

第3章 排出ガス中のヘキサクロブタジエン(HCBD)測定方法	1
第1節 フィルタ/吸収液/捕集剤捕集-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 試薬及び材料	2
3 器具及び装置	3
4 試料採取及び前処理	6
5 機器測定	15
6 検出下限値、定量下限値の測定	21
7 結果の報告	23
第2節 固相捕集法	27
1 測定方法の概要	27
2 試薬及び材料	28
3 器具及び装置	29
4 試料採取及び前処理	31
5 機器測定	36
6 検出下限値、定量下限値の測定	36
7 結果の報告	36



## 第3章 排出ガス中のヘキサクロロブタジエン(HCBD)測定方法

### 第1節 フィルタ/吸収液/捕集剤捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法

#### 1. 測定方法の概要

排出ガス中の HCBD を、円筒ろ紙などによる“ろ過捕集”、吸収瓶（インピンジャー）による“吸収捕集”や吸着剤カラムによる“吸着捕集”で捕集し、捕集部から抽出後、クリーンアップしてキャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ (GC) と二重収束型高分解能質量分析計 (HRMS) を用いる GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。

測定対象とする HCBD の本測定方法採用時の検出下限は  $1 \text{ ng/m}^3$  を目安とする。なお、この検出下限は試料採取量  $3 \text{ m}^3$ 、クリーンアップ使用量 1/10、最終濃縮液量  $100 \mu\text{L}$ 、GC-HRMS 注入量  $2 \mu\text{L}$  とした場合のブランクを加味した目安の下限であり、採取ガス量、クリーンアップ使用量等を適宜設定し、より低い下限を目指すのが望ましい(注1)。

## 2. 試薬及び材料

分析に用いる試薬及び材料はブランク試験を行い、HCBd の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

### a) 水

JIS K 0557 に規定する A4 (又は A3) の水。

### b) アセトン

JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### c) トルエン

JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### d) ヘキサン

JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### e) メタノール

JIS K 8891 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### f) ジクロロメタン

JIS K 8117 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### g) ノナン

測定に支障のない品質のもの。

### h) 硫酸ナトリウム

JIS K 8987 に規定するもの。

### i) 塩酸

JIS K 8180 に規定する特級、又は同等の品質のもの。

### j) 硫酸

JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

### k) 硝酸銀

JIS K 8550 に規定するもの。

### l) ヘキサン洗浄水

a)の水を d)のヘキサンので十分洗浄したもの。

### m) サンプルングスパイク用内標準物質

試料採取から抽出までの操作の結果を確認するために添加する内標準物質で、<sup>13</sup>C でラベルされた HCBd と同様の性質を持つ物質の適正な種類を 1 種類以上、適正な濃度にノナンなどで溶かした溶液を用いる。捕集確認用には、HCBd と同等の揮発性の高い物質を選択する必要がある。

### n) クリーンアップスパイク用内標準物質

抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の回収率を確認し、定量の基準とするために添加する内標準物質で、炭素原子が <sup>13</sup>C でラベルされた測定対象物質の、適正な濃度のノナン溶液などを用いる。

### o) シリンジスパイク用内標準物質

GC-HRMS への試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、サンプルングスパイク

及びクリーンアップスパイクで使用したもの以外の内標準物質を用いる（参考資料 表1に内標準物質の使用例を示す）。炭素原子が<sup>13</sup>Cまたは水素原子がdでラベルされた類似物質のうち、適正な種類及び濃度のノナンなど測定用試料と同じ溶媒のものを用いる。

**p) シリカゲル**

カラムクロマトグラフ用シリカゲル（粒径 63～212 μm）をビーカーに入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを 10 mm 以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130 °Cで約 18 時間加熱した後、デシケーター中で約 30 分間放冷する。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケーター中で保存する。

**q) 硫酸 (22 mass%) シリカゲル**

p)のシリカゲル 100 g に対して j)の硫酸 28.2 g を添加後、十分振とうし粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中で保存する。

**r) 硫酸 (44 mass%) シリカゲル**

p)のシリカゲル 100 g に対して j)の硫酸 78.6 g を添加後、十分振とうし粉末状にする。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中で保存する。

**s) 硝酸銀 (10 mass%) シリカゲル**

p)のシリカゲル 100g に対して k)の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液 (400 g/L) 28 mL を加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去する。硝酸銀シリカゲルは、調製後、密閉できる瓶に入れデシケーター中で保存する。なお、調製、保管にあたっては、極力遮光する。

**t) ガラス繊維ろ紙**

保留粒子径 0.5 μm 程度のもの。ブフナー漏斗に用いる。

**u) 窒素**

JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級。

**v) 質量校正用標準物質**

ペルフルオロケロセン (PFK) などの質量分析用高沸点成分を使用する。

**w) 標準物質**

内標準法による HCBd の同定及び定量に使用する標準物質は純度の保証された適切なものを使用する。

**x) 検量線作成用標準液**

w)の標準物質とサンプリングスパイク、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC-HRMS の定量範囲内で GC-HRMS の検出下限の 3 倍程度の低濃度から 5 段階程度をノナンで希釈して調製する（一例：HCBd の濃度が 0.1～400 pg/μL、<sup>13</sup>C-HCBd の濃度が 20 pg/μL）。

### 3. 器具及び装置

分析に用いる器具及び装置類はブランク試験を行い、測定対象物質の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

### (1) 試料採取装置

排出ガス採取装置は、原則として、採取管部、フィルタ捕集部、液体捕集部（I）、吸着捕集部（I）、液体捕集部（II）、吸着捕集部（II）、吸引ポンプ及びガス計量部からなる。本装置の概要を図 2-1 に示す。なお、測定する施設の種類によっては、円筒ろ紙の前に石英繊維ウール等の入ったダストチューブを用いる。

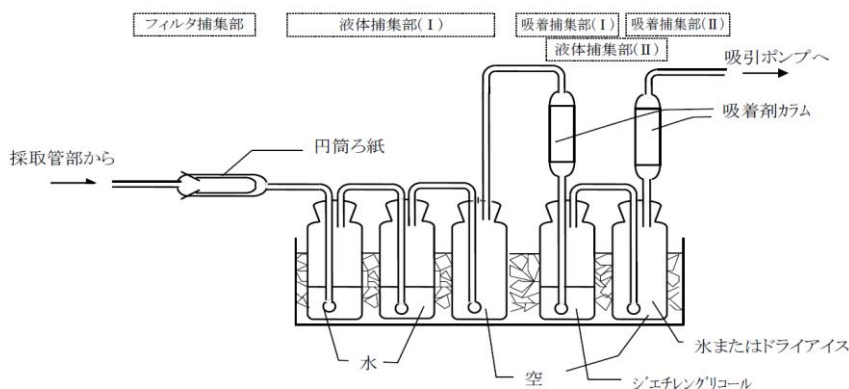


図 2-1 フィルタ/吸収液/捕集剤捕集の構成（一例）

#### a) 採取管部

採取管は、排出ガス温度に応じてほうけい酸ガラス製又は石英ガラス製のものを用いる。採取装置のダストが捕集される部分の温度を 120℃以下に保てない場合は、図 2-2 に示すような水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管は次の条件を満足するものとする。

- 1) 採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。ノズルの内径は 4mm 以上とし、これを 0.1 mm の単位まで正確に求めておく。
- 2) 先端は 30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。
- 3) 採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがあるてはならない。

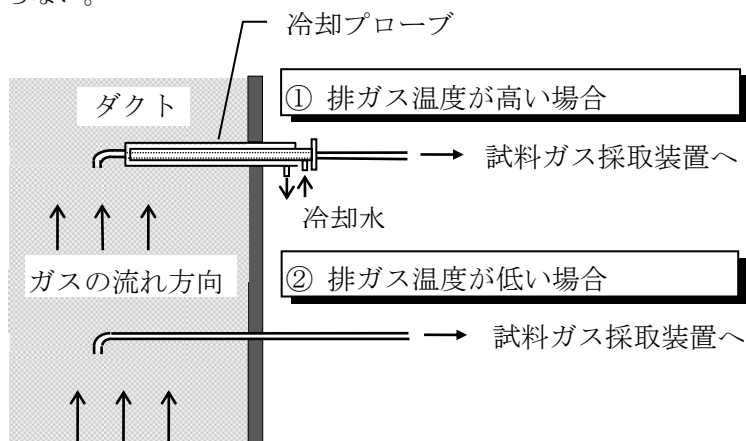


図 2-2 採取管部の概略図

#### b) フィルタ捕集部

フィルタ捕集部には、JIS Z 8808 の 8.3 (普通形試料採取装置) に規定する 2 形のダスト捕集器(ろ紙)を用いる。ろ紙はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。

ダスト量が少なくサンプリング及び測定に支障を来さない場合は、フィルタ捕集部を省略することができる。また、ダスト量が多い場合には円筒ろ紙の前にシリカ繊維などの入ったダストチューブを用いる。

#### c) 液体捕集部

内容積 0.5～1L の吸収瓶を直列に連結し、水を 100～300 mL 入れたものとジエチレングリコールを 100～300mL 入れたものの 2 種類を用いる。図 2-1 の例では、捕集部 (I) では 1 本目と 2 本目の吸収瓶に水を入れ、3 本目の吸収瓶は空とし、捕集部 (II) では 1 本目にジエチレングリコールを入れ、2 本目は空とした。

#### d) 吸着捕集部

洗浄、乾燥した吸着剤 40～70 g 程度をガラス管 (内径 30～50 mm、長さ 70～200 mm、容量 100～150 mL) に充てんし、両端をガラスウールなどによって、吸着剤が動かないように固定してカラムとし、液体捕集部 (I) と液体捕集部 (II) との間に縦形に連結して固定する。

捕集の確認のため、吸着剤カラムを 2 連で用いる。液体捕集部 (II) の後に後段の吸着捕集部 (II) を連結する (注2)。

#### e) 連結部

フィルタ捕集部から液体捕集部までの連結導管はできるだけ短くし、ガラス製のものを用いる。各部の接続には、共通球面すり合せ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。

