

大気汚染に係る有害物質等の測定要領

平成7年3月
(平成21年9月改正)

大阪府環境農林水産総合研究所

目 次

1	有害物質等測定方法の概要	1
2	有害物質（指定有害物質を除く）及び特定粉じん （指定特定粉じん及び石綿を除く）の測定手順	3
2. 1	アニシジン、N-メチルアニリン及びN-エチルアニリン	3
2. 1. 1	試料ガス採取方法	3
2. 1. 2	分析方法	4
2. 1. 3	解説	8
2. 2	アンチモン及びその化合物	10
2. 2. 1	試料採取方法	10
2. 2. 2	分析方法	12
2. 2. 3	解説	24
2. 3	クロロニトロベンゼン	29
2. 3. 1	試料ガス採取方法	29
2. 3. 2	分析方法	30
2. 3. 3	解説	33
2. 4	銅及びその化合物	36
2. 4. 1	試料採取方法	36
2. 4. 2	分析方法	38
2. 4. 3	解説	47
3	指定有害物質及び指定特定粉じんの測定手順	49
3. 1	クロロエチレン	49
3. 1. 1	試料採取方法	49
3. 1. 2	分析方法	50
3. 1. 3	解説	54
3. 2	六価クロム化合物	56
3. 2. 1	試料採取方法	56
3. 2. 2	分析方法	57
3. 2. 3	解説	63

はじめに

大阪府では、従前の「大阪府公害防止条例」を全面的に見直し、公害の防止と生活環境の保全に取り組むため、平成6年3月に「大阪府生活環境の保全等に関する条例」を制定しました。大気汚染に係る有害物質及び特定粉じん（石綿を除く。以下「有害物質等」という。）のうち排出口基準が適用されるものについては、これを大気中に排出する者には、排出ガス中の有害物質等の濃度の測定義務が課せられています。また設備及び構造並びに使用及び管理に関する基準が適用されるものについては、処理施設における処理状況等を適宜確認し、大気中への排出を抑制する必要があります。

大気汚染に係る有害物質等の測定方法としては、日本工業規格（以下「規格」という。）に測定方法が定められているものはその方法を採用していますが、規格に測定方法が定められていないものについては、分析化学の専門家の方々のご指導のもと、普及している機器で可能な範囲で一定水準の測定精度を確保するとの観点から、測定方法をとりまとめました。

この要領においては、第1章で有害物質等の測定方法の概要を示し、第2章及び第3章で規格に測定方法が定められていないものについて、その測定方法の解説等を行っています。大気汚染に係る有害物質等の測定を行う際には、規格に測定方法が定められているものはその方法に従うとともに、規格に測定方法が定められていないものについてはこの要領に従うことにより、測定精度の維持、向上に努めて下さい。なお、試料の採取・分析技術の進歩により測定方法の修正が必要になった場合は、随時改訂することとしています。

測定方法の確立に際し、ご指導いただいた方々

庄野利之 大阪工業大学 教授（大阪大学名誉教授）

前田泰昭 大阪府立大学 教授

西川雅高 国立環境研究所 主任研究員

神浦俊一 大阪市立環境科学研究所 研究主任

小篠薫 大阪環境測定分析事業者協会 副会長・技術部会長

1 有害物質等測定方法の概要

大阪府生活環境の保全等に関する条例に係る有害物質等の測定方法を表1及び表2に示す。

表1 有害物質(指定有害物質を除く)及び特定粉じん(指定特定粉じん及び石綿を除く)の測定方法

有害物質及び特定粉じん	測定方法
アニシジン、N-エチルアニリン及びN-メチルアニリン	(1)日本工業規格(以下「規格」という。)K0088に準拠し、濃縮法により排出ガスを捕集する。 (2)(1)で捕集した排出ガス試料をエタノールで溶出して塩基性とした後、ジクロロメタンを用いて抽出し、脱水し、濃縮した後、ヘキサンを加えて定容とする。 (3)(2)で定容とした試料液を規格K0123に定めるガスクロマトグラフ質量分析法又は規格K0114に定めるガスクロマトグラフ法(熱イオン化検出器を用いる方法に限る。)により分析する。
アンチモン及びその化合物	(1)規格K0083に準拠し、ろ紙及び吸収液に捕集した排出ガス試料を酸性溶液中で加熱し、分解した後、定容とする。 (2)(1)で定容とした試料液を規格K0102の62に定めるローダミンB吸光光度法、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法又はICP質量分析法により分析する。
塩化水素	規格K0107に定める方法
塩素	規格K0106に定める方法
カドミウム及びその化合物、鉛及びその化合物、バナジウム及びその化合物、ベリリウム及びその化合物並びにマンガン及びその化合物	規格K0083に定める方法
クロロニトロベンゼン	(1)規格K0088に準拠し、濃縮法により排出ガスを捕集する。 (2)(1)で捕集した排出ガス試料をヘキサンで溶出した後、定容とする。 (3)(2)で定容とした試料液を規格K0123に定めるガスクロマトグラフ質量分析法又は規格K0114に定めるガスクロマトグラフ法(熱イオン化検出器を用いる方法に限る。)により分析する。
臭素	規格K0085に定める方法
水銀及びその化合物	規格K0222に定める方法
銅及びその化合物	(1)規格Z8808に準拠し、ろ紙に排出ガスを捕集する。 (2)(1)で捕集した排出ガス試料を酸性溶液中で加熱し、分解した後、定容とする。 (3)(2)で定容とした試料液を規格K0102の52に定めるフレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法により分析する。
ホスゲン	規格K0090に定める方法
ホルムアルデヒド	規格K0303に定める方法

表 2 指定有害物質及び指定特定粉じんの測定方法

指定有害物質及び指定特定粉じん	測定方法
クロロエチレン	(1)規格K0095に準拠し、捕集バッグ法(間接法)により排出ガスを捕集する。 (2)(1)で捕集した排出ガス試料を規格K0123に定めるガスクロマトグラフ質量分析法又は規格K0114に定めるガスクロマトグラフ法(水素炎イオン化検出器を用いる方法に限る。)により分析する。
砒素及びその化合物並びにニッケル化合物	規格K0083に定める方法
ベンゼン	規格K0088に定める方法
六価クロム化合物	(1)規格K0095に準拠し、吸収瓶法により排出ガスを捕集する。 (2)(1)で捕集した排出ガス試料を規格K0102の65の2に定めるジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法により分析する。

第2章及び第3章においては、表1及び表2に示す有害物質等の測定方法のうち、規格により測定方法が定められていないものについて、測定手順を示している。その構成は、「試料採取方法」、「分析方法」及び「解説」からなっている。

なお、塩化水素、塩素、カドミウム及びその化合物、鉛及びその化合物、バナジウム及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物、臭素、水銀及びその化合物、ホスゲン、ホルムアルデヒド、砒素及びその化合物、ニッケル化合物、ベンゼンについては、規格に測定方法が示されているので、該当する規格を参照するものとする。

2 有害物質(指定有害物質を除く)及び特定粉じん(指定特定粉じん及び石綿を除く)の測定手順

2. 1 アニシジン、N-メチルアニリン及びN-エチルアニリン

粒状シリカゲルを充填し、リン酸処理した濃縮管に排ガス中の o-, p-アニシジン、N-メチルアニリン及びN-エチルアニリン(以下アニリン類という)を捕集し、エタノールで溶出後、アルカリ性条件下でジクロロメタンで抽出し、n-ヘキサンに転溶した試料溶液をガスクロマトグラフ質量分析計又は熱イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフにより分析する。

2. 1. 1 試料ガス採取方法

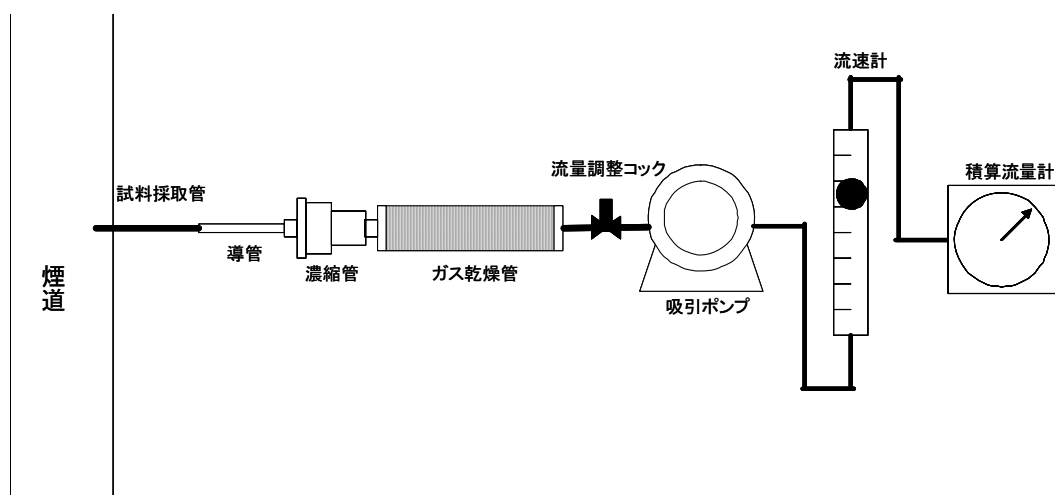
〔1〕 共通事項 共通事項は、JIS K 0088(排ガス中のベンゼン分析方法)及びJIS K 0095(排ガス試料採取方法)による。

〔2〕 試料ガス採取装置

〔2. 1〕 装置の構成 採取装置は次による。図1にその例を示す。

- (1) 吸引ポンプ 試料採取時において1 L/分以上の吸引能力をもつもの。
- (2) 流速計 フルスケール2 L/分程度のもの。
- (3) 積算流量計 0. 1 L/分以上の感度をもつもの。
- (4) 流量調整コック 耐食性があり、0. 1～10 L/分の流量の制御ができるもの。
- (5) 試料採取管 内径6～10 mm程度のステンレス製のもの。
- (6) 導管 内径6～10 mm程度の四ふっ化エチレン樹脂製のもの。
- (7) ガス乾燥管 シリカゲルなどを充填したもの。
- (8) 固定用器具類 濃縮管及び流速計を固定できるもの。
- (9) 吸収瓶 容量30 ml程度のガラス製のもの。
- (10) 濃縮管 粒子径約35～105 μ mの粒状オクタデシルシリル化シリカゲル約300 mgを充填したポリエチレン製又はガラス製の管をエタノール次いでアセトン各5 mlで洗浄した後、1%(v/v)リン酸アセトン溶液5 mlを流し、活性炭などを通して不純物を除去した窒素ガスを0. 2 ml/分の速度で1時間程度通気して乾燥させたもの。濃縮管の両端を密栓した後、遮光して保存・運搬すること。

図1 試料ガス採取装置の構成例



〔2. 2〕 試料ガスの採取 試料ガスの採取は次のとおりとする。

- (1) 密閉容器から取り出した濃縮管を用いて、図1の例に示す試料採取装置を組み立てる。
- (2) 1 L/分程度の吸引速度で30分間試料ガスを吸引する。濃縮管の過熱は破過容量の低下を招くので、排ガス温度が高いときは濃縮管を氷水に浸した布などで冷却する必要がある。
- (3) 採取の終わった濃縮管は両端に栓をし、冷暗所に保管する。

備考 水分を3%程度以上含む排ガスの場合は、濃縮管の後に塩酸(塩化水素含率3.5%)を水で希釈して1%にした吸収液10mlを入れた吸収瓶をつないで採取すること。

2. 1. 2 分析方法

〔1〕 共通事項 共通事項は、JIS K 0050 (化学分析方法通則)、JIS K 0123 (ガスタロマトグラフ質量分析通則) 及びJIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則) による。

〔2〕 ガスクロマトグラフ質量分析法

〔2. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。

- (1) エタノール JIS K 8101に規定するもの。
- (2) アセトン JIS K 8034に規定するもの。
- (3) ジクロロメタン JIS K 8161に規定するもの。
- (4) n-ヘキサン JIS K 8848に規定するもの。
- (5) ベンゼン JIS K 8858に規定するもの。
- (6) 無水硫酸ナトリウム JIS K 8987に規定するものを脱水状態に応じて用いる。
- (7) 塩化ナトリウム JIS K 8150に規定するもの。
- (8) 水酸化ナトリウム水溶液 JIS K 8576に規定する水酸化ナトリウム20gを水に溶かして100mlとしたもの。
- (9) リン酸アセトン溶液 (1% (v/v%)) JIS K 9005に規定す

るリン酸を(2)で規定するアセトンで希釈して調製する。

- (10) **アニリン類** ガスクロマトグラフに注入したとき、デカノニトリル及びそれぞれ他のアニリン類の保持時間にピークを生じないもの。
- (11) **アニリン類標準原液** (1000mg/L) (10)で規定するアニリン類を(5)で規定するベンゼンで希釈して調製し、密栓して冷暗所に保存する。
- (12) **デカノニトリル** (4)で規定するn-ヘキサンで適当に希釈してガスクロマトグラフに注入したとき、アニリン類の保持時間にピークを生じないもの。
- (13) **デカノニトリル標準液** (1000mg/L) (12)で規定するデカノニトリルを(4)で規定するn-ヘキサンで希釈して調製し、密栓して冷暗所に保存する。この溶液を内標準として用いる。

[2.2] **ガスクロマトグラフ質量分析計** ガスクロマトグラフ質量分析計は次のとおりとする。

- (1) **ガスクロマトグラフ** 次に掲げる条件を満たすもの。
 - (a) **ガスクロマトグラフ** JIS K 0114に規定するスプリットレス注入法を備えたもの。
 - (b) **キャピラリーカラム用管** 内径0.2~0.32mm、長さ約25~60mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの。
 - (c) **キャピラリーカラム** キャピラリーカラム用管の内壁に6%シアノプロピルフェニルポリシロキサン液相又は5%フェニルメチルポリシロキサン液相を0.25 μ m程度の厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、キャリアーガスを通気して空焼きを行ったもの⁽¹⁾。又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。
 - (d) **キャリアーガス** ヘリウム

注(1) この試験に用いるキャピラリーカラムはDB-1301、DB-5、HP-5、CP-Sil 8CB、Ultra-2などの名称で市販されているものがある。

- (2) **質量分析計** 次に掲げる条件を満たすもの。
 - (a) **イオン化方式** 電子イオン化法(EI法)
 - (b) **検出方式** 選択イオン検出法(SIM法)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。

[2.3] **分析用試料溶液の調製** 分析用試料溶液の調製は次のとおりとする。

- (1) 排ガスを採取した濃縮管にエタノールを緩やかに通し、溶出液量が3mlになるまでアニリン類を溶出させ(2)、これを分析用試料溶液とする。
- (2) 分析用試料溶液に水100ml次いで5mol/L水酸化ナトリウム水溶液数滴を加えてpH12付近にした後、ジクロロメタン10ml及び塩化ナトリウム5gを加えて抽出する。
- (3) ジクロロメタン層を分離後、さらにジクロロメタン10mlを水層に加え、

抽出する。

- (4) ジクロロメタン層を混合し、無水硫酸ナトリウム約 2 g を加えて脱水する。
- (5) デカンテーションにより分離したジクロロメタン層に窒素ガスを吹き付けて大部分のジクロロメタンを留去し⁽³⁾、デカノニトリル標準液を添加した後、n-ヘキサンで 5 ml に定容する。

注 (2) 溶出量については、あらかじめ溶出範囲を確認しておくこと。

(3) この際乾固させないようにすること。

備考 水分の多い排ガスを濃縮管と吸収瓶で採取する場合、両者は別々に分析する。吸収液の分析は、吸収液を分液漏斗に移し、試料採取管及び導管を水で、吸収瓶を 1%塩酸で洗浄する。洗液も分液漏斗に移し、これに水 90 ml 次いで 5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1.5 ml を加えて試料溶液の pH を 12 程度にする。この後は濃縮管の場合と同様である。

[2.4] 操作 操作は次の手順で行う。

(1) 分析条件の設定 ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件例を次に示す。

- (a) カラム槽温度 50℃ (2.5分) — (20℃/分) — 150℃ (3分) — (20℃/分) — 250℃ (10分)
- (b) キャリヤーガス流量 1~2 ml/分
- (c) 試料導入部温度 250℃
- (d) 設定質量数

N-メチルアニリン	定量用	107
	確認用	108
N-エチルアニリン	定量用	121
	確認用	107
o-アニシジン	定量用	123
	確認用	108
p-アニシジン	定量用	123
	確認用	108
デカノニトリル	定量用	110
	確認用	124 又は 96

(2) 定量

- (a) [2.3] で調製した分析用試料溶液をマイクロシリンジにとり、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。
- (b) アニリン類及びデカノニトリルのクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積 (A_s 、 A_{Is}) を求める。
- (c) JIS K 0123 の 10.2 内標準法に従って、アニリン類とデカノニトリルのピーク面積比 (A_s/A_{Is}) を求め、あらかじめ作成した検量線からアニリン類の量を求める。
- (d) 排ガスの採取に用いたものと同じロットの濃縮管について、[2.3] 及び [2.4] の操作を行い、空試験値を求める。

[2.5] 検量線の作成 [2.1] (11) で調製したアニリン類標準原液をメ

スフラスコに段階的にとり、それぞれにデカノニトリル標準液の適当な一定量を加え、アニリン類濃度がそれぞれ数mg/L～数十mg/Lになるようにn-ヘキサンで希釈して定容する。これを〔2.4〕(1)の条件でガスクロマトグラフに導入してクロマトグラムを記録し、アニリン類及びデカノニトリルのピーク面積(A_s/A_{I s})を求める。アニリン類とデカノニトリルのピーク面積比(A_s/A_{I s})とそれらの量の比(M_s/M_{I s})との関係線を作成する。

〔2.6〕 計算 排ガス中のアニリン類の濃度を次の式によって算出する。

$$C_G = \frac{(R_M - R_B) \times n \times 22.4 \times (273 + t)}{M \times 273 \times V_G}$$

ここにC_G: 排ガス中のアニリン類の濃度 (ppm)

R_M: 検量線から求めたアニリン類と内標準の量の比 (M_s/M_{I s})

R_B: 空試験値

n: 内標準の添加量 (μg)

M: アニリン類の分子量

t: 排ガス温度 (°C)

V_G: 試料ガス採取量 (L)

〔3〕 ガスクロマトグラフ法

〔3.1〕 試薬〔2.1〕による。

〔3.2〕 ガスクロマトグラフ ガスクロマトグラフは次のとおりとする。

- (1) ガスクロマトグラフ JIS K 0114に規定するスプリットレス注入法を備えたもの。
- (2) 検出器 熱イオン化検出器
- (3) キャピラリーカラム用管 〔2.2〕(1)(b)による。
- (4) キャピラリーカラム キャピラリーカラム用管の内壁に5%フェニルメチルポリシロキサン固定相液体を0.25μm程度の厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、キャリアーガスを通気して空焼きを行ったもの。又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。
- (5) キャリアーガス ヘリウム又は窒素
- (6) 燃料ガス 水素
- (7) 助燃ガス 空気

〔3.3〕 分析用試料溶液の調製〔2.3〕による。

〔3.4〕 操作 操作は次の手順で行う。

- (1) 分析条件の設定 ガスクロマトグラフの分析条件例を次に示す。
 - (a) カラム槽温度 〔2.4〕(1)(a)による。
 - (b) キャリアーガス流量 〔2.4〕(1)(b)による。
 - (c) 試料導入部温度 250°C
 - (d) 検出器温度 250°C

(2) 定量

(a) [2. 3] で調製した分析用試料溶液をマイクロシリンジにとり、熱イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフに導入する。

(b) ~ (d) [2. 4] (2) (b) ~ (d) による。

[3. 5] 検量線の作成 [2. 5] による。

[3. 6] 計算 [2. 6] による。

2. 1. 3 解説

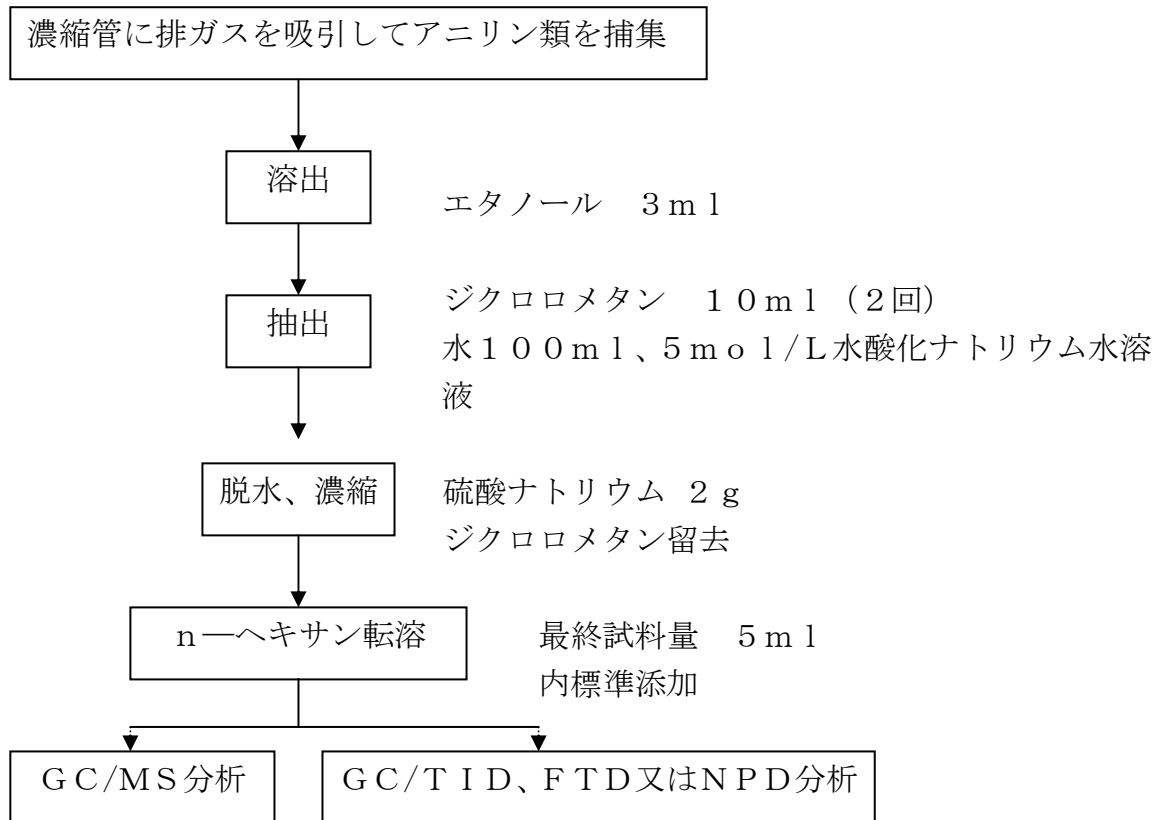
[1] 分析方法の原理 アニシジン、N-メチルアニリン及びN-エチルアニリンがいずれも弱塩基性であることを利用し、リン酸処理した濃縮管に吸着捕集した後、エタノールで溶出し、pH 12付近でジクロロメタン抽出し、n-ヘキサンに転溶した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)により定量する。なお熱イオン化検出器(TID、FTD又はNPD)による分析も行えるようにn-ヘキサンを最終溶媒とする。

