

平成13年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

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) 基本精度管理調査

a. 模擬水質試料1 (COD等分析用)

試料中のCOD、全窒素及び全燐の3項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高度精度管理調査

a. 模擬水質試料2 (内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)等分析用)

試料中の環境ホルモン(フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール)の2項目、揮発性有機物質(エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル)の3項目の計5項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. ばいじん試料(ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)

試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBを測定対象とし、次に示す異性体及び同族体を分析する。

・ダイオキシン類の異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)とする。17異性体とは、PCDD7項目(2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD)及びPCDF10項目(2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF)である。

・ダイオキシン類の同族体については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和とする。

・コプラナーPCBについては、ノンオルト及びモノオルト異性体(全体で12

異性体)とする。12異性体とは、ノンオルト4項目(3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB)及びモノオルト8項目(2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB)である。

注)平成13年度の調査に関しては、平成13年度環境測定分析検討会において策定した「環境測定分析統一精度管理調査：平成13年度調査計画」に基づいて、既に環境基準値、測定方法等が定められている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、未だ基準値、測定方法等が確立されていない(あるいは確立されて間もない)測定項目や超微量物質等の高精度な測定が要求されている測定項目について調査する「高度精度管理調査」に基づいて実施します。

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 (COD等分析用)	約100 ml	ホリイフレ ン製瓶	1	水溶液
共通試料2	模擬水質試料2 (環境ホルモン等 分析用)	約5 ml	ガラス製 アンプル	3	有機溶媒(メタノール) 溶液
共通試料3	ばいじん試料 (ダイオキシン類及び コプラナー-PCB分析 用)	約20 g	ガラス製瓶	1	乾燥したばいじん で100meshのふる いを通したもの

注)上記の共通試料1及び2は、いずれも高濃度に調製しているため、分析に際しては、必ず5.の(1)に示す希釈方法に従って分析用試料を作成する。

4. 分析方法

共通試料1については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号。以下、「水質環境基準告示」という)に定める方法により分析す

る。

共通試料 2 については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成 10 年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「環境ホルモン測定方法通知」という）に定める方法、「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成 11 年環境庁水質保全局水質管理課。以下、「要調査項目等測定方法通知」という）に定める方法、「液体クロマトグラフ質量分析法」又は「高速液体クロマトグラフ法」により分析する。

共通試料 3 については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」（平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 1。以下、「特別管理廃棄物の検定方法告示」という）に定める方法により分析する。

なお、以上の方法に基づき作成した「平成 13 年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法」（以下、「参考方法」という）を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 水質試料 1

分析方法	C O D	全窒素	全燐
滴定法			
吸光光度法			

注) : 水質環境基準告示の方法

(2) 水質試料 2

分析方法	フタル酸ジ [○] -n-ブ [○] チル	ニルフェノール	揮発性有機物質
溶媒抽出-ガ [○] スクロマトク [○] ラフ質量分析法			
固相抽出-ガ [○] スクロマトク [○] ラフ質量分析法			
固相抽出-エ [○] チル誘導体化-ガ [○] スクロマトク [○] ラフ質量分析法			
溶媒抽出又は固相抽出 -液体クロマトク [○] ラフ質量分析法			
溶媒抽出又は固相抽出 -高速液体クロマトク [○] ラフ			
ハ [○] ット [○] ス [○] ハ [○] -ス-ガ [○] スクロマトク [○] ラフ質量分析法			
ハ [○] -ジ [○] ・トラッ [○] フ [○] -ガ [○] スクロマトク [○] ラフ質量分析法			

注 1) : 環境ホルモン測定方法通知の方法
: 要調査項目等測定方法通知の方法
: (公定方法となっていない)

(3) ばいじん試料

分析方法	ダイオキシン類及びコプラナー-PCB
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注1) : 特別管理廃棄物の検定方法告示の方法

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考 (目標検出下限)
COD	5mg/l以下 (例: 湖沼B類型 水質環境基準)	規格17に定める方法	-
全窒素 (N)	0.6mg/l以下 (例: 湖沼類型 水質環境基準)	規格45.2、45.3又は 45.4に定める方法	-
全燐 (P)	0.05mg/l以下 (例: 湖沼類型 水質環境基準)	規格46.3に定める方法	-
フタル酸シ ^o -n- フ ^o ル	-	環境ホルモン測定方法 通知に定める方法	0.5 µg/l
ニルフェノール	-		0.1 µg/l
揮発性有機 物質	-	要調査項目等測定方法 通知に定める方法	0.03 ~ 0.1 µg/l (ヘッドスペース法、項目に より異なる) 0.01 µg/l (ヘッドスペース・トラップ法)
ダイオキシン類 及びコプラナー- PCB	3ng/g以下 (特別管理廃棄物に係る基準)	特別管理廃棄物の検定方法告示に定める方法	-

5 . 分析実施上の注意

(1) 分析用試料の作成方法等は、次のとおりとする。

共通試料 1 (COD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 50 倍に希釈し、分析用試料とする (例えば、全量ピペットで 20ml 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 (環境ホルモン等分析用、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。

試料を水で正確に 1000 倍に希釈し、分析用試料を調製する。揮発性物質を測定する場合には、揮散に注意する (例えば、水 990ml を入れた全量フラスコ 1000ml に試料 1ml を入れ、水を標線まで加えて、分析用試料とする。攪拌は必要最低限とする。)。

なお、分析用試料を調製後、直ちに分析する。

③ 共通試料 3 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB 分析用、ばいじん試料)

