

第 1 編

有害大気汚染物質測定方法マニュアル

第1部 測定方法の総論

はじめに

本マニュアルは、有害大気汚染物質（継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気の汚染の原因となるもの）の環境大気中における濃度の実態の把握を目的としたものであり、特に人の長期的暴露の実態の把握を第一義的な目的とする。このため、本マニュアルにおける測定対象は、通常、人が生活する地域での環境大気であり、また、長期平均濃度の把握のため、原則として24時間又はそれ以上の平均濃度が把握できる方法とする。

本マニュアルは、ベンゼンをはじめとする多数の有害大気汚染物質の中で健康リスクが高く、大気中濃度を調査する必要がある物質について、すでに開発され実績のある測定方法の中から、検証試験を行ってその基本的性能が確認できた手法を、手分析によるモニタリングの標準的方法として提示したものである。しかし、測定方法にかかわる技術の進歩は著しく、これら新規の優れた手法を有効に活用することは重要である。一方、多様な性状や濃度レベルにある有害大気汚染物質に対して、一定の測定精度を担保しつつ、効率性の向上を図ることも必要となる。これらの観点から、本マニュアルでは測定方法を厳密に限定せず、測定担当者が実状に合った測定方法を採用できるように、測定方法を採用する際に確保すべき基準、条件などについても提示した。

第1部では有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質のうち、優先取組物質を中心に測定方法の総論を示した。

第1章 測定方法の概要

1 測定対象物質及び測定方法

本マニュアルにおける測定対象物質及び測定方法の記載箇所を表1に、測定対象物質と測定方法の対応表を表2に示す。なお、本マニュアルに示した方法により、表に示した物質以外にも測定可能な物質があるが、適用に際してはその妥当性について検討する必要がある。

表1 測定対象物質及び方法記載箇所

(a) ベンゼン等揮発性有機化合物（以降VOCsという）

アクリロニトリル	第2部 第1章 第1節
塩化ビニルモノマー	第2部 第1章 第1節、第2節
塩化メチル	第2部 第1章 第1節
クロホルム	第2部 第1章 第1節、第2節、第3節
1,2-ジクロロエタン	第2部 第1章 第1節、第2節、第3節
ジクロロメタン	第2部 第1章 第1節、第2節、第3節
テトラクロエチレン	第2部 第1章 第1節、第2節、第3節
トリクロエチレン	第2部 第1章 第1節、第2節、第3節
トルエン	第2部 第1章 第1節
1,3-ブタジエン	第2部 第1章 第1節
ベンゼン	第2部 第1章 第1節、第3節
アクリル酸エチル	第2部 第1章 第1節
アクリル酸メチル	第2部 第1章 第1節
イソプレン	第2部 第1章 第1節
イソプロピルベンゼン	第2部 第1章 第1節
エチルベンゼン	第2部 第1章 第1節
エピクロロヒドリン	第2部 第1章 第1節、第2章
塩化アリル	第2部 第1章 第1節
塩化ベンジル	第2部 第1章 第1節
キシレン類	第2部 第1章 第1節
クロロジブロモタン	第2部 第1章 第1節
クロロベンゼン	第2部 第1章 第1節
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	第2部 第1章 第1節
酢酸ビニル	第2部 第1章 第1節
四塩化炭素	第2部 第1章 第1節
1,4-ジオキサン	第2部 第1章 第1節、第2章
1,2-ジクロロエチレン	第2部 第1章 第1節
1,1-ジクロロエチレン	第2部 第1章 第1節
1,2-ジクロロプロパン	第2部 第1章 第1節
ジクロロプロモタン	第2部 第1章 第1節
o-ジクロロベンゼン	第2部 第1章 第1節
p-ジクロロベンゼン	第2部 第1章 第1節
スチレン	第2部 第1章 第1節
1,1,2,2-テトラクロロエタン	第2部 第1章 第1節
1,1,2-トリクロロエタン	第2部 第1章 第1節
1,2,3-トリクロロプロパン	第2部 第1章 第1節
1,2,4-トリクロロベンゼン	第2部 第1章 第1節、第3章
二臭化エチレン	第2部 第1章 第1節
二硫化炭素	第2部 第1章 第1節
4-ヒニル-1-シクロヘキセン	第2部 第1章 第1節

表1 測定対象物質及び方法記載箇所（つづき）

(a) ベンゼン等揮発性有機化合物（以降VOCsという）（つづき）

1-ブ ^o ロモ ^o ロ ^o パン	第2部 第1章 第1節
2-ブ ^o ロモ ^o ロ ^o パン	第2部 第1章 第1節
ブ ^o ロモホルム	第2部 第1章 第1節
ブ ^o ロモタン（別名臭化メチル）	第2部 第1章 第1節
n-ヘキサン	第2部 第1章 第1節
メタクリル酸メチル	第2部 第1章 第1節
クロロエタン	第2部 第1章 第1節
1,1-ジ ^o クロロエタン	第2部 第1章 第1節
1,1,1-トリ ^o クロロエタン	第2部 第1章 第1節
トリメチルベンゼン類	第2部 第1章 第1節
1-クロロ-1,1-ジ ^o フルオロエタン（別名 HCFC142b）	第2部 第1章 第1節
クロロジ ^o フルオロメタン（別名 HCFC22）	第2部 第1章 第1節
ジ ^o クロロジ ^o フルオロメタン（別名 CFC12）	第2部 第1章 第1節
ジ ^o クロロテトラ ^o フルオロエタン（別名 CFC114）	第2部 第1章 第1節
2,2-ジ ^o クロロ-1,1,1-トリ ^o フルオロエタン（別名 HCFC123）	第2部 第1章 第1節
1,1-ジ ^o クロロ-1-フルオロエタン（別名 HCFC141b）	第2部 第1章 第1節
1,3-ジ ^o クロプロ ^o ペン	第2部 第1章 第1節
1,1-ジ ^o クロロ-2,2,3,3,3-ペン ^o タフルオロプロ ^o パン （別名 HCFC225ca）	第2部 第1章 第1節
1,3-ジ ^o クロロ-1,2,2,3,3-ペン ^o タフルオロプロ ^o パン （別名 HCFC225cb）	第2部 第1章 第1節
トリ ^o クロトリ ^o フルオロエタン（別名 CFC113）	第2部 第1章 第1節
トリ ^o クロフル ^o オロメタン（別名 CFC11）	第2部 第1章 第1節
酢 ^o 酸エチル	第2部 第1章 第1節

(b) 高極性揮発性有機化合物

2-エトキシエタノール	第2部 第2章
エピ ^o クロヒド ^o リン	第2部 第1章 第1節、第2章
1,4-ジ ^o オキサン	第2部 第1章 第1節、第2章
N,N-ジ ^o メチルホルムアミド	第2部 第2章
2-n-ブ ^o トキシエタノール	第2部 第2章
2-メ ^o キシエタノール	第2部 第2章
2-メ ^o キシエタノール	第2部 第2章

表1 測定対象物質及び方法記載箇所（つづき）

(c) ナフタレン等揮発性及び半揮発性有機化合物

ナフタレン	第2部 第3章
1-メチルナフタレン	第2部 第3章
2-メチルナフタレン	第2部 第3章
ビフェニル	第2部 第3章
ベンゾトリクロライト ⁶	第2部 第3章
1, 2, 4-トリクロロベンゼン	第2部 第1章 第1節、第3章

(d) ベンゾ[a]ピレン

ベンゾ[a]ピレン	第3部 第1章 第1節、第2節、第2章
-----------	---------------------

(e) 多環芳香族炭化水素 (PAH)

フェナントレン	第3部 第2章
アントラセン	第3部 第2章
フルオランテン	第3部 第2章
ピレン	第3部 第2章
ベンズ[a]アントラセン	第3部 第2章
クリセン	第3部 第2章
ベンゾ[b]フルオランテン	第3部 第2章
ベンゾ[j]フルオランテン	第3部 第2章
ベンゾ[k]フルオランテン	第3部 第2章
ベンゾ[e]ピレン	第3部 第2章
ベンゾ[a]ピレン	第3部 第1章 第1節、第2節、第2章
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	第3部 第2章
ジベンズ[a,h]アントラセン	第3部 第2章
ベンゾ[ghi]ペリレン	第3部 第2章

(f) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド

ホルムアルデヒド ⁷	第4部 第1章 第1節、第2節、第3節、第4節、第5節
アセトアルデヒド ⁷	第4部 第1章 第1節、第2節、第3節、第4節、第5節

表1 測定対象物質及び方法記載箇所（つづき）

(g) 酸化エチレン及び酸化プロピレン

酸化エチレン	第4部 第2章
酸化プロピレン	第4部 第2章

(h) 重金属類（水銀等の測定方法が異なる元素は別に分類する）

ニッケル	第5部 第1章 第3節、第4節、第5節、第6節
マンガン	第5部 第1章 第3節、第4節、第5節、第6節
クロム	第5部 第1章 第3節、第4節、第5節、第6節、第9節
ベリリウム	第5部 第1章 第3節、第4節、第5節
ヒ素	第5部 第1章 第3節、第7節、第8節
カドミウム	第5部 第1章 第3節
鉛	第5部 第1章 第3節
亜鉛	第5部 第1章 第3節
アンチモン	第5部 第1章 第3節
銀	第5部 第1章 第3節
コバルト	第5部 第1章 第3節
セレン	第5部 第1章 第3節
銅	第5部 第1章 第3節
バナジウム	第5部 第1章 第3節
スズ	第5部 第1章 第3節
モリブデン	第5部 第1章 第3節
バリウム	第5部 第1章 第3節
チタン	第5部 第1章 第3節
セリウム	第5部 第1章 第3節

※ここでは、各元素の分析方法の記載場所を示した。試料採取方法は第1節、前処理方法は第2節に記載されている。

(i) 水銀及びその化合物

水銀	第5部 第2章
----	---------

(j) ほう素化合物

ほう素化合物	第5部 第3章
--------	---------

表2(1) マニュアルに記載された測定対象物質と測定方法の対応表（有機化合物）

		試料採取 - 前処理						分析				
		容器採取法	固体吸着 加熱脱着法	固体吸着 溶媒抽出法	フィルタ捕集 溶媒抽出法	フィルタ/ 固相吸着捕集 溶媒抽出法	固相 (DNPH) 捕集 溶媒抽出法	溶液 (DNPH) 吸収 溶媒抽出法	固相 (HBI) 捕集 溶媒抽出法	ガスクロマトグラフ 質量分析法	ガスクロマトグラフ 質量分析法 (熱イオン化検出器法)	高速液体クロマトグラフ 質量分析法
V O C s	アクリロニトリル	○							○			
	塩化ビニルモノマー	○	○						○			
	クロホルム	○	○	○					○			
	1,2-ジクロエタン	○	○	○					○			
	ジクロロメタン	○	○	○					○			
	テトラクロエチレン	○	○	○					○			
	トリクロエチレン	○	○	○					○			
	1,3-ブタジエン	○							○			
	ベンゼン	○		○					○			
その他の VOCs	○							○				
高極性 VOCs				○					○			
ナフレン等 VOCs 及び SVOCs				○					○			
ベンゾ [a] ピレン					○				○		○	
多環芳香族炭化水素						○			○			
ホルムアルデヒド 及び アセトアルデヒド							○		○	○	○	○
酸化エチレン 及び 酸化プロピレン								○	○			

表2(2) マニュアルに記載された測定対象物質と測定方法の対応表（無機化合物）

		試料採取 - 前処理						分 析										
		フィルタ捕集 - ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸法	フィルタ捕集 - 圧力容器法	フィルタ捕集 - 塩酸・過酸化水素法 *1	フィルタ捕集 - 硫酸・塩酸（王水）法 *1	フィルタ捕集 - 硝酸・硫酸法	溶媒抽出法	フィルタ捕集 - アルカリ溶融法	金アマルガム捕集法	フィルタ/吸収液捕集 - 圧力容器法等	誘導結合プラズマ質量分析法 *2	誘導結合プラズマ発光分析法 *2	電気加熱原子吸光法 *2	フレイム原子吸光法 *2	水素化物発生原子吸光法	水素化物発生誘導結合プラズマ発光分析法	ジフェニルカルバジド吸光度法	冷原子吸光法
重 金 属 類	クロム		○					○			○	○	○	○			○	
	ニッケル	○	○	△	△						△	○	○	○				
	ひ素		○				○				○				○	○		
	ベリリウム	○	○	△	△						△	○	○					
	マンガン	○	○	△	△						△	○	○	○				
	その他の金属		○								○							
	水銀							○										○
	ほう素								○	○								

