

平成21年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

なお、本調査の目的と趣旨は上記のとおりであり、各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない。

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査（注1）

a. 模擬排水試料（COD等分析用）

試料中のCOD、全窒素及び硝酸性窒素の3項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類分析用）

試料中の鉛、銅及びカルシウムの3項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高等精度管理調査（注1）

a. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCB（DL-PCB、"コプラナーPCBとも呼ばれる"）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

- ・ PCDDs及びPCDFsの異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。17異性体とは、PCDDs7項目（2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD）及びPCDFs10項目（2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF）である。
- ・ PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。

- ・ DL-PCBの異性体については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）とする。12異性体とは、ノンオルト4項目（3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB）及びモノオルト8項目（2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB）である。
- ・ DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。
- ・ TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数（TEF）としてWHO/IPCS（2006年）に提案されたものを用いる。

b. 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中のベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類（1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン）（注2）及びジクロロジフルオロメタン（CFC12）の4項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、以下に示す有害大気汚染物質（優先取組物質、その他）及びその他の物質（PRTR法の第一種指定化学物質）の項目については、参照項目として測定対象とする（参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする）。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

・ 有害大気汚染物質（優先取組物質）

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、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン

・ 有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類（m,p-キシレン、o-キシレン）（注3）、クロロエタン、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン、n-ヘキサン

・ 有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）

1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン（HCFC142b）、クロロジフルオロメタン（HCFC22）、ジクロロテトラフルオロエタン（CFC114）、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（HCFC123）、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC141b）、1,3-ジクロロプロペン（cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン）（注4）、HCFC225（1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225ca）、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン（HCFC225cb））、トリクロロトリフルオロエタン（CFC113）、トリクロロフルオロメタン（CFC11）、プロモメタン（臭化メチル）

（注1）平成21年度の調査に関しては、平成18年度環境測定分析検討会において策定した「今後

の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。主な選定理由は次のとおりである。

項目	主な選定理由
排水試料 ：COD 全窒素 硝酸性窒素 *	<ul style="list-style-type: none"> ・排水基準値が設定されている。 ・「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」に規定されている。 *：排水基準の項目としては、「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」となっている。
廃棄物（ばいじん）試料 溶出試験：重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度の溶出液試料の調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・鉛は、産業廃棄物に係る判定基準項目であり、基準値が設定されている。 ・基準値が設定されている項目は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」が規定されている。
廃棄物（ばいじん）試料 ：ダイオキシン類	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度調査の結果を踏まえた追跡調査とする。 ・特別管理廃棄物に関する基準が設定されている。 ・「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定されている。
大気試料 ：揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・有害大気汚染物質等として、物質によっては環境基準値又は指針値（優先取組物質）が設定されている。 ・「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に規定されている。

（注2）トリメチルベンゼン類は、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

（注3）キシレン類は、m,p-キシレンとo-キシレンの濃度の和とする。

（注4）1,3-ジクロロプロペンは、cis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の和とする。

3 . 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	模擬排水試料 (COD等分析用)	ポリフレン瓶 (約500mL)	1	水溶液
共通試料 2	廃棄物(はいじん)試料(溶出試験:重金属類分析用)	ポリフレン瓶 (約160g)	1	乾燥したはいじんで100meshのふるいを通過したもの
共通試料 3	廃棄物(はいじん)試料(ダイオキシン類分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥したはいじんで100meshのふるいを通過したもの
共通試料 4	模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)(注)	キャニスター (約6L)	1	人工空気(窒素、酸素)ベースのガス

(注)共通試料4(模擬大気試料)については、各参加機関が洗浄した容器(キャニスター)を準備する。詳細は5(1)を参照する。

4 . 分析方法

共通試料1については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年環境庁告示64号)に定める方法により分析する。

共通試料2については、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)における「埋立処分を行おうとするはいじん」に係る方法に従って分析する。ただし、銅及びカルシウムについても、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と同様に検液(溶出液)を調製し、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する。

共通試料3については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示第192号)に定める方法により分析する。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出等の抽出方法も可能とする。

共通試料4については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号)に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年環境省水・大気環境局大気環境課)に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1)排水試料(COD等分析用)

分析方法		COD	全窒素	硝酸性窒素
滴定法				
吸光光度法	総和法			
	紫外吸光光度法			
	還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法			
	銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法			
イオンクロマトグラフ法				

(注) : 排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法に定める方法

(2)廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類分析用)

分析方法	鉛	銅	カルシウム
キレート滴定法			1
吸光光度法		1	
フレイム原子吸光法		1	1
電気加熱原子吸光法		1	
ICP発光分光分析法		1	1
ICP質量分析法		1	
イオンクロマトグラフ法			1

(注) : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法及び 1: JIS K 0102 に定める方法

(3)廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に規定する方法

(4)大気試料(揮発性有機化合物)

