

平成17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. 模擬水質試料1（重金属類分析用）

試料中の重金属類（カドミウム、鉛、砒素、ほう素）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。

(2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料1（重金属類分析用）

試料中の亜鉛を測定対象とする。

b. 模擬水質試料2（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。

c. 模擬大気試料（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、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン）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。

d. 模擬排ガス試料（ばいじん抽出液試料）（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの

総和、ダイオキシン様 PCB (DL-PCB、"コプラナーPCBとも呼ばれる") の異性体及びそれらの総和、毒性当量 (TEQ) を分析する。

- ・ PCDDs及びPCDFs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、PCDDs7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PCDFs10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。
- ・ PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。
- ・ DL-PCBの異性体については、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。
- ・ DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和 (DL-PCB) とする。
- ・ TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数 (TEF) としてWHO/IPCS (1997年) に提案されたものを用いる。

注) 平成17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
水質試料 ：重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・水質環境項目であり、基準値が設定されている。 ・垂鉛については、水生生物の保全の観点から平成15年に「生活環境の保全に関する環境基準」として追加されている。
水質試料 ：芳香族化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定する項目である。 ・環境中からの検出頻度が大きい。 ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。
大気試料 ：揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・有害大気汚染物質の優先取組物質である。 ・大気環境基準項目では基準値が設定され、その他では指針値の設定されている項目もある。
排ガス試料（ばいじん抽出液試料） ：ダイオキシン類	<ul style="list-style-type: none"> ・排出基準項目であり、基準値が設定されている。

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	模擬水質試料 1 (重金属類分析用)	約500ml	ポリエチレン製瓶	2	0.1mol/l 硝酸酸性水溶液 塩化ナトリウム15mg/l
共通試料 2	模擬水質試料 2 (芳香族化合物分析用) 注1)	約10ml	ガラス製アンプル	3	エタノール溶液
共通試料 3	模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用)	約6リットル	キャニスター 注2)	1	空気バランスのガス
共通試料 4	ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類分析用)	約5ml	ガラス製アンプル	2	ばいじんのトルエンによる抽出液

注1) 共通試料 2 (模擬水質試料) は、高濃度に調製しているため、分析に際しては、必ず 5 (1) に示す希釈方法に従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) を参照する。

4．分析方法

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

共通試料 2 については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)」(平成 10 年環境庁水質保全局水質管理課) に定める方法により分析する。

共通試料3については、「ベンゼン等による大気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)又は「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、平成15年環境省環境管理局大気環境課)に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」又は「容器採取-ガスクロマトグラフ法(FID)」により分析する。

共通試料4については、「排ガス中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0311)」により分析する。ただし、試料は抽出液であり、JIS K 0311の6.4.4以降の操作を行う。

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)水質試料1(重金属類)

分析方法	カドミウム、鉛、亜鉛	砒素	ほう素
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) : 水質環境基準に規定する方法

(2)水質試料2(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	

注1) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

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

(3)大気試料(揮発性有機化合物)

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	
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)

注1) : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する容器採取による方法

注2) 揮発性有機化合物: ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエン

(4)排ガス試料(ばいじん抽出液試料)(ダイオキシン類分析用)

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : JIS K 0311に規定する方法

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考 (目標検出下限)
水質試料 1 カドミウム 鉛 砒素 ほう素	0.01mg/l 0.01mg/l 0.01mg/l 1 mg/l (水質環境基準：ほう素は海 域に適用しない)	水質環境基準告示に 定める方法	-
亜鉛	0.03mg/l (水質環境基準：例えば、河 川の類型「生物A」)	水質環境基準告示に 定める方法	-
水質試料 2 ベンゾ(a)ピレン ベンゾフェノン 4-ニトロフェン	- - -	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 0.01 µg/l 0.01 µg/l
大気試料 ベンゼン シクロヘキサン	0.003mg/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	-
塩化ビニルモノマー 1,3-ブタジエン	0.01 mg/m ³ (指針値) -	有害大気汚染物質測 定方法マニュアルに 定める方法	-
排ガス試料(ばい じん抽出液試料) ダイオキシン類	0.1ng-TEQ/m ³ (排出基準：例えば、廃棄物 焼却炉の能力4トン時以上)	JIS K 0311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 (重金属類分析用、模擬水質試料 1)