[2] アニリン類の性質 アニシジン、N-メチルアニリン及びN-エチルアニリンはいずれも溶剤あるいは有機化合物合成中間体として用いられている。これらの物理化学的性質を表1に示す。

表1 アニリン類の物理化学的性質

物質名	化学式	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	比重(g/cm ³)
N-メチルアニリン	C ₆ H ₅ NHCH ₃	107.16	-57	190	0.991
N-エチルアニリン	C ₂ H ₅ NHC ₆ H ₅	121.18	-63.5	206	0.963
o-アニシジン	CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	123.16	5	225	1.097
p-アニシジン	CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂	123.16	57	246	1.089

〔3〕 分析方法のフローチャート



〔4〕 操作上の注意点

- 1) 試料は冷暗所に保存すること。試料採取後速やかに分析することが望ましい。
- 2) 抽出を行って作成した n-ヘキサン試料溶液は分析を行うまでの間冷暗所に保存すること。
- 3) 分析に用いる試薬、器具類は清浄なものを用いること。
- 4) ジクロロメタン溶液を濃縮する際、乾固させないように注意すること。
- 5) p-アニシジンは有機層に抽出されにくいので、振とう器を用いて十分振とうすること。
- 6) 熱イオン化検出器で分析する際は機器の安定性に特に注意すること。
- 7) N-メチルアニリンのピークの前にカートリッジに由来すると思われるベンジルアルコールが検出される場合があるので注意すること。6%シアノプロピルフェニルポリシロキサン液相を持つカラムより極性の強いカラムを用いるとベンジルアルコールと N-メチルアニリンのピークが重なるので用いないこと。

〔6〕 参考文献

- 1) 中戸靖子、西村貴司、服部幸和、高林幸和：排ガス中の有害物質の測定方法の検討 (I) —N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、o-アニシジン、p-アニシジン—、環境化学、5、605-616

2. 2 アンチモン及びその化合物

排ガスをろ紙及び吸収液に採取し、硝酸一過酸化水素で加熱分解処理した後、水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法、I C P 質量分析法又はローダミン B 吸光光度法により分析する。

2. 2. 1 試料採取方法

〔1〕 共通事項 共通事項は J I S Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)、J I S K 0095 (排ガス試料採取方法) 及び J I S K 0083 (排ガス中の金属分析方法) による。

〔2〕 測定位置の選定 測定位置は J I S Z 8808 の 4. 1 による。

〔3〕 測定点の選定 測定点は、J I S Z 8808 の 4. 3 による。

〔4〕 試料採取装置 試料採取装置は、J I S K 0083 の 5. 1. 3 に規定する (1) 普通形試料採取装置又は (2) 平衡形試料採取装置に、ガス吸収部を接続したものをを用いる。

〔4. 1〕 試料採取装置の構成 試料採取装置は、ダスト捕集部、ガス吸収部、ガス吸引部及び吸引流量測定部で構成する。ダスト捕集部におけるダスト捕集器の位置によって、1 形と 2 形とに区別し、1 形はダスト捕集器をダクト内に置くもの、2 形はダスト捕集器をダクト外に置くものとする。普通型試料採取装置の構成例を、1 形の場合は図 1 に、2 形の場合は図 2 に示す。

図 1 普通型試料採取装置の構成例 (1 形) (一例)

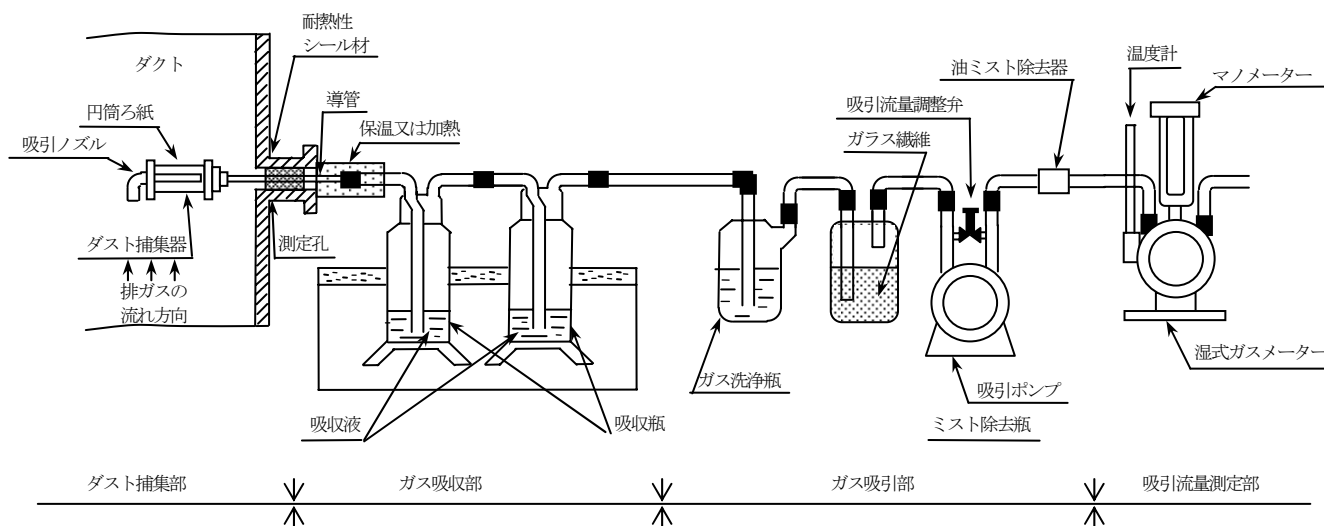
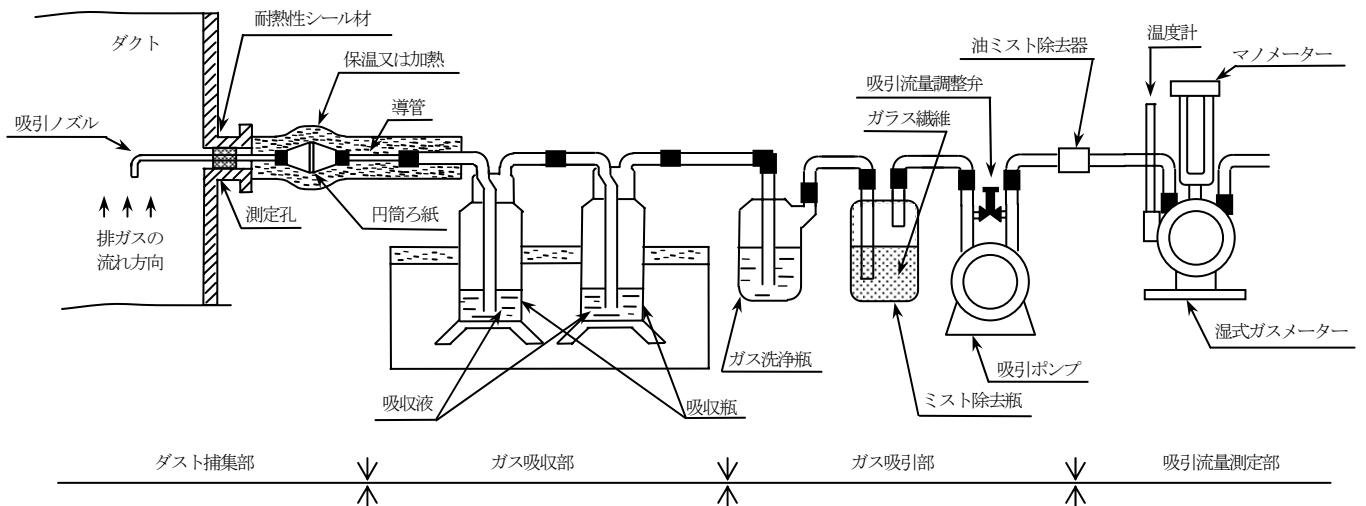


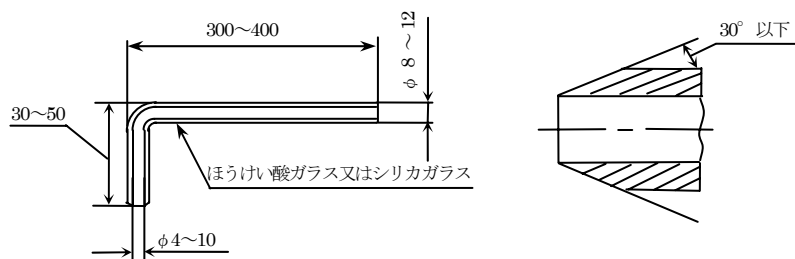
図2 普通型試料採取装置の構成例（2形）（一例）



[4. 2] **ダスト捕集部** JIS Z 8808の8. 3. 1 (2) 及び8. 3. 2 (2) の規定による。ただし、ステンレス鋼を用いた吸引ノズルは、成分分析上の妨害となるおそれがあるので、使用しない。

- (1) **ダスト捕集器** ダスト捕集器は、JIS Z 8808の8. 3. 1 (2. 2) に規定するろ紙を用いるダスト捕集器による。
- (2) **ろ過材** ろ過材はJIS K 0901に規定するもののうち、次のとおりとする。
 - 材質 シリカ繊維製のもの
 - 形状 及び 寸法 JIS K 0901の表1～4に規定するもの
- (3) **吸引ノズル** 吸引ノズルの例を図3に示す。この場合、材質は JIS K 0095の6. 2による。構造はJIS Z 8808の8. 3. 1 (2. 1) による。吸引ノズルはあらかじめ水で洗浄し、乾燥して保存する。

図3 吸引ノズル（一例）



- (4) **導管** 導管は、JIS K 0095の6. 6による。この場合、材質は JIS K 0095の6. 2による (1)

注 (1) 通常ほうけい酸ガラス製のものを用いる。

- (5) **導管、ダスト捕集器などの保温・加熱** 排ガス中の水分が導管などに凝縮しないように、必要に応じて導管、ダスト捕集部などを保温又は加熱する。

〔4. 3〕 **ガス吸収部** ガス吸収部は吸収瓶及び冷却槽で構成する。

(1) **試薬** 試薬は、次による。

硝酸(1+13) JIS K 8541に規定する硝酸を用いて調製する。

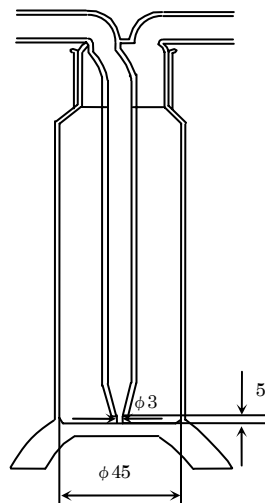
塩酸(1+13) JIS K 8180に規定する塩酸を用いて調製する。

(2) **吸収瓶** 吸収瓶は、250～300mlとし、その一例を図4に示す(材質はほうけい酸ガラスとする。)。吸収瓶はあらかじめ硝酸(1+13)又は塩酸(1+13)、及び水で洗浄して乾燥しておく。なお、吸収瓶は2本(2)以上を用意し、それぞれに硝酸(1+13)又は塩酸(1+13)の吸収液50mlずつ入れる(3)。

注 (2) 第3本目以降の吸収瓶については、ヒューム及びミスト状の化合物が漏れ出していないことを第1及び第2吸収瓶と同様の定量操作を行うことによって確認する。第3以降の吸収瓶の定量値が空試験値よりも大きくなった場合には、その結果を第1、第2吸収瓶の値に加える。また、必要に応じて吸収瓶の後段にバックアップフィルタを設置して、ヒューム及びミスト状の化合物を捕集し、同様に定量する。

(3) 分析方法としてICP質量分析法を用いる場合は、吸収液に硝酸(1+13)を用いる。

図4 吸収瓶(一例)



(3) **冷却槽** 冷却槽は、吸収瓶を収納し、吸収液の温度を0～10℃に保つものとする(4)。

注 (4) 一般に氷を入れて冷却する。

〔5〕 **試料の採取** 試料の採取方法は、JIS Z 8808の9.4によって行う。

2. 2. 2 分析方法

〔1〕 **共通事項** 共通事項はJIS K 0050(化学分析法通則)、JIS K 0102(工場排水試験方法)、JIS K 0115(吸光光度分析法通則)、

J I S K 0 1 1 6 (発光分光分析通則)、J I S K 0 1 3 3 (高周波プラズマ質量分析通則:以下 I C P 質量分析法という。)、J I S K 0 1 2 1 (原子吸光分析通則) 及び J I S K 0 0 8 3 (排ガス中の金属分析方法) による。

[2] 水素化物発生原子吸光法 試料を前処理して、アンチモンを水素化アンチモンとし、水素・アルゴンフレイム中に導き、アンチモンによる原子吸収を波長 2 1 7 . 6 n m で測定してアンチモンを定量する。

定量範囲: S b 4 ~ 2 0 μ g / L、繰返し精度: 3 ~ 1 0 %。

(装置及び測定条件によって異なる。)

[2. 1] 試薬 試薬は、次による。

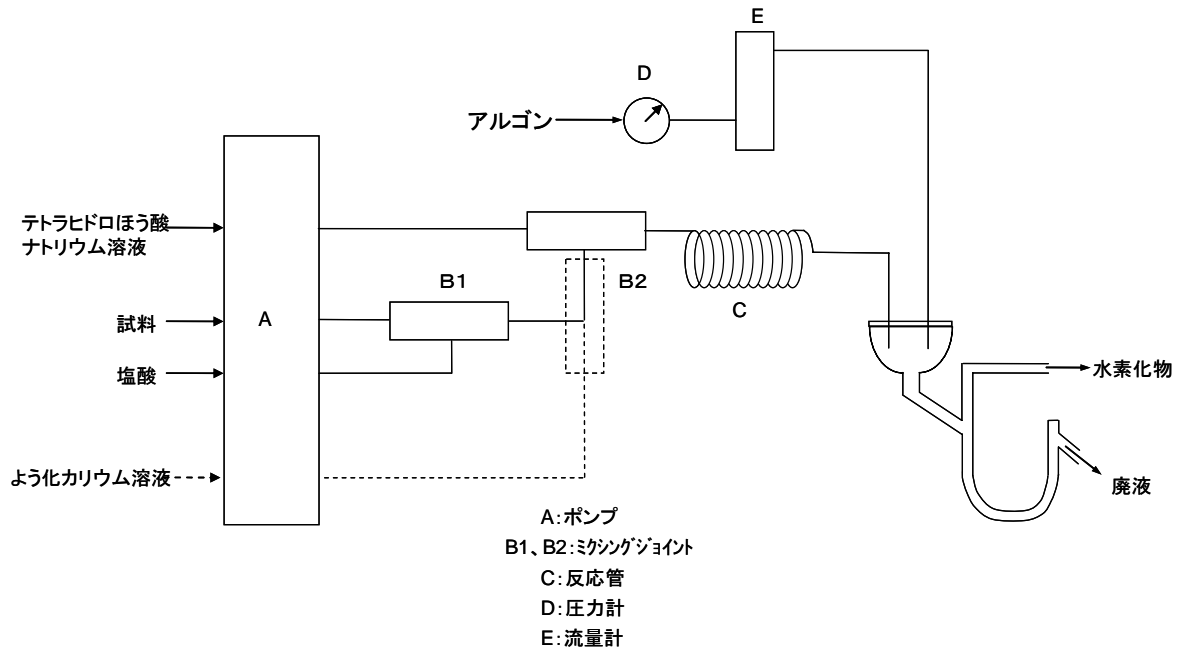
- (1) 硝酸 J I S K 8 5 4 1 に規定するもの。
- (2) 硝酸 (1 + 1) (1) の硝酸を用いて調製する。
- (3) 塩酸 J I S K 8 1 8 0 に規定するもの。
- (4) 塩酸 (2 + 1) (3) の塩酸を用いて調製する。
- (5) 塩酸 (2 + 9 8) (3) の塩酸を用いて調製する。
- (6) 過酸化水素水 (3 0 %) J I S K 8 2 3 0 に規定するもの。
- (7) 硫酸 (1 + 1) 水 1 容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら J I S K 8 9 5 1 に規定する硫酸 1 容を徐々に加える。
- (8) チオ尿素溶液 (0 . 1 m o l / L) J I S K 8 6 3 5 に規定するチオ尿素 0 . 7 6 g を水に溶かして 1 0 0 m l とする。
- (9) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (1 0 g / L) テトラヒドロほう酸ナトリウム 1 g を水酸化ナトリウム溶液 (0 . 1 m o l / L) (J I S K 8 5 7 6 に規定する水酸化ナトリウムを用いて調整する。) 1 0 0 m l に溶かす。使用時に調製する。
- (1 0) アルゴン J I S K 1 1 0 5 に規定するアルゴン 2 級
- (1 1) アンチモン標準液 (S b 0 . 2 m g / m l) (5) J I S K 8 0 8 0 に規定するアンチモン (9 9 . 9 % 以上) 0 . 2 0 0 g をビーカーにとり、硫酸 2 0 m l を加え、加熱して溶かす。放冷後、水約 1 0 0 m l を加えて溶かし、全量フラスコ 1 0 0 0 m l に移し入れ、硫酸 (1 + 1 0) (J I S K 8 9 5 1 に規定するものを用いて調整する。) を標線まで加える。
- (1 2) アンチモン標準液 (S b 2 μ g / m l) (1 1) のアンチモン標準液 1 0 m l を全量フラスコ 1 0 0 0 m l にとり、硫酸 (1 + 1 0) を標線まで加える。
- (1 3) アンチモン標準液 (0 . 1 μ g S b / m l) (1 2) のアンチモン標準液 1 0 m l を全量フラスコ 2 0 0 m l にとり、硫酸 (1 + 1 0) を標線まで加える。

注 (5) J C S S (Japan Calibration Service System) 登録事業者による濃度が保証された標準液を利用してもよい。

[2. 2] 器具及び装置 器具及び装置は、次による。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) 連続式水素化物発生装置 図 5 に例を示す。

図5 連続式水素化物発生装置構成の例



- (3) フレーム原子吸光分析装置 JIS K 0121に規定するフレーム原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプ又は無電極放電ランプを備え、かつ、バックグラウンド補正が可能なもの。

[2.3] 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次による。

- (1) 試料 (6) の付着したろ紙を適正な大きさに切り、ビーカー200mlに入れ、硝酸(1+1)30ml及び過酸化水素水5mlを加え、時計皿で覆い、加熱板又は沸騰水浴上で1時間加熱する。
- (2) 室温まで放冷後、時計皿を温水10mlで洗い、洗液をろ紙5種Bでろ過する。次に固形物となるべくビーカー内に残るように注意しながら、上澄み液を先のろ紙を用いてろ過する。
- (3) ビーカー内の残留物に硝酸(1+1)20mlを加え、加熱板又は沸騰水浴上で10分間加熱する。
- (4) 放冷後、先のろ紙でろ過し、更にビーカー内の残留物を温水で洗い、洗液を先のろ紙でろ過する。すべてのろ液をビーカー100mlに移す。
- (5) 吸収瓶中の溶液は、ビーカー300mlに入れ、導管及び吸収瓶を水10~20mlで洗い、洗液をビーカー300mlに合わせた後、硝酸(1+1)10ml及び過酸化水素水5mlを加え、加熱板又は沸騰水浴上で乾固近くまで加熱する。
- (6) 有機物の分解が不十分な場合には、さらに硝酸(1+1)10ml及び過酸化水素水5mlを加え分解を継続し、液が淡黄色又は無色になったことを確認した後、内容物をろ過し、ろ液を(4)のビーカー100mlに入れ、ビーカー300ml内の残留物を少量の水で洗い、洗液もろ過してビーカー100mlに合わせる。

- (7) 加熱板又は沸騰水浴上で加熱し、乾固直前まで濃縮する。
- (8) 温塩酸(2+98) 10 ml を加え、加熱板又は沸騰水浴上で加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ100 ml に移し入れ、水を標線まで加え、これを試料溶液とする。
- (9) 別に、ろ紙及び吸収液について(1)～(8)と同様に操作して、空試験溶液を調製する。

注(6) 吸引ノズルからろ紙までの管の内面に付着したのもも適正な方法で集める。例えば、筒内から付着したものを振り出し、次に、塩酸(2+98)で洗い、すべてをビーカーに集める。

- 備考1. ガス吸収部を設けなかった場合は、上記操作の(5)を省き、ろ紙についてのみ処理を行う。空試料についても同様とする。
2. 試料溶液の調製は、JIS K 0083 附属書(規定)「マイクロ波加熱圧力容器による試料の前処理方法」によることもできる。この場合の操作は、次による。