分析方法	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	

(注) : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する容器採取による方法

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
排水試料 C O D 全窒素 硝酸性窒素	160mg/L(日間平均120mg/L) 120mg/L(日間平均60mg/L) 100mg/L(アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計量)	排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法	-
廃棄物(ばいじん)試料 鉛	0.3mg/L	産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法	溶出試験
銅 カルシウム	- -	- -	
廃棄物(ばいじん)試料 ダイオキシン類	3ng-TEQ/g	特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に定める方法	-
大気試料 ベンゼン	3 μ g/m ³ (環境基準)	ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について	優先取組物質
1,3-ブタジエン	2.5 μ g/m ³ (指針値)	有害大気汚染物質測定方法	
トリメチルベンゼン類	-	マニュアル	
ジクロロジフルオロメタン(CFC12)	-		

5 . 分析実施上の注意

(1)分析用試料の作成方法等

共通試料 1 (C O D 等分析用、模擬排水試料)

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

共通試料 2 (溶出試験：重金属類分析用、廃棄物(ばいじん)試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

共通試料 3 (ダイオキシン類分析用、廃棄物(ばいじん)試料)

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷暗所に保存する。

共通試料 4 (揮発性有機化合物分析用、模擬大気試料)

洗浄した試料採取容器(キャニスター、6リットルのものに限る)を減圧し、以下の場所へ送付、試料ガスを充てん後、返送される。詳細は、推奨方法の4.1の(1)の3)-1を参照する。

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1
住友精化（株）千葉工場技術室技術グループ
グループリーダー 安達富士夫 氏 宛
電話 047-483-0549

送付期間：本実施要領が届いた後から9月30日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から10月20日まで

(2)分析結果の表示

共通試料1については、試料1リットルあたりのmg (mg/L)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する（注1）。

共通試料2については、検液（溶出液）1リットルあたりの重金属類のmg (mg/L)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する（注2）。

共通試料3については、試料1gあたりのng (ng/g)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字2桁で報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

共通試料4については、試料ガス1m³あたりの揮発性有機化合物のμg (μg/m³)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する（注3）。

（注1）硝酸性窒素については、硝酸イオンとして定量した場合、その濃度に換算係数0.2259を乗じて求める。

（注2）溶出操作を行って検液を調製し、その中の重金属類濃度（mg/L）とする。

（注3）トリメチルベンゼン類については、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

(3)測定回数（注）

共通試料1及び2の分析については、測定回数3回とする。すなわち、同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。

共通試料3及び4の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の結果を報告する。ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告する。なお、共通試料4の参照項目については、測定回数に関わらず、1個の分析結果として報告する

（注）「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数とする。

(4)試料のはかり取り

共通試料2及び3について、はかり取り量の有効数字3桁を保證できる天秤を用いて分析用の試料をはかり取る。試料は均一として乾燥状態で送付しているが、試料を振り混ぜた後にはかり取る（乾燥の操作は行わない）。ただし、送付した試料量には限りがあるので注意する。

(5)COD等の分析方法（共通試料1）

共通試料1（模擬排水試料）については、上記(3)に示したように同量の試料を3個採

り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。なお、分析対象項目は、COD、全窒素、硝酸性窒素の3項目であり、試料量には限りがあるため、多くの試料量が必要な分析方法を適用する場合には、注意する。

(6)溶出試験（重金属類分析）の方法（共通試料2）

共通試料2（廃棄物試料）は、廃棄物焼却施設から発生したばいじんを採取し、乾燥して調製したものである。

分析方法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）に定める「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法に従い、検液（溶出液）を調製した後、検液中の重金属類（鉛、銅及びカルシウム）を定量する。検液の作成（溶出操作等）は、ばいじん（単位g）と溶媒（純水、単位mL）とを重量体積比10%の割合で混合（その混合液が500mL以上）し、振とう器で6時間連続振とう後、グラスファイバーフィルター（GFP）でろ過して行う。この溶液（検液）中の重金属類を定量するが、ばいじんの溶出液であり、塩類濃度が高いと想定されるので注意する。

昨年度は、ばいじん溶出液試料中の重金属類分析としての調査であり、今年度は上記のように溶出操作等も含めた調査である（昨年度の追跡調査として実施する）。したがって、検液の作成（溶出操作等）における結果のばらつき等の調査が重要であり、分析結果報告書〔4～6〕（共通）には、溶出操作の条件等を詳細に記載することとしている。分析項目ごとの分析結果や分析条件等については、分析結果報告書〔4〕～〔6〕に記載する。

なお、上記(3)に示したように同量の試料を3個採り、併行測定（溶出操作、検液中の重金属類の定量）を行い、必ず3個の分析結果を報告する。溶出操作における試料（g）と溶媒（mL）とを重量体積比10%の割合としてその混合液が500mL以上とするため、1個あたり50g程度とすると3回の併行測定では150gの試料量となる。試料量には限りがあるので注意する。

【追跡調査の概要】

試料	項目	追跡調査の概要
廃棄物 （ばいじん）	溶出試験 ：重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度は、溶出液試料（溶液の試料）として実施している。 ・今年度は、検液の作成（溶出操作等）も含めた調査とする。

(7)ダイオキシン類の分析方法（共通試料3）

共通試料3（廃棄物試料）中のダイオキシン類は、廃棄物焼却施設から発生したばいじん（脱塩素化処理したもの）を採取し、乾燥して調製したものである。ばいじん試料中のダイオキシン類は、昨年度に調査した項目であり、昨年度の調査結果を踏まえ、追跡調査として実施する。

