

平成18年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

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

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査

a. 土壌試料（重金属類分析用）

試料中の重金属類（水銀、砒素、全燐）の3項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高等精度管理調査

a. 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。

b. 底質試料1（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）の1項目を測定対象とする。

c. 底質試料2（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（1998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
土壌試料：重金属類(水銀、砒素) (水銀、砒素、全磷)	<ul style="list-style-type: none"> ・土壌汚染対策法における特定有害物質であり、土壌含有量基準等が設定されている。 ・土壌環境基準項目であり、基準値が設定されている。 ・底質調査方法に規定されている項目である。
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。 ・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。
底質試料：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。
底質試料：ダイオキシン類	<ul style="list-style-type: none"> ・環境基準項目であり、基準値が設定されている。 ・測定方法としては、GC/MS法が規定されている。

3．共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	土壌試料 (重金属類分析用)	ポリプロ製瓶 (約70g)	1	乾燥した土壌で100 meshのふるいを通したもの
共通試料 2	模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用)	キャニスター (約6リットル) (注)	1	空気バランスのガス
共通試料 3	底質試料 1 (芳香族化合物分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥した海底質で100meshのふるいを通したもの
共通試料 4	底質試料 2 (ダイオキシン類分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥した海底質で100meshのふるいを通したもの

(注)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、「底質調査方法」(昭和63年環境庁水質保全局水質管理課)に定める方法により分析する。

共通試料 2 については、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号。以下、「大気環境基準告示」という)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」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の汚染、水質の汚濁(水底の底質の汚染を含む。)及び土壌の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、「底質環境基準告示」という)に定める方法により分析する(詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 1 2 年環境庁水質保全局水質管理課)による)。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1)土壌試料(重金属類)

分析方法	底質調査方法		
	水銀	砒素	全燐
吸光光度法			
還元酸化原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
水素化物発生 I C P 発光分光分析法			

(注) : 底質調査方法に規定する方法
(排水の検定方法等に採用されている)

(2)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	

(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

(3)底質試料 1 (芳香族化合物)

分析方法	芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン)
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に規定する方法

(4)底質試料 2 (ダイオキシン類)

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) : 底質環境基準告示に規定する方法
(ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル: 平成 1 2 年環境庁水質保全局水質管理課)

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考 (目標検出下限)
土壌試料 水銀 砒素 全燐	- - -	底質調査方法に定める方法 (含有量)	-
大気試料 ヘンゲン ジメチル	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	-
底質試料1 ヘンゲン(a)ピレン	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	5 µg/kg
底質試料2 ダイオキシン類	150pg-TEQ/g	底質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 (重金属類分析用、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2.1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10月20日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から11月10日まで

共通試料3 (芳香族化合物分析用、底質試料1)

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 (ダイオキシン類分析用、底質試料2)

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷暗所に保存する。

(2)分析結果の表示

共通試料1については、水銀及び砒素は試料1kg当たりの各重金属類のmg (mg/kg)

(注) 全燐は試料1g当たりの燐のmg (mg/g)(注)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、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3については、試料1kg当たりのベンゾ(a)ピレンのμg (μg/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。

(注) 水銀、砒素と全燐では、単位が異なるので注意する。

(3)測定回数(注)

共通試料1の重金属類については、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)試料のはかり取り

共通試料1、3及び4とも、はかり取り量の有効数字3桁を保證できる天秤を用いて分析用の試料をはかり取る。試料は均一として乾燥状態で送付しているが、試料を振り混ぜた後にはかり取る(乾燥の操作は行わない)。ただし、送付した試料量には限りがあるので注意する。

(5)金属類の分析方法(共通試料1)

共通試料1は、関東ローム土から調製したものであり、分析対象項目(金属類)の濃度は高くないと想定されるので、分析時には注意する。

共通試料1中の金属類の分析については、水銀、砒素及び全燐は推奨方法1.1～1.3に規定している方法(底質調査方法)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して、含有量を測定する。

なお、配布している試料の量には限りがあるが、上記(3)に示したように必ず測定回数3回とする。

(6)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。

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り、充てん後の圧力は大気圧以上（約150kPa）とする。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。

【追跡調査の概要】

項目	追跡調査の概要
揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・ 共存物質を添加している。（注1） ・ 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）昨年度は、添加した共存物質の種類が少なく、結果は相応の精度となっていた。

（注2）昨年度での回答はガスクロマトグラフ質量分析法であり、その他の方法（GC/FID等）はなかった。

(7)芳香族化合物の分析方法（共通試料3）

共通試料3（底質試料1）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、試料のはかり取りは通常の湿泥試料より少なくする。また、汚染の大きい底質であり、通常の底質に比べてベンゾ(a)ピレンも高濃度と考えられるため、分析時には注意する。

試料は乾泥であり、水分をほとんど含んでいないため、試料をはかり取った後、必要に応じて水を加えてから分析してもよい。なお、分析対象項目はベンゾ(a)ピレンであり、光による分解等に十分注意する。

(8)ダイオキシン類の分析方法（共通試料4）

共通試料4（底質試料2）は、海域より採取した底質を乾燥して調製したもの（乾泥）である。試料は、汚染の大きい底質であり、PCB濃度は高いと考えられるため、分析時には注意する。

分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とし、詳細は推奨方法3.2を参照する。抽出方法としては「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法（注）で実施し、分析結果報告書〔6〕に記入する。高速溶媒抽出（ASE）等、他の抽出方法で実施しても良いが、その場合には分析結果報告書〔7〕に記入する。

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と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままの値を用い、検出下限未満のものは検出下限の1/2の値とし、毒性等価係数（TEF）についてはWHO/IPCS（1998年）に提案されたものを用いる（詳細は、推奨方法3.2の（4）を参照する）。

（注）「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出方法とは、トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）、湿泥-ヘキササン抽出又は湿泥-ソックスレー抽出の3方法である。

(9)その他

分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。

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] 土壌試料（水銀）

分析結果報告書 [2] 土壌試料（砒素）

分析結果報告書 [3] 土壌試料（全燐）

分析結果報告書 [4] 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 [5] 底質試料1（ベンゾ(a)ピレン）

