

第3章 大気中のほう素化合物の測定方法

フィルタ／吸収液捕集－誘導結合プラズマ質量分析法

1 測定方法の概要

本章は大気中のほう素化合物の測定方法を示したものである。

ここで示す採取方法は、粒子状のほう素化合物をフィルタで、気体状のほう素化合物を吸収液で採取するものである。採取したほう素化合物にそれぞれ前処理を施して誘導結合プラズマ質量分析装置で分析し、粒子状ほう素化合物と気体状ほう素化合物の濃度を求める。(注1)

目標定量下限値は、ほう素化合物として基準値等が定められていないため、検証試験の結果と大気濃度が検出されることを勘案して、粒子状と気体状のそれぞれについて10ng/m³を測定できることとする。

2 試薬

(1) 水(超純水)

使用する水は、蒸留、イオン交換を行い、さらにイオン交換法、逆浸透法、限外ろ過法等を組み合わせた方法によって高度に精製し、ほう素の妨害がないことを確認した後に用いる。(注2)

(2) 硝酸、フッ化水素酸、過酸化水素

使用する酸等は、ブランクの少ないものを用いる。例えば、精密分析用、高純度試薬、又はこれと同等以上の純度のものとする。

(3) 標準原液(1mg/mL)

計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)に対して適合した標準液や重金属用の精密分析用又はこれと同等以上のものを用いる。

(4) 標準溶液(100ng/mL)

(3)の標準原液(1mg/mL)1mLをプラスチック製(ふっ素樹脂やポリプロピレン等)全量フラスコ(以下全量フラスコと標記する)(100mL)に取り、硝酸(5+95)を加えて定容とする。この溶液1mLを全量フラスコ(100mL)に取り、硝酸(5+95)を加えて定容とし、標準溶液とする。

(5) 内標準溶液(5μg/mL)

リチウム、ベリリウム等を用いるが、測定対象元素に近く、イオン化効率のよい質量数であって、大気環境中の存在量が低く、その影響が無視できるものを選択する。(注3)

市販の化学分析用の規格の原液(1mg/mL)を用いる場合は、この溶液0.5mLを全量フラスコ(100mL)に取り、硝酸(5+95)を加えて定容とし内標準溶液とする。

(6) マンニトール溶液(100μg/mL)

D-マンニトール100mgを水に溶解して100mLとし、さらに水で10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、ガス吸収瓶、ガス洗浄瓶、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。吸収液の存在下では捕集量が制限されるため、高感度で分析する必要がある。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。(注4)

a) フィルタホルダ及びフィルタ

フィルタホルダは図2のように、以下に示す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、対象物質の溶出や吸着が起こりにくい材質のもの。(注5)

フィルタは、粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと。材質はふっ素樹脂製とし、サイズは直径47mm以下とする。(注6)(注7)

b) ガス吸収瓶及び吸収液

ガス吸収瓶は、気体状のほう素化合物を吸収する溶液を入れるプラスチック製の容器で、容積が100mL程度のもの。図3のように試料空気を導入管により吸収液にバブリングできる構造で、試料採取時に漏れのないもの。(注8)

吸収液は3%過酸化水素水とし、過酸化水素水(約30%)5mLを超純水で希釈して50mLに定容したもの。

c) ガス洗浄瓶

ガス吸収瓶由来の水分からポンプや流量測定部を保護するために用いるもので、2連にして用い、前段部は水滴のトラップのため、後段部は水蒸気を除去するために用いる。ガス吸収瓶と同様な構造で、100~200mL程度の容積を有するものであるが、前段部は試料導入管が不要で、空のまま使用し、後段部はシリカゲルを充填する。(注9)

d) ポンプ

a)~c)の器材を装着した状態で、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、24時間以上連続的に使用できるもの。(注10)

e) 流量調整装置

設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

f) 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。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) ICP-MS装置