試料到着後直ちに測定できない場合は、シリカゲル・デシケータ等の乾燥条件で保存する。

(2) 分析結果については、共通試料 1 は希釈して作成した分析試料 1 リットル当たりの各成分の mg (mg/l) として報告する。

共通試料 2 は希釈して作成した分析試料 1 リットル当たりの各成分の μg ($\mu\text{g/l}$) として報告する。なお、ノニルフェノールについては、異性体の合計濃度 ($\mu\text{g/l}$) として報告する。

共通試料 3 は試料 1 g 当たりの ng (ng/g) として報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

(3) 共通試料 3 (ばいじん試料) については、はかり取り量の有効数字 3 桁を保證できる天秤を用いて分析用の試料をはかり取る。試料は均一として乾燥状態で送付しているが、試料を振り混ぜた後にはかり取る。また、送付した試料量には限りがあるので、はかり取り量については 1 g 程度として良い。なお、乾燥の操作は行わない。

(4) 分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。また、上記 (1) の及びの分析用試料の作成においても汚染に十分注意して行う。

6. 報告書記入に当たっての留意点

(以下に示す番号、、、、、、、は報告書中の回答欄番号)

- (1) *印の欄には記入しない。
- (2) 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。
- (3) 「分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点」については、「前処理」、「測定方法」、「分析全般」に分けて記入する。分析試料の調製(使用した水等)、器具の洗浄方法、空試験に関する事項は、「分析全般」として記入する。
- (4) 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、分析法の選択(例えば、全窒素では①の回答欄)において「その他」を選び、()内に具体的な分析方法を記入する。必要に応じて、フローシートを添付する(添付のフローシートを参考として、作成する)。
- (5) 報告書の記入に当たっては、フローシートを参考とし、次の2つの例(COD、ダイオキシン類及びコプラナーPCB)に留意する。
なお、全窒素、全燐、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール及び揮発性物質(エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル)については、CODの例を参考として記入する。

例1: COD

- ・ ISO9001等の認証を得ているかどうか、平成13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11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下限値(例: <)を示す。なお、検出下限値は、空試験を行い、それらの測定値の標準偏差の3倍相当として求める。
- ・ 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。

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

ただし、 x_i は分析結果
 \bar{x} は平均値
 n は測定回数

- ・ 「測定回数」は n （整数）を記入する。「測定回数」とは、分析用試料のはか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。
- ・ ⑧「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。

- ・ 試料のはかり取り量（試料量）を記入する。
- ・ 測定条件等を記入する。
- ・ 試料の保存状況を記入する。

例2：ダイオキシン類及びコプラナーPCB

- ・ CODの①に同じ。
- ・ 「分析担当者氏名」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。また、「分析に関わった人数」欄は、分析用試料の計り取りからGC/MSの測定までの一連の操作を手がけた人数を記入する。
- ・ 「分析担当者の経験年数」欄には分析担当者の分析業務経験年数を記入する。
- ・ 「分析担当者の実績（検体数）」欄は、分析担当者が昨年度（平成11年度）に分析を行った環境試料のダイオキシン類のおよその検体数を記入する。
- ・ 採用した分析方法（複数可）を記入する。
- ・ 「測定回数」は n （整数）を記入する。「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りからGC/MSの測定までの一連の操作を行った回数である。
- ・ 「分析結果」は、有効数字2桁（有効数字3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。ただし試料における検出下限値以上定量下限値未満の場合は、括弧付きで示す。試料における検出下限値未満の場合は、検出下限値（例：< ）を示す。
- ・ 試料における検出下限及び定量下限については、添付の「参考方法」の7.の(3)を参照する。
- ・ 3回以上の測定を行った場合には「標準偏差」を計算し、有効数字2桁で表示する。計算式は、CODの⑥と同様である。

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。

- ・ 前処理（抽出操作）の条件を記入する。
- ・ 前処理（クリーンアップ操作）の条件を記入する。
- ・ GC / MS の分析の条件を記入する。
- ・ ⑥使用した内標準物質について、添加量（ng）及び回収率（%）をクリーンアップスパイク、シリンジスパイク別に別紙1に記入する。
- ・ 空試験値（操作ブランク）を別紙2に記入する。分析結果と同様に、試料1g当たりのng（ng/g）として記入する。
- ・ 相対感度係数（RRF）を求め、別紙2に記入する。
- ・ 検出下限及び定量下限については、添付の「参考方法」の7.の（3）に従って、「装置」、「測定方法」及び「試料測定時」のそれぞれの値を別紙別紙3に記入する。
- ・ 「装置」の検出下限及び定量下限については、単位「pg」として記入する。
- ・ 「測定方法」及び「試料測定時」における検出下限及び定量下限については、分析結果と同様に、試料1g当たりのng（ng/g）として記入する。

7. 提出書類

- (1) 報告書（分析結果及びフローシート）[1]～[7]全16枚
- | | |
|----------------------------|----|
| 報告書[1] COD | 1枚 |
| 報告書[2] 全窒素 | 1枚 |
| 報告書[3] 全燐 | 1枚 |
| 報告書[4] フタル酸ジ-n-ブチル | 1枚 |
| 報告書[5] ノニルフェノール | 1枚 |
| 報告書[6] 揮発性物質（エチルベンゼン等の3項目） | 2枚 |
| 報告書[7] ダイオキシン類及びコプラナーPCB | 9枚 |
- (2) SIMクロマトグラム（試料と標準液の両方）
- (3) 検量線
- (4) 分析フローシート（「参考方法」と異なる方法を用いた場合）
- (5) フロッピーディスク（書き込みが可能な場合）

