

# 平成16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. 廃棄物試料（重金属類分析用）

試料中の重金属類（カドミウム、鉛及び砒素）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。

#### b. 模擬ガス試料（臭気分析用）

試料中の臭気指数を測定対象とする。

### (2) 高等精度管理調査

#### a. 底質試料（フタル酸ジエチルヘキシル分析用）

試料中の内分泌攪乱作用が疑われる物質（フタル酸ジエチルヘキシル）の1項目を測定対象とする。

#### b. 土壌試料（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。

c. 模擬水質試料(芳香族化合物分析用)

試料中の芳香族化合物(ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン)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。

注)平成16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
廃棄物試料：重金属類	・産業廃棄物に係る判定基準項目である。
ガス試料：臭気指数	・悪臭防止法における規制項目であり、規制基準が設定されている。
底質試料：内分泌攪乱作用が疑われる物質(フタル酸ジエチルヘキシル)	・環境中からの検出頻度が大きい。 ・外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目である。 ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。
土壌試料：ダイオキシン類及びコプラPCB	・土壌環境基準項目であり、環境基準が設定されている。 ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。
水質試料：芳香族化合物	・環境中からの検出頻度が大きい。 ・外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目である。

### 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	廃棄物試料 (重金属類分析用)	約80g	ポリフェン 製瓶	1	下水汚泥の焼却残渣を乾燥し100meshのふるいを通したのもの
共通試料 2	模擬ガス試料 (臭気分析用)	約5.5l	プラスチック 缶	1	窒素バランスのガス 5.5l (約8気圧)
共通試料 3	底質試料 (フタル酸ジエチルキ ン分析用)	約30g	ガラス製瓶	1	乾燥した底質で100meshの ふるいを通したのもの
共通試料 4	土壌試料 (ダイオキシン類及び コプラ-PCB分析 用)	約50g	ガラス製瓶	1	乾燥した土壌で100meshの ふるいを通したのもの
共通試料 5	模擬水質試料 (芳香族化合物 分析用)	約10ml	ガラス製ア ンプル	3	エタノール溶液

注) 共通試料 5 ( 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 ( 1 ) に示す希釈方法に従って分析用試料を作成する。

### 4 . 分析方法

共通試料 1 については、「底質調査方法」( 昭和 6 3 年環境庁水質保全局水質管理課 ) 及び JIS K 0102 に定める方法により分析する。

共通試料 2 については、「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」( 平成 7 年環境庁告示第 6 3 号。以下、「臭気測定方法告示」という ) に定める方法により分析する。

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 1 0 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 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。 ) 及び土壌汚染に係る環境基準」( 平成 1 0 年環境庁告示第 6 8 号。以下、「環境基準告示」という ) により分析する ( 詳細は、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」( 平成 1 2 年環境庁水質保全局土壌農薬課 ) に定める方法による ) 。ただし、この「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出は必ず行い、それ以外の抽出方法により分析してもよい。

共通試料5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。なお、この「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定するガスクロマトグラフ質量分析法に代えて高速液体クロマトグラフ法により分析してもよい。

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) 廃棄物試料（重金属類）

分析方法	カドミウム、鉛	砒素
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法		
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
水素化物発生原子吸光法		
ICP発光分光分析法		
水素化物発生ICP発光分光分析法		
ICP質量分析法		

注) : 底質調査方法  
:(JIS K 0102や排水の検定方法等に採用されている)

(2) 模擬ガス試料（臭気）

分析方法	臭気指数
三点比較式臭袋法	

注) : 臭気測定方法告示

(3) 底質試料（内分泌攪乱作用が疑われる物質）

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) : 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（ダイオキシン類及びコプラ-PCB）

分析方法	ダイオ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) : ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル

(5) 水質試料（芳香族化合物）

分析方法	芳香族化合物
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	
高速液体クロマトグラフ法	

注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルには規定されていない

注2) 芳香族化合物：ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン及び4-ニトロトルエン

【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)
廃棄物試料 カドミウム 鉛 砒素	-	産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 (詳細は、「JIS K 0102」等による)	-
ガス試料 臭気指数	10～21 (敷地境界線における規制基準の範囲)	臭気測定方法告示に定める方法	-
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	0.025 µg/g
土壌試料 ダイオキシン類及びコプラ-PCB	1000pg/g (土壌環境基準)	環境基準に定める方法(詳細は、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」による)	-
水質試料 芳香族化合物	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	0.01 µg/l

## 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 (重金属類分析用、廃棄物試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

#### 共通試料 2 (臭気分析用、模擬ガス試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、暗所に保存する。

#### 共通試料 3 (フタル酸ジエチルヘキシル分析用、底質試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

#### 共通試料 4 (ダイオキシン類及びコプラナー PCB 分析用、土壌試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

#### 共通試料 5 (芳香族化合物等分析用、模擬水質試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

試料を水で正確に 1000 倍に希釈し、分析用試料を調製する。例えば、水の入った全量フラスコ 2000 ml に試料 2 ml を添加した後、水を標線まで加えて混合する。分析用試料を調製後、直ちに分析する。

