

平成14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検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、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。

なお、本調査の目的と趣旨は上記のとおりであり、各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない。

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査

a. 土壌試料（金属類分析用）

試料中の金属類（カドミウム、鉛及び水銀）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) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン類）等分析用）

試料中の環境ホルモン類（フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、エンドスルファン）の5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8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. 模擬大気試料（模擬ガス試料）（揮発性有機物質分析用）

試料中の揮発性有機物質（ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタン）の4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。

c. 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14年度の調査に関しては、平成14年度環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定さ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、基準値、公的な分析方法等が確立されていない(または規定されて間もない)または高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。主な選定理由は次のとおりである。

項目	主な選定理由
土壌試料：金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・土壌環境基準項目である。 ・土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針において、含有量参考値が示されている。
水質試料 ：環境ホルモン類：フタル酸ジ-n-ブチル ニルフェノール	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・環境水等からの検出頻度が大きい。 ・水質等の外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目である。 ・ノニルフェノールは、水中での予測無影響濃度が示されている。
揮発性有機物質	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・水質等の要調査項目等調査の項目である。
環境ホルモン類：オクチルフェノール エンドスルファン	<ul style="list-style-type: none"> ・水質等の外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目である。 ・オクチルフェノールは、水中においてノニルフェノールと同様の影響が疑われている。 ・エンドスルファンは、水中における影響濃度の検討を環境省において行っている。
大気試料：揮発性有機物質	<ul style="list-style-type: none"> ・大気環境基準項目であり、環境基準が設定されている。
ばいじん試料：ダイオキシン類及びコプラナーPCB	<ul style="list-style-type: none"> ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・特別管理廃棄物に関する基準が設定されている。

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	土壌試料 (金属類分析用)	約50g	ポリフレン 製瓶	1	乾燥した土壌で100meshの ふるいを通過したもの
共通試料 2	模擬水質試料 (環境ホルモン類等 分析用) ¹⁾	約5ml	ガラス製 アンプル	3	有機溶媒(メタノール)溶液
	(標準液) ²⁾	約5ml		1	揮発性有機物質分析用 メタノール溶液
共通試料 3	模擬大気試料 (揮発性有機物 質分析用)	約6 l	キャニスター ³⁾	1	窒素バランスのガス
共通試料 4	ばいじん試料 1 (ダイオキシン類及びコ ブライナ-PCB分析用)	約20g	ガラス製瓶	1	乾燥したばいじんで100 meshのふるいを通過したも の
共通試料 5	ばいじん試料 2 (ダイオキシン類及びコ ブライナ-PCB分析用)	約20g	ガラス製瓶	1	

注1)共通試料 2 (模擬水質試料)は、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。

注2)揮発性有機物質(エチルベンゼン、塩化アリル、塩化ビニル)を分析する場合には、必ずこの標準液を用いる。

注3)各参加機関が洗浄した容器(キャニスター)を準備する。詳細は、5 . の(1) 及び「平成14年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法」(以下、「推奨方法」という)の3 . 1の(3)の1)を参照する。

4 . 分析方法

共通試料 1 については、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)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)に定める方法又は「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）に定める方法により分析する。

共通試料 3 については、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」（平成 9 年環境庁告示第 4 号。以下、「大気環境基準告示」という）に定める「容器（キャスター）採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料 4 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「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 土壌試料

分析方法	カドミウム、鉛	水銀
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
還元気化原子吸光法		
I C P 発光分光分析法		
I C P 質量分析法		

注) : 底質調査方法
:(排水の検定方法等に採用されている)

(2)水質試料

分析方法	フタル酸ジ-n-ブチル	アルキルフェノール類	エンドスルファン	揮発性有機物質
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				
固相抽出-イリ誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法				
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法				
ハートジ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法				

注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

: 要調査項目等調査マニュアル

注2) アルキルフェノール類: ノルフェノール、4-t-オクチルフェノール及び4-n-オクチルフェノール

(3)大気試料

分析方法	揮発性有機物質
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ質量分析法	
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ法(FID)	(ベンゼン)
捕集管採取(固体吸着)-ガスクロマトグラフ法(ECD)	(トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)

注) : 大気環境基準告示

(4)ばいじん試料

分析方法	ダイオキシン類及びコプラナ-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

【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)
土壌試料 カドミウム	9mg/kg (含有量参考値:土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針)		-
鉛	600mg/kg (含有量参考値:土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針)		
水銀	3mg/kg (含有量参考値:土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針)		
水質試料 フタル酸ジ-n-ブチル	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	0.5 µg/l
ニルフェノール	-		0.1 µg/l
4-t-オクチルフェノール	-		0.01 µg/l
4-n-オクチルフェノール	-		0.01 µg/l
エンドスルファン	-		0.025 µg/l
揮発性有機物質 エチルベンゼン 塩化アリル 塩化ビニル	-	要調査項目等調査マニュアル	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 (バース・トラップ法)
大気試料 ベンゼン トリクロロエチレン テトラクロロエチレン ジクロロメタン	0.003mg/m ³ 0.2 mg/m ³ 0.2 mg/m ³ 0.15 mg/m ³ (大気環境基準)	大気環境基準告示に定める方法	-
ばいじん試料 ダイオキシン類及びコブレン ナ- PCB	3ng/g (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

共通試料 1 (金属類分析用、土壌試料)

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷暗所に保存する。

共通試料 2 (環境ホルモン等分析用、模擬水質試料)

試料到着後、直ちに測定できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

試料を水で正確に 1 0 0 0 倍に希釈し、分析用試料を調製する。揮発性有機物質を測定するには、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。

共通試料 3 (揮発性物質分析用、模擬大気試料)

洗浄した試料採取容器 (キャニスター、6リットルのものに限る) を減圧し、以下の場所に送付、試料ガスを充てん後、返送される。詳細は、推奨方法の 3 . 1 の (3) の 1) を参照する。

送付先：〒243-0426 神奈川県海老名市門沢橋字新田1419

大陽東洋酸素 (株) 厚木事業所

開発課 甘利 氏 宛

電話046-238-2021

送付期間：本実施要領が届いた後から 1 0 月 1 5 日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から 1 1 月 1 5 日まで

共通試料 4 及び 5 (ダイオキシン類及びコプラナー P C B 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、冷暗所に保存する。

(2)分析結果の表示

共通試料 1 については、試料 1 kg 当たりの各成分の mg (mg/kg) として報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

共通試料 2 については、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、ノニルフェノール及びエンドスルファンについては、異性体の合計濃度 ($\mu\text{g/l}$) として報告する。

共通試料 3 については、20 における試料 1 m^3 当たりの各成分の μg ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) として報告する。

共通試料 4 及び共通試料 5 については、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)測定回数

共通試料 1 の金属類分析については、測定回数 3 回とする。すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行い、必ず 3 個の分析結果を報告する。

共通試料 2 ～ 5 の分析については、原則として測定回数 1 回とし、1 個の分析結果を報告する。なお、2 回以上の測定を行った場合には、平均値を報告する。また、3 回以上の測定を行った場合には、標準偏差も報告する。

(注)「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とする。

(4) 試料のはかり取り

共通試料 1、4 及び 5 とも、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（乾燥の操作は行わない）。ただし、送付した試料量には限りがあるので注意する。

なお、共通試料 1 については、関東ローム土（黒土）から調製したものであり、分析対象項目（金属類）の濃度は高くないと想定されるので、試料のはかり取りに注意する。また、共通試料 4 及び 5 については、廃棄物焼却施設から発生したばいじんを熱分解等により処理したものであり、通常のばいじんに比べてダイオキシン類及びコプラナー PCB の濃度は低いと想定されるので、試料のはかり取りに注意する。

(5) 金属類の分析方法（共通試料 1）

共通試料 1 中の金属類の分析については、推奨方法に規定している方法によって、あらかじめ試料を分解し、分析対象項目を溶液化する。特に、金属（カドミウム及び鉛）については、塩酸と硝酸による酸分解とする。

(6) 環境ホルモン類等の分析方法（共通試料 2）

共通試料 2（模擬水質試料）中の分析対象項目のうち、環境ホルモン類の 2 項目（フタル酸ジ-n-ブチル及びノニルフェノール）及び揮発性有機物質の 3 項目（エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル）は、昨年度に調査した項目であり、昨年度の調査結果を踏まえ、以下の点に限定した調査（追跡調査）として実施する（昨年度分析実施された機関においては、特に参加してください）。

