

平成15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. 模擬排ガス吸収液試料（SO_x分析用、NO_x分析用）

排ガスを想定した試料中の大気汚染物質（SO_x及びNO_x）の2項目を測定対象とする。

(2) 高等精度管理調査

a. 模擬大気試料（模擬ガス試料）（揮発性有機化合物分析用）

試料中の揮発性有機化合物（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。

b. 底質試料（内分泌攪乱作用が疑われている物質（フタル酸ジエチルヘキシル）分析用）

試料中のフタル酸ジエチルヘキシルを測定対象とする。

c. 土壌試料（重金属（鉛）分析用、ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用）

試料中の鉛、並びにダイオキシン類及びコプラナーPCBを測定対象とする。ダイオキシン類及びコプラナーPCBについては、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15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(又は規定されて間もない)又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	主な選択理由
排ガス吸収液試料：SOx及びNOx	・大気汚染防止法の排出基準項目であり、排出基準が設定されている。
大気試料：揮発性有機化合物	・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・大気環境基準項目であり、環境基準が設定されている。
底質試料：フタル酸ジエチルヘキシル	・環境水等からの検出頻度が大きい。 ・水質、底質等の外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目である。
土壌試料：鉛 ：ダイキシン類及びコプラ-PCB	・土壌汚染対策法における特定有害物質であり、土壌含有量基準が設定されている。 ・土壌環境基準項目であり、環境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1-1	模擬排ガス吸収液試料 1 (SO _x 分析用)	約200ml	ポリエチレン製瓶	1	過酸化水素水(1+25)の水溶液
共通試料1-2	模擬排ガス吸収液試料 2 (注1) (NO _x 分析用)	約100ml	ガラス製瓶	1	0.01mol/l硫酸の水溶液
共通試料 2	模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用)	約6L	キャニスター (注2)	1	空気バランスのガス
共通試料 3	底質試料 (フタル酸ジエチル分析用)	約30g	ガラス製瓶	1	乾燥した底質で100meshのふるいを通過したもの
共通試料4-1	土壌試料 1 (鉛分析用)	約40g	ポリエチレン製瓶	1	乾燥した土壌で100meshのふるいを通過したもの
共通試料4-2	土壌試料 2 (ダイオキシン類及びコプラナー-PCB分析用)	約30g	ガラス製瓶	1	乾燥した土壌で100meshのふるいを通過したもの
共通試料4-3	土壌試料 3 (ダイオキシン類及びコプラナー-PCB分析用)	約30g	ガラス製瓶	1	乾燥した土壌で100meshのふるいを通過したもの

注 1) 共通試料1-2の模擬排ガス吸収液試料(NO_x分析用)は、高濃度に設定してあるので、分析に際しては、必ず 5 (1) に示す希釈方法によって分析用試料を作成する。

注 2) 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 (1)③を参照する。

4 . 分析方法

共通試料1-1については、「排ガス中の硫黄酸化物分析方法(JIS K 0103)」に定める方法により分析する。ただし、試料ガス(排ガス)を吸収液に吸収させた溶液を想定した試料(模擬排ガス吸収液試料)であり、この溶液を用いて定量操作を行う。

共通試料1-2について、「排ガス中の窒素酸化物分析方法(JIS K 0104)」に定める方法により分析する。共通試料1-1と同様、模擬排ガス吸収液試料であり、定量操作を行う。

共通試料2については、「ベンゼン等による大気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3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)に定める方法により分析する。

共通試料4-1については、「土壤汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壤含有調査に係る測定方法」(平成15年環境省告示第19号。以下、「土壤含有量告示」という)に定める方法により分析する。

共通試料4-2、4-3については、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁(水底の底質の汚染を含む。)及び土壤の汚染に係る環境基準」(平成10年環境庁告示第68号。以下、「土壤環境基準告示」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15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)を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 模擬排ガス吸収液試料

分析方法	SOx	NOx
沈殿滴定法(アルセナゾ法)		
イオンクロマトグラフ法		
沈殿滴定法(トリン法)		
中和滴定法		
比濁法(光散乱法)		
亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)		
フェノールジスルホン酸吸光光度法(PDS法)		

注) : JIS K 0103又はJIS K 0104

(2) 模擬大気試料

分析方法	揮発性有機化合物
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

(3) 底質試料

分析方法	フタル酸ジエチルヘキシル
溶媒抽出-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

(4) 土壌試料1 (鉛)

分析方法	鉛
フレイム原子吸光法	
電気加熱原子吸光法	
ICP発光分光分析法	
ICP質量分析法	

注) : 土壌含有量告示

(5) 土壌試料2及び3 (ダイキシン類及びコプラ-PCB)

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

注1) : 土壌環境基準告示

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
模擬排ガス吸収液 試料 1 SOx	量規制 (K値規制)	JIS K 0103に定める方法	-
模擬排ガス吸収液 試料 2 NOx	例えば250ppm (廃棄物焼却炉、連続炉、4万m ³ 以上)	JIS K 0104に定める方法	-
大気試料 ベンゼン トリクロエチレン テトラクロエチレン 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	-
底質試料 フタル酸ジエチルヘキシル	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに定める方法	25ng/g(0.025 µg/g) (目標検出下限)
土壌試料 1 鉛	150mg/kg (土壌含有量基準)	土壌含有量告示に定める方法	-
土壌試料 2、3 ダイオキシン類及びコ ロナ-PCB	1000pg/g (土壌環境基準)	土壌環境基準告示に定める方法	-

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1-1 (SOx分析用、模擬排ガス吸収液試料 1)

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。

共通試料1-2 (NOx分析用、模擬排ガス吸収液試料 2)

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 10 倍に希釈し、分析用試料を調製する。

共通試料 2 (揮発性有機化合物分析用、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、以下の場所へ送付、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9月30日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から10月31日まで

共通試料3（フタル酸ジエチルヘキシル分析用、底質試料）

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4-1（鉛分析用、土壌試料1）

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4-2及び4-3（ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用、土壌試料2及び3）

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1-1については、分析試料1リットル当たりの二酸化硫黄のmg (mgSO₂/l)として報告する。なお、換算方法は、推奨方法の1.1を参照する。

共通試料1-2については、10倍希釈して作成した分析試料1リットル当たりの二酸化窒素のmg (mgNO₂/l)として報告する。なお、換算方法は、推奨方法の1.2を参照する。

共通試料2については、20における試料1m³当たりの各成分のμg (μg/m³)として報告する。

共通試料3については、試料1g当たりのフタル酸ジエチルヘキシルのμg (μg/g)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4-1については、試料1kg当たりの鉛の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4-2、4-3については、試料1g当たりのpg (pg/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1-1、1-2の模擬排ガス吸収液試料については、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2～4-3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、分析用試料の量り取りから測定までの一連の操作を行った回数とする。

(4)試料の量り取り

共通試料3、4-1、4-2及び4-3とも、量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量り取る。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量り取る（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。

(5)SOxの分析方法（共通試料1-1）

共通試料1-1（模擬排ガス吸収液試料1）は、試料ガス（排ガス）を吸収液（過酸化水素水）に吸収させた溶液を想定した過酸化水素水(1+25)の水溶液試料である。したがって、試料中には硫酸イオンとして存在しており、このイオンを分析する。分析結果としては試料1リットル当たりの二酸化硫黄の濃度（mgSO₂/l）に換算する。