○吸収液を設けないでろ紙だけに試料採取した場合

- (1) 試料ガスからの捕集物の付着したろ紙を適正な大きさに切り、密閉式四ふっ化エチレン樹脂分解容器に入れ、ふっ化水素酸(JIS K 8819に規定するもの。) 3 ml を加え、試料ろ紙の大部分を溶解した後、硝酸(JIS K 8541に規定するもの。) 6 ml 及び過酸化水素水(JIS K 8230に規定するもの。) 1 ml を加え、密閉した分解容器内の試料をマイクロ波加熱によって完全に分解する。
- (2) 室温まで冷却後、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後(有機物の分解が不十分な場合は、さらに硝酸3 ml を加えて分解を継続する。)、容器内の試料溶液を四ふっ化エチレン製ビーカーに移す。容器、ふたを温水でよく洗い、洗液をビーカーに加え、穏やかに加熱蒸発させ、ふっ化水素酸を除去する。このとき溶液を乾固させないように注意する。
- (3) (2)のビーカーの液をろ紙5種5Bをろ紙を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製またはポリプロピレン製の全量フラスコ(25～100 ml)に入れ、硝酸(2+98)を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- (4) 別に、ろ紙について(1)～(3)と同様に操作して、空試験溶液を調整する。

○吸収液を設けて溶液に吸収させて試料採取した場合

- (1) 試料ガスからの捕集物の付着ろ紙については、上記の(1)～(4)による。
- (2) 吸収瓶中の溶液は、ビーカーに入れ、導管及び吸収瓶を水10～20 ml で洗い、洗液も合わせる。密閉式四ふっ化エチレン樹脂分解容器に試料溶液約20 ml をとり、硝酸5 ml を加え、マイクロ波加熱によって処理する。
- (3) 室温まで放冷後、分解容器内の試料溶液をビーカーに移し、乾固寸前まで加熱する。
- (4) (3)のビーカーの液をろ紙5種5Bをろ紙を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製またはポリプロピレン製の全量フラスコ(25～100 ml)に入れ、硝酸(2+98)を標線まで加え、これを試験溶液とする。

- (5) 別に、吸収液について(2)～(4)と同様に操作して、空試験溶液を調整する。

[2.4] 操作 操作は、次による。

- (1) [2.3]の操作を行った試料の適量(S_b として $0.1\sim 0.5\mu\text{g}$ を含む。)をビーカー 100ml にとり、硫酸(1+1) 1ml 及び硝酸 2ml を加える。
- (2) 加熱板上で硫酸白煙が発生するまで加熱する。
- (3) 室温まで放冷した後、塩酸 5ml 及びチオ尿素溶液(0.1mol/L) 3ml を加え(7)、全量フラスコ 25ml に移し入れ、水を標線まで加える。
- (4) 連続式水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、この溶液と、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(8)及び塩酸(1mol/L)(8)を、定量ポンプで連続的に装置内に導入(8)し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液とを分離した後、水素化アンチモンを含む気体を水素・アルゴン(9)フレイム(10)に導入し、波長 217.6nm の指示値(11)を読み取る。
- (6) 空試験として試料と同量の水をとり、(1)～(5)の操作を行った後、指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。
- (7) 検量線からアンチモンの量を求め、試料中のアンチモン濃度($S_b\mu\text{g/L}$)を算出する。

注(7) 共存物質により還元が十分行われないう可能性があり、又は装置により指示があるときは、還元剤としてチオ尿素溶液以外によう化カリウム溶液(200g/L)〔JIS K 8913に規定するもの 20g を水に溶かして 100ml としたもの。〕 2ml を加えてもよい。

- (8) 装置によって、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量及び濃度は異なる。
- (9) JIS K 1107に規定する窒素2級を用いてもよい。
- (10) 加熱吸収セル方式のものを用いてもよい。
- (11) 吸光度又はその比例値。

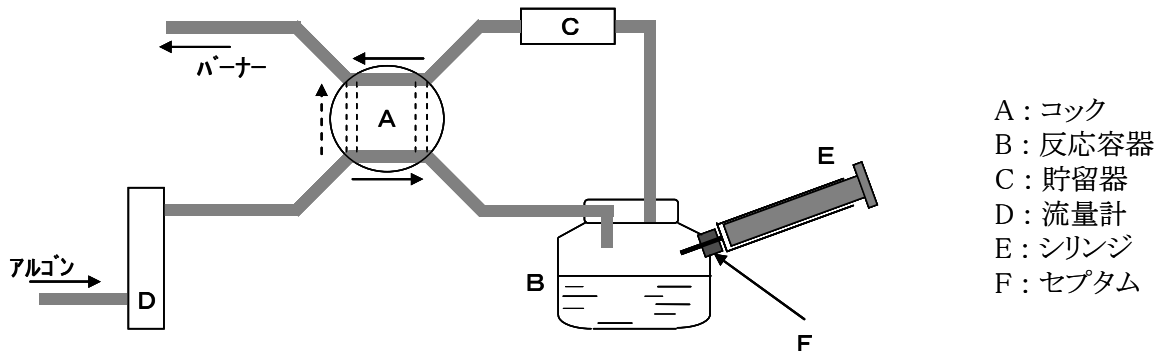
備考3. 図5と同様な装置の代わりに、図6に例を示すバッチ式の水素化物発生装置を用いて定量してもよい。この場合の操作は、次による。

- (1) [2.4]の(1)～(3)の操作を行った試料の全量を水素化物発生装置の反応容器に移し入れる。
- (2) 水素化物発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴン(9)で置換する。
- (3) コックを回転して、アルゴンで溶液をバブリングする状態にする。
- (4) セプタムを通してシリンジなどによってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L) 2ml を手早く反応容器中に加え、マグネチックスターラーを動作して水素化アンチモンを発生させる。
- (5) コックを回転して、水素化アンチモンを水素・アルゴン(9)フレイム中に導き(10)、波長 217.6nm における指示値(11)を読みとる。
- (6) 別に[2.3](7)により調製した空試験溶液について(1)～(5)まで

の操作を行って指示値を求め、試料について得た指示値を補正する。

- (7) 検量線からアンチモンの量を求め、試料中のアンチモンの濃度 ($S_b \mu g/L$) を算出する。

図6 水素化物発生装置構成の例



4. ごく低濃度の水素化アンチモンを濃縮する場合には、ガラスビーズなどを充填したU字管を液体窒素中に浸したコールドトラップを用い水素化アンチモンを捕集する。捕集後、U字管を引き上げて、両端を閉じた状態で室温に戻し、気化した水素化アンチモンをアルゴンでフレイム中に送り込む。
5. 水素化物発生法は、鉄、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また、ひ素、セレンなどの水素化物を形成する元素によっても発生効率が低下する。よう化カリウムは還元剤として働くだけでなく、遷移金属による干渉の低減にも効果がある。

[2. 5] 検量線 検量線は次による。

アンチモン標準液 ($S_b 0.1 \mu g/ml$) 1~5 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的にとり、水を標線まで加える。以下試料の場合と同様に [2. 4] の操作を行いアンチモン (S_b) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

[2. 6] 計算 試料ガス中のアンチモン濃度は、次式によって算出する。

$$C = A \times \frac{v}{v_1} \times \frac{1}{v_s} \times 1000$$

ここに、C : 標準状態における乾き排ガス中のアンチモン濃度 (mg/m^3N)

A : 検量線から求めたアンチモンの質量 (mg)

v : 分析用試料溶液の量 (ml) [[2. 3] (8) の最終定容量。]

v_1 : 分析用試料溶液の分取量 (ml) [[2. 4] (1) の分取量。]

v_s : 2. 2. 1 [5] で求めた標準状態の乾きガス採取量 (L)

[3] 水素化物発生 ICP 発光分光分析法 試料を前処理して、アンチモンを水素化アンチモンとし、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に導入し、アンチモンによ

る発光を波長206.833 nmで測定してアンチモンを定量する。

定量範囲：Sb 1～50 μg/L、繰返し精度：3～10%。

(装置及び測定条件によって異なる。)

[3. 1] 試薬 試薬は、次による。

- (1) 硝酸 J I S K 8 5 4 1に規定するもの。
- (2) 硝酸 (1+1) (1)の硝酸を用いて調製する。
- (3) 塩酸 J I S K 8 1 8 0に規定するもの。
- (4) 塩酸 (2+98) (3)の塩酸を用いて調製する。
- (5) 過酸化水素水(30%) J I S K 8 2 3 0に規定するもの。
- (6) 硫酸(1+1) [2. 1] (7)による。
- (7) チオ尿素溶液(0.1 mol/L) [2. 1] (8)による。
- (8) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/L) [2. 1] (9)による。
- (9) アルゴン [2. 1] (10)による。
- (10) アンチモン標準液(0.1 μg Sb/ml) [2. 1] (13)による。

[3. 2] 器具及び装置 器具及び装置は、次による。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) 連続式水素化物発生装置 図5に例を示す。
- (3) ICP発光分光分析装置

[3. 3] 試料溶液の調製 試料溶液の調製は[2. 3]による。

[3. 4] 操作 操作は、次による。

- (1) [2. 3]の操作を行った試料の適量(Sbとして0.025～1.25 μgを含む。)をビーカー100 mlにとり、硫酸(1+1) 1 ml及び硝酸2 mlを加える。
- (2) [2. 4] (2)～(4)の操作を行う。
- (3) 発生した水素化アンチモンと廃液とを分離した後、水素化アンチモンを含む気体を発光部に導入し、波長206.833 nmの発光強度を測定する。
- (4) 空試験として試料と同量の水をとり、(1)～(3)の操作を行い、試料について得た発光強度を補正する。
- (5) 検量線からアンチモンの量を求め、試料中のアンチモンの濃度(Sb μg/L)を算出する。

[3. 5] 検量線 検量線の作成は、次による

- (1) アンチモン標準液(Sb 0.1 μg/ml) 0.25～12.5 mlを全量フラスコ25 mlに段階的にとり、塩酸5 ml及びチオ尿素溶液(0.1 mol/L) 3 mlを加え、水を標線まで加える。
- (2) この溶液について、連続式水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、(1)の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/L) (s)及び塩酸(1 mol/L) (J I S K 8 1 8 0に規定する塩酸を用いて調製する。)(s)を定量ポンプで連続的に装置内に導入(s)し、水素化アンチモンを発生させ、引き続き[3. 4] (3)の操作を行う。
- (3) 別に、空試験として水17 mlを用い、塩酸5 ml及びチオ尿素溶液(0.1

mol/L) 3 ml を加え、(2) の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正する。

- (4) アンチモン (Sb) の量と発光強度との関係線を作成する (12)。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注 (12) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116 の標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

備考 6. 水素化物を発生させるときに副生する水素が発光部に導入されることによってプラズマが不安定になる場合があるので、特に導入初期には水素の量が多くなりすぎないように注意する。

7. 共存する酸及び塩の影響を受けやすいので注意する。影響の有無は、試料に適量のアンチモンを添加したときに、その指示値の増加分を検量線によって濃度に換算することによって確認できる。

8. 鉄、クロム (VI) 及びバナジウムはそれぞれ 1000 倍、ニッケルは 200 倍、コバルトは 500 倍程度共存する場合でも妨害は除去できる。

[3. 6] 計算 試料ガス中のアンチモン濃度の算出は、[2. 6] による。

[4] ICP 質量分析法 試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し、アンチモン及び内標準元素のそれぞれの質量/荷電数における指示値 (13) を測定し、アンチモン指示値と内標準元素指示値との比を求めてのアンチモンを定量する。

定量範囲：Sb 0.5 ~ 500 μg/L

繰返し精度：2 ~ 10% (装置、測定条件によって異なる。)

注 (13) イオンカウント値又はその比例値。

[4. 1] 試薬 試薬は、次による。これらは、ポリエチレン瓶に保存する。

(1) 硝酸 JIS K 9901 に規定する高純度試薬—硝酸。

(2) 硝酸 (1+1) (1) の硝酸を用いて調製する。

(3) 塩酸 (1+1) JIS K 9902 に規定する高純度試薬—塩酸を用いて調製する。

(4) 塩酸 (2+98) (3) の塩酸を用いて調製する。

(5) 過酸化水素水 (30%) JIS K 8230 に規定するもの。

(6) 水 JIS K 0557 に規定する A3 の水。定量する元素について空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

(7) 内標準液 (1 μg/ml) 内標準元素としてイットリウム (質量数 89)、インジウム (質量数 115) 又はビスマス (質量数 209) を用いる。これらの内標準溶液の調製は、下記の手順で調製し、内標準元素として使用するものをそれぞれ 2 ml 全量フラスコ 100 ml にとり、硝酸 (1+1) 2 ml を加え、水を標線まで加える。使用時に調整する。 (14) (15)

・イットリウム溶液 (Y 50 μg/ml) (5) 酸化イットリウム (III)

0.318 g をとり、硝酸 5 ml を加え、加熱して溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ 250 ml に移し、水を標線まで加

える。この溶液10mlを全量フラスコ200mlにとり、水を標線まで加える。

・インジウム ($\text{In } 50 \mu\text{g/ml}$) (5) インジウム0.250gをとり、硝酸10mlを加え、加熱して溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ250mlに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液25mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加え、水を標線まで加える。

・ビスマス ($\text{Bi } 50 \mu\text{g/ml}$) (5) 酸化ビスマス(III)0.279gをとり、硝酸(1+1)10mlを加え、加熱して溶かし、放冷後、全量フラスコ250mlに移し、水を標線まで加える。この溶液25mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加え、水を標線まで加える。

(8) アンチモン標準液 ($\text{Sb } 10 \mu\text{g/ml}$) (15) (16) [2.1] (11) のアンチモン標準液 ($\text{Sb } 0.2 \text{mg/ml}$) 25mlを全量フラスコ500mlにとり、塩酸(1+1)10ml (17) を加えた後、水を標線まで加える (18)。

(9) アンチモン標準液 ($\text{Sb } 0.5 \mu\text{g/ml}$) (15) (16) (8) の標準液5mlを全量フラスコ100mlにとり、硝酸(1+1)2mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調整する。

注 (14) 3種類の内標準元素は、単独又は混合して用いてもよい。ICP質量分析法では、主成分(マトリックス)による非スペクトル干渉の大きさは質量数に依存するため、測定対象元素と比較的質量数の近いものを内標準元素とするとよい。ここに挙げた3種類以外にも、元の試料に無視できる量より少ない量しか含まれていないことが確認できれば、内標準元素として用いてもよい。アンチモンの場合は、測定質量数が121、123であるため、内標準元素としては、アンチモンの質量数に近いインジウム(質量数115)が適している。

(15) 定期的に濃度の安定性を、新たに調製した標準液と比較して確認する。特に、濃度の低い標準液は濃度が低下しやすいため注意する。

(16) 標準液は測定対象元素単独又は限られた複数の元素だけでもよい。

(17) 又は硝酸(1+1)

(18) 標準液は、混合したときに沈殿が生じないものを用いる。

[4.2] 器具及び装置 器具及び装置は、次による。

(1) 加熱板又は水浴、砂浴

(2) ICP質量分析装置

備考9. イオン源として、高周波プラズマと同等の性質を持つものを用いてもよい。

10. 誘導試料の噴霧に超音波ネブライザー又はこれと同等の性能をもったものを用いてもよい。この場合は、定量下限値を1けた程度下げることができるとは、メモリ効果に注意し、十分に洗浄を行う。

11. サンプリングコーン及びスキマコーンの材質からの汚染が認められないこ

とを確認する。

〔4. 3〕 準備操作 準備操作は、次による。(19)

- (1) 試料溶液の調整は〔2. 3〕により処理する。ただし、〔2. 3〕(8)の操作においては温硝酸(2+98)を用いる。また、吸引ノズルからろ紙までの管の内面に付着したものの振り出しにも硝酸(2+98)を用いる。
- (2) (1)によって処理した試料の適量(測定対象元素として0.05~50 μ gを含む。)を全量フラスコ100mlにとり、内標準液(1 μ g/ml)1mlを加え、酸の最終濃度が0.1~1.5mol/Lとなるように塩酸(1+1)を加える(20)。

注(19) 分析者からの汚染がないように注意する。JIS T 9107に規定する使い捨て手術用ゴム手袋(打粉のないもの)などを用いるとよい。

(20) ポンプ等を用いて連続的に内標準溶液が添加される装置では、この操作は不要。

〔4. 4〕 操作 操作は、次による(21)。

- (1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、〔4. 3〕(2)の溶液を試料導入部を通してイオン化部に導入して測定対象元素及び内標準元素(イットリウム、インジウム又はビスマス)のそれぞれの質量/電荷数における指示値を読み取り、測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比をそれぞれ求める。
- (2) 空試験として、〔4. 3〕(1)での試料と同量の水をとり、試料と同様に〔4. 3〕及び〔4. 4〕(1)の操作を行って測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、試料について得た測定対象元素と内標準元素の指示値の比を補正する。
- (3) 検量線から測定対象元素の量を求め、試料中の測定対象元素の濃度(mg/L)を算出する。

注(21) 妨害物質の存在が不明の場合には、定量に先立ってICP質量分析計による定性分析を行うことによって、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害(スペクトル干渉及び非スペクトル干渉)の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉が認められる場合には、測定質量数の変更、試料の希釈又は前処理を行って妨害の軽減を図る。スペクトル干渉のため、上記のイットリウム、インジウム又はビスマスを内標準元素として使用できない場合もあるが、その場合には、他の内標準元素を用いる。非スペクトル干渉(マトリックス干渉ともいい、検量線の傾きに影響する。)は、一般にこの方法で採用している内標準法によって補正できるが、妨害物質の濃度が高い場合には、補正が不十分となることがある。このような場合には、試料の希釈又は前処理を行った後、内標準法を適用して妨害の軽減を図る。

〔4. 5〕 検量線 検量線の作成は、次による。

混合標準液(各元素濃度10 μ g/ml又は0.5 μ g/ml)0.1~5mlを、全量フラスコ100mlに段階的にとり、内標準液(1 μ g/ml)1mlを加え、〔4. 3〕(2)の試料と同じ酸の濃度になるように塩酸(1+1)(18)を加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。(22)

この溶液について〔4. 4〕の操作を行う。

別に、空試験として全量フラスコ100mlに内標準液(1μg/ml)1mlを加え、〔4. 3〕(2)の試料と同じ酸の濃度になるように塩酸(1+1)₍₁₈₎を加え、水を標線まで加えた後、〔4. 4〕の操作を行って、標準液について得た指示値の比をそれぞれ補正し、測定対象元素濃度に対する、測定元素の指示値と内標準元素の指示値との比の関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注 (22) すず、アンチモンなどの標準液は、酸濃度が低いと加水分解などによって元素濃度が低下しやすいため注意する。

備考12. 主成分の元素又は有機物の含有量が少なく、非スペクトル干渉が無視できる試料の場合は、内標準元素の添加を省略し、検量線法によって定量してもよい。

〔4. 6〕 計算 試料ガス中のアンチモン濃度の算出は、〔2. 6〕による。

〔5〕 ロードミンB吸光光度法 試料に塩酸及び硫酸を加えた後、アンチモンを硫酸セリウム(IV)で酸化してアンチモン(V)とし、ジイソプロピルエーテル(2, 2'-オキシビスプロパン)で抽出する。抽出したアンチモン(V)にロードミンB[9-(2-カルボキシフェニル)-3, 6-(ジエチルアミノ)キサントリウムクロリド]を加え、生成する赤紫のアンチモンロードミンB錯体の吸光度を測定してアンチモンを定量する。

定量範囲：Sb 1～30μg、繰り返し精度：3～10%

〔5. 1〕 試薬 試薬は、次による。

- (1) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの
 - (2) 硝酸(1+1) (1)の硝酸を用いて調製する。
 - (3) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの
 - (4) 塩酸(2+1) (3)の塩酸を用いて調製する。
 - (5) 塩酸(2+98) (3)の塩酸を用いて調製する。
 - (6) 過酸化水素水(30%) JIS K 8230に規定するもの。
 - (7) 硫酸(1+1) 〔2. 1〕(7)による。
 - (8) 硫酸セリウム(IV)溶液(30g/L) JIS K 8976に規定する硫酸セリウム(IV)四水和物3.6gを硫酸(1+1)6ml及び水に溶かして100mlとする。硫酸セリウム(IV)四水和物は、品質によっては硫酸(1+1)6ml及び水に溶けないことがある。このときは更に硫酸(1+1)を加え、加熱して、硫酸白煙を約30分間発生させる。放冷後、水を加えて加熱して溶かし、水で100mlとする。
 - (9) ジイソプロピルエーテル JIS K 9528に規定するもの。
 - (10) ロードミンB溶液(0.2g/L) JIS K 9038に規定するロードミンB0.02gを硫酸(1+1)6ml及び水に溶かし、水を加えて100mlとする。使用時に約80℃に加熱し、放冷後使用する。
 - (11) アンチモン標準液(Sb 0.2mg/ml) 〔2. 1〕(11)による。
 - (12) アンチモン標準液(Sb 2μg/ml) 〔2. 1〕(12)による。
- 〔5. 2〕 器具及び装置 器具及び装置は、次による。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) 分液漏斗 100 ml
- (3) 光度計 分光光度計又は光電光度計