分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とし、その詳細は推奨方法を参照する。抽出方法としては「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する塩酸処理及び洗浄を行った後ソックスレー抽出を実施した場合、分析結果報告書〔7〕に記入する。また、高速溶媒抽出（ASE）等、他の抽出方法で実施しても良いが、その場合には分析結果報告書〔8〕に記入する。

なお、毒性当量（TEQ）の算出に当たっては、異性体の濃度については定量下限以上の値はそのままの値を用い、定量下限未満で検出下限以上の値及び検出下限未満のものはゼロ（0）とし、毒性等価係数（TEF）についてはWHO/IPCS（2006年）に提案されたものを用いる。

【追跡調査の概要】

試料	項目	追跡調査の概要
廃棄物（ばいじん）	ダイオキシン類	・昨年度よりも低濃度である。（注）

（注）昨年度の参加機関の平均値は1.11ng-TEQ/gであり、室間精度(CV)は9.0%と良好な結果であった。

(8)揮発性有機化合物分析用の分析方法（共通試料4）

共通試料4（模擬大気試料）に関して準備する試料採取容器は、洗浄が十分であることを確認した内容積6リットルのキャニスターであり、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

充てんされる試料ガス（模擬大気）は、揮発性有機化合物を含む人工空気バランスのガスである。なお、試料採取容器は、減圧不足であっても圧力を記録した後に試料を充てんする。

分析対象項目のうち詳細項目のベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類及びジクロロジフルオロメタン（CFC12）については、分析結果報告書に分析条件等を詳細に記入する。参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする。

なお、試料ガスは分析対象項目をすべて含んでいるとは限らないため、検出された場合には「分析結果」、検出されない場合には「検出下限値」を濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で記入する。

(9)その他

分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。

6．報告書記入に当たっての留意点

分析結果等については、「分析結果報告書」に記入する。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

ホームページへの記入が難しい場合には、用紙へ記入する。この場合も、ホームページへの記入方法を参考として記入する。

また、ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合（複数の分析方法で実施した場合等）には、用紙へ記入する。

7．提出書類（注1）

(1) 分析結果報告書

分析結果報告書 [1] 水質試料（COD）

分析結果報告書 [2] 水質試料 (全窒素)

分析結果報告書 [3] 水質試料 (硝酸性窒素)

分析結果報告書 [4 ~ 6] (溶出試験 : 検液 (溶出液) の作成) (注 2)

分析結果報告書 [4] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (溶出試験 : 鉛)

分析結果報告書 [5] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (溶出試験 : 銅)

分析結果報告書 [6] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (溶出試験 : カルシウム)

分析結果報告書 [7] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

(「 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法 」 に規定する
抽出方法 (ソックスレー抽出))

分析結果報告書 [8] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

(ソックスレー抽出以外の抽出方法)

分析結果報告書 [9] 大気試料 (揮発性有機化合物)

(2) チャート類 (原子吸光のチャート、GC/MSのSIMクロマトグラム等)

試料と標準液の両方を提出する。

ダイオキシン類については、ロックマスを含めて 1 回目のSIMクロマトグラムを提出する。揮発性有機化合物については、詳細項目 (4 項目) のSIMクロマトグラム及びTIC(全イオンクロマトグラム)を提出する。

(3) 検量線

(4) 分析フローシート

「 推奨方法 」 と異なる方法を用いた場合は、必ず提出する。

(注 1) (1) 分析結果報告書をホームページで作成した場合にも、(2) ~ (4) を提出する。(2) ~ (4) は、ホームページから提出できる。(2) ~ (4) とともに「 A 4 サイズ 」 とする。ホームページからは、「 P D F 」、
「 エクセル 」、 「 ワード 」、 「 一太郎 」、 「 J P E G 」 等として提出できる。

(注 2) 廃棄物 (ばいじん) 試料で溶出試験による鉛、銅、カルシウムのいずれかの項目を測定した場合には、分析結果報告書 [4 ~ 6] (溶出試験 : 検液 (溶出液) の作成) に溶出試験操作等を記入し、
分析項目ごとに分析結果報告書 [4] ~ [6] に分析結果や分析条件等を記入する。

8 . 提出期限

(1) 水質試料及び廃棄物 (ばいじん) 試料 (溶出試験 : 重金属類分析用)

ホームページへ記入 : 平成 2 1 年 1 0 月 2 2 日 (木)

用紙へ記入 : 平成 2 1 年 1 0 月 1 5 日 (木) (消印有効)

(2) 大気試料及び廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

ホームページへ記入 : 平成 2 1 年 1 1 月 1 7 日 (火)

用紙へ記入 : 平成 2 1 年 1 1 月 1 0 日 (火) (消印有効)

(注) 分析結果報告書をホームページで作成した場合には、チャート類、検量線等の提出期限は提出方法 (ホームページ、郵送等) に関わらず、上記の「ホームページへ記入」の期日となる。

9 . 提出書類の送り先及び本調査に対する問合せ先

〒 2 1 0 - 0 8 2 8 川崎市川崎区四谷上町 1 0 - 6
（財）日本環境衛生センター 環境科学部
担当者 西尾、加藤
TEL 0 4 4 (2 8 8) 5 1 3 2

