトラベルブランク缶に外気が浸入する恐れはない。バルブ口が汚染される可能性を危惧するとすれば、バルブノットをゆるめるように記述すべきではないかと思われる。	

	質問	回答
13	<p>a</p> <p>トラベルブランクは輸送中の汚染を確認するものであるが、輸送の状況から考えても汚染を受ける可能性はかなり低い。特に市販の密閉又は密閉してある捕集管（酸化エチレンやアルデヒド）についてはそのまま持ち歩いても、容器の破損がない限り汚染の心配は全くない。実際にもこれまでの調査の中でトラベルブランクが明らかな汚染を受けたことは皆無である。このような可能性の低いトラベルブランクを他の誤差要因から切り離して分析する必要があるとは認め難い。</p> <p>さらに、これを毎月3試料ずつ分析すると、機材の費用、分析用試薬の費用及び分析のための人件費は非常に高む。また、これに伴い有害物質を含む廃棄物が増え、この処理費用や人件費が上積みされ、更に環境中への汚染の危険性も増加する。以上の理由から、トラベルブランクの分析を中止したらどうか。</p> <p>また、継続する場合には、トラベルブランクの意義、密閉されている捕集管等の取り扱い方法やサンプリング中の取り扱い方法についても明記してほしい。</p>	<p>トラベルブランク試料の取り扱いについては、試料採取以外は試料と同様に取り扱いますので、密封型捕集管なども一度開封し、キャップ等を取り外した後、すぐにキャップ等で封をして、試料採取中は測定場所に置いておくべきです。ただし、VOCsの容器採取の容器のように開封により試料を採取してしまうものについては開封いたしません。捕集方法により異なりますが、捕集管等を用いた方法では、一連の作業でハンドリングが多いので、特にキャップ及び容器の密閉性や温度管理などの注意が必要です。</p> <p>[平成20年10月のマニュアルでは、上記について、測定方法毎に扱い方を示しております]</p>
13	<p>b</p> <p>トラベルブランクの実施方法について、アルデヒド類などの固相捕集管については、非常に汚染などの懸念が多いため、実際に捕集管を開封し（栓は外さない）、測定地点に放置しておいた場合、雰囲気により汚染したり、室内の温度変化により測定値が高くなることがある。</p> <p>そのため、開封せずに放置しておくか、あるいは、開封せず運搬だけ行い持ち帰るなどの方法にすべきだと思われる。このことについては、現在のマニュアルに明記されていないように思われるため、記載できないか。</p>	
14	<p>a</p> <p>トラベルブランク試験及び2重測定を行うにあたっての一連の操作とはどの範囲のことか具体的に記述して欲しい。</p> <p>例えば、年4回5地点でサンプリングする場合、一連の操作とは年間の20検体、又は1回の測定検体数、又は1地点の測定検体数のいずれで考えるものなのか。</p>	<p>トラベルブランクによる「一連」の定義は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされるものになりますので、これらの条件を満たさない場合には別途トラベルブランクを実施する必要があります。条件が満たされた場合は、質問15の解答を参考にして下さい。</p>
14	<p>b</p> <p>2重測定、トラベルブランクは、「一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う」とあるが、一回の試料採取数が5件としたら次回採取5件の段階で1件の2重測定、トラベルブランクを行うことでいいのか。</p>	
14	<p>c</p> <p>トラベルブランク試験の測定頻度として「一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度」という表現がわかりにくいので、具体的な例を挙げてほしい。例えば「一ヶ月の試料数が△本の場合、年間で〇〇本になるのでその10%の×回程度、トラベル試験を行う」など。</p>	
15	<p>「トラベルブランク試験は、毎月の測定ごとに行う。」とされているが、「トラベルブランク試験は、所定の精度が確保されているかどうかを確認するため、必要に応じて行う。」という表現にして、トラベルブランク試験の頻度を減少させることはできないか。行財政改革が進み、消耗品費が減少していく中で、現在の精度管理体制を維持していくのは困難である。</p>	<p>毎月の測定ごとに行う、とは書かれていませんが、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度となっております。平成18年2月のマニュアルからは、トラベルブランク試験について、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となっております。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について十分検討しておき、必要であればそのデータを提示できるようにしておくことになっております。</p> <p>上記に基づいてトラベルブランクの実施回数を減らす場合でも、実施間隔があまりにも空いてしまうとトラベルブランクが検出された場合に遡って見直さなければならない測定結果が多くなり、かえって手間が生じることにもなりますので、年に1回や検量線作成時等に定期的に行っておくことを推奨いたします。</p> <p>[平成20年10月のマニュアルでは、上記について、記しております]</p>

	質問	回答
16	マニュアルにはベンゾ [a] ピレンのトラベルブランクについて「開封せずに持ち帰る」とあるが、他の項目も同様と考えて良いか。	マニュアルには、「開封せずに持ち帰る」とは書いておりません。試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶことになっております。
17	トラベルブランク試験は、「移送中の汚染の有無を調べるために行う」という位置づけであると思われるが、実際の汚染に関しては、移送中よりも前処理中の汚染の寄与の方が大きいと思われる(項目によっては、アルデヒド類のようにロットの違いがブランク値に大きく影響するものもある)。トラベルブランク、操作ブランクを問わずブランク値自体の変動をモニターすることをマニュアルに記載してはどうか。	マニュアルにそこまで踏み込んだ記載ができるかわかりませんが、各測定機関において、測定毎のブランク値をまとめておかれることは、汚染の原因追究にもつながり、有効であります。
18	操作ブランクとトラベルブランクの決定方法を明確にして欲しい。同程度という表現はあいまい。	これまでのマニュアルには「トラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか、小さい)とみなせる場合には・・・」とあり、同等は「等しいか、小さい」となっておりますが、5試料以上から求めた操作ブランク値や、3試料以上から求めたトラベルブランク値はそれぞればらつきを持った数値でもありますので、トラベルブランク値が操作ブランク値よりも若干高くても有意差検定を行って汚染が無いことが確認できれば、同等であったとみなしてよいと思います。  [平成20年10月のマニュアルでは、上記の考え方を示しております]

《 感度変動 》

	質問	回答
19	GC-MS装置の感度試験の頻度は1日1回以上となっているが、そこまでの頻度が必要か。(VOCs)	原則として、少なくとも1日1回の確認は必要ですが、近年の分析機器の性能の向上によって感度変動があまり見られない場合には実施頻度を減らしても構いません。ただし、この確認の間隔が長いとき、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超えた2重測定が生じた場合にその原因が感度変動であるか確認できず、全試料で再測定や欠測となる可能性もあること、及び、感度変動が生じた場合にそれまでの測定値が全て再分析になってしまうこと等に注意が必要で、これらの危険を考慮して実施頻度を決定すべきであります。また、実施頻度を減らすに当たり、感度変動の信頼性を確保するため、あらかじめ十分に検討しておき、必要に応じて信頼性を示すことのできるデータを提示できる準備をしておく必要があります。なお、感度の変動は検出器だけではなく、試料導入からの確認であることにも留意してください。  [平成20年10月のマニュアルでは、上記について記しております]
20	精度管理において、低濃度になるとかなり変動幅等が厳しくなるが、濃度により変動幅の許容差を変更することはできないのか。	低濃度の基準を定めることが困難でありますので、検量線の間程度濃度の濃度で感度変動を測定してください。

《 下限値の取り扱い 》

		質問	回答
21	a	年度途中でマニュアルが変更・追加される等により、基準値が変更となった場合に、目標定量下限値の変更が生じる。その場合、精度管理を実施し、定量下限値、検出下限値を下げられたとすると、すぐに証明書等にも反映させた方がよいのか。そうした場合に、例えば、その時点までの証明書は<0.1で表記されていたものが、その月以降は<0.08といった表記の違いが年度内に生じてしまう。その場合、年度毎の対応でよいのか（年度途中10月頃マニュアル改正があったとすると、次年度からの対応でよいのか）	下限値については、標準物質だけでなく、操作ブランク試験やトラベルブランクから求めることから、分析機器の感度以外にも捕集剤の状態や前処理の状況によって、実施毎に変わってくる値であります。また、下限値を高い濃度に統一することは、不検出データを多く生み出してしまい、できるだけ低濃度までの測定を求めるモニタリングの趣旨からはずれることとなります。測定毎の実際の下限値を使用してください。なお、下限値が測定月毎に変わることは問題ありません。
21	b	毎月の測定毎に定量下限値の測定を行っているが、そのときの機器の調子により毎月異なってくる。（目標下限値はクリアしているが）。 月毎の定量下限値を用いると、同じ濃度でも、月によって下限値未満になったり測定値の扱いとなったりしてしまうので、これまでは年間データをまとめて報告する際に、定量下限値のバラツキを考慮して平均あるいは最大値をとって、その物質の年間の定量下限値として、データを処理・報告してきた。 定量下限値の扱いについて、月毎の値を厳密に用いたほうがよいのか。	
22	a	検出下限値=3S、定量下限値=10Sとなっているが、3S・10Sの数値をそのまま適用するのか、目標定量下限値を考慮して余裕をもたせた数値にしてもよいのか、マニュアルを読んだ限りではわかりにくい。また、余裕をもたせた数値でよいなら、どの幅まで数値を上乗してもよいかわかりにくい。目標定量下限値が基準値等の1/10になっているのだから、10Sが目標定量下限値以下であることをその都度確認することを条件に（バックデータとして残しておく等）報告書に記載する定量下限値として10Sが目標定量下限値以下であれば目標定量下限値の数値を記入し、目標定量下限値以上であれば10Sの数値を記入するとした方がわかりやすいのではないのか。	環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、目標定量下限値に関係なく、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望まれております。仮に目標定量下限値を定量下限値として測定値に適用した場合には、不検出データが多くなってしまい、実態把握ができなくなります。検出下限値及び定量下限値は目標定量下限値未満であることを確認し、算出した値をそのまま使用してください。
22	b	マニュアルに従って算出された定量下限値が、マニュアルで定める目標定量下限値以下となることが確認できた場合、その目標定量下限値を「定量下限値」とみなして、NDの判定や平均値を算出する際のデータとして使用してもよいのか。	
23		定量下限値未満・検出下限値以上の値の扱いについて明確にならないか。注意書き付きで数値を報告する例が多いが、<定量下限値ではないのか。	定量下限値未満・検出下限値以上の測定値については参考値としての扱いになるかと思いますが、標記方法については各自自治体により様々あるかと思いますがマニュアルの中には標記方法まで細かく触れておりません。環境省が求める報告様式では、注意書きを付けて、その測定値を求めています。