分析結果報告書 [6] 底質試料2（ダイオキシン類）

（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出方法）

分析結果報告書 [7] 底質試料2（ダイオキシン類）

（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」の規定以外の抽出方法）

(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）を提出する。

(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は、必ず提出する。

（注）(1)をホームページで作成した場合にも、(2)～(4)を提出する。(2)～(4)は、ホームページからも提出できる。なお、(2)～(4)とも「A4サイズ」とする。

8. 提出期限

(1) 土壌試料及び底質試料1（芳香族化合物）

ホームページへ記入：平成18年11月22日（水）

用紙へ記入：平成18年11月15日（水）（消印有効）

(2) 大気試料及び底質試料2（ダイオキシン類）

ホームページへ記入：平成18年12月15日（金）

用紙へ記入：平成18年12月 8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」の期日となる。

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) ホームページにより報告書を作成してください。ホームページからの作成が難しい場合には用紙による記入も可能ですが、ホームページ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(アドレス「<http://www.seidokanri.jp/>」)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18年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 土壌試料

1.1 水銀

(1) 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解法

1) 試薬

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

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

【塩化すず()溶液】塩化すず()二水和物10gに硫酸(1+20)60mlを加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて100mlにする。この溶液の水銀含有量は0.001mg/l以下であること。精製の必要がある場合は、窒素を通気する。この溶液の保存期間は1週間以内とする。

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

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

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

(注1)原子吸光分析用試薬など、水銀含有量の少ないものを用いる。

2) 器具及び装置

【還流冷却器付分解フラスコ】

【原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置】

【水銀還元気化装置(注2)】原子吸光分析装置と併用する。

【水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ】

(注2)還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計*、乾燥管及び連結管から構成される
(*流量計を用いないものもある)。

・各構成部分の例は、次のとおりである。

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

・吸収セル 長さ100~300mm程度の石英ガラス製のもの又はガラス製、プラスチック製(水銀蒸気を吸着し

ないもの)、両端に石英ガラス窓を付けたもの。

- ・空気ポンプ 0.5~3 l/minの送気能力をもつダイヤフラムポンプ又は同じ性能をもつ空気ポンプ。水銀蒸気に接する部分が金属製の場合はコロジオンなどを塗布しておく。
- ・流量計 0.5~5 l/minの流量が測定できるもの。
- ・乾燥管 乾燥塔又はU字管、粒状の過塩素酸マグネシウム、塩化カルシウムなどを充てんしておく。又はコールドトラップで代用してもよい。又は吸収セルの部分に小形電球を点灯するなどして吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約10℃高くなるようにしておけば、乾燥管を用いなくてもよい。
- ・連結管 軟質塩化ビニル管

3) 試験溶液の調製

- (a) 試料の適量を正確にはかり取り、これを還流冷却器付分解フラスコに入れ、硝酸(1+1) 50mlを加え加熱し、穏やかに煮沸して有機物を分解する。
- (b) 室温まで冷却して過マンガン酸カリウム溶液(3%)20mlを加え、1時間加熱を続ける。この間に過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、室温まで冷却した後過マンガン酸カリウム溶液(3%)10mlを追加して、再び加熱する。
- (c) この操作を過マンガン酸カリウムの赤紫色が約10分間残るまで繰り返す(注3)。
- (d) 液温を約40℃とし、尿素溶液(10%)10mlを加え溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20%)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。
- (e) これをガラス繊維又はガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ200mlに入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- (f) 出来るだけ速やかに、4)操作を行う。

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

4) 操作

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

検量線の作成

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

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

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

(注5)吸光度又はその比例値。開放送気方式の場合はピーク高さを測定する。

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

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

(備考2)ベンゼン、アセトンなどは253.7nmの光を吸収して正の誤差を生じる。この種の揮発性有機物を含む試験溶液に対しては、過マンガン酸カリウムによる前処理を行った後、次のような操作から適当なものを選び適用する。(1)少量のヘキサンと振り混ぜて揮発性有機物を抽出除去する。(2)重水素ランプなどによるバックグラウンド補正を行う。(3)水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて指示値の差を求めておき、次に塩化すず()溶液の添加を省略して同様の測定を行い、両指示値の差から水銀を定量する。

5) 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) 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法

1) 試薬

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

【その他の試薬】(1)の試薬と同じ。

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

2) 器具及び装置

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

【その他】(1)の器具及び装置と同じ。

3) 試験溶液の調製

- (a) 試料の適量を正確にはかり取り、これを分解フラスコに入れ、水を加えて約50mlとする。
- (b) 分解フラスコを冷水で冷しながら、硝酸20mlを少しずつ加え静かに混合したのち、硫酸(1+1)20mlを少しずつ加える。
- (c) フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(3%)20mlを加えて振り混ぜ、室温で約15分間放置する。
- (d) 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が15分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(3%)を少量ずつ加える。
- (e) ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(5%)10mlを加え、約95℃以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して2時間加熱する(注2)。
- (f) 以下、(1)の3)の(d)以後の操作と同様に行う。

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

4) 操作

- (a) (1)の4)の(a)~(d)と同様に操作を行う。
- (b) 空試験として分解フラスコに水50mlを入れ3)の(b)~(f)の操作及び(a)の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

検量線の作成

(1)の4)検量線の作成と同じ。

5) 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) 硝酸・塩化ナトリウム分解法

1) 試薬

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

【その他の試薬】(1)の試薬と同じ。

2) 器具及び装置

(2)の器具及び装置と同じ。

3) 試験溶液の調製

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

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

(c)以下、(1)の3)の(e)以後の操作と同様に行う。

(4) 操作

(a)(1)の4)の(a)～(d)の操作と同様に行う。

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

検量線の作成(注1)

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

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

5) 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。

1.2 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(20%)】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()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(10%)】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とブルシン二水和物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(4%/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As 100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As I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(0.5%)を用いてもよい。

2) 装置

【水素化砒素発生装置】

【分光光度計】

3) 試験溶液の調製

- (a) 試料の適量をビーカー200mlにはかり取る。
- (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(4)(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。