1 0 . その他

- (1) 昨年度に引き続き、今年度も環境省の方針により、各機関の分析結果を公表（結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表）します。なお、分析結果は各機関の評価に使用するものではありません。
- (2) 昨年度と同様、一旦受領した報告については、計算間違いや記入間違い等による訂正の申し出があっても受け付けませんので、ご了承ください。
- (3) ホームページにより報告書を作成してください。ホームページからの作成が難しい場合には用紙による記入も可能ですが、ホームページと用紙へ記入する場合の報告書等の書類の提出期限が異なりますのでご注意ください。
- (4) 極端な分析結果を報告された場合には、その原因究明のためのアンケート調査を実施しますので、ご了承ください。また、希望があれば、原因究明のための現地調査を実施します。なお、現地調査については、希望機関が多い場合、対象機関を選定させていただくことがありますのでご了承ください。
- (5) ホームページ（アドレス「<http://www.seidokanri.go.jp/>」）には、本調査に関することや関連事項を掲載していますので、ご利用ください。

平成21年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 排水試料

試料中のCOD、全窒素及び硝酸性窒素を測定する。

1.1 COD

JIS K 0102の17による。

1.2 全窒素

(1) 総和法

JIS K 0102の45.1による。

(2) 紫外吸光光度法

JIS K 0102の45.2による。

1.3 硝酸性窒素

下記のいずれかの方法により硝酸イオンを定量する。

硝酸性窒素の濃度は、硝酸イオンの濃度に換算係数0.2259を乗じて算出する。

(1) 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法

JIS K 0102の43.2.1による。

(2) 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

JIS K 0102の43.2.3による。

(3) イオンクロマトグラフ法

JIS K 0102の43.2.5による。

2. 廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類分析用)

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)に定める「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法により重金属類を測定する。

具体的には、2.1「検液の作成」により検液(溶出液)を調製した後、2.2「検定の方法(各項目の分析方法)」により分析する。

2.1 検液(溶出液)の作成

検液は、表2-1に掲げる方法により試料液の調製及び溶出操作を行って得られた試料

液を孔径 1 μm のグラスファイバーフィルターペーパー (G F P) を用いてろ過した後の溶液 (ろ過が著しく困難な場合は、当該試料液を 3000 回/分で 30 分間遠心分離した後の上澄み液) から検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。

表 2 - 1 検液 (溶出液) の作成方法

試料液	ばいじん試料 (単位 g) と溶媒 (純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加え、pH が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの) (単位 mL) とを重量体積比 10 % の割合で混合し、かつ、その混合液が 500 mL 以上となるようにしたものとする。
溶出	常温 (おおむね 20)、常圧 (おおむね 1 気圧) で振とう機 (あらかじめ振とう回数を約 200 回/分に、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの) を用いて、6 時間連続振とうする。

2 . 2 検定の方法 (各項目の分析方法)

2 . 2 . 1 鉛 (Pb)

(1) フレーム原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 4 . 1 による。

(2) 電気加熱原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 4 . 2 による。

(3) I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 4 . 3 による。

(4) I C P 質量分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 4 . 4 による。

2 . 2 . 2 銅 (Cu)

(1) ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 1 による。

(2) フレーム原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 2 による。

(3) 電気加熱原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 3 による。

(4) I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 4 による。

(5) I C P 質量分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 5 による。

2 . 2 . 3 カルシウム (Ca)

(1) キレート滴定法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 1 による。

(2) フレーム原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 2 による。

(3) I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 3 による。

(4) イオンクロマトグラフ法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 4 による。

3 . 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類分析用)

3 . 1 ダイオキシン類

廃棄物試料中のダイオキシン類を溶媒抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法により測定する。

(1) 試料の前処理

1) 試薬

J I S K 0 3 1 1 の 6 . 2 に準ずる。

2) 器具及び装置

J I S K 0 3 1 1 の 6 . 3 に準ずる。

3) 操作

(1) 内標準物質の添加

試料の適量をピーカーにはかり取り、JIS K 0311の6.4.1に準じて、ダイオキシン類のクリーンアップスパイク用内標準物質を加える。

(2)抽出

(a) (1)の操作で得られた試料について、JIS K 0311の6.4.2のa)に準じて、塩酸処理及び洗浄を行い、ソックスレー抽出を行う。

(b) (a)の操作で得られた塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液を分液漏斗に入れ、溶液1L当たりジクロロメタン50mLで3回、液・液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

(c) (a)及び(b)の操作で得られた抽出液を合わせて溶媒を加え、一定量とし、抽出液とする。

(3)クリーンアップ

(a) 抽出液について、JIS K 0311の6.4.4に準じて、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の方法により妨害物質を取り除く。

(b) JIS K 0311の6.4.5に準じて、アルミナカラムクロマトグラフ操作等を行い、測定用試料とする。

(2) 同定及び定量

1) 試薬及び装置

JIS K 0311の7.2に準ずる(サンプリングスパイクに係る部分を除く)。

2) 操作

(1)測定操作

JIS K 0311の7.3に準じて(サンプリングスパイクに係る部分を除く)、ダイオキシン類の測定を行う。

(2)同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.2に準ずる。

(3)定量

(a)各異性体の定量

測定用試料を高分離能ガスクロマトグラフに注入して得られたクロマトグラムから、抽出液全量中の同定された2,3,7,8-位塩素置換異性体又はDL-PCB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として、内標準法によって求める。他の異性体についても同様に求める。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}}$$

