

環境省請負業務

令和3年度
排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査検討業務
報告書

令和4年3月

株式会社環境管理センター

目次

1. はじめに	1
1.1 業務の目的	1
1.2 業務の内容	2
2. 排出ガス中の酸化エチレン測定方法マニュアルの作成	3
2.1 測定方法の検討	3
2.1.1 過年度調査結果の概要.....	3
2.1.2 測定方法についての主な検討事項.....	10
2.1.3 酸化エチレンの測定方法に関する自治体の条例.....	13
2.2 マニュアルの作成.....	17
2.2.1 排出ガス中の暫定測定方法(案)の作成.....	17
2.2.2 今後の検討課題	46
3. 検討会の設置・運営	48
3.1 検討の目的	48
3.2 検討内容	48
3.3 委員構成	49
3.4 検討結果	50
3.4.1 第1回ワーキンググループ.....	50
3.4.2 第2回ワーキンググループ.....	52

巻末資料

- 巻末資料1 有害大気汚染物質測定方法マニュアル（酸化エチレン）
- 巻末資料2 排ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（総論）
- 巻末資料3 排ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（PCE、TCE、Bz）
- 巻末資料4 大気汚染防止法の排出ガス採取方法

1. はじめに

1.1 業務の目的

酸化エチレンは有害大気汚染物質（優先取組物質）であり、大気汚染防止法に基づき、事業者による排出抑制の自主的取組や、国と地方公共団体によるモニタリング等が実施されている。

平成 30 年 3 月 23 日に開催された平成 29 年度第 10 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会、平成 29 年度化学物質審議会第 5 回安全対策部会及び第 182 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会の合同会合において、酸化エチレンの人健康影響に係るリスク評価（一次）評価Ⅱの進捗報告がなされ、有害性評価値が吸入経路の発がん性で $9.20 \times 10^{-5} \text{mg/m}^3$ （実質安全量）と示された。

上記有害性評価値は、有害大気汚染物質対策に係る指針値とは異なるが、有害大気汚染物質モニタリング調査結果と比較すると、当該評価値より高い濃度を示す地点が多くみられている。

大気質中の酸化エチレン濃度の測定方法は、環境省の有害大気汚染物質等測定方法 マニュアル（以下、「有害大気マニュアル」と言う。において「固相(HBr)捕集ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS 法（以下、「固相捕集-GCMS 法」という。））」が定められている。しかし、排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法は 有害大気マニュアルには定められていない。

そこで、本業務では、排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法を開発することを目的とする。

1.2 業務の内容

本業務の内容は以下のとおりである。

(1) 排出ガス中の酸化エチレン測定方法マニュアルの作成

令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した排出ガス中の酸化エチレン測定法の開発検討及び、病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での排出状況を踏まえた上で、有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」及び、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの「排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法」を参考に、排出事業者における自主管理を推進するために必要となる排出ガス中の酸化エチレンの測定方法を検討した。

(2) 検討会の設置・運営

(1)の検討に関して専門家からの助言等を得るため、「令和3年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ」を設置し、全2回開催した。

2. 排出ガス中の酸化エチレン測定方法マニュアルの作成

2.1 測定方法の検討

令和元年度及び令和2年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務において実施した室内実験・実地測定等の結果（以下「過年度調査結果」という。）をとりまとめて検証した上で、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルや、自治体が条例で規定している排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定法等を参考にして、排出ガス中の酸化エチレン測定方法を検討した。

2.1.1 過年度調査結果の概要

（1）調査の概要

過年度調査では、排出ガス中の酸化エチレン濃度測定方法の開発と個別事業所を対象とした測定調査に基づく排出実態の把握を行った。調査概要を以下に示す。

① 排出ガス中の酸化エチレン濃度測定法の開発(令和元年度調査)

排出ガス中の酸化エチレン濃度を把握する方法について、環境省の有害大気マニュアルや、自治体が条例で規定している排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定法等を踏まえて開発し、排出ガス中の酸化エチレン濃度測定を検討した。

② 個別事業所を対象とした測定調査に基づく排出実態の把握(令和元年度及び2年度調査)

酸化エチレンの主要な排出事業所（病院や滅菌代行業等）を対象として、排出ガス中及び敷地境界における酸化エチレン濃度を測定した。また、ヒアリング等により測定対象とした施設の概要等も併せて確認した。

（2）排出ガス中の酸化エチレン濃度測定方法の開発

1) 検討の経緯

大気質中の酸化エチレン濃度の測定方法は、有害大気マニュアルにおける「固相(HBr)捕集-ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法（以下、「固相捕集-GCMS 法」という。）」が公定法として用いられているが、排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法については公定法がない。

そのため、条例等で酸化エチレン濃度の規制を設けている自治体においては、有害大気マニュアルにおける測定方法（固相捕集-GCMS 法）や検知管を用いる固体吸着採取法が採用されている。ただし、有害大気マニュアルにおける測定方法は「高温で水分が多く含まれる場合や溶剤等が多量に含まれる排出ガスには適用しない」とされており、排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定には適していない。

これらの背景を踏まえ、令和元年度調査では、排出ガス中の酸化エチレンの濃度を測定した先行研究の調査、室内実験、実地測定を行うことによって、排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法を検討した。

2) 検討方法の概要

先行研究での排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定実績¹があるバッグ採取-固体吸着採取法(図 2.1-1)について、湿度の影響の確認、バック採取試料の輸送可能時間の確認、各条件のばらつきの程度の確認等の検討を行った。

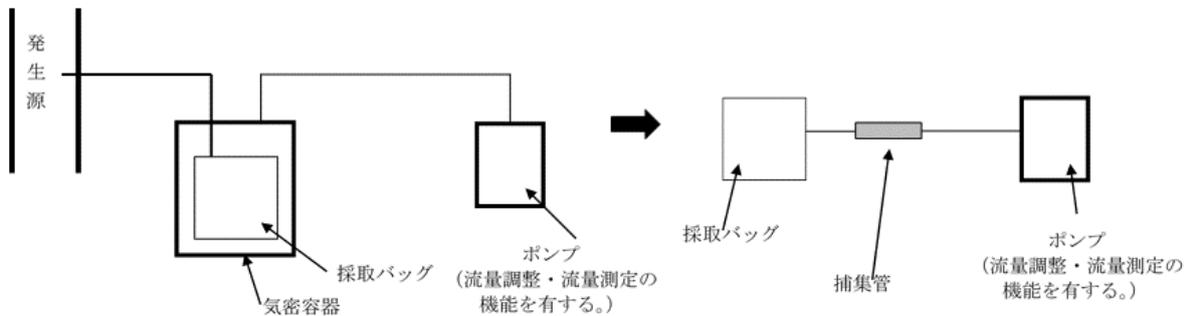


図 2.1-1 バッグ採取 - 固体吸着採取法の概略図

3) 湿度の影響の確認

室内試験により、湿度の影響を検討した。酸化エチレン標準ガスと加湿空気、酸化エチレン標準ガスと乾燥空気を共存させ、酸化エチレン濃度の状況を確認した。なお、実験は2条件(加湿空気、乾燥空気の条件)で行うものとし、1条件でバッグ3枚採取して、バッグに採取した試料は1バッグにつき捕集管3本採取した(1条件で捕集管分析9検体)。実験フローを図 2.1-2 に、試験結果を表 2.1-1 に示す。

加湿条件の測定値(4,941 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)は、乾燥条件の測定値(5,126 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と同程度(96%)であり、湿度が高くても酸化エチレンの減衰はみられなかった。



図 2.1-2 実験フロー

¹ 病院等から排出される酸化エチレンの排出状況の検討,東京都環境科学研究所年報 2003,p20-24

表 2.1-1 実験結果

測定条件		測定方法(固相捕集～GCMS法)の ばらつき			採取方法(バッグ採取法)の ばらつき		
		平均 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	標準偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	変動係数 (%)	平均 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	標準偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	変動係数 (%)
加湿条件	バッグ1枚目	4,825	127	2.6	4,941	112	2.3
	バッグ2枚目	4,950	74	1.5			
	バッグ3枚目	5,049	65	1.3			
乾燥条件	バッグ1枚目	5,052	43	0.9	5,126	69	1.3
	バッグ2枚目	5,136	43	0.8			
	バッグ3枚目	5,189	44	0.8			

*加湿条件は湿度 80～86%(27°C)、乾燥条件は湿度 31～36%(26～27°C)

4) バッグ採取試料の輸送可能時間の確認

実地測定で採取した試料を用いて、バッグ採取試料の輸送可能時間を検討した。排出口から 20 L バッグへ直接採取した排出ガス(原ガス)を現地で 100 倍希釈・捕集管採取した場合と、持ち帰って約 15 時間後にラボで 100 倍希釈・捕集管採取した場合の酸化エチレン濃度を比較した。(表 2.1-2)

採取から約 15 時間後にラボで希釈した場合でも、現地で希釈した場合と同程度(95%及び 101%)となっており、酸化エチレンの減衰はみられなかった。

表 2.1-2 現地又は実験室で希釈した場合の酸化エチレン濃度の測定結果

	酸化エチレン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	酸化エチレン濃度* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ※捕集管 n=3の平均値	ラボで希釈/現地で 希釈×100 (%)
	ラボで希釈 採取から約15時間後	現地で希釈	
バッグ 1 枚目	17,024,831	16,804,291	101
バッグ 3 枚目	16,155,052	16,968,532	95

測定対象とした施設：病院(滅菌装置：カートリッジ式、排出ガス処理装置なし)

5) 少量注入方法の適用性の確認

試料希釈操作を簡略化する方法として、少量のガスをロスなく捕集する装置(加熱脱着装置などに付随するガス捕集装置など)を使用する方法(以下、少量注入方法という)を検討した。少量注入方法とバッグで希釈した場合の酸化エチレン濃度を比較した結果を表 2.1-3 に示す。

少量注入方法による測定結果は、バッグで希釈した場合と同程度(103～108%)の結果であった。

表 2.1-3 少量注入方法とバッグで希釈した場合の酸化エチレン濃度の測定結果

	酸化エチレン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		少量注入方法／バッグで希釈×100 (%)
	ラボで希釈 少量注入方法	ラボで希釈 バッグで希釈・捕集 管採取	
バッグ 1 枚目	18,370,759	17,024,831	108
バッグ 2 枚目	18,130,379	17,149,675	106
バッグ 3 枚目	16,663,451	16,155,052	103

測定対象とした施設：病院(滅菌装置：カートリッジ式、排出ガス処理装置なし)

6) 検討結果のまとめ

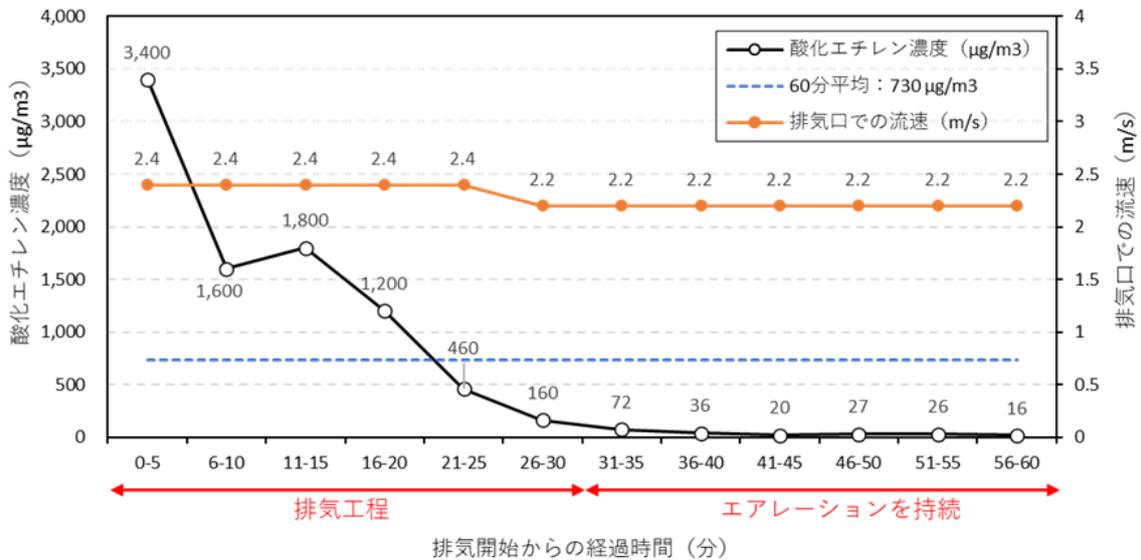
過年度調査における排出ガス中の酸化エチレン濃度測定方法の検討結果を以下にまとめた。

- 排出実態調査の測定方法として、過年度調査や先行研究で排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定実績があるバック採取-固体吸着採取法を採用する。
- 湿度が高くても酸化エチレンの減衰はみられなかった。
- 採取から約 15 時間までは、採取バッグ中の酸化エチレンの減衰はみられなかった。
- 少量注入方法もバッグで希釈した場合と同等の結果を得ることができた。

(3) 個別事業所を対象とした測定調査に基づく排出実態の把握

令和元年度調査では、19 事業所を対象に排出ガスの測定を行うとともに、1 事業所で排水の上部ガスを測定した。排出ガスの採取頻度について、濃度変動を正確にとらえるために、各区分で最初に測定する事業所については 2 パターンの採取を行った。(5 分×12、60 分×1) また、敷地境界についても令和元年度及び令和 2 年度の調査で測定を行った。

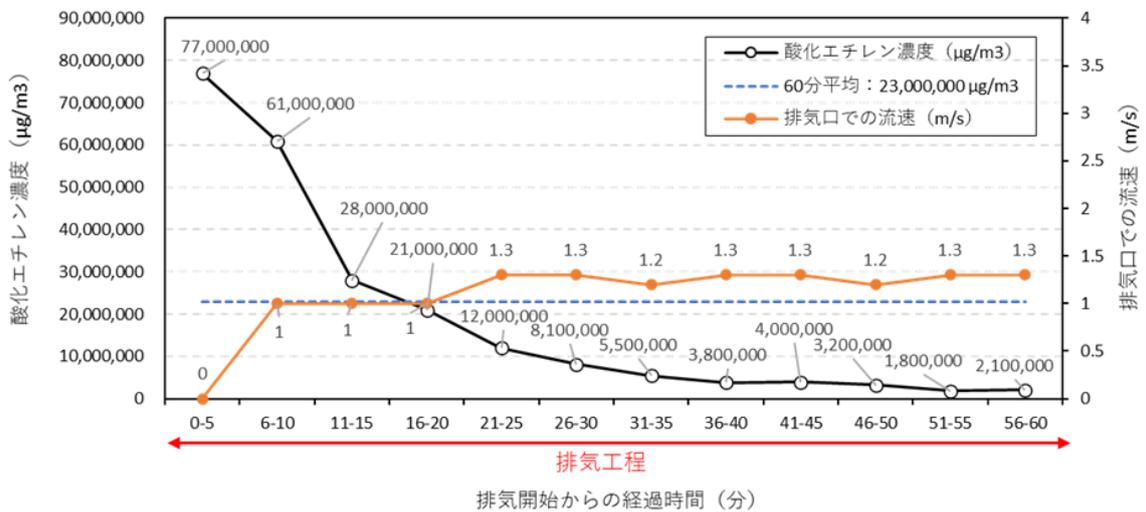
排出口における酸化エチレン濃度及び流量の推移は、排出ガス中の酸化エチレン測定方法の採取時間の検討の基礎データとなることから、令和元年度調査で 5 分ごとの測定を行った施設についての結果を本年度の排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法の検討に活用した。排出口における酸化エチレン濃度及び流速の経時変化を図 2.1-3~図 2.1-7 に、施設の特徴を表 2.1-4~表 2.1-8 に示す。



施設情報

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：1,855 L/分
チャンバー容積：136 L	酸化エチレン排出量：0.081 g/時間
酸化エチレン使用量：100 g/回	排気工程：30 分
	エアレーション工程：数時間

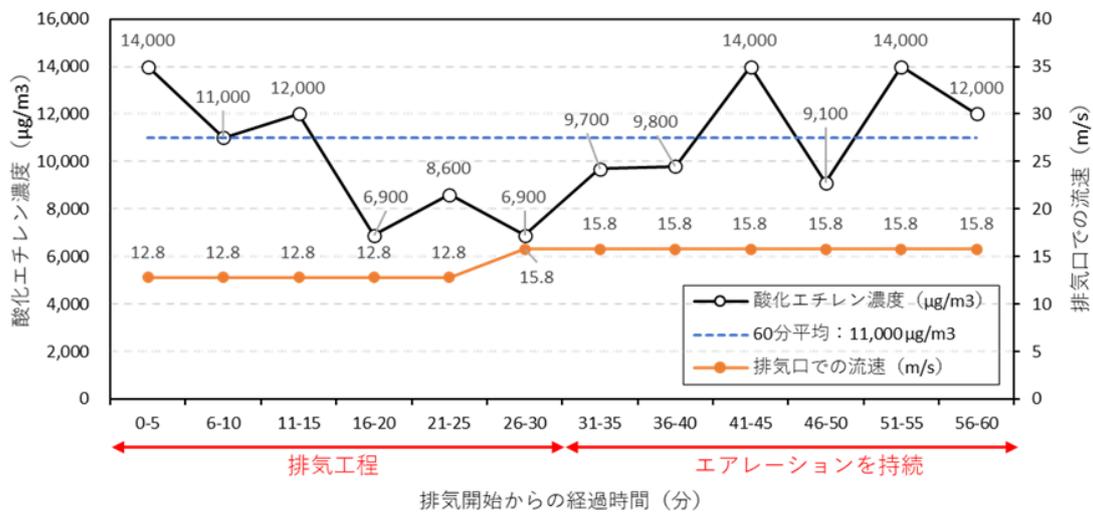
図 2.1-3 排出口における酸化エチレン濃度及び流速の推移①
(病院：排出ガス処理装置あり)



施設の情報

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：100 L/分
チャンバー容積：250 L	酸化エチレン排出量：138 g/時間
酸化エチレン使用量：170 g/回	排気工程：60 分
	エアレーション工程：10 時間以上

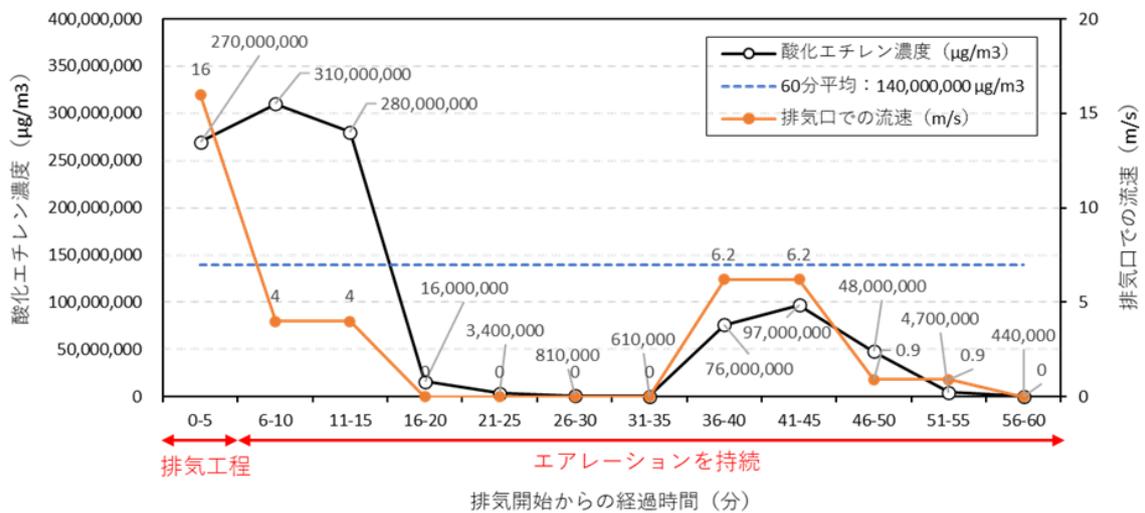
図 2.1-4 排出口における酸化エチレン濃度及び流速の推移②
(病院：排出ガス処理装置なし)



施設の情報

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：40,000 L/分
チャンバー容積：24,000 L	酸化エチレン排出量：26 g/時間
酸化エチレン使用量：18,000 g/回	排気工程：30分
	エアレーション工程：1時間(3回計)

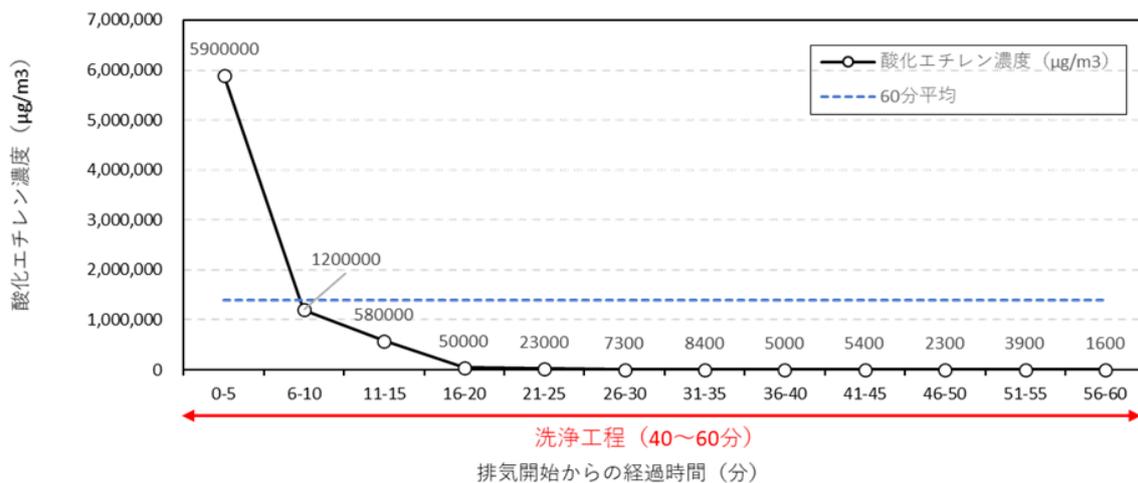
図 2.1-5 排出口における酸化エチレン濃度及び流速の推移③
(製造：排出ガス処理装置あり)



施設の情報

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：4,167 L/分(実測：894L/分)
チャンバー容積：7,000 L	酸化エチレン排出量：35,003 g/時間
酸化エチレン使用量：9,000 g/回	排気工程：5分
	エアレーション工程：90分

図 2.1-6 排出口における酸化エチレン濃度及び流速の推移④
(製造：排出ガス処理装置なし)



施設の情報

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：不明
チャンバー容積：1,436 L	酸化エチレン排出量：不明
酸化エチレン使用量：7,500 g/回	洗浄工程：40～60分
	エアレーション工程：8時間

図 2.1-7 排出口における酸化エチレン濃度及び流速の推移⑤(病院：排水上部ガス)

2.1.2 測定方法についての主な検討事項

本暫定測定方法は有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」及び、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの「排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法」を参考に作成しているが、排出ガス中の酸化エチレンの測定方法として適用するために、施設からの排出実態や排出状況を踏まえた内容とする必要がある。排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法として特に必要な事項と検討結果について以下に示す。

(1) 採取の目的

本暫定測定方法での測定は、事業所から排出される一工程の平均の酸化エチレン濃度を把握することを目的とした。酸化エチレンの排出抑制対策を検討する上での実態把握では排出量が重要となるが、排出事業者における自主管理を広く推進するためには採取時間や採取のタイミング等が一定程度簡潔である必要があるため、目的は一工程の平均濃度とした。

(2) 発生源の特性の把握

酸化エチレンの発生源の排出特性（流量変動や濃度変動等）は、多種多様であり、排出特性を事前に把握することは重要である。そのため、測定を実施するにあたっては、排出施設や排ガス処理装置の仕様の情報（滅菌装置の容量や排気時間等）や排出施設や排ガス処理装置の製造・販売メーカーへのヒアリングから事前に排出源の排出特性を確認しておくことを本暫定測定方法に明記することとした。

(3) 採取時間及び採取タイミング

酸化エチレン排出施設から排出される酸化エチレンの排出パターンは多種多様であり、一工程の平均濃度を把握するためには、適切な採取時間と採取タイミングを選定することが重要である。令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務で実施した病院・滅菌業・製造業（医療機器製造業及び衛生材料製造業）を対象とした排出実態調査での排出状況では、最も酸化エチレンの排出が多い時間帯を含む 60 分間の測定が一工程の平均濃度を概ね示している事業者が多かった。そのため、本暫定測定方法では、原則として最も酸化エチレンの排出が多い時間帯を含む 60 分間で排出濃度の測定を行うこととした。ただし、今後、排出状況の知見が増えていく中で、一工程の平均の濃度をより適切に把握できる情報が得られた場合は、施設の種類・業態や排出実態等に応じた適切な試料採取時間及び採取タイミングを検討することとした。

また、本暫定測定方法では、令和元年度調査で得られた排出状況の情報を元に、排出パターンごとの採取方法を Appendix-1 として例示した。

(4) 試料採取及び測定の注意事項

1) 採取時の温度

バッグ採取法では、排出ガス温度と気密容器内のガス温度の差が非常に大きい場合、気

密容器内のガス温度が排出ガス温度によって次第に温められることにより採取流量が変化し一定流量での採取が困難となる。そのため、排出ガス温度と気密容器内のガス温度差による採取流量の変化を防止するため、排出ガス温度と気密容器内の温度が大きく異なる場合は、試料採取管と採取バッグの間に空瓶を挟むなどして冷却を行うこととした。ただし、導管などに結露が確認された場合は酸化エチレンの減少が起こる場合があるため、必ず回収率を確認し、回収率の確認は、凝縮水中の酸化エチレン濃度を測定するなどして行うこととした。また、凝縮水中に酸化エチレンが含まれていた場合は、ガス中の酸化エチレン量に合算して報告しても良いとした。さらに、凝縮水が生じた場合には、凝縮水の量を測定しガス量を補正することとした。

2) 採取流量と時間

20 L 容量の気密容器を用いて減圧採取する場合、気密容器の空隙が小さくなると採取バッグへの排出ガスの吸引流量が減少するため、20 L 採取バッグでの採取量は原則均一な流量を確保できる 15 L 程度までとした。採取量が捕集バッグの吸引可能容量を超える場合は、新たな採取バッグで採取することとした。

排出ガスの流量や煙道の圧力の状況等によって、試料採取流量が確保できない可能性があるため、事前に動作点検として、採取バッグの入り口にフローメーターを付けるなどして、採取流量の立ち上がりや一定流量での吸引の状況を確認することとした。

採取流量は、本暫定測定方法策定時点でバッグ採取での実績がある 250 mL/分を基本とした。

3) 採取時の採取バッグ内の状況変化への対応

採取時に採取バッグ内の状況（水滴や曇り等）に変化があった場合には、予めゼロガス（シリンダー容器(ボンベ)に圧縮した空気又は窒素を充填したもの）を半分封入した採取バッグを用いて希釈採取しても良いとした。

4) 採取ガスのバッグでの保存性

過年度調査での採取ガスのバッグでの保存性の検討条件は限定的であるため、採取バッグからの捕集管への通気は、できるだけ速やかに行うことが望ましいとした。また、保存性が確認されている排出ガスの性状及び時間においては、採取バッグを実験室等へ持ち帰って捕集管への通気を行っても良いとした。なお、過年度調査での実績のある低湿度の滅菌装置排ガスにおいては 15 時間以内の保存性が確認されているため、当該条件においては 15 時間以内の採取バッグでの保存が可能であるとした。ただし、採取バックを持ち帰る際にバッグ内の状況(水滴や曇り等)に変化があった場合のために、変化があった場合は記録しておくこととした。

保存性の確認は、採取後速やかに通気した捕集管と採取バッグを持ち帰り通気した捕集管の測定値の差が 30% 以下であることを確認（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）することとした。

保管中の採取バッグ内への水滴や曇り等を防ぐために、採取後ただちにゼロガスで希釈しても良いとした。

5) バッグ採取ガスの捕集管への通気

破過の確認のため、吸着管内の吸着材について 2 層を別々に抽出し 2 層目に一定割合 (1 層目の 10%程度) 以上の測定対象物質がないことを確認するとした。

排出ガスが高濃度の場合、バッグ採取試料の希釈が必要になることがあるため、その旨を示した。また、GC/MS や実験室等の汚染等を防ぐため、高濃度試料は希釈する必要があることに留意するとした。また、希釈方法についても示した。

6) 分析方法

有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」では GC/MS での測定は SIM 法のみが示されているが、GC/MS での測定の際に共存物質の影響が懸念される場合を想定し、GC/MS の測定の際に共存物質の影響が懸念される場合は、SCAN 法を併用して妨害がないことを確認するとした。

また、バッグを持ち帰った場合のトラベルブランクは、バッグがトラベルブランクの対象となることを示した。

(5) その他

本事業における検討では、高濃度ガスや共存成分の影響下においても 1 時間程度の採取が可能な点や過年度調査での検討実績を踏まえてバッグ採取法・GC/MS 法を採用した。一方、日常管理の目安としての測定では検知管法などの簡易な方法も有用である旨、Appendix-2 として取りまとめた。

なお、環境省において別途実施していた「令和 3 年度化学工業における酸化エチレンの排出実態調査等業務」における界面活性剤製造業からの排出ガス中酸化エチレン濃度測定結果によると、本暫定測定方法による結果と検知管法による結果に乖離が見られることがあった。検知管法を用いる場合は、予め本暫定測定方法と検知管法で並行測定を行う等することで、検知管法の適用可能性を検討する必要がある。

2.1.3 酸化エチレンの測定方法に関する自治体の条例

自治体が条例で規定している排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法を表 2.1-4 に示す。また、参考として、地方自治体における酸化エチレンの規制についてまとめたものを表 2.1-5～9 に示す。(令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務報告書第 5 章より作成)