4) 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、水を約40mlとする。
- (b) 塩酸(1+1)2ml、よう化カリウム(20%)15ml及び塩化すず()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を用いて、3)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る。
- (i)試料当りの砒素濃度(mgAs/kg)として結果を表示する。

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。

5) 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(20%)】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(0.1 μgAs/ml)】(1)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) 装置

【水素化砒素発生装置】

【原子吸光分析装置】

3) 試験溶液の調製

(a) (1) の3) の(a) ~ (f)の操作を行う。

4) 操作

(a) 試験溶液の適量(Asとして0.1~1 μ g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(20 $\%$ /v%)2ml、塩化すず()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(注2) - 水素フレーム中に導き、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3)(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る。

(g) 試料当りの砒素濃度(mgAs/kg)として結果を表示する。

検量線の作成

砒素標準液(0.1 μ gAs/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()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。

5) 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

【臭化カリウム溶液(1mol/l)】JIS K 8506に規定する臭化カリウム11.9gを水に溶かして100mlとする。

【テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/l)】テトラヒドロほう酸ナトリウム10gを0.1 mol/l水酸化ナトリウム溶液に溶かして1000mlとする。

【砒素標準液(0.1 μgAs/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) 装置

【水素化砒素発生装置】

【ICP発光分光分析装置】

3) 試験溶液の調製

(a) (1)の3)の(a)~(f)の操作を行う。

4) 操作(注1)

(a) 試験溶液の適量をビーカーにとり、塩酸8ml及び臭化カリウム溶液8mlを加え、約50分で約50分間加熱する。

(b) 室温まで冷却した後、この溶液を全量フラスコ50mlに移し入れ、水を標線まで加える。

(c) 水素化砒素発生装置とICP発光分光分析装置を連結し、アルゴンを流しながら(b)の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸(1~6mol/l)(注2)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入し(注3)、水素化砒素を発生させる。

(d) 水素化砒素を試料導入部を通じてプラズマ中に噴霧し、波長193.696nmにおける指示値(発光強度又はその比例値)を読む。

(e) 空試験として、200mlビーカーを用い(1)の3)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る。

(g) 試料当りの砒素濃度(mgAs/kg)として結果を表示する。

検量線の作成

砒素標準液(0.1 μgAs/ml)0.5~5mlを全量フラスコ50mlに段階的にとり、試料と同じ量になるように酸及び臭化カリウムを加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、(b)~(d)の操作を行う。空試験として水約5ml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) 共存する酸及び塩の影響を受けやすいので注意する。影響がある場合には、水素化物発生原子吸光法に準じて干渉抑制剤を用いる。

(注2) 装置によってテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度は異なる。

(注3) 装置によって試料溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の流量は異なる。

5) 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の61.3」に基づき作成している。

1.3 全燐

(1) 硝酸 - 過塩素酸分解法

1) 試薬

【モリブデン酸アンモニウム溶液】七モリブデン酸六アンモニウム四水和物6gとタルトクトアンチモン()酸カリウム0.24gを水300mlに溶かし、これに硫酸(2+1)120mlを加え、次にアミド硫酸アンモニウム5gを溶かした後、水を加えて500mlとする。

【L-アスコルビン酸溶液(7.2%)】L-アスコルビン酸7.2gを水に溶かして100mlとする。0~10 の暗所で保存する。色の吐いた溶液は使用しない。

【モリブデン酸アンモニウム - アスコルビン酸混合溶液】モリブデン酸アンモニウム溶液及びL-アスコルビン酸溶液を5:1の体積比で混合する。使用時に調製する。

【燐標準液(0.05mg/ml)】燐酸二水素カリウムを110 で約3時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、その0.2197gをとり、適量の水で溶かして全量フラスコ1000mlに入れ、水を標線まで加える。0~10 の暗所で保存する。

【燐標準液(0.005mg/ml)】燐標準液(0.05mg/ml)25mlを全量フラスコ250mlにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

2) 試験溶液の調製

(a) 試料の適量をはかり取り、少量の水でビーカーに移す。

(b) 硝酸5mlを加えて熱板上で静かに加熱して15~20mlに濃縮する。

(c) 硝酸5mlを加えて再び加熱し、約10mlになるまで濃縮する。更に硝酸5mlを加えて加熱し、約10mlになるまで濃縮した後、放冷する。

(d) 過塩素酸5mlを少量ずつ加える。熱板上で加熱を続け、過塩素酸の白煙を発生し始めたらビーカーを時計皿で覆い、過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を還流する状態を保つ(注1)。

(e) 放冷後、ビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、水約30mlを加えて静かに加熱する。

(f) 不溶解物が沈降するのをまって、ろ紙5種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を温水で洗浄する。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1) この操作によっても有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸5mlを加えて加熱する操作を繰り返す。

3) 操作

- (a) 試験溶液の適量(燐として0.005~0.04mgを含む)を全量フラスコ50mlにとる。
- (b) この溶液にまず水酸化ナトリウム溶液(20%)を、次に水酸化ナトリウム溶液(4%)を加える。水酸化ナトリウム溶液(4%)の添加は、溶液に金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめる。必要に応じて硫酸(1+35)を用いて調節する(注2)。
- (c) 水を加えて約40mlとした後、モリブデン酸アンモニウム - アスコルビン酸混合溶液3.5mlを加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20~40℃で15分間放置する。
- (d) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長880nm又は710nmの吸光度を測定する。
- (e) 全操作にわたって空試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。
- (f) 検量線から燐量を求める。
- (g) 試料当りの燐濃度(mgP/g)として結果を表示する。

