

第2部 有機化合物の容器採取・固体吸着による測定方法	1
第1章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物（VOCs）の測定方法	1
第1節 容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法（多成分同時測定方法）	1
1 測定方法の概要	4
2 試薬	4
3 器具及び装置	5
4 試料採取	8
5 試験操作	10
6 検出下限値、定量下限値の測定	14
7 濃度の算出	14
第2節 固体吸着ー加熱脱着ーガスクロマトグラフ質量分析法	22
1 測定方法の概要	22
2 試薬	22
3 器具及び装置	22
4 試料採取	24
5 試験操作	26
6 検出下限値、定量下限値の測定	27
7 濃度の算出	28
第3節 固体吸着ー溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法	31
1 測定方法の概要	31
2 試薬	31
3 器具及び装置	31
4 試料採取及び試験液の調製	33
5 試験操作	34
6 検出下限値、定量下限値の測定	36
7 濃度の算出	36

第2部 有機化合物の容器採取・固体吸着による測定方法

第1章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法

第1節 容器採取ーガスクロマトグラフ質量分析法(多成分同時測定方法)

本章で示す測定方法はベンゼン等の優先取組物質の揮発性有機化合物と、それ以外の多成分の揮発性有機化合物との同時測定に適用できる試料採取方法及び分析方法である。測定対象物質は以下の通りである。優先取組物質との同時測定が可能な物質のうち、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質又はPRTR法の第一種指定化学物質を対象としている。(注1[共通])

この測定方法は平成9年度より示されてきた方法であり、その後様々な物質が追加されてきたが、高沸点物質、極性物質、二重結合を持つ物質など測定が難しいものも追加されており、このような物質に対しては、測定するために必要な手法や注意事項を付記している。注番号後ろのカッコ内には、その注で対象としている物質(群)を示しており、「共通」とされているのは対象物質によらず注意すべき共通事項である。

測定対象物質(物理的性質を表1に示す)

優先取組物質

アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、塩化メチル、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、トルエン、1,3-ブタジエン、ベンゼン

優先取組物質以外の有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質(注2[アクリル酸エチル])(注3[1,4-ジオキサン])(注4[イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセン])

アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、イソプレン、イソプロペニルベンゼン、エチルベンゼン、エピクロロヒドリン、塩化アリル、塩化ベンジル、キシレン、クロロジブロモメタン、クロロベンゼン、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、酢酸ビニル、四塩化炭素、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、ジクロロプロモメタン、*o*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン、二硫化炭素、4-ビニル-1-シクロヘキセン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、ブロモホルム、ブロモメタン、*n*-ヘキサン、メタクリル酸メチル

上記以外において、PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質

クロロエタン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(別名HCFC142b)、
クロロジフルオロメタン(別名HCFC22)、ジクロロジフルオロメタン(別名CFC12)、
ジクロロテトラフルオロエタン(別名CFC114)、

2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(別名HCFC123)、
 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(別名HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン、
 1,1-ジクロロ-2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(別名HCFC225ca)、
 1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(別名HCFC225cb)、
 1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロトリフルオロエタン(別名CFC113)、
 トリクロロフルオロメタン(別名CFC11)、トリメチルベンゼン

いずれにも該当しないが検証試験の結果等により同時測定が可能であった物質

酢酸エチル(悪臭防止法の悪臭物質)、1,1-ジクロロエタン

表1 揮発性有機化合物等の物理的性質(1)

物質名	分子量	融点	沸点	水溶解度(g/L)	密度(g/cm ³)	蒸気圧(kPa)
アクリロニトリル	53.1	-82 ℃	77.3 ℃	74.5 (25℃)	0.8004 (25℃)	14.5 (25℃)
塩化ビニル	62.5	-153.7 ℃	-13.3 ℃	8.8 (25℃)	0.9106 (20℃)	397 (25℃)
塩化メチル	50.5	-97 ℃	-23.7 ℃	5.32 (25℃)	0.911 (25℃)	573 (25℃)
クロロホルム	119.4	-63.2 ℃	61.2 ℃	7.7 (25℃)	1.4835 (20℃)	26.3 (25℃)
1,2-ジクロロエタン	99.0	-35.3 ℃	83.5 ℃	8.6 (25℃)	1.2351 (20℃)	10.5 (25℃)
ジクロロメタン	84.9	-95 ℃	39.8 ℃	13 (25℃)	1.3255 (20℃)	58.0 (25℃)
テトラクロロエチレン	165.8	-22.3 ℃	121.3 ℃	0.15 (25℃)	1.6227 (20℃)	2.47 (25℃)
トリクロロエチレン	131.4	-84.7 ℃	87.2 ℃	1.28 (25℃)	1.4642 (20℃)	9.2 (25℃)
トルエン	92.1	-94.9 ℃	110.6 ℃	0.526 (25℃)	0.8636 (20℃)	3.79 (25℃)
1,3-ブタジエン	54.1	-108.9 ℃	-4.5 ℃	0.735 (20℃)	0.6149 (20℃)	281 (25℃)
ベンゼン	78.1	5.5 ℃	80.1 ℃	1.79 (25℃)	0.8787 (15℃)	12.6 (25℃)
アクリル酸エチル	100.1	-71.2 ℃	99.4 ℃	15 (25℃)	0.9234 (20℃)	5.15 (25℃)
アクリル酸メチル	86.1	-76.5 ℃	80.5 ℃	49.4 (25℃)	0.9535 (20℃)	11.5 (25℃)
イソブレン	68.1	-145.9 ℃	34.0 ℃	0.642 (25℃)	0.679 (20℃)	73.3 (25℃)
イソプロピルベンゼン	118.2	-23.2 ℃	165.4 ℃	0.116 (25℃)	0.911 -	0.25 (25℃)
エチルベンゼン	106.2	-94.9 ℃	136.1 ℃	0.169 (25℃)	0.8670 (20℃)	1.3 (25℃)
エピクロロヒドリン	92.5	-25.6 ℃	117.9 ℃	65.9 (25℃)	1.1750 (25℃)	2.19 (25℃)
塩化アリル	76.5	-134.5 ℃	45	0.00337 (25℃)	0.938(20/4℃)	49.1 (25℃)
塩化ベンジル	126.9	-4.5 ℃	179.0 ℃	0.525 (25℃)	1.1 (20℃)	0.164 (25℃)
o-キシレン	106.2	-25 ℃	144.4 ℃	0.178 (25℃)	0.8801 (20℃)	0.881 (25℃)
m-キシレン	106.2	-47.4 ℃	139.3 ℃	0.162 (25℃)	0.8684 (15℃)	1.11 (25℃)
p-キシレン	106.2	13.2 ℃	138.35 ℃	0.198 (25℃)	0.8610 (20℃)	1.18 (25℃)
クロロジプロモメタン	208.3	-20 ℃	121.5 ℃	2.70 (20℃)	2.38 -	0.738 (25℃)
クロロベンゼン	112.6	-45.2 ℃	131.7 ℃	0.502 (25℃)	1.1058 (20℃)	1.60 (25℃)
3-クロロ-2-メチル-1-プロパン	90.6	<-80 ℃	72 ℃	1.40 (25℃)	0.9165 (20℃)	13.6 (20℃)
酢酸ビニル	86.1	-93.2 ℃	72.7 ℃	20 (20℃)	0.932 (20℃)	12.0 (20℃)

表1 揮発性有機化合物等の物理的性質(2)

