

【 水質汚濁に係る環境基準について 】

公布日:昭和 46 年 12 月 28 日

環境庁告示 59 号

[改定]

昭和 49 年 9 月 30 日 環境庁告示 63 号
昭和 50 年 2 月 3 日 環境庁告示 3 号
昭和 57 年 3 月 27 日 環境庁告示 41 号
昭和 57 年 12 月 25 日 環境庁告示 140 号
昭和 60 年 7 月 15 日 環境庁告示 29 号
昭和 61 年 1 月 13 日 環境庁告示 1 号
平成 3 年 12 月 27 日 環境庁告示 78 号
平成 5 年 3 月 8 日 環境庁告示 16 号
平成 5 年 8 月 27 日 環境庁告示 65 号
平成 7 年 3 月 30 日 環境庁告示 17 号
平成 10 年 4 月 24 日 環境庁告示 15 号
平成 11 年 2 月 22 日 環境庁告示 14 号
平成 12 年 3 月 29 日 環境庁告示 22 号
平成 15 年 11 月 5 日 環境省告示 123 号
平成 20 年 4 月 1 日 環境省告示 40 号
平成 21 年 11 月 30 日 環境省告示 78 号
平成 23 年 10 月 27 日 環境省告示 94 号
平成 24 年 5 月 23 日 環境省告示 84 号
平成 24 年 8 月 22 日 環境省告示 127 号
平成 25 年 3 月 27 日 環境省告示 30 号
平成 26 年 3 月 20 日 環境省告示 39 号
平成 26 年 11 月 17 日 環境省告示 126 号

環境基本法(平成 5 年法律第 91 号)第 16 条による公共用水域の水質汚濁に係る環境上の条件につき人の健康を保護し及び生活環境(同法第 2 条第 3 項で規定するものをいう。以下同じ。)を保全するうえで維持することが望ましい基準(以下「環境基準」という。)は、次のとおりとする。

第1 環境基準

公共用水域の水質汚濁に係る環境基準は、人の健康の保護および生活環境の保全に関し、それぞれ次のとおりとする。

1 人の健康の保護に関する環境基準

人の健康の保護に関する環境基準は、全公共用水域につき、別表 1 の項目の欄に掲げる項目ごとに、同表の基準値の欄に掲げるとおりとする。

2 生活環境の保全に関する環境基準

(1) 生活環境の保全に関する環境基準は、各公共用水域につき、別表 2 の水域類型の欄に掲げる水域類型のうち当該公共用水域が該当する水域類型ごとに、同表の基準値の欄に掲げるとおりとする。

(2) 水域類型の指定を行うに当たっては、次に掲げる事項によること。

ア 水質汚濁に係る公害が著しくなっており、又は著しくなるおそれのある水域を優先すること。

イ 当該水域における水質汚濁の状況、水質汚濁源の立地状況等を勘案すること。

ウ 当該水域の利用目的及び将来の利用目的に配慮すること。

エ 当該水域の水質が現状よりも少なくとも悪化することを許容することとならないように配慮すること。

オ 目標達成のための施策との関連に留意し、達成期間を設定すること。

カ 対象水域が、2以上の都道府県の区域に属する公共用水域(以下「県際水域」という。)の一部の水域であるときは、水域類型の指定は、当該県際水域に関し、関係都道府県知事が行う水域類型の指定と原則として同一の日付けで行うこと。

第2 公共用水域の水質の測定方法等

環境基準の達成状況を調査するため、公共用水域の水質の測定を行なう場合には、次の事項に留意することとする。

(1) 測定方法は、別表1および別表2の測定方法の欄に掲げるとおりとする。

この場合においては、測定点の位置の選定、試料の採取および操作等については、水域の利水目的との関連を考慮しつつ、最も適当と考えられる方法によるものとする。

(2) 測定の実施は、人の健康の保護に関する環境基準の関係項目については、公共用水域の水量の如何を問わずに随時、生活環境の保全に関する環境基準の関係項目については、公共用水域が通常の状態(河川にあつては低水量以上の流量がある場合、湖沼にあつては低水位以上の水位にある場合等をいうものとする。)の下にある場合に、それぞれ適宜行なうこととする。

(3) 測定結果に基づき水域の水質汚濁の状況が環境基準に適合しているか否かを判断する場合には、水域の特性を考慮して、2ないし3地点の測定結果を総合的に勘案するものとする。

第3 環境基準の達成期間等

環境基準の達成に必要な期間およびこの期間が長期間である場合の措置は、次のとおりとする。

1 人の健康の保護に関する環境基準

これについては、設定後直ちに達成され、維持されるように努めるものとする。

2 生活環境の保全に関する環境基準

これについては、各公共用水域ごとに、おおむね次の区分により、施策の推進とあいまちつつ、可及的速かにその達成維持を図るものとする。

(1) 現に著しい人口集中、大規模な工業開発等が進行している地域に係る水域で著しい水質汚濁が生じているものまたは生じつつあるものについては、5年以内に達成することを目途とする。ただし、これらの水域のうち、水質汚濁が極めて著しいため、水質の改善のための施策を総合的に講じても、この期間内における達成が困難と考えられる水域については、当面、暫定的な改善目標値を適宜設定することにより、段階的に当該水域の水質の改善を図りつつ、極力環境基準の速やかな達成を期することとする。

(2) 水質汚濁防止を図る必要のある公共用水域のうち、(1)の水域以外の水域については、設定後直ちに達成され、維持されるよう水質汚濁の防止に努めることとする。

第4 環境基準の見直し

1 環境基準は、次により、適宜改訂することとする。

(1) 科学的な判断の向上に伴う基準値の変更および環境上の条件となる項目の追加等

(2) 水質汚濁の状況、水質汚濁源の事情等の変化に伴う環境上の条件となる項目の追加等

(3) 水域の利用の態様の変化等事情の変更に伴う各水域類型の該当水域および当該水域類型に係る環境基準の達成期間の変更

2 1 の(3)に係る環境基準の改定は、第 1 の 2 の(2)に準じて行うものとする。

別表1 人の健康の保護に関する環境基準

項目	基準値	測定方法
カドミウム	0.003mg/L以下	日本工業規格 K0102(以下「規格」という。)55.2、55.3 又は 55.4 に定める方法
全シアン	検出されないこと。	規格 38.1.2 及び 38.2 に定める方法、規格 38.1.2 及び 38.3 に定める方法又は規格 38.1.2 及び 38.5 に定める方法
鉛	0.01mg/L以下	規格 54 に定める方法
六価クロム	0.05mg/L以下	規格 65.2 に定める方法(ただし、規格 65.2.6 に定める方法により汽水又は海水を測定する場合にあつては、日本工業規格 K0170-7 の 7 の a)又は b)に定める操作を行うものとする。)
砒 ^ⅴ 素	0.01mg/L以下	規格 61.2、61.3 又は 61.4 に定める方法
総水銀	0.0005mg/L以下	付表 1 に掲げる方法
アルキル水銀	検出されないこと。	付表 2 に掲げる方法
PCB	検出されないこと。	付表 3 に掲げる方法
ジクロロメタン	0.02mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法
四塩化炭素	0.002mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1 又は 5.5 に定める方法
1, 2—ジクロロエタン	0.004mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1 又は 5.3.2 に定める方法
1, 1—ジクロロエチレン	0.1mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法
シス—1, 2—ジクロロエチレン	0.04mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法
1, 1, 1—トリクロロエタン	1mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1 又は 5.5 に定める方法
1, 1, 2—トリクロロエタン	0.006mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1 又は 5.5 に定める方法
トリクロロエチレン	0.01mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1 又は 5.5 に定める方法
テトラクロロエチレ	0.01mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1 又は 5.5

ン		に定める方法
1, 3—ジクロロプロペン	0.002mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.1 に定める方法
チウラム	0.006mg/L以下	付表 4 に掲げる方法
シマジン	0.003mg/L以下	付表 5 の第 1 又は第 2 に掲げる方法
チオベンカルブ	0.02mg/L以下	付表 5 の第 1 又は第 2 に掲げる方法
ベンゼン	0.01mg/L以下	日本工業規格 K0125 の 5.1、5.2 又は 5.3.2 に定める方法
セレン	0.01mg/L以下	規格 67.2、67.3 又は 67.4 に定める方法
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	10mg/L以下	硝酸性窒素にあつては規格 43.2.1、43.2.3、43.2.5 又は 43.2.6 に定める方法、亜硝酸性窒素にあつては規格 43.1 に定める方法
ふつ素	0.8mg/L以下	規格 34.1 若しくは 34.4 に定める方法又は規格 34.1c) (注 ⁶)第三文を除く。)に定める方法(懸濁物質及びイオンクロマトグラフ法で妨害となる物質が共存しない場合にあつては、これを省略することができる。)及び付表 6 に掲げる方法
ほう素	1mg/L以下	規格 47.1、47.3 又は 47.4 に定める方法
1, 4—ジオキサン	0.05mg/L以下	付表 7 に掲げる方法
備考		
1 基準値は年間平均値とする。ただし、全シアンに係る基準値については、最高値とする。		
2 「検出されないこと」とは、測定方法の項に掲げる方法により測定した場合において、その結果が当該方法の定量限界を下回ることをいう。別表 2 において同じ。		
3 海域については、ふつ素及びほう素の基準値は適用しない。		
4 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の濃度は、規格 43.2.1、43.2.3、43.2.5 又は 43.2.6 により測定された硝酸イオンの濃度に換算係数 0.2259 を乗じたものと規格 43.1 により測定された亜硝酸イオンの濃度に換算係数 0.3045 を乗じたものの和とする。		

別表2 生活環境の保全に関する環境基準

1 河川

(1) 河川(湖沼を除く。)

ア

項目 類型	利用目的の 適 応 性	基準値					該当水域
		水素イ オン濃 度(pH)	生物化 学的酸 素要求 量 (BOD)	浮遊物 質量 (SS)	溶存酸 素量 (DO)	大腸菌群数	
AA	水道 1 級	6.5 以上	1mg/L	25mg/	7.5mg/	50MPN/	第 1 の 2 の(2)

	自然環境保全及び A 以下の欄に掲げるもの	8.5 以下	以下	L 以下	L 以上	100ml 以下	により水域類型ごとに指定する水域
A	水道 2 級 水産 1 級 水浴 及び B 以下の欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	2mg/L 以下	25mg/L 以下	7.5mg/L 以上	1,000MPN/ 100ml 以下	
B	水道 3 級 水産 2 級 及び C 以下の欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	3mg/L 以下	25mg/L 以下	5mg/L 以上	5,000MPN/ 100ml 以下	
C	水産 3 級 工業用水 1 級 及び D 以下の欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	5mg/L 以下	50mg/L 以下	5mg/L 以上	—	
D	工業用水 2 級 農業用水 及び E の欄に掲げるもの	6.0 以上 8.5 以下	8mg/L 以下	100mg/L 以下	2mg/L 以上	—	
E	工業用水 3 級 環境保全	6.0 以上 8.5 以下	10mg/L 以下	ごみ等の浮遊が認められないこと。	2mg/L 以上	—	
測定方法		規格 12.1 に定める方法又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる	規格 21 に定める方法	付表 9 に掲げる方法	規格 32 に定める方法又は隔膜電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	最確数による定量法	

	場として特に保全が必要な水域				
生物 B	コイ、フナ等比較的高温域を好む水生生物及びこれらの餌生物が生息する水域	0.03mg / L 以下	0.002mg/L 以下	0.05mg/L 以下	
生物特 B	生物A又は生物 B の水域のうち、生物 B の欄に掲げる水生生物の産卵場(繁殖場)又は幼稚子の生育場として特に保全が必要な水域	0.03mg / L 以下	0.002mg/L 以下	0.04mg/L 以下	
測定方法		規格 53 に定める方法	付表 11 に掲げる方法	付表 12 に掲げる方法	X
備考					
1 基準値は、年間平均値とする(湖沼、海域もこれに準ずる。)					

(2) 湖沼

(天然湖沼及び貯水量が 1,000 万立方メートル以上であり、かつ、水の滞留時間が 4 日間以上である人工湖)

ア

項目 類型	利用目的の 適 応 性	基準値					該当水域
		水素イ オン濃 度(PH)	化学的 酸素要 求量 (COD)	浮遊物 質量 (SS)	溶存酸 素量 (DO)	大腸菌群数	
AA	水道 1 級 水産 1 級 自然環境保全及 び A 以下の欄に 掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	1mg/L 以下	1mg/L 以下	7.5mg/ L 以上	50MPN/ 100ml 以下	第 1 の 2 の(2) により水域類 型ごとに指定 する水域
A	水道 2、3 級 水産 2 級 水浴 及び B 以下の欄 に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	3mg/L 以下	5mg/L 以下	7.5mg/ L 以上	1,000MPN/ 100ml 以下	
B	水産 3 級 工業用水 1 級 農業用水及び C の欄に掲げるもの	6.5 以上 8.5 以下	5mg/L 以下	15mg/ L 以下	5mg/L 以上	—	

C	工業用水 2 級 環境保全	6.0 以上 8.5 以下	8mg/L 以下	ごみ等 の浮遊 が認め られないこと。	2mg/L 以上	—	
測定方法		規格 12.1 に定める方法又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	規格 17 に定める方法	付表 9 に掲げる方法	規格 32 に定める方法又は隔膜電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	最確数による定量法	
備考 水産 1 級、水産 2 級及び水産 3 級については、当分の間、浮遊物質量の項目の基準値は適用しない。							

(注)

- 1 自然環境保全：自然探勝等の環境の保全
- 2 水道 1 級：ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの
" 2、3 級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作、又は、前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの
- 3 水産 1 級：ヒメマス等貧栄養湖型の水域の水産生物用並びに水産 2 級及び水産 3 級の水産生物用
" 2 級：サケ科魚類及びアユ等貧栄養湖型の水域の水産生物用並びに水産 3 級の水産生物用
" 3 級：コイ、フナ等富栄養湖型の水域の水産生物用
- 4 工業用水 1 級：沈殿等による通常の浄水操作を行うもの
" 2 級：薬品注入等による高度の浄水操作、又は、特殊な浄水操作を行うもの
- 5 環境保全：国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

イ

項目 類型	利用目的の 適 応 性	基準値		該当水域
		全窒素	全 ^{りん} 磷	
I	自然環境保全及びⅡ以下の欄に掲げるもの	0.1mg/L 以下	0.005mg/L 以下	第 1 の 2 の(2)により水域類型ごとに指定する水域
Ⅱ	水道 1、2、3 級(特殊なものを除く。)水産 1 種水浴及びⅢ以下の欄に掲げるもの	0.2mg/L 以下	0.01mg/L 以下	
Ⅲ	水道 3 級(特殊なもの)及びⅣ以下の欄に掲げるもの	0.4mg/L 以下	0.03mg/L 以下	
Ⅳ	水産 2 種及びⅤの欄に掲げるもの	0.6mg/L 以下	0.05mg/L 以下	
Ⅴ	水産 3 種 工業用水 農業用水 環境保全	1mg/L 以下	0.1mg/L 以下	
測定方法		規格 45.2、45.3、45.4 又は 45.6 に定める方法	規格 46.3 に定める方法	X
備考				
<p>1 基準値は、年間平均値とする。</p> <p>2 水域類型の指定は、湖沼植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれがある湖沼について行うものとし、全窒素の項目の基準値は、全窒素が湖沼植物プランクトンの増殖の要因となる湖沼について適用する。</p> <p>3 農業用水については、全^{りん}磷の項目の基準値は適用しない。</p>				

(注)

- 1 自然環境保全：自然探勝等の環境保全
- 2 水道 1 級：ろ過等による簡易な浄水操作を行うもの
水道 2 級：沈殿ろ過等による通常の浄水操作を行うもの
水道 3 級：前処理等を伴う高度の浄水操作を行うもの(「特殊なもの」とは、臭気物質の除去が可能な特殊な浄水操作を行うものをいう。)
- 3 水産 1 種：サケ科魚類及びアユ等の水産生物用並びに水産 2 種及び水産 3 種の水産生物用
水産 2 種：ワカサギ等の水産生物用及び水産 3 種の水産生物用
水産 3 種：コイ、フナ等の水産生物用
- 4 環境保全：国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

ウ

項目 類型	水生生物の生息状況の 適応性	基準値			該当水域
		全亜鉛	ノニルフェノール	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩	
生物 A	イワナ、サケマス等比較的低温域を好む水生生物及びこれらの餌生物が生息する水域	0.03mg/L 以下	0.001mg/L 以下	0.03mg/以下	第 1 の 2 の(2)により水域類型ごとに指定する水域
生物特 A	生物 A の水域のうち、生物 A の欄に掲げる水生生物の産卵場(繁殖場)又は幼稚子の生育場として特に保全が必要な水域	0.03mg/L 以下	0.0006mg / L 以下	0.02mg/以下	
生物 B	コイ、フナ等比較的高温域を好む水生生物及びこれらの餌生物が生息する水域	0.03mg/L 以下	0.002mg/L 以下	0.05mg/以下	
生物特 B	生物A又は生物 B の水域のうち、生物 B の欄に掲げる水生生物の産卵場(繁殖場)又は幼稚子の生育場として特に保全が必要な水域	0.03mg/L 以下	0.002mg/L 以下	0.04mg/以下	
測定方法		規格 53 に定める方法	付表 11 に掲げる方法	付表 12 に掲げる方法	

2 海域
ア

項目 類型	利用目的の 適応性	基準値					該当水域
		水素イオン濃度(PH)	化学的酸素要求量(COD)	溶存酸素量(DO)	大腸菌群数	n-ヘキサン抽出物質(油分等)	
A	水産 1 級 水浴 自然環境保全及び B 以下の欄に掲げるもの	7.8 以上 8.3 以下	2mg/L 以下	7.5mg /L 以上	1,000MPN /100ml 以下	検出されないこと。	第 1 の 2 の(2)により水域類型ごとに指定する水域
B	水産 2 級 工業用水 及び C の欄に掲	7.8 以上 8.3 以下	3mg/L 以下	5mg/L 以上	—	検出されないこと。	

