平成１９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、①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、②参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、③各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

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

２．分析対象項目

(1) 基本精度管理調査

a．模擬排ガス吸収液試料（HCl等分析用）

排ガス中の塩化水素等を吸収させた液を想定し、塩化水素（HCl）及びふっ素化合物（F）の２項目を測定対象とする（具体的には、試料（吸収液）中の塩化物イオン及びふっ化物イオンを測定する）。

参加機関は最低１項目以上を選択し、分析を行う。

b．模擬排ガス試料（SOx等分析用）

試料中の硫黄酸化物（SOx）及び窒素酸化物（NOx）の２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．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。

b．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。

c．模擬水質試料（有機スズ化合物等分析用）

試料中の有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物の２項目）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDDの２項目）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。

（注）平成１９年度の調査に関しては、平成１８年度環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。主な選定理由は次のとおりである。

項目	主な選択理由
排ガス吸収液試料：塩化水素(HCl) ふっ素化合物(F)	・大気汚染防止法の排出基準項目であり、排出基準が設定されている。
排ガス試料：硫黄酸化物(SOx) 窒素酸化物(NOx)	・大気汚染防止法の排出基準項目であり、排出基準が設定されている。
底質試料：芳香族化合物 （ベンゾ(a)ピレン）	・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・「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	・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・環境基準項目であり、基準値が設定されている。
水質試料：有機スズ化合物 有機塩素化合物	・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」、「要調査項目等調査マニュアル」に規定する項目である。 ・環境中からの検出頻度が大きい。

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	模擬排ガス吸収液試料 (HCl等分析用)	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ瓶 (約500ml)	1	水溶液（0.1mol/l水酸化ナトリウム溶液）
共通試料２	模擬排ガス試料 (SOx等分析用)	ﾌﾟｯｼｭ缶 (約7ﾘｯﾄﾙ)	1	窒素バランスのガス
共通試料３	底質試料１ (芳香族化合物分析用)	ｶﾞﾗｽ製瓶 (約50ｇ)	1	乾燥した海底質で100meshのふるいを通過したもの
共通試料４	底質試料２ (ﾀﾞｲｵｷｼﾝ類分析用)	ｶﾞﾗｽ製瓶 (約60ｇ)	1	乾燥した海底質で100meshのふるいを通過したもの
共通試料５ (注)	模擬水質試料 (有機スズ化合物等分析用)	ｶﾞﾗｽ製ｱﾝﾌﾟﾙ (約10ml)	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ので、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、塩化水素（HCl）は「JIS K 0107（排ガス中の塩化水素分析方法)」、ふっ素化合物（F）は「JIS K 0105（排ガス中のふっ素化合物分析方法)」により分析する。ただし、試料ガス（排ガス）を吸収液に吸収させた溶液を想定した試料（模擬排

ガス吸収液試料）であり、この溶液を用いて定量操作を行う（この溶液中の塩化物イオン及びふっ化物イオンを定量する）。

共通試料２については、SOxは「JIS K 0103（排ガス中の硫黄酸化物分析方法)」、NOxは「JIS K 0104（排ガス中の窒素酸化物分析方法)」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１０年１０月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１１年環境庁告示第６８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１２年環境庁水質保全局水質管理課）による)。ただし、抽出操作については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法の他に、高速溶媒抽出等の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法以外の抽出方法も可能とする。

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１０月環境庁水質保全局水質管理課）又は「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物)」（平成１４年３月環境省環境管理局水環境部企画課）に定める方法により分析する。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1)排ガス吸収液試料(HCl等分析用)

分析方法		塩化水素	ふっ素化合物
イオンクロマトグラフ法		○	△
滴定法	硝酸銀滴定法	○	
イオン電極法		○	○
吸光光度法	チオシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法	○	
	ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法		○

（注）○：JIS K 0107又はJIS K 0105に定める方法

（△：水質環境基準告示等に規定する方法）

(2)排ガス試料(SOx等分析用)

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

（注）○：JIS K 0103又はJIS K 0104に定める方法

(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-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法	○

（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	ﾀﾞｲｵｷｼﾝ類
溶媒抽出-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法	○