なお、空試験としては、過酸化水素水(1+25)を調製して実施する。

(6)NOxの分析方法（共通試料1-2）

共通試料1-2（模擬排ガス吸収液試料2）は、試料ガス（排ガス）を吸収液（硫酸）に吸収させた溶液を想定した試料である。

水で10倍希釈して調製した分析試料は、0.001mol/l硫酸となる。この分析試料中には硝酸イオン及び亜硝酸イオンとして存在しており、これらのイオンを分析する。分析結果としては、分析試料1リットル当たりの二酸化窒素の濃度（mgNO₂/l）に換算する。

なお、空試験としては、0.001mol/l硫酸を調製して実施する。

(7)揮発性有機化合物の分析方法（共通試料2）

共通試料2（模擬大気試料）中の分析対象項目は、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、追跡調査として実施する。

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。

項目	追跡調査の概要
揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none">・試料中の分析対象項目は、昨年度よりも低濃度となっている。・人工空気バランスの試料である（昨年度は窒素バランスであった）。・参加機関が準備した試料採取容器（キャニスター）の圧力を記録し、減圧不足であっても試料を充てんする（昨年度は、減圧不足の場合、参加機関に連絡し、再度減圧したキャニスターの準備を可能としていた）。

(8)フタル酸ジエチルヘキシルの分析方法（共通試料3）

共通試料3（底質試料）は、海域より採取した底質を乾燥して調製したもの（乾泥）であり、試料の量り取りは通常の湿泥試料より少なくする。また、水分をほとんど含んでいないため、試料を量り取った後、必要に応じて水を加えてから分析してもよい。

なお、分析対象項目のフタル酸ジエチルヘキシルは、汚染が分析結果に大きく影響するので、十分注意する。

(9)鉛の分析方法（共通試料4-1）

共通試料4-1（土壌試料1）は、関東ローム土を乾燥して調製したものである。

鉛の分析については、推奨方法に規定しているとおりに試験溶液を調製する（推奨方法4.1(3)の1)のとおりに調製する。その方法は、1mol/l塩酸による溶出操作である。試験溶液中の鉛は「JIS K 0102の54」に従って分析するが、汚染の少ない土壌試料のために低濃度が想定される。

なお、1mol/l塩酸による溶出操作を行って鉛を分析するが、分析結果は上記(2)に示したように試料中の鉛濃度(mg/kg)とする。

(10)ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析方法(共通試料4-2、4-3)

共通試料4-2及び4-3(土壌試料2及び3)は、関東ローム土を乾燥して調製したものである。

(11)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(8)に示したように、フタル酸ジエチルヘキシルの汚染には、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

分析結果等については、「分析結果報告書」に記入する。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

なお、ホームページへの記入が難しい場合には、用紙へ記入する。この場合も、ホームページへの記入方法を参考として記入する。

7. 提出書類

(1) 分析結果報告書 [1] ~ [7]

分析結果報告書 [1] 模擬排ガス吸収液試料 1 (SOx)

分析結果報告書 [2] 模擬排ガス吸収液試料 2 (NOx)

分析結果報告書 [3] 模擬大気試料(揮発性有機化合物)

分析結果報告書 [4] 底質試料(フタル酸ジエチルヘキシル)

分析結果報告書 [5] 土壌試料 1 (鉛)

分析結果報告書 [6] 土壌試料 2 (ダイオキシン類及びコプラナー-PCB)

分析結果報告書 [7] 土壌試料 3 (ダイオキシン類及びコプラナー-PCB)

(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ー-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は、(2)~(4)を提出期限までに提出する。

8. 提出期限

(1) 模擬排ガス吸収液試料、底質試料及び土壌試料 1

ホームページへ記入：平成15年10月17日(金)
用紙へ記入：平成15年10月10日(金)(消印有効)

(2) 模擬大気試料、土壌試料2及び土壌試料3

ホームページへ記入：平成15年11月28日(金)
用紙へ記入：平成15年11月21日(金)(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) 昨年度よりホームページを開設し、報告書の作成を可能としており、ホームページへ記入する場合と用紙へ記入する場合の報告書等の書類の提出期限が異なりますのでご注意ください。
- (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。
- (5) ホームページには、本調査に関することや関連事項を掲載していますので、ご利用ください。

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 模擬排ガス吸収液試料

1.1 SO_x

以下の(1)～(5)の方法に従って、試料中の硫酸イオンの濃度(mgSO₄²⁻/l)を測定する。ただし、空試験については、過酸化水素水(1+25)を調製し、試料と同様に操作する。

分析結果は、二酸化硫黄の濃度として表示する。硫酸イオンから二酸化硫黄の濃度(mgSO₂/l)への換算式は、次のとおりである。

$$\text{二酸化硫黄の濃度 (mgSO}_2\text{/l)} = \text{硫酸イオン濃度 (mgSO}_4^{2-}\text{/l)} \times 0.667$$

(1) 沈殿滴定法(アルセナゾ 法)

JIS K 0103の6.1.2による。

(2) イオンクロマトグラフ法

JIS K 0103の6.2.4による。

ただし、試料中には過酸化水素水が含まれているので注意する。

(3) 沈殿滴定法(トリン法)

JIS K 0103の付属書1の7.2及び7.3による。

(4) 中和滴定法

JIS K 0103の付属書2の3による。

(5) 比濁法(光散乱法)

JIS K 0103の付属書3の3による。

1.2 NO_x

以下の(1)～(3)の方法に従って、試料(実施要領5(1)に従って調製した分析試料)中の硝酸イオン濃度及び亜硝酸イオン濃度(又はそれらの含量)を測定する。ただし、空試験については、0.001mol/l硫酸を調製し、試料と同様に操作する。

分析結果は、二酸化窒素の濃度として表示する。二酸化窒素の濃度(mgNO₂/l)への換算式は、次のとおりである。

$$\text{二酸化窒素の濃度 (mgNO}_2\text{/l)} = \text{硝酸イオン濃度 (mgNO}_3^-\text{/l)} \times 0.742$$

$$\text{二酸化窒素の濃度 (mgNO}_2\text{/l)} = \text{亜硝酸イオン濃度 (mgNO}_2^-\text{/l)} \times 1.000$$

(1) 亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法(Zn-NEDA法)

試料(実施要領5(1)に従って調製した分析試料)の適量を100ml全量フラスコにとり、

J I S K 0 1 0 4 の 5 . 1 . 2 による。

(2) イオンクロマトグラフ法

J I S K 0 1 0 4 の 5 . 3 . 3 による。

(3) フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS法)