ICP-MS装置は、試料導入部、イオン化部、インターフェース部、質量分析部、検出部よりなるもの。(注11)

a) 試料導入部

試料吸引量を制御できかつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザ又はそれと同等の機能をもった霧化装置を有しているもの。これらの試料と接する部分は、ガラスや石英等の材質ではないことが望ましい。(注12)

b) イオン化部

プラズマトーチ、誘導コイルで構成され、プラズマトーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入されるもの。プラズマトーチの最も内側の管は試料と接するため、ガラスや石英等の材質ではないことが望ましい。(注12)(注13)

c) インターフェース部

細孔の空いたサンプラーコーンのもの。通常の使用状態においてほう素の分析に影響を与えないもの。

d) 質量分析部

電場(四重極)型又は磁場型の質量分析計で、走査範囲は5~250amu以上であり、分解能は10%ピーク高さにおいて1.0amu以下であること。

e) 検出部

検出器はチャンネルトロン又は2次電子増倍管。

(3) ガス

アルゴン。

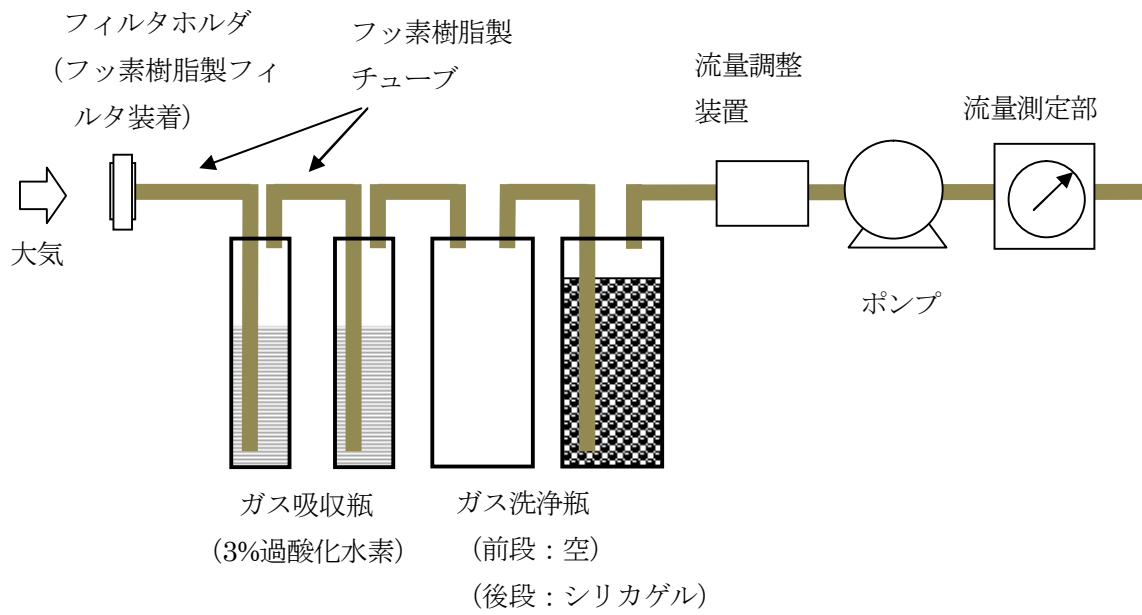


図1 ほう素化合物の試料採取装置の概要

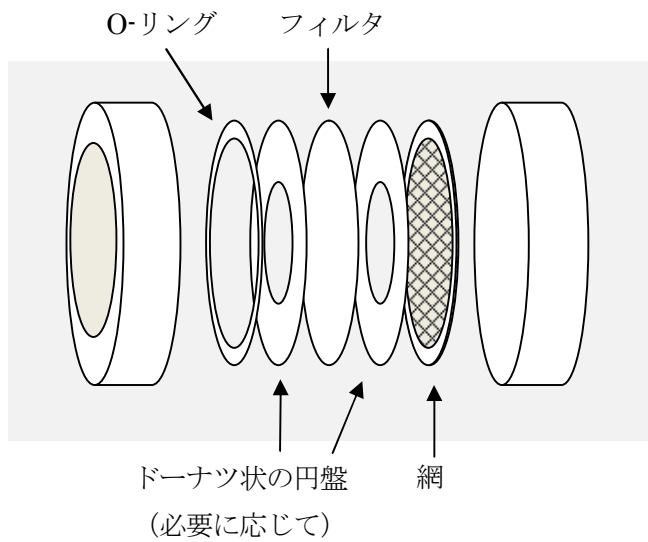


図2 フィルタホルダの構成例

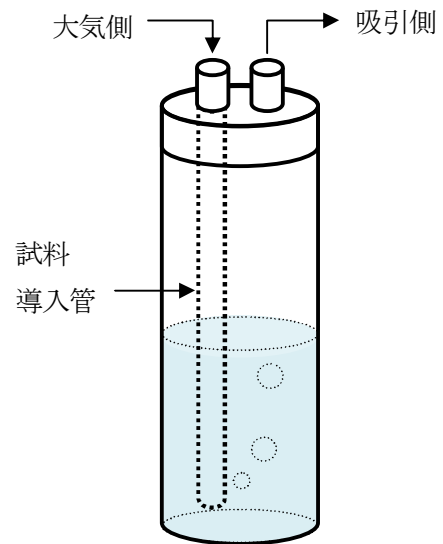


図3 吸収瓶の例

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料の捕集

フィルタを装着したフィルタホルダと吸収液を50mL入れた吸収瓶をフッ素樹脂製のチューブで接続し、さらに図1のように各部を接続し、大気を1L/minで24時間採取する。(注14)(注15)

粉じんを捕集したフィルタは、捕集面を内側にして半分に折り、チャック付きビニール袋等の密閉できるものに入れるか、捕集面が接触しない専用の密閉容器に入れて、冷蔵して運搬する。(注16)

試料採取後の吸収液はプラスチック製の容器に移し、さらに水により吸収液内部を濯ぎ、先の容器に合わせ、ほう素化合物の全量に移した後、容器を密栓する。後段の吸収液についても同様に行うが、前段と後段の吸収液はそれぞれ別の容器に保存する。また、フィルタホルダから後段の吸収液までの接続に用いた2本のチューブの内面を超純水で洗い流し、その液を前段の吸収液に合わせる。(注17)(注18)