	げるもの						
C	環境保全	7.0 以上 8.3 以下	8mg/L 以下	2mg/L 以上	—	—	
測定方法		規格 12.1 に定める方法又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	規格 17 に定める方法(ただし、B 類型の工業用水及び水産 2 級のうちノリ養殖の利水点における測定方法はアルカリ性法)	規格 32 に定める方法又は隔膜電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	最確数による定量法	付表 13 に掲げる方法	

備考

- 1 水産 1 級のうち、生食用原料カキの養殖の利水点については、大腸菌群数 70MPN/100ml 以下とする。
- 2 アルカリ性法とは次のものをいう。

試料 50ml を正確に三角フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(10w/v%)1ml を加え、次に過マンガン酸カリウム溶液(2mmol/l)10ml を正確に加えたのち、沸騰した水浴中に正確に 20 分放置する。その後よう化カリウム溶液(10w/v%)1ml とアジ化ナトリウム溶液(4w/v%)1 滴を加え、冷却後、硫酸(2+1)0.5ml を加えてよう素を遊離させて、それを力価の判明しているチオ硫酸ナトリウム溶液(10mmol/l)ででんぷん溶液を指示薬として滴定する。同時に試料の代わりに蒸留水を用い、同様に処理した空試験値を求め、次式により COD 値を計算する。

$$\text{COD}(\text{O}_2\text{mg/l}) = 0.08 \times [(b) - (a)] \times f\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 1000/50$$

(a): チオ硫酸ナトリウム溶液(10mmol/l)の滴定値(ml)

(b): 蒸留水について行なった空試験値(ml)

fNa₂S₂O₃: チオ硫酸ナトリウム溶液(10mmol/l)の力価

(注)

- 1 自然環境保全: 自然探勝等の環境保全
- 2 水産 1 級: マダイ、ブリ、ワカメ等の水産生物用及び水産 2 級の水産生物用
" 2 級: ボラ、ノリ等の水産生物用
- 3 環境保全: 国民の日常生活(沿岸の遊歩等を含む。)において不快感を生じない限度

イ

項目 類型	利用目的の適応性	基準値		該当水域
		全窒素	全 ^{リン} 燐	
I	自然環境保全及びⅡ以下の欄に掲げるもの(水産2種及び3種を除く。)	0.2mg/L以下	0.02mg/L以下	第1の2の(2)により水域類型ごとに指定する水域
Ⅱ	水産1種 水浴及びⅢ以下の欄に掲げるもの(水産2種及び3種を除く。)	0.3mg/L以下	0.03mg/L以下	
Ⅲ	水産2種及びⅣの欄に掲げるもの(水産3種を除く。)	0.6mg/L以下	0.05mg/L以下	
Ⅳ	水産3種 工業用水 生物生息環境保全	1mg/L以下	0.09mg/L以下	
測定方法		規格45.4又は45.6に定める方法	規格46.3に定める方法	X
備考				
1 基準値は、年間平均値とする。				
2 水域類型の指定は、海洋植物プランクトンの著しい増殖を生ずるおそれがある海域について行うものとする。				

(注)

- 1 自然環境保全：自然探勝等の環境保全
- 2 水産1種：底生魚介類を含め多様な水産生物がバランス良く、かつ、安定して漁獲される
水産2種：一部の底生魚介類を除き、魚類を中心とした水産生物が多獲される
水産3種：汚濁に強い特定の水産生物が主に漁獲される
- 3 生物生息環境保全：年間を通して底生生物が生息できる限度

ウ

項目 類型	水生生物の生息状況の 適応性	基準値			該当水域
		全亜鉛	ノニルフェノール	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩	
生物A	水生生物の生息する水域	0.02mg/L以下	0.001mg/L以下	0.01mg/L以下	第1の2の(2)により水域類型ごとに
生物特A	生物Aの水域のうち、水生	0.01mg/L	0.0007mg/L	0.006mg/L	

	生物の産卵場(繁殖場)又は幼稚子の生育場として特に保全が必要な水域	以下	L 以下	以下	指定する水域
測定方法		規格 53 に定める方法	付表 11 に掲げる方法	付表 12 に掲げる方法	X

付表1

総水銀の測定方法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの

(2) 硝酸

水銀含有量 0.0001mg/l 以下のもの

(3) 硫酸

水銀含有量 0.001mg/l 以下のもの

(4) 過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)

過マンガン酸カリウム(原子吸光分析用試薬等水銀含有量の少ないもの)50g を水に溶かして 1l とし、ろ過したもの

(5) ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5w/v%)又はペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液(5w/v%)

ペルオキシ二硫酸カリウム又はペルオキシ二硫酸アンモニウム 50g を水に溶かして 1l としたもの(ただし、その水銀含有量は 0.001mg/l 以下とする。なお、結晶が析出したときは、加温して結晶を溶解した後使用する。)

(6) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w/v%)

塩化ヒドロキシルアンモニウム 10g を水に溶かして 100ml としたもの(ただし、必要に応じ、ジチゾンクロホルム溶液(0.02w/v%)を用いて精製し、その水銀含有量を 0.001mg/l 以下とする。)

(7) 塩化すず(Ⅱ)溶液

塩化すず(Ⅱ)二水和物 10g に硫酸(1+20)60ml を加え、かき混ぜながら加熱して溶かし、冷却後水を加えて 100ml としたもの(ただし、必要に応じ、窒素ガスを送入すること等によりその水銀含有量を 0.001mg/l 以下とする。保存期間は 1 週間を限度とする。)

(8) BAL クロロホルム溶液(0.1v/v%)

2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール 1ml をクロロホルム 100ml に加えて振り混ぜ、更にクロロホルムで 10 倍に薄めたもの(クロロホルムによる希釈は使用する直前に行う。)

(9) 過塩素酸マグネシウム(粒状)

(10) 水銀標準原液

塩化水銀(Ⅱ)0.1354g を硝酸(10+75)85ml に溶かし、水を加えて 100ml としたもの(この溶液 1ml は水銀 1mg を含む。ガラス瓶に入れて保存し、保存期間は 6 月を限度とする。)

(11) 水銀中間標準液

水銀標準原液 5ml に硝酸 1ml を加え、更に水を加えて 500ml としたもの(この溶液 1ml は水銀 0.01mg を含む。ガラス瓶に入れて保存し、保存期間は 1 月を限度とする。)

(12) 水銀標準液

水銀中間標準液 5ml に硝酸 1ml を加え、更に水を加えて 500ml としたもの(この溶液 1ml

は水銀 0.0001mg を含む。使用時に調製する。)

2 器具及び装置(注 1)

(1) 原子吸光分析装置

(a) 十分な分析感度を有し、かつ、定量範囲内で安定性の得られる原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置

(b) 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ

(c) 記録計

多レンジで速度切換えのできるもの

(d) 吸収セル

長さ 100~300mm のガラス製又は水銀を吸着しないプラスチック製の円筒(両端に石英ガラス窓を接着又は装着したもの)で外径約 6mm の水銀蒸気の出入管を両端からそれぞれ約 12mm のところに取り付けたもの

(e) ダイヤフラムポンプ

速度可変ダイヤフラムポンプで毎分 0.5~3l の送気ができるもの(水銀蒸気に接する部分が金属製の場合には、コロジオンを塗布しておく。なお、開放送気方式の場合には、これに代えて調圧した圧縮空気を使用してもよい。)

(f) 流量計

毎分 0.5~3l の空気量が測定できるもの

(g) 乾燥管(注 2)

内径約 20mm、長さ約 150mm で乾燥剤として過塩素酸マグネシウム(塩化カルシウム等を用いてもよい。)20g を入れ(使用直前に新しいものを入れる。)、両端にガラスウールを詰めたもの

(2) 還元フラスコ

通気用ガラス管(還元フラスコに送気する側のものには、均一な気泡を発生し、かつ、十分な量の送気ができる多孔質半溶融ガラス製の散気球又は散気板を取り付ける。)を取り付けた共栓又はシリコンゴム栓付きの容量 350ml の三角フラスコ(洗気瓶、BOD 測定瓶、分液漏斗(開放送気方式の場合)等を用いてもよい。)で容量 250ml を示す位置に刻線を付したもの又はこれと同等の機能を有するもの

(3) 配置

器具及び装置の配置は、次の点に留意し、原則として図 1(密閉循環方式)又は図 2(開放送気方式)に示すところによる。

(a) 吸収セルは、最大透過率の得られる位置に固定すること。

(b) 各部の連結管は、水銀を吸着しない軟質塩化ビニル管又はポリエチレン管を用いること。

(注 1) 使用する器具は、あらかじめ硝酸に浸せきし、次いで水でよく洗浄しておく。

(注 2) 吸収セルの部分に小型電球を点灯するか、又はドライヤー等を取り付けることにより、吸収セル内の空気温度を送気系の周囲温度よりも約 10°C 高くし、吸収セル内に水分が凝縮しないようにすれば、乾燥管を用いなくてもよい。また、密閉循環方式の場合には、硫酸を用いて水分を除去してもよい。

3 試料の採取及び保存

試料の採取にはガラス瓶又は硬質ポリエチレン瓶を用いる(あらかじめ硝酸でよく洗浄した後、水洗しておく。)保存期間は、ガラス瓶に採取した試料にあつては 1 月、硬質ポリエチレン瓶に採取した試料にあつては 2 週間を限度とする。

4 試験操作

- (1) 試料 200ml(試料に含まれる水銀量が 0.002mg 以上の場合には、適宜試料量を減らし、水を加えて 200ml としたものを還元フラスコに採る。
- (2) この還元フラスコに硫酸 10ml と硝酸 5ml を加えてよく振り混ぜる。次に過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)20ml を加えて振り混ぜ、約 15 分間放置する。このとき過マンガン酸イオンの紅色が消える場合には、紅色が 15 分間持続するようになるまで過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)を少量ずつ追加する。
- (3) この還元フラスコにペルオキシニ硫酸カリウム溶液(5w/v%)又はペルオキシニ硫酸アンモニウム溶液(5w/v%)10ml を加え、約 95℃の水浴中に浸せきして 2 時間加熱する(ホットプレートを用いて加熱してもよい)。
- (4) この溶液を室温に冷却し、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w/v%)8ml を加えて振り混ぜ、過剰の過マンガン酸カリウムを還元する。
- (5) この還元フラスコの 250ml の刻線まで水を加え、直ちに塩化すず(Ⅱ)溶液 10ml を加えて速やかにその還元フラスコを原子吸光分析装置に連結する(注 3)。
- (6) あらかじめ求めておいた装置の最適流量に流量を調節したダイヤフラムポンプを作動させて水銀蒸気を吸収セルに送入し、波長 253.7nm の光の吸光度のピーク高さを測定する(注 4)(注 5)。
- (7) (6)の操作により得られた測定値から、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて試料中の水銀量(注 6)を求め、次式によつて試料の水銀濃度を算出する。

$$\text{水銀濃度(mg/l)} = a \times (1,000 / \text{試料量(ml)})$$

この式において、a は検量線を用いて求めた試料中の水銀量(mg)を表す。

(注 3) 開放送気方式の場合には、還元フラスコの通気管にそれぞれコックを付し、塩化すず(Ⅱ)溶液を加えて密栓して約 2 分間激しく振り混ぜ、還元フラスコ内の空気中の水銀蒸気が平衡に達した後、原子吸光分析装置に連結する。

(注 4) 密閉循環方式の場合には、吸光度の測定は記録計の指示が一定値を示すようになってから行う。開放送気方式の場合には、ピーク面積を求めてもよい。

(注 5) 測定終了後、密閉循環方式の場合には、バイパス弁を開いて吸光度が最小値に戻るまで通気し、更に還元フラスコと散気球又は散気板を取り外した後、通気を続けて測定系内の水銀を除去する。開放送気方式の場合には、還元フラスコと散気球又は散気板を取り外した後、別の還元フラスコを取り付け、送気して測定系内の水銀を除去する。

(注 6) (2)の操作において過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)を追加した場合には、追加分と同量の過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%)中の水銀量を求め、検量線を用いて求めた水銀量を補正する。

5 検量線の作成

水銀標準液 0~10ml を段階的に還元フラスコに採り、それぞれ水を加えて 200ml とする。以下 4 の(2)から(6)までの操作を行い、得られた測定値をもとに水銀量と吸光度との関係線を求めることにより検量線を作成する。

備考

1 試料中に妨害物質が含まれる場合には、次の操作を行う。

(1) 塩化物イオンを多量に含む試料については、塩化物イオンが過マンガン酸カリウムにより酸化されて遊離塩素となり、波長 253.7nm の光を吸収するので、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(10w/v%)をやや過剰に加え、遊離塩素が残留しないようにする。なお、還元フラスコの空間に存在する塩素は、塩化すず(Ⅱ)による水銀(Ⅱ)の還元を行う前に、窒素ガスの送入等により追い出しておく。

(2) ベンゼン、アセトン等波長 253.7nm の光を吸収する揮発性有機物を含む試料については、本文 4 の操作により水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて吸光度の測定値の差を求めておき、次に塩化すず(Ⅱ)溶液の添加を省略して同様に測定を行い、両測定値の差から水銀量を求める。ただし、ヘキサンで抽出できる揮発性有機物については、ヘキサンを用いて除去してもよい。

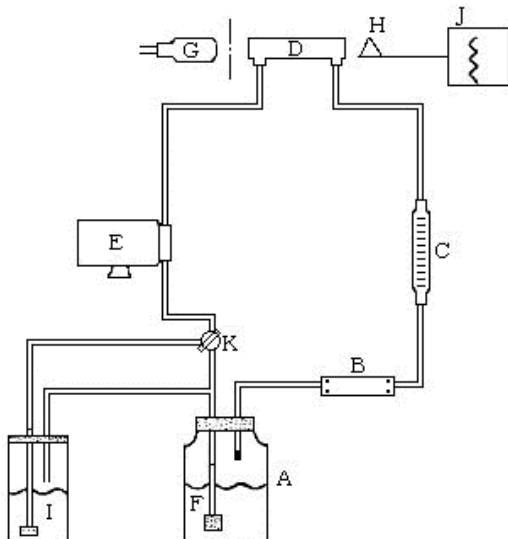
(3) 泡立ちを生ずる物質を含む試料については、あらかじめ燐^{リン}酸トリブチル等の消泡剤数滴を加える。

(4) 複雑な組成の有機物等が含まれ、十分な定量精度が得にくい試料については、本文 4 の(5)及び(6)の操作に代えて次の操作を行つてもよい。

ジチゾンクロホルム溶液(0.02w/v%)5ml を加えて抽出を行い、抽出操作を抽出液の緑色が完全に残るようになるまで繰り返し、全抽出液を合わせる。この抽出液を磁器ボートに移し入れ、BAL クロホルム溶液(0.1v/v%)を加えて有機溶媒を揮散させた後、規格 66.1.2 の c)の 12)及び 13)に定める操作を行つて吸光度を測定する。

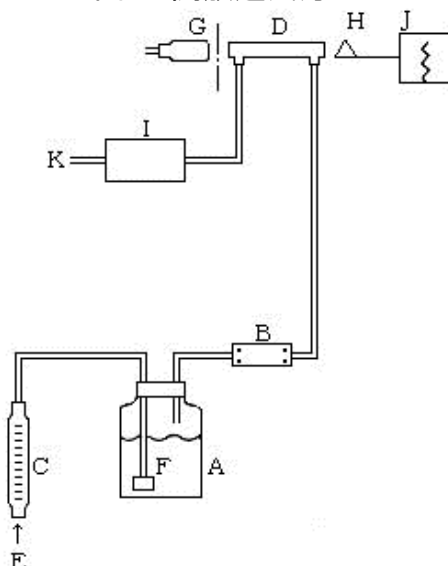
2 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

図 1 密閉循環方式



- A: 還元フラスコ
- B: 乾燥管
- C: 流量計
- D: 吸収セル
- E: ダイヤフラムポンプ
- F: 散気球又は散気板付きガラス管
- G: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- H: 原子吸光用検出器
- I: 過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%) + 硫酸(20v/v%)(水銀除去用)
- J: 記録計
- K: バイパス弁

図 2 開放送気方式



- A: 還元フラスコ
- B: 乾燥管
- C: 流量計
- D: 吸収セル
- E: ダイヤフラムポンプ
- F: 散気球又は散気板付きガラス管
- G: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- H: 原子吸光用検出器
- I: 過マンガン酸カリウム溶液(5w/v%) + 硫酸(20v/v%)(水銀除去用)
- J: 記録計
- K: 換気用フード

付表2

アルキル水銀の測定方法

1 試薬

(1) 塩酸

予期保持時間付近にピークを生じないもの

(2) アンモニア水

予期保持時間付近にピークを生じないもの

(3) 塩化ナトリウム溶液(20w/v%)

塩化ナトリウム 200g を水に溶かして 1l としたものであつて、予期保持時間付近にピークを生じないもの

(4) ベンゼン

予期保持時間付近にピークを生じないもの

(5) L-システイン・酢酸ナトリウム溶液

塩酸 L-システイン 1g、酢酸ナトリウム三水和物 0.8g 及び硫酸ナトリウム(無水)12.5g を水に溶かして 100ml としたものであつて、予期保持時間付近にピークを生じないもの(使用時に調製する。)

(6) 塩化メチル水銀標準原液又は塩化エチル水銀標準原液

塩化メチル水銀 0.125g 又は塩化エチル水銀 0.132g をベンゼンに溶かして 10ml としたものの(この溶液 1ml は水銀 10mg を含む。)

(7) 塩化メチル水銀中間標準液又は塩化エチル水銀中間標準液

塩化メチル水銀標準原液又は塩化エチル水銀標準原液をベンゼンで 100 倍に薄めたものの(この溶液 1ml は水銀 0.1mg を含む。)

(8) 塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液

塩化メチル水銀中間標準液又は塩化エチル水銀中間標準液をベンゼンで 100 倍に薄めたもの(この溶液 1ml は水銀 0.001mg を含む。使用時に調製する。)

2 器具及び装置

(1) 分液漏斗

容量 500ml 及び 20~30ml のもの(コック部にワセリン等を使用してはならない。)