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。

共通試料 2 (芳香族化合物等分析用、模擬水質試料 2)

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。

共通試料 3 (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、以下の場所に送付、試料ガスを充てん後、返送される。詳細は、推奨方法の3.1の（1）の3）-1を参照する。

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1

住友精化（株）千葉工場

技術室 安達富士夫 氏 宛

電話 047-482-0698

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4（ダイオキシン類分析用、ばいじん抽出液試料）

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。

(2)分析結果の表示

共通試料1については、試料1リットル当たりの各重金属類のmg (mg/l)として報告する。

共通試料2については、上記(1)で希釈して調製した分析用試料1リットル当たりの各芳香族化合物のμg (μg/l)として報告する。

共通試料3については、20における試料1m³当たりの各揮発性有機化合物のμg (μg/m³)として報告する。

共通試料4については、試料1ミリリットル当たりのng (ng/ml)として報告する。

(3)測定回数（注）

共通試料1の重金属類（カドミウム、鉛、砒素、ほう素及び亜鉛）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の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の結果を報告する。ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告する。

（注）「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数とする。

(4)重金属類の分析方法（共通試料1）

共通試料1（模擬水質試料）中のカドミウム、鉛及び砒素については、JIS K 0102に定める方法により分析する。

ほう素については、JIS K 0102の47.1若しくは47.3に定める方法又は「水質環境基準告示」の付表7に掲げる方法により分析する。

亜鉛については、JIS K 0102に定める方法によるが、使用する水は超純水（JIS K 0211に定めるもの）とし、特に汚染に注意して分析する。また、準備操作（前処理）はJIS K 0102に定める方法の他に、「水質環境基準告示」の付表9に掲げるカラムによる方法を用いることができる。

なお、配布している試料の量には限りがあり、すべての項目の分析が難しい場合には、適宜項目を選択する。ただし、上記(3)に示したように必ず測定回数3回とする。

(5)芳香族化合物の分析方法（共通試料2）

共通試料2（模擬水質試料）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。

なお、この試料中の芳香族化合物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
水質試料	・昨年度よりも低濃度としている。（注1）
芳香族化合物	・分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする。（注2）

（注1）昨年度の結果は、相応の精度となっていた。特に、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノンの精度は良かった。

（注2）昨年度では、大部分の回答がガスクロマトグラフ質量分析法であり、その他の方法（高速液体クロマトグラフ法）による回答はほとんどなかった。

(6)揮発性有機化合物の分析方法（共通試料3）

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

充てんされる試料ガス（模擬大気）は、分析対象物質を含む人工空気バランスのガスである。なお、試料採取容器は、減圧不足であっても圧力を記録した後に試料を充てんする。

(7)ダイオキシン類の分析方法（共通試料4）

共通試料4（ばいじん抽出液）は、ばいじんを用いてトルエンにより抽出して調製したものである。

試料としては1ml程度を正確にはかり取り、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加した後、JIS K 0311の6.4.4以降の操作（クリーンアップ以降の操作）を行う。

なお、毒性当量（TEQ）の算出に当たっては、異性体の濃度については定量下限以上の値はそのままの値を用い、定量下限未満で検出下限以上の値と検出下限未満のものは0（ゼロ）とし、毒性等価係数（TEF）についてはWHO/IPCS（1997年）に提案されたものを用いる（「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則」の第3条の例による。詳細は、推奨方法の4.1の(5)の3）を参照する）。

(8)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。

また、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（複数の分析方法で実施した場合等）には、用紙へ記入する。