なお、上記(1)の報告書[2]又は[3]を提出する場合には(3)の検量線、報告書[4]～[7]を提出する場合には(2)のSIMクロマトグラム及び(3)の検量線を必ず提出する。

8. 提出期限

(1) C O D、全窒素、全燐、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール、エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニルの8項目

平成13年11月30日(金)(必着)

(2) ダイオキシン類及びコプラナーPCB

平成14年1月10日(木)(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

担当者 西尾、加藤

TEL 044(288)5132

10. その他

昨年度に引き続き、今年度も環境省の方針により、各機関の結果(成績)を公表(結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表)します。

また、昨年度と同様、一旦受領した報告については、計算間違いや記入間違い等による訂正の申し出があっても受け付けませんので、ご了承願います。

平成13年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法

1. COD

省略（JIS K 0102の17を参考にする）。

2. 全窒素

(1) 紫外吸光光度法

省略（JIS K 0102の45.2を参考にする）。

(2) 硫酸ヒドラジニウム還元法

省略（JIS K 0102の45.3を参考にする）。

(3) 銅・カドミウムカラム還元法

省略（JIS K 0102の45.4を参考にする）。

3. 全燐

(1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

省略（JIS K 0102の46.3.1を参考にする）。

(2) 硝酸-過塩素酸分解法

省略（JIS K 0102の46.3.2を参考にする）。

(3) 硝酸-硫酸分解法

省略（JIS K 0102の46.3.3を参考にする）。

4 . フタル酸ジ-n-ブチル

(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500～700℃で8時間加熱し、放冷する。

【フタル酸ジ-n-ブチル標準原液(1mg/ml)】フタル酸ジ-n-ブチル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-n-ブチル標準液(0.001mg/ml)】フタル酸ジ-n-ブチル標準液(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。

【内標準原液(1mg/ml)】内標準物質(4-クロロトルエン-d、ナフタレン-d、ピフェニル-d₁₀、フェナントレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、クリセン-d₂又はペリレン-d₁₂)をヘキサンに溶かして調製する。

【内標準液】内標準原液(1mg/ml)を適宜アセトンに溶かして調製する。

【サロゲート原液(0.1mg/ml)】フタル酸ジ-n-ブチル-dをヘキサンに溶かして調製する。

【サロゲート溶液】サロゲート原液(0.1mg/ml)を適宜アセトンに溶かして調製する。

2) 器具及び装置

【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0.25mm、長さ30mの熔融シリカ製のもので、内面をメチルシリコンを被覆したもの。

(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：ヘリウムであって、線速度を40cm/秒としたもの。

(d)インターフェース部：温度を270℃に保つことができるもの

(e)イオン源：温度を220～280℃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：50℃で2分間保ち、50～270℃の範囲で10℃/分の昇温を行うことができるもの。

(g)試料導入部：スプリットレス方式、1μl注入。

(h)定量イオン

・測定質量数：149

・確認用質量数：223

・サロゲートの測定質量数：153

・内標準とその測定質量数

4-クロロトルエン-d₄：130、ナフタレン-d₈：136、ピフェニル-d₁₀：164

フェナントレン-d₁₀：188、フルオランテン-d₁₀：212、クリセン-d₂：240

ペリレン-d₁₂：264

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）95ml を共栓付き試験管にとり、サロゲート物質⁽¹⁾及び塩化ナトリウム 15 g、ヘキサン 2.5ml、攪拌子を加え、マグネットスターラーで 1～4 時間攪拌を行う。

(イ) ヘキサン層をとり、窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1ml に濃縮し、更に硫酸ナトリウム（無水）を加えて脱水し、これを測定用試料液とする⁽²⁾⁽³⁾。

(ウ) この 1μl をガスクロマトグラフに注入し、得られたフタル酸ジ-n-ブチルとサロゲート物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比を求める。

(エ) 空試験として、水について(ア)～(ウ)の操作を行い、試料について得た結果を補正する。

(オ) あらかじめ作成した検量線を用いてフタル酸ジ-n-ブチルの検出量を求め、これにサロゲート物質の量を乗じてフタル酸ジ-n-ブチルの量とし、試料中の濃度を算出する。

なお、サロゲート物質と内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比を求め、相対感度係数からサロゲート物質の量を求め、回収率を算出する。回収率が 70～130% の範囲内にある測定値を採用する。

検量線の作成

フタル酸ジ-n-ブチル標準液（0.001mg/ml）を段階的に全量フラスコにとり、サロゲート物質、内標準物質を試料液と同様に加え、ヘキサンを標線まで加えて検量線用標準溶液とする。検量線の濃度範囲は、検出限界値と想定される濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

(ウ) の操作を行って、フタル酸ジ-n-ブチルの量に対するフタル酸ジ-n-ブチルと内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(1) サロゲート法で測定する場合には、サロゲート物質としてフタル酸ジ-n-ブチル-d₄を用いるとよい。サロゲート法で測定しない場合には、サロゲート物質を加えず、又検量線の作成時にも加えない。

注(2) 内標準法で測定する場合には、測定用試料液に内標準物質を加える。

注(3) 夾雑物の多い試料では、GPC カラムクロマトグラフィー又はフロリジルカラムクロマトグラフィーを行った後、(ウ) の操作を行う。

5 . ノニルフェノール

(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

【標準原液（1mg/ml）】ノニルフェノール 0.1g を全量フラスコ 100ml にとり、ジクロ

ロメタンを標線まで加える。

【標準液】標準原液（1mg/ml）をジクロロメタンで希釈して調製する。

【内標準液】ナフタレン- d_8 又はフェナントレン- d_{10} をヘキサンに溶かし、各々1 $\mu\text{g/ml}$ とする。

2) 器具及び装置

【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0.25mm、長さ30mの熔融シリカ製のもので、内面をフェニルシリコンを被覆したものの。