(2) 共栓付き試験管

容量 5~10ml のもの

(3) マイクロシリンジ

容量 1~10 μ l のもの

(4) ガスクロマトグラフ

(a) 試料導入部

温度を 140~240 $^{\circ}$ Cにしたもの

(b) 分離管

内径 3mm、長さ 40~150cm のガラス製のものであつて、その温度を 130~180 $^{\circ}$ Cにしたもの

(c) 分離管充てん物

酸で洗浄した後シラン処理をしたクロモソルブ W(粒径 177~250 μ m のもの)又はこれと同等以上の性能を有する担体にこはく酸ジエチレングリコール又はこれと同等以上の分離性能を有する液相を 5~25%被覆したもの(シラン処理とは、トルエンにジメチルクロロシランを 1%溶かしたものに担体を浸し、水浴上で約 1 時間保つた後乾燥させることをいう。また、担体にあらかじめ 5~10%の臭化カリウム又は塩化ナトリウムを含

浸させた後、液相を被覆するとガスクロマトグラムのピークの尖鋭度が向上する。)

(d) 検出器

電子捕獲型のものであつて、その温度を 140～200℃にしたもの

(e) キャリヤーガス

99.8v/v%以上の窒素又はヘリウムであつて、流量を毎分 30～80ml としたもの

(f) 装置の感度

(a)から(e)までの条件下で塩化メチル水銀又は塩化エチル水銀 0.04ng を導入したときの S/N が 3 以上であること

3 試料の採取及び保存

試料の採取及び保存は付表 1 の 3 に定める方法による。

4 試験操作

- (1) 試料 200ml を分液漏斗(容量 500ml)に採り、アンモニア水又は塩酸で中和した後、塩酸酸性(2mol/l)とする(注 1)。この溶液にベンゼン 50ml を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)、水層を別の分液漏斗(容量 500ml)に移し、ベンゼン層を保存する。水層に再びベンゼン 50ml を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後、水層を捨てる。ベンゼン層を合わせ、塩化ナトリウム溶液(20w/v%)20ml を加え、約 1 分間振り混ぜて洗浄し(注 2)、静置した後水層を捨てる。
- (2) 残ったベンゼン層に L-システイン・酢酸ナトリウム溶液 8ml を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)、水層を分液漏斗(容量 20～30ml)に移し、塩酸 2ml とベンゼン 5ml を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後水層を除き、ベンゼン層を共栓付き試験管に移す(注 3)。
- (3) マイクロシリンジを用いてその一定量をガスクロマトグラフに注入し(注 4)、ガスクロマトグラムを記録する。塩化メチル水銀又は塩化エチル水銀の保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する(注 5)。
- (4) 測定の結果得られたピークがメチル水銀化合物又はエチル水銀化合物によるものかどうかを判定するため、測定に使用した共栓付き試験管内のベンゼン層の残部の 1ml を別の共栓付き試験管に採り、L-システイン・酢酸ナトリウム溶液 1ml を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置した後、ベンゼン層から、先にガスクロマトグラフに注入したベンゼンと同量のをマイクロシリンジに採り、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークの位置にピークが認められない場合には、先のピークはメチル水銀化合物又はエチル水銀化合物によるものと判定する。
- (5) (3)の操作により得られた測定値から、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて水銀量を求め、別に水 200ml について全操作にわたり空試験を行い、次式によつて試料の水銀濃度を算出する。

$$\text{水銀濃度(mg/l)} = (a - b) \times 1,000 / \text{試料量(ml)}$$

この式において、a 及び b は、それぞれ次の値を表す。

a 検量線を用いて求めた試料中の水銀量(mg)

b 検量線を用いて求めた全操作にわたる空試験により得られた補正值(mg)

(注 1) 試料中に硫化物やチオシアン酸塩が含まれているときは、塩酸酸性(2mol/l)とした試料に塩化銅(Ⅰ)粉末 100mg を加え、よくかき混ぜてしばらく静置した後ろ過し、ろ紙上に残った沈殿物を塩酸(1+5)を用いて 2～3 回洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。

(注 2) 多量の無機水銀が存在する場合には、電子捕獲型検出器を用いたときにメチル水銀の位置に無機水銀によるピークを生ずることがあるので、入念に洗浄を繰り返す。また、洗浄後のベンゼン層中に塩酸が残留しているとシステインによるアルキル水

銀の抽出が不完全になるので、洗液が中性になるまで洗浄を繰り返す。

(注 3) 水分が存在しているとガスクロマトグラフに注入したとき異常なピークを生ずることがあるので、硫酸ナトリウム(無水)等を用いて脱水する。

(注 4) ガスクロマトグラフへの試料注入量と得られるピーク面積又はピーク高さとの関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定されるピーク面積又はピーク高さがこの範囲となるように試料注入量を調節する。

(注 5) 測定時に標準液の一定量をガスクロマトグラフに注入して検出器の感度の経時変化を補正する。

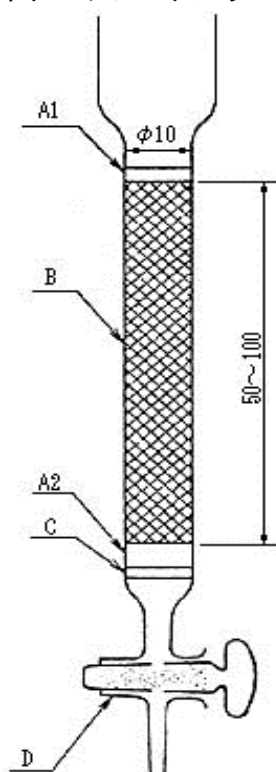
5 検量線の作成

分液漏斗(容量 20~30ml)に L-シスチン・酢酸ナトリウム溶液 8ml を採り、塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液を検出器の感度に応じて段階的に加える。以下それぞれ 4 の(2)の L-シスチン・酢酸ナトリウム溶液添加後の操作及び 4 の(3)の操作を行い、得られた測定値をもとに水銀量とガスクロマトグラム上のピーク面積又はピーク高さとの関係線を求めることにより検量線を作成する。

備考

- 1 試料中にアルキル水銀化合物のベンゼン抽出を妨害する成分が含まれている場合には、測定に用いた試料と同量の試料を採り、これに一定量の塩化メチル水銀標準液又は塩化エチル水銀標準液を加えて、本文 4 の操作を行い、その回収率を求めて本文 4 の(5)の算出結果を補正する。
- 2 この測定方法による測定は、試料中のメチル水銀化合物及びエチル水銀化合物についてそれぞれ行う。
- 3 この測定方法の定量限界は、0.0005mg/l である。
- 4 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

図 1 アルミナカラム



A₁、A₂: ガラスウール

B: 活性アルミナ

C: ガラスろ過板

D: すり合わせ

単位 mm

付表3

PCB の測定方法

1 試薬

(1) ヘキサン

ガスクロマトグラフに注入(300ml を約 3ml に濃縮し、その 10 μ l を分取して注入する。)したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(2) アセトン

ガスクロマトグラフに注入(300ml を約 3ml に濃縮し、その 10 μ l を分取して注入する。)したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(3) エタノール(95v/v%)

ガスクロマトグラフに注入(300ml を約 3ml に濃縮し、その 10 μ l を分取して注入する。)したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(4) 硫酸

(5) ヘキサン・エタノール混液

ヘキサンとエタノールをそれぞれ同量混合したもの

(6) 水酸化カリウムエタノール溶液

水酸化カリウム 70g をできるだけ少量の水(水 1l につきヘキサン 100ml を用いて振り混ぜ、洗浄したもの。以下同じ。)に溶かし、エタノールを加えて 1l とし振り混ぜ、二酸化炭素に触れないようにして 2~3 日間放置した後、その上澄み液を採つたもの又はろ過したもの(耐アルカリ性の瓶に保存する。)

(7) 硫酸ナトリウム(無水)

硫酸ナトリウム(無水)100g にヘキサン 50ml を加えて振り混ぜ、ろ別し、ろ別した硫酸ナトリウムに再びヘキサン 25ml を加えて振り混ぜ、ろ別した後風乾したものであつて、後者のろ別したヘキサン 10 μ l をガスクロマトグラフに注入したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(8) シリカゲル

PCB 分析用のシリカゲル粉末をビーカーに入れ、層の厚さを 10mm 以下にして約 130°C で 18 時間以上乾燥した後、デシケーター中で約 30 分間放冷したもので、シリカゲルクロマト管による PCB の分離の操作の空試験を行い、その試験溶液 10 μ l を分取してガスクロマトグラフに注入したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(9) フロリジル

フロリジル 100g にヘキサン 50ml を加えて振り混ぜ、ろ別し、ろ別したフロリジルに再びヘキサン 25ml を加えて振り混ぜ、ろ別した後風乾したものであつて、後者のろ別したヘキサン 10 μ l をガスクロマトグラフに注入したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの

(10) 含水アセトニトリル

アセトニトリル(ガスクロマトグラフに注入(300ml を約 3ml に濃縮し、その 10 μ l を分取して注入する。)したとき、PCB の保持時間にピークを生じないもの)170ml と水 30ml を混合したもの

(11) フェノールフタレイン溶液

フェノールフタレイン 0.5g をエタノール(95v/v%)50ml に溶かし、水を加えて 100ml としたもの

(12) 水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)

水酸化ナトリウム 4g を水に溶かして 100ml としたもの

(13) PCB 標準液

試験用 PCB の KC—300、KC—400、KC—500 及び KC—600 を重量比 1 対 1 対 1 対 1 の割合で混合したものをヘキサン 1l 中に 0.01～1mg 溶かしたもの

2 器具及び装置(注 1)

(1) 分液漏斗(コック部にワセリン等を使用してはならない。)

(2) 濃縮器

クデルナダニッシュ濃縮器(毛細管を付けないもの)又はロータリーエバポレーター

(3) フラスコ

容量 200ml ですり合わせ付きのもの

(4) 還流冷却器

(5) カラムクロマトグラフ用ガラス管(以下「クロマト管」という。)

内径約 10mm、長さ約 300mm のコック付きガラス管

(6) マイクロシリンジ

容量 1～10 μ l のもの

(7) ガスクロマトグラフ

(a) 試料導入部

温度を 200～250 $^{\circ}$ Cにしたもの

(b) 分離管

内径 2～4mm、長さ 150～200cm のガラス製のものであつて、その温度を 180～250 $^{\circ}$ C(トリチウムを用いた検出器を使用する場合は、180～220 $^{\circ}$ C)にしたもの

(c) 分離管充てん物

酸で洗浄した後シラン処理をしたガスクロム Q、クロモソルブ G 又はクロモソルブ W(いずれも粒径 149～177 μ m のもの)に OV—1 又は OV—17 を 1.5～5%被覆したもの

(d) 検出器

電子捕獲型のものであつて、その温度を 200～250 $^{\circ}$ C(トリチウムを使用する場合は、200～220 $^{\circ}$ C)にしたもの

(e) キャリヤーガス

99.9v/v%以上の窒素又はヘリウムであつて、流量を毎分 30～80ml としたもの

(注 1) ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものをを用いる。

3 試験操作

(1) 試料を試料容器から分液漏斗に移し入れ、次にヘキサン 50ml で試料容器の内壁をよく洗い、洗液を分液漏斗に加え(懸濁物が非常に多い試料の場合は、抽出が不十分になるおそれがあるので、アセトン 50ml を加える。)、約 10 分間振り混ぜた後、ヘキサン層と水層が十分に分離するまで静置する(エマルジョンが生ずる場合は、硫酸を数滴加えて振り混ぜる。)。水層を別の分液漏斗に移し、水層に再びヘキサン 50ml を加えて同様に抽出を行い、分離したヘキサン層と先のヘキサン層を合わせる。

(2) 合わせたヘキサン層を硫酸ナトリウム(無水)約 10g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5ml に濃縮する(注 2)。

(3) 濃縮液の全量をフラスコに移し入れ、濃縮液の入っていた容器の内壁を水酸化カリウムエタノール溶液 25ml ずつで 2 回洗い、洗液をフラスコに合わせ、還流冷却器を付けて沸騰水浴中で約 1 時間加熱して妨害物質を分解し、約 50 $^{\circ}$ Cになるまで放冷する(妨害物質の少ない試料では、この操作を行わず、(2)の操作を行った後、直ちに(6)の操作を行ってもよい。)

(4) 約 50 $^{\circ}$ Cになるまで放冷した(3)の溶液にヘキサン 100ml を加えて振り混ぜ、室温になる

まで放冷し、フラスコから分液漏斗に移し入れ、次にヘキサン・エタノール混液 20～30ml でフラスコの内壁を洗い、洗液を分液漏斗に合わせる。次いで分液漏斗に水 25ml を加えて振り混ぜた後、ヘキサンが十分に分離するまで静置する(エマルジョンを生ずる場合はエタノール(95v/v%)数 ml を加え緩やかに振り混ぜる。)。水層を別の分液漏斗に移し、再びヘキサン 50ml を加えて同様に抽出を行い、分離したヘキサン層を先のヘキサン層と合わせる。更にヘキサン層を水 100ml ずつで激しく振り混ぜながら 3 回洗浄する。

- (5) 洗浄したヘキサン層を硫酸ナトリウム(無水)約 10g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5ml に濃縮する。
- (6) 底部にガラスウール(あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥させたもの。以下同じ。)を詰めたクロマト管にヘキサンを加えてガラスウール間の気泡を除去する。シリカゲル 2g を容器に採り、ヘキサンを加え気泡を除去した後、クロマト管に流し入れる。更に容器の内壁に付着しているシリカゲルを少量のヘキサンを用いてクロマト管に流し入れる。次に、クロマト管内壁に付着したシリカゲルを少量のヘキサンで洗い落とす。クロマト管中のヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、硫酸ナトリウム(無水)1g をシリカゲル層に上積みし、クロマト管内壁に付着した硫酸ナトリウム(無水)を少量のヘキサンで洗い落とす。その後、ヘキサンの液面を硫酸ナトリウム(無水)層の上面まで下げる。次に(5)の操作により得られた濃縮液を静かに硫酸ナトリウム(無水)層の上に移し入れる。濃縮液の入っていた容器をヘキサン約 1ml ずつで数回洗い、洗液を濃縮液に静かに合わせる。更にクロマト管内壁を少量のヘキサンで洗った後、濃縮液の液面を硫酸ナトリウム(無水)層の上面まで下げる。ヘキサン 500ml を入れた分液漏斗をクロマト管の上部に装着し、分液漏斗からヘキサンを流下させ、クロマト管からの流出液の流下速度を毎秒 1 滴程度とし(必要があれば窒素ガスで加圧する。)、全ての PCB が含まれ、かつ、PCB 及び DDE 以外の有機塩素化合物が含まれないような流出範囲(注 3)の流出液を容器に集める。この流出液を濃縮器を用いて 5ml 以下になるまで濃縮し、ヘキサンを加えて 5ml とする。
- (7) マイクロシリンジを用いて PCB 標準液 5 μ l をガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムピークのピークに別図を参考にして番号(以下「ピーク番号」という。)を付ける。次にそのピークごとに、ピーク高さ(mm)を読み取り、その高さ(H₁)と当該ピークのピーク番号に対応する別表の CB₀(%)から次式により K 値を求める。

$$K = CB_0(\%) / H_1$$

次に(6)の操作により得られた濃縮液(以下「試料溶液」という。)1～10 μ l を同様にガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムピークにその位置に相当する PCB 標準液で得られたクロマトグラムの位置のピークのピーク番号と同一のピーク番号を付ける。次にそのピークごとに、ピーク高さ(mm)を読み取り、その高さ(H₂)と当該ピークのピーク番号に係る K 値から次式により CB₂(%)を求める。

$$CB_2(\%) = K \times H_2$$

以上の結果から、次式により、試料の PCB 濃度(mg/l)を求める。

PCB 濃度(mg/l) = PCB 標準液の濃度(mg/l) × (PCB 標準液注入量(μ l) / 試料溶液注入量(μ l)) × ($\sum CB_2(\%) / \sum CB_0(\%)$) × (試料溶液の量(ml) / 試料採取量(ml))

(注 2) 水浴中で行う。ロータリーエバポレーターを使用する場合は、蒸発乾固するおそれがあるので、注意しなければならない。(5)及び(6)において同じ。

(注 3) 流出範囲は、試料中の PCB の含有量、シリカゲルの活性度のわずかな差異等によりかなり変動するので、あらかじめ試験用 PCB を用いて PCB の流出範囲とその安全性を十分確認しておく。

備考

1 試料に油分等が多く含まれ、本文 3 の(3)の操作によつても分解されずにヘキサン層に存在する場合には、本文 3 の(6)の操作により得られる流出液に油分等が含まれ、ガスクロマトグラムによる PCB の測定においてクロマトグラム上に妨害ピークが生ずるおそれがあるので、本文 3 の(6)の操作を行う前に、次の操作により油分等を分離する。