*1：いずれの測定方法においても事前の回収率確認は必要事項であるが、△印となっているこれらの前処理方法は特に注意を要する。○印の前処理方法と同等の回収率（90%以上）が得られることが確認された場合に用いることができる。

*2：前処理方法として圧力容器法を用いた場合に適用するため△印としているが、他の前処理方法での適用も可能。

2 用語の定義と参照資料

(1) 用語の定義

本測定方法を利用するに当たって使用されている用語の定義を示す。

GC	ガスクロマトグラフィ (Gas Chromatography) 又はガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph)
MS	質量分析法 (Mass Spectrometry) 又は質量分析計 (Mass Spectrometer)
GC-MS	ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ質量分析計
FID	水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector)
ECD	電子捕獲検出器 (Electron Capture Detector)
FTD	熱イオン化検出器 (Flame Thermionic Detector)
GC-FTD	ガスクロマトグラフ-熱イオン化検出器
ELCD	電気伝導度検出器 (Electrical Conductivity Detector)
PID	光イオン化検出器 (Photo-ionization Detector)
ICP	誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma)
AES	発光分析法 (atomic emission spectrometry) 又は発光分析装置 (atomic emission spectrometer)
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析法又は誘導結合プラズマ質量分析装置
ICP-AES	誘導結合プラズマ発光分析法又は誘導結合プラズマ発光分析装置
HPLC	高速液体クロマトグラフィ (High performance liquid chromatography) 又は高速液体クロマトグラフ (High performance liquid chromatograph)
LC-MS	高速液体クロマトグラフ質量分析法 (Liquid Chromatography - Mass Spectrometry) 又は高速液体クロマトグラフ質量分析装置 (Liquid Chromatography - Mass Spectrometer)
HV	ハイボリウムエアサンプラ (High volume air sampler)
LV	ローボリウムエアサンプラ (Low volume air sampler)
VOCs	揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds)
HCFC	ハイドロクロロフルオロカーボン (hydro chloro fluoro carbon)
DNPH	ジニトロフェニルヒドラジン (Dinitrophenylhydrazine)
B[a]P	ベンゾ[a]ピレン (Benzo[a]pyrene)
PAH	多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
BTB	ブロムチモールブルー指示薬 (BromThymol Blue)
MIBK	メチルイソブチルケトン (Methyl isobutyl ketone)
DDTC	ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (Sodium Diethyldithiocarbamate)
HCB	ヘキサクロロベンゼン (Hexachlorobenzene)
PFTBA	パーフルオロトリブチルアミン (Perfluorotributylamine)
PFK	パーフルオロケロセン (Perfluorokerosene)
CRM	標準試料 (Certified reference material)
SIM	選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)
PTV	プログラム昇温気化注入
EI	電子衝撃イオン化法
RRF	相対感度係数 (Relative Response Factor)
Vol%	体積百分率 (Volume per unit volume)

ppm	100 万分の 1 (Parts per million; 10^{-6})
ppb	10 億分の 1 (Parts per billion; 10^{-9})
kPa	キロパスカル (kilo Pascal, $760\text{mmHg}=101.325\text{kPa}$)
mmHg	水銀柱ミリメートル
μg	マイクログラム (Microgram; 100 万分の $1\text{g}; 10^{-6}\text{g}$)
ng	ナノグラム (Nanogram; 10 億分の $1\text{g}; 10^{-9}\text{g}$)
amu	1 質量単位 (amu)
sr	サロゲート (surrogate)
ss	シリンジスパイク (Syringe Spike)

目標定量下限値 環境基準・指針値等の 1/10 の濃度

EPA 米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency)

WHO 世界保健機構 (World Health Organization)

PRTR 化学物質排出移動量届出制度 (Pollutant Release and Transfer Register)

(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 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)
- JIS K 0116 (発光分光分析方法通則)
- JIS K 0121 (原子吸光分析方法通則)
- JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則)
- JIS K 0124 (高速液体クロマトグラフ分析通則)
- 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 8761 (フロー型面積流量計による流量測定方法)
- 大気汚染物質測定法指針 (昭和62年 環境庁)
- 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)
- 特定悪臭物質の測定の方法 (昭和47年 環境庁告示第9号)
- 水質汚濁に係る環境基準について (昭和46年 環境庁告示第59号)
- 環境大気常時監視マニュアル 第6版 (平成22年 環境省)

3 目標定量下限値

本マニュアルにおいては、定量下限値や操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「目標定量下限値」を導入した。目標定量下限値は、測定等の目的等に照らして決定されるが、本マニュアルにおいては表3に示すように原則として、環境基準や指針値の設定されている物質では環境基準や指針値の1/10、それ以外の物質では参考値(EPA発がん性 10^{-5} リスク濃度やWHO欧州事務局ガイドライン濃度)の1/10の濃度とする。しかし、分析上の感度が不十分であったり、ブランク値の低減が極めて困難なために目標定量下限値の達成が厳しい物質では、表3中のカッコ内に示す暫定値を当面の目標定量下限値とする。ホルムアルデヒドは捕集剤のブランクが高いために暫定値を設けてきたが、ブランクが低い捕集剤が市販されてきていることから、目標定量下限値である $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の達成を心がけるべきである。また、環境基準や指針値が新たに設定されたことにより以前のマニュアルよりも目標定量下限値が高くなっている物質や目標定量下限値が設定されていない物質を含めた全ての測定対象物質について、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。

表3 目標定量下限値 (環境基準等の1/10等)

分類 及び 物質名		目標定量下限値
VOCs	アクリトリル	$0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	塩化ビニルモノマー	$1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	クロロホルム	$1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	1,2-ジクロロエタン	$0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	ジクロロメタン	$15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	テトラクロロエチレン	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	トリクロロエチレン	$20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	1,3-ブタジエン	$0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	ベンゼン	$0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *1
	エピクロヒドリン	$0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
	四塩化炭素	$0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
	1,1,2,2-テトラクロロエタン	$0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
	1,1,2-トリクロロエタン	$0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
	二臭化エチレン	$0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (暫定値 $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$) *2
	ブromホルム	$0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
1,3-ジクロロプロペン	$0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2	
その他のVOCs	$0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *5	
高極性VOCs	エピクロヒドリン	$0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *2
	その他の高極性VOCs	$0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *4
ナフタレン等VOCs及びSVOCs		$1 \text{ng}/\text{m}^3$ *4

ベンゾ[a]ピレン		0.011 ng/m ³ *3		
多環芳香族炭化水素（ベンゾ[a]ピレンを除く）		0.05 ng/m ³ *4		
アセトアルデヒド		0.5 μg/m ³ *2		
ホルムアルデヒド		0.08 μg/m ³ （暫定値 0.8 μg/m ³ ） *2		
酸化エチレン		0.01 μg/m ³ *4		
酸化プロピレン		0.3 μg/m ³ *2		
重金属類	ベリリウム及びその化合物	0.4 ng/m ³ *2		
	クロム及びその化合物	0.025 ng/m ³ *3 #		
	マンガン及びその化合物	15 ng/m ³ *3		
	ニッケル化合物	2.5 ng/m ³ *1		
	ヒ素及びその化合物	0.6 ng/m ³ *1		
	カドミウム及びその化合物	0.6 ng/m ³ *2		
	鉛及びその化合物	50 ng/m ³ *3		
	バリウム及びその化合物	100 ng/m ³ *3		
		HV(Q)-ICP/MS	LV(F)-ICP/MS	*6
	亜鉛及びその化合物	20 ng/m ³	0.5 ng/m ³	
	アンチモン及びその化合物	0.2 ng/m ³	0.05 ng/m ³	
	銀及びその化合物	0.1 ng/m ³	0.05 ng/m ³	
	コバルト及びその化合物	0.1 ng/m ³	0.05 ng/m ³	
	スズ及びその化合物	5 ng/m ³	0.25 ng/m ³	
セリウム及びその化合物	2 ng/m ³	0.01 ng/m ³		
セレン及びその化合物	2 ng/m ³	0.5 ng/m ³		
チタン及びその化合物	50 ng/m ³	1 ng/m ³		
銅及びその化合物	5 ng/m ³	1 ng/m ³		
バリウム及びその化合物	20 ng/m ³	0.1 ng/m ³		
モリブデン及びその化合物	50 ng/m ³	0.2 ng/m ³		
水銀及びその化合物		4 ng/m ³ *1		
ほう素化合物		10 ng/m ³ *4		

*1：日本の環境基準又は指針値の1/10

*2：EPA10⁻⁵リスクレベル基準の1/10

*3：WHO欧州事務局ガイドラインの1/10

*4：基準値等が定められていないため、検証試験の結果をもとに表に示す濃度とする。

*5：これまでは「概ね1 μg/m³が測定可能である」としてきたが、近年の分析装置の進歩により測定感度が上がっているため、0.1 μg/m³を測定することが望ましい。

*6：これまでは、石英繊維フィルタのブランクや感度の悪い装置を考慮して高めの値を示していたが、ここでは、比較的低濃度の測定値が得られる方法の中から実際の使用状況を考慮し、2つの方法についての定量下限値を示す。HV(Q)-ICP/MS は石英繊維フィルタを装着したハイボリウムエアサンプラにより 1000L/min で 24 時間試料を採取し、ICP/MS で分析した

場合の下限値であるが、ここで示した数値のほとんどはフィルタブランク値から算出されたものである。ふっ素樹脂フィルタを用いることでさらに10分の1から100分の1低い濃度が測定できる。LV(F)-ICP/MSはふっ素樹脂フィルタを装着したローボリウムエアサンプラにより20L/minで1週間試料を採取し、ICP/MSで分析した場合の下限値である。

#: 目標定量下限値は6価クロムについての値である。本マニュアルに示した方法では全クロムとして測定されることとなり、概ね10ng/m³が測定可能である

なお、ここに示した目標定量下限値等は、基となる基準値等に変更があった場合には随時変更されるものである。また、目標定量下限値等が高いものでは、その目標定量下限値に関係なく、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来の濃度変化を見るために、定量下限値をできるだけ小さくして低濃度まで測定するべきである。

4 試料採取方法

4.1 試料採取方法の分類と適用

(1) VOCs

揮発性有機化合物の試料採取方法の3法は相互に補完し合った方法として、VOCsの測定に用いられるため測定対象物質の多くが重複しており、状況に応じて選択すべき方法である。これらの3法の特徴を表4に示す。ただし、当該方法の適用の際には、表中に記載した事項に留意しないと分析できない物質もある。

