

第4章 大気粉じん中クロムの形態別測定方法.....	1
第1節 測定方法の概要.....	1
第2節 大気粉じん中の六価クロムの試料採取及び試験液の調製.....	2
1 試薬.....	2
2 器具及び装置.....	2
3 試料採取及び試験液の調製.....	4
第3節 イオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法.....	7
1 試薬.....	7
2 器具及び装置.....	7
3 試験操作.....	9
4 検出下限値、定量下限値の算出.....	10
第4節 イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法.....	11
1 試薬.....	11
2 器具及び装置.....	11
3 試験操作.....	12
4 検出下限値、定量下限値の算出.....	14
第5節 大気粉じん中の六価クロムの濃度の算出及び結果の報告.....	15
1 濃度の算出及び結果の報告.....	15
注釈.....	17
第6節 大気粉じん中六価クロム化合物の測定方法に関する技術情報.....	19
1 試料採取の準備（第2節の3の(1)）.....	19
2 試料採取（第2節の3の(2)）.....	23
3 試験液の調製（第2節の3の(3)）.....	27
4 IC-ICP-MS法（第3節）.....	28
5 IC-PC法（第4節）.....	33
6 六価クロムの濃度の過大評価・過小評価.....	36



## 第4章 大気粉じん中クロムの形態別測定方法

### 第1節 測定方法の概要

浮遊粉じん中のクロム化合物の存在形態は、主として三価クロム化合物及び六価クロム化合物であるが、健康影響等の観点から特に問題となるのは六価クロム化合物である。六価のクロム（以下、六価クロム）は、化学的に不安定であり測定分析が非常に困難な物質である。一方で、六価クロムの発がん性は各評価機関で疑いのないものとして、中央環境審議会での答申において大気汚染防止法第2条第15項の有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質のうちの優先取組物質として選定されていることから、環境大気中における濃度の実態を把握する必要がある。

本マニュアルは、実地測定等による検証試験でその基本的性能を確認した上、現時点における最新の科学的知見に基づき、大気粉じん中の六価クロム化合物の測定方法並びにクロム及び三価クロム化合物の濃度の算出方法を示したものである。本マニュアルの利用にあたっては、環境中の一部のクロム化合物が熱、水分、紫外線等により容易に酸化又は還元する特性から、他物質の測定方法と比して試料採取の準備や試料採取に慎重を期すとともに、得られた測定値が六価クロムの濃度を過大評価・過小評価している可能性があることに十分留意する必要がある（注1）。

六価クロムの測定では、アルカリ性に処理したセルロースフィルタに5 L/minで24時間通気することで、大気粉じん中の六価クロムを捕集し、これを水で抽出してイオンクロマトグラフに注入し、カラムで分離した後に誘導結合プラズマ質量分析（以下、ICP-MS）法又はポストカラム吸光光度法で測定して六価クロムの濃度を求める。分析精度の管理については、本マニュアルの第1部第2章に従う他、六価クロムの測定値に影響を及ぼすと考えられる情報を合わせて報告する（第5節の1を参照）。目標定量下限値は当面、米国EPAの $10^{-5}$ リスクレベル基準が $0.8 \text{ ng/m}^3$ であることから、その10分の1である $0.08 \text{ ng/m}^3$ とするが、できる限り低い定量下限値となることが望ましい（注2）。

六価クロムの測定にあたり、クロム及びその化合物（以下、全クロム）も同一地点で同時に測定し、報告する。全クロムの測定方法は、本マニュアルの第5部第1章に示されている。

クロム及び三価クロム化合物の濃度については、式(1)により算出する（注3）。

$$C = C_{T-Cr} - C_{Cr(VI)} \quad (\text{ng/m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

- C : 大気粉じん中のクロム及び三価クロムの濃度 ( $\text{ng/m}^3$ )
- $C_{T-Cr}$  : 大気粉じん中の全クロムの濃度 ( $\text{ng/m}^3$ )
- $C_{Cr(VI)}$  : 大気粉じん中の六価クロムの濃度 ( $\text{ng/m}^3$ )

## 第2節 大気粉じん中の六価クロムの試料採取及び試験液の調製

### 1 試薬

試薬にクロム又は三価クロム化合物が含まれると、一連の操作の間に酸化されて六価クロム化合物になる可能性があることから、使用する試薬等の不純物レベルをあらかじめ確認し、全クロムの濃度ができるだけ低いものを用いる。

#### (1) 水（超純水）

JIS K 0557 の A3 グレード以上のものとし、全クロムのブランク値が極力少ないもの。

#### (2) 炭酸水素ナトリウム、硝酸、ふっ化水素酸（注4）

JIS 規格特級又はこれと同等以上の純度のものとし、全クロムのブランク値が極力少ないもの。

### 2 器具及び装置

#### (1) 試料採取装置

下記の a) ～e) を図1のように接続する。試料採取用フィルタに直射日光が当たったり、雨粒が付着したりすると、六価クロムの濃度を過大評価・過小評価する要因となるため、フィルタホルダ周囲はフードやカバーで覆うとともに、設置時の開口部の向きやカバーの形状にも注意する（注5）。また、器具類からの汚染等にも十分注意する。

#### a) フィルタホルダ（注6）

フィルタホルダは片側開放式一般環境用のもので、図2のように直径47 mm のアルカリ含浸フィルタを破損することなく漏れのないように装着でき、ポンプ等と接続し大気を吸引できる構造のもの（注7）。対象物質の溶出が起りにくいようオール樹脂製又はクロムフリーの材質のもの。試料空気やアルカリ含浸フィルタが接する部分の材質は、ふっ素樹脂又はポリプロピレン等の樹脂とする。

#### b) アルカリ含浸フィルタ

JIS P 3801 ろ紙（化学分析用）に規定される定量用ろ紙5種Cに、本節の3の(1)の a) に従い炭酸水素ナトリウムを含浸処理したものを使用する（注8）。フィルタのサイズは直径47 mm とする（注7）。

#### c) ポンプ

a) ～c) を装着した状態で、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、24時間以上連続的に使用できるもの。圧力損失による吸引量の低下を起こしにくく、脈動の少ないもの。

#### d) 流量調整装置

設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。

#### e) 流量測定部

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータ等、0.1 L/min の桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有し、積算流量の測定が可能なもの。

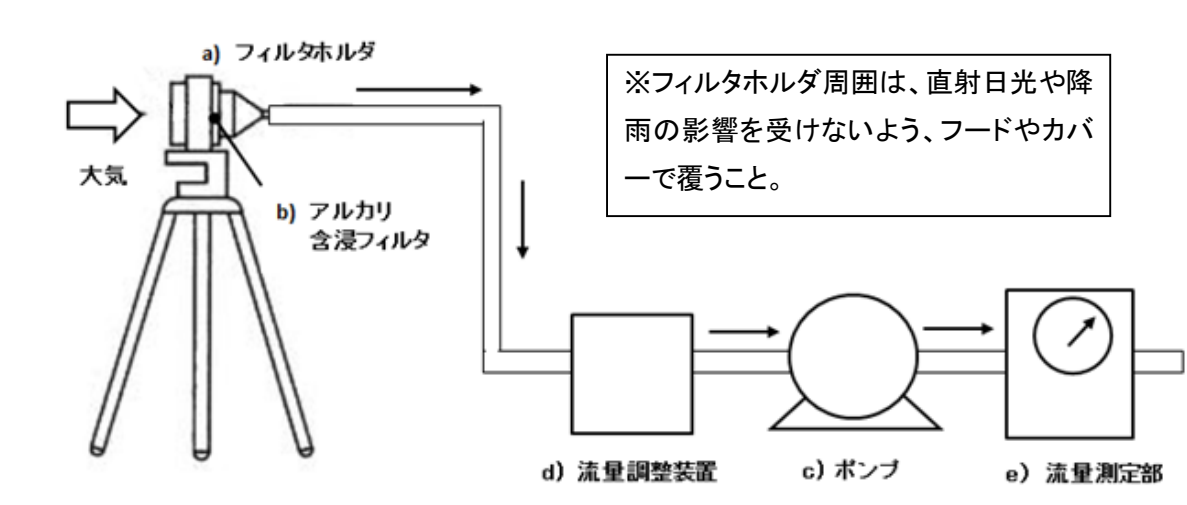


図1 六価クロムの試料採取装置概要

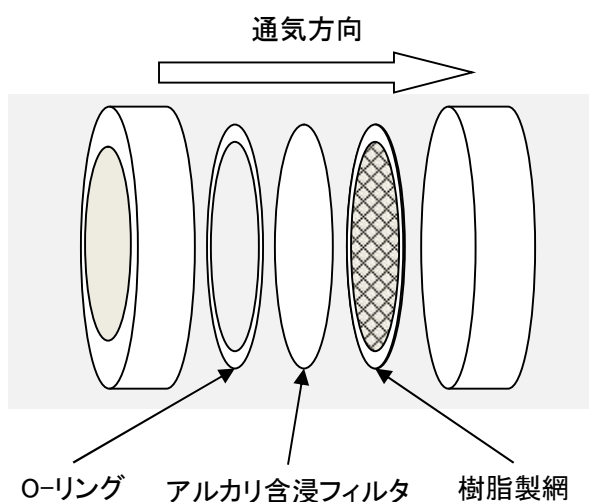


図2 フィルタホルダの構成例

(2) 超音波発生装置

抽出用容器を浸漬できる水槽を備えたもの。

(3) 抽出用容器 (注6)

前処理操作に従ってアルカリ性の溶液で抽出操作を行った時に六価クロムの溶出や吸着がなく、容量 10mL 程度の樹脂製の試験管等。

(4) 注射筒 (注6)

樹脂製で、六価クロムの溶出や吸着がないもの。

(5) ディスクフィルタ (注6)

水溶液のろ過用で(4)の注射筒に接続可能なもの。六価クロムの溶出や吸着がないもの。

### (6) オートサンプリング用バイアル

内容量1～数 mL 程度のもの。六価クロムの溶出や吸着がないもの。

## 3 試料採取及び試験液の調製

大気粉じん中の六価クロムの濃度は、三価クロムの酸化の影響による過大評価や、共存する還元性物質の影響による過小評価が確認されているため（第6節の6を参照）、六価クロムの測定にあたっては、試料採取から前処理、測定に至るまで細心の注意を払って操作する。

### (1) 試料採取の準備

#### a) アルカリ含浸フィルタの作成（注8）

アルカリ含浸フィルタの作成は、試料採取時期に合わせて行い、同時に作成したものを同じロットとして管理する。

なお、フィルタ中に含まれるクロム化合物が一連の操作で除去しきれず、保管中にアルカリ含浸フィルタ内で酸化されて六価クロムとなる可能性があるため、試料採取前に b) で詳述するアルカリ含浸フィルタのブランク値確認を行う。

- ① 必要枚数の5種Cフィルタを(1+9)硝酸+(2+98)ふっ化水素酸に浸し、個々のフィルタが酸と接触するように軽く混ぜ、2時間程度静置してフィルタ中のクロムを溶出させる（注9）。直径47 mmのフィルタであれば、酸200 mLに対して40枚程度までとする（注10）。このフィルタを1枚ずつ、水分をできるだけ除去し、別の容器に調製した(1+9)硝酸+(2+98)ふっ化水素酸に移し、さらに2時間程度浸す。
- ② 水を入れた容器にこのフィルタを移し、フィルタ中の酸を水の中へ溶かし出す。水のpHが中性になるまで、水を取り替え、フィルタ中の酸を取り除く。
- ③ このフィルタの水分をできるだけ除去し、0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に移す。フィルタ同士が密着しないように3分間ゆっくりとかき混ぜる。このフィルタを1枚ずつ、水分をできるだけ除去し、別の容器に調製した0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に移し、3分間ゆっくりとかき混ぜる。同様にもう一度、別の容器に調製した0.12 mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液に移し、3分間かき混ぜる。
- ④ 清浄なシャーレ等に取り出し、遮光したデシケータ内等で乾燥する（注11）。（第6節の1の(1)を参照）
- ⑤ 乾燥後のアルカリ含浸フィルタは、清浄な容器に移して密封し、速やかに冷凍保管する。