物質名	分子量	融点	沸点	水溶解度(g/L)	密度(g/cm ³)	蒸気圧(kPa)
四塩化炭素	153.8	-23 ℃	76.8 ℃	0.793 (25℃)	1.5940 (20℃)	15.3 (25℃)
1,4-ジオキサン	88.1	11.8 ℃	101.1 ℃	混和	1.0329 (20℃)	5.08 (25℃)
cis-1,2-ジクロロエチレン	96.9	-80 ℃	60.1 ℃	6.41 (25℃)	1.2837 (20℃)	26.7 (25℃)
1,1-ジクロロエチレン	96.9	-122.5 ℃	31.7 ℃	2.42 (25℃)	1.2129 (20℃)	80.0 (25℃)
1,2-ジクロロプロパン	113.0	-100.4 ℃	96.4 ℃	2.8 (25℃)	1.159 (25℃)	7.11 (25℃)
ジクロロプロモetan	163.83	-57.0 ℃	90.0 ℃	2.7 (20℃)	3.698 (30℃)	6.66 (20℃)
o-ジクロロベンゼン	147.0	-16.7 ℃	180.1 ℃	0.156 (25℃)	1.3059 (20℃)	0.181 (25℃)
p-ジクロロベンゼン	147.0	52.7 ℃	174 ℃	0.076 (25℃)	1.2475 (20℃)	0.232 (25℃)
スチレン	104.2	-31 ℃	145 ℃	0.310 (25℃)	0.9060 (20℃)	0.85 (25℃)
1,1,2,2-テトラクロロエタン	167.9	-43.8 ℃	146.5 ℃	2.962 (25℃)	1.5953 (20℃)	1 (30℃)
1,1,2-トリクロロエタン	133.4	-36.6 ℃	113.8 ℃	4.42 (25℃)	1.4416 (20℃)	3.10 (25℃)
1,2,3-トリクロロプロパン	147.4	-14.7 ℃	157 ℃	1.75 (25℃)	1.3889 (20℃)	0.492 (25℃)
1,2,4-トリクロロベンゼン	181.5	17 ℃	213.5 ℃	0.0313 (25℃)	1.459 (20℃)	0.061 (25℃)
二臭化エチレン	187.9	9.97 ℃	131.5 ℃	3.91 (25℃)	2.172 (25℃)	1.49 (25℃)
二硫化炭素	76.1	-112.1 ℃	46 ℃	2.16 (25℃)	1.2632 (20℃)	47.8 (25℃)
4-ビニル-1-シクロヘキセン	108.2	-108.9 ℃	128.0 ℃	0.050 (25℃)	0.8299 (20℃)	2.09 (25℃)
1-ブロモプロパン	123.0	-110 ℃	71 ℃	2.45 (20℃)	1.353 (20℃)	14.8 (20℃)
2-ブロモプロパン	123	-89 ℃	60 ℃	3.18 (20℃)	1.31 (20℃)	28.8 (25℃)
ブロモホルム	252.7	8.69 ℃	149.1 ℃	3.10 (25℃)	2.8788 (25℃)	0.720 (25℃)
ブロモetan(別名 臭化メチル)	94.9	-93.66 ℃	3.5 ℃	13.4 (25℃)	1.73 (0℃)	216 (25℃)
n-ヘキサン	86.2	-94.3 ℃	68.7 ℃	0.0095 (20℃)	0.6548 (25℃)	20.4 (25℃)
メタクリル酸メチル	100.1	-48 ℃	100.5 ℃	16 (25℃)	0.944 (20℃)	5.13 (25℃)
クロロetan	64.5	-138.7 ℃	12.3 ℃	5.74 (20℃)	0.9214 (0℃)	135 (20℃)
1-クロロ-1,1-ジフルオロetan (別名 HCFC142b)	100.5	-130.8 ℃	-9.7 ℃	1.4 (25℃)	1.107 (25℃)	339 (25℃)
クロロフルオロetan (別名 HCFC22)	86.5	-157.4 ℃	-40.8 ℃	2.77 (25℃)	1.194 (25℃)	967 (25℃)
ジクロロフルオロetan (別名 CFC12)	120.9	-158 ℃	-29.8 ℃	0.28 (25℃)	1.486(-29.8℃)	647 (25℃)
ジクロロテトラフルオロetan (別名 CFC114)	170.9	-94 ℃	3.8 ℃	0.13 (25℃)	1.455 (25℃)	269 (25℃)
2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロetan (別名 HCFC123)	152.9	-107 ℃	27.82 ℃	2.1 (25℃)	1.4638 (25℃)	95.7 (25℃)
1,1-ジクロロ-1-フルオロetan (別名 HCFC141b)	116.9	-103.5 ℃	32 ℃	0.42 (25℃)	1.250 (10℃)	80.0 (25℃)
1,3-ジクロロプロペン	111.0	<-50 ℃	108 ℃	2.8 (20℃)	1.220 (25℃)	4.5 (25℃)
1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン (別名 HCFC225ca)	202.9	-94 ℃	51.1 ℃		1.55 (25℃)	32.0 (25℃)
1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン (別名 HCFC225cb)	202.9	-97 ℃	56.1 ℃		1.56 (25℃)	38.1 (25℃)
1,1,1-トリクロロetan	133.4	-30.4 ℃	74 ℃	4.4 (25℃)	1.3376 (20℃)	16.5 (25℃)
トリクロロフルオロetan (別名 CFC113)	187.4	-35 ℃	47.7 ℃	0.17 (25℃)	1.5635 (25℃)	48.4 (25℃)
トリクロロフルオロetan (別名 CFC11)	137.4	-111 ℃	23.7 ℃	1.1 (25℃)	1.494 (17.2℃)	107 (25℃)
1,2,4-トリメチルベンゼン	120.2	-43.8 ℃	168.89 ℃	0.057 (25℃)	0.8761 (20℃)	0.280 (25℃)
1,3,5-トリメチルベンゼン	120.2	-44.8 ℃	164.7 ℃	0.0482 (25℃)	0.8637 (20℃)	0.331 (25℃)
酢酸エチル	88.1	-83 ℃	77 ℃	64 (25℃)	0.902 (20℃)	12.4 (25℃)
1,1-ジクロロetan	99.0	-96.9 ℃	57.4 ℃	5.04 (25℃)	1.175 (20℃)	30.3 (25℃)

出典: Hazardous Substance Data Bank

1 測定方法の概要

ステンレス製の試料採取容器を用いて大気試料を一定流量で採取後、その一定量をキャピラリーカラムに濃縮導入し、GC-MSで分析する方法である。

極性の高い物質や二重結合を持つ物質が測定対象物質として含まれているが、このような物質は容器等で吸着等が起りやすいことから測定には注意が必要であり、容器の種類や状態によっては測定できないものもある。また、極性の高い物質は分析カラムでの分離特性も異なるため、必要に応じて極性物質に適したカラムの選択が必要となる。(注5[高極性])

2 試薬

(1) 水

水質汚濁に係る環境基準について(昭和46年環境庁告示59号)に記載されている純度のものを使用する。(注6[共通])

(2) ゼロガス

測定対象物質の濃度が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)より低い値である高純度窒素又は精製空気を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で0.01 ppm以下、一酸化炭素0.05 ppm以下、二酸化炭素0.3 ppm以下、水分濃度2 ppm以下(露点-70℃以下)で純度99.999%以上のものが望ましい。

(3) 加湿ゼロガス

加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング(通気)して調製する(25℃での相対湿度は約60~70%)。又は、あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガスを流しながら、シリンジで水(6L容器で約100 μL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。

(4) 標準試薬

純度98%以上のJIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬。

(5) 標準物質

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

(6) 標準原ガス(0.1 μg/mL)

市販のボンベ入り標準ガスを使用するが、市販されていないものでは(5)の標準物質を真空瓶で気化することにより標準原ガスを調製する。市販の標準ガス濃度はppm(μL/L)表示であるので、重量/体積濃度(μg/L)への換算は、 $273M/\{22.4(273+t)\}$ (Mは分子量、tは気温)を乗じて行う。標準原ガスの濃度(0.1 μg/mL)は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。(注7[共通]) (注8[1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン]) (注9[二硫化炭素])

(7) 加湿混合標準ガス(0~0.1 ng/mL)

4の(2)に従って十分洗浄し汚染のないことが確認された試料採取容器を用い、(6)の標準原ガス(0.1 μg/mL)を各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して0~0.1 ng/mLの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加

湿混合標準ガスは加圧(200 kPa程度)で調製する。(注10[共通])

(8) 内標準物質

トルエン- d_8 ($\rho=0.943$)、フルオロベンゼン ($\rho=1.024$)、クロロベンゼン- d_5 ($\rho=1.157$)等を用いる。ここで ρ は比重(20°C;4°Cの水に対して)である。内標準物質としては、入手可能であれば、当該対象物質の同位体を使用することが望ましい。

(9) 内標準原ガス(0.1 $\mu\text{g/mL}$)、加湿内標準ガス(0.01 ng/mL)

市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する。(注11[共通])

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

試料はあらかじめ減圧(13 Pa(約0.1 mmHg)以下)にした試料採取容器を用いて採取する。試料採取には、機械式マスフローコントローラ又はサーマルマスフローコントローラを用いて一定流量で試料を容器に採取する。大気圧以下で採取を終了する減圧採取法と、加圧ポンプを用いて200 kPa(約1500 mmHg)程度まで採取する加圧採取法があり、採取方法により装置の構成は異なっている。試料採取装置の構成を図1に示す。

試料採取装置の測定対象物質が接する部分や配管類の材質は、内面を光輝焼鈍したステンレス、酸化皮膜処理を行ったアルミニウム、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に対して影響のないことを確認する必要がある、特にふっ素樹脂以外の材質についてはできる限り使用を避ける。特に高沸点の物質や極性物質については試料採取系への吸着に十分注意し、材質が金属であっても配管の内面等の測定対象物質と接する部分が汚れている場合、吸着等により損失する可能性がある。定期的に配管等の洗浄又は交換を行うほか、直接採取や配管類をできるだけ短くするといった対応が必要である。

試料採取装置に使用する器具等は洗浄し、汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、漏れを確認し、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かぎり低減する。(注12[高極性・高沸点])

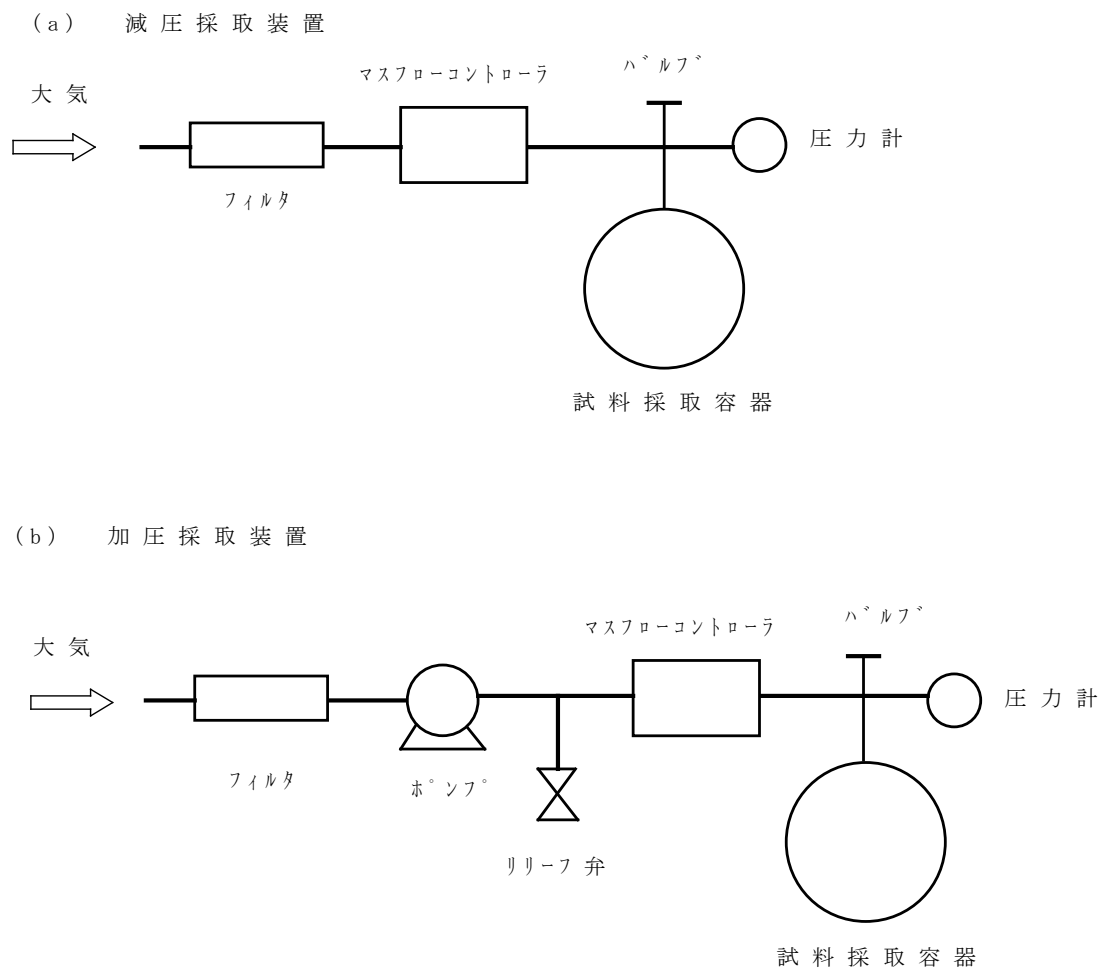


図1 容器採取法による試料採取装置の概要

① 減圧採取装置

フィルタ、流量調整装置(マスフローコントローラ)、バルブ、圧力計、試料採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部圧力を確認する。採取終了時の圧力はマスフローコントローラが一定流量を確保できる範囲内であることが必要であり、この圧力は一般に80 kPa(大気圧の80%)程度である。したがって、6 Lの試料採取容器を用いる場合、24時間採取における採取流量は約3.3 mL/minである。また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。