7．提出書類

(1) 分析結果報告書

分析結果報告書 [1] 水質試料 1 (カドミウム)

分析結果報告書 [2] 水質試料 1 (鉛)

分析結果報告書 [3] 水質試料 1 (砒素)

分析結果報告書 [4] 水質試料 1 (ほう素)

分析結果報告書 [5] 水質試料 1 (亜鉛)

分析結果報告書 [6] 水質試料 2 (ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフルアン、4-ニコチン)

分析結果報告書 [7] 大気試料 (ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン)

分析結果報告書 [8] ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類)

(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 (ダイオキシン類については、ロックマスのクロマトグラムも提出)

(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)をホームページで作成した場合にも、(2)~(4)を提出します。(2)~(4)は、ホームページからも提出できます。なお、(2)~(4)とも「A4サイズ」としてください。

8．提出期限

(1) 水質試料 1 及び水質試料 2

ホームページへ記入：平成 17 年 10 月 28 日 (金)

用紙へ記入：平成 17 年 10 月 21 日 (金) (消印有効)

(2) 大気試料及びばいじん抽出液試料

ホームページへ記入：平成 17 年 11 月 25 日 (金)

用紙へ記入：平成 17 年 11 月 18 日 (金) (消印有効)

(注)分析結果報告書をホームページで作成した場合には、チャート類、検量線等の提出期限は提出方法 (ホームページ、郵送等) に関わらず上記の「ホームページへ記入」の期日となります。

9．提出書類の送り先及び本調査に対する問合せ先

〒 2 1 0 - 0 8 2 8 川崎市川崎区四谷上町 1 0 - 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 0 4 4 (2 8 8) 5 1 3 2

1 0 . 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17年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 水質試料1

1.1 カドミウム

(1) フレーム原子吸光法
JIS K 0102の55.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法
JIS K 0102の55.2による。

(3) ICP発光分光分析法
JIS K 0102の55.3による。

(4) ICP質量分析法
JIS K 0102の55.4による。

1.2 鉛

(1) フレーム原子吸光法
JIS K 0102の54.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法
JIS K 0102の54.2による。

(3) ICP発光分光分析法
JIS K 0102の54.3による。

(4) ICP質量分析法
JIS K 0102の54.4による。

1.3 砒素

(1) 水素化物発生原子吸光法
JIS K 0102の61.2による。

(2) 水素化物発生ICP発光分光分析法

JIS K 0102の61.3による。

1.4 ほう素

(1) メチレンブルー吸光光度法

JIS K 0102の47.1による。

(2) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の47.3による。

(3) ICP質量分析法

「水質環境基準告示」の付表7による。

1.5 亜鉛

JIS K 0102の53.1～53.4に定める方法による。ただし、準備操作としては「水質環境基準告示」の付表9に掲げる固相ディスク（イミノニ酢酸キレート樹脂等）による分離の方法を用いてもよい。

なお、いずれの方法においても、使用する水については、「水質環境基準告示」の付表9の1(1)に規定する超純水（JIS K 0211に定めるもの）とする。

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の53.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の53.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の53.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の53.4による。

2. 水質試料2

2.1 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-d₁₂、ベンゾフェノン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、ニトロベンゼン-d₅、1,2-ジフェニルエタン-d₁₄、クリセンd₁₂(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1000 µg/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100 µg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-d₁₂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1000 µg/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100 µg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。

(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)ナフタレン-d₈、フルオレン-d₁₀、フェナントレン-d₁₀、p-ターフェニル-d₁₄、ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆(HCB-¹³C₆)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 ₁₂
ベンゾフェノン	ベンゾフェノン-d ₁₀
4-ニトロトルエン	ニトロベンゼン-d ₅

(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。

(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。

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、K D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り試験管に移し、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10 µl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 ~ 5 µg/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14)