試料 (実施要領 5 (1) に従って調製した分析試料) の適量を蒸発皿にとり、 J I S K 0 1 0 4 の 5 . 4 . 3 による。

2. 大気試料

2.1 揮発性有機化合物

分析対象の揮発性有機化合物は、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(6l容器で約100μl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JIS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JIS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(1μg/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(μl/l)表示であるので、重量/体積濃度(μg/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(1μg/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(注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(1μg/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(注2)。
- 【内標準物質】トルエン-d₈($d_4 = 0.943$)、フルオロベンゼン($d_4 = 1.024$)、クロロベンゼン-d₆($d_4 = 1.157$)等を用いる。ここで d_4 は比重(20℃;4℃の水に対して)である。
- 【内標準原ガス(1μg/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(注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1l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 $v(\text{ml}) = 100 \times 22.4(273+t) / 273M$ (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 $v(\mu\text{l}) = 100 / d_4$ (d_4 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(注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(注4)。

(c) クライオフォカス部

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程度の溶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(注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(注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の熔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又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又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(注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70V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 Drye(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)(注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程度に加温しておく)、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人工空気バランスのガス)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(注8)(注9)(注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人工空気バランスのガス)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。試料採取容器内の圧力を測定した後、水100 μ lを添加し、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。充てん後の圧力は、大気圧以上とする。(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 - ラにより行い、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 $^{\circ}$ 、低温濃縮管では90 $^{\circ}$ 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(注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 - 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(注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を選び、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用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める(注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(注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(注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(μg/m³)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(μg/m³)

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)

(5) その他

この方法は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成9年環境庁大気保全局大気規制課)に基づき作成している。

3 . 底質試料

3 . 1 フタル酸ジエチルヘキシル

(1) 試薬(注 1)

【有機溶媒】使用直前に、未開封の残留農薬1000倍試験用(注 2)を使用。

【フタル酸ジエチルヘキシル】市販標準試薬又は特級試薬。

【サロゲート物質(フタル酸ジエチルヘキシル-d₄)】市販標準試薬。

【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、ペリレン-d₁₂)】市販標準試薬。

【無水硫酸ナトリウム】PCB・フタル酸エステル試験用(注 3)。

【塩化ナトリウム】試薬特級を500~700 で8時間加熱後、汚染のないところで放冷したもの。

【精製水(注 4)】逆浸透さらにミリQ処理した精製水(注 5)を活性炭カートリッジ(注 6)に通したもの。(備考 1)

【5%塩化ナトリウム】精製水に5%(W/V)となるように処理済の塩化ナトリウムを加えて、溶解させたもの。

【含水フロリジル】残留農薬試験用(60/100メッシュ)フロリジルを130 で16時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル100gを共栓付き三角フラスコにとり、精製水5.7mL加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで4~5時間放置したもの。

【窒素ガス】窒素ガス吹き付けに使用するガスは高純度窒素ガス(純度99.999%以上)を使用する。ただし、フタル酸エステルの汚染が認められる窒素ガスの場合には、活性炭カートリッジを通して使用する。

【その他の試薬】未開封の特級試薬。

(2) 器具及び装置(注 1)

【含水フロリジルカラム】長さ30cm、内径1cmのガラスカラムに2gのフロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に無水硫酸ナトリウムを1cm積層したもの。

【ロータリーエバポレーター又はKD濃縮装置】

【分液漏斗】SPC摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。この分液漏斗は200 以上の温度で2時間以上加熱(注 7)し、汚染のないところで放冷する。

【共栓付試験管、共栓付遠沈管、ナス型フラスコ等のガラス器具】SPC摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。これらガラス器具は200 以上の温度で2時間以上加熱(注 7)し、汚染のないところで放冷する。

【その他のガラス器具】200 以上の温度で2時間以上加熱(注 7)し、汚染のないところで放冷する。

【超音波照射器(超音波洗浄器でもよい)】底質試料の溶媒抽出に使用する。

【遠心分離器】固液分離に使用する。

【乾燥器】ガラス器具等の加熱に使用する。

【電気炉】塩化ナトリウムの焼成に使用する。

【振とう器】抽出に使用する。

【高速液体クロマトグラフィー用充填カラム】水溶媒有機溶媒両用タイプで排除限界分子量40000以下のポリビニルアルコール系ハードゲル(通称、GPC)をステンレス鋼製分離管(内径は8~20mm、長さは300mm)に充填したもの(注8)。

【高速液体クロマトグラフ(HPLC)】GPCカラムを使用して、フタル酸エステル分画を分取するのに使用する。

【ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)】GCは、キャピラリーカラム対応のもの。MSは、二重収束型もしくは四重極型のもの。

(3) 試験操作

1) 測定用試料液の調製

(a) 試料(乾泥)の適量を正確に共栓付遠沈管100mlにとり、所定量のサロゲート物質(注9)を添加後、アセトニトリル(注10)30mlを加えて5分間振とうする。さらに、超音波洗浄器を用いて10分間超音波抽出を行った後、3000rpmで10分間遠心分離し、上澄液を回収する。この抽出分離操作を計2回行い、このアセトニトリル抽出液を合わせる。以下(b)又は(c)の操作を行って、GC/MS測定用試料液を調製する。

(b) アセトニトリル抽出液の1/4、すなわち15mlをSPC試験管に移し、窒素ガスを穏やかに吹き付けて1~5ml(注11、注12)に濃縮する。この濃縮液をGPCカラムに注入して、フタル酸エステル分画(注13)をSPC試験管に分取する。この分取液を窒素ガスを穏やかに吹き付けて1mlに濃縮(注12)し、更に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、GC/MS測定用試料液(注14、注15、注16)とする。なお、内標準法で測定する場合には、測定用試料液に内標準液を所定量添加する。

(c) アセトニトリル抽出液の1/4、すなわち15mlを予め5%塩化ナトリウム溶液100mlを入れた分液漏斗300mlに加える。これにヘキサン25mlを加え5分間振とう抽出する。この抽出操作を計2回行い、ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、40以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、10ml弱まで濃縮(注17)する。この濃縮液を含水フロリジルカラム(10×300mmのカラムに2gの含水フロリジルをヘキサンで湿式充填し、この上層に無水硫酸ナトリウムを1cmの高さに層積して調製)に負荷する。受器を設置し、1ml強/分の速度で液面をカラムヘッド面まで下げてから、ヘキサン50ml(注18)を同速度で流し、このヘキサン溶出液は捨てる。再び、受器を変えてヘキサンが断続しないようにアセトニトリル/ヘキサン(0.5:100)100ml(注19)を用いて、1ml強/分の速度で溶出させる。この溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、40以下の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約10ml弱まで濃縮(注17)し、更に窒素ガスを穏やかに吹き付けて1ml(注20)にし、GC/MS測定用試料液(注14、注15、注16)とする。なお、内標準法で測定する場合には、測定用試料液に内標準液を所定量添加する。

2) GPCカラムによるフタル酸エステル分画の分取条件(注21)

【使用カラム】ポリビニルアルコール系ハードゲルのGPCカラム(注8)

【移動相】アセトニトリル(注22)

【流速】最高分離能を示す流速

(一例として、内径8mmのShodex Asahipak GF-310HQの場合には0.5~0.6ml/min)

【カラム槽温度】30

3) 空試験液の調製

試料を用いずに「測定用試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試料液を空試験液とする。

4) 標準液の調製(注23)