② 加圧採取装置

フィルタ、ポンプ、マスフローコントローラ、バルブ、圧力計、試料採取容器から構成され、圧力計により試料採取容器内部圧力を確認する。採取時間を自動で設定できる装置では、バルブをポンプの後に配置する。採取終了時の圧力は200 kPa(約1500 mmHg)程度とする。6 Lの試料採取容器を用いる場合、24時間採取における採取流量は約8.3 mL/minである。また、マスフローコントローラは設定流量に対して±10%以内で制御できる性能を有すること。

a) 試料採取容器

内面を不活性化処理(電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコーティング等)したステンレス容器で、内容積が3 Lから15 L程度のもの、又はこれと同等以上の性能を有するもの。回収率と

保存性が確認されたもので、沸点や極性が高い物質又は2重結合をもつ物質を測定対象とする場合には特に注意を要する。漏れがなく、容器は300 kPa(約2200 mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13 Pa(約0.1 mmHg)以下の減圧に耐えること。(注4[イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセン]) (注13[高極性・高沸点]) (注14[共通]) (注15[エピクロロヒドリン、酢酸ビニル])

採取容器には容器毎に管理番号を付して管理台帳等を作成し、使用履歴(使用日時、採取試料、洗浄状況など)が分かるように記録すること。

b) 流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を2~50 mL/minの範囲で制御でき、差圧 20 kPa(約150 mmHg)以上における流量の制御精度は設定流量に対して±10%以内のもの。耐圧は300 kPa(約2200 mmHg)程度、及び大気圧下で13 Pa(約0.1 mmHg)以下の減圧に耐えること。漏れがなく、接ガス部の材質はステンレス又は酸化皮膜処理をしたアルミニウムで構成されていること、又はこれと同等以上の性能を有するもの。

c) ポンプ

加圧採取時に使用するポンプの構造は、メタルベローズ又はメタルダイヤフラム型で漏れがなく、接ガス部の材質としてステンレス又は酸化皮膜処理をしたアルミニウムが使用されていること、又はこれと同等以上の性能を有するもの。

d) バルブ

全閉時の漏れがなく、構造はメタルベローズ又はメタルダイヤフラム型で接ガス部の材質はステンレス又は酸化皮膜処理をしたアルミニウムが使用されていること、又はこれと同等以上の性能を有するもの。耐圧は 300 kPa(約2200 mmHg)程度で、大気圧下で13 Pa(約0.1 mmHg)以下の減圧に耐えること。

e) フィルタ

ステンレス製でメッシュ・サイズが7 µm以下、通常2 µm程度のもの。

f) 圧力計

ステンレス製で漏れがなく、-100 kPa(約0.001 mmHg)から300 kPa(約2200 mmHg)程度の圧力範囲が表示できるもの。

(2) 試料導入装置

a) パージ用ガス

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

b) 濃縮部(吸着濃縮管又は低温濃縮管)

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

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

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1~6 mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス鋼管に不活性処理したガラスビーズ(粒径250~500 µm)、石英ビーズ(粒径250~500 µm)、

石英ウール又は不活性処理したけい藻土(粒径250~500 µm)等を充てんしたもの。(注16[共通]) (注17[高極性・高沸点])

c) クライオフォーカス部

キャピラリーカラム導入用トラップ(以降トラップ管という)であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3~0.6 mm程度の熔融シリカ又は不活性処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。この他、分析カラムの先端部分の一部又はカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。(注18[共通])

d) 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるものなど、又は、これと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部でアクリロニトリルのような極性物質が影響を受けない構造のもの。(注17[高極性・高沸点]) (注19[共通])

(3) GC-MS

a) カラム恒温槽

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

b) キャピラリーカラム

内径0.25~0.32 mm、長さ60 m程度の熔融シリカ製のものであって、内面に膜厚0.25~3 µm程度のメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、又はシアノプロピルメチルポリシロキサン等を被覆したもの、又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。(注20[高極性])

c) 検出器(MS)

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

d) キャリヤーガス

ヘリウム(純度99.999 vol%以上)

e) 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。

f) イオン源

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

4 試料採取

(1) 採取容器の回収率及び保存性の確認

試料採取容器は一定期間ごとに回収率を確認して品質を管理する。また、状態が良くない試料採取容器(使用履歴の古い容器や酷使された容器)では1週間以内であっても濃度が減少する物質があるので、使用に際して、予め容器の回収率とともに保存性についても検査する必要がある。

2の(7)に従って調製した標準ガス(0.1~1 ppb)を24時間程度室温で放置した後、5の(2)から(3)又は(4)の操作を行い分析し、回収率を確認する。保存性を確認する場合には、さらに6

日間室温で放置した後、同様の分析を行う。(注21[共通]) (注22[共通])

これらの検査は、試料採取に用いる全ての容器について実施するが、調査の対象となる物質について確認できていればよい。また、該当する測定対象物質全てについて確認することが望ましいが、対象物質よりも沸点が高い物質や不安定な物質などを代表として確認してもよい。(注13[高極性・高沸点]) (注14[共通]) (注23[共通])

確認の頻度は原則として6ヶ月に1回程度とするが、回収率が80%付近の対象物質がある採取容器は劣化が急速に進行するおそれがあるので、6ヶ月以内で早めに再確認をすることが望ましい。また、回収率が安定しているデータが前もって十分に得られている容器については、確認期間を延ばしてもよいが、回収率が悪い結果が得られた場合にそれ以前に当該容器で測定していた全測定試料が欠測になる危険性も考えて頻度を決定すべきである。さらに、容器に衝撃を与えてしまった場合や通常より高濃度の試料を採取した場合及び反応しやすい物質を扱った場合には、容器の品質への影響が懸念されるため、必要に応じて回収率や保存性を確認することが望ましい。

この試料採取容器の品質管理に関する概要図を図2に示す。

(2) 採取容器及び採取系路の洗浄

試料採取容器は使用の都度、13 Pa(約0.1 mmHg)以下に減圧した後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(試料採取容器は100℃程度に加温しておく)、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。その一定量をGC-MSで分析して各測定対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)以下であることを確認する。その後、容器を13 Pa(約0.1 mmHg)以下に減圧して保管する。

(3) 試料採取

a) 減圧採取法

試料採取装置を組み立てた後、採取地点の試料空気装置内面を置換して汚染や吸着をできるだけ低減する。例えば試料採取用とは別の減圧にした容器(採取系洗浄用容器)に試料採取装置(マスフローコントローラや配管類)を接続し、空気を吸引して一定時間試料を流しておく。置換終了後、採取系洗浄用容器を取り外す。

試料採取容器の先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続し、直射日光が当たらないように設置する。試料採取容器のバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で採取を開始し、24時間経過後にバルブを閉じ試料採取を終了し、試料採取容器の先端部分を密栓する。試料採取開始時及び終了時の時間と試料採取容器内圧力(p)を記録しておく。試料保存は加圧した状態で行う必要があるため、減圧採取した試料は、できるだけ速やかにゼロガスで希釈率として2倍程度(採取容器の80%まで採取した場合160 kPa程度)まで加圧する。試料加圧前圧力と試料加圧後圧力(P)を記録し、加圧による希釈倍率($n = P/p$)を算出する。(注4[イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセン]) (注15[エピクロロヒドリン、酢酸ビニル]) (注24[共通])

試料の分析は、試料採取後1週間以内に行うようにする。(注14[共通])

b) 加圧採取法

試料採取容器以外の試料採取装置を組み立てた後、ポンプを作動して採取地点の試料空気装置内面を置換して汚染や吸着をできるだけ低減する。

試料採取容器の先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続し、直射日光が当たらないよう

に設置する。試料採取装置のポンプを作動させながらバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で採取を開始し、24時間経過後にバルブを閉じ試料採取を終了し、試料採取容器の先端部分を密栓する。(注4[イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-ブロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセン]) (注15[エピクロロヒドリン、酢酸ビニル])

試料採取開始時及び終了時の時間と試料採取容器内圧力を記録しておく。

試料の分析は、試料採取後1週間以内に行うようにする。(注14[共通])

(4) トラベルブランク試験のための操作

加湿ゼロガスを減圧採取法では80 kPa(約610 mmHg)、加圧採取法では200 kPa(約1500 mmHg)程度まで導入した容器を、試料採取操作を除いて試料採取容器と同様に持ち運び、試料採取中はそのまま試料採取容器の側に置いておく。減圧採取法では持ち運び後できるだけ速やかに加湿ゼロガスで(3)のa)の試料と同程度まで加圧する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。

この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。(注25[共通])

(5) 2重測定のための試料採取

同一条件で(3)のa)又はb)により2つ以上の試料を同時に採取する。この試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

5 試験操作

(1) GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件を以下に例示する。これを参考にして適宜設定する。(注26[共通])

使用カラム : 揮発性有機塩素系化合物分析用キャピラリーカラム
(注27[共通]) (注20[高極性])

内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 1.8 μm

カラム温度 : 40°C (4分間保持) → (10°C/min) → 250°C (5分間保持)
(注28[高極性])

インターフェース温度 : 250°C

キャリアーガス : ヘリウム 1 mL/min

イオン源 : 温度220°C、イオン化エネルギー70eV

検出法 : SIM検出法又はスキャン検出法

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。

(2) 試料の濃縮

減圧採取後加湿ゼロガスで加圧したもの、又は加圧採取法で採取した試料採取容器を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフローコントローラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、測定対象物質の濃度