表4 VOCsの測定方法とその特徴

特徴	容器採取-GC-MS法	固体吸着-加熱脱着-GC-MS法	固体吸着-溶媒抽出-GC-MS法
長所	<ul style="list-style-type: none"> ・24時間の平均濃度が測定できる ・容器の再利用が可能 ・測定の自動化が可能 ・再測定が可能 ・有害な試薬を使用しない ・試料採取が簡単である（減圧採取法） 	<ul style="list-style-type: none"> ・低濃度の物質が測定できる ・有害な試薬を使用しない ・測定の自動化が可能 ・捕集管の輸送、保管が容易 	<ul style="list-style-type: none"> ・24時間の平均濃度が測定できる ・カラムへの負荷量が増減できる ・吸着剤のブランクの影響が小さい ・標準物質、内標準物質の添加が容易 ・再測定が可能 ・捕集管の輸送、保管が容易
短所	<ul style="list-style-type: none"> ・容器等の試料採取装置が高価 ・標準ガス、ブランクガスの調製に加湿ゼロガス及び濃度調整装置等が必要 ・容器の洗浄装置が必要 ・容器内の水分の影響を考慮する必要がある ・容器の輸送、保管に大きなスペースが必要 	<ul style="list-style-type: none"> ・再測定ができない ・低沸点化合物では捕集効率が悪い ・捕集効率は温度、湿度の影響を受ける ・長時間の平均濃度の測定が難しい ・分析カラムへの負荷量をオーバーしやす ・吸着剤のブランクの影響がある 	<ul style="list-style-type: none"> ・低沸点化合物では捕集効率が悪い ・捕集効率は温度、湿度の影響を受ける ・低濃度の物質の測定が難しい ・測定の自動化が難しい ・有害な試薬を使用する
各測定方法を採用するに当たり事前に確認すべき主要な事項	<ul style="list-style-type: none"> ・採取系、濃縮導入系からの汚染及び回収率 ・定量下限値の確保と試料濃縮量 ・試料採取容器中の水分量の影響 ・ブランク値 ・試料の濃度範囲と定量可能範囲（検量線）の対応性 	<ul style="list-style-type: none"> ・捕集系、濃縮導入系からの汚染及び回収率 ・定量下限値の確保と試料採取量 ・空気中の湿度の影響と試料採取量 ・分析カラムへの負荷量と試料採取量 ・吸着剤の破過容量及び捕集効率と試料採取量 ・加熱による熱分解の有無 ・ブランク値 ・試料の濃度範囲と定量可能範囲（検量線）の対応性 	<ul style="list-style-type: none"> ・捕集系、前処理系からの汚染及び回収率 ・定量下限値の確保と試料採取量 ・空気中の湿度の影響と試料採取量 ・吸着剤の破過容量及び捕集効率と試料採取量 ・ブランク値 ・試料の濃度範囲と定量可能範囲（検量線）の対応性
測定条件の変更等、個別対処が必要となる物質及び対処例(*)		<ul style="list-style-type: none"> ・吸着剤からの回収が不安定な物質 物質名：アクリロトリル 対処例：吸着剤等の変更 ・熱分解の恐れがある物質 物質名：1,3-ブタジエン 対処例：吸着剤、加熱温度等の変更 ・吸着剤のブランクが大きい物質 物質名：ベンゼン 対処例：吸着剤等の変更 	<ul style="list-style-type: none"> ・溶媒による抽出率が低い物質（～60%） 物質名：アクリロトリル 対処例：抽出溶媒の変更 ・破過する恐れがある物質 物質名：塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン 対処例：吸着剤等の変更

*: 測定条件の変更等をする場合は必要に応じて8. 測定方法の採用のための評価に準じて検討を行う必要がある。

a) 容器採取法

容器を使用して、試料を採取する方法であり、減圧で採取を終了する減圧採取法とポンプで大気圧以上まで加圧して採取する加圧採取法がある。減圧採取した試料は、一旦ゼロガス（純窒素又は精製空気）で加圧した後、分析に供するため、試料中の濃度計算の際には加圧による希釈率を考慮する必要がある。本法は多成分の同時採取ができ、採取した試料は数回の繰り返し分析が可能である。試料導入時に大気中の濃度及び検出器の感度に応じて適当な量の試料を濃縮し分析できるため、濃度範囲が広いことが予想される試料に対して有効である。また、多成分同時分析に十分対応できる方法であり、今後新しい測定対象物質へ拡張できる可能性も高い。保存性についても一般的に良好であり、容器の再利用も可能である。

b) 固体吸着－加熱脱着法

吸着剤を充てんした捕集管により試料を捕集し、加熱脱着により測定対象物質を回収する方法である。捕集した試料の全量を分析に供することができるので低濃度の試料の分析に適している。ただし、物質の性状、捕集量及び吸着剤の充てん量や特性により破過が生じる場合がある。また、吸着力の強い吸着剤では、加熱脱着時に十分回収できない物質や熱分解を起こす物質がある。このため、多くの物質を同時に採取して分析する場合には、吸着力の強いものと弱いものを積層して用いる。吸着剤の選定や充てん量の決定に当たっては各物質の破過容量、回収率及び熱分解の有無等についてあらかじめ十分検証する必要がある。表5に各種吸着剤と測定対象物質の組み合わせの例を示す。

また、測定対象物質の大気中濃度が物質により大幅に異なることが予想される試料の場合には、全物質の同時測定は難しいので、測定対象物質を高濃度と低濃度のグループに分け、数本の捕集管を用意しそれぞれ捕集量を加減する。高濃度グループではカラムへの試料導入量がカラムの負荷容量や検出器の定量範囲を超えないように、捕集量の加減やスプリット方式の採用等により調節する必要がある。

本法は固体吸着－溶媒抽出法と同様に比較的簡便な方法であるが、ガスクロマトグラフ質量分析計への導入には専用の導入装置が必要である。捕集管は再利用が可能であるが、十分な洗浄が必要である。また、全量導入のためブランク値の影響がしやすいので、使用直前に捕集管の洗浄を行い、ブランク値を低く抑える必要がある。

c) 固体吸着－溶媒抽出法

吸着剤を充てんした捕集管により試料を捕集し、溶媒抽出により測定対象物質を回収する方法である。容器採取法と同様に多成分の同時捕集ができ、捕集した試料は数十回の繰り返し分析が可能である。吸着剤に捕集した試料を溶媒で抽出する際に希釈されること、試験液のキャピラリーカラムへの導入量が少ないこと等を考慮して試料の捕集量を決める必要がある。抽出する溶媒の純度が悪いと測定時の妨害となる。測定に際しては、クロマトグラム上で溶媒ピークと重なる物質については測定できない。また、捕集量が多くなるため破過を起こす物質もあるので事前に確認する。簡便で分析コストの安い方法である。

表5 各種吸着剤と測定対象物質の組み合わせの例

捕集管へ充てんする吸着剤	測定対象物質の揮発性範囲	最高使用温度(°C)	比表面積(m ² /g)	測定対象物質の例
Carbotrap C Carbopack C	n-C ₈ ~n-C ₂₀	>400	12	アルキルベンゼン
Tenax TA	bp100~400°C n-C ₇ ~n-C ₂₆	350	35	ベンゼン以外の芳香族、非極性化合物 (bp>150°C) および中揮発性極性化合物 (bp>150°C)
Tenax GR	100~450°C n-C ₇ ~n-C ₃₀	350	35	アルキルベンゼン、PAHs、PCBsおよびTenax TAと同じ化合物
Carbotrap Carbopack B	(n-C ₄)n-C ₅ ~n-C ₁₄	>400	100	ケトン類、アルコール類、アルデヒド類を含むVOCs (bp>75°C) およびC ₄ ~C ₁₅ の非極性化合物、パーフルオロカーボン・トレーサース
Chromosorb 102	50~200°C	250	350	含酸素化合物およびシクロメタンより揮発性の低いハロホルムを含む広範囲のVOCs。
Chromosorb 106	50~200°C	250	750	n-C ₅ ~n-C ₁₂ の炭化水素を含む広範囲のVOCs および揮発性含酸素化合物
Porapak Q	50~200°C n-C ₅ ~n-C ₁₂	250	550	含酸素化合物を含む広範囲のVOCs。
Porapak N	50~150°C n-C ₅ ~n-C ₈	180	300	揮発性ニトリル類、アクリロニトリル、アセトニトリルおよびプロピロニトリル用。ピリジジン、揮発性アルコール、エタノール、MEKにも使用可。
Spherocarb	-30~150°C n-C ₃ ~n-C ₈	>400	1200	VCM、エチルオキシド、CS ₂ 、CH ₂ Cl ₂ 、CH ₃ Cl等の非常に揮発性の高い化合物およびメタノール、エタノール、アセトン等の揮発性極性化合物。
*Carbosieve SIII *Carboxene 1000	-60~80°C	500	800	(C ₂)C ₃ 、C ₄ 炭化水素のような極端に揮発性の高い化合物。
Molecular Sieve	-60~80°C	350		1,3-ブタジエンと亜酸化窒素用。
*Charcoal	-80~50°C	>400	>1000	C ₂ 、C ₃ 、C ₄ 炭化水素類に用いるが、不純物として含まれる重金属が熱脱離の際、目的成分の分解を促進するおそれがある。

*印：水を保持するので、高湿度 (>90%) の採気では試料量を1/10以下にする。

(2) アルデヒド類

誘導体生成－溶媒抽出法

本法は特定の化合物に特有な選択的捕集法であり、アルデヒド類の測定に用いられる。

試料採取は、シリカの担体に反応試薬を含浸した捕集剤に誘導体を生成する固体捕集法と、反応試薬を含む吸収液中で誘導体を生成する溶液吸収法がある。アルデヒド類の捕集では反応試薬として2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いる。

本法ではブランク値の低減が重要であり、反応試薬のブランク値や試料採取後の保存等に注意する。

(3) 酸化エチレン

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させ乾燥させたものを充てんした捕集管を用い、24時間大気試料を採取する。酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取する。

(4) 重金属類

a) ハイポリウムエアサンプリング法

試料を通常 0.7～1.5m³/minの流量で吸引し、浮遊粉じんをフィルタ上に捕集する。捕集用フィルタは粒径 0.3μmの粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有し、圧力損失及び吸湿性が低く、ガス状物質の吸着も少なく、分析の妨害となる物質を含まないものが望ましい。通常、石英繊維製フィルタ、ふっ素樹脂製フィルタ及びニトロセルロース製フィルタ等が用いられる。

試料採取時には、地上から舞い上がる粉じん等の影響を受けないように、また他の測定機器に影響を与えないように注意する。

b) ローポリウムエアサンプリング法

試料を通常20L/minの流量で吸引し、浮遊粉じんをフィルタ上に捕集する。捕集用フィルタは粒径 0.3μmの粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有し、圧力損失及び吸湿性が低く、ガス状物質の吸着も少なく、分析の妨害となる物質を含まないものが望ましい。通常、石英繊維製フィルタ、ふっ素樹脂製フィルタ及びニトロセルロース製フィルタ等が用いられる。

環境基準に定める浮遊粒子状物質の測定では、サイクロン方式や多段方式の分粒装置により大きな粒子を除き、粒径10μm以下の浮遊粒子状物質を採取するが、本マニュアルにおいては分粒装置を使用せず全ての粒子を採取する。採取時間は1週間又は2週間とする。

(5) 水銀及びその化合物

珪藻土粒子等の表面に金を焼き付けした捕集剤を充填した捕集管に、大気中の水銀を0.1～0.5L/min程度の流量で24時間吸引し、金アマルガムとして捕集する。

(6) ベンゾ[a]ピレン

a) ハイポリウムエアサンプリング法

試料を通常 0.7～1.5m³/minの流量で吸引し、浮遊粉じんをフィルタ上に捕集する。捕集用フィルタは粒径 0.3μmの粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有し、圧力損失及び吸湿性が低く、ガス状物質の吸着も少なく、分析の妨害となる物質を含まないものが望ましい。通常、石英繊維製フィルタ、ガラス繊維製フィルタ等が用いられる。

試料採取時には、地上から舞い上がる粉じん等の影響を受けないように、また他の測定機器に影響を与えないように注意する。

b) ローポリウムエアサンプリング法

試料を通常20L/minの流量で吸引し、浮遊粉じんをフィルタ上に捕集する。捕集用フィルタは粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有し、圧力損失及び吸湿性が低く、ガス状物質の吸着も少なく、分析の妨害となる物質を含まないものが望ましい。通常、石英繊維製フィルタ、ガラス繊維製フィルタ等が用いられる。

(7) 多環芳香族炭化水素類

試料を通常 10L/minの流量で吸引し、フィルタ上及び樹脂系吸着剤に捕集する。捕集用フィルタは粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有するもの。吸着材はオクタデシル基やスチレンジビニルベンゼン共重合体によるもの。フィルタ、吸着材のいずれも圧力損失及び吸湿性が低く、分析の妨害となる物質を含まないものが望ましい。

