

第3章 大気中の芳香族アミン類の測定方法.....	1
酸含浸フィルタ捕集－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法	1
1 測定方法の概要.....	1
2 試薬	3
3 器具及び装置.....	3
4 試料採取及び試験液の調製.....	5
5 試験操作.....	7
6 検出下限値、定量下限値の測定	9
7 濃度の算出	9

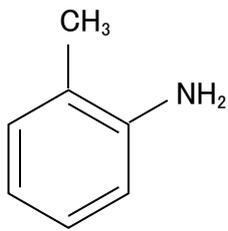
第3章 大気中の芳香族アミン類の測定方法

酸含浸フィルタ捕集-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

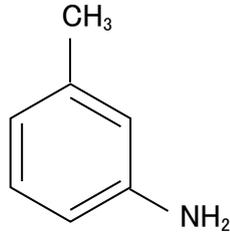
1 測定方法の概要

リン酸-アスコルビン酸含浸フィルタ（または硫酸-アスコルビン酸含浸フィルタ）に大気試料を通気し、下記に示す芳香族アミン類及びそれらの塩を採取する。採取した試料は水酸化ナトリウム及びトルエンで抽出し、トルエン層の対象物質を無水ヘプタフルオロ酪酸 (HFBA)を用いてアシル化したものをGC-MSで分析する。(注1) (注2)

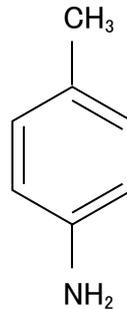
分析精度の管理については、本マニュアル第1部第2章に従う。なお、目標定量下限値はo-トルイジンの有害性データを基に20ng/m³とするが、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定すべきである。(注3) (注4)