### (2)分析結果の表示

共通試料 1 については、試料 1 kg 当たりの重金属等の 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、試料の臭気指数を報告する。

共通試料 3 については、試料 1 g 当たりのフタル酸ジエチルヘキシルの  $\mu\text{g}$  ( $\mu\text{g/g}$ ) 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 については、試料 1 g 当たりの pg ( $\text{pg/g}$ ) として報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

共通試料 5 については、上記(1) で希釈して調製した分析用試料 1 リットル当たりの  $\mu\text{g}$  ( $\mu\text{g/l}$ ) として報告する。

### (3)測定回数

共通試料 1 の廃棄物試料については、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 ~ 5 の分析については、測定回数 1 回以上とし、1 回の場合にはその分析結果、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。なお、複数回測定で分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、平均値とせず、別途報告する。

(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 1、3、及び 4 とともに、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）。

なお、試料は十分な量を送付しており、残部については内部精度管理用等に利用されるとよい。

#### (5) 重金属類の分析方法（共通試料 1）

共通試料 1（廃棄物試料）は、下水汚泥の焼却残渣を乾燥して調製したものであり、重金属類の濃度は一般的な土壌程度か、それ以上と想定される。試料中には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。

共通試料 1 中の重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、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) 臭気指数の分析方法（共通試料 2）

共通試料 2（模擬ガス試料）は、窒素ベースのガス試料であり、判定試験における当初希釈倍数は空気により 10 倍以上とする。また、パネルは 6 人とする。

#### (7) 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）中のフタル酸ジエチルヘキシルは、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、「推奨方法」に基づき以下のように追跡調査として実施する。

試料、項目	追跡調査の概要
底質試料 フタル酸ジエチル ヘキシル	・ 試料は乾泥であり、試料の量り取り量は 4 g 程度以下とする（注）。 ・ クリーンアップ操作は必ず行う。

（注）水分 80% と想定した湿泥 20 g は、乾泥 4 g に相当する。

なお、この共通試料 3 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、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。

#### (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）

共通試料 4（土壌試料）中のダイオキシン類及びコプラナー PCB 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、以下のように追跡調査として実施する。

試料、項目	追跡調査の概要
土壌試料 ダイオキシン類及 びコプラナーPC B	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 試料の量り取り量は10g程度にするとよい。</li> <li>・ 抽出方法としては、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出を実施し（16時間以上のトルエンソックスレー抽出を行う）、分析結果報告書〔6〕に記入する。</li> <li>・ 可能であれば、他の抽出方法により分析し、分析結果報告書〔7〕に記入する。</li> </ul>

#### (9)芳香族化合物の分析方法（共通試料5）

共通試料5（水質試料）は、上記(1)に示したように水で希釈して分析用試料を作成するが、その操作において汚染に十分注意する。

#### (10)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。

### 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。

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。なお、ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、用紙に記入する。

### 7．提出書類

#### (1) 分析結果報告書

分析結果報告書〔1〕廃棄物試料（カドミウム）

分析結果報告書〔2〕廃棄物試料（鉛）

分析結果報告書〔3〕廃棄物試料（砒素）

分析結果報告書〔4〕模擬ガス試料（臭気指数）

分析結果報告書〔5〕底質試料（フタル酸ジエチルキシル）

分析結果報告書〔6〕土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）

（「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出）

分析結果報告書〔7〕土壌試料（ダイオキシン類及びコプラナーPCB）

（「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー以外の抽出）

分析結果報告書〔8〕模擬水質試料（ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェン、4-ニトロトルエン）

#### (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)(1)をホームページへ記入された場合、(2)～(4)もホームページからの送付が可能です。ただし、この場合においても下記8の提出期限までに提出する(分析結果報告書[4]については、(2)及び(3)を提出しなくてよい)。

## 8. 提出期限

(1) 廃棄物試料、模擬ガス試料、底質試料及び模擬水質試料

ホームページへ記入：平成16年10月29日(金)

用紙へ記入：平成16年10月22日(金)(消印有効)

(2) 土壌試料

ホームページへ記入：平成16年11月26日(金)

用紙へ記入：平成16年11月19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) ホームページによる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きます。

(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16年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

### 1. 廃棄物試料

#### 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に正確に量りとる。

(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(注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(注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(注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。

### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

## (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(注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(注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(注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(注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)。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (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(1μgCd/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(0.1μgCd/ml)】カドミウム標準液(1μgCd/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(0.1μgCd/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100μl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10~50μl)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) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)及びJIS K 0102に基づき作成している。

