

平成10年度環境測定分析統一精度管理調査
実施要領

- 水質試料 -

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を明らかにして、分析手法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

2. 分析対象項目

(1) 模擬水質試料1（金属等分析用）

試料中のふっ素、ほう素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、鉛並びにセレンの5項目を測定対象とする。

参加機関はふっ素、ほう素並びに硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素から1項目以上、鉛及びセレンから1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 模擬水質試料2（農薬等分析用）

試料中のフタル酸ジエチルヘキシル、フェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホスの4項目を測定対象とする。

参加機関は2項目以上を選択し、分析を行う。

3 . 共通試料の概要

区分	名 称	送付量	容 器	個数	備 考
共通試料 1	模擬水質試料 1 (金属等分析用)	約 100 ml	ポリエチレン ビン	1	水溶液 塩化ナトリウム 1.5g/l ギ酸 20mg/l
共通試料 2	模擬水質試料 2 (農薬等分析用)	約 20 ml	ガラス製 アンプル	1	有機溶媒(アセトン) 溶液

なお、共通試料 1 及び共通試料 2 とも、高濃度に調製しているもので、分析に際しては、必ず 5 . に示す希釈方法に従って分析試料を調製すること。

4 . 分析方法

共通試料 1 及び共通試料 2 については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和 46 年環告 59。以下、「水質環境基準告示」という)に定める方法、又は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成 5 年環水規 121。以下、「要監視項目測定方法通知」という)により分析する。

なお、以上の方法から作成した別添の「平成 10 年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法」により分析して報告してもよい。

【分析方法の概要】

(1) 水質試料 1 (金属等)

分析方法	F	B	NO ₃ ⁻ -N +NO ₂ ⁻ -N	Pb	Se
滴定法					
吸光光度法					
イオンクロマトグラフ法					
フレイム原子吸光法					
電気加熱原子吸光法					
水素化合物発生原子吸光法					
I C P 発光分析法					
水素化合物発生 I C P 発光分析法					
I C P 質量分析法					

注) : 水質環境基準告示の方法
 : 要監視項目測定方法通知の方法

(2) 水質試料 2 (農薬等)

分析方法	DEHP	MEP	IPT	IBP
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法				
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法				
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法(ECD) (FTD又はNPD) (FPD)				
固相抽出-ガスクロマトグラフ法(ECD) (FTD又はNPD) (FPD)				

注) : 要監視項目測定方法通知の方法
 DEHP : フタル酸ジエチルヘキシル
 MEP : フェニトロチオン
 IPT : イソプロチオラン
 IBP : イプロベンホス

水質環境基準及び要監視項目の指針値、測定方法

項 目	水質環境基準又は指針値 (mg/l)	測定方法
ふっ素 (F)	0.8以下	規格34.1に定める方法又は要監視項目測定方法通知付表6に掲げる方法
ほう素 (B)	0.2以下	規格47.1若しくは47.3に定める方法又は要監視項目測定方法通知付表5に掲げる方法
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素 ($\text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N}$)	10 以下	規格43に定める方法
鉛 (Pb)	0.01以下	規格54に定める方法
セレン (Se)	0.01以下	規格67.2又は67.3に定める方法
フタル酸ジ ^o エチルヘキシル (DEHP)	0.06以下	要監視項目測定方法通知付表4の第1又は第2に掲げる方法
フェニトチオン (MEP)	0.003以下	要監視項目測定方法通知付表2の第1又は第2に掲げる方法
イソ ^o チオン (IPT)	0.04以下	要監視項目測定方法通知付表2の第1又は第2に掲げる方法
イ ^o ンホス (IBP)	0.008以下	要監視項目測定方法通知付表2の第1又は第2に掲げる方法

注) 規格とは、JIS K 0102を示す。

5 . 分析実施上の注意

(1) 分析用試料の作成方法

共通試料 1 (金属等分析用、模擬水質試料 1)

試料到着後、直ちに測定できない場合は、冷蔵庫等冷暗所で保存する。

試料を水で正確に 100 倍に希釈し、分析用試料とする (例えば、全量ピペットで10mlをとり、1000ml全量フラスコに入れ、水を標線まで加えて分析用試料とする)。

なお、分析用試料を調製後、直ちに分析する。

共通試料 2 (農薬等分析用、模擬水質試料 2)

試料到着後、直ちに測定できない場合は、冷蔵庫等冷暗所で保存する。

試料をアセトンで正確に 10 倍に希釈し、10 倍希釈試料を調製する。(例えば、全量ピペットで10mlをとり、100ml全量フラスコに入れ、アセトンを標線まで加えて、10 倍希釈試料とする)。

次に、この10 倍希釈試料を水で正確に 100 倍に希釈し、分析用試料とする (例えば、全量ピペットで 10 倍希釈試料 10ml をとり、1000ml 全量フラスコに入れ、水を標線まで加えて、分析用試料とする)。ただし、希釈水には、ヘキサン洗浄水を用い、イオン交換水は用いないこと。

なお、分析用試料を調製後、直ちに分析する。

(2) 分析結果は、共通試料 1 及び共通試料 2 とも、希釈した分析試料 1 リットル当たりの各成分 mg (mg/l) として報告する。

6 . 報告書記入に当たっての留意点

(以下に示す番号 、 、・・・、①、②、・・・は報告書中の回答欄番号)