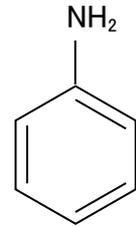
o-トルイジン



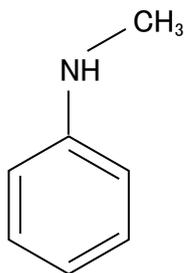
m-トルイジン



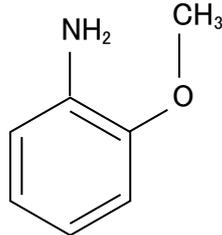
p-トルイジン



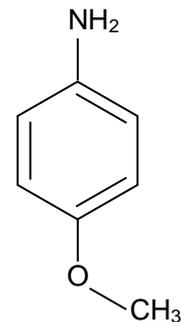
アニリン



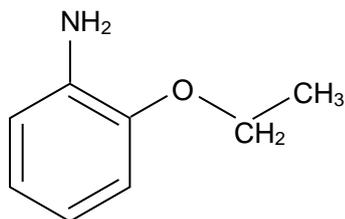
N-メチルアニリン



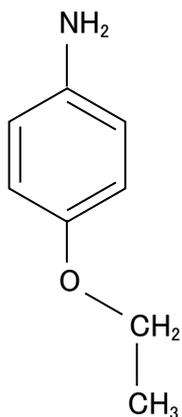
o-アニシジン



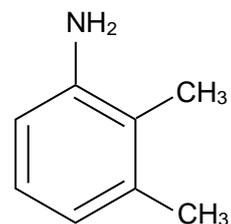
p-アニシジン



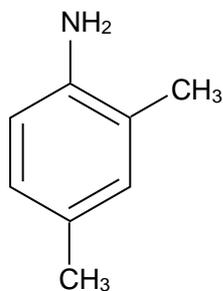
o-フェネチジン



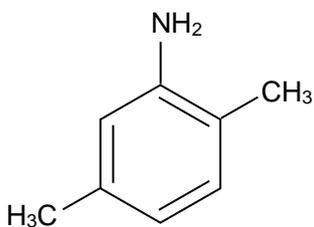
p-フェネチジン



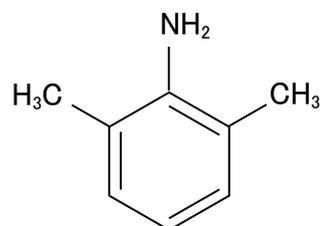
2,3-ジメチルアニリン



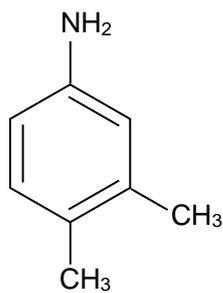
2,4-ジメチルアニリン



2,5-ジメチルアニリン



2,6-ジメチルアニリン



3,4-ジメチルアニリン

2 試薬

- (1) リン酸、硫酸
JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。
- (2) L(+)-アスコルビン酸
純度99%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。
- (3) 1mol/L水酸化ナトリウム液(1 N)
医薬品試験用等で対象物質を含まないもの、又はこれと同等以上の試薬。水酸化ナトリウム試薬(JIS規格試薬特級)を超純水に溶解して作成してもよい。
- (4) トルエン、無水硫酸ナトリウム
純度99%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。
- (5) アセトン、メタノール
純度99%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。
- (6) 無水ヘプタフルオロ-n-酪酸
純度95%以上で対象物質を含まないもの、又はこれと同等以上の試薬。
- (7) 標準物質
各測定対象物質について純度98%以上の試薬。
- (8) 標準原液(1 mg/mL)
標準物質の100 mgをトルエンに溶解して100 mLとする。
- (9) 混合標準溶液(1 µg/mL)及び(0.1 µg/mL)
各標準原液の5mLをトルエンに溶解して100 mLとする(50 µg/mL)。この1mLをトルエンに溶解して50mLとし(1 µg/mL)、さらにこの溶液5mLをトルエンに溶解して50mLとする(0.1 µg/mL)。
- (10) 検量線用混合標準溶液(0~20 ng/mL)
混合標準溶液(0.1 µg/mL)の10~50 µL 及び(1 µg/mL)の5~20 µLと内標準溶液20 µLを1 mLのトルエンに希釈して、ゼロ濃度も含めて6段階程度の標準濃度系列用の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。
- (11) 内標準物質
o-トルイジン-*d*₉等の測定対象物質の安定同位体を用いる。試薬は純度95%以上のもの。
- (12) 内標準溶液(1 µg/mL)
o-トルイジン-*d*₉等の内標準物質100 mgをトルエンに溶解して100 mLとし、さらにトルエンで1000倍に希釈する。

3 器具及び装置

- (1) 試料採取装置
図1のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。試料の採取や前処理において使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する。