- (a)各測定対象物質の標準品又は特級試薬をヘキサンに溶解させ、1000mg/l標準原液を調製する。含水フリジルカラムでクリーンアップした場合の試料液の場合には、ヘキサン標準原液を適宜ヘキサンで希釈混合して所定濃度の標準液を5段階以上作製、GPCカラムでフタル酸エステル分画を分取した試料液の場合には、ヘキサン標準原液を適宜アセトニトリルで希釈混合して所定濃度の標準液を5段階以上作製する。
- (b)サロゲート物質は測定対象物質と同様にヘキサンに溶解し100mg/l標準原液を調製する。また、この標準原液の一部をアセトンに溶解して、所定濃度(通常、0.1mg/l)の標準液も調製する。
- (c)内標準物質は各対象物質と同様にヘキサンに溶解し1000mg/l標準原液を調製する。またこの標準原液の一部をアセトンに溶解して、所定濃度(通常、1~10mg/l)の標準液も調製する。
- (d)すべての標準原液及び標準液は暗所-5 以下で保存する。

5) GC/MS測定条件

(a) GC(注24)

【カラム】溶融シリカキャピラリーカラム(30m×0.25mm i.d.、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(2分)-約10 /分-270(10分)

【注入口温度】210~250

【注入法】スプリットレス法(1分後パージ)、1µl注入

【キャリアーガス】He、平均線速度:40cm/秒

【インターフェース温度(又はデテクター温度)】270

(b) MS

【イオン化法】EI

【イオン化電圧】70V

【イオン源温度】220~280(機種により200以下でも可能)

【検出モード】SIM法(注25)又は同等のもの

(c) 定量イオン

【対象物質の測定質量数(m/z)】149

【対象物質の確認用イオン(m/z)】167

【サロゲートの測定質量数(m/z)】153

【内標準物質の測定質量数(m/z)】4-クロロトルエン-d₄:130、ナフタレン-d₈:136、

ビフェニル-d₁₀ : 164、フェナントレン-d₁₀ : 188、フルオランテン-d₁₀ : 212、
クリセン-d₁₂ : 240、ペリレン-d₁₂ : 264

6) 検量線

- (a) 絶対検量線法を用いる場合は、所定濃度の対象物質の標準液をそれぞれ1 μlをGCに注入し、得られた各対象物質のピーク面積値(又は高さ)から対象物質の検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限付近と予想される検出濃度レベルを含む5段階以上とする。
- (b) 内標準法を用いる場合は、所定濃度の対象物質の標準液に所定量の内標準を加え、その1 μlをGCに注入し、対象物質と内標準とのピーク面積値(又は高さ)の比から対象物質の検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限付近と予想される検出濃度レベルを含む5段階以上とする。
- (c) サロゲートを用いる場合は、混合標準液に所定量のサロゲート物質を加え、以下内標準法と同様に行う。

7) 定量及び計算(注26)

- (a) 絶対検量線法を用いる場合は、測定試料液1 μlをに注入し、得られた対象物質のピーク面積値(又は高さ)から検量線により検出量を求める。
- (b) 内標準法を用いる場合は、測定試料液1 μlをGCに注入し、得られた対象物質と内標準とのピーク面積値(又は高さ)の比から検量線により検出量を求める。
- (c) 次に、検出量、GC注入量、試料量及び濃縮率などから試料中の対象物質の濃度を計算する。

試料濃度(μg/g) = 検出量(ng) × 測定用試料液量(ml) / 注入量(μl) / 試料量(g) × 4
4 : 抽出液の1/4から測定用試料液を調製しているための係数

ただし、サロゲートを用いる場合は、測定試料液1 μlをGCに注入し、得られた対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値(又は高さ)の比から検量線により検出量を求める。これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除して算出する。なお、サロゲート物質と内標準物質とのピーク面積値(又は高さ)の比を求め、相対感度係数からサロゲート物質の重量を求め、その時の回収率を求める。この回収率が70~130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

(注1) 有機溶媒、試薬、精製水は定量に支障のないものを使用する。有機溶媒、試薬、精製水、ガラス器具等は汚染を受け易いので、細心の注意を払う。

(注2) 開封と共に、アセトン・アセトニトリルはヘキサンより早くDBP、DEHP等に汚染される。開封後、数時間経過したら、新たに未開封の1000倍残留農薬試験用・PCB試験用を使用する。なお、1000倍残留農薬試験用・PCB試験用のアセトニトリルに比較して、HPLC用のアセトニトリルはDBP、DEHP等の汚染が少ない場合が多い。

(注3) PCB・フタル酸エステル試験用は残留農薬試験用に比較して、DBP、DEHP等の汚染量は約1/3である。

無視できない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、汚染のない場所で放冷してから用いる。

(注4) 市販のミネラルウォーターの中にはフタル酸エステル汚染の比較的少ないものがある。予めチェックすれば、使用可能なミネラルウォーターもある。

(注5) 精製水の貯蔵するタンク等は塩化ビニール製で、かつ空気との接触に活性炭を付けていない場合が多くある。タンク等はテフロン製等にし、空気との接触口は必ず活性炭を付ける。

(注6) 活性炭カートリッジはステンレス製、もしくはテフロン製であることが望ましい。

(注7) ガラス器具等は200℃で2時間以上加熱した後、使用することを推奨する。上水試験方法では500℃で2時間以上加熱した後、Giamらの分析法では320℃で10時間以上加熱した後、使用することを推奨している。ただし、500℃で加熱すると、SPC等の摺り合わせがダメになり、またフタル酸エステルは固化して、除去不可能になる可能性がある。

(注8) 一例として、Shodex Asahipak GF-310HQ

(注9) サロゲート法で測定しない場合には省略する。サロゲート法で測定する場合には測定対象のフタル酸エステルのサロゲート物質を用いて行うことが望ましい。しかし、DBP、DEHP及び他のフタル酸エステル(1～2物質)のサロゲート物質を用いても良い。

(注10) アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

(注11) GPCカラムに1回に注入できる量から、濃縮量を決める。先端濃縮効果が得られるので、内径8mmのGPCカラムでは1回に500μl注入することが可能である。内径8mmのGPCカラムでは1～2mlに濃縮して、数回注入する。

(注12) アセトニトリル抽出液、またはアセトニトリル分画液の入ったSPC試験管は約60の湯浴中に浸けて、窒素ガスを吹き付けると、比較的早く濃縮できる。

(注13) 使用するGPCカラム、及びその内径等により、フタル酸エステルの溶出パターンが異なるので、予めフタル酸エステル分画を確認すること。

試料によっては、フタル酸エステルが溶出後、多数の物質が長時間に渡り、溶出する場合がある。この場合、THF溶媒を注入し、多数の物質を素早く溶出させて、次の操作に移る。

(注14) マススペクトルにより確認する事が望ましい。しかし、マススペクトルの確認ができない場合には、測定質量数と確認イオンのピーク強度比で確認する。

(注15) 夾雑物の除去法として、硫酸処理がある。フタル酸イソプロピル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジフェニルは硫酸処理により加水分解するので、硫酸処理を行えないが、それ以外のフタル酸エステルに対して、硫酸処理は可能である。しかし、硫酸処理により、多数の夾雑物が発生するので、硫酸処理を推奨しない。

