

排出ガス中の PCNs  
(ポリ塩化ナフタレン)  
測定方法マニュアル

(試行版)

平成 29 年 3 月

環境省水・大気環境局大気環境課

## 目次

<b>第1章 測定方法の総論</b> .....	1
<b>第1節 測定方法の概要</b> .....	1
1 測定対象物質 .....	1
2 用語の定義と参照資料 .....	1
3 試料採取方法の分類と適用 .....	3
4 分析方法の分類と適用 .....	3
5 表示方法 .....	4
6 測定方法の精度管理の概要 .....	6
<b>第2節 分析精度の管理</b> .....	7
1 事前評価 .....	7
2 標準作業手順 (SOPs) .....	7
3 器具, 装置の性能の評価と維持管理 .....	7
4 測定の信頼性の評価 .....	9
5 測定操作の記録 .....	14
6 精度管理に関する報告 .....	15
<b>第2章 排出ガス中の PCNs (ポリ塩化ナフタレン) 測定方法</b> .....	16
1 測定方法の概要 .....	16
2 試薬及び材料 .....	17
3 器具及び装置 .....	19
4 試料採取及び前処理 .....	22
5 機器測定 .....	32
6 検出下限値, 定量下限値の測定 .....	40
7 結果の報告 .....	42

### 参考資料

表1 PCNs の標準物質と対応する内標準物質の例

表2 PCNs の測定結果の記載例 (各同族体の濃度及び合計濃度)

表3 PCNs の測定結果の記載例 (異性体濃度)

図1 PCNs 標準品 標準溶液のクロマトグラムの例

図2 PCNs 工業製品 (Halowax Mix) と燃焼由来試料 (Incineration Sample) のクロマトグラムの例

## 第1章 測定方法の総論

### はじめに

本マニュアルは、排出ガス中の非意図的に生成・排出される残留性有機汚染物質（以下「POPs」という）のうち、ポリ塩化ナフタレン（以下「PCNs」という）についての標準的測定方法である。ここに示す方法は、類似する媒体及び物質についてこれまでに開発されている測定方法を基に検討し、検証試験によってその基本的性能を確認した測定方法であるが、運用段階において生じた様々な課題に対応するため、「試行版」として公表するものである。

なお、本マニュアルは、将来的に「排出ガス中の POPs（ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン）測定方法マニュアル（平成23年3月環境省水・大気環境局大気環境課）」と一本化することを視野に入れて作成されている。今後、運用段階で生じた諸課題への対応と合わせて、4種類の POPs（ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ポリ塩化ナフタレン）の標準的測定方法を1つにまとめた測定方法マニュアルの作成を検討している。また、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又は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

本方法は、排出ガス中の PCNs を、円筒ろ紙などによる“ろ過捕集”、吸収瓶（インピンジャー）による“吸収捕集”や吸着剤カラムによる“吸着捕集”で捕集し、捕集部から抽出後、クリーンアップして、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ (GC) と二重収束型高分解能質量分析計 (HRMS) を用いる GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。

#### 1. 測定対象物質

本マニュアルでは、排出ガス試料中の PCNs を測定対象物質としている。

#### 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。

**POPs 条約**：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約

**PCNs**：ポリ塩化ナフタレン Polychlorinated naphthalenes

**異性体**：塩素の置換数が同じで置換位置だけを異にする個々の化合物 (Isomer 又は Congener)

**同族体**：基本骨格が同じで、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物 (Homologue)

**MoCNs**：一塩素化ナフタレン Monochloronaphthalenes (モノクロロナフタレン)

**DiCNs**：二塩素化ナフタレン Dichloronaphthalenes (ジクロロナフタレン)

**TrCNs**：三塩素化ナフタレン Trichloronaphthalenes (トリクロロナフタレン)

**TeCNs**：四塩素化ナフタレン Tetrachloronaphthalenes (テトラクロロナフタレン)

**PeCNs** : 五塩素化ナフタレン Pentachloronaphthalenes (ペンタクロロナフタレン)

**HxCNs** : 六塩素化ナフタレン Hexachloronaphthalenes (ヘキサクロロナフタレン)

**HpCNs** : 七塩素化ナフタレン Heptachloronaphthalenes (ヘプタクロロナフタレン)

**OcCN** : 八塩素化ナフタレン Octachloronaphthalene (オクタクロロナフタレン)

**装置の検出下限** : 測定に使用する GC-HRMS で検出できる最小量

**測定方法の検出下限** : 前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において検出できる最小量

**装置の定量下限** : 測定に使用する GC-HRMS で定量が可能な最小量

**測定方法の定量下限** : 前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において定量が可能な最小量

**PCBs** : ポリ塩化ビフェニル Polychlorinated biphenyls

**PFK** : ペルフルオロケロセン(Perfluorokerosene)

**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)

**HRMS** : 高分解能質量分析法(High Resolution Mass Spectrometry)又は高分解能質量分析計(High Resolution Mass Spectrometer)

**GC-HRMS** : ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析法又はガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計

**SIM** : 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)。機器によっては SIR (Selected Ion Recording)、あるいは SID (Selected Ion Detection) という呼称が用いられることがある。

**SOP** : 標準作業手順 (Standard Operation Procedure)

**µg** : マイクログラム (100 万分の 1g ;  $10^{-6}$  g) (microgram)

**ng** : ナノグラム (10 億分の 1g ;  $10^{-9}$  g) (nanogram)

**pg** : ピコグラム (1 兆分の 1g ;  $10^{-12}$  g) (picogram)

**RRF** : 相対感度係数 (Relative Response Factor)

## (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 (排出ガス試料採取方法)

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 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 (排出ガス中のダスト濃度の測定方法)

JIS K 0311 (排出ガス中のダイオキシン類の測定方法)

平成4年厚生省告示第192号別表第二

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)

本マニュアルに記載されている商品名等は、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。

### 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

排出ガス中のPCNsをフィルタによるろ過捕集、吸収瓶による液体捕集及び吸着剤カラムによる吸着捕集で捕集する。

#### 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、排出ガス中の水分の多い場合や、高温の場合等個別の対応については、JIS K 0311(排出ガス中のダイオキシン類の測定方法)に準拠し、現地において、排出形態に応じ実状に合った採取方法を選択する。

なお、基本的には、試料採取器材はJIS K 0095(排出ガス試料採取方法)に記載されているものを用いることとする。

#### 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(排出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

フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法は、フィルタ(ろ紙)などによる「ろ過捕集」、吸収液(インピンジャー)による「吸収捕集」及び吸着剤カラムによる「吸着捕集」で試料を捕集する方法である。

### 4. 分析方法の分類と適用

#### 4.1. 前処理方法の基本的な考え方

採取した試料は、内標準物質を添加した(クリーンアップスパイク)後、ろ紙、樹脂、吸収液

などの形態ごとに抽出する。これらの抽出液を合わせた後、必要に応じて分取し、硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行う。

その後、必要に応じて活性炭カラムクロマトグラフ操作を行う。

試料中に鉱物油などの油が多いときなどは、必要に応じてジメチルスルホキシド/ヘキサン分配処理操作を精製操作に加えてもよい。これらの精製操作を行った後、試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。

## 4.2. 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ (GC) と二重収束型高分解能質量分析計 (HRMS) を用いる GC-HRMS 法によって行う。分解能は 10 000 以上が必要である。10 000 以上の高分解能での測定を維持するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニタして質量の微小な変動を補正するロックマス方式による選択イオン検出法 (SIM 法) で検出し、保持時間及びイオン強度比から測定対象物質であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行う。PCNs については、全 75 異性体を定量対象とする。75 異性体を表 1-1 に示す。

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。

本法の測定範囲は、試料採取量や前処理方法、装置、測定条件によって異なる。装置の検出下限は、変動はあるが 0.2pg 程度である。

## 5. 表示方法

### (1) 濃度の表示

原則として、PCNs 濃度は一塩素化物から八塩素化物の各同族体濃度とその総和を表示する。なお、PCNs 濃度は目的に応じて二塩素化物からの各同族体濃度の総和も別途表示する (※POPs 条約附属書 C (非意図的生成による放出の削減) の対象とされているのは、二塩素化物から八塩素化物である。一塩素化物を測定対象とする場合は、揮発性が高いため、採取時や前処理時に注意が必要である。)

PCNs の異性体濃度は、原則として表 1-1 に示す 75 異性体の各濃度について表示する。

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 (括弧付きにするなど) で記載する。検出下限値未満のものは検出下限未満であったことが分かるように記載する。

表 1-1 PCNs 75 異性体

IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer	
MoCNs	1° 1-chloronaphthalene	27°* 28° 29 30 31° 32 33 34 35 36° 37 38 39 40 41 42°* 43 44 45 46° 47 48°	1,2,3,4-tetrachloronaphthalene	49° 50° 51 52°* 53° 54° 55 56 57 58 59° 60° 61 62 63° 64°* 65°* 66° 67°* 68° 69° 70° 71° 72° 73°* 74° 75°*	1,2,3,4,5-pentachloronaphthalene	
	2°* 2-chloronaphthalene		1,2,3,5-tetrachloronaphthalene		1,2,3,4,6-pentachloronaphthalene	
DiCNs	3° 1,2-dichloronaphthalene		1,2,3,6-tetrachloronaphthalene		51 1,2,3,5,6-pentachloronaphthalene	
	4 1,3-dichloronaphthalene		1,2,3,7-tetrachloronaphthalene		52°* 1,2,3,5,7-pentachloronaphthalene	
	5° 1,4-dichloronaphthalene		1,2,3,8-tetrachloronaphthalene		53° 1,2,3,5,8-pentachloronaphthalene	
	6°* 1,5-dichloronaphthalene		1,2,4,5-tetrachloronaphthalene		54° 1,2,3,6,7-pentachloronaphthalene	
	7° 1,6-dichloronaphthalene		1,2,4,6-tetrachloronaphthalene		55 1,2,3,6,8-pentachloronaphthalene	
	8 1,7-dichloronaphthalene		1,2,4,7-tetrachloronaphthalene		56 1,2,3,7,8-pentachloronaphthalene	
	9° 1,8-dichloronaphthalene		1,2,4,8-tetrachloronaphthalene		57 1,2,4,5,6-pentachloronaphthalene	
	10° 2,3-dichloronaphthalene		1,2,5,6-tetrachloronaphthalene		58 1,2,4,5,7-pentachloronaphthalene	
	11° 2,6-dichloronaphthalene		1,2,5,7-tetrachloronaphthalene		59° 1,2,4,5,8-pentachloronaphthalene	
	12° 2,7-dichloronaphthalene		1,2,5,8-tetrachloronaphthalene		60° 1,2,4,6,7-pentachloronaphthalene	
TriCNs	13° 1,2,3-trichloronaphthalene		1,2,6,7-tetrachloronaphthalene		61 1,2,4,6,8-pentachloronaphthalene	
	14° 1,2,4-trichloronaphthalene		1,2,6,8-tetrachloronaphthalene		62 1,2,4,7,8-pentachloronaphthalene	
	15 1,2,5-trichloronaphthalene		1,2,7,8-tetrachloronaphthalene		63° 1,2,3,4,5,6-hexachloronaphthalene	
	16 1,2,6-trichloronaphthalene		1,3,5,7-tetrachloronaphthalene			64°* 1,2,3,4,5,7-hexachloronaphthalene
	17 1,2,7-trichloronaphthalene		1,3,5,8-tetrachloronaphthalene			65°* 1,2,3,4,5,8-hexachloronaphthalene
	18 1,2,8-trichloronaphthalene		1,3,6,7-tetrachloronaphthalene			66° 1,2,3,4,6,7-hexachloronaphthalene
	19 1,3,5-trichloronaphthalene		1,3,6,8-tetrachloronaphthalene			67°* 1,2,3,5,6,7-hexachloronaphthalene
	20 1,3,6-trichloronaphthalene		1,4,5,8-tetrachloronaphthalene			68° 1,2,3,5,6,8-hexachloronaphthalene
	21 1,3,7-trichloronaphthalene		1,4,6,7-tetrachloronaphthalene			69° 1,2,3,5,7,8-hexachloronaphthalene
	22 1,3,8-trichloronaphthalene		2,3,6,7-tetrachloronaphthalene			70° 1,2,3,6,7,8-hexachloronaphthalene
	23 1,4,5-trichloronaphthalene					71° 1,2,4,5,6,8-hexachloronaphthalene
	24° 1,4,6-trichloronaphthalene					72° 1,2,4,5,7,8-hexachloronaphthalene
	25 1,6,7-trichloronaphthalene				73°* 1,2,3,4,5,6,7-heptachloronaphthalene	
26 2,3,6-trichloronaphthalene			74° 1,2,3,4,5,6,8-heptachloronaphthalene			
20 1,3,6-trichloronaphthalene					OcCN 75°* 1,2,3,4,5,6,7,8-octachloronaphthalene	

° ... native (市販されている標準品、平成 28 年 11 月時点)

\* ... <sup>13</sup>C- (MoCN は d-もあり) Isotope labelled (市販されている内標準品、平成 28 年 11 月時点)

## (2) 濃度の補正

酸素濃度による補正が必要な場合には、実測濃度を次の式により所定の酸素濃度に換算したものを濃度とする。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times C_s$$

ここに、 $C$ ： 酸素の濃度  $O_n$  における濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

$O_n$ ： 換算する酸素の濃度 (%)

$O_s$ ： 排出ガス中の酸素の濃度 (%)

$C_s$ ： 排出ガス中の実測濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

## 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。精度管理の詳細については次節で述べる。



## 第2節 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする PCNs の測定分析は、低濃度の測定であるだけでなく、塩素置換異性体の多数の同族体を分離・定量するので、高感度な精度・確度が要求されるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。

なお、以下に示す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 測定の信頼性の評価等に含まれている大部分の事項は、測定分析に先立ってその妥当性等について検証し、かつ、定期的(通常、毎日)に実施することが望まれる。

### 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。

試料採取に当たっては、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

試料採取に使用する器材等は十分に洗浄し、あらかじめ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器材は、密栓して、または密閉容器等に保管する。

### 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。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、装置の漏れが無いことを確認する。

### 3.1.3. 試料の保管・運搬

試料採取後は、フィルタ、吸収液、吸着剤カラムは遮光し、密栓し保管する。出来るだけ速やかに吸着剤等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。

### 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等での保存性、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等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。

試料採取容器等を再使用する場合は、汚染がないことを確認する。

## 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。

測定に当たっては、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

PCNs の測定は、低濃度の測定であるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。測定データの品質管理は、次による。

##### 4.1. 測定データの信頼性の確保

###### 4.1.1. 内標準物質の回収率の確認

###### (1) サンプリングスパイク内標準物質の回収率

サンプリングスパイク内標準物質の回収率を確認し、各サンプリングスパイクの回収率が（原則として）70～130%の範囲内でない場合は、その原因を調査し、改善後、再度試料ガスの採取を行う。