[5. 3] 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、[2. 3] による。

[5. 4] 操作 操作は、次による。

- (1) [2. 3] の操作を行った試料の適量 (S_b として $1 \sim 30 \mu\text{g}$ を含む。) をビーカー 100 ml にとり、硝酸 5 ml 及び硫酸 (1 + 1) 5 ml を加え、硫酸の白煙が発生し始めるまで加熱する。
- (2) 放冷後、塩酸 (2 + 1) 10 ml を加えて残留物を溶かし、少量の水で分液漏斗 100 ml に洗い移し、液量を約 30 ml とする。
- (3) これを振り混ぜながら硫酸セリウム(IV)溶液 (30 g/L) を溶液の色が黄色になるまで滴加し、更に 0.5 ml を過剰に加え、約 5 分間放置してアンチモンを酸化する。
- (4) 塩酸 20 ml 及び硫酸セリウム(IV)溶液 (30 g/L) を加えて振り混ぜる。
- (5) ジイソプロピルエーテル 30 ml (23) を加え、約 2 分間激しく振り混ぜた後、放置し、分離した水層を捨てる。
- (6) ジイソプロピルエーテル層にローダミン B 溶液 (0.2 g/L) 5 ml を加えて約 1 分間激しく振り混ぜた後、放置し、分離した水層を捨てる。
- (7) ジイソプロピルエーテル層を目盛り試験管に入れ、約 60°C の温水中に約 1 分間浸し、泡が生じるまで加熱した後、直ちに流水で冷却する。
- (8) ジイソプロピルエーテルを加えて 30 ml とし、その一部を吸収セルに移し、ジイソプロピルエーテルを対照液として波長 550 nm 付近の吸光度を測定する。
- (9) 空試験として水 15 ml、硫酸 (1 + 1)、5 ml 及び塩酸 (2 + 1) 10 ml を分液漏斗にとり、(3) ~ (8) の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。
- (10) 検量線からアンチモンの量を求め、試料中のアンチモンの濃度 ($S_b \mu\text{g/L}$) を算出する。

注 (23) アンチモン量が極めて微量の時は、ジイソプロピルエーテル 10 ml を用いる。

[5. 5] 検量線 検量線の作成は、次による。

アンチモンの標準液 ($S_b 2 \mu\text{g/ml}$) 0.5 ~ 15 ml を分液漏斗 100 ml に段階的にとり、次に、硫酸の濃度をほぼ一定にするためアンチモン標準液の量とは逆に硫酸 (1 + 1) 5 ~ 2.5 ml を段階的に加える。更に塩酸 (2 + 1) 10 ml 及び水をそれぞれ加えて液量を約 30 ml とした後、[5. 4] (3) ~ (8) の操作を行って吸光度を測定し、アンチモン (S_b) の量と吸光度との関係線を作成する。

備考 13. この方法では鉄 2 mg まで妨害しない。

14. 試料中の有機物が微量で前処理の必要がなく、かつ、アンチモンの濃度が低い場合には、次の酸化マンガン(IV)共沈法で分離濃縮する。この方法は、妨

害物質からの分離に利用できる。

試料500mlまでの適量を取り、試料100mlにつきJIS K 8541に規定する硝酸3ml及び硝酸マンガン(II)溶液[JIS K 8568に規定する硝酸マンガン(II)六水和物16gを水に溶かして100mlとする。]2mlを加え、静かに加熱して煮沸する。引き続き、溶液100mlにつき過マンガン酸カリウム溶液(30g/L) [JIS K 8247に規定する過マンガン酸カリウム3gを水に溶かして100mlとする。]2mlを加え、5～10分間静かに煮沸して酸化マンガン(IV)の沈澱を生成させる。約20分間放置した後、ろ紙5種Bを用いてろ別し、温水で5～7回洗浄する。沈澱は元のビーカーに移し入れ、ろ紙に付着した沈澱は硝酸(1+1)10mlと過酸化水素水(1+30)とをろ紙上に交互に滴加して溶かし、ろ紙は温水でよく洗浄する。この洗液は元のビーカーに合わせ、加熱して酸化マンガン(IV)を溶かし、引き続き加熱して過酸化水素水を分解した後、水を加えて約200mlとする。この溶液に硝酸マンガン(II)溶液1mlを加えて加熱し、静かに煮沸する。過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)2mlを加え、煮沸を約5～10分間続けて、再び酸化マンガン(IV)の沈澱を生成させる。これをろ別して温水で洗う。沈澱は元のビーカーに移し入れ、ろ紙に付着している沈澱は、温硫酸(1+3)10mlに過酸化水素水(1+30)5mlを加えた混合溶液を滴加して溶かし、ろ液を元のビーカーに受ける。ろ紙は水で洗い、洗液はろ液に合わせる。加熱して沈澱を溶かし、硫酸の白煙が発生するまで濃縮する。

[5.6] 計算 試料ガス中のアンチモン濃度は、次式によって算出する。

$$C = A \times \frac{v}{v_1} \times \frac{1}{v_s} \times 1000$$

ここに、C：標準状態における乾き排ガス中のアンチモン濃度 (mg/Nm³)

A：検量線から求めたアンチモンの質量 (mg)

v：分析用試料溶液の量 (ml) [[2.3] (8) の最終定容量。]

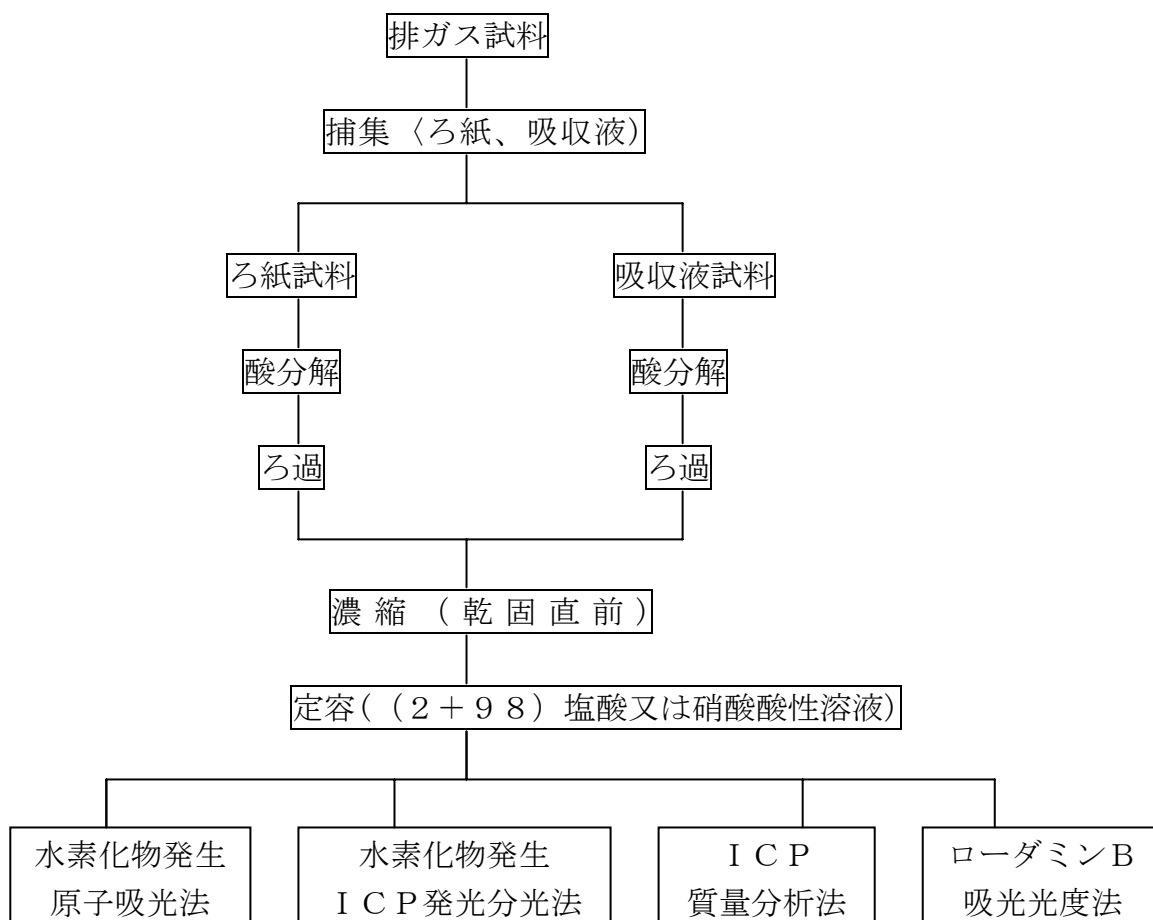
v₁：分析用試料溶液の分取量 (ml) [[5.4] (1) の分取量。]

v_s：2.2.1 [5] で求めた標準状態の乾きガス採取量 (L)

2.2.3 解説

[1] 分析方法の原理 排ガス中のアンチモン及びその化合物(固体又は液体、気体)をろ紙及び吸収液(希塩酸)で捕集した後、それらを硝酸—過酸化水素で前処理し、塩酸酸性溶液の状態を試料とする。これを水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法、ICP質量分析法又はローダミンB吸光光度法にて定量する。

[2] フローチャート



[3] 試料採取

- (1) 排ガス中のダスト濃度が多い場合には1形の円筒ろ紙を用いるダスト捕集器によることが望ましい。
- (2) アンチモン化合物は比較的揮散しやすいため、排ガス温度がかなり低い（常温以下）場合を除いてガス捕集部を設ける。

[4] 試料溶液の調製

- (1) 本法では硝酸 - 過酸化水素法を用いる。これは有機物が少なく、ばいじん中に水酸化物、酸化物、硫化物、りん酸塩などを含む試料に適用できる。なお多量の有機物を含み硝酸 - 過酸化水素だけでは分解が困難な場合には、附属書（規定）「マイクロ波加熱圧力容器による試料の前処理方法」を適用するか、硝酸 - 過塩素酸法を用いてもよい（JIS K0083の14. 参照）。硝酸 - 過塩素酸法は次のことに注意する。
 - ・過塩素酸添加時には必ず硝酸を共存させる。
 - ・水に溶けない有機物（油など）の分解には用いない。
 - ・可燃物（紙、布、木など）との接触は発火の危険があるので注意する。
- (2) 加熱濃縮する際、アンチモン化合物には揮散しやすいものもあるため、乾固しないように注意する。
- (3) 塩化アンチモン、硫酸アンチモンなどは水と反応して不溶性の塩基性塩や酸化

物の水化物を生成するため、最終試料溶液は（2 + 9 8）塩酸又は硝酸酸性とする。その場合でも加水分解が進行しているため、試料を作成した日又はその翌日中に分析する必要がある。

〔5〕 **分析方法** アンチモンの分析方法のうちローダミンB吸光光度法は作業が煩雑な上、感度、精度共に他の分析方法に劣るため、できる限り他の分析方法で分析する。

〔5. 1〕 **水素化物発生原子吸光法^{1), 2)}** 試料溶液中のアンチモンを発生期の水素で還元することにより生成した水素化合物を水素・アルゴンフレイムに導き、波長217.6nmの原子吸光を測定する。

(1) 水素化物の発生のために、あらかじめSb³⁺に還元をする必要がある。本法では還元剤として他の金属元素にマスキング効果があるチオ尿素溶液を用いているが、多量に有機物を含む試料には効果がない場合がある。

一方、ヒ素の分析等に還元剤として用いられているよう化カリウム溶液は、水素化物生成反応を促進する効果もあり、チオ尿素では感度不十分であった試料にも効果があったが、アンチモンのブランク値が高く、定量下限値が高くなる。そこで本法では試料の状態に応じてチオ尿素に加え、よう化カリウム溶液を添加するものとする。

(2) 水素化物発生時硝酸は妨害となるため、試料調製時に加えた硝酸は硫酸白煙を発生させることで十分除いておく。

(硝酸の除去を確認するためには、市販のpH試験紙を白煙にかざし、強酸性を示さないことで確認できる。)

(3) 水素・アルゴンフレイムに代えて加熱石英セルを用いると、感度が10～50倍程度増大するので、特に低濃度の試料を分析する場合にはこの方法を用いるとよい。

〔5. 2〕 **ローダミンB吸光光度法^{1), 3), 4)}** 試料溶液を多量の塩酸酸性中で酸化し、5価の錯イオンSbCl₆⁻の状態にジイソプロピルエーテルに抽出し、それにローダミンBを添加し、生成した錯体の吸光度を波長550nm付近で測定する。

(1) 本法では抽出時の塩酸濃度は約6Nとなる。SbCl₆⁻の状態にするために十分な塩素イオンが必要であり、6N以下であれば、それに比例して吸光度は減少するため、試料と標準試料間で濃度差が出ないように注意する。

(2) 硫酸イオン濃度に関しても抽出効果と関係があるため、試料、標準試料間での濃度差が生じないように注意する。(試料では試料濃縮時に、標準では希釈時にそれぞれ硫酸を加えているので、抽出作業前に濃度調整をしておく。)

(3) ローダミンB溶液(0.2mg/L)は硫酸酸性であるが、硫酸濃度が低いと発色の安定性が悪く、逆に高いと感度が悪くなる。一般には本法で用いている1N程度が最も安定して使用できる。

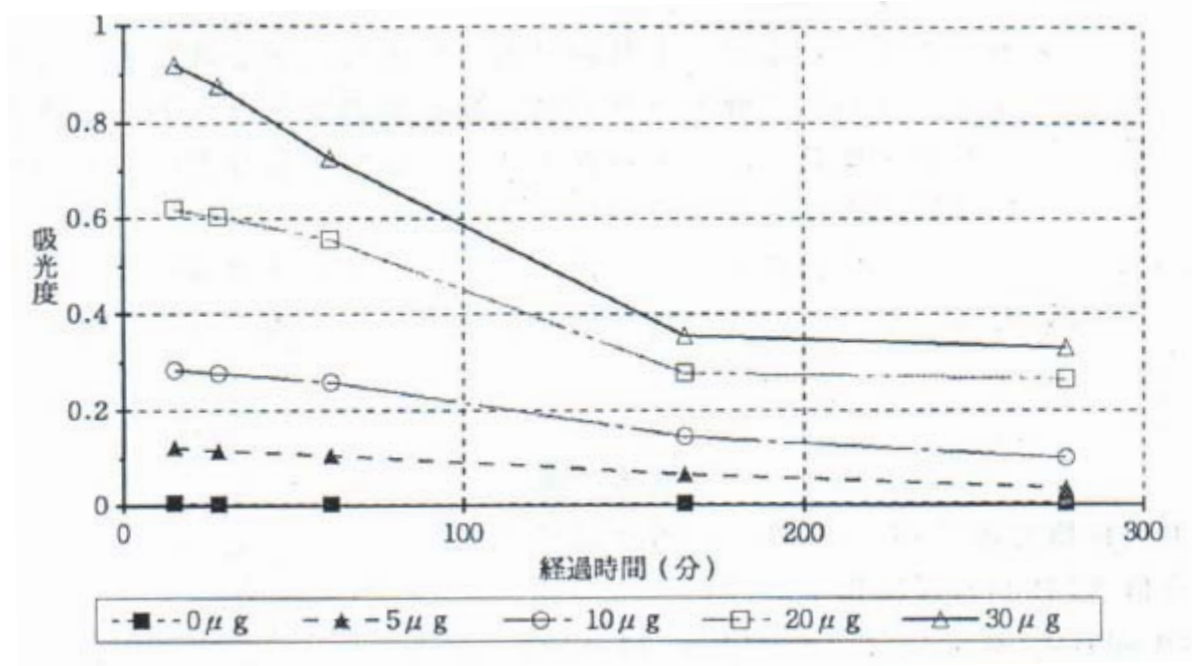
この溶液は冷暗所で2カ月程度の保存が可能である。

(4) この分析法では最終試料にて濁りが残り、感度や再現性を悪くする場合がある。それを避けるために、本法では次の2点を行っている。

・ローダミンB溶液を使用時に80℃に加熱し、冷ましたものを使用する。

- ・イソプロピルエーテル層にローダミンB溶液を添加し発色した後、60℃で1分間加熱する。ただし沸騰させないよう注意する。(沸点68～69℃)
- (5) 最終試料をジイソプロピルエーテルで30mlに定容する方法もあるが、特に行わなくても大きな差がでないこと、むしろ途中の分離作業によっては誤差を生む可能性のあることから、本法では定容操作は省いている。
- (6) エーテル層での発色の安定性を図に示す。

図7 標準試料の吸光度経時変化



この結果のように、吸光度は時間とともに低下していき、室温では十分安定した発色とはいえない。しかし検量線も変化するため、試料を分析した結果は次のようになり、1時間程度であれば算出濃度に大きな影響はないと考えられる。

表1 試料の吸光度と算出濃度の経時変化

経過時間 (分)		15	28	61	165	277
吸光度 Sample	1	0.261	0.248	0.206	0.111	0.092
	2	0.262	0.249	0.221	0.093	0.061
	3	0.251	0.24	0.218	0.073	0.052
算出濃度 Sample (μg)	1	8.86	8.79	8.14	8.28	8.50
	2	8.89	8.82	8.73	6.80	5.93
	3	8.54	8.52	8.61	5.16	5.19

-
- ※ 石炭粉じんアンチモンを添加したものを処理し、イソプロピルエーテル30ml中にアンチモン9 μ gが存在するように調整した。
 - ※ 検量線は各時間毎に作成したもの。

以上のことから吸光度分析は次のように行う必要がある。

- ・ローダミンB添加操作以降、すべての試料及び標準の操作を可能な限りそろえる。
 - ・ローダミンB添加後1時間以内に吸光度測定を終了する。
(そのために1回あたりの試料数を調整するとともに、添加後の抽出・分離・加熱・冷却の操作を流れ作業にするなどの工夫が必要。)
 - ・検量線は20～30分毎に作成し直す。
- (7) エーテル層への抽出率をあげるため、また試料間の条件をそろえるために、分液漏斗の振とうには多数が同時に処理できる振とう器を用いる。

[6] 参考文献

- 1) 日本規格協会編(1993): 詳解工場排水試験方法
- 2) 渡辺信久(1994): 環境化学4, 317
- 3) F. N. Ward, H. W. Lakin(1954): Anal. Chem., 26, 1168
- 4) 服部 幸和, 大阪府新条例における大気有害物質測定法の検討について, 環境化学, 6(2) 233-239 (1996)

2.3 クロロニトロベンゼン

試料ガスをスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂で充填した濃縮管に通気し、クロロニトロベンゼンを捕集した後、*n*-ヘキサンで溶出し、質量分析計又は熱イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフにより分析する。

2.3.1 試料ガス採取方法

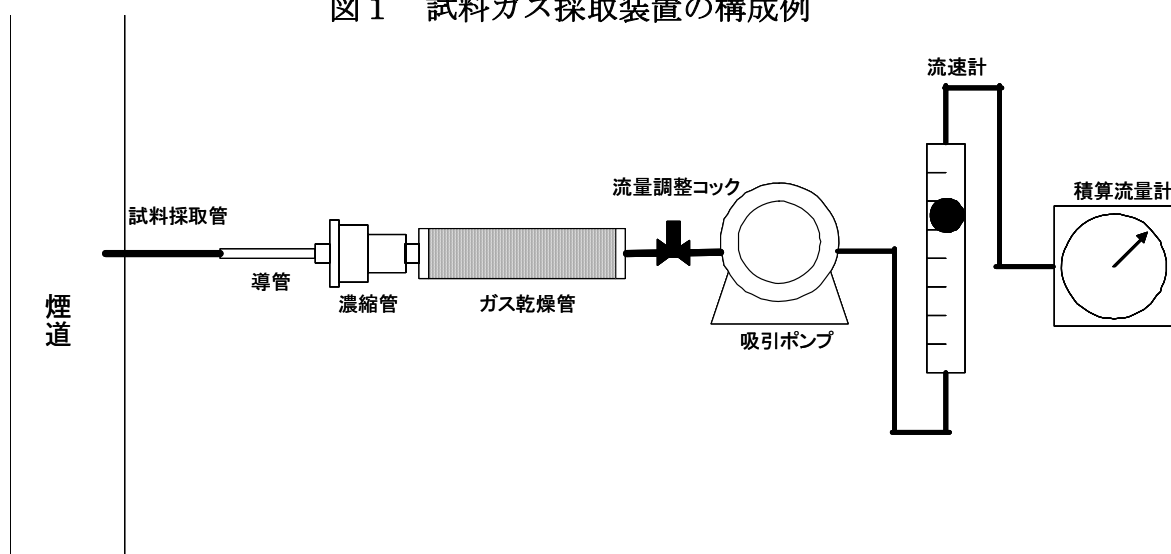
〔1〕 共通事項 共通事項は、JIS K 0088（排ガス中のベンゼン分析方法）、JIS K 0095（排ガス試料採取方法）による。

〔2〕 試料ガス採取装置

〔2.1〕 装置の構成 採取装置は次による。図1にその例を示す。

- (1) 吸引ポンプ 試料採取時において1 L/分以上の吸引能力をもつもの。
- (2) 流速計 フルスケール2 L/分程度のももの。
- (3) 積算流量計 0.1 L/分以上の感度をもつもの。
- (4) 流量調整コック 耐食性のあるもので、0.1～10 L/分の流量の制御ができるもの。
- (5) 試料採取管 内径6～10 mm程度のステンレス製のもの。
- (6) 導管 内径6～10 mm程度の四ふっ化エチレン製のもの。
- (7) ガス乾燥管 シリカゲルなどを充填したもの。
- (8) 固定用器具類 濃縮管及び流速計を固定できるもの。
- (9) 濃縮管 粒径約50 μ mのスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を約260 mg 充填したポリエチレン製又はガラス製の管を*n*-ヘキサン5 ml で洗浄した後、活性炭などを通して不純物を除去した窒素ガスを0.2 ml /分の速度で1時間程度通気して乾燥させたもの。濃縮管の両端を密栓した後、遮光して保存・運搬すること。

図1 試料ガス採取装置の構成例



〔2.2〕 試料ガスの採取 試料ガスの採取は次のとおりとする。

- (1) 濃縮管を密閉容器から取り出し、図1の例に示す試料採取装置を組み立て

る。

(2) 1 L/分程度の吸引速度で30分間試料ガスを吸引する。濃縮管の過熱は破過容量の低下を招くので、排ガス温度が高いときは濃縮管を氷水に浸した布などで冷却する必要がある(1)。

(3) 採取の終わった濃縮管は両端に栓をし、冷暗所に保管する。

注(1) 破過するおそれがある場合は、濃縮管を2連にして採取を行う

2.3.2 分析方法

[1] 共通事項 共通事項は、JIS K 0050 (化学分析方法通則)、JIS K 0123 (ガスクロマトグラフィー質量分析通則)及びJIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)による。