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 ~ 30 m、膜厚0.1 ~ 3.0 µm程度) カラム又は同等以上の分離性能をもつもの (注15)
- ・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 e
- ・イオン化電流 : 300 µA
- ・イオン源温度 : 230

定量イオン (注16)

- ・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-d₁₂ : 264
- ・フルオランテン-d₁₀ : 212
- ・ベンゾフェノン-d₁₀ : 192
- ・ニトロベンゼン-d₅ : 128
- ・1,2-ジフェニルエタン-d₁₄ : 196
- ・クリセン-d₁₂ : 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 µlを添加し、その1 µl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。

(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 µl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17)。

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8)ベンゾ(a)ピレン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10 µl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(メガボンドエルート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)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 で一夜程度パーズしてから使用する。

(注15)例えばDB-17、TC-17、HP-50、SPB-50等(備考1)。

(注16)(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-d₈:136、フルオレン-d₁₀:176、フェナントレン-d₁₀:188、p-ターフェニル-d₁₄:244、HCB-¹³C₆:290等をモニターイオンとして用いる。

(注17)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。

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。

3. 大気試料

3.1 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、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンである。容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法ではすべての揮発性有機化合物、容器採取-ガスクロマトグラフ法(FID)ではベンゼンが測定できる。

(1) 容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法

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、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($\rho=0.943$)、フルオロベンゼン($\rho=1.024$)、クロロベンゼン-d₅($\rho=1.157$)等を用いる。ここで ρ は比重(20℃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1 l程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60℃以上に加熱して標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し標準原ガスを調製する。分析対象物質100mgは、標準物質がボンベ入りのガスの場合 $v(\text{ml}) = 100 \times 22.4(273+t)/273M$ (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 $v(\mu\text{l}) = 100/\rho$ (ρ 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 - 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 - ジ方式によるもの、パ - 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 - カラム

内径0.25~0.32mm、長さ25~60mの溶融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン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) キャリヤ - 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) 定量イオン質量数 (確認イオン質量数)

ベンゼン：78 (77)

ジクロロメタン：84 (86、49)

塩化ビニルモノマー：62 (64)

1,3-ブタジエン：54 (53)

トルエン-d₈：98

フルオロベンゼン：96

クロロベンゼン-d₅：117

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

(注5)トラップ管では冷却時に、水分、二酸化炭素等による流路の閉塞が生じることがあるので注意する。濃縮管からの回収が速やかに行われ、初期に溶出する成分ピ - クが十分定量できる形状で得られる場合にはトラップ管の設置を省略できる。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置ごとに決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。

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

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

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

3) 操作

3) -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 程度に加熱しておく)、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。その一定量をGC/MSで分析して分析対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値以下であることを確認する。

(b) 試料採取容器は、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

(2)試料採取容器の送付

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

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1

住友精化(株)千葉工場

技術室 安達富士夫 氏 宛

電話 047-482-0698

(3)試料の採取

(a) 住友精化(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) 住友精化（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。

3) -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（注11）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℃、低温濃縮管では90℃程度）して分析対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ（圧力差 \pm 10kPa以上）がある場合は分析しない。

(2)試料の測定（SIM検出）

(a)分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数を設定する。

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

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

(c)分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める（注12）。

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

(3) 試料の測定 (スキャン検出)

(a) 測定用のパラメータを設定する。

(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 $(m/z) = 10 \sim 300$ 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13)。

(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14)。

(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15)。

(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16)。

(注11) 希釈した試料を用いる場合には、ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧する。試料加圧前圧力 (p) と試料加圧後圧力 (P) を記録し、加圧による希釈倍率 ($n = P / p$) を算出する。

(注12) 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13)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14)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15)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16)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)-2で得られた結果から、次式を用いて20 における試料中の各分析対象物質の濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)を算出する。

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

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

n : 希釈倍率(希釈しなかった場合はn=1)

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。

(2) 容器採取-ガスクロマトグラフ法(FID)