トラベルブランク試験用として未使用のフィルタ及び密封した吸収液を用意し、試料採取操作を除いて、試料採取用のものと同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用のフィルタ及び吸収液については、試料採取準備中(試料採取用のフィルタや吸収液の開封時点から試料採取を開始するまでの間)は開封しておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している側に置いておく。試料採取終了時に再び開封し、試料採取用と同時にトラベルブランク試験用も密封し、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19)

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。

(2) 粒子状ほう素化合物の試験液の調製

第1章第2節の前処理方法のB法に示すふっ化水素酸を加えた圧力容器分解法により試験液を調製する。これと同等(90%以上)の回収率が得られることが確認された場合は、その前処理法により試験液を調製してもよい。(注20)(注21)(注22)

a) 試料フィルタは、捕集部分を全て含む一定面積を切り取り密閉容器に入れ、ふっ化水素酸1mL及び硝酸3.5mLを加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する。(注23)

b) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の分解液をろ紙5種B等を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製ビーカに移す。容器内部とふたを水で十分に洗い、その洗液も同様にろ過

して先のビーカに合わせる。

c) 四ふっ化エチレン製ビーカにマンニトール $10\mu\text{g}$ ($100\mu\text{g/mL}$ 水溶液を 0.1mL)を加え、穏やかに加熱して分解液を乾固直前まで蒸発させてふっ化水素酸の量を低減する。このとき決して乾固させてはならない。ビーカ内を硝酸(5+95)で洗いこみながら、プラスチック製の全量フラスコ(10~25mL)に移し、内標準溶液を加えた後、硝酸(5+95)で定容として試験液とする。(注21)(注24)(注25)(注26)