検量線の作成

燐標準液を段階的(燐として0.005~0.04mgを含む)にとり、(b)~(d)の操作を行って吸光度を測定し、燐の量と吸光度との関係線を作成する。

(注2) 金属水酸化物の沈殿が少なくpH調節が困難な時は、p-ニトロフェノール(0.1%)数滴を加え、溶液がわずかに黄色を示すまで中和する。

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)に基づき作成している。

(2) 硝酸 - 硫酸分解法

1) 試薬

(1)の1)と同じ。

2) 試験溶液の調製

- (a) (1)の2)の(a)及び(b)の操作を行う。
- (b) 硫酸5ml及び硝酸5mlを加え、加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、更に加熱して硫酸の白煙を短時間に強く発生させた後、放冷する。
- (c) この溶液に硝酸5mlを加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する(注1)。
- (d) 放冷後、水約30mlを加え、約10分間静かに煮沸する。
- (e) 不溶解物が沈降するのをまって、ろ紙5種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を温水で洗浄する。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1) この操作によっても有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸5mlを加えて加熱する操作を繰り返す。

3) 操作

(1)の3)と同じ。

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. 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、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100 μ l程度:加圧した時の25での相対湿度として約50%)を注入して調製する。ただし、加湿時の汚染に注意する。

【標準試薬】純度98%以上の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(1 μ g/ml)】市販のボンベ入り標準ガスを使用する。市販の標準ガス濃度はppm(μ l/l)表示であるので、重量/体積濃度(μ g/l)への換算は、 $273M/\{22.4(273+t)\}$ (Mは分子量、tは気温)を乗じて行う。標準原ガスの濃度(1 μ g/ml)は目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い(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(1 μ g/ml)を各分析対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して0~0.1ng/mlの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧(200kPa程度)で調製する(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 $^{\circ}$ C;4の水に対して)である。

【内標準原ガス(1 µg/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

キャピラリー - カラム導入用トラップ（以降トラップ管という）であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の熔融シリカ又は不活性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。

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。なお、充てん後の圧力は大気圧以上(約150kPa)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-ク面積又はピ-ク高さを求め、そのピ-ク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ作成した検量線を用いて、濃縮した試料中の各分析対象物質の量(ng)を求める。

(3) 試料の測定（スキャン検出）

(a) 測定用のパラメーターを設定する。

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

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

(c) (a)で設定した条件で $(m/z) = 10 \sim 300$ 程度を $0.5 \sim 1$ 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のであり、各分析対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを求めて、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。

3. 底質試料

3.1 芳香族化合物

分析対象の芳香族化合物は、ベンゾ(a)ピレンである。

(1) ガスクロマトグラフ質量分析法

1) 試薬

【標準物質】ベンゾ(a)ピレン。市販の標準試薬(注1)。

【内標準物質】ベンゾ(a)ピレン-d₁₂、フェナントレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、p-ターフェ

ニル-d₁₄、1,2-ジフェニルエタン-d₁₄、クリセン_{d₁₂}、ナフタレン-d₈、フルオレン-d₁₀、ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆ (H C B -¹³C₆)。

市販の標準試薬。

【標準原液】標準物質100mgを100ml全量フラスコに精秤し、アセトンを加えて正確に100mlとし、これを1000μg/mlの溶液とする。この溶液10mlを100ml全量フラスコに正確にとり、ヘキサンで100mlとし、これを標準原液とする。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-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2)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3)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。

【有機溶媒(ヘキサン、アセトン等)】残留農薬試験用(1000倍濃縮保証)。

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

【水】対象対象及びその妨害物質を含まないもの(注5)。

【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)市販の標準液を用いても良い。ベンゾ(a)ピレンは分解されやすいので保管に留意する。

(注2)例えば、メガボンドエルトSI(5g)、LC-Si(5g)等(備考1)。

(注3)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5)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てん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

【フロリジルカラム】テフロンコック付きの長さ30cm、内径15mmのガラスカラムにフロリジル10gをヘキサンを用いて湿式充てんし、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100mlで洗浄する。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。

【ロータリーエバポレーター（水浴付）又はKD濃縮装置】

【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6）

1) 前処理液の調製

試料の適量を共栓付遠沈管にとり、サンプルスパイク内標準物質（ベンゾ(a)ピレン-d₁₂）の適量を添加し十分混合して1時間放置後、アセトン50mlを加えて10分間振とう抽出する。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、上澄みを回収する。この抽出分離操作を3回行い、抽出液を合わせて5%塩化ナトリウム溶液500mlを入れた1000ml分液漏斗に加える。これにヘキサン50mlを加えて5分間振とう抽出する。この抽出操作を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、ロータリーエバポレーター又はKD濃縮装置で5mlまで濃縮して、前処理液とする。

2) 測定用試料液の調製（注7）

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8）。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、シリンジスパイク内標準液（注9）を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

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10）

GC

- ・カラム：50%フェニルメチルシリコン化学結成型（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11）
- ・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 μ A
- ・イオン源温度：230

定量イオン

- ・ベンゾ(a)ピレン：252 (250)
 - ・ベンゾ(a)ピレン-d₁₂：264
 - ・フェナントレン-d₁₀：188
 - ・フルオランテン-d₁₀：212
 - ・p-ターフェニル-d₁₄：244
 - ・1,2-ジフェニルエタン-d₁₄：196
 - ・クリセン-d₁₂：240
 - ・ナフタレン-d₈：136
 - ・フルオレン-d₁₀：176
 - ・ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆ (HCB-¹³C₆): 290
- ()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 μ lを添加し、その1 μ 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。

(c)試料液の測定

測定用試料液及び空試験液の1 μ 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12）。

6)計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する（注12）。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \text{測定用試料液量}(\text{ml}) / \text{注入量}(\mu\text{l}) / \text{試料量}(\text{g}) \times 1000$$

(注6)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7)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（メガボンドエリートFL、LC-F lorigil（備考1）等で充てん量が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てんし、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの（備考1）。

（注8）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9）試料に添加するサンプルスパイク内標準物質（ベンゾ(a)ピレン-d₁₂）を用いた場合は、シリンジスパイク内標準液はサンプルスパイクと異なる内標準物質を使用する。

（注10）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11）例えばDB-17、TC-17、HP-50、SPB-50等（備考1）。

（注12）試料に添加するサンプルスパイク内標準物質（ベンゾ(a)ピレン-d₁₂）を用いた場合は、ベンゾ(a)ピレン-d₁₂を用いて定量を行い、測定用試料液に添加したシリンジスパイク内標準物質はベンゾ(a)ピレン-d₁₂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。