- ・ * 印の欄には記入しない。
- ・ 8 ページの記入例を参考として次の点に留意して記入すること。

ISO9001等の認証を得ているかどうか、平成10年7月1日時点で記入する。

「分析主担当者氏名」欄は、実際にその項目の分析を手がけた人の氏名 (複数で分析を行った場合は主として実施した人の氏名) を記入する。

「分析主担当者の経験年数」欄には分析主担当者の分析業務経験年数を

記入する。

「分析主担当者の実績（検体数）」欄は、分析主担当者が昨年度（平成9年度）に分析を行った環境試料の該当項目のおよその検体数を記入する。

「分析結果」は、有効数字3桁（有効数字4桁目を四捨五入する）で表示する。2回以上の測定を行った場合には、平均値を記入する。

（ただし、不検出の場合は検出限界値（例：< _____）を示すこと）

3回以上の測定を行った場合には「標準偏差」欄に次式で計算した結果を有効数字3桁で表示する。

「測定回数」はn（整数）を記入する。「測定回数」とは、分析用試料の計り取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数である。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

ただし、 x_i は分析結果

\bar{x} は平均値

n は測定回数

「分析開始日」には分析（前処理操作を含む）を開始した日を、また「分析終了日」には定量操作を完了した日付を記入する。

以降は、2回以上の測定を行った場合には、それらの中から代表となる一例を選び、その測定について必要事項を記入欄に記入する。

- ④ 選択した分析法の番号を選ぶ。
- ⑤ 吸光光度法の測定条件（試料量、前処理条件等）について記入する。
- ⑥ イオンクロマトグラフの測定条件について記入する。
- ⑦ 検量線の作成方法等について記入する。

（なお、提出するクロマトグラム（チャート）には、ベースラインを引いてください。）

- ・ 質問のうち、番号はそのうちのひとつを選び、（ ）内には具体的に記入す

る。

- ・ ふっ素以外の項目についても、上記を参考にして記入する。
- ・ 報告書は必要に応じてコピーして使用する。
- ・ 報告書用紙は、「参考方法」の内容を考慮して作成してあるので、それ以外の方法を用いる場合には「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」の記入欄に記入し、必要な場合はフローシートを添付する。

7 . 提出報告書等

報告書 分析結果及びフローシート

原子吸光法等のチャートの写し及び検量線（チャートの写し及び検量線については整理の都合上、分析項目別に1、2枚以内にまとめて下さい）

8 . 報告書の提出期限

平成10年10月12日（月）（必着）

9 . 提出書類の送り先及び本調査に対する問合せ先

〒210-0828 川崎市川崎区四谷上町10-6

（財）日本環境衛生センター 環境科学部環境対策課

TEL 044(288)5132 担当者 柏平 西尾

報告書〔1〕 分析結果及びフローシート

(記入例)

1 ふっ素

分析実施機関名	(株)日本環境衛生センター	分析実施場所	日理太郎	分析実施年月日	9 年	分析実施者の氏名(姓)	120
分析実施者名	日理太郎	分析実施者の電話番号		分析実施者の所属(部署)		① 1. 150 9001 ② 1. 150 9002 ③ 1. 150 9003 ④ 1. 150 14001 ⑤ なし	

分析結果 (mg/l)	検出濃度 (mg/l)	測定回数 (回)
④ 0.174	④ -	④ 1

注1) 上記以上の測定を行った場合は、検出値を記入する。

分析開始日	④ 9 月 26 日
分析終了日	④ 9 月 26 日

<検光光度法>
 試料の濃度 ④
 -フッ素標準液(5g/l)2.3ml
 -水酸化ナトリウム標準液(100g/l)
 希釈する
 加液量 約30mlまで
 蒸留水
 -二酸化ケイ素約1g
 -りん酸1ml
 -硫酸濃液40ml ④
 加液
 約100ml
 -水蒸気
 蒸留 水量: 水20mlを加えた250ml全量75%
 希釈約220mlまで
 -硫酸
 -水
 250mlとする
 検量液分注 ④
 -フッ素標準液(5g/l)2.3ml ④
 -水
 50mlとする
 放置 約1時間
 検光光度測定 420nm ④

<分析機>

分析機	④ ① 5777-737' 5777' 5777' 検光光度計 ② 4277' 5777' ③ ④ その他 ()
-----	--

<検光光度法>

試料の分注量	④ (2.50) ml
検量液の検量	④ ① 検量液 ② 検量
検量液の分注量	④ (20) ml
5777-737' 5777' 5777' 5777' 検量方法	④ ① 試薬を混合して検量 ② 試薬の7777' を使用
ふっ素の検量率	④ () %

<4277' 5777' ④>

試料のろ過	④ ①. 行う ②. 行わない
試料の希釈 希釈した場合	④ ①. 行う ②. 行わない 希釈率④ () 倍
4277' 5777' への投入量	④ () ml
検量液 型式 J-4-4	④ ①. J-4-4型 ②. J-4-4'型 ()
ガラス 型式 J-4-4	()

(注) プロットグラムには、ベースラインを引いてください。

<検量液の作成等>

検量液	作成濃度④ (4) 検量液④ (0) ~ ④ (50) ml (投入量) 希釈率④ (0.72) 検量液(検量率)④ (0.000)
試料の検量率	検量率④ (1.050)

分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点

試験機について	なし
測定方法について	なし

平成10年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法

- 水質試料 -

1. ふっ素

(1) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

省略 (JIS K 0102の34.1を参考にする)。

(2) イオンクロマトグラフ法

1) 試薬

【ふっ化物イオン標準液 (100mgF/l)】 JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質のふっ化ナトリウムを白金皿にとり、500 で1時間加熱しデシケーター中で放冷した後、NaF100%に対してその0.221gをと、少量の水に溶かし、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。ポリエチレン瓶に入れて保存する。

【ふっ化物イオン標準液 (5mgF/l)】 ふっ化物イオン標準液 (100mgF/l) 5mlを全量フラスコ100mlにとり、水を標線まで加える。

2) 準備操作

試料 (実施要領 5 . (1)①により作成した分析用試料) を孔径0.45 μ mのろ過材又はろ紙5種C (又はろ紙6種) でろ過する。電気伝導率が10mS/m以下になるように、水で一定の割合に薄める。