《 下限値の算出 》

		質問	回答
24	a	下限値を算出するにあたって、算出した値は、実試料を希釈測定した場合には、希釈倍率を掛けて算出するべきなのか。	測定値を希釈率で割り戻して大気濃度に換算することと同様に、検出下限値等も希釈率で割り戻した上で目標定量下限値を達成しているかの判断等をする必要があります。
24	b	VOCs容器減圧採取法における定量下限値及び検出下限値は、低濃度標準ガスの分析を繰り返してそれぞれ大気濃度を算出し、その標準偏差から求めているが、大気濃度算出のときの希釈率として、n=1とされている。しかし、実際の大気試料は、n=2程度以上の希釈を行うので、この計算で求めた定量下限等では小さく見積もることになるのではないのか。換言すれば、大気試料を2倍に希釈しても3倍に希釈しても、定量下限が同じになるというのはいかしくないのか。	[平成20年10月のマニュアルでは、実際の試料の希釈率を用いるようにしております]

		質問	回答
25	a	下限値を求める際に、操作ブランクおよび検量線の最低濃度の繰り返し測定から算出した3S、10Sが非常に小さい値になってしまい、実際には測定できない（機器の検出下限以下）濃度が検出下限値として設定されてしまうことがある。そのような場合は下限値をどのように設定すればよいか。	マニュアルにおける下限値の算出では、繰り返し分析による標準偏差から求めますので、繰り返し分析の結果によるばらつきが無かったり、小さかった場合には、ご指摘のとおり実際には測定できないような下限値になってしまう可能性もあります。そのような場合には、クロマトグラムのS/N=3、S/N=10を大気濃度に換算した値をそれぞれ検出下限値、定量下限値として算出してください。また、クロマトグラムが得られない金属分析等では濃度ゼロの溶液の標準偏差の3倍、10倍から算出してください。なお、下限値算出のための繰り返し分析の値は丸めの操作を行わず、そのままの値を用いて標準偏差の算出を行ってください。丸めの操作を行うと、くり返し測定での全測定値が同じになることが多くなります。
25	b	アルデヒド分析時に、市販のDNPH捕集管を使用しているが、捕集管によってはブランク値のバラツキがなく、5回測定値の標準偏差が算出不可能である場合がある。 また、検量線最低濃度の標準液を5回測定した場合にも、バラツキが生じず、同様な現象が生じる。 このようなケースでは、定量下限値等についてどのように取り扱うべきか、マニュアルで記述していただきたい。 なお、本市ではやむを得ず、検量線最低濃度（0.01 μg/mL）の5回測定のうち、1測定を0.011 μg/mLと置き換えて、標準偏差を算出し、大気濃度に換算している。	
26	a	試料の吸引量毎に下限値を算出するのが実際的と考えます。一定流量で下限値を決めてしまうのは簡単ですが、実際とは違うと思います。	マニュアルの中で、アルデヒド類と酸化エチレンについては、吸引流量がそれぞれ0.1L/min、0.7L/minと固定しているため、理論値通りに捕集できているとの前提で、理論値を用いた算出式が示されていますが、その他は吸引流量に幅を持たせているため、実際の試料吸引量を用いることとなります。アルデヒド類と酸化エチレンについても、理論値通りに捕集できていないときには、実測値を用いるべきであります。ただし、理論通りに捕集できていないときの試料採取の信頼性については十分に気をつけてください。各地点毎に実測した試料採取量を用いた下限値の算出の可否については、試料採取に問題がなければどちらにしても大きな差は生じないと考えられます。
26	b	検出下限値と定量下限値の算出方法について（吸引空気量の取扱い）、測定項目によって、「試料に準じる（重金属類等）」場合と「吸引空気量は***とする（酸化エチレン等）」場合があるが、どちらか一方に統一して頂きたい。	
26	c	環境省への報告の中で、ブランクの濃度を算出しなければならなかったが、この場合、大気濃度換算値で表示するために、試料採取量で補正しなければならないが、このときの試料採取量は、その採取地点毎の実測値を用いた方がよいのか、それとも吸引流量から求めた計算値（理論値）を用いて計算した方がよいのか。この件についてもマニュアルへの記載がほしい。	[平成20年10月のマニュアルでは、上記について、全ての方法で実測値を用いることとしております]
26	d	検出下限値、定量下限値の算出の際に、金属類（ニッケル、ひ素、ベリリウム、マンガン、クロム、水銀）及びベンゾ [a] ピレンについては、試料の捕集ガス量で除することによって、下限値の算出を行うことになっている。マニュアルでは、試料の採取地点が2地点以上になる場合、計算に用いる捕集ガス量をどうするか示されていない。この様な場合、計算に用いる捕集ガス量は、全地点の捕集ガス量の平均値を用いるべきなのか。それとも、全地点のなかで最も少ない捕集ガス量を用いるべきなのか。	
26	e	検出下限値、定量下限値の算出の際に、計算に使用するガス量に関する記述が、項目によって異なっている。 金属類（ニッケル、ひ素、ベリリウム、マンガン、クロム、水銀）及びベンゾ [a] ピレンについては、試料の捕集ガス量を用いることになっているが、アルデヒド類及び酸化エチレンについては、理論上の計算値を用いることになっている。 何故、アルデヒド類及び酸化エチレンについては、理論値を用いて検出下限値、定量下限値の算出を行わなければならないのか。 （アルデヒド類及び酸化エチレンについても、実際の試料の捕集ガス量を用いて計算すべきものと考えられる。）	

	質問	回答
27	検出下限値の算出に、「5試料以上を測定して標準偏差を求める」とあるが、これは時と場合に応じて標準偏差をとる試料数をかえてよいのか。それとも標準偏差をとる試料数は5とするのか。	5試料以上であれば変えてもよいです。
28	下限値を算出する際に、操作ブランク及び最低濃度の標準ガスを5回以上測定し、それらの標準偏差の大きいほうを採用するが、標準ガス値を採用した場合、理論値と検量線から求めた値との差は考慮しなくてよいのか	最低濃度の標準ガスを分析して検量線から求めた値を用いて下限値を算出しますが、検量線から求めた値が理論濃度と大きくはずれていないことを確認する必要があります。仮に、最低濃度の標準ガスを検量線にて定量してその定量値が理論値と大きく異なるならば、検量線自体に問題がある可能性がありますので、検量線を確認してください。マニュアルでは検量線について詳細に記述しておりませんが、通常の回帰式では低濃度での誤差が大きくなりますので、切片を固定して検量線を描くのが適当と考えられます。ここで、切片は濃度ゼロの標準ガスや標準溶液の測定値であります。  [平成20年10月のマニュアルでは、上記の検量線について示しております]

### 《 数値の処理 》

	質問	回答
29	a ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル（平成13年8月）には、「検出下限については、JIS-Z8401によって数値を丸め、有効数字を1桁として表示する。」となっているが、有害大気汚染物質測定方法マニュアルには数値の取扱いに関する記載がないため、1桁表示と2桁表示が混在している。マニュアルに記載してはどうか。	数値の取り扱いについては、「用語の定義と参照資料」の項にJIS Z 8401が示されているのみで、それ以外の記述はありません。有効数字については2桁とするが、定量下限値の桁までとしてください。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桁として表示し、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してください。なお、数値の丸め方についてはJIS Z 8401に従って丸めていただきますが、計算途中での丸め操作は行わないで下さい。
29	b 数値の末端処理を明記してほしい。有効数字2桁で四捨五入が適当ではないか。	[平成20年10月のマニュアルでは、上記について示しております]
29	c 有効数字はどのように決めればよいか。 ①検出下限値を有効数字1桁にしてその他の測定値等は検出下限値の1桁目に合わせる、②すべて2桁に統一する、③小数点以下何位に合わせる等考え方が混在している。有効数字に関してもっと詳しい記載がほしい。	

### 《 目標定量下限値 》

	質問	回答
30	ユーザーより、基準値よりはるかに低い定量下限値を求められる場合も多い。環境省がそこまで求めているのかどうか不明だが、国である程度の統一した下限値を決めてほしい。	マニュアルにおいて統一したものとして目標定量下限値を設定しております。基準値や指針値が設定されている物質では基準値や指針値の1/10、それ以外の物質では参考値の1/10の濃度としております。また、現時点では達成が難しい物質については、現状の技術などを勘案して暫定値を設定しております。下限値については、算出された定量下限値が目標定量下限値を超えないようにする必要があります。