項目	追跡調査の概要
環境ホルモン類 (フタル酸ジ-n-ブチル)	<ul style="list-style-type: none"> ・試験操作については、「推奨方法の2.1」のとおりに行う(試料95mlをとり、サロゲート物質を添加し、ヘキサン2.5mlによる抽出、窒素ガスにより1mlに濃縮、GC/MSによる測定とする)。 ・誘導体化(IFIL誘導体化等)は行わない。(注) ・空試験値の低減に留意する。
(ノニルフェノール)	<ul style="list-style-type: none"> ・試験操作については、「推奨方法の2.2」のとおりに行う(試料1000mlをとり、溶媒抽出(ジクロロメタン50ml、2回)又は固相抽出(酢酸メチルによる溶出)を行った後、内標準を加え、GC/MSによる測定とする)。 ・GC/MSにおける定量は、ピーク3本以上の面積(又は高さ)を用いた内標準法とする。
揮発性有機物質 (エチルベンゼン、塩化アリル及び塩化ビニル)	<ul style="list-style-type: none"> ・試験操作については、「推奨方法の2.4」のとおりに行う(ヘッドスペース-GC/MS又はパージ・トラップ-GC/MSによる)。 ・各項目とも配布している混合の標準液(それぞれ100mg/l)を用いて検量線を作成する。

注) 昨年度においては分析実施が少なかったため、誘導体化(IFIL誘導体化等)は行わない。

(7) 揮発性有機物質の分析方法(共通試料3)

共通試料3(模擬大気試料)に関して準備する試料採取容器は、洗浄が十分であることを確認した内容積6リットルのキャニスターであり、必ず13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

充てんされる試料ガス(模擬大気)は、分析対象物質を含む窒素バランスのガスである。

(8) ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析方法(共通試料4及び5)

ばいじん試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析については、昨年度に調査しており、以下の点に留意した追跡調査として実施します。

- ・クロマトグラムピークの同定を間違わないように注意する。特に、コプラナーPCBに注意する(昨年度の結果では、同定の間違いと想定されるコプラナーPCB異性体の結果が多かった)。
- ・上記(4)に示したように、両試料とも低濃度と想定される(昨年度は高濃度であり、結果は良好であった)。

(9) その他

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。上記(6)に示したように、フタル酸ジ-n-ブチルの分析には、特に注意する。また、上記(1)の分析用試料の作成においても汚染に十分注意し、(1)のキャニスターの洗浄も十分に行う。

6. 報告書記入に当たっての留意点

調査結果等については、報告書(分析結果及びフローシート)に記入する。記入方法に

については、(1)用紙への記入、(2)ホームページへの記入の2種類がある。

用紙への記入については必ず行ってください。ホームページへの記入については、今年度は試行であるが、可能な限り行ってください(したがって、両方に記入してください)。記入された内容については、ホームページを優先します。

(1)用紙への記入

(ア)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。

(イ)報告書用紙は、「推奨方法」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、フローシートを作成する(添付のフローシートを参考として、作成する)。

(ウ)報告書の記入に当たっては、フローシート及び次の2つの例(土壤試料中のカドミウム、ばいじん試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCB)を参考とする。

例1：報告書[1]土壤試料中のカドミウム

- ・「国際的な認証の取得」欄は、ISO9001等の認証を得ているかどうか、平成14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(試料数)」欄は、分析主担当者が昨年度(平成13年度)に分析を行った環境試料の該当項目のおよその試料数を記入する。
- ・「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。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。
- ・土壤試料の場合には、「分析結果」は測定回数3回の結果を記入する。「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(併行測定の回数)である。

(ただし、水質試料、大気試料及びばいじん試料の場合には、「分析結果」は、原則として1回の結果を記入する。2回以上の測定を行った場合には、平均値を記入する。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」欄はn(整数)を記入する。)

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

ただし、 x_i は分析結果

\bar{x} は平均値

nは測定回数

- ・「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。

<分析法等>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。

- ・ <分析法等>
分析法、試料の分取量等を記入する。
- ・ <溶媒抽出>
溶媒抽出等の条件を記入する。
- ・ <原子吸光法>
「分析法」において原子吸光法を選択した場合、測定条件等を記入する。
- ・ <ICP発光分光分析法>
「分析法」においてICP発光分光分析法を選択した場合、測定条件等を記入する。
- ・ <ICP質量分析法>
「分析法」においてICP質量分析法を選択した場合、測定条件等を記入する。
- ・ <検量線の作成等>
検量線の作成方法及び指示値を記入する。
- ・ <分析実施にあたっての留意した点及び問題と感じた点>
「試験溶液の調製方法」、「測定方法」、「分析全般」に分けて記入する。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。
- ・ <計算式>
分析結果の算出に用いた式を記入する。

例2：報告書[9]ばいじん試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCB

- ・「国際的な認証の取得」欄は、例1と同様に記入する。
- ・「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（試料数）」欄は、分析主担当者が昨年度（平成13年度）に分析を行った環境試料中のダイオキシン類のおよその試料数を記入する。
- ・「分析に関わった人数」欄は、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手がけた人数を記入する。
- ・「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「推奨方法」の4.1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、例 1 と同様である。

< 前処理 > 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) >
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) >
前処理 (クリーンアップ操作) の条件を記入する。
- ・ < 分析 (定量) > (GC / MS : 1 ~ 5)
GC / MS の分析条件を記入する。
- ・ < 分析 (定量) > (GC / MS : 定量)
 - 「スパイク」: 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。
 - 「検量線」: 検量線の作成方法を記入する。
 - 「標準物質 (液)」: 標準物質 (液) について記入する。
 - 「装置安定性」: GC / MS の感度変動及び保持時間変動を記入する。
 - 「空試験値」: 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 1 g 当たりの ng (ng/g) として記入する。
 - 「相対感度係数」: 相対感度係数 (RRF) を求め、別紙 2 に記入する。
 - 「下限値」: 検出下限及び定量下限については、添付の「推奨方法」の 4 . 1 . 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 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 1 g 当たりの ng (ng/g) として記入する。

(I) 報告書 [2] ~ [8] については、報告書 [1] 土壌試料中のカドミウムの例を参考として記入する。

(オ) 報告書 [9] [10] のばいじん試料において、前処理 (抽出) 以降の操作が同じである場合には、報告書 [9] にすべてを記入し、報告書 [10] には報告書 [9] と異なる部分のみの記入でよい。

(2) ホームページへの記入

(ア) 次の順に行います。

- ・ ホームページアドレス「<http://www.seidokanri.jp>」にアクセス
- ・ トップページ中の「分析参加者専用ページ」を選択

- ・添付している「機関コード」を入力
 - ・添付している「パスワード」を入力
 - ・「報告書メニュー」中から記入しようとする「報告書（分析結果及びフローシート）」を選択
 - ・「(1)用紙への記入」を参考として記入
記入方法には「数字の入力」、「日付の入力」、「値の選択」、「文字列の入力」等がある。
 - ・記入が終了すれば、「確定」
- (イ) 記入を終了して「確定」とした場合、その後はその報告書の修正はできませんので注意してください。
- 記入の途中であったり、後で追加記入や修正を行う場合には、「一時保存」とすることができ、「一時保存」することにより複数日にわたっての記入が可能である。
- (ウ) 報告書の提出期限を過ぎると記入できなくなります。
- (エ) 同一の「報告書（分析結果及びフローシート）」は1枚となっている。例えば、2つの（異なった）分析方法により分析結果を得た場合には、ひとつの方法の結果を記入してください。他方の結果については、「用紙への記入」とし、送付してください。
- (オ) 複数台のコンピューターを使用しての同時入力はできませんので、分析の終わった項目から早めに行ってください。
- (カ) 何もしないで放置すると、自動的にログアウトされ、保存されませんので注意してください（何もしないときには、「一時保存」してください）。
- (キ) 「報告書メニュー」画面からパスワードの変更が可能である。
- (ク) このホームページは、Internet Explorer 5.0以上又はNetscape 6.2でご覧ください。