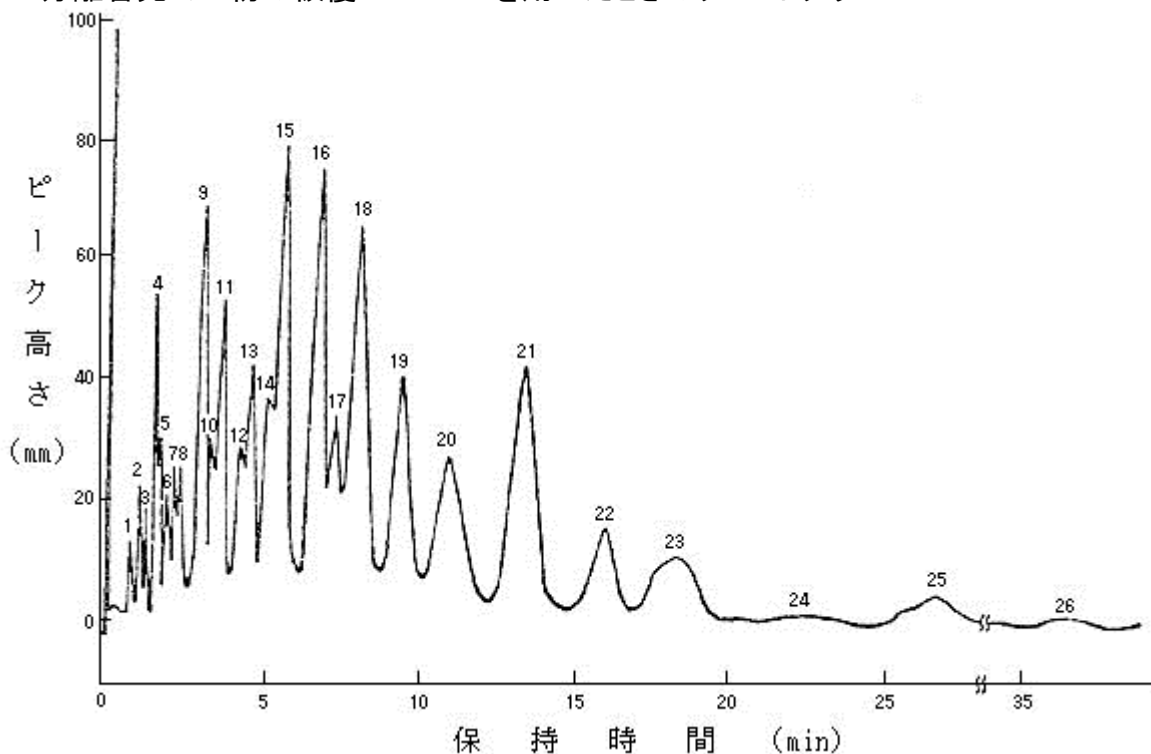
底部にガラスウールを詰めたクロマト管にフロリジル 20g を粉末のまま入れ、この上に本文 3 の(5)の操作により得られた濃縮液全量を移し入れ、少量のヘキサンで濃縮液の入っていた容器を洗い、洗液をクロマト管に合わせ、次に少量のヘキサンでクロマト管内壁を洗う。クロマト管上部から窒素ガスを送入し(最初は流量を少なくして、ヘキサンが急激に流下しないように注意し、ヘキサンの滴下が止まれば、毎分約 40ml の流量にする。)、ヘキサン臭が無くなるまで続ける。次に含水アセトニトリル 200ml を入れた分液漏斗をクロマト管の上部に装着し、分液漏斗から含水アセトニトリルを流下させ、クロマト管から流出液を自然滴下させる。流出液を他の分液漏斗に移し、ヘキサン 100ml 及び水 500ml を加えて振り混ぜた後、フェノールフタレイン溶液を指示薬として、水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)を加えて微アルカリ性とする。再び振り混ぜ、静置した後水層を捨てる。ヘキサン層を水 200ml ずつで 3 回洗浄する。ヘキサン層を硫酸ナトリウム(無水)約 10g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて全量が約 5ml になるまで濃縮する。

2 この測定方法の定量限界は、0.0005mg/l である。

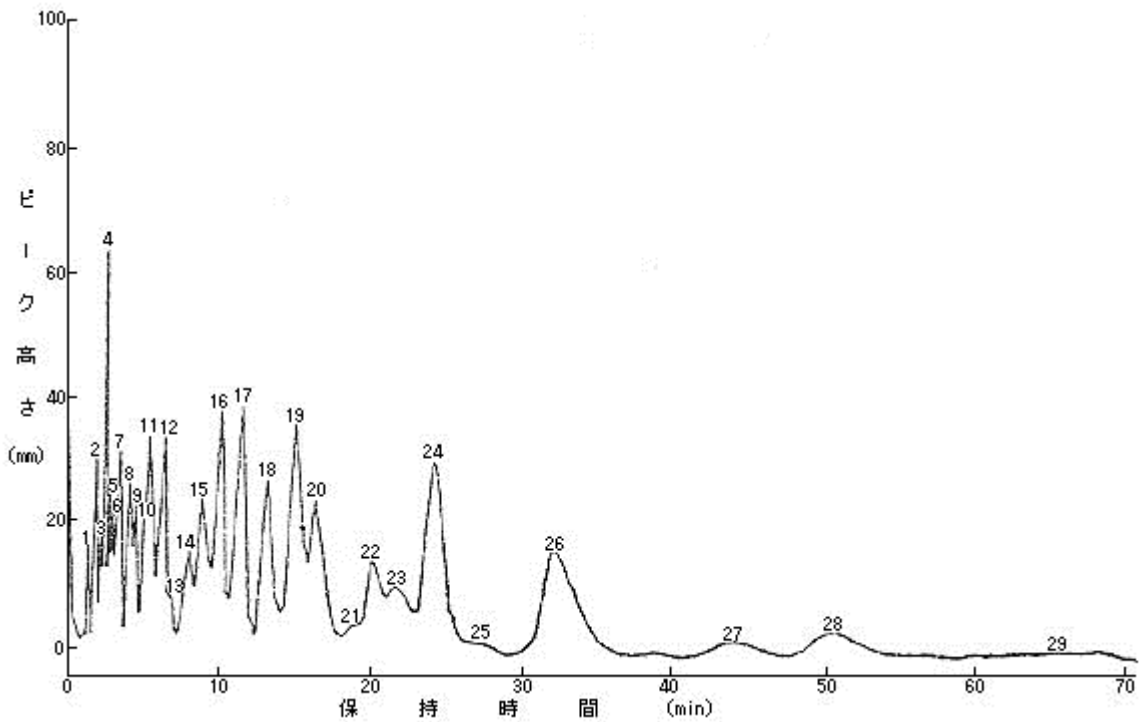
3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

別図

1 分離管充てん物の被覆に OV-1 を用いたときのクロマトグラム



2 分離管充てん物の被覆に OV—17 を用いたときのクロマトグラム



別表

1 分離管充てん物の被覆に OV—1 を用いたときの CB_0 (%)

ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CB_0 (%)	1.6	5.7	2.6	7.5	5.2	7.8	4.8	3.3	10.6	2.3	5.7	3.16	4.2	1.2
	7	8	8	7	3	8	3	0	8	7	0		0	4
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26			
	(注4)													
6.4	6.1	1.6	4.4	3.4	3.1	3.4	1.2	1.5	0.2	0.7	0.21			
4	6	8	5	5	5	7	7	4	9	1				

$\Sigma CB_0(\%)=99.11$

(注4) ピーク番号 16 は条件により、16(CB_0 (%)2.16)及び 16' (CB_0 (%)4.00)に分離することがある。

2 分離管充てん物の被覆に OV—17 を用いたときの CB_0 (%)

ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CB_0 (%)	1.6	6.0	3.1	6.6	2.7	1.3	8.6	4.8	2.54	2.0	8.6	7.05	0.9	3.1
	9	0	7	0	4	5	2	6		9	5		9	8
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
5.4	6.3	4.2	4.0	4.7	2.8	0.2	2.2	1.5	3.3	0.0	2.95	0.2	0.7	0.15
2	5	8	0	5	2	3	6	7	0	8		8	1	

$\Sigma CB_0(\%)=98.68$

付表4

チウラムの測定方法

1 試薬

- (1) 水
日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの
- (2) ジクロロメタン
日本工業規格 K8161 に定めるもの
- (3) アセトニトリル
日本工業規格 K8032 に定めるもの
- (4) メタノール
日本工業規格 K8891 に定めるもの
- (5) 硫酸ナトリウム(無水)
日本工業規格 K8987 に定めるもの
- (6) 塩化ナトリウム
日本工業規格 K8150 に定める塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの
- (7) 燐^{リン}酸二水素カリウム
日本工業規格 K9007 に定めるもの
- (8) 燐^{リン}酸
日本工業規格 K9005 に定めるもの
- (9) 燐^{リン}酸緩衝液(50mmo1/l)
燐^{リン}酸二水素カリウム 6.8g を水 1l に溶かし、燐^{リン}酸を加えて pH を 3.0 に調製したもの
- (10) チウラム標準原液(1mg/ml)
チウラム標準品 0.1g を採り、少量のアセトニトリルに溶かし、全量フラスコ 100ml に移し、アセトニトリルを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 90 日を限度とする。)
- (11) チウラム標準液(10 μg/ml)
チウラム標準原液 1ml を全量フラスコ 100ml に採り、アセトニトリルを標線まで加えたもの(使用時に調製する。)
- (12) チウラム標準液(1 μg/ml)
チウラム標準液(10 μg/ml)10ml を全量フラスコ 100ml に採り、アセトニトリルを標線まで加えたもの(使用時に調製する。)

2 器具及び装置

- (1) 分液漏斗
容量 2l のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの
- (2) 試験管
容量 10～20ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの
- (3) 三角フラスコ(共栓)
容量 500ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの
- (4) マイクロシリンジ
容量 10～50 μl のもの
- (5) 固相カラム
スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はこれと同等の性能を有するもの 200～1,000mg を充てんしたものに、アセトニトリル 5ml 及び水 5ml を順次緩やか

に通し、調製したもの

(6) 高速液体クロマトグラフ

(a) 分離管

内径 3~6mm、長さ 150~250mm のステンレス鋼製のもの

(b) 充てん剤

ポリウレタン系中極性ゲルを充てんしたもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(c) 移動相

アセトニトリルと燐^{リン}酸緩衝液(50mmol/l)を体積比 55 対 45 の割合で混合し、超音波処理等で十分脱気したもの

(d) 流量

毎分約 1ml としたもの

(e) 検出器

紫外吸収検出器で波長 272nm を使用することができるもの

(f) カラム槽

温度を 40~45°C に保つことができるもの

(7) 振とう機

(8) 濃縮器

クデルナダニッシュ濃縮器又はロータリーエバポレーターであつて、濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

3 試験操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出(注 1)

(ア) 試料 1l を分液漏斗に採り、塩化ナトリウム 40g 及びジクロロメタン 100ml を加え、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。

(イ) 放置後、ジクロロメタン層を三角フラスコ 500ml に移す。分液漏斗の水層にジクロロメタン 50ml を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、放置後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

(ウ) ジクロロメタン層に硫酸ナトリウム(無水)約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5ml に濃縮する。

(エ) 濃縮液にアセトニトリル約 50ml を加え、濃縮器を用いて、5ml に定容する。

(オ) 空試験として水 1l を分液漏斗に採り、(ア)から(エ)までの操作を行う。

(b) 固相抽出(注 2)

(ア) 塩酸(1+11)で pH を 3.5 に調製した試料 500ml を固相カラムに吸引しながら毎分 10~20ml で流下させる。

(イ) 水 10ml を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引又は遠心分離等で水分を分離除去する。

(ウ) 固相カラムの上端からアセトニトリル 3ml を緩やかに通し、チウラムを溶出させ、試験管に受ける。

(エ) 溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 1ml に定容する。

(オ) 空試験として水 500ml を用いて、(ア)から(エ)までの操作を行う。

(2) 分析

(a) あらかじめ使用する分離管に、チウラム標準液 20 μ l をマイクロシリンジを用いて採り、高速液体クロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、チウラムの保持時間に相当するピークの位置を確認しておく。

(b) 溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)、固相抽出では(1)の(b)の(エ)で得たアセトニトリル濃縮液 20 μ l を(a)と同じ操作を行って、クロマトグラムを記録し保持時間が標準物質と一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(c) あらかじめ 4 により作成した検量線を用いてチウラムの量を求め、試料中の濃度を求める。

(d) 空試験として、溶媒抽出では(1)の(a)の(オ)、固相抽出では(1)の(b)の(オ)で得たアセトニトリル濃縮液についても(b)の操作を行って、チウラムの保持時間に相当するピークが検出され、そのピーク面積又はピーク高さが定量限界値の 0.20 以上である場合には、前処理から再度操作を行う。

(注 1) チウラムはジクロロメタン中で分解するので、直ちに(エ)までの操作を完了させる。チウラムはアセトニトリル中で分解しない。

(注 2) 浮遊物が多いときはあらかじめろ過する。浮遊物はアセトニトリルで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液に合わせる。

4 検量線の作成

(1) チウラム標準液(1 μ g/ml)1~10ml を全量フラスコ 10ml に段階的に採り、アセトニトリルを標線まで加える。これらの溶液の 20 μ l を高速液体クロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、チウラムの量とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。

(2) 検量線の作成は試料測定時に行う。

備考

この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表5

シマジン及びチオベンカルブの測定方法

第 1 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの

(2) ヘキサン

日本工業規格 K8848 に定めるもの

(3) アセトン

日本工業規格 K8034 に定めるもの

(4) ジクロロメタン

日本工業規格 K8161 に定めるもの

(5) メタノール

日本工業規格 K8891 に定めるもの

(6) ジエチルエーテル

日本工業規格 K8103 に定めるもの

(7) 硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格 K8987 に定めるもの

(8) 塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150 に定める塩化ナトリウムを 250~450°C で 2~6 時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの

(9) シマジン標準原液(0.2mg/ml)

シマジン標準品 0.02g を全量フラスコ 100ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)

(10) チオベンカルブ標準原液(1mg/ml)

チオベンカルブ標準品 0.100g を全量フラスコ 100ml に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)

(11) 混合標準原液(シマジン 10 μg/ml、チオベンカルブ 10 μg/ml)

シマジン標準原液 5ml 及びチオベンカルブ標準原液 1ml を全量フラスコ 100ml に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様に、アセトンを標線まで加えたものを作る。これらの原液は使用時に調製する。)

2 器具及び装置

(1) 分液漏斗

容量 2l のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(2) 試験管

容量 10~20ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(3) 三角フラスコ(共栓)

容量 500ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(4) マイクロシリンジ

容量 1~10 μl のもの

(5) 固相カラム

スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はこれと同等の性能を有するもの 200~1,000mg を充てんしたものに、アセトン 5ml 及び水 5ml を順次緩やかに通し、調製したもの

(6) クロマトグラフ管

(a) カラム用管

内径 10mm、長さ 300mm のコック付ガラス管

(b) カラム充てん剤

(ア) フロリジル

粒径 80~150 μm のものを 130°C で 16 時間加熱した後、デシケーター中で放冷したものであつて、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

(イ) シリカゲル

残留農薬試験用で粒径 150~250 μm のものを 130°C で 16 時間加熱した後、デシケーター中で放冷したものであつて、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

(c) クロマトグラフ管

カラム充てん剤 8g をヘキサンでかゆ状にしてカラム用管に流し込み、更にカラム用管に縦横の振動を与え、カラム充てん剤を均一に充てんし、上層に硫酸ナトリウム(無水)5g を積層したもの

(7) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2~約 0.7mm、長さ 10~30m の熔融シリカ若しくは硬質ガラス製のものであつて、内面にジメチルポリシロキサンを 0.1~1.0 μm の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(b) 検出器

電子衝撃イオン化法(EI法)が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム(99.9999vol%以上)であつて、線速度を毎秒 20~40cm としたもの

(d) インターフェース部

温度を 200~270°Cに保つことができるもの

(e) イオン源

温度を 150°C以上に保つことができるもの

(f) カラム槽昇温プログラム

溶媒がヘキサンの場合は、50~60°Cで2分保ち、50(60)~約 260°Cの範囲で毎分 2~20°Cの昇温を行うことができるもの、溶媒がアセトンの場合は、40~50°Cで2分保ち、40(50)~約 280°Cの範囲で毎分 2~20°Cの昇温を行うことができるもの

(8) 振とう機

(9) 濃縮器

クデルナダニッシュ濃縮器又はロータリーエバポレーターであつて、濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

3 試験操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出

(ア) 試料 1I を分液漏斗に採り、塩化ナトリウム 50g 及びジクロロメタン 100ml を加え、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。

(イ) 放置後、ジクロロメタン層を三角フラスコ 500ml に移す。分液漏斗の水層にジクロロメタン 100ml を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、放置後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

(ウ) ジクロロメタン層に硫酸ナトリウム(無水)約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5ml に濃縮する。

(エ) 濃縮液にヘキサン約 50ml を加え、濃縮器を用いて、5ml に定容する。

(オ) 空試験として水 1I を分液漏斗に採り、(ア)から(エ)までの操作を行う。

(b) 固相抽出(注)

(ア) 試料 200ml を固相カラムに吸引しながら毎分 10~20ml で流下させる。

(イ) 水 10ml を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引又は遠心分離等で水分を分離除去する。

(ウ) 固相カラムの上端からアセトン 3ml を緩やかに通し、分析対象農薬を溶出させ、試験管に受ける。

(エ) 溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 2ml に定容する。

(オ) 次のカラムクロマトグラフ法によるクリーンアップ操作が必要な時には、(エ)の濃縮液 2ml にヘキサン約 50ml を加え、濃縮器を用いて、溶液を 6~7ml になるまで濃縮する。

(カ) 濃縮液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 2ml に定容する。

(キ) 空試験として、水 200ml を用いて、(ア)から(カ)まで(クリーンアップ操作省略の時には(ア)から(エ)まで)の操作を行う。

(2) クリーンアップ

妨害物質がない時は、次のクリーンアップ操作を省略して(3)の操作に移る。カラムクロマトの選択は妨害物質の内容から決める。

なお、充てん剤のロット等により分析対象農薬の流出範囲が変わるので、流出範囲を確認するものとする。

(a) フロリジルカラムクロマトグラフ法

(ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)のヘキサン濃縮液 1ml を、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液 1ml をフロリジルクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。

(イ) ヘキサン溶離液 100ml を流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下させ、分析対象農薬を溶出させる。

(b) シリカゲルカラムクロマトグラフ法

(ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)のヘキサン濃縮液 1ml を、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液 1ml をシリカゲルクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。

(イ) ヘキサン溶離液 80ml を流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下させ、チオベンカルブを溶出させる。更にアセトン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下させ、シマジンを溶出させる。

(c) 濃縮器を用いて、約 40°C の水浴上で(a)及び(b)の 35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶出液並びに(b)のアセトン溶出液をそれぞれ約 10ml になるまで濃縮し、更にそれぞれにヘキサン約 100ml を加えた後、濃縮器及び窒素ガスを用いて 1ml に定容する。

(d) 空試験として、(1)の(a)の(オ)及び(1)の(b)の(キ)で得たヘキサン濃縮液についても、(a)から(c)までの操作を行う。

(3) 分析

(a) 混合標準原液 1 μ l をマイクロシリンジを用いて採り、スプリットレス又はコールドオンカラム方式でガスクロマトグラフに注入し、選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法を用いて、特有の質量数(シマジンでは 201、186 又は 173、チオベンカルブでは 100、72 又は 125)をモニターする。クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の保持時間に相当するピークの位置を確認しておく。