#### f) ポンプ

フィルタ装着時に、10～40 L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、24 時間以上連続的に使用できるもの。

#### g) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。10～40 L/min の範囲の一定流量を 0.1 L/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

### (2) 前処理用器具

#### a) ガラス器具

JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの。コックの部分がふっ素樹脂製のものを用いてもよい。

#### b) ソックスレー抽出器

JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の品質のもの。接続部にグリースを使用してはならない。

c) 濃縮器

クデルナ-ダニッシュ (KD) 濃縮器又はロータリーエバポレーター。接続部にグリースを使用してはならない。

d) カラムクロマトグラフ管

内径 10 mm、長さ 300 mm (又は内径 15 mm、長さ 300 mm) の測定対象物質の吸着及び混入、妨害物質の溶出などがないガラス製又はそれと同等の材質のカラムクロマトグラフ管。

e) ブフナー漏斗

(3) ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-HRMS)

定量と同日に用いるガスクロマトグラフ質量分析計は、次による。

a) ガスクロマトグラフ (GC)

- 1) 試料導入部 スプリットレス方式、オンカラム注入方式又は大量注入方式 (温度プログラム気化注入方式など) で 250~280℃で使用可能であること。
- 2) カラム 内径 0.1~0.52 mm、長さ 25~60 m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。  
クロマトグラム上における測定対象物質の溶出順位が可能な限り判明しているカラムを使用する。
- 3) キャリヤーガス 純度 99.999 % [(体積分率)] 以上の高純度ヘリウム
- 4) カラム恒温槽 温度制御範囲が 50~350 °C であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの。

b) 質量分析計 (MS)

- 1) 方式 二重収束方式
- 2) 分解能 10 000 以上
- 3) イオン検出方法 質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法
- 4) イオン化方法 電子衝撃イオン化 (EI) 法
- 5) イオン源温度 250~300 °C
- 6) イオン化電流 0.5~1 mA
- 7) 電子加速電圧 30~70 V
- 8) 最大イオン加速電圧 5~10 kV

4. 試料採取及び前処理

4.1. 試料採取

試料採取の一般的事項は、**JIS K 0095** による。

試料採取は、4 時間の採取を基準とし炉の燃焼状態が安定した時点から、最低 1 時間以上経過した後に試料採取を開始する (注3)。



#### 4.1.1. 事前調査

測定する施設は規模及び排出ガスの処理方法などによって排出ガスの性状が異なり、測定場所も作業するうえで危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排出ガスの性状及び作業上の安全性を確認しておく必要がある。

なお、排出ガスの採取位置は代表的な性状のガスが採取できる位置とし、**JIS Z 8808**の**4.**（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する流速測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点（等速吸引が可能な地点）とする。

#### 4.1.2. 器材の準備

事前調査の結果から、測定現場の実態に合わせて必要な測定器材を選定、整備するとともに、次の準備を行う。

- 1) 排出ガス中のダスト捕集に必要な器材。
- 2) 排出ガス中の測定対象物質類を捕集する吸収瓶、吸着剤カラム、吸収液など。
- 3) 冷却用の氷又はドライアイス。
- 4) 採取後の捕集系の洗浄に必要な試薬[メタノール(注4)、ジクロロメタン(注5)]。
- 5) その他

#### 4.1.3. 内標準物質の添加（サンプリングスパイク）

測定対象物質が捕集される部分にサンプリングスパイク用の内標準物質を添加する。

添加する内標準物質は、サンプリングスパイク、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクでそれぞれ別の化合物を用い、サンプリングスパイクでは適正な種類を1種類以上用いる。内標準物質によっては、質量分析計の分析条件によって分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく必要がある。サンプリングスパイク用内標準物質の回収率は70%以上又は130%以下でなければならない。

#### 4.1.4. 試料ガスの採取量

試料ガスの採取量は、次のような手順により決定する。採取時間については、その目的に応じて試料ガスの発生状況などを十分考慮して代表試料が採取できるようにしなければならない。

- 1) 測定の目的に応じた目標とする濃度を決定する。
- 2) 式(1)により測定に必要な最小試料ガス量を算出する。

$$V = \frac{Q_{DL}}{1000} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{C_{DL}} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、  
V : 測定に必要な最小試料ガス量 (0 °C、101.32 kPa) (m<sup>3</sup>)  
Q<sub>DL</sub> : 測定方法の検出下限 (pg)  
y : 測定用試料の液量 (μL)  
x : GC-HRMS への注入量 (μL)

$V_E$  : 抽出液量 (mL)

$V'_E$  : 抽出液分取量 (mL)

$C_{DL}$  : 必要となる試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32 kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

3) 算出された最小試料ガス量以上を試料ガス採取量とする。

#### 4.1.5. 採取操作

試料ガスの採取操作は、次による。

- (1) JIS Z 8808 に準じて、排出ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排出ガス流速を計算する (注6)。
- (2) 試料ガス採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。
- (3) 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止していればよい。また、一酸化炭素、酸素の連続測定を同時に行っている場合には、連続測定 of 酸素濃度と測定対象物質採取装置のポンプ出口の酸素濃度との差がないことを確認する。この試験結果を記録しておく。
- (4) 採取管のノズルを、排出ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排出ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排出ガスを吸引する(注7)。その時の注意点は、以下による。
  - 1) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排出ガス流速に対して相対誤差-5~+10%の範囲内とする。排出ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。
  - 2) 試料採取中も少なくとも 1 回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する。この試験結果は記録しておく。酸素濃度の測定は、JIS K 0301 による。また、フィルタ捕集部のろ過材の交換やドレインの水抜きなどでラインがはずされた場合には、復帰後に必ず行う。
  - 3) 排出ガスの温度が高温でダスト捕集される部分が 120°C を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして 120 °C を超えないようにする。また、場合によっては、図 2-2 に示すような冷却プローブなどを使用し、ダスト捕集される部分が 120°C を超えないようにする (注8)。
  - 4) 液体捕集部は、排出ガスの採取中、吸収瓶を 5~6°C 以下に保てるように、氷浴又はドライアイス浴に入れる。
  - 5) 吸着捕集部は、30°C 以下に保つ。雰囲気温度が高く 30°C 以下に保つことが困難である場合には、液体捕集部と同様に氷浴等で冷却しても差し支えない。
  - 6) 捕集部は、すべて遮光する。

- (5) ガスメーターの温度及び圧力を記録しておく。
- (6) 必要量の試料ガスを吸引採取したなら、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメーターの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

#### 4.1.6. 試料の回収及び保存

試料ガスの採取が終了した後、試料ガス採取装置の分解は必要最小限とし、外気が混入しないようにして遮光し、試験室に運搬する。試料ガス採取装置の各部を注意深く外す。採取管及び導管はメタノール、ジクロロメタンで十分に洗浄回収する。洗浄液、捕集液は、褐色瓶に洗い移して保存する。フィルタ、吸着剤などは容器に入れ、遮光保存する。保存した試料は、速やかに前処理以降の操作を行う。

なお、試料運搬中の容器の破損、溶媒及び試料成分の揮発などによる損失に注意しなければならない。

#### 4.1.7. 試料ガスの採取量の算出

標準状態における吸引した乾きガス量は、式(2)によって求める。

$$V_{SD} = V_m \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{101.32} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $V_{SD}$ ： 標準状態 [0°C、101.32 kPa] における試料ガス採取量 (m<sup>3</sup>)

$V_m$ ： ガスメーターの読み (L)

$t$ ： ガスメーターにおける吸引ガスの温度 (°C)

$P_a$ ： 大気圧 (kPa)

$P_m$ ： ガスメーターにおける吸引ガスのゲージ圧 (kPa)

$P_v$ ：  $t$  °Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)

ただし、乾式ガスメーターを使用し、その前でガスを乾燥させた場合は、式中の  $P_v$  の項を除いて計算する。

#### 4.1.8. 試料ガスの採取の記録

試料ガスの採取を行った場合は、通常、次の項目についてまとめて整理し、記録する。また、必要に応じて現場写真も撮る。

- 1) 試料採取の日時
- 2) 試料採取場所の状況 発生源の種類、使用状況、採取位置、付近の状況、概略図など。
- 3) 採取対象の条件及び状況 温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾き流量、その他採取系の着色など。
- 4) 試料採取の条件 試料採取装置の構成、漏れ試験の結果、等速吸引流量、吸引時間、吸引ガス

量及び必要に応じ捕集ダスト量など。

#### 4.1.9. 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、試料採取用と同一ロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを、試料採取操作を除いて試料採取用のものと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについては、試料採取準備中（試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを保存容器等から取り出してから試料採取を開始するまでの間）は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取しているフィルタ、吸収液、吸着剤カラムの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムと同時に密閉し、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、3 試料以上実施する。

#### 4.1.10. 二重測定のための試料採取

二重測定試験用として、同一条件で 2 つ以上の試料を同時に捕集する。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。

### 4.2. 前処理

採取した試料は、内標準物質を添加した（クリーンアップスパイク）後、ろ紙、樹脂、吸収液などの形態ごとに抽出する。これらの抽出液を合わせた後、必要に応じて分取し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作等を行う。精製操作を行った後、試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。図 2-3 に試料の前処理から測定までのフローの一例を示す。