7. 提出書類

- (1) 報告書（分析結果及びフローシート）[1] ~ [1 1] 全 2 9 枚
- | | |
|---|-----|
| 報告書 [1] 土壌試料（カドミウム） | 1 枚 |
| 報告書 [2] 土壌試料（鉛） | 1 枚 |
| 報告書 [3] 土壌試料（水銀） | 1 枚 |
| 報告書 [4] 模擬水質試料（フタル酸ジ-n-ブチル） | 1 枚 |
| 報告書 [5] 模擬水質試料（アルキルフェノール類） | 2 枚 |
| 報告書 [6] 模擬水質試料（イントスルファン） | 1 枚 |
| 報告書 [7] 模擬水質試料（揮発性有機物質） | 2 枚 |
| 報告書 [8] 模擬大気試料（揮発性有機物質） | 2 枚 |
| 報告書 [9] ばいじん試料 1（ダイオキシン類及びコプラナ-PCB） | 9 枚 |
| 報告書 [1 0] ばいじん試料 2（ダイオキシン類及びコプラナ-PCB） | 9 枚 |
- (2) チャート類（原子吸光のチャート、GC/MSのSIMクロマトグラム等）
試料と標準液の両方（ダイオキシン類及びコプラナ-PCBについては、ロックマスのクロマトグラムも提出する）
- (3) 検量線

(4) 分析フローシート(「推奨方法」と異なる方法を用いた場合)

(注)ホームページへ記入された場合にも、必ず(1)～(4)を提出してください。

8. 提出期限

(1) 土壌試料及び模擬水質試料

平成14年10月31日(木)(消印有効)

(2) 模擬大気試料、ばいじん試料1及びばいじん試料2

平成14年12月10日(火)(消印有効)

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

(1) 昨年度に引き続き、今年度も環境省の方針により、各機関の分析結果を公表(結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表)します。なお、分析結果は各機関の評価に使用するものではありません。

(2) 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、ご了承ください。

(3) 今年度からホームページを開設し、報告書の作成が可能としていますので、記入していただくようにご協力をお願いいたします。なお、本調査に関することや関連事項を掲載する予定としていますので、ご利用ください。

(4) 極端な分析結果を報告された場合には、その原因究明のためのアンケート調査を実施しますので、ご了承ください。また、希望があれば、原因究明のための現地調査を実施します。なお、現地調査については、希望機関が多い場合、対象機関を選定させていただくことがありますのでご了承ください。

平成14年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 土壌試料

1.1 カドミウム

(1) フレーム原子吸光法

1) 試薬

【カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)】金属カドミウム(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0012(カドミウム標準液)のCd100を用いる。

【カドミウム標準液(0.01mgCd/ml)】カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)50mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加えた後、水を標線まで加える。または、JIS K 0012のCd10を用いる。

2) 試験溶液の調製

(a) 試料の適量をビーカー200mlに正確にはかりとる。

(b) 硝酸10mlと塩酸20mlを加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする⁽¹⁾。

(c) 液量が約半分になったら一旦ビーカーを熱板からおろし、硝酸20mlを加え、再び同様に加熱を続け、液量が20mlになったら放冷する。

(d) ビーカーの壁を少量の水で洗い、水50mlを加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのをまって、ろ紙5種Bでろ過し、ろ液を別のビーカー200mlに入れる。

(e) 先のビーカー中の不溶解物を少量の塩酸(1+10)で洗浄し、洗液を(d)のろ紙上に移し入れる。この操作を2~3回繰り返す。

(f) ろ液と洗液⁽²⁾を入れたビーカーを熱板上で液量が2~3mlになるまで加熱し、放冷する。

(g) ビーカーの壁の付着物を少量の水で洗い落とし、塩酸(1+10)10mlを加えて加熱し、析出物を溶解する⁽³⁾。

(h) 放冷後、全量フラスコ100mlに移し入れ、更に少量の水でビーカーを洗って同様に移し入れた後、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(注1) 分解にともなう反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法でうかしておく。

(注2) ろ液と洗液を合わせた液が黒褐色~褐色を呈するときは、これに硝酸10mlと過塩素酸5mlを加え、熱板上で過塩素酸の白煙が発生するまで加熱する。ただし、過塩素酸の白煙が発生したときに、液がまだ黒褐色~褐色の場合は直ちにビーカーを熱板からおろし、放冷後、硝酸10mlを加えて再び加熱する。この操作を、液が淡黄色~無色を呈するまで繰り返す。引き続き加熱して大部分の過塩素酸を除去し、放冷後、(g)以下の操作を行う。

(注3) この時、有機物が残存し、内容物があめ状になったり析出物が生じたりして、これらが塩酸(1+10)10mlを加えて加熱しても溶解しない場合がある。このときは、放冷後、

硝酸5mlを加え、次いで過酸化水素水(30%)3~4mlを徐々に加え、激しい泡立ちが止んだら熱板上で液量が2~3mlになるまで加熱し、以後(g)以下の操作を行う。

3) 操作

- (a) 試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、塩酸(1+10)10mlを加えた後、水を標線まで加える。
- (b) バックグラウンド補正装置付原子吸光分析装置で、波長228.8nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む。
- (c) 空試験として、2)の(b)~(h)の操作を行ったものについて試験溶液の場合と同様に(a)~(b)の操作を行って指示値を読み、(b)の指示値を補正する。
- (d) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム濃度(mgCd/kg)を算出する。

検量線の作成

カドミウム標準液(0.01mgCd/ml)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、塩酸(1+10)10mlを加え、水を標線まで加えた後、波長228.8nmにおける指示値を読み、カドミウム量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(2) 溶媒抽出-フレイム原子吸光法

1) 試薬

【ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(5%)】ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物6.5g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てはならない。

【くえん酸水素アンモニウム溶液(20%)】くえん酸水素アンモニウム(くえん酸二アンモニウム)20gを水に溶かし100mlとする。くえん酸水素アンモニウム中にカドミウム等の不純物が含まれる恐れがあるときは、次の操作によって精製する。

くえん酸水素アンモニウム20g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(1%)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。

【カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)】金属カドミウム(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0012(カドミウム標準液)のCd100を用いる。

【カドミウム標準液(0.01mgCd/ml)】カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)50mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加えた後、水を標線まで加える。または、JIS K 0012のCd10を用いる。

2) 試験溶液の調製

- (a) (1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

- (a) 試験溶液の適量を分液漏斗200mlにとり、くえん酸水素アンモニウム溶液(20%)10mlを加え、アンモニア水(1+1)を用いてpH9~9.5に調節する⁽¹⁾。
- (b) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(5%)10mlを加え、水で約150mlとして軽く振り混ぜた後、酢酸ブチル10mlを加えて2~3分間激しく振り混ぜる。
- (c) 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⁽²⁾。
- (d) 水層を入れた分液漏斗に酢酸ブチル10mlを加えて2~3分間激しく振り混ぜる。
- (e) 静置後、水層は捨て、酢酸ブチル層は先のビーカー50mlに入れる。
- (f) 分液漏斗は少量の酢酸ブチルで洗い、これを先のビーカー50mlに入れる。
- (g) 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⁽³⁾。
- (h) 放冷後、硝酸4mlと過塩素酸2mlを加え、熱板上や静かに加熱して有機物(ジエチルジチオカルバミン酸錯体)を酸化分解し、次いで蒸発乾固する。
- (i) 塩酸(1+10)5mlを加え、加熱して析出物を溶解して全量フラスコ25ml⁽⁴⁾に移し入れ、更に少量の水でビーカーを洗って同様に移し入れた後、水を標線まで加える。
- (j) 原子吸光分析装置で、波長228.8nmにおける指示値を読む。
- (k) 空試験として、(1)の2)の(b)~(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)~(j)の操作を行って指示値を読み、(j)で得た指示値を補正する。
- (l) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム濃度(mgCd/kg)を算出する。

検量線の作成

カドミウム標準液(0.01mgCd/ml)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、塩酸(1+10)10mlを加え、水を標線まで加えた後、波長228.8nmにおける指示値を測定し、カドミウム量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(注1) フェノールフタレイン指示薬(フェノールフタレイン1.0gをエタール90mlに溶解、水で100mlとしたもの)を用いるとよい。指示薬2~3滴を加えた後、アンモニア水(1+1)を液が紅色を呈するまで加える。変色点が見難い場合はpH計又はpH試験紙を用いる。

(注2) 酢酸ブチル層に水分が混入しないように操作する。水分が混入すると(g)の加熱時に突沸することがある。(e)及び(f)の場合もこれと同じように操作する。

(注3) 酢酸ブチルは完全に揮散させる。酢酸ブチルが残留すると、(h)の有機物の酸化分解が不十分になる。

(注4) 全量フラスコ10mlを用いてもよい。ただし、その場合は(a)の試験溶液の適量は少なくする(Cd0.0005~0.02mgを含む量を分液漏斗200mlにとる)。

(3) 電気加熱原子吸光法

1) 試薬

【硝酸パラジウム()溶液(10mgPd/l)】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。

【カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)】金属カドミウム(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0012(カドミウム標準液)のCd100を用いる。