及び分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。

濃縮部を一定時間加熱(一例として吸着濃縮管では180℃、低温濃縮管では90℃程度)して測定対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ(圧力差±10 kPa以上)がある場合は分析しない。

(3) 試料の測定(SIM検出)

- a) 各測定対象物質毎の測定用質量数(表2の定量用質量数と確認用質量数)を設定する。
- b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、GCの昇温プログラムを開始する。

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

- c) a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注29[共通])
- d) 検出された各測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各測定対象物質の重量(A_s :ng)を求める。

(4) 試料の測定(スキャン検出)

- a) 測定用のパラメータを設定する。
- b) トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で加熱して測定対象物質を脱着し、分析カラムに導入して、GCの昇温プログラムを開始する。

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

- c) a)で設定した条件で(m/z) = 10~300程度を0.5~1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。
- d) 取り込んだデータから各測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質についてマスケットグラムを作成する。
- e) 検出された各測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各測定対象物質の重量(A_s :ng)を求める。

(5) 検量線の作成

- a) 濃度の最も低い加湿混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その一定量(例えば100 mL)を濃縮部に濃縮する。加湿内標準ガスの一定量も濃縮部に一緒に濃縮した後、(2)から(3)又は(4)までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。他の濃度の加湿混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。(注30[共通])

- b) a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からGC-MSへの注入量が検量線の間程度のもので、各測定対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。(注31[共通])

- c) それぞれの濃度毎に各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さの強度比を求め、b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注32[共通])

d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。(注33[高極性])

(6) 操作ブランク試験

洗浄後、加湿ゼロガスで4の(3)のa)の試料と同程度まで加圧した試料採取容器について、(2)から(3)又は(4)の操作を行い、操作ブランク値を求める。(注34[共通])

(7) トラベルブランク試験

4の(4)で持ち運んだトラベルブランク試験用の試料採取容器について、(2)から(3)又は(4)の操作を行って、濃縮した試料中の各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35[共通])

(8) GC-MS装置の感度試験

加湿混合標準ガスの中から中間程度の濃度のものを選び、(2)から(3)又は(4)までの操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、20%を超えた感度変動が生じた場合にはそれ以前に測定した全試料の再測定が必須であり、試料の保存性も考慮して再測定が可能な期間内で実施頻度を決定する。また、測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合には、すみやかに感度変動試験を行い、その原因と感度変動との関係を確認する。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておく、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36[共通])

(9) 2重測定

4の(5)で採取した2重測定用の試料採取容器について、(2)から(3)又は(4)の操作を行って、測定対象物質の重量を測定する。(注37[共通])

表2 VOCsのGC-MS測定用質量数の例(1) (注38[脂肪酸エステル類])

測定対象物質	定量用	確認用	測定対象物質	定量用	確認用
アクリロトリル	52	53	塩化ビニル	62	64
塩化メチル	50	52	クロホルム	83	85
1,2-ジクロロエタン	62	64	ジクロロメタン	84	86
テトラクロロエチレン	166	164	トリクロロエチレン	130	132
トルエン	91	92	1,3-ブタジエン	54	53
ベンゼン	78	77	アクリル酸エチル	(55)**	(56)**
アクリル酸メチル	55	58	イソプレン	67	68
イソプロピルベンゼン	118	117	エチルベンゼン	91	106
エピクロヒドリン	49	57, 62	塩化アリル	76	78

表2 VOCsのGC-MS測定用質量数の例(2) (注38[脂肪酸エステル類])

測定対象物質	定量用	確認用	測定対象物質	定量用	確認用
塩化ベンジル	91	126	o-キシレン	91	106
m-, p-キシレン	91	106	クロロジブロモメタン	83	129
クロロベンゼン	112	77	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	90	92
酢酸ビニル	43	86	四塩化炭素	117	119
1, 4-ジメチル	88	58	1, 2-ジクロエチレン	96	98
1, 1-ジクロエチレン	61	96	1, 2-ジクロプロペン	63	62
ジクロロブロモメタン	129	127	o-ジクロロベンゼン	146	148
p-ジクロロベンゼン	146	148	スチレン	104	103
1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン	83	85	1, 1, 2-トリクロロエタン	99	85
1, 2, 3-トリクロプロペン	75	110	1, 2, 4-トリクロロベンゼン	180	182
二臭化エチレン	107	109	二硫化炭素	76	78
4-ビニル-1-シクロヘキセン	54	79	1-プロモプロペン	122	124
2-プロモプロペン	122	124	ブロモホルム	173	171
ブロモメタン(別名臭化メチル)	94	96	n-ヘキサン	57	86
メタクリル酸メチル	69	100	クロロエタン	64	66
1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン (別名HCFC142b)	65	(85)*	クロロジフルオロメタン (別名HCFC22)	51	67
ジクロロジフルオロメタン (別名CFC12)	85	87	ジクロロテトラフルオロエタン (別名CFC114)	50	52
2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン (別名HCFC123)	85	133	1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (別名HCFC141b)	81	61
cis-1, 3-ジクロプロペン	75	77	trans-1, 3-ジクロプロペン	75	77
1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3- ペンタフルオプロペン (別名HCFC225ca)	83	85	1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3- ペンタフルオプロペン (別名HCFC225cb)	167	100
トリクロロトリフルオロエタン (別名CFC113)	151	153	トリクロロフルオロメタン (別名CFC11)	101	103
1, 1, 1-トリクロロエタン	97	99	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	105	120
1, 3, 5-トリメチルベンゼン	105	120	酢酸エチル	70	43
1, 1-ジクロロエタン	63	65			
内標準物質					
トルエン-d ₈	98		フルオロベンゼン	96	
クロロベンゼン-d ₅	117				

*:CFC114による影響に注意

**：大気試料では直近に妨害となるピークが見られるが、高濃度の場合や分離条件が適切であれば測定可能である。

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)の加湿混合標準ガスを充てんした試料採取容器について、5の(2)から(3)又は(4)まで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、vは試料と同量(L)、nは試料と同じ希釈率とする)。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)により各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物質では操作ブランク値を測定し、加湿混合標準ガス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39[共通])

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。

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

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

7 濃度の算出

5の(3)又は(4)及び(7)で得られた結果から式(3)を用いて大気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

$$C = \frac{n \times (A_s - A_t)}{v \times 293 / (273 + t) \times Pa / 101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

n : 希釈倍率(減圧採取法の場合、加圧採取法の場合はn=1)

A_s : 濃縮した試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 各測定対象物質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

v : 分析に供した試料の濃缩量 (L)

t : 試料分析時における温度 (°C)

Pa : 試料分析時における大気圧 (kPa)

(注1[共通]) PRTR法とは「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」をいう。

(注2[アクリル酸エチル]) アクリル酸エチルは大気試料のクロマトグラムで直近に妨害となるピークが見られるが、高濃度の場合や分離条件が適切であれば測定可能である。

(注3[1,4-ジオキサン]) 濃縮導入装置の種類や状態によっては、吸着等により1,4-ジオキサンのピークが2つに割れることがあり、精度よく測定できないものもある。(注33[高極性])

(注4[イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセン]) イソプレン、イソプロペニルベンゼン、塩化アリル、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン、4-ビニル-1-シクロヘキセンの試料採取には、内面に酸化皮膜処理を施した容器を使用し、採取試料の相対湿度が40% (20℃での値) を上回るよう加湿等の操作を行う必要がある。相対湿度が低下すると、これらの物質の回収率及び保存性が悪くなるので注意する。相対湿度40%~100%付近では良好な回収率が確認されているが、加湿に際して水分の注入量が余りに過剰であると回収率が低下する可能性もあるので注意する。加湿手法については、備考1を参照すること。

シリカコーティングで内面処理をした採取容器は、容器内の相対湿度の変化に対して回収率及び保存性が安定せず、正確な測定値を得ることができないので、これら5物質の測定に用いることはできない。

(注5[高極性]) 極性の異なる多成分を対象物質として測定するため、全ての物質を同時に測定することは難しい。極性の高い物質の試料採取においては、採取系への吸着、容器の種類、採取試料の湿度、容器の使用履歴などが回収率に大きく影響する。極性の高い物質の採取が可能な条件であれば、低極性物質の同時採取も可能である。分析においては、同一の分析カラムで極性の異なる全物質を正確に測定することは難しく、複数の適したカラムでの分析(カラムを交換して同一試料を再分析)が必要になることもある。このような場合には試料の保存性を考慮して、極性の高い物質や高沸点物質などの保存性が悪い物質を先に分析することが望ましい。

(注6[共通]) 市販のミネラルウオータは配管や採取容器の内部に塩類が析出することがあるので注意する。

(注7[共通]) 標準原ガスを調製する場合は、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1 L程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100 mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60℃以上に加熱して標準物質を気化する。マイクロシリンジで注入する場合には、針先の容積による誤差などで注入量が不正確になり、特に少ない注入量では注入誤差が大きくなるため、正確に注入するには、注入する標準物質の量のある程度多くし、エアサンドイッチ方式で注入すると良い。ただし注入する標準物質の量は、真空瓶で気化した各物質の分圧が蒸気圧を超えない量とする。また、注入前(標準物質を分取した状態)と注入後のマイクロシリンジを秤量し、注入した重量を正確に求めるとさらに精度が向上する。十分に気化、混合したガスを4の(2)により洗浄した試料採取容器を用いて1000倍に希釈し標準原ガスを調製する。ここまでの操作は1日のうちに行う。測定対象物質100 mgは、標準物質がボンベ入りのガスの場合 $v(\text{mL}) = 100 \times 22.4(273+t)/273M$ (Mは分子量、tは気温) を気体

用シリンジを用いて、液体では $v(\mu\text{L}) = 100 / \rho$ (ρ は比重又は密度)を、マイクロシリンジを用いてそれぞれ分取できる。

なお、極性の高い物質や高沸点物質の標準ガスを真空瓶により調製する場合、真空瓶内面に吸着し、設定濃度よりも実際に調製した濃度が低くなる可能性がある。(注8[1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン])