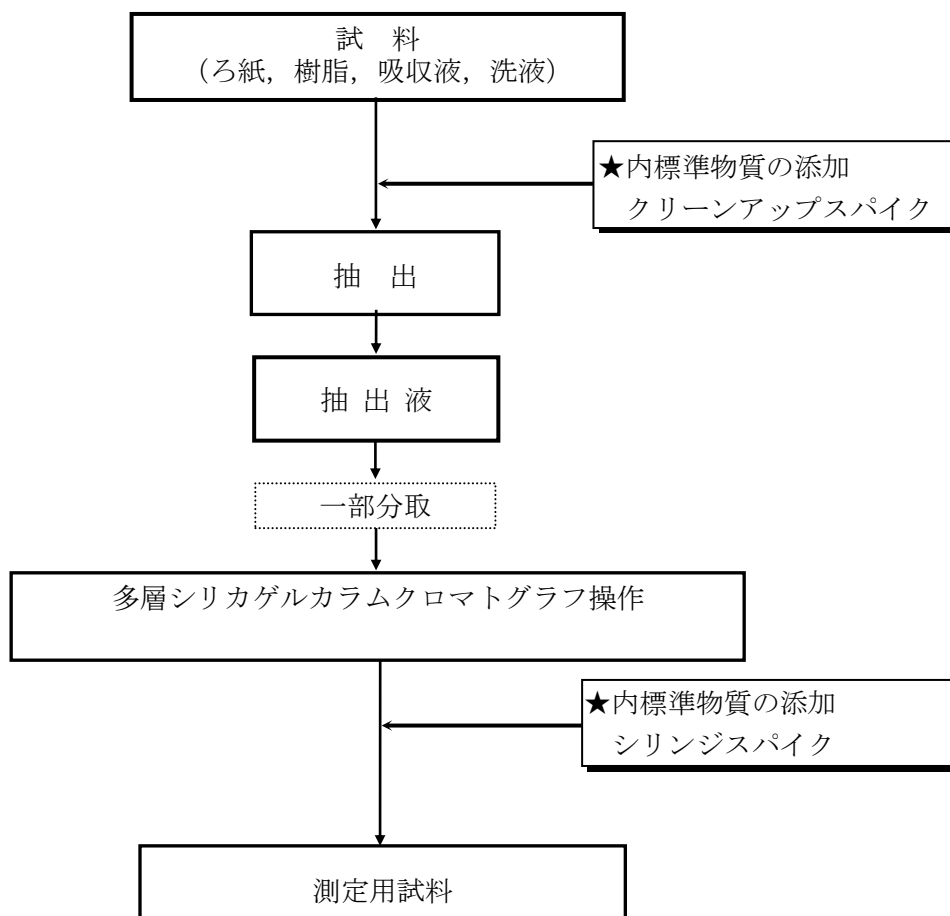


図 2-3 試料の前処理から測定までのフローの一例

なお、ここに挙げた精製操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認できれば、用いてもよい(注9。)

- 1) 対象とする測定対象物質類の回収率が規定されている精製操作で得られる回収率と同程度である。
- 2) 適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液についての測定を行い、分析対象成分によるピークの出現する付近において質量校正用標準物質のモニタチャンネルに変動がないこと。

#### 4.2.1. 内標準物質の添加 (クリーンアップスパイク)

回収した各捕集部の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質(注10)を一定量添加する。添加量は、各部に添加した合計量で、通常、0.4~2 ng である。試料中の測定対象物質の濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超えてしまうなどが予想される場合には、この範囲を超えて添加してもよい。

#### 4.2.2. 各捕集部からの抽出

捕集部ごとに抽出操作を行い、それらの抽出液を混合して抽出液とする。抽出液調製までの分析フローの例を図 2-4 に示す。各捕集部からの抽出操作は、次による。

##### (1) 固体からの抽出

ろ過材 (円筒ろ紙)、吸着剤 (樹脂) などの固体からの抽出には、ソックスレー抽出又はそれと同等の抽出方法(注11)で抽出する(注12)。ろ過材などに捕集されたダストについては、以下の操作を行った後、抽出操作を行う。

ダスト 1 g に対して塩酸が 20 mmol 以上となるように塩酸 (2 mol/L) を加え、時々かき混ぜながら発泡を確認しつつ約 1 時間放置し、更に塩酸を加えても発泡がないことを確認する。次に孔径 0.5  $\mu\text{m}$  程度のガラス繊維ろ紙を用いてブフナー漏斗などでろ過し、ヘキサン洗浄水で十分に洗浄後、更に少量のメタノール又はアセトンで洗浄して水分を除き風乾する(注13)。

ろ液は、ジクロロメタンによる液-液振とう抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせる。

##### (2) 液体からの抽出

水溶液の吸収液とその洗浄液は、一つに合わせて分液漏斗に入れ、溶液 1 L に対してジクロロメタンを 100 mL の割合で添加し、振とう幅約 5cm、毎分 100 回以上で約 20 分間振り混ぜて抽出する。この抽出を 3 回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

ジエチレングリコールなどの有機溶媒とその洗浄液は、分液漏斗に移し、同量のヘキサン洗浄水を加え、1 L に対してジクロロメタンを 100 mL の割合で添加し、同様に液-液振とう抽出を 3 回行い、抽出液を合わせて硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

#### 4.2.3. 抽出液の調製

各捕集部から得られた抽出液を合わせて溶媒を加えて一定量とし(注14)、抽出液とする。

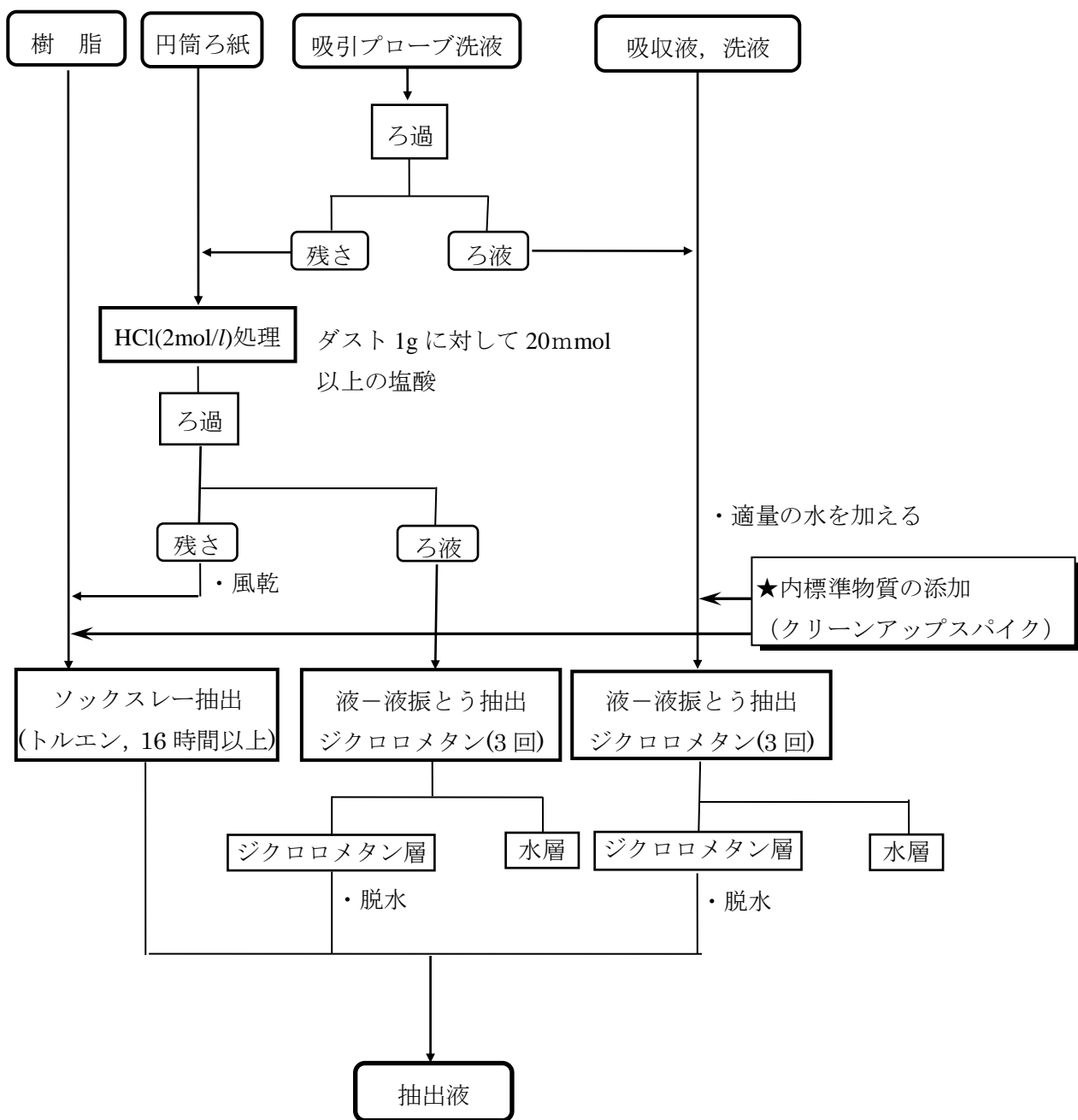


図 2-4 抽出液調製までのフローの例

#### 4.2.4. 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

4.2.3.で得られた抽出液の適量を分取し(注15)、濃縮器で約 3 mL に濃縮する(注16)この濃縮液を、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作により精製する。

##### (1) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作は、次の手順による。

なお、ここに示す手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得ることが可能であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。

- 1) 3.(2)d)のカラムクロマトグラフ管（内径は 15 mm のもの）の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 0.9 g、硫酸（44 mass%）シリカゲル 2 g、硫酸（22 mass%）シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、硝酸銀（10 mass%）シリカゲル 1 g 及び硫酸ナトリウム 2 g を順次充てんする(注17)。このカラムを図 2-5 に示す。
- 2) ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- 3) 濃縮液をカラムに静かに注ぎ入れ、液面をカラム上端まで下げる。
- 4) ヘキサン 1 mL で濃縮液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を 2~3 回繰り返す。
- 5) ヘキサン 100 mL を入れた滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させる。
- 6) 溶出液を濃縮器で約 3mL に濃縮する。充てん部の着色が多い場合は、**1)~6)**の操作を繰り返す。