(3) 気体状ほう素化合物の試験液の調製 (注17)

a) 吸収液(前段)を四ふっ化エチレン製ビーカに移し、容器内部やふたを水で洗った洗液もビーカに合わせ、穏やかに加熱して蒸発により5mL程度に濃縮する。

b) プラスチック製の全量フラスコ(10~25mL)に移し、さらに洗いこみを行った洗液もフラスコに合わせ、硝酸及び内標準溶液を加えて定容し、試験液とする。(注25)(注26)(注27)(注28)

c) 吸収液(後段)についても同様に行う。前段とは別の試料とする。

(4) 操作ブランク試験液の調製

試料用のフィルタと同一ロットのフィルタについて(2)の操作を行い、粒子状ほう素化合物の操作ブランク試験液を調製する。また、試料用の吸収液と同時に調製した吸収液(いわゆる同一ロットに相当するもの)について(3)の操作を行い、気体状ほう素化合物の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

トラベルブランク試験用のフィルタ及び吸収液について、それぞれ(2)及び(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重測定試験用のフィルタ及び吸収液について、それぞれ(2)及び(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) ICP-MS分析条件の設定と機器の調整 (注29)

ICP-MS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。

定量用質量数	: 11
高周波電力	: 1.6kW
プラズマガス流量	: 15L/min
補助ガス流量	: 1.0L/min
キャリアーガス流量	: 0.8L/min

(2) 試験液の測定 (注30)

a) 4の(2)及び(3)で調製した粒子状及び気体状ほう素化合物の試験液をそれぞれプラズマトーチ中に噴霧し、ほう素の質量数及び内標準とした元素の質量数(リチウムでは7)のイオンカウント値を測定し、イオンカウント値の比を求める(内標準法)。絶対検量線

法で定量する場合には、ほう素の質量数のイオンカウント値を測定する。

b) あらかじめ作成した検量線から、試験液中のほう素濃度（粒子状： Mp_s 、気体状： Mg_s 、それぞれng/mL）を求める。

(3) 検量線の作成（注30）

a) 標準液（100ng/mL）の適量を全量フラスコ（50mL）に段階的に取り、内標準溶液（5 μ g/mL）0.5mLを添加して、硝酸（5+95）を加えて定容とする。0~10ng/mL程度の濃度範囲で5段階程度の標準濃度系列（ng/mL）の検量線を作成する（内標準法）。絶対検量線法で定量する場合には、内標準溶液の添加は不要である。

b) a)で調製した各標準濃度系列について(2)のa)の操作を行う。

c) 内標準法では、ほう素濃度（ng/mL）とb)で求めたイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。絶対検量線法ではほう素濃度（ng/mL）とイオンカウント値との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

(4) 操作ブランク試験

4の(4)により調製した粒子状及び気体状ほう素化合物の操作ブランク試験液について、それぞれ(2)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。（注31）

(5) トラベルブランク試験

4の(5)により調製したトラベルブランク用試験液について(2)の操作を行い、対象元素の濃度を測定する。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（粒子状： Mp_t 、気体状： Mg_t 、それぞれng/mL）とする。（注32）

(6) ICP-MS装置の感度試験（注33）

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行い、感度の変動を確認する。この確認は、少なくとも10試料に1回以上行う。（注34）

また、0ng/mLの濃度のもの(2)の操作を行い、バックグラウンド値の変動を確認する。この確認は、少なくとも5試料に1回以上行う。（注35）

(7) 2重測定

4の(6)により調製した粒子状及び気体状ほう素化合物の2重測定用試験液について、それぞれ(2)の操作を行い、測定対象元素の濃度を測定する。（注36）

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、5の(2)の操作を行い、測定値（M:ng/mL）を求め、式(3)及び式(4)から粒子状及び気体状ほう素化合物の大気濃度を算出する（ただし、他の数値は試料に準ずる）。5試料以上を測定した時の標準偏差（s）から式(1)、式(2)により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には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。（注37）