[2] ガスクロマトグラフ質量分析法

[2.1] 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) n-ヘキサン JIS K 8848に規定するもの。

(2) クロロニトロベンゼン ガスクロマトグラフに注入したとき、デカノニトリルの保持時間にピークを生じないもの。

(3) クロロニトロベンゼン標準原液(1000mg/L) (2)で規定するクロロニトロベンゼンを(1)で規定するn-ヘキサンに溶かして調製し、密栓し冷暗所に保存する。

(4) デカノニトリル (1)で規定するn-ヘキサンで適当に希釈してガスクロマトグラフに注入したとき、クロロニトロベンゼンの保持時間にピークを生じないもの。

(5) デカノニトリル標準液(100mg/L) (4)で規定するデカノニトリルを(1)で規定するn-ヘキサンで希釈して調製し、密栓して冷暗所に保存する。この溶液を内標準として用いる。

[2.2] ガスクロマトグラフ質量分析計 ガスクロマトグラフ質量分析計は次のとおりとする。

(1) ガスクロマトグラフ 次に掲げる条件を満たすもの。

(a) ガスクロマトグラフ JIS K 0114に規定するスプリットレス注入方式を備えたもの。

(b) キャピラリーカラム用管 内径0.2~0.32mm、長さ約25~60mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの。

(c) キャピラリーカラム キャピラリーカラム用管の内壁に5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン液相を0.25μm程度の厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、キャリアーガスを通気して空焼きを行ったもの。又はこれと同等以上の分離性能を有するもの(1)。

(d) キャリヤーガス ヘリウム

注(1) この試験に用いるキャピラリーカラムはDB-5、HP-5などの名称

で市販されている。

- (2) **質量分析計** 次に掲げる条件を満たすもの。
- (a) **イオン化方式** 電子衝撃イオン化法(EI法)
 - (b) **検出方式** 選択イオン検出法(SIM法)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。

[2. 3] **分析用試料溶液の調製** 分析用試料溶液の調製は次のとおりとする。

- (1) 排ガスを採取した濃縮管にn-ヘキサンを緩やかに通し、クロロニトロベンゼンを溶出させる。
- (2) 溶出液量が4mlになるまで溶出させ(1)、デカノニトリル標準液を適量加えて、n-ヘキサンの定容とし分析用試料溶液とする。

注(1) 溶出量については、あらかじめ溶出範囲を確認しておくこと。

[2. 4] **操作** 操作は次の手順で行う。

(1) **分析条件の設定** ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件例を次に示す。

- (a) **カラム槽温度** 50℃(1分)→(20℃/分)→140℃→(5℃/分)→250℃(5分)
- (b) **キャリアーガス流量** 1～1.6ml/分
- (c) **試料導入部温度** 230℃
- (d) **設定質量数**

クロロニトロベンゼン	定量用	157
	確認用	111
デカノニトリル	定量用	110
	確認用	124又は96

(2) **定量**

- (a) [2. 3] で調製した分析用試料溶液をマイクロシリンジにとり、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。
- (b) クロロニトロベンゼン及びデカノニトリルのクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積(A_s 、 A_{Is})を求める。
- (c) **JIS K 0123の10. 2**内標準法に従って、クロロニトロベンゼンとデカノニトリルの面積比(A_s 、 A_{Is})を求め、あらかじめ作成した検量線からクロロニトロベンゼンの量を求める。
- (d) 排ガス採取に用いたものと同じロットの濃縮管について、[2. 3] 及び[2. 4] (1) (a)～(c)の操作を行い、空試験値を求める。

[2. 5] **検量線の作成** [2. 1] (2) で調製したクロロニトロベンゼン標準原液をメスフラスコに段階的に4点以上とり、それぞれにデカノニトリル標準液の適当な一定量を加え、クロロニトロベンゼン濃度が数mg/L～数十mg/Lになるようにn-ヘキサンで希釈し、定容する。これを[2. 4] (1)の条件でガスクロマトグラフ質量分析計に導入してクロマトグラムを記録し、クロロニトロベンゼン及びデカノニトリルのピーク面積(A_s 、 A_{Is})を求める。クロロニトロベンゼンとデカノニトリルの面積比(A_s 、 A_{Is})とそれら

の量の比(M_s/M_{Is})との関係線を作成する。

[2. 6] 計算 排ガス中のクロロニトロベンゼンの濃度を次の式によって算出する。

$$C_G = \frac{(R_M - R_B) \times n \times 22.4 \times (273 + t)}{M \times 273 \times V_G}$$

ここに、 C_G ：排ガス中のクロロニトロベンゼンの濃度 (ppm)

R_M ：分析用試料溶液中のクロロニトロベンゼンと内標準の量の比 (M_s/M_{Is})

R_B ：空試験値

n ：内標準の添加量 (μg)

M ：クロロニトロベンゼンの分子量

t ：排ガス温度 ($^{\circ}\text{C}$)

V_G ：試料ガス採取量 (L)

[3] ガスクロマトグラフ法

[3. 1] 試薬 試薬は [2. 1] による。

[3. 2] ガスクロマトグラフ ガスクロマトグラフは次のとおりとする。

(1) ガスクロマトグラフ JIS K 0114に規定するスプリットレス注入方式を備えたもの。

(a) 検出器 熱イオン化検出器

(b) キャピラリーカラム用管 [2. 2] (1) (a) による。

(c) キャピラリーカラム キャピラリーカラム用管の内壁に、5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン固定相液体を0.25 μm 程度の厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、空焼きを行ったもの。又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

(d) キャリヤーガス ヘリウム又は窒素

(e) 燃料ガス 水素

(f) 助燃ガス 空気

[3. 3] 分析用試料溶液の調製 [2. 3] による。

[3. 4] 操作 操作は次の手順で行う。

(1) 分析条件の設定 ガスクロマトグラフの分析条件例を次に示す。

(a) カラム槽温度 [2. 4] (1) (a) による。

(b) キャリヤーガス流量 1~2ml/分

(c) 試料導入部温度 230 $^{\circ}\text{C}$

(d) 検出器温度 270 $^{\circ}\text{C}$

(2) 定量

(a) [2. 3] で調製した分析用試料溶液をマイクロシリンジにとり、熱イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフに導入する。

(b) ~ (d) [2. 4] (2) (b) ~ (d) による。

[3. 5] 検量線の作成 [2. 5] による。

〔3. 6〕 計算 〔2. 6〕による。

2. 3. 3 解説

〔1〕 分析方法の原理 スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を充填した濃縮管に試料ガスを通気しクロロニトロベンゼンを捕集した後、n-ヘキサンで溶出する。クロロニトロベンゼンはニトロ基を有するため、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）又は熱イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフ（GC/TID、FTD又はNPD）で分析する。

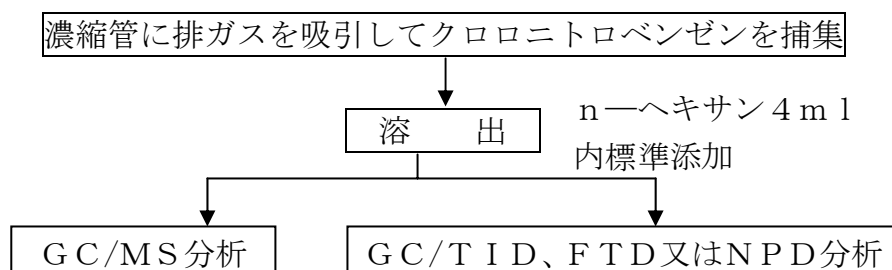
〔2〕 クロロニトロベンゼンの物理化学的性質

化学式 $C_6H_4ClNO_2$

分子量 157.56

融点 83℃ 沸点 242℃ 比重 1.520

〔3〕 フローチャート



〔4〕 操作上の注意点

- 〔1〕 共存物質が多くクリーンアップの必要がある際は、分析用試料溶液をあらかじめ活性化したシリカゲルカラムに通し、クロロニトロベンゼンをシリカゲルに保持させn-ヘキサンで洗浄後、n-ヘキサン:ジクロロメタン(75+25)の混合溶媒で溶出させる。溶出液に窒素ガスを吹き付けて、大部分のジクロロメタンを除去した後、内標準物質を加え、n-ヘキサンで定容とする。
- 〔2〕 質量分析計、アルカリ熱イオン化検出器が安定で、再現性が良好な場合は内標準法によらず、絶対検量線法を用いることができる。
- 〔3〕 デカノニトリルの保持時間にピークを生じる共存物質が含まれる場合は、デカノニトリルに代えてノナノニトリル、ウンデカニトリルなどを内標準物質として用いることができる。
- 〔4〕 共存物質などの各種カラムでの保持指標(PTRI: *Programmed Temperature Retention Index*)を表6に示す。昇温条件は特に断りのないものについては次のとおりである。

DB-1, DB-1301

50℃(1分) - 20℃/分 - 140℃(0分) - 5℃/分 - 250℃

DB-1701, DB-17

50℃(1分) - 20℃/分 - 100℃(0分) - 5℃/分 - 250℃

表6 保持指標

カラム 物質	DB-5	DB-1301	DB-1701	DB-17
o-ニトロフェノール	1196	1139	1267	1355
o-アニシジン	1248	1181	1340	1455
p-アニシジン	1309	1226	1410	1521
m-アニシジン	1339	1250	1444	1551
m-ニトロアニソール	1413	1333	1503	1599
o-ニトロアニソール	1470	1370	1579	1689
p-ニトロアニソール	1508	1414	1609	1705
o-ニトロアニリン	1541	1417	1758	1513
m-ニトロアニリン	1651	1499	1837	1781
m-ニトロフェノール	1723	1475	1921	1790
p-ニトロフェノール	1811	1539	2023	1884
p-ニトロアニリン	1812	1626	1926	1894
クロロアニリン	1211	1140	1288 (p-)	1377 (p-)
クロロアニリン	1252	1221	1322 (o-)	1481 (o-)
クロロアニリン			1403 (m-)	1478 (m-)
ノナニトリル	1313	1180	1331	1346
デカニトリル	1360	1287	1437	1450
ウンデカニトリル	1466	1393	1542	1554
ドデカニトリル	1573	1498	1663	1658
ペンタデカノチトリル	1876	1801	2061	1969
m-クロロニトロベンゼン	1292 (1)	1231 (1)	1391	1484
p-クロロニトロベンゼン	1309 (1)	1244 (1)	1406	1508
o-クロロニトロベンゼン	1325 (1)	1251 (1)	1435	1536
N-メチルアニリン	1109 (2)	—	1198	1305
N, N-ジメチルアニリン	1109 (2)	—	1215	1305
ベンジルアルコール	1222 (2)	—	1211	1259
N-エチルアニリン	1164 (2)	1106 (2)	1270	1351
N, N-ジエチルアニリン	1222 (2)	1187 (2)	1323	1427
p-アミノフェノール	1256 (2)	1199 (2)	1706	1724
o-アミノフェノール	1338 (2)	1220 (2)	1576	1490
m-アミノフェノール	1401 (2)	1300 (2)	1616	1619

(1) 昇温条件50℃ (1分) —15℃/分—100℃ (5分) —5℃/分—200℃

(2) 昇温条件50℃ (1分) —10℃/分—100℃ (10分) —5℃/分—200℃

[5] 参考文献

- 1) 西村 貴司、多田 桂子、今村 清(1996): 環境化学, 6, 339
- 2) 西村 貴司、河野 伴弥、多田 桂子、山下 幸康、服部 幸和、牧 定雄
(1995): 環境化学, 5, 637

2. 4 銅及びその化合物

排ガス中の銅(化合物)をろ紙に捕集し、硝酸及び過酸化水素水で加熱分解処理した後、フレイム原子吸光法、ICP発光分析法又は電気加熱原子吸光法、ICP質量分析法により分析する。

2. 4. 1 試料採取方法

〔1〕 共通事項 共通事項は、JIS Z 8808(排ガス中のダスト濃度の測定方法)及びJIS K 0095(排ガス試料採取方法)、JIS K 0083(排ガス中の金属分析方法)による。

〔2〕 測定位置の選定 測定位置はJIS Z 8808の4.1による。

〔3〕 測定点の選定 測定点は、JIS Z 8808の4.3による。

〔4〕 試料採取装置 試料採取装置は、JIS Z 8808の8.1(ダスト試料採取装置の種類)に規定する(1)普通形試料採取装置又は(2)平衡形試料採取装置を用いる。

〔4. 1〕 試料採取装置の構成 試料採取装置は、ダスト捕集部、ガス吸引部及び吸引流量測定部で構成する。ダスト捕集部におけるダスト捕集器の位置によって、1形と2形とに区別し、1形はダスト捕集器をダクト内に置くもの、2形はダスト捕集器をダクト外に置くものとする。

普通形試料採取装置の構成例を、1形の場合にあっては図1に、2形の場合にあっては図2に示す。

図1 普通形試料採取装置の構成例(1形)(一例)

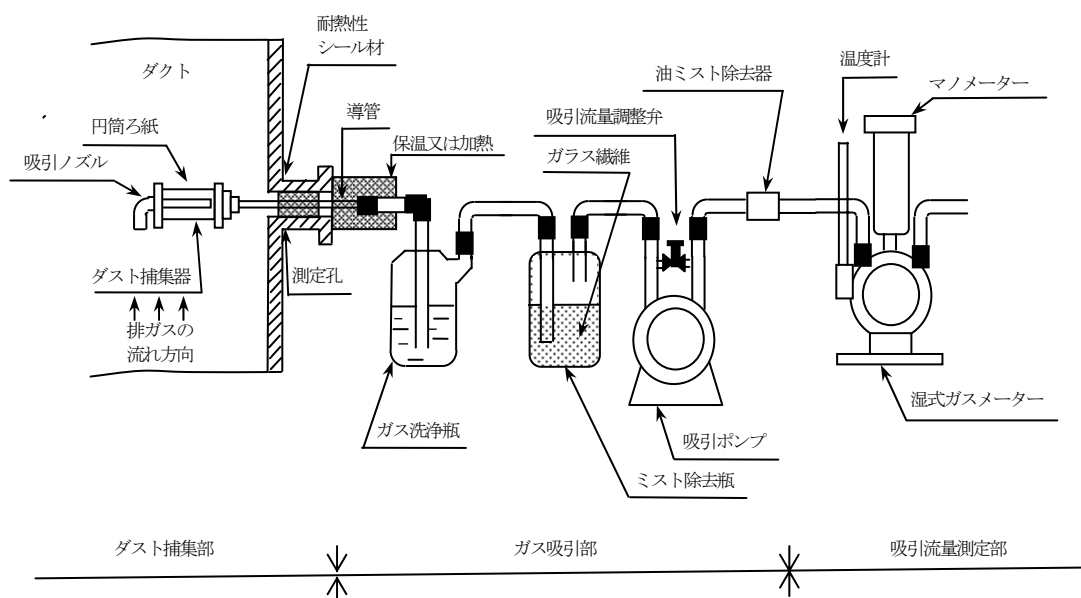
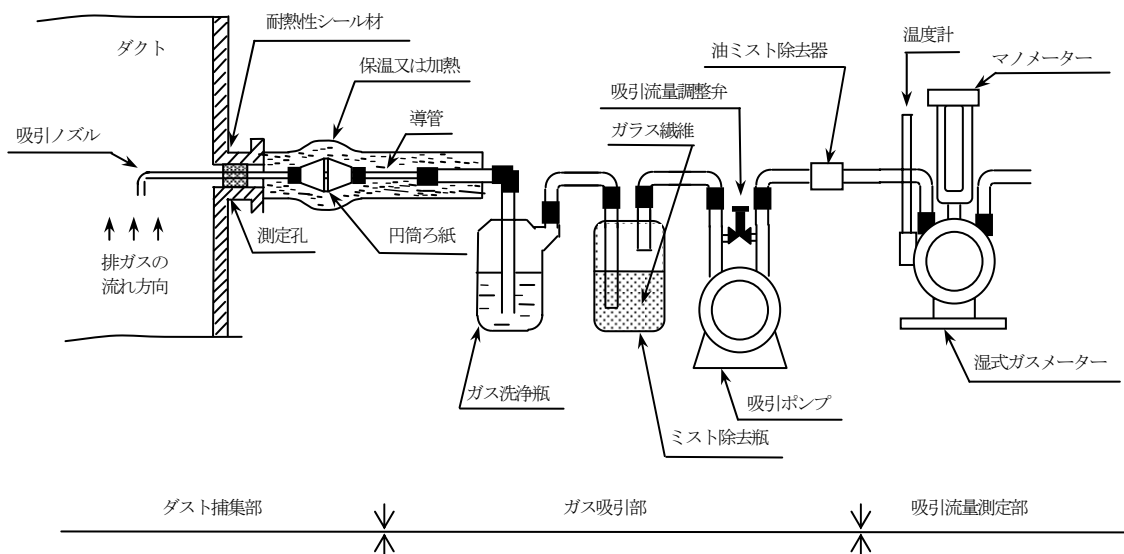


図2 普通形試料採取装置の構成例（2形）（一例）



[4.2] **ダスト捕集部** JIS Z 8808の8.3.1(2)及び8.3.2(2)の規定による。ただし、ステンレス鋼を用いた吸引ノズルは、成分分析上の妨害となるおそれがあるので、使用しない。

(1) **ダスト捕集器** ダスト捕集器は、JIS Z 8808の8.3.1(2.2)に規定するろ紙を用いるダスト捕集器による。

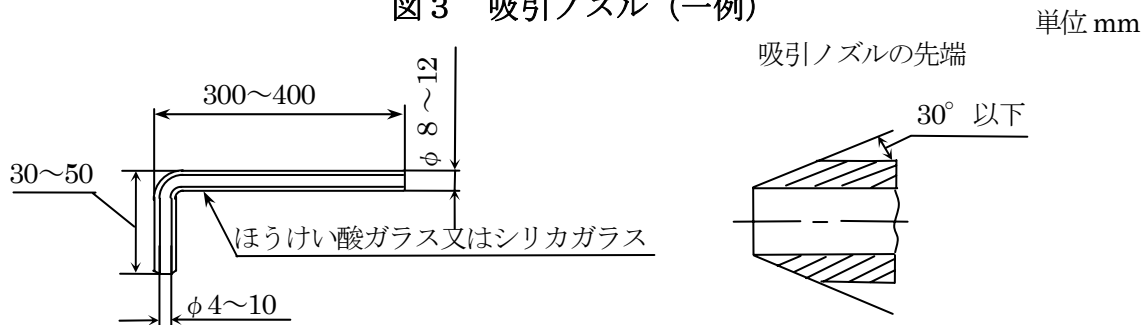
(2) **ろ過材** ろ過材はJIS K 0901に規定するもののうち、次のとおりとする。

- 材質 シリカ繊維製のもの
- 形状及び寸法 JIS K 0901の表1～4に規定するもの

(3) **吸引ノズル** 採取管の例を図5に示す。この場合、材質はJIS K 0095の6.2による。構造はJIS Z 8808の8.3.1(2.1)による。

吸引ノズルはあらかじめ水で洗浄し、乾燥して保存する。

図3 吸引ノズル（一例）

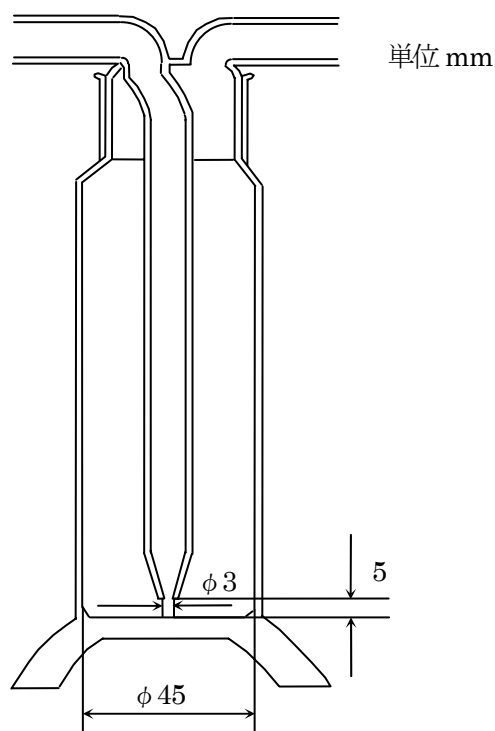


(4) **導管** 導管は、JIS K 0095の6.6による。この場合、材質は、JIS K 0095の6.2による(1)。

注(1) 一般的には硬質ガラスを用いる。

- (5) 吸引ノズル、導管、ダスト捕集器などの加熱 排ガス中の水分が採取管などに凝縮しないように、必要に応じて保温又は加熱する。

図4 吸収瓶



- [5] 試料の採取 試料の採取は図1～図4-2に示す試料採取装置を用い、JIS Z 8808の9によって行う。

2.4.2 分析方法

銅の定量には、フレイム原子吸光法、ICP発光分析法又は電気加熱原子吸光法、ICP質量分析法を適用する。

- [1] 共通事項 共通事項はJIS K 0050(化学分析方法通則)、JIS K 0121(原子吸光分析通則)、JIS K 0116(発光分光分析通則)、JIS K 0133(高周波プラズマ質量分析通則：以下ICP質量分析法)、JIS K 0102(工場排水試験方法)、JIS K 0083(排ガス中の金属分析方法)による。
- [2] フレイム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン、空気フレイム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長324.8nmで測定して、銅を定量する。
定量範囲：Cu 0.2～4mg/L、繰返し分析精度：変動係数で2～10%(装置、測定条件によって異なる。)
- [2.1] 試薬 試薬は次のとおりとする。
- (1) 硝酸(1+1) JIS K 8541に規定する硝酸を用いて調製する。
 - (2) 過酸化水素水(30%) JIS K 8230に規定するもの。