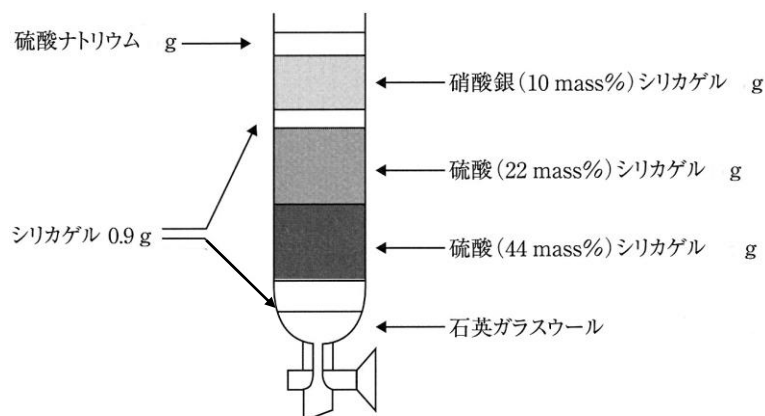


図 2-5 多層シリカゲルカラム

##### 4.2.5. その他の精製

先に示した条件を満たすことが確認され、精製の効果を十分得ることが可能であればその他の精製方法を用いてもよい。



#### 4.2.6. 測定用試料の調製

4.2.4、4.2.5の精製操作により得られた濃縮液にシリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同程度になるように添加してノナン(注18)0.1 mLを加え、窒素気流(注19)で慎重に一定液量(100  $\mu$ L程度)にしたものを測定用試料とする。

#### 4.2.7. 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料採取用と同一のロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料採取用と同様な操作をしたフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、それぞれ同様の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

#### 4.2.8. 二重測定試験

試料と同一条件で試料採取したフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて同様の操作をして二重測定用試験液を調製する。

### 5. 機器測定

同定と定量は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ(GC)と二重収束型高分解能質量分析計(HRMS)を用いるGC-HRMS法によって行う。分解能は10 000以上が必要である。10 000以上の高分解能での測定を維持するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニターして質量の微少な変動を補正するロックマス方式による選択イオン検出法(SIM法)で検出し、保持時間及びイオン強度比から測定対象物質であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行う。このマニュアルにおけるGC-HRMSの検出下限は、装置、測定条件によって変動するが、0.1pg以下である。

#### 5.1. 測定操作

##### 5.1.1. GC-HRMS 分析条件の設定例

ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の設定は、次による。適宜測定対象物質の分離やピーク形状や感度が最適となる条件を設定する。

##### (1) ガスクロマトグラフ(GC)部

クロマトグラム上における測定対象物質のピークが他の異性体と良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。

HCBDの同定は、分析毎の標準品と試料検出ピークにおける保持時間の変動が2%以内であること、内標準物質との相対保持比との変動が2%以内であることを目安に同定を行う。

GC条件の一例を以下に示す。

例

分離カラム：DB-5MS（Agilent Technologies/J&W） fused silica capillary column

内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度：60 $^{\circ}$ C（1 min 保持） $\rightarrow$ （3  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 90  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （5  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 120  $^{\circ}$ C $\rightarrow$ （15  $^{\circ}$ C/min） $\rightarrow$ 280  $^{\circ}$ C（0 min 保持）

注入方法：オンカラム又はスプリットレス

注入口温度：230  $^{\circ}$ C

注入量：1 $\sim$ 2  $\mu$ L

## (2) 質量分析計（MS）部

質量分析計は、次のことを満足するような条件に設定する。

1) 分解能 分解能は10 000以上とする。

2) 検出方法 質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出（SIM）法を用いる。

3) 測定質量/電荷数 試料及び内標準物質の塩素化物ごとに、イオン強度の強い二つ以上の選択イオンの質量/電荷数とロックマス用の選択イオンの質量/電荷数を設定する(注20)。設定質量/電荷数の例を表 2-3 に示す。

質量分析計の条件の一例を以下に示す。

イオン化法	: EI
イオン化電圧	: 45 V(35 $\sim$ 70 V 程度)
イオン化電流	: 1 mA
加速電圧	: 5kV
イオン源温度	: 290 $\sim$ 300 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	: 280 $\sim$ 300 $^{\circ}$ C
分解能	: 10 000 程度

表 2-3 HCBD の設定質量/電荷数の例

	$M^+$	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
HCBD (M-Cl)	222.8443(63)	224.8413(100)	
$^{13}\text{C}_4$ -HCBD (M-Cl)		228.8547(100)	230.8518(64)
$^{13}\text{C}_{10}$ - Methylanthalene	148.0984(100)		
質量校正用標準物質(PFK)	180.9883		
	142.9914		

- 備考 1. M は、最低質量数の同位体を示す。  
 2. カッコ内数値は塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比を示す。イオン強度比は、塩素数ごとにそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値である。  
 3. HCBD の内標準物質 ( $^{13}\text{C}$  体) は  $^{13}\text{C}$  標識数が4つのみと少ないため、HCBD のイオンが  $^{13}\text{C}$ -HCBD のイオンに干渉する可能性が考えられる(注21)。

### 5.1.2. 質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質を導入し、質量校正プログラムによって行う。質量目盛、分解能（10 000 以上）などを測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲全域で 10 000 以上に調節しなければならない。通常、測定を開始する前に行い、質量校正結果は保存しておく。

## 5.2. 試料の測定（SIM 測定操作）

SIM 測定操作は、次による。

- (1) GC-HRMS を所定の条件に設定する。
- (2) 質量校正用標準物質を導入しながらそのモニタチャンネルの応答が安定したら、測定試料の測定を行う。
- (3) 設定した各塩素化物の質量数について、クロマトグラムを記録する。
- (4) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニタチャンネル、妨害成分の有無、測定対象物質の分離の確認を行う(注22)。

### 5.2.1. 検量線の作成

検量線の作成は、次による。

#### (1) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を 1 濃度に対して最低 3 回 GC-HRMS に注入し、5.2 の SIM 測定操作を行って、全濃度領域で合計 15 点以上のデータを得る。

#### (2) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する二つのイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と  $\pm 15\%$  以内で一致すること

を確認する。

### (3) 相対感度の算出

相対感度の算出は、次による。

- 1) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、検量線が原点を通る直線になっていることを確認する。[測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例は参考資料 表1を参照。]

相対感度 ( $RRF_{cs}$ ) は、式(3)によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計 15 点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が 5% を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 10% を超える化合物があってはならない。変動係数が 10% を超える場合は、GC-HRMS の状態を確認して、必要ならば、調整し直す、直線性のある範囲に定量範囲を狭めるなどの処置をして検量線を作成し直す。

$$RRF_{cs} = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}} \dots\dots\dots (3)$$

- ここに、  $RRF_{cs}$  : 測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度  
 $Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $Q_s$  : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)  
 $A_s$  : 標準液中の測定対象物質のピーク面積(注23)  
 $A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)

- 2) 同様にして、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{rs}$ ) を式(4)によって、サンプリングスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度 ( $RRF_{rs}$ ) を式(5)によってそれぞれ算出する。[クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応の例及びサンプリングスパイク内標準物質とクリーンアップスパイク内標準物質との対応の例は参考資料 表1を参照。]

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \dots\dots\dots (4)$$

- ここに、  $RRF_{rs}$  : クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質との相対感度  
 $Q_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)  
 $A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)  
 $A_{rs}$  : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{cs}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{cs}} \dots\dots\dots (5)$$

- ここに、  $RRF_{ss}$  : サンプリングスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準

物質との相対感度

$Q_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

$Q_{ss}$  : 標準液中のサンプリングスパイク内標準物質の量 (pg)

$A_{ss}$  : 標準液中のサンプリングスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)

$A_{cs}$  : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)

## 5.2.2. 試料の測定

調製した測定用試料の測定は、次による。

### (1) 検量線の確認

ある一定の周期（1日に1回以上）で、検量線作成用標準液の中から一つ以上選び、5.2のSIM測定操作に従って測定し、5.2.1と同様にして各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度（RRFcs）を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度（RRFrs）を求める。

これらの相対感度が、5.2.1で求めた検量線作成時の相対感度（RRFcs及びRRFrs）に対してRRFcsについては±10%以内、RRFrs±20%以内であれば、5.2.1で求めた相対感度を用いて測定を行う。この範囲をはずれた場合には、その原因を取り除き、再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

### (2) 試料の測定

調製した測定用試料を5.2のSIM測定操作に従って測定し、各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを得る。

## 5.3. 同定及び定量

### 5.3.1. ピークの検出

5.2.2で得られたクロマトグラムにおけるピークの検出は、次による。

#### (1) シリンジスパイク内標準物質の確認

調製した測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認する。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

#### (2) ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅（N）に対して3倍以上のピーク高さ（S）であるピーク、すなわち、ピーク高さで $S/N=3$ 以上となるピークについて、次の同定及び定量の操作を行う。

ここで、ノイズ幅 (N) 及びピーク高さ (S) は、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍 (ピークの半値幅の 10 倍程度の範囲) のノイズを計測し、その標準偏差の 2 倍をノイズ幅 (N) とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおおよそ標準偏差の 5 倍となるため、その幅の 2/5 をノイズ幅 (N) とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ (S) とする。

なお、得られたクロマトグラムベースラインは、必ず装置のゼロ点より高くならないければノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセットなどを適切に調節しなければならない。

### (3) ピーク面積の算出

(2) で検出されたピークについて、そのピーク面積を算出する。

## 5.3.2. 試料の同定

試料の同定は、次による。

クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致することを確認する。また、モニターした二つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとほぼ同じであり、表 2-3 に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内 (検出下限の 3 倍以下の濃度では±25%) であれば、そのピークは測定対象物質によるものであるとする。

## 5.3.3. 定量

### (1) 各化合物の定量

抽出液全量中の同定された測定対象物質の量 (Qi) は、それに対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして内標準法で式(6)によって求める。[測定対象物質、標準物質及びそれに対応するクリーンアップ内標準物質の例は参考資料 表 1 を参照。]