3.2 ダイオキシン類

底質試料中のダイオキシン類をガスクロマトグラフ質量分析法により測定する。

(1) 試薬

すべての試薬類にはダイオキシン類の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行う。

【アセトン】JIS K 8040に規定するもの、または同等の品質のもの

【ヘキサン】JIS K 8825に規定するもの、または同等の品質のもの

【トルエン】JIS K 8680に規定するもの、または同等の品質のもの

【ジクロロメタン】JIS K 8117に規定するもの、または同等の品質のもの

【エタノール】JIS K 8093に規定するもの、または同等の品質のもの

【ノナン、デカン、イソオクタン】測定に支障のない品質のもの

【硫酸】JIS K 8951に規定するもの、または同等の品質のもの

【硫酸ナトリウム】JIS K 8987に規定するもの、または同等の品質のもの。使用前に450℃にて数時間加熱処理するとよい。

【水酸化カリウム】JIS K 8574に規定するもの、または同等の品質のもの

【硝酸銀】JIS K 8550に規定するもの、または同等の品質のもの

【シリカゲル】カラムクロマトグラフィ用シリカゲル（63～212μm）、または同等の品質のもの

もの。必要に応じてメタノール洗浄を行う。適量をビーカー等に入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを10mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130 で約18時間乾燥した後、デシケータ内で約30分放冷する。洗浄・乾燥後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケータ内で保存する。

【ヘキサン洗浄水】水をヘキサンの十分に洗浄したもの。

【水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル】シリカゲル100gに対して、水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液(50g/l)40mlを加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて約50 で減圧脱水し、水分のほとんどを除去した後、温度を50 から80 に上げてさらに約1時間減圧脱水を続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケータ内で保存する。

【硫酸(22mass%)シリカゲル】シリカゲル100gに対して、硫酸28.2gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケータ内で保存する。

【硫酸(44mass%)シリカゲル】シリカゲル100gに対して、硫酸78.6gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケータ内で保存する。

【硝酸銀(10mass%)シリカゲル】シリカゲル100g に対して、硝酸銀で調製した硝酸銀溶液(400g/L)28mlを加えた後、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。硝酸銀シリカゲルは褐色フラスコを使用して極力遮光して調製し、調製後は、密閉できる褐色ビンに入れ、デシケータ内で保存する。

【アルミナ】カラムクロマトグラフ用アルミナ(塩基性、活性度)は、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。活性化する必要がある場合には、ビーカーに層の厚さを10mm以下にして入れて、130 で約18時間乾燥、又はシャーレに層の厚さを約5mm程度にして入れて500 で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で約30分間の放冷後、密閉できる試薬ビンに保存する。活性化後は、速やかに使用する。

【銅粉又は銅チップ】銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。

【活性炭シリカゲル】活性炭を含浸させたシリカゲル(活性炭埋蔵シリカゲル)。必要に応じて、トルエンで十分洗浄後、ロータリーエバポレーターで乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保存する。

【質量校正用標準物質】ペルフルオロケロセン(PFK)などの質量分析用高沸点成分を使用する。

【標準物質】内標準法による同定及び定量に使用する標準物質はJIS K 0311又はJISK 0312の表3による。

【内標準物質】すべての炭素又は塩素原子が¹³C又は³⁷ClでラベルされたPCDDs、PCDFs及びDL-PCBのうち適正な種類及び濃度のものを用いる。JIS K 0311又はJISK 0312の付属書2による。内標準物質には、以下の2種類があり、それぞれ別の異性体を用いる。

a)クリーンアップスパイク用内標準物質：試料の抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、PCDDs、PCDFs及びDL-PCBを定量するための基準となるために添加する内標準物質である。クリーンアップスパイク用として、JIS K 0311又はJISK 0312の付属書2の標準物質のそれぞれラベルされた内標準物質を用いる。アセトン溶液のものを添加する。

b) シリンジスパイク用内標準物質：GC/MS への試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、クリーンアップスパイク用で使用したもの以外の内標準物質を用いる。ノナン(注1)又はトルエン溶液のものを添加する。

【検量線作成用標準液】標準物質とクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC/MSの定量範囲内で、0を含めてGC/MSの検出下限の3倍程度の低濃度から6段階程度をノナン(注1)で希釈して調製する。検量線作成用標準液の調製例はJIS K 0311又はJISK 0312の付属書2による。

【円筒ろ紙】ガラス又は石英繊維製のものを使用する。使用に先立ってアセトン洗浄し、さらにジクロロメタンでソックスレー抽出器を用いて、予備洗浄するか、又は450℃で数時間加熱処理し用いる。

(注1)デカン又はイソオクタンでもよい。

(2) 器具及び装置

試料の前処理に用いる器具及び装置は、メタノール(アセトン)及びトルエン(ヘキサン、ジクロロメタン)で十分洗浄し、さらに、450℃で数時間加熱処理し用いるとよい。操作ブランク試験により測定に支障がないことを確認した上で用いる。

1) 抽出用器具

【ガラス器具】JIS R 3503 及びJIS R3505 に規定するもの又はそれと同等の品質のもの。

【ソックスレー抽出装置】JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の品質のもので、接続部にグリースを使用してはならない。必要な試料量が入るものを選択する。

【ロータリーエバポレーター】

【乾燥器】ガラス器具及び試薬類を加熱処理する。450℃程度で連続使用可能なものがよい。

【電気炉】セラミック製品(主にGC/MSのイオン源部品など)を加熱処理する。1000℃程度で連続使用可能なものがよい。

2) 精製用器具

【カラムクロマトグラフ管】内径10mm、長さ300mmのカラムクロマトグラフ管、内径12~15mm、長さ300mmのカラムクロマトグラフ管又は内径10mm、長さ100mmのカラムクロマトグラフ管。

3) ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)