		質問	回答
31	a	<p>目標定量下限値については、「原則として基準値の設定されている物質では基準値の1/10、それ以外の物質では参考値の1/10とする。」となっている。本市における有害大気汚染物質の測定は業者委託にて実施しているが、大阪府に準じて独自に1/10より低い目標定評下限値を努力規定として設けている。これまで、この目標定評下限値をクリアできなかった測定業者がいなかったことより、見直してもよいのではないか。</p> <p>当時の担当者より聞き及んでいる話では、平成11年度より大気汚染防止法の政令委任を受け、本市が有害大気汚染物質の測定に取り組むにあたって、大阪府より指導等を願った際に、大阪府においては、マニュアルに掲げる値より低い目標定量下限値を定めている旨の説明があったため、大阪府に倣って本市においても同じ目標定評下限値を定めた経過があり、現在に至っていることである。</p> <p>このことより、他の都道府県や政令市においても同様の事例があるのではとの考えより、それであれば、今回のマニュアルの改訂にあたって、各都道府県や政令市が独自に目標定評下限値を定めることなく、マニュアルで新たに示せないものかとの考えに至った次第である。</p>	<p>モニタリングにおいては、目標定量下限値の値に関係なく、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望まれております。従いまして、マニュアルの中では現在の基準値等の1/10の値が目標定量下限値であることに変わりはありませんが、測定に際してはできるだけ下限値を低くするようにお願い致します。なお、見直しについては、その基となる基準値等に変更があった場合には、その時点でその1/10の値に反映される事になります。しかしながら、技術的に目標定量下限値を満足できないと考えられるホルムアルデヒド等の物質については、暫定値を設定していますが、この暫定値は高くても基準値等の数値と同じであり、これは少なくとも基準値等の大気濃度を把握する必要性を意味しております。したがって、目標定量下限値を上げることはできません。</p> <p>[平成20年10月のマニュアルでは、基準値等に変更があったものについて修正しております]</p>
31	b	<p>アルデヒドの市販の捕集管のばらつきが大きくロットやメーカーを変えても目標定量下限値が取れない。目標定量下限値を上げることはできないのか。</p>	
31	c	<p>ホルムアルデヒドの定量下限値が目標定量下限値を超過した事例があり、原因を調査したところ、捕集剤の製造工程において測定対象物質が混入する可能性があることを製造メーカーから指摘された。目標定量下限値を設定する場合において、このような実情を加味した数値を再設定できないか。</p>	
32		<p>「有害大気汚染物質測定方法マニュアル（水銀・ベンゾ [a] ピレン/平成11年3月）において、水銀の目標下限値は、WHOの屋内のガイドラインの1/10に相当する<math>[0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3]</math>とされている。しかし、平成15年についての「環境中の有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値（指針値）」が<math>[0.04 \mu\text{gHg}/\text{m}^3]</math>とされたため、指針値が測定目標定量下限値よりも低い値となっている。目標定量下限値を指針値以下に設定し直すことはできないのか。</p>	<p>基準値等が変更になった場合は、それに応じて、目標定量下限値も変更されます。例えば、基準値が設定された物質としてジクロロメタン、指針値が設定された物質として塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、クロロホルム、1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタン、ニッケル化合物、水銀及びその化合物があります。また、新たに指針値設定の動きがある物質として、アセトアルデヒド、酸化エチレン、ひ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物があります。</p>
33		<p>採取容器（キャニスター）の洗浄後、目標定量下限値以下であることを確認するとあるが、下限値を超えた場合どうしたらよいか。</p>	<p>目標定量下限値以下になるまで再度洗浄してください。ただし、ゼロガスの汚れ、加湿水の汚れ、容器の接続時の汚染又は分析装置の汚れなど、容器の洗浄以外の汚染を受けている可能性もありますので、目標定量下限値を達成できない理由を十分確認して対応してください。汚染がひどく洗浄を繰り返しても目標定量下限値以下とならないものについては、使用を控えて下さい。</p>

		質問	回答
34	a	クロムの定量下限の設定値が六価クロムでの値になっていて全クロムでの下限値ではない。別に設定することを検討する予定はないか。	クロムの目標定量下限値については、健康リスク上から6価クロムとしての値であります（平成9年8月のマニュアルでは、EPAユニットリスクの1/10の値で0.08ng/m <sup>3</sup> 、平成18年2月のマニュアルではWHO欧州事務局ガイドライン値の1/10で0.025ng/m <sup>3</sup> ）。ただし、重金属類多元素同時マニュアル（平成18年2月）からは「目標定量下限値は6価クロムについての値である。本マニュアルに示した方法では全クロムとして測定されることとなり、概ね10ng/m <sup>3</sup> が測定可能である」と注意書きがされております。
34	b	六価クロム化合物は分析上、全クロムとして測定しているが、目標定量下限値は六価クロムとしての基準値のため、クリアすることが困難である。全クロムとしての目標定量下限値を設定していただきたい。	
34	c	全クロムの目標定量下限値は、石英繊維フィルタ中のブランク値から考えても達成不可能である。現状に即して目標定量下限値を上げることはできないのか。	
34	d	硝酸とフッ化水素酸で分解すると全クロムになるので、新たに全クロムとしての基準の設定が出来ないのか。マニュアルでは六価クロムとしての目標定量下限値が0.00008 μg/m <sup>3</sup> と著しく低く、クリアできないと思う。	
35		目標定量下限値の設定に関して、マニュアルに示される分析方法の精度では明らかに目標が達成されない値が設定されてある項目（クロム及びその化合物、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー）があるが、下限値の修正、マニュアルの修正（達成方法のアドバイス）等を検討して欲しい。	アクリロニトリル、塩化ビニルモノマーの目標定量下限値についてはこれまでの0.1 μg/m <sup>3</sup> は達成が難しい数値とは考えておりませんが、この2物質については指針値が設定されたことにより目標定量下限値も変更になり、アクリロニトリルでは0.2 μg/m <sup>3</sup> 、塩化ビニルモノマーでは1 μg/m <sup>3</sup> と高くなります。しかしながら、できるだけ下限値は低くして大気濃度を検出できるように努力してください。

《 その他 》

		質問	回答
36		マニュアルが改訂される場合、GLPが導入されるのかどうか教えて欲しい。	マニュアルでは、諸外国の動向も考慮して、優良試験所基準（GLP: Good Laboratory Practices）の概念を取り入れて、分析精度の管理が求められております。
37		本市においてアルデヒド類の2重測定を実施した際にばらつきが多く見られる事例が出ている。分析業者の話では、捕集管の間で性能及び気象条件によってばらつきが出やすいためではないかとの話を受けており、現在原因を調査中である。 また、同様に水銀及びその化合物について、2重測定を実施した際に検体間での差が生じるという事があった。試料採取の方法として金アマルガム捕集を用いているが、捕集管内の捕集剤の珪藻土粒子への塩化金酸のコーティングが劣化していたために試料採取による測定結果への影響が表れたと考え、対策を取った。その後は2重測定のずれもなく進めることができたが、他市においても同様に2重測定が外れた、または測定結果において通常よりも大幅に変動する値が現れたことにより調査を実施し、改善した事例等が多々あると思われる。 そのような事例をまとめた事例集、またはトラブル時に確認すべき事項等についてまとめたものが提示して頂ければと思うが、マニュアルの中でそこまで記載はして頂けないか。	そのようなトラブルを共有しておくことは重要な情報となり得ます。ただし、マニュアルへの記載は難しいかと思えます。
38		マニュアルでは、内部標準法により定量することとなっているが、内部標準の測定値の再現性が悪く検量線がまともに引けず、定量が困難になるところがあります。 そのような時に、絶対検量線法ではきれいな検量線が引け、感度変動などもマニュアルで定める変動の範囲内に収まっていた場合、絶対検量線法で定量した値を報告して良いのか。	内部標準の再現性の悪いケースは、他の測定の信頼性にも疑いを掛けるべき重要な問題であり、その原因を突き止める必要があります。検量線作成時にこうした現象が起こった場合には、試料の測定に移らずに、機器の再調整から始めてください。

## 試料採取に関する質問

### 《 採取地点・採取日の選定 》

		質問	回答
1	a	一般環境測定地点と発生源周辺の区分を明確にできないか。 例えば、発生源からの直線距離でおおむね何k m未満等という定義づけ。 また、ある物質については発生源周辺であっても、その他の物質については一般環境という概念の測定地点の区分。	マニュアルに記載する範囲外かと思われますが、ある測定地点を発生源周辺と決めることについては、これまで自治体により決めてこられた経緯があり、また、これまでの地域分類毎のデータと濃度推移を見ていく観点から分類の定義を変更することはデメリットがあると思われます。 同一地点であっても、測定物質によって地域分類を変えて報告される自治体もあります。
1	b	試料採取地点の選定等、代表性の観点から留意する点をもう少し詳細に記載してほしい。分析等の下工程の精度管理は詳細な記載があるが、それと比較すると試料採取の部分が簡素すぎる。	
2		試料採取を行うときに、天候を考慮する必要はないのか。 例えば、雨天時は湿性沈着のため、大気中の汚染物質濃度が晴天時よりも低くなる等の影響が考えられるが、天候に関わらず試料採取を実施してよいのか。	モニタリング結果は年平均値を求めて評価することになりますが、天候の条件も年間に晴ればかりではなく様々ありますので、天候に関わりなく、予定された採取日に行うべきであります。ただし、試料採取に影響が出てしまうような悪天候時には、実施の有無を検討する必要があります。
3		長期間低濃度で検出されていた物質は測定頻度を減らすことはできるか。できる場合はどのような判断基準で行えばいいか。	測定頻度については判断基準はなく、最終的には自治体の判断に委ねることになると思います。ただし、環境省は長期曝露の観点から有害大気汚染物質のモニタリングの必要性を言っており、月1回以上の年平均値で評価することになっております。

### 《 7日間採取 》

		質問	回答
4	a	ダイオキシンは年4回の1週間採取で年平均値を評価しているが、有害大気汚染物質についても技術的に可能なものについては年4回の1週間採取による年平均値の評価を検討できないか。	有害大気汚染物質のモニタリングでは、24時間採取を毎月1回以上行うことは、モニタリング指針において年平均値の算出の条件として示されていることであり、また、結果の蓄積によって径月変動を調べることができます。これに対して、7日間採取を4季節に分けて行う方法の採用は、現時点では具体的に進んでおりませんが、今後検討すべき課題であります。
4	b	現在、有害大気汚染物質のサンプリングは24時間採取となっている。 ダイオキシン類のサンプリングが、24時間から、1週間サンプリングへと変更されたが、有害大気汚染物質のサンプリングが、1週間サンプリングへと変更される予定はないのか。	