- (3) 塩酸 (2+98) JIS K 8180に規定するものを用いて調製する。
- (4) 銅標準液 (0.1mgCu/ml) JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質の銅を塩酸 (1+3) で洗い、水洗し、JIS K 8101に規定するエタノール(99.5)で洗い、次にJIS K 8103に規定するジエチルエーテルで洗った後、直ちにデシケーター中に入れ12時間以上放置する。Cu100%に対してその0.100gをとり、硝酸(1+1)20ml中に加え、煮沸して溶かし窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。又はJIS K 8983に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物0.393gをとり、硝酸(1+1)20mlを加えて溶かし、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。若しくはJCSS (Japan Calibration Service System) 制度等の第三者機関によって認定された銅標準液を用いる。
- (5) 銅標準液 (10μgCu/ml) (4)の銅標準液 (0.1mgCu/ml) 50mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加えた後、水を標線まで加える。

[2.2] 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) フレーム原子吸光分析装置 (JIS K 0121に規定するもの)
- (3) 銅中空陰極ランプ

[2.3] 試料溶液の調製 試料溶液の調製は次のとおり行う。

- (1) 試料 (2) の付着したろ紙を適正な大きさに切り、ビーカー200mlに入れ、硝酸(1+1)30ml及び過酸化水素水5mlを加え、時計皿で覆い、加熱板又は沸騰水浴上で1時間加熱する。
- (2) 室温まで放冷後、時計皿を温水10mlで洗い、洗液をろ紙5種Bでろ過する。次に固形物ができるべくビーカー内に残るように注意しながら、上澄み液を先のろ紙を用いてろ過する。
- (3) ビーカー内の残留物に硝酸(1+1)20mlを加え、加熱板又は沸騰水浴上で10分間加熱する。
- (4) 放冷後、先のろ紙でろ過し、更にビーカー内の残留物を温水で洗い、洗液を先のろ紙でろ過する。すべてのろ液をビーカー100mlに移す。
- (5) 加熱板又は沸騰水浴上で蒸発乾固する。
- (6) 温塩酸 (2+98) 10mlを加え、加熱板又は沸騰水浴上で加熱して溶かし、冷却後全量フラスコ100mlに移し入れ、水を標線まで加え、これを試料溶液とする。
- (7) 別に、ろ紙について (1) ~ (6) と同様に操作して、空試料溶液を調製する。

注 (2) 吸引ノズルからろ紙までの管の内面に付着したのもも適当な方法で加える。例えば、筒内から付着したものを振り出し、次に、塩酸(2+98)又は分析法としてICP質量分析法を用いる場合は、少量の硝酸(2+98)

で洗い、すべてを試料に加える。

備考 1. 試料溶液の調製は、付属書（規定）「マイクロ波加熱圧力容器による試料の前処理方法」によることもできる。この場合の操作は、次による。

- (1) 試料ガスからの捕集物の付着したろ紙を適正な大きさに切り、密閉式四ふっ化エチレン樹脂分解容器に入れ、ふっ化水素酸（JIS K 8819に規定するもの。）3 ml を加え、試料ろ紙の大部分を溶解した後、硝酸（JIS K 8541に規定するもの。）6 ml 及び過酸化水素水（JIS K 8230に規定するもの。）1 ml を加え、密閉した分解容器をマイクロ波加熱によって完全に分解する。
- (2) 室温まで冷却後、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後（有機物の分解が不十分な場合は、さらに硝酸3 ml を加えて分解を継続する。）、容器内の溶液を四ふっ化エチレン製ビーカーに移す。容器、ふたを温水でよく洗い、洗液をビーカーに加え、穏やかに加熱蒸発させ、ふっ化水素酸を除去する。このとき溶液を乾固させないように注意する。
- (3) (2) のビーカーの液をろ紙5種5 Bをろ紙を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製またはポリプロピレン製の全量フラスコ（25～100 ml）に入れ、硝酸（2+98）を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- (4) 別に、ろ紙について（1）～（3）と同様に操作して、空試験溶液を調整する。

[2. 4] **操作** 操作は、次のとおり行う。

- (1) [2. 3] の操作を行った試料及び空試験溶液を、JIS K 0121の 8（操作方法）の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長324.8 nmの指示値（3）を読み取る。
- (2) 検量線から銅の濃度を求め、試料溶液中の銅の質量(mg)を算出する。

注（3） 吸光度又はその比例値

備考 2. 溶媒抽出法による場合はJIS K 0083の7. 1. c) 3) の備考に準ずる。

[2. 5] **検量線の作成** 検量線は次の手順によって作成する。

銅標準液（10 μg Cu/ml）2～40 ml（4）を全量フラスコ100 ml に段階的にとり、試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について（1）の操作を行って、銅(Cu)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注（4） 溶媒抽出法を適用するときは、銅標準液（10 μg Cu/ml）の量を適宜減らす。

[2. 6] **計算** 試料ガス中の銅濃度は、次式によって算出する。

$$C = \frac{(m_s - m_b) \times 10^3}{Q}$$

ここに C : 銅濃度(mg/Nm³)
m s : 試料中の銅の量(mg)
m b : 空試験試料の銅の量(mg)

Q : J I S Z 8 8 0 8 9 . 5 で求めた標準状態での乾きガス量 (L)

[3] I C P 発光分光分析法 試料を前処理した後、誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅による発光を波長 3 2 4 . 7 5 4 n m で測定して、銅を定量する。

定量範囲 : C u 0 . 0 2 ~ 5 m g / L 繰返し分析精度 : 変動係数で 2 ~ 1 0 %

(装置、測定条件によって異なる。)

[3. 1] 試薬 試薬は次のとおりとする。

- (1) 硝酸(1+1) [2. 1] (1)による。
- (2) 過酸化水素水(30%) [2. 1] (2)による。
- (3) 塩酸(2+98) [2. 1] (3)による。
- (4) 銅標準液(10 μ g C u / m l) [2. 1] (5)による。

[3. 2] 装置 装置は次のとおりとする。

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) I C P 発光分光分析装置

[3. 3] 試料溶液の調製 試料溶液の調製は [2. 3] による。

[3. 4] 操作 操作は次のとおり行う。

- (1) [3. 3] の操作を行った試料及び空試験溶液を J I S K 0 1 1 6 の 5 (I C P 発光分析) に従って、プラズマトーチ中に噴霧し、波長 3 2 4 . 7 5 4 n m の発光強度を測定する (5) (6) (7) 。
- (2) 検量線から銅の濃度を求め、試料溶液中の銅の質量(m g)を算出する。

注(5) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは [3. 3] で処理した試料の適量を全量フラスコ 1 0 0 m l にとり、イットリウム溶液 (5 0 μ g Y / m l) [酸化イットリウム(III) 0 . 3 1 8 g をとり、J I S K 8 1 8 0 に規定する塩酸 5 m l を加え加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ 2 5 0 m l に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 1 0 m l を全量フラスコ 2 0 0 m l にとり水を標線まで加えたもの又は J C S S 制度等第三者機関で認定されているもの] 1 0 m l を加え、[3. 4] (1) の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について [3. 4] (1) の噴霧操作を行って波長 3 2 4 . 7 5 4 n m と同時に 3 7 1 . 0 2 9 n m (イットリウム) の発光強度を測定し、銅とイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、銅標準液(10 μ g C u / m l) 0 . 2 ~ 5 0 m l を全量フラスコ 1 0 0 m l に段階的にとり、イットリウム溶液(50 μ g Y / m l) 1 0 m l をそれぞれ加え、[3. 4] (1) の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について [3. 4] (1) の噴霧操作を行って波長 3 2 4 . 7 5 4 n m と同時に 3 7 1 . 0 2 9 n m の発光強度を測定し、銅の濃度に対する銅とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当する銅の量を求め、試料中の銅濃度(m g C u / L)を算出する。

注(6) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、J I S K

0116の5.8.3(b)に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグランド補正を行う必要がある。

注(7) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

備考3. [2.3]で調製した試料溶液のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの濃度が高く、銅の濃度が低い場合には、次のように操作する。

調製済みの試料溶液の適量をビーカーにとり、酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)(JIS K 8371に規定する酢酸ナトリウム三水和物 19.2gとJIS K 8355に規定する酢酸3.4mlとを水に溶かして1Lとする。)10mlを加え、アンモニア水(1+1)又は硝酸(1+10)でpHを5.2に調製する。この溶液を分液漏斗200ml(又は100ml)に移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液(20g/L)2ml、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸(ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバミド酸)のメタノール溶液(20g/L)2mlを加えて混合した後JIS K 8271に規定するキシレンの一定量(5~20ml)を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨て、キシレン層を共栓試験管に入れ、(1)及び(2)の操作を行う。

また、この溶液は亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルトなどのそれぞれの定量及び銅との同時定量に用いることができる。

なお、この操作に用いる酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)は使用前に1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸のメタノール溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製したものとする。

[3.5] 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

銅標準液(10 μ gCu/ml)0.2~50ml(s)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、試料溶液と同じ条件になるように塩酸又は硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について[3.4](1)の操作を行う。別に、試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように塩酸又は硝酸を加えた後、[3.4](1)の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、銅(Cu)の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(8) 備考3.によって操作を行い、キシレン層をそのまま噴霧する場合の検量線は、銅標準液(10 μ gCu/ml)を適当な濃度(0.1~1 μ gCu/ml)に薄め、その0.2~50mlを段階的にとり、一定量とした後、試料と同様に備考3.及び[3.4](1)の操作を行って銅(Cu)の量と発光強度との関係線を作成する。

〔3. 6〕 計算 試料ガス中の銅濃度は、〔2. 6〕によって算出する。

〔4〕 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長324.8nmで測定して、銅を定量する。

定量範囲：Cu 5～100 μg/L、繰返し分析精度：変動係数で2～10%

(装置、測定条件によって異なる。)

備考4. この方法は、共存する酸や塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用する。

〔4. 1〕 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(1) 硝酸(1+1) 〔2. 1〕(1)による。

(2) 過酸化水素水(30%) 〔2. 1〕(2)による。

(3) 塩酸(2+98) 〔2. 1〕(3)による。

(4) 銅標準液(1 μg Cu/ml) 〔2. 1〕(4)の銅標準液(0.1 mg Cu/ml) 10 mlを全量フラスコ1000 mlにとり、硝酸(1+1) 10 mlを加えた後、水を標線まで加える。

〔4. 2〕 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

(1) 加熱板又は水浴、砂浴

(2) 電気加熱原子吸光分析装置 JIS K 0121に規定する電気加熱方式で測定対象元素用の中空陰極ランプ又は無電極放電ランプを備え、かつ、バックグランド補正が可能なもの。

(3) 発熱体 黒鉛製又は耐熱金属製のもの。

(4) 銅中空陰極ランプ

(5) フローガス JIS K 1105に規定するアルゴン2級

(6) マイクロピペット JIS K 0970に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計5～10 μL又は自動注入装置

〔4. 3〕 試料溶液の調製 試料溶液の調製は〔2. 3〕による。

〔4. 4〕 操作 操作は、標準添加法又は検量線法で行う。

(1) 標準添加法

(a) 〔4. 3〕の操作を行った試料溶液から4個以上の試料25 mlを等しく全量フラスコ50 mlに採取し、1個を除き、他のものには銅標準液(1 μg Cu/ml) 0.5～25 mlを段階的に加える。銅標準液を添加しないものを含めて標線まで水を加え検量線溶液とする。この溶液の一定量(例えば10～50 μL)をマイクロピペットで発熱体に注入し、JIS K 0121の8(操作方法)の操作に従って、乾燥(100～120℃、30～40秒間)した後、灰化(600～1000℃、30～40秒間)し、次に、原子化(9)(2200～2700℃、3～6秒間)し、波長324.8 nmの指示値(5)を読み取る(10)。

(b) JIS K 0121の9(定量)に規定する標準添加法に従って、銅の濃度を求め、試料溶液中の銅の質量(mg)を算出する。

注(9) 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。試料の注入量及び共存

する塩類の濃度によっても異なることがある。

注(10) 引き続き少なくとも(a)の操作を3回繰り返し指示値が合うことを確認する。

(2) 検量線法

(a) [4. 3]の操作を行った試料溶液の一定量(例えば10~50 μ L)をマイクロピペットで発熱体に注入し、JIS K 0121の8(操作方法)の操作に従って、乾燥(100~120 $^{\circ}$ C、30~40秒間)した後、灰化(600~1000 $^{\circ}$ C、30~40秒間)し、次に、原子化₍₁₁₎(2200~2700 $^{\circ}$ C、3~6秒間)し、波長324.8nmの指示値₍₆₎を読み取る₍₁₂₎。

(b) 空試験として試料と同量の水をとり、試料と同様に(a)の操作を行い、試料について得た指示値を補正する。

(c) 検量線から銅の量を求め、試料中の銅の濃度(Cu μ g/L)を算出する。

注(11) 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。試料の注入量及び共存する塩類の濃度によっても異なることがある。

注(12) 引き続き少なくとも(a)の操作を3回繰り返し指示値が合うことを確認する。

[4. 5] 検量線 検量線の作成は、次による。

銅標準液(Cu1 μ g/ml)0.5~10mlを全量フラスコ100mlに段階的にとり、[4. 3]を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、[4. 4](a)の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、銅(Cu)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

[4. 6] 計算 標準添加法、検量線法ともに試料ガス中の銅濃度は、[2. 6]によって算出する。

[5] ICP質量分析法 試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し、銅及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値₍₁₃₎を測定し、銅の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて銅を定量する。

定量範囲:Cu0.5~500 μ g/L、繰返し分析精度:変動係数で2~10%(装置、測定条件によって異なる。)

注(13) イオンカウント値又はその比例値

[5. 1] 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) 硝酸(1+1) [2. 1](1)による。

(2) 銅標準液(10 μ gCu/ml) [2. 1](5)による。

(3) 内標準液(1 μ g/ml) 内標準元素としてイットリウム、インジウム、又はビスマスを用いる。内標準液の調製には、次の(3. 1)~(3. 3)に規定する溶液のうち内標準とする元素の溶液2mlを全量フラスコ100mlにとり、硝酸(1+1)2mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(14) (15)

- (a) **イットリウム溶液** ($Y\ 50\ \mu\text{g}/\text{ml}$) 酸化イットリウム(Ⅲ) $0.318\ \text{g}$ をとり、**JIS K 9901** に規定する高純度試薬一硝酸 $5\ \text{ml}$ を加え、加熱して溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ $250\ \text{ml}$ に写し、水を標線まで加える。この溶液 $10\ \text{ml}$ を全量フラスコ $200\ \text{ml}$ にとり、水を標線まで加える。
- (b) **インジウム溶液** ($In\ 50\ \mu\text{g}/\text{ml}$) インジウム $0.250\ \text{g}$ をとり、**JIS K 9901** に規定する高純度試薬一硝酸 $10\ \text{ml}$ を加え、加熱して溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ $250\ \text{ml}$ に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 $25\ \text{ml}$ を全量フラスコ $500\ \text{ml}$ にとり、**JIS K 9901** で規定する高純度試薬一硝酸を用いて調製した硝酸(1+1) $10\ \text{ml}$ を加え、水を標線まで加える。
- (c) **ビスマス溶液** ($Bi\ 50\ \mu\text{g}/\text{ml}$) 酸化ビスマス(Ⅲ) $0.279\ \text{g}$ をとり、硝酸(1+1) $10\ \text{ml}$ を加え、加熱して溶かし、放冷後、全量フラスコ $250\ \text{ml}$ に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 $25\ \text{ml}$ を全量フラスコ $500\ \text{ml}$ にとり、硝酸(1+1) $10\ \text{ml}$ を加え、水を標線まで加える。

注(14) 3種類の内標準元素は、単独又は混合して用いてもよい。ICP質量分析法では、主成分(マトリックス)による非スペクトル干渉の大きさは質量数に依存するため、測定対象元素と比較的質量数の近いものを内標準元素とするとよい。ここに挙げた3種類以外にも、元の試料に無視できる量より少ない量しか含まれていないことが確認できれば、内標準元素として用いてもよい。

注(15) 定期的に濃度の安定性を、新たに調製した標準液と比較して確認する。特に、濃度の低い標準液は濃度が低下しやすいため注意する。

注(16) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

[5.2] **装置** 装置は次のとおりとする。

(1) **ICP質量分析装置**

備考5. イオン源として、高周波プラズマと同等の性能を持つものを用いてもよい。

備考6. 試料の噴霧に超音波ネブライザー又はこれと同等の性能をもったものを用いてもよい。この場合は、定量下限値を1けた程度下げることができる。ただし、メモリー効果に注意し、十分に洗浄を行う。

備考7. サンプリングコーン及びスキマーコーンの材質からの汚染が認められないことを確認する。

[5.3] **準備操作** 準備操作は、次による(17)。

(1) 試料溶液の調整は〔2.3〕により処理する。ただし、〔2.3〕(6)の操作では温硝酸(2+98)を用いる。

(2) (1)によって処理した試料の適量(測定対象元素として $0.05\sim 50\ \mu\text{g}$ を含む。)を全量フラスコ $100\ \text{ml}$ にとり、内標準液($1\ \mu\text{g}/\text{ml}$) $1\ \text{ml}$ を加え、硝酸の最終濃度が $0.1\sim 0.5\ \text{mol/L}$ となるように硝酸(1+1)を加える。

注(17) 分析者からの汚染がないように注意する。**JIS T 9107**に規定す

る使い捨て手術用ゴム手袋（打粉のないもの）などを用いるとよい。

〔5. 4〕 操作 操作は次による。(18)

- (1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、〔5. 3〕(2)の溶液を試料導入部を通してイオン化部に導入して測定対象元素及び内標準元素（イットリウム、インジウム又はビスマス）のそれぞれの質量/電荷数(7)における指示値を読み取り、測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比をそれぞれ求める。
- (2) 空試験として、〔5. 3〕(1)の試料と同量の水をとり、試料と同様に〔5. 3〕及び〔5. 4〕(1)の操作を行って測定対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、試料について得た測定対象元素と内標準元素の指示値の比を補正する。
- (3) 検量線から測定対象元素の量を求め、試料中の測定対象元素の濃度(mg/L)を算出する。

注(18) 妨害物質の存在が不明の場合には、定量に先立ってICP質量分析計による定性分析を行うことによって、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害（スペクトル干渉及び非スペクトル干渉）の有無と程度を推定することができる。スペクトル干渉が認められる場合には、測定質量数の変更、試料の希釈又は前処理を行って妨害の軽減を図る。スペクトル干渉のため、上記のイットリウム、インジウム又はビスマスを内標準元素として使用できない場合もあるが、その場合には、他の内標準元素を用いる。非スペクトル干渉（マトリックス干渉ともいい、検量線の傾きに影響する。）は、一般にこの方法で採用している内標準法によって補正できるが、妨害物質の濃度が高い場合には、補正が不十分となることがある。このような場合には、試料の希釈又は前処理を行った後、内標準法を適用して妨害の軽減を図る。非スペクトル干渉の程度は、標準液を添加して回収率を求めることによって、推定することができる。すなわち、試料（元の試料又は希釈・前処理後の試料）中の測定対象元素の濃度が10ng/ml分だけ増加するように、測定対象元素の濃度を求め、その回収率を求める。回収率が90～110%の範囲にあれば、非スペクトル干渉は、ほぼ無視し得るものと考えられる。

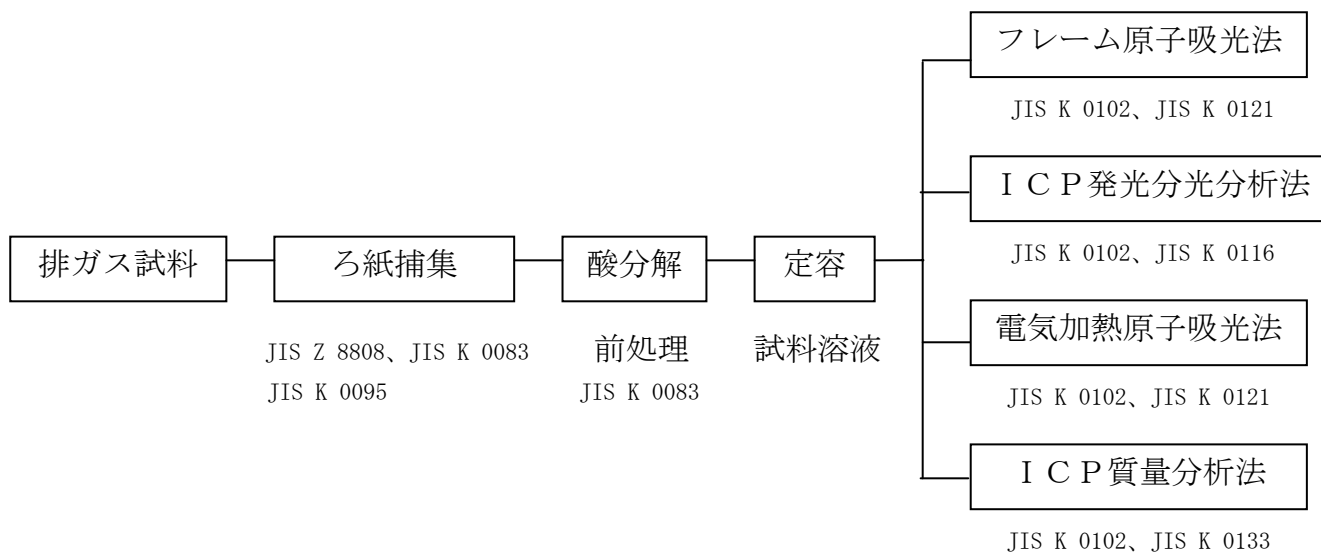
〔5. 5〕 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

銅標準液(10μgCu/ml)0.2～50ml(s)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、内標準液(1μg/ml)1mlを加え、〔2. 3〕(6)の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸(1+1)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について〔4. 4〕(1)の操作を行う。別に、空試験として全量フラスコ100mlに内標準液(1μg/ml)1mlを加え、水を標線まで加えた後、〔4. 4〕(1)の操作を行って、標準液について得た指示値の比を補正し、銅(Cu)の濃度に対する、銅の指示値と内標準元素の指示値との比の関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