3) 操作

イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムの溶離液を一定の流量 (例えば1~2ml/分) で流しておく。除去カラムを必要とする装置では除去液を一定の流量で流しておく。

準備操作を行った試料の一定量 (例えば50~200 μ lの一定量) をシリンジを用いてイオンクロマトグラフの分離カラムに注入し、一定の流量の溶離液で溶離し、クロマトグラムを記録する。ふっ化物イオンの保持時間に相当するピークについて指示値を読みとる。

準備操作において試料を薄めた場合には、空試験として、試料と同量の水をシリ

ンジにとり、イオンクロマトグラフの分離カラムに注入して、試料と同様に操作を行って指示値を読み、結果を補正する。

検量線からふっ化物イオンの量を求め、試料中の濃度 (mgF/l) を算出する。

検量線：ふっ化物イオン標準液 (5mgF/l) を段階的に全量フラスコ100mlにとり、水を標線まで加えた後、一定量をシリンジを用いてイオンクロマトグラフの分離カラムに注入して、3)と同様に操作を行って指示値を読みとる。別に、空試験として水について、同様に操作を行って指示値を補正した後、ふっ化物イオンの量と指示値の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

2. ほう素

(1) メチレンブルー吸光度法

省略 (JIS K 0102の47.1を参考にする)。

(2) ICP発光分析法

1) 試薬⁽¹⁾

【ほう素標準液 (100mgB/l)】JIS K 8863に規定するほう酸0.572gを少量の水に溶かし、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。

【ほう素標準液 (20mgB/l)】ほう素標準液 (100mgB/l) 50mlを全量フラスコ250mlにとり、水を標線まで加える。

2) 操作

試料 (実施要領5. (1)①により作成した分析用試料)⁽²⁾をICP発光分析装置のプラズマトーチ中に噴霧し、波長249.773nmの発光強度を読みとる⁽³⁾。

空試験として水について、試料と同様に操作を行って発光強度を読みとり、結果を補正する。

検量線からほう素の量を求め、試料中の濃度 (mgB/l) を算出する。

検量線：ほう素標準液 (20mgB/l) を段階的に全量フラスコ100mlにとり、水を標線まで加えた後、2)と同様に操作を行って発光強度を読みとる。別に、空試験として水について、同様に操作を行って発光強度を補正した後、ほう素の量と発

光強度の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(1)すべての試薬は、ポリエチレン瓶に保存する。また、使用する水は石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製し、試薬の調製、試験操作及び検量線の作成には、この水を用いる。

なお、ガラス器具については、石英ガラス又は軟質ガラス製を用いる。

注(2)懸濁物質を含む場合には、ろ過又は遠心分離により除去する。

注(3)内標準法を用いる場合には、試料の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1,000mg/l標準溶液を希釈して得られたイットリウム溶液(50mgY/l)10mlを加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、ほう素の発光強度と内標準元素(イットリウム)の発光強度との比を求める。

別に、ほう素標準液(20mgB/l)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、イットリウム溶液(50mgY/l)10mlを加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、ほう素の濃度に対するほう素とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から試料について得た発光強度比に相当するほう素の量を求め、試料中の濃度(mgB/l)を算出する。

(3) ICP質量分析法

1) 試薬⁽¹⁾

【ほう素標準液(100mgB/l)】JIS K 8863に規定するほう酸0.572gを少量の水に溶かし、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。

【ほう素標準液(2mgB/l)】ほう素標準液(100mgB/l)2mlを全量フラスコ100mlにとり、水を標線まで加える。

2) 操作

試料(実施要領5.(1)①により作成した分析用試料)⁽²⁾をICP質量分析装置に導入し、ほう素(11)の測定質量数のイオンカウント値を測定する⁽³⁾。

空試験として水について、試料と同様に操作を行ってイオンカウント値を読み、結果を補正する。

検量線からほう素の量を求め、試料中の濃度(mgB/l)を算出する。

検量線：ほう素標準液(2mgB/l)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、水を標線まで加えた後、2)と同様に操作を行ってイオンカウント値を読みとる。別に、

空試験として水について、同様に操作を行ってイオンカウント値を補正した後、ほう素の量とイオンカウント値の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(1)すべての試薬は、ポリエチレン瓶に保存する。また、使用する水は石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製し、試薬の調製、試験操作及び検量線の作成には、この水を用いる。

なお、ガラス器具については、石英ガラス又は軟質ガラス製を用いる。

注(2)懸濁物質を含む場合には、ろ過又は遠心分離により除去する。

注(3)内標準法を用いる場合には、試料の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1,000mg/l標準溶液を希釈して得られた1µg/ml標準溶液(イットリウム又はインジウム)を1~10mlの一定量を加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、ほう素の質量数におけるイオンカウント値と内標準元素[イットリウム(89)又はインジウム(115)]の質量数におけるイオンカウント値との比を求める。

別に、ほう素標準液(2mgB/l)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、試料と同様に内標準物質を加え、この溶液について同様の操作を行って、ほう素の濃度に対するほう素と内標準元素[イットリウム又はインジウム]とのイオンカウント値比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から試料について得たイオンカウント値比に相当するほう素の量を求め、試料中の濃度(mgB/l)を算出する。

(4) アゾメチンH吸光光度法

省略(JIS K 0102の47.2を参考にする。ただし、実施要領5.(1)①により作成した分析用試料中のほう素は低濃度であり、注意する。なお、この方法は「要監視項目測定方法通知」の方法には含まれていない。)