4.2 試料採取時間

試料採取時間は24時間（又は24時間単位でそれ以上）とするが、停電等の止むを得ない理由により試料採取の途中で採取装置が停止し、試料採取のやり直しが困難である場合、20時間以上の試料採取が行われていればこれを有効とできる。ただし、1日平均値として24時間測定が基本であるので、途中で意図的に試料採取を止めることは避けるべきである。

1時間値が得られる自動測定装置による測定結果を用いて、日内変動が大きいと考えられるベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエンの四季（約100日）の4地点のデータから、地域ごとに24時間平均値と20時間平均値を比較した結果では、96%以上のデータが30%以内の誤差に、92%以上のデータが20%以内の誤差に収まっている。なお、24時間平均値と比較して95%以上のデータが収まる誤差は、21時間平均値では25%、22時間平均値では15%、23時間平均値では10%以内となっている。

5 分析方法の分類と適用

採取した測定対象物質は適切な前処理の後、以下に示す分析方法により定量する。揮発性有機化合物（VOCs、アルデヒド類、酸化エチレン）とベンゾ[a]ピレン及びその他の多環芳香族炭化水素類はガスクロマトグラフ質量分析（以降GC-MSという）法、ガスクロマトグラフ（以降GCという）法、高速液体クロマトグラフ（以降HPLCという）法、又は高速液体クロマトグラフ質量分析（以降LC-MSという）法により分析する。

本マニュアルでは、VOCsの分析方法として多成分同時分析及び新規測定対象物質の追加を考慮して、GC-MS法を採用したが、他の検出器を装備したGC法の採用についても今後検討する必要がある。

一方、重金属類はフレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析（以降ICP-AESという）法、誘導結合プラズマ質量分析（以降ICP-MSという）法又はジフェニルカルバジド吸光度法で測定し、水銀及びその化合物は加熱気化冷原子吸光法で測定する。

(1) 揮発性有機化合物（VOCs、アルデヒド類、酸化エチレン）及びベンゾ[a]ピレン

a) GC-MS法

質量分析計（以降MSという）は高感度で選択性に優れ、GCで分離できるほとんどの化合物に応答するため、GCの検出器として適しており、キャピラリーカラムを用いる高分解能GCの検出器として汎用されている。しかし、MSの感度はイオン源や分離管の汚れによる影響を受けやすいので、標準物質による感度のチェックをして測定値の信頼性を確保する必要がある。一般的

な感度確認用の標準物質としては、4-ブロモフルオロベンゼン等がある。また、感度が大きく変動した場合には質量校正用物質を用いて質量校正を行う必要がある。質量校正用物質としては、パーフルオロトリブチルアミン (PFTBA) やパーフルオロクロセン (PFK) 等がある。連続測定時には、必要に応じて標準溶液又は標準ガスを測定し、感度の変動を確認する。

キャピラリーカラムは内径が小さいものほど分離が良好であり、検出器に直接接続することにより試料の全量をMSに導入できる内径0.32mm以下のカラムを使用する。しかし、容器採取法や固体吸着-加熱脱着法ではピークが広がり易いので、カラムへの試料導入時に低温濃縮等を行いピークの広がりを抑える。また、カラムの負荷量が小さいので、試料の濃縮量（容器採取法）や捕集量（固体吸着-加熱脱着法）に注意する必要がある。MSの感度の変動を補正するために、各測定毎に内標準物質を添加する。

固体吸着-溶媒抽出法では、前述の理由のほかに試料注入量のばらつきの影響を補正するために内標準物質を添加する。

b) GC法

一斉分析の方法として、GC-MS法以外に試料濃度、機器の安定性、応答の直線性等を考慮して他の検出器を用いてもよい。

検出器としては、水素炎イオン化検出器 (FID)、電子捕獲検出器 (ECD)、熱イオン化検出器 (FTD)、電気伝導度検出器 (ELCD)、光イオン化検出器 (PID) 等がある。各々の検出器の特徴、検出下限値等については表6に示すが、FIDは定量性には優れるが選択性の点で問題があり、ECDは一部の物質については非常に高感度であり選択性に優れるが、定量範囲が狭く、分子内のハロゲンの数が2個以下の物質では感度が劣る。FTDは含窒素化合物と含りん化合物に高感度で選択的に応答する。ELCDは分子内の塩素数及び臭素数に比例する応答を示すが感度に問題が残る。また、PIDは芳香族炭化水素類や不飽和炭化水素類に対して高感度である。これらの特徴を考慮し、目標定量下限値に合わせてGCへの試料の注入量を設定する。

また、これらの検出器は単独で使用する他に、カラムや他の検出器等との組み合わせを考慮することで、より効果的な測定が可能となる。組合せ例としては、シングルカラム・マルチ検出器、マルチカラム・マルチ検出器、カラムスイッチング・シングル検出器、カラムスイッチング・マルチ検出器等が考えられる。

なお、本マニュアルには、これらの検出器の中でGC-FTDによるアルデヒド類の測定例以外は記載されていないが、今後、他の検出器についても採用の可能性について検証する必要がある。

c) LC-MS法

LC-MS法は、難揮発性、高極性物質や熱に不安定な物質など、GC-MSでは分析困難であった化学物質を測定対象にすることができる分析方法で、近年装置の急速な性能向上により、複雑で未知の共存物質を有する環境試料への応用が検討され始めた。アルデヒド類の測定では、前処理の簡易なHPLC法と高感度で選択性の高いMS法の利点をあわせ持った分析が可能である。

d) HPLC法

高沸点化合物や熱的に不安定な化合物はGC法の代わりにHPLC法が用いられる。HPLC法はGC-MS法ほど高感度ではないが、試料注入量を多くする事が可能なため測定全体の感度を上げる事ができ、応答も安定している。また、検出器としてはアルデヒド類では一般に吸光光度検出器が用いられているが、妨害物質との区別をするためにフォトダイオードアレイ検出器を用いることも有効である。ベンゾ[a]ピレンでは、波長可変型の蛍光検出器が用いられる。適切

な波長と分析条件を選択することにより、他の多環芳香族炭化水素類を測定することも可能になる。

表6 揮発性有機化合物の測定に用いるGC検出器

検出器	検出下限値(試料量)	安定性/週	特徴
質量分析計 (MS)	1pg/SIM法 (100mL) 0.1ng/スキャン法 (100mL)	±20%	スキャン法では感度が劣る。選択性は高いが低分子量の炭化水素類は難しい。
水素炎イオン化検出器 (FID)	0.1ng (100mL)	±2%	炭素数に比例して応答。非常に安定。定量性に優れている。
電子捕獲検出器 (ECD)	1pg (CCl ₄) (1mL)	±3%	塩素原子を3個以上含む分子に対して非常に高感度。非破壊分析。
熱イオン化検出器 (FID)	50pg (FA、AAとして) (2,4-DNPH ₂ を測定)	±5%	含窒素および含りん化合物に選択的かつ高感度に応答する。
電気伝導度検出器 (ELCD:ハロゲンモード)	1ng (1000mL)	±5%	応答は塩素、臭素の数に比例。安定性がある。
光イオン化検出器 (PID)	0.1ng (ベンゼン) (100mL)	±5%	芳香族、不飽和炭化水素類に選択的に応答。アルカン化合物には応答せず。 非破壊分析。

(2) 重金属類

浮遊粉じん中の重金属類は、適切な前処理を行って試験液を調製した後、各測定機器により定量する。ニッケルにおける各測定方法別の適用については表7に、クロムについては表8に、ベリリウム及びマンガンについては表9にヒ素については表10に示す。

a) フィルタ捕集試料の前処理法

浮遊粉じん中の重金属類を測定するため、あらかじめフィルタに捕集した試料を酸分解して、試料中の重金属類を溶液化し、妨害物質が共存する場合には、所定の方法でその影響を取り除くことが必要である。試料の前処理法としては、全量抽出(全量分解)を基本とし、抽出率がそれと同等(90%)以上と確認されたものは使用してもよい。浮遊粉じん中の重金属の酸分解法としては、ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸法(A法)、圧力容器法(B法)、塩酸・過酸化水素水法(C法)、硝酸・塩酸(王水)法(D法)、硝酸・硫酸法(E法)、アルカリ融解法(G法)があり、試料の性状や抽出率、分析機器によって選択し使用する。また、低濃度試料の濃縮や妨害物質の除去法として、溶媒抽出法(F法)が用いられる。

b) 分析方法

① フレーム原子吸光法(水素化物発生原子吸光法)

前処理した試験液をアセチレン-空気フレーム中に噴霧し、各元素に適した波長の原子吸光を測定して元素濃度を定量する。本測定法は電気加熱原子吸光法やICP-MS法に比べて感度は劣るが、測定精度は高い。他成分からの影響には、分光干渉、化学干渉、イオン化干渉等がある。分光干渉を除くために、バックグラウンドの補正をする。この補正法には、連続スペクトル光源方式、ゼーマン補正方式、自己反転補正方式、非共鳴近接線方式がある。

濃度が低い時や妨害物質の共存が考えられる時には、溶媒抽出により濃縮及び妨害物質の除去を行う。

ひ素はテトラヒドロほう酸ナトリウムや亜鉛等で還元し、水素化ひ素として測定する。水素化ひ素の発生法には、連続式と貯圧式があるが、最近では前者が主流となっている。

ひ素の測定波長は 193.7nmであるため、アセチレン-空気フレームではフレームによる吸収が大きいので、加熱石英管又は水素-アルゴンフレームを用いる。

② 電気加熱原子吸光法

前処理した試験液をマイクロピペットやオートサンプラにより炭素管や金属チューブに導入して加熱し、乾燥、灰化後、原子化して各元素に適した原子吸光を測定して定量する。本法は狭い炭素管等の中で原子化するので非常に高感度であるが、同時にマトリックス成分の影響を受け易いので、標準添加法を用いる必要がある。また、バックグラウンド補正も行う。

③ ICP-AES法(水素化物発生ICP-AES法)

前処理した試験液を誘導結合プラズマ(以降ICPという)中に噴霧し、各元素に適した波長の発光を測定して定量する。ひ素は水素化ひ素としてICP中に噴霧し、一例として193.696nmの発光を測定する。発光の測定方法としては、単一の検出器で波長を走査するシーケンシャル型と複数の検出器で多成分を同時に測定するマルチチャンネル型や単一の半導体検出器を使用したマルチチャンネル型がある。本法は高温のプラズマ中での発光を測定するため化学干渉は受けにくい、他の元素の発光による分光干渉があり、干渉の少ない適切な波長の選択が必要である。また、試験液の性状によりプラズマへの試料導入に影響を及ぼす物理干渉を受けるので、標準溶液と試験液に使用した酸の種類等を合わせる必要がある。塩濃度が高い試料では標準添加法又は内標準法を使用する。内標準物質として、一般にイットリウム(371.030nm)が用いられている。

④ ICP-MS法

前処理した試験液をICP中に噴霧し、高温のプラズマ中で生成する測定対象物質のイオン種をMSで分離、定量するもので(注1)、高感度で選択性に優れた測定法であり、短時間に多くの元素を同時に測定できる。本法は高感度であるが、共存元素によるスペクトル干渉の影響が大きく、特に質量数80以下の元素ではアルゴンや酸素、塩素等の分子イオンによる干渉が大きい。分子イオンの生成には試料溶液の液性が関係し、塩酸や硫酸酸性の溶液では干渉を受けやすいので硝酸溶液を用いる。塩素原子はプラズマガス(アルゴンガス)等と共に妨害となるイオン種を生成するので、海塩粒子の多く含まれている試料等では適用の際に検討を要する。

表11にICP-MS法で見られる妨害物質の例を示す。

⑤ ジフェニルカルバジド吸光度法

前処理した試験液を硫酸酸性とした後、クロム(Ⅲ)は過マンガン酸カリウムで酸化してクロム(Ⅵ)とし、1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド(ジフェニルカルバジド)を加え、生成する赤紫の錯体の吸光度を測定し、クロムを定量する。モリブデン、水銀、バナジウム等が妨