(注8[1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン]) あらかじめ各対象物質の真空瓶による回収率を求めておくか、調製した標準ガスの濃度をGC-FID等により分析し、別途溶液で調製した当該物質の標準溶液の分析値と比較する。標準ガスの分析値が標準溶液の分析値に対し、統計的に有意に95%を上回ることを確認し、95%より下回る場合には再調製する。なお、標準溶液をGC-FID等に注入する際に、マイクロシリンジの針先内の溶液が注入口温度による気化等の影響を受け、注入量が不正確になる。標準溶液を空気又は溶媒で挟み込むサンドイッチ方式を用いてマイクロシリンジで注入するなど、正確な注入量を得るよう注意する。また、注入前(標準溶液を分取した状態)と注入後のマイクロシリンジを秤量し、注入した重量を正確に求めるとさらに精度が向上する。

(注9[二硫化炭素]) 注7と同様に調製するが、二硫化炭素では加熱することにより濃度の減少が見られたので真空瓶を室温にして二硫化炭素を注入する。

(注10[共通]) 圧希釈は、容量比混合の一種で、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。希釈する時には、希釈により相対湿度が低くならないように注意する。

(注11[共通]) 内標準原ガスを調製する場合には、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、内標準物質の100 mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60℃以上に加熱して内標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを4の(2)により洗浄した試料採取容器を用いて1000倍に希釈し内標準原ガスを調製する。内標準物質の重量はマイクロシリンジでの測り取り量(μL)に比重又は密度を乗じて計算しても良い。

(注12[高極性・高沸点]) 吸着しやすい物質を測定する場合、配管やマスフローコントローラを十分に洗浄しておく。吸着による損失だけではなく、吸着した物質が次の試料採取時に脱着して採取容器に捕集され、濃度を過大評価する可能性がある。

(注13[高極性・高沸点]) 本マニュアルの対象物質の中で沸点が高く吸着等の影響を受けやすい物質としては、次に示すようなものが挙げられ、状態が良くない採取容器において回収率や保存性が悪くなる場合、次のような順番で影響を受けやすい傾向にある(1,2,4-トリクロロベンゼン > トリメチルベンゼン類 > ジクロロベンゼン類 > キシレン類及びスチレン > エチルベンゼン > 1,1,2,2-テトラクロロエタン > クロロベンゼン)。クロロベンゼンより沸点の低いものでも回収率や保存性が悪いものもある。優先取組物質の中ではテトラクロロエチレンが比較的影響を受けやすい。

極性が高い物質としてアクリロニトリルや脂肪酸エステル類(アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル)、1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリンが挙げられ、この中で酢酸ビニルは状態の良くない採取容器で保存性が悪くなりやすい。アクリル酸エチルでは新しい採取容器でも保存中の濃度変化が大きいものがある。また、低湿度で回収率が悪いものもある。

なお、状態が良くない採取容器であっても、回収率や保存性のよい測定対象物質に限れば使用可能である。

(注14[共通]) 本マニュアルでは採取した試料は1週間以内に分析するとしているが、状態が良くない試料採取容器(使用履歴の古い容器や酷使された容器)では1週間以内であっても濃度が減少する物質があるので、使用に際しては、予め容器の回収率とともに保存性についても検査する必要がある。

(注15[エピクロロヒドリン、酢酸ビニル]) エピクロロヒドリンと酢酸ビニルは、酸化皮膜処理の採取容器では低湿度の状態では回収率や保存性が良くないので、容器を加湿する必要がある。容器内の水分量は相対湿度40%(20℃での値)以上になるようにする。採取する大気試料の相対湿度がこれを下回ることが予想される場合には、採取前に容器に水を添加して加湿しておく。水を添加せずに低湿度の大気試料を採取した場合、後から加湿しても回収率は回復しないので、高温多湿の時期以外には採取前に水を添加するとよい。添加する水の量は、採取後の試料を、乾燥したゼロガスで加圧する場合には加圧後の相対湿度が、加湿ゼロガスで加圧する場合には試料採取後の相対湿度が、それぞれ40%(20℃での値)以上となる量にする。高温多湿の時期でも、採取後の加圧希釈に用いるゼロガスは、加圧後の湿度が低下しないように適宜加湿ゼロガスを用いる必要がある。気象条件による対応方法については、備考1を参照のこと。なお、シリカコーティングの採取容器では比較的低温でも安定である。

(注16[共通]) 濃縮部で、低温濃縮に用いる冷媒には液体窒素(bp:-196℃)、液体酸素(bp:-183℃)等があるが、液体窒素では試料中の酸素の凝縮が起き、流路を閉塞することがある。また、低温濃縮時に、水分や二酸化炭素等により、流路の閉塞が生じることがあるので、流路が閉塞していないことを確認する。

(注17[高極性・高沸点]) 除湿部を極性物質や高沸点物質が通らないように、吸着濃縮管を除湿部の前に、低温にした濃縮管を除湿部の後に備え付けた装置もある。

(注18[共通]) トラップ管では冷却時に、水分、二酸化炭素等による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。濃縮管からの回収が速やかに行われ、初期に溶出する成分ピークが十分定量できる形状で得られる場合にはトラップ管の設置を省略できる。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置ごとに決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。

(注19[共通]) 水を選択的に透過する高分子膜の市販品がある。

(注20[高極性]) 極性の高い物質を測定する場合には、ポリエチレングリコール被覆カラムを用いるとピーク形状がよい。

(注21[共通]) 実際の試料に近い濃度で容器に調製した標準ガスの測定値が、回収率が正常であることが確認された採取容器に調製した同量の測定対象物質を含む標準ガスの測定値と比べて、又は同量の測定対象物質を含む高濃度ガスをGC-MSに直接シリンジで注入したものの測定値と比べて、80%以上であることを確認する。80%をわずかに上回る程度にある場合は、採取容器の劣化によってさらに低下するおそれがあるため、さらに24時間室温で放置した後、再分析して、回収率に変化がないことを確認する。回収率が80%未満の採取容器については、当該物質の測定に使用してはならないが、回収率のよい測定対象物質に限れば使用可能である。保存性についても同様であるが、調製1週間後の標準ガスで評価する。(図2参照)

(注22[共通]) 回収率が70%以上80%未満の場合、前回の回収率確認後から今回の確認時までの測定データについては有効としてよいが、70%未満の場合は欠測として取扱うこととする。ただし、代表とする物質以外の各物質を再解析して回収率が70%以上ある物質の測定データは有効としてよい。これら採取容器の品質管理データは記録に残し、測定データに追加添付すること。(図2参照)

(注23[共通]) 採取容器内で濃度変化が起りやすい不安定な物質を代表として回収率を確認する場合、容器内で濃度変化が起りにくく回収率が安定な物質に対する濃度比又は感度比により確認してもよい。即ち回収率が確認された採取容器内の標準ガスの測定結果の比(不安定な物質/安定な物質)に対する対象容器内の標準ガスの測定結果の比(不安定な物質/安定な物質)が80%以上あることを確認する。なお、この方法は、回収率の確認の基準となる採取容器と同一濃度で標準ガスが調製できない場合、又は装置が安定していて測定感度の変化が極めて少ない場合において実施できることとする。(図2参照)

(注24[共通]) ゼロガスで試料を加圧する際、希釈による採取容器内の相対湿度の低下に注意する。相対湿度の低下により回収率や保存性が悪くなる物質があることから、事前に相対湿度と回収率及び保存性との関係を調べておく。相対湿度の低下による影響がある場合には加湿ゼロガスで希釈するか、採取前に水を添加して加湿しておく。(備考1)

(注25[共通]) 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26[1,3-ブタジエン]) 1,3-ブタジエンのピーク保持時間の近くに共存物質(イソブテン、1-ブテン、n-ブタン等)が多いので、環境大気試料ではこれらのピーク分離が不十分で適切にピークの分割ができない場合、1,3-ブタジエン濃度をやや高く見積もる可能性がある。液化炭酸ガスを使用してゼロ度から昇温分析する条件でほぼ分離することは可能であるが、保持時間の精度を維持することが難しく、温度制御やピークの処理が煩雑になる手間もある。

(注27[共通]) 市販品として、化学結合型メチルシリコン被覆カラム、US.EPA Method 624に対応するカラム、揮発性有機塩素系化合物分析用のカラム等がある。

(注28[高極性]) 極性物質では吸着等の影響により濃縮装置からGCカラムへの導入に時間がかかり、ピーク形状がテーリングや二山型などになる場合がある。昇温分析の開始時間を遅らせることなどで、改善する場合もある。

(注29[共通]) 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(5)のb)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準物質を測定して強度比を算出する。その強度比が90~110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラム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30[共通]) 容器からの回収率が80~120%であることが確認されている場合には、気体用シリンジ等で標準原ガスを直接濃縮部に注入してもよい。

(注31[共通]) 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32[共通]) 測定対象物質のいずれかの強度比が5の(5)のb)で算出した値の90~110%の範囲を超える場合は、その濃度の標準ガスを再度測定する。

(注33[高極性]) 極性物質では採取容器や濃縮装置内で吸着しやすいこと、及びクロマトグラムのピーク形状が悪いことなどが原因で、広い濃度範囲の検量線は曲線となる可能性がある。検量線は直線であることが望ましく、曲線となる場合には、直線となる濃度範囲に限定して検量線を作成する必要がある。低濃度域、高濃度域のように2つ以上の検量線を作成してもよい。試料の濃度が検量線の直線範囲に含まれるように、その都度定量に用いる検量線を選択する必要がある。

(注34[共通]) 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準量下限値(第1部第1章の表3参照)を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

(注35[共通]) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s:大気濃度への換算値)が目標準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準量下限値より大きくても、5の(3)又は(4)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準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。

(注36[共通]) 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%を超えて感度が変動する場合はその原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±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37[共通]) 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。特に試料採取容器は使用に伴う劣化により回収率が悪くなるものもあるので、容器からの回収率は必ずチェックする。

(注38[脂肪酸エステル類]) 酢酸ビニルや酢酸エチル等の酢酸エステル類では質量数43が他の質量数よりも感度が良いが、定量用質量数として用いる場合には、妨害物質の影響を検討した上で設定する必要がある。また、アクリル酸メチルでは、例示したいずれの質量数でも、大気試料の測定では妨害物質の影響を受ける可能性があるため、事前に影響を受けないことを確認しておく必要がある。