3. 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

JIS K 0102の43に定める方法(以下の(1)~(5)の方法)により、硝酸イオンの濃度、亜硝酸イオンの濃度、又は硝酸イオンと亜硝酸イオンの含量を求める。次に、硝酸性窒素の濃度、亜硝酸性窒素の濃度について、次式により算出する。

$$\text{硝酸性窒素 (mgNO}_3^- \text{-N/l)} = \text{硝酸イオン (mgNO}_3^- \text{/l)} \times 0.2259$$

$$\text{亜硝酸性窒素 (mgNO}_2^- \text{-N/l)} = \text{亜硝酸イオン (mgNO}_2^- \text{/l)} \times 0.3045$$

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は、硝酸性窒素の濃度と亜硝酸性窒素の濃度の含量で

ある。

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 (mg/l) = 硝酸性窒素 (mgNO₃⁻-N/l) + 亜硝酸性窒素 (mgNO₂⁻-N/l)

(1) 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法

省略 (JIS K 0102の43.2.1を参考にする)。

(2) 還元蒸留-中和滴定法

省略 (JIS K 0102の43.2.2を参考にする)。

(3) 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

省略 (JIS K 0102の43.2.3を参考にする)。

(4) イオンクロマトグラフ法

省略 (JIS K 0102の43.1.2及び43.2.5を参考にする)。

(5) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法及びブルシン吸光光度法

省略 (亜硝酸イオンはJIS K 0102の43.1.1「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」、硝酸イオンはJIS K 0102の43.2.4「ブルシン吸光光度法」を参考にする)。

4 . 鉛

(1) フレーム原子吸光法

1) 試薬

【ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (10g/l)】JIS K 8454に規定するN,N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物1.3gを水に溶かして100mlとし、着色びんに保存する。調製後、2週間以上経過したものを使用しない。

【くえん酸水素アンモニウム溶液 (100g/l)】JIS K 8284に規定するくえん酸水素ニアンモニウム10gを水約80mlに溶かし、アンモニア水 (1+1) を滴加してpHを

約7に調節した後、水を加えて100mlとする。

くえん酸水素アンモニウム中に鉛等の不純物が含まれるおそれがあるときは、次の操作によって精製する。

くえん酸水素アンモニウム10gを水80mlに溶かし、アンモニア水(1+1)を加えてpH約9とした後、水を加えて100mlとする。これを分液漏斗に入れ、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(10g/l)2ml及び酢酸ブチル10mlを加え、激しく振り混ぜて放置する。水層を乾いたろ紙でろ過し、酢酸ブチルの微泡を除いたろ液を用いる。

【鉛標準液(0.1mgPb/ml)】鉛(99.9%以上)0.100gをとり、硝酸(1+3)40mlに溶かす。煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。又は、JIS K 856に規定する鉛標準液のPb100を用いる。

【鉛標準液(10µgPb/ml)】鉛標準液(0.1mgPb/ml)10mlを全量フラスコ100mlにとり、硝酸(1+1)2mlを加え、水を標線まで加える。

2) 準備操作

試料(実施要領5.(1)①により作成した分析用試料)の適量をビーカーにとり、塩酸10mlを加え、約5分間煮沸する。

3) 操作

2)の準備操作を行った試料を分液漏斗に移し入れ、くえん酸水素アンモニウム溶液(100g/l)10ml及び指示薬としてメタクレゾールパープル溶液(1g/l)2、3滴を加えた後、アンモニア水(1+1)を溶液の色がわずかに紫になるまで加える。

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(10g/l)5mlを加えて振り混ぜた後、JIS K 8377に規定する酢酸ブチル10mlを加えて約1分間激しく振り混ぜる。静置して水層と酢酸ブチル層とを十分分離した後、水層は別の分液漏斗200mlに入れ、酢酸ブチル層はビーカー50mlに入れる。

水層を入れた分液漏斗に酢酸ブチル5mlを加えて抽出操作を繰り返す。抽出した酢酸ブチル層は先のビーカー50mlに合わせる。酢酸ブチル層を入れたビーカーを熱板上で静かに加熱して、酢酸ブチルを揮散させる。放冷後、硝酸2mlと過塩素酸2mlを加えて、有機物を分解する。ほとんど乾固した後、放冷する。残留物を硝酸(1+15)10mlに溶かす。

原子吸光分析装置で鉛(283.3nm)の指示値を読みとる。

空試験として、試料と同量の水について、試料の場合と同様に操作を行って指示値を読みとり、結果を補正する。

検量線から鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/l)を算出する。

検量線：鉛標準液（ $10\ \mu\text{gPb/ml}$ ）を全量フラスコ 100ml に段階的とり、硝酸（ $1+15$ ）を標線まで加えた後、原子吸光分析装置で指示値を読みとり、濃度と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

（２）電気加熱原子吸光法

１）試薬

【硝酸パラジウム（ ）溶液（ $10\ \mu\text{gPd/ml}$ ）】硝酸パラジウム（ ） 0.108g を硝酸（ $1+1$ ） 10ml を加えて溶かし、全量フラスコ 500ml に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 20ml を全量フラスコ 200ml にとり、水を標線まで加える。

【鉛標準液（ 0.1mgPb/ml ）】鉛（ 99.9% 以上） 0.100g をとり、硝酸（ $1+3$ ） 40ml に溶かす。煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ 1000ml に移し入れ、水を標線まで加える。又は、JIS K 856に規定する鉛標準液のP b 100を用いる。

【鉛標準液（ $1\ \mu\text{gPb/ml}$ ）】鉛標準液（ 0.1mgPb/ml ） 10ml を全量フラスコ 1000ml にとり、硝酸（ $1+1$ ） 20ml を加え、水を標線まで加える。