1) 試薬

(1)の1)に準ずる。

2) 器具及び装置

【試料採取容器(キャニスター)】

(1)の2)に準ずる。

【試料導入装置】(一例)

(1)の2)に準ずる。

【GC/FID】(一例)

(a)カラム恒温槽

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

例：40（5分間保持） 4 /min（昇温） 140

(b) キャピラリー - カラム

内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの溶融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン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

水素炎イオン化検出器（FID）。

例：検出器温度200

(d) キャリヤ - ガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）又は高純度窒素（純度99.999vol%以上）。

例：ヘリウム1～3ml/分

(e) メークアップガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）又は高純度窒素（純度99.999vol%以上）。

例：窒素50ml/分

(f) 燃料ガス

水素

例：50～70ml/分

(g) 助燃ガス

空気

例：0.3～0.5l/分

3) 操作

3) -1 試料採取（試料採取容器への試料ガスの充てん）

（1）の3）-1に準ずる。

3) -2 試験操作

(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（注11）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、ベンゼンの濃度及び分析機器の感度によって決定する。

濃縮部を一定時間加熱（一例として吸着濃縮管では180、低温濃縮管では90程度）してベンゼンを脱着し、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±10kPa以上）がある場合は分析しない。

(2) 試料の測定

(a) トラップ管として中空管を用いるものでは、中空管を短時間で加熱してベンゼンを脱着し、分析カラムに導入し、GCの昇温プログラムを開始してクロマトグラムを記録する。

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してクロマトグラムを記録する。

(b)クロマトグラムのベンゼンのピークの面積又は高さを求め、あらかじめ作成した検量線を用いて濃縮した試料中のベンゼンの量 (ng) を求める。

(3)検量線の作成

(a)濃度の最も低い加湿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。(1)(2)の操作を行ってベンゼンのクロマトグラムを記録する。他の濃度の加湿標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。

(b)それぞれの濃度ごとにベンゼンのピーク面積又はピーク高さを測定し、ベンゼンの質量とピーク面積又はピーク高さによる検量線を作成する。

(4)空試験 (操作ブランク)

(a)洗浄後、加湿ゼロガスを200kPa(約1500mmHg)程度まで導入した試料採取容器について、上記(1)(2)の操作を行い、操作ブランク値を求める(注16)。

4) 結果の報告 (濃度の算出)

(1)の4)に準ずる。

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。

4. ばいじん抽出液試料

4.1 ダイオキシン類

(1) 試料の前処理

1) 試薬

JIS K 0311(1999)の6.2による。

2) 器具及び装置

JIS K 0311の6.3による。

3) 操作

(1)内標準物質の添加

試料(ばいじん抽出液)1ml程度を正確にはかり取り、JIS K 0311の6.4.1に規定するクリーンアップスパイク用内標準物質を加える。

(2) クリーンアップ

(a) JIS K 0311の6.4.4に規定する操作を行い、精製する。

(b) JIS K 0311の6.4.5及び6.4.6に規定する操作を行い、PCDDs及びPCDFs用、DL-PCB測定用試料とする。

(2) 同定及び定量

1) 試薬及び装置

JIS K 0311の7.2による (サンプリグスパイクに係る部分を除く) 。

2) 操作

(1) 測定操作

JIS K 0311の7.3 (サンプリグスパイクに係る部分を除く) による。

(2) 同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.2による。

(3) 定量

(a) 各異性体の定量

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

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

Q_i : 試料中の異性体の量 (ng)

A_i : 異性体のピーク面積

A_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

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

RRF_{cs} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度 (注1)

(b) 濃度の算出

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

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

C_i : 試料中の異性体の濃度 (ng/ml)

Q_i : 試料中の異性体の量 (ng)

Q_t : 空試験での異性体の量 (ng)

V : 試料量 (ml)

(3) 検出下限値及び定量下限値 (注2)