###### (2) クリーンアップスパイク内標準物質の回収率

クリーンアップスパイク内標準物質の回収率を確認し、各クリーンアップスパイク内標準物質の回収率が（原則として）50～120%の範囲内（ただし MoCNs については 30～120%の範囲内）でない場合には、再度抽出液からクリーンアップをやり直す。

###### 4.1.2. 検出下限及び定量下限の確認

###### (1) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質を 0.2～1.0pg を含む。）の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、測定対象物質を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。

ここで得られた装置の検出下限が、0.2pg より大きいときには、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC-HRMS の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する GC-HRMS 及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

###### (2) 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の吸収液、吸着剤及びフィルタを抽出した抽出液に GC-HRMS への注用量が装置の定量下限と同じ量になるように標準物質を添加し、前処理、測定、同定及び定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、あ

る一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

### (3) 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、測定方法の検出下限及び定量下限を用いて試料ごとに求める。

### (4) 試料測定時の検出下限の確認

実際の試料の測定において、測定対象物質の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅から、試料測定時の検出下限を推定し、その値から算出された試料ガスにおける濃度が試料ガスにおける検出下限以下でなければならない。

その値が試料ガスにおける検出下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、その原因を除いて再測定する。

#### 4.1.3. 空試験

空試験は、ろ過材、吸着剤、吸収液、前処理時に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験（以下「操作ブランク試験」という。）と、試料ガス採取及び試料の運搬における汚染を確認するための空試験（以下「トラベルブランク試験」という。）の2種類とする。

**備考** 試験値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、空試験値は極力低減を図らなければならない。そのため、必要に応じてクリーンドラフト内で前処理操作などを行うことが望ましい。

#### (1) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調製又は GC-HRMS への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料採取用と同一ロットのろ過材、吸着剤及び吸収液を用意し、前処理及び測定の手続きを試料と同様に行う。

この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染などに対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

- 1) 新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなどの前処理操作に大きな変更があった場合。
- 2) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

#### (2) トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料ガス採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて、前処理及び同定・定量の操作を試料と同様に行う。

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。しかし、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が提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値 ( $e$ ) を求めて次のように測定値の補正を行う。

- 1) トラベルブランク試験の結果の平均値 ( $e$ ) (以下、「トラベルブランク値」という。) が操作ブランク試験の結果 ( $a$ ) (以下、「操作ブランク値」という。) と同等 (等しいか、小さい) とみなせる ( $e \approx a$ ) ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- 2) トラベルブランク値 ( $e$ ) が操作ブランク値 ( $a$ ) より大きい ( $e > a$ ) 場合には、次のようにする。
  - 2.1) トラベルブランク値 ( $e$ ) が、試料の測定値 ( $d$ ) 以下であり ( $d \geq e$ )、測定値 ( $d$ ) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値 ( $f$ ) 以上 ( $d \geq f$ ) の場合には、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。
  - 2.2) 測定値 ( $d$ ) がトラベルブランク試験結果の標準偏差の10倍から算出した濃度値 ( $f$ ) より小さい ( $d < f$ )、又はトラベルブランク値 ( $e$ ) が試料の測定値 ( $d$ ) より大きい ( $e > d$ ) 場合には、測定値の信頼性に問題があるため、通常、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、再度試料ガスの採取を行う。

#### 4.1.4. 二重測定

二重測定用として、同一の試料ガスを同時に2台の装置で採取する。この採取は、可能であれば、10回の試料ガス採取につき1回程度の頻度で行い、測定対象物質で定量下限以上検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。

試料ガスの採取の操作について十分な検討がなされ、信頼性を十分確保できていることが確認できれば、上記の頻度で二重測定用の試料ガスの採取を行わなくてもよいが、試料ガスにおける信頼性について、必要時にそのデータが提示できるようにしておく。

#### 4.1.5. 標準物質

測定値の信頼性を確保するため、国家計量標準にトレーサブル又は国家計量標準機関が認めた標準物質を用いて計量機器を定期的に校正する。また、これらの標準液は、溶媒の揮散などによって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所にて保管し、厳重な管理下で保管する。

### 4.2. 測定操作における留意事項

#### 4.2.1. 試料ガスの採取

試料ガスの採取においては、次の点に注意する。

##### (1) 試料ガス採取用機材の準備と保管

使用する円筒ろ紙、樹脂及び吸収液は、十分に洗浄して空試験値のないものを用いる。特に吸着剤は洗浄後から試料採取までの保管において、周辺空気からの汚染などがないように密閉して保管する。

## (2) 試料ガスの採取装置

各試料ガスの採取装置に使用する器具及び部品などは洗浄し、器具などからの汚染を十分に低減する。試料ガスの採取に当たっては、採取装置の各部を固定し、気密性を点検し、装置の漏れがないことを確認する。測定対象物質が捕集されている部分は遮光する。

## (3) ガスメータ

ガスメータの目盛は、試料ガス採取量の正確さに大きく影響することから、目盛の正確さについてトレーサビリティを取り、定期的に校正する。製造業者などに依頼すれば、トレーサビリティの取れた検査が可能であるため、定期的にガスメータを検査して目盛を校正しておく。

## (4) 代表試料の採取

試料ガスの採取においては、目的とする試料に対して代表試料の採取が適切に行われるものでなければならない。一般に、連続運転の焼却炉などにおける排出ガスの測定においては、4時間の採取を基準とし、炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後に試料ガス採取を開始する。

間欠運転炉については、定常運転時の排出ガスが代表試料と考えられる場合は、炉の立上げ及び停止時を除いた定常運転時（炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後）に試料ガスを採取し、立上げ及び停止時が大きく影響すると考えられるような場合は、それらを含むように採取するなど、その運転状況に応じて試料ガスを採取する。

なお、このような試料ガスの採取に当たっては、温度、一酸化炭素の濃度などを連続測定するなどして試料ガスの採取開始から終了までの運転状態の変化を記録し、報告書に添付することが望ましい。

## (5) 試料ガスの採取操作

試料ガスの採取操作においては、採取時におけるフィルタ捕集部での測定対象物質の二次生成及び損失がないこと、更に採取後の試料から測定対象物質が十分に回収できることが大切である。また、試料ガスの採取は、JIS Z 8808 に準じ、等速吸引しなければならない。そのための流量、温度、圧力、水分量、組成などを事前に測定し、等速吸引流量を計算して、適切な吸引ノズル（内径4mm以上）を取り付ける。

## (6) 試料の保管・運搬

採取後の試料の保管は周囲空気からの混入及び周囲への漏えいを防ぐために密閉して保管する。また、試料の保管及び運搬時も遮光する。

### 4.2.2. 前処理操作

前処理操作においては、次の点に注意する。

#### (1) 試料からの抽出

- 1) 液-液抽出においては、目的の溶媒層への抽出が十分に行われるように溶媒の選択及び抽出条件を確認する。
- 2) ソックスレー抽出においては、ソックスレー抽出を行うガラス繊維ろ紙は十分に乾いていること

を確認する。

- 3) 光による分解を防ぐため、試料に強い光の当たることを避ける。特にソックスレー抽出などで光が長時間当たる場合には遮光して行う。
- (2) **硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作**
- 1) 硫酸処理においては、抽出液の着色が完全でないことを確認する。
  - 2) カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類及び活性度、又は溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ市販の PCN 工業製品(Halowax)や標準品のよりに全化合物が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

#### 4.2.3. 同定及び定量

同定及び定量においては、次の点に注意する。

##### (1) ガスクロマトグラフ質量分析計

使用するガスクロマトグラフ質量分析計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機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性などのほか、測定の誤差となる干渉の有無及びその大きさ、その補正法など、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

##### 1) ガスクロマトグラフの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などの条件を設定し、応答が安定していること、各塩素化物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ていることなどを確認する。スプリットレスの時間、ページガス流量などを適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、測定対象成分と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する。ただし、キャピラリーカラムを 300mm 程度切断（両端又は片端）することによって測定対象物質と他成分との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

##### 2) 質量分析計の調整

質量分析計に質量校正用標準物質（ペルフルオロケロセン；PFK など）を導入し、質量分析計の質量校正用プログラムなどによってマスパターン及び分解能（10 000 以上）などの校正を行うとともに、装置の感度などの基本的な確認を行う。この調整の結果を記録して保管する。

##### 3) ガスクロマトグラフ質量分析計の操作

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10 秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークのもっとも幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が 7 点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

##### 4) 装置の維持管理

ガスクロマトグラフ質量分析計の性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしてはなら

ない。特に、ガスクロマトグラフとのインタフェース及びイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、測定精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

## (2) 検量線の作成

検量線は、測定をはじめて開始するときに作成し、その後、標準液が更新される時、分析条件が変更されたときなど測定上の変更があった場合や感度が大きく変動した場合に作成し直す。

測定の精度を維持するためには、上記以外のときでも定期的に更新することが望ましい。どの程度の周期で更新するかは、測定条件、装置の稼動状況などにより異なってくるので、感度変動などの状況から3ヵ月というような一定の期間か一定の測定試料数で決めておく。

## (3) 装置の感度変動

1日1回以上、定期的に1濃度以上の標準液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。

また、測定対象物質の各異性体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に対して±10%以内にあることを確認し、この範囲を越えて変動した場合には、その原因を取り除き、検量線を再作成して試料の再測定を行う。

さらに、保持時間については、分離カラムの劣化などにより徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応を取ればよいが、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が±5%の範囲外、内標準物質との相対保持比が±2%の範囲外）した場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

### 4.2.4. 異常値、欠測値の取扱い

測定機器の感度の変動が大きい、空試験値が大きい、二重測定の結果が大きく異なるなどの場合には、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わなければならない。このような問題が起こると、多大な労力、時間、経費がかかるだけでなく、調査結果全体の評価に影響を及ぼすことになるため、事前の確認などを十分に行い、異常値及び欠測値を出さないように注意しなければならない。また、異常値及び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. 測定操作の記録

次の情報を記録し、整理、保管する。

- 1) 試料ガスの採取に使用する装置及び器具の調節、校正及び操作。
- 2) 容器、樹脂、吸収液、捕集用フィルタなどの準備、取扱い及び保管の状況。
- 3) 試料ガスの採取時の状況。  
採取方法、採取地点、採取日時、温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾きの流量、漏れ試験の結果、その他採取系の着色など。
- 4) 試料ガスの採取条件。  
吸引流量、採取時間、採取量、その他。
- 5) 測定装置の校正及び操作。
- 6) 前処理から測定に至るまでの操作の記録。



7) 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

精度管理に関する次の情報を記録し、必要があればデータとともに報告する。

- 1) ガスメータのトレーサビリティ、校正の記録。
- 2) ガスクロマトグラフ質量分析計の日常的点検、調整の記録（装置の校正など）。
- 3) 測定機器の測定条件の設定と結果。
- 4) 標準物質などの製造業者及びトレーサビリティ。
- 5) 検出下限及び定量下限の測定結果。
- 6) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果。
- 7) 試料採取、前処理操作などの回収試験の検証結果。
- 8) 測定機器の感度の変動。
- 9) 測定操作の記録（試料採取から前処理及び測定に関する記録）。

## 第2章 排出ガス中の PCNs(ポリ塩化ナフタレン)測定方法

### 1. 測定方法の概要

排出ガス中の PCNs を、円筒ろ紙などによる“ろ過捕集”、吸収瓶（インピンジャー）による“吸収捕集”や吸着剤カラムによる“吸着捕集”で捕集し、捕集部から抽出後、クリーンアップしてキャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型高分解能質量分析計（HRMS）を用いる GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。

測定対象とする PCNs の本測定方法採用時の検出下限の目安を表 2-1 に示した。なお、この検出下限は目安であり、より低い下限を目指すのが望ましい。

PCNs は全 75 異性体を定量対象とする。

PCNs 濃度は一塩素化物から八塩素化物の各同族体濃度とその総和を表示する。なお、PCNs 濃度は目的に応じて二塩素化物からの各同族体濃度の総和も別途表示する。各同族体濃度は、異性体濃度の総和で表示する（注1）。

PCNs の異性体濃度は、原則として表 1-1 に示す 75 異性体の各濃度について結果を表示する。PCNs の測定結果の記載例を参考資料 表 2 及び参考資料 表 3 に示す。

表 2-1 測定対象とする PCNs の検出下限の例

対象物質	検出下限の例 (ng/m <sup>3</sup> )
MoCNs	0.1~1
DiCNs	0.1~1
TrCNs	0.01~0.1
TeCNs	0.01~0.1
PeCNs	0.01~0.1
HxCNs	0.01~0.1
HpCNs	0.01~0.1
OcCN	0.01~0.1

一例として、試料採取量 3m<sup>3</sup>、クリーンアップ使用量 1/4、最終濃縮液量 50 μL、GC-HRMS 注入量 2 μL とした場合のブランクを加味した下限を示している。

## 2. 試薬及び材料

分析に用いる試薬及び材料はブランク試験を行い、PCNsの分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

### a) 水

JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水。

### b) アセトン

JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### c) トルエン

JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### d) ヘキサン

JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### e) メタノール

JIS K 8891 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### f) ジクロロメタン

JIS K 8117 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### g) ジメチルスルホキシド

JIS K 9702 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### h) デカン

測定に支障のない品質のもの。

### i) ノナン

測定に支障のない品質のもの。

### j) 2,2,4-トリメチルペンタン

JIS K 9703 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### k) 硫酸ナトリウム

JIS K 8987 に規定するもの。

### l) 塩酸

JIS K 8180 に規定する特級、又は同等の品質のもの。

### m) 硫酸

JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### n) 水酸化カリウム

JIS K 8574 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### o) 硝酸銀

JIS K 8550 に規定するもの。

### p) ヘキサン洗浄水

a)の水を d)のヘキサンの十分洗浄したもの。

### q) サンプリングスパイク用内標準物質

試料採取から抽出までの操作の結果を確認するために添加する内標準物質で、<sup>13</sup>C でラベルされ

たPCBs等のうち、適正な種類を1種類以上、適正な濃度にノナンなどで溶かした溶液を用いる。捕集確認用には、揮発性の高い物質を選択する必要がある。一例として、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2'-ジクロロビフェニル、 $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5'-テトラクロロビフェニル等を用いることができる（参考資料 表1に内標準物質の使用例を示す）。

**r) クリーンアップスパイク用内標準物質**

抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、測定対象物質類を定量するための基準とするために添加する内標準物質で、炭素原子が $^{13}\text{C}$ または水素原子がdでラベルされた測定対象物質のうち、適正な種類及び濃度のノナン溶液などを用いる（参考資料 表1に内標準物質の使用例を示す）。