#### (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 $\mu$ 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ICP発光分光分析装置のプラズマ Torch中に噴霧し、波長214.438nmの発光強度(指示値)を読みとる(注1)(注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 $\mu$ 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、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。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)及びJIS K 0102に基づき作成している。

### (5) ICP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(1μgCd/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(0.05μgCd/ml)】カドミウム標準液(1μgCd/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(注1)(注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(1μgCd/ml又は0.05μgCd/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(1µgCd/ml又は0.05µgCd/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。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)及びJIS K 0102に基づき作成している。

## 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、1.1の(1)の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。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (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(2)の3)の(a)~(i)の操作を行う(注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、1.1の(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)~(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)。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (3) 電気加熱原子吸光法

#### 1) 試薬

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

【鉛標準原液(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 $\mu$ gPb/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(1 $\mu$ gPb/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 $\mu$ 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 $\mu$ 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、1.1の(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) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)及びJIS K 0102に基づき作成している。

### (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(10µgPb/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トーチ中に噴霧し、波長220.351nmの発光強度(指示値)を読みとる(注1)(注2)。

(b)空試験として、1.1の(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(10µgPb/ml)を段階的に全量フラスコ100mlにとり、試料と同じ条件になるように酸を加え、水を標線まで加えた後、試料と同様に操作を行って指示値を読みとる。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(10µgPb/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。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」（昭和63年環境庁水質保全局水質管理課）及びJIS K 0102に基づき作成している。

### (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(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。

【鉛標準液(50ngPb/ml)】鉛標準液(1μgPb/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(注1)(注2)。

(b) 空試験として、1.1の(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。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」（昭和63年環境庁水質保全局水質管理課）及びJIS K 0102に基づき作成している。

### 1.3 砒素

#### (1) ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

##### 1) 試薬

【よう化カリウム溶液(20w/v%)】よう化カリウム20gを水に溶かして100mlとする。

【塩化すず(II)溶液】塩化すず(II)二水和物40gを塩酸に溶かし、塩酸で100mlとする。小粒のすず2~3個を加え褐色瓶に入れて保存する。使用時に水で10倍に薄める。

【酢酸鉛溶液(10w/v%)】酢酸鉛三水和物12gを酢酸1~2滴と水に溶かして100mlとする。

【亜鉛】JIS K 8012〔亜鉛(試薬)〕の砒素分析用(砂状)(1000~1410μm)

【ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液】N,N-ジエチルジチオカルバミン酸銀0.25gとプルシン二水和物0.1gをクロロホルムに溶かして100mlとし、暗所に保存する(注1)。

【砒素標準液(0.1mgAs/ml)】三酸化二砒素0.132gを水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)2mlに溶

かした後、水を加えて500mlとし、次に硫酸(1+10)を加えて微酸性とする。これを全量フラスコ1000mlに移し、水を標線まで加える。またはJIS K 0026(砒素標準液)のAs100を用いる。

【砒素標準液(0.001mgAs/ml)】砒素標準液(0.1mgAs/ml)10mlを全量フラスコ1000mlにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。またはJIS K 0026(砒素標準液)のAs1を用いる。

(注1)ジエチルジチオカルバミン酸銀のピリジン溶液(0.5w/v%)を用いてもよい。

## 2) 試験溶液の調製

- (a) 試料の適量をビーカー200mlに10mgのけたまで量り取る。
- (b) 硝酸15ml、硫酸(1+1)15mlを加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で静かに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(注2)。
- (c) 液量が約15mlになったら、一旦ビーカーを熱板からおろし、硝酸10mlを加えて再び加熱する。硝酸を添加して、加熱するこの操作を二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す(注3)。
- (d) ビーカーを熱板からおろし、硝酸5ml、過塩素酸2~3mlを加えて加熱を続け、過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後(注4)、放冷する。
- (e) ビーカーの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を十分に発生させ(注5)液量が約5mlになったら放冷する。
- (f) 水約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ける紙5種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせ室温まで冷却し全量フラスコ100mlに移し入れ、水を標線まで加え、試験溶液とする。

(注2) 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3) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の酸化を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(注4) 過塩素酸白煙が発生したとき、液に着色(黒褐色や褐色)のある場合は直ちに加熱をやめ、放冷後硝酸10mlを加えて再び加熱する操作を繰り返す。

(注5) 硝酸が存在すると(3)の(d)での水素化砒素の発生が阻害されるので十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

## 3) 操作

- (a) 試験溶液の適量(Asとして0.002~0.01mgを含む)を水素化砒素発生瓶にとり、溶液中にすでに含まれている硫酸との含量が硫酸として約3mlとなるように硫酸(1+1)を加えた後、水で約40mlとする。
- (b) 塩酸(1+1)2ml、よう化カリウム(20w/v%)15ml及び塩化すず(II)溶液5mlを加えて振り混ぜ、10分間放置する。
- (c) 水素化砒素発生瓶、導管及びジエチルジチオカルバミン酸銀溶液5mlを入れた水素化砒