（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１２年環境庁水質保全局水質管理課）

(5)水質試料（有機スズ化合物等分析用）

分析方法	有機スズ化合物	有機塩素化合物
溶媒抽出-誘導体化-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法	○1	
溶媒抽出-誘導体化-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ法(FPD法)	○1	
誘導体化-溶媒抽出-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法	○2	
溶媒抽出-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法		○1
固相抽出-ｶﾞｽｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾌ質量分析法		○1

（注）○1：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

○2：「要調査項目等調査マニュアル」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)
排ガス吸収液試料 塩化水素	例えば700mg/m³(廃棄物焼却炉)	JIS K 0107に定める方法	－
ふっ素化合物	例えば10mg/m³(沸素製造用の凝縮施設)	JIS K 0105に定める方法	－
排ガス試料 SOx	量規制 (K値規制)	JIS K 0103に定める方法	－
NOx	例えば250ppm(廃棄物焼却炉、連続炉、4万m³以上)	JIS K 0104に定める方法	－
底質試料１ ﾍﾞﾝｿﾞ(a)ﾋﾟﾚﾝ	－	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	5μg/kg
底質試料２ ﾀﾞｲｵｷｼﾝ類	150pg-TEQ/g	底質環境基準告示に定める方法	－
水質試料 有機スズ化合物 ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｽｽﾞ化合物 ﾄﾘﾌｪﾆﾙｽｽﾞ化合物	－	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	0.001μg/l (GC/MS) 0.01 μg/l (GC/FPD)
		要調査項目等調査マニュアル	0.0003μg/l (TBT) 0.0002μg/l (TPT)
有機塩素化合物 p,p'-DDE p,p'-DDD	－	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	0.025 μg/l

５．分析実施上の注意

(1)分析用試料の作成方法等

①共通試料１（HCl等分析用、模擬排ガス吸収液試料）

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

②共通試料２（SOx等分析用、模擬排ガス試料）

試料到着後直ちに分析できない場合は、暗所に保存する。

③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。

④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。

⑤共通試料５（有機スズ化合物、有機塩素化合物分析用、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１０００ｍｌに試料１ｍｌ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（吸収液試料）１ﾘｯﾄﾙあたりの塩化水素（HCl）又はふっ素（F）のmg（mg/l）として報告する。

共通試料２については、試料ガス中の硫黄酸化物（SOx）又は窒素酸化物（NOx）の体積濃度（volppm）として報告する（注１）。

共通試料３については、試料１kgあたりのベンゾ(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あたりの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。

共通試料５については、上記(1)⑤で希釈して調製した分析用試料１リットルあたりのμg（μg/l）として報告する（注２）。

（注１）標準状態（0℃、101.32kPa）における試料ガス1m^3あたりの分析対象物質のcm^3とする（乾きガス量で求める）。

（注２）トリブチルスズ化合物については、ビストリブチルスズオキシドの量に換算した濃度（TBTO換算した濃度）とする（換算方法は、推奨方法４．１を参照する）。なお、トリフェニルスズ化合物については、塩化物としての濃度とする。

(3)測定回数（注）

共通試料１のHCl等については、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５回以内とし、５個以内の併行測定の分析結果を報告する。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３及び共通試料４について、はかり取り量の有効数字３桁を保証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)HCl等の分析方法（共通試料１）

共通試料１（模擬排ガス吸収液試料）は、試料ガス（排ガス）を吸収液に吸収させた溶液を想定した試料である。分析対象項目は塩化水素及びふっ素化合物であり、この溶液（吸収液）中の塩化物イオン及びふっ化物イオンの定量する。

上記(3)に示したように２項目とも、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。なお、試料量には限りがあるため、多くの試料が必要な分析方法を適用する場合には、注意する。

(6)SOx等の分析方法（共通試料２）

共通試料２（模擬排ガス試料）は、プッシュ缶に入った窒素ベースのガス試料であり、試料量は約７リットル（加圧状態）である。SOxとNOxの２項目の分析であり、試料分取量に注意する（試料中のSOxは200～1000volppm、NOxは100～500volppmであり、試料分取量の参考とする）。

プッシュ缶から試料を採取する方法については、推奨方法２．１及び２．２を参考とする。

(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）中のベンゾ(a)ピレンは、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。

この試料は昨年度と同様、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（注)。また、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。

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では湿泥20ｇとなっており、水分80%と想定した場合、湿泥20ｇは乾泥4ｇに相当する。