害する。ただし、モリブデンは0.1mgまで影響しない。水銀は、塩化物イオンの添加によって妨害が除かれる。また、バナジウムは発色後、10～15分間経過してから吸光度を測定すれば、その影響は無視できる。

表7 ニッケル分析における各測定方法別の適用

	フレイム 原子吸光法	電気加熱 原子吸光法	ICP 発光分析法 (ICP-AES)	ICP 質量分析法 (ICP-MS)
定量範囲*1 ($\mu\text{g/mL}$)	0.3～6	0.005 ～0.05	0.04～2	0.001 ～0.1
適用前処理方法*2	A, B, C D, F法	A, B, C D, F法	A, B, C D, F法	B法*3)
同時に測定可能な元素	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Be 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Be 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Be等

*1：定量範囲（試料溶液）の一例を示した。使用する装置の性能等により定量範囲は異なる。

*2：A法；ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸法 B法；圧力容器法

C法；塩酸・過酸化水素水法

D法；硝酸・塩酸（王水）法

F法；溶媒抽出法（適用の詳細については5章を参照）

*3：B法を基本とするが、他の前処理方法でも適用は可能。

表8 クロム分析における各測定方法別の適用

	フレイム 原子吸光	電気加熱 原子吸光	ICP 発光分析	ICP 質量分析法	ジフェニル カルバジド 吸光光度
定量範囲*1 ($\mu\text{g/mL}$)	0.3～20	0.005 ～0.1	0.02～4	0.002 ～0.1	0.02～
適用処理方法*2	B法 *3	B法 *3	B法 *3	B法 *3	B, G法
同時に測定 可能な元素	Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co, Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co, Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co, Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni 等	

*1：定量範囲（試料溶液）の一例を示した。使用する装置の性能等により定量範囲は異なる。

*2：B 圧力容器法

G アルカリ融解

*3：B法を基本とするが、G法でも適用は可能。

表9 ベリリウム及びマンガン分析における各測定方法別の適用

	対象 元素	フレイム 原子吸光	電気加熱 原子吸光	ICP 発光分析	ICP 質量分析法
定量範囲*1 ($\mu\text{g/mL}$)	Be Mn	0.1~1 0.1~4	0.005~0.05 0.001~0.05	0.02~2 0.02~5	0.001~0.1 0.001~0.1
適用処理方法*2	Be, Mn	A, B, C, D法	A, B, C, D法	A, B, C, D法	B法 *3
同時に測定 可能な元素		Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Co Ni 等	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni 等

*1：定量範囲（試料溶液）の一例を示した。使用する装置の性能等により定量範囲は異なる。

*2：A ふっ酸・硝酸・過塩素酸法 B 圧力容器法 C 塩酸・過酸化水素水
D 硝酸・塩酸（王水）（適用の詳細については5章を参照）

*3：B法を基本とするが、他の前処理方法でも適用は可能。

表10 ひ素分析における各測定方法別の適用

	水素化物発生 原子吸光法	水素化物発生 ICP発光分析法	ICP 質量分析法
定量範囲*1 ($\mu\text{g/mL}$)	0.005~0.05	0.05~0.05	0.001~0.1
適用前処理方法*2	B, E 法	B, E 法	B法
同時に測定 可能な元素	Se	Se	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Co等
備 考			直接分析が可能

*1：定量範囲（試料溶液）の一例を示した。使用する装置の性能等より定量範囲は異なる。

*2：B法；圧力容器法 E法；硝酸・硫酸法

表11 ICP-MSにおける干渉を与える主な分子イオン

m / z	妨害を受ける元素	分子イオン
20	Ne (90.5%)	OH ₂
21	Ne (0.27%)	OH ₃
22	Ne (9.2%)	
23	Na (100%)	
24	Mg (79.0%)	
25	Mg (10.0%)	
26	Mg (11.0%)	CO, N ₂ N ₂ H, COH NO
27	Al (100%)	
28	Si (92.2%)	
29	Si (4.7%)	
30	Si (3.1%)	
31	P (100%)	NOH O ₂ , S O ₂ H, SH, S O ₂ , S, SH O ₂ H, Cl, SH
32	S (95.0%)	
33	S (0.75%)	
34	S (4.2%)	
35	Cl (75.8%)	
36	S (0.02%), Ar (0.34%)	Ar, ClH, S ArH, Cl, SH Ar, ClH ArH Ar
37	Cl (24.2%)	
38	Ar (0.06%)	
39	K (93.2%)	
40	Ar (99.6%), K (0.01%), Ca (96.9%)	
41	K (6.7%)	ArH ArH ₂ CO ₂ CO ₂ H
42	Ca (0.65%)	
43	Ca (0.14%)	
44	Ca (2.1%)	
45	Sc (100%)	
46	Ti (8.2%)	NO ₂ , SN SN SO, SN ClN, SO ArN, SO
47	Ti (7.4%)	
48	Ca (0.19%), Ti (73.7%)	
49	Ti (5.4%)	
50	Ti (5.2%), V (0.25%), Cr (4.4%)	
51	V (99.8%)	ClO, ClN ArC, ArO, ClOH, SO ClO ArN, ClOH ArNH
52	Cr (83.8%)	
53	Cr (9.5%)	
54	Cr (2.4%), Fe (5.8%)	
55	Mn (100%)	
56	Fe (91.8%)	ArO ArOH
57	Fe (2.2%)	
58	Fe (0.29%), Ni (68.3%)	
59	Co (100%)	
60	Ni (26.1%)	
61	Ni (1.1%)	SO ₂ , S ₂ SO ₂ , S ₂ SO ₂ , S ₂ ClO ₂ ArN ₂ , SO ₂ , S ₂ ClO ₂ ArNO
62	Ni (3.6%)	
63	Cu (69.2%)	
64	Ni (0.91%), Zn (48.6%)	
65	Cu (30.8%)	
66	Zn (27.9%)	SO ₂ , S ₂ ClO ₂ ArN ₂ , SO ₂ , S ₂ ClO ₂ ArNO
67	Zn (4.1%)	
68	Zn (18.8%)	
69	Ga (60.1%)	
70	Zn (0.62%), Ge (20.5%)	
71	Ga (39.9%)	ArCl Ar ₂ , ArS ArCl, ArS Ar ₂ , ArS ArCl
72	Ge (27.4%)	
73	Ge (7.8%)	
74	Ge (36.5%), Se (0.87%)	
75	As (100%)	
76	Ge (7.8%), Se (9.0%)	Ar ₂ , ArS Ar ₂ H, ArCl Ar ₂ Ar ₂ H Ar ₂ , SO ₃
77	Se (7.6%)	
78	Se (23.5%), Kr (0.36%)	
79	Br (50.7%)	
80	Se (49.8%), Kr (2.3%)	
81	Br (49.3%)	Ar ₂ H, SO ₃ H HBr
82	Se (%)	

6 表示方法

(1) 濃度の表示

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

(2) 数値の取扱い（注2）

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

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

(3) 2重測定値

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

(4) 年平均値

年平均値を算出する時には、上記によって得られた各月の濃度から、検出下限値以上ではその測定濃度、検出下限値未満では検出下限値の1/2の値を用い、算術平均により平均値を求める。なお、検出下限値が十分に低い値で維持されていない場合は、検出下限値の1/2を加えることから、極めて低濃度の試料に対する年平均値が高めに見積もられることがあるので、下限値は十分低い値を維持するように努力する必要がある。

7 測定方法の精度管理の概要

測定値の信頼性を確保するためには、適切な精度管理を行う必要がある。精度管理の詳細については次節に記す。図1に精度管理の概要を示す。

8 測定方法の採用のための評価

本マニュアルは、各測定対象物質に対して既に開発され実績のある測定方法のうち、検証試験によってその基本的性能が確認できた測定方法を中心に提示したものである。しかし、新規に開発されたり、本マニュアルには採用されていないが一般に用いられており、本マニュアルに示した測定方法と同等の性能を有する方法は有効に活用されるべきである。今後、採用される可能性のあるものとしては、本マニュアルに採用されていない測定機器を使用した測定方法

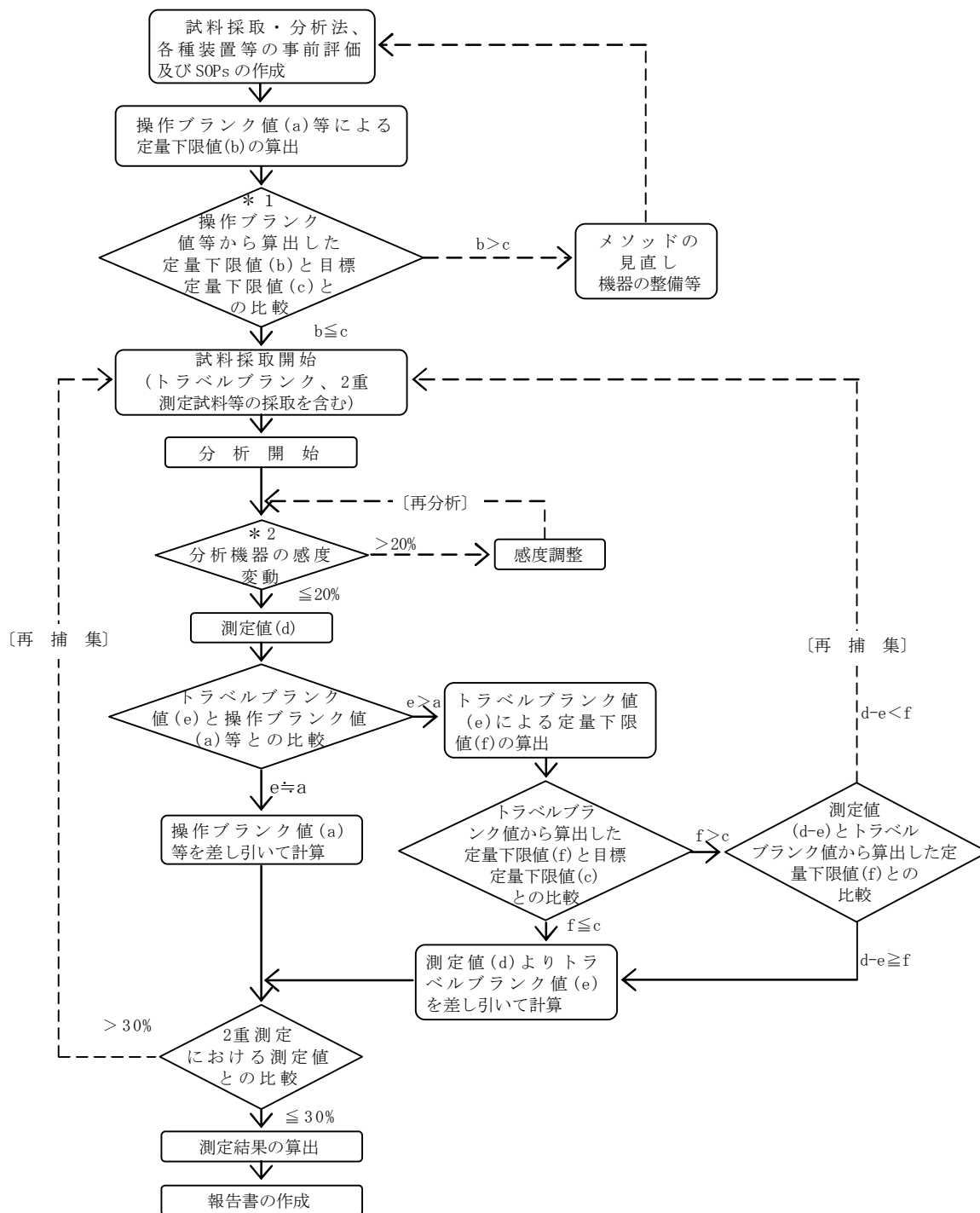
や新しい捕集方法、捕集媒体を使用した測定方法などがあげられるが、これらの測定方法を採用する際には、以下に示す事項について十分な検討がなされ、本マニュアルに示す分析精度の管理指標を満し、かつ、システム全体として30%の精度が確保される必要がある。