素吸収管を連結した後、水素化砒素発生瓶に亜鉛約5gを手早く投入する。

- (d)水素化砒素発生瓶を約25 ℓの水浴中に入れ、約1時間放置してジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に水素化砒素を吸収、発色させる。
- (e)この溶液にクロロホルムを加えて正確に5mlとする。
- (f)溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、クロロホルムを対照として波長510nm付近の吸光度を測定する。
- (g)空試験として、ビーカー200mlを用い、2)の(b)～(f)の操作を行ったものについて(a)～(f)の操作を行い、(f)の吸光度を補正する。
- (h)検量線から砒素量を求め、試料中の濃度(mgAs/kg)を算出する。

#### 検量線の作成

砒素標準液(0.001mgAs/ml)2～10mlを水素化砒素発生瓶に段階的にとり、硫酸(1+1)6mlを加えた後(注6)、水で約40mlとし(b)～(f)の操作を行う。空試験として水約35mlをとり同様の操作を行って標準液について得た吸光度を補正し、砒素の量と吸光度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6)鉄を多量に含有する試料を対象とする場合は、これに鉄( )溶液〔塩化鉄( )六水和物5g又は硫酸鉄( )アンモニウム十二水和物9gを塩酸5mlと水に溶かして100mlとする〕2mlを加える。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (2) 水素化物発生原子吸光法

#### 1) 試薬

【よう化カリウム溶液(20w/v%)】(1)の1)と同じ。

【塩化すず(II)溶液】塩化すず(II)二水和物10gを塩酸100mlに溶かす。

【亜鉛粉末】JIS K 8013〔亜鉛粉末(試薬)〕砒素分析用。

【鉄( )溶液】塩化鉄( )六水和物5g又は硫酸鉄( )アンモニウム十二水和物9gを塩酸5mlと水に溶かして100mlとする。

【砒素標準液(0.1μgAs/ml)】(1)の1)の砒素標準液(0.001mgAs/ml)10mlを全量フラスコ100mlにとり、塩酸(1+1)2mlを加えた後、水を標線まで加える。

#### 2) 試験溶液の調製

(a)(1)の2)の(a)～(f)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(Asとして0.1～1μgを含む)を水素化砒素発生装置の反応容器にとり、

塩酸(1+1)4ml(注1)と水を加えて20mlとする。

- (b)よう化カリウム溶液(20w/v%)2ml、塩化すず(II)溶液2ml、鉄( )溶液1mlを加えて振り混ぜ、約15分間放置する。
- (c)水素化砒素発生装置と原子吸光分析装置を連結し、系内の空気をアルゴン(注2)で置換した後、亜鉛粉末1.0gを手早く(注3)(注4)反応容器中に加え、マグネチックスターラを作動して水素化砒素(及び水素)を発生させる(注5)。
- (d)四方コックを回転して、水素化砒素をアルゴン<sup>(2)</sup> - 水素フレーム中に導き(注6)、波長193.7nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む。
- (e)空試験として、200mlビーカーを用い(1)の2)の(b)~(f)の操作を行ったものについて(a)~(d)の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。
- (f)検量線から砒素量を求め、試料中の濃度(mgAs/kg)を算出する。

#### 検量線の作成

砒素標準液(0.1 µgAs/ml)1~10mlを反応容器に段階的にとり、塩酸(1+1)4mlを加え、水で20mlとした後、(b)~(d)の操作を行う。空試験として水約15mlをとり同様の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、砒素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)試験溶液の分取量が多くなり、含有する硫酸量が無視できない場合は、これに対応して塩酸添加量を少なくする。

(注2)窒素を用いてもよい。

(注3)水素化砒素は亜鉛粉末添加直後に急激に発生するのです早く操作を行い、砒素を逃がさないように注意する。

(注4)亜鉛粉末中には微量の砒素が含まれているので、亜鉛粉末の添加量を一定にする必要がある。このため、1)亜鉛粉末にバインダーを加えて成形した錠剤を添加、2)亜鉛粉末に水を加えて濃い懸濁液としスポイトで添加、3)一定量の亜鉛粉末をオブラートで包んで添加する、などの方法を用いる。また、亜鉛の代わりにテトラヒドロほう酸ナトリウム(水素化ほう素ナトリウム)を還元剤として用いてもよい。この場合は、塩化すず(II)溶液及び鉄( )溶液は添加しない。

(注5)発生した気体を貯留する際の捕集量の判定には、圧力による方法、体積による方法などがある。

(注6)加熱石英管等を利用した連続フロー方式で測定してもよい。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (3) 水素化物発生ICP発光分光分析法