**s) シリンジスパイク用内標準物質**

GC-HRMS への試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、サンプリングスパイク及びクリーンアップスパイクで使用したもの以外の内標準物質を用いる（参考資料 表1に内標準物質の使用例を示す）。炭素原子が $^{13}\text{C}$ または水素原子がdでラベルされた測定対象物質または類似物質のうち、適正な種類及び濃度のノナンなど測定用試料と同じ溶媒のものを用いる。

**t) シリカゲル**

カラムクロマトグラフ用シリカゲル（粒径63~212  $\mu\text{m}$ ）をビーカーに入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを10 mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130  $^{\circ}\text{C}$ で約18時間加熱した後、デシケーター中で約30分間放冷する。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケーター中で保存する。

**u) 水酸化カリウム (2 mass%) シリカゲル**

t)のシリカゲル100 gに対してn)の水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液(50 g/L) 40 mLを加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて約50  $^{\circ}\text{C}$ で減圧脱水し、水分のほとんどを除去した後、温度を50~80  $^{\circ}\text{C}$ に上げて更に約1時間減圧脱水を続けて粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中で保存する。

**v) 硫酸 (22 mass%) シリカゲル**

t)のシリカゲル100 gに対してm)の硫酸28.2 gを添加後、十分振とうし粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中で保存する。

**w) 硫酸 (44 mass%) シリカゲル**

t)のシリカゲル100 gに対してm)の硫酸78.6 gを添加後、十分振とうし粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中で保存する。

**x) 硝酸銀 (10 mass%) シリカゲル**

t)のシリカゲル100gに対してo)の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液(400 g/L) 28 mLを加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去する。硝酸銀シリカゲルは、調製後、密閉できる瓶に入れデシケーター中で保存する。なお、調製、保管にあたっては、極力遮光する。

**y) 活性炭カラム充てん剤**

活性炭を含浸又は分散させたシリカゲル、又は、それと同等の分離性能をもつもの。例えば、活性炭埋蔵シリカゲル（和光純薬工業株式会社）、活性炭分散シリカゲル（関東化学株式会社）な

どがある。

#### z) ガラス繊維ろ紙

保留粒子径  $0.5 \mu\text{m}$  程度のもの。ブフナー漏斗に用いる。

#### aa) 窒素

JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級。

#### ab) 質量校正用標準物質

ペルフルオロケロセン (PFK) などの質量分析用高沸点成分を使用する。

#### ac) 標準物質

内標準法による PCNs の同定及び定量に使用する標準物質は、参考資料 表 1 を参考として適切なものを使用し、可能な限り各塩素化物ごとに 1 種類以上とする。

#### ad) 検量線作成用標準液

ac)の標準物質とサンプリングスパイク、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC-HRMS の定量範囲内で GC-HRMS の検出下限の 3 倍程度の低濃度から 5 段階程度をノナンで希釈して調製する。

### 3. 器具及び装置

分析に用いる器具及び装置類はブランク試験を行い、測定対象物質の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

#### (1) 試料採取装置

排出ガス採取装置は、原則として、採取管部、フィルタ捕集部、液体捕集部 (I)、吸着捕集部、液体捕集部 (II)、吸引ポンプ及びガス計量部からなる。本装置の概要を図 2-1 に示す。なお、測定する施設の種類によっては、円筒ろ紙の前に石英繊維ウール等の入ったダストチューブを用いる。

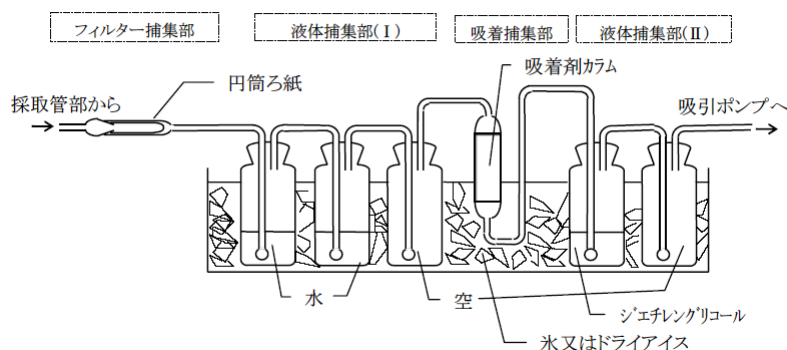


図 2-1 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法の構成 (一例)

a) 採取管部

採取管は、排出ガス温度に応じてほうけい酸ガラス製又は石英ガラス製のものを用いる。採取装置のダストが捕集される部分の温度を 120°C以下に保てない場合は、図 2-2 に示すような水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管は次の条件を満足するものとする。

- 1) 採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。ノズルの内径は 4mm 以上とし、これを 0.1 mm の単位まで正確に求めておく。
- 2) 先端は 30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。
- 3) 採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがあるてはならない。

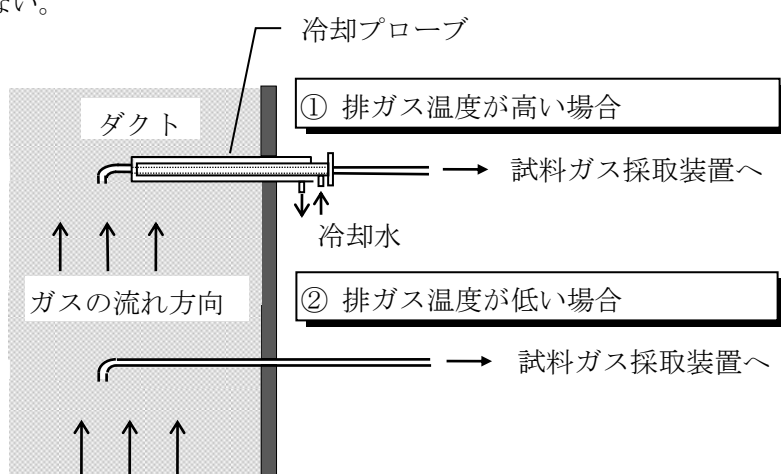


図 2-2 採取管部の概略図

b) フィルタ捕集部

フィルタ捕集部には、JIS Z 8808 の 8.3 (普通形試料採取装置) に規定する 2 形のダスト捕集器(ろ紙)を用いる。ろ紙はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。

ダスト量が少なくサンプリング及び測定に支障を来さない場合は、フィルタ捕集部を省略することができる。また、ダスト量が多い場合には円筒ろ紙の前にシリカ繊維などの入ったダストチューブを用いる。

c) 液体捕集部

内容積 0.5~1L の吸収瓶を直列に連結し、水を 100~300 mL 入れたものとジエチレングリコールを 100~300mL 入れたものの 2 種類を用いる。図 2-1 の例では、捕集部 (I) では 1 本目と 2 本目の吸収瓶に水を入れ、3 本目の吸収瓶は空とし、捕集部 (II) では 1 本目にジエチレングリコールを入れ、2 本目は空とした。

d) 吸着捕集部

洗浄、乾燥した吸着剤 40~70 g 程度をガラス管 (内径 30~50 mm、長さ 70~200 mm、容量 100~150 mL) に充てんし、両端をガラスウールなどによって、吸着剤が動かないように固定してカラムとし、液体捕集部 (I) と液体捕集部 (II) との間に縦形に連結して固定する。

特に揮発性の高い成分（MoCNs など）の捕集の確認には、吸着剤カラムを2段で用いる。その場合は、液体捕集部(II)の後に後段の吸着捕集部を連結する（注2）。

#### e) 連結部

フィルタ捕集部から液体捕集部までの連結導管はできるだけ短くし、ガラス製のものを用いる。各部の接続には、共通球面すり合せ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。

#### f) ポンプ

フィルタ装着時に、10～40 L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、24 時間以上連続的に使用できるもの。

#### g) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。10～40 L/min の範囲の一定流量を 0.1 L/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

### (2) 前処理用器具

#### a) ガラス器具

JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの。コックの部分がふっ素樹脂製のものを用いてもよい。

#### b) ソックスレー抽出器

JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の品質のもの。接続部にグリースを使用してはならない。

#### c) 濃縮器

クデルナ-ダニッシュ (KD) 濃縮器又はロータリーエバポレーター。接続部にグリースを使用してはならない。

#### d) カラムクロマトグラフ管

内径 10 mm、長さ 300 mm（又は内径 15 mm、長さ 300 mm）の測定対象物質の吸着及び混入、妨害物質の溶出などがないガラス製又はそれと同等の材質のカラムクロマトグラフ管。

#### e) ブフナー漏斗

### (3) ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-HRMS）

定量と同定に用いるガスクロマトグラフ質量分析計は、次による。

#### a) ガスクロマトグラフ (GC)

1) 試料導入部 スプリットレス方式、オンカラム注入方式又は大量注入方式（温度プログラム気化注入方式など）で 250～280℃で使用可能であること。

2) カラム 内径 0.1～0.52 mm、長さ 25～60 m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。

クロマトグラム上における測定対象物質の溶出順位が可能な限り判明しているカラムを使用する。

3) キャリヤーガス 純度 99.999 % [(体積分率)] 以上の高純度ヘリウム

4) カラム恒温槽 温度制御範囲が 50～350 °C であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの。

b) 質量分析計 (MS)

1) 方式 二重収束方式

2) 分解能 10 000 以上。

3) イオン検出方法 質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法

4) イオン化方法 電子衝撃イオン化 (EI) 法

5) イオン源温度 250～300 °C

6) イオン化電流 0.5～1 mA

7) 電子加速電圧 30～70 V

8) 最大イオン加速電圧 5～10 kV

4. 試料採取及び前処理

4.1. 試料採取

試料採取の一般的事項は、**JIS K 0095** による。

試料採取は、4 時間の採取を基準とし炉の燃焼状態が安定した時点から、最低 1 時間以上経過した後に試料採取を開始する（注3）。



#### 4.1.1. 事前調査

測定する施設は規模及び排出ガスの処理方法などによって排出ガスの性状が異なり、測定場所も作業するうえで危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排出ガスの性状及び作業上の安全性を確認しておく必要がある。

なお、排出ガスの採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、**JIS Z 8808**の**4.**（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する流速測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点（等速吸引が可能な地点）とする。

#### 4.1.2. 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

- 1) 排出ガス中のダスト捕集に必要な器材。
- 2) 排出ガス中の測定対象物質類を捕集する吸収瓶、吸着剤カラム、吸収液など。
- 3) 冷却用の氷又はドライアイス。
- 4) 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬[メタノール(注4)、ジクロロメタン(注5)]。
- 5) その他

#### 4.1.3. 内標準物質の添加（サンプリングスパイク）

測定対象物質が捕集される部分にサンプリングスパイク用の内標準物質を添加する(注6)。

添加する内標準物質は、サンプリングスパイク、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクでそれぞれ別の化合物を用い、サンプリングスパイクでは適正な種類を1種類以上用いる。内標準物質によっては、質量分析計の分析条件によって分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく必要がある。サンプリングスパイク用内標準物質の回収率は70%以上又は130%以下でなければならない。

#### 4.1.4. 試料ガスの採取量

試料ガスの採取量は、次のような手順により決定する。採取時間については、その目的に応じて試料ガスの発生状況などを十分考慮して代表試料が採取できるようにしなければならない。

- 1) 測定の目的に応じた目標とする濃度を決定する。
- 2) 式(1)により測定に必要な最小試料ガス量を算出する。

$$V = \frac{Q_{DL}}{1000} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{C_{DL}} \dots\dots\dots(1)$$

- ここに、
- V : 測定に必要な最小試料ガス量 (0 °C、101.32 kPa) (m<sup>3</sup>)
  - Q<sub>DL</sub> : 測定方法の検出下限 (pg)
  - y : 測定用試料の液量 (μL)
  - x : GC-HRMS への注入量 (μL)

$V_E$  : 抽出液量 (mL)

$V'_E$  : 抽出液分取量 (mL)

$C_{DL}$  : 必要となる試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32 kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

- 3) 算出された最小試料ガス量以上を試料ガス採取量とする。

#### 4.1.5. 採取操作

試料ガスの採取操作は、次による。

- (1) JIS Z 8808 に準じて、排出ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排出ガス流速を計算する（注7）。
- (2) 試料ガス採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。
- (3) 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止していればよい。また、一酸化炭素、酸素の連続測定を同時に行っている場合には、連続測定 of 酸素濃度と測定対象物質採取装置のポンプ出口の酸素濃度との差がないことを確認する。この試験結果を記録しておく。
- (4) 採取管のノズルを、排出ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排出ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排出ガスを吸引する(注8)。その時の注意点は、以下による。
  - 1) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排出ガス流速に対して相対誤差-5～+10%の範囲内とする。排出ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。
  - 2) 試料採取中も少なくとも 1 回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する。この試験結果は記録しておく。酸素濃度の測定は、JIS K 0301 による。また、フィルタ捕集部のろ過材の交換やドレインの水抜きなどでラインがはずされた場合には、復帰後に必ず行う。
  - 3) 排出ガスの温度が高温でダスト捕集される部分が 120°C を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして 120 °C を超えないようにする。また、場合によっては、図 2-2 に示すような冷却プローブなどを使用し、ダスト捕集される部分が 120°C を超えないようにする（注9）。
  - 4) 液体捕集部は、排出ガスの採取中、吸収瓶を 5～6°C 以下に保てるように、氷浴又はドライアイス浴に入れる。
  - 5) 吸着捕集部は、30°C 以下に保つ。雰囲気温度が高く 30°C 以下に保つことが困難である場合には、液体捕集部と同様に氷浴等で冷却しても差し支えない。
  - 6) 捕集部は、すべて遮光する。

- (5) ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。
- (6) 必要量の試料ガスを吸引採取したなら、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

#### 4.1.6. 試料の回収及び保存

試料ガスの採取が終了した後、試料ガス採取装置の分解は必要最小限とし、外気が混入しないようにして遮光し、試験室に運搬する。試料ガス採取装置の各部を注意深く外す。採取管及び導管はメタノール、ジクロロメタンで十分に洗浄回収する。洗浄液、捕集液は、褐色瓶に洗い移して保存する。フィルタ、吸着剤などは容器に入れ、遮光保存する。保存した試料は、速やかに前処理以降の操作を行う。

なお、試料運搬中の容器の破損、溶媒及び試料成分の揮発などによる損失に注意しなければならない。

#### 4.1.7. 試料ガスの採取量の算出

標準状態における吸引した乾きガス量は、式(2)によって求める。

$$V_{SD} = V_m \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{101.32} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $V_{SD}$ ： 標準状態 [0°C、101.32 kPa] における試料ガス採取量 (m<sup>3</sup>)

$V_m$ ： ガスメーターの読み (L)

$t$ ： ガスメーターにおける吸引ガスの温度 (°C)