【カドミウム標準液(1 μ gCd/ml)】カドミウム標準原液(0.1mgCd/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。

【カドミウム標準液(0.1 μ gCd/ml)】カドミウム標準液(1 μ gCd/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) 試験溶液の調製

(a)(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

(a)試験溶液の適量を2つの全量フラスコ20mlに同量ずつにとり、カドミウム標準液(0.1 μ gCd/ml)を加えないものと、0.1~2ml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酸を加えた後、水を標線まで加える。

(b)この溶液の100 μ 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(10mgPd/l)を加え、よく混ぜ合わせる。

(c)溶液の一定量(例えば10~50 μ l)をマイクロピペットで発熱体に注入し、電気加熱原子吸光分析装置でカドミウム(228.8nm)の指示値を読みとる。

(d)空試験として、(1)の2)の(b)~(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)~(c)の操作を行って指示値を読み、(c)で得た指示値を補正する。

(e)標準液によるカドミウムの添加量と指示値との関係線を作成し、カドミウムの量を求め、試料中の濃度(mgCd/kg)を算出する。

(4) ICP発光分光分析法

1) 試薬

【カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)】金属カドミウム(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0012(カドミウム標準液)のCd100を用いる。

【カドミウム標準液(8 μ gCd/ml)】カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)40mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)10mlを加え、水を標線まで加える。

2) 試験溶液の調製

(a)(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

- (a) 試験溶液を I C P 発光分光分析装置のプラズマトーチ中に噴霧し、波長214.438nmの発光強度（指示値）を読みとる^(1)×2)。
- (b) 空試験として、(1)の2)の(b)～(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)の操作を行って指示値を読み、(a)で得た指示値を補正する。
- (c) 検量線からカドミウムの量を求め、試料中の濃度（mgCd/kg）を算出する。

検量線の作成

カドミウム標準液（8 μgCd/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、カドミウムの量と指示値の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(1)内標準法を用いる場合には、試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1000mg/l標準液を希釈して得られた50mg/l内標準液（例えば、イットリウム）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、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求める。

別に、カドミウム標準液（8mgCd/l）を段階的に全量フラスコ100mlにとり、内標準液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、カドミウムの濃度に対するカドミウムと内標準元素との指示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指示値比に相当するカドミウムの量を求め、試料中の濃度（mgCd/kg）を算出する。

なお、内標準元素（イットリウム、インジウム等）の選択では、試験溶液に含まれていないか、またはその影響が無視できるものを選定する。

(注2)溶媒抽出法を用いる場合には、試験溶液の適量に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）10mlを加え、アンモニア水(1+1)又は硝酸(1+9)でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗に移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液（20g/l）2ml、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸のメタノール溶液（20g/l）2mlを加えて混合した後、キシレンの一定量を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨て、キシレン層を共栓付試験管に入れ、この溶液について同様の操作を行って測定する。

なお、検量線は、溶媒抽出を行って調製した液について測定し、カドミウムの量と指示値の関係線を作成する。この検量線から試料について得た指示値に相当するカドミウムの量を求め、試料中の濃度（mgCd/kg）を算出する。

(5) I C P 質量分析法

1) 試薬

【カドミウム標準原液(0.1mgCd/ml)】金属カドミウム(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+1)20mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、放冷後全量フラスコ1000mlに入れ、水を

標線まで加える。または、JIS K 0012(カドミウム標準液)のCd100を用いる。

【カドミウム標準液(1 μ gCd/ml)】カドミウム標準原液(0.1mgCd/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。

【カドミウム標準液(0.05 μ gCd/ml)】カドミウム標準液(1 μ gCd/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) 試験溶液の調製

(a)(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。ただし、硝酸酸性(0.1~0.5mol/l)とする。

3) 操作

(a)試験溶液をICP質量分析装置に導入し、カドミウム(111又は114)の測定質量数のイオンカウント値(指示値)を測定する⁽¹⁾⁽²⁾。

(b)空試験として、(1)の2)の(b)~(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)の操作を行って指示値を読み、(a)で得た指示値を補正する。

(c)検量線からカドミウムの量を求め、試料中の濃度(mgCd/kg)を算出する。

検量線の作成

カドミウム標準液(1 μ gCd/ml又は0.05 μ gCd/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、カドミウムの量と指示値の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(注1)試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、溶液中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、測定する。また、硝酸酸性(0.1~0.5mol/l)とする。

注(2)内標準法を用いる場合には、試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1000mg/l標準液を希釈して得られた1mg/l内標準液(例えば、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、カドミウムの質量数における指示値と内標準元素[イットリウム(89)、インジウム(115)又はビスマス(209)]の質量数における指示値との比を求める。

別に、カドミウム標準液(1 μ gCd/ml又は0.05 μ gCd/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液を加え、この溶液について同様の操作を行って、カドミウムの濃度に対するカドミウムと内標準元素[イットリウム、インジウム又はビスマス]との指示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指示値比に相当するカドミウムの量を求め、試料中の濃度(mgCd/kg)を算出する。

なお、内標準元素(イットリウム、インジウム、ビスマス等)の選択では、カドミウムに近い質量数であって、試験溶液中に含まれていないか、またはその影響が無視でき

るものを選定する。

1.2 鉛

(1) フレーム原子吸光法

1) 試薬

【鉛標準液(0.1mgPb/ml)】金属鉛(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+3)40mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、冷却後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0015(鉛標準液)のPb100を用いる。

2) 試験溶液の調製

(a) 1.1の(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

(a) 試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、塩酸(1+10)10mlを加えた後、水を標線まで加える。

(b) バックグラウンド補正装置付原子吸光分析装置で、波長283.3nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む。

(c) 空試験として、2)の(b)~(h)までの操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)~(b)の操作を行って指示値を読み、(b)の指示値を補正する。

(d) 検量線から鉛量を求め、試料中の鉛濃度(mgPb/kg)を算出する。

検量線の作成

鉛標準液(0.1mgPb/ml)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、塩酸(1+10)10mlを加え、水を標線まで加えた後、波長283.3nmにおける指示値を読み、鉛量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(2) 溶媒抽出 - 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溶液(5%)】ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物6.5g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てはならない。

【くえん酸水素アンモニウム溶液(20%)】くえん酸水素アンモニウム(くえん酸二アンモニウム)20gを水に溶かし100mlとする。くえん酸水素アンモニウム中にカドミウム等の不純物が含まれる恐れがあるときは、次の操作によって精製する。

くえん酸水素アンモニウム20g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(1%)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)】金属鉛(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+3)40mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、冷却後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0015(鉛標準液)のPb100を用いる。

2) 試験溶液の調製

(a) 1.1の(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

(a) 試験溶液の適量を分液漏斗200mlにとり、1.2の(3)の(a)~(i)の操作を行う¹⁾。

(b) 原子吸光分析装置で、波長283.3nmにおける指示値を読む。

(c) 空試験として、(1)の3)の(b)~(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)~(b)の操作を行って指示値を読み、(b)の指示値を補正する。

(d) 検量線から鉛量を求め、試料中の鉛濃度(mgPb/kg)を算出する。

検量線の作成

鉛標準液(0.1mgPb/ml)を全量フラスコ100mlに段階的にとり、塩酸(1+10)10mlを加え、水を標線まで加えた後、波長283.3nmにおける指示値を読み、鉛量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(注1)最終段階で10mlとする場合は、(a)の試験溶液を少なくする(例えば、Pb0.01~0.2mgを含む量を分液漏斗200mlにとる)。

(3) 電気加熱原子吸光法

1) 試薬

【硝酸パラジウム()溶液(10µgPd/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。

【鉛標準原液(0.1mgPb/ml)】金属鉛(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+3)40mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、冷却後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0015(鉛標準液)のPb100を用いる。

【鉛標準液(1µgPb/ml)】鉛標準原液(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) 試験溶液の調製

(a) 1.1の(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

(a) 試験溶液の適量を2つの全量フラスコ20mlに同量ずつにとり、鉛標準液(1µgPb/ml)

- を加えないものと、0.1～2ml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酸を加えた後、水を標線まで加える。
- (b)この溶液の100 μ 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(10mgPd/l)を加え、よく混ぜ合わせる。
- (c)溶液の一定量(例えば10～50 μ l)をマイクロピペットで発熱体に注入し、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。
- (d)空試験として、(1)の2)の(b)～(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)～(c)の操作を行って指示値を読み、(c)で得た指示値を補正する。
- (e)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/kg)を算出する。

