

第3章 大気中のナフタレン等揮発性及び半揮発性有機化合物の測定方法	1
固体吸着－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	4
5 試験操作	6
6 検出下限値、定量下限値の測定	7
7 濃度の算出	8

第3章 大気中のナフタレン等揮発性及び半揮発性有機化合物の測定方法

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

スチレン-ジビニルベンゼンを充てんした捕集管に大気試料を通気し、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、ベンゾトリクロライド、1,2,4-トリクロロベンゼンを吸着して採取する。採取した試料はジクロロメタンで抽出し、濃縮したものをGC-MSで分析する。(注1)

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に示すように $1\text{ng}/\text{m}^3$ としているが、環境濃度の実態把握を行う観点から、試料採取量と分析装置の感度を基に求めた濃度である。実際にはナフタレンのように操作ブランクが存在するものもあり、ブランク値及びブランク値から求めた定量下限値が目標定量下限値の $1\text{ng}/\text{m}^3$ を超えることもある。よって、装置の感度としては $1\text{ng}/\text{m}^3$ を測定できるよう調製し、操作ブランクのある物質についてはブランクを低減して定量下限値を下げるよう努め、定量下限値が目標定量下限値を上回る場合には、測定した大気濃度が定量下限値を超えるようブランクレベルを管理する。(注2)

2 試薬

(1) ジクロロメタン

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

(2) 標準物質

ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、ベンゾトリクロライド、1,2,4-トリクロロベンゼンは純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。

(3) 標準原液 (1 mg/mL)

標準物質の100 mgをジクロロメタンに溶解して100 mLとする。

(4) 混合標準溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及び (0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

各標準原液の1 mLをジクロロメタンに溶解して100 mLとし (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、さらにこの溶液1 mLをジクロロメタンに溶解して50 mLとする (0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

(5) 検量線用混合標準溶液 (0.2~500 ng/mL)

混合標準溶液 (0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の10~500 μL 及び (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) の10~500 μL と内標準溶液100 μL を10 mLのジクロロメタンに希釈して8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。(注3)

(6) 内標準物質

ナフタレン- d_8 等を用いる。試薬は純度95%以上のもの。

(7) 内標準溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

ナフタレン- d_8 100 mgをジクロロメタンに溶解して100 mLとし、さらにジクロロメタンで100倍に希釈する。

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。止むを得ず試料採取用の導管等を用いる場合は、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。

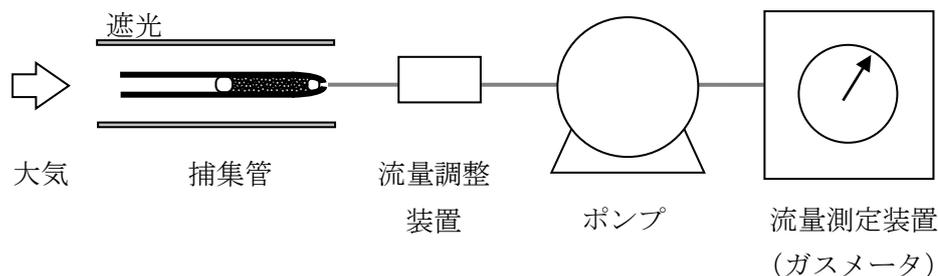


図1 捕集管による高極性化学物質の試料採取装置の概略

各構成要素は次の条件を具備しているもの。

a) 捕集管

粒径 250～800 μm 程度の精製済みスチレン-ジビニルベンゼン（以下、捕集剤とする）400mg程度を充填したもの。捕集剤は、対象物質を十分に保持し、ジクロロメタンにより抽出できるもの。または、これと同等の性能を有するもの。（注4）

捕集管として、次の2つのタイプから選択して用いる。

イ) ガラス管型の捕集管

図2に示すように、ガラス管に捕集剤を充填し、両端を石英ウールや石英フィルタ等で固定したもの。（注5）（注6）

ロ) ルアーデバイス型の捕集管

液体用シリンジと接続可能な構造をもつ樹脂製の管に充てんしたもの（図2）。管の材質はジクロロメタンにより対象物質が溶出しないもの。又はこれと同等の性能を有するもの。（注7）（注8）