２）準備操作

試料（実施要領 5 . (1)①により作成した分析用試料）をJIS K 0102の5.5によって前処理を行う。

３）操作

２）の準備操作を行った試料の 15ml ずつをそれぞれ全量フラスコ 20ml にとり、鉛標準液（ $1\ \mu\text{gPb/ml}$ ）を全く含まないものと、 $0.1\sim 2\text{ml}$ の範囲で段階的に3段階以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸の濃度が同じになるように硝酸（ $1+1$ ）を加えた後、水を標線まで加える。この試料の $100\ \mu\text{l}$ 以上の一定量をマイクロピペットで小型の容器にとり、これと同体積の硝酸パラジウム（ ）溶液（ $10\ \mu\text{gPd/ml}$ ）を加え、よく混ぜ合わせる。この試料の一定量（例えば $10\sim 50\ \mu\text{l}$ ）をマイクロピペットで発熱体に注入し、電気加熱原子吸光分析装置で鉛（ 283.3nm ）の指示値を読みとる。

空試験として、試料と同量の水について、試料の場合と同様に操作を行って指示値を読みとり、結果を補正する。

標準液による鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、鉛の量を求め、試料中の濃度（ mgPb/l ）を算出する。

(3) ICP 発光分析法

1) 試薬

【鉛標準液(0.1mgPb/ml)】鉛(99.9%以上)0.100gをとり、硝酸(1+3)40mlに溶かす。煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。又は、JIS K 856に規定する鉛標準液のPb100を用いる。

【鉛標準液(10µgPb/ml)】鉛標準液(0.1mgPb/ml)10mlを全量フラスコ100mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加え、水を標線まで加える。

2) 準備操作

試料(実施要領5.(1)①により作成した分析用試料)をJIS K 0102の5.5によって前処理を行う⁽¹⁾。

3) 操作

2)の準備操作を行った試料をICP発光分析装置のプラズマトーチ中に噴霧し、波長220.351nmの発光強度を読みとる^(2×3)。

空試験として水について、試料と同様に操作を行って発光強度を読みとり、結果を補正する。

検量線から鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/l)を算出する。

検量線⁽¹⁾:鉛標準液(10µgPb/ml)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、試料と同じ条件になるように酸を加え、水を標線まで加えた後、試料と同様に操作を行って発光強度を読みとる。別に、空試験として水について、同様に操作を行って発光強度を補正した後、鉛の量と発光強度の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(1)鉛の濃度が低い場合には、次の操作を行うとよい。

試料の適量をビーカーにとり、塩酸5mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)(酢酸ナトリウム三水和物19.2gと酢酸3.4mlとを水に溶かして1lとしたもの)10mlを加え、アンモニア水(1+1)又は硝酸(1+10)でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗に移し入れ、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液(20g/l)2ml、ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸(ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンジチオカルバミド)のメタノール溶液(20g/l)2mlを加えて混合した後、キシレンの一定量(5~20ml)を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置す

る。水層を捨て、キシレン層を得る。

検量線については、鉛標準液（ $10\mu\text{gPb/ml}$ ）を適当な濃度（ $0.1\sim 1\mu\text{gPb/ml}$ ）に薄めた後、段階的にピーカーにとり、試料と同様に操作を行う。

注(2)内標準法を用いる場合には、試料の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用 $1,000\text{mg/l}$ 標準溶液を希釈して得られたイットリウム溶液（ 50mgY/l ）10mlを加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、鉛の発光強度と内標準元素（イットリウム）の発光強度との比を求める。

別に、鉛標準液（ $10\mu\text{gPb/ml}$ ）を段階的に全量フラスコ100mlにとり、イットリウム溶液（ 50mgY/l ）10mlを加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、鉛の濃度に対する鉛とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から試料について得た発光強度比に相当する鉛の量を求め、試料中の濃度（ mgPb/l ）を算出する。

注(3)鉛の濃度が低い場合には、試料の噴霧に超音波ネブライザーを用いるとよい。

(4) ICP質量分析法

1) 試薬

【鉛標準液（ 0.1mgPb/ml ）】鉛（99.9%以上） 0.100g をとり、硝酸（1+3） 40ml に溶かす。煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ 1000ml に移し入れ、水を標線まで加える。又は、JIS K 856に規定する鉛標準液のP b 100を用いる。

【鉛標準液（ $1\mu\text{gPb/ml}$ ）】鉛標準液（ 0.1mgPb/ml ） 10ml を全量フラスコ 1000ml にとり、硝酸（1+1） 20ml を加え、水を標線まで加える。

【鉛標準液（ 50ngPb/ml ）】鉛標準液（ $1\mu\text{gPb/ml}$ ） 50ml を全量フラスコ 1000ml にとり、硝酸（1+1） 3ml を加え、水を標線まで加える。

2) 準備操作

試料（実施要領5. (1)①により作成した分析用試料）をJIS K 0102の5.5によって前処理を行う。

3) 操作

2)の準備操作を行った試料をICP質量分析装置に導入し、鉛（208、206又は207）の測定質量数のイオンカウント値を測定する⁽²⁾。

空試験として水について、試料と同様に操作を行ってイオンカウント値を読み、

結果を補正する。

検量線から鉛の量を求め、試料中の濃度 (mgPb/l) を算出する。

検量線：鉛標準液 (50ngPb/ml又は1µgPb/ml) を段階的に全量フラスコ100mlにとり、試料と同じ条件になるように酸を加え、水を標線まで加えた後、3)と同様に操作を行ってイオンカウント値を読みとる。別に、空試験として水について、同様に操作を行ってイオンカウント値を補正した後、鉛の量とイオンカウント値の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(1) 前処理後の溶液は0.1~0.5mol/lの硝酸溶液とする。