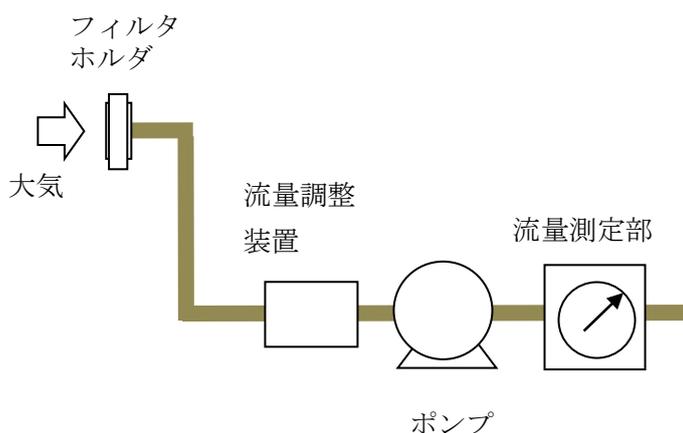


図1 試料採取装置の概略

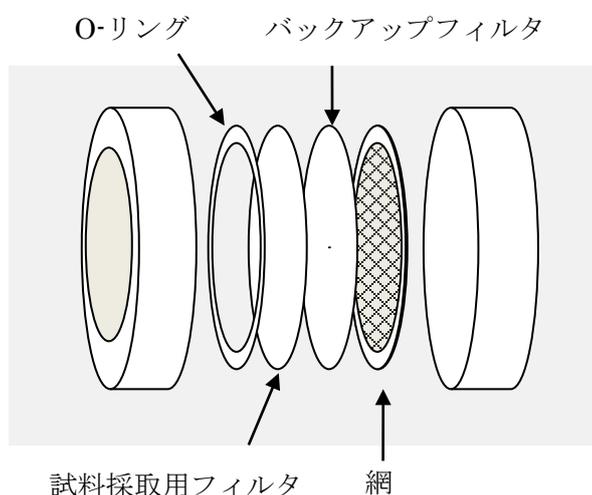


図2 フィルタホルダの概略

試料採取装置の各構成要素は次の条件を具備しているもの。

a) フィルタホルダ

フィルタホルダは図2のように、以下に示す酸含浸フィルタを破損することなく漏れのないように装着でき、ポンプ等と接続して大気を吸引できる構造で、対象物質の溶出が起こりにくい材質のもの。試料空気やフィルタが接する部分の材質はとくにふっ素樹脂が望ましい。試料採取用フィルタと接する部分は耐酸性であること。(注5)

b) 酸含浸フィルタ

酸含浸フィルタは石英繊維製フィルタに1%(v/v)リン酸-1%アスコルビン酸溶液を浸し、乾燥したものを使用する。(注1) (注6)

c) 流量調整装置 (マスフローコントローラ)

設定流量に対して±5%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

d) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式の吸引ポンプで所定の捕集流量が確保できるもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.01L/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 真空デシケータ

(3) 密閉容器

酸含浸フィルタの保管に用いる。酸に強い材質のもの。

(4) 共栓付試験管

内容積10mL程度の共栓付きのガラス製のもの。

(5) ピペット

ホールピペット、メスピペット等、一定の容量を正確に測り取れるもの。

(6) 振とう機

(7) マイクロシリンジ

(8) GC-MS

a) 試料注入口

スプリット/スプリットレス注入が可能なもの。

b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35~300℃であり、測定対象物質（誘導体化物）の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なもの。

c) キャピラリーカラム

内径0.25~0.32 mm、長さ30 mの熔融シリカ製のものであって、内面に5%フェニルメチルシリコン等を被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) 検出器 (MS)

EI法が可能で、SIM検出法が可能なもの。

e) キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999 vol%以上）

f) インターフェース部

温度を200~300℃程度に保つことができるもの。

g) イオン源

温度を160~300℃に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 酸含浸フィルタの作成（注1）（注6）

試料採取に先立ち、石英繊維フィルタに1%(v/v)リン酸-1%アスコルビン酸溶液を含浸させた酸含浸フィルタを作成する。同時に作成したものを同一ロットとして取り扱う。（注7）

a) L(+)-アスコルビン酸1.0gを秤量し、アセトン又はメタノール95mLを加え、リン酸1mLを加えてアスコルビン酸を溶解する。この際、アスコルビン酸の溶解が不十分な場合には、少量の水を加えて完全

に溶解させる。さらに、アセトン又はメタノールを加えて100mLとし、1%(v/v)リン酸-1%アスコルビン酸溶液を作成する。

b) 石英繊維フィルタ全面にピペット等を用いて1%(v/v)リン酸-1%アスコルビン酸溶液を滴下し、完全に湿らせる。(注8)

c) 含浸したフィルタを清浄なシャーレ等に並べ、真空デシケータ内等で減圧乾燥する。乾燥後の酸含浸フィルタは清浄な密閉容器に移し、密封して使用時まで冷凍保管する。

(2) 試料採取

試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。

フィルタホルダに試料採取用の酸含浸フィルタ（以降、試料採取用フィルタという）をセットし、これを採取装置に取り付け、試料を700 mL/minの流量で24時間採取する。捕集量（V：m³）を記録する。