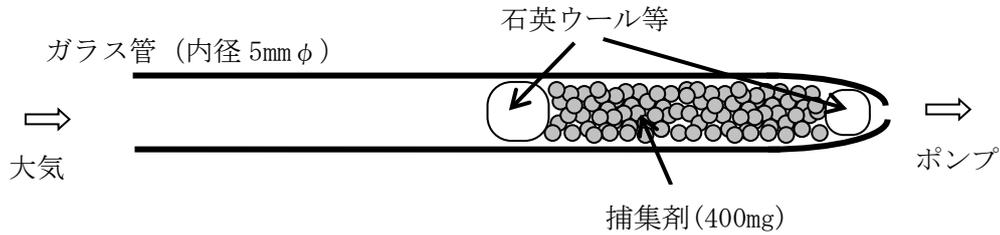
b) 流量調整装置（マスフローコントローラ）

設定流量に対して $\pm 5\%$ 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吸引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。

イ) ガラス管型



ロ) ルアーデバイス型

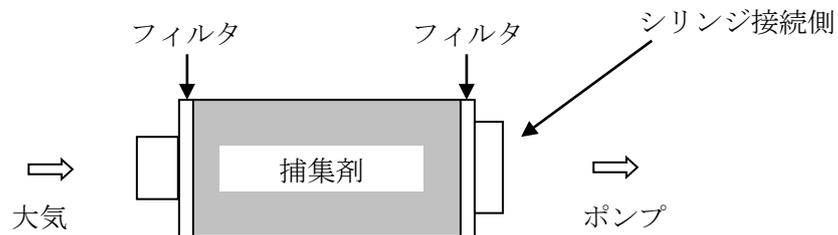


図2 捕集管の例

d) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.01L/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(2) 供栓付試験管

内容積10mL程度の供栓付きのもので目盛り付のもの。

(3) 超音波抽出装置

(4) マイクロシリンジ

(5) 液体用シリンジ

容量5mL程度のガラス製目盛り付き注射筒。

(6) 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30 mの熔融シリカ製のものであって、内面に5%フェニルメチルシリコン等を被覆したもの、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°C程度に保つことができるもの。

g) 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70eV程度のもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 捕集管の洗浄

イ) ガラス管型の捕集管の場合

市販の精製済み捕集剤を充填して用いるが、ブランクが検出される場合には、ソックスレー等によりジクロロメタンで洗浄してから充填し、密封する。または、精製済みの捕集剤が充填された市販の捕集管を用いる。作成した捕集管は密栓してアルミ箔で包み、ステンレス製の密閉容器に入れて試料採取時まで保存する。(注6)

操作ブランク用及びトラベルブランク用の捕集管についても、捕集管のロットや洗浄時期、保管方法など、試料採取用と同一条件で準備する。

ロ) ルアーデバイス型の捕集管の場合

捕集管の上部にジクロロメタン10mLを入れた液体用シリンジを接続し、1mL/min程度の流速で捕集管内に穏やかに通して、捕集管内の対象物質等を抽出させる。さらにアセトンを用いて同じ操作を行う。この捕集管に高純度窒素等を流してアセトンを除去した後、捕集管の両端を密栓し、アルミ箔で包み、密閉容器に入れて試料採取時まで保存する。

操作ブランク用及びトラベルブランク用の捕集管についても、捕集管のロットや洗浄時期、保管方法など、試料採取用と同一条件で準備する。

(2) 試料採取

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する。(注9)

捕集管をアルミ箔等で遮光し、試料を700 mL/min程度の流量で24時間採取する。捕集量(V : m³)を記録する。(注10) (注11)

試料採取後、捕集管の両端を密栓し、アルミ箔で包み、密閉容器に入れて分析時まで冷蔵庫で保存する。試料は採取後7日以内に抽出する。

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12)