### 《 有効採取時間 》

		質問	回答
5	a	停電等による機器の停止により24時間連続で採取を行えなかった場合に分析試料として採用できるのか。 (例：22時間で停電になり停止した場合等)	7日間の試料採取では、大気濃度の日間変動を平均化するために、また、24時間採取では、日内変動を平均化するために採取時間が決まっていますので、できる限り原則に従って行ってください。また、途中で止まってしまった場合にそのまま放置されていると、大気拡散により捕集されることも考えられ、この場合には正の誤差を生じます。
5	b	平成13年度から1週間サンプリング手法が追加されたが、7日間連続採取を行う場合、停電等で7日間(168時間)サンプリングできなくなり、引き続き不足分をサンプリングする場合、どの程度の延長であれば精度管理の面から考えて、再サンプリングする必要がないか。	[平成20年10月のマニュアルでは、止むを得ない理由により試料採取時間が短くなった場合、20時間以上を有効としております]
5	c	有害大気汚染物質測定サンプリング時間は24時間となっておりますが、サンプリング時間の許容範囲を教えてください(例えば、連続23時間以上25時間以内であればいいか又はサンプリング途中で何らかの理由により停止しても停止時間が1時間以内且つ総サンプリング時間が23時間以上25時間以内であればいい等)。	
5	d	調査開始後6時間後に機器が停止したため、6時間分しかサンプリングできなかった場合など、サンプリング時間が24時間に満たない場合は、全て欠測とすべきか。	

《 採取位置 》

	質問	回答
6	マニュアルにはVOCsの採取について「試料採取口は地上1.5から3m程度の所で…」とあるが、他の項目も同様と考えて良いか。	「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準」に記載がありますが、試料採取口の高さは、粒子状でない物質では通常人の生活しうる高さとして1.5mから10mにおいて、粒子状物質では土砂の巻上げの影響を排除する観点から地上3mから10mの高さにおいて行うものとされています。また、例外的に、高層住宅が多くて地上10m以上において多数の人が生活していると考えられる場合には、その実態において適切に高さを設定してください。
7	2重測定実施時の本測定と2重測定の適切なサンプリング位置（距離）を教えてください。ハイボリュームエアサンプラ等は近すぎても互いの吸引に影響し、遠すぎても2重測定の意味がなくなってしまうため、適切な距離はどのように判断すればよいか。	具体的な吸引量と距離との関係を示すデータはありませんが、平均的な風向きに対して並列に設置し、2m程度の間隔を置いて下さい。このとき、排気の再吸引込みに対して特に注意してください。

《 採取経路 》

	質問	回答
8	a マニュアルには記載がないのですが、虫や粉塵等の混入防止の為、捕集管の先端にロート等を使用していますが、使用の必要性はあるか、もし必要性がある場合にロートの材質はどのようなものがよいか。	雨水などが捕集剤へ入らないようにするためにも、状況に応じてロート等を用いることは有効です。材質は、測定項目によっても異なりますが、ステンレス製、ふっ素樹脂製のもので、試料ガスの吸着や汚染がないものを用いてください。なお、ロートと捕集管の接続についても同様の材質のものを用いるべきで、ゴム製のチューブなどを使用しないでください。
8	b アルデヒドの採取途中で雨が降った場合に、吸着管に雨水が混入し、吸着管の中身が出たり中身の変色等が起こることがあるが、そのような場合には、傘等で雨が当たらない様にして採取してもよいのか、あるいは大気が十分に吸引できる箱の中に入れて採取をするのか、採取を中止し改めて採取し直す等他にもあると思うが、どのような処置（採取方法）がよいか。	
8	c 水銀測定で雨よけのラップをPETボトルにしたところ、コンタミが生じた。	
9	a アルデヒドの採取時に、吸着管を測定局の屋上（大気中）にセットしてその後ろからテフロン管で吸引装置につないで試料を採取しているが、吸着管を室内にテフロン管を屋上（大気中）に出して採取してもよいのか。もちろんテフロン管の先端部にジョウゴを付け雨等の進入防止はする。同様に水銀、酸化エチレンもこのように採取してもよいか。	試料採取経路への吸着や、そこからの汚染などを考えますと、直接大気を採取するのが最も良い方法です。とくに、夏季の高温・高湿度において外気を空調された測定局舎内に引き込んだ場合の結露による誤差や、直線的ではない試料導入管を用いて粉じん試料を採取する場合の粒子の沈着による過小評価の可能性等があり得ます。止むを得ず導管等を用いる場合には、マニュアルの記載を引用しますと、VOCsでは内面を光輝焼鈍したステンレス管や酸化皮膜処理を行ったアルミニウム、酸化エチレンではガラス管、ガラスライニングステンレス管、内面を光輝焼鈍したステンレス管や酸化皮膜処理を行ったアルミニウム、水銀ではガラスや四ふっ化エチレンとなっており、これと同等の性能が確認できているものでも構いません。なお、アルデヒドについてはマニュアルに記載はありませんが、VOCsと同様と考えてください。
9	b 測定局の大気導入間からアルデヒド、水銀、酸化エチレンを採取してもよいか。直接大気から採取した方がよいのではないか。	
9	c VOCsのサンプリングで採取容器の前段にテフロンホースを使ってホースからコンタミしたことがあった。	

		質問	回答
10	a	「2重測定」は、採取口をマニホールドに接続するのか、採取機材を2台並べて採取するのか、どちらを採用するのでしょうか。	理想的には、2系統にて直接大気を採取してください。導管への吸着や試料採取口の数の問題もなくなります。
10	b	集合配管の採取口の不足のため、2重測定の場合に分岐して採取しています。今のところ問題は生じていませんが、吸引ポンプの流量調整が重要と思います。自治体からの指示で捕集管を配管の直近出口に取り付けていますが、他の自治体もこのようにしているのか。基本的に捕集管の取り付け位置はどの位置が正常なのかご教示願いたい。	
10	c	ある測定局において試料採取する場合、試料採取口が少なく、他物質の測定で全て塞がってしまうので、2重測定試験の際には、一つの試料採取口から取り込んだ試料大気を分岐して2系統の試料採取を行ってもよいか。	
11		パッシブサンプラの取り付けをしっかりとしないと漏れが生じて24時間一定流量でサンプリングできなかった。	パッシブキャニスタサンプラや導管等の接続は漏れの無いように注意してください。

## 《 機器の校正 》

		質問	回答
12	a	ハイポリウムエアサンプラ、ポータブルエアサンプラを使用する際「2重測定で30%以上差があれば再測定」とマニュアルには記載されているが、採取機材の機差及び校正方法等に関し記載できないか。	マニュアルには校正手順は記載しておりませんが、校正された器材を使用することが前提になっています。試料採取器材の校正手順については、器材により異なりますので、使用する器材に指定された方法で校正してください。ご指摘の通りハイポリウムエアサンプラについて、その指示流量計の目盛りを基準流量計により校正するように記載しておりますが、基本的な範囲内での記述ですので、校正に際しては各器材の手順書に基づいてください。  [平成20年10月のマニュアルでは、校正方法について記しております]
12	b	マニュアル中での採取機器の内、ハイポリに関しては基準器で校正して用いる様になっている。ところで、ガスメータ及びフロート式面積流量計については、そのような記述はされていない様思う。例えば、ローポリで用いるフロート式面積流量計(JIS B 7551)は、基準流量計で校正した結果は±2%以下と規定されています。また、ガスメータについても湿式に準ずる様な記述のみで、ハイポリの様に基準器で校正するような記述はないように思うが、必要ないか。	

## 《 除湿・加温 》

	質問	回答
13	雨天時等で湿度が高い時に試料採取すると、捕集剤どうし付着して捕集管から取り出しにくい場合がある。試料採取時に除湿するとすれば、どのような方法が適切か。	VOCsの固体吸着 - 溶媒抽出法では、捕集管の前段（大気側）に過塩素酸マグネシウムを使用して除湿する方法を採用しております。
14	アルデヒドの吸着管に酸化エチレン採取時に行う遮光等によるアルミホイルを巻いてもよいか。	問題ありません。
15	a アルデヒド類において、夏季の高温高湿度時の水分凝縮によるDNPH捕集管の閉塞対策として、加温が挙げられているが、その具体的な実施例について。	アルデヒド類の測定において、オゾンスクラバや捕集剤への水分凝縮を避けるために、これらを加温することが有効です。加温には、使い捨てカイロが使用できますが、カイロからの汚染が無いことを事前に確認して下さい。また、専用の加温装置が市販されています（ガステック社：GTH-1）。
15	b アルデヒドの採取において湿度による吸着管の中身の変色があるのですが湿度対策はどのようにしたらよいか。室内環境で使う除湿管の様なものを使用してもよいか。	
16	ハイボリウムエアサンプラの雨よけ対策がされていないとフィルタ上に水滴がたまって粉塵が洗われてしまう。	ハイボリウムエアサンプラは雨よけ構造がとられている全天候型のものが望ましいです。マニュアルでは、保護ケースとして「風雨により捕集用フィルタが破損しない構造」と明記されています。
17	水銀捕集管の除湿方法を明確に規定して欲しい。除湿剤だと飽和して捕集管に入ってしまう。アルデヒドのような加温装置が良いのでは。	水銀の試料採取において除湿の必要性は無いかと思えますので、マニュアルでは規定されていません。加温しても捕集に影響はありませんが、汚染の無いこと、破過が生じないこと等分析に支障が出ないことを確認した上で実施して下さい。

## 《 その他 》

	質問	回答
18	ハイボリウムエアサンプラで採取された試料粉じんの粒径は、吸引スピード（即ち、24時間の総吸引量）により差異があると考えられる。分析結果（分析値）に与える影響はどうか。	ハイボリウムエアサンプラはWHOで規定された毎分1200Lの空気を吸引した場合に10 $\mu$ m以上の粒子がフィルタに到達しない設計になっています。吸引流量が変化すれば捕集される粒子の粒径分布も変化します。大気中の粒子状物質は約2 $\mu$ mを境にして微小粒子・粗大粒子に分類されますが、微小粒子側に存在量が多い物質については、吸引流量の変化による影響は小さく、粗大粒子側に存在量が多い物質では影響が大きくなる可能性があります。
19	容器捕集法-GC-MS法で、ある化学工場の周辺のVOCsの調査を実施したとき高濃度のアクリロニトリルが検出された。採取容器及びGC-MS等の汚染が懸念されるが、高濃度発生源近くでの適切な採取方法があるのか。	採取容器の汚染が気になる場合には発生源付近等で使用する高濃度用の採取容器を別途用意してください。この場合、高濃度用キャニスターは、使用前に必ずブランク値を測定し、分析に支障が出ないことを確認してから使用して下さい。GC-MS分析の際には、別のキャニスターに一旦希釈してから分析することで対応できます。