- (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) 長時間採取の可能性の有無（24時間採取を原則とする）
- (6) 測定対象物質に対する妨害物質
- (7) 吸着捕集での捕集効率と破過容量及び回収率
- (8) 再現性
- (9) 採取試料、ブランク試料の保存安定性

更に複数の機関による検証試験の結果が公表され、本マニュアルに示した測定対象物質に対する測定方法として広く認められることが望ましい。

(注1) イオン源として、ICPと同等の性能をもつものを用いてもよい。

(注2) 有効数字は測定値がもつ誤差を踏まえて表記するものであり、意味のない数値を表さないように少な目の桁数で丸めることもあるが、このマニュアルでは、意味のある数字が削られること（桁落ち）がないようにしている。また、測定値の誤差が本質なので、「測定値±測定誤差」として表すことが理想であり、このとき「測定誤差は有効数字1桁、測定値は測定誤差と同じ桁まで表記する」とする考え方もある。



- * 1 目標定量下限値：
原則として、基準値の設定されている物質では基準値の1/10、それ以外の物質では参考値の1/10とする。
- * 2 分析機器の感度変動：
一連の測定における感度変動は、検量線作成時の感度に対して20%以内であること。

図1 精度管理の概要

第2章 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする有害大気汚染物質は、多種多様な性状と濃度レベルにある。したがって、有害大気汚染物質の測定において、一定の精度を確保するためには、試料採取から、分析、同定、定量まで厳密な精度管理を行う必要があり、以下にその精度管理の基本的な事項を示す。その具体的な対応等については、本文内に記す。

なお、以下に示す「事前評価」、「標準作業手順」、「器具、装置の性能の評価と維持管理」及び「測定の信頼性の評価」に記載されている事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性について検証を行っておくことが望まれる。

1 事前評価

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

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

2 標準作業手順(SOPs)

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

- (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、材料及び試薬等については、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値を可能な限り低減し、目標定量下限値（第1章の表3参照）に相当する量を超えないように配慮する。

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、材料及び試薬等の管理方法について規格化しておき、その規格についての説明ができるようにしておく。

(1) 試料採取用器材の準備と保管

a) VOCs

容器又は捕集管は使用に際し十分に洗浄し、あらかじめ一定の割合でGC-MSにより分析し汚染のないことを確認する。原則として大気濃度に換算したブランク値が目標定量下限値を超える場合は、その容器や捕集管と同時に洗浄したものは全て使用しないか、再度洗浄しブランク値の再確認を行う。洗浄方法及び汚染の確認方法は、該当する各節を参照する。また、容器については200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧後、24時間放置して圧変化が±13kPa(約±100mmHg)以内であることを確認する。

洗浄し汚染及び漏れのないことが確認された容器は、真空ポンプにより内部の圧力が13Pa(約0.1mmHg)以下になるまで排気後、バルブを閉めて先端を密栓して保管する。また汚染のないことが確認された同一洗浄ロットの捕集管は、密栓した上で活性炭等を入れた密閉容器に保管する。試料採取に際し、捕集管は同一洗浄ロットのものを使用する。

b) アルデヒド類

アルデヒド類の測定においては、捕集管のブランク値をゼロにする事は困難であるが、極力低減する事が望ましい。ブランク値は捕集剤の使用量にも関係するので、自作する場合にはブランク値が大きくなるように注意する。

溶液吸収用の吸収液は試料採取の直前(2日間以内)に調製して密栓し、活性炭等を入れた密閉容器内で使用時まで保存する。

使用前には、一定の割合で所定の操作にしたがって捕集管や吸収液のブランク値を測定し、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドのいずれに対しても、目標定量下限値を超える場合は、この捕集管や吸収液を含め同一ロットのものは全て使用しない。ブランク値の低いロットの捕集管や吸収液は、密栓した上で更に活性炭等を入れた密閉容器に入れて冷蔵庫に保管する。捕集管や吸収液を入れたガス吸収びん等は使用の際、アルミホイル等を巻き付けて遮光する。試料採取は同一ロットの捕集管等を使用する。

c) 酸化エチレン

捕集管は使用に際し、あらかじめ一定の割合でGC-MSにより分析し汚染のないことを確認する。原則として大気濃度に換算したブランク値が目標定量下限値を超える場合は、その捕集管と同一ロットのものはすべて使用しない。

汚染のないことが確認された同一ロットの捕集管は活性炭を入れた密閉容器に保管する。試料採取に際し、捕集管は同一ロットのものを使用する。

d) 重金属類

捕集用フィルタの条件としては、0.3 μ mの粒子状物質に対して99%以上の初期捕集率を有し、圧力損失、吸湿性が低く、ガス状物質の吸着が少ないもの。また、分析上妨害となるような物質を含まず、測定対象物質のブランク値が低いことが必要となる。

浮遊粉じん重量の測定を行う場合には、フィルタを恒温・恒湿(例えば20℃、相対湿度50%で24時間)で恒量とし、0.1mgの桁まで重量測定する。重量測定においてもブランクフィルタを必ず用意して、捕集試料と同様に扱う。準備したフィルタは清浄なポリ袋に入れて保管する。

e) 水銀及びその化合物

捕集管は使用に際し、あらかじめ一定の割合で分析し汚染のないことを確認する。原則として大気濃度に換算したブランク値が目標定量下限値を超える場合は、その捕集管と同一ロット

のものはすべて使用しない。ただし、環境大気中の水銀は数 ng/m^3 であるので、目標定量下限値に関係なく、実際の水銀が測定できるように、ブランク値はできるだけ低くする必要がある。

汚染のないことが確認された同一ロットの捕集管は密閉できるガラス製試験管に保管する。試料採取に際し、捕集管は同一ロットのものを使用する。

f) ベンゾ[a]ピレン

捕集用フィルタの条件としては、 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対して99%以上の初期捕集率を有し、圧力損失、吸湿性が低く、ガス状物質の吸着が少ないもの。また、分析上妨害となるような物質を含まず、測定対象物質のブランク値が低いことが必要となる。妨害物質が含まれる場合には溶媒で洗浄して取り除く。石英繊維ろ紙では 500°C で数時間加熱しても良い。

浮遊粉じん重量の測定を行う場合には、フィルタを恒温・恒湿（例えば 20°C 、相対湿度 50%で24時間）で恒量とし、 0.1mg の桁まで重量測定する。重量測定においてもブランクフィルタを必ず用意して、捕集試料と同様に扱う。準備したフィルタはアルミ箔で包み、保管容器に入れる。

g) 多環芳香族炭化水素

フィルタについてはf)に従う。吸着剤は使用に際し、あらかじめ一定の割合で分析し、汚染のないことを確認する。ブランク値が高い場合には吸着剤の洗浄を行い、ブランクを低減したのち使用する。なお、市販の吸着剤の中には洗浄済みのものもある。

汚染のないことが確認された同一ロットの捕集剤は密閉して保管する。試料採取に際し、捕集剤は同一ロットのものを使用する。

(2) 試料採取用装置の概要と流量校正

各採取用装置に使用する器具等は洗浄し、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、試料空気ですべて採取装置を洗浄・置換し、器具等による汚染や吸着を十分に小さくする。また、装置の漏れがないことを確認する。

本マニュアルでは特別に記載しない限り一定流量で24時間採取することが原則である。機械式マスフローコントローラ又はサーマルマスフローコントローラを用いて流量を制御するが、後者では使用しているソフトシールからの汚染やシールへの吸着が生じ易いので、適宜確認する。

a) 試料採取装置の概要

本マニュアルで試料採取に用いる測定方法には次のようなものがある。

①流量調整装置→圧力計→採取容器（減圧）

VOCsの容器採取法に使われ、採取流量は、採取容器の大きさによるが、 $4\text{mL}/\text{min}\sim 10\text{mL}/\text{min}$ 程度である。ポンプを使わず減圧にした採取容器内圧力と大気圧との差を利用して大気試料を採取する。流量調整装置の大気側には粒子を吸引しないようにステンレス製のフィルタが取り付けられており、フィルタ、流量調整装置及び圧力計は一体として販売されているものが多い。流量調整装置には固定型と可変型があり、可変型は試料採取前に流量校正しておく必要がある。

②捕集剤（捕集管又は吸収瓶等）→流量調整装置→ポンプ→流量測定部（ガスメータ又は流量計等）

VOCs、アルデヒド類、酸化エチレン、水銀及びその化合物の試料採取に使われる。測定方法によって、捕集剤の前段に除湿管やオゾンスクラバを取り付ける。流量調整装置はポンプとガ

スレータの間に入れることもできる。流量測定部には面積型流量計、マスフローメータ、乾式積算流量計、湿式積算流量計等を用いる。流量計を捕集剤とポンプの間に入れる場合もあるが、この場合圧力差を測定して指示流量計の目盛りを校正しておく。市販のサンプラでは、流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっているものが多い。

③フィルターポンプ→流量測定部（流量計）

重金属類及び多環芳香族炭化水素類の試料採取に使われるハイポリウムエアサンプラ又はローポリウムエアサンプラで、流量が大きい装置ではポンプ自体の動きによって流量を調節する。ローポリウムエアサンプラでは装置によっては②の型をとるものもある。流量測定部の面積型流量計は試料採取前に流量を校正する。流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっていて流量が自動制御されるような装置では、各自で流量を校正できないものが多いので、装置の説明書等で確認し、対応する。

b) 流量の校正及び確認

試料採取装置は正しい流量で採取できるように事前に、又、定期的（1年に1回以上）に校正する必要がある。この校正結果が維持されていることを確認するために、毎月1回以上の頻度で流量の確認を行い、校正時と比較して10%以上ずれている場合には、校正からやり直す。

試料採取装置の校正の例を以下に示す。ただし、使用する装置により適した校正方法があるので、装置の説明書をよく読んで対応すること。また、流量が自動制御されるような装置ではメーカーでの校正が必要となるものも多いので確認して対応すること。

①容器採取（減圧採取）用の流量調整装置の校正例

流量可変型の流量調整装置は採取容器の8割程度の空気を採取できるように調整する。50kPa程度に減圧にした流量校正用の採取容器に流量調整装置と圧力計を取り付け、大気採取側に基準流量計を取り付けてバルブを開いて空気を採取し、流量調整装置の流量を校正する。実際の採取流量を中心に、低流量側、高流量側を含め合計3点以上で校正するとよい。また、流量可変型の流量調整装置では温度影響を受けるものもあるので、試料採取日の平均気温を考慮して調整する。

②中容量以下の試料採取装置に用いられるフロート型面積流量計の校正例

フロート型面積型流量計はその目盛りと実際の流量が必ずしも一致していないことから、試料採取前に校正する。試料採取装置の排気側に湿式ガスメータや基準流量計を接続し、ポンプを作動させ、校正する流量計の指示値を規定流量になるよう調節した後、湿式ガスメータでは回転数と経過時間により求めた流量と流量計の目盛りを比較して、又、基準流量計ではそれぞれの流量計の指示値を比較して、校正を行う。湿式ガスメータの指示値の補正や基準流量計の作成については、JIS Z 8761（フロート型面積流量計による流量測定方法）や環境大気常時監視マニュアルを参考にする。

捕集剤とポンプの間に流量計があるものでは、捕集剤あるいは系内各部分の空気抵抗などによって生じる圧力損失を測定して、流量計の流量補正を行う必要がある。校正方法の一例として、フィルタホルダと流量計の間に真空計又は水銀マノメータを入れて差圧を測定して流量校正曲線を作成する。

③流量計が組み込まれた一体型装置の校正例

流量調整装置、ポンプ、流量測定部が一体型となっていて流量が自動制御されるような市販の装置では、装置の説明書の記載に従う。スパン校正できる装置の一例として、装置の吸引側