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

A_i : 異性体のピーク面積

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

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1)

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2)

(b)濃度の算出

得られた各異性体の量から、試料中の濃度 (C_i) を算出し、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。

$$C_i = \frac{(Q_i - Q_t)}{W}$$

C_i : 試料中の異性体の濃度 (ng/g)

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

Q_t : 空試験での抽出液全量中の異性体の量 (ng)

W : 試料採取量 (g)

(注1) 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2) 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物ごとに2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。

(3) 検出下限値及び定量下限値

1) 装置の検出下限及び定量下限 (注3)

最低濃度 (各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で0.1~0.5pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2~1.0pg、八塩素化物で0.5~2.5pg、DL-PCBで0.2~1.0pg含む) の検量線作成用標準液をGC/MSで測定し、各2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。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 (DL)、10倍を装置の定量下限 (QL) とする。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で0.1pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2pg、八塩素化物で0.5pg、DL-PCBで0.2pgより大きいときには、器具、機器などをチェックして、これらの値以下になるように調整する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用するGC/MS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/MSや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 (注3)

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した抽出液に次の式により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/MS測定及び同定・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 (DL)、10倍を測定方法の定量下限 (QL) とする。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i}$$

Q : 標準物質の添加量 (pg)

QL' : 装置の定量下限 (pg)

v : GC / MS 測定用試料液 (μL)

v_i : GC / MS 注入量 (μL)

さらに、次の式によって試料における検出下限及び定量下限を算出する。この試料における検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件により変動するため、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、前処理操作や測定条件を変更した場合などには必ず確認し、試料採取量などにより異なってくるため、各試料ごとに求める。

$$CDL = \frac{DL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

$$CQL = \frac{QL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

CDL : 試料における検出下限 (ng/g)

CQL : 試料における定量下限 (ng/g)

DL : 測定方法の検出下限 (pg)

QL : 測定方法の定量下限 (pg)

v : GC / MS 測定用試料液 (μL)

v_i : GC / MS 注入量 (μL)

VE : 抽出液量 (mL)

V'E : 抽出液の分取量 (mL)

W : 試料量 (g)

3) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

実際の試料の測定において、少なくとも2,3,7,8-位塩素置換異性体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、検出下限及び定量下限を次のように確認する。

まず、対象とする2,3,7,8-位塩素置換異性体のピーク近傍のベースラインのノイズ幅を求め、ノイズ幅の3倍に相当する高さに相当するピーク面積を標準液のクロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて検量線からその量を算出し、試料測定時の検出下限とする。同様にして、ノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線からその量を算出し、試料測定時の定量下限とする。

ここで算出されたそれぞれの値は、測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が測定方法の検出下限及び定量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、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。

(注3)有効数字は1桁で表す。このとき有効数字の1桁以降を計算し、有効数字1桁下の数字を四捨五入によって丸める。

(4) 回収率の確認

JIS K 0311の7.6.1に準ずる。

回収率が50%以上120%以下の範囲内であることを確認し、回収率が範囲外であるときは、再度前処理を行い測定する。

(5) 結果の報告(注4)

1) PCDDs及びPCDFs

PCDDs及びPCDFsの結果には、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の濃度、四塩素化物から八塩素化物の同族体濃度、その総和を記載する。

各異性体の濃度は、「試料における定量下限以上の値」、「試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値」、「試料における検出下限値未満の値」であることがわかるように、分けて記載する。

同族体濃度及びそれらの総和は、検出された異性体の濃度で算出する。

2) DL-PCB

DL-PCBの結果は、各異性体(12異性体)の濃度とそれらの総和(ノンオルト体、モノオルト体、DL-PCB)を1)と同様に記載する。

ノンオルト体はノンオルト4異性体濃度の合計、モノオルト体はモノオルト8異性体濃度の合計、DL-PCBはノンオルト体とモノオルト体の合計として算出する。

3) 毒性当量 (TEQ)

ダイオキシン類の濃度を毒性当量に換算する場合には、異性体の濃度に毒性等価係数(TEF、2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)を乗じて算出する。

(1) 毒性等価係数 (TEF)

毒性等価係数(TEF)は、表3-1に示す。

(2) 毒性当量 (TEQ) の算出

各異性体の濃度については「定量下限以上の値」はそのままの値を用い、「定量下限未満で検出下限以上の値」と「検出下限未満のもの」はゼロ(0)として、各異性体の毒性当量を算出し、それらを合計して毒性当量(TEQ)を算出する(注5)。

「毒性当量(PCDDs及びPCDFs)」はPCDDs及びPCDFs異性体の濃度、「毒性当量(DL-PCB)」はDL-PCB異性体の濃度で算出し、「毒性当量」は毒性当量(PCDDs及びPCDFs)と毒性当量(DL-PCB)の合計として算出する。

(注4)分析結果は、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字2桁として表示する。

(注5)毒性当量の算出に当たっては、各異性体の毒性当量を計算し、その合計値をもって有効数字2桁に(注4)と同様に数値を丸める。つまり、個々の異性体の毒性当量について