注(2) 内標準法を用いる場合には、試料の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1,000mg/l標準溶液を希釈して得られた1µg/ml標準溶液 (イットリウム、インジウム又はビスマス) を1~10mlの一定量を加えた後、水を標線まで加え、この溶液について同様の操作を行って、鉛の質量数におけるイオンカウント値と内標準元素 [イットリウム (89)、インジウム (115) 又はビスマス (209)] の質量数におけるイオンカウント値との比を求める。

別に、鉛標準液 (50ngPb/ml又は1µgPb/ml) を段階的に全量フラスコ100mlにとり、試料と同様に内標準物質を加え、この溶液について同様の操作を行って、鉛の濃度に対する鉛と内標準元素 [イットリウム、インジウム又はビスマス] とのイオンカウント値比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から試料について得たイオンカウント値比に相当する鉛の量を求め、試料中の濃度 (mgPb/l) を算出する。

5 . セレン

(1) 水素化合物発生原子吸光法

省略 (JIS K 0102 の67.2を参考にする)。

(2) 水素化合物発生 I C P 発光分析法

1) 試薬

【セレン標準液 (0.2mgSe/ml)】 JIS K 8598に規定するセレン (99.5% 以上) 0.200 g をとり、硝酸 (1+1) 20mlを加え、加熱して溶かし、煮沸して窒素酸化物

を追い出す。放冷後、全量フラスコ1000mlに移し入れ、水を標線まで加える。

【セレン標準液(2 μ gSe/ml)】セレン標準液(0.2mgSe/ml)10mlを全量フラスコ1000mlにとり、塩酸(1+100)を標線まで加える。使用時に調製する。

【セレン標準液(0.1 μ gSe/ml)】セレン標準液(2 μ gSe/ml)5mlを全量フラスコ100mlにとり、硫酸(1+100)を標線まで加える。使用時に調製する。

【臭化カリウム溶液(1mol/l)】JIS K 8506に規定する臭化カリウム11.9gを水に溶かして100mlとする。

【テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/l)】テトラヒドロほう酸ナトリウム5gを水酸化ナトリウム溶液(0.1mol/l)500mlに溶かす。使用時に調製する。

2) 操作

試料(実施要領5.(1)①により作成した分析用試料)の適量をビーカーにとり、硫酸(1+1)1ml及び硝酸2mlを加えた後、加熱して硫酸の白煙を発生させる。室温まで放冷した後、水8ml、塩酸8ml及び臭化カリウム溶液(1mol/l)8mlを加え、約50で約50分間加熱し、全量フラスコ50mlに移し、水を標線まで加える。水素化合物発生装置とICP発光分析装置を連結し、この溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸(1~6mol/l)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入し、セレン化水素を発生させる。セレン化水素をプラズマ中に導入し、波長196.026nmにおける指示値を読む。

空試験として、試料と同量の水をとり、試料と同様の操作を行って指示値を読みとり、試料について得た指示値を補正する。

検量線からセレン量を求め、試料中の濃度(mgSe/l)を算出する。

検量線：セレン標準液(0.1 μ gSe/ml)0.5~5mlを全量フラスコ50mlに段階的とり、試料と同じ条件になるように、酸及び臭化カリウム溶液を加えた後、水を標線まで加える。試料と同様の操作を行って、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

6. フタル酸ジエチルヘキシル

(1) 溶媒抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法

1) 試薬

【塩化ナトリウム】塩化ナトリウムを250~450 で2~6時間加熱し、デシケータ

—中で放冷する。

【フタル酸ジエチルヘキシル標準液(1mg/ml)】フタル酸ジエチルヘキシル0.1gを全量フラスコ100mlにとり、ヘキサンを標線まで加える。

【フタル酸ジエチルヘキシル標準液(0.001mg/ml)】フタル酸ジエチルヘキシル標準液(1mg/ml)0.1mlを全量フラスコ100mlにとり、ヘキサンを標線まで加える。

2) 器具及び装置

【マイクロシリンジ】容量1~10 μ lのもの。

【ガスクロマトグラフ質量分析計】(一例)

(a)キャピラリーカラム：内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの熔融シリカ又は硬質ガラス製のもので、内面を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：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によるクロマトグラフ測定が可能なもの。

(c)キャリアーガス：ヘリウム(純度99.9999vol%以上)であって、線速度を20~40cm/秒としたもの。

(d)インターフェース部：温度を150~250に保つことができるもの

(e)イオン源：温度を150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：フタル酸ジエチルヘキシルの最適分離条件に設定できるもの(例えば、50~260)。

(g)試料導入部：温度をスプリットレス方式の場合は200~270、コールドオンカラム方式の場合は50~100に保つことができるもの。

3) 操作

(ア)試料(実施要領5.(1)②により作成した分析用試料)40mlを共栓付き試験管にとり、ヘキサン2ml及び塩化ナトリウム10gを加えて密栓した後、激しく振り混ぜる。

(イ)放置後、ヘキサン層の1 μ lをマイクロシリンジを用いてとり、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(149)をモニターする。クロマトグラムを記録し、フタル酸ジエチルヘキシルに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(ウ)空試験として、水40mlをとり、(ア)及び(イ)の操作を行い、試料について得た結果を補正する。

(エ)あらかじめ作成した検量線を用いてフタル酸ジエチルヘキシルの量を求め、試

料中の濃度を算出する。

検量線の作成

フタル酸ジエチルヘキシル標準液(0.001mg/ml)1~5mlを全量フラスコ10mlに段階的にとり、ヘキサンを標線まで加えて検量線用標準溶液とする。

共栓付き試験管に水40mlをとり、これに検量線用標準溶液2ml及び塩化ナトリウム10gを加えて密栓した後、激しく振り混ぜ、3)の(イ)の操作を行う。別に空試験として、水について3)の(ア)及び(イ)の操作を行って標準溶液について得た結果を補正し、フタル酸ジエチルヘキシルの量とクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