#### b) アルカリ含浸フィルタのブランク値の確認

作成したアルカリ含浸フィルタは、試料採取前に同じロット中の10%以上の割合で本項の(3)以降の操作を行ってブランク値を求める。ブランク値を式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算した値及び3試料以上のブランク値から式(4)（第3節又は第4節の4を参照）により算出した定量下限値が、目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する。これを超える場合は、同じロットのアルカリ含浸フィルタはすべて使用しない（注12）。

#### c) アルカリ含浸フィルタの試料採取時までの保管と運搬

アルカリ含浸フィルタは、温度、湿度及び光の影響でブランク値が変化するため、フィルタ作成後は速やかに密封及び遮光して冷凍し、使用直前まで冷凍保管する（注13）。（第6節の1の(2)を参照）

また、試料採取地点までの移送では、クロムの形態変化を抑えるため、あらかじめアルカリ含浸フィルタをフィルタホルダに取り付けた状態でフィルタホルダごと容器又は袋に入れて密封し、アルミ蒸着袋等で遮光し、確実に冷蔵又は冷凍した状態で運搬する。

### (2) 試料採取

図2のように試料採取用のアルカリ含浸フィルタを装着したフィルタホルダを図1のように各部と接続し、大気を5 L/minで24時間採取する（注14）。試料採取中は、直射日光や降雨の影響を受けず、外気温と温度差が生じないように通気が充分確保された状態とし、試料採取用フィルタとトラベルブランク試験用フィルタを同じ環境になるよう設置する（注5）。

試料採取後のアルカリ含浸フィルタは、クロムの形態変化を抑えるため、大気粉じん捕集面を上方に向けてフィルタホルダごとアルミホイル等で包んで容器又は袋に入れて密封し、アルミ蒸着袋等で遮光し、確実に冷蔵又は冷凍した状態で運搬する。

トラベルブランク試験用として、試料採取用フィルタと同じロットのアルカリ含浸フィルタを用意し、試料採取操作を除いて試料採取用フィルタと温度、湿度及び光の影響が同じになるように持ち運び、取り扱う。具体的には、試料採取準備中（試料採取用フィルタの開封時点から試料採取を開始するまでの間）はトラベルブランク試験用フィルタを開封しておき、試料採取の開始後、再び密封して試料採取用フィルタと温度と日射の履歴が同じになるよう側に置いておく。試料採取終了時に再びトラベルブランク試験用フィルタを開封し、試料採取用フィルタの密封と同時に密封し、試料採取用フィルタと同様に遮光状態で運搬し冷凍保管する。六価クロムのトラベルブランク試験は、他の有害大気汚染物質と異なり、運搬中の汚染を確認するのみならず、温度、湿度及び光の影響を補正する目的で行う（補正の方法については第5節の1を参照）。また、一連の測定における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、そのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は地点ごと採取ごとに3試料以上実施することとするが、温度、湿度及び光の影響が同等とみなせる場合には同じトラベルブランク値を使ってよい（注15）。トラベルブランク試験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る数のトラベルブランク試験を行う。

2重測定用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

### (3) 試験液の調製

フィルタホルダより取り外したアルカリ含浸フィルタから六価クロムを水で抽出し、試験液を調製する。試料採取後の形態変化を防ぐため、採取後は速やかに試験液の調製から分析操作まで実施する。試料を保管する場合は、アルカリ含浸フィルタを冷凍保管して1週間以内に分析操作を終了する。試験液を放置すると形態変化が起こりやすいので、試験液での保管はせず、抽出後

は速やかに分析操作を行う。

- ① 大気粉じんを捕集したアルカリ含浸フィルタを抽出用容器に入れ、水 5 mL を加え、超音波発生装置の水槽内で氷冷しながら 30 分間超音波を照射して六価クロムを抽出する（注 16）。
- ② この抽出液を注射筒に取り、ディスクフィルタを取り付けてろ過する。得られたろ液をオートサンプラ用バイアルに移し、試験液とする。

#### (4) 操作ブランク試験液及びトラベルブランク試験液の調製

操作ブランク試験として試料採取用フィルタと同じロットのアルカリ含浸フィルタについて、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フィルタと同様な操作をしたアルカリ含浸フィルタについて、それぞれ(3)の操作をして操作ブランク試験液及びトラベルブランク試験液を調製する。

なお、操作ブランク試験は採取試料の分析に先立って行い、5 試料以上実施する。

#### (5) 2重測定用試験液の調製

試料採取用フィルタと同一条件で試料を採取したアルカリ含浸フィルタについて(3)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。



### 第3節 イオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法

イオンクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析法（以下、IC-ICP-MS法）は、イオンクロマトグラフにより目的とする物質を分離し、その下流側に接続したICP-MS装置により、物質を構成する元素情報を時間軸と元素質量強度のクロマトグラムとして得る分析法である。

#### 1 試薬

##### (1) 水（超純水）

第2節の1の(1)に準ずる。

##### (2) 炭酸水素ナトリウム（注4）

第2節の1の(2)に準ずる。

##### (3) 溶離液調製用試薬

硫酸アンモニウム、アンモニア水、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等（注4）。JIS規格特級又はこれと同等以上の純度のものとし、全クロムのブランク値が極力少ないもの。

##### (4) 標準物質（ニクロム酸カリウム）

容量分析用標準試薬（JIS K 8005）又はこれと同等以上の試薬。

##### (5) 標準原液（1 mg/mL）

ニクロム酸カリウムを100°Cにて1時間加熱し、放冷して室温に戻す。この0.283 gを水に溶解して全量フラスコ（100 mL）に移し、水を加えて定容する。

六価クロムのトレーサビリティが保証されている市販品を用いてもよい。

##### (6) 希釈溶媒

第2節の3の(3)で得られた試験液と、炭酸水素ナトリウムの濃度が同じ弱アルカリ性溶液を調製する。本節の3の(1)で同等のピークが得られる場合は、水等を用いてもよい。

##### (7) 標準溶液（0.1 µg/mL）

標準原液（1 mg/mL）1 mLを全量フラスコ（100 mL）に取り、希釈溶媒を加えて定容する。この溶液1 mLを全量フラスコ（100 mL）に取り、希釈溶媒を加えて定容し、標準溶液とする。

#### 2 器具及び装置

##### (1) オートサンプラ用バイアル

第2節の2の(6)に準ずる。

##### (2) イオンクロマトグラフ

JIS K 0124に規定される高速液体クロマトグラフで、下記のa)～e)を図3のように導管で接続する。

##### a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。溶

離液や反応液と接する部分の材質に金属を用いていないもの。

b) 試料注入装置

試験液 100～500  $\mu\text{L}$  程度の一定量を精度よく注入できる構造であること。

c) カラム

使用する溶離液の pH で使用可能な高容量陰イオン交換樹脂を充填したもので、六価クロムのピークが十分に保持されるもの（注 17）。

d) カラム槽

カラムの分離能を一定に保ち定量精度を確保するため、溶離液とカラムの温度を維持するもの。

e) 溶離液（イオンクロマトグラフで用いる移動相）

例として、①100 mmol/L 硫酸アンモニウム-40 mmol/L アンモニア水、②35 mmol/L 水酸化カリウム、③10 mmol/L 炭酸ナトリウム-10 mmol/L 炭酸水素ナトリウム、又は④20 mmol/L 硝酸アンモニウム-20 mmol/L アンモニア水（注 18）。

(3) ICP-MS 装置

JIS K0133 高周波プラズマ質量分析通則で規定する ICP 質量分析計で、試料導入部、イオン化部、インターフェース部、イオンレンズ部、コリジョン・リアクションセル部、質量分離部、イオン検出部、ガス制御部、真空排気部、システム制御部及びデータ処理部で構成される。

試料導入部は液体試料導入用のネブライザーとスプレーチャンバーを用い、イオンクロマトグラフのカラム出口とネブライザーを導管で接続する。データ処理部は、得られた信号（質量強度）をクロマトグラムとして表示し定量に必要な波形処理等を行うことが可能なもの。

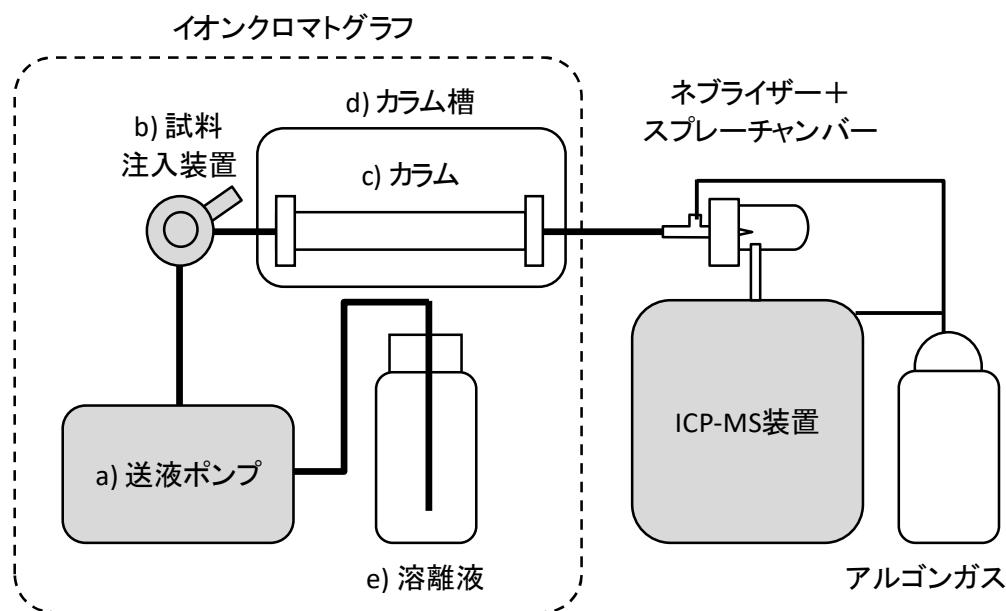


図 3 IC-ICP-MS 法 システム構成

### 3 試験操作

#### (1) IC-ICP-MS 条件の設定と機器の調整

イオンクロマトグラフ及び ICP-MS 装置を用いた分析条件の具体例を第6節の4に示す。分析条件は、標準溶液だけではなく第2節の3の(3)で調製した試験液、又は試験液に標準溶液を添加した溶液を測定して、ピークの形状と強度を確認し選定する（注19）。

#### (2) 試験液の測定

- ① 第2節の3の(3)で調製した試験液をイオンクロマトグラフに注入して測定を開始し、そのクロマトグラムを記録する。
- ② 六価クロムと保持時間が一致するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- ③ 六価クロムのピーク面積又はピーク高さを用い、あらかじめ作成した検量線から注入した試験液中の六価クロムの濃度を求める。

#### (3) 検量線の作成

- ① 標準溶液（0.1 µg/mL）を希釈溶媒で希釈し、検量線作成用標準濃度系列を作成する。目標定量下限値（大気中の濃度への換算値で 0.08 ng/m<sup>3</sup>）をまたぐ濃度設定となるように、ゼロを入れて5段階以上の標準濃度系列を作成し、オートサンプラ用バイアルに移して検量線作成用標準溶液とする。この検量線作成用標準溶液は用時調製する。
- ② 検量線作成用標準溶液をイオンクロマトグラフに注入し、(2)の①②の操作を行って、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- ③ 六価クロムの濃度とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する（注20）。