は丸めの操作は行わない。

表3 - 1 ダイオキシン類の毒性等価係数 (TEF)

区分	項目 (異性体)	TEF (2006)
PCDDs異性体	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0003
PCDFs異性体	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0003
DL-PCB異性体 (ノンオルト体)	3,4,4',5-TeCB (# 81)	0.0003
	3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.03
DL-PCB異性体 (モノオルト体)	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00003
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.00003
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.00003
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00003
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

(注) ()内の数値は、IUPAC No.を示す。

TEF(2006)は、2006年にWHO/IPCSから提案されたものを表す。

(6) その他

この方法は、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示192号)に基づき作成している。

4 . 大気試料

4 . 1 揮発性有機化合物

大気試料中の揮発性有機化合物を容器採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法（多成分同時測定方法）により測定する。

本法は、ベンゼン等の優先取組物質の揮発性有機化合物と、それ以外の多成分の揮発性有機化合物との同時測定に適用できる試料採取方法及び分析方法である。測定対象物質は表4 - 1のとおりであり、優先取組物質との同時測定が可能な物質のうち、有害大気汚染物質234物質又はPRTR法の第一種指定化学物質を対象としている。

表4 - 1 測定対象物質

優先取組物質	優先取組物質以外の有害大気汚染物質234物質に該当する物質	有害大気汚染物質以外であるが、PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質
アクリロニトリル 塩化ビニルモノマー クロホルム 1, 2-ジクロロエタン ジクロロメタン テトラクロロエチレン トリクロロエチレン 1, 3-ブタジエン ベンゼン	エチルベンゼン 塩化メチル キシレン類 クロロエタン クロロベンゼン 四塩化炭素 1, 1-ジクロロエタン 1, 2-ジクロロエチレン 1, 1-ジクロロエチレン 1, 2-ジクロロプロパン p-ジクロロベンゼン o-ジクロロベンゼン スチレン 1, 1, 2-テトラクロロエタン 1, 1, 1-トリクロロエタン 1, 1, 2-トリクロロエタン 1, 2, 4-トリクロロベンゼン トリメチルベンゼン類 トルエン 二臭化エチレン n-ヘキサン	1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン（別名HCFC142b） クロロジフルオロメタン（別名HCFC22） ジクロロジフルオロメタン（別名CFC12） ジクロロテトラフルオロエタン（別名CFC114） 2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン（別名HCFC123） 1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（別名HCFC141b） 1, 3-ジクロロプロパン 1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ヘンタフルオロプロパン（別名HCFC225ca） 1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ヘンタフルオロプロパン（別名HCFC225cb） トリクロロトリフルオロエタン（別名CFC113） トリクロロフルオロメタン（別名CFC11） ブロモメタン（別名臭化メチル）

（1）容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法

1）試薬

【ゼロガス】測定対象物質の濃度が目標定量下限値より低い値である高純度窒素又は精製空気を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で0.01ppm以下、一酸化炭素0.05ppm以下、二酸化炭素0.3ppm以下、水分濃度2ppm以下（露点-70以下）で純度99.999%以上のものが望ましい。

【加湿ゼロガス】加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング（通気）して調製する（25での相対湿度は約60～70%）。又は、あらかじめ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（6L容器で約100 μ L程度：加圧した時の25での相対湿度として約50%）を注入して調製する。ただし、加湿時の汚染に注意する。

【標準試薬】純度98%以上のJIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬。

【標準物質】標準物質が液体又は固体のものは純度98%以上のJIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬。気体のものは純度98%以上のもの、また、パ - ミエ - ションチュ - プで調製できるものはパ - ミエ - ションチュ - プを用いてもよい。

【標準原ガス（1 μ g/mL）】市販のボンベ入り標準ガスを使用する。市販の標準ガス濃度はppm（ μ L/L）表示であるので、重量/体積濃度（ μ g/L）への換算は、 $273M/\{22.4(273+t)\}$ （Mは分子量、tは気温）を乗じて行う。標準原ガスの濃度（1 μ g/mL）は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。（注1）。

【加湿混合標準ガス（0～0.1ng/mL）】十分洗浄し汚染のないことが確認された試料採取容器を用い、標準原ガス（1 μ g/L）を各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して0～0.1ng/mLの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧（200kPa程度）で調製する。（注2）。

【内標準物質】トルエン- d_8 （ $\rho=0.943$ ）、フルオロベンゼン（ $\rho=1.024$ ）、クロロベンゼン- d_5 （ $\rho=1.157$ ）等を用いる。ここで ρ は比重（20 $^{\circ}$ Cの水に対して）である。内標準物質としては、入手可能であれば、当該対象物質の同位体を使用することが望ましい。

【内標準原ガス（1 μ g/mL）、加湿内標準ガス（0.01ng/mL）】市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する。市販の標準ガスを使用する。（注3）。

（注1）標準原ガスを調製する場合は、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 $^{\circ}$ C以上に加熱して標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し標準原ガスを調製する。測定対象物質100mgは、標準物質がボンベ入りのガスの場合 $v(\text{mL})=100 \times 22.4(273+t)/273M$ （Mは分子量、tは気温）を気体用シリンジを用いて、液体では $v(\mu\text{L})=100/\rho$ （ ρ は比重又は密度）を、マイクロシリンジを用いてそれぞれ分取できる。