(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（SIM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：ヘリウムであって、線速度を40cm/秒としたもの。

(d) インターフェース部：温度を280 に保つことができるもの

(e) イオン源：温度を250 に保つことができるもの。

(f) カラム槽昇温プログラム：60 で1分間保ち、60~280 の範囲で10 /分の昇温を行うことができるもの。

(g) 試料導入部：スプリットレス方式、1 μl 注入。

(h) 定量イオン

・ 対象物質と測定質量数（確認用質量数）

ノニルフェノール：135(107)

・ 内標準とその測定質量数

ナフタレン- d_8 ：136

フェナントレン- d_{10} ：188

【固相抽出器具】（カラム又はディスク型の固相。吸引装置等）

【シリカゲルカラム】コック付きガラス製カラム（内径20mm、長さ200mm）に5%含水シリカゲル15gをヘキサンを用いて充てんし、上部に硫酸ナトリウム（無水）を20mm積層したものの。

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）1000mlを1mol/l塩酸でpH3前後に調整後、塩化ナトリウム30gを加え、十分に混合して溶解する。

(イ) ジクロロメタン50mlを加え、10分間振とうし、抽出を行う。この抽出を2回行い、ジクロロメタン層を合わせる。

(ウ) 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で濃縮し、窒素ガスを吹き付けて約0.5mlとする⁽¹⁾。

(エ) 内標準液（ナフタレン- d_8 又はフェナントレン- d_{10} の1 $\mu\text{g/ml}$ ヘキサン溶液）1mlを加えた後、窒素ガスを吹き付けて1mlとし、測定用試料液とする。

(オ) 空試験として、水について(ア)~(エ)までの操作を行う。

(b) 固相抽出

(ア) あらかじめ有機溶剤と水で洗浄及びコンディショニングをした固相カラム（又はディスク）に、1mol/l塩酸でpH3.5に調整した試料（実施要領5.（1）②により作成した分析用試料）1000mlを通水する。

(イ) 通水後、水分を除去し、酢酸メチル5mlで吸着された対象物質を溶出させる。この際、約0.3ml程度の水が下層にできる。

(ウ) 軽く加温しながら、窒素ガスを吹き付け、水層の上にわずかな量（0.2～0.3ml）の酢酸メチルが残る程度まで濃縮する。

(エ) 内標準液（ナフタレン- d_8 又はフェナントレン- d_{10} の1 μ g/mlヘキサン溶液）1mlを加え、栓をして振り混ぜた後、硫酸ナトリウム（無水）3gを加えて脱水し、測定用試料液とする。

(オ) 空試験として、水について(ア)～(エ)までの操作を行う。

(2) 測定

(ア) 測定用試料液1 μ lをガスクロマトグラフに注入し、得られた対象物質と内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比を求める。

(イ) 空試験について(ア)の操作を行い、試料について得た結果を補正する。

(ウ) あらかじめ作成した検量線を用いて対象物質の量を求め、試料中の濃度を算出する⁽²⁾。

検量線の作成

標準液に内標準液を試料液と同様に加えて、検量線用標準溶液とする。検量線の濃度範囲は、検出限界値と想定される濃度レベルを含む5段階以上とする。

(ア)の操作を行って、対象物質の量に対する対象物質と内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(1) 必要に応じて、次のシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った後、(エ)の操作を行う。

(ウ)の溶液をシリカゲルカラムに流し、液面をカラムヘッドとする。ヘキサン100mlを流し、ヘキサン溶出液を捨てる。少量（約0.5ml）のジクロロメタンで抽出液の容器を洗い、洗液をカラムに流し、アセトン100mlを流す（事前に、対象物質の溶出パターンを確認し、必要なヘキサン及びアセトンの量を求めておく）。得られたアセトン溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて約1mlとする。

注(2) ノニルフェノールの濃度は、異性体濃度の合計とする。

(2) 固相抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法（エチル誘導体化法）

1) 試薬

【標準原液(1mg/ml)】ノニルフェノール1mg/mlのアセトン溶液を調製する。

【標準液(10µg/ml)】標準原液(1mg/ml)をアセトンで希釈して、10µg/ml含むように調製する。

【内標準液(0.5µg/ml)】アセナフテン-d₁₀、フェナントレン-d₁₀又はフルオランテン-d₁₀をヘキサンに溶かし、各々0.5µg/mlとする。

2) 器具及び装置

【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0.25mm、長さ30mの溶融シリカ製のもので、内面をフェニルシリコンを被覆したものの。

(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：ヘリウムであって、線速度を40cm/秒としたもの。

(d)インターフェース部：温度を280℃に保つことができるもの

(e)イオン源：温度を250℃に保つことができるもの。

(f)カラム槽昇温プログラム：60℃で1分間保ち、60~280℃の範囲で10℃/分の昇温を行うことができるもの。

(g)試料導入部：スプリットレス方式、1µl注入。

(h)定量イオン

・対象物質と測定質量数(確認用質量数)

ノニルフェノール:177(163)

・内標準とその測定質量数

アセナフテン-d₁₀:164(4-t-オクチルフェノール測定用)

フェナントレン-d₁₀:188(ノニルフェノール測定用)

フルオランテン-d₁₀:212(ビスフェノールA測定用)

【固相抽出器具】(カラム又はディスク型の固相抽出用。吸引装置等)

【固相カラム】(クリーンアップ用。フロリジルカラム型等)