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。

(3) 試験液の調製

a) 抽出操作

イ) ガラス管型の捕集管の場合

捕集管を保存用の密閉容器から取出し、両端の栓を外した後、捕集剤を共栓付試験管に取り出して、ジクロロメタン3mLを加え15分間の超音波抽出を行う。抽出液の大部分を別の試験管に移し、捕集剤を残した試験管に再度ジクロロメタン3mLを加えて同様の抽出操作を行い、先の抽出液と合わせる。さらに捕集剤を少量のジクロロメタンで洗い込み、その洗液を先の抽出液に合わせる。(注13) (注14) (注15)

ロ) ルアーデバイス型の捕集管の場合

捕集管を保存用の密閉容器から取出し、両端の栓を外した後、図3のように、上部に液体用シリンジを接続する。捕集管内を抽出液が流れる方向は試料採取空気の流れと逆方向とする。(注15)

液体用シリンジにジクロロメタン5~6mL程度を入れ、1mL/min程度の流速で捕集管内に流し、共栓付試験管の5mLの目盛まで抽出する。

b) 濃縮操作

a)で調製した抽出液に室温で高純度窒素を穏やかに吹き付けてジクロロメタンを気散して1mLまで濃縮する。この濃縮液に内標準溶液10 μ Lを加えて試験液とする。(注16) (注17)

(4) 操作ブランク試験液の調製

(1)において操作ブランク用に準備した捕集管について(3)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(5) トラベルブランク試験液の調製

(2)においてトラベルブランク試験を実施した捕集管について(3)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(6) 2重測定用試験液の調製

(2)において2重測定を実施した捕集管について(3)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

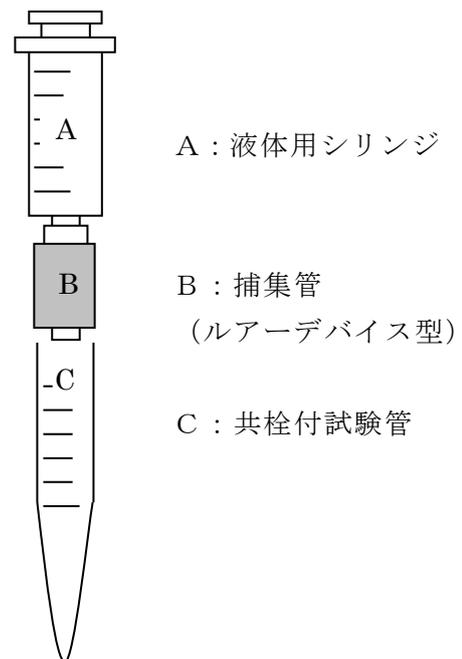


図3 捕集管からの抽出操作

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	: 5%フェニルメチルシリコン被覆キャピラリーカラム 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm
カラム温度	: 60°C (1分間保持) → (10°C/分) → 250°C (5分間保持)
注入口温度	: 250°C
試料注入法	: スプリットレス
インターフェイス温度	: 250°C
キャリアーガス	: ヘリウム 65 kPa
イオン源温度	: 250°C
検出法	: SIM検出法
モニターイオン	: 表1参照

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(3)で調製した試験液の1 μLをGC-MSに注入する。
- 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18)
- 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。

表1 測定対象物質のGC-MS測定用質量数と対応する内標準物質の例

物質名	定量用質量数	確認用質量数
ナフタレン	128	127
1-メチルナフタレン	142	141
2-メチルナフタレン	142	141
ビフェニル	154	153
ベンゾトリクロライド	159	161
1, 2, 4-トリクロロベンゼン	180	184
ナフタレン-d ₈	136	

(3) 検量線の作成

a) 2の(5)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。

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) が検量線の間程度のもを選び、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19)

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20)

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。

(4) 操作ブランク試験

4の(4)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21)

(5) トラベルブランク試験

4の(5)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22)

(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、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23)

(7) 2重測定

4の(6)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24)

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25)