1) 装置の検出下限、定量下限

JIS K 0311の7.5.1による。

2) 試料における検出下限、定量下限

測定に用いるのと同量のトルエンに、次式で算出した量の標準物質を添加し、前処理、同定及び定量を行う。これを5回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を測定方法の検出下限 (pg)、10倍を測定方法の定量下限 (pg) とする。

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

Q : 標準物質の添加量 (pg)

QL' : 装置の定量下限 (pg)

v : GC / MS 測定用試料液 (μl)

v_i : GC / MS 注入量 (μl)

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

$$CDL = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{1000}$$

$$CQL = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{1000}$$

CDL : 試料における検出下限 (ng/ml)

CQL : 試料における定量下限 (ng/ml)

DL : 測定方法の検出下限 (pg)

QL : 測定方法の定量下限 (pg)

v : GC / MS 測定用試料液 (μl)

v_i : GC / MS 注入量 (μl)

V : 試料量 (ml)

3) 試料測定時の検出下限、定量下限

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

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

(4) 回収率の確認

JIS K 0311の7.6.1に準ずる。

(5) 結果の報告 (注3)

1) PCDDs及びPCDFs

PCDDs及びPCDFs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濃度、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、試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値、試料における検出下限値未満の値であることがわかるように、分けて記載する。用紙に記載する場合には、試料における定量下限以上の値では「そのままの数値」、試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値では「括弧付きの数値」、試料における検出下限値未満の値では検出下限値未満であることがわかるように(例えば「<検出下限値」)記載する。

同族体濃度及びそれらの総和は、検出された異性体の濃度で算出する。

2) DL-PCB

DL-PCBの結果は、各異性体(12異性体)の濃度とそれらの総和(ノンオルト体、モノオルト体、DL-PCB)を1)と同様に記載する。

ノンオルト体はノンオルト4異性体濃度の合計、モノオルト体はモノオルト8異性体濃度の合計、DL-PCBはノンオルト体とモノオルト体の合計として算出する。

3) 毒性当量 (TEQ) (注4)

ダイオキシン類の濃度を毒性当量に換算する場合には、異性体の濃度に毒性等価係数 (TEF、2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor) を乗じて算出する。

(1) 毒性等価係数 (TEF)

毒性等価係数 (TEF) は、別表に示す。

(2) 毒性当量 (TEQ) の算出

各異性体の濃度については定量下限以上の値はそのままの値を用い、定量下限未満で検出下限以上の値と検出下限未満のものは0(ゼロ)として、各異性体の毒性当量を算出し、それらを合計して毒性当量 (TEQ) を算出する(注5)。

毒性当量 (PCDDs及びPCDFs) はPCDDs及びPCDFs異性体の濃度、毒性当量 (DL-PCB) はDL-PCB異性体の濃度で算出し、毒性当量は毒性当量 (PCDDs及びPCDFs) と毒性当量 (DL-PCB) の合計として算出する。

(注1)2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物ごとに2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。

(注2)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3)分析結果は、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字2桁として表示する。

(注4)毒性当量 (TEQ) への換算は、「ダイオキシン類対策特別措置法施行規則」(平成11年)の第3条の例による。

(注5)毒性当量の算出に当たっては、各異性体の毒性当量を計算し、その合計値をもって

有効数字2桁で(注3)と同様に数値を丸める。つまり、個々の異性体の毒性当量については丸めの操作は行わない。

別表 ダイオキシン類の毒性等価係数 (TEF)

区分	項目 (異性体)	TEF(1997)
PCDDs異性体	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0001
PCDFs異性体	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0001
DL-PCB異性体 (ノンオルト体)	3,4,4',5-TeCB (# 81)	0.0001
	3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.01
DL-PCB異性体 (モノオルト体)	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0001
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001

(注) ()内の数値は、IUPAC No.を示す。

TEF(1997)は、1997年にWHO/IPCSから提案されたものを表す。