3) 操作

(1)前処理

(ア)あらかじめ有機溶剤と水で洗浄及びコンディショニングをした固相カラム(又はディスク)に、試料(実施要領5. (1)②により作成した分析用試料)1000mlを通水する。

(イ)通水後、水分を除去し、酢酸メチル4mlで吸着された対象物質を溶出させる。この際、約0.3ml程度の水が下層にできる。

(ウ)軽く加温しながら、窒素ガスを吹き付け、水層の上にわずかな量(0.2~0.3ml)の酢酸メチルが残る程度まで濃縮する。

(エ)ヘキサン5mlを加え、栓をして振り混ぜる。別に、KD濃縮管に小漏斗をセッ

- トし、軽く綿栓し、この上に硫酸ナトリウム（無水）約7gをおく。
- (オ) 振り混ぜた含水ヘキサン溶液を硫酸ナトリウム（無水）上に入れ、更に容器をヘキサン3mlで洗浄し、これも硫酸ナトリウム（無水）上に入れて合わせる。窒素ガスを吹き付けて乾固する（乾固しすぎると揮散によるロスをまねくので、溶媒等がわずかに残る程度とする）。
- (カ) 空試験として、水について(ア)～(オ)までの操作を行う。

(2) 試料液の調製

- (ア) 乾固した試料に1mol/l水酸化カリウム-エタノール溶液0.5mlを加え、次いでジエチル硫酸0.2mlを加え、室温で約10分間放置する。これに1mol/l水酸化カリウム-エタノール溶液を5mlの標線まで加え、栓をして70℃の水浴に1時間放置する。
- (イ) 室温に戻した試料に8mlの標線まで水を加え、振り混ぜて固形物を溶解させる。
- (ウ) 内標準液（0.5 µg/mlヘキサン溶液）1mlを加え、栓をして激しく振り混ぜて静置する。別に、KD濃縮管に小漏斗をセットし、軽く綿栓し、この上に硫酸ナトリウム（無水）約3gをおく。
- (エ) パスツールピペットを用いて振り混ぜたヘキサン層の約0.7mlをとり⁽¹⁾、硫酸ナトリウム（無水）の上にしみ込ませ、ヘキサン3mlで溶出させる。窒素気流下で乾固させ、4%エーテル/ヘキサン1mlを加えて溶かす。
- (オ) あらかじめ4%エーテル/ヘキサン10mlで洗浄した固相カラム（クリーンアップ用）に入れ、4%エーテル/ヘキサンで展開させ、最初からの溶出液8mlをとる⁽²⁾。これを窒素気流下で0.5mlまで濃縮し、測定用試料液とする。
- (カ) 空試験も同様に、(ア)～(オ)までの操作を行う。

(3) 測定

- (ア) 測定用試料液1 µlをガスクロマトグラフに注入し、得られた対象物質（エチル化物）と内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比を求める。
- (イ) 空試験について(ア)の操作を行い、試料について得た結果を補正する。
- (ウ) あらかじめ作成した検量線を用いて対象物質の量を求め、試料中の濃度を算出する⁽³⁾。

検量線の作成

標準液（ノニルフェノールの10 µg/mlアセトン溶液）0～1.0mlで段階的にKD濃縮管にとり、窒素気流で乾固する。1mol/l水酸化カリウム-エタノール溶液0.5mlを加え、次いでジエチル硫酸0.2mlを加え、室温で約10分間放置する。これに1mol/l水酸化カリウム-エタノール溶液を5mlの標線まで加え、次いで8mlの標線まで水を加え、振り混ぜて固形物を溶解させる。内標準液（0.5 µg/mlヘキサン溶液）1mlを加え、栓をして激しく振り混ぜて静置する。パスツールピペットを用いてヘキサン層の約0.7mlをとり⁽¹⁾、少量の硫酸ナトリウム（無水）を加えて脱水し、この1 µlをガスクロマトグラフに注入し、得られた対象物質（エチル化物）と内標準物質とのピーク面積（又はピーク高さ）の比から検量線を作成する。こ

の検量線用標準液は一度作成すると何度でも使用できる⁽⁴⁾。

注(1)すでに内標準を加えて、サロゲートの性格を持たせているので、ヘキサン層の全量を採取する必要はない。

注(2)使用するカラムの溶出パターンを事前に調べておく。通常、試料の場合は標準液より早く溶出するので、標準液の溶出液量をとればよい。

注(3)ノニルフェノールの濃度は、異性体濃度の合計とする。

注(4)フェネトール体は原体のフェノールよりも安定であり、検量線用標準液は測定の毎に調製する必要はない。冷蔵庫内に保管する。

(3) その他の方法

ガスクロマトグラフ質量分析法に替えて、液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS)又は高速液体クロマトグラフ法(HPLC)により測定することができる。

LC/MS法又はHPLC法の場合には、上記(1)と同様に溶媒抽出又は固相抽出を行って測定用試料液を調製した後、測定する。

ただし、溶媒抽出の場合には、アセトニトリル等の溶媒に転溶する。また、固相抽出の場合には、アセトニトリル等の溶媒で溶出する。

なお、LC/MS法に関する詳細については、以下を参照する。

<http://www.env.go.jp/chemi/index.html>

(LC/MSを用いた化学物質分析法マニュアル)

6. 揮発性有機物質

分析対象の揮発性有機物質は、エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニルである。

(1) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

1) 試薬

【メタノール】対象物質(エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル)の分析に影響のないもの⁽¹⁾。

【塩化ナトリウム】対象物質の分析に影響のないもの⁽²⁾。

【水】対象物質の分析に影響のないもの⁽³⁾。

【標準原液(100µg/ml)】メタノールを50~90ml入れた100ml全量フラスコに対象物質の標準品各10mgを入れ、メタノールで100mlとし、標準混合原液とする⁽⁴⁾
(5)(6)。