(注39[共通]) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標準量下限値(第1部第1章の表3参

照)より大きい時には、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。

(備考1) エピクロロヒドリンや酢酸ビニルなどの湿度の低下により回収率や保存性がとくに悪くなる物質を測定する場合には、採取する大気的气温と湿度に応じて、表3のように実施する必要がある。表中のAの気象条件では大気中の水分量が少ないので、試料採取前に採取容器に水を添加して湿度の低下を防ぐ必要がある。この例示では6L容器の80%まで大気を採取し、採取後に2倍希釈まで加圧(160kPa程度)することを想定し、水の添加量を80 μ Lとしている。Bの気象条件では採取後に加湿ゼロガスで加圧希釈することで対応可能であるが、Aの方法による対応も可能である。Aの方法は採取前に行う行為であることから、25 $^{\circ}$ C未満の季節ではAの方法で対応し、それよりも高い季節では地域の気象条件を基に判断するとよい。加圧採取法の場合には、Aの方法による。

表3 6L採取容器に8割大気を採取する場合の気象条件による対応

		採取大気相対湿度(%)									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
採取大気 の気温 ($^{\circ}$ C)	0	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	10	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
	15	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
	20	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B
	25	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C
	30	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
	35	A	B	B	B	B	C	C	C	C	C
	40	A	B	B	B	C	C	C	C	C	C

* 6Lの採取容器に容器の8割まで大気を採取した後、2倍に加圧希釈する場合の、容器内の相対湿度の低下を防ぐ対応。

A: 採取前に水80 μ Lを添加する(採取時の湿度低下防止のため)。採取後は乾燥ゼロガスで加圧希釈する。

B: 採取後に80%加湿ゼロガスで加圧する(採取後の湿度低下防止のため。Aの方法で対応してもよい。)

C: 乾燥ゼロガスで加圧可能(AやBの方法を実施してもよいが、容器内で水分が飽和する可能性もある)。

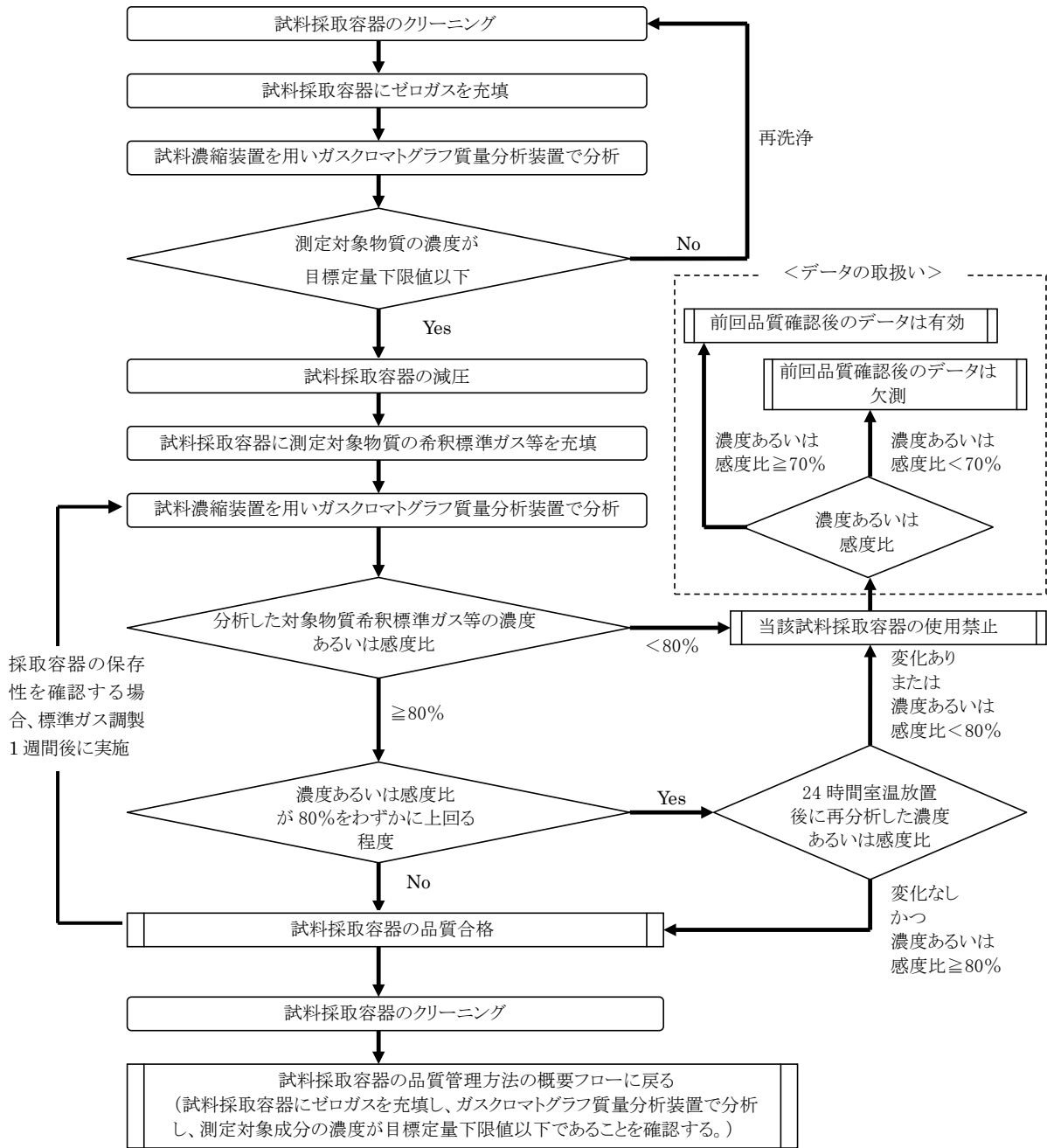


図2 試料採取容器の品質管理方法の概要

第2節 固体吸着—加熱脱着—ガスクロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

カーボンモレキュラーシープ及びグラファイト化カーボンを二層に充てんした捕集管を用いて、必要に応じて除湿しながら大気中の測定対象物質を一定流量で吸引捕集する。捕集管を冷媒により冷却したコールドトラップに接続し、ヘリウムガス等を流しながら加熱し、測定対象物質を脱着してコールドトラップに再濃縮する。

このコールドトラップを加熱して、脱着する測定対象物質をキャピラリーカラムに導入してGC-MSにより分離、定量する。

本法では原理的にほとんどのVOCsの測定が可能であるが、本マニュアルに示す方法で同時に測定できるものとして、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンがある。通常、捕集物の全量をカラムに導入するため、濃度が高い物質では内径の小さいカラムに対して過負荷になりやすく、また、検量線の範囲をはずれるおそれもあるので注意する。

なお、アクリロニトリルは吸着剤からの回収が不安定となるおそれがあり、1,3-ブタジエンは加熱脱着時の熱により分解するおそれがある。さらにベンゼンは吸着剤のブランク値が大きく、定量下限付近の濃度の測定が難しくなるおそれがあり、これらの物質を測定する場合は測定条件の変更など、個別の対応が必要となる。

2 試薬

(1) 標準物質

第1節、2の(5)に準ずる。

(2) 標準原ガス(1 μ g/mL)

第1節、2の(6)に準ずる。

(3) 混合標準ガス(5ng/mL) (注1) (注2)

高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、(2)の標準原ガスの5mLを注入し濃度5ng/mLの混合標準ガスを調製する。

(4) 内標準原ガス(1 μ g/mL)、内標準ガス(1ng/mL)

内標準原ガスは第1節、2の(9)、内標準ガスは(3)に準じて調製する。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は図1に示す通り、捕集管のカーボンモレキュラーシープ側に流量調整装置、ポンプ、ガスメータの順に接続する。試料採取はグラファイト化カーボン側から行い、必要に応じてその前部に除湿管を接続する。流量制御は捕集管の排気側にマスフローコントローラ等の定流量装置を使用して行う。

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や配管類の材質は、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鈍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影響のないことを確認する必要がある。特にふっ素樹脂、ポリイミド以外の材質についてはできる限り使用を避ける。

試料採取装置に使用する器具等は十分に洗浄し、汚染を低減する。また、試料採取に当たっては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かぎり低減する。

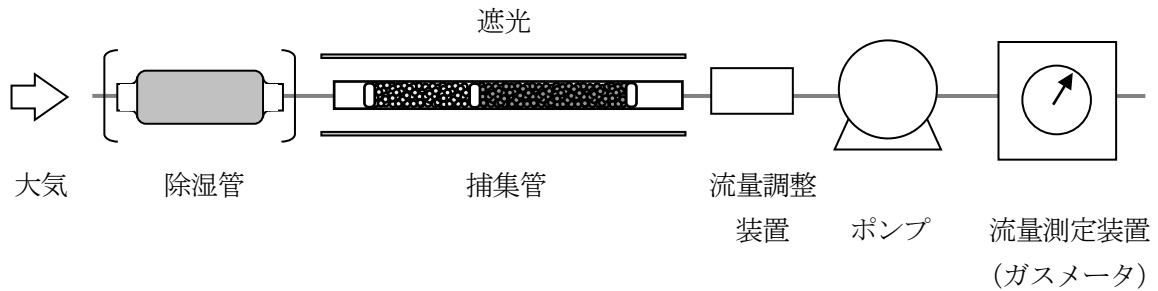


図1 固体吸着 - 加熱脱着法による試料採取装置の概要

a) 捕集管

図2に例示するようなものであって、次の条件を具備していること。

内径3mm程度のガラス製等の管で両端を密閉できるものに、グラファイト化カーボン(注3)の0.1gとカーボンモレキュラーシブ(注4)の0.15g程度を石英ウールで分離して充てんし、両端を石英ウールで固定したもの。

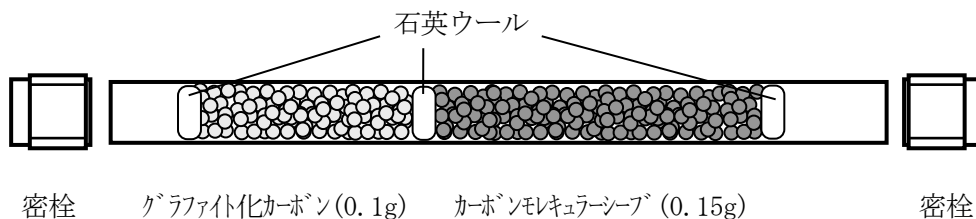


図2 固体吸着 - 加熱脱着法の捕集管の例

b) 除湿管

除湿管は大量の試料採取を行う際に用いる。捕集管と雨よけを接続できるように両端を外径4~6mmに絞ったガラス管(内径20mm程度、長さ100mm程度)に過塩素酸マグネシウムを約15g充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。両端を密栓し、使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する。