(注16) 夾雑物が多い場合には、さらに他のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ(フロリジル、シリカゲルなど)を行う。

(注17) 活性炭で汚染を除去した窒素・空気等で減圧を解除する。

(注18) 含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第1分画には、分子状硫黄が溶出して

くる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、測定用試料液を還元銅カラムに通して、硫黄を除去する。

(注19) 予め含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける物質の溶出パターンと回収率を確認しておく。

(注20) 窒素ガス吹き付けで濃縮する時、絶対に乾固させないこと。

(注21) 高濃度のフタル酸エステル等を注入すると、注入口及び流路のラインを汚すので、特に注意すること。

(注22) アセトンを用いても良いが、アセトンはアセトニトリルに比較して、脂肪等とフタル酸エステルとの分離が多少悪い。

(注23) 対象物質の標準原液・標準液、サロゲート物質の標準原液・標準液、内標準物質の標準原液・標準液は汚染されやすい。汚染が認められた場合には、再度調製する。

(注24) ゴーストがでないGC注入口セプタムを使用する。一例として、スペルコのグリーンセプタム等がある(備考1)。また、GC注入口のインジェクトライナーも油滴等が付着すると、ピークの分離の悪化及びゴーストの原因になるので、清浄な状態が保たれるようにインサートを維持管理する必要がある。

(注25) 十分な感度が得られる場合にはSIM測定の代わりにスキャン測定でもよい。

(注26) 絶対検量線法では定量値のバラッキが大きいので、内標準法又はサロゲート法を推奨する。

(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上、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。これと同等又は同等以上の品質・性能のものを用いても良い。

(4) その他

この方法は、「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、水性生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

4 . 土壌試料

4 . 1 鉛

(1) 試薬

ここに示す試薬類は、塩酸溶出操作に係るものである。
分析に用いる試薬類等はJIS K 0102の54を参照する。

【塩酸】重金属類分析用又はそれと同等以上のもの。

【水】JIS K 0557に定めるA3又はA4の水。

(2) 器具及び装置

JIS K 0102の54を参照する。

(3) 操作

1) 試験溶液の調製

- (a) 試料 6 g以上を量り採り、試料 (単位g) と溶媒 (純水に塩酸を加え、塩酸が 1 mol/l となるようにしたもの : 単位ml) とを重量体積比 3 % の割合で混合する。
- (b) 調製した試料液を室温 (おおむね 25) 常温 (おおむね 1 気圧) で振とう機 (あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に調整したもの) を用いて、2 時間連続振とうする。振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着もしくは溶出しない容器であって、溶媒の 1.5 倍以上の容積を持つものを用いる。
- (c) 振とうにより得られた試料液を 10 分 ~ 30 分程度静置後、必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過してろ液を採り、定量に必要な量を正確に量り採って、これを試験溶液とする。

2) 分析

JIS K 0102の54.1 (フレーム原子吸光法)、54.2 (電気加熱原子吸光法)、54.3 (I C P 発光分光分析法) 又は 54.4 (I C P 質量分析法) に定める方法に従って分析し、試験溶液中の鉛の量を求める。

3) 試料中の鉛濃度の算出

2) で得た試験溶液中の鉛の量を試料 1 kg に含まれる量 (mg/kg) に換算する。

(4) その他

この方法は、「土壌汚染対策法施行規則第 5 条第 4 項第 2 号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」(平成 1 5 年環境省告示第 1 9 号) に基づき作成している。

4.2 ダイオキシン類及びコプラナーPCB

(1) 試薬

- 【ヘキサン、メタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン】残留農薬試験用又は残留PCB試験用に用いるもの。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものを1 μ lをGC/MSに注入したとき、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- 【ノナン、デカン、イソオクタン】試薬特級。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したものを1 μ lをGC/MSに注入したとき、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。
- 【ヘキサン洗浄水】蒸留水をヘキサンで十分に洗浄したもの。
- 【硫酸】試薬特級又は同等以上のもの。
- 【無水硫酸ナトリウム】残留農薬試験用又は残留PCB試験用に用いるもの。
- 【水酸化カリウム、硝酸銀】試薬特級又は同等以上のもの。
- 【シリカゲル】カラムクロマトグラフィ用シリカゲル(PCB分析用、粒径0.063~0.200mm、70~100mesh)(注1)をメタノール洗浄後、ビーカーに入れ、層の厚さを10mm以下にして130で約18時間乾燥して活性化した後、デシケータ内で30分放冷したもの。
- 【2%水酸化カリウム被覆シリカゲル(以後、水酸化カリウムシリカゲルと略称)】シリカゲルに1mol/l水酸化カリウム水溶液を2%(W/W)になるように加えロータリーエバポレーターで約50で減圧脱水し、水分のほとんどが除去された後、80でさらに1時間続けて粉末状にしたもの。調整後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。
- 【44%及び22%硫酸被覆シリカゲル(以後、硫酸シリカゲルと略称)】シリカゲルに硫酸を44%及び22%(W/W)になるように添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調整後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。
- 【10%硝酸銀被覆シリカゲル(以後、硝酸銀シリカゲルと略称)】シリカゲル1g当たり40%(W/W)硝酸銀(試薬特級)水溶液を0.25ml加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去したもの。調製中は褐色フラスコを使用し、極力遮光すること。調製後、密閉できる褐色瓶に入れデシケータ中に保存する。
- 【アルミナ】カラムクロマトグラフィ用アルミナ(塩基性又は中性、活性度1、70~230mesh)(注2)を使用する。あらかじめ活性化したものが入手できる場合は、そのまま使用してもよいが、保存期間や保存状態により活性度が著しく異なるので、カラムからの溶出条件を調べる必要がある。活性化する場合には、ビーカーに層の厚さを10mm以下にして入れ130で18時間乾燥、もしくは、シャーレに層の厚さを5~10mmにして入れ500~550で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で室温まで放冷する。調整後、密閉できる試薬瓶中に保存する。なお、使用するアルミナによる汚染がないことを調べておくこと。
- 【標準物質】同定及び定量に使用する標準物質はJIS K 0311の表3又はJIS K 0312の表3による。
- 【標準液】市販の混合溶液を用いて検量線作成に応じて希釈したものを用意する(JIS K 0311の表4又はJIS K 0312の表4参照)。

【内標準物質】¹³C又は³⁷C 1でラベルされたものを用いる。JIS K 0311の表4又はJIS K 0312の表4による。

【内標準液】市販の混合溶液を用いて、内標準として添加する量及び検量線作成に応じて希釈したものを用意する（JIS K 0311の表4又はJIS K 0312の表4参照）。

（注1）市販のシリカゲルとしては、ワコーゲルS-1（和光純薬工業）がある。（備考1）

（注2）市販のアルミナとしては、Aluminium oxide90（メルク社）がある。（備考1）

（備考1）ここに示す商品は、マニュアルの使用者のために、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。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

（2）器具及び装置

分析に用いる器具はブランク試験を行い、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析に影響をおよぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