【追跡調査の概要】

項目	追跡調査の概要
芳香族化合物 (ベンゾ(a)ピレン)	・昨年度よりも低濃度である。（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） ・クリーンアップ操作を必ず行う。（注３）

（注１）昨年度は高濃度であった（昨年度の参加機関の平均値は1660μg/kg)。

（注２）昨年度での回答は、すべてガスクロマトグラフ質量分析法であった。

（注３）昨年度の試料は高濃度であったためか、クリーンアップ操作を省略している回答もあったが、今回は必ず行うこととする。

(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）中のダイオキシン類は、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。

この試料は昨年度と同様、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。

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。また、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-ヘキサン抽出又は湿泥-ソックスレー抽出の３方法である。

【追跡調査の概要】

項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類	・昨年度よりも低濃度である。（注）

（注）昨年度は高濃度であり、良好な結果であった（昨年度の参加機関の平均値は164pg-TEQ/g）。

(9)有機スズ化合物、有機塩素化合物分析用の分析方法（共通試料５）

共通試料５（模擬水質試料）は、上記(1)⑤に示したように水で１０００倍に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。希釈試料の調製後は、直ちに分析する（直ちに抽出等の操作を行う）。

なお、分析結果については、上記(2)に示したように希釈して調製した分析用試料１リットル当たりのμｇ（μg/l）とする。

(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。

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］排ガス吸収液試料（塩化水素）

分析結果報告書［２］排ガス吸収液試料（ふっ素化合物）

分析結果報告書［３］排ガス（ＳＯｘ）

分析結果報告書［４］排ガス（ＮＯｘ）
分析結果報告書［５］底質試料１（ﾍﾞﾝｿﾞ(a)ﾋﾟﾚﾝ）
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)
分析結果報告書［８］水質試料（有機スズ化合物）
分析結果報告書［９］水質試料（有機塩素化合物）

(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を（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) 排ガス吸収液試料、排ガス試料、底質試料１（芳香族化合物）及び水質試料
ホームページへ記入：平成１９年１０月２４日（水）
用紙へ記入　　　　：平成１９年１０月１７日（水）（消印有効）

(2) 底質試料２（ダイオキシン類）
ホームページへ記入：平成１９年１１月１６日（金）
用紙へ記入　　　　：平成１９年１１月　９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してください。

(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.go.jp/index.html」）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１９年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

１．排ガス吸収液試料

１．１　塩化水素（HCl）

下記（１）～（４）の方法に従って、試料（吸収液試料）中の塩化物イオンの濃度（mg Cl/l）を測定し、分析結果は吸収液試料中の塩化水素（HCl）の濃度として表示する。塩化物イオンから塩化水素の濃度（mgHCl/l）への換算式は、次のとおりである。

塩化水素の濃度（mgHCl/l）＝塩化物イオン濃度（mgCl/l）×1.03

なお、下記（１）～（４）による塩化物イオンの測定にあたっては、試料（吸収液）が水酸化ナトリウム溶液（0.1mol/l）であるので注意する（ＪＩＳ　Ｋ　０１０７では、適用する方法により吸収液の種類や濃度が異なっている）。

（１）イオンクロマトグラフ法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の７．１による。

（２）硝酸銀滴定法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の７．２による。

（３）イオン電極法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の７．３による。

ただし、事前に試料の適量をとり、酢酸緩衝液5mlを加えて一定量とする（詳細は、ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の６のc)を参照する）。

（４）チオシアン酸水銀（II）吸光光度法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の付属書３の６による。

１．２　ふっ素化合物

下記（１）～（３）の方法に従って、試料（吸収液試料）中のふっ化物イオンの濃度（mgF/l）を測定する。

分析結果は、吸収液試料中のふっ素の濃度（mgF/l）として表示する。

（１）ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０５の６．１による。

（２）イオン電極法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０５の６．２による。

（３）イオンクロマトグラフ法

上記１．１、下記２．１又は２．２に記載しているイオンクロマトグラフ法を参考として測定する（ＪＩＳ　Ｋ　０１０７の７．３、ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の７．１又はＪＩＳ　Ｋ　０１０４の５．３を参考とする)。

２．排ガス試料

２．１　硫黄酸化物（SOx)