この測定は機器の分析条件の設定を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)を用いて大気中の粒子状ほう素化合物の濃度を、式(4)を用いて大気中の気体状ほう素化合物の濃度を算出する。気体状ほう素化合物については、前段と後段の吸収液のそれぞれに対して大気濃度を算出する。各段の大気濃度を検出下限値と比較し、後段から検出されている場合には、前段と後段の濃度を足し合わせるものとする。後段から検出されていない場合には、前段のみで大気濃度とする。

$$C_p = \frac{(M_{p_s} - M_{p_t}) \times E}{V_{20}} \quad \dots\dots\dots\text{式(3)}$$

- C_p : 大気中の粒子状ほう素化合物の濃度 (ng/m³)
- M_{p_s} : 4の(2)で調製した試験液のほう素の濃度 (ng/mL)
- M_{p_t} : ほう素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時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理方法によって調製した試験液の量 (mL)
- V_{20} : 20°Cにおける捕集量 (m³)

$$C_g = \frac{(M_{g_s} - M_{g_t}) \times E}{V_{20}} \quad \dots\dots\dots\text{式(4)}$$

- C_g : 大気中の気体状ほう素化合物の濃度 (ng/m³)
- M_{g_s} : 4の(3)で調製した試験液のほう素の濃度 (ng/mL)
- M_{g_t} : ほう素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時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理方法によって調製した試験液の量 (mL)
- V_{20} : 20°Cにおける捕集量 (m³)

- (注1) 気体状ほう素化合物については、ほう酸及び吸収液で速やかに吸収又は加水分解されるほう素化合物が測定できる。なお、Environmental Health Criteria No.204(1998)では、「海洋からの蒸発、火山活動、および少量ではあるが、採鉱作業、ガラスおよび陶磁器の製造、農業用化学肥料の散布と石炭を用いた火力発電によって、微粒子および蒸気としてホウ酸塩とホウ酸が大気中に排出される」とされている。
- (注2) 水道水中から測定に影響が生じる程度で、また、蒸留水中からわずかながら、ほう素が検出されることがある。ほう素化合物の中には水に対する溶解性が高いものが多いことから、実験室雰囲気中からの汚染にも注意する必要がある。
- (注3) ベリリウムは大気中では非常に低濃度であり、ほう素と質量数が近いので内標準物質として適しているが、優先取組物質としてモニタリングが行われているので、分析装置や器具類に汚染を与えないように注意する。
- (注4) 使用する器具類は、ふっ素樹脂、ポリプロピレン等のプラスチック製のもので、ほう素の溶出や吸着のないことを確認して用いる。ガラス製のものは原則として使用しない。硝酸やアンモニア水等で十分に洗浄してから使用する。
- (注5) 例えば、ふっ素樹脂製のものが市販されている。
- (注6) 石英繊維製フィルタはほう素の含有量が多いため、大気中に存在する低濃度のほう素化合物を正確に定量するためには用いられない。
- (注7) 吸引流量が少ないので、採取面積の小さなフィルタを用いて線速度を上げ、粒子の捕集効率を高めるとよい。また、小面積に粒子を集めることで、分解時の操作性がよくなる(分解液の少量化など)。小さいサイズのフィルタホルダ及びフィルタが無い場合には、例えばドーナツ状に穴を開けた円盤でフィルタを挟んだうえで、ホルダにセットすることでも対応できる。このとき、前処理には捕集部分を含む一定面積を切り取って用いる。ブランクも同じとする。
- (注8) ガラス製のものはほう素が溶出する可能性があるので使用しないが、あらかじめ吸収液によりブランクが溶出しないことが確認できれば使用できる。
- (注9) ガス洗浄瓶は分析には用いないので、ガラス製のものをを用いてもよい。
- (注10) 圧力損失による吸引量の低下を起こしにくく、脈動の少ないもの。
- (注11) ふっ化水素酸が混入した試料を分析する場合には、装置を耐ふっ化水素酸仕様にする必要があり、装置の説明書等を確認して実施する。
- (注12) 例えば耐ふっ化水素酸仕様の導入部が市販されている。樹脂製のスプレーチャンバでは材質からのほう素の溶出による影響はほとんどないが、濡れ性が悪いため洗浄効果が悪く、メモリーの一因となる(濡れ性がよくなるように表面処理をしたチャンバもある)。例えば1%アンモニア水に一晩浸すことで、チャンバ内のメモリーを除く方法もある。
- (注13) イオン化部として、ICPと同等の性能をもつものを用いてもよい。
- (注14) フィルタホルダから後段の吸収瓶までの接続には、フッ素樹脂製のチューブを用い