表 2.1-4 自治体が条例で規定している排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法

自治体	条例等の名称	測定方法に関する規定		
東京都	都民の健康と安全を確保する環境に関する条例	日本産業規格 K0114 (ガスクロマトグラフィー通則) 又は日本産業規格 K0123 (ガスクロマトグラフィー質量分析通則) に定める方法により臭化水素酸で臭素化した二ブromoエタノールを分析する方法		
愛知県	県民の生活環境の保全等に関する条例施行規則	固体捕集法を用いて採取し、ガスクロマトグラフ法により測定する方法 JIS K 0804 に定める検知管式ガス測定器を用いる方法によっても測定することができる。ただし、検知管式ガス測定器を用いた測定値において、当該有害物質以外の物が測定値に影響を及ぼすおそれのあるときは、この限りでない。		
三重県	三重県生活環境の保全に関する条例施行規則	検知管法、ガスクロマトグラフ法又は 4-アミノ-3 ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール (AHMT) 法		
埼玉県	埼玉県生活環境保全条例規則	(敷地境界のみ) 埼玉県生活環境保全条例規則別表第 7 以下に定める方法 又は JIS-K0804 の検知管式測定器による。 <table border="1" data-bbox="566 1310 1375 1787"> <tr> <td>エチレンオキシド</td> <td>捕集管を用いて 2-ブromoエタノールとして採取した試料をガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法又はこれと同等以上の性能を有すると認められる方法</td> </tr> </table>	エチレンオキシド	捕集管を用いて 2-ブromoエタノールとして採取した試料をガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法又はこれと同等以上の性能を有すると認められる方法
エチレンオキシド	捕集管を用いて 2-ブromoエタノールとして採取した試料をガスクロマトグラフ質量分析計により測定する方法又はこれと同等以上の性能を有すると認められる方法			

表 2.1-5 酸化エチレンに係る規制（埼玉県）

条例名	埼玉県生活環境保全条例	
規制開始日	平成 14 年 4月1日 (医療業のみに属する事業所は平成 21 年 10月1日)	
目的	化学物質適正管理	
規制対象業種・施設	条例の規制対象とされている全ての業種で、その年度において、事業活動に伴い取り扱う酸化エチレンの質量 500kg 以上かつ従業員数 21人以上の事業所	
	滅菌関連	医療用機械器具、衛生用品等製造業 滅菌業 病院
		化学工業
施設設置届出	無	
濃度規制	排出口	無
	敷地境界	0.061mg/m ³
測定義務	6月を超えない作業期間ごとに 1 回以上	
設備構造基準	無	

表 2.1-6 酸化エチレンに係る規制（東京都）

条例名	都民の健康と安全を確保する環境に関する条例	
規制開始日	平成 13 年 4月1日	
目的	有害ガスの排出規制	
規制対象業種・施設	規制対象の工場・指定作業場すべて	
	滅菌関連	医療用機械器具、衛生用品等製造業 滅菌業 病院
		300 床以上
		規制対象の工場・指定作業場すべて
施設設置届出	有り	
濃度規制	排出口	90 mg/m ³
	敷地境界	無
測定義務	無	
設備構造基準	<ul style="list-style-type: none"> ・施設の密閉構造、蒸発防止設備が設置されている構造等有害ガスの排出を可能な限り抑制する構造であること。 ・有害ガスを取り扱う作業は、局所排気装置及び排出防止設備の作動を確認した後開始すること。 ・局所排気装置及び排出防止設備等は、定期的に点検及び検査を行い、その性能を保持すること。 	

表 2.1-7 酸化エチレンに係る規制（愛知県）

条例名	県民の生活環境の保全等に関する条例	
規制開始日	平成 15 年 10月1日	
目的	ばい煙の有害物質、炭化水素系物質の排出規制	
規制対象業種・施設	下記の施設のみ	
滅菌 関連	医療用機械器具、 衛生用品等製造業	－
	滅菌業	滅菌施設（医療業で使用されているものを除く）：容量が 3m ³ 以上
	病院	－
	化学工業	エチレンカーボネイト製造用反応施設
施設設置届出	有り	
濃度規制	排出口	90mg/m ³
	敷地境界	無
測定義務	排出ガス量が 4 万 m ³ N/時未満の施設の場合、年 2 回以上 （検知管法による場合は月1回以上）	
設備構造基準	<炭化水素系物質発生施設として> 酸化エチレンの貯蔵施設（貯蔵能力が 10kL 以上）：浮屋根型 の施設又は固定屋根型等の施設の場合は凝縮装置、吸収装置 若しくは吸着装置が設置されていること等	

表 2.1-8 酸化エチレンに係る規制（三重県）

条例名	三重県生活環境の保全に関する条例	
規制開始日	平成 13 年 4月1日 ※エチレンオキドを有害物質としての規制は旧公害防止 条例（昭和 42 年施行）にあり	
目的	ばい煙の有害物質の排出規制	
規制対象業種・施設	下記の施設のみ	
滅菌 関連	医療用機械器具、 衛生用品等製造業	－
	滅菌業	－
	病院	－
	化学工業	石油製品、石油化学製品又はコールタール製品の製造の用に 供する加熱炉（規模要件あり）
施設設置届出	有り	
濃度規制	排出口	200 mg/m ³
	敷地境界	12 mg/m ³
測定義務	法に準ずる（排出ガス量が 4 万 Nm ³ /h 未満の施設の場合、年 2 回以上）	
設備構造基準	無	

表 2.1-9 酸化エチレンに係る規制（大阪府）

条例名		大阪府生活環境の保全等に関する条例
規制開始日		平成 20 年 4月1日
目的		ばい煙の有害物質の排出規制
規制対象業種・施設		有害物質等に係る届出施設すべて
滅菌・消毒関連	(実質) 全ての製造業	製品（医療機器、衛生用品等）の製造に係る滅菌施設・消毒施設すべて
	滅菌業	滅菌施設すべて
	病院	消毒施設：200 床以上の病院に設置されているもの 滅菌施設：200 床以上(精神、療養を除く) の病院 (手術室を有するもの)
化学工業		化学工業品、石油製品又は石炭製品の製造に係る施設
施設設置届出		有り
濃度規制	排出口	無
	敷地境界	無
測定義務		無
設備構造基準		① 燃焼式処理、薬液吸収式処理装置等を設け適正に稼働 ② ①と同等以上の処理装置を設け、適正に稼働 ③ ①と同等以上の排出抑制できる構造とし、適正に管理
その他		処理装置等の使用・管理の状況の記録(週 1 回以上) 記録の保存（3 年間）

2.2 マニュアルの作成

2.2.1 排出ガス中の暫定測定方法(案)の作成

2.1 による検討及び、3.で示した排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループでの排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法の検討により、「排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法(案)」を作成したので以下に示す。

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法(案)

令和4年3月

環境省 水・大気環境局 大気環境課
排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ

目次

1	はじめに	1
2	測定の方法.....	3
3	測定方法の概要	3
4	測定方法の精度管理の概要	3
5	試薬.....	6
6	器具及び装置	7
7	試料採取及び試験液の調製	8
8	試験操作	12
9	検出下限値、定量下限値の測定	15
10	濃度の算出.....	15

Appendix-1 試料採取のタイミングの例

Appendix-2 酸化エチレンの試料採取方法の比較

1 はじめに

酸化エチレンは有害大気汚染物質（優先取組物質）であり、大気汚染防止法に基づき、事業者による排出抑制の自主的取組や、国と地方公共団体によるモニタリング等が実施されている。

平成 30 年 3 月 23 日に開催された平成 29 年度第 10 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会、平成 29 年度化学物質審議会第 5 回安全対策部会及び第 182 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会の合同会合において、酸化エチレンの人健康影響に係るリスク評価（一次）評価Ⅱの進捗報告がなされ、有害性評価値が示された。

上記有害性評価値は、有害大気汚染物質対策に係る指針値とは異なるが、有害大気汚染物質モニタリング調査結果と比較すると、当該評価値より高い濃度を示す地点が多くみられている。

大気質中の酸化エチレン濃度の測定方法は、環境省の有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（以下、「有害大気マニュアル」と言う。）において「固相(HBr)捕集-ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法」が定められている。しかし、個々の事業所における排出実態を把握するための排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法は有害大気マニュアルには定められていない。

以上のようなことから、環境省では令和 3 年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループを設置し、排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法の検討を行い、このほど「排出ガス中の酸化エチレン暫定測定法」を作成した。

作成にあたっては、令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した排出ガス中の酸化エチレン測定法の開発検討及び、病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での排出状況を踏まえた上で、有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」及び、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの「排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法」を参考に、排出事業者における自主管理を推進するために必要となる排ガス中の酸化エチレンの測定方法を検討した。酸化エチレンの調査・測定は、十分な知見が存在しない状況であることから、「暫定測定方法」として位置づけ、とりまとめた。今後、継続して知見の集積や測定方法の検討を行っていき、それを基に改訂していく予定である。

○令和3年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ

【検討委員】

氏名	所属
指宿 堯嗣	一般社団法人産業環境管理協会 顧問
大野 輝之	一般社団法人日本環境測定分析協会 (中外テクノス株式会社 関西技術センター 分析技術室 係長)
亀屋 隆志	国立大学法人 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 教授
賢持 省吾	公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員
鈴木 規之	国立研究開発法人 国立環境研究所 企画部 フェロー
○田邊 潔	国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員
長谷川 敦子	神奈川県環境科学センター 調査研究部 主任研究員
星 純也	公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所 副参事研究員

○は座長

【事務局】

氏名	所属
長坂 雄一	環境省 水・大気環境局 大気環境課 課長
山崎 寿之	環境省 水・大気環境局 大気環境課 課長補佐
小梶 登志明	環境省 水・大気環境局 大気環境課 課長補佐
粟飯原 弘樹	環境省 水・大気環境局 大気環境課 係長
成川 厚仁	環境省 水・大気環境局 大気環境課 係員
長谷川 亮	(株)環境管理センター プロジェクト事業部企画部 副部長
仲地 愛子	(株)環境管理センター 企画部 企画1グループ

2 測定目的

本暫定測定方法での測定は、事業所から排出される一工程の平均の酸化エチレン濃度を把握することを目的とする。

発生源の排出特性（流量変動や濃度変動等）を事前に把握することは重要である。測定を実施するにあたっては、排出施設や排ガス処理装置の仕様の情報（滅菌装置の容量や排気時間等）や排出施設や排ガス処理装置のメーカーへのヒアリングから事前に排出源の排出特性を確認しておくこと。

3 測定方法の概要

測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認したポリエステル樹脂製の採取バッグを用いて試料を採取する。グラファイトカーボン系吸着材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に採取した試料を通気し、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捕集する。捕集管に捕集した試料はトルエン／アセトニトリルで抽出し、GC-MSで分析する。

なお、本暫定測定方法での酸化エチレンの目標定量下限値は、捕集管へ 15 L 通気した場合 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が測れることを想定している。

採取した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持能力の大きい捕集剤を用いなければならない。捕集管の捕集効率や溶媒の回収率はあらかじめ検討しておく必要がある。捕集流量を上げすぎると破過するおそれがあるので注意する。捕集管のブランクはほとんど問題とならないが、抽出溶媒のブランクは定量下限値に影響するので留意する。

4 測定方法の精度管理の概要

本暫定マニュアルの精度管理については、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（平成31年3月改訂）を参考に行うこととする。以下に、測定の信頼性の評価の方法について示す。

4.1 感度変動

1日に1回以上定期的に検量線の中央付近濃度の標準溶液を測定して、酸化エチレンの感度の変動が検量線作成時の感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認する。感度の変動は $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超える場合には、再度、装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。保持時間については、分離カラムの劣化等の要因により徐々に変化する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変化（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ ）する時にはその原因を取り除き、再度装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。

感度変動試験は、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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を

超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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渡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。

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）の標準溶液あるいは操作ブランクがある場合には操作ブランクについて、所定の測定方法により測定し、得られた測定値を各測定方法での濃度の算出式により排出ガスの濃度への換算値濃度を求める。

5 試料以上測定して標準偏差(s)を求め、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、検量線の最低濃度と操作ブランク値で求めたsのうち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。

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

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

定量下限値は用いる測定機器や条件によって異なるため、機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて測定し目標定量下限値としている $5 \mu\text{g/m}^3$ (15 L 採取時) 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、捕集管あるいは試験液の調製又は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のものである。操作ブランク値の排出ガスの濃度への換算値が、目標定量下限値としている $5 \mu\text{g/m}^3$ (15 L 採取時) より大きい場合には、採取容器、分析環境、分析装置等を十分に検査して操作ブランク値を低減し、再測定する。

4.4 トラベルブランク値の測定と測定値の補正等

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、トラベルブランクとして試料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た時の量を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。トラベルブランクは調査地域、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

も 3 試料以上を用意して測定し、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。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) (以後、「トラベルブランク値」と略称) が操作ブランク値(a)と同等とみなせる($a \approx e$)時には、トラベル中の汚染は無視できるので測定値から操作ブランク(a)を差し引いて濃度を計算する。一方、移送中に汚染がある、即ちトラベルブランク値(e)が操作ブランク(a)より大きい場合には、次のようにする。

②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($10s$)の排出ガス濃度への換算値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)以下($f < c$)の時は、測定値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)が目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時)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以上(f)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。しかし、

④移送中に汚染があり($a < e$)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時)より大きく($f > c$)、しかも試料の測定値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、再度試料の採取を行う。

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。

試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とならないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

4.5 2重測定

試料採取及び分析測定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 $\pm 15\%$ 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、採取流速、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、再度試料測定を行うことになる。(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。

2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

$$-30 \leq \frac{(C1 - C2)}{(C1 + C2) / 2} \times 100 \leq +30 \quad \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

C1、C2：2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。

(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。

5 試薬

5.1 ゼロガス

シリンダー容器(ボンベ)に圧縮した空気又は窒素を充填したものをを用いること。使用に当たって酸化エチレン濃度が目標定量下限値未満であると確認する。

5.2 メタノール

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.3 トルエン

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.4 アセトニトリル

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.5 トルエン/アセトニトリル (1:1)

1 μL を GC-MS に注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

5.6 標準物質

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。

5.7 標準原液 (0.01 μg/μL)

2-ブロモエタノール 284 mg をメタノールに溶解して 100 mL とし、さらにメタノールで 100 倍に希釈する。この標準原液 1 μL 中の 2-ブロモエタノールは酸化エチレンとして 0.01 μg に相当する。

5.8 標準溶液

標準原液の 5~50 μL と内標準溶液 10 μL を 1.0 mL のトルエン/アセトニトリル (1:1) に希釈して 5 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。

5.9 内標準物質

2-ブロモエタノール d4 は純度95%以上の試薬

5.10 内標準溶液 (0.01 µg/µL)

2-ブロモエタノール d4 269 mg をメタノールに溶解して 100 mL とし、さらにメタノールで 100 倍に希釈する。この内標準溶液 1 µL 中の 2-ブロモエタノール d4 は酸化エチレン d4 として 0.01 µg に相当する。

5.11 炭酸ナトリウム

純度 98%以上の JIS 規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

6 器具及び装置

6.1 試料採取装置

試料採取装置は、図 1 に示すように、試料採取管、気密容器、流量調整バルブ、吸引ポンプから構成される装置と、図 2 に示すように、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置から構成される装置から成る。

(1) 試料採取管

テフロンチューブ等、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(2) 気密容器

採取中に採取バッグに異常がないか確認できるように気密容器内の採取バッグが外部から見えること、また、気密が保たれる構造のもので、内容積が 20 L 以上のもの。

(3) 採取バッグ

ポリエステル樹脂フィルム製等で、測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認した容量 20 L 程度のもの。

(4) 捕集管

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 2 層に充填したものの。両端を密閉できる構造のもの。

(5) 流量調整バルブ

100~1000 mL/min の流量の制御ができるもの。

(6) 流量調整装置

100~1000 mL/min の範囲で調整でき、設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

(7) 吸引ポンプ

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

6.2 マイクロシリンジ

容量 50 µL 程度のもの。

6.3 抽出瓶

スクリーキャップ付バイアル瓶 (容量 1.3 mL)

6.4 GC-MS

(1) 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。

(2) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300 °C 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。

(3) キャピラリーカラム

内径 0.25～0.32 mm、長さ 25～60 m の溶融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

(4) 検出器 (MS)

EI 法が可能で、SIM 検出法が可能なもの。

(5) キャリヤーガス

ヘリウム (純度 99.999 vol% 以上)

(6) インターフェース部

温度を 200～300 °C 程度に保つことができるもの。

(7) イオン源

温度を 160～300 °C に保つことができ、イオン化電圧は 70 eV 程度のもの。

7 試料採取及び試験液の調製

7.1 試料採取

(1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。

(2) 流路切り換えコック B₁ 及び B₂ を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [B₁ (⊖)、B₂ (⊖)]、試料採取管及び導管内を試料で置換する。

(3) 流路切り換えコック B₂ を気密容器側に切り換えて減圧にし [B₂ (⊕)]、ただちに流路切り換えコック B₁ を採取バッグ側に切り換えて [B₁ (⊕)]、気密容器内を減圧にすることにより試料を採取する。

(4) 採取バッグに試料が必要量充填されたら、流路切り換えコック B₁ 及び B₂ を切り換え [B₁ (⊖)、B₂ (⊖)] 吸引ポンプを停止し、採取バッグを気密容器から取り出す。

(注 2) 20 L 容量の気密容器を用いて減圧採取する場合、気密容器の空隙が小さくなると採取バッグへの排出ガスの吸引流量が減少するため、20 L 採取バッグでの採取量は原則均一な流量を確保できる 15 L 程度までとする。

(注 3) 排出ガスの流量や煙道の圧力の状況等によって、試料採取流量が確保できない可能性があるため、事前に動作点検として、採取バッグの入り口にフローメーターを付けるなどして、採取流量の立ち上がりや一定流量での吸引の状況を確認すること。

(注 4) 採取流量は、本暫定測定方法策定時点でバッグ採取での実績がある 250 mL/分を基本とする。採取量が捕集バッグの吸引可能容量を超える場合は、新たな採取バッグで採取する。

(注 5) 採取バッグ内の状況 (水滴や曇り等) に変化があった場合には、予めゼロガスを半分封

入した採取バッグを用いて希釈採取しても良い。

(注 6) 排出ガス温度と気密容器内のガス温度差による採取流量の変化を防止するため、排出ガス温度と気密容器内の温度が大きく異なる場合は、試料採取管と採取バッグの間に空瓶を挟むなどして冷却を行う。ただし、導管などに結露が確認された場合は酸化エチレンの減少が起こる場合があるため、必ず回収率を確認する。回収率の確認は、凝縮水中の酸化エチレン濃度を測定するなどして行う。凝縮水中の酸化エチレン濃度の測定は、要調査項目等調査マニュアル(平成 13 年度版)又は化学物質分析法開発調査報告書(平成 27 年度)を参考にする。凝縮水中に酸化エチレンが含まれていた場合は、ガス中の酸化エチレン量に合算して報告しても良い。凝縮水が生じた場合には、凝縮水の量を測定しガス量を補正すること。

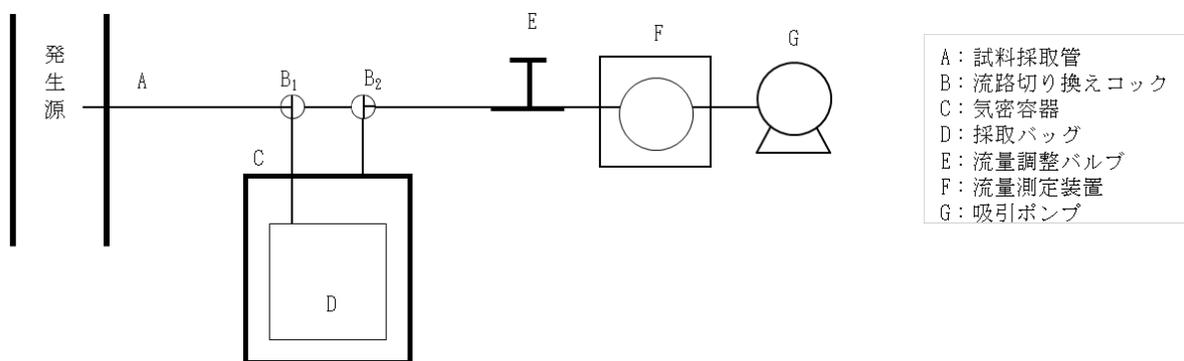


図 1 試料採取装置の概要 (1)

(5) 採取バッグに採取した試料は、適量(予め検知管等で酸化エチレン濃度を確認しておく。)を捕集管に通気させる。なお、高濃度の酸化エチレンが検出されるおそれがある場合は、ガスタイトシリンジ等によって適当な濃度に希釈し、捕集管に通気させる。

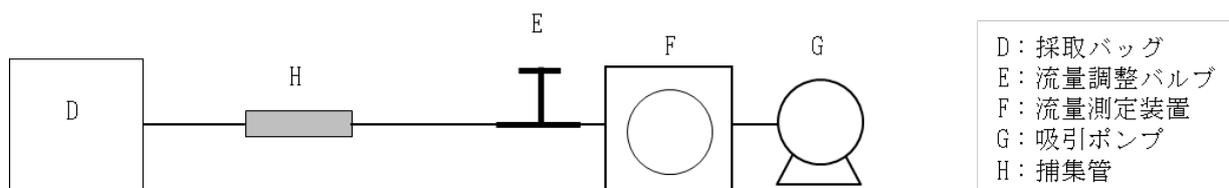


図 2 試料採取装置の概要 (2)

(注 7) 一度試料採取に使用した採取バッグは、汚染を受けることが多いため、再使用しない。また、測定対象物質の高濃度雰囲気長時間放置すると、採取バッグが汚染される恐れがあるので注意する。

(注 8) 採取バッグからの捕集管への通気は、できるだけ速やかに行うことが望ましい。排出ガスの性状ごとに保存可能な時間を確認し、保存性が確認された場合には、採取バッグを実験室等へ持ち帰って捕集管への通気を行っても良い。なお、低湿度の滅菌装置排ガスにおいては 15 時間以内の保存性が確認されているため、15 時間以内の採取バッグでの保存が可能で

ある。ただし、採取バックを持ち帰る際にバッグ内の状況(水滴や曇り等)に変化があった場合には、記録しておくこと。

(注 9)保存性の確認は、採取後速やかに通気した捕集管と採取バックを持ち帰り通気した捕集管の測定値の差が 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)。高濃度排ガスなど直接捕集管に捕集できない場合は、希釈を行ってから捕集管に捕集する。なお、採取現場で希釈を行うことで試料の保存性が向上する。

(注 10)保管中の採取バック内への水滴や曇り等を防ぐために、採取後ただちにゼロガスで希釈しても良い。

(注 11)排出ガスが高濃度の場合、バッグ採取試料の希釈が必要になることがある。GC/MS や実験室等の汚染等を防ぐため、高濃度試料は希釈する必要があることに留意する。

(注 12)排出ガスの希釈を行う際は、発生源から十分に離れた場所でゼロガスを希釈ガスとして採取バックに必要量採取した後に、試料を採取した採取バックからガスタイトシリンジを用いて希釈倍数に合わせた容積を採取し、希釈ガスを充てんした採取バックへ注入するなどして行う。

(注 13)排出ガスの捕集では、希釈以外に少量のガスを損失なく捕集する装置(加熱脱着装置などに付随するガス捕集装置など)を使用する(図 3)ほか、ゼロガスを繋いだ捕集管を後段からポンプで吸引しつつ、ガスタイトシリンジで分取したサンプルガスをその捕集管に直接流し込むなどの方法により行っても良い。

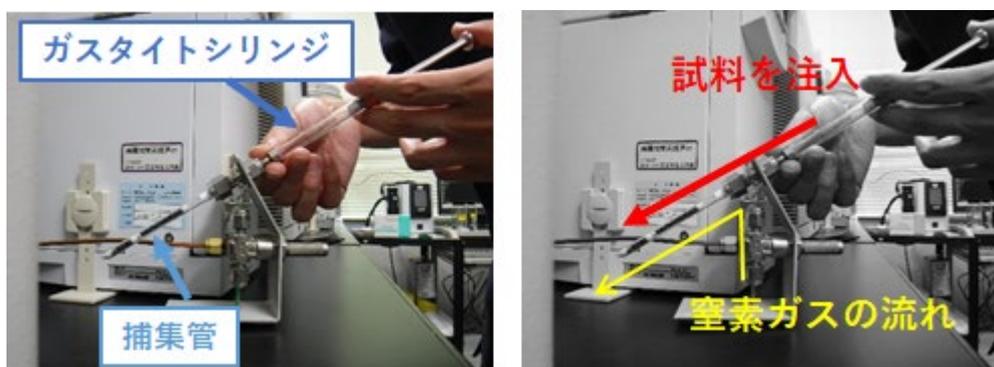


図 3 加熱脱着装置などに付随するガス捕集装置による希釈の例

(6) 捕集管はアルミ箔等で遮光し、捕集管の両端を密栓し分析時まで冷蔵保存する。

7.2 試料採取時間及び採取タイミング

一工程の平均の濃度が把握できるように測定時間を選ぶ。一工程が非常に長時間にわたる場合は、通常の操業状態下において、一工程を適切に代表するような時間帯を選んで行う。

(注 14) 令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での排出状況では、最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含む 60 分間の測定が一工程の平均濃度を概ね示している事業者が多かったことから、原則として最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含

む 60 分間で排出濃度の測定を行うこととする（Appendix-1 参照）。ただし、今後、排出状況の知見の増加に伴い、施設の種類・業態や排出実態等に応じた適切な試料採取時間及び採取タイミングを検討することとする。

7.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済の採取バッグ（ゼロガス充てん）を試料採取バッグと同様に持ち運ぶ。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。本試験は調査地域、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 試料以上を測定する。

（注 15）試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

（注 16）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。

7.4 2重測定

同一条件で 7.1 により 2 つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の 10% 程度の頻度で行う。

（注 17）2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

7.5 試験液の調製

(1) 試験液の調製

捕集管から捕集剤を 1.3 mL の抽出瓶に取り出し、トルエン／アセトニトリル（1：1）1.0 mL を加えて抽出した後、炭酸ナトリウム 100 mg を加えて 2 時間以上放置したものに、内標準溶液（0.01 µg/µL）10 µL を加えてよく振ったものを試験液とし、抽出後 12 時間以内に分析する（注 18）。なお、破過の確認のため、吸着管内の吸着材について 2 層を別々に抽出し 2 層目に一定割合（1 層目の 10% 程度）以上の測定対象物質がないことを 8 の試験操作をそれぞれ行って確認する。2 層目に一定割合以上の測定対象物質が認められた場合は測定対象物質の破過が疑われるため、捕集流量等を検討して再度採取を行う必要がある。

（注 18）検証試験の結果より酸化エチレン（2-ブロモエタノール）及び内標準物質（2-ブロモエタノール-d4）について、抽出液中での濃度が 12 時間を超えると減少することがあったため、12 時間以内に分析することとした。

(2) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管について(1)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(3) トラベルブランク試験液の調製

7.3 で用意したトラベルブランク試験用の試料採取バッグから 7.1(5)の操作を行った捕集管について(1)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(4) 2重測定用試験液の調製

7.4 で用意した2重測定用の採取バッグから 7.1(5)の操作を行った捕集管について(1)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

8 試験操作

8.1 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 : ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム

内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C (1 分間保持) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C

注入口温度 : 200 $^{\circ}$ C

試料注入法 : スプリットレス

インターフェース温度 : 200 $^{\circ}$ C

キャリアガス : ヘリウム 138 kPa(20 psi、28 cm/sec)

イオン源温度 : 200 $^{\circ}$ C

検出法 : SIM 検出法

表 2 酸化エチレンの 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
2-ブロモエタノール	31	45
2-ブロモエタノール d ₄ (内標準物質)	49	

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。

8.2 試験液の測定 (SIM 検出)

a) 測定対象物質の測定用質量数 (表 2 の定量用質量数と確認用質量数参照) を設定する。

b) 4の(2)で調製した試験液の1 µLをGC-MSに注入する。

(注 19) 抽出液の中には捕集剤及び炭酸ナトリウムの固形物が存在するため、GC-MSへの注入時にマイクロシリンジの針を詰まらせる可能性があるため、固形物がない上層の液から採取するとよい。とくに、オートインジェクション装置の場合には針先の位置設定を調整するか、抽出液を別のバイアルに移して分析したほうがよい。

c) a)で設定した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 20) 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8.3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する等、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。

d) 検出された測定対象物質及び内標準物質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8.3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重量(As:ng)を求める。

(注 21) GC/MSの測定の際に共存物質の影響が懸念される場合は、SCAN法を併用して妨害がないことを確認する。

8.3 検量線の作成

a) 5.8で調製した標準濃度系列の1 µLを試験液と同様にGC-MSに注入し、8.2の操作を行って、測定対象物質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GC-MSへの注入量(ng)が検量線の中間程度のものを選び、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 22) 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。

c) 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の強度比と一致することを確認する。

(注 23) 測定対象物質の強度比が8.3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。

d) 測定対象物質及び内標準物質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重量(ng)とにより検量線を作成する。

8.4 操作ブランク試験

7.5(2)で調製した操作ブランク試験液について8.2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 24) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値をガス中の濃度に換算した値

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験液を測定する。

8.5 トラベルブランク試験

7.5(3)で調製したトラベルブランク試験液について 8.2 の操作を行い、注入した試験液中の測定対象物質の重量を測定する。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 (At: ng) とする。

(注 25) 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 ($10s$: ガス中の濃度への換算値) 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、8.2 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。

8.6 GC-MS 装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、8.2 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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。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渡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 26) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。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。

8.7 2重測定

7.6(4)で調製した2重測定用試験液について8.2の操作を行って、測定対象物質の重量を測定する。

(注27) 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。

9 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、8.2の操作を行って測定値(A:ng)を求め、(As-At)にAを代入して、式(6)よりガス中の濃度を算出する(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(4)及び式(5)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。

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。

検出下限値 = $3s$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 式(4)

定量下限値 = $10s$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 式(5)