(4) ICP発光分光分析法

1) 試薬

- 【鉛標準原液(0.1mgPb/ml)】金属鉛(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+3)40mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、冷却後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0015(鉛標準液)のPb100を用いる。
- 【鉛標準液(10 μ gPb/ml)】鉛標準原液(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) 試験溶液の調製

- (a)1.1の(1)の2)の(a)～(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。

3) 操作

- (a)試験溶液をICP発光分光分析装置のプラズマ Torch中に噴霧し、波長220.351nmの発光強度(指示値)を読みとる^(1)×2)。
- (b)空試験として、(1)の2)の(b)～(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)の操作を行って指示値を読み、(a)で得た指示値を補正する。
- (c)検量線から鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/kg)を算出する。

検量線の作成

鉛標準液(10 μ gPb/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、鉛の量と指示値の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(1)内標準法を用いる場合には、試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1000mg/l標準液を希釈して得られた50mg/l内標準液(例えば、イットリウム)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、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求める。

別に、鉛標準液(10 µgPb/ml)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、内標準液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内標準元素との指示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指示値比に相当する鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/kg)を算出する。

なお、内標準元素(イットリウム、インジウム等)の選択では、試験溶液に含まれていないか、またはその影響が無視できるものを選定する。

(注2)溶媒抽出法を用いる場合には、試験溶液の適量に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)10mlを加え、アンモニア水(1+1)又は硝酸(1+9)でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗に移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液(20g/l)2ml、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸のメタノール溶液(20g/l)2mlを加えて混合した後、キシレンの一定量を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨て、キシレン層を共栓付試験管に入れ、この溶液について同様の操作を行って測定する。

なお、検量線は、溶媒抽出を行って調製した液について測定し、鉛の量と指示値の関係線を作成する。この検量線から試料について得た指示値に相当する鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(5) ICP質量分析法

1) 試薬

【鉛標準原液(0.1mgPb/ml)】金属鉛(99.9%以上)0.100gを硝酸(1+3)40mlに溶かし、煮沸して窒素酸化物を追い出し、冷却後全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0015(鉛標準液)のPb100を用いる。

【鉛標準液(1 µgPb/ml)】鉛標準原液(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 µgPb/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) 試験溶液の調製

(a) 1.1の(1)の2)の(a)~(h)の操作を行い、試験溶液を調製する。ただし、硝酸酸性(0.1~0.5mol/l)とする。

3) 操作

(a) 試験溶液を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(指示値)を測定する⁽¹⁾⁽²⁾。

(b) 空試験として、(1)の2)の(b)~(h)の操作を行ったものについて、試験溶液の場合と同様に(a)の操作を行って指示値を読み、(a)で得た指示値を補正する。

(c) 検量線から鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/kg)を算出する。

検量線の作成

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、鉛の量と指示値の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

(注1)試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、溶液中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、測定する。また、硝酸酸性(0.1~0.5mol/l)とする。

注(2)内標準法を用いる場合には、試験溶液の適量を全量フラスコ100mlにとり、市販の原子吸光分析用1000mg/l標準液を希釈して得られた1mg/l内標準液(例えば、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指示値と内標準元素[イットリウム(89)、インジウム(115)又はビスマス(209)]の質量数における指示値との比を求める。

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液を加え、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]との指示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指示値比に相当する鉛の量を求め、試料中の濃度(mgPb/kg)を算出する。

なお、内標準元素(イットリウム、インジウム、ビスマス等)の選択では、鉛に近い質量数であって、試験溶液中に含まれていないか、またはその影響が無視できるものを選定する。

1.3 水銀

(1) 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法

1) 試薬

【過マンガン酸カリウム溶液(3%)】過マンガン酸カリウム⁽¹⁾15gを水に溶かしてガラスフィルターでろ過した後、水で500mlとする。硬質ガラス瓶に保存する。

【塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20%)】塩化ヒドロキシルアンモニウム(塩酸ヒドロキシルアミン)20gを水に溶かして100mlにする。この溶液の水銀含有量は0.001mg/l以下であること。精製の必要がある場合は、この溶液を分液漏斗に移し、ジチゾン四塩化炭素溶液(0.005%)少量を加えて振り混ぜ、放置後、四塩化炭素層を捨てる。この操作を四塩化炭素層が変色しなくなるまで繰り返す。水層を乾いたろ紙でろ過して四塩化炭素の小粒を除く。

【塩化すず()溶液】塩化すず()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す。放冷後、水を加えて100mlにする。この溶液の水銀含有量は0.001mg/l以下であること。精製の必要がある場合は、窒素を通気する。この溶液の保存期間は1週間以内とする。

【水銀標準原液(0.5mgHg/ml)】塩化水銀()0.339gを水に溶かす。全量フラスコ500mlに移し、硝酸(1+1)5mlを加えた後、水を標線まで加える。硬質ガラス瓶に保存する。

【水銀標準液(0.01mgHg/ml)】水銀標準液(0.5mgHg/ml)10mlを全量フラスコ500mlにとり、硝酸(1+1)5mlを加え、水を標線まで加える。硬質ガラス瓶に保存する。この溶液の保存期間は1か月以内とする。

【水銀標準液(0.1 μgHg/ml)】水銀標準液(0.01mgHg/ml)10mlを全量フラスコ1000mlにとり硝酸(1+1)10mlを加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(注1)原子吸光分析用試薬など、水銀含有量の少ないものを用いる。

2) 器具及び装置

【還流冷却器付分解フラスコ】

【原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置】

【水銀還元気化装置⁽²⁾】原子吸光分析装置と併用する。

【水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ】

(注2)還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計*、乾燥管及び連結管から構成される

(* 流量計を用いないものもある)。

・各構成部分の例は、次のとおりである。

・還元容器 ガラスびん(又は三角フラスコ)300~350ml(250mlの位置に印を付けておく)

・吸収セル 長さ100~300mm程度の石英ガラス製のもの又はガラス製、プラスチック製(水銀蒸気を吸着しないもの)、両端に石英ガラス窓を付けたもの。

・空気ポンプ 0.5~3 l/minの送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同じ性能をもつ空気ポンプ。水銀蒸気に接する部分が金属製の場合はコロジオンなどを塗布しておく。

・流量計 0.5~5 l/minの流量が測定できるもの。

・乾燥管 乾燥塔又はU字管、粒状の過塩素酸マグネシウム、塩化カルシウムなどを充てんしておく。又はコールドトラップで代用してもよい。又は吸収セルの部分に小形電球を点灯 するなどして吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10 高くなるようにしておけば、 乾燥管を用いなくてもよい。

・連結管 軟質塩化ビニル管

3) 試験溶液の調製

(a)試料の適量を正確にはかり取り、これを還流冷却器付分解フラスコに入れ、硝酸(1+1)50mlを加え加熱し、穏やかに煮沸して有機物を分解する。

(b)室温まで冷却して過マンガン酸カリウム溶液(3%)20mlを加え、1時間加熱を続ける。この間に過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、室温まで冷却した後過マンガン酸カリウム溶液(3%)10mlを追加して、再び加熱する。

(c)この操作を過マンガン酸カリウムの赤紫色が約10分間残るまで繰り返す⁽³⁾。

(d)液温を約40 とし、尿素溶液(10%)10mlを加え溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20%)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

- (e)これをガラス繊維又はガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ200mlに入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- (f)出来るだけ速やかに、4)操作を行う。

(注3)(e)の試験溶液について直ちに4)の操作が行えない場合は、この状態で放冷し、保存する。

4)操作

- (a)試験溶液の適量を還元容器にとり、これに硫酸(1+1)10mlと水を加え約250mlとした後、通気回路を組み立てる。
- (b)手早く塩化すず()溶液10mlを加え、あらかじめ設定した最適流量で空気ポンプを作動し、空気を循環⁽⁴⁾させる。
- (c)波長253.7nmの指示値を⁽⁵⁾読む。
- (d)バイパスコック⁽⁶⁾を回して、指示値が元に戻るまで通気を続ける。
- (e)空試験として3)の(a)~(f)のうち(a)の試料のはかり取りを除く操作及び(a)~(d)の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。
- (f)検量線から水銀の量を求め、分析試料中の水銀の濃度を算出する。

検量線の作成

水銀標準液(0.1 µgHg/ml)を還元容器に段階的にとり、硫酸(1+1)10mlと水を加えて約250mlとした後、通気回路を組み立て、(b)~(d)の操作を行う。