（注2）圧希釈は、容量比混合の一種で、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。容器で調製した加湿ゼロガスで希釈する時には、希釈により相対湿度が低くなるおそれがあるので注意する。

（注3）内標準原ガスを調製する場合には、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、内標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 $^{\circ}$ C以上に加熱して内標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し内標準原ガスを調製する。内標準物質の重量はマイクロシリンジでの測り取り量（ μ L）に比重又は密度を乗じて計算しても良い。

2) 器具及び装置

【試料採取容器（キャニスター）】内面を不活性化処理（電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコートリング等）したステンレス容器で、内容積が6リットルのもの（注7）。なお、回収率と保存性が確認されたもので、高沸点の物質を測定対象とする場合には特に注意を要する。漏れがなく、容器は300kPa(約2200mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

【試料導入装置】（一例）

(a)パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素又はヘリウムを用いる。

(b)濃縮部（吸着濃縮管又は低温濃縮管）

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180℃以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1～3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス管に、ポラスポリマ・ビーズやカボン系吸着剤を単独又は組み合わせて充てんし、両端を不活性化処理した石英ウールで押さえたもの。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1～6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス鋼管に不活性化処理したガラスビーズ（粒径250～500μm）、石英ビーズ（粒径250～500μm）、石英ウール又は不活性化処理したけい藻土（粒径250～500μm）等を充てんしたもの。（注4）

(c)クライオフォース部

キャピラリーカラム導入用トラップ（以降トラップ管という）であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の熔融シリカ又は不活性化処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。この他、分析カラムの先端部分の一部又はカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。（注5）

(d)除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるものなど、又は、これと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部でアクリロニトリルのような極性物質が影響を受けない構造のもの。（注6）

【GC/MS】（一例）

(a)カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35～300℃程度であり、測定対象物質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。

(b)キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ60m程度の熔融シリカ製のものであって、内面に膜厚0.25～3μm程度のメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、又はシアノプロピルメチルポリシロキサン等を被覆したもの、又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

(c)検出器(MS)

電子衝撃イオン化法(以降EI法という)が可能で、選択イオン検出法(以降SIM検出法という)、又は、スキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。

(d)キャリア - ガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

(e)インタ - フェ - ス部

温度を200~300 程度に保つことができるもの。

(f)イオン源

温度を160~300 程度に保つことができ、十分なイオン化効率が得られるもの。

(g)測定用質量数(定量用質量数及び確認用質量数)

表4 - 2 に示す。

(注4)濃縮部で、低温濃縮に用いる冷媒には液体窒素(bp:-196)、液体酸素(bp:-183)等があるが、液体窒素では試料中の酸素の凝縮が起き、流路を閉塞することがある。また、低温濃縮時に、水分や二酸化炭素等により、流路の閉塞が生じることがあるので、流路が閉塞していないことを確認する。

(注5)トラップ管では冷却時に、水分、二酸化炭素等による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。濃縮管からの回収が速やかに行われ、初期に溶出する成分ピ - クが十分定量できる形状で得られる場合にはトラップ管の設置を省略できる。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置ごとに決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。

(注6)水を選択的に透過する高分子膜の市販品がある。

表 4 - 2 G C / M S 測定用質量数の例

測定対象物質	定量用	確認用	測定対象物質	定量用	確認用
ジクロロジフルオロメタン (別名CFC12)	85	87	クロロジフルオロメタン (別名HCFC22)	51	67
ジクロロトリフルオロエタン (別名CFC114)	50	52	1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (別名HCFC142b)	65	(85)*
塩化メチル	50	52	塩化エチル	62	64
1,3-ブタジエン	54	53	ブロメタン (別名臭化メチル)	94	96
クロロエタン	64	66	トリクロロメタン (別名CFC11)	101	103
1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン (別名HCFC141b)	81	61	2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (別名HCFC123)	85	133
トリクロロトリフルオロエタン (別名CFC113)	151	153	1,1-ジクロロエチレン	61	96
1,1-ジクロロ-2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン (別名HCFC225ca)	83	85	1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン (別名HCFC225cb)	167	100
ジクロロメタン	84	86	アクリロニトリル	52	53
n-ヘキサン	57	86	1,1-ジクロロエタン	63	65
1,2-ジクロロエチレン	96	98	クロロホルム	83	85
1,1,1-トリクロロエタン	97	99	四塩化炭素	117	119
1,2-ジクロロエタン	62	64	ベンゼン	78	77
トリクロロエチレン	130	132	1,2-ジクロロプロパン	63	62
trans-1,3-ジクロロプロパン	75	77	トルエン	91	92
cis-1,3-ジクロロプロパン	75	77	1,1,2-トリクロロエタン	99	85
テトラクロロエチレン	166	164	二臭化エチレン	107	109
クロロベンゼン	112	77	エチルベンゼン	91	106
m-,p-キシレン	91	106	o-キシレン	91	106
スチレン	104	103	1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	85
1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120	1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120
p-ジクロロベンゼン	146	148	o-ジクロロベンゼン	146	148
1,2,4-トリメチルベンゼン	180	182			