## 分析に関する質問

## 《 VOCs 》

		質問	回答
1	a	1,3-ブタジエンの測定値は、ブテン等の別のピークを含んで検出されるというのを聞いています。この場合の値の取り扱いや測定条件について知りたい。	1,3-ブタジエンの分離は現行の方法では確かに不十分で、共存物質（イソブテン、1-ブテン、n-ブタン等）が多いときに定量精度が保てない場合があります。やや高い濃度に見積もっている可能性もあります。溶出時間の早さとは直接関係なく、もっと早いフロンなども良好に同時分析できる条件です。容器採取-GC-MS法については多成分同時測定方法であることもあって、1,3-ブタジエンのみに絞って分析条件を設定することもできないことから、クロマトグラムのピークを確認しながら定量することでの対応となっています。0℃からの昇温については、40℃を下回る昇温条件に対応できる機器の普及率はマニュアルに規定できるほど高くありませんが、現在より有効な手段ですので、マニュアルに注意書きなどで記載することも必要です。
1	b	化学物質リスク管理研究センターの「1,3-ブタジエン詳細リスク評価書」では、1,3-ブタジエンを通常の分析条件で分析すると、ブタン等の妨害ピークにより濃度が過大に評価されてしまうことが指摘されている。一方、福岡県等の調査研究では、昇温条件を工夫することにより(0℃からの昇温)、1,3-ブタジエンの妨害ピークの影響を除くことができることが示されている。 これらのことから、①1,3-ブタジエンには妨害成分があること ②妨害成分を除く分析条件 の2点をマニュアルに記載してはどうか。	[平成20年10月のマニュアルでは、上記について注に示しております]
1	c	VOCsの測定方法マニュアルで分析条件の例としてGC-MSのカラム温度が40℃からとなっているが、40℃でよいのか。GC-MSの機種・カラムによるのかもしれないが、初期温度が40℃からでは例えば1,3-ブタジエンのような低沸点の物質には干渉が問題となると思われる。	
1	d	9物質はGC-MS分析にて一括分析であるが、この分析方法が9物質すべてに適合しているのか。 塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエンは保持時間が短く、感度や分解能が悪くなってしまう。 (ここで9物質とは、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、アクリロニトリル、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン)	
2		VOCsの測定方法マニュアルで、容器採取法では測定対象物質の質量数に他の物質の干渉がないことを確認する必要があると思われるが、そのことについてマニュアルには記載がない。干渉の有無の確認方法を記載してほしい。 マニュアルに記載してある質量数の例の中にも、当所では、たとえばアクリロニトリルの53、クロロベンゼンの112に干渉がある。	干渉の確認方法として、マニュアルでは、定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために強度比が検量線作成時と大きくかけ離れていないことを確認することになっています。例えばVOCsでは、再度標準物質を測定して求めた強度比が90-110%の範囲内であることを確認できれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけ離れないことを確認します。
3		VOCs測定で定量用質量数/確認用質量数の比率が合わなくてND表示せざるを得ない場合がある。高濃度汚染地域ほど他のイオンが邪魔して定量できないときがある。GC-MS/MSなど分析装置で分離できる方法をマニュアルに採用して欲しい。	現時点ではその動きはありませんが、新しい技術は取り入れていくべきであります。ただし、その技術が有効であるという十分な検討がなされ、精度管理も満足しうる確認が必要になります。
4		試料採取量はマスフローコントローラで制御されている装置が多いと思われるが、その場合、温度・大気圧はマスフローコントローラの設定値となると思われる。マニュアルの計算式では測定室内の温度・大気圧を指しているものと読み取れるが、ただし書きが必要ではないか。	容器採取法による場合、容器に採取された試料の量は計算には使用されません。試料を濃縮導入装置を経て分析機器に導入する量が濃度計算に用いられるため、分析時における温度と大気圧による補正となります。
5		容器採取法によるVOCsの分析において、加湿ゼロガスの調製法のひとつに減圧にした採取容器にゼロガスを流しながらシリンジで水を注入するとある。減圧にした採取容器に水をまず加え、その後採取容器にゼロガスを流すという方法も問題ないか。	ブランクを確認して特に汚染が認められなければ問題はありません。
6	a	活性炭捕集-溶媒抽出-GC-MS法について、二硫化炭素で脱着し、内標準物質をマニュアル通り加えているが、標準物質濃度(0.05~1μg/ml)に対して、内標準物質濃度(0.1μg/ml)は低濃度すぎないか。標準物質濃度範囲の半分程度(0.5μg/ml)が適当ではないか。	内標準物質の面積は定量計算の基になるもので、0.1μg/m <sup>3</sup> でピークが小さくばらつきが生じるようであれば、実情に合わせて濃度を高くして対応してください。

	質問	回答
6	b 固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法の分析条件の例がマニュアルの中に書かれているが、キャピラリーカラムの膜厚は0.25 $\mu$ mであるか。同じような分析条件で行なっても二硫化炭素のバックグラウンドが低濃度範囲のベンゼン分析で高くなっている。精度上は問題ないが、例として紹介されてあるSIMクロマトグラムのように、シャープなピークは検出されない。(濃度が異なるからかもしれない)	固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法については、検討試験においてキャピラリーカラムの膜厚は0.25 $\mu$ mで分析しております。クロマトグラムについては比較的きれいなものを示していると思いますので、低濃度試料で二硫化炭素のバックグラウンドが相対的に高くなるのは、しょうがないと思います。
7	減圧(13Pa以下)してから採取までの日数的な期限がないが、気にしなくてよいのか。	採取容器に漏れが無ければ問題ありません。心配な場合には、ブランク確認で問題ないことを確認した後そのまま加圧状態で保存しておき、サンプリング前に減圧にする手順もあります。試料採取時のキャニスターの漏れの確認については、マスフローコントローラに圧力ゲージをつけたものが市販されています。開始時の容器内の圧力はそのゲージで確認できます。
8	VOCsの採取容器を洗浄し、MSによりブランクを確認した後、そのまま減圧するだけでよいのか。採取容器接続時等の汚染はどう考えるのか。	採取容器内は加圧状態であるため、接続時に接続部分が室内空気に触れるとしても、容器内のゼロガスにより押し出されますので、容器内部が汚染されることはないと考えられます。採取容器接続時の接続部分の汚染は、濃縮装置にその機能を持たせているはずですので、装置のマニュアルを参照してください。
9	大気汚染防止法の改正に伴うVOCの規制で、T-VOCの測定にNDIRまたはFIDによる測定方法が組み込まれた。有害大気汚染物質の測定に、T-VOCの概念が導入される予定はないのか。	現在の環境基準値などは個別の化学物質の健康リスクから考えられており、それらにとって変わってT-VOCになることはありません。
10	VOCフリーの純水(加湿水)の作成方法について、現在、蒸留してイオン交換した水を煮沸したものを使用しているが、ベンゼンやテトラクロロエチレンのブランク値がやや高いように感じる。VOCフリーの純水の作成について、何か良い方法があれば教えて欲しい。	煮沸して調製した水も時間が経つと室内の汚染物質が溶け込んでいきますのでコンタミネーションが増える原因にもなり、また、水以外の汚染源もあるのでコンタミネーションを完全に除くことは困難であります。ページ&トラップ用のVOCフリー水など市販の純水を用いることも有効です。

## 《 アルデヒド類 》

	質問	回答
11	大気中のアルデヒドを、固相捕集法により試料採取を行った後の分析方法には3通りが示されているが、今後機器を整備する際の参考とするため、各分析方法の特長や定量下限値の違い等を知りたい。	3つの方法のいずれにおいてもアセトニトリルによる抽出操作までは同じです。HPLC法ではそのまま抽出液を分析できるので、非常に簡便な方法と言えます。GC-FTDとGC-MSでは抽出時に強カチオン交換樹脂をとおして未反応DNPHを除去し、硫酸ナトリウムによる脱水、窒素吹き付けによる酢酸エチルへの転溶、内標準物質の添加と行うために操作の手間が多くなります。最も感度が良いのはGC-MSですが、いずれの方法でもアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドを測定する上では問題ありません。  [平成20年10月のマニュアルでは、LC-MS法を新たに示しております]
12	a アルデヒドのHPLC法もGC法と同様に強カチオン交換樹脂管を通した方が未反応物質が妨害せず、ピーク分離も良かったが、これについての適用はどうか。	HPLC法では未反応DNPHが測定対象ピークの直前に出てきますが、測定上問題無いことから強カチオン交換樹脂を使用しておりません。使用いただくことに問題はございません。
12	b 大気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの分析では、ガスクロマトグラフを使用して分析を行う際には強カチオン交換樹脂管を使用し、液体クロマトグラフを使用する際にはその記述はない。液体クロマトグラフを使用して分析を行う場合にも強カチオン交換樹脂管を使用しても問題ないか。	