試料採取後、フィルタホルダから試料採取用フィルタを取り出し、採取面を内側にして半分に折り、密閉容器に入れる。冷蔵の状態で行う。分析時まで冷凍庫で保存するが、できるだけ速やかに抽出・誘導体化を行う。(注9) (注10)

トラベルブランク試験用として試料採取用フィルタと同一ロットの酸含浸フィルタを、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び、取り扱う。即ちトラベルブランク用フィルタについては、試料採取準備中（試料採取用フィルタ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、試料採取用フィルタと同時に密封し、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、少なくとも3試料以上実施する。(注11)

2重測定用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(3) 試験液の調製

a) 抽出操作

採取後の試料採取用フィルタを共栓付試験管に入れ、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 3 mL 及びトルエン 2 mL を加え、内標準物質として *o*-トルイジン-*d*₉ の一定量を正確に添加する。密栓して振とう機で10分間（振幅毎分 250 回程度）振とう抽出する。抽出後、フィルタを取り出して10分間静置し、上層のトルエン層の一定量（例えば 1.5 mL）を正確にピペット等で分取して、別の共栓付試験管に移す。(注12) (注13)

b) 誘導体化（アシル化）操作

分取したトルエン層に HFBA を加え、密栓して10秒間激しく振り、10分間放置して対象物質及び内標準物質を誘導体化する。これに水を加え（分取したトルエン層の液量に対して、その半分量。例えばトルエン層が 1.5 mL であれば、0.75 mL の水を加える）、10秒間良く振り、未反応の HFBA や副生成物のカルボン酸を分解・除去する。(注14) (注15)

c) 脱水操作

静置した後、上層のトルエン層を別の共栓付試験管に移し、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて余分

な水分を取り除く。脱水したトルエン層を GC-MS 分析用の試験液とする。

d) 濃縮操作

必要に応じて、c)で調製した試験液（トルエン層）に高純度窒素を穏やかに吹き付けてトルエンを揮散して100 μ Lまで濃縮する。（注16）（注17）

(4) 操作ブランク試験液の調製

(1)において操作ブランク用に準備した酸含浸フィルタについて(3)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(5) トラベルブランク試験液の調製

(2)においてトラベルブランク試験を実施した酸含浸フィルタについて (3)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(6) 2重測定用試験液の調製

(2)において2重測定を実施した酸含浸フィルタについて(3)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作

(1) GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム	: 5% フェニルメチルシリコン被覆キャピラリーカラム 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m
カラム温度	: 60°C(1分間保持) \rightarrow (10°C/分) \rightarrow 140°C \rightarrow (15°C/分) \rightarrow 290°C (5分間保持)
注入口温度	: 250°C
試料注入法	: スプリットレス
インターフェイス温度	: 250°C
キャリアーガス	: ヘリウム カラム流量1mL/min
イオン源温度	: 250°C
検出法	: SIM検出法
モニターイオン	: 表1参照

MSに質量校正用標準物質（PFTBA又はPFK）を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18~300程度の範囲で1質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

(2) 試験液の測定 (SIM検出)

a) 測定対象物質（誘導体化物）及び内標準物質（誘導体化物）の測定用質量数（表1の定量用質量数と確認用質量数参照）を設定する。

b) 4の(3)で調製した試験液の1 μ LをGC-MSに注入する。（注18）

c) a)で設定した測定対象物質（誘導体化物）の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。（注19）

d) 検出された測定対象物質（誘導体化物）及び内標準物質（誘導体化物）の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(3)により作成した検量線を用いて、注入した試験液中の測定対象物質の濃度 (M_s : ng/mL) を求める。