#### (4) 操作ブランク試験液の測定

第2節の3の(4)で調製した操作ブランク試験液について、(2)の操作を行って操作ブランク値を求める。操作ブランク値を式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算した値及び操作ブランク値から式(4)（本節の4を参照）により算出した定量下限値が、目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する（注12）。

#### (5) トラベルブランク試験液の測定

第2節の3の(4)で調製したトラベルブランク試験液について、(2)の操作を行ってトラベルブランク値を求める。トラベルブランク値から式(4)（本節の4を参照）により算出した定量下限値が、目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する（注21）。

#### (6) 装置の感度変動試験

検量線作成用標準溶液の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。装置の感度が安定していることが確認できればその範囲内で実施頻度を減らしてもよいが、試験液の保存性も考慮して再測定が可能な期間内で実施頻度を決定する。また、測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合には、速やかに感度変動試験を行い、その原因と感度変動との関係を確認する。

感度の変動は、検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、±10%以内であることが望ましい。20%を超える感度変動が生じた場合はその原因を取り除き、それ以前に

測定した試料の再分析を行う。

なお、一連の測定における信頼性を確保するため、前もって感度変動試験について十分検討しておき、そのデータを提示できるようにしておく。

#### (7) 2重測定試験液の測定

第2節の3の(5)で調製した2重測定試験液について、(2)の操作を行って六価クロムの濃度を測定し、式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算する。定量下限値を上回る各測定値に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する（式(2)）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因を取り除き再度試料採取を行う。

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

$C_1$ 、 $C_2$ ：2重試験により得られた個々の測定値。

2試料より多く測定値がある場合は、その最大値と最小値。

#### 4 検出下限値、定量下限値の算出

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の検量線作成用標準溶液について、3の(2)の操作を行って測定値を求め、式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算する。5試料以上を測定した時の標準偏差（ $s$ ）から、式(3)及び式(4)により検出下限値及び定量下限値を算出する。

ただし、本節の3の(4)で操作ブランク試験液より六価クロムのピークが得られた場合には、操作ブランク試験液について同様の操作を行って得られた標準偏差と、検量線作成時の最低濃度から得られた標準偏差を比較して、大きい方を用いて計算する。

この測定は機器の分析条件を設定した場合に1回以上行い、算出した定量下限値が目標定量下限値（ $0.08 \text{ ng/m}^3$ ）以下であることを確認する。

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

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\text{ng/m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

## 第4節 イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法

イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法（以下、IC-PC法）は、イオンクロマトグラフにより目的とする物質を分離し、その下流側で、反応液と反応させ、目的物質の発色に伴う吸光度の変化を吸光光度検出器により、時間軸と吸光度強度のクロマトとして得る分析法である。

### 1 試薬

#### (1) 水（超純水）

第2節の1の(1)に準ずる。

#### (2) 炭酸水素ナトリウム（注4）

第2節の1の(2)に準ずる。

#### (3) 溶離液調製用試薬

硫酸アンモニウム、アンモニア水、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等（注4）。第3節の1の(3)に準ずる。

#### (4) 反応液調製用試薬

1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド、メタノール、硫酸（注4）。JIS規格特級又はこれと同等以上の純度のものとし、全クロムのブランク値が極力少ないもの。

#### (5) 標準物質（ニクロム酸カリウム）

第3節の1の(4)に準ずる。

#### (6) 標準原液（1 mg/mL）

第3節の1の(5)に準ずる。

#### (7) 希釈溶媒

第3節の1の(6)に準ずる。

#### (8) 標準溶液（0.1 µg/mL）

第3節の1の(7)に準ずる。

### 2 器具及び装置

#### (1) オートサンプラ用バイアル

第2節の2の(6)に準ずる。

#### (2) イオンクロマトグラフ

JIS K0124に規定される高速液体クロマトグラフで、下記のa)～h)を図4のように導管で接続し、得られた信号（吸光度）をクロマトグラムとして表示し定量に必要な波形処理等を行うデータ処理部を持つもの。

##### a) 送液ポンプ

第3節の2の(2)のa)に準ずる。

b) 試料注入装置

第3節の2の(2)のb) に準ずる。

c) カラム

第3節の2の(2)のc) に準ずる。

d) カラム槽

第3節の2の(2)のd) に準ずる。

e) 溶離液

例として、①100 mmol/L 硫酸アンモニウム-40 mmol/L アンモニア水、②40 mmol/L 水酸化カリウム、又は③10 mmol/L 炭酸ナトリウム-10 mmol/L 炭酸水素ナトリウム (注 22)。

f) 反応液

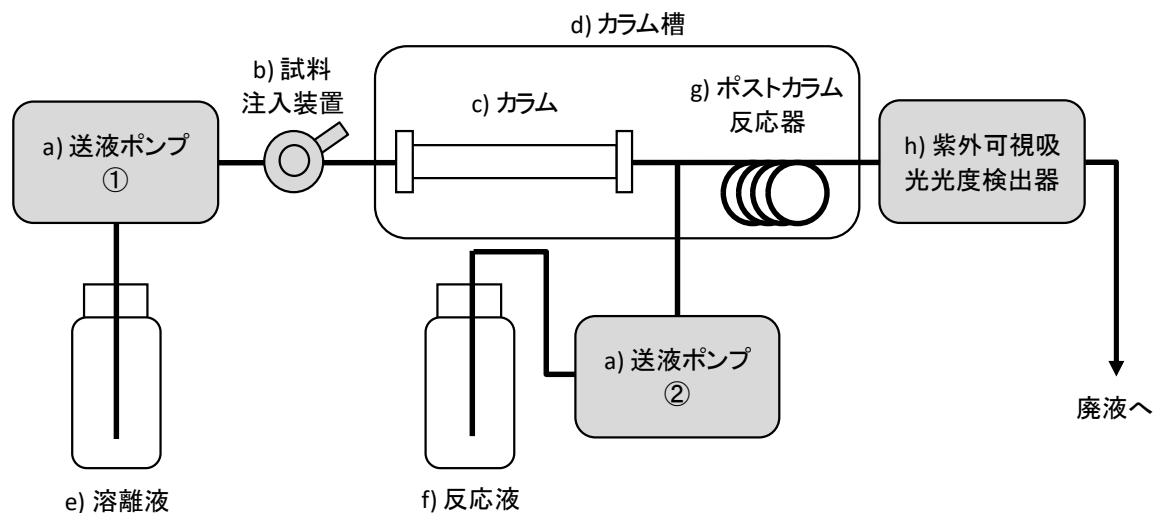
1,5-ジフェニルカルボノヒドラジドをメタノールに溶解後、硫酸酸性とした水溶液。例えば、2 mmol/L 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸 (注 23)。

g) ポストカラム反応器

溶離液と反応液が十分に混合できる構造のもので、接液部はポリエタノールエーテルケトン、ポリエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂等の樹脂製とする (注 24)。カラムと検出器の間に位置し、一定の温度を維持する。

h) 検出器

紫外可視吸光光度検出器。波長 520-540 nm の間で適切な条件に設定する。



※反応液が硫酸酸性のため、導管を含めた接液部の材質に注意する。

図4 イオンクロマトグラフの構成

### 3 試験操作

#### (1) イオンクロマトグラフ条件の設定と機器の調整

IC-PC 法におけるイオンクロマトグラフの分析条件の具体例を第6節の5に示す。分析条件は、

標準溶液だけでなく第2節の3の(3)で調製した試験液、又は試験液に標準溶液を添加した溶液を測定して、ピークの形状と強度を確認し選定する（注25）。

## (2) 試験液の測定

- ① 第2節の3の(3)で調製した試験液をイオンクロマトグラフに注入して測定を開始し、そのクロマトグラムを記録する。
- ② 六価クロムと保持時間が一致するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- ③ 六価クロムのピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から注入した試験液中の六価クロムの濃度を求める。

## (3) 検量線の作成

- ① 六価クロムの標準溶液（0.1 µg/mL）を希釈溶媒で希釈し、検量線作成用標準濃度系列を作成する。目標定量下限値（大気中の濃度に換算した値で0.08 ng/m<sup>3</sup>）をまたぐ濃度設定となるように、ゼロを入れて5段階以上の標準濃度系列を作成し、オートサンプリング用バイアルに移して検量線作成用標準溶液とする。この検量線作成用標準溶液は用時調製する。
- ② 検量線作成用標準溶液について、(2)の①②の操作を行って、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- ③ 六価クロムの濃度とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する（注20）。

## (4) 操作ブランク試験液の測定

第2節の3の(4)で調製した操作ブランク試験液について、(2)の操作を行って操作ブランク値を求める。操作ブランク値を式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算した値及び操作ブランク値から式(4)（本節の4を参照）により算出した定量下限値が目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する（注12）。

## (5) トラベルブランク試験液の測定

第2節の3の(4)で調製したトラベルブランク試験液について、(2)の操作を行ってトラベルブランク値を求める。トラベルブランク値から式(4)（本節の4を参照）により算出した定量下限値が、目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する（注21）。

## (6) 装置の感度変動試験

検量線作成用標準溶液の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。装置の感度が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよいが、試料の保存性も考慮して再測定が可能な期間内で実施頻度を決定する。また、測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合には、速やかに感度変動試験を行い、その原因と感度変動との関係を確認する。

感度の変動は、検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認するが、±10%以内であることが望ましい。20%を超えた感度変動が生じた場合はその原因を取り除き、それ以前に測定した試料の再測定を行う。

なお、一連の測定における信頼性を確保するため、前もって感度変動試験について十分検討しておく、そのデータを提示できるようにしておく。

#### (7) 2重測定試験液の測定

第2節の3の(5)で調製した2重測定試験液について、(2)の操作を行って六価クロムの濃度を測定し、式(5)（第5節の1を参照）により大気中六価クロムの濃度を算出する。定量下限値を上回る各測定値に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する（式(2)）。差が大きい時には原則として欠測扱いとし、その原因を取り除き再度試料採取を行う。

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

$C_1$ 、 $C_2$ ：2重試験により得られた個々の測定値。

2試料より多く測定値がある場合は、その最大値と最小値。

#### 4 検出下限値、定量下限値の算出

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の検量線作成用標準溶液について、3の(2)の操作を行って測定値を求め、式(5)（第5節の1を参照）により大気中の濃度に換算する。5試料以上を測定した時の標準偏差（ $s$ ）から、式(3)及び式(4)により検出下限値及び定量下限値を算出する。

ただし、本節の3の(4)で操作ブランク試験液より六価クロムのピークが得られた場合には、操作ブランク試験液について同様の操作を行って得られた標準偏差と、検量線作成時の最低濃度から得られた標準偏差を比較して、大きい方を用いて計算する。

この測定は機器の分析条件を設定した場合に1回以上行い、算出した定量下限値が目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であることを確認する。

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

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\text{ng/m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式(4)}$$



## 第5節 大気粉じん中の六価クロムの濃度の算出及び結果の報告

大気粉じん中の六価クロムの濃度の算出及び結果報告は、下記の手順に従うこととするが、その測定値の単位は  $\text{ng}/\text{m}^3$  で極めて微量であることから、試料採取時の環境、使用する機材や試薬等からの予期せぬ汚染、また、六価クロムが持つ不安定さから、採取試料の測定や、操作ブランク試験、トラベルブランク試験において、異常値が発生することがある。異常と考えられる測定値が得られた場合には、再測定を実施する。