【ガスクロマトグラフ(GC)】

試料導入部：スプリットレス又はオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

カラム：内径0.25~0.32mm、長さ25~60mの熔融シリカ製のキャピラリーカラム(注2)。PCDDs 及びPCDFs の測定では、2,3,7,8-位塩素置換異性体を含むすべての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの各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を使用する。様々な要因を考慮し、2種以上の極性の異

なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。DL-PCBの測定では、12種類すべての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの各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を使用する。

キャリアーガス：純度99.999%以上の高純度ヘリウム。

カラム恒温槽：温度制御範囲が50～350 であり、測定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が可能なもの。

【質量分析計(MS)】

方式：二重収束方式

分解能：10,000 以上。ただし、内標準物質として13C12-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては12,000 程度が必要となる。

イオン検出方法：質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

イオン源温度：250～340

イオン化電流：500～1000 μ A

電子加速電圧：30～70V

イオン加速電圧：5～10kV

(注2)PCDDs・PCDFs 測定用のカラムとしては、SP-2331(スペルコ社製)、HP-5(HP 社製)、DB-17(J&W 社製)、CP-Sil188(クロムパック社製)などがあり、DL-PCB測定用としては、DB-5MS(J&W 社製)、HT-8(SGE 社製)などがある。

(3) 操作

1) 抽出

(1)内標準物質の添加(クリーンアップスパイク)

抽出前の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質(注3)を一定量添加する。添加量は、通常、四から七塩素化物では0.4～2ng、八塩素化物では0.8～4ng、DL-PCBでは0.4～2ng である。試料中のPCDDs・PCDFs 又はDL-PCBの濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超えてしまうことが予想される場合には、この範囲を超えて添加してもよい。

ただし、試料中のPCDDs・PCDFs 又はDL-PCBの濃度が予想できず、内標準物質の添加から再度行う可能性が考えられる場合には、試料からの抽出操作によって得られた抽出液を一定量にした後、その約1/2 を正確に分取してから(注4)、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加する。

(注3)クリーンアップスパイク用内標準物質は、PCDDs・PCDFs については2,3,7,8-位塩素置換異性体17 種類、DL-PCBについてはノンオルト体及びモノオルト体の12種類それぞれ添加する。添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の異性体を用いるが、内標準物質によっては、GC/MS の測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をしておく。

クリーンアップスパイクで添加した内標準物質の回収率は、シリンジスパイクした内標準物質を基準にして求め、50～120%の範囲内でなければならない。その範囲内でない場合には、再度前処理をやり直す。

(注4)残りの抽出液は、再測定をする場合に備えて一定期間冷暗所に保存する。

(2)抽出

試料の適量を円筒ろ紙にはかり取り、内標準物質を添加し、トルエンを用いて16時間以上ソックスレー抽出(注5)(注6)を行う。この抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、10～50mlの全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

(注5)硫黄分を除去するため、抽出液中に銅粉又は銅チップを入れておく。

(注6)次の2方法を用いることもできる。

(A)湿泥 - ヘキサン抽出法

試料の適量をフラスコにはかり取り、内標準物質を添加する。これに1mol/l水酸化カリウムエタノール溶液を適量(おおむね湿重量当たりの2倍程度の容量)入れ、1夜室温で放置する。これをガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液に3～5倍量のヘキサン洗浄水を加えた後、ヘキサン100mlで10分間3回振とう抽出を行う。ヘキサン溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去した後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する。

(B)湿泥 - ソックスレー抽出法

試料の適量をフラスコにはかり取り、内標準物質を添加する。これにアセトン又はメタノールを適量加え、十分混合した後、ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ紙上の試料はろ紙と共に乾燥させ、乾燥後トルエンを用いて24時間以上ソックスレー抽出を行う。ろ液は、3～5倍量のヘキサン洗浄水を加えてトルエンで液/液抽出操作を行い、溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去した後、ソックスレー抽出液と混合する。抽出液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、ヘキサンに転溶する。

2) クリーンアップ

(1)硫酸処理 - シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

硫酸処理 - シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりに、硫酸処理 - 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。

a)硫酸処理

1)の(2)によって得られた抽出液の適量を分取して(注7)、ロータリーエバポレーターで約5ml程度に濃縮し、次いで窒素気流によりトルエンを除去し(注8)、約500 μ lとする。

この溶液を分液漏斗(300ml)にヘキサン50～150mlで洗い込みながら移し入れ、濃硫酸10～20mlを加え、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3～4回繰り返す(注9)。

ヘキサン層をヘキサン洗浄水又は飽和塩化ナトリウム溶液50mlで洗浄後の洗浄水がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター

で約2mlに濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作に供する。

(注7)再測定の必要な場合があるため、抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。

(注8)窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散しないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。溶液に大きな渦ができるほど窒素を吹きつけたり、完全に乾固させると、目的物質の損失を招くことがある。

(注9)濃硫酸の添加は、硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し、数ml程度から始め、着色の度合いにより徐々に添加する。また、必ず手袋やマスクなどの保護具を使用すること。

b)シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(注10)

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、ヘキサン10mlで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。シリカゲル3gをヘキサン10mlを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mlで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

ヘキサン50mlを流速2.5ml/minで流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げ、a)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン150mlの入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させる(注11)。

溶出液をロータリーエバポレーターで約2mlに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。

(注10)硫黄分除去を硫酸処理の後に行う。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)をカラムに詰めて、試料液を通過させる。

(注11)カラムクロマトグラフ操作におけるPCDDs・PCDFs及びDL-PCBの溶出条件は、フライアッシュの抽出液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。

c)多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

内径12~15mm、長さ300mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、シリカゲル0.9g、水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル3g、シリカゲル0.9g、硫酸シリカゲル(44mass%)シリカゲル4.5g、硫酸(22mass%)シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、硝酸銀(10mass%)シリカゲル3g、硫酸ナトリウム6g及び銅粉又は銅チップ1gを順次充てんする(注12)。