1）前処理器具

【シリカゲルカラムクロマト管】内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化したシリカゲル3gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの（注3）。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【多層シリカゲルクロマトカラム管】内径15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5g、22%硫酸シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3g及び無水硫酸ナトリウム6gを順次充てんし、多層シリカゲルカラムを作製する（注3）（注4）（注5）。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【アルミナカラムクロマト管】内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化したアルミナ10gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの（注3）。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【濃縮器】クデルナーダニッシュ（KD）濃縮器又はロータリーエバポレータを使用する。

2）ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）

二重収束型の質量分析計を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC-HRMS）で、2,3,7,8-TeCDD 0.2pg以下までの分析感度を有するものを使用する。

【カラム恒温槽】恒温槽の温度制御範囲が50～350℃であり、分析対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なものを使用する。

【キャピラリーカラム】内径0.25～0.32mm、長さ25～60mmの熔融シリカ製のものであって、内面にシアノプロピル系の強極性の物質をコーティングしたもの又はこれと同等の分離性能を有するもの（注6）を使用する。

【検出器（MS）】二重収束型のもので分解能(M/ M)10000以上の高分解能で分析できるものを使用する。イオン源は、温度を250～350℃に保つことができ、電子衝撃イオン化法

(以後、E I法と略称)が可能で、イオン化電圧が35~70V程度のもを使用する。検出法として選択イオン検出法(以後、S I M法と略称)で定量できるもので、S I M法における周期を最大1秒以下にでき、ロックマス方式が可能なものを使用する。

【試料導入部】試料の全量を再現性良く導入できるもの(スプリットレス又はオンカラム方式)を使用する。

【キャリアーガス】高純度ヘリウム(純度99.999%以上)を使用する。

(注3)カラムクロマトグラフィにおいて使用する充てん剤や溶媒の種類及び量はフライアッシュ抽出液等を用いて分画試験を行って決めなければならない。

(注4)硝酸銀シリカゲルは、土壤試料のように硫黄化合物が含まれる試料の硫黄分を除去するのに有効である。

(注5)硫酸シリカゲルは、有機化合物が多量に含まれる試料の有機化合物を除去するのに有効である。

(注6)2,3,7,8-位塩素置換異性体を含む全ての異性体についてそれぞれ分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。様々な要因を考慮し、2種類以上の極性の異なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。SP-2331(スペルコ社製)、HP-5(H P社製)、DB-17(J&W社製)等がある。

(備考1)

(3) 操作

1) 抽出

試料の適量を円筒ろ紙に入れ、16時間以上のトルエンソックスレー(注7)抽出を行う。この抽出液を定容して粗抽出液とし、その適量を分取し(注8)適正な種類及び量の内標準物質(クリーンアップスパイク)(注9)を加え、5ml程度に濃縮し、ついで窒素気流(注10)によりトルエンを除去し、約500 μ lとする。

別に操作ブランク試験用も同様に操作して抽出する。

(注7)セルロース製の円筒ろ紙を使用する場合は、使用に先立ってアセトン洗浄し、さらにトルエンでソックスレー抽出器を用いて予備洗浄する。ガラス又は石英繊維製のものを使用する場合は同様に予備洗浄するか、または400℃で数時間加熱処理を行う。抽出に用いるトルエンは残農薬試験用又は残農PCB試験用とする。

(注8)通常1/2量。再分析の必要な場合もあるので、一定期間粗抽出液を保存する。

(注9)少なくとも各塩化物ごとに1種類以上の¹³C又は³⁷C1でラベルされた2,3,7,8-PCDDs、PCDFsを0.5~2ng加える。

(注10)窒素気流による濃縮作業によって溶液が飛散しないように、また完全に乾固させないように注意する。

2) クリーンアップ

以下の(1)硫酸処理及び(2)シリカゲルカラムクロマトグラフィの操作、または(3)多層シリカゲルカラムクロマトグラフィを行った後、(4)の操作を行う。

(1) 硫酸処理

- (a) 1) 抽出で調製した抽出液を分液漏斗(300ml)にヘキサンで洗い込みながら移し入れ、50~150mlとする。濃硫酸を10~20ml加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返す(注11)。
- (b) ヘキサン層をヘキサン洗浄水50mlで3~4回洗浄し、ほぼ中性になったら、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約3mlに濃縮する。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (c) 操作ブランク試験用の抽出液も同様に操作してシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (d) 必要な場合は、硫黄分除去のために硝酸銀処理又は銅チップ処理を行う。具体的には硝酸銀シリカゲル又は銅チップ(塩酸処理した銅線を細かく切ったもの)をカラムにつめて、試料液を通過させる。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (a) シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、(1)で調製した試料液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、ヘキサン150mlで滴下速度約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度でゆっくり流し溶出する。
- (b) 溶出液は濃縮器で約3mlに濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (c) (1)で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。

(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (a) 多層シリカゲルカラムをヘキサンで洗浄後、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。
- (b) 1) 抽出で調製した抽出液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。
- (c) ヘキサン5mlで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。
- (d) ヘキサン3mlをカラムに流入した後、ヘキサン120mlの入った滴下用分液ロートをクロマト管の上部に装着し、ヘキサンを滴下速度約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度でゆっくり流し溶出する。
- (e) 溶出液を濃縮器で濃縮し、アルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。
- (f) 操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。

(4) アルミナカラムクロマトグラフィ(注12)(注13)

【ダイオキシン類用】

- (a) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、(2)又は(3)で調製した試料液の1/2量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、2% (V/V)ジクロロメタン含有ヘキサン100mlを滴下速度約2.5ml/min (毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。念のためこの画分を保管する。
- (b) さらに50% (V/V)ジクロロメタン含有ヘキサン150mlを滴下速度約2.5ml/min (毎秒1滴程度)で流して第2画分を得る。
- (c) 第2画分を濃縮器で約1mlに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注14)。次に、ノナン(注15)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注16)し、一定量(20~100µl)にする。これをGC/MS分析用溶液とする。
- (d) (2)又は(3)で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してGC/MS分析用溶液とする。

【コプラナーPCB用】

- (a) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、(2)又は(3)で調製した試料液の1/2量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層の上端まで下げ、ヘキサン30~40mlで洗浄後(鎖状炭化水素等画分)、5% (V/V)ジクロロメタン含有ヘキサン120mlを滴下速度約2.5ml/min (毎秒1滴程度)で流す(PCB画分)。
- (b) PCB画分を濃縮器で約1mlに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注14)。次に、ノナン(注15)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注16)し、一定量(20~100µl)にする。これをGC/MS分析用溶液とする。
- (c) (2)又は(3)で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してGC/MS分析用溶液とする。

(注11) 濃硫酸の添加作業は硫酸と有機物の反応による発熱のため溶媒の突沸が起こることがあるので十分注意し、数ml程度の添加から始め、着色の度合いにより徐々に加える。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

(注12) アルミナカラムクロマトグラフィによる方法でGC/MS分析に妨害等の支障をきたす場合には、さらにクリーンアップを目的として活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィによる方法、または活性炭カラム高速液体クロマトグラフィによる方法、あるいは両方をアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに用いてもよい。(備考2)

(注13) アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TeCDD及び1,3,6,8-TeCDF等が第1画分に溶出する。また八塩化物が50%ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量ではすべて第2画分に溶出しきれない場合もあり、これについても分画試験で確認する。