#### 1) 試薬



( 2 ) の 1 ) と同じ。

## 2 ) 試験溶液の調製

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

## 3 ) 操作

( a ) 試験溶液の適量をビーカーにとり(注1)、塩酸8ml及び臭化カリウム溶液(1mol/l)8mlを加え、約50 で約50分間加熱する(注2)(注3)。この溶液を全量フラスコ50mlに移し、水を標線まで加える。水素化物発生装置とICP発光分析装置を連結し、この溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸(1~6mol/l)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入し、水素化砒素を発生させる。水素化砒素をプラズマ中に導入し、対応する指示値を読む。

( b ) 空試験として、試験溶液と同量の水を取り、試験溶液と同様の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

( c ) 検量線から砒素量を求め、試料中の濃度(mgAs/kg)を算出する。

### 検量線の作成

標準液0.5~5mlを全量フラスコ50mlに段階的とり、試料と同じ条件になるように、酸及び臭化カリウム溶液を加えた後、水を標線まで加える。試験溶液と同様の操作を行って、砒素量とそれぞれの指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試験溶液測定時に行う。

(注1)必要に応じて水を加えてもよい。また、蒸発濃縮してもよい。

(注2)臭化カリウム溶液を用いる本法については、測定条件を厳しくコントロールする必要がある。

(注3)臭化カリウム溶液のかわりによう化カリウムを使用してもよい。

## 4 ) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)及びJIS K 0102に基づき作成している。

## 2 . ガス試料

### 2 . 1 臭気指数

#### ( 1 ) パネル

パネル(嗅覚を用いて臭気の有無を判定する者)には、1)の基準臭液を用いた2)のパネルの選定方法により、正常な嗅覚を有すると認められた者を充てるものとする。

#### 1 ) 基準臭液

次の5種類とする(注1)。

フェニルエチルアルコール	$10^{-4.0}$
メチルシクロペンテノン	$10^{-4.5}$
イソ吉草酸	$10^{-5.0}$
ウンデカラクトン	$10^{-4.5}$
スカトール	$10^{-5.0}$

(注1)右欄は無臭の流動パラフィンに対する重量比を表す。

## 2) パネルの選定方法

- (a) 1~5までの番号を記入した試験紙(長さ約14cm、幅約7mmのもの。以下「におい紙」という)5枚を1組として、任意の2枚のにおい紙を先端約1cmまで基準臭液(1種類)に浸し、残りの3枚を同様に無臭の流動パラフィンに浸す。
- (b) この5枚1組のにおい紙を被験者(18歳以上の者に限る。)に渡し、その中から嗅覚を用いて基準臭液によりにおいを付けた2枚のにおい紙を選ばせる。
- (c) 5種類の基準臭液について(a)及び(b)の手順を行い、そのすべてについて正しく回答した者を正常な嗅覚を有するものと認めるものとする。
- (d) 上記の試験は、5年以内(40歳以上は3年以内)の期間ごとに受験し、正常な嗅覚を保持していることを確認することを要するものとする。

## (2) 装置及び器具

【空気注入用ポンプ】30l/min以上の空気を供給できる能力を有するもの。

【無臭空気供給用器具】におい袋に無臭空気を注入する際に、供給される空気及び空気注入用ポンプからのにおいを除去できるもの。

【注射器】ガラス製のもの。容量が1ml以下のものである場合は、ガスタイトシリンジを用いる。なお、樹脂製の注射器であって、ガラス製の注射器又はガスタイトシリンジと同等の気密性を有し、無臭性であり注射器自身への臭気の付着が少ない材質のものも使用できる。

【におい袋】無臭性のもので臭気の吸着及び透過が少ないポリエステルフィルム製又はこれと同等以上の性能を有する樹脂フィルム製で、試料の導出口として内径10mm、長さ6cmのガラス管を有し、内容積が3lのもの。

【鼻当て】無臭性の樹脂製のもので、におい袋の導出口に接続し鼻を覆う構造のもの。

【シリコンゴム栓】におい袋の導出口を密栓できるもの。

備考 器具等の接続に用いる導管のうち、試料が通過する部分の導管については、臭気の吸着の少ないポリふっ化ビニル製又はそれと同等以上の性能を有するものを用いるものとする。

## (3) 操作

測定は、次の手順によって行うものとする。なお、パネルを用いて以下の測定を行う者は、(1)の2)に定めるパネルの選定方法により正常な嗅覚を有すると認められた者であって、臭気指数の測定に関する高度の知識及び技能を有する者であるものとする。