(b) (2)の(c)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(エ)で得たアセトン濃縮液)1 μ l を(a)と同じ操作を行って、クロマトグラムを記録し、保持時間が標準物質と一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(c) あらかじめ 4 により作成した検量線を用いて分析対象農薬の量を求め、試料中の濃度を算出する。

(d) 空試験として、(2)の(d)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(オ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(キ)で得たアセトン濃縮液)についても(b)の操作を行って、分析対象農薬の保持時間に相当するピークが検出され、そのピーク面積又はピーク高さが定量限界値の 0.20 以上である場合には、前処理から再度操作を行う。

(注) 浮遊物が多いときはあらかじめろ過する。浮遊物はアセトンで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液に合わせる。

4 検量線の作成

(1) 混合標準原液 0.5~20ml を全量フラスコ 100ml に段階的に採り、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。この混合標準液 1 μ l をガスクロマトグラフに注入し、ク

ロマトグラムを記録し、分析対象農薬の量とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。

(2) 検量線の作成は試料測定時に行う。

第2 溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの

(2) ヘキサン

日本工業規格 K8848 に定めるもの

(3) アセトン

日本工業規格 K8034 に定めるもの

(4) ジクロロメタン

日本工業規格 K8161 に定めるもの

(5) メタノール

日本工業規格 K8891 に定めるもの

(6) ジエチルカーテル

日本工業規格 K8103 に定めるもの

(7) 硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格 K8987 に定めるもの

(8) 塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150 に定める塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの

(9) シマジン標準原液(0.2mg/ml)

シマジン標準品 0.02g を全量フラスコ 100ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)

(10) チオベンカルブ標準原液(1mg/ml)

チオベンカルブ標準品 0.1g を全量フラスコ 100ml に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)

(11) 農薬標準液

(a) 混合標準原液(シマジン 10 μ g/ml、チオベンカルブ 20 μ g/ml)(アルカリ熱イオン化検出器を使用する。)

シマジン標準原液 5ml 及びチオベンカルブ標準原液 2ml を全量フラスコ 100ml に移し、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様に、アセトンを標線まで加えたものも作る。これらの原液は使用時に調製する。)

(b) 単独標準原液(チオベンカルブ 20 μ g/ml)(電子捕獲型検出器を使用する。)

チオベンカルブ標準原液 2ml を全量フラスコ 100ml に採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様に、アセトンを標線まで加えたものも作る。これらの原液は使用時に調製する。)

2 器具及び装置

(1) 分液漏斗

容量 2l のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(2) 試験管

容量 10～20ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(3) 三角フラスコ(共栓)

容量 500ml のものであつて、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(4) マイクロシリンジ

容量 1~10 μ l のもの

(5) 固相カラム

スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はこれと同等の性能を有するもの 200~1,000mg を充てんしたものに、アセトン 5ml 及び水 5ml を順次緩やかに通し、調製したもの

(6) クロマトグラフ管

(a) カラム用管

内径 10mm、長さ 300mm のコック付ガラス管

(b) カラム充てん剤

(ア) フロリジル

粒径 80~150 μ m のものを 130°C で 16 時間加熱した後、デシケーター中で放冷したものであつて、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

(イ) シリカゲル

残留農薬試験用で粒径 150~250 μ m のものを 130°C で 16 時間加熱した後、デシケーター中で放冷したものであつて、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

(c) クロマトグラフ管

カラム充てん剤 8g をヘキサンでかゆ状にしてカラム用管に流し込み、更にカラム用管に縦横の振動を与え、カラム充てん剤を均一に充てんし、上層に硫酸ナトリウム(無水)5g を積層したもの

(7) ガスクロマトグラフ

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2~約 0.7mm、長さ 10~30m の熔融シリカ若しくは硬質ガラス製のものであつて、内面にジメチルポリシロキサンを 0.1~1.0 μ m の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(b) 検出器

(ア) アルカリ熱イオン化検出器

流量が空気で毎分 100~180ml 及び水素で毎分 2~10ml のものであつて、検出器槽温度 250~280°C のもの

(イ) 電子捕獲型検出器

検出器槽温度 250~340°C のもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム(99.9999vol%以上)又は窒素(日本工業規格 K1107 の 1 級)であつて、内径 0.2~約 0.5mm カラムに対して線速度を毎秒 20~40cm としたもの

(d) メイクアップガス

電子捕獲型検出器では窒素(日本工業規格 K1107 の 1 級)、アルカリ熱イオン化検出器では窒素(日本工業規格 K1107 の 1 級)又はヘリウム(99.9999vol%以上)であつて、流量を毎分 30~60ml としたもの

(e) 試料導入部

温度をスプリットレス方式の場合は 200~270°C、コールドオンカラム方式の場合は 50~100°C に保つことができるもの

(f) カラム槽昇温プログラム

溶媒がヘキサンの場合は、50～60℃で2分保ち、50(60)～約260℃の範囲で、毎分2～20℃の昇温を行うことができるもの、溶媒がアセトンの場合は、40～50℃で2分保ち、40(50)～約260℃の範囲で、毎分2～20℃の昇温を行うことができるもの

(8) 振とう機

(9) 濃縮器

クデルナダニッシュ濃縮器又はロータリーエバポレーターであつて、濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

3 試験操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出

- (ア) 試料 1l を分液漏斗に採り、塩化ナトリウム 50g 及びジクロロメタン 100ml を加え、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。
- (イ) 放置後、ジクロロメタン層を三角フラスコ 500ml に移す。分液漏斗の水層にジクロロメタン 100ml を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、放置後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。
- (ウ) ジクロロメタン層に硫酸ナトリウム(無水)約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5ml に濃縮する。
- (エ) 濃縮液にヘキサン約 50ml を加え、濃縮器を用いて、5ml に定容する。
- (オ) 空試験として水 1l を分液漏斗に採り、(ア)から(エ)までの操作を行う。

(b) 固相抽出(注)

- (ア) 試料 200ml を固相カラムに吸引しながら毎分 10～20ml で流下させる。
- (イ) 水 10ml を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引又は遠心分離等で水分を分離除去する。
- (ウ) 固相カラムの上端からアセトン 3ml を緩やかに通し、分析対象農薬を溶出させ、試験管に受ける。
- (エ) 溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 2ml に定容する。
- (オ) 次のカラムクロマトグラフ法によるクリーンアップ操作が必要な時には、(エ)の濃縮液 2ml にヘキサン約 50ml を加え、濃縮器を用いて、溶液を 6～7ml になるまで濃縮する。
- (カ) 濃縮液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 2ml に定容する。
- (キ) 空試験として、水 200ml を用いて、(ア)から(カ)まで(クリーンアップ操作省略の時には(ア)から(エ)まで)の操作を行う。

(2) クリーンアップ

妨害物質がない時は、次のクリーンアップ操作を省略して(3)の操作に移る。カラムクロマトの選択は妨害物質の内容より決める。

なお、充てん剤のロット等により分析対象農薬の流出範囲が変わるので、流出範囲を確認するものとする。

(a) フロリジルカラムクロマトグラフ法

- (ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)のヘキサン濃縮液 1ml、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液 1ml をフロリジルクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。
- (イ) ヘキサン溶離液 100ml を流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下させ、分析対象農薬を溶出させる。

(b) シリカゲルカラムクロマトグラフ法

- (ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)のヘキサン濃縮液 1ml、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液 1ml をシリカゲルクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。
- (イ) ヘキサン溶離液 80ml を流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol% ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下させ、チオベンカルブを溶出させる。更にアセトン溶離液 100ml を毎分約 1ml で流下し、シマジンを溶出させる。
- (c) 濃縮器を用いて、約 40°C の水浴上で(a)及び(b)の 35vol% ジエチルエーテル含有ヘキサン溶出液並びに(b)のアセトン溶出液をそれぞれ約 10ml になるまで濃縮し、更にそれぞれにヘキサン約 100ml を加えた後、濃縮器及び窒素ガスを用いて 1ml に定容する。
- (d) 空試験として、(1)の(a)の(オ)及び(1)の(b)の(キ)で得たヘキサン濃縮液についても、(a)から(c)までの操作を行う。

(3) 分析

- (a) 混合標準原液又は単独標準原液 1 μ l をマイクロシリンジを用いて採り、スプリットレス又はコールドオンカラム方式でガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の保持時間に相当するピークの位置を確認しておく。
- (b) (2)の(c)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(エ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(エ)で得たアセトン濃縮液) 1 μ l を(a)と同じ操作を行って、ガスクロマトグラムを記録し、保持時間が標準物質と一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。
- (c) あらかじめ 4 により作成した検量線を用いて分析対象農薬の量を求め、試料中の濃度を算出する。
- (d) 空試験として、(2)の(d)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(オ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(キ)で得たアセトン濃縮液)についても(b)の操作を行って、分析対象農薬の保持時間に相当するピークが検出され、そのピーク面積又はピーク高さが定量限界値の 0.20 以上である場合には、前処理から再度操作を行う。

(注) 浮遊物が多いときはあらかじめろ過する。浮遊物はアセトンで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液に合わせる。

4 検量線の作成

- (1) 混合標準原液又は単独標準原液 0.5~20ml を全量フラスコ 100ml に段階的に採り、ヘキサンを標線まで加える。同様に、アセトンを標線まで加えたものも作る。この混合標準液 1 μ l をガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の量とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。
- (2) 検量線の作成は試料測定時に行う。

備考

この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表6

ふつ素の測定方法

1 試薬

- (1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A2 又は A3 の水

(2) ふつ化物イオン標準原液(100mgF⁻/l)

日本工業規格 K8005 に規定する容量分析用標準物質のふつ化ナトリウムを白金皿に採り、約 500℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その 0.221g を採り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000ml に移し入れ、水を標線まで加えたもの(ポリエチレン瓶に入れて保存する。)

(3) ふつ化物イオン標準液(5mgF⁻/l)

ふつ化物イオン標準原液(100mgF⁻/l)5ml を全量フラスコ 100ml に採り、水を標線まで加えたもの

(4) ふつ化物イオン標準液(0.5mgF⁻/l)

ふつ化物イオン標準原液(100mgF⁻/l)5ml を全量フラスコ 1000ml に採り、水を標線まで加えたもの

(5) 溶離液

(6) 再生液

2 器具及び装置

(1) イオンクロマトグラフ(注 1)

次の条件を具備しているもの

(a) 0.1mg/l のふつ化物イオンを検出できるものであること。

(b) 分離カラムは、ステンレス鋼製又は合成樹脂製のものに、塩基性陰イオン交換体を充てんしたものであること。

(c) サプレッサを用いる場合には、サプレッサは、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量を持つ陽イオン交換膜又はこれと同等の性能を有する陽イオン交換体を充てんしたものであること。

(d) 検出器は、電気伝導率検出器であること。

(注 1) バックグラウンドとなる電気伝導率を低減する必要があるときは、サプレッサを用いるものとする。

3 試験操作

(1) イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液(注 2)を一定の液量(毎分 1~2ml 程度)で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液(注 3)を一定の流量で流しておく。

(2) 試料の一定量(50~200 μl 程度)をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。

(3) クロマトグラム上のふつ化物イオンの保持時間に相当する位置のピークについて、指示値を読み取る。

(4) あらかじめ 4 により作成した検量線を用いて試料中のふつ化物イオンの量を求め、試料中の濃度を算出する。

(注 2) 装置の種類及び分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によつて用いる溶離液が異なるので、ふつ化物イオンと塩化物イオンとの混合溶液を用いて分離の状態を確認する。

(注 3) 装置の種類及び溶離液によつて用いる再生液が異なるので、あらかじめふつ化物イオン標準液(5mgF⁻/l)又はふつ化物イオン標準液(0.5mgF⁻/l)を用いて性能を確認する。

4 検量線の作成

- (1) ふつ化物イオン標準液(0.5mgF⁻/l)を段階的に全量フラスコ 100ml に採り、水を標線まで加える。これらの溶液について3の(1)から(3)の操作を行い、それぞれのふつ化物イオンに相当する位置のピークについて、指示値を読み取る。別に空試験として水について3の(1)から(3)の操作を行って、それぞれのふつ化物イオンに相当する指示値を補正した後、ふつ化物イオンの量と指示値との関係線を作成する。
- (2) 検量線の作成は、試料測定時に行う。

備考

- 1 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表7

1, 4-ジオキサンの測定方法

第1 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格K0557に規定するA3又はA4のもの(注1)

(2) アセトン

日本工業規格K8034に定めるもの(注1)

(3) メタノール

日本工業規格K8891に定めるもの(注1)

(4) 1, 4-ジオキサン

日本工業規格K8461に定めるもの

(5) 1, 4-ジオキサン標準原液(1g/L)

1, 4-ジオキサン標準物質 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)(注3)

(6) 1, 4-ジオキサン標準液(100mg/L)

1, 4-ジオキサン標準原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)

(7) サロゲート原液(1g/L)

1, 4-ジオキサン-d8標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注2)

(8) サロゲート溶液(100mg/L)

サロゲート原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、水を標線まで加えたもの(注4)

(9) 内標準原液(1g/L)

メタノール適量及び4-ブロモフルオロベンゼン 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注5)

(10) 内標準液(100mg/L)

内標準原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの(注2)

(注1) 1, 4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注2) 暗所-20℃以下で保存する。

(注3) 標準原液は、アセトンで調製してもよいが、添加回収試験等で試料に加える標準液に含まれるアセトンの量は、試料体積の0.005%以下とする(200mlの試料では、10μl以下)。これを超えると急激に回収率が低下し、0.1%では回収率が30%程度となる。

(注4) 暗所4℃で保存し、保存期間は1か月とする。

(注5) 市販のVOC用の4-ブロモフルオロベンゼン(1,000mg/Lメタノール溶液)を用いてもよい。この場合、暗所-20℃以下で保存する。

2 器具及び装置

(1) カートリッジ型活性炭カラム

アセトン 20ml 及び水 40ml を順に通水してコンディショニングしたもの(注1)

(2) カートリッジ型ODS又はポリスチレン樹脂充填カラム(注1)(注6)

あらかじめアセトン 10ml と水 20ml で洗浄したもの

(3) 固相抽出装置

加圧通水式のもの(注7)

(4) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 30mの化学結合型溶融シリカ製のものであつて、内面にポリエチレングリコールを 0.5 μ m 程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの(注8)

(b) 検出器

選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法(注9)でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型又はイオントラップ型のもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム(純度 99.9999vol%以上)であつて線速度を毎秒 40cm としたもの

(d) カラム槽昇温プログラム

40℃で1分保ち、40~約 150℃の範囲で毎分5℃の昇温を行うことができるもの

(e) 注入口

温度を 200℃程度に保つことができるもの

(f) 注入部

スプリットレス法により2分後にパージオフできるもの

(注6) 疎水性物質による妨害が認められた場合は、活性炭カラムの上部に装着することにより妨害を取り除くことができる。この方法は、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注7) サロゲート物質の回収率が 50~120%で安定的に得られることを確認した上で、吸引通水式のものを用いてもよい。

(注8) 1, 4-ジオキサンの測定には、高極性及び高膜厚のカラムが適している。

(注9) 感度が十分であれば、スキミング法が望ましい。

3 試料の採取及び運搬

2回分析ができるように試料 500ml 以上をガラス瓶に入れ、冷蔵状態で梱包して運搬する。

4 試験操作

(1) 前処理

試料水 200ml(注10)にサロゲート溶液を 50 μ l 添加して十分混合後、活性炭カートリッジカラムを直列に2本接続(注11)したものに、毎分 10ml 以下で通過させる(注12)。次に、水 10ml でカートリッジを洗浄後、窒素ガスを 20 分以上パージして脱水する(注13)。溶出は、通水と逆方向にアセトン5ml を毎分1ml で流して行う。得られた溶出液を窒素気流下で1ml に濃縮し、試料処理液とする(注14)。

(2) 試料液の調製

試料処理液に内標準液を 10 μ l 加えてガスクロマトグラフ質量分析用試料とする。

(3) 空試験液の調製

水 200ml にサロゲート溶液を 50 μ l 加えて(1)及び(2)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

水 200ml に所定量の対象物質及びサロゲート溶液 50 μ l を加えて十分混合後、60 分放置して(1)及び(2)に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする(注 15)。

(5) 分析

(a) 表に掲げる質量数を用い、モニターする。

表 質量数

物質名	定量用質量数(確認用質量数)
1, 4-ジオキサン	88(58)
1, 4-ジオキサン-d8	96(64)
4-ブロモフルオロベンゼン	174(95)

(b) 空試験液、ガスクロマトグラフ質量分析用試料及び添加回収試験液(注 15)を注入して測定を行い、あらかじめ5により作成した検量線を用いて検出量を求め、次式により試料中の濃度を算出する(注 16)。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量}(\mu\text{g})) / \text{試料量(L)}$$

なお、一定時間ごとに検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の 20%以内の変動であることを確認する。20%を超えている場合は、ガスクロマトグラフ質量分析計を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

(注 10) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしてもよい。その場合、それに比例してサロゲート及び内標準の添加量を変えること。

(注 11) 1本でサロゲート物質の回収率が 50%を超える場合は、1本でもよい。

(注 12) 通水速度が遅いほど、回収率は向上する。毎分 5ml と 10ml では、5ml の回収率が 10~20% 良い。

(注 13) アスピレーターでの吸引や遠心分離等を組み合わせて水を除いてもよい。いずれの方法でも、水分除去が不十分な場合は、ピーク形状が不良になり定量精度に影響を及ぼし、脱水し過ぎた場合は、揮散ロスを生ずることがあるので、20分は目安の時間とする。

(注 14) 装置の感度が十分得られる場合は、窒素吹き付けによる濃縮を行わずに、アセトンで 5ml 又は 10ml に定容してもよい。

(注 15) 実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1, 4-ジオキサンの回収率が 70~120% であり、かつ、サロゲートの回収率が 50~120% であることを確認する。

(注 16) 選択イオン検出法では、対象物質(サロゲート物質)の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の ± 5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内で一致した場合、物質が存在しているとみなす(最終試料液の濃縮等により、マススペクトルが測定できる場合は、マススペクトルによる確認が望ましい。)