【サロゲート原液(100µg/ml)】メタノールを50~90ml入れた100ml全量フラスコに、サロゲート物質(例えば、エチルベンゼン-d₁₀、塩化ビニル-d₃等)各々10

mgを入れ、メタノールで100mlとし、サロゲート混合原液とする⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

【サロゲート溶液 (10 μ g/ml)】メタノールを50~80ml程度入れた100ml全量フラスコにサロゲート原液を10mlを入れ、メタノールで100mlとし、サロゲート溶液 (10 μ g/ml) とする。

【内標準原液 (1mg/ml)】メタノールを50~90ml入れた100ml全量フラスコに内標準物質 (フルオロベンゼン又は4 - ブロモフルオロベンゼン) 100mgを入れ、メタノールで100mlとする⁽⁶⁾。

【内標準液】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をとり、メタノールで100mlとし、内標準液 (10 μ g/ml) とする。

2) 器具及び装置

【バイアル】試料 (10~100ml) を入れた時に、試料量の10~30%の空間が残るガラス製容器で、その上部の口に四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓⁽⁷⁾、アルミニウムキャップをキャップ締め器で固定し、加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの⁽⁸⁾。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約105℃の電気乾焼器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。

【ヘッドスペースサンプラー⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾】 (一例)

- (a) 注入圧 : 10psi
- (b) ループ温度 : 140
- (c) トランスファーライン温度 : 150
- (d) ループ充てん時間 : 0.01分
- (e) ループ平衡時間 : 0.05分
- (f) 注入時間 : 0.1分

【ガスクロマトグラフ質量分析計】 (一例)

(a) GC

- ・キャピラリーカラム : フェニルメチルシリコン化学結合型 (内径0.2~0.75mm、長さ25~120m、膜厚0.1~3.0 μ m程度) カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの⁽¹¹⁾
- ・カラム温度 : 35 (3分) 5 /分 90 (0分) 10 /分 170 (0分) 5 /分 200 (2分)
- ・注入口温度 : 200
- ・キャリアガス : ヘリウム (線速度40cm/秒)
- ・注入法 : スプリットレス (1分後パージ)

(b) MS⁽¹²⁾

- ・イオン化法 : EI
- ・イオン化エネルギー : 70eV
- ・イオン化電流 : 300 μ A
- ・イオン源温度 : 230

(c) 定量イオン及び確認イオン (質量数)

- ・エチルベンゼン : 91、106

- ・塩化アリル：76、41、78、39
- ・塩化ビニル：62、64
- ・フルオロベンゼン：96、70
- ・4 - ブロモフルオロベンゼン：174、176、95
- ・エチルベンゼン-d₁₀：98、116
- ・塩化ビニル-d₃：65、67

3) 操作

(1) 試料液の調製

塩化ナトリウムをバイアルに入れる⁽¹³⁾。試料(実施要領5.(1)②により作成した分析用試料)⁽¹⁴⁾の適量を静かに泡立てないようにバイアルに入れ、内標準液の一定量(例えば1μl)を添加する。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓して振り混ぜ、試料液とする。

(2) 空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、メタノール濃度を試料と同一とするために、試料10ml当たりメタノール10μlを添加し、(1)と同様に処理して得た試料液を空試料液とする。

(3) 標準液の調製

標準原液をメタノールで希釈し、0.1~50μg/ml⁽¹⁵⁾の標準液を調製する。

(4) 測定

試料液をヘッドスペースサンプラーにより20~70の範囲の一定温度で、20~120分の範囲で一定時間放置する。ヘッドスペースガスの一定量を採取し、GC/MSに注入して測定する⁽¹⁶⁾。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。

空試料液は、試料液と同様に測定する。

検量線の作成

試料と同量の水を用いて、標準液を添加して0.01~50μg/l⁽¹⁵⁾の検量線用標準液を段階的に調製する。これらにメタノール濃度を試料と同一とするために、試料10ml当たりメタノール10μlを添加した後⁽¹⁴⁾、(1)と同様に処理する。これらの検量線用の溶液をヘッドスペースサンプラーにより20~70の範囲の一定温度で、20~120分の範囲で一定時間放置する。ヘッドスペースガスの一定量を採取し、GC/MSに注入して測定する⁽¹⁶⁾。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(5) 同定

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオン

が、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の ± 5 秒以内に出現し⁽¹⁷⁾、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の $\pm 20\%$ 以下であれば、対象物質などが存在していると見なす。

(6) 定量及び計算

サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。

(注1)例えば、水質試験用、トリハロメタン測定用など(備考1)。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注2)例えば、試薬特級品を約105~200 の電気乾燥器内で3~6時間程度放置し、汚染のない場所で冷却したもの。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注3)蒸留水またはイオン交換水1~3Lを三角フラスコにとり、これをガスコンロなどで強く加熱して、液量が約1/3になるまで煮沸する。直ちに環境からの汚染がない場所に静置して冷却する。蒸留水またはイオン交換水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製したもの、市販の揮発性有機物質試験用の水、市販のミネラルウォーターなどを用いても良い。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注4)市販の揮発性有機物質混合メタノール溶液などを用いても良い。

(注5)標準原液及びサロゲート原液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒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1~3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。

注6)標準原液と同様にアンプルに封入し、冷暗所に保存すれば1~3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。例示した以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