## 1) 判定試験

### (a) パネルの人数

あらかじめ(1)の2)に定めるパネルの選定方法により選定された者6人以上を充てるものとする。

### (b) 判定試験の実施場所

判定試験の実施場所は、換気装置又は換気窓を有し、試験に影響を及ぼすおそれのある臭気の存しない場所で、パネルが十分落ち着ける場所とする。

### (c) 判定試験の手順

3個のにおい袋に無臭空気を注入してシリコンゴム栓で封じ、そのうちの1個に、注射器を用いて試料を注入し、最初に判定試験を行う希釈倍数(以下、「当初希釈倍数」という(注2))になるよう調製する。調製したにおい袋(以下、「付臭におい袋」という)1個と無臭空気のみを注入したにおい袋(以下、「無臭におい袋」という)2個を1組として各パネルに渡す。各パネルは、鼻あてを用いて3個のにおい袋のうちから試料が注入されていると判定するにおい袋1個を選定する(以上の操作を「選定操作」という)。

この選定操作において、無臭におい袋を選定したか又は選定することが不能であったパネルについては、選定操作を終了する。

また、付臭におい袋を選定したパネルについては、希釈倍数をおおむね3倍して選定操作を繰り返し、当該パネルが無臭におい袋を選定するか選定することが不能となった時点で終了する。

(注2) 試料の当初希釈倍数は、パネルによる臭気の有無の判定が十分に可能であり、かつ、パネルに嗅覚疲労等による影響がないよう決定するものとする。

なお、試料は窒素ベースのガスであり、当初希釈倍数は10以上とする。

## 2) 臭気指数の算出

### (a) 各パネルの閾値の算出

次の式により試料臭気の希釈倍数に係る各パネルの閾値を算出する。

$$X_i = (\log M_{1i} + \log M_{0i}) / 2$$

この式において、 $X_i$ は試料臭気の希釈倍数に係るあるパネルの閾値、 $M_{1i}$ は当該パネルが付臭におい袋を選定した場合における当該におい袋に係る希釈倍数の値のうち最大のもの、 $M_{0i}$ は当該パネルが無臭におい袋を選定した場合又は選定することが不能であった場合における付臭におい袋に係る希釈倍数の値を表すものとする。

### (b) 閾値の算出

各パネルについて算出した $X_i$ のうち最大の値と最少の値をそれぞれ一つずつ除き、当該除かれた値以外の値を加算して得た値をパネルの人数から2を減じた値で除す。

### (c)臭気指数の算出

次の式により算出する。

$$Y = 10X$$

この式において、Yは臭気指数、Xは上記(b)により算出された値を表すものとする。ただし、算出されるYの値に1未満の端数があるときは、臭気指数の値は、これを四捨五入して得た数とする。

### (4)その他

この方法は、「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」(平成7年環境庁告示第63号)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-d<sub>4</sub>)】市販標準試薬。

【内標準物質(4-クロロトルエン-d<sub>4</sub>、ナフタレン-d<sub>8</sub>、ピフェニル-d<sub>10</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>、フルオランテン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>、ペリレン-d<sub>12</sub>)】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(備考1)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)、1 $\mu$ l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-d<sub>4</sub>：130、ナフタレン-d<sub>8</sub>：136、  
ビフェニル-d<sub>10</sub>：164、フェナントレン-d<sub>10</sub>：188、フルオランテン-d<sub>10</sub>：212、  
クリセン-d<sub>12</sub>：240、ペリレン-d<sub>12</sub>：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 $\mu$ l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 $\mu$ l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 $\mu$ l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 $\mu$ l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。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g/g}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \text{測定用試料液量}(\text{ml}) / \text{注入量}(\mu\text{l}) / \text{試料量}(\text{g}) \times 4$$

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 $\mu$ l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500  $\mu$  l 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 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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】<sup>13</sup>C 又は<sup>37</sup>C 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 P C B 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 3 g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 3 g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5 g、22%硫酸シリカゲル 6 g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル 3 g及び無水硫酸ナトリウム 6 g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（K D）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の溶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、EI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、SIM法と略称）で定量できるもので、SIM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、土壌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（HP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 $\mu$ 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<sup>13</sup>C又は<sup>37</sup>C1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ので、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った以外の内標準物質を用いる。例えば、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TeCDD、<sup>37</sup>Cl<sub>7</sub>-2,3,7,8-TeCDD、<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-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を積層して乾式充てん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℃に加温し、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(20~100 $\mu$ l)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、オープンを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(20~100 $\mu$ l)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.×60mm、0.2μm(film)

カラム温度：100（1.5分保持）（20 /分昇温） 180（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、0.2μm(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、0.15μm(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、0.25μm(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：300～1000μA

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) P F K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)。

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

Ass : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Qss : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (ng)

RRFss : 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 ~ 1 µg/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 ~ 1 ng、OCDD及びOCDFでは0.4 ~ 2 ng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 ~ 1 µg/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1 $\mu$ l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 $\pm 15\%$ (定量下限付近の濃度によっては $\pm 25\%$ )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あればならない。