### 1 濃度の算出及び結果の報告

#### (1) 六価クロムの濃度の算出

第3節又は第4節の3の(2)及び(5)で得られた結果から、式(5)を用いて大気粉じん中の六価クロムの濃度を算出する。

ただし、トラベルブランク値が操作ブランク値より高く、3試料以上のトラベルブランク値から式(4) (第3節又は第4節の4を参照) により算出した定量下限値が目標定量下限値 ( $0.08 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) より大きく、式(5)により算出した大気粉じん中の六価クロムの濃度がトラベルブランク値から算出した定量下限値より小さいときは、原則として欠測扱いとし、原因を取り除いた後試料採取からの再測定を行う (注26)。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E}{V_{20}} \dots\dots\dots \text{式(5)}$$

C : 大気粉じん中の六価クロムの濃度 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

$M_s$  : 試料採取用フィルタから調製した試験液の六価クロムの濃度 ( $\text{ng}/\text{mL}$ )

$M_b$  : トラベルブランク値 ( $\text{ng}/\text{mL}$ )

ただし、トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、操作ブランク値とする。

E : 試験液の量 (mL)

$V_{20}$  : 気温  $20^\circ\text{C}$ 、大気圧  $101.3 \text{ kPa}$  における捕集量 ( $\text{m}^3$ )

#### (2) 関連情報の報告

六価クロムの濃度の報告に合わせ、関連する次の情報を報告する。

##### a) 全クロムの濃度及び浮遊粉じんの濃度

六価クロムの測定と同一地点で、全クロムの濃度及び浮遊粉じんの濃度を測定する。これらの測定方法は、本マニュアルの第5部第1章に示されている。

##### b) 浮遊粒子状物質 (以下、SPM) の濃度

六価クロム測定地点近傍の常時監視測定局等のSPMの測定値を報告する。報告値は六価クロムの試料採取時間の平均値とする。

c) 気温、湿度及び天候

六価クロム測定地点で実測されたもの、又は近傍の常時監視測定局や気象台等のものを報告する。気温及び湿度の報告値は、六価クロムの試料採取時間の平均値とする。

- (注1) フィルタに捕集した粉じんやフィルタを通過するガス状物質には様々な化学物質が存在し、試料採取中や保管中に六価クロムの還元を引き起こし、六価クロムの濃度を低く見積もる可能性がある。一方で、特に高温期にフィルタ中又は粉じん中の三価クロムの一部が六価クロムに酸化され、六価クロムの濃度を高く見積もる可能性がある。
- (注2) 更に低いレベルの基準値として、WHO 欧州事務局ガイドラインが  $0.25 \text{ ng/m}^3$  を定めており、将来的にはその 10 分の 1 である  $0.025 \text{ ng/m}^3$  まで測定できることが望ましい。
- (注3) 「クロム及び三価クロム化合物」は、「六価クロム化合物」と並び優先取組物質に選定されている。
- (注4) 試薬グレードは未開封の状態での保証であり、開封後は試薬のグレード保証とはならないことから、保管管理に注意する。
- (注5) 例として、①百葉箱の中に試料採取用フィルタとトラベルブランク試験用フィルタを設置する、②飲料用 PET ボトルの底を抜きアルミテープを巻いて遮光したものをフィルタホルダにかぶせ同じボトルの中にトラベルブランク試験用フィルタも設置する、等の方法が挙げられる。第6節の2を合わせて参照のこと。  
なお、同じ地点で継続的に測定する場合は、フィルタホルダの向きが毎回変わることがないように注意する。
- (注6) 器具等は、六価クロム及び全クロムのブランク値が低くなるよう、使用前に水、酸、アルカリ等で十分に洗浄しておく。
- (注7) 面積の小さいフィルタで捕集すると単位面積当たりの粉じん量が増えるので、フィルタ径は大きいほうがよいが、フィルタが大きくなることでブランク値が増えるので、ここでは直径  $47\text{mm}$  としている。アルカリ含浸フィルタのブランク値が精度管理に影響を与えないほど低ければ、より直径の大きいフィルタを使用してもよい。
- (注8) 還元性物質による影響を防ぐために、セルロースフィルタを  $0.12 \text{ mol/L}$  炭酸水素ナトリウム溶液の含浸により弱アルカリ性に処理し、採取流量を少なくしている。一方で、アルカリ条件下では、特に高温期にフィルタ中又は粉じん中の三価クロムの一部が六価クロムに酸化されることから、その影響を最小化するため、フィルタのアルカリ処理を弱アルカリ性に留めている。
- (注9) 検証試験では、硝酸に加えてふっ化水素酸も用いて洗浄することで、フィルタに含まれる全クロムを低減し、アルカリ含浸フィルタのブランク値のばらつきが小さく、定量下限値がより低くなった。
- (注10) 酸の液量に対してフィルタ枚数が多いと、洗浄の効果が低下する。
- (注11) 検討実験では、真空デシケータ、ガス置換デシケータ（窒素、又は HEPA フィルタ等により除じんした空気を通気するもの）を使用することで、アルカリ含浸フィルタのブランク値を下げる事が出来た。
- (注12) ブランク値を大気中の濃度に換算した値が目標定量下限値 ( $0.08 \text{ ng/m}^3$ ) を超える場合には、試薬や器具からの汚染、実験室（特にフィルタ作成操作）の環境、分析条件等を確認した後、再度アルカリ含浸フィルタの作成から行い、ブランク値が十分小さくなってから測定する。
- (注13) 作成したアルカリ含浸フィルタを1カ月程度冷凍保管した後に測定したブランク値と、フィルタ作成直後に測定したブランク値とで、差が見られなかったという結果が得られている。
- (注14) フィルタに捕集された粉じん量が多くなると粉じん中の還元性物質が増え、六価クロムが還元されやすくなる。そのため、採取流量をできるだけ少なくするが、目標定量下限値 ( $0.08 \text{ ng/m}^3$ ) を満たす測定法とするため、 $5 \text{ L/min}$  の吸引流量とし、24時間採取する。目標定量下限値を満たすことができれば、これより少ない吸引流量としてもよい。
- (注15) 温度、湿度、光の影響が同等とみなせる場合、すなわち、直射日光や降雨の影響を受けない採取条件で、気象条件が同一とみなせる近傍の採取地点間での同時採取であれば、同じトラベルブランク値を使ってよい。ただし、前もって十分検討しておき、そのデータを提示できるようにしておく。
- (注16) 温度が上昇すると抽出中にフィルタに含まれる三価クロムが酸化し六価クロムの濃度を過大評価する可能性があるため、水温の上昇に注意する。第6節の3を合わせて参照のこと。

- (注 17) 目安として、保持時間が4分以上あり、そのときのピーク幅が40秒以内であること。必要に応じてガードカラムを使用する。
- (注 18) 例示した溶離液の調製方法は次の通り。  
①硫酸アンモニウム 13.2 g を水 500 mL 程度に溶解して全量フラスコ (1000 mL) に移し、アンモニア水 (25%) 3.0 mL を加え、水で定容する。  
②水酸化カリウム 1.96 g を水 500 mL 程度に溶解して全量フラスコ (1000 mL) に移し、水で定容する。  
③炭酸ナトリウム 1.06 g、炭酸水素ナトリウム 0.84 g を水 500 mL 程度に溶解して全量フラスコ (1000 mL) に移し、水で定容する。  
④硝酸アンモニウム 1.60 g を水 500 mL 程度に溶解して全量フラスコ (1000 mL) に移し、アンモニア水 (25%) 1.5 mL を加え、水で定容する。
- (注 19) ピーク強度が小さい又はばらつきが大きいために第3節の4で目標定量下限値 (0.08 ng/m<sup>3</sup>) を下回る定量下限値を得られない場合は、試験液注入量を増やすことや、ICP-MS 装置のコリジョン・リアクションガス条件を最適化するとよい (m/z 52 は、フィルタに含浸した炭酸塩に由来する共存物質が影響する)。六価クロムのピーク付近に共存物質のピークが検出される場合は、溶離液の濃度を変更したり、カラムと溶離液の組み合わせを変更したりするとよい。
- (注 20) 最小二乗法による回帰式は、通常では切片が得られる形 ( $y=ax+b$  : a は傾き、b は切片) で求められるが、このように求めた検量線では、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、濃度範囲が広い場合に、低濃度域の検量線の信頼性を損なうことになり、低濃度試料の測定値の正確さを悪くする場合がある。この問題を回避するためには、濃度ゼロに相当する標準溶液を5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する方法が有効である。
- (注 21) トラベルブランク値が操作ブランク値より高く、トラベルブランク値から算出した定量下限値が目標定量下限値 (0.08 ng/m<sup>3</sup>) より大きくても、第5節の式(5)で算出した大気粉じん中の六価クロムの濃度がトラベルブランク値から算出した定量下限値以上の場合は、これらの測定結果及びトラベルブランク値を採用する。
- (注 22) 例示した溶離液の調製方法は注18に準ずる。  
なお、IC-PC 法で炭酸系の溶離液を選択した場合、溶離液と反応液を混合した時に生成する炭酸ガスにより、ピーク形状が悪くなることがある。この場合は、注入量を減らす、混合器のチューブを長く (10 m 以上) する、検出器と廃液タンク間のチューブを長くして背圧をかける、等が有効である。
- (注 23) 例示した反応液の調製方法は次の通り。  
全量フラスコ (1000 mL) に水 500 mL 程度と硫酸 28 mL を加えた後、メタノール 100 mL に 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド 0.5 g を溶解した液を加え、水で定容する。
- (注 24) 一般的には、内径 0.1mm、長さ 1m 以上のチューブを用いる。チューブの長さは、溶離液と反応液との速やかな混合と反応による発色条件を考慮して、適切な長さとする。
- (注 25) ピーク強度が小さい又はばらつきが大きいために第4節の4で目標定量下限値 (0.08 ng/m<sup>3</sup>) を下回る定量下限値を得られない場合は、試験液注入量を増やすとよい。六価クロムのピーク付近に共存物質のピークが検出される場合は、溶離液の濃度を変更したり、カラムと溶離液の組み合わせを変更したりするとよい。
- (注 26) 試料採取からの再測定でもトラベルブランク値が高く、式(5)で算出した六価クロムの濃度がトラベルブランク値から算出した定量下限値を下回る場合は、トラベルブランク値と測定値の両方を報告し、報告値はトラベルブランク値未満として評価する。本マニュアル第1部第1章の図1を合わせて参照のこと。

## 第6節 大気粉じん中六価クロム化合物の測定方法に関する技術情報

本節は、マニュアルの作成にあたって得られた技術情報を一連の測定の工程順に整理した、参考資料である。

### 1 試料採取の準備(第2節の3の(1))

#### (1) アルカリ含浸フィルタの乾燥方法

##### a) 乾燥時の雰囲気の違いによるブランク値への影響

含浸処理後のフィルタ乾燥方法として、窒素ガス置換デシケータ(表1の乾燥雰囲気:窒素)、除塵空気置換デシケータ(同:除塵空気)及びデシケータ使用なし(同:室内)の3つの方法で、遮光有又は遮光無とした場合の、乾燥開始後21時間後と4~5時間後にそれぞれ冷凍保管したフィルタ(各n=5)について、ブランク値を測定し比較した(表1、表2)。(遮光の方法については、図5を参照)

アルカリ含浸フィルタの作成については、得られたブランク値を式(5)により大気中の濃度に換算した値及びブランク値から式(4)により算出した定量下限値が、目標定量下限値(0.08 ng/m<sup>3</sup>)以下であることが第2節の3の(1)のb)で要求されているが、冷凍するまでに21時間を要した場合、ブランク値(大気中の濃度に換算した値)は0.08 ng/m<sup>3</sup>以下であったものの、ブランク値から算出した定量下限値は、いずれも0.08 ng/m<sup>3</sup>を上回った(表1)。一方、デシケータ内のガスを適切に循環させることでフィルタの乾燥時間を4~5時間とし、含浸処理から冷凍保管までを1日に短縮した場合のブランク値(大気中の濃度に換算した値)及び各ブランク値から算出した定量下限値は、室内・遮光無の試験区分を除き、0.08 ng/m<sup>3</sup>以下であった(表2)。