(注28) 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。

10 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

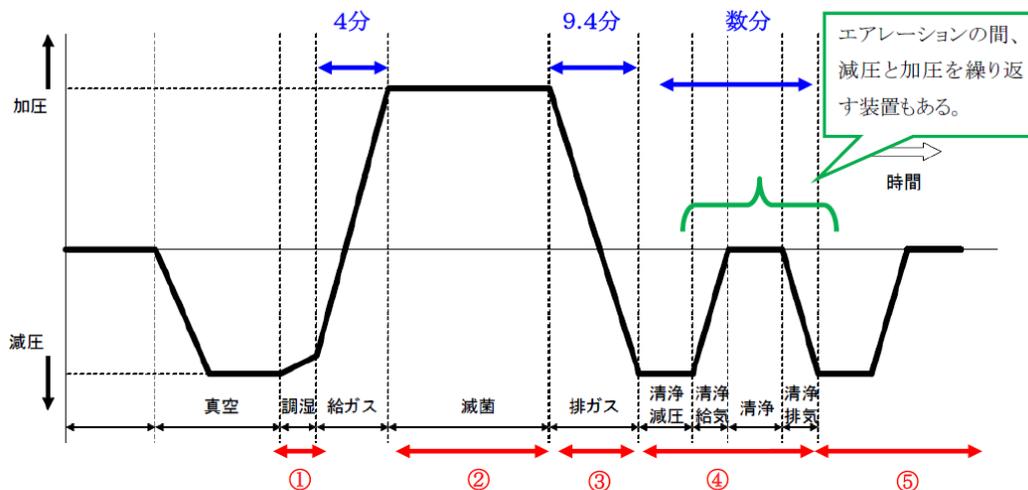
(注29) 本方法は排出ガス中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取するため、排出ガス中に2-ブロモエタノールが存在する場合は、酸化エチレンの濃度に上乘せされ正の誤差を生じる。

$$C_g = \frac{(A_s - A_t) \times a}{V_g \times \{273 / (273 + t)\} \times \{P_a / 101.3\}} \times \frac{1}{(100 - W) / 100} \dots\dots\dots\text{式(6)}$$

- Cg : 0 °C、101.3 kPa(760 mmHg)における排出ガス中の測定対象物質濃度(μg/m³)
- As : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量(ng)
- At : 検量線から求めたトラベルブランク値(ng)
 ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。
- a : 希釈倍率 (試料を希釈した場合)
- Vg : 捕集管に通気した試料ガス量(L)
- t : 試料採取時における温度(°C)
- Pa : 試料採取時における大気圧(kPa)
- W : バッグ中の水蒸気の体積百分率(%)(無視できる場合が多い)

Appendix-1 試料採取のタイミングの例

令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査(以下、令和元年度調査という)での排出状況では、最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含む60分間の測定が一工程の平均濃度を概ね示している事業者が多かったことから、原則として最も排出量の多い時間帯を含む60分間で排出濃度の測定を行うこととする。なお、酸化エチレンを使用する滅菌装置は、一般的に図1-1及び表1-1に示す工程からなり、酸化エチレンガスは主に排気段階に装置外へ排出される。図1-1に示した各工程の処理時間は平均値であり、実際は機種や滅菌対象によって異なることに留意する必要がある。



注1: 青字で示した各工程の処理時間は「環境技術実証モデル事業検討会 酸化エチレン処理技術ワーキンググループ会合(環境省)」において実施された酸化エチレン滅菌装置メーカーへのヒアリング結果(6社、14機種)を記載した。

注2: 図中赤字で示した①～⑤は表5の①～⑤に対応する。

出典：令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務報告書

図1-1 酸化エチレン滅菌装置における処理工程

表 1-1 酸化エチレン滅菌装置における処理工程

工 程	内 容
① コンディショニング (調湿)	滅菌剤の導入前に行う処理であり、あらかじめ設定した温度および相対湿度に到達させるために加温と加湿を行う。
② 滅菌	規定温度に保持した状態で、滅菌剤である酸化エチレンを規定濃度となるようにガス状で供給し、滅菌物を規定の時間酸化エチレンガスに作用(曝露)させる。
③ 排気(排ガス)	酸化エチレンガスを排気する。
④ フラッシング (洗浄)	滅菌物及び滅菌チャンパー内の空間から酸化エチレンガスを除去する。滅菌チャンパー内へろ過空気の注入と脱気を交互に繰り返す方法と、ろ過空気を連続的に通す方法がある。
⑤ エアレーション	滅菌物に残留した酸化エチレン、及びその副生成物を予め定めた水準まで脱離させる。滅菌チャンパー内でおこなわれる場合と、これとは別のチャンパーまたは部屋において実施される場合がある。

注:表中の①～⑤は図 1-1 の①～⑤に対応する。

出典：令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務報告書

令和元年度調査で得られた排出状況の情報を元に、排出パターンごとに採取方法の例を示す。なお、採取方法は、以下の 4 パターンの排出パターンを想定している。測定対象施設の排出源の排出パターンに応じて、採取タイミングを使い分ける。なお、滅菌装置排ガスの事例を元に検討しているため、化学工業等のバッチ式の製造工程で使用する場合は、排出パターンを把握して、検証の上、使用する。

① 一定流量で濃度の変動がある場合の排出源

【想定例】滅菌装置排ガスにおける排ガス処理装置のある施設

② 一定濃度で流量の変動がある場合の排出源

【想定例】反応窯等の内の残留ガスの真空ポンプによる間欠的な排出(実例なし)

③ 流量と濃度の変動がある場合の排出源

【想定例】滅菌装置排ガスにおける排ガス処理装置のない施設

④ 濃度と流量の変動がない場合の排出源

【想定例】化学工業等の製造工程における排ガス処理装置のある施設(実例なし)

① 一定流量で濃度の変動がある場合の排出源での測定例

【測定例①-1】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-2 に、発生源の情報を表 1-2 に示す。当該施設においては、滅菌装置排ガスを処理装置での処理の際に排ガス処理装置で使用される流入空気も常に排出されているため、一定流量の排出ガス量となっている。なお、排出ガス処理装置では、滅菌装置からの排出ガスを流入空気と混合(酸素の供給)し、触媒層に導入・処理されている。(図 1-3)

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は排気工程の開始から60分採取が適当である。

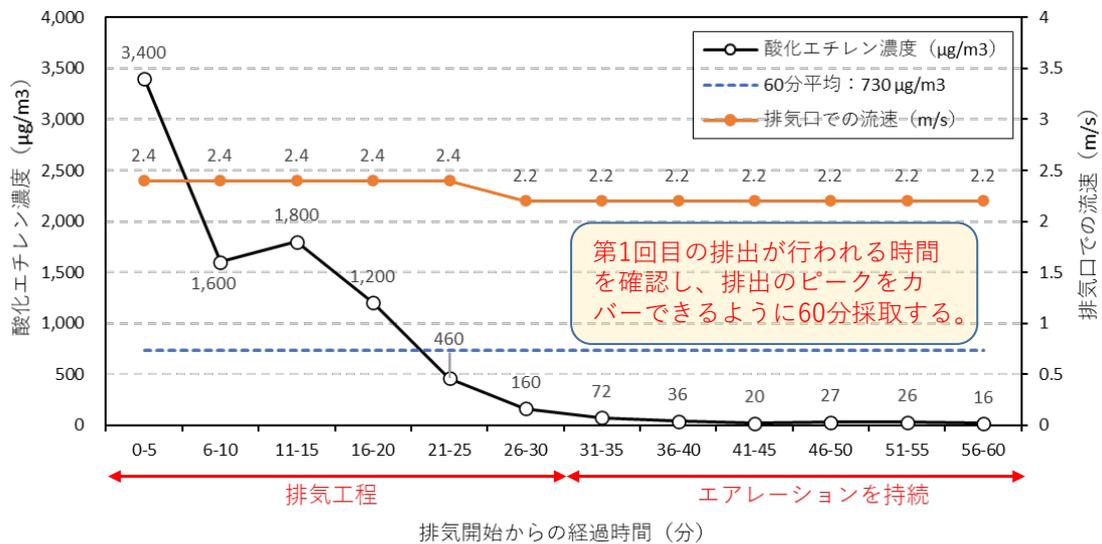


図 1-2 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-1

表 1-1 発生源の情報(測定例①-1)

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：1,855 L/分
チャンバー容積：136 L	酸化エチレン排出量：0.081 g/時間
酸化エチレン使用量：100 g/回	排気工程：30 分
	エアレーション工程：数時間

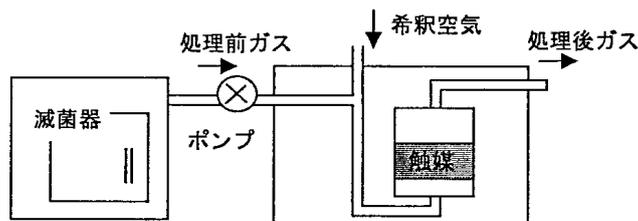


図 1-2 処理装置イメージ図¹

¹ 出典：樋口・辰市,酸化エチレンガス処理技術実証試験(環境省環境技術実証モデル事業),東京都環境科学研究所年報 2004,74p

【測定例①-2】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-4 に、発生源の情報を表 1-3 に示す。当該施設は処理装置がない施設のため、滅菌工程による濃度変動が排出ガスの濃度変動となっている。一方で、排出ガス流量に変動がないことから、滅菌装置排ガスが他工程の排出ガス等の酸化エチレンを含まない流入空気と混合されるなどして、排気時に流量が一定量となっている可能性がある。

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は排気工程の開始から 60 分採取が適当である。ただし、この場合は排気工程開始から 60 分以降のエアレーション工程でも排出される可能性があるため、エアレーション工程の排出状況についても把握しておくことが望ましい。

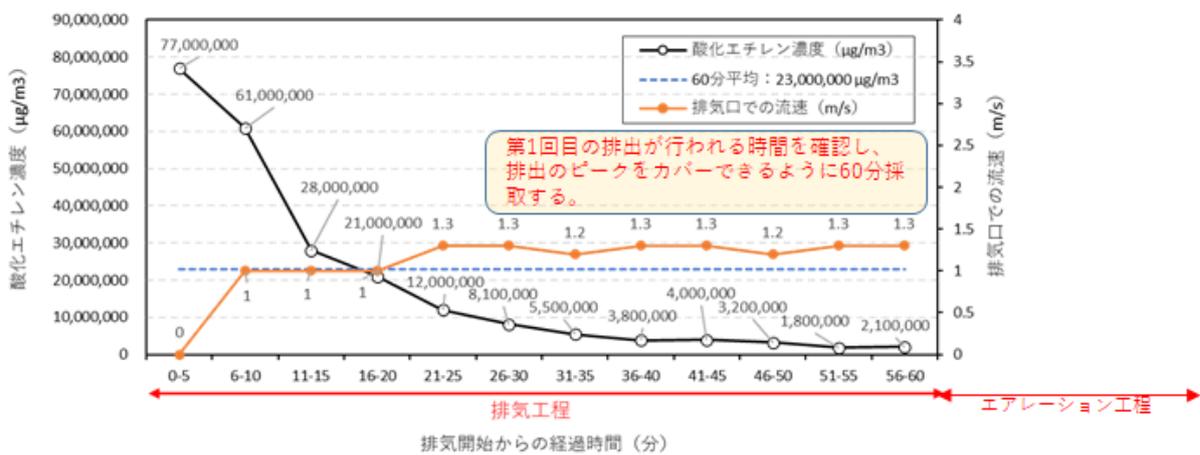


図 1-4 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-2

表 1-3 発生源の情報(測定例①-2)

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：100 L/分
チャンバー容積：250 L	酸化エチレン排出量：138 g/時間
酸化エチレン使用量：170 g/回	排気工程：60 分
	エアレーション工程：10 時間以上

【測定例①-3】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-5 に、発生源の情報を表 1-4 に示す。当該施設においては、滅菌装置排ガスの処理の際に排ガス処理装置で使用される流入空気が混合されて常に排出されているため、一定流量の排出ガス量となっている。なお、排ガス処理装置では、滅菌装置からの排出ガスを流入空気と混合(酸素の供給)し、触媒層に導入・処理されている。(図 1-2)

本事例では、排気開始時の濃度からの変動が少なく 60 分以降でも同様の濃度での排出がある程度の時間行われると推測されるが、工程から予想される最大排出が排出開始後 60 分と想定されるため、平均濃度の把握は排気工程の開始から 60 分採取が適当である。ただし、この場合は装置仕様などから排出時間及び排出流量を把握しておく。

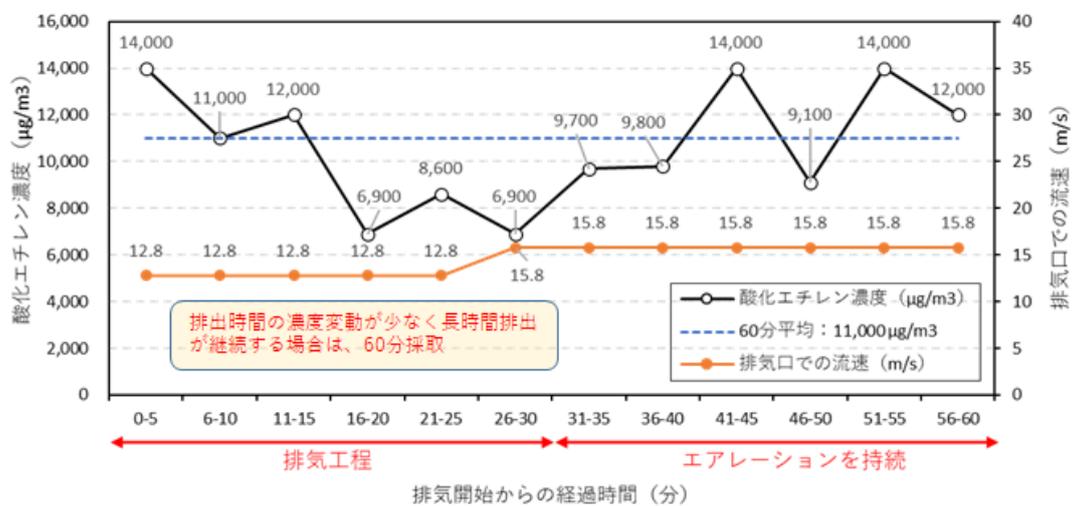


図 1-5 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-3

表 1-3 発生源の情報 (測定例①-3)

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：40,000 L/分
チャンバー容積：24,000 L	酸化エチレン排出量：26 g/時間
酸化エチレン使用量：18,000 g/回	排気工程：30 分
	エアレーション工程：1 時間(3 回計)

② 一定濃度で流量の変動がある場合の排出源

60 分採取し、平均濃度を測定する。なお、当該パターンの施設での排出状況についての測定事例は確認できていない。

③ 流量と濃度が変動する排出源

【測定事例③-1】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-6 に、発生源の情報を表 1-5 に示す。当該施設は処理装置がなく、流入空気との混合もないため、滅菌工程からの排気がそのまま排出されている。

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は 60 分採取が適当である。ただし、流量と濃度が変動する排出源での平均濃度の測定では、排出ガス流量が変動することに対して採取流量が一定であることによる誤差が生じる場合がある。特に、本事例のように排出がない状況の時にも採取をしている場合には、平均濃度と測定値との誤差が大きくなることに留意する必要がある。

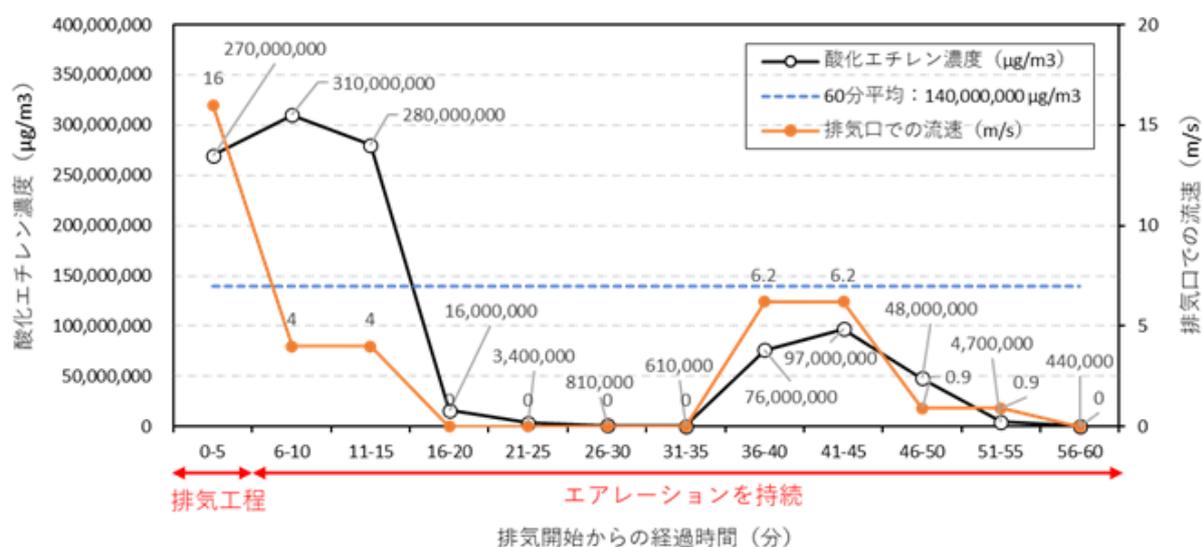


図 1-6 流量と濃度が変化する排出源での測定例③-1

表 1-5 発生源の情報(測定例③-1)

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：4,167 L/分(実測：894L/分)
チャンバー容積：7,000 L	酸化エチレン排出量：35,003 g/時間
酸化エチレン使用量：9,000 g/回	排気工程：5分
	エアレーション工程：90分

④ 流量と濃度の変動がない場合の排出源

60 分採取し、平均濃度を測定する。なお、当該パターンの施設での排出状況についての測定事例は確認できていない。

Appendix-2 酸化エチレンの試料採取方法の比較

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法では、令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した排出ガス中の酸化エチレン測定法の開発検討及び、病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での実績を踏まえバッグ採取法を採用したが、日常管理の目安としての測定では、検知管法などの簡易な方法も有用である。

なお、環境省において別途実施していた「令和3年度化学工業における酸化エチレンの排出実態調査等業務」における界面活性剤製造業からの排出ガス中酸化エチレン濃度測定結果によると、本暫定測定方法による結果と検知管法による結果に乖離が見られることがあった。検知管法を用いる場合は、以下の点に注意する必要がある。

- 検知管の測定範囲上限濃度及び下限濃度に注意する。
- 干渉ガスの影響を受ける可能性があるため、検知管の反応原理、試料中の共存物質などに注意する。
- 検知管を日常管理等で用いる場合は、事前に GC/MS を用いる本暫定測定方法と並行測定を行い、濃度差がなく正確に測定が出来ていることを確認する必要がある。

以下に、参考として、排出ガス中の酸化エチレンの試料採取法とその特徴について示す。

① バッグ採取法

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法で採用した方法。排気口から排出ガスをバッグで採取し、採取後の試料を適量固体捕集管に通気させた後、GC/MS 法にて分析を行う。排出ガスの濃度や性状に応じて希釈などの操作が可能であり、固体捕集管への負荷を低減できる。

② 捕集管採取法

排出ガスを固体捕集管に直接吸着させる採取方法。有害大気汚染物質測定法マニュアルで示されているが、環境大気などの低濃度域且つ妨害成分の少ない試料を前提としている採取法であり、捕集管の破過が懸念される。また、排出ガスでの採取実績がない。

③ 検知管法

所定の容積空間内の検知対象物質の濃度をガラス管の中に充填された顕色剤との反応により読み取る測定方法。目盛りを目視により読み取るため正確な濃度の測定はできないが、ある程度の濃度を簡易に測定が可能である。

表 排出ガス中の酸化エチレン試料採取法の比較

試料採取方法	バッグ採取法	捕集管採取法	検知管法
測定法の実績	排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法(環境省)	・自治体条例で指定 ⇒東京都、愛知県、三重県	・自治体条例で指定 ⇒愛知県、三重県
利点	<ul style="list-style-type: none"> ・高濃度排出ガスでも数時間採取することができる。(250 mL/分で 60 分) ・滅菌装置排ガスにおいては、測定実績がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・長時間採取が可能である。 ・輸送時の減衰についての懸念が少ない。 ・採取機器が比較的簡便である。 ・一部の自治体の条例で測定方法として示されている。 	<ul style="list-style-type: none"> ・簡便に測定が可能である。 ・JIS の規格化がされている。(JIS K0804) ・一部の自治体の条例で測定方法として示されている。
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・低吸引流量時では脈動が起こる恐れがあり、採取時間の上限設定が難しい。 ・採取バッグを持ち帰って分析を行う場合、バッグ内での保存性の知見が限定的である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・排出ガスが高濃度の場合、破過が起こる。 ・排出ガスの共存成分に影響を受ける可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・測定結果の精度が他の 2 法に比べて劣る。 ・最大で 10 分程度しか採取できず、代表性の確保が困難。 ・排出ガスの共存成分に影響を受ける可能性がある。
定量下限値 (目安)	5 µg/m ³ (0.003 ppm) (15 L 採取時)	5 µg/m ³ (0.003 ppm) (15 L 採取時)	732 µg/m ³ (0.4 ppm)

2.2.2 今後の検討課題

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法(案)では、今後、継続して知見の集積や測定方法の検討を行っていき、それを基に改訂していく予定であるとしている。今回の検討で積み残した課題について、以下に示す。

(1) バッグ採取法以外の採取方法の検討

今回の検討では、過年度調査や先行研究において排出ガス中の酸化エチレン測定の実績のあるバッグ採取-固相(HBr)捕集-GC/MS法について検討を行い、本暫定測定方法へ採用した。一方で、有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」では、直接採取法(固相(HBr)捕集-GC/MS法が用いられており、適用できる可能性がある。また、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの「排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法」では、バッグ採取法のほかに真空瓶採取法やキャニスタ採取法が示されており、酸化エチレンの測定において適用できる可能性がある。

(2) 採取時間及び採取タイミング(排出実態や排出状況の知見の集積)

排出実態や排出状況について、暫定測定方法作成時点では、令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務で実施した病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での情報しか得られていなかったため、採取時間や採取タイミングについては十分な検討ができなかった。今後、排出事業者における自主管理が推進されることにより、より多くの業態や施設の種類の排出実態及び排出状況の知見が集積されると推測される。知見の集積の後には、より多くの業態や施設の排出実態や排出状況に応じた適切な採取時間及び採取タイミングを示すことができる可能性がある。

(3) 導管などに結露が確認された場合の回収率

暫定測定方法では、導管などに結露が確認された場合の回収率を確認することとしているが、結露への酸化エチレンの移行や回収率の確認方法についての知見が得られていない状況である。模擬ガスを用いた室内試験などによりデータを積み重ね、実際の状況での測定方法の適用性を広げていくことが重要である。

(4) 採取バッグの保存性の検討

採取バッグの保存性については、低湿度の滅菌装置排ガスにおいて15時間以内の保存性が確認されているのみである。高湿度の排出ガスや滅菌装置排ガス以外の試料についても検証し、より適用性の高い方法とする必要がある。また、保存時間も15時間と短く、採取施設が実験室から離れている場合には実験室への持ち帰り分析の実施が困難であるため、少なくとも24時間程度の時間についての保存性について確認する必要がある。

(5) 排出量の把握の方法

本暫定測定方法では、事業所から排出される一工程の平均の酸化エチレン濃度を把握することを目的としている。しかしながら、酸化エチレンの排出抑制対策を検討する上では、排出ガス中酸化エチレン濃度の把握のみならず、排出量の正確な推計も重要である。

(6) 排出ガス以外の排出経路

酸化エチレンの排出は、排出ガスからだけでなく、排水へ排出された場合に再揮散するなど多様な排出経路が確認されている。本暫定測定方法では排出ガス中の酸化エチレンの測定を対象としたが、状況に応じて、排出ガス以外の経路での測定方法について検討する必要がある。

3. 検討会の設置・運営

本年度調査の実施に際して、専門家からの助言等を得るため、「令和3年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ」を設置した。ワーキンググループの開催状況を以下に示す。

3.1 検討の目的

大気質中の酸化エチレン濃度の測定方法は、有害大気マニュアルにおいて「固相(HBr)捕集-ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法」が定められている。しかし、個々の事業所における排出実態を把握するための排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法は有害大気マニュアルには定められていない。

以上のことから、排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法の検討を行うにあたって必要な事項について専門家からの助言を得るため、令和3年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ(以下、「ワーキンググループ」という。)を設置した。

3.2 検討内容

本ワーキンググループは、以下の事項を検討した。

- 排出ガス中の酸化エチレン測定方法の検討
 - ・ 排出ガスから酸化エチレンを採取する方法の検討
 - ① 採取はバック等を行うか、排出ガスから直接固相捕集を行うか
 - ② 排出ガスの排出パターンを踏まえて、採取時間をどうするか
 - ・ 採取した酸化エチレンを分析・定量する方法の検討

3.3 委員構成

本ワーキンググループは、次の8名で構成した。座長は、国立環境研究所の田邊氏に努めていただいた。

氏名	所属
指宿 堯嗣	一般社団法人産業環境管理協会 顧問
大野 輝之	一般社団法人日本環境測定分析協会 (中外テクノス株式会社 関西技術センター 分析技術室 係長)
亀屋 隆志	国立大学法人 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 教授
賢持 省吾	公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員
鈴木 規之	国立研究開発法人 国立環境研究所 企画部 フェロー
田邊 潔	国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員
長谷川 敦子	神奈川県環境科学センター 調査研究部 主任研究員
星 純也	公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所 副参事研究員

3.4 検討結果

3.4.1 第1回ワーキンググループ

(1) 開催日時

令和4年2月3日（金）10：00～12：00

(2) 議事概要

議題	主なご指摘とご意見
① ワーキンググループの設置と本年度の検討事項について （設置要領及び過年度調査について）	<ul style="list-style-type: none"> ● 過年度調査において使用したバッグの種類は、全部共通か？また、その種類は何か。 ● 湿度が高くても酸化エチレン濃度の減衰が見られなかったということだが、輸送時間の確認をした原ガスの湿度はどの程度か。或いは、加湿標準ガスの保存時間はどの程度か。 ● 検討した加湿条件より高湿度の発生源もあるのではないか。その場合の保存性などはどうか。 ● 過年度調査で結露した事例はないか。 ● 湿度検討時のバッグ採取量はどの程度か。破過と水分の関係は、湿度より吸着管に入る水分の絶対量が影響する。 ● 過年度調査で破過した事例はないか。 ● 高倍率の希釈方法は具体的にどのように検討をしたか。 ● 原ガスの性状（共存物等）も保存性などで問題か。 ● 採取時の温度は気にしなくて良いか。 ● 採取時間と流量についてはどこまで変えられるか。 ● 滅菌工程以外の排出源に関する情報はないか。滅菌装置の処理工程の例のようなケースが多いかの。
② 排出ガス中の酸化エチレン測定方法の検討 （測定方法について）	<ul style="list-style-type: none"> ● 排出量の把握か、排出濃度（特にピーク）の把握かによって、測定方法が異なることを最初に明記した方が良いのではないか。 ● 暫定マニュアルとするか、参考測定法程度にするかは、マニュアルのできあがりを見て考えてはどうか。 ● 最終的な目的はその事業所からどの程度の酸化エチレンが総量として排出されているかということ。事業所の酸化エチレン使用量と過年度の測定データから算出される排出量が妥当なものか解析できないか。 ● 一定流量で吸引できているか確認すべき ● 排出ガスの濃度をどの程度低濃度まで測定する必要があるか

議題	主なご指摘とご意見
	<p>あるか。目標定量下限値を $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ に定めておくか。</p> <ul style="list-style-type: none"> ● (資料 2-1 の 9、10、11 ページ) この記述では不十分。流量一定で濃度が変動する場合は、排出をカバーするように採取時間を設定することで平均濃度を測定し、排出量を推算することができる。濃度一定で流量が変動する場合は、一定時間 (60 分など) 採取し、平均濃度を測定し、流量変動を把握することで排出量を推算することができる。流量と濃度が共に変動する場合は、最大濃度や最大排出が起きていると考えられる時間に合わせて試料採取を行い、最大濃度や最大排出量を測定する。これを排出工程全体がカバーされるように、排出のたびに繰り返し試料採取・測定することで、最大濃度、平均濃度と排出量を推算できる。濃度と流量が共に変動する場合は、このように測定が難しい。滅菌の場合は最大排出と 2 番目排出を測定する簡易法で概略を把握することにしてはどうか。流量や濃度の変動を図示して採取のタイミングを示した方が良い。なお、ピーク濃度の把握については 5 分採取とするか。 ● 採取タイミングはピークを含む 1 時間でもよいという気もする。 ● 流量測定が難しい場合の代替手法を示す方が良い。できれば装置の仕様の情報 (滅菌管の容量や排気時間等) から確認するでも良いのではないか。 ● バッグの曇りに関して、あらかじめゼロガスを半分程度入れたバッグに希釈しながら採取することは考えられないか。 ● 排水からの再揮散をどう考えるか。 ● 参考情報だが、EOG 滅菌器では防爆を目的として湿式ポンプを用いているものがあり、この場合はポンプ排水に酸化エチレンが溶け込むことで酸化エチレンが下水道へ排出されていることもある (主排出経路ではないが比率は不明)。これを防ぐには、封水式の高価な装置が必要になる。 ● 測定対象の定義が必要。
③ 排出ガス中の酸化エチレン測定方法の検討	<ul style="list-style-type: none"> ● 検量線の最低濃度は最近の GC/MS-SIM の定量下限程度になっているか。

議題	主なご指摘とご意見
(排出ガス中の酸化エチレン測定法暫定マニュアル(案)について)	● シリンジを用いる図は適当か。排出ガスが高濃度の場合、100倍×100倍程度の希釈が必要になることを書いてはどうか。GC/MSやラボの汚染等を考えると、高濃度試料は希釈することが原則か。
	● トラベルブランクの対象が捕集管かバッグかで引用元をはっきりと書いておくべき。
	● 共存物質の存在を考慮して、SCAN法の併用をすることは考えなくてよいか。