別に還元容器に硫酸(1+1)10mlをとって水を加えて250mlとした後、通気回路を組み立て(b)~(d)の操作を行って、水銀標準液について得た指示値を補正し、水銀の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

(注4)開放送気方式の場合は、還元容器の通気管にコックを付け、塩化すず(II)溶液添加後、コックを閉じた状態で約2分間激しく振り混ぜて水銀を気-液平衡に達させた後、装置に連結し、ポンプの作動と同時にコックを開く。最適送気速度は先に求めておくが、通常は1~1.5 l/minである。

(注5)吸光度又はその比例値。開放送気方式の場合はピーク高さを測定する。

(注6)過マンガン酸カリウム溶液(3%)を含む硫酸(1+1)を入れたガス洗浄びんを通して大気中に放出する。

備考1.塩化物イオンを多量に含む試料では、過マンガン酸カリウム処理において塩化物イオンが酸化されて塩素となり、波長253.7nmの光を吸収して正の誤差を生じる。この場合は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を過剰に加え、塩素を十分に還元しておく。また、還元容器中に存在する塩素は、窒素などの送入によってあらかじめ追い出しておく。

2.ベンゼン、アセトンなどは253.7nmの光を吸収して正の誤差を生じる。この種の揮

発性有機物を含む試験溶液に対しては、過マンガン酸カリウムによる前処理を行った後、次のような操作から適当なものを選び適用する。(1)少量のヘキサンと振り混ぜて揮発性有機物を抽出除去する。(2)重水素ランプなどによるバックグラウンド補正を行う。(3)水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて指示値の差を求めておき、次に塩化すず()溶液の添加を省略して同様の測定を行い、両指示値の差から水銀を定量する。

(2) 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法

1) 試薬

【ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5%)】ペルオキシ二硫酸カリウム(過硫酸カリウム) 50gを水に溶かして1 lとする⁽¹⁾。

【その他の試薬】(1)の試薬と同じ。

(注1)ペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は0.001 mg/l以下であること。

2) 器具及び装置

【分解フラスコ】三角フラスコ300ml又はケルダールフラスコ300mlを用いる。

【その他】(1)の器具及び装置と同じ。

3) 試験溶液の調製

(a)試料の適量を正確にはかり取り、これを分解フラスコに入れ、水を加えて約50mlとする。

(b)分解フラスコを冷水で冷しながら、硝酸20mlを少しずつ加え静かに混合したのち、硫酸(1+1)20mlを少しずつ加える。

(c)フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(3%)20 mlを加えて振り混ぜ、室温で約15分間放置する。

(d)過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が15分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(3%)を少量ずつ加える。

(e)ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5%)10mlを加え、約95 ℃以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して2時間加熱する⁽²⁾。

(f)以下、(1)の3)の(d)以後の操作と同様に行う。

(注2)この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(3%)を追加してもよい。

4) 操作

(a)(1)の4)の(a)~(d)と同様に操作を行う。

(b)空試験として分解フラスコに水50mlを入れ3)の(b)~(f)の操作及び(a)の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

検量線の作成

(1) の 4) 検量線の作成と同じ。

(3) 硝酸・塩化ナトリウム分解法

1) 試薬

【塩化ナトリウム溶液(20%)】塩化ナトリウム200gを水に溶かし1 lとする。

【その他の試薬】(1) の試薬と同じ。

2) 器具及び装置

(2) の器具及び装置と同じ。

3) 試験溶液の調製

(a)試料の適量を正確にはかり取り、これをケルダールフラスコに入れ、硝酸(1+1)90mlと塩化ナトリウム溶液(20%)20mlを加える。

(b)約95 ℃以上の水浴中に、ケルダールフラスコの溶液部分を浸して2時間加熱したのち室温まで冷却する。

(c)以下、(1) の 3) の(e)以後の操作と同様に行う。

(4) 操作

(a)(1) の 4) の(a)～(d)の操作と同様に行う。

(b)空試験として、ケルダールフラスコに硝酸(1+1)90mlと塩化ナトリウム溶液(20%)20mlを加え、3)の(b)の分解操作及び(a)の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

検量線の作成¹⁾

水銀標準液(0.1 µgHg/ml)を還元容器に段階的にとり、硫酸(1+1)10mlと水を加えて約250mlとした後、通気回路を組み立て、(1) の 4) の検量線の操作を行う。

(注1)溶液中の塩濃度が大きく異なる場合に、水銀を還元気化したときに、気・液平衡が変化して測定の誤差を生じる場合があるが、本法によるときは、その誤差は僅かであり無視出来る範囲と判断されている。しかし、無視出来ないことが予想される場合は、検量線作成の溶液についても試料溶液と同一条件になるように、硝酸と塩化ナトリウム溶液を加えて操作を行う。

2. 水質試料

2.1 フタル酸ジ-n-ブチル

試薬、器具、試験操作等からの汚染が小さくなるように注意する。

(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

【ヘキサン、アセトン】未開封の溶媒を使用する（開封と共に汚染されることが多い）。

【塩化ナトリウム】塩化ナトリウムを500～700 で8時間加熱し、汚染のないところに放冷する。

【硫酸ナトリウム（無水）】PCB・フタル酸エステル試験用等を用いる。汚染が認められる場合には、500～700 で8時間程度焼成した後、汚染のないところに放冷する。

【水】空試験用の水等には、逆浸透及びミリQ処理した水を活性炭カートリッジに通したもの等を用いる。市販のミネラルウォーターの中には、フタル酸エステル類の汚染の少ないものもあり、予め確認すれば使用可能である。

【窒素ガス】高純度窒素ガス（純度99.999%以上）を使用する。フタル酸エステル類の汚染が認められる場合には、活性炭カートリッジを通して使用する。

【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-d₄、ナフタレン-d₈、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-d₁₂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

【ガラス器具類】200 以上で2時間以上加熱し、汚染のないところに放冷する。

【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（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、1 μ l 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- d_4 ：130、ナフタレン- d_8 ：136、ピフェニル- d_{10} ：164
 - フェナントレン- d_{10} ：188、フルオランテン- d_{10} ：212、クリセン- d_{12} ：240
 - ペリレン- d_{12} ：264

3) 操作

(ア) 試料（実施要領 5 . (1) 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 1 μ l 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- d_4 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。

2.2 アルキルフェノール類

分析対象のアルキルフェノール類は、ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及び4-n-オクチルフェノールである。

(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、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールをそれぞれ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-d₈又はフェナントレン-d₁₀をヘキサンに溶かし、各々1µg/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。

(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:135(107)

4-t-オクチルフェノール:135(107)

4-n-オクチルフェノール:107(206)

・内標準と測定質量数

ナフタレン-d₈ :136

フェナントレン-d₁₀ :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。

3) 操作

(1) 前処理

(a) 溶媒抽出

- (ア) 試料（実施要領5. (1) により作成した分析用試料）1000mlを1mol/l塩酸でpH3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-d₈又はフェナントレン-d₁₀の1μg/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) 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-d₈又はフェナントレン-d₁₀の1μg/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1μl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⁽²⁾。
- (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⁽²⁾。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、(I)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場合には、ピーク3本以上のピーク面積(又はピーク高さ)を用いた内標準法とし、その濃度は異性体濃度の合計として求める。

2.3 エンドスルファン

(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

【無水硫酸ナトリウム】残留農薬試験用、または試薬特級を700 で8時間加熱後、放冷したもの。

【塩化ナトリウム】残留農薬試験用、または試薬特級を700 で8時間加熱後、放冷したもの。

【ODS又はポリスチレン系樹脂などを充填した固液抽出用カートリッジ又はディスク】使用前に溶出溶媒及び精製水で十分に洗浄する。

【シリカゲルカートリッジカラム】例、Sep-Pak Plus Silica Cartridge
使用直前にパックを開封し、ヘキサン100mlで洗浄する。

【標準原液(100mg/l)】エンドスルファン100mg/lのヘキサン溶液を調製する。

【標準液(1µg/ml)】標準原液(100mg/l)をヘキサンで希釈して、1µg/ml含むように調製する。

【内標準液】フェナトソレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀又はp-ターフェニル-d₄をヘキサンに溶かして調製する。

2) 器具及び装置

【ロータリーエバポレーター(又はクデルナダニッシュ(KD)濃縮装置)】

【ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)】(一例)GCは、キャピラリーカラム対応のもの。MSは、四重極型もしくは二重収束型のもの。

・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム(長さ30m、内径0.25mm、層厚0.25µm)