$P_a$ ： 大気圧 (kPa)

$P_m$ ： ガスメーターにおける吸引ガスのゲージ圧 (kPa)

$P_v$ ：  $t$  °Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)

ただし、乾式ガスメーターを使用し、その前でガスを乾燥させた場合は、式中の  $P_v$  の項を除いて計算する。

#### 4.1.8. 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

- 1) 試料採取の日時
- 2) 試料採取場所の状況 発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。
- 3) 採取対象の条件及び状況 温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色など。
- 4) 試料採取の条件 試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、等速吸引流量、吸引時間、吸引ガス

量及び必要に応じ捕集ダスト量など。

#### 4.1.9. トラベルブランク試験のための操作

トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを、試料採取操作を除いて試料採取用のものと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについては、試料採取準備中（試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを保存容器等から取り出してから試料採取を開始するまでの間）は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取しているフィルタ、吸収液、吸着剤カラムの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムと同時に密閉し、分析時まで同様に保存する。

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。この操作は調査地域、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一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する。

#### 4.1.10. 二重測定のための試料採取

二重測定試験用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取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。

### 4.2. 前処理

採取した試料は、内標準物質を添加した（クリーンアップスパイク）後、ろ紙、樹脂、吸収液などの形態ごとに抽出する。これらの抽出液を合わせた後、必要に応じて分取し、硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(注10)を行い、必要に応じて活性炭カラムクロマトグラフ操作を行う。試料中に鉱物油などの油が多いときには、ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配処理操作を精製操作に加えてもよい。これらの精製操作を行った後、試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。表 2-2 に精製操作の概要を示す。また、図 2-3 に試料の前処理から測定までのフローの一例を示す。

表 2-2 精製操作の概要

操作名	主な効果
硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	大部分のマトリックスの分解除去 着色物質、多環芳香族炭化水素、強極性物質の除去
多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	フェノール類、酸性物質、脂質、タンパク質、含硫黄化合物、脂肪族炭化水素類、強極性物質、着色物質、多環芳香族炭化水素の除去
活性炭カラムクロマトグラフ操作	クロロデン類、多くの夾雑物の除去
ジメチルスルホキシド (DMSO) /ヘキサン分配処理操作	脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去

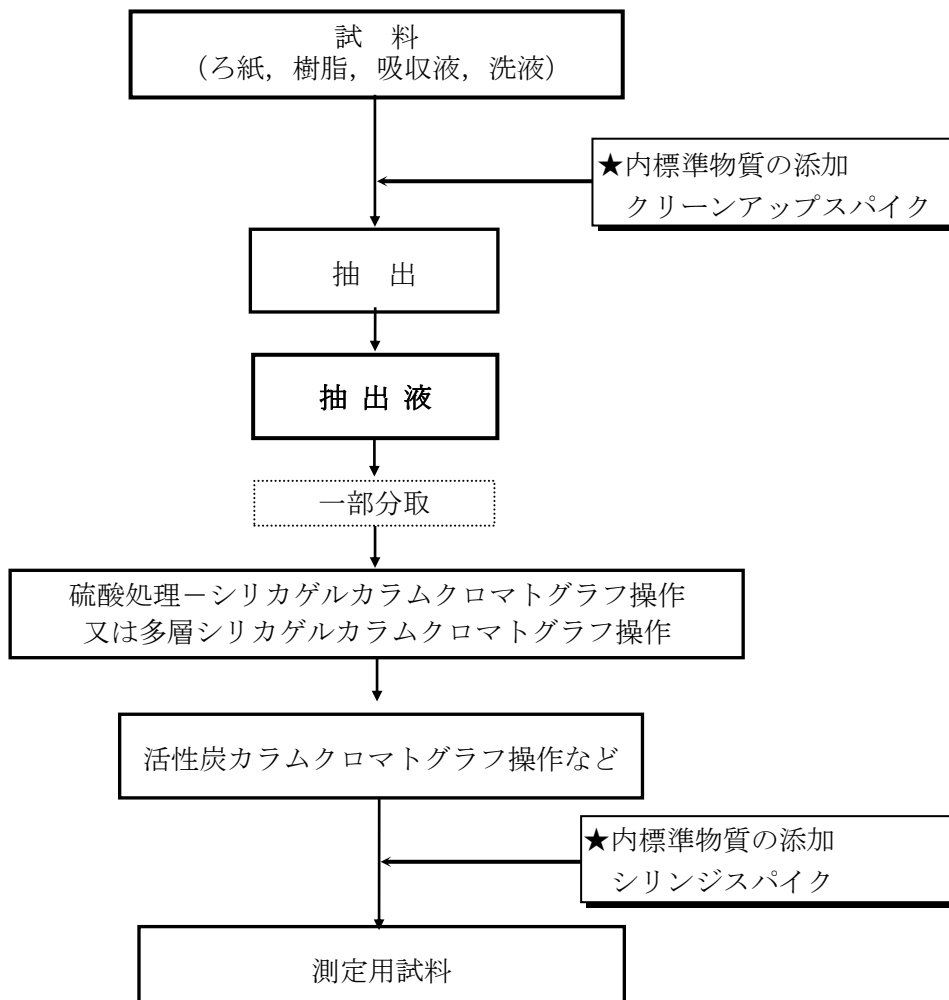


図 2-3 試料の前処理から測定までのフローの一例

なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認できれば、用いてもよい。この確認には、適用する試料媒体について、5以上の採取地点の異なる試料を用いて5回以上の繰返し、計25点以上のデータが必要である。

- 1) 対象とする測定対象物質類の回収率が90%以上である。
- 2) 本規格において規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液を、四重極形などの低分解能のGC-MSを用いて5.1.1.のガスクロマトグラフの条件で測定質量数が50～500の範囲の全イオン検出法により測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又は本規格の精製操作以上の効果が得られることを確認する。
- 3) 適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液についての測定を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において質量校正用標準物質のモニタチャンネルに変動がないこと。

#### 4.2.1. 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク）

回収した各捕集部の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質(注11)を一定量添加する。添加量は、各部に添加した合計量で、通常、0.4～2 ngである。試料中の測定対象物質の濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超えてしまうなどが予想される場合には、この範囲を超えて添加してもよい。

#### 4.2.2. 各捕集部からの抽出

捕集部ごとに抽出操作を行い、それらの抽出液を混合して抽出液とする。抽出液調製までの分析フローの例を図2-4に示す。各捕集部からの抽出操作は、次による。

##### (1) 固体からの抽出

ろ過材、吸着剤などの固体からの抽出には、ソックスレー抽出又はそれと同等の抽出方法(注12)で抽出する(注13)。ろ過材などに捕集されたダストについては、以下の操作を行った後、抽出操作を行う。

ダスト1gに対して塩酸が20 mmol以上となるように塩酸(2 mol/L)を加え、時々かき混ぜながら発泡を確認しつつ約1時間放置し、更に塩酸を加えても発泡がないことを確認する。次に孔径0.5 μm程度のガラス繊維ろ紙を用いてブフナー漏斗などでろ過し、ヘキサン洗浄水で十分に洗浄後、更に少量のメタノール又はアセトンで洗浄して水分を除き風乾する(注14)。

ろ液は、ジクロロメタンによる液-液振とう抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。

##### (2) 液体からの抽出

水溶液の吸収液とその洗浄液は、一つに合わせて分液漏斗に入れ、溶液1Lに対してジクロロメタンを100 mLの割合で添加し、振とう幅約5cm、毎分100回以上で約20分間振り混ぜて抽出する。この抽出を3回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

ジエチレングリコールなどの有機溶媒とその洗浄液は、分液漏斗に移し、同量のヘキサン洗浄水を加え、1Lに対してジクロロメタンを100 mLの割合で添加し、同様に液-液振とう

抽出を3回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

#### 4.2.3. 抽出液の調製

各捕集部から得られた抽出液を合わせて溶媒を加え、濃縮器で濃縮して一定量とし(注15)、抽出液とする。

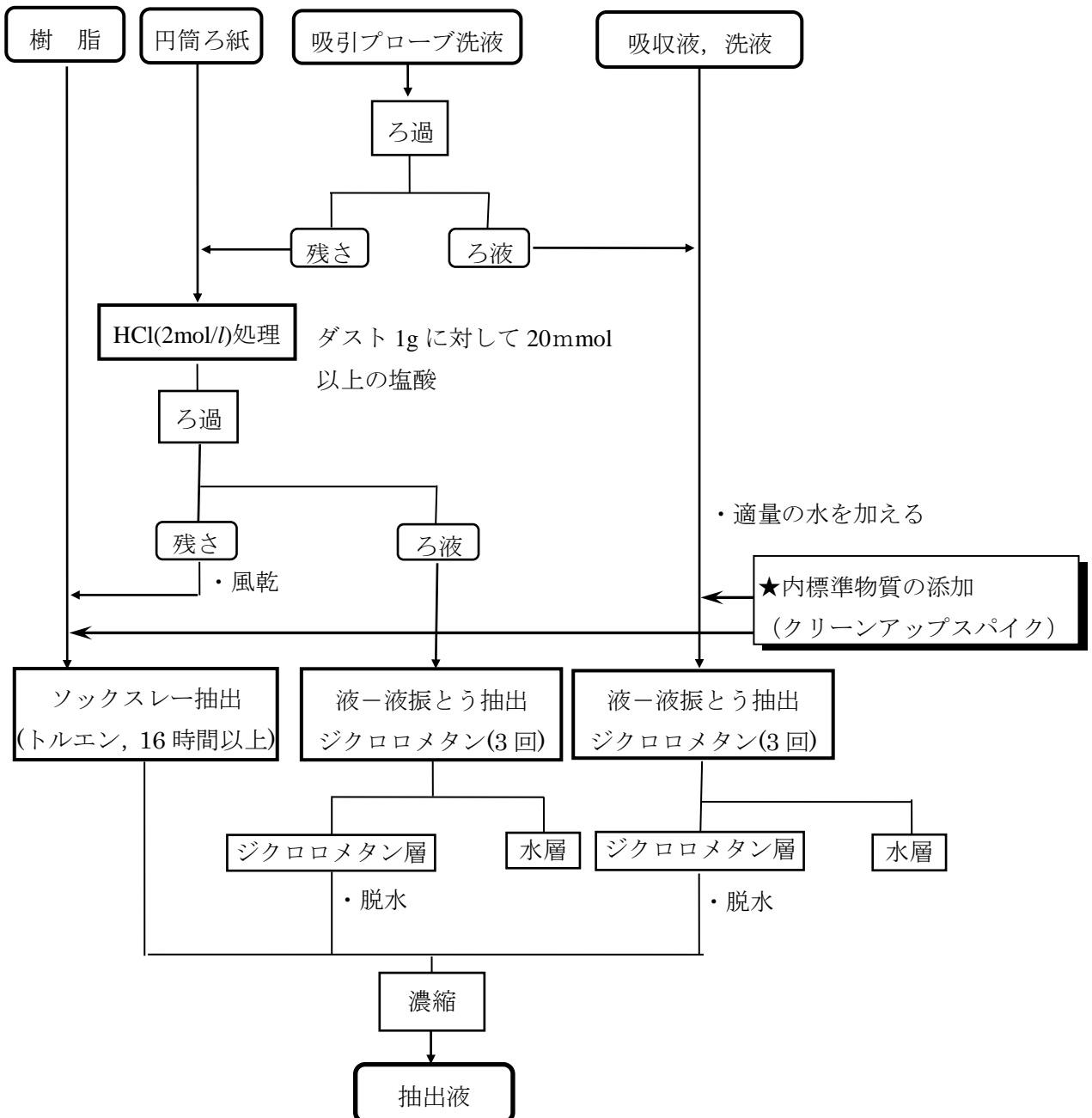


図 2-4 抽出液調製までのフローの例

#### 4.2.4. 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

4.2.3.で得られた抽出液の適量を分取し(注16)、濃縮器で約 5 mL に濃縮し(注17)、次いで、窒素気流によってトルエンを除去し(注18)、約 500  $\mu$ L の濃縮液とする。この濃縮液を、次に示す硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作、又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作により精製する。

##### (1) 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の手順は次による。

なお、ここに示す手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得ることが可能であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。

- 1) 濃縮液を分液漏斗 (300 mL) にヘキサン 50~150 mL で洗い込みながら移し入れ、硫酸 5 mL を加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色がうすくなるまで 3~4 回繰り返す(注19)。
- 2) ヘキサン層をヘキサン洗浄水 50 mL で洗浄し、洗液がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約 2 mL に濃縮する。
- 3) 3.(2)d)のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。シリカゲル 3 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーに量りとり、ガラス棒で緩やかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるように載せ、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。
- 4) シリカゲルカラムにヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げ、2)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1 mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げ、ヘキサン 150 mL を入れた滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量でゆっくり流下させる(注20)。
- 5) 溶出液は濃縮器で約 2 mL に濃縮する。

##### (2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作は、次の手順による。

なお、ここに示す手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得ることが可能であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。

- 1) 3.(2)d)のカラムクロマトグラフ管（内径は 15 mm のもの）の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 0.9 g、水酸化カリウム (2 mass%) シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、硫酸 (44 mass%) シリカゲル 4.5 g、硫酸 (22 mass%) シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、硝酸銀 (10 mass%) シリカゲル 3 g 及び硫酸ナトリウム 6 g を順次充てんする(注21)。このカラムを図 2-5 に示す。



- 2) ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- 3) 濃縮液をカラムに静かに注ぎ入れ、液面をカラム上端まで下げる。
- 4) ヘキサン 1 mL で濃縮液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を 2~3 回繰り返す。
- 5) ヘキサン 120 mL を入れた滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させる（注 20）。
- 6) 溶出液を濃縮器で約 2mL に濃縮する。充てん部の着色が多い場合は、**1)~6)**の操作を繰り返す。

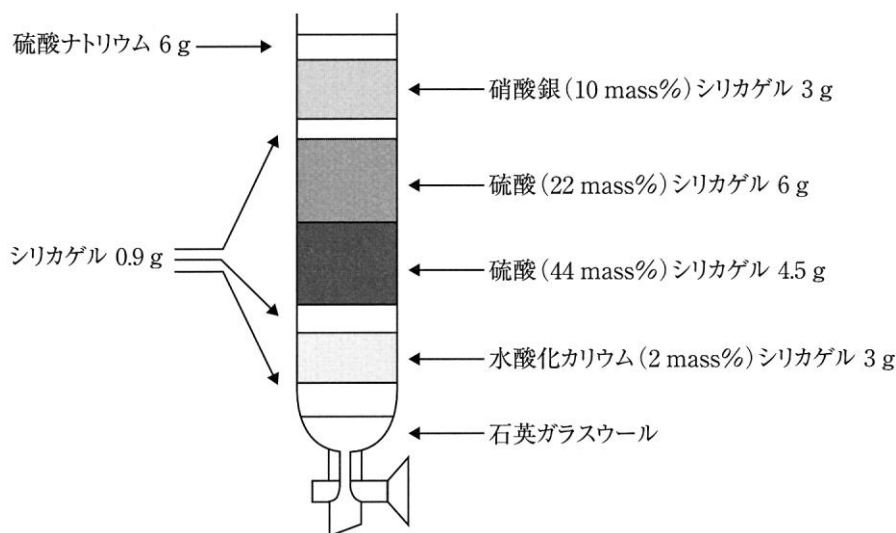


図 2-5 多層シリカゲルカラム

#### 4.2.5. その他の精製操作

4.2.4.で得られた濃縮液は、必要に応じて、以下の操作で精製を行う。

なお、ここに示す手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得ることが可能であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。