(注7)四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓を用いてもよい。

(注8)バイアルによっては多少の誤差があるので、使用前に容量を確認し、誤差が大きいバイアルは除いて使用する。

(注9)ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。

(注10)ヘッドスペースサンプラーを用いない場合は、0.02~5ml程度の容量を正確に採取できるガスタイトシリンジと20~60 程度の範囲で ± 0.5 に調節可能な恒温水槽を用いる。

(注11)例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301など(備考1)。

(注12)GC/MS装置により、最適な条件を設定する。

(注13)塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が30%となるように加える。

(注14)サロゲートを用いる場合には、試料にサロゲート溶液の適量を添加する。

(注15)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とする。

(注16)ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書などに従って操作する。ヘッ

ドスペースサンプラーを用いない場合は、一定温度に保った恒温水槽中にバイアルをくびまで入れ、一定時間放置する。シリコンゴム栓を通じて、バイアル瓶の気相の一定量をガスタイトシリンジで採取し、GC/MSに注入する。

(注17)測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

(備考1)ここに示す商品は、このマニュアル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。

(2) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

1) 試薬

(1)の1)を参照。

2) 器具及び装置

【パージ容器】試料5～50mlのパージが可能なガラス製容器又はそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの⁽¹⁾。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約105℃の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。

【パージトラップ装置^{(2)～(5)}】(一例)

- (a)パージ時間：10分
- (b)パージ温度：室温
- (c)ドライパージ時間：4分
- (d)トラップ温度：-150
- (e)トラップ管加熱時間：2分
- (f)トラップ管加熱温度：220
- (g)注入時間：3分
- (h)注入温度：220
- (i)トラップ管焼きだし時間：20分
- (j)トラップ管焼きだし温度：260

【ガスクロマトグラフ質量分析計】(一例)

(1)の2)を参照。

3) 操作

(1) 試料液の調製

試料(実施要領5.(1)②により作成した分析用試料)5～50mlの適量⁽⁶⁾を静かに泡立てないようにパージ容器に入れ、内標準液の一定量(例えば1μl)を添加し、試料液とする⁽⁷⁾。

(2) 空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、メタノール濃度を試料と同一とするために、試料10ml当たりメタノール10 μ lを添加し、(1)と同様に処理して得た試料液を空試料液とする。

(3) 標準液の調製

標準原液をメタノールで希釈し、0.05～50 μ g/ml⁽⁸⁾の標準液を調製する。

(4) 測定

試料液をパージトラップ装置のトラップ部に接続する⁽⁹⁾。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MSに導入して測定する^{(3)～(5)}。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。

検量線の作成

試料と同量の水を用いて、標準液を添加して0.01～1 μ g/l⁽⁸⁾の検量線用標準液を段階的に調製する。これらにメタノール濃度を試料と同一とするために、試料10ml当たりメタノール10 μ lを添加した後⁽⁶⁾、(1)と同様に処理する。この検量線用の溶液をパージトラップ装置のトラップ管に接続する⁽⁹⁾。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MSに導入して測定する^{(3)～(5)}。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(5) 同定

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の ± 5 秒以内に出現し⁽¹⁰⁾、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の $\pm 20\%$ 以下であれば、対象物質などが存在していると見なす。

(6) 定量及び計算

サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。

(注1) パージ容器によっては、多少の誤差があるので、使用前に容量を確認し、誤差が大きいものは除いて使用する。

(注2) パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。

(注3) パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作する。

(注4) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのままGC/MSに導入する。

(注5) パージトラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果のえられる条件を求めておく。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。トラップ管の例として、室温で捕集する場合はポリマー（Tenax TAなど）、シリカゲル、及び活性炭を3層に充填したものを、-20℃程度で捕集する場合はポリマー（Tenax TA）などを用いる（備考1）。

(注6) サロゲートを用いる場合には、試料にサロゲート溶液の適量を添加する。

(注7) 装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準液を添加後、直ちにキャップをし、試料液とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄後、水ですすぎ、乾燥し、使用直前に約105℃の電気乾焼器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却して使用する。

(注8) 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とする。

(注9) パージ容器の代わりにバイアル中に調製した場合は、バイアルをパージトラップ装置にセットする。パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作し、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10) 測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアル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。

7. ダイオキシン類及びコブラナーPCB⁽¹⁾

(1) 試料の前処理

1) 試薬

JIS K 0311の6.2に準ずる。

2) 器具及び装置

JIS K 0311の6.3に準ずる。

3) 操作

(1) 内標準物質の添加

試料の適量をビーカーにはかり取り、JIS K 0311の6.4.1に準じて、ダイオキシン

類及びコプラナーPCBのクリーンアップスパイク用内標準物質を加える。

(2)抽出

(a) (1)の操作で得られた試料について、JIS K 0311の6.4.2のa)に準じて、塩酸処理及び洗浄を行い、ソックスレー抽出を行う。

(b) (a)の操作で得られた塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液を分液漏斗に入れ、溶液1l当たりジクロロメタン50mlで3回、液・液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

(c) (a)及び(b)の操作で得られた抽出液を合わせて溶媒を加え、一定量とし、抽出液とする。

(3)クリーンアップ

(a) 抽出液について、JIS K 0311の6.4.4に準じて、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作のいずれかの方法により妨害物質を取り除く。

(b) JIS K 0311の6.4.5に準じて、アルミナカラムクロマトグラフ操作を行い、測定用試料とする。

(2)同定及び定量

1)試薬及び装置

JIS K 0311の7.2に準ずる(サンプリングスパイクに係る部分を除く)。

2)操作

(1)測定操作

JIS K 0311の7.3に準じて(サンプリングスパイクに係る部分を除く)、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定を行う。