(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、これを越えて感度が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(試料における)の検出下限、10倍を測定方法の(試料における)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<sub>s</sub> : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量 (ng)

Q<sub>t</sub> : 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。

## 5. 水質試料

### 5.1 芳香族化合物

分析対象の芳香族化合物は、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン及び4-ニトロトルエンである。

#### (1) 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】残留農薬分析用又はこれと同等以上のもの(注1)。

【塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム】残留農薬分析用又はこれと同等以上のもの(注2)。

【ベンゾ(a)ピレン】市販の標準品(注3)。

【ベンゾフェノン及び4-ニトロトルエン】市販の標準品。

【内標準物質、サロゲート物質】ベンゾ(a)ピレン-d<sub>12</sub>、ベンゾフェノン-d<sub>10</sub>、フルオランテン-d<sub>10</sub>、ニトロベンゼン-d<sub>5</sub>、1,2-ジフェニルエタン-d<sub>14</sub>、クリセンd<sub>12</sub>(注4)。

【混合標準原液】標準物質100mgを各々別の100ml全量フラスコに精秤し、ベンゾ(a)ピレンにはアセトンを、その他の物質にはヘキサンを加えて正確に100mlとし、これを1000µg/mlの標準原液とする。各標準原液10mlを100ml全量フラスコに正確にとり、ヘキサンで100mlとし、これを混合標準原液とする。混合標準原液は1ml中に各標準物質100µgを含む。

【内標準液】各内標準物質100mgを各々別の100ml全量フラスコに精秤し、ベンゾ(a)ピレン-d<sub>12</sub>にはアセトンを、その他の物質にはヘキサンを加えて正確に100mlとし、これを1000µg/mlの内標準原液とする。各内標準原液10mlを100ml全量フラスコに正確にとり、ヘキサンで100mlとし、これを内標準液とする。内標準液は1ml中に各内標準物質100µgを含む。

【シリカゲルカラム】市販の大容量シリカカートリッジ(注5)又はコック付きガラス製カラム(内径1cm、長さ30cm)に、5%含水シリカゲル(注6)5gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、ヘキサン10mlを通して洗浄する。

【水】対象対象及びその妨害物質を含まないもの(注7)。

【5%NaCl水溶液】水に5%(w/v)となるように塩化ナトリウムを加えて溶解させた後、ヘキサンで洗浄したもの。

## 2) 器具・装置

【ガラス器具】洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。アセトン及びヘキサンで洗浄し、乾燥する。

【ロータリーエバポレーター（水浴付）又はKD濃縮装置】

【振とう器】

【GC/MS】キャピラリーカラム取付可能なGC付き四重極型又は二重収束型MS。

## 3) 操作（注8）

### 1) 前処理液の調製

試料（実施要領5の(1)の により水で希釈して調製した分析用試料）1リットルを分液漏斗にとり（注9）、塩化ナトリウム50gを加えて充分混合し溶解させた後、ヘキサン100mlを加えて5分間振とう抽出し、静置してヘキサン層を分取する。再び水層にヘキサン100mlを加えて、同様な抽出操作を繰り返す。ヘキサン層を合わせ、5%NaCl水溶液50mlを加えて5分間振とうし、水層を捨てる。この操作を再度行う。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ナス型フラスコに入れてKD濃縮装置又はロータリーエバポレーターを用いて約5mlまで濃縮する（注10）。さらに、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付け1mlとし、前処理液とする（注11）。

### 2) 測定用試料液の調製（注12）

前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。少量のヘキサンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン20mlを流し、溶出液は捨てる。次に、アセトン - ヘキサン（5：95V/V）100mlを流す（注13）。得られた溶出液をナス型フラスコで受け、KD濃縮装置又はロータリーエバポレーターを用いて約5mlまで濃縮する。得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて0.3mlとし、内標準液を各10µl添加し測定用試料液とする。

### 3) 空試料液の調製

試料と同量の精製水を用いて、上記1)、2)の操作に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

### 4) 標準液の調製

混合標準原液を順次ヘキサンで希釈し、0.1～5µg/ml程度の濃度の標準液を調製する。

## 5) 測定

### (a) GC / MS 条件の例（注15）

#### GC

- ・カラム：50%フェニルメチルシリコン化学結合型（内径0.2～0.75mm、長さ15～30m、膜厚0.1～3.0µm程度）カラム又は同等以上の分離性能をもつもの（注16）
- ・カラム温度：50（1分） 20 /分 300（30分）
- ・注入口温度：250

- ・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）

#### MS

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

#### 定量イオン(注17)

- ・ベンゾ(a)ピレン：252 (250)
- ・ベンゾフェノン：105 (182)
- ・4-ニトロトルエン：137 (91)
- ・ベンゾ(a)ピレン-d<sub>12</sub>：264
- ・フルオランテン-d<sub>10</sub>：188
- ・ベンゾフェノン-d<sub>10</sub>：192
- ・ニトロベンゼン-d<sub>5</sub>：128
- ・1,2-ジフェニルエタン-d<sub>14</sub>：196
- ・クリセン-d<sub>12</sub>：240