試料ガスは１リットルのプッシュ缶に充てんされ、窒素ベースとなっており、試料量は約７リットル（加圧状態）である。プッシュ缶から試料を採取する場合には、付属のノズルを付けて行うことができる。

試料溶液を調製して分析する方法（吸収瓶を用いて調製する方法）の例を以下に示す。

(a)プッシュ缶にノズルを付けて、試料ガスを容器（例えば、テドラーバッグ）に移す（注1)。
(b)試料ガスの一定量（例えば１リットル）をＪＩＳ　Ｋ　０１０３に定める吸収液（過酸化水素水）に吸収させる（注2)。
(c)吸収液を全量フラスコに移し、水を標線まで加えて、分析用試料溶液とする（注2)。
(d)分析用試料溶液中の硫酸イオン（SO_4^{2-}）の濃度を下記の（１）～（５）の方法で測定する。
(e)試料ガス中のSOxの体積濃度（volppm）を算出する（注3)。

（１）イオンクロマトグラフ法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の７．１による。

（２）沈殿滴定法（アルセナゾⅢ法）

ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の７．２による。

（３）沈殿滴定法（トリン法）

ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の付属書１の６．２による。

（４）比濁法（光散乱法）

ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の付属書２の４．２による。

（５）中和滴定法

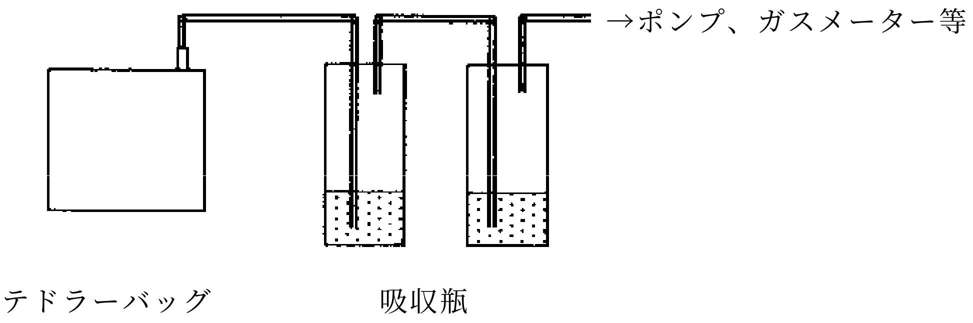
ＪＩＳ　Ｋ　０１０３の付属書３の４．２による。

（注1）ノズル以外の導管等を使用する場合には、吸着の少ないものを使用する。また、事前に容器中に少量の試料ガスを入れて排出した後に試料ガスを容器に入れる等の操作を行い、試料ガスを容器に移すときには組成が変わらないように注意する。なお、直接採取できるのであれば、容器に

移す必要はない。

（注2）適用する分析方法により、試料の分取量、吸収液の濃度・量、全量フラスコの容量等は異なる（JIS K 0103を参照する）。

例えば、試料の入ったテドラーバッグに吸収瓶（2個）、ポンプ、ガスメーター等を接続する。ポンプで吸引してSOxを吸収液に吸収させ、ガスメーターによりガス量（試料ガスの分取量）を読む。なお、試料中のSOxは200～1000volppmであり、試料ガスの分取量の参考とする。



（注3）標準状態（0℃、101.32kPa）における試料ガス1m^{3}あたりの分析対象物質のcm^{3}とする（乾きガス量で求める）。

２．２　窒素酸化物（NOx）

試料ガスはプッシュ缶に充てんされ、窒素ベースとなっており、試料量は約７リットル（加圧状態）である。プッシュ缶から試料を採取する場合には、プッシュ缶に付属のノズルを付けて行うことができる。例えば、プッシュ缶にノズルを付けて、試料ガスを容器（例えば、テドラーバッグ）に移す（注1)。