液相は、メチルシリコン又は5%フェニルメチルシリコン

・カラム温度：50 (1分) - 10 /分 - 280 (5分)

・注入口温度：250

・注入法：スプリットレス法(1分後パーズ)、1µl注入

・キャリアーガス：He

・平均線速度：40cm/秒

- ・ 試料導入部温度：280
- ・ 定量イオン
対象物質と測定質量数（確認用質量数）
 エンドスルファン　：195.0(240.9)
 エンドスルファン　：195.0(240.9)
内標準とその測定質量数
 フェナントレン-d₁₀　：188.1
 フルオランテン-d₁₀　：212.1
 p-ターフェニル-d₁₄　：244.2

3) 操作

(1) 前処理

(ア)⁽¹⁾試料（実施要領5. (1) により作成した分析用試料）1000ml⁽²⁾を分液漏斗に入れ、塩化ナトリウム30g及びサロゲート物質（10ng～100ng、測定装置の感度による）を加え十分混合して溶解後、ヘキサン50mlを加え10分間振とう抽出する。この抽出を計2回行い、ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター（又はKD濃縮）で約5mlまで濃縮し⁽³⁾、内標準（100ng～1000ng、測定装置の感度による）を添加して、更に窒素気流で1mlとし、測定用試料液とする。

(イ) 空試験として、水について(ア)の操作を行う。

(2) 測定

(ア) 測定用試料液1μl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⁽⁴⁾。

検量線の作成

標準液（1μg/ml）を段階的に全量フラスコにとり、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、エンドスルファンの量に対するエンドスルファン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) ODSやポリマー等を充填した固相抽出カートリッジや固相抽出ディスクにより、ヘキサン抽出（溶媒抽出）と同等の抽出率が得られる場合は、固相抽出法を用いることができる。

(注2) 溶媒抽出又は固相抽出のいずれの場合でも、排水など浮遊物質が多量に存在する試料では、抽出する前にガラス繊維ろ紙で試料をろ過する。次に、浮遊物質をろ紙と共に少量のアセトンで2回超音波抽出し、抽出液をろ液に合わせた後、抽出操作に移る。なお、

この場合、サロゲート物質はろ過する前に添加し、十分に混合した後にろ過を行う。
(注3)必要に応じて、次の操作を行う。

シリカゲルカラムカートリッジ(又はフロリジルカラムカートリッジ)に試料の液(固相抽出の溶離液としてアセトン等の極性を持つ溶媒を用いた場合には、ヘキサンに転溶したものを)を負荷し、事前に求めていた量の2%アセトン含有ヘキサンを流して溶出する。溶出液を数mlまでロータリーエバポレーター(又はKD濃縮)で濃縮後、内標準(100ng~1000ng、測定装置の感度による)を添加して、窒素気流で1mlまで濃縮して測定用試料液とする。

(注4)エンドスルファンの濃度は、異性体の合計濃度とする。

2.4 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(100 µg/ml)】配布している標準液を用いる(メタノールを溶媒とした混合標準液である)。

【サロゲート原液(100 µg/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10mg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 µg/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 µg/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-プ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 µg/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0.1～3.0μm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：300μA
- ・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-プ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

塩化ナトリウムを試料10mlあたり3gとなるようにバイアルに入れ⁽¹³⁾、試料（実施要領5.(1)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た後、内標準液の一定量（例えば1μl）を添加する⁽¹⁵⁾。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10 µl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⁽¹⁵⁾。

(3)標準液の調製

標準原液（配布している標準液）をメタノールで希釈し、0.1～50 µg/ml⁽¹⁶⁾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⁽¹⁷⁾。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0.01～50 µg/l⁽¹⁶⁾の検量線用標準液を段階的に調製し、(1)と同様に処理する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。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⁽¹⁷⁾。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±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)蒸留水又はイオン交換水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。蒸留水又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)市販のメタノール溶液などを用いても良い。

(注5)サロゲート原液は使用時に調製する。ただし、調製した溶液を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素又はメタノール・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、その濃度が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)試料液、空試料液、検量線用標準液とも、メタノール濃度を同一となるように調製する。それぞれの調製にあたっては、試料1000mlはメタノール1mlが含まれ、(3)の標準液はメタノール溶液であることを考慮する。

(注16)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17)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18)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)により作成した分析用試料)5～50mlの適量⁽⁶⁾を静かに泡立た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⁾⁽⁸⁾。

(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⁽⁸⁾。

(3) 標準液の調製

標準原液(配布している標準液)をメタノールで希釈し、0.05～50μg/ml⁽⁹⁾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⁽¹⁰⁾。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 $0.01 \sim 1 \mu\text{g/l}^{(9)}$ の検量線用標準液を段階的に調製し、(1)と同様に処理する⁽⁸⁾。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⁽¹⁰⁾。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⁽¹¹⁾、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の電気乾燥器内で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)試料液、空試料液、検量線用標準液とも、メタノール濃度を同一となるように調製する。それぞれの調製にあたっては、試料1000mlはメタノール1mlが含まれ、(3)の標準液はメタノール溶液であることを考慮する。

(注9)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10)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11)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。

3 . 大気試料

3 . 1 揮発性有機物質

分析対象の揮発性有機物質は、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びジクロロメタンである。

(1) 試薬

【ゼロガス】分析対象物質の測定に影響のない高純度窒素又は精製空気を使用する。使用に際して分析対象物質の濃度を確認する。有機物質を含有しないことが重要であり、分析対象以外の物質については全炭化水素で0.01ppm以下、一酸化炭素0.05ppm以下、二酸化炭素0.3ppm以下、水分濃度2ppm以下(露点-70 以下)で純度99.999%以上のものが望ましい。

【加湿ゼロガス】加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング(通気)して調製する(25 での相対湿度は約60~70%)。または、あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガスを流しながら、シリンジで水(6 l容器で約100 μ l程度:加圧した時の25 での相対湿度として約50%)を注入して調製する。ただし、加湿時の汚染に注意する。

【標準試薬】純度98%以上のJ I S規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を用いる。

【標準物質】標準物質が液体であるベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンは純度98%以上のJ I S規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬を用いる。

【標準原ガス(1 μ g/ml)】市販のボンベ入り標準ガスを使用する。市販の標準ガス濃度はppm(μ l/l)表示であるので、重量/体積濃度(μ g/l)への換算は、 $273M / \{22.4(273+t)\}$ (Mは分子量、tは気温)を乗じて行う。標準原ガスの濃度(1 μ g/ml)は目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い⁽¹⁾。

【加湿混合標準ガス(0~0.1ng/ml)】十分に洗浄し汚染のないことが確認された試料採取容器を用い、標準原ガス(1 μ g/ml)を各分析対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して0~0.1ng/mlの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧(200kPa程度)で調製する⁽²⁾。

【内標準物質】トルエン-d₈(ρ=0.943)、フルオロベンゼン(ρ=1.024)、クロロベンゼン-d₆(ρ=1.157)等を用いる。ここで ρは比重(20 ;4 の水に対して)である。

【内標準原ガス(1 μ g/ml)、加湿内標準ガス(0.01ng/ml)】市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する⁽³⁾。

(注1)標準原ガスを調製する場合は、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1 l程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 以上に加熱して標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し標準原ガスを調製する。分析対象物質100mgは、標準物質がボンベ入りのガスの場合 $v(ml) = 100 \times 22.4(273+t) / 273M$ (Mは分子量、t

は気温)を気体用シリンジを用いて、液体では $v(\mu\text{l}) = 100 / (\text{は比重又は密度})$ を、マイクロシリンジを用いてそれぞれ分取できる。

(注2)圧希釈は、容量比混合の一種で、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。容器で調製した加湿ゼロガスで希釈する時には、希釈により相対湿度が低くなるおそれがあるので注意する。

(注3)内標準原ガスを調製する場合には、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1 l程度のガラス製真空瓶に、内標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 以上に加熱して内標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し内標準原ガスを調製する。内標準物質の重量はマイクロシリンジでの測り取り量(μl)に比重又は密度を乗じて計算しても良い。

(2) 器具及び装置

【試料採取容器(キャニスター)】内面を不活性化処理(電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコートリング等)したステンレス容器で、内容積が6リットルのもの⁽⁸⁾。なお、回収率と保存性が確認され、漏れがなく、容器は300kPa(約2200mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

【試料導入装置】(一例)

(a) パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素又はヘリウムを用いる。

(b) 濃縮部(吸着濃縮管又は低温濃縮管)