(2)同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.2に準ずる。

(3)定量

(a)各異性体の定量

測定用試料を高分離能ガスクロマトグラフに注入して得られたクロマトグラムから、抽出液全量中の同定された2,3,7,8-位塩素置換異性体又はコプラナーPCBの量(Q_i)は、それに対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準として、内標準法によって求める。他の異性体についても同様に求める。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}}$$

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

A_i : 異性体のピーク面積

A_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng)⁽²⁾

RRF_{cs} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度⁽³⁾

(b) 濃度の算出

得られた各異性体の量から、試料中の濃度 (C_i) を算出し、JIS Z 8401の規定よって数値を丸め、有効数字を2桁とする。

$$C_i = \frac{(Q_i - Q_t)}{W}$$

C_i : 試料中の異性体の濃度 (ng/g)

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

Q_t : 空試験での抽出液全量中の異性体の量 (ng)

W : 試料採取量 (g)

(3) 検出下限値及び定量下限値⁽⁴⁾

1) 装置の検出下限、定量下限

最低濃度 (各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で0.1~0.5pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2~1.0pg、八塩素化物で0.5~2.5pgを含む) の検量線用の標準溶液をGC/MSで測定し、ダイオキシン類の各塩素置換体を定量する。この操作を5回以上繰り返して、得られた測定値から標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。

2) 測定方法の検出下限、定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した抽出液に、次式

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i}$$

Q : 標準物質の添加量 (pg)

QL' : 装置の定量下限 (pg)

v : GC/MS測定用試料液 (μ l)

v_i : GC/MS注入量 (μ l)

で算出した量の標準物質を添加し、前処理、同定及び定量の操作を行ってダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩素置換体を定量する。これを5回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を測定方法の検出下限 (pg)、10倍を測定方法の定量下限 (pg) とする。

さらに、次の式によって、試料における検出下限 (ng/g) 及び定量下限 (ng/g) を算出する。試料における検出下限及び定量下限は、試料の分取量等によって異なる。

る。

$$CDL = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{1000}$$

$$CQL = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{1000}$$

CDL：試料における検出下限（ng/g）

CQL：試料における定量下限（ng/g）

DL：測定方法の検出下限（pg）

QL：測定方法の定量下限（pg）

v：GC/MS測定用試料液（μl）

v_i：GC/MS注入量（μl）

VE：抽出液量（ml）

V'E：抽出液の分取量（ml）

V：試料分取量（g）

3) 試料測定時の検出下限、定量下限

試料の測定において、そのクロトグラム上で、検出下限及び定量下限を次のように求める。

まず、対象とするピーク近傍のベースラインのノイズ幅を求め、ノイズ幅の3倍に相当する高さに相当するピーク面積を標準液のクロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて、検量線からその量を算出し、試料測定時の検出限界（ng/g）を求める。同様にしてノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線からその量を算出し、試料測定時の定量下限（ng/g）を求める。

(4) 回収率の確認

JIS K 0311の7.6.1に準ずる。

(5) 結果の報告⁽⁵⁾

1) ダイオキシン類

ダイオキシン類の結果には、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）の濃度、四塩素化物から八塩素化物の同族体、その総和を記載する。

各異性体の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま記載し、試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値は、括弧付きで記載する。試料における検出下限値未満の値は、検出下限値未満であることがわかるように記載する。

2) コプラナーPCB

コプラナーPCBの結果は、各異性体（12異性体）の濃度を1)と同様に記載する。

(注1) 環境省において作成している精度管理指針に留意して分析する。なお、詳細については、以下を参照する。

<http://www.env.go.jp/press/index.html>

(ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針：2000年11月14日)

(注2) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。

(注3) 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物ごとに2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。

(注4) 有効数字は1桁で表す。このとき有効数字の1桁以降を計算し、有効数字1桁下の数字を四捨五入によって丸める。

(注5) 分析結果は、有効数字2桁として表示する。

いらぬ部分

2) 操作

(1) 測定手順

JIS K 0311の7.3に規定する方法(サンプリングスパイクに係る部分を除く)により、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの定量を行う。

(2) 相対感度の算出

標準液を高分離能ガスクロマトグラフに注入して得られたクロマトグラムから、塩素化合物の種類ごとに、次に掲げる式によって相対感度(RRF)を算出する。

$$RRF = (AS \times CIS) / (AIS \times CS)$$

この式において、AS、CIS、AIS及びCSは、それぞれ次の数値を表すものとする。

AS 標準物質のクロマトグラムのピーク面積

CIS 標準液中の内標準物質の濃度

AIS 内標準物質のクロマトグラムのピーク面積

CS 標準液中のダイオキシン類標準物質の濃度

(3) 同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.22に規定するものを用いる。

(4) 定量

測定用試料を高分離能ガスクロマトグラフに注入して得られたクロマトグラムから、塩素化合物の種類ごとに、次に掲げる式によって試料中の濃度を算出する。

$$C_i = (A_S \times I_{IS}) / (A_{IS} \times RRF) / W$$

この式において、 C_i 、 A_S 、 I_{IS} 、 A_{IS} 及び W は、それぞれ次の数値を表すものとする。

C_i 試料中の当該塩素化合物の濃度 (ng / g)

A_S 当該塩素化合物のクロマトグラムのピーク面積

I_{IS} 試料に添加した内標準物質の量 (ng)

A_{IS} 当該塩素化合物に対応する内標準物質のクロマトグラムのピーク面積

W 試料の採取量 (g)

(5) 回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質の回収率が50%以上120%以下の範囲内であることを確認し、回収率が範囲外であるときは、再度前処理を行い測定する。