試料溶液を調製して分析する方法（真空フラスコ又は注射筒で調製する方法）の例を以下に示す。

(a)試料ガスをＪＩＳ　Ｋ　０１０４の４．１「真空フラスコ法」又は４．２「注射筒法」に準じて採取し、分析用試料溶液を調製する（注2)。

(b)分析用試料溶液中の硝酸イオン（又は亜硝酸イオン）の濃度を下記の（１）～（４）の方法で測定する。

(c)試料ガス中のNOxの体積濃度（volppm）を算出する（注3)。

（１）亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA法）

ＪＩＳ　Ｋ　０１０４の５．１による。

（２）ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（NEDA法）

ＪＩＳ　Ｋ　０１０４の５．２による。

（３）イオンクロマトグラフ法

ＪＩＳ　Ｋ　０１０４の５．３による。

（４）フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法）

ＪＩＳ　Ｋ０１０４の５．４による。

（注1）ノズル以外の導管等を使用する場合には、吸着の少ないものを使用する。また、事前に容器中に少量の試料ガスを入れて排出した後に試料ガスを容器に入れる等の操作を行い、試料ガスを容器に移すときには組成が変わらないように注意する。なお、直接採取できるのであれば、容器に移す必要はない。

（注2）適用する分析方法、分析用試料溶液を調製方法（真空フラスコ法又は注射筒法）等により、試料ガスの分取量などの調製方法は異なる（JIS K 0104の4を参照する)。ただし、JIS K 0104の4のとおり、分析用試料溶液を調製方法では、オゾン又は酸素を用いて試料ガス中の一酸化窒素を酸化させる（NEDA法を除く)。また、試料中のNOxは100～500volppmであり、試料ガスの分取量の参考とする。

（注3）標準状態（0℃、101.32kPa）における試料ガス1m^{3}あたりの分析対象物質のcm^{3}とする（乾きガス量で求める)。

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）溶媒抽出による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-d_{12}、フェナントレン-d_{10}、フルオランテン-d_{10}、p-ターフェニル-d_{14}、1,2-ジフェニルエタン-d_{14}、クリセンd_{12}、ナフタレン-d_8、フルオレン-d_{10}、ヘキサクロロベンゼン-$^{13}C_6$（ＨＣＢ-$^{13}C_6$)。

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-d_{12}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、メガボンドエルート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。シリカゲルを撹拌しながら、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

【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-d_{12}）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：70ｅＶ
・イオン化電流：300μＡ
・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-d_{12}：264
・フェナントレン-d_{10}：188
・フルオランテン-d_{10}：212
・p-ターフェニル-d_{14}：244
・1,2-ジフェニルエタン-d_{14}：196
・クリセン-d_{12}：240
・ナフタレン-d_8：136
・フルオレン-d_{10}：176
・ヘキサクロロベンゼン-$^{13}C_6$（ＨＣＢ-$^{13}C_6$）：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10μlを添加し、その1μl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1μl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)。

濃度(μg/kg)＝検出量(ng)×測定用試料液量(ml)／注入量(μl)／試料量(ｇ)×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-d_{12}）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℃で一夜程度パージしてから使用する。

(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-d_{12}）を用いた場合は、ベンゾ(a)ピレン-d_{12}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-d_{12}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１０月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溶媒抽出による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。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、デシケーター内で保存する。
【ヘキサン洗浄水】水をヘキサンで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、デシケーター内で保存する。
【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ー内で保存する。
【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ー内で保存する。
【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、デシケーター内で保存する。
【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Ｉ)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、デシケーター内で約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、デシケーター内で保存する。
【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^{13}C又は^{37}Cl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10㎜、長さ300㎜のカラムクロマトグラフ管、内径12～15㎜、長さ300㎜のカラムクロマトグラフ管又は内径10㎜、長さ100㎜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)】

①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。

②カラム：内径0.25～0.32㎜、長さ25～60ｍの溶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。

③キャリヤーガス：純度99.999％以上の高純度ヘリウム。

④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)】

①方式：二重収束方式

②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。

③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

④イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

⑤イオン源温度：250～340℃

⑥イオン化電流：500～1000μA

⑦電子加速電圧：30～70V

⑧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-Sil88(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)湿泥ーヘキサン抽出法

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

①１）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500μlとする。

②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)。

③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)

①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10㎜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。

②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)。

③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

①内径12～15㎜、長さ300㎜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)。

②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。

③a)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。

④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。

⑤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)。

⑥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

①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。

②(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。

③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。

④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。

⑤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。

⑥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(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。