以上の結果から、アルカリ含浸フィルタの乾燥にガス置換デシケータを使う場合、

- ・乾燥時に遮光すること
- ・ガス(窒素又は除塵空気)を通気すること
- ・短時間で乾燥させること

が有効である。



図5 フィルタ乾燥時のガス置換デシケータの遮光例(左:外観、右:内部)

表1 異なる雰囲気乾燥させたフィルタのブランク値（乾燥時間：21 時間）

乾燥雰囲気	遮光	ブランク値(ng/m <sup>3</sup> ) ave±σ、n=5	定量下限値※ (ng/m <sup>3</sup> )
窒素	有	0.03 ± 0.02	<u>0.20</u>
	無	0.04 ± 0.01	<u>0.12</u>
除塵空気	有	0.05 ± 0.01	<u>0.15</u>
	無	0.08 ± 0.02	<u>0.20</u>
室内	有	0.05 ± 0.02	<u>0.16</u>
	無	0.05 ± 0.01	<u>0.13</u>

※下線は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）を上回ったことを示す。

表2 異なる雰囲気乾燥させたフィルタのブランク値（乾燥時間：4～5 時間）

乾燥雰囲気	遮光	ブランク値(ng/m <sup>3</sup> ) ave±σ、n=5	定量下限値※ (ng/m <sup>3</sup> )
窒素	有	0.007 ± 0.002	0.015
	無	0.010 ± 0.003	0.026
除塵空気	有	0.008 ± 0.002	0.017
	無	0.017 ± 0.004	0.043
室内	有	0.020 ± 0.002	0.023
	無	0.04 ± 0.01	<u>0.11</u>

※下線は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）を上回ったことを示す。

#### b) 真空デシケータを使用した場合のブランク値

真空デシケータ（アズワン製 240GA 型、図6）内で、遮光状態にてフィルタ（n=10）の乾燥を行った。フィルタは目視による乾燥の確認後に冷凍保管し、1週間以内にブランク値の測定を行った。比較のため窒素ガス置換デシケータを用いて同様の操作を行い、結果を表3に示した。

真空デシケータ（-0.098 MPa 以下）を用いた場合のフィルタ乾燥時間は19時間で、窒素ガス置換デシケータを用いた場合の4時間に比べて長かったが、真空デシケータ内で乾燥したフィルタのブランク値（大気中の濃度に換算した値）は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下で、窒素ガス置換デシケータ内で乾燥したフィルタのブランク値と有意差はなかった(p<0.05)。ブランク値から算出した定量下限値は、いずれも0.08 ng/m<sup>3</sup>以下であった。（表3）

以上の結果から、真空デシケータによるフィルタ乾燥の場合、ガス置換デシケータを用いる場合に比べて乾燥時間が長くなることがあるが、ブランク値を大気中の濃度に換算した値及びブランク値から算出した定量下限値が、いずれもマニュアルの要求を満たすことが確認できた。



図6 真空デシケータ内でのフィルタ乾燥（例）

表3 異なる雰囲気乾燥させたフィルタのブランク値

乾燥雰囲気 (乾燥時間)	遮光	ブランク値( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) ave $\pm$ $\sigma$ 、n=10	定量下限値 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )
真空 (19時間)	有	0.010 $\pm$ 0.002	0.023
窒素 (4時間)		0.008 $\pm$ 0.002	0.024

## (2) アルカリ含浸フィルタの保管方法

### a) 乾燥後冷凍保管するまでの時間とブランク値

アルカリ含浸フィルタの乾燥後、冷凍保管するまでの時間がどの程度ブランク値に影響するかを確認するために、窒素ガス置換デシケータでフィルタを遮光・乾燥させた後、速やかに冷凍保管した場合（当日）とデシケータ内で1晩放置後に翌朝に冷凍保管した場合（翌日）とのブランク値（各 n=5）を測定した結果を表4に示した。

乾燥当日及び翌日に冷凍保管したフィルタのブランク値（大気中の濃度に換算した値）はいずれも目標定量下限値（ $0.08 \text{ ng}/\text{m}^3$ ）以下であった。また、それぞれのブランク値から算出した定量下限値は、当日保管の場合は  $0.08 \text{ ng}/\text{m}^3$  以下であったが、翌日保管した場合に  $0.08 \text{ ng}/\text{m}^3$  を上回った。

以上の結果から、フィルタ乾燥開始から冷凍保管までの時間は短い方がよく、フィルタ乾燥後は速やかに冷凍保管することが重要である。

表4 乾燥当日及び翌日に冷凍保管したフィルタのブランク値（乾燥時間：4-5時間）

乾燥雰囲気	遮光	冷凍保管	ブランク値(ng/m <sup>3</sup> ) ave±σ、n=5	定量下限値※ (ng/m <sup>3</sup> )
窒素	有	当日	0.008±0.003	0.028
		翌日	0.02±0.02	<u>0.15</u>

※下線は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）を上回ったことを示す。

b) アルカリ含浸フィルタの保管温度の違いによるブランク値の変化

アルカリ含浸フィルタを冷凍（-20℃）、冷蔵（10℃）、常温（25℃）で保管した場合のブランク値の変化について、冷凍（-20℃）での保管開始から24時間後の値を1.0としたときの比率で示した（表5）。

アルカリ含浸フィルタ保管時の温度によるブランク値の変化が確認されたため、フィルタ作成後の保管は冷凍での保管が必須である。また、試料採取地点までの移送は、クロムの形態変化を抑えるため、冷蔵又は冷凍とし、試料採取用フィルタとトラベルブランク試験用フィルタとで温度差がないように運搬することが重要である。

表5 アルカリ含浸フィルタの各保管条件でのブランク値の経時変化の例  
 （冷凍（-20℃）保存での24時間のブランク値を1.0として、比率を算出）

経過時間	24時間	48時間	96時間	144時間	336時間
冷凍（-20℃）	1.0	1.5	2.5	2.4	3.8
冷蔵（10℃）	1.8	3.3	3.6	7.3	8.1
常温（25℃）	9.8	12.1	12.5	17.4	19.5

c) アルカリ含浸フィルタの保管期間によるブランク値の変化

遮光し窒素通気下で乾燥させたアルカリ含浸フィルタについて、速やかに冷凍保管し、保管当日（0日目）、7、15、42日目にブランク値（各n=5）を測定した（表6）。

上記条件で作成したアルカリ含浸フィルタのブランク値（大気中の濃度に換算した値）は、保管開始から1か月以上経過しても目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）を下回り、大きな変化はなかった。



表6 ブランク値 比較結果

測定項目		単位	ブランク値の経時変化			
			0日目	7日目	15日目	42日目
ブランク 値	測定 n 数	—	5	5	5	5
	n-1	ng/m <sup>3</sup>	(0.007)	(0.011)	(0.013)	(0.009)
	n-2	ng/m <sup>3</sup>	(0.006)	(0.019)	(0.017)	0.012
	n-3	ng/m <sup>3</sup>	(0.006)	(0.019)	(0.011)	(0.011)
	n-4	ng/m <sup>3</sup>	(0.007)	(0.015)	(0.007)	(0.010)
	n-5	ng/m <sup>3</sup>	(0.004)	(0.010)	(0.013)	(0.009)
	平均値	ng/m <sup>3</sup>	(0.006)	(0.015)	(0.012)	(0.010)
	標準偏差	ng/m <sup>3</sup>	0.001	0.004	0.003	0.001

※小数点第3位までの値を示す。括弧書きの値は定量下限値未満を示す。

## 2 試料採取(第2節の3の(2))

### (1) 試料採取用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタの設置方法

#### a) フードやカバーの具体例

試料採取装置については、第2節の2の図1で器具及び装置の接続を示しているが、環境中の一部のクロム化合物が熱、水分、紫外線等により容易に価数変化する特性から、試料採取用フィルタが気象(気温、降雨及び直射日光等)の影響を受けないようにすることが重要である。

また、六価クロムのトラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の影響に加え、温度、湿度及び光の影響の補正も目的としていることから、トラベルブランク試験用フィルタは、試料採取の間、試料採取用フィルタと気象条件が同じになるようその側に置いておく。注5で示した具体的な設置方法について、図7、図8に一例として写真を示した。

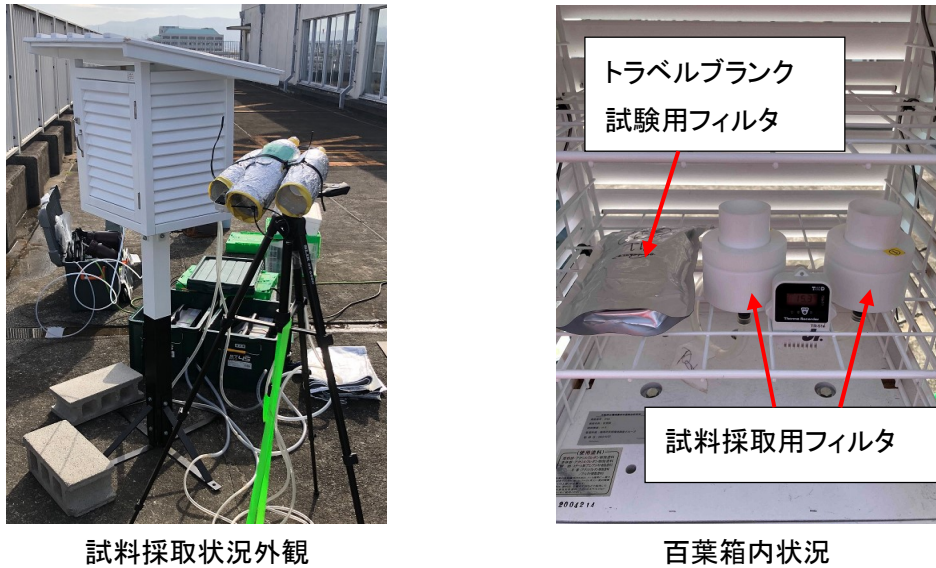


図7 試料採取状況(百葉箱の中に試料採取用フィルタとトラベルブランク試験用フィルタを設置)

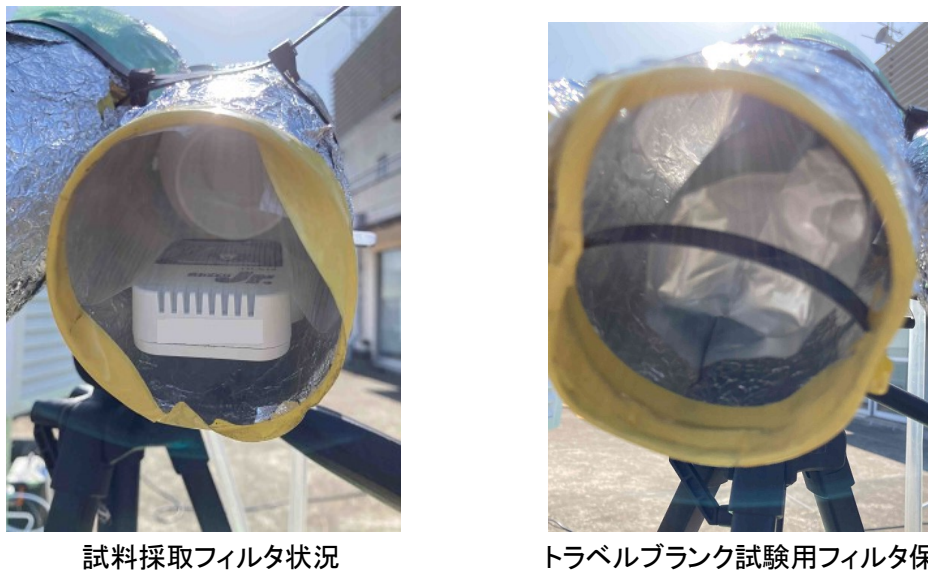


図8 試料採取状況(左:飲料用PETボトルの底を抜きアルミテープを巻いて遮光したものを試料採取用フィルタホルダにかぶせて温度もモニタ、右:PETボトルカバーの中にトラベルブランク試験用フィルタを設置)

b) トラベルブランク試験用フィルタの設置方法の違いによるトラベルブランク値の比較

トラベルブランク試験用フィルタの設置方法について、令和2年度～令和3年度に本マニュアル(平成31年改訂版)を用いて大気粉じん中六価クロム化合物の測定を実施した事業者にはアリングしたところ、以下の3つの方法に大別された。