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180 以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1~3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス管に、ポラスポリマ・ビーズやカボン系吸着剤を単独又は組み合わせて充てんし、両端を不活性化処理した石英ウールで押さえたもの。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90 以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1~6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス鋼管に不活性化処理したガラスビーズ(粒径250~500 μm)、石英ビーズ(粒径250~500 μm)、石英ウール又は不活性化処理したけい藻土(粒径250~500 μm)等を充てんしたもの⁽⁴⁾。

(c) クライオフォース部

キャピラリーカラム導入用トラップ(以降トラップ管という)であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3~0.6mm程度の熔融シリカ又は不活性化処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100 以下に温度制御でき、また80 以上に急速加熱できるもの。この他、分析カラムの先端部分の一部又はカラム恒温槽の温度を-50 以下に冷却するものもある⁽⁵⁾。

(d) 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選

択的に揮発性物質を追い出せるものなど、またはこれと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部でアクリロニトリルのような極性物質が影響を受けない構造のもの⁽⁶⁾。

【GC/MS】(一例)

(a)カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300 であり、分析対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なもの。

例：40 (5分間保持) 4 /min(昇温) 140

(b)キャピラリー - カラム

内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの溶融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、またはシアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

(c)検出器(MS)

電子衝撃イオン化法(以降EI法という)が可能で、選択イオン検出法(以降SIM検出法という) またはスキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの⁽⁷⁾。

(d)キャリア - ガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

例：1～3ml/分

(e)インタ - フェ - ス部

温度を200～300 程度に保つことができるもの。

例：220

(f)イオン源

温度を160～300 程度に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

例：200

(g)定量イオン及び確認イオン(質量数)

ベンゼン：78 (77)

トリクロロエチレン：130 (132 , 95)

テトラクロロエチレン：166 (164 , 129)

ジクロロメタン：84 (86 , 49)

トルエン-d₈：98

フルオロベンゼン：96

クロロベンゼン-d₅：117

(注4)濃縮部で、低温濃縮に用いる冷媒には液体窒素(bp：-196)、液体酸素(bp：-183)等があるが、液体窒素では試料中の酸素の凝縮が起き、流路を閉塞することがある。また、低温濃縮時に、水分や二酸化炭素等により、流路の閉塞が生じることがあるので、流路が閉塞していないことを確認する。

(注5)トラップ管では冷却時に、水分、二酸化炭素等による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。濃縮管からの回収が速やかに行われ、初期に溶出する成分ピ - クが十分定量できる形状で得られる場合にはトラップ管の設置を省略できる。また、トラップ

管の冷却、加熱条件等は導入装置ごとに決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。

(注6)水を選択的に透過する高分子膜の市販品としてNafion Dryer(パ - マピュ - マ社)がある。(備考1)

(注7)スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ(MC)処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。

(備考1)ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の能力のものを用いてもよい。

(3) 操作

1) 試料採取(試料採取容器への試料ガスの充てん)

(1) 試料採取容器の準備

(a)参加機関は、試料採取容器(キャニスター)の洗浄を行う。洗浄例を以下に示す。

試料採取容器(内容積が6リットルのもの)⁽⁸⁾は、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧した後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(試料採取容器は100℃程度に加熱しておく)、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。その一定量をGC/MSで分析して分析対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値以下であることを確認する。

(b) 試料採取容器は、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

(2) 試料採取容器の送付

(a) 参加機関は、試料採取容器(内容積が6リットルのもの)1個を下記に送付する。

〒243-0426 神奈川県海老名市門沢橋字新田1419

大陽東洋酸素(株)厚木事業所

開発課 甘利 宛

電話046-238-2021

(3) 試料の採取

(a) 大陽東洋酸素(株)は、調製した模擬大気(分析対象物質を含む窒素バランスのガス)を試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に充てんする⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

(4) 試料の送付(返送)

(a) 大陽東洋酸素(株)は、試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に採取した試料を各参加機関に送付(返送)する。

(注8)試料として調製している模擬大気(分析対象物質を含む窒素バランスのガス)の量

に限りがあるために、試料採取容器は内容積が6リットルのものに限定する。

(注9)試料は以下の方法により充てんする。

試料採取容器の先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続する。試料採取容器内に水100 μ lを添加した後、試料採取容器のバルブを開いて、あらかじめ設定した流量で試料を充てんし、バルブを閉じる。充てん圧力は、大気圧とする。

(注10)試料採取は汚染等がない方法を採用しており、試料採取容器の洗浄が十分であれば、同じ試料を送付できるため、トラベルブランクは実施していない。

2) 試験操作

試料についての試験操作は、(1)試料の濃縮を行った後、(2)SIM検出法又は(3)スキャン検出法により測定を行う。

(1)試料の濃縮

試料採取容器を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフロ・コントロールにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、分析対象物質の濃度及び分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。

濃縮部を一定時間加熱(一例として吸着濃縮管では180、低温濃縮管では90程度)して分析対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ(圧力差 \pm 10kPa以上)がある場合は分析しない。

(2)試料の測定(SIM検出)

(a)分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数を設定する。

(b)トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で昇温して分析対象物質を脱着し、分析カラムに導入した後、GCの昇温プログラムを開始する。

カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GCのカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。

(c)分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める⁽¹¹⁾。

(d)検出された分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各分析対象物質の量(ng)を求める。

(3)試料の測定(スキャン検出)

(a)測定用のパラメーターを設定する。

(b)トラップ管として中空管を用いるものでは、この中空管を短時間で加熱して分析対象物質を脱着し、分析カラムに導入して、GCの昇温プログラムを開始する。

カラム槽を冷却したり、分析カラムの先端部分を冷却する装置にあっては、GCのカラム槽温度の昇温プログラムをスタートして分析を開始する。

(c)(a)で設定した条件で(m/z) = 10~300程度を0.5~1秒で繰り返しスキャン測定し、結

果を記録する。

- (d) 取り込んだデータから分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。
- (e) 検出された分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各分析対象物質の量 (ng) を求める。

(4) 検量線の作成

- (a) 濃度の最も低い加湿混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その100mlを濃縮部に濃縮する。次に加湿内標準ガスの100mlを濃縮部に一緒に濃縮した後、(1)から(2)又は(3)までの操作を行って、各分析対象物質のクロマトグラムを記録する。他の濃度の加湿混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す⁽¹²⁾。
- (b) (a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からGC/MSへの注入量が検量線の間程度のものであり、各分析対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さをを用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める⁽¹³⁾。
- (c) それぞれの濃度毎に各分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さの強度比を求め、(b)で求めた各分析対象物質毎の強度比と一致することを確認する⁽¹⁴⁾。
- (d) 各分析対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と各分析対象物質の量とにより検量線を作成する。

(5) 空試験 (操作ブランク)

- (a) 洗浄後、加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧した試料採取容器について、上記(1)から(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を求める⁽¹⁵⁾。

(注11) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が(4)の(b)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準物質を測定して強度比を算出する。その強度比が90~110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

(注12) 容器からの回収率が80~120%であることが確認されている場合には、気体用シリンジ等で標準原ガスを直接濃縮部に注入してもよい。

(注13) この操作は、分析対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注14) 分析対象物質のいずれかの強度比が(4)の(b)で算出した値の90~110%の範囲を越える場合は、その濃度の標準ガスを再度測定する。

(注15) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を越える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

(4) 結果の報告 (濃度の算出)

上記 (3) の 2) で得られた結果から、次式を用いて20 における試料中の各分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t)}{v \times 293 / (273 + t) \times P_a / 101.3}$$

C : 20 における試料中の各分析対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A_s : 濃縮した試料中の各分析対象物質の量 (ng)

A_t : 空試験値 (操作ブランク値) (ng)

v : 分析に供した試料の濃縮量 (l)

t : 試料分析時における温度 ()

P_a : 試料分析時における大気圧 (kPa)

4 . ばいじん試料

4 . 1 ダイオキシン類及びコプラナー P C B ⁽¹⁾

(1) 試料の前処理

1) 試薬

JIS K 0311の6.2による。

2) 器具及び装置

JIS K 0311の6.3による。

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に規定するダイオキシン類及びコプラナー P C B 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)に規定する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 1 l 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に規定する硫酸処理-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に規定する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による (サンプル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(サンプルングスパイクに係る部分を除く) に規定するダイオキシン類及びコプラナー P C B の測定を行う。

(2) 同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.2による。

(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の規定によって数値を丸め、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 (μl)

vi : GC / MS 注入量 (μl)

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。

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

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

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)

vi : 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。