3.4.2 第2回ワーキンググループ

(1) 開催日時

令和4年3月4日(金) 10:00~12:00

(2) 議事概要

議題	主なご指摘とご意見
① 排出ガス中の酸化エチレン測定方法の活用について	● 実測調査結果を踏まえて測定方法を修正するということが、ご意見を受けるルートを設けるということか。
② 第1回WGにおける指摘事項に対する対応状況・方針について	● 前回WGでは、排出ガス濃度を正確に測る方法を複数提案いただき議論したが、自主的に測定いただくことに絞って、ある程度パターン化したという理解でよいか。
	● データが不足しているため注意を促すに留める対応が複数ある。現状としてはよいが、暫定測定法で測定して、不具合の報告があれば、それも分かるように整理し、フィードバックを受け入れるような検討をすべきである。
	● 採取時間60分というのは、250mL/分を下限とすることに対応しており、分析方法としてはそれでよい。仮に、60分以上の方が適当であると判断されるときは、2回に分けて採取するイメージで運用するのか。
③ 排出ガス中の酸化エチレン測定方法の活用について	1. はじめに
	● 排水はこの暫定測定法の対象としないという考え方でよいか。
	2. 目的
	● 60分で平均濃度を取る方法として組み立てること自体はよいが、結果を利用するときは、やはり排出量の把握に使いたいというニーズは必ず出てくる。排出特性を把

議題	主なご指摘とご意見
	<p>握することで、排出量の把握にも活用できるということを書くなど、何か触れておいたほうがよいのではないか。</p>
	<p>3. 測定法の概要</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● 抽出溶媒のブランクが問題となることがあると書いてあるが、実際に測定してみてどうだったか。
	<p>4.2 検出下限値、定量下限値の測定</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● 4.2 と 9（検出下限値、定量下限値の測定）で単位が異なる。
	<p>4.3 操作ブランク値の測定</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● 3に関連して、溶媒だけ打ってピークが出た経験はないが、吸着管の汚染はあるのではないか。操作ブランクの操作では溶媒が汚かったのか吸着管が汚かったのか分からないが、操作ブランクを確認するようになっているのであれば問題はない。 ● 評価方法に、「各測定対象物質の抑制基準値」の 1/10 より大きい場合とあり、修正を要する。
	<p>5 試薬</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● 5.7 標準原液の説明に誤植がある。
	<p>6.1 試料採取装置</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● (2)気密容器は、採取バッグが外部から見えることとなっているが、こういうことに気を付けなさいといった記述が他にない。必ずしも中が見えるものでなくてもよいのか。 ● バッグの状態を確認できるよう中が見えるものが一般的に使われていると記憶している。何も説明がないのにその必要があるかということに関しては、適切に追記してもらえばよい。
	<p>7.1 試料採取</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● (注3)でフローメーターを付けるとしているが、付けることでかえって面倒なことにならないか。(注4)の空瓶も同様で、むしろ、(注5)のゼロガスで薄めるということをメインにした方がよいのではないか。 ● 「確認しながら」とあるので、そのままサンプリングすると誤解される。また、流量が少ない場合だけでなく、採取ガスの圧が大気圧からずれている場合には、おそら

議題	主なご指摘とご意見
	<p>く、吸引の状況を事前に確認したほうがよい。</p> <ul style="list-style-type: none"> ● (注7)の保存可能時間や7.3の共存物質の影響の確認に、現地での検知管測定値を活用できないか。 ● 15時間保存できるのは湿度が低い場合だけであるため、排出ガスの湿度が高い場合は保存性を確認する必要があることを書いておかないと、ここだけ読んで誤解される可能性がある。同様に共存物質が多い場合の保存性も確認が必要であることを書いておいた方がよい。
	7.2 試料採取時間及び採取タイミング
	<ul style="list-style-type: none"> ● 「60分間の測定を一工程の平均濃度とすることで排出濃度の管理ができる」というのは、今の時点で知見を持っているものがそうだとだけである。大抵は大丈夫だというのが正確である。 ● この測定方法の結果が一工程全体の平均濃度と一致する場合と一致しない場合があるというようなニュアンスを書いた方がよい。注として書くのではなく、分かりやすいところに書いておいた方がよい。 ● 最大濃度を含むであろう60分であることが読める表現にするとよい。最も排出量が多いというのが、60分間の積算値なのか、瞬時値のピークなのかははっきりした方がよい。 ● 7.2で、「一工程を適切に代表する」という表現が曖昧である。「適切に」が最も排出が多い60分間の測定ということであれば、そうかいたほうが、間違いがない。
	10 濃度の算出
	<ul style="list-style-type: none"> ● 捕集管は、毎回、検体全てに対して前層と後層を別々に抽出して測定し、合算して最終的な濃度とするということでしょうか。
	Appendix-1 試料採取のタイミングの例
	<ul style="list-style-type: none"> ● 測定例①-2の事例で、エアレーション工程が60分の外に出ている場合、エアレーション工程で大きな排出がないことを確認しておく必要はないか。 ● 測定例③-1の事例で、排気口の流速がゼロになる時間にそのまま採取すると違うものを引っ張ってしまうことはないのか。
	Appendix-2 酸化エチレンの試料採取方法の比較

議題	主なご指摘とご意見
	<ul style="list-style-type: none"> ● 比較表に「令和元年度調査で検討（環境省）」とあるが、この測定法そのものではないのか。修正した方がわかりやすいだろう。
	その他
	<ul style="list-style-type: none"> ● 排ガス、排出ガス、排気ガスに使い分けがあるか。統一できれば統一した方がよい。 ● この測定方法について、JIS 化の予定があるか。

参考資料1

有害大気汚染物質測定方法マニュアル（酸化エチレン）

第2章 大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法	1
固相捕集－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	1
3 器具及び装置	2
4 試料採取及び試験液の調製	3
5 試験操作	4
6 検出下限値、定量下限値の測定	6
7 濃度の算出	6

第2章 大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法

固相捕集－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

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に大気試料を通気し、酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとし、また、酸化プロピレンを誘導体化して1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールとして採取する。採取した試料はトルエン／アセトニトリルで抽出し、GC-MSで分析する。

採取した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持能力の大きい捕集剤を用いなければならない。抽出した試験液は繰り返し測定が可能である。捕集管の捕集効率や溶媒の回収率はあらかじめ検討しておく必要がある。捕集流量を上げすぎると破過するおそれがあるので注意する。捕集管のブランクはほとんど問題とならないが、抽出溶媒のブランクは定量下限値に影響するので留意する。

本方法は大気中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとし、また、酸化プロピレンを誘導体化して1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールとして採取するため、大気中にこれらの誘導体化物質が存在する場合は、酸化エチレンや酸化プロピレンの濃度に上乗せされ正の誤差を生じる。

分析精度の管理については、第1部第2章に従う。なお、目標定量下限値は第1部第1章の表3を参照する。(注1)

2 試薬

(1) メタノール

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(2) トルエン

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(3) アセトニトリル

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(4) トルエン／アセトニトリル (1 : 1)

1 µLをGC-MSに注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(5) 標準物質

2-ブロモエタノールは純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。

1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールは、両物質の混合試薬として市販されているが、これらを合わせたブロモプロパノールとして純度95%以上、及び、それぞれの純度が分かるもの。

(6) 標準原液 (0.1 µg/µL)

2-ブロモエタノール284 mg及び1-ブロモ-2-プロパノールと2-ブロモ-1-プロパノールの混合試薬240 mgをメタノールに溶解して100 mLとし、さらにメタノールで10倍に希釈する。

この標準原液1 μL 中の2-ブロモエタノールは酸化エチレンとして0.1 μg に相当し、1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールは酸化プロピレンとして0.1 μg に相当する。

(7) 標準溶液

標準原液の0.5~5 μL と内標準溶液1 μL を1.0 mLのトルエン/アセトニトリル (1:1) に希釈して5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。

(8) 内標準物質

2-ブロモエタノール d_4 は純度95%以上の試薬

(9) 内標準溶液 (0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)

2-ブロモエタノール d_4 269 mgをメタノールに溶解して100 mLとし、さらにメタノールで10倍に希釈する。この内標準溶液1 μL 中の2-ブロモエタノール d_4 は酸化エチレン d_4 として0.1 μg に相当する。

(10) 炭酸ナトリウム

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

3 器具及び装置

(1) 抽出瓶

スクリーキャップ付バイアル瓶 (容量 1.3 mL)

(2) マイクロシリンジ

容量5 μL 程度のもの。

(3) 試料採取装置

試料採取装置は図1のように、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置 (ガスメータ) から成る。試料は直接捕集管に採取することが望ましいが、止むを得ず試料採取用の導管等を用いる場合は、測定対象物質が接する部分の材質は、ガラス管、ガラスライニングステンレス管又は内面を光輝焼純したステンレス管や酸化皮膜処理を行ったアルミニウム管又はこれと同等以上の性能を有するものとする。金属以外の部材が使用されている場合には、あらかじめ測定対象物質の測定値に対して影響のないことを確認する必要がある。

試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染を低減する。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し、試料空気で採取装置を洗浄・置換して汚染や吸着をできるだけ低減する。

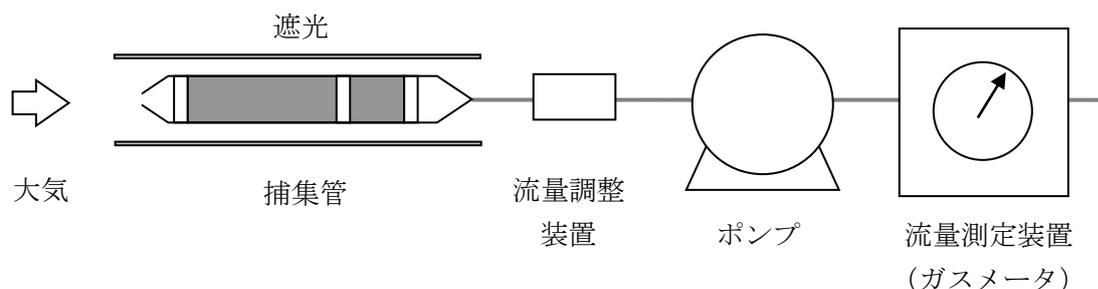


図1 固相捕集-溶媒抽出法における試料採取装置の概要

a) 捕集管

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2層に充てんしたもの。両端を密閉できる構造のもの。

b) 流量調整装置

500～1000 mL/minの範囲で調整でき、設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

c) ポンプ

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

d) 流量測定部（ガスメータ）

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0.001 L/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。

(4) 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25～60 mの熔融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを被覆したもの、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) 試料採取

試料は捕集管に700 mL/min程度の流量で24時間採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し分析時まで冷蔵庫で保存する。

トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置

いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、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。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2)

2重測定用の捕集管として、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) 試験液の調製

捕集管から捕集剤を1.3 mLの抽出瓶に取り出し、トルエン/アセトニトリル(1:1) 1.0 mLを加えて抽出した後、炭酸ナトリウム100 mgを加えて2時間以上放置したものに、内標準溶液(0.1 µg/µL) 1 µLを加えてよく振ったものを試験液とし、抽出後12時間以内に分析する(注3)。なお、10試料に1回の割合で2層を別々に抽出し2層目に一定割合(1層目の10%程度)以上の測定対象物質がないことを5の試験操作をそれぞれ行って確認する。2層目に一定割合以上の測定対象物質が認められた場合は測定対象物質の破過が疑われるため、捕集流量等を検討して再度採取を行う必要がある。

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) 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捕集管について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) 2重測定用試験液の調製

2重測定用の捕集管について(2)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	: ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム 内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 µm
カラム温度	: 40°C (1分間保持) → (10°C/min) → 200°C
注入口温度	: 200°C
試料注入法	: スプリットレス
インターフェイス温度	: 200°C
キャリアーガス	: ヘリウム 138 kPa(20 psi、28 cm/sec)
イオン源温度	: 200°C
検出法	: SIM検出法

表1 酸化エチレン及び酸化プロピレンの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
2-ブロモエタノール	31	45
1-ブロモ-2-プロパノール	45	31, 123
2-ブロモ-1-プロパノール	59	31
2-ブロモエタノール d ₄ (内標準物質)	49	

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)

- 測定対象物質の測定用質量数(表1の定量用質量数と確認用質量数参照)を設定する。
- 4の(2)で調製した試験液の1 μLをGC-MSに注入する。(注4)
- a)で設定した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5)
- 検出された測定対象物質及び内標準物質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重量 (A_s : ng) を求める。

(3) 検量線の作成

- 2の(7)で調製した標準濃度系列の1 μLを試験液と同様にGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、測定対象物質のクロマトグラムを記録する。
- a)で測定した標準濃度系列の中から測定対象物質のGC-MSへの注入量 (ng) が検量線の間程度のものであり、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6)
- 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の強度比と一致することを確認する。(注7)
- 測定対象物質及び内標準物質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重量 (ng) とにより検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(3)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8)

(5) トラベルブランク試験

4の(4)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、注入した試験液中の測定対象物質の重量を測定する。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 (A_t : ng) とする。(注9)

(6) GC-MS装置の感度試験

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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。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10)

(7) 2重測定

4の(5)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、測定対象物質の重量を測定する。(注11)

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)の操作を行って測定値(A: ng)を求め、 $(A_s - A_t)$ にA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12)

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。

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

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

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(3)を用いて大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの濃度を算出する。(注13)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

- C : 20°Cにおける大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- A_s : GC-MSに注入した試験液中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの重量 (ng)
- A_t : 酸化エチレン及び酸化プロピレンのトラベルブランク値 (ng)
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 : 試験液量 (mL)
v : GC-MSへの注入液量 (μL)
V : ガスメータで測定した捕集量 (L)
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)

ここで酸化プロピレンの濃度は1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールから求めた合計値である。

(注1) 検証試験の結果より酸化プロピレンは酸化エチレンと同等の定量下限値が得られているので、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べきである。

(注2) 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つ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3) 検証試験の結果より酸化エチレン (2-ブロモエタノール) 及び内標準物質 (2-ブロモエタノール-d₄) について、抽出液中での濃度が12時間を超えると減少することがあったため、12時間以内に分析することとした。

(注4) 抽出液の中には捕集剤及び炭酸ナトリウムの固形物が存在するため、GC-MSへの注入時にマイクロシリンジの針を詰まらせる可能性があるため、固形物がない上層の液から採取するとよい。とくに、オートインジェクション装置の場合には針先の位置設定を調整するか、抽出液を別のバイアルに移して分析したほうがよい。

(注5) 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6) 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7) 測定対象物質の強度比が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8) 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9) 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 (10 s : 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10) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。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±20%以内の変動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。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±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。

(注11) 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12) 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。

(注13) 本方法は大気中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとし、また、酸化プロピレンを誘導体化して1-ブロモ-2-プロパノール及び2-ブロモ-1-プロパノールとして採取するため、大気中にこれらの誘導体化物質が存在する場合は、酸化エチレンや酸化プロピレンの濃度に上乗せされ正の誤差を生じる。

参考資料 2

排ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（総論）

第2編

排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル

第1章 測定方法の総論

はじめに

本マニュアルは、多数の有害大気汚染物質の中で早急に排出を抑制すべきものとして大気汚染防止法の指定物質に指定された3物質について、これまでに開発されている測定方法の中から、実績があり、検証試験によってその基本的性能を確認した測定方法を、手分析による排出ガス中の指定物質測定方法の標準的方法として提示するものである。

なお、今後本マニュアルに示されている測定方法以外の測定方法で、検証試験の結果本マニュアルと同等以上の性能を有すると認められるものについては、必要に応じて本マニュアルに追加することとする。

第1節 測定方法の概要

1 測定対象物質

本マニュアルにおける測定対象物質は、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの3物質とする。

2 用語の定義と参照資料

(1) 用語の定義

本測定方法を利用するに当たって使用されている用語の定義を示す。

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)
PID	光イオン化検出器(Photo-ionization Detector)
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)
SIM	選択イオン検出器(Selected Ion Monitoring)
EI	電子衝撃イオン化法
ppm	100万分の1(Parts per million;10 ⁻⁶)
kPa	キロパスカル(kilo Pascal, 760mmHg=101.325 kPa)
mmHg	水銀柱ミリメートル
amu	1質量単位(amu)
EPA	米国環境保護庁(Environmental Protection Agency)

(2) 参照資料

(1)に示した以外で、このマニュアルに定めのない事項、測定装置等の構成及び測定方法の

原理等については、次の規格等による。

- JIS K 0050 (化学分析方法通則)
- JIS K 0095 (排ガス試料採取方法)
- JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)
- JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則)
- JIS K 0211 (分析化学用語 (基礎部門))
- JIS K 0214 (分析化学用語 (ガスクロマトグラフィー部門))
- JIS K 0215 (分析化学用語 (分析機器部門))
- JIS K 0804 (検知管式ガス測定器 (測長形))
- JIS Z 8401 (数値のまるめ方)
- JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則)
- JIS Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)
- 大気汚染物質測定法指針 環境庁 (昭和62年)
- 学術用語集化学編 (文部省編)
- 分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)
- 環境庁告示第9号 (特定悪臭物質の測定の方法) (昭和47年)
- 作業環境測定ガイドブック (日本作業環境測定協会編)

本マニュアルに記載されている商品名は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアルの検証試験に使用し、かつ、一般に入手できるものを例示したものであり、これを推奨するわけではない。同等の性能を持つ別のものを用いて良い。

また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抑制基準値 (表1参照) の1/10を用いた。

3 試料採取方法の分類と適用

3.1 試料採取の基本的な考え方

各種指定物質排出施設等からの指定物質の排出形態は多種多様であり、その排出濃度を把握するためには様々な工夫を要する。このため、排出ガス中の指定物質の測定に当たっては、事前に測定対象物質の施設の運転状況等を十分把握し、適切な試料採取時期、時間及び方法を選択する必要がある。

調査対象施設における作業工程において、測定対象物質の排出濃度や排出ガス量の変動が小さい場合、平均的な濃度を把握するために長時間採取も可能である。排出濃度や排出ガス量の変動が大きい場合は、施設における作業工程に合わせて、短時間採取を繰り返す必要がある。

試料採取方法として、バッグ採取法、真空瓶採取法、キャニスタ採取法及び固体吸着 (溶媒抽出) 採取法の4方法を採用した。

事前に検知管等の簡易測定方法による予備的なチェックが、試料の採取量や分析条件の決定に有効である。

表1 指定物質抑制基準値 単位：mg/m³N

施設の区分	排出ガス量(1時間当たり) (ベンゼンにのみ適用)	ベンゼン	トリクロ エチレン	テトラクロ エチレン	備 考
令別表第6*に掲げる乾燥施設 のうち溶媒として使用した当該 物質を蒸発させるためのもの	1000m ³ N 以上	100	300	300	* ベンゼン 第1号 トリクロエチレン及び テトラクロエチレン 第7号
	3000m ³ N 未満	(200)	(500)	(500)	
令別表第6第2号に掲げるコー クス炉		100 (100)			
令別表第6**に掲げる蒸留施 設のうち溶媒あるいは精製の用 及び原料として使用した当該 物質の回収の用に供するもの	1000m ³ N 以上	100 (100)	150 (300)	150 (300)	** ベンゼン 第3号 トリクロエチレン及び テトラクロエチレン 第9号
令別表第6第4号に掲げる脱ア ルキル反応施設		50 (100)			
令別表第6第5号に掲げる貯蔵 タンク	容量が1000kℓ以上 (下段にのみ適用)	600 (1500)			
令別表第6第6号に掲げる反応 施設	1000m ³ N 以上	100			
	3000m ³ N 未満	(200)			
令別表第6第8号に掲げる混合 施設のうち当該物質を溶媒とし て使用するもの			300 (500)	300 (500)	
令別表第6第10号に掲げる洗 浄施設のうち当該物質により洗 浄するもの			300 (500)	300 (500)	
令別表第6第11号に掲げるト ライクリーニング機			300 (500)		

令：大気汚染防止法施行令(S.43年政令第329号)；上段：H.9年4月1日以降の施設、下段：H.9年4月1日以前の施設

3.2 様々な排出形態における試料採取

本マニュアルにおいては、各種排出形態における個々の事例における試料採取方法については踏み込まないが、水分の多い場合、高温の場合等個別の対応方法を示すことにより、現地において、排出形態に応じ実状に合った測定方法を選択することが可能なように配慮した。

なお、基本的には、試料採取器材はJIS K 0095（排ガス試料採取方法）に記載されているものを用いることとする。また、排出ガス中の水分や溶剤が試料採取系内に凝縮する場合は、凝縮した水や溶媒中に含まれる測定対象物質も同時に測定する。

3.3 排出ガス量の測定

排出ガス量は必要に応じ、原則としてJIS Z 8808（排ガス中のダスト濃度の測定方法）に記載されている方法により測定する。

3.4 試料採取方法

3.4.1 バッグ採取法

バッグ採取法は、ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製バッグを用いて試料を採取する方法である。排出ガスが正圧の場合は、ダクトから直接バッグに試料採取する。排出ガスが負圧の場合は、バッグを気密容器に入れ、吸引ポンプで気密容器内を減圧にすることにより試料採取する。この採取方法は、バッグの耐熱を超えるような高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれ採取後凝縮するような排出ガスには適用できない。このような場合には、冷却除湿装置を使用することによりバッグ採取ができるが、凝縮液等に含まれる測定対象物質を別途分析する必要がある。

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。また、試料採取時間は、バッグ容量の選択、あるいは吸引流量を調整することにより、数十秒から数十分間程度の範囲が可能である。なお、バッグは使用により汚染されることが多いため、原則として再使用しない。

3.4.2 真空瓶採取法

真空瓶採取法は、ガラス製真空瓶を用いて試料を採取する方法である。試料採取系路を加熱しながら、吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込む。系路の途中にあらかじめ133Pa(1mmHg)程度に排気した真空瓶を接続し、真空瓶内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法は、高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれる排出ガスの採取にも適用可能である。試料採取後、真空瓶内に水分や溶剤等が凝縮する場合には、試料採取後真空瓶の中に抽出溶媒を注入し、測定対象物質を抽出する溶媒抽出法を適用する。この採取方法による通常の試料採取時間は数秒間であるが、毛細管を取り付けることにより、数分間程度の試料採取も可能となる。真空瓶の再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

3.4.3 キャニスタ採取法

キャニスタ採取法は、ステンレス製キャニスタを用いて試料を採取する方法である。

試料採取系路を加温しながら、吸引ポンプで排出ガスを試料採取系路に取り込む。系路の途中にあらかじめ13Pa(0.1mmHg)程度に排気したキャニスタを接続し、キャニスタ内に排出ガスを直接導入して試料採取する。この採取方法を、高温の排出ガス及び水分や溶剤等の共存成分が多く含まれる排出ガスの採取に適用する場合には、バッグ採取と同様に冷却除湿装置を使用して、水分や溶剤等の共存成分を取り除く。この場合には、冷却除湿装置内に凝縮した水分や溶剤中に含まれる測定対象物質を別途分析する。通常の試料採取時間は数分以内であるが、定流量装置の使用により、長時間の試料採取が可能である。

この方法は、採取した試料の繰り返し分析が可能である。キャニスタの再使用に当たっては十分洗浄を行い、前回の試料の影響を受けないよう留意する。

3.4.4 固体吸着採取法

固体吸着採取法は、吸着剤を充てんした捕集管を用いて試料を採取する方法である。

試料採取方法は、試料採取系路の途中に捕集管を接続し、その後に吸引ポンプ及びガスメータを取り付ける。排出ガスの性状により、吸着剤の種類、充てん量、排出ガスの採取量等を適宜決定する。この採取方法は、高温で水分が多く含まれる場合や溶剤等が多量に含まれる排出ガスには適用しない。

この方法は、吸着剤に捕集した測定対象物質を溶媒で抽出し、抽出した試験液は繰り返し分析が可能である。試料採取時間は、排出ガスの捕集速度等を変えることにより数分から数時間の範囲で調節が可能である。吸着剤は使用により汚染や変質を受けることがあるので、原則として再使用しない。

3.4.5 吸引ポンプの使用について

可燃性のガスを取り扱う事業所の調査においては、試料採取に用いる吸引ポンプは、手動ポンプ又は防爆型の電動ポンプが望ましい。

4 分析方法の分類と適用

4.1 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、ガスクロマトグラフ(GC)法又はガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)法により行う。

分析に当たっては、あらかじめ収集した発生源に関する情報や調査時の状況、検知管による予備測定結果等、利用可能な情報に基づき、測定対象物質の分析条件を検討しておく必要がある。

GC分析における検出器としては、水素炎イオン化検出器（FID）、電子捕獲検出器（ECD）、光イオン化検出器（PID）等がある。FIDは定量範囲が広いが選択性の点で問題があり、ECDはハロゲンを含んだ物質については非常に高感度であり選択性に優れるが、定量範囲が狭い。また、PIDは芳香族炭化水素や不飽和炭化水素類に対して高感度であり、排出ガス中のこれらの連続モニタリング用の検出器としての利用が期待できる。

これらの検出器を利用する場合は、GC-MSを用いていくつかの試料について同定・定量の信頼性を確認することが望ましい。

GC-MSは高感度で選択性に優れ、GCで分離できるほとんど全ての物質に応答するので、キャピラリーカラムを用いる高分解能GC検出器として多く用いられている。スキャン検出法や選択イオン検出（SIM）法による多成分スクリーニングが有効であるなど、選択的多成分分析に最適の手法である。測定に当っては、これらの検出器の特徴や、機器の安定性、応答の直線性等と試料の予想濃度を考慮して検出器及び分析条件を選定する。

4.2 測定対象物質の分析方法

バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料の分析は、気体用シリンジを用いて直接GCに注入する。試料注入量は、原則として1 mLとする。固体吸着採取法で採取した試料及び排出ガスの冷却により凝縮分離した水や溶剤の分析は、溶媒で抽出した後、マイクロシリンジを用いてGC等に直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。なお、使用するカラムによっては、カラムの試料負荷量が違うので注意する。（注1）

4.2.1 テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンの分析方法

(1) GC-FID法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 mg/m^3 ～数十 g/m^3 程度である。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてFIDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）を、マイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(2) GC-ECD法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ～数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度である。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてECDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。

試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）をマイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(3) GC-MS法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合スキャン検出法では数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度であり、SIM検出法では約100倍感度が高くなる。

測定には必ず内標準物質を使用するが、内標準物質としてトルエン- d_8 を用いる。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか希釈瓶を用いて希釈した試料をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。（注2）

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）をマイクロシリンジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

4.2.2 ベンゼンの分析方法

(1) GC-FID法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度に対応する。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリンジを用いてFIDを備えたGCに直接注入する。注入量は、原則として1 mLとする。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか、希釈瓶を用いて希釈した試料をGCに注入する。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）を、マイクロシリンジを用いてGCに直接注入する。注入量は、原則として1 μ Lとする。試験液濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGCに注入する。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

(2) GC-MS法

本法の測定範囲は、装置や測定条件によって異なる。

例えば、気体試料の注入量を1 mLとした場合スキャン検出法では数 mg/m^3 ～数 g/m^3 程度であり、

SIM検出法では約100倍感度が高くなる。

測定には必ず内標準物質を使用するが、内標準物質としてベンゼン- d_6 を用いる。

①バッグ採取法、真空瓶採取法及びキャニスタ採取法で採取した試料を、気体用シリ ングジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、注入量を減らすか希釈瓶を用いて希釈した試料をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

②固体吸着採取法及び真空瓶採取法で採取した試料の抽出液（試験液）に内標準物質を加えた後マイクロシリ ングジを用いてGC-MSに直接注入する。試料濃度が高い場合は、溶媒を用いて希釈した試験液をGC-MSに注入する。測定には、スキャン検出法又はSIM検出法を用いる。

冷却除湿装置の凝縮液等に含まれる測定対象物質の抽出液（試験液）も同様にして分析する。

5 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

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、検出下限値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。

6 測定方法の精度管理の概要

本マニュアルでは、品質の保証の観点から測定値の信頼性を確保するため、必要な精度管理を行う。図1に精度管理の概要を示す。精度管理の詳細については次節で述べる。

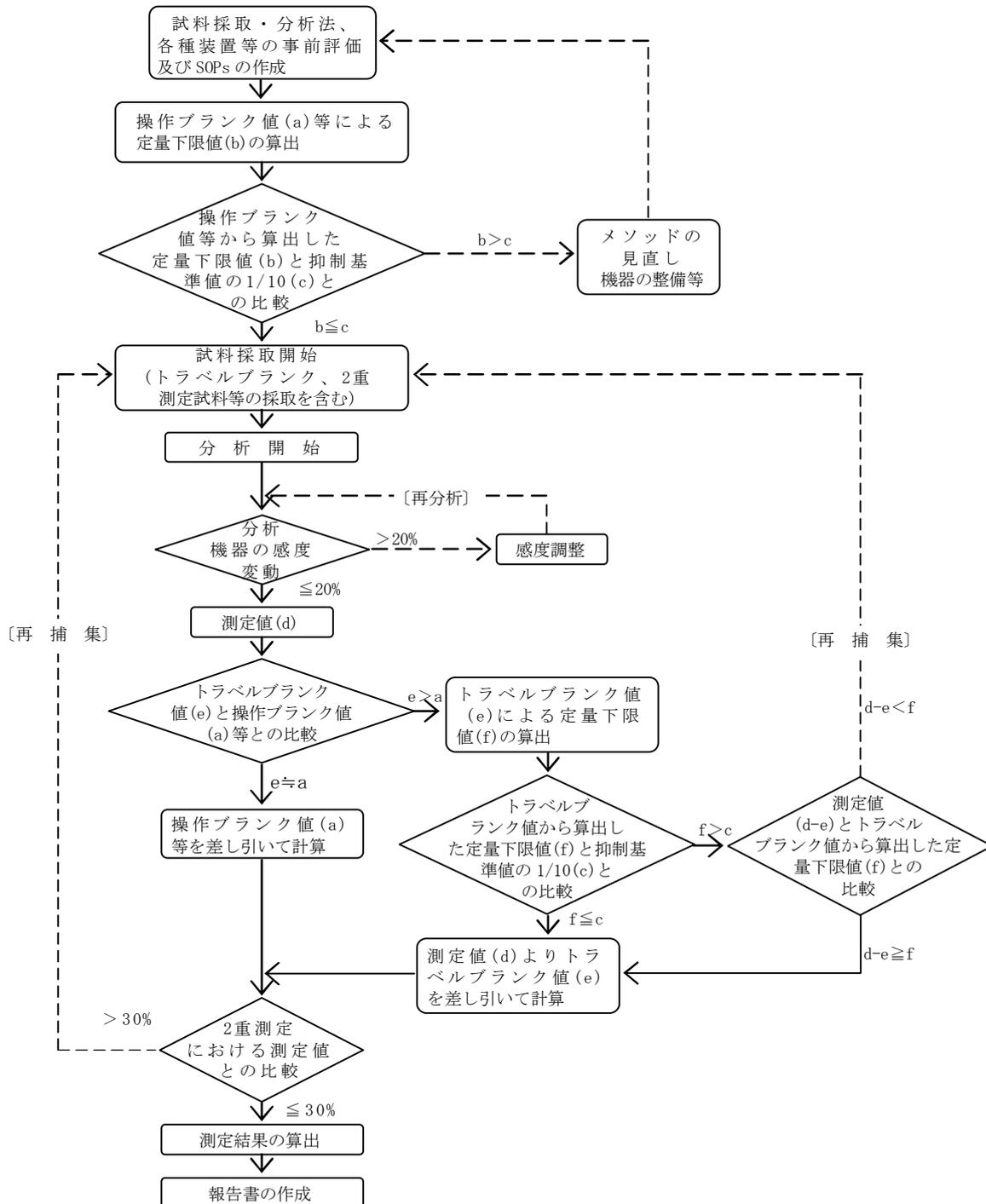


図1 精度管理の概要

(注1) カラム選択の目安 (試料注入量を気体 : 1 mL、液体 : 1 μ Lとした場合)