内標準物質					
トルエン-d ₈	98		フルオロベンゼン	96	
クロロベンゼン-d ₈	117				

*:CFC114による影響に注意

3) 操作

3) -1 試料採取 (試料採取容器への試料ガスの充てん)

(1) 試料採取容器の準備

(a) 参加機関は、試料採取容器 (キャニスター) の洗浄を行う。洗浄例を以下に示す。

試料採取容器 (内容積が 6 リットルのもの) (注7) は、13Pa (約 0.1mmHg) 以下に減圧し

た後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(試料採取容器は100 程度に加熱しておく)、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。その一定量をGC / MSで分析して分析対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値以下であることを確認する。

(b) 試料採取容器は、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

(2) 試料採取容器の送付

(a) 参加機関は、試料採取容器(内容積が6リットルのもの)1個を下記に送付する。

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1

住友精化(株)千葉工場技術室技術グループ

グループリーダー 安達富士夫 氏 宛

電話 047-483-0549

(3) 試料の採取

(a) 住友精化(株)は、調製した模擬大気(分析対象物質を含む人工空気バランスのガス)を試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に充てんする(注7)(注8)(注9)。

(4) 試料の送付(返送)

(a) 住友精化(株)は、試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に採取した試料を各参加機関に送付(返送)する。

(注7)試料として調製している模擬大気(分析対象物質を含む人工空気バランスのガス)の量に限りがあるために、試料採取容器は内容積が6リットルのものに限定する。

(注8)試料は以下の方法により充てんする。

試料採取容器の先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続する。試料採取容器内の圧力を測定した後、水100 μ lを添加し、試料採取容器のバルブを開いて、試料を充てんし、バルブを閉じる。なお、充てん後の圧力は大気圧以上(約150kPa)とする。

(注9)試料採取は汚染等がない方法を採用しており、試料採取容器の洗浄が十分であれば、同じ試料を送付できるため、トラベルブランクは実施していない。

3) -2 試験操作

試料についての試験操作は、(1)試料の濃縮を行った後、(2)SIM検出法又は(3)スキャン検出法により測定を行う。

(1) 試料の濃縮

試料採取容器を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料(注10)を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフロ-コントロ-ラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、分析対象物質の濃度及び分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。

濃縮部を一定時間加熱(一例として吸着濃縮管では180、低温濃縮管では90程度)して分析対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、

試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ（圧力差 ± 10kPa以上）がある場合は分析しない。

（注10）希釈した試料を用いる場合には、ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧する。試料加圧前圧力（ p ）と試料加圧後圧力（ P ）を記録し、加圧による希釈倍率（ $n = P / p$ ）を算出する。

(2) 試料の測定（SIM検出）

(a) 分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数を設定する。

(b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して分析対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、GCの昇温プログラムを開始する。

カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GCのカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。

(c) (a)で設定した各測定対象物質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11）。

(d) 検出された分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質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、あらかじめ作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各分析対象物質の量（ng）を求める。

（注11）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(4)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物質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。

(3) 試料の測定（スキャン検出）

(a) 測定用のパラメータを設定する。

(b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で加熱して分析対象物質を脱着し、分析カラムに導入して、GCの昇温プログラムを開始する。

カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GCのカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。

(c) (a)で設定した条件で $(m/z)=10 \sim 300$ 程度を0.5～1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。

(d) 取り込んだデータから分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。

(e) 検出された分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質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、あらかじめ作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各分析対象物質の量（ng）を求める。

(4) 検量線の作成

- (a) 濃度の最も低い加湿混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その一定量（例えば100mL）を濃縮部に濃縮する。加湿内標準ガスの一定量も濃縮部に一緒に濃縮した後、(1)から(2)又は(3)までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。他の濃度の加湿混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。（注12）。
- (b) (a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からGC/MSへの注入量が検量線の間程度のものであり、各測定対象物質毎に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定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。（注13）。
- (c) それぞれの濃度毎に各測定対象物質の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の強度比を求め、(b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。（注14）。
- (d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質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各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

（注12）容器からの回収率が80～120%であることが確認されている場合には、気体用シリンジ等で標準原ガスを直接濃縮部に注入してもよい。

（注13）この操作は、分析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14）分析対象物質のいずれかの強度比が(4)の(b)で算出した値の90～110%の範囲を越える場合は、その濃度の標準ガスを再度測定する。

(5) 空試験（操作ブランク）

- (a) 洗浄後、加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧した試料採取容器について、上記(1)から(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を求める（注15）。

（注15）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越える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

4) 結果の報告（濃度の算出）

上記3)-2で得られた結果から、次式を用いて20 における試料中の各分析対象物質の濃度(μg/m³)を算出する。

$$C = \frac{n \times (A_s - A_t)}{v \times 293 / (273 + t) \times Pa / 101.3}$$

C：20 における試料中の各分析対象物質の濃度(μg/m³)

n：希釈倍率（希釈しなかった場合はn=1）

A_s：濃縮した試料中の各分析対象物質の量(ng)

A_t：空試験値（操作ブランク値）(ng)

v : 分析に供した試料の濃縮量(L)

t : 試料分析時における温度()

P a : 試料分析時における大気圧(kPa)

5) その他

この方法は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年10月環境省 水・大気環境局大気環境課)に基づき作成している。