②PCDDs･PCDFs用測定試料

ⅰ)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。

ⅱ)①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。

iii)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)。

iv)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。

③DL-PCB用測定試料

ｉ)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。

ii)①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)。

iii)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)。

iv)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。

ｖ)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】
①分解能：10000 以上(10%谷)
②イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法
③電子加速電圧：30～70V
④イオン化電流：500～1000μA
⑤イオン源温度：280～335℃
⑥キャリヤーガス：ヘリウム(25psi)
⑦検出法：ロックマス方式によるSIM 検出法
⑧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】

①GC/MSを所定の条件に設定する。
②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。
③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。
④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

①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。

②同様にして、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。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±10%以内、RRFrsが±20%以内であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合は、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±20%以内であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合は、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±5%以上、内標準物質との相対保持比が±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(Qi)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。

$$Qi = \frac{Ai}{Acsi} \times \frac{Qcsi}{RRFcs}$$

Ｑｉ　：試料液全量中の異性体の量（pg）
Ａｉ　：異性体のピーク面積
Ａcsi：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
Ｑcsi：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）
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。

$$Ci = (Qi - Qt) \times \frac{1}{W}$$

Ｃｉ：分析対象物質の濃度（pg/g）
Ｑｉ：試料抽出液全量中の異性体の量（pg）
Ｑｔ：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。

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

Q　：標準物質の添加量(pg)
QL'：装置の定量下限(pg)
ｖ　：ＧＣ／ＭＳ測定用試料液(μl)
ｖｉ：ＧＣ／ＭＳ注入量(μl)

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。

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

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

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。

$$\text{回収率（\%）} = \frac{Acsi}{Arsi} \times \frac{Qrsi}{RRFrs} \times \frac{100}{Qcsi}$$

Acsi：クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積
Arsi：対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積
Qrsi：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
Qcsi：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。

４．水質試料

４．１　有機スズ化合物

分析対象の有機スズ化合物は、トリブチルスズ化合物（TBT）及びトリフェニルスズ化合物（TPT）である。

水質試料中の有機スズ化合物を溶媒抽出後、誘導体化してガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ法（ＦＰＤ）により測定する。または水質試料中で誘導体化後、溶媒抽出してガスクロマトグラフ質量分析法により測定する。

（１）溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ質量分析法又は溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ法（ＦＰＤ）

１）試薬

【ヘキサン、アセトン、メタノール、エーテル、酢酸エチル】残留農薬試験用。

【シクロヘキサン】試薬特級以上で分析対象物質の保持時間に相当する位置にピークのないもの。

【塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム】試薬特級又はＰＣＢ分析用。

【臭化プロピルマグネシウム溶液】2M臭化プロピルマグネシウムテトラヒドロフラン溶液。

【フロリジルミニカラム】内径10mm、長さ25mmのカラムにカラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム900mgを充てんしたもの又はこれと同等以上の性能を有するもの（注1)。

【トリブチルスズ化合物標準品】トリブチルスズクロリド（塩化トリブチルスズ）を99%以上含む。

【トリフェニルスズ化合物標準品】トリフェニルスズクロリド（塩化トリフェニルスズ）を99%以上含む。

【有機スズ化合物標準原液】トリブチルスズクロリド10mg及びトリフェニルスズクロリド10mgを正確に量り取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100mlとし（注2)、100μg/mlとする。

【有機スズ化合物混合標準液】有機スズ化合物標準原液からそれぞれ1mlをとり、ヘキサンで10mlとして有機スズ化合物混合標準液（10μg/ml）を調製する。有機スズ化合物混合標準液（10μg/ml）をヘキサンで希釈し、有機スズ化合物混合標準液（1μg/ml）及び有機スズ化合物混合標準液（0.1μg/ml）を調製する。

　混合標準液は、使用時に調製する。

【トリブチルスズクロリド-d_{27}標準品】トリブチルスズクロリド-d_{27}を99%以上含む。サンプルスパイク内標準物質として用いる。

【トリフェニルスズクロリド-d_{15}標準品】（注3）トリフェニルスズクロリド-d_{15}を99%以上含む。サンプルスパイク内標準物質として用いる。

【サンプルスパイク標準原液】トリブチルスズクロリド-d_{27}及びトリフェニルスズクロリド-d_{15}をそれぞれ10mg正確に量り取り、ヘキサンでそれぞれ100mlとし、サンプルスパイク標準原液（100μg/ml）を調製する。