カラム 項目	パッキングカラム	キャピラリーカラム				
		ワイドボアカラム		ナローボアカラム		
内径 (mm)	2~4	≥ 0.5		0.2~0.3		
液相膜厚・液相量	2~30%	1~5 μ m		0.2~3.0 μ m		
長さ (m)	1~5	5~30		15~100		
カラム試料負荷量	10 ng ~ 100 μ g	1 ng ~ 10 μ g		0.01 ng ~ 100 ng		
試料注入法	試料注入負荷量					
	気体	液体	気体	液体	気体	液体
ダイレクト	○	○	△	○	×	×
スプリットレス	×	×	△	○	×	○
オンカラム	○	○	×	○	×	○
スプリット (比)	×	×	○(1:10)	○(1:30)	○(1:100)	○(1:100)

△ : 試料注入量を減らす等工夫する必要がある

(注2) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ (MC) 処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが物質の確認はより確実になる。

第2節 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする試料に含まれる測定対象物質は、各種の要因による多様な性状及び濃度レベルにある。したがって、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・定量まで相応の精度管理が行われなくてはならない。そこで、以下に精度管理の基本的な項目を示す。具体的な対応等については、本文のマニュアル内に述べられている。

なお、1 事前評価、2 標準作業手順 (SOPs)、3 器具、装置の性能の評価と維持管理及び4 測定信頼性の評価等に含まれている大部分の事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性等の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に分かりやすいこと及び関係者に周知徹底しておくことが必要とされる。

- (1) 試料採取用試薬類の準備、精製、保管及び取り扱い方法
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取り扱い方法
- (3) 試料採取装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法
- (4) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順
- (5) 測定操作の全工程の記録 (使用するコンピュータのハード及びソフトを含む)

3 器具、装置の性能の評価と維持管理

3.1 試料採取

試料採取に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり排除する必要がある。

試料採取に当っては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.1.1 試料採取用器材の準備と保管

(1) バッグ採取法

バッグ採取法に用いるバッグは、十分に洗浄し、あらかじめゼロガス（第2章第1節の2参照）を充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。汚染のないことが確認されたバッグは、ゼロガスを排気後密栓して保管する。

(2) 真空瓶採取法

真空瓶採取法に用いる真空瓶は、十分に洗浄し、あらかじめゼロガスを充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。また、真空瓶を110kPa(830mmHg)程度に加圧後、24時間放置して漏れのないことを確認する。洗浄し汚染及び漏れのないことが確認された真空瓶は、真空ポンプにより内部の圧力が133Pa(約1mmHg)以下になるまで排気後、バルブを閉じて先端を密栓して保管する。

(3) キャニスタ採取法

キャニスタ採取法に用いるキャニスタは、十分に洗浄し、あらかじめ加湿ゼロガス（第2章第3節の2参照）を充てんしてGC等により分析し、汚染のないことを確認する。キャニスタを200kPa(1.5×10³mmHg)程度に加圧後、24時間放置して漏れのないことを確認する。洗浄し汚染及び漏れのないことが確認されたキャニスタは、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、バルブを閉じて先端を密栓して保管する。

(4) 固体吸着採取法

固体吸着採取法に用いる捕集管は、十分に空焼きクリーンアップし、あらかじめ数本の捕集管について溶媒で抽出してGC等により分析し、汚染のないことを確認する。クリーンアップし汚染のないことが確認された捕集管は、両端を密栓した上で活性炭等を入れた密閉容器に保管する。

3.1.2 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当っては、装置を組み立てた後、試料（排出ガス）で採取装置を洗浄・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、装置の漏れが無いことを確認する。

(1) バッグ採取法

採取時間に応じて、あらかじめ気密容器と吸引ポンプの間に流量調整バルブを取り付け、試料の吸引流速を設定する。

(2) 真空瓶採取法

採取時間を数分間と長くする場合には、真空瓶の採取口に毛細管を取り付け、試料の吸引流速を

設定する。

(3) キャニスタ採取法

長時間で平均濃度を求める場合には、定流量装置を取り付け、試料の吸引流速を設定する。

(4) 固体吸着採取法

採取時間に応じて、あらかじめ捕集管と吸引ポンプの間に流量調整バルブを取り付け、試料の吸引流速を設定する。

3.1.3 試料の保管・運搬

(1) バッグ採取法

試料採取後は、バッグを遮光すると共に輸送時の破損の防止に留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

また、バッグに採取した試料について、固体吸着採取法により測定対象物質を吸着剤に再捕集した後、吸着剤を溶媒で抽出してアンプルに封入しておくことにより、長時間の保存が可能になる。

(2) 真空瓶採取法

試料採取後は、真空瓶を遮光すると共に輸送時の破損及びバルブのゆるみによる漏れに留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

(3) キャニスタ採取法

試料採取後は、輸送時にバルブのゆるみによる漏れの防止に留意する。試料は出来るだけ速やかに分析することが望ましい。

(4) 固体吸着採取法

試料採取後は、ガラス製の透明な捕集管の場合は、捕集管をアルミニウム箔等を巻き付けて遮光し、密栓し、更に活性炭入りの密閉容器に保管する。出来るだけ速やかに吸着剤から溶媒で測定対象物質を抽出して分析することが望ましい。吸着剤から溶媒で測定対象物質を抽出してアンプルに封入しておくことにより、長時間の保存が可能になる。

3.1.4 試料採取の信頼性の管理

試料採取の信頼性を確保するために、あらかじめ試料中の測定対象物質の試料採取容器での保存性、回収率、水分の影響等について確認しておく必要がある。これらは、使用する試料採取容器の材質や吸着剤が変わった場合は、必ず確認する必要がある。

試料採取容器を再使用する場合は、汚染がないことを確認する。ただし、バッグおよび吸着剤は使用により汚染や変質を受けることが多いため、原則として再使用しない。

3.2 機器測定

機器測定に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認め

られないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり低減する必要がある。

測定に当っては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.2.1 標準物質

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求める。このため、測定値の信頼性を確保するには、濃度の保証された標準ガスや標準溶液を用いる必要がある。

3.2.2 分析機器の調整

分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように調整する。この際、必要とされる感度、検量線の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる妨害の有無等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

また、カラム槽温度、注入口温度、検出器温度、キャリアーガス流量等の条件を設定し、検出器の応答が安定して直線性が確保されていること、測定対象物質の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されること等を確認する。

4 測定の信頼性の評価

4.1 感度変動

1日に1回以上定期的に検量線の中央付近濃度の標準ガス又は標準溶液を測定して、測定対象物質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%を超える場合には、再度、装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。保持時間については、分離カラムの劣化等の要因により徐々に変化する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変化（通常、1日に保持時間が±5%）する時にはその原因を取り除き、再度装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。

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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。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。

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）の標準ガス及び標準溶液あるいは操作ブランクがある場合には操作ブランクについて、所定の測定方法により測定し、得られた測定値を各測定方法での濃度の算出式により排出ガスの濃度への換算値濃度を求める。

5試料以上測定して標準偏差(s)を求め、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、検量線の最低濃度と操作ブランク値で求めたsのうち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。

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

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

定量下限値は用いる測定機器や条件によって異なるため、機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて測定し抑制基準値の1/10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、捕集管あるいは試験液の調製又は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のものである。操作ブランク値の排出ガスの濃度への換算値が、各測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きい場合には、採取容器、分析環境、分析装置等を十分に検査して操作ブランク値を低減し、再測定する。

4.4 トラベルブランク値の測定と測定値の補正等（第1節の図1 精度管理の概要を参照）

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、トラベルブランクとして試料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た時の量を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。トラベルブランクは調査地域、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試料以上を用意して測定し、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。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) (以後、「トラベルブランク値」と略称) が操作ブランク値(a) と同等とみなせる($a \approx e$)時には、トラベル中の汚染は無視できるので測定値から操作ブランク(a) を差し引いて濃度を計算する。一方、移送中に汚染がある、即ちトラベルブランク値(e)が操作ブランク(a)より大きい場合には、

②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($10s$)の排出ガス濃度への換算値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)以下($f < c$)の時は、測定値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)が抑制基準値の $1/10$ (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以上(f)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。しかし、

④移送中に汚染があり($a < e$)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)より大きく($f > c$)、しかも試料の測定値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、再度試料の採取を行う。

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。

試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

4.5 2重測定

試料採取及び分析測定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 $\pm 15\%$ 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、

採取流速、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、再度試料測定を行うことになる。(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。

2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

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

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 試料採取に関する留意事項

データの評価については、測定対象物質の使用状況や作業工程等と試料採取場所、時期、時間等を十分考慮し、得られたデータを評価する必要がある。

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とした。このような問題が起きると、多大の労力、時間、コストがかかるばかりでは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など、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

以下の一次情報を記録、整理、保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置及び器具の調整、校正及び操作
- (2) バッグ、真空瓶、キャニスタ、捕集管等の準備、取り扱い及び保管の状況
- (3) 試料採取条件(排出ガス量、排出ガス温度、発生源に関するなるべく詳細な各種情報等)
- (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 標準物質のメーカー及びトレーサビリティ
 - ③ 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) 分析機器の日間感度の変動
- (6) 測定操作記録（試料採取から分析に関する記録）
- (7) 発生源情報

(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。

参考資料3

排ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（PCE、TCE、Bz）

参考資料3 排ガス中の指定物質の測定方法マニュアル(PCE、TCE、Bz)

第2章 排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法.....	1
第1節 バッグ採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（直接導入法）	1
1 測定方法の概要	1
2 試薬.....	1
3 器具及び装置	2
4 試料採取	5
5 試験操作	7
6 検出下限値、定量下限値の測定.....	13
7 濃度の算出	14
第2節 真空瓶採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（直接導入法）	18
1 測定方法の概要	18
2 試薬.....	18
3 器具及び装置	19
4 試料採取	22
5 試験操作	23
6 検出下限値、定量下限値の測定.....	29
7 濃度の算出	29
第3節 キャニスタ採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（直接導入法）	33
1 測定方法の概要	33
2 試薬.....	33
3 器具及び装置	34
4 試料採取	37
5 試験操作	39
6 検出下限値、定量下限値の測定.....	45
7 濃度の算出	45
第4節 固体吸着採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（溶媒抽出導入法）	50
1 測定方法の概要	50
2 試薬.....	50
3 器具及び装置	51
4 試料採取	54
5 試験操作	55
6 検出下限値、定量下限値の測定.....	59
7 濃度の算出	59

第2章 排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法

第1節 バッグ採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（直接導入法）

1 測定方法の概要

ふっ素樹脂フィルム製等のバッグを用いて試料を採取後、その一定量をGC又はGC-MSに注入し、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼン(以降測定対象物質という)を測定する方法である。

2 試薬

2.1 ゼロガス

高純度窒素。使用に当たって測定対象物質の濃度が抑制基準値の1/10より小さいことを確認する。

2.2 標準試薬

テトラクロロエチレン：純度99%以上又はこれと同等以上の試薬

トリクロロエチレン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

ベンゼン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

2.3 試薬（抽出溶媒）

1 μ LをGC等に注入したとき、測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(1) 二硫化炭素：GC-FID及びGC-MS使用の場合に使用する。（注1）

(2) トルエン：GC-ECD使用の場合に使用する。

2.4 標準原ガス（10 μ g/mL）

市販のボンベ入り標準ガスや拡散管を使用する校正用ガス調製装置によって調製したものをを用いるのが便利である。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、 $M/22.4$ （Mは分子量、0 $^{\circ}$ C、101.3kPa）を乗じて行う。（注2）（注3）（注4）

2.5 内標準物質

(1) ベンゼン-d₆（ $\rho=0.95$ ）：ベンゼンの測定の内標準物質とする。

(2) トルエン-d₈（ $\rho=0.943$ ）：テトラクロロエチレン又はトリクロロエチレンの測定の内標準物質とする。

ここで ρ は比重（20 $^{\circ}$ C：4 $^{\circ}$ Cの水に対して）である。

2.6 内標準原ガス（10 μ g/mL）

市販の標準ガスを使用する。使用に当たって、内標準原ガスを別の真空瓶を用いてゼロガスで目的濃度に希釈する。（注5）

2.7 標準原液（3,000 μ g/mL）

各標準試薬300mgを精秤し、二硫化炭素100 mLに溶解する。（注6）（注7）

2.8 内標準原液（30mg/mL）（注6）（注7）

- (1) 内標準物質（ベンゼン-d₆）300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。
- (2) 内標準物質（トルエン-d₈）300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。

2.9 内標準液（3,000 μ g/mL）

内標準原液1 mLを、二硫化炭素10 mLに溶解する。（注6）

3 器具及び装置

3.1 試料採取装置

試料採取装置は排出ガスの冷却及び除湿を必要としない場合は図1に示すように、試料採取管、気密容器、ガス乾燥塔、流量調整バルブ、吸引ポンプのから構成される。また、排出ガスの冷却及び除湿を必要とする場合は図2に示すように、冷却除湿装置を追加する。

(1) 気密容器

気密容器内のバッグが外部から見えること、また、気密が保たれる構造のもので、内容積が15 L以上のもの。

(2) バッグ

ふっ素樹脂フィルム製又はポリエステル樹脂フィルム製で、測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認した容量5 L～10 L程度のもの。又は同等以上の性能を有するもの。

(3) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプ。（注8）

(4) 流量調整バルブ

0.1～5 L/minの流量の制御ができるもの。

(5) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(6) 導管

内径3～10mm程度の四ふっ化エチレン製のもの。できる限り短くする。

(7) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(8) 流路切り換えコック

流路を切り換えるためのコックで、ガラス—ふっ素樹脂等の三方コック。

(9) ガスメータ

湿式型のもの、あるいはそれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能なもの。

(10) 冷却除湿装置

バッグ内に試料中の水分が凝縮しないよう冷却除湿を行うもの。

冷却水槽（氷入り等）に冷却器を入れたもの。冷却器及び導管の容量はできるかぎり小さいものとする。

3.2 気体用シリンジ

汚染防止のため気密性保持用チップの交換が可能で容量0.1～1 mL程度のもの。

3.3 マイクロシリンジ

容量5 μ L又は10 μ Lのもの。

3.4 抽出瓶

スクリュウキャップ付バイアル又は共栓付試験管（目盛り付き）。

3.5 真空瓶

ガラス製で、測定対象物質の吸着及び変質が生じないことを確認した容量1 L以上のもので気密が保たれる構造であること。又は同等以上の性能を有するもの。

容器は、大気圧下で133Pa(1mmHg)以下の減圧に耐えること。

3.6 ガスクロマトグラフ (GC)

3.6.1 カラム恒温槽

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。

3.6.2 カラム

(1) パックドカラム

内面をよく洗浄した内径3～4mm、長さ1～5mのガラス管又はステンレス鋼管に、最適な固定相液体を被覆した担体（粒径150～250 μ m）を充てんしたもの。

①テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレン分析用固定相液体例

シリコーンDC550、OV-101等のうち、試料中のテトラクロエチレンおよびトリクロエチレンが単離できるものを10～30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

②ベンゼン分析用固定相液体例

N,N'ビス（2-シアノエチル）ホルムアミド、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）-プロパン、ポリエチレングリコール1500、シリコーン油等のうち、試料中のベンゼンが単離できるものを20～30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

(2)キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.6.3 検出器（GC）

FID又はECD。使用する検出器は、試料濃度、他成分との選択性、機器の安定性、応答の直線性等を考慮して選択する。

FIDを使用する場合には、測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。ECDを使用する場合はトリクロエチレン及びテトラクロエチレンが測定対象になる。

3.6.4 キャリヤーガス

(1)GC-FID法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。

(2)GC-ECD法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。メイクアップガスには、高純度窒素を使用する。

3.7 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

3.7.1 カラム恒温槽

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。

3.7.2 キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.7.3 検出器（MS）

電子衝撃イオン化法（EI法）が可能でスキャン検出法又は選択イオン検出法（SIM検出法）が可能なもの。（注9）

3.7.4 キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）を使用する。

4 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

4.1 バッグの洗浄

バッグはゼロガスを注入した後に排気する操作を数回繰り返して洗浄した後、ゼロガスを充てんして24時間放置する。洗浄したバッグのうち10%程度あるいは少なくとも最低3個のバッグについて、充てんしたゼロガスの一定量をGC又はGC-MSで分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄したバッグのブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1個でも抑制基準値の1/10を超えていた場合には、一連の洗浄を行ったすべてのバッグの洗浄をやり直し、ブランク値が抑制基準値の1/10以下になったことを確認した後使用する。（注10）

4.2 試料採取

気密容器は、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

4.2.1 冷却及び除湿を必要としない場合（図1参照）

- (1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 流路切り換えコック B_1 及び B_2 を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [$B_1(\oplus)$ 、 $B_2(\oplus)$]、試料採取管及び導管内を試料で置換する。
- (3) 流路切り換えコック B_2 を気密容器側に切り換えて減圧にし [$B_2(\oplus)$]、ただちに流路切り換えコック B_1 をバッグ側に切り換えて [$B_1(\oplus)$]、気密容器内を減圧にすることにより試料を採取する。
- (4) バッグが試料でほぼ満杯になったら、流路切り換えコック B_1 及び B_2 を切り換え [$B_1(\oplus)$ 、 $B_2(\oplus)$] 吸引ポンプを停止し、バッグを気密容器から取り出し、密栓をして暗所で保管する。

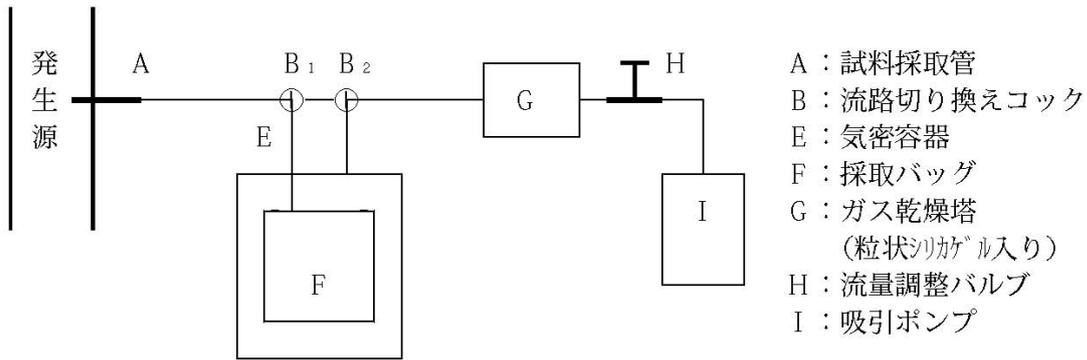


図1 試料採取装置の例（冷却及び除湿を必要としない場合）

4.2.2 冷却及び除湿を必要とする場合（図2参照）（注11）

- (1) ヒーターで保温した試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 冷却除湿装置とガス乾燥塔の間に気密容器を取り付け、流路切り換えコックB₁及びB₃を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [B₁(⊕)、B₃(⊕)]、試料採取管及び導管を試料で置換する。このとき流路切り換えコックB₂は冷却除湿装置側にあらかじめ切り換えて置く [B₂(⊖)]。
- (3) 流路切り換えコックB₃を気密容器側に切り換えて減圧にし [B₃(⊖)]、ただちに流路切り換えコックB₁を採取側に切り換えて [B₁(⊖)] 試料を採取する。
- (4) 採取バッグに試料がほぼ満杯になったら、流路切り換えコックB₁、B₂及びB₃を切り換え [B₁(⊕)、B₂(⊕)、B₃(⊖)] 吸引ポンプを止めて、採取バッグを気密容器から取り出し、密栓して暗所で保管する。
- (5) 冷却除湿装置（冷却器）の凝縮液を抽出瓶に保管する。

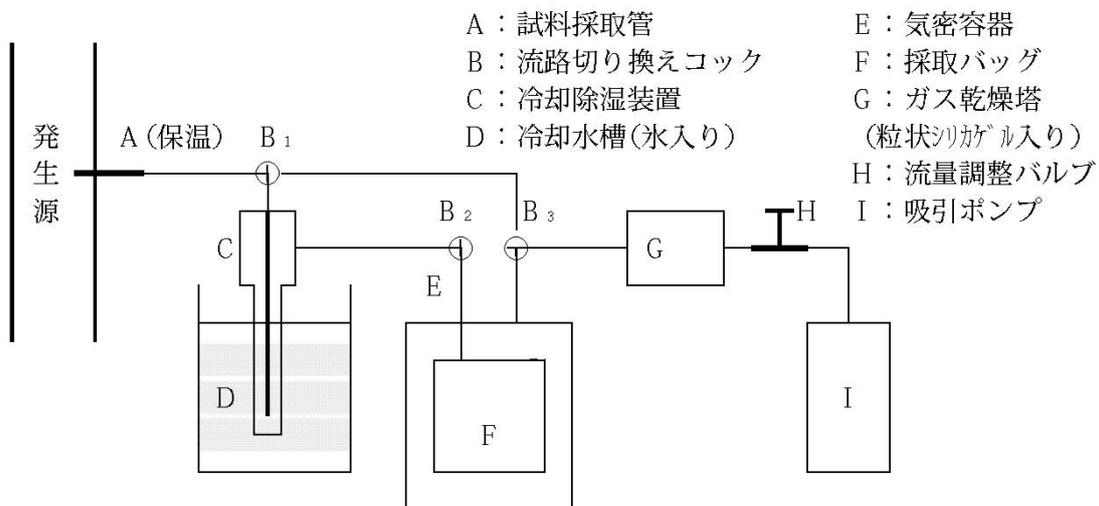


図2 試料採取装置の例（冷却及び除湿を必要とする場合）

4.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済のバッグ（ゼロガス充てん）を試料採取バッグと同様に持ち運ぶ。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。本試験は調査地域、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試料以上を測定する。（注12）（注13）

4.4 2重測定

同一条件で4.2により2つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の10%程度の頻度で行う。（注14）

5 試験操作

試験操作は、次の手順で行う。

5.1 GCによる試験操作

5.1.1 GC分析条件の設定例

GCの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

(1) パックドカラム

カラム：25%シリコーンDC550

カラム温度：60～90℃

キャリアーガス：高純度窒素 40～60 mL/min

(2) キャピラリーカラム

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム（注15）

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 1～3 μm

カラム温度：40℃（5分間保持）→（4℃/min）→ 140℃

キャリアーガス：ヘリウム 1～3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1:20）

5.1.2 測定試料の調製

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

バッグの試料をそのまま使用する。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

1) バッグの試料

バッグの試料をそのまま使用する。

2) 凝縮液

抽出瓶の凝縮液に二硫化炭素2.0 mLを加えて、密栓した後振り混ぜ、10分放置したものを試験液とする。凝縮液の量が多い場合には、二硫化炭素を加え、1 mL当たり内標準原液2 μ Lを追加する。

（注6）

5.1.3 定量

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

バッグの試料の一定量を、バッグ注入口のセプタムから気体用シリンジで正確に分取してGCに注入し、クロマトグラムを記録する。得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測定し、あらかじめ作成した検量線から試料中の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、式(3)より求める。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

濃度の算出は、式(3)と式(4)を合計して求める。

1) バッグの試料

A. と同様の操作を行い測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。試料の測定を終了した後、ガスマータを用いてバッグ中の試料量 (V_T) を求める。

2) 凝縮液

試験液（二硫化炭素層）から1 μ Lを正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測り、あらかじめ作成した検量線から試験液の測定対象物の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈して再測定する。（注6）

濃度の算出は、式(4)より求める。

5.1.4 検量線の作成

(1) 標準ガス

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列 (0.03 μ g/mL~5 μ g/mL程度) を作製し、気体用シリンジを使用してそれぞれ一定量正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。（注16）

(2) 標準液

標準原液を1/1~1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。標準濃度系列からそれぞれ

れ1 μ Lを正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さと同定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。（注6）（注17）

5.1.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガス1 mLをGCに注入し、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注18）

5.1.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用のバッグのゼロガス1 mLをGCに注入し、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。本試験は3試料以上は測定し、平均値をトラベルブランク値（ A_t :ng）とする。（注12）（注13）（注19）

5.1.7 GCの感度試験

GCの感度試験として、検量線の間程度程度の濃度の標準ガス又は標準液をGCに注入する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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20）

5.1.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用のバッグの試料に対して5.1.2の操作を行い、測定対象物質の重量を求める。（注14）（注21）

5.2 GC-MSによる試験操作

5.2.1 GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

①気体の場合

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム（注15）

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 1~3 μ m

カラム温度：40°C（5分間保持）→(4°C/min)→ 140°C

②液体の場合（二硫化炭素の試験液）

使用カラム：ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 0.25 μm

カラム温度：40°C（1分間保持）→(10°C/min)→ 200°C

③共通

注入口温度：200°C

キャリアーガス：ヘリウム 1~3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1:20）

イオン源温度：200°C

検出法：スキャン検出法又はSIM検出法

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程度の範囲を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。

5.2.2 測定試料の調製

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

バッグに真空瓶を取り付け、減圧した真空瓶のバルブを開き試料を採取する。真空瓶注入口のセプタムから気体用シリンジで内標準ガスを検量線作成時と同量を注入し、30分程度静置する。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

1) バッグ試料

A. と同様に調製する。試料の測定を終了した後、ガスメータを用いてバッグ中の試料量 (V_r) を求める。

2) 凝縮液

抽出瓶の凝縮液に二硫化炭素2.0 mLを加えて、密栓した後振り混ぜ、10分放置した二硫化炭素層に内標準原液を4 μLを加えたものを試験液とする。凝縮液の量が多い場合には、二硫化炭素を加え、1 mL当たり内標準原液2 μLを追加する。

5.2.3 定量

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

(1) 試料の測定（スキャン検出）

①測定用のパラメータを設定する。

- ②5.2.2のAで調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。
- ③①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。
- ④定量用質量数と内標準物質の質量数（表1参照）に対してマスクロマトグラム（MC）を作成する。
- ⑤各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試料の測定（SIM検出）

- ①測定対象物質の測定用質量数を設定する。（表1参照）
- ②5.2.2のAで調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。
- ③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

バッグの試料と凝縮液の両方を測定し、濃度の算出は、式(3) と式(4) を合計して求める。

1) バッグ試料

(1) 試料の測定（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②5.2.2のBの1)で調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。
- ③①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。
- ④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスクロマトグラム（MC）を作成する。
- ⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試料の測定（SIM検出）

- ①測定対象物質の測定用質量数を設定する。
- ②5.2.2のBの1)で調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。
- ③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

2) 凝縮液

(1) 試験液の測定（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②5.2.2のBの2)で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。
- ③①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。

- ④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスキングマトグラム（MC）を作成する。
- ⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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試験液中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試験液の測定（SIM検出）

- ①各測定対象物質毎の測定用質量数を設定する。
- ②5.2.2のBの2)で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。
- ③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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試験液中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

表1 GC-MS測定用質量数の例

物質名	分子式(分子量)	定量用質量数	確認用質量数
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄ (165.85)	166	164 129
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃ (131.40)	130	132 95
ベンゼン	C ₆ H ₆ (78.11)	78	77 52
内標準物質			
トルエン-d ₈	C ₇ D ₈ (100.19)	98	
ベンゼン-d ₆	C ₆ D ₆ (84.15)	84	

5.2.4 検量線の作成

(1) 標準ガス（注22）

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列ガス（0.03 μ g/mL～5 μ g/mL程度）を調製する。この時、内標準ガス（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン-d₈、ベンゼンではベンゼン-d₆）を全ての標準濃度系列ガスが同じ濃度になるように添加する。気体用シリンジを使用して各濃度系列の一定量を正確に分取してGC-MSに注入し、5.2.3のAの(1)又は(2)に準じて測定する。得られたクロマトグラムの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と測定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。

(2) 標準液（注22）

標準原液を1/1～1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。この時、内標準液（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン-d₈、ベンゼンではベンゼン-d₆）を溶液1mL当たり2 μ L添加する。この標準濃度系列からそれぞれ1 μ Lを正確に分取してGC-MSに注入し、5.2.3のBの2)の(1)又は(2)に準じて測定し、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と測定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。

5.2.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガスを5.2.2のA及び5.2.3のAの(1)又は(2)の測定を行い、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注18）

5.2.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用のバッグのゼロガスを5.2.2のA及び5.2.3のAの(1)又は(2)の測定を行い、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。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 (A_t :ng) とする。

5.2.7 GC-MSの感度試験

GC-MSの感度試験として、検量線の間程度濃度の標準ガス又は標準液をGC-MSに注入し、5.2.3に準じてスキャン検出法又はSIM検出法で測定する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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く、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20）

5.2.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用のバッグの試料に対して5.2.2及び5.2.3の操作を行って測定対象物質の重量を求める。（注14）（注21）

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（定量下限付近）の標準ガス又は標準溶液について、5の5.1又は5.2の操作をして測定対象物質の重量 (A :ng) を測定し、式(3)の($A_s - A_t$)にAを代入して排出ガス濃度を計算する。

5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(1)及び式(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物質では操作ブランク値を測定し、標準ガスの標準偏差と操作ブランク値の標準偏差のうち、大きい方を用いて計算する。この測定は機器の測定条件を設