##### (1) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

活性炭カラムクロマトグラフ操作は次の手順による。ここで示す操作条件は、使用するカラムによって異なってくるので、あらかじめ PCN 工業製品（Halowax）などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。

- 1) 3.(2)d のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを厚さ約 10 mm、活性炭カラム充てん剤を 1 g、硫酸ナトリウムを厚さ約 10 mm に積層して充てんする。トルエンを流下させて十分洗浄した後、ヘキサンを流下させてカラム内をヘキサンに置換する。
- 2) 濃縮液を更に窒素気流で 100  $\mu$ L 程度に濃縮する。この液をカラムに負荷し、15 分間静置する。
- 3) ジクロロメタン（10 vol%）を含むヘキサン溶液 20 mL を流下させ、第 1 画分を得る。
- 4) 次いで、トルエン 50 mL を流下させ、第 2 画分を得る。ここには、PCN が含まれている。

5) 第2画分を濃縮器で約2 mLに濃縮する。

## (2) ジメチルスルホキシド（DMSO）/ヘキサン分配処理操作

ジメチルスルホキシド（DMSO）/ヘキサン分配処理操作は、次の手順による。本操作は、鉱物油などの油分が多い試料の脂肪族炭化水素類の除去を目的として行うものである。

- 1) 分液漏斗にヘキサン飽和のDMSO 25 mLを入れ、これに濃縮液をヘキサンで洗浄しながら移し入れ、振とう抽出を4回行って得られた合計約100 mLのDMSO抽出液に、ヘキサン40 mLを加え、洗浄する。
- 2) 分液漏斗にヘキサン75 mL及びヘキサン洗浄水100 mLを入れ、1)の操作で得られたDMSO抽出液約100 mLを加え、振とう抽出を3回行う。ヘキサン抽出液約225 mLを得る。
- 3) 得られた合計約225 mLのヘキサン抽出液を分液漏斗に入れ、2 mol/L 水酸化カリウム水溶液10 mLによる洗浄を行う。さらに、水25 mLで2回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮器で2 mLに濃縮する。

### 4.2.6. 測定用試料の調製

4.2.4、4.2.5の精製操作により得られた濃縮液にシリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同程度になるように添加してノナン(注22)0.5 mLを加え、再度窒素気流(注18)で慎重に一定液量（100  $\mu$ L程度）にしたものを測定用試料とする。

### 4.2.7. 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料採取用と同一のロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料採取用と同様な操作をしたフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、それぞれ同様の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

### 4.2.8. 二重測定試験

試料と同一条件で試料採取したフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて同様の操作をして2重測定用試験液を調製する。

## 5. 機器測定

同定と定量は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型高分解能質量分析計（HRMS）を用いるGC-HRMS法によって行う。分解能は10 000以上が必要である。10 000以上の高分解能での測定を維持するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニターして質量の微少な変動を補正するロックマス方式による選択イオン検出法（SIM法）で検出し、保持時間及びイオン強度比から測定対象物質であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行う。このマニュアルにおけるGC-HRMSの検出下限は、装置、測定条件によって変動するが、0.2pg以

下である。

## 5.1. 測定操作

### 5.1.1. GC-HRMS 分析条件の設定例

ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の設定は、次による。適宜測定対象物質の分離やピーク形状や感度が最適となる条件を設定する。

#### (1) ガスクロマトグラフ（GC）部

クロマトグラム上における測定対象物質のピークが他の異性体と良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。

PCNs化合物の同定に当たっては、参考資料 図1、2に示すPCN工業製品（Halowax）と燃焼由来試料におけるクロマトグラムの例も参考に、予め市販の標準品またはPCN工業製品（Halowax）などで溶出範囲及び相対溶出時間を確認しておく。

分析毎の標準品と試料検出ピークにおいての保持時間の変動が2%以内であること、内標準物質との相対保持比との変動が2%以内であることを目安に同定を行う。

GC条件の一例を以下に示す。

例

分離カラム：DB-5MS（Agilent Technologies/J&W） fused silica capillary column

内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度：90 $^{\circ}$ C（2 min 保持） $\rightarrow$ （20  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 160  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （3  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 245  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （5  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 310  $^{\circ}$ C（2 min 保持）

注入方法：オンカラム又はスプリットレス

注入口温度(オンカラムの例)：90  $^{\circ}$ C（1 min 保持） $\rightarrow$ （100  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 300  $^{\circ}$ C

注入量：1 $\sim$ 2  $\mu$ L

## (2) 質量分析計（MS）部

質量分析計は、次のことを満足するような条件に設定する。

**1) 分解能** 分解能は10 000以上とする。

**2) 検出方法** 質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出（SIM）法を用いる。

**3) 測定質量／電荷数** 試料及び内標準物質の塩素化物ごとに、イオン強度の強い二つ以上の選択イオンの質量／電荷数とロックマス用の選択イオンの質量／電荷数を設定する(注23)。設定質量／電荷数の例を表 2-3 に示す。

質量分析計の条件の一例を以下に示す。

イオン化法	: EI
イオン化電圧	: 35 V(35 $\sim$ 70 V 程度)
イオン化電流	: 500 $\mu$ A
加速電圧	: 8 kV
イオン源温度	: 290 $\sim$ 300 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	: 290 $\sim$ 300 $^{\circ}$ C
分解能	: 10 000 程度

表 2-3 PCNs の設定質量/電荷数の例

	塩素置換体	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
分析対象物質	MoCNs	162.0237(100)	164.0208(32.6)	
	DiCNs	195.9847(100)	197.9818(64.5)	
	TrCNs	229.9457(100)	231.9428(96.5)	
	TeCNs	263.9067(77.8)	265.9038(100)	
	PeCNs		299.8648(100)	301.8619(64.3)
	HxCNs		333.8258(100)	335.8229(80.3)
	HpCNs		367.7869(100)	369.7839(96.3)
	OcCN		401.7479(89.1)	403.7450(100)
内標準物質	d <sub>7</sub> -MoCN	169.0677(100)	171.0648(32.5)	
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -DiCN	206.0183(100)	208.0152(64.0)	
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -TeCNs	273.9402(78.2)	275.9373(100)	
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -PeCNs		309.8983(100)	311.8954(64.0)
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HxCNs		343.8593(100)	345.8564(80.0)
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HpCN		377.8204(100)	379.8174(95.9)
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -OcCN		411.7814(89.4)	413.7785(100)
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DiCB*,**	234.0406(100)	236.0376(65.6)	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TrCB*	268.0016(100)	269.9986(98.0)	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCB**	301.9626(78.2)	303.9597(100)	
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB*		337.9207(100)	339.9177(65.3)
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB*		371.8817(100)	373.8788(81.5)
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OxCB*		439.8038(87.8)	441.8008(100)
質量校正用標準物質 (PFK)			168.9888	
			230.9856	
			242.9856	
			330.9792	
			342.9792	
			380.9760	

備考 1. M は、最低質量数の同位体を示す。

2. カッコ内数値は塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比を示す。イオン強度比は、塩素数ごとにそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値である。

3. \*シリジンスパイク, \*\*サンプリングスパイク:適切な<sup>13</sup>C<sub>10</sub>-PCN市販品が無い場合にはPCBを代用する。参考資料 表1 PCNの標準物質と対応する内標準物質の例を参照

### 5.1.2. 質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質を導入し、質量校正用プログラムによって行う。質量目盛、分解能（10 000 以上）などを測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲全域で 10 000 以上に調節しなければならない。通常、測定を開始する前に行い、質量校正結果は保存しておく。

## 5.2. 試料の測定（SIM 測定操作）

SIM 測定操作は、次による。

- (1) GC-HRMS を所定の条件に設定する。
- (2) 質量校正用標準物質を導入しながらそのモニタチャンネルの応答が安定したら、測定試料の測定を行う。
- (3) 設定した各塩素化物の質量数について、クロマトグラムを記録する。
- (4) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニタチャンネル、妨害成分の有無、測定対象物質の分離の確認を行う(注24)。

### 5.2.1. 検量線の作成

検量線の作成は、次による。

#### (1) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を 1 濃度に対して最低 3 回 GC-HRMS に注入し、5.2 の SIM 測定操作を行って、全濃度領域で合計 15 点以上のデータを得る。

#### (2) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する二つのイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と±15%以内で一致することを確認する。

#### (3) 相対感度の算出

相対感度の算出は、次による。

- 1) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、検量線が原点を通る直線になっていることを確認する。[測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例は参考資料 表 1 を参照。]

相対感度 ( $RRF_{cs}$ ) は、式(3)によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計 15 点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が 5%を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 10%を超える化合物があってはならない。変動係数が 10%を超える場合は、GC-HRMS の状態を確認して、必要ならば、調整し直す、直線性のある範囲に定量範囲を狭めるなどの処置をして検量線を作成し直す。

$$RRF_{cs} = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}} \dots\dots\dots (3)$$

- ここに、  $RRF_{cs}$  : 測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度  
 $Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $Q_s$  : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)  
 $A_s$  : 標準液中の測定対象物質のピーク面積(注25)  
 $A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)

- 2) 同様に、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{rs}$ ) を式(4)によって、サンプリングスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{rs}$ ) を式(5)によってそれぞれ算出する。[クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応の例及びサンプリングスパイク内標準物質とクリーンアップスパイク内標準物質との対応の例は参考資料 表1を参照。]

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \dots\dots\dots (4)$$

- ここに、  $RRF_{rs}$  : クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質との相対感度  
 $Q_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)  
 $A_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{cs}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{cs}} \dots\dots\dots (5)$$

- ここに、  $RRF_{ss}$  : サンプリングスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度  
 $Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $Q_{ss}$  : 標準液中のサンプリングスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $A_{ss}$  : 標準液中のサンプリングスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)  
 $A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)

### 5.2.2. 試料の測定

調製した測定用試料の測定は、次による。

#### (1) 検量線の確認

ある一定の周期（1日に1回以上）で、検量線作成用標準液の中から一つ以上選び、5.2のSIM測定操作に従って測定し、5.2.1と同様に各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{cs}$ ) を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{rs}$ ) を求める。

これらの相対感度が、5.2.1 で求めた検量線作成時の相対感度（RRFcs 及び RRFrs）に対して RRFcs については±10%以内、RRFrs±20%以内であれば、5.2.1 で求めた相対感度を用いて測定を行う。この範囲をはずれた場合には、その原因を取り除き、再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

## (2) 試料の測定

調製した測定用試料を 5.2 の SIM 測定操作に従って測定し、各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを得る。

## 5.3. 同定及び定量

### 5.3.1. ピークの検出

5.2.2 で得られたクロマトグラムにおけるピークの検出は、次による。

#### (1) シリンジスパイク内標準物質の確認

調製した測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の 70%以上であることを確認する。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

#### (2) ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅 (N) に対して 3 倍以上のピーク高さ (S) であるピーク、すなわち、ピーク高さで  $S/N=3$  以上となるピークについて、次の同定及び定量の操作を行う。

ここで、ノイズ幅 (N) 及びピーク高さ (S) は、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍（ピークの半値幅の 10 倍程度の範囲）のノイズを計測し、その標準偏差の 2 倍をノイズ幅 (N) とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおおよそ標準偏差の 5 倍となるため、その幅の 2/5 をノイズ幅 (N) とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ (S) とする。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインは、必ず装置のゼロ点より高くならないようにノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセットなどを適切に調節しなければならない。

#### (3) ピーク面積の算出

(2) で検出されたピークについて、そのピーク面積を算出する。

### 5.3.2. 試料の同定

試料の同定は、次による。

標準物質が存在する測定対象物質の同定は、クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質



とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することを確認する。また、モニターした二つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものと同様であり、表 2-3 に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内（検出下限の3倍以下の濃度では±25%）であれば、そのピークは測定対象物質によるものであるとする。

標準物質のないPCNsの同定は、参考資料 図1、2に示すPCN工業製品（Halowax）と燃焼由来試料におけるPCNクロマトグラムの例も参考に、PCNs異性体の溶出する保持時間に相当するピークであることを確認する。また、上記と同様に同位体比の確認を行い範囲内であれば、そのピークは測定対象物質によるものであるとする。

### 5.3.3. 定量

#### (1) 各化合物の定量

抽出液全量中の同定された測定対象物質の量 ( $Q_i$ ) は、それに対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして内標準法で式(6)によって求める。他の化合物についても同様にして求める。[測定対象物質、標準物質及びそれに対応するクリーンアップ内標準物質の例は参考資料 表1を参照。]

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \dots\dots\dots (6)$$

- ここに、
- $Q_i$  : 抽出液全量中の化合物の量 (ng)
  - $A_i$  : クロマト上の化合物のピーク面積(注25)
  - $A_{csi}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注25)
  - $Q_{csi}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng)(注26)
  - $RRF_{cs}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度(注27)

### 5.3.4. 操作ブランク試験液の測定

4.2.7で調製した操作ブランク試験液について、試料と同様の操作を行って操作ブランク値を求める。

### 5.3.5. トラベルブランク試験液の測定

4.2.7で調製したトラベルブランク用試験液について、試料と同様の操作を行って測定対象物質の濃度を測定する。

本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値( $Q_t$ : ng)とする。

### 5.3.6. 二重測定試験液の測定

4.2.8で調製した二重測定用試験液について、試料と同様の操作を行って測定対象物質の濃度を測定する。

## 6. 検出下限値、定量下限値の測定

### 6.1. 検出下限及び定量下限

#### 6.1.1. 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質を 0.2～1.0 pg を含む。）の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、各化合物を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式(7)によって標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、0.2 pg より大きいときには、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC-HRMS の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する GC-HRMS 及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (7)$$

- ここに、
- s : 標準偏差
  - $x_i$  : 個々の測定値 (pg)
  - $\bar{x}$  : 測定値の平均値 (pg)
  - n : 測定回数