(注14) 窒素の吹き付けによりダイオキシン類が揮散する可能性があるため、窒素流量や残液量には十分注意する必要がある。

(注15) トルエン、デカン又はイソオクタンを用いてもよい。

(注16) 注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。シリンジスパイクには、クリーンアップスパイクで使用した以外の内標準物質を用いる。例えば、¹³C₁₂-1,2,3,4-T

eCDD、³⁷Cl-2,3,7,8-TeCDD、¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF。

(備考2) 活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィ及び活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)は以下のように行う。

A. 活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィ

- (a) 内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に無水硫酸ナトリウム10mm、活性炭埋蔵シリカゲル(注17) 1g、無水硫酸ナトリウム10mmを積層して乾式充填した活性炭カラムをトルエンで十分洗浄した後、ヘキサンで十分に置換する。
- (b) (2)又は(3)の試料液あるいは(4)【ダイオキシン類用】で得た第2画分の濃縮液を濃縮器で約1mlに濃縮し、パストゥールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れる。次に、25%(V/V)ジクロロメタン含有ヘキサン150ml~200mlを滴下速度約2.5ml/minで流して溶出する。
- (c) 次いで、トルエン200mlを流して溶出する。この画分にダイオキシン類が含まれる。
- (d) トルエン画分を濃縮器で約1mlに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注14)。次にノナン(注15)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注16)し、一定量(20~100µl)にする。これをGC/MS分析用溶液とする。
- (e) (2)又は(3)あるいは(4)【ダイオキシン類用】で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してGC/MS分析用溶液とする。

B. 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)

B-1 ダイオキシン類のための精製方法

- (a) 流路切替バルブを装着したHPLCに活性炭カラム(例、内径4.6mm、長さ100mm)(注18)を移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、移動相流量を2ml/minに設定する。検出器として吸光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。
- (b) 移動相をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、移動相をヘキサンに換えカラム及び装置の流路内を置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。
- (c) (2)又は(3)の試料液あるいは(4)【ダイオキシン類用】で得た第2画分を濃縮し、0.1~0.5mlのヘキサン溶液としておく。これを活性炭カラムに注入し、移動相を30%(V/V)トルエンを含むヘキサン溶液に換え20分間流し、溶出液40mlを分取して第1画分を得る。
- (d) 次いで、オーブンを50℃に加熱し、カラムでの移動相の流れの向きを逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30mlを分取して第2画分を得る。ここには、ダイオキシン類が含まれている。
- (e) 第2画分を濃縮器で約1mlに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注14)。次にノナン(注15)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注16)し、一定量(20~100µl)にする。これをGC/MS分析用溶液とする。
- (f) (2)又は(3)あるいは(4)【ダイオキシン類用】で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してGC/MS分析用溶液とする。

B-2 ダイオキシン類及びコプラナーPCBのための精製方法

- (a) 流路切替バルブを装着したHPLCに活性炭カラム(例、内径4.6mm、長さ100mm)(注18)を移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、移動相流量を2ml/minに設定する。検出器として吸光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。
- (b) 移動相をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、移動相をヘキサンに換えカラム及び装置の流路内を置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。
- (c) (2)又は(3)の試料液あるいは(4)の【コプラナーPCB用】で得た第2画分を濃縮し、0.1~0.5mlのヘキサン溶液としておく。これを活性炭カラムに注入し、移動相をヘキサンのまま4分間流し、溶出液40mlを分取して第1画分とする。ここにはジオルトコプラナーPCBが含まれている。
- (d) 次いで、移動相を50%(V/V)ジクロロメタンを含むヘキサン溶液として20分間流し、溶出液40mlを分取して第2画分とする。ここにはモノルトコプラナーPCBが含まれている。
- (e) さらに、移動相を30%(V/V)トルエンを含むヘキサン溶液として20分間流し、溶出液40mlを分取して第3画分とする。ここには、ノンルトコプラナーPCBが含まれている。
- (f) 最後に、オーブンを50℃に加熱し、カラムでの移動相の流れの向きを逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30mlを分取して第4画分を得る。ここには、ダイオキシン類が含まれている。
- (g) 第1~第4までの画分をそれぞれ濃縮器で約1mlに濃縮し、さらに窒素気流により溶媒を揮散除去する(注14)。次にノナン(注15)溶液のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加(注16)し、一定量(20~100µl)にする。これをGC/MS分析用溶液とする。
- (h) (2)又は(3)あるいは(4)の【コプラナーPCB用】で調製した操作ブランク試験用の試料液も同様に操作してGC/MS分析用溶液とする。

(注17) 活性炭埋蔵シリカゲルとしては、和光純薬製のものとしてダイオキシン分析用がある。(備考1)

(注18) HPLC用活性炭カラムとしては、Hypersil製Hypercarb(porousgraphitized carbon)がある。(備考1)

3) ガスクロマトグラフ質量分析計による分析操作

(1) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MSの分析条件として、以下の例示はマニュアル策定のための実証調査で用いられたものである。これを参考にして適宜設定する。

【ガスクロマトグラフ(GC)の例】

- (a) 分析対象物質 : TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
使用カラム : SP-2331 0.32mm i.d. x 60mm、0.2µm(film)
カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20℃/分昇温) 180 (3分保持) (3℃/分昇温)
260 (25分保持)

- 注入温度 : 260
 注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)
 (b)分析対象物質 : PeCDDs、HxCDDs、HxCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
 使用カラム : SP-2331 0.32mm i.d. × 60mm、0.2 μm(film)
 カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 210 (3 /分昇温)
 260 (25分保持)
 注入温度 : 260
 注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)
 (c)分析対象物質 : HpCDDs、HpCDFs、OCDD、OCDFの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
 使用カラム : DB-17 0.32mm i.d. × 30mm、0.15 μm(film)
 カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 200 (10 /分昇温)
 280 (5分保持)
 注入温度 : 280
 注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 90秒)
 (d)分析対象物質 : Co-PCBs
 使用カラム : 溶融シリカキャピラリーカラム DB-5、HT8等
 0.22mm i.d. × 50mm、0.25 μm(film)等
 カラム温度 : 130 (1分保持) (20 /分昇温) 220 (5 /分昇温)
 300 (保持)
 注入温度 : 280
 注入方法 : スプリットレス (スプリット保持時間 : 60 ~ 90秒)

【質量分析計 (MS) の例】

- 分解能 (M/ M) : 10000以上
 イオン化電圧 : 40 ~ 70V
 イオン化電流 : 300 ~ 1000 μA
 イオン源温度 : 260

【検出法】

質量校正 (ロックマス) に当たっては、MS に質量校正用標準物質 (PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 (M/ M 10000以上、10% Valley) 等を分析目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は保存する必要がある。

(2) 試料の分析 (SIM法)

- (a) 試料と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオン及びロックマス用の質量数を設定する (JIS K 0311又はJIS K 0312の表5、6による)。
 (b) PFKガスを流しながらロックマスの応答が安定したら、2)で調製したGC/MS分析用溶液の1 ~ 2 μlをGC/MSに注入して、分析を行う。
 (c) (a)で設定した各塩化物の質量数についてクロマトグラムを記録し、2つのモニターイオンのピーク面積の比を計算する (注19)。