- A 法：透明ジップ袋にトラベルブランク試験用フィルタを入れ、雨除けの保護カバー（遮光）の内側にセットしたものを、採取用フィルタホルダの周辺に設置する。
- B 法：試料採取用のフィルタホルダにトラベルブランク試験用フィルタをセットし、透明袋に入れて試料採取と同様に準備された保護カバーにセットする。（採取試料との違いは、通気の有無のみ）
- C 法：透明ジップ袋にトラベルブランク試験用フィルタを入れ、専用コンテナ（遮光）内にセットしたものを、採取用フィルタホルダの周辺に設置する。（試料採取用フィルタと温度と日射の履歴が同じにならない可能性があるため、本マニュアル（令和5年改訂版）では推奨しない）

そこで、これら3つの方法と合わせて、図7で示した百葉箱内に設置する方法（以下、百葉箱法）を合わせた4つの方法で、実際にトラベルブランク試験用フィルタを設置し（図9）、トラベルブランク値を比較した（表7、図10）。

採取1回目のトラベルブランク値は、B法>A法>C法>百葉箱法の順となり、平均温度の高い設置方法から順にトラベルブランク値が高くなった。採取2回目のトラベルブランク値は、A法>C法>B法>百葉箱法の順となり、温度の順とは一致しなかった。日射の影響を受ける可能性があるA法とB法、遮光しているC法と百葉箱法とで別個に比較すると、採取1回目と採取2回目の両方で、トラベルブランク値の順と温度の順が一致した。

以上の結果から、六価クロムの測定値は試料採取中の日射の影響を受けることが分かった。




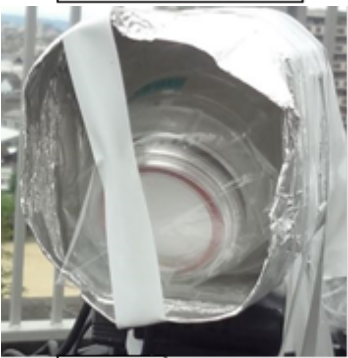


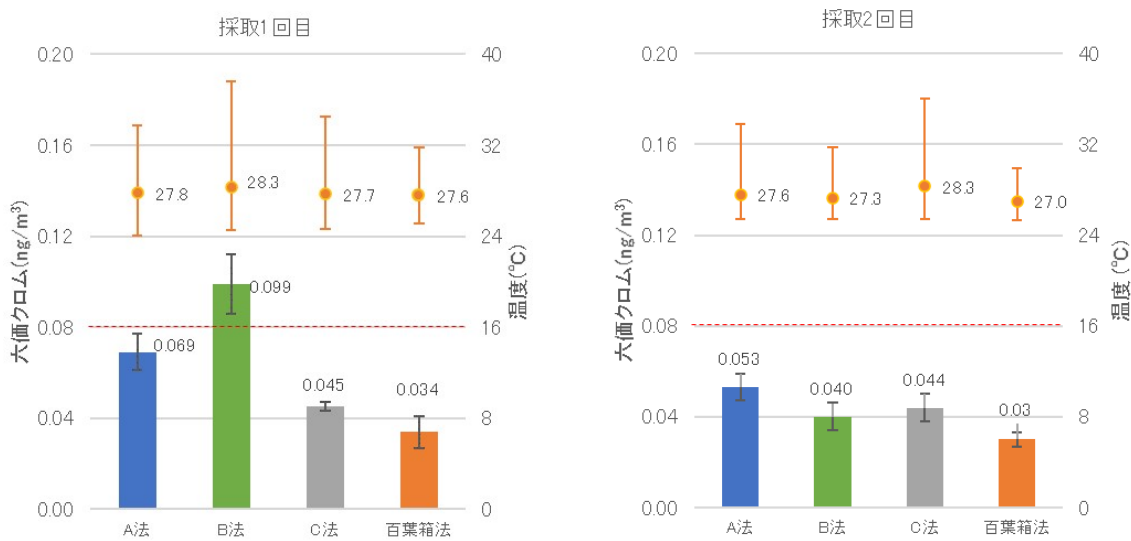
方法	A 法	B 法	C 法	百葉箱法
説明	ジップ袋にフィルタを入れ、雨除けの保護カバー（遮光）の内側にセットし、採取用フィルタホルダの周辺に設置	試料採取用のフィルタホルダにフィルタをセットし、試料採取と同様に準備された保護カバーにセットする。（採取試料との違いは、通気の有無のみ）	ジップ袋にフィルタを入れ、専用コンテナ（遮光）内にセットし、採取用フィルタホルダの周辺に設置	アルミジップ袋にフィルタを入れ、百葉箱内に設置（直射日光は当たらない）
写真	 <p data-bbox="257 662 425 758">トラベルブランクフィルタ</p>  <p data-bbox="392 1260 481 1308">拡大</p>	 <p data-bbox="862 845 1108 933">トラベルブランクフィルタ</p>  <p data-bbox="862 1292 974 1340">拡大</p>	 <p data-bbox="1355 949 1601 1053">トラベルブランクフィルタ</p>	 <p data-bbox="1825 949 2072 1053">トラベルブランクフィルタ</p>

図 9 トラベルブランク試験用フィルタ 設置状況

表7 トラベルブランク値比較結果

測定項目	単位	採取1回目				採取2回目				
		A法	B法	C法	百葉箱法	A法	B法	C法	百葉箱法	
トラベルブランク値	測定n数	—	3	3	3	5	3	3	3	5
	n-1	ng/m <sup>3</sup>	0.062	0.084	(0.043)	(0.024)	0.046	(0.033)	0.052	(0.030)
	n-2	ng/m <sup>3</sup>	0.068	0.104	0.045	(0.031)	0.057	0.042	0.040	(0.031)
	n-3	ng/m <sup>3</sup>	0.077	0.109	0.046	(0.041)	0.057	0.044	0.041	(0.026)
	n-4	ng/m <sup>3</sup>	—	—	—	(0.042)	—	—	—	(0.033)
	n-5	ng/m <sup>3</sup>	—	—	—	(0.033)	—	—	—	(0.028)
	平均	ng/m <sup>3</sup>	0.069	0.099	0.045	(0.034)	0.053	0.040	0.044	(0.030)
	標準偏差	ng/m <sup>3</sup>	0.008	0.013	0.002	0.007	0.006	0.006	0.006	0.003
採取時温度	平均	℃	27.8	28.3	27.7	27.6	27.6	27.3	28.3	27.0
	最高	℃	33.7	37.6	34.5	31.8	33.8	31.7	36.0	29.9
	最低	℃	24.1	24.5	24.6	25.1	25.4	25.4	25.4	25.3

※小数点第3位までの値を示す。括弧書きの値は定量下限値未満を示す。



※六価クロムのエラーバーは標準偏差を、温度のエラーバーは最高と最低を示す。

※赤色破線は目標定量下限値(0.08 ng/m<sup>3</sup>)を示す。

図10 トラベルブランク値比較結果

### 3 試験液の調製(第2節の3の(3))

#### (1) 試料抽出温度

抽出操作開始時の水浴温度を、氷冷(4℃)及び高温(30℃)に調整し、未使用のアルカリ含

浸フィルタについて 30 分間の超音波照射による抽出操作（各 n=5）を行い、得られた試験液のブランク値を測定した（表 8）。

水浴温度を高くした場合（開始時水温 30℃）のブランク値（大気中の濃度に換算した値）は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）以下であったものの、氷冷（開始時水温 4℃）に比べて高くなり、またブランク値から算出した定量下限値は 0.08 ng/m<sup>3</sup> を上回った。

以上の結果から、抽出温度を氷冷とすることで、ブランク値及びブランク値から算出した定量下限値を低く抑えることができると考えられる。

表 8 異なる水浴温度で試料抽出操作を行った場合のブランク値

水浴温度(℃)		ブランク値(ng/m <sup>3</sup> ) ave ± σ、n=5	定量下限値※ (ng/m <sup>3</sup> )
開始時	終了時		
4	7	0.008 ± 0.003	0.028
30	34	0.020 ± 0.009	<u>0.087</u>

※下線は目標定量下限値（0.08 ng/m<sup>3</sup>）を上回ったことを示す。

#### 4 IC-ICP-MS 法(第3節)

##### (1) 分析条件

条件例と標準溶液のクロマトグラムを 4 例示す。

### 条件例 1

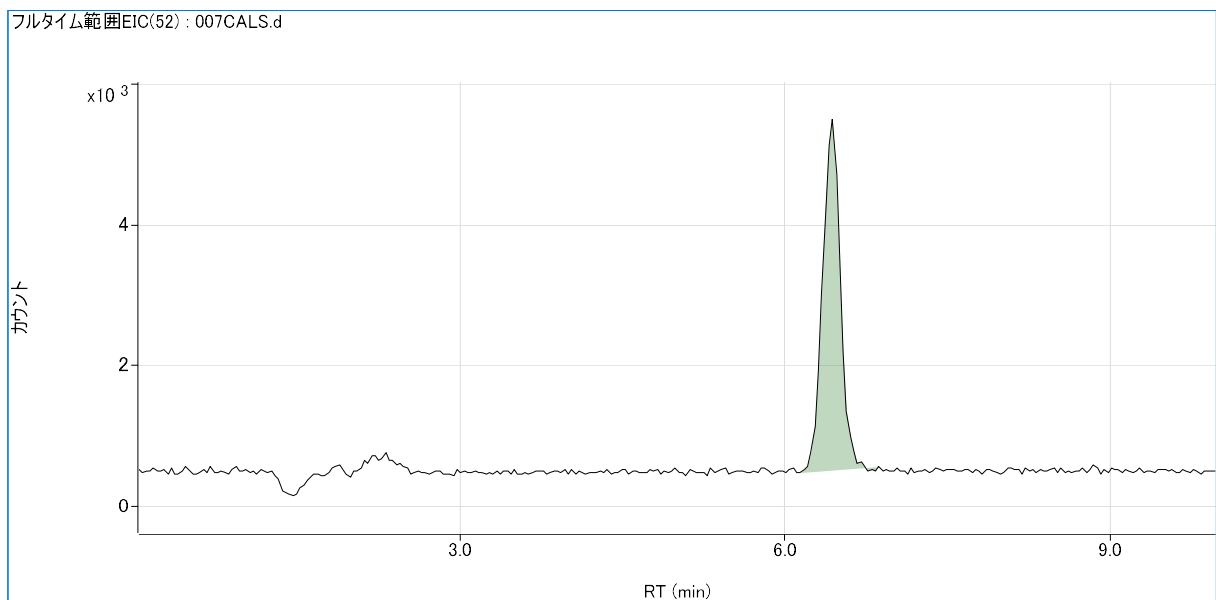
#### イオンクロマトグラフ条件

使用カラム	: 陰イオン交換樹脂 分離カラム (IonPac AS7、内径 4mm、長さ 25cm) 保護カラム (IonPac AG7、内径 4mm、長さ 5cm)
溶離液	: 100mmol/L 硫酸アンモニウム-40mmol/L アンモニア水
温度	: 40°C
流量	: 溶離液 1.2 mL/min
試験液注入量	: 250 $\mu$ L
検出器	: ICP-MS 装置による