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \dots\dots\dots (6)$$

- ここに、
- Qi: 抽出液全量中の化合物の量 (ng)
  - Ai: クロマト上の化合物のピーク面積(注 23)
  - Acsi: 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注 23)
  - Qcsi: 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng)(注24)
  - RRFcs: 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度

## 5.3.4. 操作ブランク試験液の測定

4.2.7 で調製した操作ブランク試験液について、試料と同様の操作を行って操作ブランク値を求める。

### 5.3.5. トラベルブランク試験液の測定

4.2.7で調製したトラベルブランク用試験液について、試料と同様の操作を行って測定対象物質の濃度を測定する。

本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値( $Q_t$ : ng)とする。

### 5.3.6. 二重測定試験液の測定

4.2.8で調製した二重測定用試験液について、試料と同様の操作を行って測定対象物質の濃度を測定する。

## 6. 検出下限値、定量下限値の測定

### 6.1. 検出下限及び定量下限

#### 6.1.1. 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（標準物質を0.1~1.0 pgを含む。）の検量線作成用標準液をGC-HRMSで測定し、定量する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から式(7)によって標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字を1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、0.1 pgより大きいときには、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用するGC-HRMSの状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用するGC-HRMS及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、  
 $s$  : 標準偏差  
 $x_i$  : 個々の測定値 (pg)  
 $\bar{x}$  : 測定値の平均値 (pg)  
 $n$  : 測定回数

#### 6.1.2. 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の吸収液、吸着剤及びフィルタから抽出した抽出液に式(8)によって算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC-HRMSでの測定、同定及び定量を行う。これを5回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式(7)によって求め、その3倍を測定方法の検出下限、10倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差の算出し、得られた検出下限は有効数字を1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件によって変動するため、あ

る一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 $Q$  : 標準物質の添加量 (pg)  
 $QL'$  : 装置の定量下限 (pg)  
 $v$  : 測定用試料の液量 (μL)  
 $v_i$  : GC-HRMS への注入量 (μL)

### 6.1.3. 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、式(9)及び(10)によって試料ごとに求める。

$$C_{DL} = \frac{DL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots (9)$$

$$C_{QL} = \frac{QL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots (10)$$

ここに、 $C_{DL}$  : 試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)  
 $C_{QL}$  : 試料ガスにおける定量下限 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)  
 $DL$  : 測定方法の検出下限 (pg)  
 $QL$  : 測定方法の定量下限 (pg)  
 $v_i$  : GC-HRMS への注入量 (μL)  
 $v$  : 測定用試料の液量 (μL)  
 $V$  : 試料ガスの採取量 (0°C、101.32kPa) (m<sup>3</sup>)  
 $V_E$  : 抽出液量 (mL)  
 $V'_E$  : 抽出液の分取量 (mL)

実際の試料の測定において、測定対象物質のピークが検出されなかった場合については、そのクロマトグラム上において、検出下限を次の手順で求め、その値から算出される試料ガス中の濃度が先に求めた試料ガスにおける検出下限以下であることを確認する。この値が試料ガスにおける検出下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、その原因を取り除いて再測定する。

- (1) 対象とする化合物のピーク近傍のベースラインにおいてノイズ幅を求める。
- (2) ノイズ幅の3倍のピーク高さに相当するピークの面積を標準液のクロマトグラムなどから推定する。
- (3) 得られたピーク面積を用いて、その面積に相当する量を算出し、試料測定時の検出下限とする。



## 6.2. 回収率の確認

### 6.2.1. クリーンアップスパイク回収率の算出

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度 (RRF<sub>rs</sub>) を用いて式(11)によって回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

このクリーンアップの回収率が 30%以上 120%以下の範囲から外れるときは、原因を確認し(注25)、必要に応じて再度前処理を行い、再測定する。

$$R_c = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \dots\dots\dots (11)$$

- ここに、
- $R_c$  : クリーンアップスパイク回収率 (%)
  - $A_{csi}$  : クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積(注23)
  - $A_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積(注23)
  - $Q_{rsi}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (ng)
  - $RRF_{rs}$  : 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度
  - $Q_{csi}$  : クリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng) (注26)

## 7. 結果の報告

### 7.1. 濃度の算出

5.2 及び 5.3 で得られた化合物の量から、試料中の濃度を式(13)によって算出し、特に指定がない場合は JIS Z 8401 の規定によって数値を丸め、有効数字を 2 桁とする。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{V_{SD}} \dots\dots\dots (13)$$

- ここに、
- $C_i$  : 試料中の化合物の濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $Q_i$  : 抽出液全量中の化合物の量 (ng)
  - $Q_t$  : 空試験での化合物の量 (ng)
  - $V_{SD}$  : 0°C、101.32kPa における試料ガスの採取量 (m<sup>3</sup>)

### 7.2. 濃度の補正

酸素濃度による補正が必要な場合には、実測した濃度を式(14)によって所定の酸素の濃度に換算したものを濃度とする。

$$C = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times C_s \dots\dots\dots (14)$$

- ここに、
- $C$  : 酸素の濃度  $O_n$  における濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)
  - $O_n$  : 換算する酸素の濃度 (%)
  - $O_s$  : 排出ガス中の酸素の濃度(注27) (%)
  - $C_s$  : 排出ガス中の実測濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

### 7.3. 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には次による。

- 1) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表し、検出下限未満の場合には検出下限未満であったことを表示する。ただし、表示する桁は試料ガスにおける検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- 2) 検出下限については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 1 桁として表示する。

(注1) HCBd はバックグラウンドレベルで環境中や実験室内環境、吸着剤、試薬・器具類等に存在するため、その大気由来の汚染を極力排除する必要がある。ブランクの除去が困難な場合には、ブランクを確実に評価し、管理しておくことが重要である。また、吸着剤、試薬・器具類等の使用前の汚染防止や採取後の試料保管方法についても特に注意する必要がある。

(注2) 通常の最終排出ガス (等速吸引で約 3m<sup>3</sup>採取、吸着捕集部の温度 30℃) では、吸着捕集部は一連でよいことが確認試験において示されたが、排出ガス温度が高い処理過程の排出ガス等では一連では破過する可能性があるため、二連とすることが望ましい。なお、少なくとも 10 試料に 1 回は、前段の吸着捕集部と後段の吸着捕集部を分けて分析し、二連目に測定対象物質がないこと、すなわち一連目が破過していないことを確認する。

(注3) 間欠運転炉においては、炉の立ち上げ及び立ち下げ時を除いて、定常運転時に排ガス採取を行うものとし、燃焼温度が 800℃を上回った時点から、等速吸引条件設定のための基礎測定を速やかにを行い、炉の燃焼状態が安定し最低 1 時間経過した後に試料採取を開始する。

(注4) アセトンを用いてもよい。

(注5) トルエンを用いてもよい。

(注6) 一酸化炭素、酸素などの連続測定を同時に行う場合には、特に断わらない限り試料採取時間帯の 1 時間以上前から終了まで連続してを行い、運転状態の同時確認を行う。

(注7) 排ガス中のダスト濃度が 1mg/m<sup>3</sup> (0℃、101.32kPa) 以下の場合には、等速吸引を行わずに平均流速程度で一定に吸引してもよい。また、等速吸引が不可能な場合も同様である。

(注8) ダスト捕集部を 120℃以下にするのは、円筒ろ紙に捕集されたダストと排ガス中の反応を抑えるためである。

(注9) 本マニュアルでは、将来的に 5 種類の POPs (ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ポリ塩化ナフタレン、ヘキサクロロブタジエン) の標準的測定方法を 1 つにまとめた測定方法マニュアルの作成を検討しているため、既存の「排出ガス中の POPs (ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン) 測定方法マニュアル (平成 23 年 3 月環境省水・大気環境局大気環境課)」に記載の精製方法のうち HCBd に適用可能なものを一例として示した。HCBd のみを対象とする場合には簡易的な精製方法等も利用できる可能性がある。

(注10) クリーンアップスパイクの内標準物質は、測定対象物質の <sup>13</sup>C 体を用いる。シリジンスパイクとして安定してピークが検出される測定対象物質以外の物質 (メチルナフタレン等) の <sup>13</sup>C 体を用いる。クリーンアップスパイクで添加した内標準物質の回収率は、シリジンスパイクとして添加した内標準物質を基準にして求め、30~120%の範囲内でなければならない。その範囲内でない場合には、再度前処理をやり直す。

(注11) ソックスレー抽出法と同等かどうかの判定は、飛灰などの標準試料を測定して測定結果が標準値と一致しているか、飛灰などの試料をソックスレー抽出と併行して測定して測定結果が一致するかで判定する。判定には、少なくとも 3 試料 3 回の繰返しの計 9 個のデータを用いる。

(注12) ソックスレー抽出においては試料中に残存する水分の影響で抽出効率が悪くなるおそれがあるので、水分の適切な除去を行い抽出する。ソックスレー/ディーンスターク形抽出器を用いる方法 (EPAMethod 1613 など参照。) も推奨される。また、長時間の操作になるので、操作中の光