	質問	回答	
13	アルデヒドの捕集管を溶出する際は前段と後段を別々に定容して測定すべきで、後段は破過確認用にする。ブランク値低減、下限値の低減に寄与する。	マニュアルの方法では前段と後段を混合していますが、前段だけで捕集できている場合、前段と後段を混合することは濃度を半分に希釈することになりますので、ご指摘の方法により、ブランク値及び下限値を半分にすることができます。現状ではブランク試験の結果が高いことが指摘されていますので、測定回数は増えますがご指摘の方法を用いていただくことも有効と考えられます。  [平成20年10月のマニュアルでは、前段と後段を分けて分析することとしております]	
14	HPLCによるアルデヒドの分析方法は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)による誘導体化捕集が採用されている。0-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシアミン(CNET)という、新たな誘導体化捕集剤である、アルデヒド捕集サンブラが商品化されているが、このCNETによる誘導体化捕集が、有害大気汚染物質測定方法マニュアルにおいて、採用される予定はないのか。	現時点ではその動きはありませんが、新しい技術は取り入れていくべきであります。ただし、その技術が有効であるという十分な検討がなされ、精度管理も満足しうる確認が必要になります。紹介されたものは住化分析センターのもので、ブランク値が低いとの報告があり、ホルムアルデヒドで11ng/本(σ 4.2ng)、アセトアルデヒドで7ng/本(σ 3.8ng)と紹介されています。この値を用いて仮にそのまま計算しますと、操作ブランクはホルムアルデヒドで0.08 μg/m <sup>3</sup> 、アセトアルデヒドで0.05 μg/m <sup>3</sup> 、定量下限値はそれぞれ0.3 μg/m <sup>3</sup> 、0.3 μg/m <sup>3</sup> となり、目標定量下限値(ホルムアルデヒドでは暫定値)を達成しています。基礎的なデータにおいては、余り問題は認められておりません。むしろ、アクロレインなどはDNPH法に比較して、安定であると言うデータもあります。しかし、実大気試料の測定に応用した場合、DNPH法による測定値との間に整合性がとれていないところもあり、更にデータを蓄積する必要があります。	
15	a	アルデヒド分析用DNPHの例として挙げられているW社製を使用していたが、同一ロット内でもばらつきがひどく、また、ブランク値が高い固体が多々あり、目標定量下限値を満足できないことがたびたびあった。S社製は使用していないのでコメントできませんが、国産製も含め使用に耐える製品を吟味していただけることを希望する。	マニュアルに示されたアルデヒド類の採取用の捕集管は、Waters: Sep-Pak DNPH-silica、スベルコ: SupelcleanLPD DNPHの他に、和光純薬: Presep-C DNPH、GLサイエンス: GL-Pak mini AERO DNPH、柴田科学: Active Gas Tubes等の捕集管が市販されております。捕集管にもある程度のアルデヒド類がブランクとして存在していると考えられますので、分析者間での情報交換を行いメーカーに改善の注意を促すことが必要です。また、室内環境による前処理時の汚染もばらつき大きな要因となり得ます。試料採取前に操作ブランク試験を行い、これらの要因を確認してください。また、一連の調査には同一メーカーの同一ロットの捕集管を使用して下さい。
15	b	Waters社のDNPH捕集管を使用しているが、特にアセトアルデヒドの操作ブランクが高いことがある。何か留意事項があるか。	
16	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどの分析において、トラベルブランクより操作ブランクの方が測定値が高いことがあり、室内汚染に悩んでいる。今後問題となるプラスチックの可塑性の分析など、室内汚染の具体的な対処方法を示して欲しい。	アルデヒド類については室内に汚染源があるのでしたら、それを取り除いていただくことが重要であります。建材から気散するものと思われそうですが、実験室を含め室内の汚染が高いのが現状です。外気は数段に濃度が低いので、安価に対処出来る方法(完全ではありませんが)としては、外気を取り込んで希釈する方法もあるのではないのでしょうか。本格的に行うのであれば、専用の前処理スペースを確保する必要があります。 トラベルブランクより操作ブランクの方が高いといった現象が生じる場合の汚染源としては使用器具の汚染が考えられます。使用するガラス器具は洗浄後、60~80℃程度で加温したのち、デンケータ内で冷却して用いるなどの対策があります。また分析者自身の汚染(化粧、酒気帯び、喫煙)にも留意する必要があります。	
17	DNPH捕集管に水分が凝縮した場合、水分の許容量はどのくらいなのか	水分影響の許容量を示すデータはありませんが、オゾンスクラバーに充填されているヨウ化カリウムの吸湿性が高く、湿度の高い試料だとヨウ化カリウムが溶解して流出し、分析の妨害をすることがあります。採取後にオゾンスクラバー出口側に水滴がついているようであれば再採取が望ましいです。  [平成20年10月のマニュアルでは、上記について示しております]	
18	アルデヒド類の試料採取の際、「室外で行う場合遮光する」となっている。また、酸化エチレンについては単に「遮光する」となっている。いずれも測定局舎内で捕集管を使用しているが、遮光しないとどのような影響があるのか。マニュアルには様々な留意事項が記載されているが、その理由や影響の程度についても述べて欲しい。	屋外で試料採取を実施する場合はどんな物質でも原則として遮光します。吸着捕集の場合捕集管温度の上昇は吸着容量に影響しますし、紫外線が多くの物質に対して分解作用を持っているからです。室内においても遮光していただいで問題ありません。紫外線による影響の程度は、ほとんど影響のないフロンやPOPsから分解しやすいアルデヒド誘導体化物や一部の農薬まで様々です。	

## 《酸化エチレン》

		質問	回答
19	a	固相捕集—溶媒抽出—ガスクロマトグラフ質量分析法による酸化エチレンの測定では、試験液の調製は「トルエン/アセトニトリル(1:1)を加えて抽出した後、炭酸ナトリウムを加えて2時間以上放置したものに・・・」となっている。 ところが実際には、放置時間によって測定値が随分異なる。当センターで検証したところ、3時間放置と12時間放置では80%近くの差が生じた(同時サンプリングを行った試料について)。また、放置時間が短いほうがGC/MSの分析チャートのベースラインが高い傾向がみられた。このことから、放置時間については「2時間以上」とするよりも「〇時間～〇時間」とした方が良いと考えられるがどうか。	測定方法を検討した段階では、抽出を始めて2時間程度から濃度が安定し、24時間後ぐらいまで保持される試料が多くありました。試料によって、濃度が安定するまでに15分くらい要したのから2時間まで要するものと、いろいろありましたが、共存物質や捕集管のロットによって抽出時間が変化する可能性は考えられます。2時間以上というのが最大公約数的な条件と考え、マニュアルに記載されております。炭酸ナトリウムの添加時期に特に制限はありません。
19	b	捕集剤のトルエン/アセトニトリルによる抽出時間はどれくらいが適当か。 炭酸ナトリウムの添加は、捕集剤が入った状態でも良いのか。	
20		「有害大気汚染物質測定の実際(財団法人日本環境衛生センター、平成12年5月)」p170によると、正の誤差を与える2-プロモエタノールの除去方法を検討されていますが、実際に大気中に存在する2-プロモエタノールの濃度は、酸化エチレン濃度に影響を与えるレベルなのかどうか、大気中濃度の実測例があれば教えて欲しい。	本測定法で得られる測定値は厳密には酸化エチレンと2-プロモエタノールの合計量です。分析法開発段階で効果的な分離法を見だし得なかったのと臭化水素酸を含浸しない捕集管を使った実験で環境大気から2-プロモエタノールが検出されなかったことから現在の形になりました。測定値は酸化エチレン濃度の最大値と考えます。
21		酸化エチレンの分析において、マニュアルでは「10試料に1回程度捕集管を2層に分け、別々に抽出、測定し、2層目に一定割合以上の対象物質がないことを確認する。」と記載されているが、「一定割合」というのはどれくらいの範囲を示しているか。	マニュアル本文中に記載がありますが、2層目から1層目の10%程度が検出されないことを確認してください。
22		酸化エチレンの測定において、マニュアルでGC-MSでの定量用・確認用質量数を例として31と45としているが、サンプルによっては確認用のモニターイオンである45のピーク形状が悪く、定量困難な場合がある。その場合は他のモニターイオン(例えば124など)を用いて定量し、定量用・確認用のピーク強度比を確認しているが、これはサンプル毎や月毎に変えて算出してもよいか。	マニュアルで示した質量数は例示ですので、試料や測定機器に応じて適した質量数を選択して分析してください。サンプル毎や測定する月によって変えても構いませんが、検量線も同じ条件で分析してください。なお、選択したイオンが明らかに測定物質に由来することをあらかじめ確認しておいてください。
23	a	酸化エチレンの測定で、大気中の2-プロモエタノールが正の誤差を与えるのなら、その誤差を補正できない方法でいつまでも測定を続けることに無理はないのか。容器採取-GC-MS法に変更は出来ないのか。	容器採取法での酸化エチレンの測定例はありますが、採取容器の個体差による回収率の違いやGC-MSでの感度などの注意点があり、VOCsと同じように測定すれば普通にできるという段階までは達していません。容器採取法のマニュアル化については酸化エチレンに対して信頼性の高い採取容器が必要と考えております。
23	b	酸化エチレンの分析法として、「容器採取-GC-MS分析」法を加えることはできないか。酸化エチレンを他のVOCsと一斉分析できるようになると、作業効率の向上とコストの削減が見込める。	
23	c	酸化エチレンが容器採取-GC-MS法で同時に測定できるのでは。	
24		環境大気試料のクロマトグラム例、及び検量線の最低濃度付近における標準溶液のクロマトグラムの例を提示すると、より分かり易いマニュアルになると考えられる。また、クロマトグラム上にはORB078捕集管の不純物である酢酸や、トルエン溶媒中の不純物であるベンズアルデヒド等のピークがみられる場合があるが、クロマトグラム上に示してあれば、初心者にとって参考になると思う。	このマニュアルについては、ある程度の技術のある分析者を対象としており、だれでもできるように細かい記述にはしておらず、申し訳ありません。ご指摘に対しては、「有害大気汚染物質測定の実際」という解説書が市販されております。
25		「有害大気汚染物質測定の実際(財団法人日本環境衛生センター、平成12年5月)」p169(表1-2)によれば、検量線の最低濃度である0.05 $\mu\text{g/ml}$ の繰り返し分析では、定量下限値を10 $\sigma$ として0.0086 $\mu\text{g/m}^3$ であることから、本分析法の定量下限値0.01 $\mu\text{g/m}^3$ と定めたこととされているが、このときの変動係数を表の値から算出すると1.6%であり、このような低濃度で変動係数2%以下を実現することはかなり困難ではないかと思われる。一般的には変動係数5%程度ではないか。チャンピオンデータではなく達成可能な数値かどうか、再度検証していただきたい。	ご指摘の繰り返し分析に用いた溶液の濃度はGC-MSで十分な感度で得られる濃度ですので、このような低い変動係数になっております。これよりも低い濃度の標準溶液で同様の測定をすれば、変動係数は大きくなると考えられますが、標準偏差は同程度もしくはより小さくなり、定量下限値も小さくなると考えられます。分析法の開発から年月が経ち、現在ではほとんどの装置でこの濃度での十分な再現性があると思われま