定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。（注23）

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

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

7 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

A. 冷却及び除湿を必要としない場合

$$C_g = \frac{(A_s - A_t) \times a}{V_g \times \{273 / (273 + t)\} \times \{P_a / 101.3\}} \times \frac{1}{(100 - W) / 100} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

- C_g : 0°C、101.3kPa(760mmHg)における排出ガス中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)
- A_s : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量 (ng)
- A_t : 検量線から求めたトラベルブランク値 (ng)
 ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。
- a : 希釈倍率（試料を希釈した場合）
- V_g : 分析に供した試料量 (mL)
- t : 試料分析時における温度 (°C)
- P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)
- W : バッグ中の水蒸気の体積百分率 (%)（無視できる場合が多い）

B. 冷却及び除湿を必要とした場合

凝縮液が有る場合には、式(3)と式(4)を合計して求める。

$$C_L = \frac{(A_s - A_b) \times E \times b}{V_L \times V} \times f \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

- C_L : 0°C、101.3kPa(760mmHg)における凝縮液中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)
- V : 0°C、101.3kPa(760mmHg)におけるバッグ中の試料量 (L)
 $V = V_r \times 273 / (273 + t) \times (P_a + P_m - P_w) / 101.3$
- A_s : 検量線から求めた注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)
- A_b : 検量線から求めた注入した抽出溶媒中の測定対象物質の重量 (ng)

- E : 試験液量 (mL)
b : 希釈倍率 (試験液を希釈した場合)
f : 補正係数 (冷却除湿装置及び導入管までの系で希釈された試料の補正)
 $f = V_r / (V_r - V_b)$
V_r : ガスメータで測定した試料量 (L)
V_b : 冷却除湿装置入口からバッグ入口までの容量 (L)
V_L : GC又はGC-MSへの注入液量 (μL)
t : ガスメータの水温 (°C)
P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)
P_m : ガスメータにおけるゲージ圧 (kPa) (無視して差し支えない場合が多い)
P_w : t°Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)

(注1) 作業環境測定用試薬が使用できる。

(注2) 拡散管による精度良い調製には、熟練を要する。

(注3) 標準原ガスを調製する場合には以下の操作によるが、市販のボンベ入り標準ガスと比較するなどして正確さを確保する必要がある。

標準原ガスを調製する場合には、内容積が正確に計測された1 L程度のガラス製真空瓶に、大気圧 となるように高純度窒素を入れ、例えば真空瓶の容積1 L (0°C) 当たりテトラクロロエチレン6.2 μL又はトリクロロエチレン6.8 μL又はベンゼン11.4 μLをマイクロシリンジで注入する。この真空瓶を60°C程度に加熱して注入した標準試薬を気化させ、1時間程度放置して標準原ガスを調製する。この標準原ガス1 mL中に、テトラクロロエチレン10 μg又はトリクロロエチレン10 μg又はベンゼン10 μg [0°C、101.3kPa(760mmHg)] を含む。あるいは、各標準物質を一定量(5.0又は10.0 μL等) を注入して調製してもよい。

標準原ガス1 mL中の標準物質濃度 (0°C、101.3kPa) は、次式から求める。

$$\mu\text{g/mL} = \frac{\text{比重} \times \text{注入量} (\mu\text{L})}{\text{真空瓶の容量} (\text{L}) \times 273 / (273 + t)} \dots\dots\dots \text{式 (5)}$$

t : 試料分析時の温度 (°C)

比重 (テトラクロエチレン:1.6226; トリクロロエチレン:1.4649; ベンゼン:0.8796)

(注4) 例示した標準原ガスの濃度は、感度や発生源の濃度を考慮して変える。

(注5) 内標準原ガスを調製する場合には、(注3) と同様に調製を行う。

内標準物質の一定量 (例えば、トルエン-d₈では10.6 μL、ベンゼン-d₆では10.5 μL) を容積1 Lの真空瓶に注入する。この内標準原ガス1 mL中に、トルエン-d₈又はベンゼン-d₆の10 μg [0°C、101.3kPa(760mmHg)] を含む。

(注6) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、二硫化炭素

の代わりにトルエンを用いる。

(注7) 市販の標準溶液を使用してもよい。

(注8) 電動ポンプは安全性を考慮し防爆型が望ましい。

(注9) スキャン検出法は、取り込んだデータをマスキロマトグラフ(MC)処理した場合SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。

(注10) 一度試料採取に使用したバッグは、汚染を受けることが多いため、原則として再使用しない。また、測定対象物質の高濃度雰囲気中に長時間放置すると、膜面から浸透して汚染されるおそれがあるので注意する。

(注11) 試料ガス中の水分の量は必要に応じて、JIS Z 8808の6.（排ガス中の水分量の測定）に準じて測定する。

(注12) 試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

(注13) 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14) 2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

(注15) 市販品として、US EPA Method 624に対応するカラムがある。（備考1）

(注16) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原ガスをさらに希釈する。（0.01ng/mL～0.5ng/mL程度）

(注17) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原液を1/6,000～1/300,000程度に希釈して、標準濃度系列を調製する。

(注18) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の排出ガス濃度に換算した値が抑制基準値の1/10より大きい時には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値が十分小さくなってから試料を測定する。

(注19) 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時には移動中の汚染は無視できるので、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。移動中に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（ $10s$ ：排出ガス濃度への換算値）が抑制基準値の1/10以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10より大きくても、試料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、移動中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10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定量下限値より小さい時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章第1節の図1を参照のこと。

(注20) GC又はGC-MSの感度が検量線作成時の感度に対して±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。

(注21) 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30%を超える時には、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22) SIM検出法を使用する場合には、さらに1/100に希釈する。

(注23) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が、対応する測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きい時には、器具、機器等をチェックして、抑制基準値の1/10値以下になるように調整する。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の性能のものは使用しても良い。

第2節 真空瓶採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（直接導入法）

1 測定方法の概要

真空瓶を用いて試料を採取後、その一定量をGC又はGC-MSに注入し、測定対象物質を測定する方法である。また、真空瓶中に水分や溶剤が凝縮する試料については、試料及び凝縮液中の測定対象物質を溶媒で抽出した試験液を測定する方法である。

2 試薬

2.1 ゼロガス

高純度窒素。使用に当たって測定対象物質の濃度が抑制基準値の1/10より小さいことを確認する。

2.2 標準試薬

テトラクロロエチレン：純度99%以上又はこれと同等以上の試薬

トリクロロエチレン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

ベンゼン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

2.3 試薬

1 μL をGC等に注入したとき、測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

2.3.1 抽出溶媒

(1) 二硫化炭素：GC-FID及びGC-MS使用の場合に使用する。（注1）

(2) トルエン：GC-ECD使用の場合に使用する。

2.3.2 洗浄液

アセトン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

2.4 標準原ガス（10 $\mu\text{g/mL}$ ）

市販のボンベ入り標準ガスや拡散管を使用する校正用ガス調製装置によって調製したものをを用いるのが便利である。市販の標準ガス濃度は ppm ($\mu\text{L/L}$) 表示であるので、重量/体積濃度 ($\mu\text{g/L}$) への換算は、 $M/22.4$ (M は分子量、 0°C 、 101.3kPa) を乗じて行う。（注2）（注3）（注4）

2.5 内標準物質

(1) ベンゼン- d_6 ($\rho=0.95$)：ベンゼンの測定の内標準物質とする。

(2) トルエン-d₈ ($\rho=0.943$) : テトラクロロエチレン又はトリクロロエチレンの測定の内標準物質とする。

ここで ρ は比重(20°C:4°Cの水に対して)である。

2.6 内標準原ガス (10 μ g/mL)

市販の標準ガスを使用する。使用に当たって、内標準原ガスを別の容器を用いてゼロガスで目的濃度に希釈する。(注5)

2.7 標準原液 (3,000 μ g/mL)

各標準試薬300mgを精秤し、二硫化炭素100 mLに溶解する。(注6) (注7)

2.8 内標準原液 (30mg/mL)

内標準物質(ベンゼン-d₆又はトルエン-d₈) 300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。(注6) (注7)

2.9 内標準液 (3,000 μ g/mL)

内標準原液1 mLを、二硫化炭素10 mLに溶解する。(注6)

3 器具及び装置

3.1 試料採取装置

試料採取装置は図1のように、試料採取管、真空瓶、ガス乾燥塔、流量調整バルブ及び吸引ポンプから構成される。

(1) 真空瓶

ガラス製で、測定対象物質の吸着及び変質が生じないことを確認した容量1 L以上のもので気密が保たれる構造であること。又は同等以上の性能を有するもの。

容器は、大気圧下で133Pa(1mmHg)以下の減圧に耐えること。

(2) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプ。(注8)

(3) 流量調整バルブ

0.1~5 L/minの流量の制御ができるもの。

(4) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(5) 導管

内径3~10mm程度の四ふっ化エチレン製のもの。できる限り短くする。

(6) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(7) 注射筒

目盛り付きで容量50~200 mLのもの

(8) 共栓付試験管

目盛り付きで容量10~25 mLのもの

3.2 気体用シリンジ

汚染防止のため気密性保持用チップの交換が可能で容量0.1~1 mL程度のもの。

3.3 マイクロシリンジ

容量5 μ L又は10 μ Lのもの。

3.4 液体用シリンジ

容量5 mL又は10 mLのもの。

3.5 抽出瓶

スクリュウキャップ付バイアル又は共栓付試験管（目盛り付き）。

3.6 ガスクロマトグラフ（GC）

3.6.1 カラム恒温槽

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。

3.6.2 カラム

(1) パックドカラム

内面をよく洗浄した内径3~4mm、長さ1~5mのガラス管又はステンレス鋼管に、最適な固定相液体を被覆した担体（粒径150~250 μ m）を充てんしたもの。

①テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレン分析用固定相液体例

シリコーンDC550、OV-101等のうち、試料中のテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンが単離できるものを10~30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

②ベンゼン分析用固定相液体例

N,N'ビス（2-シアノエチル）ホルムアミド、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）-プロパン、ポリエチレングリコール1500、シリコーン油等のうち、試料中のベンゼンが単離できるものを20~

30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

(2) キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.6.3 検出器 (GC)

FID又はECD。使用する検出器は、試料濃度、他成分との選択性、機器の安定性、応答の直線性等を考慮して選する。

FIDを使用する場合には、測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。ECDを使用する場合はトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが測定対象になる。

3.6.4 キャリヤーガス

(1) GC-FID法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。

(2) GC-ECD法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。メイクアップガスには、高純度窒素を使用する。

3.7 ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)

3.7.1 カラム恒温槽

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。

3.7.2 キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.7.3 検出器 (MS)

電子衝撃イオン化法 (EI法) が可能でスキャン検出法又は、選択イオン検出法 (SIM検出法) が可能なもの。(注9)

3.7.4 キャリヤーガス

ヘリウム (純度99.999vol%以上) を使用する。

4 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

4.1 真空瓶の洗浄

真空瓶は、真空瓶の両端を開放しゼロガスを流しながら30分間100°C程度に加熱した後放冷する。その後、ゼロガスを注入及び排気する操作を数回繰り返して洗浄した後、ゼロガスを充てんして24時間放置する。洗浄した真空瓶のうち10%程度あるいは少なくとも最低3個の真空瓶について、充てんしたゼロガスの一定量をGC又はGC-MSで分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄した真空瓶のブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1個でも抑制基準値の1/10を超えている場合には、一連の洗浄を行ったすべての真空瓶の洗浄をやり直し、ブランク値が抑制基準値1/10以下になったことを確認した後使用する。（注10）

4.2 試料採取（図1参照）

真空瓶は、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

- (1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、試料採取管と吸引ポンプの間に真空瓶を取り付け、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 吸引ポンプを作動し、試料採取管及び導管を試料で置換する。
- (3) 減圧した真空瓶のバルブを開き試料を採取する。このとき吸引ポンプは作動したままの状態とする。
- (4) 真空瓶のバルブを閉じて暗所で保管する。

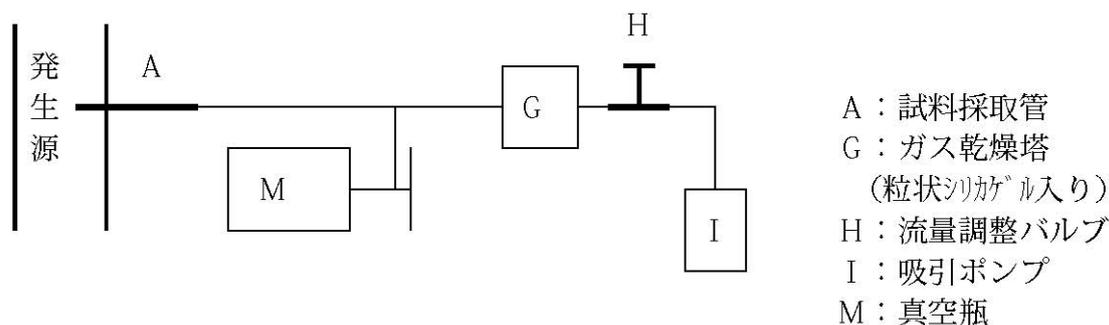


図1 試料採取装置の例

4.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済の真空瓶（ゼロガス充てん）を、試料採取真空瓶と同様に持ち運ぶ。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。本試験は、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試料以上を測定する。（注11）
（注12）

4.4 2重測定

同一条件で4.2により2つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の10%程度の頻度で行う。（注13）

5 試験操作

試験操作は、次の手順で行う。

5.1 GCによる試験操作

5.1.1 分析条件の設定例

(1) パックドカラム

カラム：3.6.2の(1)を参照

カラム温度：60～90℃

キャリアーガス：高純度窒素 40～60 mL/min

(2) キャピラリーカラム

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 1～3 μm

カラム温度：40℃（5分間保持）→（4℃/min）→ 140℃

キャリアーガス：ヘリウム 1～3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1:20）

5.1.2 測定試料の調製

A. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮しない試料

ゼロガスの入った注射筒の針先を真空瓶のセプタムに差し込み、ゼロガスを自然に真空瓶内に入れて大気圧に戻す。このとき、注射筒から真空瓶に入ったゼロガスの量を記録しておく。大気圧に戻して30分程度静置して試料が十分に均一になるようにする。

B. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮する試料

試料採取後の真空瓶は、分析室に静置して室温とした後、以下の操作により真空瓶内を大気圧に戻す。

真空瓶内が負圧の場合は、ゼロガスの入った注射筒の針先を真空瓶のセプタムに差し込み、ゼロ

ガスを自然に真空瓶内に入れて大気圧に戻す。このとき、注射筒から真空瓶に入ったゼロガスの量を記録しておく。大気圧に戻った真空瓶に液体用シリンジを用いて二硫化炭素5.0 mLを加える。真空瓶を5分間程度振って凝縮液及び試料中の測定対象物質を抽出する。このとき、二硫化炭素の蒸発によって真空瓶が加圧になるので、真空瓶を氷水の中で30分程度冷やす（注14）。真空瓶のコックを開き大気圧に戻してから二硫化炭素と凝縮液を真空瓶から共栓付試験管に取り出しこの二硫化炭素を試験液とする。このとき、真空瓶中に入った凝縮液の量を記録しておく。（注6）（注15）（注16）（注17）

5.1.3 定量

A. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮しない試料

真空瓶の試料の1 mLを、真空瓶注入口のセプタムから気体用シリンジで正確に分取してGCに注入し、クロマトグラムを記録する。得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測定し、あらかじめ作成した検量線から試料中の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再度測定する。濃度の算出は、式(3)より求める。

B. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮する試料

試験液が室温と平衡になってから、その1 μ Lを正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測り、あらかじめ作成した検量線から試験液の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈して再度測定する。濃度の算出は、式(4)より求める。（注6）

5.1.4 検量線の作成

(1) 標準ガス

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列(0.03 μ g/mL~5 μ g/mL程度)を調製し、気体用シリンジを使用してそれぞれ一定量を正確に分取してGCに注入して測定する。得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。（注18）

(2) 標準液

標準原液を1/1~1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。標準濃度系列からそれぞれ1 μ Lを正確に分取してGCに注入して測定する。得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。（注19）

5.1.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガス1 mLをGCに注入し、5.1.3のAの操作をして測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注20）

5.1.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用の真空瓶のゼロガス1 mLをGCに注入し、5.1.3のAの操作をして測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。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 (A_i ;ng) とする。（注11）（注12）（注21）

5.1.7 GCの感度試験

GCの感度試験として、検量線の間程度程度の濃度の標準ガス又は標準液をGCに注入する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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22）

5.1.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用の真空瓶の試料に対して5.1.2及び5.1.3の操作を行って、測定対象物質の重量を求める。（注13）（注23）

5.2 GC-MSIによる試験操作

5.2.1 GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

①気体の場合

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 1~3 μ m

カラム温度：40°C（5分間保持）→（4°C/min）→ 140°C

②液体の場合（二硫化炭素の試験液）

カラム：ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度：40°C（1分間保持）→（10°C/min）→ 200°C

③共通

注入口温度：200°C

キャリアーガス：ヘリウム 1~3 mL /min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1：20）

イオン源温度：200°C

検出法：スキャン検出法又はSIM検出法

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程度の範囲を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。

5.2.2 測定試料の調製

A. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮しない試料

ゼロガスの入った注射筒の針先を真空瓶のセプタムに差し込み、ゼロガスを自然に真空瓶内に入れて大気圧に戻す。真空瓶注入口のセプタムから気体用シリンジで内標準ガス（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン-d₈、ベンゼンではベンゼン-d₆）を検量線作成時と同量注入し30分程度静置する。このとき、注射筒から真空瓶に入ったゼロガスの量を記録しておく。

B. 真空瓶中に水分や溶剤が凝縮する試料

試料採取後の真空瓶は、分析室に静置して室温とした後、以下の操作により真空瓶内を大気圧に戻す。

真空瓶内が負圧の場合は、ゼロガスの入った注射筒の針先を真空瓶のセプタムに差し込み、ゼロガスを自然に真空瓶内に入れて大気圧に戻す。このとき、注射筒から真空瓶に入ったゼロガスの量を記録しておく。大気圧に戻った真空瓶に液体用シリンジを用いて二硫化炭素5.0 mLを加える。真空瓶を5分間程度振って凝縮液及び試料中の測定対象物質を抽出する。このとき、二硫化炭素の蒸発によって真空瓶が加圧になるので、真空瓶を氷水の中で30分程度冷やす（注14）。真空瓶のコックを開き大気圧に戻してから二硫化炭素と凝縮液を真空瓶から共栓付試験管に取り出し室温と平衡になってから、この二硫化炭素に内標準原液（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン-d₈、ベンゼンではベンゼン-d₆）10 μLを加えたものを試験液とする。このとき、真空瓶に入った凝縮液の量を記録しておく。（注15）（注16）（注17）

5.2.3 定量

(1) 真空瓶の試料（スキャン検出）

①測定用のパラメータを設定する。

②5.2.2のAで調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。

③①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。

④定量用質量数及び内標準物質の質量数に対してマスクロマトグラム（MC）を作成する。

⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、注入した試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合は、試料を希釈して再度測定する。

(2) 真空瓶の試料（SIM検出）

①測定対象物質の測定用質量数を設定する。

②5.2.2のAで調製した試料1 mLをGC-MSに注入する。

③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、注入した試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再度測定する。

(3) 抽出液（スキャン検出）

①測定用のパラメータを設定する。

②5.2.2のBで調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③①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。

④定量用質量数及び内標準物質の質量数に対してマスクロマトグラム（MC）を作成する。

⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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注入した試験液中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈して再度測定する。

(4) 抽出液（SIM検出）

①測定対象物質の測定用質量数を設定する。

②5.2.2のBで調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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注入した試験液中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈して再度測定する。

5.2.4 検量線の作成

(1) 標準ガス（注24）

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列ガス（0.03 μ g/mL~5 μ g/mL程度）を調製する。その時内標準ガス（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン- d_8 、ベンゼンではベンゼン- d_6 ）を全ての標準濃度系列ガスが同じ濃度になるように添加する。気体用シリンジを使用し

て各濃度系列の一定量を正確に分取してGCに注入し、5.2.3の(1)又は(2)に準じて測定する。得られたクロマトグラムピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。

(2) 標準液（注24）

標準原液を1/1～1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。この時内標準液（テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン-d₈、ベンゼンではベンゼン-d₆）を溶液1 mL当たり2 μL添加する。標準濃度系列からそれぞれ1 μLを正確に分取してGCに注入し、5.2.3の(3)又は(4)に準じて測定する。得られたクロマトグラムピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。

5.2.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガスに対して5.2.2のA及び5.2.3の(1)又は(2)の操作を行い、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注20）

5.2.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用の真空瓶のゼロガスに対して5.2.2のA及び5.2.3の(1)又は(2)の操作を行い、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。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（A_t : ng）とする。（注11）（注12）（注21）

5.2.7 GC-MSの感度試験

GC-MSの感度試験として、検量線の間程度濃度の標準ガス又は検量線試験液を5.2.2及び5.2.3の操作をして測定する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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く、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22）

5.2.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用の真空瓶の試料に対して5.2.2及び5.2.3の操作を行い、測定対象物質の

重量を求める。（注13）（注23）

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（定量下限付近）の標準ガス又は標準溶液について、5の5.1又は5.2の操作をして測定対象物質の重量（A：ng）を測定し、式(3)の（A_s-A_t）又は式(4)の（A_s-A_b）にAを代入して排出ガス濃度を計算する。

5試料以上を測定した時の標準偏差（s）から次式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物質では操作ブランク値を測定し、標準物質測定と操作ブランク値測定のうち、標準偏差の大きい方を用いて計算する。この測定は機器の測定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。（注25）

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

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

7 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

(1) 試料

$$C_g = \frac{(A_s - A_t) \times a}{V_g \times 273 / (273 + t)} \times \frac{1}{\{P_a / 101.3\} \times (100 - W) / 100} \times f \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

C_g : 0°C、101.3kPa (760mmHg)における排出ガス中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)

A_s : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 検量線から求めたトラベルブランク値 (ng)

ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。

a : 希釈倍率（試料を希釈した場合）

f : 補正係数（真空瓶内が減圧の場合）

$$f = 1 / (1 - \alpha / V_a)$$

V_a : 真空瓶の体積 (L)

α : 真空瓶を大気圧へ戻した時に必要としたゼロガス量 (L)

V_g : 分析に供した試料量 (mL)

t : 試料分析時における温度 (°C)

- P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)
 W : 真空瓶中の水蒸気の体積百分率 (%) (無視できる場合が多い)

(2) 試験液

$$C_L = \frac{(A_s - A_b) \times E \times b}{V_L \times V} \times f \quad \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

- C_L : 0°C、101.3kPa (760mmHg)における凝縮液中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)
 V : 0°C、101.3kPa (760mmHg)における真空瓶中の試料量 (L)
 $V = V_a \times 273 / (273 + t) \times (P_a + P_m - P_w) / 101.3 - L$
 A_s : 検量線から求めた注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)
 A_b : 検量線から求めた注入した抽出溶媒中の測定対象物質の重量 (ng)
 E : 試験液量 (mL)
 b : 希釈倍率 (試験液を希釈した場合)
 f : 補正係数 (真空瓶内が減圧の場合)
 $f = 1 / (1 - \alpha / V_a)$
 V_a : 真空瓶の体積 (L)
 α : 真空瓶を大気圧へ戻した時に必要としたゼロガス量 (L)
 V_L : GC又はGC-MSへの注入液量 (μ L)
 t : 試料分析時における温度 (°C)
 P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)
 P_w : t°Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)
 L : 真空瓶中の凝縮液量 (L)

- (注1) 作業環境測定用試薬が使用できる。
 (注2) 拡散管による精度良い調製には、熟練を要する。
 (注3) 標準原ガスを調製する場合には以下の操作によるが、市販のボンベ入り標準ガスと比較するなどして正確さを確保する必要がある。

標準原ガスを調製する場合には、内容積が正確に計測された1 L程度のガラス製真空瓶に、大気圧となるように高純度窒素を入れ、例えば真空瓶の容積1 L (0°C) 当たりテトラクロエチレン 6.2 μ L又はトリクロエチレン6.8 μ L又はベンゼン11.4 μ Lをマイクロシリンジで注入する。この真空瓶を60°C程度に加熱して注入した標準試薬を気化させ、1時間程度放置して標準原ガスを調

製する。この標準原ガス1 mL中に、テトラクロロエチレン10 μg又はトリクロロエチレン10 μg又はベンゼン10 μg [0°C、101.3kPa(760mmHg)]を含む。あるいは、各標準物質を一定量(5.0又は10.0 μL等)を注入して調製してもよい。

標準原ガス1 mL中の標準物質濃度(0°C、101.3kPa)は、次式から求める。

$$\mu\text{g/mL} = \frac{\text{比重} \times \text{注入量}(\mu\text{L})}{\text{真空瓶の容量(L)} \times 273 / (273 + t)} \dots\dots\dots \text{式(5)}$$

t : 試料分析時の温度(°C)

比重(テトラクロエチレン:1.6226; トリクロロエチレン:1.4649; ベンゼン:0.8796)

(注4) 例示した標準原ガスの濃度は、感度や発生源の濃度を考慮して変える。

(注5) 内標準原ガスを調製する場合には、(注3)と同様に調製を行う。

内標準物質の一定量(例えば、トルエン-d₈では10.6 μL、ベンゼン-d₆では10.5 μL)を容積1 Lの真空瓶に注入する。この内標準原ガス1 mL中に、トルエン-d₈又はベンゼン-d₆の10 μg [0°C、101.3kPa(760mmHg)]を含む。

(注6) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、二硫化炭素の代わりにトルエンを用いる。

(注7) 市販の標準溶液を使用してもよい。

(注8) 電動ポンプは安全性を考慮し防爆型が望ましい。

(注9) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ(MC)処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。

(注10) 一度試料採取に使用した真空瓶は、油脂等が付着する等汚染を受けることが多いため、アセトンで洗い、更に水洗して乾燥する。

(注11) 試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とならないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

(注12) 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13) 2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

(注14) 二硫化炭素で抽出後の真空瓶内は、二硫化炭素の一部がガス化して加圧となるので二硫化炭素を取り出す時は、予め真空瓶を冷却した後、真空瓶のコックを開き大気圧に戻す。冷却は、冷凍庫を使用してもよいが、冷却時間は5分間程度にする。

(注15) あらかじめ二硫化炭素及びトルエンによる測定対象物質の抽出効率を求めておく。

(注16) 二硫化炭素を取り扱う時には、必ずドラフト内で操作すること。

- (注17) 凝縮液の量が多い場合には、抽出溶媒量を増やす。
- (注18) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原ガスをさらに希釈する。（0.01～0.5ng/mL程度）
- (注19) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原液を1/6,000～1/300,000に希釈して、標準濃度系列を調製する。
- (注20) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の排出ガス濃度に換算した値が抑制基準値の1/10より大きい時には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値が十分小さくなってから試料を測定する。
- (注21) 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時には移動中の汚染は無視できるので、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。移動中に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：排出ガス濃度への換算値）が抑制基準値の1/10以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10より大きくても、試料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、移動中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10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定量下限値より小さい時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章第1節の図1を参照のこと。
- (注22) GC又はGC-MSの感度が検量線作成時の感度に対して±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。
- (注23) 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30%を超える時には、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24) SIM検出法を使用する場合には、さらに1/100に希釈する。
- (注25) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が、対応する測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きいときには、器具、機器等进行检查して、抑制基準値の1/10以下に成るように調整する。

第3節 キャニスタ採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法 （直接導入法）

1 測定方法の概要

キャニスタを用いて試料を採取後、その一定量をGC又はGC-MSに注入し、測定対象物質を測定する方法である。

2 試薬

2.1 ゼロガス

高純度窒素。使用に当たって測定対象物質の濃度が抑制基準値の1/10より小さいことを確認する。

2.2 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、あらかじめ減圧したキャニスタにゼロガスを流しながら、マイクロシリンジで水（6L容器で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。使用に際して測定対象物質の濃度が抑制基準値の1/10以下であることを確認する。

2.3 標準試薬

テトラクロロエチレン：純度99%以上又はこれと同等以上の試薬

トリクロロエチレン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

ベンゼン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

2.4 試薬

1 μ LをGC等に注入したとき、測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(1) 二硫化炭素：GC-FID及びGC-MS使用の場合に使用する。（注1）

(2) トルエン：GC-ECD使用の場合に使用する。

2.5 標準原ガス（10 μ g/mL）

市販のボンベ入り標準ガスや拡散管を使用する校正用ガス調製装置によって調製したものを用いるのが便利である。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、 $M/22.4$ （Mは分子量、0℃、101.3kPa）を乗じて行う。（注2）（注3）（注4）

2.6 内標準物質

(1) ベンゼン-d₆（ $\rho=0.95$ ）：ベンゼンの測定の内標準物質とする。

(2) トルエン-d₈ ($\rho=0.943$) : テトラクロエチレン又はトリクロエチレンの測定の内標準物質とする。

ここで ρ は比重(20°C:4°Cの水に対して)である。

2.7 内標準原ガス (10 μ g/mL)

市販の標準ガスを使用する。使用に当たって、内標準原ガスを別の容器を用いてゼロガスで目的濃度に希釈する。(注5)

2.8 標準原液 (3,000 μ g/mL)

各標準試薬300mgを精秤し、二硫化炭素100 mLに溶解する。(注6) (注7)

2.9 内標準原液 (30mg/mL)

内標準物質(ベンゼン-d₆又はトルエン-d₈) 300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。(注6) (注7)

2.10 内標準液 (3,000 μ g/mL)

内標準原液1 mLを、二硫化炭素10 mLに溶解する。(注6)

3 器具及び装置

3.1 試料採取装置

試料採取装置は、排出ガスの冷却及び除湿を必要としない場合は図1に示すように試料採取管、フィルタ、定流量装置、キャニスタ、ガス乾燥塔、流量調整バルブおよび吸引ポンプから構成される。また、排出ガスの冷却及び除湿を必要とする場合は図2に示すように冷却除湿装置を追加する。