に精密膜流量計や基準流量計を取り付けて装置を作動させ、精密膜流量計では標線間を通過する時間から求めた流量と装置の指示値を比較して、又、基準流量計ではそれぞれの指示値を比較して、校正を行う。

④ ルーツメータを基準としたハイボリウムエアサンプラの校正例

ハイボリウムエアサンプラとルーツメータを接続し、ルーツメータの大気吸入側にはオリフィス用アダプタ及びマノメータを取り付ける。ポンプを作動させ、校正する流量計の目盛りをルーツメータの流量で校正する。

⑤ ルーツメータで校正されたオリフィスを基準としたハイボリウムエアサンプラの校正例

ハイボリウムエアサンプラに校正したオリフィス及びマノメータを取り付け、ポンプを作動させ、校正する流量計の目盛りをマノメータの圧力から求められる流量で校正する。

オリフィス及びマノメータの校正は次のように行う。ハイボリウムエアサンプラとルーツメータを接続し、ルーツメータの大気吸入側には流量校正用のオリフィス及びマノメータを取り付ける。ポンプを作動させ、マノメータの圧力とルーツメータの流量との関係を求める。ポンプの流量を段階的に変化させて同様の操作を行い、検量線を作成する。

c) VOCs

容器を用いて減圧採取する場合に、マスフローコントローラで一定流量（採取開始時と採取終了時の流量変動が±10%以内）に制御できる範囲は、容器内圧力が約 80kPa以内（大気圧の80%以内程度）までであるため、採取容器の容量と採取時間（24時間採取）に基づいて流量を決定する。ポンプを使用する加圧採取法では、試料採取終了時の容器内圧を200kPa以下に制御する必要があり、設定流量を確認しておく。

捕集管により試料を採取する場合には、圧力損失を生ずるので、捕集流量と圧力損失の関係を求めておく。

d) アルデヒド類

捕集管により試料を採取する場合には、圧力損失を生ずるので、捕集流量と圧力損失の関係を求めておく。

e) 酸化エチレン

試料採取に使用する器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。また、装置の漏れがないことを確認する。本マニュアルにおける試料採取では特別に記載しない限り一定流量で24時間試料大気を採取することを原則とする。

捕集管による試料採取では、捕集流量に応じて圧力損失を生じるので、捕集流量と圧力損失について確認しておく必要がある。

f) 重金属類

試料採取に用いる流量計は、所定の基準流量計を用いて定期的に校正を行い、必要に応じて流量校正曲線を作成する。分粒装置は使用しない。

g) 水銀及びその化合物

試料は直接捕集管に捕集することが望ましい。止むを得ず試料採取用の導管等を用いる場合には、水銀ガスが付着しにくい清浄なガラス、四フッ化エチレン又はこれと同等以上の性能を有する材質の器材を用いる。また、装置の漏れがないことを確認する。

h) ベンゾ[a]ピレン及び多環芳香族炭化水素

試料採取に用いる流量計は、所定の基準流量計を用いて定期的に校正を行い、必要に応じて

流量校正曲線を作成する。分粒装置は使用しない。

(3) 試料の保管・運搬

a) VOCs

容器採取法では輸送時に、バルブのゆるみによる漏れや、採取容器内面の不活性処理へ影響を防ぐために、衝撃を与えないように梱包する。試料採取終了時の圧力と分析時の圧力を比較して漏れの有無（±10kPa以内）を判定し、漏れのある場合は試料採取をやり直す。分析までの保存期間は試料採取後1週間以内とする。保存は、加圧状態が望ましい。

ガラス製の透明な捕集管を使用する場合には、捕集管にアルミニウム箔等を巻き付けて遮光して、密栓し、さらに活性炭入りの密閉容器内に保管する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

b) アルデヒド類

試料採取後、捕集管は両端を密栓する。溶液吸収を行ったものでは、2本のガス吸収瓶中の吸収液を合わせ、サンプル保存用バイアルに移して密封し、いずれも活性炭入りの密閉容器に入れて遮光する。

採取した捕集管や吸収液は分析するまで冷蔵する。吸収液はなるべく速やかに抽出操作を行い分析し、止むを得ず保存する場合は、抽出液を密封して冷凍庫内で保存する。

c) 酸化エチレン

ガラス製の透明な捕集管を使用する場合には、捕集管はアルミ箔等を巻き付けて遮光して密栓し、更に活性炭入りの密閉容器内に保管し運搬する。試料採取後はできるだけ速やかに分析することが望ましい。

d) 重金属類

フィルタは捕集量や分析機器の感度に応じて、分析に必要な大きさだけを切り取る。残ったフィルタはデシケータ中に保存する。

e) 水銀及びその化合物

試料を採取した捕集管は保存容器に入れ密栓する。試料採取後はできるだけ速やかに分析することが望ましい。

f) ベンゾ[a]ピレン及び多環芳香族炭化水素

捕集したフィルタはアルミ箔で密封して遮光し、冷却した保管容器に入れて持ち帰る。試料は4℃以下に保管し、2週間以内に抽出する。

(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、あらかじめ捕集効率や、適用した除湿方法の影響等について確認しておく必要がある。

a) VOCs

容器採取法では、容器内での保存性、容器からの回収率について試料採取を開始する前に確認する。容器からの回収率は、実際の試料に近い濃度で容器に調製した標準ガスの測定値が、同量の測定対象物質を含む高濃度ガスをGC-MSに直接シリンジで注入したものの測定値と比べて、又は回収率が正常であることが確認された採取容器に調整した同量の測定対象物質を含む標準ガスの測定値と比べて、80%以上であることを確認する。この確認は繰り返し同様の条件

で使用している場合は容器の劣化による影響を確認するために一定期間ごとに確認すれば良いが、高濃度の有機化合物を採取した場合や長期間使用しなかった場合、容器の使用履歴が不明な場合などにはその後の使用に際し必ず確認する。また、沸点が高い物質では、容器の劣化による影響を受けやすいので、確認頻度を増やすなどの注意が必要である。

捕集管による採取では、吸着剤の吸着力、測定対象物質の物理的性質（分子量、沸点等）、流量、採取時間、共存物質、更に試料中の濃度等が捕集効率や回収率に影響する。したがって、これらのデータが十分に得られていない場合には、捕集効率及び回収率が80%以上であることを確認する。さらに、捕集に際しては、破過容量を考慮して通気線速度が適切な範囲(7cm/sec以上)にあることを確認する。

溶媒抽出法では、一般に捕集量が大きいいため、捕集効率が温度、湿度等により影響を受け易いので、10試料に1回程度、前後2層に分割した0.2g及び0.1gの吸着剤を別々のバイアル中で抽出してそれぞれを測定し、2層目(0.1g)にVOCsがないことを確認する。

加熱脱着法では、破過を起こしやすい低沸点化合物の捕集用に吸着力の強い吸着剤を用い、一方、加熱回収が不十分になりやすい高沸点化合物の捕集用に吸着力の比較的弱い吸着剤を用いるなど、捕集に際して2種類以上の吸着剤を併用して使用する等の対策が必要となる。また、加熱温度を高くすると熱分解するものもあるので、事前に確認する必要がある。さらに、採取した試料の全量を分析に供するため、濃度の高い試料では測定対象物質の重量がカラムの負荷量を超すおそれがあるため、内径0.25mm程度のキャピラリーカラムでは測定対象物質の重量が100ngを超えないように捕集量を設定する。また、捕集量を抑えるために捕集流量を小さくすると、分子拡散により破過容量の低下や吸引試料以外の空気からの洩れ込み等の原因となるので、最適流量や最大捕集量を事前に確認しておく。

b) アルデヒド類

捕集量は捕集剤の充てん量により異なり、充てん量を多くすれば、捕集量は大きくできるがブランク値も増加する。さらにオゾンの影響を除くために用いるオゾンスクラバに水が凝縮するおそれがあるため、0.1L/min程度の流量で捕集する。多湿の時期に、水が凝縮しオゾンスクラバ等が閉塞するおそれがある場合は流量を下げ、さらに、オゾンスクラバ及び捕集管を室温より少し高めに加温し、凝縮が起らないようにする。

溶液吸収法では、イソオクタン残量が捕集時の気温に応じて少なくとも2~3mL以上になるよう、イソオクタン量を調節する。

c) 酸化エチレン

試料採取の信頼性の確保のため、あらかじめ捕集効率等を確認しておく必要がある。

捕集管による採取では、捕集剤の捕集力、測定対象物質の物理的性質(分子量、沸点等)、流量、採取時間、共存物質、更に試料中の濃度等が捕集効率や回収率に影響する。従って、これらの影響に関するデータが得られていない場合には、捕集効率及び回収率が80%以上であることを確認する。更に、採取に際しては、捕集管の破過容量を考慮して通気速度を検討しておく必要がある。

溶媒抽出法では、一般に捕集量を大きくする必要があるため捕集効率が温度、湿度等の影響を受けやすい。このため10試料に1回程度、2層に分割した捕集剤を別々のバイアル中で抽出しそれぞれを測定し、2層目に一定割合以上の測定対象物質がないことを確認する。2層目に一定割合以上の測定対象物質が検出された場合は、測定対象物質の破過が疑われるため捕集流速等

を検討して再度採取する必要がある。

d) 重金属類

エアサンプラからの排気によって、設置場所の表面からの巻き上げ粉じんが流入しないよう注意する。地表面ではグラウンドシート等を用いたり、屋上などでは劣化した防水モルタル等の破片や風雨によって山積した粉じんをあらかじめ清掃除去しておく。

e) 水銀及びその化合物

試料採取の信頼性の確保のため、あらかじめ捕集効率等を確認しておく必要がある。

捕集剤への塩化金酸の焼き付けの状態や捕集剤の粒径、捕集管への捕集剤の充填密度などにより捕集効率や回収率に影響する可能性がある。また、採取した全量を分析機器に導入するので、検量線の直線範囲を超えないように採取する必要がある。

f) ベンゾ[a]ピレン

エアサンプラからの排気によって、設置場所の表面からの巻き上げ粉じんが流入しないよう注意する。地表面ではグラウンドシート等を用いたり、屋上などでは劣化した防水モルタル等の破片や風雨によって山積した粉じんをあらかじめ清掃除去しておく。

g) 多環芳香族炭化水素

試料採取の信頼性の確保のため、あらかじめ捕集効率や回収率等を確認しておく必要がある。更に、採取に際しては、捕集管の破過容量を考慮して通気速度を検討しておく必要がある。

以上のような検討作業は必要に応じて行うものであるが、信頼性が十分に保たれていることの判断の根拠となるデータ等は必要に応じて提示できるように準備しておく。

3.2 機器測定

測定に用いる器具類、材料及び試薬等については、あらかじめ測定対象物質に妨害を及ぼす物質がないことを確認するとともに、測定対象物質のブランク値についても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く。

(1) 標準ガス、標準試料

測定値は、採取試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準ガスや標準溶液、標準試料を用いる。

(2) 前処理・濃縮

採取試料を分析するに際して、適切な前操作が必要であり、この操作の適否が結果に大きく影響するのであらかじめ各操作について評価しておく。

a) VOCs

容器や捕集管から濃縮部までの流路は、実験室内の雰囲気や他の試料からの汚染を防ぐために、あらかじめ真空排気するか、純窒素又は精製空気です十分置換しておく。また、経路への吸着による損失がないことを確認しておく。

容器採取法において、減圧採取した場合は、試料濃縮に先だって一般に容器内を加圧するので、加圧用ガスからの汚染を防ぐため、ガスの品質管理や汚染物質の除去を行う必要がある。また、濃縮時に除湿するが、除湿方法によっては極性物質が水分とともに除かれたり、又は除湿管等からの高沸点成分の回収が悪くなるものもあるので、あらかじめ、検量線の直線性等を確認して前処理・濃縮系からの回収について評価しておく。