分解に注意する。

- (注13) HCBdは揮発性が高いため、風乾の操作においては、試料中の測定対象物質の揮散や汚染を最小限に抑えるよう注意深く行う。また、風乾操作による目的物質の損失を招かないよう、塩酸処理に先立ちアセトンによる超音波抽出を実施することも有用である。
- (注14) HCBdは揮発性が高いため、目的物質の損失を招かないように、抽出段階ではできる限り濃縮を行わないことが望ましい。
- (注15) 再測定の必要な場合があるため、抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。
- (注16) HCBdは揮発性が高いため、目的物質の損失を招かないように、適正温度、適正真空度で実施するよう注意する。特に、濃縮時、適正な排気速度のポンプを用いること、濃縮溜めにたまった溶媒をこまめに捨てること等により濃縮にかかる時間を短縮することも測定対象物質の損失を抑えるのに有用である。
- (注17) 硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルだけを用いた処理で得られるため、試料によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管の代わりに硫酸 (22mass%) シリカゲルカラムクロマトグラフ管を用いてもよい。硝酸銀 (10mass%) シリカゲルは特に硫黄分が多い試料に対して用いると効果的である。
- (注18) トルエン、デカン又は2,2,4-トリメチルペンタンを用いてもよい。
- (注19) HCBdは揮発性が高いため窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散しないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。溶液に大きな渦ができる程度まで窒素を吹きつけたり、完全に乾固させたりすると、目的物質の損失を招くことがある。
- (注20) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5~10秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークのもっとも幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。
- (注21) HCBdの内標準物質( $^{13}\text{C}$ 体)は $^{13}\text{C}$ 標識数が4つのみと少ないため、下表に示すようにHCBdのイオンが $^{13}\text{C}$ -HCBdのモニターイオンに干渉する可能性が考えられる。モニターイオンの設定の際は、干渉がないかどうかを確認した上で設定する必要がある。マニュアルの例では、HCBdの濃度が0.1~400 pg/ $\mu\text{L}$ 、 $^{13}\text{C}$ -HCBdの濃度が20 pg/ $\mu\text{L}$ の場合で影響がないことを確認したイオンをモニターイオン(下線)に設定している。

		<u>[M]<sup>+</sup></u>	<u>[M+2]<sup>+</sup></u>	[M+4] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup>	[M+8] <sup>+</sup>			
HCBd (M-Cl)	モニターイオン	<u>222.8443</u>	<u>224.8413</u>	226.8384	228.8354	230.8325			
	理論同位体比	<u>62.5%</u>	<u>100%</u>	64.0%	20.5%	3.3%			
$^{13}\text{C}_4$ -HCBd (M-Cl)	モニターイオン			<u>226.8577</u>	<u>228.8547</u>	<u>230.8518</u>	232.8488	234.8459	
	理論同位体比			<u>62.5%</u>	<u>100%</u>	<u>64.0%</u>	20.5%	3.3%	
質量分離に必要な分解能				11753	11857	11960			

- (注22) 質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラムで、測定対象化合物の出現時間においてシグナルに±20%以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理・精製を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。
- (注23) ここで用いるピーク面積は、一方の測定チャンネルのピーク面積、両測定チャンネルのピーク面積の合計値、又は両測定チャンネルのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までのすべての測定において同じものを用いなければならない。
- (注24) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。

(注25) 回収率が低い原因として、HCB<sub>D</sub> は揮発性が高いため、濃縮時等の目的物質の損失が原因の可能性が考えられる。濃縮操作は、適正温度、適正真空度で実施するよう注意する。

(注26) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

(注27) ガス中の酸素の濃度が 20%を超える場合は、 $O_s=20$  とする。

## 第2節 固相捕集ーガスクロマトグラフ質量分析法

### 1. 測定方法の概要

排出ガス中の HCBd (ヘキサクロロブタジエン) を、固相吸着剤を充填した捕集カートリッジによる「吸着捕集」で捕集し、捕集された HCBd をジクロロメタン等で溶出した後、ガスクロマトグラフ (GC) と二重収束型高分解能質量分析計 (HRMS) を用いる GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。なお、高温で水分が多く含まれる排出ガスや溶剤等が多量に含まれる排出ガス、ダスト濃度が高い排ガスについては、フィルタ/吸収液/捕集剤捕集-GC-MS 法と同等の結果が得られることが確認できていないため、確認した上で適用することとする。

測定対象とする HCBd の本測定方法採用時の検出下限は  $1 \text{ ng/m}^3$  を目安とする。なお、この検出下限は試料採取量  $0.3\text{m}^3$ 、クリーンアップ使用量 1/5、最終濃縮液量  $100\mu\text{L}$ 、GC-HRMS 注入量  $2\mu\text{L}$  とした場合のブランクを加味した目安の下限であり、採取ガス量、クリーンアップ使用量等を適宜設定し、より低い下限を目指すのが望ましい (注28)。

## 2. 試薬及び材料

分析に用いる試薬及び材料はブランク試験を行い、HCBDの分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

a) 水

JIS K 0557に規定するA4（又はA3）の水。

b) アセトン

JIS K 8040に規定するもの、又は同等の品質のもの。

c) ヘキサン

JIS K 8825に規定するもの、又は同等の品質のもの。

d) ジクロロメタン

JIS K 8117に規定するもの、又は同等の品質のもの。

e) ノナン

測定に支障のない品質のもの。

f) ヘキサン洗浄水

a)の水をc)のヘキサンで十分洗浄したもの。

g) サンプルングスパイク用内標準物質

試料採取から抽出までの操作の結果を確認するために添加する内標準物質で、炭素原子が $^{13}\text{C}$ または水素原子がdでラベルされた、HCBDと同様の性質を持つ物質の適正な種類を1種類以上、適正な濃度にノナンなどで溶かした溶液を用いる（参考資料 表1に内標準物質の使用例を示す）。捕集確認用には、HCBDと同等の揮発性の高い物質を選択する必要がある。

h) クリーンアップスパイク用内標準物質

抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の回収率を確認し、定量の基準とするために添加する内標準物質で、炭素原子が $^{13}\text{C}$ でラベルされた測定対象物質の、適正な濃度のノナン溶液などを用いる（注29）。

i) シリンジスパイク用内標準物質

GC-HRMSへの試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、サンプルングスパイク及びクリーンアップスパイクで使用したもの以外の内標準物質を用いる。炭素原子が $^{13}\text{C}$ または水素原子がdでラベルされた類似物質のうち、適正な種類及び濃度のノナンなど測定用試料と同じ溶媒のものを用いる。

j) 窒素

JIS K 1107に規定する高純度窒素2級。

k) 質量校正用標準物質

ペルフルオロケロセン（PFK）などの質量分析用高沸点成分を使用する。

l) 標準物質

内標準法によるHCBDの同定及び定量に使用する標準物質は純度の保証された適切なものを使用する。

m) 検量線作成用標準液

l)の標準物質とサンプリングスパイク、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC-HRMS の定量範囲内で GC-HRMS の検出下限の3倍程度の低濃度から5段階程度をノナンで希釈して調製する（一例：HCBD の濃度が0.1~400 pg/ $\mu$ L、<sup>13</sup>C-HCBD の濃度が20 pg/ $\mu$ L）。

n) 捕集カートリッジ（試料採取用）

スチレンジビニルベンゼン共重合体などの吸着剤を充填した市販のカートリッジを用いる（注30）。捕集カートリッジは、事前に溶媒（アセトン及びヘキサン）での洗浄を行っておく。また、事前に測定対象物質の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

参考 一般的に入手しやすく抽出も容易である、市販の捕集カートリッジとして Autoprep PCB @Gas（昭和電工株式会社）等が挙げられるが、これを推奨するわけではない。同等以上の効果が得られることが証明されれば、他の充填剤を使用したものを用いてもよい（注31）。

### 3. 器具及び装置

#### (1) 試料採取装置

試料採取装置は図 2-1 に示す構成であり、ドレン部、吸着捕集部で構成される。なお、ダスト濃度が高い場合は、ドレン部の前部分に、フィルタ捕集部を設置してもよい（図 2-2）。

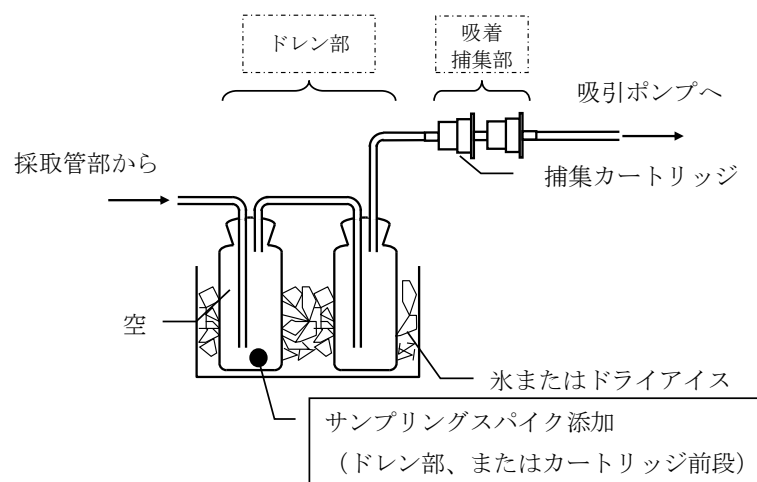


図 2-1 固相捕集法の構成(一例)

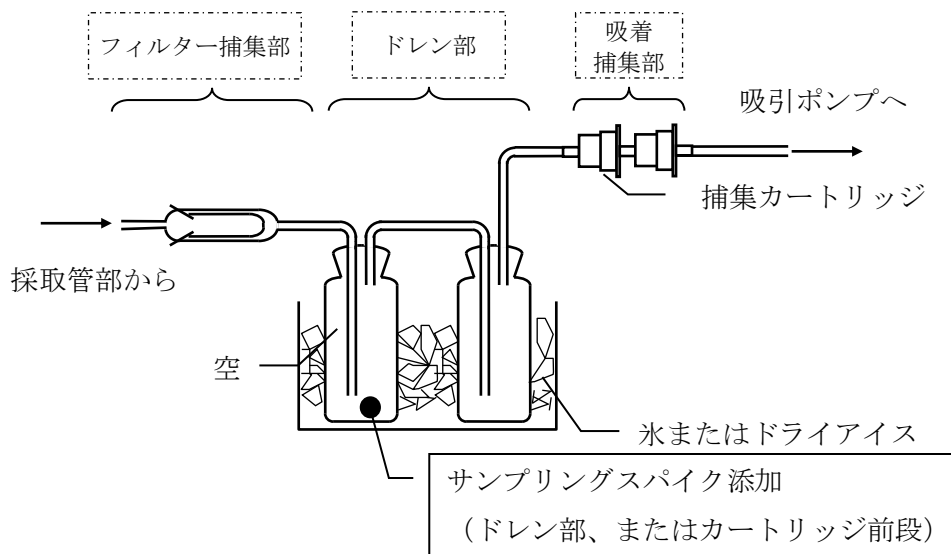


図 2-2 固相捕集法の構成例(フィルタ捕集部を設置した場合)

a) 採取管部

採取管は、排出ガス温度に応じてほうけい酸ガラス製又は石英ガラス製のものを用いる。採取装置のダストが捕集される部分の温度を 120°C 以下に保てない場合は、図 2-3 に示すような水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管は次の条件を満足するものとする。