(1) キャニスタ

内面を光輝焼鈍したステンレス又は酸化皮膜処理したアルミニウム製で、測定対象物質の吸着及び変質が生じないことを確認した容量3 L以上のもので気密が保たれる構造であること。又はこれと同等以上の性能を有するもの。

容器は、300kPa (2200mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13Pa (0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

(2) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプ。(注8)

(3) フィルタ

ステンレス製でメッシュサイズが7 μ m以下、通常2 μ m程度のもの。

(4) 定流量装置

0.1~5 L/minの流量の制御ができるもの。

(5) 流量調整バルブ

0.1～5 L/minの流量の制御ができるもの。

(6) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(7) 導管

内径3～10mm程度の四ふっ化エチレン製のもの。できる限り短くする。

(8) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(9) 流路切り換えコック

流路を切り換えるためのコックで、ガラスーふっ素樹脂等の三方コック。

(10) 冷却除湿装置

キャニスタ内に試料中の水分が凝縮しないよう冷却除湿を行うもの。

冷却水槽（氷入り等）に冷却器を入れたもの。冷却器及び導管の容量はできるかぎり小さいものとする。

(11) 注射筒

目盛り付きで容量50～200 mLのもの

3.2 気体用シリンジ

汚染防止のため気密性保持用チップの交換が可能で容量0.1～1 mL程度のもの。

3.3 マイクロシリンジ

容量5 μ L又は10 μ Lのもの。

3.4 液体用シリンジ

容量5 mL又は10 mLのもの。

3.5 抽出瓶

スクリュューキャップ付バイアル又は共栓付試験管（目盛り付き）。

3.6 ガスクロマトグラフ（GC）

3.6.1 カラム恒温槽

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。

3.6.2 カラム

(1) パックドカラム

内面をよく洗浄した内径3~4mm、長さ1~5mのガラス管又はステンレス鋼管に、最適な固定相液体を被覆した担体（粒径150~250 μ m）を充てんしたもの。

① テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレン分析用固定相液体例

シリコーンDC550、OV-101等のうち、試料中のテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンが単離できるものを10~30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

② ベンゼン分析用固定相液体例

N,N'ビス（2-シアノエチル）ホルムアミド、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）-プロパン、ポリエチレングリコール1500、シリコーン油等のうち、試料中のベンゼンが単離できるものを20~30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

(2) キャピラリーカラム

内径0.2~1mm、長さ5~100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.6.3 検出器（GC）

FID又はECD。使用する検出器は、試料濃度、他成分との選択性、機器の安定性、応答の直線性等を考慮して選択する。

FIDを使用する場合には、測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。ECDを使用する場合はトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが測定対象になる。

3.6.4 キャリヤーガス

(1) GC-FID法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。

(2) GC-ECD法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。メイクアップガスには、高純度窒素を使用する。

3.7 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

3.7.1 カラム恒温槽

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。

3.7.2 キャピラリーカラム

内径0.2~1mm、長さ5~100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこ

れと同等の分離性能を有するもの。

3.7.3 検出器（MS）

電子衝撃イオン化法（EI法）が可能でスキャン検出法又は、選択イオン検出法（SIM検出法）が可能なもの。（注9）

3.7.4 キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）を使用する。

4 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

4.1 キャニスタの洗浄

キャニスタは100℃程度に加熱しておき加湿ゼロガスを注入した後に排気（13Pa（0.1mmHg）以下）する操作を数回繰り返して洗浄した後、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。洗浄したキャニスタのうち10%程度あるいは少なくとも最低3個のキャニスタについて、充てんした加湿ゼロガスの一定量をGCで分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄したキャニスタのブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1個でも抑制基準値の1/10を超えていた場合には、一連の洗浄を行ったすべてのキャニスタの洗浄をやり直し、ブランク値が抑制基準値の1/10以下になったことを確認した後使用する。

4.2 試料採取

キャニスタは、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

4.2.1 冷却及び除湿を必要としない場合（図1参照）

- (1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 吸引ポンプを作動し、試料採取管及び導管を試料で置換する。
- (3) 試料採取管とガス乾燥塔の間にキャニスタを取り付け、あらかじめ減圧したキャニスタのバルブを開き試料を採取する。このとき吸引ポンプは作動したままの状態とする。
- (4) キャニスタのバルブを閉じて保管する。

4.2.2 冷却及び除湿を必要とする場合（図2参照）（注10）

- (1) ヒータで保温した試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 冷却除湿装置とガス乾燥塔の間にキャニスタを取り付け、切り換えコック B_1 を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [$B_1(\oplus)$]、試料採取管及び接続配管を試料で置換する。

(3) 吸引ポンプを作動させたまま、流路切り換えコック B_1 をキャニスタ側に切り換えて $[B_1(\oplus)]$ 、あらかじめ減圧したキャニスタのバルブを開き試料を採取する。

(4) 圧力計が大気圧を示したらキャニスタのバルブを閉じ、キャニスタを密栓して保管する。

(5) 冷却除湿装置の凝縮液を抽出瓶に保管する。

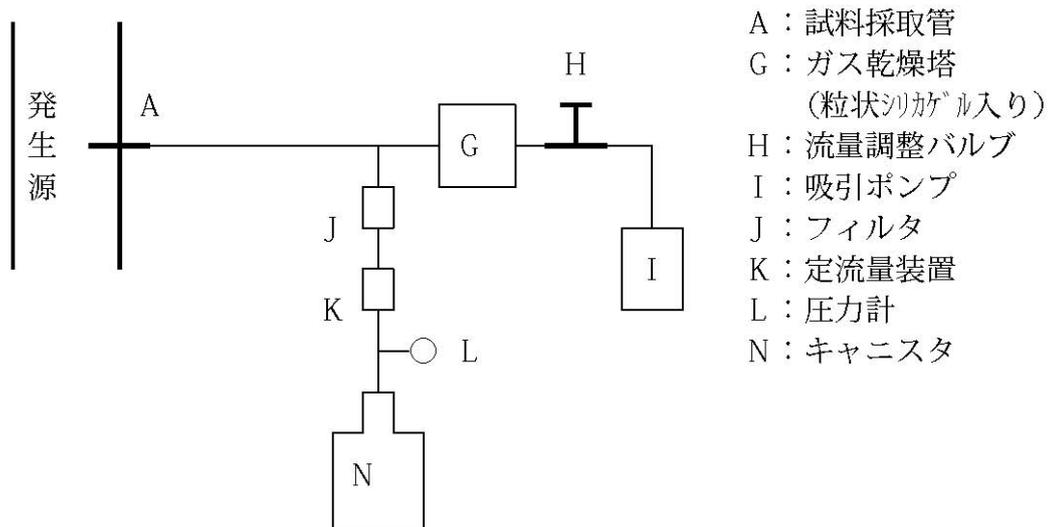


図1 試料採取装置の例（冷却及び除湿を必要としない場合）

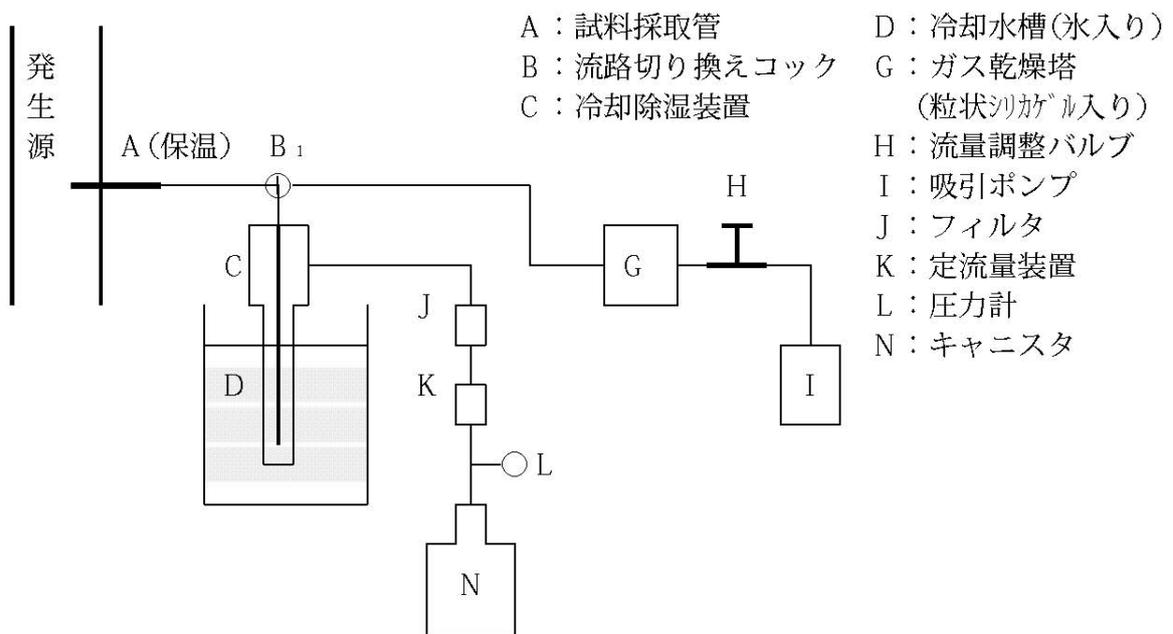


図2 試料採取装置の例（冷却及び除湿を必要とする場合）

4.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済のキャニスタ（加湿ゼロガス充てん）を試料採取キャニスタと同様に持ち運ぶ。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。本試験は、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試料以上を測定する。

（注11）（注12）

4.4 2重測定

同一条件で4.2により2つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の10%程度の頻度で行う。（注13）

5 試験操作

試験操作は、次の手順で行う。

5.1 GCによる試験操作

5.1.1 GC分析条件の設定例

GCの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

(1) パックドカラム

カラム：25%シリコーンDC550

カラム温度：60～90℃

キャリアーガス：高純度窒素 40～60 mL /min

(2) キャピラリーカラム

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム（注14）

内径 0.25mm、長さ 60m、厚1～3μm

カラム温度：40℃（5分間保持）→（4℃/Min）→ 140℃

キャリアーガス：ヘリウム 1～3 mL /min

試料注入法：スプリット（スプリット比 =1:20）

5.1.2 測定試料の調製

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

ゼロガスの入った注射筒の針先をキャニスタのセプタムに差し込み、ゼロガスを自然にキャニスタ内に入れて大気圧に戻す。この時、注射筒からキャニスタに入ったゼロガスの量を記録しておく。

大気圧に戻して30分程度静置して試料が十分均一になるようにする。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

1) キャニスタの試料

A. と同様に調製する。

2) 凝縮液

抽出瓶の凝縮液に二硫化炭素2.0 mLを加えて、密栓した後振り混ぜて抽出したものを試験液とする。有機溶剤からの凝縮液の量が多い場合には、二硫化炭素を増し一定量に定容にして試験液とする。（注6）

5.1.3 定量

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

キャニスタの試料の一定量を、キャニスタ採取口のセプタムから気体用シリンジで正確に分取してGCに注入し、クロマトグラムを記録する。得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測定し、あらかじめ作成した検量線から試料中の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試料を希釈して再測定する。濃度の算出は、式(3)より求める。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

濃度の算出は、式(3)と式(4)を合計して求める。

1) キャニスタの試料

A. と同様な操作を行い測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。

2) 抽出液

試験液（二硫化炭素層）から1 μ Lを正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測り、あらかじめ作成した検量線から試験液の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈して再測定する。（注6）

濃度の算出は、式(4)より求める。

5.1.4 検量線の作成

(1) 標準ガス

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列（0.03 μ g/mL～5 μ g/mL程度）を作製し、気体用シリンジを使用してそれぞれ一定量正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。（注15）

(2) 標準液

標準原液を1/1～1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。標準濃度系列からそれぞれ1 μ Lを正確に分取してGCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さと同定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。（注16）

5.1.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガス1 mLをGCに注入し、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注17）

5.1.6 トラベルブランク試験

4.3のトラベルブランク試験用のキャニスタ中のゼロガス1 mLをGCに注入し、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。本試験は3試料以上は測定し、平均値をトラベルブランク値（ A_t : ng）とする。（注11）（注12）（注18）

5.1.7 GCの感度試験

GCの感度試験として、検量線の間程度程度の濃度の標準ガス又は標準液をGCに注入する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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19）

5.1.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用のキャニスタの試料に5.1.2及び5.1.3の操作を行って測定対象物質の重量を求める。（注13）（注20）

5.2 GC-MSIによる試験操作

5.2.1 GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

①気体の場合

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚1~3 μ m（注14）

カラム温度：40 $^{\circ}$ C（5分間保持）→（4 $^{\circ}$ C/min）→ 140 $^{\circ}$ C

②液体の場合（二硫化炭素の試験液）

使用カラム：ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度：40 $^{\circ}$ C（1分間保持）→（10 $^{\circ}$ C/min）→ 200 $^{\circ}$ C

③共通

注入口温度：200 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：ヘリウム 1~3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1:20）

イオン源温度：200 $^{\circ}$ C

検出法：スキャン検出法又はSIM検出法

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程度の範囲を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。

5.2.2 測定試料の調製

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

ゼロガスの入った注射筒の針先をキャニスタのセプタムに差し込み、ゼロガスを自然にキャニスタ内に入れて大気圧に戻す。この時、注射筒からキャニスタに入ったゼロガスの量を記録しておく。次に、キャニスタ採取口のセプタムから気体用シリンジで内標準ガスを検量線作成時の標準ガスと同じ濃度になるように注入し、約30分程度静置する。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

1) キャニスタの試料

A. と同様に調製する。

2) 凝縮液

抽出瓶の凝縮液に二硫化炭素2.0 mLを加えて、密栓した後振り混ぜて抽出し、10分放置した二硫化炭素層に内標準原液を4 μ Lを加えたものを試験液とする。凝縮液又は有機溶剤の量が多い場合には、二硫化炭素を加え、1 mL当たり内標準原液2 μ Lを追加する。

5.2.3 定量

A. 冷却及び除湿を必要としない試料

(1) 試料の測定（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②5.2.2のA. で調製した試料ガス1 mLをGC-MSに注入する。
- ③①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。
- ④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスキンググラム（MC）を作成する。
- ⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試料の測定（SIM検出）

- ①測定対象物質毎の測定用質量数を設定する。
- ②5.2.2のA. で調製した試料ガス1 mLをGC-MSに注入する。
- ③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

B. 冷却及び除湿を必要とする試料

キャニスタの試料と凝縮液の両方を測定し、濃度の算出は、式(3)と式(4)を合計して求める。

1) キャニスタの試料

(1) 試料の測定（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②5.2.2のB. の1)で調製した試料ガス1 mLをGC-MSに注入する。
- ③①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。
- ④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスキンググラム（MC）を作成する。
- ⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試料の測定（SIM検出）

- ①測定対象物質毎の測定用質量数を設定する。
- ②5.2.2のB. の1)で調製した試料ガス1 mLをGC-MSに注入する。
- ③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

2) 抽出液

(1) 試験液（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。

②5.2.2のB.の2)で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③①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。

④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスクロマトグラム (MC) を作成する。

⑤測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試験液中の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。

(2) 試験液 (SIM検出)

①測定対象物質毎の測定用質量数を設定する。

②5.2.2のB.の2)で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試料中の測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。

5.2.4 検量線の作成

(1) 標準ガス (注21)

標準原ガスを希釈して5段階以上の標準濃度系列ガス (0.03 μ g/mL~5 μ g/mL程度) を調製する。この時、内標準ガス (テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン- d_8 、ベンゼンではベンゼン- d_6) を全ての標準濃度系列ガスと同じ濃度になるように添加する。気体用シリンジを使用して各濃度系列の一定量を正確に分取してGC-MSに注入し、5.2.3のAの(1)又は(2)に準じて測定する。得られたクロマトグラムの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と測定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。

(2) 標準液 (注21)

標準原液を1/1~1/100に希釈して5段階以上の標準濃度系列を調製する。この時、内標準液 (テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンではトルエン- d_8 、ベンゼンではベンゼン- d_6) を溶液1 mL当たり2 μ L添加する。この標準濃度系列からそれぞれ1 μ Lを正確に分取してGC-MSに注入し、5.2.3のBの2)の(1)又は(2)に準じて測定し、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と測定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。

5.2.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験として、ゼロガスを5.2.2のA及び5.2.3のAの(1)又は(2)に準じて測定し、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。(注17)

5.2.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用のキャニスタのゼロガスを5.2.2のA及び5.2.3のAの(1)又は(2)の操作を行い、測定対象物質についてトラベルブランク値を求める。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(A_s :ng)とする。(注11) (注12) (注18)

5.2.7 GC-MSの感度試験

GC-MSの感度試験として、検量線の間程度程度の濃度の標準ガス又は標準液をGC-MSに注入し、5.2.3に準じてスキャン検出法又はSIM検出法で測定する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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く、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19)

5.2.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用のキャニスタの試料に対して5.2.2及び5.2.3の操作を行って測定対象物質の重量を求める。(注13) (注20)

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（定量下限付近）の標準ガス又は標準溶液について、5の5.1又は5.2の操作をして測定対象物質の重量 (A :ng) を測定し、式(3)において ($A_s - A_t$) に A を代入して排出ガス濃度を計算する。

5試料以上を測定した時の標準偏差 (s) から次式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物質では操作ブランク値を測定し、標準ガスを測定した時の標準偏差と操作ブランク値を測定した時の標準偏差のうち、大きい方を用いて計算する。この測定は機器の測定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。(注22)

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

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

7 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

7.1 冷却及び除湿が必要としない場合

$$C_g = \frac{(A_s - A_t) \times a}{V_g \times 273 / (273 + t) \times \{P_a / 101.3\}} \times \frac{1}{(100 - W) / 100} \times f \quad \text{式(3)}$$

C_g : 0°C、101.3kPa (760mmHg)における排出ガス中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)

A_s : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 検量線から求めたトラベルブランク値 (ng)

ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。

a : 希釈倍率（試料を希釈した場合）

f : 補正係数（キャニスタが減圧の場合）

$$f = 1 / (1 - \alpha / V_a)$$

V_a : キャニスタの体積 (L)

α : キャニスタを大気圧へ戻した時に必要としたゼロガス量 (L)

V_g : 分析に供した試料量 (mL)

t : 試料分析時における温度 (°C)

P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)

W : キャニスタ中の水蒸気の体積百分率 (%)（無視できる場合が多い）

7.2 冷却及び除湿を必要な場合（凝縮液が有る場合）

凝縮液が有る場合には、式(3)と式(4)を合計して求める。

$$C_L = \frac{(A_s - A_b) \times E \times b}{V_L \times V} \times f \quad \text{式(4)}$$

C_L : 0°C、101.3kPa (760mmHg)における凝縮液中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)

V : 0°C、101.3kPa (760mmHg)におけるキャニスタ中の試料量 (L)

$$V = V_a \times 273 / (273 + t) \times (P_a + P_m - P_w) / 101.3 - L$$

A_s : 検量線から求めた注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)

A_b : 検量線から求めた注入した抽出溶媒中の測定対象物質の重量 (ng)

- E : 試験液量 (mL)
b : 希釈倍率 (試験液を希釈した場合)
f : 補正係数 (真空瓶内が減圧の場合)
$$f = 1 / (1 - \alpha / V_a) \times \{V_a / (V_a - V_b)\}$$

 V_a : キャニスタの体積 (L)
 α : キャニスタを大気圧へ戻した時に必要としたゼロガス量 (L)
 V_L : GC又はGC-MSへの注入液量 (μ L)
t : 湿式ガスメータの水温 ($^{\circ}$ C)
 P_a : 大気圧 (kPa)
 P_t : t° Cにおける水蒸気圧 (kPa)
 $\{P_t = P_w \times (273 + t) / 273\}$ 、 P_w : 0° Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)}

- (注1) 作業環境測定用試薬が使用できる。
(注2) 拡散管による精度良い調製には、熟練を要する。
(注3) 標準原ガスを調製する場合には以下の操作によるが、市販のボンベ入り標準ガスと比較するなどして正確さを確保する必要がある。

標準原ガスを調製する場合には、内容積が正確に計測された1 L程度のガラス製真空瓶に、大気圧となるように高純度窒素を入れ、例えば真空瓶の容積1 L (0° C) 当たりテトラクロエチレン 6.2μ L又はトリクロエチレン 6.8μ L又はベンゼン 11.4μ Lをマイクロシリンジで注入する。この真空瓶を 60° C程度に加熱して注入した標準試薬を気化させ、1時間程度放置して標準原ガスを調製する。この標準原ガス1 mL中に、テトラクロエチレン 10μ g又はトリクロエチレン 10μ g又はベンゼン 10μ g [0° C、 101.3 kPa (760 mmHg)] を含む。あるいは、各標準物質を一定量 (5.0 又は 10.0μ L等) を注入して調製してもよい。

標準原ガス1 mL中の標準物質濃度 (0° C、 101.3 kPa) は、次式から求める。

$$\mu\text{g/mL} = \frac{\text{比重} \times \text{注入量} (\mu\text{L})}{\text{真空瓶の容量} (\text{L}) \times 273 / (273 + t)} \dots\dots\dots \text{式 (5)}$$

t : 試料分析時の温度 ($^{\circ}$ C)

比重 (テトラクロエチレン: 1.6226 ; トリクロエチレン: 1.4649 ; ベンゼン: 0.8796)

- (注4) 例示した標準原ガスの濃度は、感度や発生源の濃度を考慮して変える。
(注5) 内標準原ガスを調製する場合には、(注3)と同様に調製を行う。

内標準物質の一定量 (例えば、トルエン- d_8 では 10.6μ L、ベンゼン- d_6 では 10.5μ L) を容積1 Lの真空瓶に注入する。この内標準原ガス1 mL中に、トルエン- d_8 又はベンゼン- d_6 の 10μ g [0° C、 101.3 kPa (760 mmHg)] を含む。

- (注6) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、二硫化炭素の代わりにトルエンを用いる。
- (注7) 市販の標準溶液を使用してもよい。
- (注8) 電動ポンプは安全性を考慮し防爆型が望ましい。
- (注9) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ(MC)処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。
- (注10) 試料中の水分の量は必要に応じて、JIS Z8808の6.（排ガス中の水分量の測定）に準じて測定する。
- (注11) 試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。
- (注12) 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13) 2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。
- (注14) 市販品として、US.EPA Method 624に対応するカラムがある。（備考1）
- (注15) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原ガスをさらに希釈する。（0.01ng/ mL～0.5ng/ mL程度）
- (注16) ECDを用いてテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンを分析する場合には、標準原液を1/6,000～1/300,000程度に希釈して、標準濃度系列を調製する。
- (注17) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の排出ガス濃度に換算した値が抑制基準値の1/10より大きい時には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値が十分小さくなってから試料を測定する。
- (注18) 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時には移動中の汚染は無視できるので、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。移動中に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：排出ガス濃度への換算値）が抑制基準値の1/10以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10より大きくても、試料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、移動中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10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定量下限値より小さい時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章第1節の図1を参照のこと。

- (注19) GC又はGC-MSの感度が検量線作成時の感度に対して±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。
- (注20) 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30%を超える時には、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21) SIMを使用する場合には、さらに1/100に希釈する。
- (注22) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が、対応する測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きい時には、器具、機器等をチェックして、抑制基準値の1/10以下になるように調整する。
- (備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の性能のものは使用しても良い。

第4節 固体吸着採取ーガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法（溶媒抽出導入法）

1 測定方法の概要

吸着剤を充てんした捕集管を用いて試料を採取後、溶媒で抽出し、抽出液の一定量をGC又はGC-MSに注入し、測定対象物質を測定する方法である。

2 試薬

2.1 標準試薬

テトラクロロエチレン：純度99%以上又はこれと同等以上の試薬

トリクロロエチレン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

ベンゼン：JIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

2.2 試薬（抽出溶媒）

1 μ LをGC等に注入したとき、測定対象物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(1) 二硫化炭素：GC-FID及びGC-MS使用の場合に使用する。（注1）

(2) トルエン：GC-ECD使用の場合に使用する。

2.3 標準原ガス（10 μ g/mL）

市販のボンベ入り標準ガスや拡散管を使用する校正用ガス調製装置によって調製したものを用いるのが便利である。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、 $M/22.4$ （Mは分子量、0 $^{\circ}$ C、101.3kPa）を乗じて行う。（注2）（注3）（注4）

2.4 内標準物質

(1) ベンゼン-d₆（ $\rho=0.95$ ）：ベンゼンの測定の内標準物質とする。

(2) トルエン-d₈（ $\rho=0.943$ ）：テトラクロロエチレン又はトリクロロエチレンの測定の内標準物質とする。

ここで ρ は比重（20 $^{\circ}$ C：4 $^{\circ}$ Cの水に対して）である。

2.5 内標準原ガス（10 μ g/mL）

市販の標準ガスを使用する。使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いてゼロガスで目的濃度に希釈する。（注5）

2.6 標準原液（3,000 μ g/mL）

各標準試薬300mgを精秤し、二硫化炭素100 mLに溶解する。（注6）（注7）

2.7 内標準原液（30mg/mL）（注6）（注7）

- (1)内標準物質（ベンゼン-d₆）300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。
- (2)内標準物質（トルエン-d₈）300mgを精秤し、二硫化炭素10 mLに溶解する。

2.8 内標準液（3,000 μg/mL）

内標準原液1 mLを、二硫化炭素10 mLに溶解する。（注6）

3 器具及び装置

3.1 試料採取装置

試料採取装置は排出ガスの冷却及び除湿を必要としない場合は図1に示すように、試料採取管、捕集管、ガス乾燥塔、流量調整バルブ、吸引ポンプ及びガスメータの構成から成る。吸引ポンプ、ガスメータの代わりに注射筒を用いても良い。

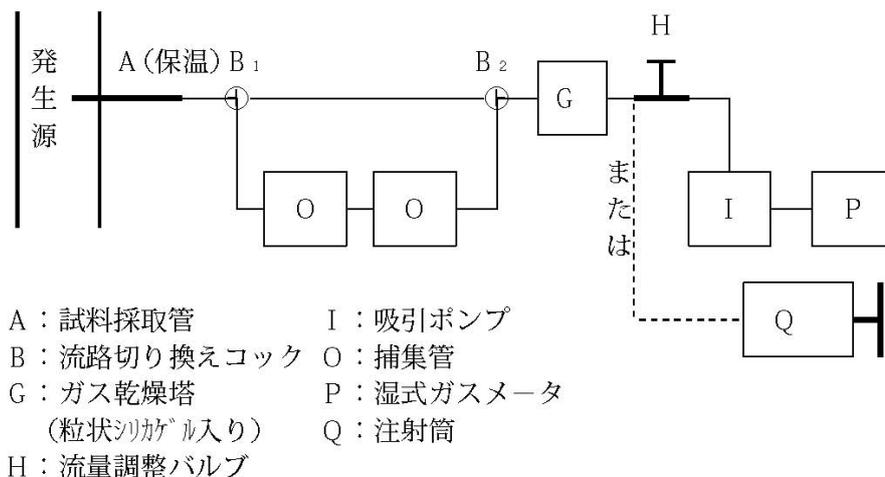


図1 試料採取装置の例

(1) 捕集管

図2に掲げる形状のものであって、次の条件を具備していること。

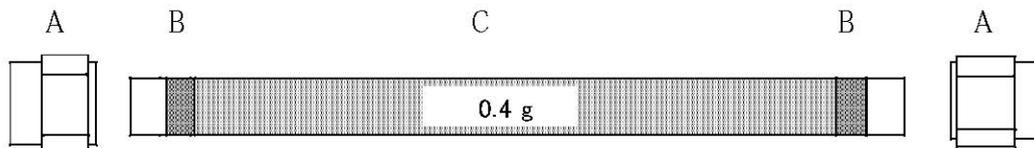
内径4～6mm程度のガラス製等の管で両端を密閉できる構造のものに、活性炭400mg程度充てんし、石英ウールで両端を固定したもの。

(2) 吸引ポンプ

試料採取において所定の捕集流量が確保できる手動ポンプ又は電動ポンプ。（注8）

(3) 流量調整バルブ

0.1～5 L/minの流量の制御ができるもの。



- A：密栓
- B：石英ウール
- C：活性炭

図2 捕集管（運搬、保存時）

(4) 試料採取管

排出ガスの温度、流速に対して十分な耐熱性及び機械的強度をもち、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(5) 導管

内径3～10mm程度の四ふつ化エチレン製のもの。できる限り短くする。

(6) ガス乾燥塔

吸引ポンプを保護するためのもので、乾燥剤としてシリカゲル等を使用する。

(7) 流路切り換えコック

流路を切り換えるためのコックで、ガラス-ふつ素樹脂等の三方コック。

(8) ガスメータ

湿式型のもの、あるいはそれと同等の能力のあるもので、積算測定が可能なもの。

(9) 注射筒

目盛り付きで容量100 mL以上のもの。

3.2 気体用シリンジ

汚染防止のため気密性保持用チップの交換が可能で容量0.1～1 mL程度のもの。

3.3 マイクロシリンジ

容量5 μ L又は10 μ Lのもの。

3.4 抽出瓶

スクリーキャップ付バイアル又は共栓付試験管（目盛り付き）。

3.5 ガスクロマトグラフ（GC）

3.5.1 カラム恒温槽

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。

3.5.2 カラム

(1) パックドカラム

内面をよく洗浄した内径3～4mm、長さ1～5mのガラス管又はステンレス鋼管に、最適な固定相液体を被覆した担体（粒径150～250 μ m）を充てんしたもの。

① テトラクロロエチレン及びトリクロロエチレン分析用固定相液体例

シリコーンDC550、OV-101等のうち、試料中のテトラクロロエチレン及びトリクロロエチレンが単離できるものを10～30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

② ベンゼン分析用固定相液体例

N,N'ビス（2-シアノエチル）ホルムアミド、1,2,3-トリス（2-シアノエトキシ）-プロパン、ポリエチレングリコール1500、シリコーン油等のうち、試料中のベンゼンが単離できるものを20～30%担体に被覆したもの。又は、これと同等の分離性能を有するもの。

(2) キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.5.3 検出器（GC）

FID又はECD。使用する検出器は、試料濃度、他成分との選択性、機器の安定性、応答の直線性等を考慮する。

FIDを使用する場合には、測定対象物質と他物質が十分分離していることを確認する。ECDを使用する場合はトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが測定対象になる。