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、かつ低流量でも精度よく作動する性能を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

d) 流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を2~200mL/minの範囲で制御でき、設定流量に対して±10%以内の制御精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 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0.001L/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のが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 試料導入装置

採取済みの捕集管を加熱して、脱着する測定対象物質をトラップ管に濃縮する。このトラップ管を加熱し、脱着する測定対象物質をGC-MSに導入する装置であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.5mm程度の中空細管、又は内径2mm以下の細管に適切な吸着剤等を充てんしたものを取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。(注5)

(3) GC-MS

a) 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が可能なもの。

b) キャピラリーカラム

内径0.25~0.32mm、長さ25~60mの溶融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン又はシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

c) 検出器 (MS)

EI法が可能で、SIM検出法、又はスキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。(注6)

d) キャリヤーガス

ヘリウム (純度99.999vol%以上)。

e) 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。

f) 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

本法は採取した試料の全量を測定に供するため、第1節の容器採取法及び第3節の固体吸着 - 溶媒抽出法よりも一般にカラムへの試料負荷量が多い。最適な捕集量は、大気濃度、試料注入方法 (スプリット法、スプリットレス法)、検出方法 (SIM検出法、スキャン検出法) 等を考慮して決定するが、分析カラムへの過負荷を避けるため、原則として分析カラムへの試料負荷量は100ng以下になるようにする。また、揮発性の高い物質では破過が起こるおそれもあるので、捕集量は1~10Lの範囲で行う。(注7)

24時間の連続捕集が不可能な場合は短時間捕集を繰り返して行い、24時間平均値を算出する。

(1) 捕集管の洗浄

捕集管のカーボンモレキュラーシブを充てんした側から毎分50mL程度の高純度窒素等を

流しながら、捕集管内の空気を十分置換する。その後、高純度窒素等を流したまま300℃で6時間以上保つことにより内部を空焼き後、放冷し、両端を密栓する。なお、カーボンモレキュラーシーブは酸素の存在下で加熱するとブランクが増加するものもあるので、内部の空気を高純度窒素等で十分置換した後、空焼きや加熱脱着の操作を行う必要がある。また、300℃を超える温度で長時間空焼きすると、炭素の酸化が進み性能が変化することがあるので注意する。

一括して捕集管の空焼きを行った場合、同じ空焼きをしたロットから少なくとも10%以上の割合で所定の操作によりブランク値を測定し、その大気濃度に換算した濃度が、目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)以下であることを確認する。目標定量下限値を超える場合には、この捕集管を含めて一括して空焼きをした捕集管は、全て再度空焼き洗浄し直す。

(2) 試料採取

a) 24時間値の測定、平行測定及び2重測定のための試料採取

捕集管の密栓を外し、図1のように、カーボンモレキュラーシーブ側を試料採取装置に取り付け、グラファイトカーボン側には必要に応じてステンレス鋼製細管、除湿管、雨よけを取り付けて、試料採取の全経路に漏れがないことを確認した後、ポンプを作動し、24時間で10L程度になるように流量を調節する。(注7)(注8)(注9)

試料採取終了後は捕集管の両端を密栓し、活性炭入りの密閉容器に保管する。捕集管は原則として洗浄後1週間を経っていないものを使用する。

また、常時、同一条件で2本以上の捕集管を用いて、同時採取を行い、平行測定(注10)及び2重測定用捕集管として使用する。並行測定用捕集管としては必要に応じて、2重測定用捕集管としては一連の試料採取において試料数の10%以上の割合で使用する。

b) 24時間平均値の測定、平行測定及び2重測定のための試料採取

a)と同様に採取装置に接続後、あらかじめ設定した流量で捕集を開始する。捕集量と捕集流量から求めた一定時間後にポンプを止め、捕集管の両端を密栓し、活性炭入りの容器に保存する。また、常時、同一条件で2本以上の捕集管を用いて、同時採取を行い、平行測定(注10)及び2重測定用捕集管として使用する。並行測定用捕集管としては必要に応じて、2重測定用捕集管としては一連の試料採取において試料数の10%以上の割合で使用する。なお、捕集時間が24時間以下の場合には、1日当たり24/n回(nは捕集時間;n=3時間では8回など)の採取を行い、24時間平均値を求める。

(3) トラベルブランク試験のための操作

トラベルブランク試験用として、試料採取に際して密栓した捕集管を、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き、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。(注11)

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	: メチルシリコン被覆キャピラリーカラム(注12)
	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
インターフェース温度	: 220°C
キャリアーガス	: ヘリウム 1~3mL/min
イオン源温度	: 200°C
検出法	: SIM検出法又はスキャン検出法

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 { $m/z = 18\sim 300$ 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) 試料の濃縮

採取した2本の捕集管の内、1本について密栓を外し、グラファイト化カーボン側から毎分10~30mL程度の高純度窒素等を通して、検量線作成時と同量の内標準ガスを注入し、十分に吸着してから液体窒素等で温度制御したトラップ管に接続する。捕集管にキャリアーガスを流し、残存する空気を十分置換した後、一定時間加熱して脱着する測定対象物質をトラップ管に濃縮する。

(3) 試料の測定 (SIM検出)

- 各測定対象物質毎の測定用質量数 (第1節の表2の定量用質量数と確認用質量数を参照)を設定する。
- トラップ管を短時間で昇温し、脱着する測定対象物質をGC-MSに導入する。
- a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注13)
- クロマトグラム上の各測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて試料中の各測定対象物質の重量(A_s :ng)を求める。(注13)

(4) 試料の測定 (スキャン検出)

- 測定用パラメータを設定する。
- トラップ管を短時間に昇温し、脱着する測定対象物質をGC-MSに導入する。
- a)で設定した条件で (m/z) = 10~300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。
- 取り込んだデータから各測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。
- 検出された各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(5)により作成した検量線を用いて、試料中の各測定対象物質の重量 (A_s :ng) を求める。(注14)

(5) 検量線の作成

a) 洗浄済みの捕集管に毎分10~30mL程度の高純度窒素等を流しながら、混合標準ガスの一定量(数mL)及び内標準ガスの5mLを添加し十分に吸着させた後、(2)から(3)又は(4)までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。混合標準ガスの分取量を0~5mLの範囲で少なくとも5段階程度変えて、同様に測定する。

b) a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からGC-MSへの注入量が検量線の間mediate程度のもを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを用いて、定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。(注15)

c) それぞれの濃度毎に各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注16)

d) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

(6) 操作ブランク試験

試料用の捕集管と同一の洗浄ロットの捕集管について、(2)から(3)又は(4)までの操作を行い操作ブランク値を求める。(注17)

(7) トラベルブランク試験

4の(3)で持ち運んだトラベルブランク試験用の捕集管について、(2)から(3)又は(4)までの操作を行い、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18)

(8) GC-MS装置の感度試験

検量線の間mediate程度の重量になるように混合標準ガスを捕集管に添加後、(2)から(3)又は(4)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19)

(9) 2重測定

4の(2)で採取した2重測定用の捕集管について、(2)から(3)又は(4)の操作を行って測定対象物質の重量を測定する。(注20)

6 検出下限値、定量下限値の測定

洗浄済みの捕集管に検量線作成時の最低濃度(定量下限付近)の混合標準ガスを添加して、5の(2)から(3)又は(4)まで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、各測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を計算する。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、混合標準

ガス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21)

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(3)又は(4)及び(7)で得られた結果から式(3)を用いて大気中の各測定対象物質の濃度を算出する。

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

C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : 試料中の各測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 各測定対象物質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。

V : ガスメータで測定した捕集量 (L)

t : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温 (°C)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)。湿式型積算流量計の場合には (P-Pw) を用いる。
ここで、Pwは試料採取時の平均気温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)

なお、n時間値 (C_i) を測定したものでは $C = \sum C_i / (24/n)$ で24時間の平均値を求める。

(注1) 測定対象物質によってはパーミエーションチューブ法もしくは拡散チューブ法によって調製した標準ガスを使用することもできる。

(注2) 標準溶液を使用することもできるが、その場合は希釈溶媒が測定対象物質の測定に影響しないことを確認する。

(注3) グラファイト状の炭素であって、測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。市販されているものもある。

(注4) 合成樹脂等を焼成することにより製造された活性炭であって、測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。市販されているものもある。

(注5) トラップ管の材質はガラス製又は熔融シリカ製の中空管が使用できる。吸着剤を充てんしたトラップ管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。

(注6) 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7) 捕集量は、濃度や分析機器の感度に応じて変えてもよいが、捕集量を増加する場合には、捕集効率と同時にカラムへの負荷量についてもあらかじめ確認する。

(注8) 流量が極端に小さい場合、分子拡散により破過容量が小さくなったり、吸引試料以外の空気の洩れ込みに起因する影響があるので注意する。空気の漏れ込みによる影響を低減するため、除湿管と捕集管の間にステンレス鋼製等の細管を接続するとよい。また、必要であれば細管の前に粉じんを除去するフィルタを接続するが、これらについて測定対象物質の汚染や、吸着による減衰を引き起こさないことを確認する。

(注9) ガラス製等の透明な捕集管を使用して長時間試料採取を行う場合には、アルミ箔等を巻き付け遮光する必要がある。

(注10) 検出器の定量範囲を超えた場合、カラムへの負荷量を超えた場合などの再測定用に用いる。

(注11) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注12) 市販品として、US EPA Method 624に対応するカラムがある。

(注13) 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 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14) 分析カラムへの過負荷等で最初の捕集管での各測定対象物質のクロマトグラムが不良の場合には、平行測定用の捕集管についてスプリット比等を変えて、同様の操作を行い測定する。

(注15) 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16) 測定対象物質のいずれかの強度比が 5の(5)のb)で求めた値の90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準ガスを再度測定する。

(注17) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)を超える場合には、再洗浄や機器の調製等を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

(注18) 各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算出する。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場合の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$: 大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(3)又は(4)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算出する。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、再度試料採取を行う。第1部第1章の図1を参照のこと。

(注19) 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には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。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)。差が大きい時には、原則として欠測扱いとして、その原因をチェックし再度試料採取を行う。

(注21) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第3節 固体吸着—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