ヘキサン50mlを流速2.5ml/minで流し、充てん物を洗浄し、液面を銅粉の上面まで下げる。

a)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を銅粉面まで下げる。

ヘキサン1mlで抽出液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を2~3回繰り返す。

ヘキサン120mlの入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させる(注11)。

溶出液をロータリーエバポレーターで約2mlに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。

(注12)硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルだけを用いた処理で得られるため、試料によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管の代わりに硫酸(22mass%)シリカゲルカラムクロマトグラフ管を用いてもよい。硝酸銀(10mass%)シリカゲルは特に硫黄分が多い試料に対して用いると効果的である。

(2)活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作

(1)で調製した試験溶液に対して活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作を行う。試料を更に精製する目的で、アルミナカラムクロマトグラフ操作を行った試料に対して活性炭カラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。

a)活性炭カラムクロマトグラフ操作

内径10mm、長さ100mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを3g、あらかじめトルエンで洗浄した活性炭シリカゲルを1g、硫酸ナトリウム3gを積層して充てんする。ヘキサンを流下させてカラム内をヘキサンで置換する。

(1)で調製した試料をカラムに静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げ、ジクロロメタン(25vol%)を含むヘキサン溶液150~200mlの入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させる。この第1画分にはノンオルト以外のPCBが含まれる。

次いで、トルエン200mlで溶出する。この第2画分にはPCDDs・PCDFs及びノンオルトPCBが含まれる。

第1画分をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後(注8)、シリンジスパイク用内標準物質(注13)を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン(注1)を加え、一定量(20~100µl)にしたものを、GC/MS分析用溶液とする。

トルエン溶離液(第2画分)をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後(注8)、シリンジスパイク用内標準物質(注13)を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン(注1)を加え、一定量(20~100µl)にしたものを、GC/MS分析用溶液とする。

第1画分と第2画分の濃縮液の一部を正確に分取混合してDL-PCB用測定試料とする。第2画分の濃縮液の一部を分取してPCDDs・PCDFs測定試料とする。

(注13)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。シリンジスパイクはGC/MS測定において測定毎に1種類使用する。

b) アルミナカラムクロマトグラフ操作

(1)で調製した試料を2分割し、PCDDs・PCDFs とDL-PCB用測定試料をそれぞれ調製する。

PCDDs・PCDFs用測定試料

)内径10mm、長さ300mmのガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、ヘキサン10mlで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。アルミナ(注14)10gをヘキサン10mlを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mlで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン200mlを流速2.5ml/minで流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン溶液100mlの入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させ、第1画分を得る(注11)。この画分は測定が終了するまで保管する。

)さらに、ジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液150mlを流速2.5ml/minで流し、第2画分を得る(注11)。

)第2画分をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後(注8)、シリンジスパイク用内標準物質(注13)を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン(注1)を加え、一定量(20~100 μ l)にしたものを、GC/MS分析用溶液とする。

DL-PCB用測定試料

)内径10mm、長さ300mmのガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、ヘキサン10mlで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。アルミナ(注14)10gをヘキサン10mlを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mlで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン200mlを流速2.5ml/minで流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン40mlの入った滴下用分液漏斗をカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させ、鎖状炭化水素などを溶出させる(注11)。

)ジクロロメタン(5vol%)を含むヘキサン溶液120mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流し、第1画分を得る。第1画分にDL-PCBが含まれる(注11)。

)更にジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液150mlを流速2.5ml/minで流し、第2

画分を得る。第2画分にPCDDs・PCDFsが含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析終了まで保管する。

)第1画分をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後(注8)、シリンジスパイク用内標準物質(注13)を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン(注1)を加え、一定量(20~100µl)にしたものを、GC/MS分析用溶液とする。

(注14)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などが第1画分に溶出する。また、八塩化物がジクロロメタン(50 vol%)を含むヘキサン溶液の規定量では第2画分に溶出しない場合もあるため、フライアッシュの抽出液などを用いた分画試験で活性度を確認する。

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の分析条件の一例を参考として示す。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

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

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、DB-17、BTX5、BTX50、0.32mm i.d.×30mm、0.15µm

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：DL-PCB

使用カラム：溶融シリカキャピラリーカラム DB-5MS、HT8等
0.22mm i.d.×50mm、0.25µm等

カラム温度：150 (1分保持) (20 /分昇温) 180 (2 /分昇温)
245 (6 /分昇温) 290 (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)

【質量分析計 (MS) の例】

分解能 : 10000 以上 (10%谷)
イオン化法 : 電子衝撃イオン化 (EI) 法
電子加速電圧 : 30 ~ 70V
イオン化電流 : 500 ~ 1000 μ A
イオン源温度 : 280 ~ 335
キャリアーガス : ヘリウム (25psi)
検出法 : ロックマス方式によるSIM 検出法
測定質量数 : 試料及び内標準物質の各塩素化物ごとに2つ以上のモニターイオンとロックマス用の質量数を設定する (注15)。設定質量数の例はJIS K 0311又はJISK 0312の表4、表5による。

(注15)キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5~10秒程度であるが、ピークを構成するデータポイントを確保するためにはSIM法における周期は最大でも1秒以下にしなければならない。1回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求する感度との兼ね合いになるので、十分検討した上で、設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合には各グループ毎に、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

【質量分析計の調整】

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質 (PFK など) を導入し、質量校正用プログラムにより行う。質量目盛、分解能 (10000以上、10%谷) などを測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲全域で10000以上に調整しなければならない。通常、一連の測定の最初に行う。

【SIM測定】

GC/MSを所定の条件に設定する。

質量校正用標準物質を導入しながら、そのモニターチャンネルの応答が安定したら、測定試料の測定を行う。

設定した各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを記録する。

測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニターチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離の確認を行う (注16)。

(注16)質量校正用標準物質のモニター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、特に測定対象成分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。

(2) 検量線

a) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を1濃度に対して最低3回GC/MSに注入し、SIM測定操作を行って、全濃度領域で合計15点以上のデータを得る。

b) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する2つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比とほぼ一致することを確認する。

c) 相対感度の算出

各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度(RRFcs)を算出する。測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例は、JIS K 0311又はJISK 0312の付属書2による。