る。大気試料と接する部分がフッ素樹脂製であればよく、薄いフッ素樹脂製のチューブの外側をビニール製等のチューブで覆ったものも使用でき、曲げやすいために便利である。

(注15)大気中のほう素化合物の濃度がICP-MSでの測定感度や操作ブランクに対して低いことが予想されるので、できるだけ採取量は多いことが望ましい。夏季のような高温条件での吸収液の蒸発による液量の損失を想定して1L/minとしており、気温や湿度によっては吸引流量を上げてよいが、あらかじめ吸引流量と捕集効率及び液の残存量との関係を確認しておくこと。また、吸引流量が大きくなるほど飛沫が後段へと移りやすくなるため、吸引流量の上げすぎには注意が必要である。吸収液の蒸発を防ぐためには吸収液を冷却することが有効である。

(注16)粒子状のほう素化合物の中には昇華性や揮発性の高いものが存在する可能性もあるため、冷蔵して輸送・保管する。

(注17)気体状のほう素化合物の多くが前段の吸収液で捕集できることから、前段と後段を合わせることに伴う試料の希釈を防ぐため、別々に保存して分析に用いる。また、前段と後段を別々に分析することにより、吸収液の捕集性能を確認することができる。

(注18)測定地点での吸収液の処理が困難であれば、吸収瓶及びチューブをそれぞれ取り外して両端を密栓した状態で持ち帰り、実験室内で処理してもよい。輸送中の汚染や漏れのないように配慮すること。

(注19)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。また、試料採取用の吸収液は前段と後段が存在するが、トラベルブランク用の試料は前段用と後段用のそれぞれを区別して用意する必要はなく、共通のトラベルブランク用試料とする。

(注20)圧力容器分解法は、密閉容器に適切な酸などを入れ容器を加熱して内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸等の相互作用により、試料の分解を行う方法である。加熱装置としては、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱する方式や、テフロン容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、恒温乾燥機等に入れて加熱する方式等がある。密閉状態で分解が行えるため、外部からの汚染を極力低減でき、微量の試料分解等に適している。ただし、分解に際し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必要がある。

(注21)ふっ化水素酸を適量加えることにより全量分解できるが、圧力容器分解法では硝酸のみでの抽出も可能であり、回収率を確認して用いることができる。硝酸のみで分解した場合には、分解液の加熱によるふっ化水素酸の除去操作を省略できるが、試験液中の酸濃度が高くなりすぎないように注意する。このとき、検量線作成用の標準濃度系列は、試験液と同じ酸濃度になるようにする。また、分析装置が耐ふっ化水素酸仕様であれば、

ふっ化水素酸を含む試験液でも分析可能であるが、上記と同じように注意する。また、測定感度が十分であれば、50mLで定容してもよい。

(注22)開放系での前処理として、硝酸2mL、ふっ化水素酸2mL、過酸化水素水2mLで1時間加熱することにより、ほう素が抽出できる可能性があるが、測定地点の試料により压力容器分解法との比較を事前に行い、回収率を確認すること。検証試験ではふっ化水素酸を用いたほうが回収率は高い。