表1 測定対象物質及び内標準物質のGC-MS測定用質量数の例

物質名	定量用質量数	確認用質量数
o-トルイジン誘導体化物	134	303
m-トルイジン誘導体化物	303	134
p-トルイジン誘導体化物	303	134
アニリン誘導体化物	289	120
N-メチルアニリン誘導体化物	303	134
o-アニシジン誘導体化物	319	135
p-アニシジン誘導体化物	319	122
o-フェネチジン誘導体化物	333	136
p-フェネチジン誘導体化物	333	108
2,3-ジメチルアニリン誘導体化物	317	148
2,4-ジメチルアニリン誘導体化物	317	120
2,5-ジメチルアニリン誘導体化物	148	317
2,6-ジメチルアニリン誘導体化物	148	317
3,4-ジメチルアニリン誘導体化物	317	120
o-トルイジン- <i>d</i> ₉ 誘導体化物	310	141

(3) 検量線の作成

a) 2の(10)で調製した各標準濃度系列について4の(3)のb)の操作を行い測定対象物質及び内標準物質を誘導体化し、その1 µLをGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、測定対象物質（誘導体化物）のクロマトグラムを記録する。

b) a)で測定した標準濃度系列の中から測定対象物質の濃度（ng/mL）が検量線の間程度のもを選び、定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを用いてその強度比を算出する。(注20)

c) 各標準濃度系列の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた測定対象物質（誘導体化物）の強度比と一致することを確認する。(注21)

d) 測定対象物質（誘導体化物）及び内標準物質（誘導体化物）の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と測定対象物質の濃度（ng/mL）とにより検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(4)で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注22)

(5) トラベルブランク試験

4の(5)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行い、試験液中の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（ M_t : ng/mL）とする。(注23)

(6) GC-MS装置の感度試験

誘導体化した標準濃度系列の中から中間程度の濃度のもを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確

認する。この確認は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、20%を超えた感度変動が生じた場合にはそれ以前に測定した全試料の再測定が必須であり、試料の保存性も考慮して再測定が可能な期間内で実施頻度を決定する。また、測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合には、すみやかに感度変動試験を行い、その原因と感度変動との関係を確認する。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注24)

(7) 2重測定

4の(6)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の濃度を測定する。(注25)

6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について誘導体化操作を行い、5の(2)の操作を行って測定値(M: ng/mL)を求め、(M_s-M_t)にMを代入して、式(3)より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(1)及び式(2)により、測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合は操作ブランク値を測定し、標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注26)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

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

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

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3)を用いて大気中の測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

- C : 20°Cにおける大気中の測定対象物質の濃度 (ng/m³)
- M_s : GC-MSに注入した試験液中の測定対象物質の濃度 (ng/mL)
- M_t : 測定対象物質のトラベルブランク値 (ng/mL)
 操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる
- E : 抽出に用いたトルエンの量 (2 mL)
- V : ガスメータで測定した捕集量 (m³)
- t : 試料採取時の平均気温 (°C)
- P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