〔5. 6〕 計算 試料ガス中の銅濃度は、〔2. 6〕によって算出する。

2. 4. 3 解説

〔1〕 フローチャート 採取した排ガス試料を酸分解し、試料溶液を調製した後、フレイム原子吸光法、 I C P 発光分光分析法又は、電気加熱原子吸光法、 I C P 質量分析法により測定する。



〔2〕 フレイム原子吸光法

〔2. 1〕 分析上の留意事項 フレイム原子吸光法で測定を行う場合は、次の事項に注意する。

- (1) 装置は使用前に十分にウォーミングアップして正常な状態にした後、測定を開始する。
- (2) 燃料ガスノズル、噴霧ノズル及び試料の吸上げ毛細管が詰まると正常な炎が得られなかったり、感度が低下したりするので、できるだけ頻繁に掃除するよう心掛けることが大切である。また、バーナーの汚れによって炎が不安定になるので、測定後はバーナーを清掃しておく。
- (3) 測定中にガス圧の変動が起こる場合がある。ガス圧が変動すると炎の状態が変わり、測定値に影響するので注意する。
- (4) 試料液の噴霧が終わったならば、溶媒を十分に噴霧し、毛細管、噴霧室などを洗浄した後、次の測定に移るようにする。
- (5) 長時間測定を続けると、中空陰極ランプによって光強度のドリフトが認められる場合があるので、試料液の測定操作を数回繰り返すとともに、標準溶液についても測定を行ってみることが望ましい。
- (6) 測定にあたっては、必要な測定条件を記録しておくこと。

〔3〕 I C P 発光分光分析法

〔3. 1〕 分析上の留意事項 この方法は、試料中の発光線をそれぞれの元素ごとに測光すれば同時に多元素の分析が可能である。また、励起温度が高いので、化学干渉（難分解性の元素化合物が生成し、その分解が完全でなく原子化効率が変化する影響）やイオン干渉を受けにくく、高感度である。

しかし、試料溶液の粘性度が高くなると、噴霧過程において物理干渉が起こりやすくなるので注意する。つまり、試料溶液はネブライザーを通してミスト状の物質として噴霧される。いまキャリアガスが一定であれば、ミストの粒径は溶液の流速、表面張力、粘度等に影響される。ネブライザーからのミストの粒径が変われば、プラズマ中へ導入される試料の量が異なるので、正しい値を得ることができない。このような場合は、試料溶液の希釈や前処理によるマトリックスの分離などにより物理的要因を除く必要がある。

3 指定有害物質及び特定粉じんの測定手順

3. 1 クロロエチレン(塩化ビニルモノマー)

煙道、煙突、ダクト等に排出される排ガスを捕集バッグに間接捕集し、排ガス中のクロロエチレンをガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)又は水素炎イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフ(GC/FID)により分析する。

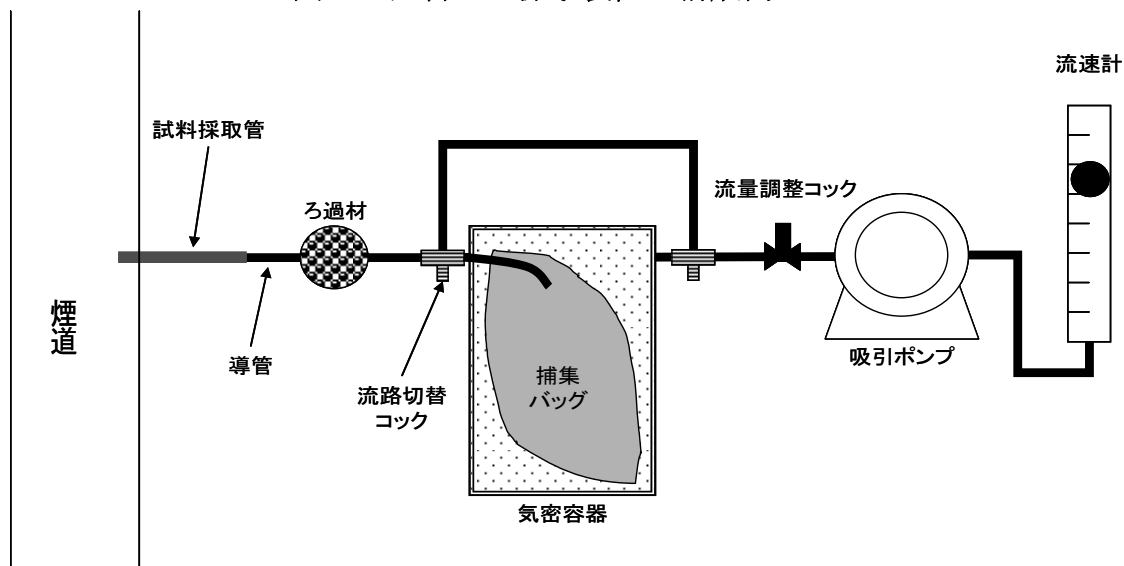
3. 1. 1 試料採取方法

- [1] 共通事項 共通事項は、JIS K 0095 (排ガス試料採取方法)による。
- [2] 用語の意味 ここで用いる主な用語の意味は、JIS K 0211 (分析化学用語(基礎部門))及びJIS K 0095の2. による。
- [3] 試料ガス採取装置

[3. 1] 装置の構成 採取装置は次による。図1にその例を示す。

- (1) 吸引ポンプ 試料採取時において1 L/分以上の吸引能力をもつもの。
- (2) 流速計 フルスケール2 L/分程度のもの。
- (3) 流量調整コック 0. 1 L～5 L/分の流量の制御ができるもの。
- (4) 気密容器 褐色透明なプラスチック製で、内容積が15 L以上のもの。
- (5) ろ過材 フィルター径40～50 mm程度のもので、ダスト除去率が高く、圧力損失が小さいもの。
- (6) 試料採取管 内径6～10 mm程度のステンレス製のもの。
- (7) 導 管 内径6～10 mm程度の四ふっ化エチレン製のもの。できる限り短くする。
- (8) 固定用器具類 スタンド、クランプなど導管類を固定できるもの。
- (9) 捕集バッグ JIS K 0095の図4(c)に示す合成樹脂製フィルムバッグで、遮光のためアルミニウム層をコーティングした容量5～10 Lのもの。又は同等以上の保存性能を有するもの。
- (10) 流路切換コック 四ふっ化エチレン製で三方向に流路の切換が可能なもの。

図1 試料ガス採取装置の構成例



〔3. 2〕 試料ガスの採取 試料ガスの採取は次のとおりとする。

- (1) 捕集バッグを気密容器に入れ、流路切換コックにつなぐ(1)。
- (2) 試料採取管を測定箇所へ挿入する(2)。
- (3) 導管と吸引ポンプをつないだ後、吸引ポンプを作動させ、気密容器内を減圧にすることによって捕集バッグに排ガスを流速1 L/分程度で採取し、流路切換コックを閉じる(3)。
- (4) 吸引ポンプを止めて、捕集バッグを気密容器から取り出し、ゴム栓をして保管する。

- 注 (1) 捕集バッグは使用の履歴にかかわらず、あらかじめ漏れのないこと及び分析結果に影響を与えないことを確かめておく。
- (2) 排ガス中に水分が多く含まれる場合は、JIS K 0095の図5(a)に示す除湿器を試料採取管とろ過材の間に接続し、水分を凝縮させること。
 - (3) 配管中の空気による希釈を避けるため、試料採取の際は、採取しようとする排ガスで配管内を十分置換してから採取するのがよい。

備考1. 試料ガスの採取は、捕集バッグに替えてステンレス製キャニスタを用いることができる。その場合は、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（平成20年10月 環境省水・大気環境局 大気環境課）に準拠して採取する。

3. 1. 2 分析方法

〔1〕 共通事項 共通事項は、JIS K 0050(化学分析通則)、JIS K 0123(ガスクロマトグラフ質量分析通則)及びJIS K 0114(ガスクロマトグラフ分析通則)による。

〔2〕 ガスクロマトグラフ質量分析法

〔2. 1〕 ガス類 ガス類は次のとおりとする。

- (1) クロロエチレン標準ガス クロロエチレン及び窒素ガスを用い、標準ガス製造者が質量比法によって調製したもの。又は、これと同等以上の精度管理のされたもの。
- (2) 標準ガス調製用希釈ガス ガスクロマトグラフに注入したとき、クロロエチレンの保持時間にピークを生じない空気。

〔2. 2〕 器具 器具は次のとおりとする。

- (1) 注射器 ガラス製で、注射針の交換が可能で10～100mlを採取できるもの。

〔2. 3〕 ガスクロマトグラフ質量分析計 ガスクロマトグラフ質量分析計は次のとおりとする。

- (1) ガスクロマトグラフ ガスクロマトグラフは、次に掲げる条件を満たすものとする。
 - (a) ガスクロマトグラフ JIS K 0114に規定するスプリット注入方

式を備えたもの。

- (b) **キャピラリーカラム用管** 内径0.25～0.32 mm、長さ30～60 mの石英ガラス製のもの。
 - (c) **キャピラリーカラム** キャピラリーカラム用管の内壁に100%メチルシリコーン固定相液体を1～5 μmの厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、キャリアガスを通気して空焼きを行ったもの(4)。又は、これと同等以上の分離性能を有するもの。
 - (d) **キャリアガス** ヘリウム
 - (e) **カラム槽温度** 35～150℃で±0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの(例えば、35℃で1分間保持し、10～20℃/分で150℃まで上昇させることができるもの)。
- (2) **質量分析計** 質量分析計は、次に掲げる条件を満たすものとする。
- (a) **イオン化方式** 電子イオン化法(EI法)
 - (b) **検出方式** 選択イオン検出法(SIM法)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。

注(4) 100%メチルシリコーン固定相液体を被覆したキャピラリーカラムは、DB-1、HP-1、CP-Sil 5CB、Ultra-1、OV-1などの名称で市販されている。

[2.4] **操作** 操作は、次の手順で行う。

- (1) **分析条件の設定** ガスクロマトグラフ質量分析法の分析条件例を次に示す。
- (a) **カラム槽温度** 35℃(5分)―(20℃/分)―150℃(3分)
 - (b) **試料導入部温度** 120℃
 - (c) **イオン源温度** 200℃
 - (d) **インターフェース部温度** 150℃
 - (e) **キャリアガス圧力** 70 kPa
 - (f) **設定質量数** 62(定量用)、64(確認用)
- (2) **定量**
- (a) 捕集バッグのゴム栓に注射針を通して試料ガス30 mlを注射器にとる。
 - (b) 気体試料導入口から、流路切り替えバルブに装着したループ状の計量管(0.25 ml)に試料ガスを満たす。
 - (c) バルブ切り替え操作により、スプリット注入方式で試料ガスをガスクロマトグラフ質量分析計に導入して、選択イオン検出法により質量数62のマスキロマトグラムを記録する。
 - (d) このマスキロマトグラムからクロロエチレンのピーク面積を測定し、あらかじめ作成した検量線からクロロエチレン濃度を求める。測定したピーク面積が検量線の範囲に入らないときは、検量線を作り直さなければならない。
 - (e) 希釈ガスのみを充填した捕集バッグについて、(a)～(d)によって操作し、空試験値を求める。
 - (f) 検量線から求めたクロロエチレンの濃度から、空試験で得られたクロロエ

チレンの濃度を減じて、試料ガス中のクロロエチレン濃度とする。

[2. 5] 検量線の作成 [2. 1] (1) で調製したクロロエチレンの検量線用標準ガスをクロロエチレンが p p b ~ p p m 単位で段階的に含まれるよう希釈ガスで希釈し、[2. 4] (1) の分析条件でガスクロマトグラフに導入し、質量数 62 のマスキングマトグラムを記録する。このマスキングマトグラムからクロロエチレンのピーク面積を求め、クロロエチレン濃度とピーク面積値との関係線を作成する。

[2. 6] 計算 計算は次による。

$$C_c = \frac{A_c \times C_s}{A_s}$$

ここに、 C_c : 試料ガス中のクロロエチレンの算出濃度 (v o l %)

A_c : 試料ガス中のクロロエチレンの質量数 62 のピーク面積

C_s : 標準ガス中のクロロエチレンの濃度 (v o l %)

A_s : 標準ガス中のクロロエチレンの質量数 62 のピーク面積

[3] ガスクロマトグラフ法

[3. 1] ガス類 ガス類は次のとおりとする。

(1) クロロエチレン標準ガス [2. 1] (1) による。

(2) 標準ガス調製用希釈ガス [2. 1] (2) による。

[3. 2] 器具 器具は次のとおりとする。

(1) 注射器 [2. 2] (1) による。

(2) 気体用シリンジ 注射針及び気密性保持用チップの交換が可能で 0. 01 ~ 1 m l を採取できるもの。

[3. 3] ガスクロマトグラフ ガスクロマトグラフは、次に掲げる条件を満たすものとする。

(1) ガスクロマトグラフ J I S K 0 1 1 4 に規定するスプリット注入方式を備えたもの。

(2) 検出器 水素炎イオン化検出器

(3) キャピラリーカラム用管 内径 0. 53 m m、長さ 30 ~ 60 m の石英ガラス製のもの。

(4) キャピラリーカラム キャピラリーカラム用管の内壁に 100% メチルシリコーン固定相液体を 1 ~ 5 μ m の厚さで被覆したもので、最高使用温度付近で少なくとも数時間、キャリアーガスを通気して空焼きを行ったもの(4)。

又は、これと同等以上の分離能を有するもの(5)。

(5) キャリヤーガス ヘリウム又は窒素

(6) 助燃ガス 空気

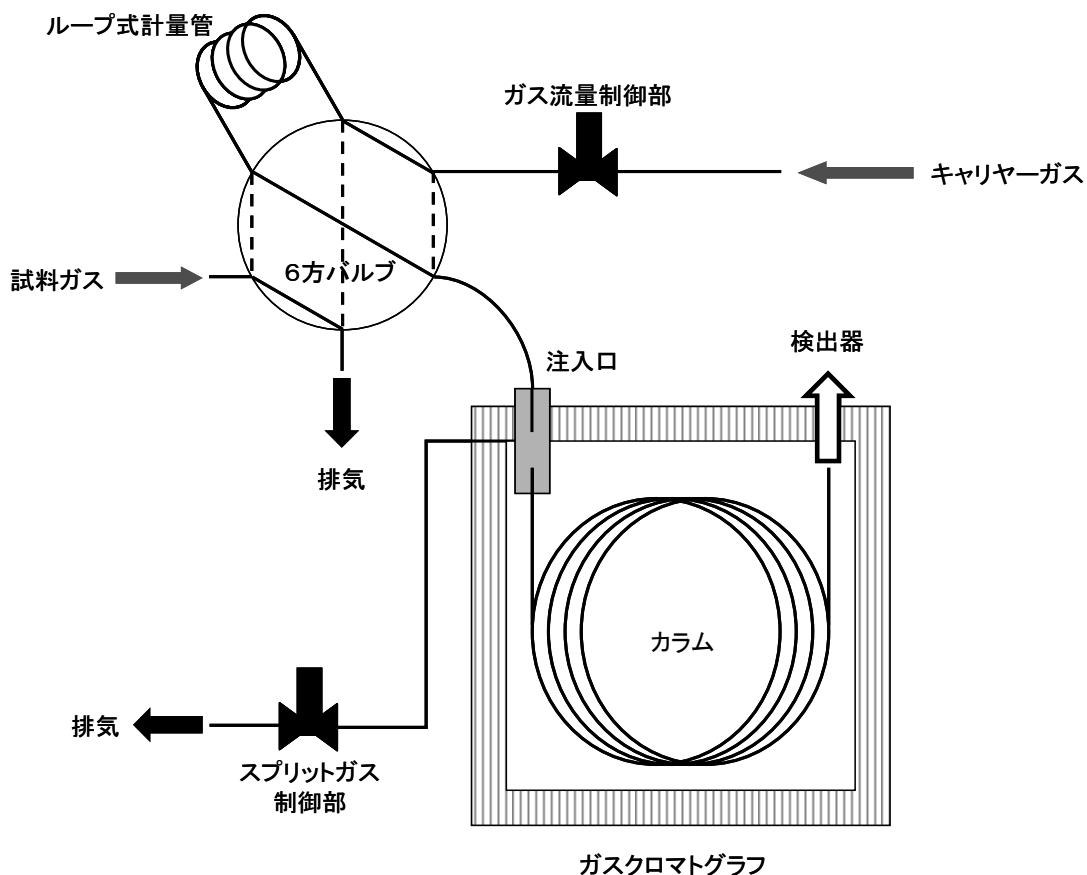
(7) カラム槽温度 40 ~ 150 $^{\circ}$ C で $\pm 0. 5$ $^{\circ}$ C 以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの (例えば、40 $^{\circ}$ C で 1 分間保持し、10 ~ 20 $^{\circ}$ C / 分で 150 $^{\circ}$ C まで上昇させることができるもの)。

注(5) キャピラリーカラムと同等の分離が得られるのであれば、充填カラムを使用してもよい。例えば、内径3mm、長さ3～5mの硬質ガラス管又はステンレス管で、内部にポーラスポリマーなどを充填したもの。

〔3.4〕 操作 操作は、次の手順で行う。

- (1) 分析条件の設定 ガスクロマトグラフ法の分析条件例を次に示す。
 - (a) カラム槽温度 40℃(2分)—(2℃/分)—45℃—(20℃/分)—150℃
 - (b) 試料導入部温度 200℃
 - (c) 検出器温度 250℃
 - (d) キャリヤーガス流量 10ml/分
- (2) 定量
 - (a) 捕集バッグのゴム栓に注射針を通して試料ガス30mlを注射器にとる。
 - (b) 図2に示すように、気体試料導入口から、流路切り替えバルブに装着したループ状の計量管(1.0ml)に試料ガスを満たす。
 - (c) バルブ切り替え操作により、分割導入方式で試料ガスをガスクロマトグラフに導入して、クロマトグラムを記録する(6)。
 - (d) このクロマトグラムからクロロエチレンのピーク面積を測定し、あらかじめ作成した検量線からクロロエチレン濃度を求める。測定したピーク面積が検量線の範囲内に入らないときは、試料量を調節して検量線の範囲内に入るよう分析をやり直すか、又は検量線を作り直さなければならない。
 - (e) 希釈ガスのみを充填した捕集バッグについて、(a)～(d)によって操作し、空試験値を求める。
 - (f) 検量線から求めたクロロエチレンの濃度から、空試験で得られたクロロエチレンの濃度を減じて、試料ガス中のクロロエチレン濃度とする。

図2 ガスクロマトグラフと流路切り替えバルブの接続例



注(6) 流路切り替えバルブを装備していない場合には、気体用シリンジを用いてもよい。その際、試料ガスの一定量(0.30~1.0ml)を気体用シリンジにとり、分割導入方式でガスクロマトグラフに導入する。

[3.5] 検量線の作成 [3.1](1)で調製したクロロエチレンの検量線用標準ガスをクロロエチレンがppb~ppm単位で段階的に含まれるよう希釈ガスで希釈し、[3.4](1)の分析条件でガスクロマトグラフに導入し、クロマトグラムを記録する。このクロマトグラムからクロロエチレンのピーク面積を求め、クロロエチレン濃度とピーク面積値との関係線を作成する。

[3.6] 計算 計算は次による。

$$C_c = \frac{A_c \times C_s}{A_s}$$

ここに、 C_c : 試料ガス中のクロロエチレンの算出濃度 (vol%)

A_c : 試料ガス中のクロロエチレンのピーク面積

C_s : 標準ガス中のクロロエチレンの濃度 (vol%)

A_s : 標準ガス中のクロロエチレンのピーク面積

3.1.3 解説

[1] 分析方法の原理 クロロエチレンは常温では気体として存在し、クロロエチレン分子中の塩素原子は不活性で反応性に乏しいため、排ガスを捕集バッグ中に採取し、排ガス中のクロロエチレンをガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)又はガスクロマトグラフ法により分析する。なお、ガスクロマトグラフ法で電子捕獲検出器(ECD)を用いるとクロロエチレンの感度が低いので、水素炎イオン化検出器(FID)を用いる。

[2] クロロエチレンの性質 クロロエチレンは、新条例により定められた大気汚染に係る有害物質及び特定粉じんのうち、指定有害物質として定められており、ポリエチレンと並んでプラスチックを代表するポリ塩化ビニルの原料となるものである。

[2.1] 化学的性質^{1), 2)}

示性式 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

分子量 62.50 ; 融点 -159.7°C ; 沸点 -13.9°C

比重 0.911 ; 気体比重 2.15

[3] フローチャート 排ガス中のクロロエチレンの測定のフローは次のとおりである。



〔4〕 操作上の注意点 クロロエチレンの分析操作上の注意点は次のとおりである。

- (1) 試料採取後は、冷暗所に保管し、できる限り速やかに分析すること。
- (2) 試料中のクロロエチレン濃度が高いと注射器及び気体用シリンジの内面に吸着され、次の分析の汚染となるので、注射器は100℃程度の恒温器中で加熱してから、気体用シリンジはアセトン又はメタノールで洗浄後、乾燥させてから用いる。これらの器具は、空試験用、低濃度分析用及び高濃度分析用の3種を用意するとよい。なお、その3種は同型で、同一ロットであるのが望ましい。
- (3) ガスクロマトグラフ及び質量分析計の取り扱い上の注意事項は、JIS K 0123の9.による。

〔5〕 参考文献

- 1) (社)日本化学会編:化学便覧, 基礎編, 改定2版, 198-199(1973).
- 2) (社)日本化学会編:化学便覧, 応用編, 改定2版, 878(1973).
- 3) 今村清, 大気中の塩化ビニルモノマーの測定法について, 環境技術, 4(12), 884-890(1975).
- 4) 多々野 秀二、平石 俊英、服部 幸和、牧 定雄:排ガス中の有害物質の測定方法の検討(Ⅲ)ークロロエチレンー、環境化学、7、1-5
- 5) 服部 幸和, 大阪府新条例における大気有害物質測定法の検討について, 環境化学, 6(2) 233-239 (1996)