RRFcsは、各濃度ごとに求めたものを平均する。この場合、データの変動係数が5%以内を目安(10%を超えない)とする。また、最小二乗法で一次回帰直線を求め、その傾きをRRFcsとしてもよい。この場合、直線性が十分であるとともに回帰式の切片がほぼ0でなければならない。

同様に、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を算出する。クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応の例は、JIS K 0311又はJISK 0312の付属書2による。

(3) 試料の測定

a) 検量線の確認

検量線作成用標準液を(1)のSIM測定操作に従って測定し、(2)と同様に各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFcs)を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を求める。

これらの相対感度が、(2)で求めた検量線作成時の相対感度(RRFcs及びRRFrs)に対してRRFcsが $\pm 10\%$ 以内、RRFrsが $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、これを超えて感度変動する場合は、その原因を取り除き、再測定を行う。

b) 試料の測定

2) で調製したGC/MS 測定用試料を(1)のSIM測定操作に従って測定し、各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを得る(注17)。

c) 感度の確認

ある一定の周期(1日に1回以上)で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、(1)のSIM測定操作に従って測定し、(2)と同様にして各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFcs)を求める。この値がa)で求めた値に対して $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、これを超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行う。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

(注17)底質試料の場合、同族体・異性体の濃度が大きく異なる場合があるので、検量線の最高濃度のレスポンスを超えないように注意する(特にOCDD)。

4) 同定及び定量

(1) ピークの検出

a) ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅(N)に対して3倍以上のピーク高さ(S)であるピーク、すなわち、ピーク高さで $S/N=3$ 以上となるピークについて、次の同定・定量の操作を行う。

ここで、ノイズ幅(N)及びピーク高さ(S)は、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍(ピークの半値幅の10倍程度の範囲)のノイズを計測し、その標準偏差の2倍をノイズ幅(N)とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の5倍となるため、その幅の $2/5$ をノイズ幅(N)とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ(S)とする。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインは、必ず装置のゼロ点よりも高くならなければノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセットなどを適切に調節しなければならない。

b) ピーク面積の算出

a)で検出されたピークについて、そのピーク面積を求める。

(2) PCDDs・PCDFs及びDL-PCBの同定

a) PCDDs・PCDFsの同定

モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 15\%$ 以内(検出下限の3倍以下の濃度では $\pm 25\%$)であれば、そのピークはPCDDs・PCDFsによるものであるとする。標準物質のない異性体の同定は、文献などを参考にして行う。塩

素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比については、JIS K 0311又はJISK 0312の表6による。

b)2,3,7,8-位塩素置換異性体の同定

同定されたPCDDs・PCDFsの中の2,3,7,8-位塩素置換異性体は、クロマトグラム上のピークの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が標準物質と一致することで同定する。

c)DL-PCBの同定

DL-PCBの各異性体は、モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとほぼ同じであり、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内(検出下限の3倍以下の濃度では±25%)であり、さらにピークの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が標準物質と一致することで同定する。

(3)PCDDs・PCDFs及びDL-PCBの定量

a)各異性体の定量

抽出液全量中の同定された2,3,7,8-位塩素置換異性体又は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にして、内標準法で次の式によって求める。他の異性体についても同様にして求める。

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

Q_i : 試料液全量中の異性体の量 (pg)

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 (pg)(注18)

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19)

(注18)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19)2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物毎に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。

b)濃度の算出

得られた各異性体の量から、試料中の濃度を次の式によって算出し、特に指定がない場合は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。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W}$$

C_i : 分析対象物質の濃度 (pg/g)

Q_i : 試料抽出液全量中の異性体の量 (pg)

Q_t : 空試験での異性体の量 (pg)

W : 試料量 (g)

5) 検出下限及び定量下限 (注20)

(1) 装置の検出下限及び定量下限 (注20)

最低濃度 (各標準物質をそれぞれ四塩素化物及び五塩素化物で0.1~0.5pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2~1.0pg、八塩素化物で0.5~2.5pg、DL-PCBで0.2~1.0pg含む) の検量線作成用標準液をGC/MSで測定し、各2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。この操作を5回以上繰り返し、得られた測定値から標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で0.1pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2pg、八塩素化物で0.5pg、DL-PCBで0.2pgより大きいときには、器具、機器などをチェックして、これらの値以下になるように調整する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用するGC/MSの状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用するGC/MSや測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

(2) 測定方法の検出下限及び定量下限 (注20)

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した抽出液に次の式により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/MS測定及び同定・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、10倍を測定方法の定量下限とする。

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

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及び定量下限を算出する。この試料における検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件により変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した場合などには必ず確認し、試料採取量などにより異なってくるため、各試料ごとに求める。

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

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

CDL : 試料における検出下限 (pg/g)

CQL : 試料における定量下限 (pg/g)

DL : 測定方法の検出下限 (pg)

QL : 測定方法の定量下限 (pg)

v : GC / MS 測定用試料液 (μl)
 vi : GC / MS 注入量 (μl)
 VE : 抽出液量 (ml)
 V'E : 抽出液の分取量 (ml)
 W : 試料量 (g)

(3) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

実際の試料の測定において、少なくとも2,3,7,8-位塩素置換異性体の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、検出下限及び定量下限を次のように確認する。

まず、対象とする2,3,7,8-位塩素置換異性体の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とする。同様にして、ノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線からその量を算出し、試料測定時の定量下限とする。

ここで算出されたそれぞれの値は、測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。

(注20) 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。

6) 回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度(RRFrs)を用いて次の式によって回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

このクリーンアップの回収率が50%以上120%以下の範囲からはずれるときは再度前処理を行い、再測定する。

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRFrs} \times \frac{100}{Q_{csi}}$$

A_{csi} : クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

A_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Q_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (pg)

RRFrs : 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度

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 (pg) (注21)

(注21) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

(4) 結果の報告(注22)

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)

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と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままの値を用い、検出下限未満のものは検出下限の1/2の値として、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23)。

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22)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23)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桁に(注22)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、1998年にWHO/IPCSから提案されたものを表す。

(5) その他

この方法は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成12年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。