## 《 重金属類 》

	質問	回答
26	金属類（特にマンガン）ではフィルタの分割時にステンレス製刃物を使用すると、ブランク値の上昇がみられるようなので、セラミック製の鋏を使用している。	微量の重金属の測定ですので、金属製のものを使用しておりますと、それらのわずかな破片などが混入したとしても、大きな汚染となります。セラミックの使用は有効な手段だと思えます。
27	クロムの定量用質量数には「52」と「53」がある(共にArCの妨害を受けるとされる)。マニュアルの例示試験では「52」が定量用として挙げられているが、実際に定量を行う際には「53」の方が妨害が少なく定量しやすいと思われる(カウント値が小さいが、測定に支障を来す程ではないと思われる)。「53」を推奨質量数とすることはできないか。	マニュアルで示した質量数は例示ですので、試料に応じて適した質量数を選択して分析してください。質量数52ではArC、ArO、ClOHの干渉を、質量数53ではClOの干渉を受ける恐れがあります。
28	Beの分析のうち、定量に際し、ICP法とICP-MS法で測定値に差が生じる。低いレベルの濃度であるため、定量下限値、検出下限値にも影響を生じる。どうしてなのか明確な答えが解明できない。なにが参考になる資料はないか。	大気中ベリリウム濃度は非常に低濃度であるために、分析機器の検出下限付近での測定になると思われま。試料の濃度付近での標準溶液をそれぞれの装置で分析し、理論値からのずれは無いか、また、それぞれの装置での定量値が同じであるか確認してください。標準溶液では問題ないが、大気試料では異なる場合には、試料中の共存物質による影響を受けている可能性があります。
29	a	重金属はテフロンフィルタに限定すべきである。テフロンフィルタだとブランク値が低く、ロット管理が不要で、下限値を確保できる。
29	b	フィルタ中のクロムのブランク値が高い上に同一ロットであっても他の重金属よりばらつきやすいため、定量下限値の確保が非常に困難である。マニュアルに掲載されている石英繊維フィルタ以外のフィルタも一長一短であり、変更するまでには至らないのが現状である。やり方によっては確保できる値であるのならば、その方法を公表してほしい。また、困難であるなら、マニュアルに注意書きなどを入れてほしい。
29	c	重金属分析におけるフィルタ中のブランク値（特にクロム）が高いため、分析値から差し引くときに許容値等一定の基準がほしい（本件については何度か問い合わせを受けた経験がある）。また、こういった問題があることをマニュアルに明記することによって、メーカー側におけるフィルタ中の重金属ブランク値の低減措置も期待できるのではないか。
29	d	ブランク値は、どの程度なら適正であるかの判断基準を明確に示して欲しい。また、メーカーの保証値以下のブランク値を求めるのは如何なものか。
29	e	フィルタのブランク値について、メーカーのカatalog値はありますが、ロットによりバラツキが大きい時があります。どの程度なら適正かの判断基準をマニュアルに記載できないか。
29	f	クロムの測定において石英繊維フィルタにクロムが含有されているためブランク試験において目標定量下限値を満足できない。他の種類のフィルタ（フッ素樹脂フィルタ）をすすめられた。石英繊維フィルタでクロムの目標定量下限値を満足できないならクロム測定分析において使用を避けるべき旨を表示すべきと思う。影響のない石英繊維フィルタが市販されているのか。
		石英繊維フィルタにはある程度の重金属が含まれているので、ブランクとして検出されてしまいますが、ふっ素樹脂製フィルタに比較して扱いやすい利点もあるので、石英繊維フィルタを除くことはできません。ふっ素樹脂製フィルタには重金属がほとんど含まれておらず、フィルタのブランク対策としては有効でありますので、目的に応じて使用するフィルタを選択してください。また、ブランク値の適性基準については、ブランク値の標準偏差から算出した定量下限値と目標定量下限値との兼ね合いで判断することになります。なお、クロムの目標定量下限値については、健康リスク上の値は6価クロムの値でしたので、全クロムとしては概ね10ng/m <sup>3</sup> が測定できると、重金属類多元素同時マニュアル（平成18年2月）からは注意書きがされております。

## 《 水銀 》

	質問	回答
30	水銀標準ガス調整用の校正ピンは密閉型なので、温度変化に伴って内圧が変化して調整濃度が不正確になると考えられるが問題はないのか。	密閉されていればご指摘の通りですが、マニュアルには「ガラス製容器内の圧を外気圧と平衡させるための調圧孔・・・を備えていること」とされています。
31	サンプルが高濃度るとき捕集管からの加熱脱着が不完全になり水銀が残留する。従って空焼きを繰り返して残留がないことを確認して測定しなければならない。加熱温度と加熱時間の設定によっては1回の加熱で脱離が完全になるのか。	どれほどの高濃度であるか分かりませんが、通常的环境大気であれば0.5L/minで24時間採取したものは1回の加熱で完全に脱離すると考えられます。ただし、試料の分析毎にブランク試験を行い残留していないことを確認をすべきです。
32	a 水銀測定で「二重測定」が外れることがあります。考えられる理由をマニュアルに記載することは難しいか。	捕集管内の捕集剤の充填が不均一で、空間などができていると、大気試料はその空間部分を流れるために捕集剤との接触が減るので、充填した捕集剤のメッシュや充填状態を定期的にチェックする、捕集剤の劣化により捕集効率が落ちている場合には、塩化金酸の再コーティングが必要である、等が考えられるが、見た目での判断は難しいので、定期的に捕集管へ水銀標準ガスを添加して測定し、回収率を確認する必要があります。
32	b 金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法により水銀の測定を行っているが、2重測定で、バラツキがみられることがある。対策としては、捕集剤の充填状態の確認や（判断がむずかしいが）捕集剤の劣化などに配慮すればよいのか。	

## 《 ベンゾ[a]ピレン 》

	質問	回答
33	ベンゾ[a]ピレンの前処理法としてソックスレ抽出と超音波抽出があるが、ソックスレ抽出の時、16時間の抽出時間を2日に分けて前処理しているが、それは問題がないのか、また、超音波抽出のマニュアルの分析方法では、フィルタの切断面積が著しく少なくなる。溶媒量を増やして濃縮操作を入れる前処理にマニュアルを変更するべきではないか。	ベンゾ[a]ピレンに関して、抽出を2日分けて行うことは問題ありませんが、光が当たらないように、また、汚染を受けないように注意してください。超音波抽出に際してはフィルタを適切な大きさに切り取りますので、分析感度的に問題無いレベルであると考えられます。溶媒量を増やしたり、濃縮操作を行うことについては、各分析者の判断で行ってください。ただし、分析に用いるフィルタの面積が小さすぎると、フィルタに捕集された試料が不均一である場合には大きな誤差要因となりますので、注意が必要です。
34	ベンゾ[a]ピレン及び重金属類の測定において、フィルタ捕集前後にフィルタの重量を恒量にして秤量することになっているが必要か。重金属類の測定に関してのみ、浮遊粉じん濃度の算出に利用されており、両者の記述に統一性がない。仮に、浮遊粉じん濃度を算出しても、有害大気汚染物質濃度としての算出には利用されておらず、モニタリング値としての報告を要求されていないため、フィルタを秤量する必要性を感じない。また、ベンゾ[a]ピレンに関しては、恒量をとる間に分解が進む可能性もあるため、秤量せずに冷凍保存したほうが良いのではないかと感じる。	ベンゾ[a]ピレンのマニュアルには、ハイボリウムエアサンプラによる場合には秤量するが、ローボリウムエアサンプラによる場合には秤量については触れておりません。これは、ハイボリウムエアサンプラに関しては重金属分析用と兼ねることを考慮しているもので、採取試料（フィルタ）の分割までは、重金属と同じ内容になるように記しているためです。また、ローボリウムでは1週間吸引する重金属と異なり24時間採取であるために、捕集できる粉じん量が正確に秤量できるレベルかどうかの問題もあります。ベンゾ[a]ピレンに別途ハイボリウムエアサンプラとフィルタの準備があれば、これについての秤量は不要であり、分解を防ぐためにもすぐに冷凍保存していただいで構いません。しかし、秤量操作が終了するまでに室温にて保存することにより、大きな誤差を生じることはなく、また、マニュアルに、試料採取後すぐに冷凍保存するように記載することは、重金属用と兼ねることができなくなり、実際の測定では大きな負担となってしまいます。重金属と兼ねるハイボリウムエアサンプラでの測定では勿論ですが、ベンゾ[a]ピレンのみが測定対象である場合にも、粉じん量は有用な情報ですので、測定していただきたいと思います。  [平成20年10月のマニュアルでは、捕集後の秤量と粉じん濃度の算出について示しております]
35	弊社では、抽出操作において、ソックスレ抽出に比べ超音波抽出の回収率が悪いのですが、他ではどのような結果なのか。超音波抽出時の注意点が何かあれば教えて下さい。	一般的にソックスレ抽出のほうが抽出効率は良いですが、超音波抽出が極端に劣るわけではなく、適切に行えば十分に抽出できます。抽出温度は抽出効率を左右する大きな要因となります。また、超音波抽出時には、フィルタと抽出溶媒を試験管に入れる際に空気塊がフィルタ周辺に残っているとその部分の抽出率が悪くなるので、注意してください。