#### 6.1.2. 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の吸収液、吸着剤及びフィルタから抽出した抽出液に式(8)によって算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC-HRMS での測定、同定及び定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式(7)によって求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差の算出し、得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \dots\dots\dots (8)$$

- ここに、
- Q : 標準物質の添加量 (pg)
  - QL' : 装置の定量下限 (pg)
  - v : 測定用試料の液量 (μL)
  - $v_i$  : GC-HRMS への注入量 (μL)

### 6.1.3. 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、式(9)及び(10)によって試料ごとに求める。

$$C_{DL} = \frac{DL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V_E'} \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots (9)$$

$$C_{QL} = \frac{QL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V_E'} \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots (10)$$

- ここに、
- $C_{DL}$  : 試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $C_{QL}$  : 試料ガスにおける定量下限 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $DL$  : 測定方法の検出下限 (pg)
  - $QL$  : 測定方法の定量下限 (pg)
  - $v_i$  : GC-HRMS への注入量 (μL)
  - $v$  : 測定用試料の液量 (μL)
  - $V$  : 試料ガスの採取量 (0°C、101.32kPa) (m<sup>3</sup>)
  - $V_E$  : 抽出液量 (mL)
  - $V_E'$  : 抽出液の分取量 (mL)

実際の試料の測定において、測定対象物質の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、検出下限を次の手順で求め、その値から算出される試料ガス中の濃度が先に求めた試料ガスにおける検出下限以下であることを確認する。この値が試料ガスにおける検出下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、その原因を取り除いて再測定する。

- (1) 対象とする化合物のピーク近傍のベースラインにおいてノイズ幅を求める。
- (2) ノイズ幅の3倍のピーク高さに相当するピークの面積を標準液のクロマトグラムなどから推定する。
- (3) 得られたピーク面積を用いて、その面積に相当する量を算出し、試料測定時の検出下限とする。

## 6.2. 回収率の確認

### 6.2.1. クリーンアップスパイク回収率の算出

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度 (RRFr<sub>s</sub>) を用いて式(11)によって回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

このクリーンアップの回収率が50%以上120%以下の範囲(ただしMoCNsについては30%以上120%以下の範囲)から外れるときは、原因を確認し(注28)、必要に応じて再度前処理を行い、再測定する。

$$R_c = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \dots\dots\dots (11)$$

- ここに、
- $R_c$  : クリーンアップスパイク回収率 (%)
  - $A_{csi}$  : クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)
  - $A_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)
  - $Q_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (ng)
  - $RRF_{rs}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度
  - $Q_{csi}$  : クリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng) (注29)

### 6.2.2. サンプルングスパイク回収率の算出

サンプルングスパイク内標準物質のピーク面積とクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度 (RRF<sub>ss</sub>) を用いて式(12)によって回収率を計算し、サンプルングスパイクの回収率を確認する。

このサンプルングスパイクの回収率が 70%以上 130%以下の範囲から外れるときは、原因を確認し (注 28)、必要に応じて、その原因を取り除き、再度試料採取を行い、再測定する。

$$R_s = \frac{A_{ssi}}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{ss}} \times \frac{100}{Q_{ssi}} \dots\dots\dots (12)$$

- ここに、
- $R_s$  : サンプルングスパイク回収率 (%)
  - $A_{ssi}$  : サンプルングスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)
  - $A_{csi}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 25)
  - $Q_{csi}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng)
  - $RRF_{ss}$  : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度
  - $Q_{ssi}$  : サンプルングスパイク内標準物質の添加量 (ng) (注 25)

## 7. 結果の報告

### 7.1. 濃度の算出

5.2 及び 5.3 で得られた化合物の量から、試料中の濃度を式(13)によって算出し、特に指定がない場合は JIS Z 8401 の規定によって数値を丸め、有効数字を 2 桁とする。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{V_{SD}} \dots\dots\dots (13)$$

- ここに、
- $C_i$  : 試料中の化合物の濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $Q_i$  : 抽出液全量中の化合物の量 (ng)
  - $Q_t$  : 空試験での化合物の量 (ng)
  - $V_{SD}$  : 0°C、101.32kPa における試料ガスの採取量 (m<sup>3</sup>)

原則として、PCNs 濃度は、各塩素化物の同族体濃度とその総和を表示する。また、各同族体濃度は、異性体濃度の総和で表示する。PCNs の異性体濃度は、原則として表 1-1 に示す 75 異性体

の各濃度について結果を表示する。PCNsの測定結果の記載例を参考資料 表2及び参考資料 表3に示す。

## 7.2. 濃度の補正

酸素濃度による補正が必要な場合には、実測した濃度を式(14)によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times C_s \dots\dots\dots (14)$$

- ここに、
- C： 酸素の濃度  $O_n$ における濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $O_n$ ： 換算する酸素の濃度 (%)
  - $O_s$ ： 排出ガス中の酸素の濃度(注30) (%)
  - $C_s$ ： 排出ガス中の実測濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

## 7.3. 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には次による。

- 1) 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、検出下限未満の場合には検出下限未満であったことを表示する。ただし、表示する桁は試料ガスにおける検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- 2) 検出下限については、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字を1桁として表示する。

(注1) 同族体濃度は、原則として異性体濃度の総和で表示する。なお、同族体濃度の算出方法について、過去の検討結果より検出下限未満の測定結果を検出下限の1/2として算出した値が真値の推定値として適しているという結果も得られており、過去のデータとの関連などさまざまな要因を加味して考慮すると、どの合計方法が最も良いのか現時点では判断が難しい。

そこで、特に指定がなければ、次に示す1)の方法と2)の方法を合わせて報告することとする。

- 1)異性体濃度が検出下限以上の測定結果はそのまま用い、検出下限未満の測定結果はゼロとして算出する。
- 2)異性体濃度が検出下限以上の測定結果はそのまま用い、検出下限未満の測定結果は検出下限の2分の1の値として算出する(同定ができない異性体がある場合には、その異性体の数だけ下限の2分の1の値を足し合わせる、ただし、単離できない異性体については複合しているピークを1本として複合ピークの数だけ下限の2分の1の値を足し合わせる)。

なお、検出下限が下がれば上記の2方法により計算した同族体濃度は同じ値に近づくため、より低い検出下限を目指すのが望ましい。

(注2) MoCNsについては、通常最終排出ガス(等速吸引で約3m<sup>3</sup>採取、吸着捕集部の温度30°C)では、吸着捕集部は一段でよいことが確認試験において示されたが、排出ガス温度が高い処理過程の排出ガス等では一段では破過する可能性があるため、二段とすることが望ましい。

(注3) 間欠運転炉においては、炉の立ち上げ及び立ち下げ時を除いて、定常運転時に排ガス採取を行うものとし、燃焼温度が800°Cを上回った時点から、等速吸引条件設定のための基礎測定を速やかにいき、炉の燃焼状態が安定し最低1時間経過した後に試料採取を開始する。

- (注4) アセトンを用いてもよい。
- (注5) トルエンを用いてもよい。
- (注6) 添加量は排ガス濃度及び測定条件などによって、GC-HRMS での測定の検量線範囲内の量になるように決める。一般的には、1~20ng 程度添加する。
- (注7) 一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、特に断わらない限り試料採取時間帯の1時間以上前から終了まで連続して行い、運転状態の同時確認を行う。
- (注8) 排ガス中のダスト濃度が 1mg/m<sup>3</sup> (0°C、101.32kPa) 以下の場合、等速吸引を行わずに平均流速程度で一定に吸引してもよい。また、等速吸引が不可能な場合も同様である。
- (注9) ダスト捕集部を 120°C以下にするのは、円筒ろ紙に捕集されたダストと排ガス中の反応を抑えるためである。
- (注10) 硫酸処理—多層シリカゲルクロマトグラフ操作でもよい。
- (注11) クリーンアップスパイクの内標準物質は、塩素化物ごとに可能な限り1種類以上ずつ、それぞれ添加する。添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の化合物を用いるが、内標準物質によっては、GC-HRMS の測定条件によって測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認しておく。クリーンアップスパイクで添加した内標準物質の回収率は、シリンジスパイクした内標準物質を基準にして求め、50~120%の範囲内でなければならない（ただし MoCN については 30~120%の範囲）。その範囲内でない場合には、再度前処理をやり直す。
- (注12) ソックスレー抽出法と同等かどうかの判定は、飛灰などの標準試料を測定して測定結果が標準値と一致しているか、飛灰などの試料をソックスレー抽出と併行して測定して測定結果が一致するかで判定する。判定には、少なくとも3試料3回の繰返しの計9個のデータを用いる。
- (注13) ソックスレー抽出においては試料中に残存する水分の影響で抽出効率が悪くなるおそれがあるので、水分の適切な除去を行い抽出する。ソックスレー/ディーンスターク形抽出器を用いる方法（EPAMethod 1613 など参照。）も推奨される。また、長時間の操作になるので、操作中の光分解に注意する。
- (注14) 風乾の操作においては、試料中の測定対象物質の揮散や汚染を最小限に抑えるよう注意深く行う。特に揮発性の高い成分（MoCN, DiCN など）を測定対象とする場合については注意する。
- (注15) 特に揮発性の高い成分（MoCN, DiCN など）を測定する場合は、目的物質の損失を招かないように、できる限り濃縮を行わないことが望ましい。
- (注16) 再測定の必要な場合があるため、抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。
- (注17) 特に揮発性の高い成分（MoCN, DiCN など）を測定する場合は、目的物質の損失を招かないように、適正温度、適正真空度で実施するよう注意する。
- (注18) 窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散しないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。溶液に大きな渦ができる程度まで窒素を吹きつけたり、完全に乾固させると、目的物質の損失を招くことがある。特に揮発性の高い成分（MoCN, DiCN など）を測定対象とする場合については注意する。
- (注19) 硫酸の添加は、硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し、数 mL 程度から始め、着色の度合いによって徐々に添加する。また、必ず手袋及びマスクなどの保護具を使用する。
- (注20) カラムクロマトグラフ操作における PCNs の溶出条件は、市販の PCN 工業製品（Halowax）など全ての PCNs を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充てん剤のロットごとに行う。
- (注21) 硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルだけを用いた処理で得られるため、試料によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管の代わりに硫酸（22mass%）シリカゲルカラムクロマトグラフ管を用いてもよい。硝酸銀（10mass%）シリカゲルは特に硫黄分が多い試料に対して用いると効果的である。
- (注22) トルエン、デカン又は2,2,4-トリメチルペンタンを用いてもよい。
- (注23) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5~10秒程度であるが、一つのピークに

対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークのもっとも幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

- (注24) 質量校正用標準物質のモニタチャンネルのクロマトグラムで、測定対象化合物の出現時間においてシグナルに±20%以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理・精製を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。
- (注25) ここで用いるピーク面積は、一方の測定チャンネルのピーク面積、両測定チャンネルのピーク面積の合計値、又は両測定チャンネルのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までのすべての測定において同じものを用いなければならない。
- (注26) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。
- (注27) 標準物質に含まれていないPCN異性体の定量には、各塩素化物に用いている標準物質とクリーンアップ用内標準物質との相対感度の平均値を用いる。
- (注28) 回収率が低い原因として、特に揮発性の高い成分（MoCN, DiCN）は、濃縮時等の目的物質の損失が原因の可能性が考えられる。濃縮操作は、適正温度、適正真空度で実施するよう注意する。
- (注29) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。
- (注30) ガス中の酸素の濃度が20%を超える場合は、 $O_s=20$  とする。

参考資料

表1 PCNsの標準物質と対応する内標準物質の例

標準物質		内標準物質（クリーンアップスパイク）	
MoCN	2-MoCN	d <sub>7</sub> -MoCN	d <sub>7</sub> -2-MoCN
DiCNs	1,2-DiCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -DiCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,5-DiCN
	1,4-DiCN		
TrCNs	1,2,3-TrCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -TeCNs	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,3,5,7- TeCN
	1,4,6-TrCN		
TeCNs	1,3,5,7- TeCN		<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,4- TeCN
	1,4,5,8- TeCN		
PeCNs	1,2,3,5,7- PeCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -PeCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,5,7- PeCN
	1,2,3,5,8- PeCN		
HxCNs	1,2,3,4,6,7- HxCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HxCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,5,6,7- HxCN
	1,2,3,5,6,8- HxCN		
HpCN	1,2,3,4,5,6,7-HpCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HpCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,4,5,6,7-HpCN
OcCN	OcCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -OcCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -OcCN

内標準物質（クリーンアップスパイク）		内標準物質(シリンジスパイク、サンプリングスパイク)	
d <sub>7</sub> -MoCN	d <sub>7</sub> -2-MoCN	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DiCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,5-DiCB (IUPAC #9) (シリンジスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -DiCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,5-DiCN		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2'-DiCB (IUPAC #4) (サンプリングスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -TeCNs	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,3,5,7- TeCN	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TrCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',6-TrCB (IUPAC #19) (シリンジスパイク)
	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,4- TeCN		
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -PeCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,5,7- PeCN	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,5'-TeCB (IUPAC #79) (サンプリングスパイク)
		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',5,5'-PeCB (IUPAC #111) (シリンジスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HxCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,5,6,7- HxCN	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4',5,5'-HxCB (IUPAC #162) (シリンジスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -HpCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -1,2,3,4,5,6,7-HpCN	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OcCB	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5,6'-OcCB (IUPAC #205) (シリンジスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -OcCN	<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -OcCN		



表2 PCNsの測定結果の記載例（各同族体の濃度及び合計濃度）

		実測濃度-1 (ng/m <sup>3</sup> )	酸素 12% 換算濃度-1 (ng/m <sup>3</sup> )	実測濃度-2 (ng/m <sup>3</sup> )	酸素 12% 換算濃度-2 (ng/m <sup>3</sup> )	定量下限 (実測濃度) (ng/m <sup>3</sup> )	検出下限 (実測濃度) (ng/m <sup>3</sup> )
ポリ塩化ナフタレン	MoCNs						
	DiCNs						
	TrCNs						
	TeCNs						
	PeCNs						
	HxCNs						
	HpCNs						
	OcCN						
	Total PCNs (MoCNs~OcCN)						
	Total PCNs (DiCNs~OcCN)					—	—