- (注1) 塩基性物質である芳香族アミン類をリン酸との反応を利用して捕集する方法で、アスコルビン酸はアミン類の酸化防止のために添加している。リン酸の代わりに硫酸でも良い。硫酸を使用する場合、本文中の「リン酸」を「硫酸」と読み替えること。
- (注2) 本測定方法で示した測定対象物質以外に、*m*-、*p*-クロロアニリン、*m*-アニシジン、*m*-フェネチジン及び3,5-ジメチルアニリンは、夏季の採取試験において回収率が低かったため対象物質に含めなかったが、あらかじめ回収率が良好であることを確認した条件（季節や地域など）に限れば測定できる可能性がある。また、*o*-クロロアニリン、*o*-ニトロアニリンについては、本方法での測定は困難である。
- (注3) 目標定量下限値である20ng/m³は、米国カリフォルニア州OEHHA Toxicity Criteria Databaseの*o*-トルイジンに関する10⁻⁵リスク相当濃度の10分の1である。
- (注4) *o*-トルイジン以外の対象物質についても検証試験の結果から、20ng/m³の大気濃度が測定可能である。
- (注5) 図2のバックアップフィルタは必要に応じて、ふっ素樹脂フィルタ等の酸に強いものを使用する。
- (注6) フィルタサイズは検証試験では47mmφの円形フィルタを使用している。サイズは規定しないが、フィルタ面積を小さくする場合には、単位面積当たりの通気量が多くなることから対象物質が捕集できることを確認して使用する。通気量を下げて捕集し、最終試験液を濃縮する方法もある。フィルタ面積を大きくする場合には、ブランク（定量下限値）が精度管理を満たすこと、及び抽出効率との関係をあらかじめ確認しておくこと。
- (注7) 同時期に実施する試料採取、操作ブランク、トラベルブランク等の一連の操作に使用する酸含浸フィルタは、同時に作成した同一ロットを使用する。
- (注8) 例えば47mmφの石英繊維フィルタ1枚に対して、この溶液1mL程度が適量である。
- (注9) フィルタの採取面が汚染されなければ、内側に半分に折らなくともよい。密栓できる構造のフィルタホルダの場合、ホルダの両端を密栓し、密閉容器に入れてもよい。
- (注10) フィルタ試料は採取後数日間の冷凍保存は可能であるが、徐々に濃度減衰する。抽出・誘導体化後のGC-MS用試験液の状態のほうが安定であるので、試験液の状態で保存するほうがよい。
- (注11) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。
- (注12) フィルタの小片等が抽出液中に浮遊するが、これらは水層のほうに存在するので、静かに上層のトルエン層を取り出す。トルエン層に浮遊物の存在が認められるときは、必要に応じてろ過や遠心沈殿処理を行う。
- (注13) 内標準物質の添加量は、最終的な試験液濃度が検量線用標準溶液と同じ濃度になるようにする。検量線用標準溶液中の内標準物質の濃度が20ng/mLであれば、1.5mLのトルエン層分取量に対して内標準溶液(1 µg/mL)を30µL添加する。また、濃縮操作を行う場合には、濃縮倍率に応じて添加量を少なくする、または、内標準溶液の濃度を下げて対応する。
- (注14) 次のようにアシル化反応が行われ、副生成物としてカルボン酸が生成する： $R-NH_2 + (C_3F_7CO)_2O \rightarrow R-NHCOC_3F_7 + C_3F_7COOH$ 。アシル化後の試験液をそのままGCに注入することも可能ではあるが、その場合には未反応のHFBAやカルボン酸により分離カラムや検出器がダメージを受ける可能性がある。

る。

(注15) HFBA の添加量は、分取した抽出液 1mL に対して 20 μ L 以上とする。

(注16) この濃縮操作を行わなくても目標定量下限値をクリアできるので、この操作は必要に応じて行う。

大気中に存在する対象物質の多くは目標定量下限値より低い濃度で存在していることが予想されるので、濃縮操作を行うことで環境大気中の実態を把握できる可能性が高まる。また、大気試料採取中の対象物質の酸化分解等が疑われる場合等には試料採取流量を少なくし、その分を濃縮操作により補うこともできる。

(注17) この操作は50 $^{\circ}$ C以下で行う。それ以上の温度で実施するときには、濃縮操作における回収率を確認してから実施する。

(注18) GCへの注入量は検量線作成用標準液の注入量と同じ量とする。

(注19) 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行う操作であり、強度比が5の(3)のb)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90~110%の範囲内であれば、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、かけはな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はなれないことを確認する。

(注20) この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注21) 測定対象物質（誘導体化物）の強度比が5の(3)のb)で算出した値の90~110%の範囲を超える場合は、その濃度の標準濃度系列を再度測定する。

(注22) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が、目標定量下限値を超える場合には、機器の調製を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

(注23) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差（s）から求めた定量下限値（10s：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

(注24) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異ならないことを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度が変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