(2) 溶媒抽出によるガスクロマトグラフ法

1) 試薬

【塩化ナトリウム】塩化ナトリウムを250~450 で2~6時間加熱し、デシケータ中で放冷する。

【フタル酸ジエチルヘキシル標準液(1mg/ml)】フタル酸ジエチルヘキシル0.1gを全量フラスコ100mlにとり、ヘキサンを標線まで加える。

【フタル酸ジエチルヘキシル標準液(0.001mg/ml)】フタル酸ジエチルヘキシル標準液(1mg/ml)0.1mlを全量フラスコ100mlにとり、ヘキサンを標線まで加える。

2) 器具及び装置

【マイクロシリンジ】容量1~10 μ lのもの。

【ガスクロマトグラフ】(一例)

(a)キャピラリーカラム：内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの溶融シリカ又は硬質ガラス製のもので、内面を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：電子捕獲型検出器(ECD)であって、検出器槽温度250~280 のもの。

(c)キャリアーガス：ヘリウム(99.9999vol%以上)又は窒素(JIS K 1107の1級)であつて、流量を20~40ml/分としたもの。

(d)メイクアップガス：ヘリウム(99.9999vol%以上)又は窒素(JIS K 1107の1級)であつて、流量を30~60ml/分としたもの。

(e)試料導入部：温度をスプリットレス方式の場合は200~270、コールドオンカラム方式の場合は50~100 に保つことができるもの。

(f)カラム槽昇温プログラム：フタル酸ジエチルヘキシルの最適分離条件に設定で

きるもの（例えば、50～260）。

3) 操作

(ア) 試料（実施要領5. (1)②により作成した分析用試料）40mlを共栓付き試験管にとり、ヘキサン2ml及び塩化ナトリウム10gを加えて密栓した後、激しく振り混ぜる。

(イ) 放置後、ヘキサン層の1μlをガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。フタル酸ジエチルヘキシルに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(ウ) 空試験として、水40mlをとり、(ア)及び(イ)の操作を行い、試料について得た結果を補正する。

(エ) あらかじめ作成した検量線を用いてフタル酸ジエチルヘキシルの量を求め、試料中の濃度を算出する。

検量線の作成

フタル酸ジエチルヘキシル標準液（0.001mg/ml）1～10mlを全量フラスコ10mlに段階的にとり、ヘキサンを標線まで加えて検量線用標準溶液とする。

共栓付き試験管に水40mlをとり、これに検量線用標準溶液2ml及び塩化ナトリウム10gを加えて密栓した後、激しく振り混ぜ、3)の(イ)の操作を行う。別に空試験として、水について3)の(ア)及び(イ)の操作を行って標準溶液について得た結果を補正し、フタル酸ジエチルヘキシルの量とクロマトグラムのピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

7. フェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホス

(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

【塩化ナトリウム】塩化ナトリウムを250～450で2～6時間加熱し、デシケータ中で放冷する。

【35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液】ジエチルエーテルとヘキサンを体積比35:65で混合する。

【フェニトロチオン標準液（1mg/ml）】全量フラスコ100mlにフェニトロチオン0.1gをとり、ヘキサンを標線まで加える。

【イソプロチオラン標準液 (1mg/ml)】 全量フラスコ100mlにイソプロチオラン0.1gをとり、ヘキサンを標線まで加える。

【イプロベンホス標準液 (1mg/ml)】 全量フラスコ100mlにイプロベンホス0.1gをとり、ヘキサンを標線まで加える。

【イプロベンホス標準液 (0.05mg/ml)】 全量フラスコ100mlにイプロベンホス標準液 (1mg/ml) 5mlをとり、ヘキサンを標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

【混合標準液 (フェニトロチオン10 μ g/ml、イソプロチオラン10 μ g/ml、イプロベンホス2.5 μ g/ml)】

全量フラスコ100mlにフェニトロチオン標準液 (1mg/ml) 1ml、イソプロチオラン標準液 (1mg/ml) 1ml、イプロベンホス標準液 (0.05mg/ml) 5mlをとり、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。)

2) 器具及び装置

【マイクロシリンジ】 容量1~10 μ lのもの。

【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200~1000mgを充てんしたものに、アセトン5ml及び水5mlを順次緩やかに通す。

【クロマトグラフ管】

(a) カラム充てん剤： 粒径80~150 μ mのフロリジル、又は粒径150~250 μ mのシリカゲル

(b) 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管 (内径10mm、長さ300mmのコック付きガラス管) に流し込み、更にカラム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

【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って、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。

【ガスクロマトグラフ質量分析計】 (一例)

(a) キャピラリーカラム： 内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの熔融シリカ又は硬質ガラス製のもので、内面を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： 電子衝撃イオン化法 (E I法) が可能で、選択イオン検出法 (S I M法) 又はこれと同等の性能有する方法によるクロマトグラフ測定が可能なもの。

(c) キャリヤーガス： ヘリウム (純度99.9999vol%以上) であって、線速度を20~

40cm/秒としたもの。

(d) インターフェース部：温度を150 ~ 270 に保つことができるもの

(e) イオン源：温度を150 ~ 270 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 で2分間保ち、50 (60) ~ 約260 の範囲で2 ~ 20 /分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分間保ち、40 (50) ~ 約280 の範囲で2 ~ 20 /分の昇温を行うことができるもの。

(g) 試料導入部：温度をスプリットレス方式の場合は200 ~ 270 、コールドオンカラム方式の場合は50 ~ 100 に保つことができるもの。

3) 操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出

(ア) 試料 (実施要領 5 . (1)②により作成した分析用試料) 1 l を分液漏斗にとり、塩化ナトリウム50 g 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30 g 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1 l を分液漏斗にとり、(ア) から(エ) までの操作を行う。