- 備考 1 ポリ塩化ナフタレンの実測濃度及び酸素 12%換算濃度は検出下限未満の濃度は N.D.と記載し、検出下限以上定量下限未満の濃度は ( )内に参考として記載した。  
 2 実測濃度-1 及び酸素 12%換算濃度-1 については、異性体濃度が検出下限以上の測定結果はそのまま用い、検出下限未満の測定結果はゼロとして異性体濃度の合計により同族体濃度を算出した。  
 3 実測濃度-2 及び酸素 12%換算濃度-2 については、異性体濃度が検出下限以上の測定結果はそのまま用い、検出下限未満の測定結果は検出下限の 2 分の 1 の値として異性体濃度の合計により同族体濃度を算出した。  
 4 酸素 12%換算濃度: ポリ塩化ナフタレン濃度 (mg/m<sup>3</sup> at O<sub>2</sub>=12.0%)

$$C = \frac{21-12}{21-O_2} \times C_s$$

C: 酸素 12%換算濃度、C<sub>s</sub>: 実測濃度、O<sub>2</sub>: 酸素濃度

表3 PCNsの測定結果の記載例（異性体濃度）

		実測濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	酸素 12%換算濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	定量下限 (実測濃度) (ng/m <sup>3</sup> )	検出下限 (実測濃度) (ng/m <sup>3</sup> )
ポリ塩化ナフタレン(異性体)	2-CN				
	1-CN				
	1,3-DiCN				
	1,4/1,6-DiCN				
	1,5-DiCN				
	2,7/2,6/1,7-DiCN				
	1,2-DiCN				
	2,3-DiCN				
	1,8-DiCN				
	1,3,6-TrCN				
	1,3,5-TrCN				
	1,3,7-TrCN				
	1,4,6-TrCN				
	1,2,4-TrCN				
	1,2,5-TrCN				
	1,2,6-TrCN				
	1,2,7-TrCN				
	1,6,7/2,3,6-TrCN				
	1,2,3-TrCN				
	1,3,8-TrCN				
1,4,5-TrCN					
1,2,8-TrCN					
1,3,5,7-TeCN					
1,2,5,7/1,2,4,6/1,2,4,7-TeCN					
1,3,6,7-TeCN					

1,4,6,7-TeCN				
1,3,6,8/1,2,5,6/1,2,3,5-TeCN				
1,3,5,8/1,2,3,6-TeCN				
1,2,3,7-TeCN				
1,2,3,4-TeCN				
1,2,6,7-TeCN				
1,2,4,5-TeCN				
1,2,4,8-TeCN				
2,3,6,7-TeCN				
1,2,5,8/1,2,6,8-TeCN				
1,4,5,8-TeCN				
1,2,3,8-TeCN				
1,2,7,8-TeCN				
1,2,3,5,7/1,2,4,6,7-PeCN				
1,2,4,5,7-PeCN				
1,2,4,6,8-PeCN				
1,2,3,4,6-PeCN				
1,2,3,5,6-PeCN				
1,2,3,6,7-PeCN				
1,2,4,5,6-PeCN				
1,2,4,7,8-PeCN				
1,2,3,5,8-PeCN				
1,2,3,6,8-PeCN				
1,2,4,5,8-PeCN				
1,2,3,4,5-PeCN				
1,2,3,7,8-PeCN				
1,2,3,4,6,7/1,2,3,5,6,7-HxCN				
1,2,3,4,5,7/1,2,3,5,6,8,-HxCN				
1,2,3,5,7,8-HxCN				
1,2,4,5,6,8/1,2,4,5,7,8-HxCN				
1,2,3,4,5,6-HxCN				
1,2,3,4,5,8-HxCN				
1,2,3,6,7,8-HxCN				
1,2,3,4,5,6,7-HpCN				
1,2,3,4,5,6,8-HpCN				
OcCN				

備考 1 ポリ塩化ナフタレンの実測濃度及び酸素 12%換算濃度は検出下限未満の濃度は N.D.と記載し、検出下限以上定量下限未満の濃度は ( )内に参考として記載した。

2 酸素 12%換算濃度:ポリ塩化ナフタレン濃度 (mg/m<sup>3</sup> at O<sub>2</sub>=12.0%)

$$C = \frac{21-12}{21-O_s} \times C_s$$

C:酸素 12%換算濃度、Cs:実測濃度、Os:酸素濃度

図1 PCNs 標準品 標準溶液のクロマトグラム例

GC-HRMS 分析条件

分離カラム：DB-5MS（Agilent Technologies/J&W） fused silica capillary column

内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度：90 $^{\circ}$ C（2 min 保持） $\rightarrow$ （20  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 160  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （3  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 245  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （5  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 310  $^{\circ}$ C（2 min 保持）

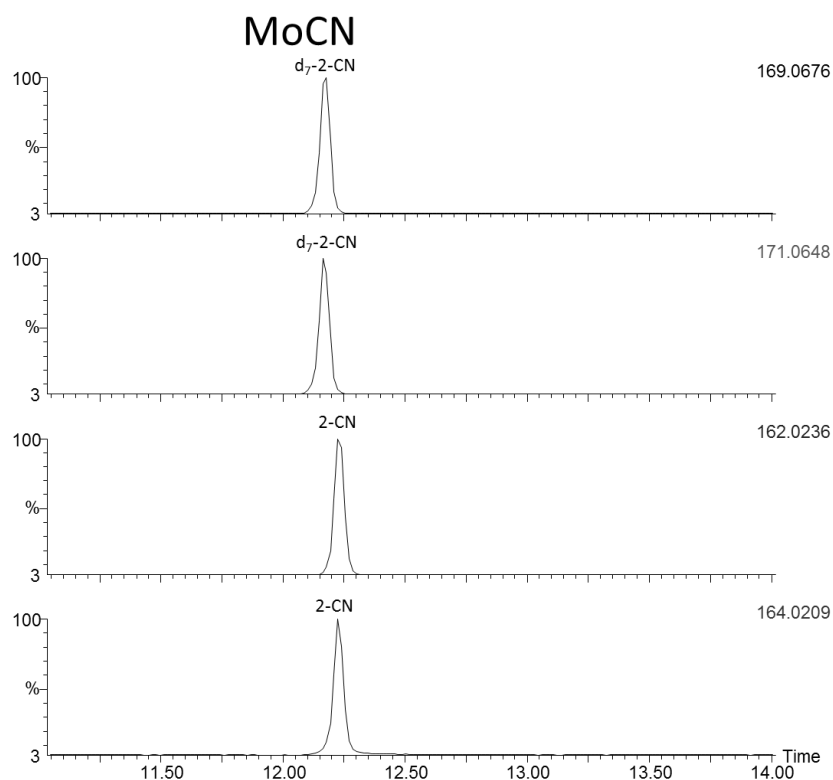
注入方法：オンカラム

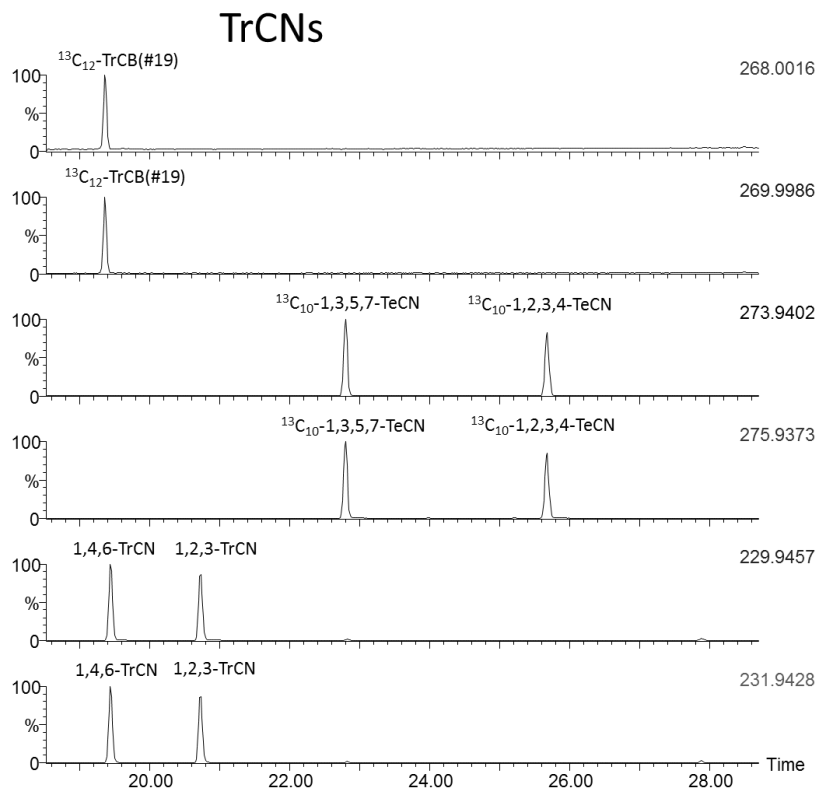
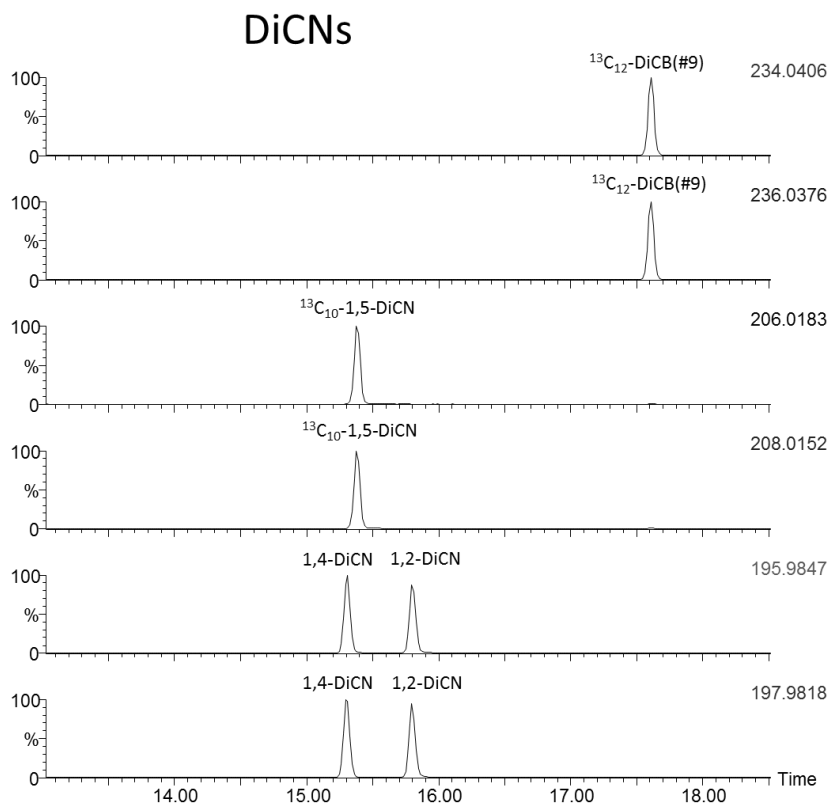
注入口温度(オンカラムの例)：90  $^{\circ}$ C（1 min 保持） $\rightarrow$ （100  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 300  $^{\circ}$ C

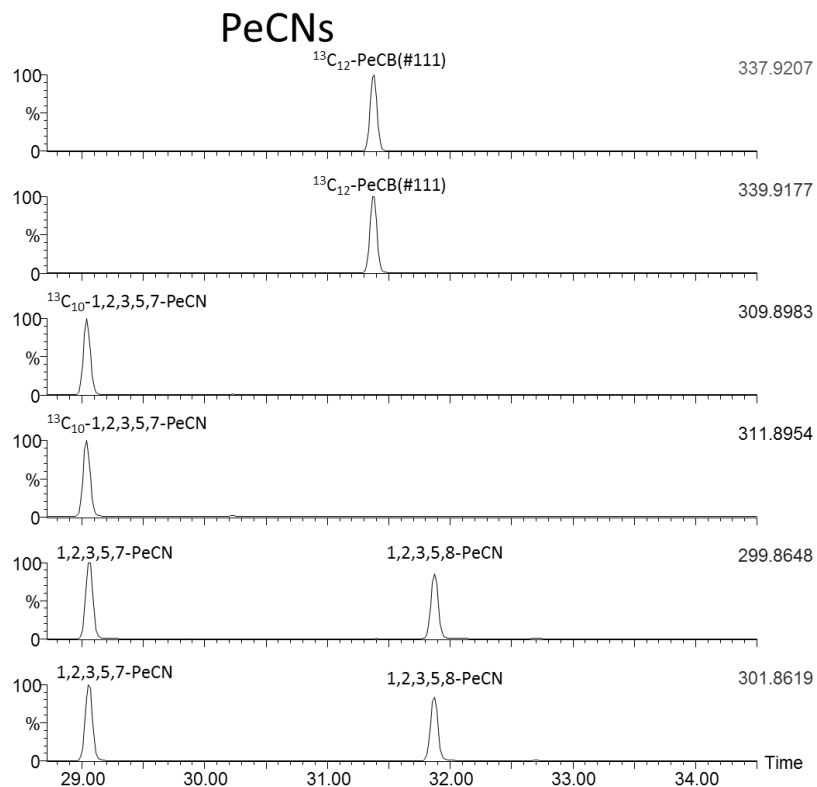
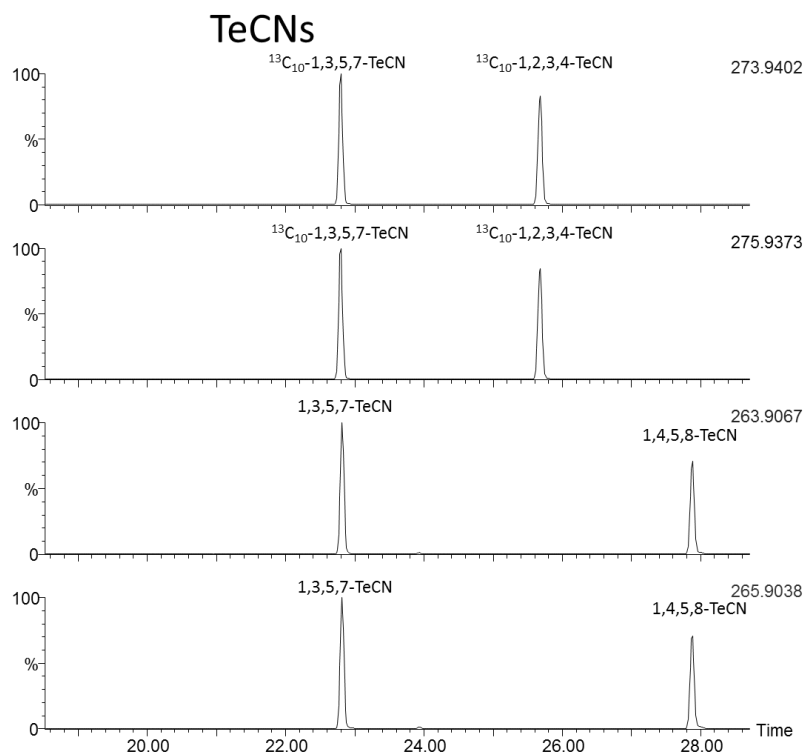
注入量：2  $\mu$ L