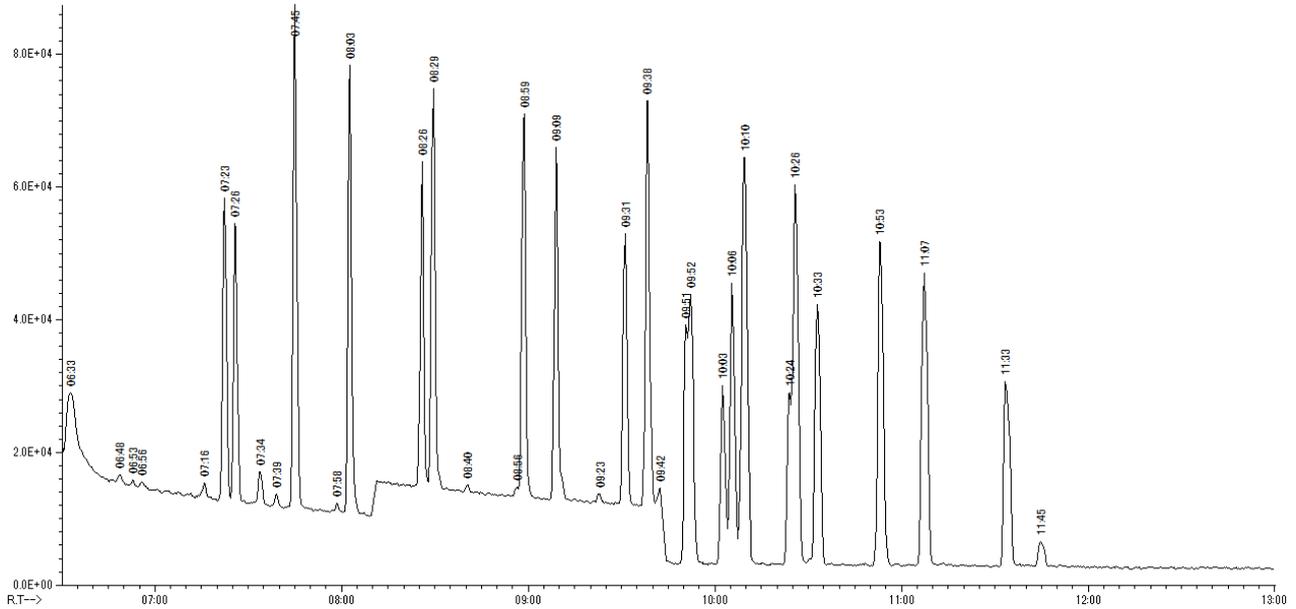
(注25) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確

認する。（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注26) 測定対象物質の定量下限値が目標定量下限値より大きい時には、試薬、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。

参考資料

GC-MS分析において測定対象物質とその異性体とのピークが重なることで測定対象物質の濃度を過大評価する可能性があることから、事前に測定対象物質とその他の異性体とのカラムでの分離を確認しておくといいが、以下に参考情報として分離の一例を示す。



- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 7 : 45 アニリン * | 10 : 06 3,5-ジメチルアニリン * |
| 8 : 03 N-メチルアニリン * | 10 : 09 p-クロロアニリン |
| 8 : 26 o-クロロアニリン | 10 : 10 2,3-ジメチルアニリン * |
| 8 : 29 o-トルイジン * | 10 : 24 o-フェネチジン * |
| 8 : 59 m-トルイジン * | 10 : 26 m-アニシジン |
| 9 : 09 p-トルイジン * | 10 : 33 o-ニトロアニリン |
| 9 : 31 2,6-ジメチルアニリン * | 10 : 33 3,4-ジメチルアニリン |
| 9 : 38 2,5-ジメチルアニリン * | 10 : 53 p-アニシジン * |
| 9 : 51 2,4-ジメチルアニリン * | 11 : 07 m-フェネチジン |
| 9 : 52 o-アニシジン * | 11 : 33 p-フェネチジン * |
| 10 : 03 m-クロロアニリン | |

図3 誘導体化物のクロマトグラムの分離の例 (*印の物質が測定対象物質)
 カラム : GLサイエンス製 InertCap 5MS/Sil;長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μ m
 60°C (1min) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 140°C \rightarrow (15°C/min) \rightarrow 290°C (4min)