( ) は確認用に用いる。

#### (b) 検量線の作成

各標準液0.3mlに内標準液10  $\mu$ lを添加し、その1  $\mu$ lをGC/MSに注入する。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（注18）。

#### (c) 試料液の測定

検量線を作成後、測定用試料液及び空試験液の1  $\mu$ lをGC/MSに注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める（注14）。

#### 6) 計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/l}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \text{測定用試料液量}(\text{ml}) / \text{注入量}(\mu\text{l}) / \text{試料量}(\text{l})$$

(注1) いずれも使用前に空試験を行い、使用の適否を確認すること。

(注2) 妨害が認められる場合は、250～450℃で8時間程度加熱後、汚染のない場所で冷却して用いる。

(注3) 市販の標準液を用いても良い。BaPは分解されやすいので保管に留意する。

(注4) ナфтаレン-d<sub>8</sub>、フルオレン-d<sub>10</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>、p-ターフェニル-d<sub>14</sub>、ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>（HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>）等を用いてもよい。

サロゲート物質は、全操作を通しての回収率を確認するために用いる。物質を選定し、GC/MSの感度に応じて適量を添加する。サロゲート物質の選定にあたり、対象物質の構造により近い物質が入手可能であれば、それを用いることが望ましい。



サロゲート物質の例

対象物質	サロゲート物質
ベンゾ(a)ピレン	ベンゾ(a)ピレン-d <sub>12</sub>
ベンゾフェノン	ベンゾフェノン-d <sub>10</sub>
4-ニトロトルエン	ニトロベンゼン-d <sub>5</sub>

(注5)例えば、メガボンドエルトSI (5g)、LC-Si (5g) 等 (備考1)。

(注6)5%含水シリカゲルは、カラムクロマトグラフ用シリカゲル、例えばワコーゲルC-200 (備考1) を用いて以下のように作成する。

シリカゲルを130 で15時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、シリカゲル95gに対して精製水5mlを滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう器で30分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケータ中で15時間以上放置する。

(注7)蒸留水や逆浸透膜により精製した水をさらに炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの等。必要に応じてヘキサンで洗浄する。いずれも使用前に空試験を行い、使用の適否を確認すること。

(注8)BaPは水溶液や有機溶媒中で光分解される。そのため、試料液及び標準液は、保存中遮光しておくとともに、試験操作においても遮光に配慮する必要がある。

(注9)浮遊物が多い試料では、ガラス繊維ろ紙でろ過する。浮遊物はアセトン等で超音波抽出等の抽出操作を行い、得られた抽出液を3000rpmで10分間遠心分離後、ろ液に合わせ、液液抽出操作を行う。

(注10)ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する場合、湯浴温度は30 以下とする。

(注11)以下のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ操作を必要としない試料の場合は、得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素ガスを穏やかに吹き付けて0.3mlとし、内標準液を各10µl添加し測定用試料液とする。

(注12)シリカゲルカラムクロマトグラフィーの代わりにフロリジルカラムクロマトグラフィーを用いてもよい。また、両者を併用しても良い。事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものをを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要な溶出液の種類とその量を求めておく。

フロリジルカラムの作成は以下のように行う。

フロリジル：フロリジルPR (60~100メッシュ) を130 で15時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、シリカゲルを入れたデシケータ中で室温まで冷却し、密栓して保存する (備考1)。

フロリジルカラム：市販の大容量シリカカートリッジ (メガボンドエルトFL、LC-Florigil (備考1) 等で充填量が5~10g程度のもの) 又はコック付きガラス製カラム (内径1cm、長さ30cm) に、フロリジル7gをヘキサンをを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの (備考1)。

(注13)事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものをを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及びアセトン - ヘキサン (5 : 95V/V) の量を求めておく。

(注14)サロゲート物質を用いた場合は、内標準物質のかわりにサロゲート物質を用いて定量を行い、内標準物質はサロゲート物質の回収率の確認に用いる。

(注15)GCの注入口セプタムからゴーストが出現することがある。その場合には、セプタムをGCに装着後、170 で一夜程度パージしてから使用する。

(注16)例えばDB-17、TC-17、HP-50、SPB-50等(備考1)。

(注17)(注4)に示した物質を内標準物質に用いる場合、ナフタレン- $d_8$  : 136、フルオレン- $d_{10}$  : 176、フェナントレン- $d_{10}$  : 188、p-ターフェニル- $d_{14}$  : 244、 $HC B -^{13}C_6$  : 290等をモニタリーオンとして用いる。

(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例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

#### 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。

#### (2) その他の方法

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