溶媒抽出法では、抽出に使用する溶媒のブランク値が目標定量下限値以下であることを確認する。抽出時間を一定に保たないと、回収率が変動する物質もあるので注意する。

加熱脱着法では、分析カラムへの過負荷や、測定対象物質の導入量が検量線の直線範囲を超えることのないよう注意する必要がある。全量を導入する場合は、あらかじめ捕集量を調節しておく。また、試料の一部のみをカラムに導入するスプリット導入法を用いる場合には、あらかじめ適切なスプリット比を検討しておく。さらに、捕集管の加熱脱着温度が低いと高沸点化合物の回収が不十分になったり、逆に加熱脱着温度が高いと熱分解する物質もあるので、あらかじめ採用する加熱温度での回収率について評価しておく。

b) アルデヒド類

捕集管中のアルデヒド類のヒドラゾン誘導体はアセトニトリルで溶出するが、アセトニトリルの流速が速すぎると回収率が低下する。通常1~2mL/minの流速で溶出を行う。溶出量は4~6mLで測定対象物質はほぼ回収されるが、使用する捕集管により異なるので、あらかじめ溶出量を検討しておく。溶出等に用いるアセトニトリルは測定値に大きく影響するので、測定対象物質に影響する物質を含まないものを使用する。

GCで測定する場合には、窒素を吹き付けてアセトニトリルを揮散させてほぼ乾固（50 μ L程度）した後、酢酸エチルに溶解し、内標準溶液を添加する。添加する内標準溶液の量が不正確な場合、結果に影響するので注意する。

LC-MSで測定する場合は、濃縮せずに内標準溶液を添加する。検量線範囲を逸脱する場合は希釈する。

c) 酸化エチレン

抽出に使用する溶媒のブランク値が、大気濃度に換算した場合に目標定量下限値以下であることを確認する。

抽出時間を一定に保たないと、回収率が変動する場合があるので注意する。

d) 重金属類

採取した浮遊粉じん中のニッケル及びヒ素を分析するに際し、試料は酸分解して、測定対象物質を溶解する。本マニュアルにおける浮遊粉じん中の重金属類の分解法は、全量分解を基本としている。しかし、分解法や共存物質により測定値に影響されるので、十分に分解できる分解法及び他成分の影響を除去する前処理方法について評価・選択しておく。

e) 水銀及びその化合物

捕集管の接続部分や試料導入ラインに漏れがないこと、汚染が無いことを確認しておく。

f) ベンゾ[a]ピレン

抽出操作はアルミ箔等で覆い、できるだけ遮光して行う。ソックスレ抽出又は超音波抽出によりジクロロメタンを用いて抽出するが、ディーゼル粒子のような炭素質の多い浮遊粉じん試料はソックスレ抽出を用いる必要がある。ジクロロメタン以外の抽出溶媒を用いる場合には、ソックスレ抽出によるベンゼン-エタノール又はジクロロメタンの抽出率の90%以上である

ことを確認しておく。HPLCによる分析の場合、妨害物質が多い場合には水酸化ナトリウム水溶液を加えて取り除く。GC-MSによる分析では、抽出時にはサロゲートを添加する。また、シリカゲルカラムにより妨害物質を取り除く。

(3) 分析機器の調整

使用する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いように機器を調整する。この際、感度の直線性、安定性等の他、測定の実差となる干渉の有無や大きさ、その補正機能等、十分信頼できる分析ができるかどうか確認しておく。

a) GC-MS

① MSのチューニング

MSに質量校正用標準物質（PFTBA又はPFK）を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能 {質量/電荷数 (m/z) = 18~300程度以上の範囲で1質量単位 (amu) 以上} 等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。

このチューニングは測定開始前及び連続測定中に応答が異常であると思われる場合に行い、チューニング後は必ず検量線を作成し直し、連続測定中の場合は必要に応じて試料の再測定を行う。この際、チューニング結果を記録して保存する。

② GCの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアガス流量等の条件を設定し、応答が安定していること、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。スプリット導入では目的に応じた感度が得られるようスプリット比を決定し、スプリットレス導入ではスプリットレスの時間、パージガス流速等を適切な値に設定する。

b) GC

GC-MSの場合と同様の確認、検討に加えて、検出器温度、メイクアップガス流量等の条件を設定し、検出器の応答が安定していることを確認する。

c) LC-MS

溶離液の条件、イオン化の条件等を設定し、応答が安定していること、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。必要に応じて使用機器にあわせたチューニングを行う。

d) HPLC

溶離液の組成、流速の条件を設定し、測定対象物質が十分に分離できるように調整する。

e) 原子吸光光度計

① フレーム原子吸光光度計の調整

中空陰極ランプの電流値、バーナー高さ、燃料ガス及び助燃ガスの流量、測定波長、スリット幅等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度が得られること等を確認する。干渉の可能性がある場合には、その補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

② 水素化物発生装置の調整

還元剤の濃度、酸濃度、各試薬の混合比、流量等の条件を設定し、水素化ヒ素の発生が安定していること、所定の感度が得られること等を確認する。

③ 電気加熱原子吸光光度計の調整

中空陰極ランプの電流値、試料の乾燥・灰化・原子化等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度が得られること等を確認する。また、干渉の可能性がある場合には、その補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

f) ICP-AES

ICP-AES計の波長校正プログラムにより波長校正を行う。また、プラズマガス流量、キャリアーガス流量、RF出力、測光高さ、測定波長等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度が得られること等を確認する。

干渉の可能性がある場合には、その補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

g) ICP-MS

ICP-MSのチューニングプログラムによりチューニングを行う。チューニング用標準物質は、低、中、高質量の元素を含んだ標準溶液を用い、この溶液を装置に導入しながら、質量目盛、質量分解能、感度等の校正を行う。

干渉の可能性がある場合には、その有無の大きさを検討し、適切な補正法により信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

(4) 検量線の作成の注意点

検量線の作成方法として、分析機器への試料の導入量と得られる応答（ピーク面積、高さ、カウント値等で内標準物質を測定している場合にはそれとの比）との関係から最小二乗法又は相対感度係数法で求める方法及び標準添加法が本マニュアルで示されている。相対感度係数法については多環芳香族炭化水素類のガスクロマトグラフ質量分析法のみ記述しており、標準添加法は重金属類の電気加熱原子吸光法でのみ用いられている。

最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形 ($y=ax+b$: a は傾き、 b は切片) で求められるが、このように求めた検量線では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なうことになり、低濃度試料の測定値の正確さを悪くする場合がある。この問題を回避するためには、濃度ゼロに相当する標準溶液や標準ガスを 5 回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する方法が有効である。また、多成分同時測定では測定対象物質（元素）毎に環境中の濃度が大きく異なることが多いので、試料によって各物質（元素）毎に適した検量線範囲を設定することも必要である。

4 測定の信頼性の評価

4.1 装置の感度変動

(1) VOCs

1日に1回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準ガス又は標準溶液を測定して、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、測定対象物質と内標準物質との相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように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

とればよいが、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±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。

(2) アルデヒド類

10試料に1回以上、又は1日に1回以上、検量線の間程度濃度の標準溶液を測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

この他に、GCやLC-MSでは、内標準物質に対する保持時間の相対保持比が安定していることを確認する。VOCsの項に示す範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(3) 酸化エチレン

1日に1回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、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、測定対象物質と内標準物質との相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように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とればよいが、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±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。

(4) 重金属類

10試料に1回以上、検量線の間程度濃度の標準溶液を測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、検量線を作成し直す。更に、ICP-MSでは0.1 µg/mLの標準溶液を測定し、定量結果が装置の検出下限値の10倍以上になった場合には、メモリー効果による妨害を受けているおそれがあるので、測定を中断して機器を再調整し、検量線の作成から測定をやり直す。

(5) 水銀及びその化合物

10試料に1回以上、検量線の間程度の重量になるように標準ガスを測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、検量線を作成し直し、それ以前の試料の再測定を行う。

(6) ベンゾ[a]ピレン及び多環芳香族炭化水素類

10試料に1回以上、検量線の間程度濃度の標準溶液を測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液や標準ガスについて、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5試料以上を測

定して、その標準偏差(s)を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。操作ブランク値がある場合には、操作ブランク試験用の溶液やガスについて同様の操作を行い、検量線の最低濃度から求めた標準偏差と操作ブランク値から求めた標準偏差のいずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

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

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

定量下限値は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて1回以上測定し目標定量下限値(第1章の表3参照)以下であることを確認する。

4.3 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、ゼロガス等について各測定対象物質の採取・測定等の操作を行い、採取容器、捕集管、フィルタ等、又は試験液の調製、分析機器への試料の導入操作に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図り、目標定量下限値(第1章の表3参照)以下になるように管理する。目標定量下限値より大きくなった場合には、採取容器、捕集管、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。しかし、實際上、操作ブランク値の低減が極めて困難な物質については、ロット管理を徹底し操作ブランク値の低減を図る必要があるが、当面は暫定値(第1章の表3参照)を目標定量下限値とし、操作ブランクの管理を行う。

4.4 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その平均値(e)及び標準偏差(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う(第1章の図1参照)。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

- ① トラベルブランク値の平均値(e)(以降トラベルブランク値という)が操作ブランク値(a)と同等とみなせる($e \leq a$)時には、移送中の汚染は無視できるものとして、測定値から操作ブランク値(a)を差し引いて濃度を計算する。
- ② 一方、移送中に汚染があり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、トラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$)の大気濃度への換算値(f)が目標定量下限値(c)以下($f \leq c$)の時は、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。

- ③ トラベルブランク値による定量下限値(f)が目標定量下限値(c)より大きくても($f > c$)、試料の測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値(f)以上の時($d - e \geq f$)には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。
- ④ しかし、移送中に汚染があり($e > a$)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が目標定量下限値(c)より大きく($f > c$)、しかも試料の測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値(f)より小さい($d - e < f$)場合には、測定値の信頼性に問題があるため原則として欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

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

4.5 2重測定

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が30%以下であることを確認する(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)。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。(注1)

2重測定は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

多成分(多元素)同時測定における2重測定の判定の結果、1つの試料で30%を超えた物質と30%以内の物質が混在する場合がある。そのうち、1物質のみが特異的に30%を超えたような場合には、その原因がその他の物質にも影響を与えているとは必ずしも言えず、その1物質のみが欠測として再測定となり、30%以内に収まっているその他の物質の測定は有効であると考えることができる。一方で、同時測定を行う物質中の多くの物質で30%を超えており、全物質が同じような傾向を持つ誤差である場合、例えば試料採取装置の校正ミスなどの人為的な影響によるものと考えられるので、30%以内に入っていた物質も合わせて全て欠測とするのが妥当である。その他の同時に試料採取した別項目の物質の測定でも同様であり、2重測定の判定基準を超えた物質がある場合には、その原因をつきとめてその他の物質の測定値の信頼性を判断することが必要であり、また、再測定する以上、同時に測定できる物質については再度測定することが望ましい。

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

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

5 データの管理及び評価

5.1 24時間採取以外の試料採取に関する留意事項

本マニュアルでは、長期平均濃度の把握のため、原則として24時間の採取を行うことを前提にしている。しかし、測定対象物質の性状や測定方法によっては、24時間の試料採取が難しい場合がある。このような場合には24時間以内の試料採取を複数回行い、24時間の平均値を算出する。この場合、得られた平均値が24時間の平均値を代表できるかどうかについて事前に評価しておく。

5.2 異常値、欠測値の取り扱い

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

5.3 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作
- (2) 容器、捕集管、吸収液、捕集用フィルタ等の準備、取り扱い及び保管の状況
- (3) 試料採取条件（採取方法、採取地点、周囲の状況、採取日時、温度、湿度、風向風速等調査地点に関する詳細な各種情報）
- (4) 分析装置の校正及び操作
- (5) 測定値を得るまでの各種の数値

6 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1) SOPsに規定されていること
 - ① 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）
 - ② 標準物質等のメーカ及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果
- (2) 検出下限値及び定量下限値の測定結果
- (3) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果
- (4) 試料採取、前処理操作等の回収試験の検証結果

- (5) 分析機器の感度の変動
- (6) 測定操作記録（試料採取から前処理・分析に関する記録）

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