#### ICP-MS 装置条件

高周波出力	: 1550 W
キャリアガス流量	: Ar 1.03 L/min
サンプリング位置	: 10 mm
チャンバー温度	: 2°C
試料導入	: ネブライザー
測定質量数	: Cr m/z 52
コリジョン・リアクション ガス	: He 5 mL/min

六価クロム標準溶液 (1 ng/mL) のクロマトグラム



## 条件例 2

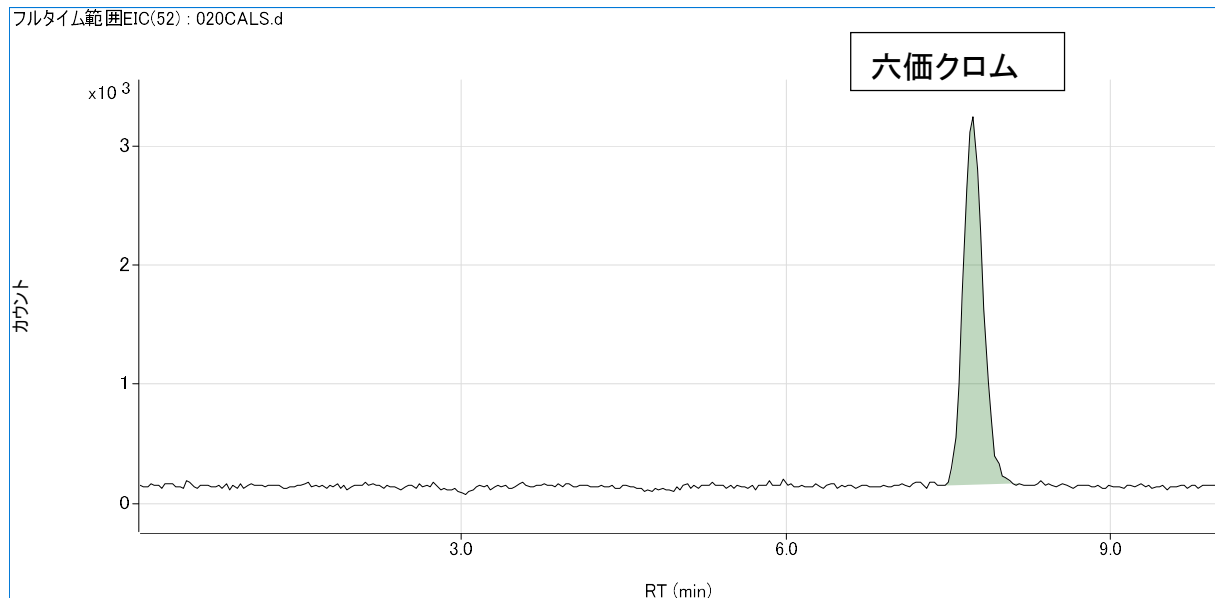
### イオンクロマトグラフ条件

使用カラム	: 陰イオン交換樹脂 分離カラム (IonPac AS20、内径 4mm、長さ 25cm) 保護カラム (IonPac AG20、内径 4mm、長さ 5cm)
溶離液	: 35 mmol/L 水酸化カリウム
温度	: 40°C
流量	: 溶離液 1.0 mL/min
試験液注入量	: 250 $\mu$ L
検出器	: ICP-MS 装置による

### ICP-MS 装置条件

高周波出力	: 1550 W
キャリアガス流量	: Ar 1.03 L/min
サンプリング位置	: 10mm
チャンバー温度	: 2°C
試料導入	: ネブライザー
測定質量数	: Cr m/z 52
コリジョン・リアクション ガス	: He 5 mL/min

六価クロム標準溶液 (1 ng/mL) のクロマトグラム





### 条件例 3

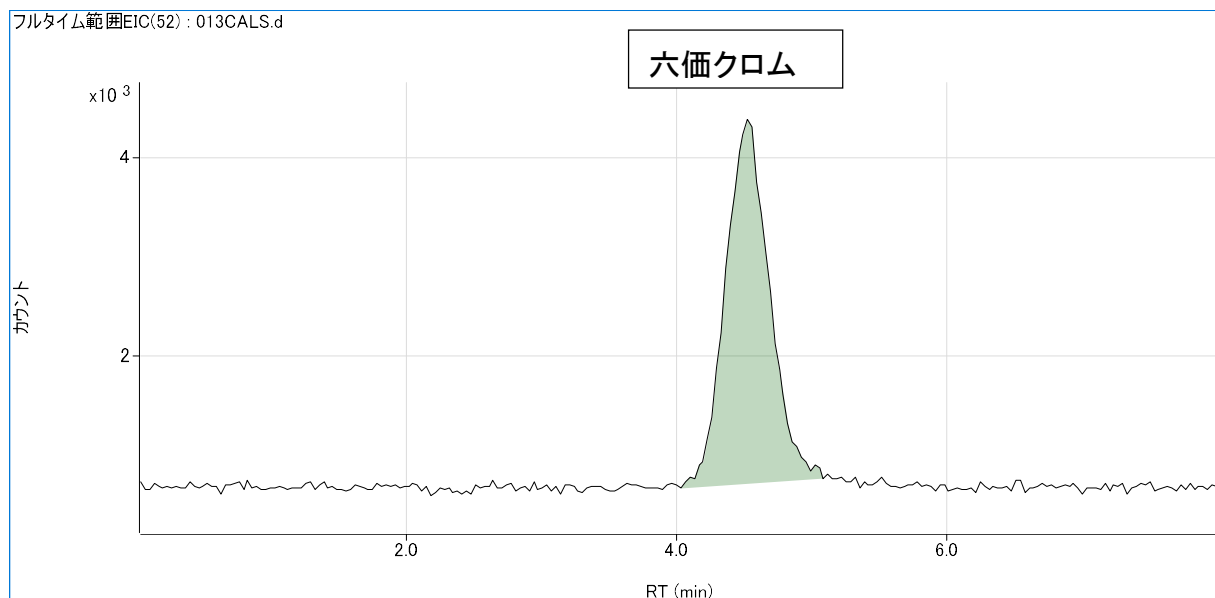
#### イオンクロマトグラフ条件

使用カラム	: 陰イオン交換樹脂
分離カラム (Shim-Pack IC-SA2、内径 4mm、長さ 25cm)	
保護カラム (Shim-Pack IC-SA2(G)、内径 4mm、長さ 1cm)	
溶離液	: 10mmol/L 炭酸ナトリウム-10mmol/L 炭酸水素ナトリウム
温度	: 40°C
流量	: 溶離液 1.0 mL/min
試験液注入量	: 250µL
検出器	: ICP-MS 装置による

#### ICP-MS 装置条件

高周波出力	: 1550W
キャリアガス流量	: Ar 1.03mL/min
サンプリング位置	: 10mm
チャンバー温度	: 2°C
試料導入	: ネブライザー
測定質量数	: Cr m/z 52
コリジョン・リアクション ガス	: He 5 mL/min

六価クロム標準溶液 (1 ng/mL) のクロマトグラム



#### 条件例 4

##### イオンクロマトグラフ条件

使用カラム	: 陰イオン交換樹脂
分離カラム (Shim-Pack IC-SA4、内径 4mm、長さ 15cm)	
溶離液	: 20mmol/L 硝酸アンモニウム-20mmol/L アンモニア水
温度	: 40°C
流量	: 溶離液 0.6 mL /min
試験液注入量	: 250 $\mu$ L
検出器	: ICP-MS 装置による

##### ICP-MS 装置条件

高周波出力	: 1200W
キャリアガス流量	: Ar 0.8 L/min
サンプリング位置	: 8mm
チャンバー温度	: 5°C
試料導入	: ネブライザー
測定質量数	: Cr m/z 52
コリジョン・リアクション ガス:	: He 6 mL/min

六価クロム標準溶液 (1 ng/mL) のクロマトグラム



## 5 IC-PC法(第4節)

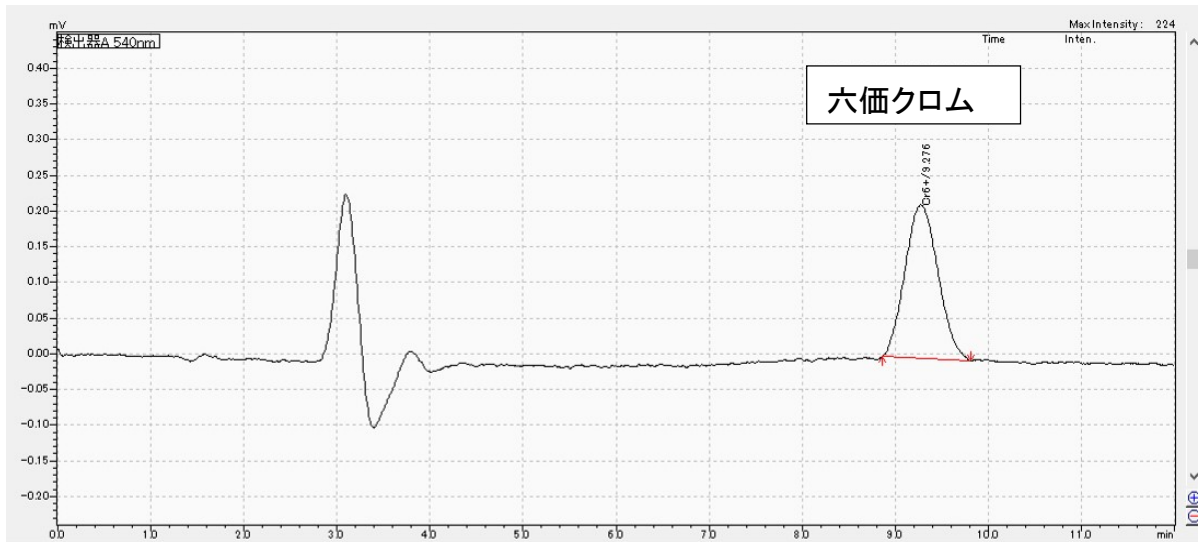
### (1) 分析条件

条件例と標準溶液のクロマトグラムを3例示す。

#### 条件例 1

- 使用カラム : 陰イオン交換樹脂  
                  分離カラム (IonPac AS7、内径 4 mm、長さ 25 cm)  
                  保護カラム (IonPac AG7、内径 4 mm、長さ 5 cm)
- 溶離液 : 100 mmol/L 硫酸アンモニウム-40 mmol/L アンモニア水
- 反応液 : 2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸
- 反応コイル : 内径 0.5 mm、長さ 10 m (PEEK)
- 温度 : 40°C
- 流量 : 溶離液 1.0 mL/min  
          反応液 0.5 mL/min
- 試料注入量 : 250 μL
- 検出器 : 分光光度検出器 (波長 : 540 nm)

六価クロム標準溶液 (0.5 ng/mL) のクロマトグラム



## 条件例 2

使用カラム : 陰イオン交換樹脂  
          分離カラム (DIONEX IonPac AS19、内径 4 mm、長さ 25 cm)  
          保護カラム (DIONEX IonPac AG19、内径 4 mm、長さ 5 cm)

溶離液 : 40 mmol/L 水酸化カリウム (溶離液ジェネレータで調製)