【サンプルスパイク混合標準液】サンプルスパイク標準原液からそれぞれ1mlをとり、ヘキサンで10mlとしてサンプルスパイク混合標準液（10μg/ml）を調製する。サンプルスパイク混合標準液（10μg/ml）をアセトンで100倍希釈し、サンプルスパイク混合標準液（0.1μg/ml）を調製する。

【テトラブチルスズ-d_{36}標準品】テトラブチルスズ-d_{36}を99%以上含む。シリンジスパイク内標準物質として用いる。

【シリンジスパイク標準原液】テトラブチルスズ-d_{36}を10mg正確に量り取り、ヘキサンでそれぞれ100mlとし、シリンジスパイク標準原液（100μg/ml）を調製する。

【シリンジスパイク標準液】シリンジスパイク標準原液1mlをとり、ヘキサンで10mlとしてシリンジスパイク標準液（10μg/ml）を調製する。シリンジスパイク標準液（10μg/ml）をヘキサンで10倍希釈し、シリンジスパイク標準液（1μg/ml）を調製する。

２）器具・装置

【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】

【ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）又はガスクロマトグラフ（GC/FPD)】

３）操作

(1)測定用試料液の調製

(a) 試料（実施要領５．(1)⑤により作成した分析用試料）の適量（例えば1000ml）を分液漏斗にとり、サンプルスパイク混合標準液（0.1μg/ml）100μl（各々0.01μg）(注4)、塩酸10ml及び塩化ナトリウム20ｇを加え、ヘキサン100mlを加えて振とう抽出する。ヘキサン50mlで抽出を繰り返し、ヘキサン層を合わせる。ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水・ろ過した後、濃縮器を用いて40℃以下で約5mlまで減圧濃縮する。濃縮液を共栓付試験管に窒素ガスを吹き付けて約1mlまで濃縮する。

(b)この溶液に臭化プロピルマグネシウム溶液1mlを加えて軽く振り混ぜて、室温で30分間放置する。0.5M硫酸10mlを水冷しながら徐々に加えて、分液漏斗に移し、メタノール10ml及び水10mlを加える。これを5%エーテル含有ヘキサン2.5mlで2回抽出する。抽出液を水10mlで2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。あらかじめヘキサン10mlを通して洗浄したフロリジルミニカラムに負荷する。5%エーテル含有ヘキサン10mlで溶出させて共栓付試験管に受ける（注5)。溶出液にシリンジスパイク標準液（1μg/ml）を20μl（0.02μg）添加し、窒素ガスを吹き付けて0.2mlまで濃縮する。

(2)空試料液の調製（注8)

試料と同量の水を用いて、上記１）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。

(3)測定

(a)ＧＣ／ＭＳ、ＦＰＤ条件の例

ＧＣ

・カラム：内径0.25～0.3mm、長さ30mの溶融シリカ製の管の内面に5%フェニルメチルポリシロキサンを0.1～1.5μmの厚さで被覆したもの又は同等以上の分離性能をもつもの（注6）

・カラム温度：60℃（2分）→5～20℃/分→300℃（2分）

・注入口温度：290℃

・キャリアガス：ヘリウム（流量2ml/分）

・注入法：スプリットレス（1分後パージ）

ＭＳ

・インターフェース温度：280℃

・イオン源温度：180～230℃

・イオン化エネルギー：70ｅＶ

・感度：有機スズ化合物の5pgから誘導されるプロピル体が十分確認できるように感度を調節する。

・定量イオン

プロピルトリブチルスズ：277（275）

プロピルトリフェニルスズ：351（349）

プロピルトリブチルスズ-d_{27}：295（293）

プロピルトリフェニルスズ-d_{15}：366（364）

テトラブチルスズ-d_{36}：318（316）

（ ）のイオンは確認用に用いる。

ＦＰＤ

・スズ用フィルターを装着し、水素ガス及び空気の流量を至適条件になるように調製する。

・検出器温度：300℃

・感度：有機スズ化合物の50pgから誘導されるプロピル体が十分確認できるように感度を調節する。

(b)検量線の作成

有機スズ化合物混合標準液（10μg/ml）、有機スズ化合物混合標準液（1μg/ml）及び有機スズ化合物混合標準液（0.1μg/ml）を用いて対象物質を段階的に0.01～5μgの範囲でとり、サンプルスパイク混合標準液（10μg/ml）を0.5ml（各々0.5μg）づつ添加した後、ヘキサンで1mlとする。次に、臭化プロピルマグネシウム溶液1mlを加えてプロピル化を行い、0.5M硫酸10ml、メタノール10ml及び水10mlを加えて処理した後、ヘキサン4mlで2回抽出する。抽出液を合わせて脱水後、シリンジスパイク標準液（10μg/ml）を100μl（1μg）添加し、ヘキサンで10mlとする。