(注23)試料分解条件は、あらかじめ密閉容器内の圧力が上昇し過ぎないように検討しておく。急激な加熱を行うと、密閉容器の耐圧を超えることがある。

(注24)分解後の試験液中のふっ化水素酸濃度を低減するための操作である。この加熱蒸発操作によるほう素化合物の揮散を、マンニトールを加えることにより抑制する。マンニトールの添加の効果は、酸の種類や濃度によって異なっているので、分解に用いる酸の条件で回収率を確認し、回収率が低い場合には、マンニトールの量を増やす。検証試験において90%以上の回収率が得られたマンニトールの添加量は、ふっ化水素酸1mLを加えた試験液では10 μ g、ふっ化水素酸5mL及び硝酸0.5mLを加えた試験液では100 μ g、ふっ化水素酸1mL及び硝酸3.5mLを加えた試験液では1000 μ gである。

(注25)内標準溶液は定容後の溶液濃度が50ppbとなるように添加する。この濃度が検出部のパルス検出方式とアナログ検出方式の切り替え濃度付近である場合には、試料毎に検出方式が異なることを防ぐため、測定精度に影響のない範囲で内標準溶液濃度を低くするか、濃度によらずアナログ方式で検出できるように装置を設定する。

(注26)絶対検量線法で定量する場合には、内標準溶液を加える操作は不要である。

(注27)加える硝酸の量は、定容する試験液の量10mLに対して0.5mLとなるようにする。

(注28)測定感度が十分であれば、濃縮せずに50mL又はそれ以上に定容してもよい。

(注29)試料測定後の洗浄操作については、試料と同じ種類及び試料より少し高濃度の酸を使用し、ほう素のイオンカウント値が十分に下がる時間を設定する。樹脂製のスプレーチャンバは濡れ性が悪いため洗浄効果が低いことがあるので、酸→アルカリ→酸による洗浄を行うとより効果が高い場合がある。アルカリとして、例えば1%アンモニア水を用いる。

(注30)濃度の高い試料を分析した場合、メモリー効果により、通常の洗浄操作ではイオンカウント値が初期のバックグラウンドレベルに戻らず、洗浄回数や時間に関係なくこの状態が続くことがある。試料の測定の際には低濃度の試料から順に測定するように配慮し、必要以上に高濃度の標準溶液の測定は避けるべきである。また、濃度の高い試料の直後はほう素を含まない水や酸等を測定してイオンカウント値を確認するとよい。

(注31)この操作は試料測定に先立って行い、粒子状及び気体状のそれぞれについて、操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(第1部第1章の表3)を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が

十分小さくなってから試験液を測定する。

(注32) 粒子状及び気体状のそれぞれのほう素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ときには、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ときの標準偏差（ 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時、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、4の(2)又は(3)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時には、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とき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、再度試料採取を行う。第1部第1章の図1を参照のこと。

(注33) 感度変動の要因としてメモリーによる影響でバックグラウンドのイオンカウント値が上昇することが起こりやすく、低濃度域で濃度の変動が大きくなる。

(注34) 測定時と検量線作成時の定量値（濃度）の差が $\pm 20\%$ 以内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。 $\pm 20\%$ を超えて感度変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直し、それ以前の試料を再測定する。

(注35) 低濃度域での濃度変動を確認するための操作であり、 0ng/mL を基準としたときの変動幅が、定量下限値の 20% 以内又は大気試料の濃度の 20% 以内であること。すなわち、定量下限値に対応する溶液濃度が 1ng/mL である場合、変動幅は $-0.2\sim+0.2\text{ng/mL}$ であること。これを超えて変動する場合には、原因を取り除いた上で機器を調整して検量線を作成し直し、それ以前の試料を再測定する。原因として、比較的濃度の高い試料を測定した後、変動がプラス側に大きければメモリー効果の影響が考えられ、試料導入部等の原因と考えられる個所の洗浄を行う。また、蓄積されていたメモリーが試料分析中に取り除かれる結果、マイナス側に変動することもある。

(注36) 定量下限値以上の濃度の粒子状及び気体状ほう素に対して、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 $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きいつきには、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37) 粒子状及び気体状ほう素化合物のそれぞれの定量下限値が目標定量下限値（第1部第1章の表3）より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。