反応液 : 2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸

温度 : 30℃

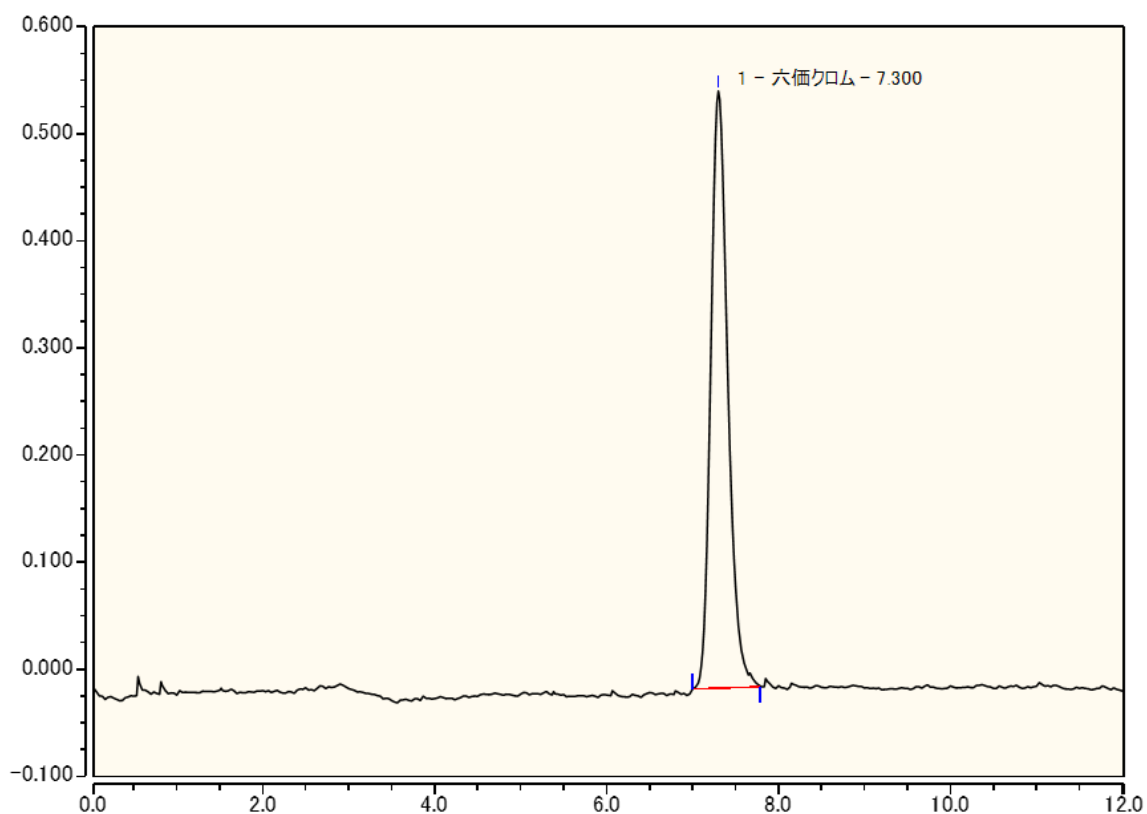
流量 : 溶離液 1.0 mL/min  
          反応液 0.5 mL/min

反応コイル : 内径 0.3 mm、長さ 5 m (PEEK)

試料注入量 : 500 μL

検出器 : 分光光度検出器 (波長 : 540 nm)

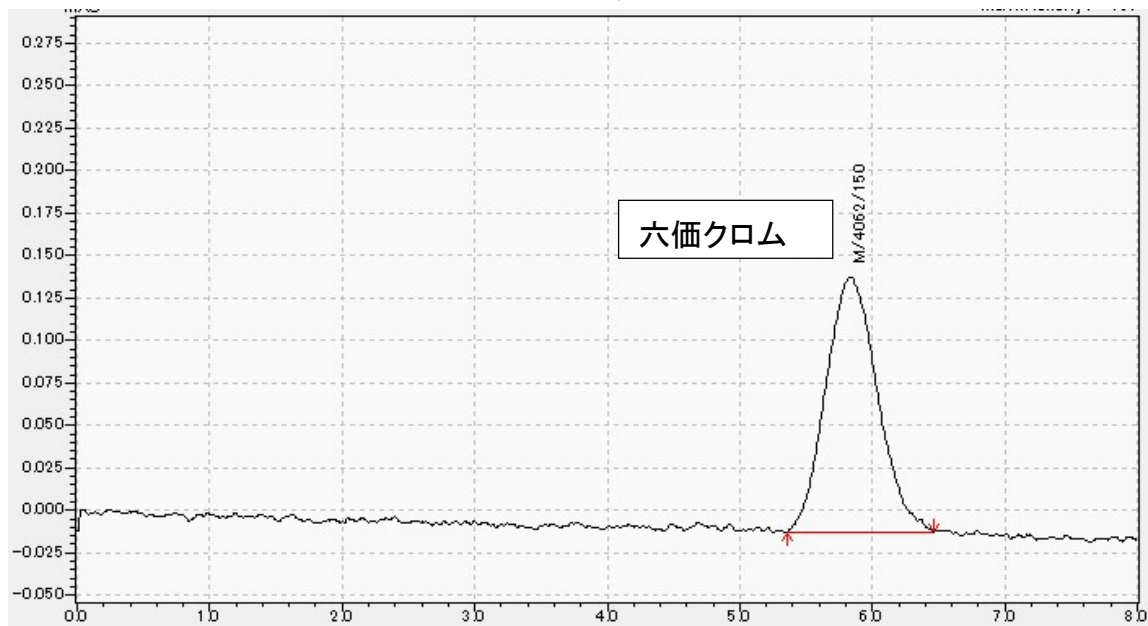
六価クロム標準溶液 (0.5 ng/mL) のクロマトグラム



### 条件例 3

- 使用カラム : 陰イオン交換樹脂  
          分離カラム (Shim-Pack IC-SA2、内径 4 mm、長さ 25 cm)  
          保護カラム (Shim-Pack IC-SA2(G)、内径 4 mm、長さ 1 cm)
- 溶離液 : 10 mmol/L 炭酸ナトリウム-10 mmol/L 炭酸水素ナトリウム
- 反応液 : 2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/L 硫酸
- 温度 : 40℃
- 流量 : 溶離液 1.2 mL/min  
          反応液 0.2 mL/min
- 反応コイル : 内径 0.5 mm、長さ 10 m (PEEK)
- 試料注入量 : 250 μL
- 検出器 : 分光光度検出器 (波長 : 540 nm)
- 備考 : 背圧をかけて炭酸ガスによるピーク形状の悪化を抑制している。  
      注 22 を参照のこと。

六価クロム標準溶液 (0.5 ng/mL) のクロマトグラム



## 6 六価クロムの濃度の過大評価・過小評価

### (1) 過大評価

本測定方法では、試料採取用フィルタを弱アルカリ性の炭酸ナトリウムで含浸処理している。フィルタ中や大気粉じん中に含まれるクロム化合物は種々の形態が想定されるが、このうち水溶性の三価クロム化合物（水抽出クロム）は、アルカリ性で温度が高いと六価クロムに変化するため、六価クロムの濃度を過大評価する要因となる。水抽出クロムの割合は、全クロムの4分の1程度又はそれ以下、また、その酸化率は冬季で1%以下、夏季で5%程度であるが、地域や季節で変動する。これらを参考に、水抽出クロムの全クロムに対する割合と酸化率を仮定して、六価クロムの濃度の過大評価の程度を推定することが可能である。

なお、実際に水抽出クロムを測定して全クロムに対する割合を算出する場合は、全クロムの測定用フィルタの一部を用いて、第2節の3の(3)の要領で水抽出を行い、得られた試験液を酸で希釈し、本マニュアル第5部第1章第3節～第6節に従って分析したものを、水抽出クロムの測定値とする。

表9 クロムの酸化による過大評価の程度の推定 (単位 ng/m<sup>3</sup>)

全クロムの濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	水抽出クロムの割合(%)	水抽出クロムの濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	水抽出 Cr の酸化率					
			0.5%	1%	2%	3%	5%	10%
1	5	0.05	0.00025	0.0005	0.001	0.0015	0.0025	0.005
1	10	0.1	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.005	0.01
1	20	0.2	0.001	0.002	0.004	0.006	0.01	0.02
1	30	0.3	0.0015	0.003	0.006	0.009	0.015	0.03
5	5	0.25	0.00125	0.0025	0.005	0.0075	0.0125	0.025
5	10	0.5	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.05
5	20	1	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1
5	30	1.5	0.0075	0.015	0.03	0.045	0.075	0.15
10	5	0.5	0.0025	0.005	0.01	0.015	0.025	0.05
10	10	1	0.005	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1
10	20	2	0.01	0.02	0.04	0.06	0.1	0.2
10	30	3	0.015	0.03	0.06	0.09	0.15	0.3
50	5	2.5	0.0125	0.025	0.05	0.075	0.125	0.25
50	10	5	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25	0.5
50	20	10	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1
50	30	15	0.075	0.15	0.3	0.45	0.75	1.5
100	5	5	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25	0.5
100	10	10	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1
100	20	20	0.1	0.2	0.4	0.6	1	2
100	30	30	0.15	0.3	0.6	0.9	1.5	3

過大評価の程度(ng/m<sup>3</sup>)= 水抽出クロムの濃度(ng/m<sup>3</sup>)×水抽出クロムの酸化率／100

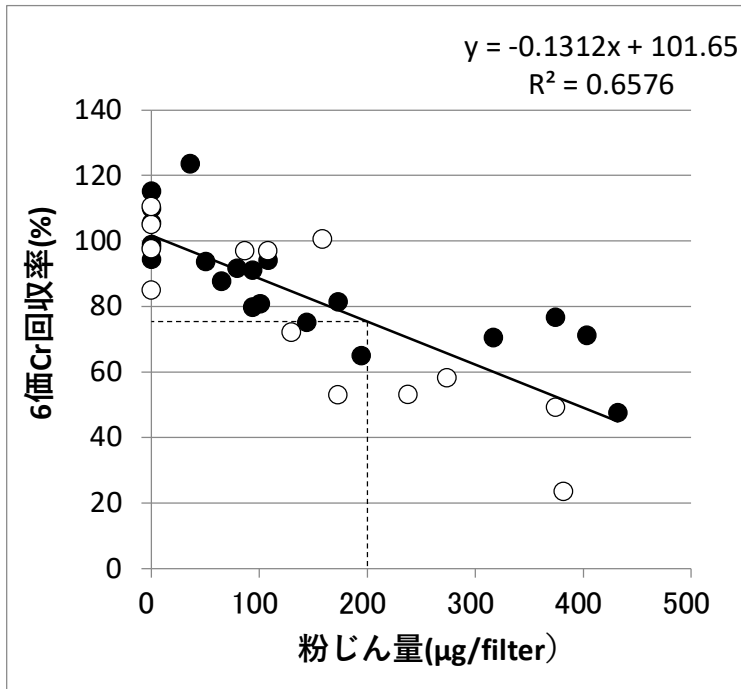
## (2) 過小評価

本測定方法では、フィルタ捕集された六価クロムが、同じくフィルタ捕集された大気粉じん中に共存する還元性物質 (SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、炭化水素等の有機物、また、鉄、ヒ素化合物等の無機物) の影響を受けて三価クロムに変化することにより、六価クロムの濃度が過小評価されることがある。

捕集された粉じん量が 0 μg のフィルタでの六価クロムの回収率は良好であるが、フィルタに捕集された粉じん量が 250 μg 程度で回収率が 70%を下回る事例があり、これは大気を 5 L/min で採取する場合、0.028 mg/m<sup>3</sup>に相当する浮遊粉じんの濃度と見積られる。

図11 フィルタに捕集された粉じん量と六価クロムの回収率との相関

粉じん量0 $\mu\text{g}$ のデータを含む



粉じん量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%)
100	89
150	82
200	75
250	69
300	62
350	56
400	49