スキャンニング法では、対象物質(サロゲート物質)のピークが、予想保持時間の ± 5 秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在しているとみなす。

5 検量線の作成

検量線標準液として使用するために、1, 4-ジオキサン標準液を0~200 μ l の範囲で段階的に採り、それらにサロゲート溶液を加え5 μ g/ml となるようにし、アセトンで5ml に希釈する。また、サロゲート溶液を0~100 μ l の範囲で段階的に採り、それらに内標準液(4-ブロモフルオロベンゼン)を加え1 μ g/ml となるようにし、アセトンで5ml に希釈する。なお、検量線用標準液は、使用時に調製すること。

調製した検量線用標準液を、それぞれ1~2 μ l ずつガスクロマトグラフに注入し、対象物質及びサロゲート物質並びにサロゲート物質及び内標準物質(4-ブロモフルオロベンゼン)のピーク面積比により検量線を作成し、前者を対象物質の定量に、後者をサロゲートの回収率の算出に用いる。

第2 パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格K0557 に規定するA3又はA4のもの(A4の水の方が望ましい)
(注 17)

(2) メタノール

日本工業規格K8891 に定めるもの(注 18)

(3) 1, 4-ジオキサン

日本工業規格K8461 に定めるもの

(4) 1, 4-ジオキサン標準原液(1g/L)

1, 4-ジオキサン標準物質 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注 19)(注 20)

(5) 1, 4-ジオキサン標準液(100mg/L)

1, 4-ジオキサン標準原液 10ml を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注 19)

(6) 内標準原液(1g/L)

1, 4-ジオキサンのd8標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注 19)(注 20)

(7) 内標準液(10mg/L)

メタノールを 50~90ml 程度入れた 100ml 全量フラスコに、内標準原液1ml を採り、メタノールで 100ml としたもの(注 19)(注 21)

(注 17) 同等な品質に精製が必要な場合には、水1~3Lを三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約1/3になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する(加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない。)。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 18) 水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 19) 暗所-20°C以下で保存する。

(注 20) 濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

(注 21) 使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば、1か月は保存

できる。それ以上の期間を経過したものは、純度を確認してから使用する。

2 器具及び装置

(1) 試料容器

40～250ml のガラス製容器でねじふた付のもの（あらかじめ日本工業規格K0557 に規定するA2又はA3の水で洗浄した後、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを強く締め、汚染のない場所に保管する。ねじふたは、四ふつ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り（注 22）したものをを用いる。）

(2) パージ・トラップ装置（注 23）（注 24）

(a) パージ容器

0.5～25ml の試料を注入できるガラス容器又はそれに試料導入部をもつもの（あらかじめ日本工業規格K0557 に規定するA2又はA3の水で洗浄した後、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。）

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を室温より5～60°C高い温度で一定温度に保持できるもの

(c) トラップ用管

内径 0.5～5mm、長さ 50～305mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

(d) トラップ管充てん剤

2, 6-ジフェニルー1, 4-ジフェノキシドポリマー（粒径 177～250 μm 又は 250～500 μm ）、活性炭（粒径 250～500 μm ）又はこれらと同等の性能を持つもの（注 25）を含むもの

(e) トラップ管

トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てん（注 26）したもの（使用に先立つてヘリウムを毎分 20～90ml で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する（注 27）。）

(f) トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を室温より5～40°C高い温度に保ち、さらに、トラップ管に捕集した揮発性有機化合物の加熱脱着のために1分間以内に約 180～280°Cまで加熱でき、約4分間以上脱着温度を保つことができるもの

(g) パージガス

ヘリウム（純度 99.9999vol%以上）又は窒素（日本工業規格K1107 に規定する高純度窒素1級）（注 28）であつて、流量を毎分 20～60ml の範囲で一定に調節したもの

(h) 冷却凝縮装置（注 29）

内面に不活性処理を施した内径 0.53mm のステンレス管、内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、凝縮時に -30°C 以下に冷却ができ、かつ、脱着時には1分間以内にカラム槽の温度まで、又は 200°C程度に加熱できるもの

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計（注 30）

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム（注 31）

内径 0.2～0.32mm、長さ 25～120m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であつて、内面にフェニルメチルポリシロキサン若しくはジメチルポリシロキサンを0.1～3 μm の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(イ) キャリヤーガス

ヘリウム(純度 99.9999vol%以上)(注 28)であつて、線速度を毎秒 20~40cmとしたもの

(ウ) カラム槽昇温プログラム

35~230°Cで 0.5°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°Cに約1分間保ち、毎分2~10°Cで 230°Cまで昇温を行うことができるもの)

(エ) インターフェース部

温度を 150~280°Cに保つことができるもの

(b) 質量分析計

(ア) 検出器

電子衝撃イオン化(EI法)が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(イ) イオン源

温度を 150~250°Cに保つことができるもの

(注 22) 四ふつ化エテン樹脂フィルムは、厚さ 50 μ m 程度のものを使用する。

(注 23) あらかじめ装置の取扱説明書等に従つて洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

(注 24) パージ・トラップ装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によつて異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。

(注 25) 2, 6-ジフェニル-1, 4-ジフェノキシドポリマーは、TenaxTA 等の名称で市販されている。

(注 26) 通常は2, 6-ジフェニル-1, 4-ジフェノキシドポリマーを単独で用いることもあるが、活性炭又は活性炭及びシリカゲルを併せて用いてもよい。この場合、あらかじめ対象とする揮発性有機化合物が定量的に吸着、脱着されることを確認しておく。活性炭又はシリカゲルを用いた場合には、水分除去の操作を必ず行う。

(注 27) トラップ管は、この他に試料の測定ごとに、再生温度(約 180~280°C)でヘリウムの流量を毎分 20~90mlとして、10分間程度通気する。

(注 28) パージガスやキャリヤーガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ等を充てんした精製管で精製する必要がある。

(注 29) クライオフォーカス装置ともいう。検出ピークを鋭くするために、トラップ管の後段に位置し、トラップ管で加熱脱着した揮発性有機化合物の吸着帯を狭める装置であるが、この装置を用いないで検出ピーク幅を狭める機能を備えているスプリット導入装置等もある。冷却凝縮装置を使用する場合は、あらかじめ各成分のピーク形状や再現性について確認する。

(注 30) 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、4に準じて操作をし、0.1 μ g/Lが定量できる感度に調節しておく。内標準物質として、1, 4-ジオキサノン-d8を用いる場合は、5 μ g/Lが定量できる感度に調節しておく。

(注 31) 用いるカラムとしては、この他に内径 0.53mm 以上(例えば、内径が 0.53~0.75mm、長さ 30~120m)のものも使用できる。

3 試料の採取及び保存

試料容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立てないように静かに採取容器

に移し入れ、気泡が残らないように満たして密栓する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光及び冷蔵する。試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する(注 32)。

(注 32) 試料の採取及び保存において、揮発性有機化合物は、揮散、揮発等によって濃度が増えるので注意が必要である。揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、物質によっては揮発性有機化合物の濃度が急激に低下するものもある。

4 試験操作

(1) 測定用試料の調製

試料の適量(0.5~25mlの一定量、例えば5ml)を泡立てないようにパージ容器に全量ピペット等で静かに注入し、内標準液(1, 4-ジオキサン-d8)を加えて20 μ g/Lとなるようにし、測定用試料とする(注 33)。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて(1)と同様に操作して得られる液を、空試験液とする(注 33)(注 34)。

(3) 添加回収試験液の調製

パージ容器中の試料に1, 4-ジオキサン標準液を加えて5~50 μ g/Lとし、更に内標準液(1, 4-ジオキサン-d8)を加えて20 μ g/Lとなるようにして得られる液を添加回収試験液とする(注 33)(注 35)。

(4) 分析

(a) パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定(例えば、40℃以下)にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集する。

(b) トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着(注 36)させる。次に、冷却凝縮装置を加熱(注 36)し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。

(c) ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。特有の質量数の例として、1, 4-ジオキサンでは 88、58、内標準(1, 4-ジオキサン-d8)では 96、64 がある(注 37)。

(d) 保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(e) 1, 4-ジオキサン及び内標準(1, 4-ジオキサン-d8)のピーク面積比並びに内標準(1, 4-ジオキサン-d8)の添加量から、あらかじめ5により作成した検量線を用いて、1, 4-ジオキサンの量を求め、次式によって試料中の1, 4-ジオキサン濃度を計算する(注 38)。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量}(\mu\text{g})) / \text{試料量(L)}$$

(注 33) 装置によっては、パージ容器の代わりにバイアルを用いる。測定用試料をバイアル中で調製した場合は、バイアルをパージ・トラップ装置にセットし、パージ・トラップ装置の取扱説明書等に従って操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

(注 34) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

- (注 35) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1, 4-ジオキサンの回収率が 70～120%であることを確認する。
- (注 36) 冷却凝縮装置を使用しない場合は、この操作は省略できる。
- (注 37) 特有の質量数は、イオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を2つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。
- (注 38) 1, 4-ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準(1, 4-ジオキサン-d8)の保持時間と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±5秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20%以内であれば、測定試料中に存在しているとみなす。

5 検量線の作成

1, 4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、0.25～250 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の1, 4-ジオキサン標準液を調製する。

4の(1)に従って、試料と同量の水に1, 4-ジオキサン標準液を加えて5～50 $\mu\text{g}/\text{L}$ とし、更に内標準液(1, 4-ジオキサン-d8)を加えて 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにする(注 35)。

これについて、試料と同様にパージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1, 4-ジオキサン及び内標準(1, 4-ジオキサン-d8)の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

第3 ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

1 試薬

- (1) 第2の1の(1)に掲げる水
- (2) 塩化ナトリウム
日本工業規格K8150 に定めるもの
- (3) 第2の1の(2)に掲げるメタノール
- (4) 第2の1の(3)に掲げる1, 4-ジオキサン
- (5) 第2の1の(4)に掲げる1, 4-ジオキサン標準原液(1g/L)
- (6) 第2の1の(5)に掲げる1, 4-ジオキサン標準液(100mg/L)
- (7) 第2の1の(6)に掲げる内標準原液(1g/L)
- (8) 第2の1の(7)に掲げる内標準液(10mg/L)

2 器具及び装置

- (1) 第2の2の(1)に掲げる試料容器
- (2) ヘッドスペース装置(注 39)
 - (a) バイアル
試料 10～100ml を入れたとき、15～60%の空間が残る、同形で同じ容量のガラス製容器であつて、バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの(あらかじめ日本工業規格K0557 に規定するA2又はA3の水で洗浄した後、105±2℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。)
 - (b) バイアル用ゴム栓
バイアルを密栓できるもの(注 40)
 - (c) 四ふつ化エテン樹脂フィルム
厚さ 50 μm 程度(注 41)の四ふつ化エテン樹脂フィルム又は同等の性能をもつもので、バイアルとバイアル用ゴム栓の間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓

が接触しない大きさのもの

(d) アルミニウムキャップ

バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの

(e) アルミニウムキャップ締め器

アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの

(f) 恒温槽

25～70℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調整でき、30～120 分間保持できるもの

(g) ガスタイトシリンジ

容量 20～5000 μl の適当な容量のもので、気密性の高いもの(注 42)

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計(注 43)

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) 第2の2の(3)の(a)の(ア)に掲げるキャピラリーカラム

(イ) 第2の2の(3)の(a)の(イ)に掲げるキャリアーガス

(ウ) カラム槽昇温プログラムは第2の2の(3)の(a)の(ウ)による。

(エ) インターフェース部は第2の2の(3)の(a)の(エ)による。

(オ) 試料導入方法

スプリット方式、スプリットレス方式又は全量導入方式による(注 44)。

(カ) 試料導入部

温度を 150～250℃に保つことができるもの

(b) 第2の2の(3)の(b)に掲げる質量分析計

(注 39) あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

(注 40) シリコン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

(注 41) 厚さが 50 μm 程度でない場合、長時間では揮散することがある。

(注 42) ヘッドスペースからの試料の採取及びキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてシリンジ方式、ループ方式及び圧力バランス方式がある。また、トラップ機能を有する装置の場合、トラップ管による導入も可能である。その場合、ヘッドスペース装置の最適条件は、吸着剤の種類、使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておき、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

(注 43) 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。

例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、4に準じて操作をし、

0.2 μg/Lが定量できる感度に調節しておく。内標準物質として1, 4-ジオキサン-d8を用いる場合は、5 μg/Lが定量できる感度に調節しておく。

(注 44) 導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

3 試料の採取及び保存は、第2の3に定める方法による。

4 試験操作

(1) 測定用試料の調製

(a) バイアルに試料 10ml につき塩化ナトリウム3g を加える(注 45)。

(b) 試料の適量(10～100ml の一定量、例えば 10ml) (注 46)を泡立てないようにバイアルに全量ピペット等で静かに注入し、内標準液(1, 4-ジオキサン-d8)を加えて 20 μg/Lとなるようにし、測定用試料とする。

(c) 直ちに四つつ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓をし、その上から

アルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

(d) バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～70℃の範囲で設定した恒温槽で、30～120分間静置する。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて(1)と同様に操作して得られる液を、空試験液とする(注47)。

(3) 添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に1,4-ジオキサン標準液を加えて5～50 μg/Lとし、更に内標準液(1,4-ジオキサソ-d8)を加えて20 μg/Lとなるようにして得られる液を添加回収試験液とする(注46)(注48)。

(4) 分析

(a) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ(注49)を用いて気相の一定量を探り、直ちに2の(3)の(a)の(オ)の試料導入方法によつてガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

(b) 質量数による測定は、第2の4の(4)の(c)に掲げる方法による。

(c) 保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(d) 試料中の1,4-ジオキサン濃度の計算は、第2の4の(4)の(e)に掲げる方法による。

(注45) 塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

(注46) バイアル中の気相の割合が15～60%になるように試料又は水を探取する。

(注47) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

(注48) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が70～120%であることを確認する。

(注49) 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽の温度が30℃以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、1～500 μg/mlの1,4-ジオキサン標準液を調製する。

4の(1)に従つて、試料と同量の水に1,4-ジオキサン標準液を加えて5～50 μg/Lとし、更に内標準液(1,4-ジオキサソ-d8)を加えて20 μg/Lとなるようにする。

これについて、試料と同様にヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1,4-ジオキサン及び内標準(1,4-ジオキサソ-d8)の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

備考

1 第2の方法は、日本工業規格K0125の「5.1 パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の1,4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質(フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等)を追加し、同時分析が可能である(ただし、揮発性の高い

塩化ビニルは除く。)。また、1, 4-ジオキサンについて、装置の感度が十分得られない場合に、パージ時間を長くすることにより対応することがあるが、これにより、他の揮発性有機化合物がトラップ管から破過したり、トラップ管充てん剤が水分の影響を受けたりするおそれがあるので注意する。

2 第3の方法は、日本工業規格K0125の「5.2 ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の1, 4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質(フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等)を追加し、同時分析が可能である(ただし、揮発性が高い塩化ビニルは除く。)

3 これらの測定法の定量下限は、いずれも $5\mu\text{g/L}$ である。

4 ここで示す商品は、これらの測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

5 この測定方法における用語の定義その他この測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表8 削除

付表9

浮遊物質(SS)の測定方法

1 器具及び装置

(1) ろ過器

(2) ろ過材

孔径 $1\mu\text{m}$ で直径 $24\sim 55\text{mm}$ のガラス繊維ろ紙

(3) 乾燥器

$105\sim 110^\circ\text{C}$ に温度が調節できるもの

2 試験操作

(1) ろ過材をあらかじめろ過器に取り付け、水で十分に吸引洗浄する。このろ過材を $105\sim 110^\circ\text{C}$ の乾燥器中で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、質量を求める。

(2) このろ過材を適当なろ過器に固定し、網目 2mm のふるいを通した試料の適量(乾燥後の浮遊物質が 5mg 以上になるようにする。)を注ぎ入れ、吸引ろ過する。更に吸引を続けながら試料容器及びろ過器の壁に付着した浮遊物質を水でろ過材の上に洗い落とし、これを水で数回洗浄した後、水分をできるだけ吸引する。

(3) このろ過材をろ過器から取り外して時計皿等の上に移し、 $105\sim 110^\circ\text{C}$ の乾燥器中で2時間乾燥した後、デシケーター中で放冷する。

(4) このろ過材及び浮遊物質の質量を量り、次式によつて試料の浮遊物質を算出する。

$$\text{浮遊物質質量}(\text{mg/l}) = (a - b) \times (1,000 / \text{試料量}(\text{ml}))$$

この式において、 a 及び b は、それぞれ次の値を表す。

a ろ過乾燥後のろ過材及び浮遊物質の質量(mg)

b ろ過材の質量(mg)

備考

この測定方法における用語の定義その他この測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

付表 10 削除

付表 11

ノニルフェノールの測定方法

1 試薬

(1) 水

日本工業規格K0557 に規定するA1、A2、A3又はA4のもの(注1)

(2) ヘキサン

日本工業規格K8025 に定めるもの(注2)

(3) アセトン

日本工業規格K8840 に定めるもの(注2)

(4) ジクロロメタン

日本工業規格K8117 に定めるもの(注2)

(5) 硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格K8987 に定めるもの(注2)

(6) 4-ノニルフェノール標準原液(100 μ g/ml)

4-ノニルフェノール標準品 10mg を全量フラスコ 100ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの

(7) 4-ノニルフェノール標準液(1 μ g/ml)

4-ノニルフェノール標準原液1ml を全量フラスコ 100ml に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの

(8) サロゲート溶液(0.1 μ g/ml)

¹³C標識化4-(3, 6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールサロゲート溶液(10 μ g /ml) 1 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの(注3)

(9) 内標準原液(1mg/ml)

4-n-ノニルフェノール-d4標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの

(10) 内標準液(0.1 μ g/ml)

内標準原液1ml を全量フラスコ 100ml に採り、ジクロロメタンを標線まで加えた後、この溶液1ml を全量フラスコ 100ml に採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの

(11) 内標準原液(1mg/ml) 検量線標準液

4-ノニルフェノール標準液を5~500 μ l の範囲で目盛付き共栓試験管に段階的に採り、これらにサロゲート溶液 0.5ml 及び内標準液 0.5ml を加え、約 40°Cの水浴上で窒素ガスを緩やかに吹き付け、約 0.5ml に濃縮したもの