(b) 固相抽出⁽¹⁾

(ア) 試料 (実施要領 5 . (1)②により作成した分析用試料) 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(イ)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(イ)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、35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、フェニトロチオンを溶出させる。更にアセトン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、イソプロチオラン及びイプロベンホスを溶出させる。

(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(イ)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、35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、フェニトロチオンを溶出させる。更にアセトン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、イソプロチオラン及びイプロベンホスを溶出させる。

(c) 濃縮器を用いて、約40 の水浴上で(a)及び(b)の35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶出液と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) 混合標準液1 μ lをマイクロシリンジを用いてとり、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(フェニトロチオンでは125、277、109、260又は79、イソプロチオランでは118、162、189、204又は290、イプロベンホスでは91、204、246、288又は123)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(I)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(I)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。

検量線の作成

(1) 混合標準液0.5~20mlを全量フラスコ100mlに段階的にとり、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。

注(1)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。

(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

【塩化ナトリウム】塩化ナトリウムを250~450 で2~6時間加熱し、デシケータ一中で放冷する。

【35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液】ジエチルエーテルとヘキサンを体積比35:65で混合する。

【フェニトロチオン標準液(1mg/ml)】全量フラスコ100mlにフェニトロチオン0.1gをとり、ヘキサンを標線まで加える。

【フェニトロチオン標準液(0.05mg/ml)】全量フラスコ100mlにフェニトロチオン

標準液 (1mg/ml) 5ml をとり、ヘキサンを標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

【イソプロチオラン標準液 (1mg/ml)】 全量フラスコ100ml にイソプロチオラン 0.1g をとり、ヘキサンを標線まで加える。

【イソプロチオラン標準液 (0.05mg/ml)】 全量フラスコ100ml にイソプロチオラン標準液 (1mg/ml) 5ml をとり、ヘキサンを標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

【イプロベンホス標準液 (1mg/ml)】 全量フラスコ100ml にイプロベンホス 0.1g をとり、ヘキサンを標線まで加える。

【FTD (NPD) 用混合標準液 (フェニトロチオン 5 µg/ml、イプロベンホス 10 µg/ml)】

全量フラスコ100ml にフェニトロチオン標準液 (1mg/ml) 0.5ml、イプロベンホス標準液 (1mg/ml) 1ml をとり、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。)

【FPD用混合標準液 (フェニトロチオン 6 µg/ml、イプロベンホス 10 µg/ml)】

全量フラスコ100ml にフェニトロチオン標準液 (0.05mg/ml) 12ml、イプロベンホス標準液 (1mg/ml) 1ml をとり、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。)

【ECD用混合標準液 (フェニトロチオン 2 µg/ml、イソプロチオラン 4 µg/ml)】

全量フラスコ100ml にフェニトロチオン標準液 (0.05mg/ml) 4ml、イソプロチオラン標準液 (0.05mg/ml) 8ml をとり、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。)

2) 器具及び装置

【マイクロシリンジ】 容量1~10 µl のもの。

【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 200~1000mg を充てんしたものに、アセトン 5ml 及び水 5ml を順次緩やかに通す。

【クロマトグラフ管】

(a) カラム充てん剤：粒径 80~150 µm のフロリジル、又は粒径 150~250 µm のシリカゲル

(b) 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管 (内径 10mm、長さ 300mm のコック付きガラス管) に流し込み、更にカラム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

【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。

【ガスクロマトグラフ】(一例)

(a) キャピラリーカラム：内径0.2～約0.7mm、長さ10～30mの溶融シリカ又は硬質ガラス製のもので、内面を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 (FTD又はNPD)：流量が空気で100～180ml/分及び水素で2～10ml/分のものであつて、検出器槽温度250～280 のもの。

(イ) 炎光光度検出器 (FPD)：流量が空気で80～150ml/分及び水素で50～100ml/分のもの。干渉フィルターが525nmであつて、検出器槽温度250～280 のもの。

(ロ) 電子捕獲型検出器 (ECD)：検出器槽温度250～340 のもの。

(c) キャリヤーガス：ヘリウム(99.9999vol%以上)又は窒素(JIS K 1107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20～40cm/秒としたもの。

(d) メイクアップガス：電子捕獲型検出器では窒素(JIS K 1107の1級)、アルカリ熱イオン化検出器及び炎光光度検出器では窒素(JIS K 1107の1級)又はヘリウム(99.9999vol%以上)であつて、流量を30～60ml/分としたもの。

(e) 試料導入部：温度をスプリットレス方式の場合は200～270、コールドオンカラム方式の場合は50～100 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、2～20 /分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、2～20 /分の昇温を行うことができるもの。

3) 操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出

(ア) 試料(実施要領5.(1)②により作成した分析用試料)1lを分液漏斗にとり、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。

(I)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を分液漏斗にとり、(ア)から(I)までの操作を行う。

(b) 固相抽出⁽¹⁾

(ア)試料(実施要領5.(1)②により作成した分析用試料)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。

(I)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、(I)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(I)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(I)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、35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、フェニトロチオンを溶出させる。更にアセトン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、イソプロチオラン及びイプロベンホスを溶出させる。

(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(I)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。

- (1) 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、35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、フェニトロチオンを溶出させる。更にアセトン溶離液100mlを約1ml/分で流下させ、イソプロチオラン及びイプロベンホスを溶出させる。
- (c) 濃縮器を用いて、約40 の水浴上で(a)及び(b)の35%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶出液と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) 混合標準液1 μ lをマイクロシリンジを用いてとり、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(イ)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1 μ lを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(イ)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。

検量線の作成

- (1) 混合標準液0.5~20mlを全量フラスコ100mlに段階的にとり、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。

注(1)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。