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。

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

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

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。

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

C : 20°Cにおける大気中の測定対象物質の濃度 (ng/m³)

A_s : GC-MSに注入した試験液中の測定対象物質の重量 (ng)

A_t : 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 (m³)

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)

- (注1) ベンゾトリクロライドは加水分解を受けやすい物質である。検証試験においては水分による影響は見られなかったが、雨天時や高湿度時には水滴が捕集管の中へ入らないよう試料の取り扱いには注意すること。
- (注2) ナフタレンは操作ブランクが検出され、ブランク値から求めた定量下限値が目標定量下限値 ($1\text{ng}/\text{m}^3$) を超える場合もあるが、大気濃度がある程度存在していることから、大気濃度 (測定値からブランク値を差し引いた値) がブランク値から求めた定量下限値よりも大きくなることで有効な測定値とすることができる。トラベルブランクの精度管理を参照のこと。(注23)
- (注3) 各物質によって大気中の濃度が異なるので、ここでは広い濃度域で検量線を作成しているが、物質ごとに濃度差をつけて調製してもよく、また、低濃度域と高濃度域のそれぞれで検量線を作成してもよい。
- (注4) 捕集剤として、例えば表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上、ポア径 90\AA 程度のもの。精製済みのものが市販されている。
- (注5) スチレン-ジビニルベンゼンは静電気の影響で様々なところに付着する。捕集剤の重量を量り取る際には、薬包紙の代わりにアルミホイルを用いると多少は操作しやすい。また、ビーカー内で重量を測定し、アセトンやジクロロメタン等の溶媒を入れ、溶媒とともにガラス管内に流し込む方法もある。内壁に付着した捕集剤も溶媒により落とし込むとよい。溶媒は高純度窒素を通気して除去する。
- (注6) ガラス管に 400mg 又はそれ以上充填されたものが市販されている。ブランクが測定に影響ないレベルであることを確認して用いる。(注2)
- (注7) 市販の樹脂製のものにはビフェニルが溶出するものがあるので、確認して使用すること。
- (注8) 充填されたものが市販されているが、事前に十分な洗浄を行い、ブランクを低減する。また、充填量が少ないものでは吸引流量の検討があらかじめ必要で、夏季を想定して 40°C 程度の空気を24時間吸引して破過が起きないことを確認する。吸引流量を下げる場合には目標定量下限値を満足することを確認して使用する。
- (注9) 試料は直接捕集管に採取することが望ましい。やむを得ず導管等を用いる場合はあらかじめ測定値に影響の無いことを確認しておき、試料採取においては測定場所の試料空気で導管内を置換して吸着をできるだけ低減する。また、導管の内面等の測定対象物質と接する部分が汚れていると吸着等の影響を受ける可能性があるため、定期的に導管等の洗浄又は交換を行うほか、導管類をできるだけ短くするといった対応が必要である。
- (注10) ルアーデバイス型の捕集管の場合、大気試料の採取方向と抽出溶媒の通液方向は逆となるので、捕集管の構造を考慮して大気を採取する。
- (注11) 40°C 条件の採取試験により決定した流量である。充填剤の仕様や量が異なる場合には、捕集できることをあらかじめ確認する必要がある。
- (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) 超音波による振動のため捕集剤が割れ、細かな捕集剤が試験液中を浮遊する状態となることがある。ガスクロマトグラフへの試験液の注入時に、この捕集剤がインサートやカラムに入り込む可能性もあるため、必要に応じてフィルタ等でろ過を行う。

(注14) 抽出液を別の試験管に移す際には捕集剤が移らないように注意する。

(注15) 抽出に用いる器具等はあらかじめジクロロメタンを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。抽出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注16) ナフタレンなど比較的高い濃度で存在するものは、濃縮しなくても定量できる。

(注17) 抽出液を加温しながら濃縮操作を行うと、対象物質も揮発する恐れがあるので、室温で行う。

(注18) 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19) 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20) 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21) 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22) 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23) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異ならないことを確認する。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24) 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25) 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、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。