- 1) 採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。ノズルの内径は 4mm 以上とし、これを 0.1 mm の単位まで正確に求めておく。
- 2) 先端は 30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。
- 3) 採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがあるてはならない。

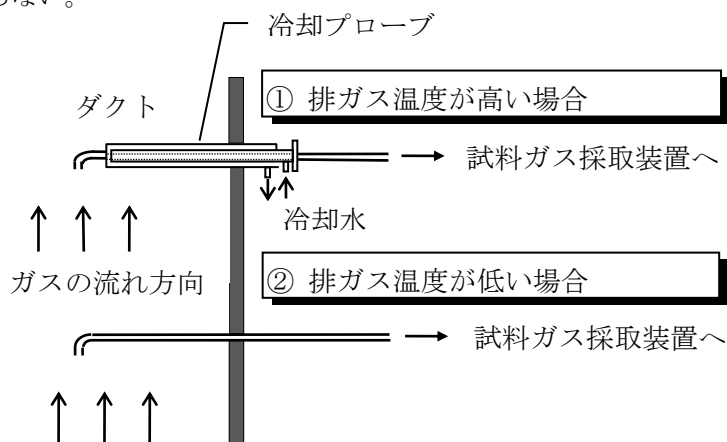


図 2-3 採取管部の概略図

b) フィルタ捕集部



フィルタ捕集部はダスト濃度が高い場合に設置する。JIS Z 8808 の 8.3（普通形試料採取装置）に規定する 2 形のダスト捕集器(ろ紙)を用いる。ろ紙はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。

c) ドレン部

内容積 0.5～1L の吸収瓶を直列に連結したものをを用いる。図 2-2-1 の例では、2 本用いている。

d) 吸着捕集部

洗浄した捕集カートリッジをドレン部の後ろに連結して固定する。場合によっては捕集カートリッジを 2 段で用いてもよい（注32）。

e) 連結部

連結導管はできるだけ短くし、ガラス製のものをを用いる。各部の接続には、共通球面すり合せ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。

f) ポンプ

フィルタ装着時に、1～10 L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、1～4 時間以上連続的に使用できるもの。

g) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。1～10L/min の範囲の一定流量を 0.5L/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

(2) 前処理用器具

a) ガラス器具

JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの。コックの部分がふっ素樹脂製のものをを用いてもよい。

b) マイクロシリンジ

容量 10 $\mu$ L のもの。

c) サンプル保存用バイアル

内容積 10～20mL 程度の共栓つきで密閉できるもの。

(3) ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）

第 1 節の 3 に準じた装置とする。

4. 試料採取及び前処理

4.1. 試料採取

4.1.1. 捕集条件

試料の採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とする。なお、等速吸引を行う場合は、JIS Z 8808 の 4（測定位置、測定孔及び測定点）に規定する流速測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点（等速吸引が可能な地点）とする。

#### 4.1.2. 試料の捕集

等速吸引を行わない場合の試料の捕集は、以下の手順で行う。

- ①採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止することを確認する。この試験結果を記録しておく。
- ②採取管を、測定孔から挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプを作動させ、排ガスを吸引する。その時の注意点は、以下による。
  - 1) 排ガスの温度が高温で採取管部が 120℃を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして 120℃を超えないようにする。また、場合によっては、冷却プローブなどを使用する。
  - 2) 吸着捕集部は、30℃以下に保ち、水分が入らないようにする。雰囲気温度が高く 30℃以下に保つことが困難である場合には、ドレン部を氷浴又はドライアイス浴に入れる吸収瓶の本数を増やすなどして、捕集カートリッジを 30℃以下に保つ。また、水分が多い場合も、吸収瓶の本数を増やすなどして、水分が入らないようにする。
  - 3) 捕集部は、すべて遮光する。
- ③排ガスの温度及び圧力を記録しておく。
- ④試料ガスの必要採取量を吸引採取したならば、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

等速吸引を行う場合の試料の捕集は、以下の手順で行う。

- ①**JIS Z 8808** に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排ガス流速を計算する。
- ②試料ガスの採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。
- ③採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管の口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止することを確認する。この試験結果を記録しておく。
- ④採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排ガスを吸引する。その時の注意点は、以下による。
  - 1) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差-5~+10%の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集カートリッジなどを交換する。
  - 2) 試料採取中も少なくとも 1 回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れがないことを確認する。この試験結果は記録しておく。酸素濃度の測定は、**JIS K 0301** による。
  - 3) 排ガスの温度が高温で採取管部が 120℃を超える可能性のある場合には、採取管を空冷など

で冷やして 120℃を超えないようにする。また、場合によっては、冷却プローブなどを使用する。

- 4) 吸着捕集部は、30℃以下に保ち、水分が入らないようにする。雰囲気温度が高く 30℃以下に保つことが困難である場合には、ドレン部を氷浴又はドライアイス浴に入れる、吸収瓶の本数を増やすなどして、捕集カートリッジを 30℃以下に保つ。また、水分が多い場合も、吸収瓶の本数を増やすなどして、水分が入らないようにする。
- 5) 捕集部は、すべて遮光する。

⑤排ガスの温度及び圧力を記録しておく。

⑥試料ガスの必要採取量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

なお、積算流量計をポンプの出口に接続させている時は、その積算流量を 0℃、101.3kPa に換算したものを捕集量  $V_0(\text{m}^3\text{N})$  とする。

$$V_0 = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2 \times 1000} \times \frac{273}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots \text{式 (2-1)}$$

$V_0$  : 0℃、101.3kPa における捕集量 ( $\text{m}^3\text{N}$ )

(積算流量計が付属している場合は、その読み取り値に気温、気圧の補正したもの)

$F_s$  : 開始時の流量 (L/min)

$F_e$  : 終了時の流量 (L/min)

$S_t$  : 捕集時間 (min)

$t$  : ガスメータにおける吸引ガスの温度 (℃)

$P$  : ガスメータにおける吸引ガスのゲージ圧力(kPa)

採取管及び導管はアセトン等で十分に洗浄回収する。洗浄液、凝縮液は、褐色瓶に洗い移して保存する。捕集カートリッジは専用栓で密栓後アルミニウム箔等で遮光し、冷却した保管容器に入れて持ち帰る。試料は 4℃以下に保管し、実験室に持ち帰ったのち、2 週間以内に抽出する。

操作ブランク試験用として試料採取と同一ロットの捕集カートリッジを、前処理操作の時まで冷蔵庫に保管する。

#### 4.1.3. 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、試料採取用と同一ロットの捕集カートリッジを、試料採取操作を除いて試料採取用のものと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用の捕集カートリッジについては、試料採取準備中（試料採取用の捕集カートリッジを保存容器等から

取り出してから試料採取を開始するまでの間）は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取している捕集カートリッジの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用の捕集カートリッジと同時に密閉し、分析時まで同様に保存する。

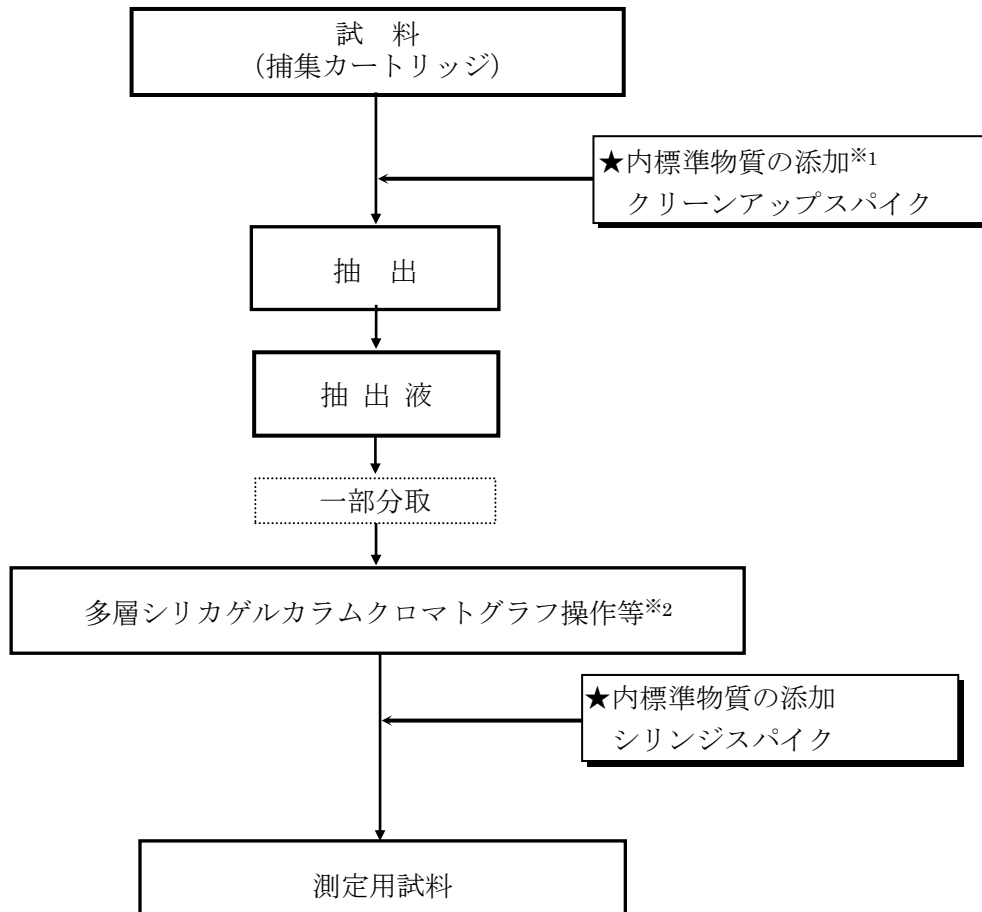
この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する。（注33）