カーボンモレキュラーシーブを充てんした捕集管に大気試料を除湿しながら通気して、測定対象物質を捕集後、適切な溶媒で抽出し、GC-MSで分析する方法である。この方法によりクロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼンのVOCsが同時に測定できる。

濃縮した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、試料の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吸着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り、捕集管のブランク値は問題とならない等の利点もあるが、抽出溶媒のブランク値が定量下限値に影響する。捕集管の捕集効率や溶媒による回収率をあらかじめ検討しておく必要がある。

なお、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエンは本マニュアルに示す捕集量では破過のおそれがあり、また、アクリロニトリルは溶媒による抽出率が低いなど、これらの物質を測定する場合には測定条件の変更など、個別の対応が必要となる。

2 試薬

(1) 二硫化炭素

1 μ L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。(注1)

(2) 過塩素酸マグネシウム

元素分析用(粒径300~700 μ m)

(3) 標準物質

クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼンは純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(4) 標準原ガス(1 μ g/mL)

第1節、2の(6)に準ずる。(注2)

(5) 混合標準ガス(0.1 μ g/mL)

(4)の標準原ガスを容量比混合法で、ゼロガス(第1節、2の(2)参照)を用いて10倍に混合希釈して調製する。混合標準ガスの濃度は標準原ガスの濃度と希釈倍率により変えてもよい。

(6) 内標準原液(1000 μ g/mL)

内標準物質(トルエン- d_8)の100mgを精秤し、二硫化炭素100mLに溶解する。

(7) 内標準溶液(100 μ g/mL)

(6)の内標準原液を二硫化炭素で10倍に希釈し、100 μ g/mLの内標準溶液を調製する。

3 器具及び装置

(1) 抽出瓶

スクリーキャップバイアル(容量2mL)

(2) マイクロシリンジ

容量5 μ L又は10 μ L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、除湿管、捕集管、流量調整装置（マスフローコントローラ）、ポンプ、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鈍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。特にふっ素樹脂、ポリイミド以外の材質についてはできる限り使用を避ける。

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、試料空気ですべて採取装置を洗浄・置換して汚染や吸着をできるだけ低減する。

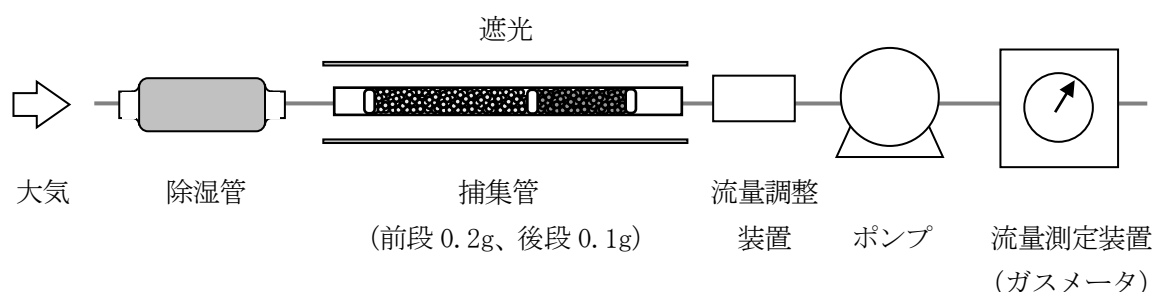


図1 固体吸着-溶媒抽出法による試料採取装置の概要

a) 捕集管

図2のように内径3~4mm程度のガラス管にカーボンモレキュラシーブ(注3) 0.2gと0.1gを2層に充てんし、両層の間と両端を石英ウールで押さえる。毎分50mL程度の高純度窒素等を流して捕集管内の空気を十分置換した後、高純度窒素等を流したまま300°C程度で2時間空焼き洗浄し冷却後、両端を密栓したものを。両端を溶封したものは、長期間の保存が可能であるが、密栓したものはなるべく使用直前に調製する。(注4)

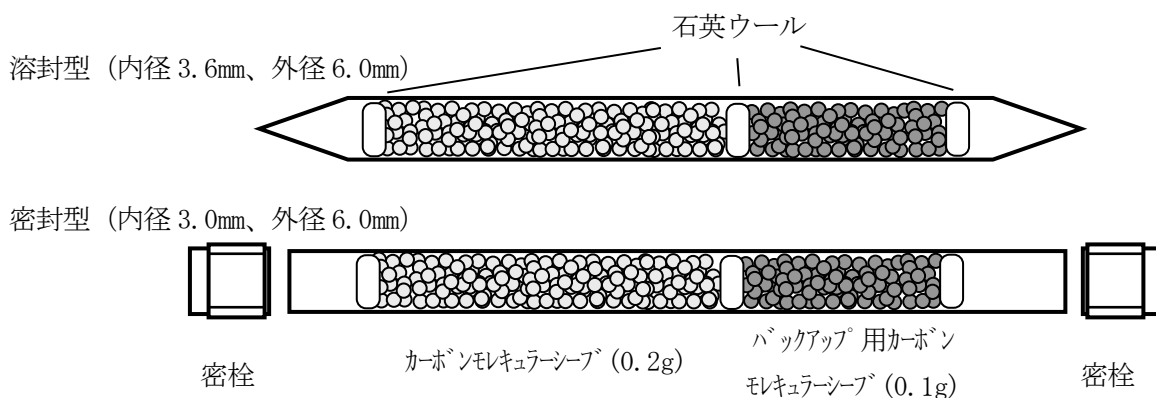


図2 固体吸着-溶媒抽出法の捕集管の例

b) 除湿管

捕集管と雨よけを接続できるように両端を外径4~6mmに絞ったガラス管(内径20mm程度、長さ100mm程度)に過塩素酸マグネシウムを約15g充てんし、両端を石英ウールで押さえたもの。両端を密栓し、使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する。

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、これと同等以上の性能を有するもの。

d) 流量調整装置(マスフローコントローラ)

流量を10~500mL/minの範囲で制御でき、設定流量に対して±10%以内の制御精度を有するもの。又は、これと同等以上の性能を有するもの。

e) 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0.001L/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0.25~0.32mm、長さ25~60m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99.999vol%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

試料は除湿管を付けた捕集管の0.2g層側から0.1L/min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き、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。(注5)

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。

捕集管は原則として洗浄後、1週間以内に使用する。

(2) 試験液の調製

捕集管から両層の吸着剤を一緒に抽出瓶に取り出し、二硫化炭素1mLを加えて栓をし、泡が出なくなるまで時々振り混ぜた後、内標準溶液(100 μ g/mL)を1 μ L加えたものを試験液とする。(注6)

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一の洗浄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 0.25mm、長さ 60m、膜厚 0.25 μ m
カラム温度	: 40°C (1分間保持) \rightarrow (10°C/min) \rightarrow 200°C
注入口温度	: 200°C
試料注入法	: スプリット (スプリット比= 1 : 20)
インターフェース温度	: 220°C
キャリアーガス	: ヘリウム 1mL/min
イオン源温度	: 200°C
検出法	: 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。

(2) 試験液の測定 (SIM検出)

a) 各測定対象物質毎の測定用質量数 (第1節の表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 μ L程度をGC-MSに注入する。

c) a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注7)

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

(3) 検量線の作成

a) 毎分10~30mL程度の高純度窒素等を流して、混合標準ガス(0.1 μ g/mL)の0~10mLを捕集管に十分吸着させた後、4の(2)の操作を行い、溶液濃度として0~1 μ g/mLの範囲で5段階程度の混合標準濃度系列を調製する。(注8)

b) a)で調製した混合標準濃度系列の1 μ L程度を試験液と同様にGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。

c) b)で測定した検量線用混合標準濃度系列の中から各測定対象物質のGC-MSへの注入量が検量線の間程度のもを選び、各測定対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さをを用いて強度比を算出する。(注9)

d) 混合標準濃度系列毎に各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、c)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注10)

e) 各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

(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、各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注11)

(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各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12)

(6) GC-MS装置の感度試験

混合標準濃度系列の中から中間程度の濃度のもを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、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13)

(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、各測定対象物質の重量を測定する。(注14)

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)の混合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、(As-At)にAを代入して、7の濃度の式(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、各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物質では操作ブランク値を測定し、混合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15)

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。

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

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

7 濃度の算出

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

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

C : 20°Cにおける大気中の各測定対象物質の濃度(μg/m³)

A_s : GC-MSに注入した試験液中の各測定対象物質の重量(ng)

A_t : 各測定対象物質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)。湿式型積算流量計を使用しているときには積算流量計の平均水温(°C)

P : 試料採取時の平均大気圧(kPa)。湿式型積算流量計の場合には(P-P_w)を用いる。
ここで P_wは試料採取時の平均気温 t 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) 標準溶液を用いる場合は、各測定対象物質の標準物質100mgを二硫化炭素100mLに溶解して標準原液(1000 μ g/mL)を調製し、10倍に希釈混合して、混合標準溶液(100 μ g/mL)を調製する。市販の標準溶液を用いてもよい。
- (注3) 測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。市販されているものもある。
- (注4) 新しく調製又は購入した捕集管は十分空焼きした後、同一の洗浄ロットから少なくとも10%以上の割合でブランク値の測定を行い、その大気濃度への換算値が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)以下であることを確認する。なお、300°Cを超える温度で長時間空焼きすると炭素の酸化が進み、カーボンモレキュラシーブの性能が変化することがあるので注意する。
- (注5) 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6) 10試料に1回の割合で両層を別々に抽出し、0.1gの層に測定対象物質がないこと、即ち0.2gの層が破過していないことを5の試験操作を行って確認する。
- (注7) 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c)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8) 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、抽出瓶に二硫化炭素1mLを加えて栓をし、混合標準溶液(100 μ g/mL)を0.5~10 μ L、内標準溶液1 μ Lを添加して5段階程度の混合標準濃度系列を調製してもよい。
- (注9) 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10) 測定対象物質のいずれかの強度比が5の(3)のc)で算出した値の90~110%の範囲を超える場合は、その濃度の混合標準濃度系列を再度測定する。
- (注11) 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(第1部第1章の表3参照)を超える場合には、再洗浄や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12) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s : 大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値が、トラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大き

く、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合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。第1部第1章の図1を参照のこと。

(注13) 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 $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注14) 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 $\pm 15\%$ 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15) 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標定量下限値(第1部第1章の表3参照)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。