(注1) 使用前に空試験を行い、測定を妨害するノニルフェノール等による汚染がないことを確認する。ミネラルウォーターを用いてもよい。

(注2) 各対象物質の保持時間に相当する位置にピークがないことを確認する。

(注3) サロゲート物質について、回収率が 50~120%で安定的に得られることを確認した上で、直鎖型の ¹³C標識化4-n-ノニルフェノールなどを用いてもよい。

2 器具及び装置(注4)

(1) 固相カラム(注5)

内径 10mm、長さ 30~50mm のカートリッジ型のものであつて、カラム充てん剤として、シリカゲルに逆相系化合物を化学結合したもの又は、合成吸着剤(多孔性のスチレンジビニルベンゼン共重合体又はこれと同等の性能を有するもの)を充てんしたもの(注6)

(2) 目盛付き共栓試験管

容量 10~20ml のものであつて、0.5ml 及び 1ml の目盛のあるもの

(3) カラムクロマトグラフ管

(a) カラム用管

内径約 20mm、長さ約 200mm のコック付ガラス管

(b) カラム充てん剤

カラムクロマトグラフ用のシリカゲル(粒径 150~250 μm)を約 130°C で 15 時間以上加熱し、デシケーター内で放冷した後、95g を共栓三角フラスコに採り、かき混ぜながら水 5ml を滴下し、軽く栓をし、発熱が終了するまで静かに混合し、振とう器で約 30 分間振り混ぜたもの

(c) クロマトグラフ管

底部にガラスウール(あらかじめヘキサンで洗浄したもの)を詰め、少量のヘキサンを加えてガラスウール間の気泡を除去したカラム用管にカラム充てん剤約 15g をヘキサンでかゆ状にして流し込み、更に縦横の振動を与え、カラム充てん剤を均一に充てんした後、硫酸ナトリウム(無水)をカラム充てん剤層の上層に約 2cm になるように積層し、ヘキサンの液面を硫酸ナトリウム(無水)層の上面まで下げたもの

(4) 円筒形滴下漏斗

(5) 濃縮器用フラスコ

(6) 濃縮器

ロータリーエバポレーター、クデルナダニッシュ濃縮器又はスニーダーカラムであつて、濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

(7) マイクロシリンジ

容量 1~10 μl のもの

(8) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 30m の化学結合型溶融シリカ製のものであつて、内面にメチルシリコン系固定相液体を 0.25 μm 程度の厚さで被覆したもの又は、これと同等以上の分離性能を有するもの

(b) 検出器

電子衝撃イオン化法(EI 法)が可能で、選択イオン検出法(SIM 法)又はこれと同等の性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム(純度 99.9999vol%以上)であつて、線速度を毎秒 20~40cm としたもの

(d) 試料導入部

スプリットレス方式により試料を導入することができるものであつて、温度を 220~280°C に保つことができるもの

(e) インターフェース部

温度を 280°C程度に保つことができるもの

(f) イオン源

温度を 230°C以上に保つことができるもの

(g) カラム槽昇温プログラム

50°Cで1分保ち、50~300°Cの範囲で毎分8°Cの昇温を行うことができるもの

(注4) ガラス器具類は水で洗浄し、更にアセトンで洗浄した後、放置してアセトンを揮散させ、約 200°Cで約2時間加熱し、汚染のない場所で放冷し、各対象物質による汚染がないことを確認してから使用する。

(注5) 同等の性能を有する固相ディスクでもよい。その場合、試料の流量及び溶出溶媒の必要量をあらかじめ確認しておく。

(注6) カラム充てん剤は、あらかじめアセトン約 10ml 及び水約 10ml を順次通して洗浄する。

3 試験操作

(1) 試験液の調製

(a) 試料(注7)を振り混ぜて均一化した後、500mlを採り、塩酸(1mol/L)を加えてpHを約 3.5に調整し、更にサロゲート溶液 0.5mlを加え、固相カラムに加圧又は吸引により毎分流速5~10mlで流下させる。(注8)

(b) 試料容器を水 10mlで洗い、洗液を固相カラムに通水し、約 30分間窒素ガスを吹き付け、水分を除去する。(注9)

(c) 固相カラムの上端からアセトン4mlを穏やかに通し、ノニルフェノールを溶出させ、目盛付き共栓試験管に受ける。

(d) 約 40°Cの水浴中に目盛付き共栓試験管を浸し、溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて濃縮し、ジクロロメタンに転溶し約1mlにする。さらに硫酸ナトリウム(無水)約 0.3gを用いて脱水する。(注 10)

(e) 全量をカラムクロマトグラフ管に流し込み、コックを操作し液面を硫酸ナトリウム(無水)層の上面まで下げる。目盛付き共栓試験管をジクロロメタン 0.5~1mlで洗浄し、洗液はカラムクロマトグラフ管に加える。(注 11)

(f) 円筒形滴下漏斗をカラムクロマトグラフ管に装着し、円筒形滴下漏斗からジクロロメタン-ヘキサン混合液(3+7)50mlを毎分流速約1mlで流下させ、液面を硫酸ナトリウム(無水)層の上面まで下げ、流出液を捨てる。

(g) 円筒形滴下漏斗から、ジクロロメタン-ヘキサン溶離液(3+2)100mlを毎分流速約1mlで流下させ、溶出液を濃縮器用フラスコに受ける。(注 12)

(h) 濃縮器を用いて、約 40°Cの水浴上で溶出液を約5mlになるまで濃縮する。(注 13)

(i) 濃縮液を目盛付き共栓試験管に移し、濃縮器用フラスコをジクロロメタン2~3mlで洗浄し、洗液を目盛付き共栓試験管に加える。続いて内標準液 0.5mlを加えた後、約 40°Cの水浴上で窒素ガスを緩やかに吹き付けて約 0.5mlに濃縮する。(注 10)

(2) 空試験液の調製

水 500mlを用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。(注 14)

(3) 分析

(a) 表に掲げる質量数を用い、モニターする。

表 質量数

異性体 番号	物質名	定量用質量数 (確認用質量数)
1	4-(2, 4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	121(163)
2	4-(2, 4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135(220)
3	4-(3, 6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	135(107)
4	4-(3, 5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149(191)
5	4-(2, 5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135(163)
6	4-(3, 5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149(191)
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	135(220)
8	4-(3, 4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	163(121)
9	4-(3, 4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149(107)
10	4-(3, 4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	163(121)
11	4-(2, 3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135(220)
12	4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	191(163)
13	4-(3, 4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149(107)
	¹³ C標識化4-(3, 6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール	155(113)
	4-n-ノニルフェノール-d4	111(224)
※ 異性体番号4と6、8と10、9と13はそれぞれ立体異性体		

- (b) マイクロシリンジを用いて試験液1 μ lをガスクロマトグラフに注入し、保持時間が検量線標準液の各対象物質(ノニルフェノールの各異性体)の保持時間と一致していることを確認しておく。各対象物質のクロマトグラムピークの位置は別図を参考にする。(注15)
- (c) 保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積を測定する。各対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比、サロゲート物質と内標準物質のピーク面積の比を求める。(注16)
- (d) あらかじめ4により作成した検量線を用い、各対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比から各対象物質とサロゲート物質の濃度比を求める。
- (e) 空試験液についても(b)、(c)及び(d)の操作を行い、各対象物質とサロゲート物質の濃度比を求める。
- (f) 次の式によつて試験液中の各対象物質の濃度(μ g/L)を算出する。
 試料中の各対象物質の濃度(μ g/L)=(a - b) \times f \times n \times (1000 / 試料量(ml))
 この式において、a、b、f 及び n は、それぞれ次の値を表す。
 a 検量線から求めた各対象物質とサロゲート物質の濃度比

- b 空試験について検量線から求めた各対象物質とサロゲート物質の濃度比
- f 各対象物質の組成比(注 17)
- n 添加したサロゲート物質の質量(μg)

各対象物質の濃度の和をノニルフェノール濃度とする。

- (注7) 浮遊物が多いときは、あらかじめろ過する。ろ過は、アセトンで洗浄したろ過材(孔径 $1\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙)で吸引ろ過し、ろ過材ごとビーカーに移してアセトン約 10ml を加え、超音波洗浄器を用いて溶出させ、これを2~3回繰り返し得られた溶出液を全て合わせ、濃縮器を用いて約5ml まで濃縮し、試料に加える。
- (注8) 浮遊物が多いときは、本文(1)の(a)から(d)までの操作に代えて溶媒抽出によることができる。溶媒抽出は、塩酸(1mol/L)で試料の pH を約3に調整し、サロゲート溶液 0.5ml を加えた後、塩化ナトリウム 30g を加え(海水には添加しない。)、十分混合して溶解する。この溶液にジクロロメタン 50ml を加え 10 分間振とう抽出する。この抽出を2 回行い、ジクロロメタン層を全て合わせる。硫酸ナトリウム(無水)で脱水後、ロータリーエバポレーターの使用及び窒素ガスの吹き付けにより約1ml まで濃縮する。
- (注9) 長時間通気すると、回収率が低下するおそれがあるので注意する。
- (注 10) 直ちに次の操作を行わない場合は、この濃縮液を -20°C の暗所に保存する。また、窒素ガスを吹付ける操作では、濃縮液が飛散しないように注意する。濃縮液の表面が動いていることが確認できる程度に窒素ガスの流量を調節する。乾固させた場合は、窒素ガスの吹き付けによつて対象物質が揮散することがあるので注意する。
- (注 11) 妨害物質が無視できる程度に少ない試料については、(1)の(e)~(h)の操作は省略することができる。
- (注 12) 事前に既知量の標準物質を添加したものをを用いて、各対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラム操作に必要なジクロロメタン-ヘキサン混合液(3+7)及びジクロロメタン-ヘキサン溶離液(3+2)の量を求めておく。
- (注 13) 濃縮器にロータリーエバポレーターを用いる場合は、約 40°C の水浴上で減圧濃縮し、乾固しないように注意する。クデルナダニッシュ濃縮器を用いる場合は、減圧方式ではなく、大気圧下、 75°C 以下で加熱して濃縮する。濃縮終了後、スニーターカラムを濃縮部に付けたまま装置から取り外し、スニーターカラムの上部から少量のジクロロメタンを加えて洗浄し、スニーターカラムを付けたまま放冷する。
- (注 14) 空試験値は可能な限り低減化を図る。
- (注 15) 試料中の各対象物質の定量イオンと確認イオンのピーク面積比と標準液中の各対象物質の定量イオンと確認イオンのピーク面積比を比較して $\pm 20\%$ 以内であれば、同じ物質が存在しているものとみなす。
- (注 16) 試料中の各対象物質の濃度を算出するときは、試料に添加したサロゲート物質の回収率が 50~120%であることを確認する。回収率は、試料中のサロゲート物質と内標準物質のピーク面積比と検量線標準液中のサロゲート物質と内標準物質のピーク面積比の平均値の百分率とする。
- (注 17) 異性体の組成比は水素炎イオン検出器を用い、試験液の分析と同様に4-ノニルフェノール標準原液 $1\mu\text{l}$ をクロマトグラフに注入する。各対象物質の保持時間に相当するピークについて、ピーク面積を読み取り、得られた面積の合計と各対象物質の面積比から組成比を求める。

4 検量線の作成

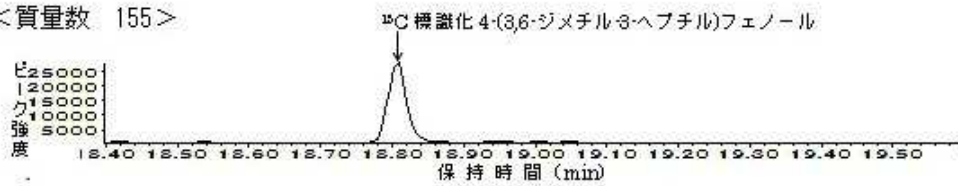
検量線標準液1 μl をガスクロマトグラフに注入し、各対象物質とサロゲート物質のピーク面積比から検量線を作成する。

備考

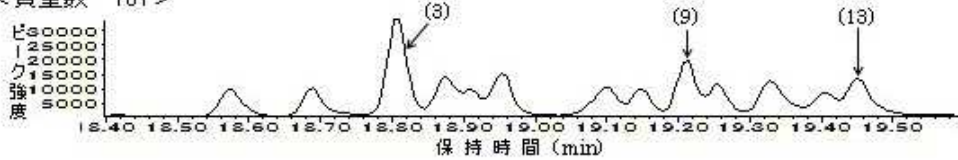
- 1 この測定方法の定量下限は $0.06 \mu\text{g/L}$ である。
- 2 ここで示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。
- 3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

別図 キャピラリーカラムにDB-5MS(長さ30m 内径0.25mm 膜厚0.25 μ m)を用いたときのクロマトグラム

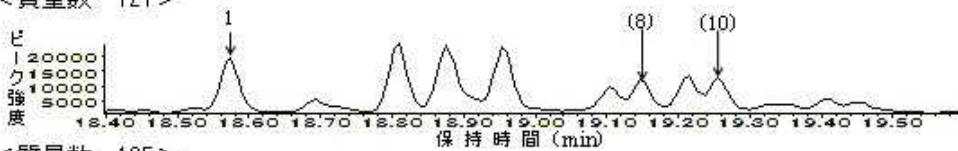
<質量数 155>



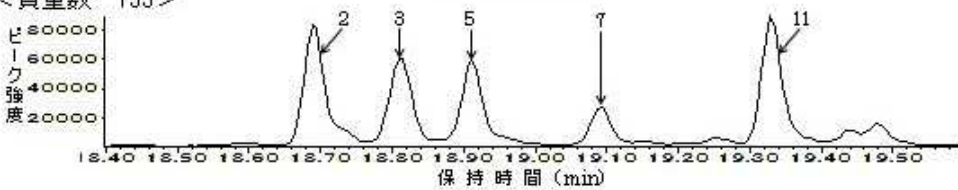
<質量数 107>



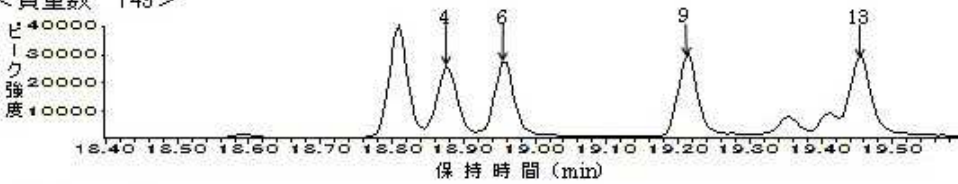
<質量数 121>



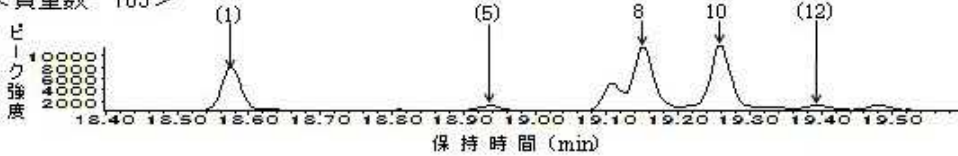
<質量数 135>



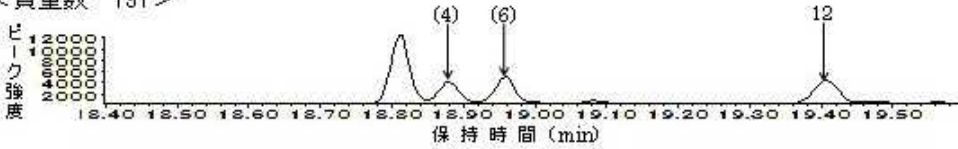
<質量数 149>



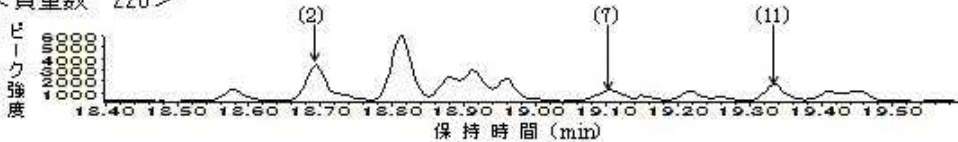
<質量数 163>



<質量数 191>



<質量数 220>



注) 図中の () は確認用のピーク

付表 12

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩の測定方法

1 試薬

- (1) 水
日本工業規格K0557 に規定するA1、A2、A3又はA4のもの(注1)
- (2) メタノール
日本工業規格K8891 に定めるもの(注2)
- (3) アセトニトリル
日本工業規格K8039 に定めるもの(注2)
- (4) ギ酸
日本工業規格K8264 に定めるもの(注2)
- (5) ギ酸アンモニウム(注2)
- (6) ギ酸(0.1v/v%)・ギ酸アンモニウム水溶液(50mmol/L)
ギ酸アンモニウム 1.57g を水 500ml に溶かし、ギ酸 0.5ml を加えたもの
- (7) アセトニトリル・水混液
アセトニトリルと水を体積比 65 対 35 の割合で混合したもの
- (8) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(以下、「LAS」という。)標準原液(各 1mg/ml)
デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C10-LAS)標準品、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C11-LAS)標準品、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C12-LAS)標準品、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C13-LAS)標準品及びテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C14-LAS)標準品各 100mg をそれぞれ別の全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの(注3)
- (9) LAS標準液(各 10 μ g/ml)
LAS標準原液各 1ml をそれぞれ別の全量フラスコ 100ml に採り、アセトニトリル・水混液を標線まで加えたもの(注4)
- (10) LAS標準液(各 0.1 μ g/ml)
LAS標準液(各 10 μ g/ml)各 1ml をそれぞれ別の全量フラスコ 100ml に採り、アセトニトリル・水混液を標線まで加えたもの
- (11) 内標準原液(1mg/ml)
オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム(C8-LAS)標準品 100mg を全量フラスコ 100ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの
- (12) 内標準液(1 μ g/ml)
内標準原液 0.1ml を全量フラスコ 100ml に採り、アセトニトリル・水混液を標線まで加えたもの
- (13) 検量線標準液
LAS標準液(各 0.1 μ g/ml)を5~500 μ l 及びLAS標準液(各 10 μ g/ml)を 10~100 μ l の範囲でそれぞれ別の目盛付き共栓試験管に段階的に採り、それぞれ、これらに内標準液 50 μ l を加え、アセトニトリル・水混液を加えて約 1ml としたもの
(注1) 使用前に空試験を行い、測定を妨害するC10~C14-LAS等による汚染がないことを確認する。ミネラルウォーターを用いてもよい。
(注2) 測定対象となるC10~C14-LAS(以下「各対象物質」という。)の保持時間に相当する位置にピークがないことを確認する。
(注3) 市販の混合標準溶液を用いてもよい。この場合、各対象物質濃度が