3.5.4 キャリヤーガス

(1) GC-FID法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。

(2) GC-ECD法では高純度窒素又はヘリウムを使用する。メイクアップガスには、高純度窒素を使用する。

3.6 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

3.6.1 カラム恒温槽

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。

3.6.2 キャピラリーカラム

内径0.2～1mm、長さ5～100mのもの。カラムの内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

3.6.3 検出器（MS）

電子衝撃イオン化法（EI法）が可能でスキャン検出法又は、選択イオン検出法（SIM検出法）が可能なもの。（注9）

3.6.4 キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）を使用する。

4 試料採取

試料採取は、次の手順で行う。

4.1 捕集管の洗浄

吸着剤を捕集管に充てんし、高純度窒素で捕集管中の空気を十分置換した後、高純度窒素を流しながら300℃で2時間空焼き洗浄し、両端を密栓する。両端を溶封したガラス製捕集管は長期間の保存が可能である。ステンレス製捕集管はなるべく使用直前に作製する。洗浄した捕集管のうち10%程度あるいは少なくとも最低3本の捕集管から吸着剤を抽出瓶に取り出し、抽出溶媒2.0 mLを加えて、栓をして泡が出なくなるまで時々振り混ぜた後、30分放置してブランク試験液を調製する。ブランク試験液の1 μ LをGCまたはGC-MSで分析して測定対象物質のブランク値を確認する。洗浄した捕集管のブランク値（排出ガス濃度への換算値）が1本でも抑制基準値の1/10を超えていた場合には、一連の洗浄を行ったすべての捕集管の洗浄をやり直し、ブランク値が抑制基準値の1/10以下になったことを確認した後使用する。

4.2 試料採取（図1参照）（注10）

捕集管は、できるだけ試料採取位置の近くに置くこと。

- (1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。
- (2) 流路切り換えコック B_1 及び B_2 を吸引ポンプ又は注射筒側に切り換えて吸引し [B_1 (\oplus)、 B_2 (\oplus)]、試料採取管及び導管を試料で置換する。

(3) 試料採取管とガス乾燥塔の間に捕集管を二連に取り付け、流路切り換えコック B_1 および B_2 を捕集管側に切り換えて $[B_1(\oplus)、B_2(\oplus)]$ 、試料採取する。

(4) 試料採取終了後、捕集管側に開いている流路切り換えコック B_1 及び B_2 を同時に閉じるとともに $[B_1(\ominus)、B_2(\ominus)]$ 、ただちに吸引ポンプを止める。捕集管の両端を密栓し分析時までシリカゲルデシケータ中に保存する。（注11）

(5) 試料採取量を記録しておく。

4.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、未使用の捕集管を、試料採取捕集管と同様に持ち運ぶ。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。本試験は、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試料以上を測定する。（注12）（注13）

4.4 2重測定

同一条件で4.2により2つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の10%程度の頻度で行う。（注14）

5 試験操作

試験操作は、次の手順で行う。

5.1 GCによる試験操作

5.1.1 GC分析条件の設定例

GCの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

(1) パックドカラム

カラム：25%シリコーンDC-550

カラム温度：60～90℃

キャリアーガス：高純度窒素 40～60 mL/min

(2) キャピラリーカラム

カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径 0.2mm、長さ 60m、膜厚1～3 μm

カラム温度：40℃（5分間保持）→（4℃/min）→ 140℃

キャリアーガス：ヘリウム 1～3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比＝1：20）

5.1.2 測定試料の調製（注6）

2本の捕集管から捕集剤を抽出瓶に取り出し、二硫化炭素2.0 mLを加えて、栓をして泡が出なくなるまで時々振り混ぜた後、30分以上放置したものを試験液とする。（注15）

5.1.3 定量

5.1.2で調製した試験液から1 μ Lを正確に分取してGCに注入して測定し、得られたクロマトグラムから測定対象物質のピーク面積又はピーク高さを測り、あらかじめ作成した検量線から試験液中の測定対象物質の重量（A_s:ng）を求める。検量線の濃度範囲を超えた場合には、試験液をさらに二硫化炭素で希釈する。

5.1.4 検量線の作成

標準原ガス（100 μ g/mL）の0～100 mLをヘリウムを流しながら捕集管に十分吸着させた後、5.1.2の操作をして、0～5 μ g/ μ Lの範囲の5段階以上の標準液濃度系列を調製する。標準濃度系列からそれぞれ1 μ Lを正確に分取してGCに注入して測定し、得られたクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係をプロットして検量線を作成する。（注6）（注16）

5.1.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験としての4.1と同一ロットの捕集管を5.1.2と同様に操作して操作ブランク試験液を調製する。操作ブランク試験液の1 μ LをGCに注入して測定し、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注17）

5.1.6 トラベルブランク試験

4.3でのトラベルブランク試験用の捕集管を5.1.2と同様に操作してトラベルブランク試験液を調製する。トラベルブランク試験液の1 μ LをGCに注入して測定し、測定対象物質に対するトラベルブランク値を求める。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（A_t:ng）とする。（注12）（注13）（注18）

5.1.7 GCの感度試験

GCの感度試験として、検量線の間程度濃度の検量線試験液をGCに注入する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その

間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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19）

5.1.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用の捕集管を5.1.2と同様の操作を行って、測定対象物質の重量を求める。
（注14）（注20）

5.2 GC-MSによる試験操作

5.2.1 GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件として以下のものを参考にし、適宜設定する。

カラム：ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 60m、膜厚 1~3 μ m

カラム温度：40°C（1分間保持）→（10°C/min）→ 200°C

キャリアーガス：ヘリウム 1~3 mL/min

試料注入法：スプリット（スプリット比=1：20）

検出法：スキャン検出法又はSIM検出法

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程度の範囲を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。

5.2.2 測定試料の調製

2本の捕集管から捕集剤を抽出瓶に取り出し、二硫化炭素2.0 mLを加えて、栓をして泡が出なくなるまで時々振り混ぜた後、内標準原液（3,000 μ g/mL）を20 μ L加えて30分以上放置したものを試験液とする。（注15）

5.2.3 定量

(1) 試験液（スキャン検出）

- ①測定用のパラメータを設定する。
- ②5.2.2で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③①で設定した条件で10～300程度を $(m/z) = 0.5 \sim 1$ 秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。

④定量用質量数と内標準物質の質量数に対してマスクロマトグラム（MC）を作成する。

⑤各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試験液中の各測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

(2) 試験液（SIM検出）

①各測定対象物質毎の測定用質量数を設定する。

②5.2.2で調製した試験液1 μ LをGC-MSに注入する。

③各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質と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、試験液中の各測定対象物質の重量（ A_s :ng）を求める。

5.2.4 検量線の作成

標準原ガス（100 μ g/mL）の0～100 mLをヘリウムを流しながら捕集管に十分吸着させた後、5.2.2の操作をして、0～5 μ g/ μ Lの範囲の5段階以上の標準液濃度系列を調製する。標準濃度系列を5.2.3の(1)又は(2)の操作を行って、得られたクロマトグラムの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と測定対象物質の重量との関係をプロットして検量線を作成する。（注16）

5.2.5 操作ブランク試験

操作ブランク試験としての4.1と同一ロットの捕集管を5.2.2及び5.2.3と同様に操作を行い、測定対象物質に対する操作ブランク値を求める。（注17）

5.2.6 トラベルブランク試験

4.3で調製したトラベルブランク試験用の捕集管を5.2.2及び5.2.3と同様に操作を行い、測定対象物質に対するトラベルブランク値を求める。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（ A_t :ng）とする。（注12）（注13）（注18）

5.2.7 GC-MSの感度試験

GC-MSの感度試験として、検量線の間程度濃度の検量線試験液をGC-MSに注入する。この操作は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、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の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その原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってし

まうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験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19）

5.2.8 2重測定

4.4で採取した2重測定用の捕集管を5.2.2及び5.2.3と同様に操作を行い、測定対象物質の量を求める。（注14）（注20）

6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線の定量下限付近の濃度の検量線試験液を用い、5の5.2の操作をして測定対象物質の量（ A_s :ng）を測定し、式(3)の（ A_s-A_t ）にAを代入して排出ガス濃度を計算する。5試料以上を測定した時の標準偏差（s）から次式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物質では操作ブランク値を測定し、標準ガスの標準偏差と操作ブランク値の標準偏差のうち、大きい方を用いて計算する。

この測定は機器の測定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。（注21）

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

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

7 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

$$C_L = \frac{(A_s - A_t) \times E \times b}{V_L \times V} \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

C_L : 0°C、101.3kPa(760mmHg)における凝縮液中の測定対象物質濃度 (mg/m³N)

V : 0°C、101.3kPa(760mmHg)における試料採取量 (L)

$$V = V_r \times \{ 273 / (273 + t) \} \times \{ (P_a + P_m - P_w) / 101.3 \}$$

A_s : 検量線から求めた注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 検量線から求めた注入したトラベルブランク値 (ng)

ただし、操作ブランク値と同等と見なされるときは操作ブランク値を用いる。

E : 試験液量 (mL)

- b : 希釈倍率（試験液を希釈した場合）
- V_r : ガスメータで測定した試料量（L）
- α : キャニスタを大気圧へ戻した時に必要としたゼロガス量（L）
- V_L : GC又はGC-MSへの注入液量（ μ L）
- t : ガスメータの水温（ $^{\circ}$ C）
- P_a : 試料分析時における大気圧（kPa）
- P_m : ガスメータにおけるゲージ圧（kPa）（無視して差し支えない場合が多い）
- P_w : t $^{\circ}$ Cにおける飽和水蒸気圧（kPa）

（注1）作業環境測定用試薬が使用できる。

（注2）拡散管による精度良い調製には、熟練を要する。

（注3）標準原ガスを調製する場合には以下の操作によるが、市販のボンベ入り標準ガスと比較するなどして正確さを確保する必要がある。

標準原ガスを調製する場合には、内容積が正確に計測された1 L程度のガラス製真空瓶に、大気圧となるように高純度窒素を入れ、例えば真空瓶の容積1 L（0 $^{\circ}$ C）当たりテトラクロエチレン6.2 μ L又はトリクロエチレン6.8 μ L又はベンゼン11.4 μ Lをマイクロシリンジで注入する。この真空瓶を60 $^{\circ}$ C程度に加熱して注入した標準試薬を気化させ、1時間程度放置して標準原ガスを調製する。この標準原ガス1 mL中に、テトラクロエチレン10 μ g又はトリクロエチレン10 μ g又はベンゼン10 μ g [0 $^{\circ}$ C、101.3kPa(760mmHg)] を含む。あるいは、各標準物質を一定量(5.0又は10.0 μ L等)を注入して調製してもよい。

標準原ガス1 mL中の標準物質濃度（0 $^{\circ}$ C、101.3kPa）は、次式から求める。

$$\mu\text{g/mL} = \frac{\text{比重} \times \text{注入量} (\mu\text{L})}{\text{真空瓶の容量} (\text{L}) \times 273 / (273 + t)} \dots\dots\dots \text{式 (4)}$$

t : 試料分析時の温度（ $^{\circ}$ C）

比重（テトラクロエチレン:1.6226; トリクロエチレン:1.4649; ベンゼン:0.8796）

（注4）例示した標準原ガスの濃度は、感度や発生源の濃度を考慮して変える。

（注5）内標準原ガスを調製する場合には、（注3）と同様に調製を行う。

内標準物質の一定量（例えば、トルエン-d₈では10.6 μ L、ベンゼン-d₆では10.5 μ L）を容積1 Lの真空瓶に注入する。この内標準原ガス1 mL中に、トルエン-d₈又はベンゼン-d₆の10 μ g [0 $^{\circ}$ C、101.3kPa(760mmHg)] を含む。

（注6）ECDを用いてテトラクロエチレン及びトリクロエチレンを分析する場合には、二硫化炭素の代わりにトルエンを用いる。

- (注7) 市販の標準溶液を使用してもよい。
- (注8) 電動ポンプは安全性を考慮し防爆型が望ましい。
- (注9) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ(MC)処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。
- (注10) 試料中の水分の量は必要に応じて、JIS Z 8808の6.（排ガス中の水分量の測定）に準じて測定する。
- (注11) 試料の吸引流速は約0.2 L /min、また、試料吸引量は最大2 L程度とし、試料中の測定対象物質濃度に応じて調節する。試料吸引量を少なくする場合は、注射筒を使用する。
- (注12) 試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。
- (注13) 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14) 2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。
- (注15) 10試料に1回、両捕集管の捕集剤を別々に抽出し、二連目に測定対象物質が無いこと、即ち一連目が破過していないことを確認する。
- (注16) 捕集管からの抽出効率が80~120%であることが確認されている物質では、捕集管に標準ガスを添加する操作を省いて、直接、目盛り付き抽出瓶に標準原液（3,000 μ g/mL）、内標準原液を添加し二硫化炭素2 mLでメスアップして3ng/ μ L~3 μ g/ μ L程度の5段階以上の標準液濃度系列を調製してもよい。
- (注17) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値の排出ガス濃度に換算した値が抑制基準値の1/10より大きい時には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値が十分小さくなってから試料を測定する。
- (注18) 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時には移動中の汚染は無視できるので、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。移動中に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（10 s：排出ガス濃度への換算値）が抑制基準値の1/10以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10より大きくても、試料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、移動中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が抑制基準値の1/10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定量下限値より小さい時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章第1節の図1を参照のこと。

注19) GC又はGC-MSの感度が検量線作成時の感度に対して±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。

(注20) 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30%を超える時には、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21) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が、対応する測定対象物質の抑制基準値の1/10より大きい時には、器具、機器等进行检查して、抑制基準値の1/10以下になるよう調整する。

参考資料 4
大気汚染防止法の排出ガス採取方法

大気汚染防止法の規制物質等の排ガスの採取方法等について

(参考) 指定物質抑制基準への適合性の判定方法

(1) 原則

- ① 原則として、3回の測定データの平均値により判定する。
- ② 排ガスの濃度が著しく変動する施設にあつては、一工程の平均の濃度が把握できるように測定時間を選ぶ。なお、一工程が非常に長時間にわたる場合は、通常の操業状態下において、一工程を適切に代表するような時間を選んで行う。

(2) 施設毎の特別な判定方法

① タンク

タンクへの受入時に排ガスが排出されるので、受入時に測定する。

受入の初期には濃度が低い、しだいに高くなることが予想されるので、受入の開始から終了までを一工程と考え、その平均的な濃度が把握できるように、3回測定し、平均する。

② クリーニング

1回の脱臭工程を一工程と考える。

脱臭工程は数分間なので、その間、一定の流量でサンプリングし、これを分析することにより判定する。

なお、スクリーニング的に、次のような方法で測定することができる。この方法により濃度が高い場合には、前記の方法で測定し直すことが必要である。

(スクリーニング的な測定方法)

- ・ 脱臭工程の初期、中期、終期に3回測定し、平均する。この際、バッグに捕集し、室温と同程度になるのを待って、検知管で測定することも可能である。

○揮発性有機化合物（VOC）の測定方法等について

2) 排出ガスの採取方法について

VOCの多くは可燃性であり、排出ガス中のVOC濃度は発火点を超えるものもあることから、排出ガスの採取・分析は、防爆を前提として行う必要がある。このため、排出口に分析計を設置して直接測定を行うのではなく、排出ガスを容器で採取し、容器内の試料ガスを別の場所で分析することが適当である。容器の種類としては、分析計への試料導入が容易である、捕集バッグが適当である。

また、VOCが排出される工程では、バッチ式の操業が行われるなど、常に平均的な濃度でVOCが排出されるとは限らない状況が多いことにかんがみ、サンプリングの時間についても検討する必要がある。このため、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンを抽出し、そのVOC排出パターンにおける移動平均値を算出することにより、サンプリングの平均化を行った場合の濃度変動を調べた。この結果、20分程度で比較的平均化した濃度把握ができることから、捕集バッグによる試料採取は、20分とすることが適当である。

さらに、捕集バッグにVOCが吸着することが考えられるため、試料採取から分析までの時間を検討する必要がある。このため、各種材質に対する捕集バッグの吸着特性を調査した結果から、ふっ素樹脂フィルム製及びポリエステル樹脂フィルム製の捕集バッグは8時間の保存で試料中のVOCの減衰が10%程度にとどまるため、捕集バッグによる試料採取後、分析までの時間については、原則8時間以内とし、8時間以内の分析が困難な場合であっても、24時間以内とすることが適当である。

○排ガス中の水銀測定法について

(3-1) ガス状水銀の試料採取方法

ガス状水銀については、JIS K 0222（排ガス中の水銀分析方法）の（1）湿式吸収—還元気化原子吸光分析法（以下、「JIS法」という。）と同様、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液（1.5 g-KMnO₄/L）に吸収させることとし、吸引流速は0.5～1.0 L/min とすることが適当である。

また、吸引量は、平均的な排出状況を捉えるため、JIS法の20L程度から増量させ、100L程度とすることが適当である。ただし、水銀排出施設を1時間間隔でバッチ稼働させている場合など、100L程度の連続吸引が不可能な場合は、連続吸引可能な最大吸引量とすることが適当である。

試料採取時間について

1. 目的

VOCが排出される工程では、バッチ式の操業が行われるなど、常に平均的な濃度でVOCが排出されるとは限らない状況があるため、サンプリングの平均化時間について検討を行う。

2. 検討方法

サンプリングの平均化時間について検討するために、実測調査によって得られた代表的なVOC排出パターンを抽出し、そのVOC排出パターンにおける移動平均値を算出することにより、サンプリングの平均化を行った場合の濃度変動を調べた。その結果は別紙のとおり。

排出パターン

- (1) 変動パターンがない場合・・・・・・・・・・ 図1
- (2) 短い周期で変動が規則的である場合・・・・・・・・ 図2
- (3) 長い周期で変動が規則的である場合・・・・・・・・ 図3
- (4) 短い周期で変動が不規則である場合・・・・・・・・ 図4
- (5) 長い周期で変動が不規則である場合・・・・・・・・ 図5

移動平均の時間間隔

10分、20分、60分 実測値は3分間毎の測定値である

図1 変動パターンがない場合（スクリーン印刷）

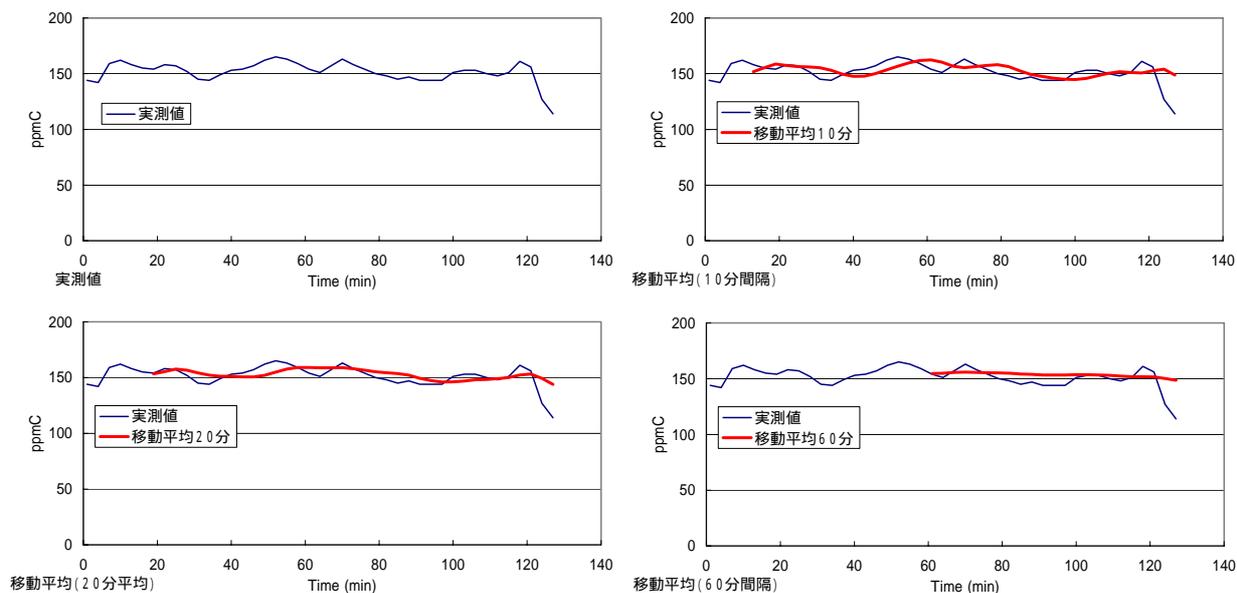


図2 短い周期で変動が規則的である場合（金属印刷）

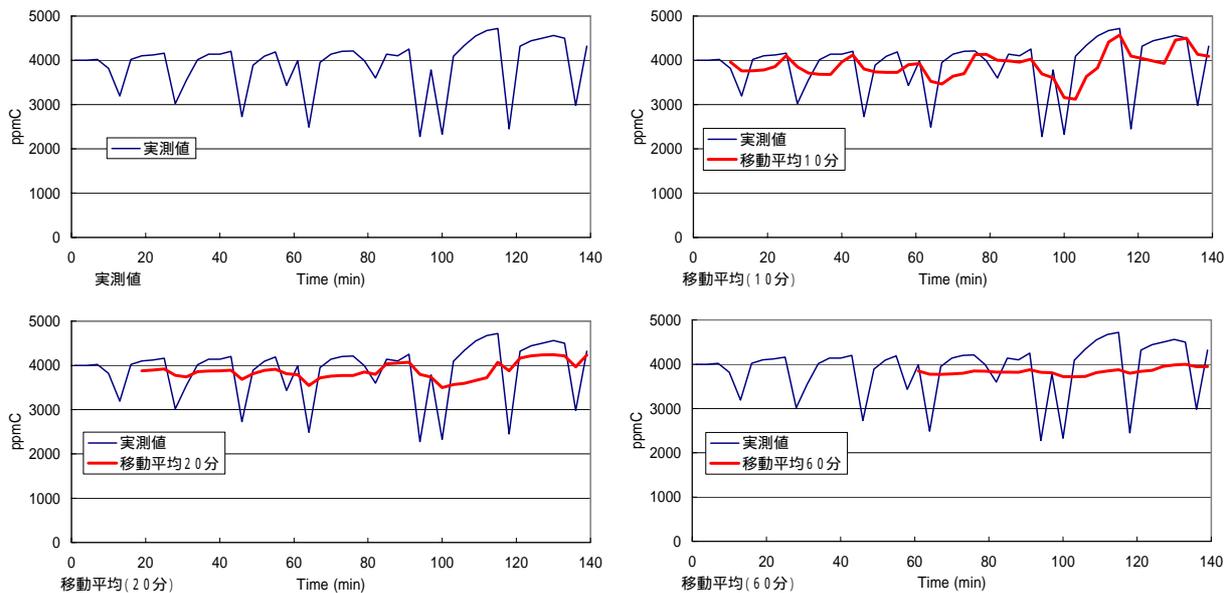


図3 長い周期で変動が規則的である場合（ラミネート加工）

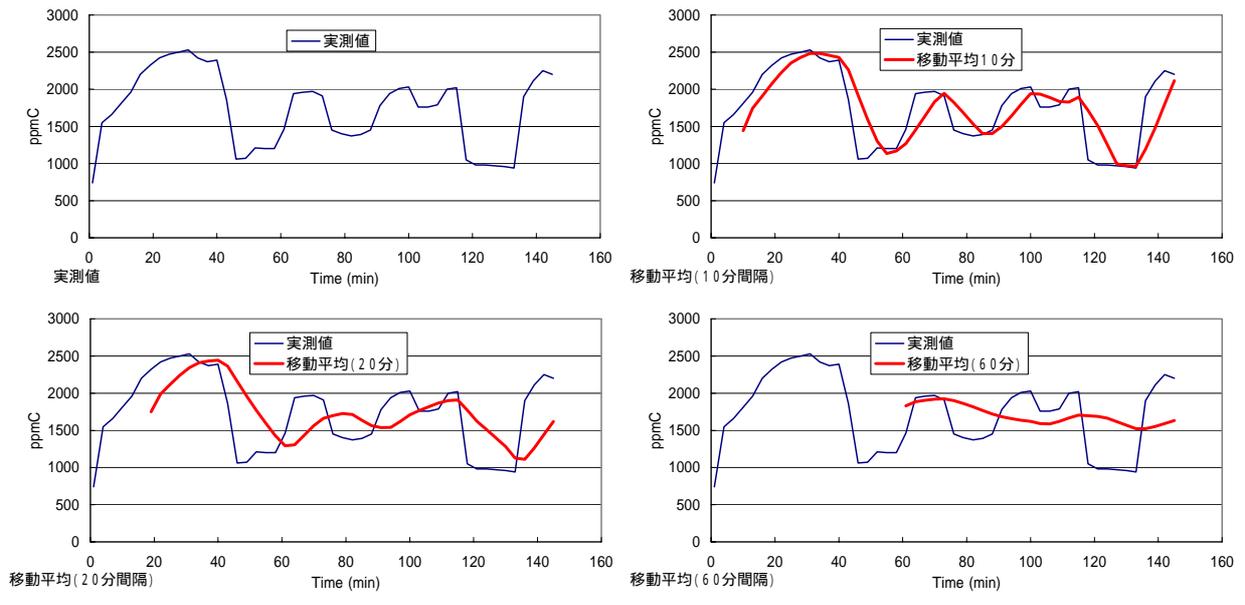


図4 短い周期で変動が不規則である場合（トリクレン脱脂洗浄）

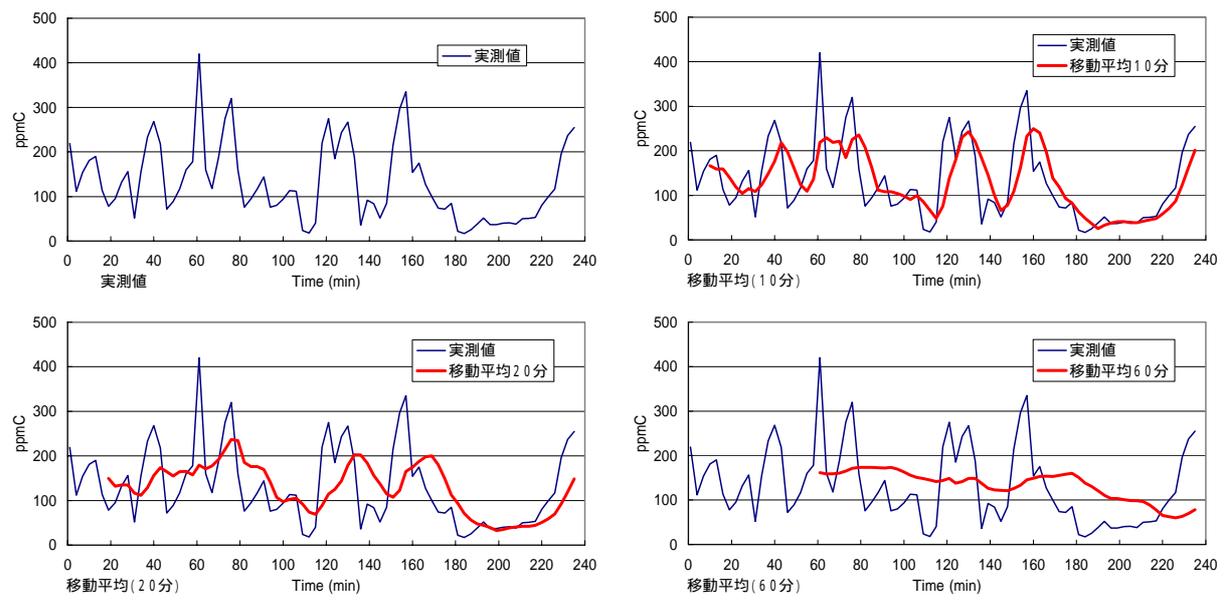
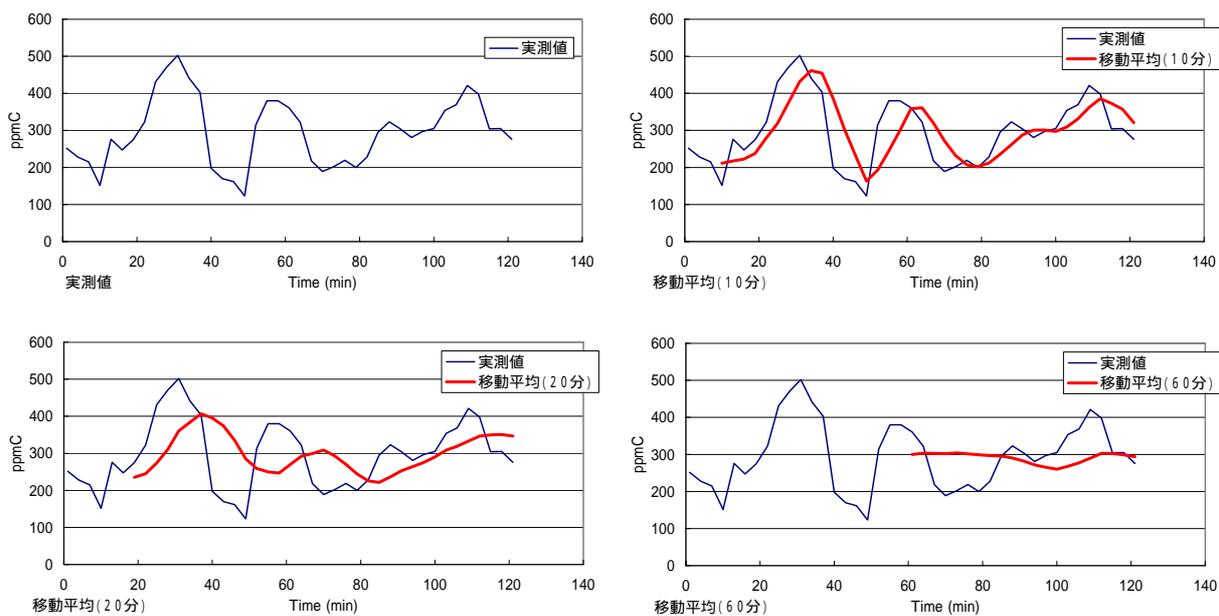


図5 長い周期で変動が不規則である場合（吹付け塗装）



リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作製しています。