#### 4.1.4. 二重測定のための試料採取

二重測定試験用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に捕集する。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。

## 4.2. 前処理

試料の前処理から測定までのフローの一例を図2-4に示す。



※1 サロゲートの添加は抽出後の添加も可とする。

※2 必要に応じて実施する

図2-4 試料の前処理から測定までのフロー(一例)

### 4.2.1. 抽出操作

サロゲートの添加は、抽出前のクリーンアップスパイクを原則とするが、試料中のHCBD濃度が予測できない場合や、抽出前の添加が困難な場合を考慮し、抽出後の添加も可とする。

捕集カートリッジから、溶媒でHCBDの抽出を行う。例としてあげた捕集カートリッジの場合はジクロロメタン溶液で採取方向とは逆向きにHCBDを溶出し粗抽出液とする(注34)。なお、HCBDの大部分はガス体として吸着捕集部(捕集カートリッジ)に捕集されていると考えられるため、ろ紙や洗液や凝縮液についてHCBDが含まれていないことが確認できれば、吸着捕集部(捕集カートリッジ)のみを測定対象としてもよい。(注35)。ろ紙を測定対象とする場合は第1節4-2-2で示したろ紙のソックスレー抽出と同様の方法で抽出する(注36)。洗液や凝縮液を測定対象とする場合は第1節4-2-2で示した液体からの抽出方法と同様に、液量に合った容量の分液ロート等に入れ、ジクロロメタンで液々抽出を行う(注37)。これを3回繰り返す。

#### 4.2.2. 測定用試料の調製、クリーンアップ

粗抽出液から任意の液量を試験管等に分取し、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同程度になるように添加してノナン 0.1mL を加え、窒素気流（注38）で慎重に一定液量（100 $\mu$ L 程度）にしたものを測定用試料とする。

精製が必要な場合、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィにより GC-MS 測定での妨害物質を取り除く。多層シリカゲルカラムの充填剤は第1節 4.2.4 で示した多層シリカゲルカラム操作と同様の方法を用いる。なお、精製の効果を十分得ることが可能であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。また、多層シリカゲルカラムによる精製以外に精製の効果を十分得ることが可能であればその他の精製方法を用いてもよい。カラムクロマトグラフィによる精製を行う場合は雰囲気からの汚染に十分注意するようにする。

#### 4.2.3. 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料採取用と同一のロットの捕集カートリッジについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料採取用と同様な操作をした捕集カートリッジについて、それぞれ 4.2.1～4.2.2 の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

#### 4.2.4. 二重測定試験

試料と同一条件で試料採取した捕集カートリッジについて(2)～(3)の操作をして二重測定用試験液を調製する。

### 5. 機器測定

機器測定は、第1節の5に準じて行う。

### 6. 検出下限値、定量下限値の測定

検出下限値、定量下限値の測定は、第1節の6に準じて行う。

### 7. 結果の報告

濃度の算出は、第1節の7に準じて行う。

- (注28) HCBd はバックグラウンドレベルで環境中や実験室内環境、吸着剤、試薬・器具類等に存在するため、その大気由来の汚染を極力排除する必要がある。ブランクの除去が困難な場合には、ブランクを確実に評価し、管理しておくことが重要である。また、吸着剤、試薬・器具類等の使用前の汚染防止や採取後の試料保管方法についても特に注意する必要がある。
- (注29) トルエン、デカン又は 2, 2, 4-トリメチルペンタンを用いてもよい。
- (注30) スチレンジビニルベンゼン共重合体の特徴として、試料採取時に、酸性ガス等による変性が起こり、カートリッジが黄色に着色することがある。多少の着色であれば問題がないが、溶出液が黄色く着色する等、樹脂の劣化が疑われる場合は影響の有無について慎重に判断する必要がある。
- (注31) 他の充填剤を用いた捕集材として、カーボンモレキュラーシーブを用いた捕集材等がある。使用する際には、事前に測定対象物質の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認するとともに、HCBd の添加回収試験を実施して、捕集効率、抽出効率等についてあらかじめ十分検証を行う。
- (注32) 捕集カートリッジを 2 段で用いる場合は連結部からのガス漏れが無いようにテープで固定するなどの対策を行う。
- (注33) 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34) HCBd は揮発性が高いため、目的物質の損失を招かないように、抽出段階ではできる限り濃縮を行わないことが望ましい。
- (注35) ろ紙や洗液や凝縮液について測定を行い、HCBd が含まれていないことが確認できれば、以後、排ガス組成が大きく変わらないと判断できる場合は、吸着捕集部（捕集カートリッジ）のみを測定対象としてもよい。ろ紙や洗液や凝縮液の測定を行う場合は、ブランク値の管理に留意する。
- (注36) 雰囲気からの汚染を最小限に抑えるため、雰囲気に接する時間を極力すくなくすることに留意する。また、洗浄・抽出溶媒からの汚染も最低限に留めるよう注意する。
- (注37) 液液抽出したジクロロメタンは脱水ろ過を行い、粗抽出液に水を混入させないように注意する。
- (注38) HCBd は揮発性が高いため窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散ないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。溶液に大きな渦ができる程度まで窒素を吹きつけたり、完全に乾固させたりすると、目的物質の損失を招くことがある。

参考資料

表 1 HCBd の標準物質・内標準物質

標準物質
HCBd
内標準物質
1,2,3-TrCBz-d <sub>3</sub> (サンプリングスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -HCBd (クリーンアップスパイク)
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Methylnaphthalene (シリンジスパイク)



GC-HRMS 分析条件

分離カラム : DB-5MS (Agilent Technologies/J&W) fused silica capillary column

内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m

カラム温度 : 60 $^{\circ}$ C (1 min 保持)  $\rightarrow$  (3  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  90  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  (5  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  120  $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  (15  $^{\circ}$ C/min)  $\rightarrow$  280  $^{\circ}$ C (0 min 保持)

注入方法 : スプリットレス

注入口温度 : 230  $^{\circ}$ C

注入量 : 2  $\mu$ L

キャリアガス : He

カラム流量 : 1.0 mL/min (一定流量)

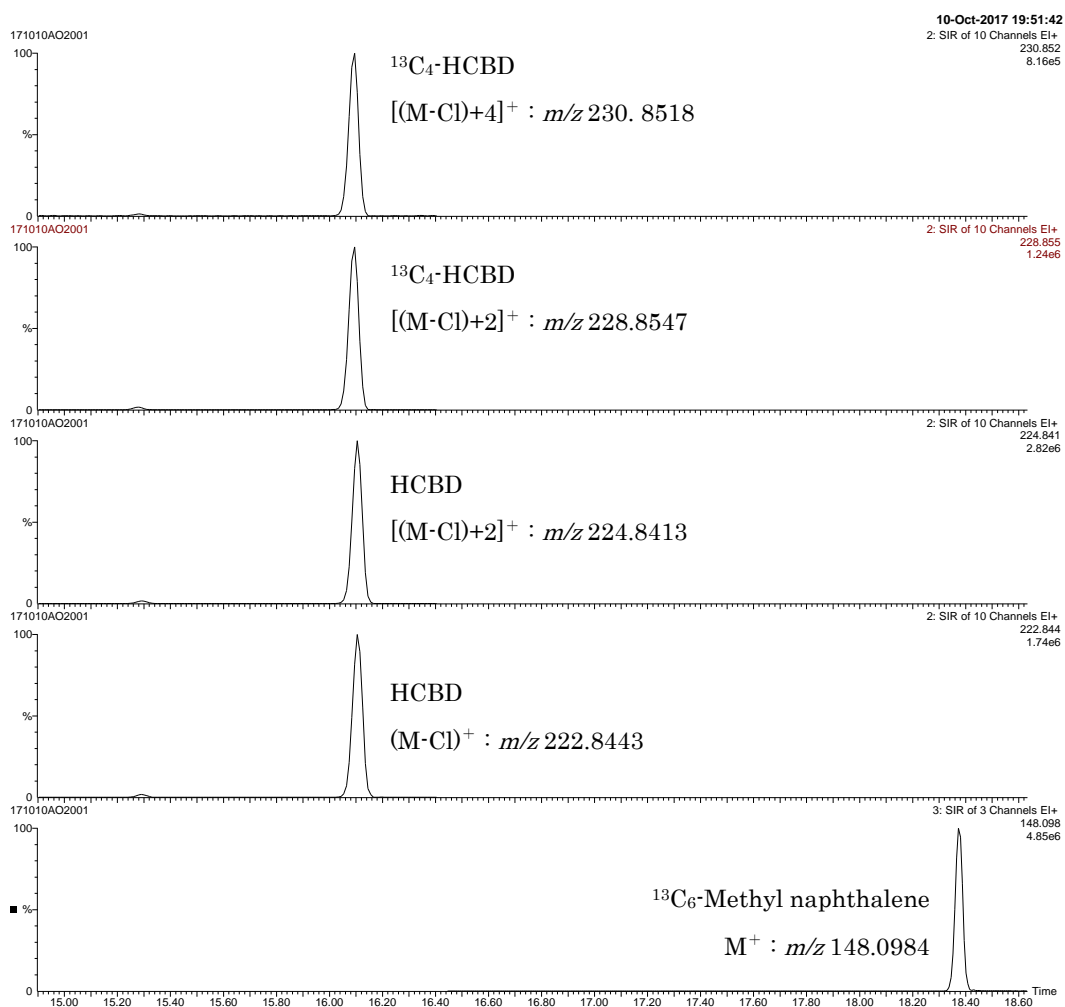


図 HCBd 標準品 標準溶液のクロマトグラム例