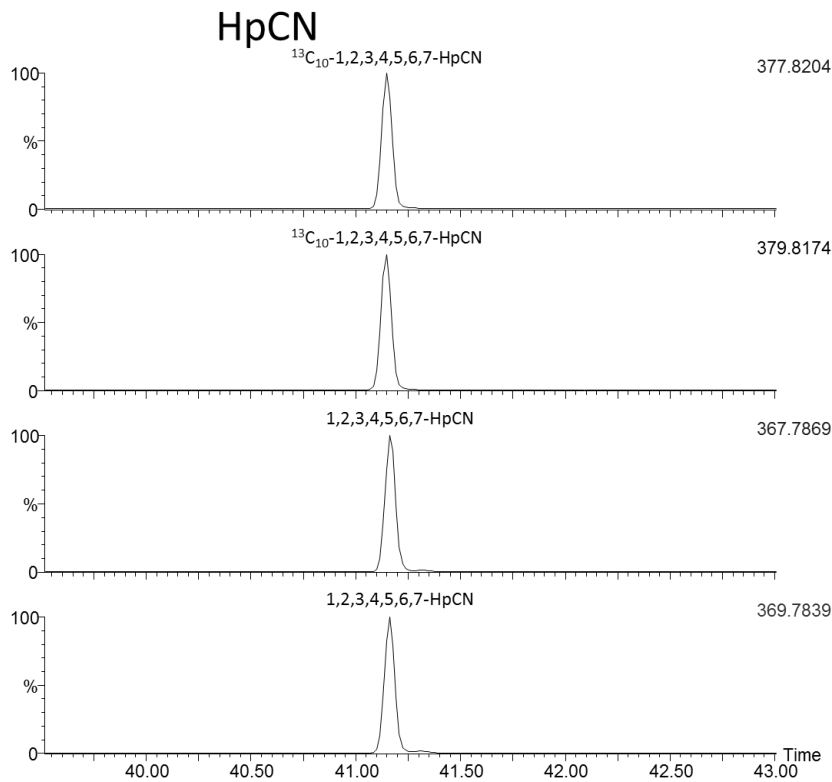
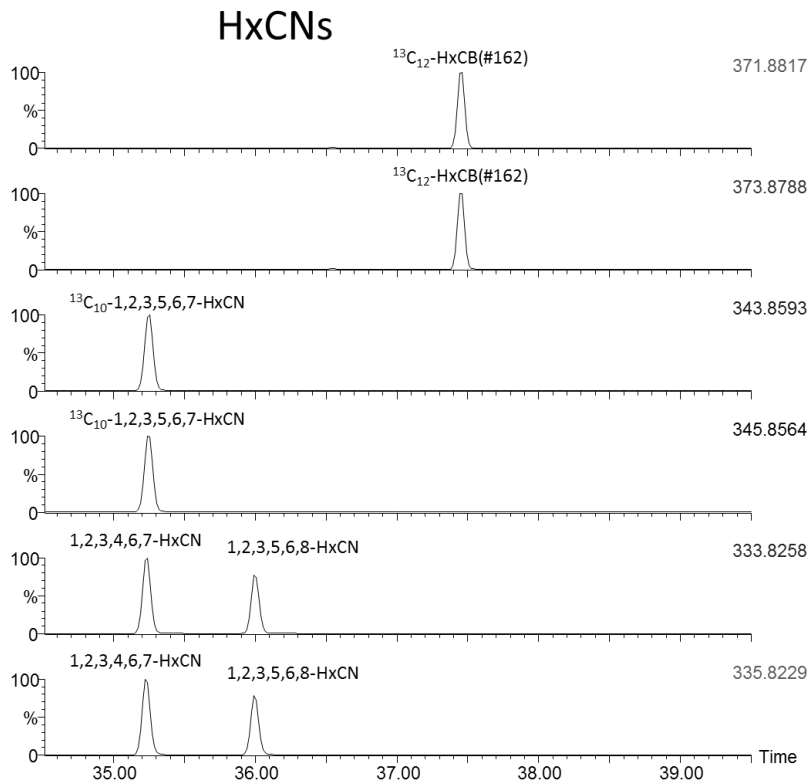
キャリアガス：He

カラム流量：1.0 mL/min（一定流量）









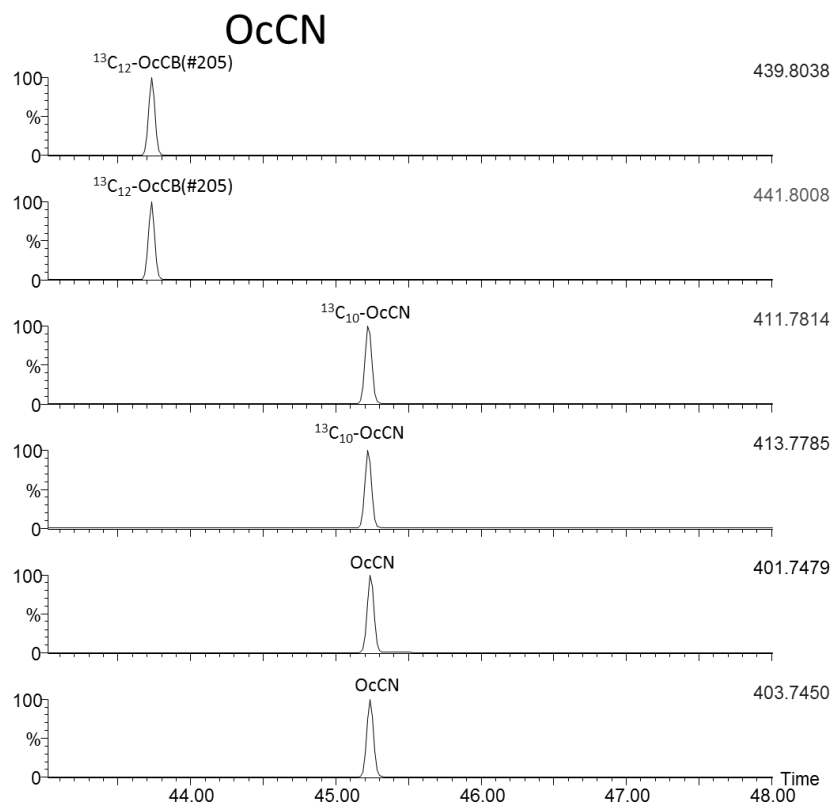
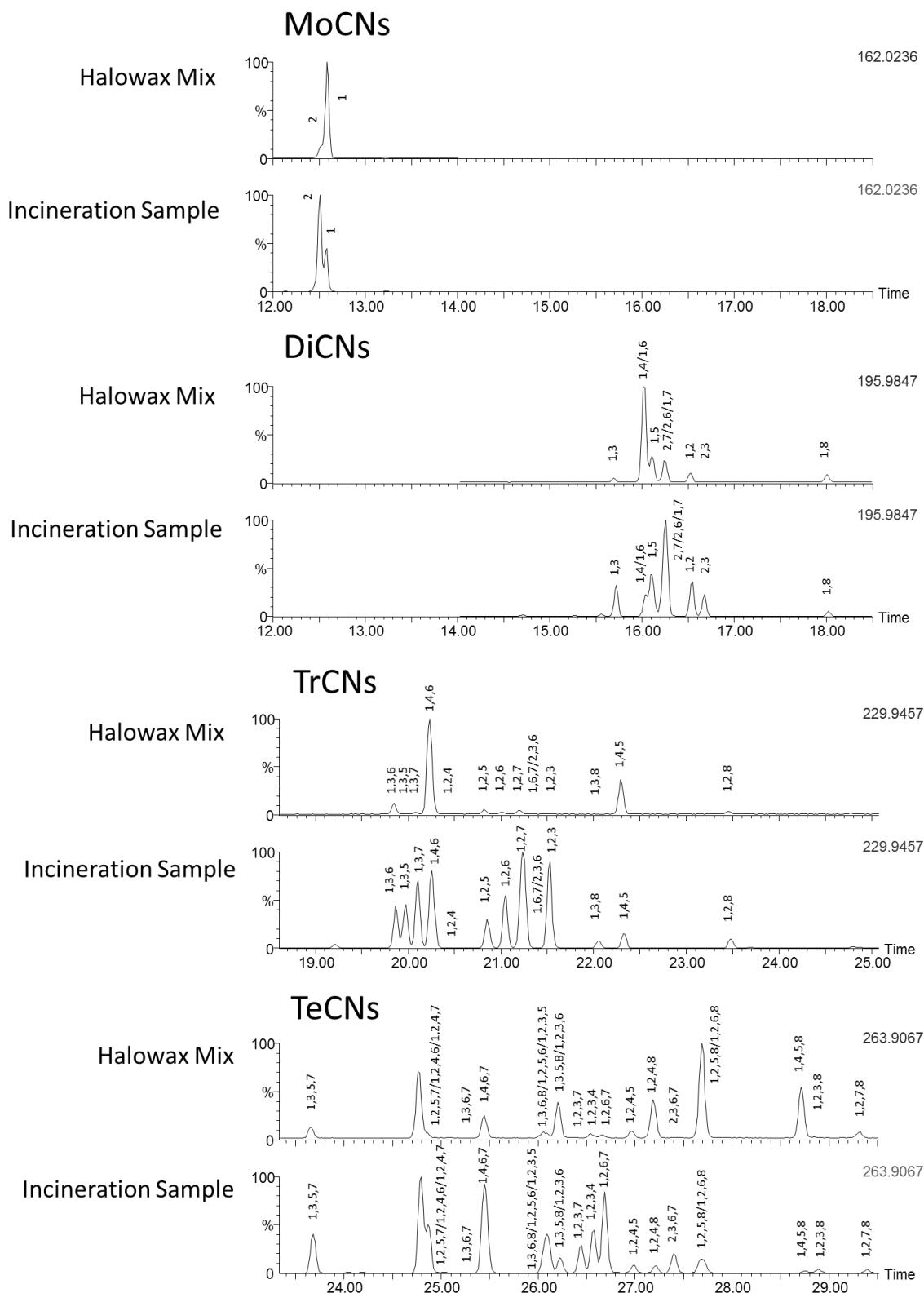


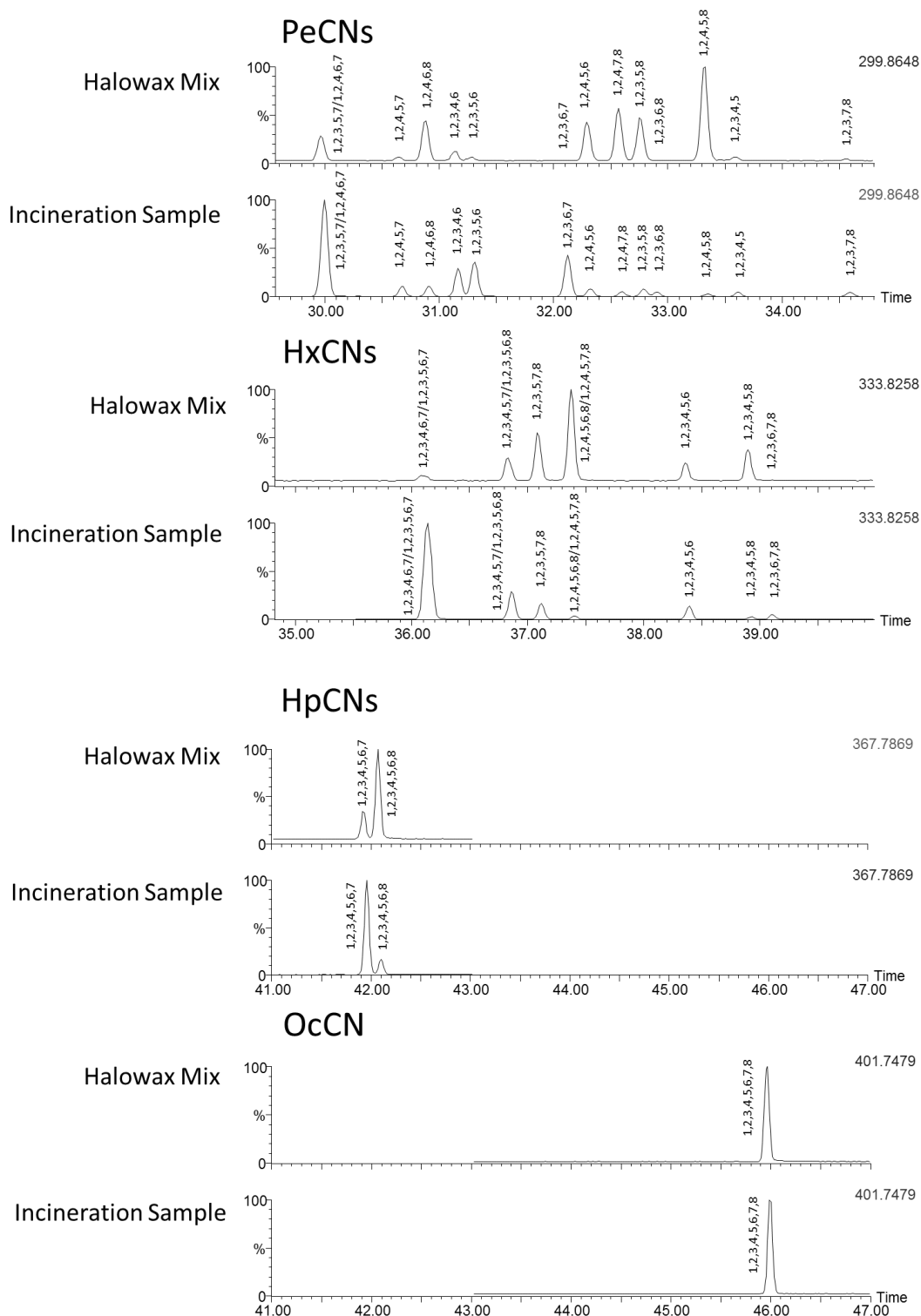
図2 PCNs工業製品（Halowax Mix<sup>※</sup>）と燃焼由来試料（Incineration Sample）のクロマトグラムの例

※Halowax Mix：Halowax7種（Halowax 1000,1001,1013,1014,1031,1051,1099）混合

Incineration sample：燃焼排ガス試料







参考文献： 1)兵庫県立公害研究所：ポリ塩化ナフタレン (PCN)，pp280-296，「平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書」，環境庁環境保健部環境安全課，(1998)  
 2)岡山県環境保健センター：ポリ塩化ナフタレン(PCNs)及びポリ塩化ビフェニル(PCBs)の分析法，pp48-171，「平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書」，環境省環境保健部環境安全課，(2003)  
 3)環境省環境管理局水環境部企画課：ポリ塩化ナフタレンの分析法，pp136-163，「要調査項目等調査マニュアル(平成 14 年度版)」，(2003)