3. 2 六価クロム (Cr (VI)) 化合物

排ガス中の六価クロム化合物を吸収液(水)に捕集し、これをジフェニルカルバジド吸光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法により分析する。

3. 2. 1 試料採取方法

[1] 共通事項 共通事項はJIS K 0095 (排ガス試料採取方法)、JIS Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)及びJIS K 0083 (排ガス中の金属分析方法)による。

[2] 測定位置の選定 測定位置はJIS K 0095の5.1による。

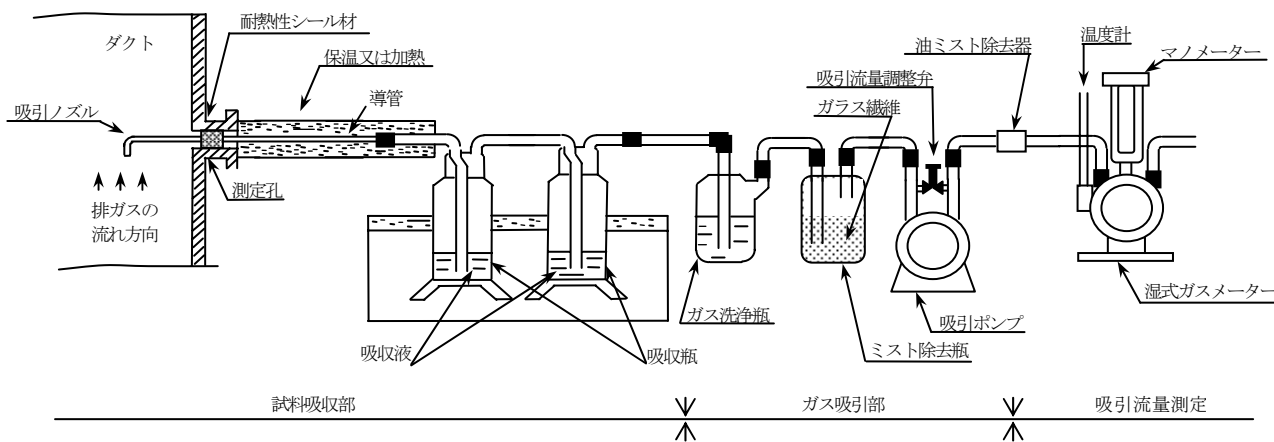
[3] 測定点の選定 測定点は、JIS K 0095の5.2による。

[4] 試料採取装置 試料採取装置は、JIS K 0095の6.1.1の化学分析による場合による。ただし、ろ過材は入れない。

[4. 1] 試料採取装置の構成 試料採取装置は、試料吸収部、ガス吸引部及び吸引流量測定部で構成する。一例を図1に示す。吸引方法は等速吸引によるものとする(1)。

注(1) 等速吸引については、JIS Z 8808の7を参考に流速測定装置を採取管に近接して設置して流速を調整することにより行う。

図1. 試料採取装置 (一例)



[4. 2] 試料吸収部 試料吸収部は、吸収瓶及び冷却槽で構成する。

(1) 吸収液 純水を用いる。

(2) 吸収瓶 分析対象成分の吸収液を入れるためガラス製の容器を用いる。排ガス中の水分量及び吸引流量を十分考慮して吸収瓶の容積には余裕を持たせる。

備考1. 吸収瓶は必要に応じて2連としてもよい。

[5] 試料の採取 試料の採取は、JIS Z 8808の9.4(2)～(8)の操作による。

3. 2. 2 分析方法 Cr (VI) の定量には、ジフェニルカルバジド法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法を

適用する。

- [1] **共通事項** 共通事項は J I S K 0 0 5 0 (化学分析方法通則)、J I S K 0 1 1 5 (吸光光度分析通則) J I S K 0 1 2 1 (原子吸光分析通則)、J I S K 0 1 1 6 (発光分光分析通則)、J I S K 0 1 3 3 (高周波プラズマ質量分析通則) 及び J I S K 0 1 0 2 (工場排水試験方法)による。
- [2] **ジフェニルカルバジド吸光光度法** 試料に 1, 5-ジフェニルカルボノヒドラジド(ジフェニルカルバジド)を加え、生成する赤紫色の錯体の吸光度を測定して定量する。

定量範囲：C r (VI) 2～5 0 μ g、繰返し分析精度：変動係数で 3～1 0 %

[2. 1] **試薬** 試薬は次のとおりとする。

- (1) **硫酸(1+9)** J I S K 8 9 5 1に規定する硫酸を用いて調製する。
- (2) **エタノール(95)** J I S K 8 1 0 2に規定するもの。
- (3) **ジフェニルカルバジド溶液(10 g/L)** J I S K 8 4 8 8に規定する 1, 5-ジフェニルカルボノヒドラジド(ジフェニルカルバジド) 1 gを J I S K 8 0 3 4に規定するアセトン 1 0 0 m l に溶かし、J I S K 8 3 5 5に規定する酢酸 1 滴を加えて酸性とする。褐色ガラス瓶に入れ、0～1 0 °Cの暗所に保存する。2 週間は安定である。
- (4) **クロム標準液(0. 1 m g C r / m l)** J I S K 8 0 0 5に規定する容量分析用標準物質の二クロム酸カリウムを 1 5 0 °Cで約 1 時間加熱し、デシケータ中で放冷する。K₂C r₂O₇ 1 0 0 %に対してその 0. 2 8 3 g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1 0 0 0 m l に移し入れ、水を標線まで加える。若しくは J C S S 制度によって認定されたクロム標準液や試薬製造者等が濃度を保証している混合標準液を用いる。
- (5) **クロム標準液(2 μ g C r / m l)** クロム標準液 (0. 1 m g C r / m l) 2 0 m l を全量フラスコ 1 0 0 0 m l にとり、水を標線まで加える。

[2. 2] **装置**

- (1) 加熱板又は水浴、砂浴
- (2) 光度計 分光光度計又は光電光度計

[2. 3] **操作** 操作は次のとおり行う。

- (1) 試料(2)(3)の適量[C r (VI)として 2～5 0 μ g を含む。]を 2 個のビーカー(A)、(B)にとり、試料が酸性の場合には水酸化ナトリウム水溶液(4 0 g / L)[J I S K 8 5 7 6に規定する水酸化ナトリウム 4 g を水に溶かして 1 0 0 m l としたもの]で、またアルカリ性のときは硫酸(1+3 5)[J I S K 8 9 5 1に規定する硫酸を用いて調整する]で中和する。
- (2) ビーカー(A)の溶液は全量フラスコ 5 0 m l (A)に移し入れ、硫酸(1+9) 2. 5 m l を加える。
- (3) ビーカー(B)の溶液に硫酸(1+9) 2. 5 m l を加え、次にエタノール(9 5)を少量加え、煮沸してクロム(VI)をクロム(III)に還元し、過剰のエタノールを追い出す。放冷後、全量フラスコ 5 0 m l (B)に移し入れる。
- (4) 全量フラスコ(A)及び(B)を約 1 5 °Cに保ち、それぞれにジフェニルカルバジ

ド溶液(10 g/L) 1 ml ずつを加え、直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、約5分間放置する。

(5) 全量フラスコ(A)の一部を吸収セルに移し、全量フラスコ(B)の溶液を対照液として波長540 nm付近の吸光度を測定する。

(6) 検量線から分取した試料溶液中のクロム(VI)の質量(mg)を算出する。

注(2) 吸収瓶を2本以上用いた場合は、その2本分の吸収液を合わせたものを試料とする。この混合の際、できるだけ液が空気と接触しないように(泡立たせたりしないように)注意する。

(3) 粉じん等の浮遊により吸収液が明らかに吸光度分析試料として適さない場合、遠心分離により粉じん等を分離して、上澄み液を試料として用いる。

備考2. 試料が着色していたり、酸性にしたときにクロム(VI)を還元する物質が共存するときは、定量は困難である。ただし、クロム(III)が含まれていない試料は過マンガン酸カリウムを使い酸化したのち発色する方法(JIS K 0102 65. 1. 1参照)もある。

3. この方法ではモリブデン、水銀、バナジウムなどが影響する。ただし、モリブデンは0.1 mgまで影響しない。水銀は、塩化物イオンの添加によって妨害しなくなる。

またバナジウムは発色後、10~15分間経過してから吸光度を測定すれば、その影響は無視できる。

4. 鉄その他の妨害が多い場合には、試料の適量(C_r として2~50 μ gを含む。)を分液漏斗にとり試料20 mlにつき硫酸(1+1) 5 mlを加え、硫酸の濃度を約1.8 mol/Lとし、これに過マンガン酸カリウム溶液(3 g/L)を滴加し、わずかに着色させる。これに、クペロン溶液(50 g/L)[JIS K 8289に規定するクペロン(ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩)(N-ヒドロキシ-N-ニトロソベンゼンアミンアンモニウム塩) 5 gを水に溶かして100 mlとする。] 5 mlと JIS K 8322に規定するクロロホルム10 mlを加えて約30秒間激しく振り混ぜ、鉄その他を抽出し静置する。

クロロホルム層を分離し、水層に再びクペロン溶液(50 g/L) 1 mlとクロロホルム10 mlを加えて抽出し、クロロホルム層を分離する。

水層をビーカー100 mlに移し、加熱蒸発して軽く乾固する。これに少量の硫酸と硝酸とを加え、再び蒸発乾固して有機物を分解する。硫酸(1+1) 0.3 mlと水約30 mlに溶かす。過マンガン酸カリウム溶液(3 g/L)でクロムを酸化した後、〔2. 3〕によって操作する。

〔2. 4〕 検量線の作成 クロム(VI)標準液[2 μ g Cr(VI)/ml] 1~25 mlを段階的にとり、〔2. 3〕(2)~(4)の操作における全量フラスコ(A)に対するのと同じ操作を行う。この溶液の一部を吸収セルに移し、水約30 mlについて〔2. 3〕(3)及び〔2. 3〕(4)の操作における全量フラスコ(B)に対するのと同じ操作を行った溶液を対照液として、波長540 nm付近の吸光度を測定し、クロム[Cr(VI)]の量と吸光度との関係線を作成する。

[2. 5] 計算 排ガス中のC_r(VI)の濃度は、次式により算出する。

$$C = A \times \frac{v}{v_1} \times \frac{1}{v_s} \times 1000$$

ここに、C：標準状態における乾き排ガス中のC_r(VI)の濃度
(mg/Nm³)

A：検量線から求めたC_r(VI)の質量

v：吸収瓶中の吸収液の量(ml)

v₁：分析用試料液の分取量(ml)

v_s：標準状態の乾きガス採取量(L)

[3] フレーム原子吸光光度法 試料を前処理した後、アセチレン、空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長357.9nmで測定して、クロム(VI)を定量する。

定量範囲：C_r(VI) 0.2～5mg/L、繰返し分析精度：変動係数で2～10%

[3. 1] 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) クロム標準液(C_r 10μg/ml) [2. 1] (d)に規定するクロム標準液(C_r 0.1mg/ml) 50mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1) 10mlを加えた後、水を標線まで加える。

[3. 2] 装置

(1) 加熱板又は水浴、砂浴

(2) フレーム原子吸光分析装置 2. 4. 2 [2. 2] (2) による。

[3. 3] 準備操作

(1) 試料(2)(3)の適量(500ml以下)をとり、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)溶液[JIS K 8982に規定する硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12水5gを硫酸(1+1) 1mlに溶かし、水で100mlにする。] 1mlを加えてかき混ぜる。

(2) アンモニア水(1+4) [JIS K 8085に規定するアンモニア水を用いて調整する]を加えて微アルカリ性とした後、アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸する。沸騰近くの温度を保って沈殿を熟成させた後、ろ紙5種Aでろ過し、温硝酸アンモニウム溶液(10g/L) [JIS K 8545に規定する硝酸アンモニウムを用いて調整する]で洗浄する。

(3) ろ液と洗液とを合わせ、塩酸又は硝酸を加えて0.1～1mol/Lの酸性溶液とする。

[3. 4] 操作 操作は次のとおり行う。

(1) 2. 4. 2 [2. 4] の操作を行う。ただし、波長は357.9nmを用いる。

(2) 検量線からクロムの濃度を求め、試料溶液中の六価クロムの質量(mg)を算出する。

[3. 5] 検量線 検量線は次の手順によって作成する。

クロム標準液(10μg Cr/ml) 2～50mlを全量フラスコ100ml

に段階的にとり、準備操作を行った試料と同じ酸の濃度となるように酸を加えた後、水を標線まで加える。

この溶液について〔3. 4〕(1)の操作を行って、クロム(C_r)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

〔3. 6〕 計算 試料ガス中のクロム濃度は、〔2. 5〕によって算出する。

〔4〕 電気加熱原子吸光光度法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロムによる原子吸光を波長357.9nmで測定して、六価クロムを定量する。

定量範囲：C_r(VI) 5～100μg/L、繰返し分析精度：変動係数で2～10%

〔4. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) 水 JIS K 0557に規定するA3の水。定量する元素についてから試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

(2) 硝酸(1+1) 2. 4. 2〔2. 1〕(1)による。

(3) クロム標準液(C_r1μg/ml) 〔3. 1〕(1)に規定するクロム標準液(C_r10μg/ml)10mlを全量フラスコ100mlにとり、硝酸(1+1)2mlを加えた後、水を標線まで加える。

〔4. 2〕 装置 2. 4. 2〔4. 2〕による。

〔4. 3〕 準備操作 〔3. 3〕による。

〔4. 4〕 操作 操作は次のとおり行う。

(1) 〔4. 3〕を行った試料の一定量(例えば10～50μL)をマイクロピペットで発熱体に注入し、乾燥(100～120℃、30～40秒間)した後、灰化(500～600℃、30～40秒間)し、次に原子化し(2400～2900℃、3～6秒間)、波長は357.9nmの指示値を読み取る。

(2) 空試験として、水を用いて(1)と同様の操作を行う。

(3) 検量線からクロムの濃度を求め、試料溶液中の六価クロムの質量(mg)を算出する。

〔4. 5〕 検量線 検量線は次の手順によって作成する。

(1) クロム標準液(1μgC_r/ml)0.5～50mlを全量フラスコ100mlに段階的にとり、〔4. 3〕を行った試料と同じ酸の濃度となるように硝酸(1+1)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について〔4. 4〕(1)の操作を行う。

(2) この溶液について、〔4. 4〕(1)の操作を行う。

(3) 別に空試験として水について〔4. 3〕を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、〔4. 4〕(1)の操作を行って、標準液について得た指示値を補正し、クロム(C_r)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

〔4. 6〕 計算 試料ガス中のクロム濃度は、〔2. 5〕によって算出する。

〔5〕 ICP発光分光分析法 試料を前処理した後、試料導入部を通して高周波プラズマ中に噴霧し、クロムによる発光を波長206.149nmで測定して、六価クロムを定量する。

定量範囲：Cr (VI) 20～4000 $\mu\text{g/L}$ 、繰返し分析精度：変動係数で2～10%

〔5. 1〕 試薬 試薬は次のとおりとする。

(1) 硝酸 (1+1) 〔4. 1〕 (2)による。

(2) クロム標準液(Cr 0. 1 mg/ml) 〔2. 1〕 (4)による。

(3) クロム標準液 (Cr 10 $\mu\text{g/ml}$) 〔3. 1〕 (1)による。

〔5. 2〕 装置 装置は次のとおりとする。

(1) ICP発光分光分析装置 2. 4. 2 〔3. 2〕 (2)による。

〔5. 3〕 準備操作

〔3. 3〕による。ただし、最終溶液は、0. 1～0. 5 mol/Lの硝酸酸性溶液とする。

〔5. 4〕 操作

操作 操作は次のとおり行う。

(1) 〔5. 3〕の操作を行った試料及び空試験溶液をJIS K 0116の5 (ICP発光分光分析)に従って、プラズマトーチ中に噴霧し、波長206. 149 nmの発光強度を測定する(5) (6) (7)。

(2) 検量線からクロムの濃度を求め、試料溶液中の六価クロムの質量(mg)を算出する。

注(5) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは〔5. 3〕で処理した試料の適量を全量フラスコ100mlにとり、イットリウム溶液(50 $\mu\text{g Y/ml}$) [酸化イットリウム(III) 0. 318 gをとり、JIS K 8180に規定する塩酸5 mlを加え加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ250 mlに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液10 mlを全量フラスコ200 mlにとり水を標線まで加えたもの又はJCSS制度で認定されているもの] 10 mlを加え、〔5. 4〕(1)の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について〔5. 4〕(1)の噴霧操作を行って波長206. 149 nmと同時に371. 029 nm(イットリウム)の発光強度を測定し、クロムとイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、クロム標準液(10 $\mu\text{g Cr/ml}$) 0. 2～50 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、イットリウム溶液(50 $\mu\text{g Y/ml}$) 10 mlをそれぞれ加え、〔5. 4〕(1)の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について〔5. 4〕(1)の噴霧操作を行って波長206. 149 nmと同時に371. 029 nmの発光強度を測定し、クロムの濃度に対するクロムとイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当するクロムの量を求め、試料中の六価クロム濃度(mg Cr/L)を算出する。内標準物質には、イットリウムの他、インジウム及びイッテルビウムも使用できる。

- (6) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116の5.8.3(b)に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。
- (7) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

[5.5] 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

クロム標準液(10 μg Cr/ml)0.2~50 ml(8)を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、試料溶液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について[5.4](1)の操作を行う。別に、試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、[5.4](1)の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、クロム(Cr)の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う(8)。

注(8) 内標準法による場合は、注(5)によって検量線を作成すること。

[5.6] 計算 試料ガス中のクロム濃度は、[2.5]によって算出する。

[6] ICP質量分析法 試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロム及び内標準物質のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンの電流を測定し、クロムのイオン電流と内標準元素のイオン電流との比を求めて六価クロムを定量する。

[6.1] 試薬 2.4.2 [5.1]による。

[6.2] 装置 2.4.2 [5.2]による。

[6.3] 準備操作 準備操作は、次による⁽⁵⁾。

(1) [3.3]による。ただし、酸は硝酸を用い(内標準物質の調製を含む)、最終溶液は0.1~0.5 mol/Lの硝酸酸性溶液とする。

(2) (1)によって処理した試料の適量(測定対象元素として0.05~50 μgを含む。)を全量フラスコ100 mlにとり、内標準液(1 μg/ml)1 mlを加え、硝酸の最終濃度が0.1~0.5 mol/Lとなるように硝酸(1+1)を加えた後、水を標線まで加える。

注(5) 分析者からの汚染がないように注意する。JIS T 9107に規定する使い捨て手術用ゴム手袋(打粉のないもの)などを用いるとよい。

[5.4] 操作 2.4.2 [5.4]による。

[5.5] 検量線の作成 検量線は次の手順によって作成する。

(1) クロム標準液(10 μg Cr/ml)0.2~50 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、試料溶液と同じ条件になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

(2) この溶液について2.4.2 [5.4](1)の操作を行う。

(3) 別に、空試験として全量フラスコ100 mlに内標準液(1 μg/ml)1 mlを加え、試料溶液と同じ条件になるように硝酸(1+1)を加え、水を標線まで

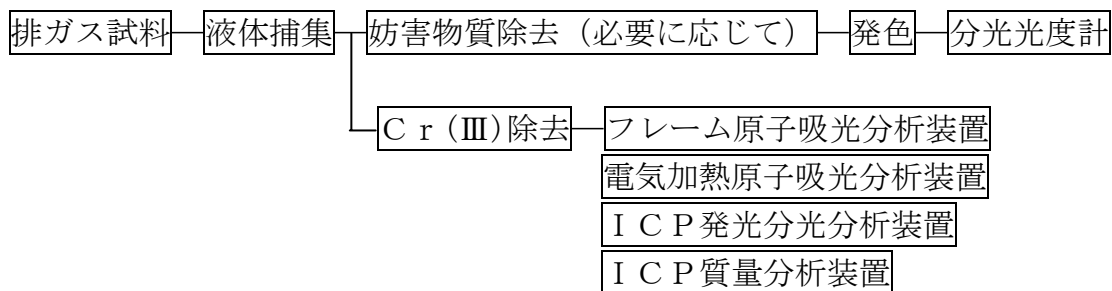
加えた後、2.4.2〔5.4〕(1)の操作を行って、標準液について得た指示値の比をそれぞれ補正し、クロム(Cr)の濃度に対する、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比の関係線をそれぞれ作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

〔5.6〕 計算 試料ガス中のクロム濃度は、〔2.5〕によって算出する。

3.2.3 解説

Cr(VI)は条例により定められた大気汚染に係る有害物質及び特定粉じんのうち、指定有害物質及び指定特定粉じんとして定められている。

〔1〕 フローチャート



〔2〕 分析上の留意事項

分析を行う場合は、

- (1) Cr(VI)は、共存物質と反応してCr(III)に還元されやすいので、採取後の試料の運搬保存は冷暗所にて行い、分析は試料採取後速やかに行う。
- (2) Cr(VI)が還元されることを避けるため、粉じんと分離にはろ過は用いず、遠心分離にて行う。

に留意すること。また、それぞれの項目毎に定める次の事項に注意すること。

〔2.1〕 ジフェニルカルバジド法

〔2.3〕操作(3)でビーカー(B)にエタノールを入れ煮沸する際、突沸しないように注意すること。

〔2.2〕 フレイム原子吸光法

準備操作において、六価クロムの回収率が悪くなる場合があることを十分に留意すること。回収率を担保できない場合は、この方法を用いないこと。

〔2.3〕 電気加熱原子吸光法

準備操作において、六価クロムの回収率が悪くなる場合があることを十分に留意すること。回収率を担保できない場合は、この方法を用いないこと。また、この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用すること。

〔2.4〕 ICP発光分光分析法

〔2.2〕と同じ

〔2.5〕 ICP質量分析法

〔2.2〕と同じ