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の混合標準溶液を用いる。

(注4) 市販の混合標準溶液を用いてもよい。この場合、市販の混合標準溶液1 mlを全量フラスコ100mlに採り、アセトニトリル・水混液を標線まで加えたものを用いる。

2 器具及び装置(注5)

(1) 固相カラム

内径10mm、長さ30~50mmのカートリッジ型のものであつて、カラム充てん剤として、シリカゲルに逆相系化合物を化学結合したもの又は合成吸着剤(多孔性のスチレンジビニルベンゼン共重合体又はこれと同等の性能を有するもの)を充てんしたもの(注6)

(2) 目盛付き共栓試験管

容量10~20mlのものであつて、1mlの目盛のあるもの

(3) マイクロシリンジ

容量10~500 μl のもの

(4) 高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計(以下「LC/MS/MS」という。)

(a) 分離管

内径約2~6mm、長さ約50~250mmのステンレス鋼製のもの

(b) 充てん剤

オクタデシルシリル化シリカゲル(粒径2~5 μm)を充てんしたもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(c) 移動相

アセトニトリルとギ酸(0.1v/v%)・ギ酸アンモニウム水溶液(50mmol/L)を体積比65対35の割合で混合し、超音波処理等で十分脱気したもの

(d) 流量

毎分約0.2mlとしたもの

(e) カラム槽

温度を約40°Cに保つことができるもの

(f) 質量分析計

エレクトロスプレーイオン化法(負イオンモード)が可能で、選択反応検出法でクロマトグラム測定が可能なもの

(注5) ガラス器具類は、水で洗浄し、更にアセトン及びメタノールで洗浄した後、各対象物質による汚染がないことを確認してから使用する

(注6) カラム充てん剤は、あらかじめメタノール約10ml及び水約10mlを順次通して洗浄する。

3 試験操作

(1) 試験液の調製

(a) 試料(注7)を振り混ぜて均一化した後、500mlを採り、固相カラムに加圧又は吸引により毎分流速約20mlで流下させる。

(b) 試料容器を水5mlで洗い、洗液を固相カラムに通水し、約2分間窒素ガスを吹き付け、水分を除去する。

(c) 固相カラムの上端からメタノール5mlを穏やかに通し、各対象物質を溶出させ、目盛付き共栓試験管に受ける。

(d) 溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて、蒸発乾固させる。(注8)

(e) 内標準液50 μl を加えた後、アセトニトリル・水混液で、約1mlに定容する。

(2) 空試験液の調製

水 500ml を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。(注9)

(3) 分析

(a) 表に掲げる選択反応検出イオンを用い、モニターする。

表 選択反応検出イオン

物質名	プリカーサーイオン	プロダクトイオン
C10-LAS	297	183
C11-LAS	311	183
C12-LAS	325	183
C13-LAS	339	183
C14-LAS	353	183
C8-LAS	269	183

(b) マイクロシリンジを用いて試験液5 μ lをLC/MS/MSに注入し、保持時間が検量線標準液の各対象物質の保持時間と一致していることを確認しておく。各対象物質のクロマトグラムのピークの位置は別図を参考にする。

(c) 保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積を測定する。各対象物質と内標準物質のピーク面積の比を求める。

(d) あらかじめ4により作成した検量線を用い、各対象物質と内標準物質の面積の比から各対象物質と内標準物質の濃度比を求める。

(e) 空試験液についても、(b)、(c)及び(d)の操作を行い、各対象物質と内標準物質の濃度比を求める。

(f) 次の式によつて試験液中の各対象物質の濃度(μ g/L)を算出し、各対象物質の濃度の和をLAS濃度とする。

$$\text{試料中の各対象物質の濃度}(\mu\text{g/L})=(a-b)\times n\times(1000/\text{試料量}(\text{ml}))$$

この式において、a、b 及び n は、それぞれ次の値を表す。

a 検量線から求めた各対象物質と内標準物質の濃度比

b 空試験について検量線から求めた各対象物質と内標準物質の濃度比

n 添加した内標準物質の質量(μ g)

(注7) 浮遊物が多いときは、あらかじめろ過する。ろ過は、メタノールで洗浄したろ過材(孔径1 μ mのガラス繊維ろ紙)で吸引ろ過し、ろ過材ごとビーカーに移してメタノール約5mlを加え、超音波洗浄器を用いて溶出させ、これを2~3回繰り返し得られた溶出液を全て合わせ、ロータリーエバポレーター、グデルナダニッシュ濃縮器又はスニーダーカラムを用いて約5mlまで濃縮し、試料に加える。

(注8) 水分の残存により乾固できない試料は、約0.3mlまで濃縮して(e)の操作を行う。

(注9) 空試験値は、可能な限り低減化を図る。

4 検量線の作成

検量線標準液5 μ lをLC/MS/MSに注入し、各対象物質と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

備考

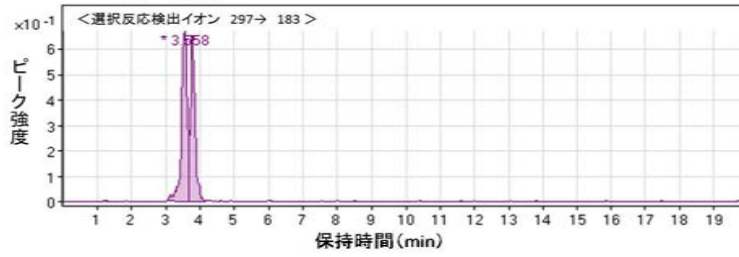
1 この測定方法の定量下限は、LAS濃度として0.1 μ g/Lである。

2 ここで示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

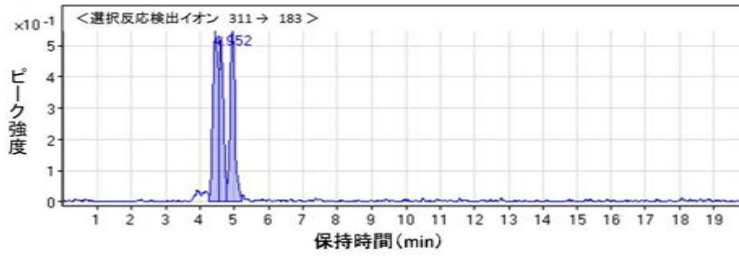
3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

別図

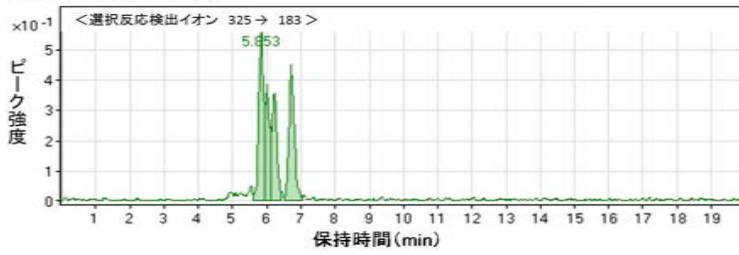
1 C10-LASのクロマトグラム



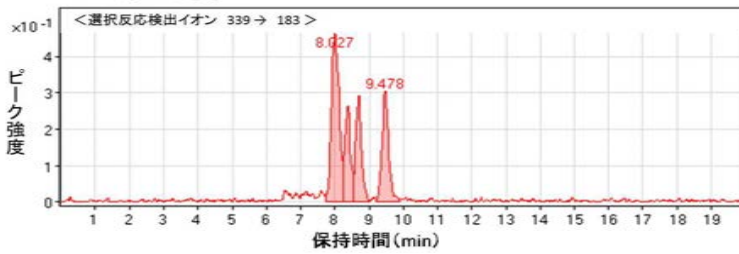
2 C11-LASのクロマトグラム



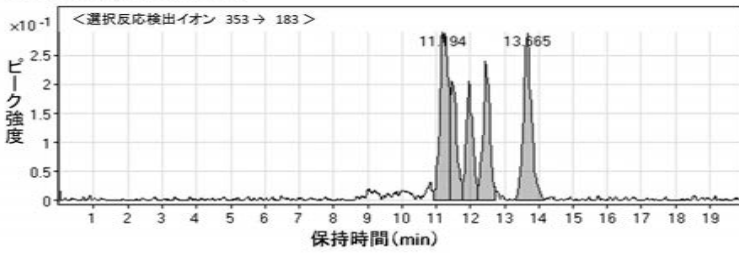
3 C12-LASのクロマトグラム



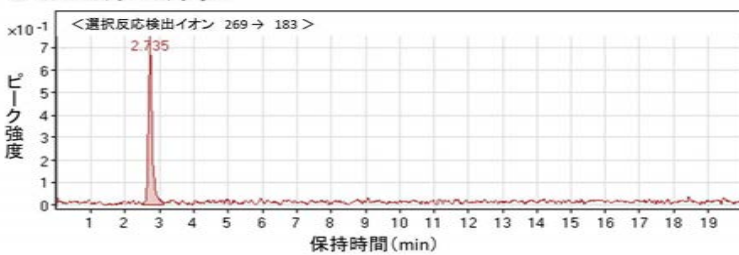
4 C13-LASのクロマトグラム



5 C14-LASのクロマトグラム



6 C8-LASのクロマトグラム



付表 13

n—ヘキサン抽出物質(油分等)の測定方法

1 試薬

- (1) 塩化鉄(Ⅲ)溶液(注 1)

塩化鉄(Ⅲ)六水和物 30g を塩酸(1+11)に溶かして 100ml としたもの

- (2) 炭酸ナトリウム溶液(20w/v%)

- (3) 塩酸(1+1)

- (4) ヘキサン

- (5) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 のもの

- (6) 硫酸ナトリウム(無水)

(注 1) 塩化マグネシウム溶液(塩化マグネシウム六水和物 40g を塩酸(1+11)に溶かして 100ml としたもの)又は塩化亜鉛溶液(塩化亜鉛 20g を塩酸(1+11)に溶かして 100ml としたもの)を用いてもよい。n—ヘキサン抽出物質量が 1mg/100ml 以上のものを使用してはならない。

2 器具及び装置

- (1) 試料容器

容量 5l の共栓付き広口ガラス瓶又はガラス製共栓付き広口三角フラスコであらかじめヘキサンでよく洗っておいたもの

- (2) 分液漏斗

容量 250~500ml のものであつて共通すり合わせのもの(あらかじめヘキサンでよく洗っておく。コック部にヘキサン又は水に可溶性の滑剤を使用してはならない。)

- (3) 乾燥器

80±5°Cに温度が調節できるもの

- (4) 恒温水浴

80±5°Cに水温が調節でき、分液漏斗(容量 250~500ml)を浸せきできるもの

- (5) 電熱ホットプレート又はマントルヒーター

80±5°Cに温度が調節できるもの(電熱ホットプレートに代えて定温水浴を金属板で覆ったものを用いてもよい。)

- (6) リービヒ冷却器

長さ 300mm で共通すり合わせのもの

- (7) 蒸発容器

容量 50~250ml のアルミニウムはく製容器、ビーカー、蒸留フラスコ(共通すり合わせのもの)等(できるだけ質量の小さいもので、あらかじめヘキサンでよく洗い 80±5°Cで乾燥し、デシケーター中で放冷した後、0.1mg のけたまで質量を求めたもの)

- (8) かき混ぜ機

電気かき混ぜ機又は機械かき混ぜ機

3 試験操作

- (1) 試料 4l を採取した試料容器(注 2)に捕集剤として塩化鉄(Ⅲ)溶液 4ml を加え、容器内の試料をかき混ぜ機でかき混ぜながら、炭酸ナトリウム溶液(20w/v%)を加えて pH を 7~9 に調節する(捕集剤の種類によつて沈殿が生ずる pH が異なる。)。5 分間激しくかき混ぜた後、かき混ぜ機を取り除き、沈殿が沈降して完全な澄明層が得られるまで静置する(注 3)。この試料容器にサイフォン又は吸引管を挿入し、沈殿が損失ないように上澄み層を抜き出して捨てる。

- (2) 残った沈殿層に塩酸(1+1)を加え、pHを約1として沈殿を溶かし、この溶液を分液漏斗A(容量250~500ml)に移す。試料容器を20mlずつのヘキサンで2回洗い、洗液を分液漏斗Aに加える。
- (3) 分液漏斗Aの栓を閉め、2分間激しく振り混ぜ、静置してヘキサン層と水層を分離させる(注4)。水層を試料容器に戻し、更に分液漏斗Aを静かに振り動かして、できるだけ水層を分離して(注5)試料容器に戻した後、ヘキサン層を分液漏斗B(容量250ml)に移す。
- (4) 試料容器の水層を再び分液漏斗Aに移し、容器を20mlずつのヘキサンで2回洗って分液漏斗Aに加え、以下(3)の操作を行う。
- (5) 分液漏斗Aを少量のヘキサンで洗い、洗液を分液漏斗Bに合わせる。分液漏斗Bを静かに振り動かして静置し、ヘキサンを損失しないように注意しながら混入した水分を十分に分離除去する(注6)。ヘキサン層に水20mlを加えて約1分間振り混ぜ、静置してヘキサン層と水層を分離した後、水層を捨てる。この操作を数回繰り返す。ヘキサン層に硫酸ナトリウム(無水)3~5gを加えて振り混ぜ、水分を除去する。
- (6) 分液漏斗Bの脚部を乾いたろ紙(あらかじめヘキサンで洗って抽出物質を除去したものでふき取った後、ヘキサン層を脱脂綿(注7)又はろ紙(注7)を用いてろ過し、蒸発容器に入れる。分液漏斗Bを少量のヘキサンで洗い、洗液を同様にろ過し、蒸発容器に合わせる。ろ紙をヘキサン5mlずつで2回洗い、洗液を蒸発容器に合わせる。
- (7) 蒸発容器がアルミニウムはく製容器、ビーカー等の場合には、金属表面を清浄にした電熱ホットプレート(約80°Cに保つたもの)上に置いてヘキサンを揮散させる(注8)。蒸留フラスコの場合には、蒸留フラスコをマントルヒーターに入れ、共通すり合わせのト字管と冷却器を接続してヒーターの温度を約80°Cに調節し、ヘキサンを毎秒1滴の留出速度で、約2mlが蒸留フラスコ内に残るまで蒸留を続ける(注9)(注10)。加熱を続けながら、ト字管の上部口から窒素ガスを送入して蒸留フラスコ内のヘキサンを完全に揮散させる。ヘキサンが完全に無くなったら蒸留フラスコを取り外し、室温に冷えるまで窒素ガスを送入する。
- (8) 蒸発容器の外側を初め湿った清浄な布で、次いで乾いた清浄な布でよくふき、80±5°Cに調節した乾燥器中に移し、30分間乾燥する。この蒸発容器をデシケーター中に移し、30分間放冷した後、質量を0.1mgのけたまで量る。
- (9) 別に試料とほぼ同量の水について全操作にわたり空試験を行い、次式によつて試料のn—ヘキサン抽出物質濃度を算出する。
- $$n\text{—ヘキサン抽出物質濃度(mg/l)} = (a - b) \times (1,000 / \text{試料量(ml)})$$
- この式において、a及びbは、それぞれ次の値を表す。
- a 試験前後の蒸発容器の質量の差(mg)
 - b 空試験前後の蒸発容器の質量の差(mg)
- (注2) 試料がアルカリ性の場合には、あらかじめ中和しておく。
- (注3) 沈殿物の層が全液量の1/10以下、通常150~200mlになるように捕集剤の添加量を調節するとよい。
- (注4) 試料によつては安定なエマルジョンを生成するものもある。このような試料では水層をできるだけ元の試料容器に戻し、分液漏斗の口に冷却器を付けて約80°Cに保つた水浴中に分液漏斗を浸し、数分間ヘキサンを還流させてエマルジョンを破壊させる。分液漏斗を水浴から取り出し、室温に冷却した後、冷却器を取り外し、次の操作に移る。
- (注5) 分離する水層が1ml以下になるまで続ける。エマルジョンが認められる場合には、更にヘキサン数mlを加えるとエマルジョンがこわれることがある。試料が多量

のグリース類又は固体脂を含む場合には、水層を分離する前にヘキサンを追加する。

(注 6) 通常、水洗によつてヘキサン層は澄明になり、懸濁物質はとれるが、水層が持ち込まれて澄明なヘキサン層が分離しにくい場合には、できるだけ水層を分離した後、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウム(無水)を加えると澄明なヘキサン層が分離することがある。試料によつては、塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウム(無水)よりもアンモニウム塩が有効なことがあるが、ヘキサン可溶の試薬を加えてはならない。いずれの方法でも澄明にならないときは 24 時間放置するとよい。

(注 7) ヘキサンで十分に洗つて抽出物質を除いたもので、ろ過の際にはあらかじめ少量のヘキサンで潤しておく。

(注 8) 引火のおそれがないように十分注意し、通風をよくする。ヘキサンを揮発廃棄することは望ましくないので、できるだけ蒸留によつて除去する。ヘキサン蒸発後、蒸発容器中に水分が認められる場合には、アセトンを添加して蒸発を繰り返すとよい。

(注 9) 留出したヘキサンは再蒸留すれば再使用できる。

(注 10) 質量の大きい蒸留フラスコを用いた場合には、ヘキサンが約 5ml となつたときに加熱を止め、これをアルミニウムはく製容器等の質量の小さい蒸発容器に移し、蒸留フラスコを少量のヘキサンで洗い、洗液を蒸発容器に合わせた後、ヘキサンを蒸発揮散させる。

備考

1 この測定方法の定量範囲は、2～200mg である。

2 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。