(d)分析終了後、定量作業に入る前に個々の試料毎にロックマスのモニターチャンネルの確認を行う（注20）。

(e)各塩化物の質量数とそれに対応する内標準物質（クリーンアップスパイク；cs）の質量数のイオンのピーク面積の比を計算し、(3)で求めた対応する相対感度係数（RRFcs）を用いて次式により試料抽出液全量中の各対象塩化物の量（Qs：ng）を算出する（注21）。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_{cs}} \times \frac{Q_{cs}}{RRF_{cs}}$$

Qs：試料液全量中の異性体の量（ng）

As：異性体のピーク面積

Acs：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

Qcs：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）（注22）

RRFcs：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（注23）

(f)内標準物質（クリーンアップスパイク）のピーク面積と内標準物質（シリンジスパイク；ss）のピーク面積の比及び対応する相対感度係数（RRFss）を用いて次式により回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する（注24）。

$$\text{回収率（\%）} = \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{cs}}$$

Ars：対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Qrs：対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量（ng）

RRFrs：対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度

Qcs：クリーンアップスパイク内標準物質の添加量（ng）（注25）

(3)検量線の作成

(a)ダイオキシン類については、各塩化物に対して0.2ng/ml～1μg/mlの濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する（注26）。この標準濃度系列には定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとして内標準物質をTeCDD～HpCDD及びTeCDF～HpCDFでは0.2～1ng、OCDD及びOCDFでは0.4～2ng添加しておく。

コプラナーPCBについても、各塩化物に対して、0.2ng/ml～1μg/mlの濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製し、定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとしてコプラナーPCBの内標準物質の一定量（20～100ng/mlの濃度になる量）を添加しておく。

(b)(a)で調製した標準濃度系列の1μlをGC/MSに注入し、(2)の操作を行って、各塩化物のクロマトグラムを記録する。

(c)標準濃度系列毎に各塩化物の2つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、天然存在比とほぼ一致することを確認する（注19）。

(d)各塩化物の質量数及び内標準物質の質量数のイオンのピーク面積を求め、各塩化物の対応する内標準物質（クリーンアップスパイク）に対する面積の比と注入した標準溶液中の

各塩化物と内標準物質（クリーンアップスパイク）の濃度比を用いて検量線を作成し、相対感度係数（RRFcs）を算出する（注27）。

また、内標準物質（クリーンアップスパイク）の内標準物質（シリンジスパイク）に対する濃度の比とピーク面積の比を用いて相対感度係数（RRFss）を算出する。

(4) 操作ブランク試験用の試料液の分析

2) の操作によりクリーンアップを行った操作ブランク試験用のGC/MS分析用溶液について(2)の分析操作を行って、各塩化物の操作ブランク値を分析する（注28）（注29）。

(5) 相対感度係数（RRF）の変動の確認

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の分析操作を行って相対感度係数（RRF）の変動を確認する（注30）。

（注19）SIMクロマトグラム上の2つ以上のモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものとはほぼ同じであり、同位体の天然存在比に対して±15%（定量下限付近の濃度によっては±25%）以内であれば定量する。天然存在比から推定されるイオン強度比はJIS K 0311の表10又はJIS K 0312の表9を参照する。

特に、2,3,7,8-位塩素置換異性体は、得られたSIMクロマトグラム上のピークの良好な分離とともに保持時間が標準物質とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間も標準物質と一致することで同定を行う。また標準物質のない異性体の同定については、文献などを参照して同定する。

（注20）ロックマスチャンネルのクロマトグラムが波を打つなどの変動があった場合で、特に分析対象物質の出現位置においてこの現象が認められた場合には、正確にピークを捕らえていない可能性があり大きな精度低下が生じているため、その成分については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

（注21）2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は対応する標準物質を用いて行う。その他の異性体の定量については、各塩化物毎に存在する2,3,7,8-位塩素置換体と同じ感度を持つものとして計算する。

（注22）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23）2,3,7,8-位塩素置換体以外の異性体については、各塩化物ごとに2,3,7,8-位塩素置換体の相対感度の平均値を用いる。

（注24）クリーンアップスパイクの回収率が50%以上、120%以下の範囲から外れるときは再度粗抽出液から前処理を行い再分析する。

（注25）内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

（注26）この濃度範囲は検出下限に近い低濃度を含み、GC/MSのダイナミックレンジ内でなければならない。

（注27）検量線作成時の試料を分析して、(3)の(d)で得られたRRFとの比較を行うとともに、濃度既知の標準試料を同時に分析して検量線の検定を行う。

（注28）この操作は試料分析に先立って行い、操作ブランク値を土壤中ダイオキシン類

濃度に換算した値が目標定量下限値（ダイオキシン類の四～五塩化物は1 pg/g、六～七塩化物は2 pg/g、八塩化物は5 pg/g。コプラナーPCBは1 pg/g）を越える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度分析し、操作ブランク値を十分低減してから試料を分析しする。

（注29）特定のピークが妨害を受けた時、原則としてそのデータは使用できないが、そのピークの分析値に対して操作ブランク値が30%以下であれば、そのデータを使用してもよい。

（注30）内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認し、これを越えて感度の変動する場合にはその原因を取り除き、それ以前の試料の再分析を行う。さらに保持時間については、比較的短い間に変動（通常、一日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の再分析を行う。

（4）数値の取り扱い

1）検出下限、定量下限（注31）

(1)装置の検出下限、定量下限

定量下限付近の検量線用の標準液（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）をGC/MSで測定し、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。この操作を5回以上繰り返して、得られた測定値（pg）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（試料における）検出下限、定量下限

定量下限付近の標準液をGC/MSで測定し、（3）の3）(2)の操作を行って分析値（ Q_s : ng）を求め、（4）の2）の「濃度の算出」の Q_s に代入して土壤中の濃度（pg/g）を算出する（ただし、濃度算出に用いる数値は試料と同じものを使用する）。同一試料を5回以上分析して求めた標準偏差（ s ）から、その3倍を測定方法の検出下限、10倍を測定方法の定量下限とする。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を分析し、標準液と操作ブランク値分析のうち、大きい方の標準偏差を用いて算出する（注32）。

この分析は装置の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

(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、試料測定時の検出下限（pg/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（pg/g）を求める。

(注31) 検出下限は、有効数字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32) 検出下限が目標定量下限(注28参照)より大きい場合には、器具、装置等をチェックして、目標定量下限以下になるように調整する。

2) 濃度の算出

3) の(2)で得られた各異性体の量から、次式を用いて試料中の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t) \times 1000}{W}$$

C : 分析対象物質の濃度 (pg/g)

Q_s : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量 (ng)

Q_t : 操作ブランク試験用試料液中の各分析対象塩化物の量 (ng)

操作ブランク試験を行わない場合には前もって管理している操作ブランク値を用いる。

W : 試料量 (g)

(5) 分析結果の表示 (注33)

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別の欄に記載する。また、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33) 分析結果は、有効数字2桁として表示する。

(6) その他

この方法は、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」(平成12年環境庁水質保全局土壌農薬課)に基づき作成している。