## 《 ダイオキシン類 》

	質問	回答
36	当該マニュアルでは、試料採取について「試料ガスを採取する前に、サンプリングスパイクとしてフィルタにサンプリングスパイク用の内標準物質を添加する。」となっている。 しかし、特に気温の高い時期においては、サンプリングスパイクの添加から採取開始までの間にサンプリングスパイクが揮発することにより、ダイオキシン類の回収率が正確に把握できないため、サンプリングスパイクの添加は採取開始後としてもよいか。	ご指摘の懸念がある場合には、試料採取を開始する直前のサンプリングスパイクの添加が適切であると考えられます。
37	a クリーンアップスパイク (CS) は、抽出時または粗抽出液分取時に添加することになっているが、抽出はフィルタおよびPUFを別々に抽出することとなっている。抽出時に添加した場合には、その一方にCSを添加することとなり、その後、抽出液を混合して分析した定量結果には問題があるのではないかと懸念がある。例えば、OCDDがフィルタで100pg、PUFで0pg含まれる試料で、PUFの抽出時にCSをかなりロスした場合、高めに定量結果を補正しかねない。フィルタ (粒子態) とPUF (ガス態) を最後まで別々に分析するならば問題ないが、抽出液を混合するのであれば、混合した粗抽出液に添加する方が適当ではないか	本来ならば、ポリウレタンフォームとフィルタは独立して抽出・クリーンアップ・分析を行い、最終的に得られた測定結果を合計して大気試料の測定結果としますが、実際には測定に係る時間や従来からの方法との大きな変更を伴うため、抽出した後に抽出液を合わせて粗抽出液を得ることとしました。ただし、ご指摘の懸念がありますので、あらかじめポリウレタンフォームとフィルタで抽出率に差がないことを確認しておくこととしました。この場合、代表的な実試料(3試料以上)で捕集媒体別に抽出を行い、両捕集媒体の抽出率の差が10%以内であることを確認します。なお、ポリウレタンフォームとフィルタは内標準物質を添加した後、一緒にトルエンによるソックスレー抽出を行うことも可能ですが、この場合も同様にして両捕集媒体の抽出率の差が10%以内であることを確認しておく必要があります。
37	b 環境大気の大ダイオキシン測定マニュアルの改定に際し、クリーンアップスパイクの添加方法が排ガスのJISと同様に、フィルタとPUFにクリーンアップスパイクを2分割して添加し、抽出後に両抽出液をあわせ、以後は同一の前処理を行い、GC-MSの測定を行うように変更されると聞いている。しかし、排ガスのJIS K 0311の添加方法は、明らかに間違った添加方法であり、環境大気のマニュアルまで同じ間違いを明文化するのか。	
38	抽出時にクリーンアップスパイク (CS) を添加することで精製操作前までのロスを補正できるが、フィルタ上の粉じんと添加する標準液 (ノナン溶液) とでは性状が異なるため抽出率は補正できないと考えるがどうか。抽出時のロスの確認が必要であればCSでなく、サンプリングスパイク的なものを添加し担保すればよいのではないかと懸念がある。	捕集剤への添加方法は、どのような溶媒を使用しても実際の捕集された状態とは存在状態が異なります。その中で可能な限り最良と思われる方法による添加方法をここでは採用しています。サンプリングスパイク的なものについては抽出効率のみを測定しうる「エクストラクションスパイク」も考えられるが、添加する内標準物質の種類が増えてコストが増えること、抽出効率の補正を行う操作が増えることとなります。
39	フィルタにサンプリングスパイク (SS) を添加することになっているが、PUFに添加してはいけないのか。これまで、実験室でフィルタに添加して採取地点まで持ち運びセットするとSSの回収率が低下することがあった。一方、PUFでは回収率が低下することはなかった。そこで、これを二重測定で検証したところ、フィルタに添加してSSの回収率が悪かったものと、PUFに添加してSSの回収率が良かったものとで比較すると定量結果はほぼ同じであった。フィルタに添加して回収率を上げるためには、採取地点までSS標準溶液を持ち運び添加すれば改善すると思うが、安全管理上のことなども考えると、標準溶液を管理区域外へ持ち出す行為が適当とは思えない。	ガス状で存在するダイオキシン類の捕集の効率を保証するために、石英繊維フィルタにサンプリングスパイクを添加して、ガス状に気化したダイオキシン類が確実に捕集できていることを確認する必要があります。使用するサンプリングスパイクの種類にもよりますが、サンプリングスパイクの気化あるいは分解による減少が懸念される場合には、試料採取を開始する直前の添加が適切であると考えられます。

## その他の質問

	質問	回答
1	言葉の定義を明示し、具体的に例を挙げて説明して欲しい。	マニュアルでは用語の定義については、参照資料の中で出典を明示しております。そのため、マニュアル本文の中では、詳細には記載しておりません。  [平成20年10月のマニュアルでは、用語の定義を示しております]
2	a 優先取組物質のうち、公定法で定められていない「タルク」と「クロロメチルメチルエーテル」についての公定法設定に向けての進捗状況はどのようなか。	タルクについては測定対象をどうするか（何を測定すればよいのか）、クロロメチルメチルエーテルについては分解しやすい物質であることから、測定方法は開発できておりません。
2	b クロロメチルメチルエーテルとタルク（アスベスト様繊維を含むもの）の分析方法は示されるのか。	
3	環境省報告様式の中で、天候、気温、風向、風速のデータ欄があるが、それぞれのデータの算出方法のマニュアルへの記載が欲しい。例えば、気象台のデータであれば1時間毎の詳細データより試料採取時間帯の平均を算出する。または、調査現場で点検した現場データの平均でもよいのか、などの記載例がほしい。	二酸化硫黄等の連続監視を行なっている測定局で有害大気汚染物質を測定する場合には、局舎内の自動気象観測装置による測定結果から平均を求めていただくのが、最も良いデータになります。測定局では得られない気象データや、測定局以外で行う場合には、最寄の気象台や自ら測定した結果を用いてください。
4	使用済み器具には微量ながらも有害物質が付着しており、十分な予備洗浄を行わない場合、これらは器具洗浄時に排水中へ混入する可能性が高い。そこで、この点に配慮した器具洗浄の仕方についてマニュアルに記載してほしい。 また、各成分の分析に伴い廃液（試験液・標準液等）及び廃棄物（捕集剤・試料の残渣等）が次々と排出される。環境を分析するためのマニュアルなので、その廃液等が環境汚染を起こさないために分析者が行うべき基本的な分別・処理の方法について記載してほしい。また、廃棄物処理業者への処理委託時に参考とできるように、廃棄物処理業者が行うべき基本的な処理方法についても記載してほしい。	環境のための測定マニュアルであるため、この測定によって環境を汚してしまうことは趣旨からはずれてしまいます。器具洗浄、廃棄物処理方法については各分析機関によって使用するものが様々であり、一律に記載することは困難であると考えられます。また、分析機関では有害大気汚染物質の分析以外にも水質検査等様々な分析を行っており、器具の洗浄や廃棄物の処理方法については、分析機関毎に定められた方法によって適正に処理されているものと考えられます。
5	計量証明事業所のような民間の分析機関に対してのマニュアル公表方法が確立されていないように思われる。環境省のホームページ等で公表してほしい。	これまでの有害大気汚染物質測定方法マニュアルは全て環境省のホームページで公表しております。
6	マニュアル中、目標定量下限値の表に参考値として挙げられている基準値を常時更新するとともに、指針値等の参考値も追加した最新版マニュアルを、常時更新する形でホームページに載せて欲しい。また、その際に目標定量下限値も連動して変更する場合には、その部分も含めた修正をお願いしたい。	目標定量下限値は、その基になる基準値、指針値等の変更に伴い当然変わるものです。そのため、マニュアルでは、基準値や指針値等の出典を記載しております。基準値や指針値等の変更については、別途通知やホームページ等でお知らせ致します。
7	優先取組物質のうち、環境基準又は指針値の定められていない物質についての指針値設定に向けての進捗状況はどのようなか。	これまでに、基準値が設定された物質としてジクロロメタン、指針値が設定された物質として塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、クロロホルム、1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタン、ニッケル化合物、水銀及びその化合物があります。また、新たに指針値設定の動きがある物質として、アセトアルデヒド、酸化エチレン、ひ素及びその化合物、バリウム及びその化合物があります。
8	「有害大気汚染物質測定方法マニュアル（水銀・ベンゾ[a]ピレン）平成11年3月環境庁大気保全局大気規制課」のうち、ベンゾ[a]ピレンの濃度算出に係る説明（P23）の但し書き4の（2）のa）は4の（2）のb）であると考えられるがどうか。	ご指摘の通りですので、修正いたします。

	質問	回答
9	ng/m <sup>3</sup> とμg/m <sup>3</sup> で表記するのが、分析項目ごとにばらばらでよいのか、また報告書により違ってよいのかという規定はあるのかなどわかりにくいので、マニュアルで統一してどちらで表記することと指定あるほうが、報告書を作りやすくし、他社との比較もしやすいと思う。	有害大気汚染物質は、物質によって人の健康へ影響する濃度が異なるので、モニタリングする濃度レベルも当然物質で異なります。そのため、現状では、基準値等や実際の環境大気濃度レベルを勘案し、VOCs、アルデヒド類、酸化エチレンはμg/m <sup>3</sup> 、重金属類、多環芳香族炭化水素類はng/m <sup>3</sup> 、ダイオキシン類はpg/m <sup>3</sup> (pg-TEQ/m <sup>3</sup> )に報告の単位を統一しております。
10	報告書の作成にあたって、全国で同じ項目を測定しているのなら、統一した書式に出来ないか。毎年、依頼先毎に報告書のレイアウトを考えなければならない。	環境省が求めている全国自治体への報告様式は同じものです。
11	「アクリロニトリル」や「塩化ビニルモノマー」は、環境省の全国調査や各自治体の報告書では、殆どNDの記載もあれば、毎月数値が記載されている例もあります。実際に、一般環境大気中では、どの程度存在するのでしょうか。	環境省ホームページにて平成10年度からの測定値が公表されておりますので、参考にしてください。