この溶液1μl（注7）をGCに注入し、TBTはTBT-d_{27}とのピーク面積比、TPTはTPT-d_{15}とのピーク面積比を用いて、横軸に対象物質（塩化物）とサンプルスパイク内標準物質との濃度（量）比、縦軸にピーク面積比をとり、検量線を作成する。また、TBT-d_{27}及びTPT-d_{15}のテトラブチルスズ-d_{36}とのピーク面積比をサンプル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濃度（量）比で割って相対感度係数を算出する。GC/FPDによる測定にあたって

は、ピーク面積比のかわりにピーク高比を用いてもよい。

(c)同定、定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液の1μlをGCに注入し、対象物質とサンプルスパイク内標準物質の面積比から、検量線により対象物質（塩化物）とサンプルスパイク内標準物質の濃度（量）の比を求める。これに添加したサンプルスパイク内標準物質の量を乗じて対象物質の量を求め、これを試料量で除し、試料中の有機スズ濃度（μg/l）を塩素化合物として算出する。なお、トリブチルスズ化合物については、得られた量に係数0.916を乗じて、ビストリブチルスズオキシドの量に換算（TBTOに換算）し、試料中のトリブチルスズ化合物濃度（μg/l）とする。

また、サンプル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ピーク面積比を求め、相対感度係数からサンプルスパイク内標準物質の量を求め、その回収率を求める（注8)。

(注1)例えば、Sep-Pak フロリジル、ボンドエリュートFL等の市販品がある(備考1)。

(注2)混合すると組成が変化する恐れがあるため、標準原液は別々に調製する。

(注3)トリペンチルスズクロリドをサンプルスパイク内標準物質としてもよいが、トリフェニルスズ化合物との類似性は同位体標識化合物より劣るので、注意が必要である。また、テトラペンチルスズ等の標準品をテトラブチルスズ-d_{36}の代わりに用いてもよい。

(注4)この添加量は水質試料中換算すると10ng/l（試料1000mlとして）に相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度がわかっている場合には、試料濃度と同程度なるようにサンプルスパイク内標準物質を添加してよいが、この場合検量線作成用の標準液の添加量も変更する。

(注5)フロリジルカラムクリーンアップは、GC分析を妨害する物質がない場合には省略できる。

(注6)例えば、J&M DB-5ms 30m×0.25mmφ×0.25μm等がある(備考1)。GC/FPDで重水素標識体を用いる場合には、非標識体との分離が重要であるので、事前に分離度を確認しておく。

(注7)FPDによる測定においては、注入量を増加させることによって所定の感度が得られる場合には、注入量を増やしてもよい。

(注8)空試験による濃度が定量下限値以下であり、かつ、相対感度係数を用いて算出したサンプルスパイク内標準物質の回収率が70～130%の範囲内であることを確認する。

(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１０月環境庁水質保全局水質管理課）に基づき作成している。

（２）誘導体化－溶媒抽出－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、メタノール、エーテル、酢酸エチル】残留農薬試験用（1,000倍濃縮検定品以上）

【塩酸、酢酸、臭化水素酸】特級試薬

【酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、水酸化カリウム】特級試薬

【無水硫酸ナトリウム】残留農薬試験用

【塩化トリブチルスズ】市販試薬（注1）

【塩化トリフェニルスズ】市販試薬（注2）

【有機スズ化合物標準原液】塩化トリブチルズズ10mg、塩化トリフェニルスズ10mgを正確にはかり取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100mlとして標準原液（100μg/ml）を調製する。

【有機スズ化合物混合標準液】各標準原液の所定量を混合し、酢酸エチル又はアセトンで希釈して0.1μg/ml～1μg/mlの混合標準溶液を作成する。

【塩化トリブチルスズ－d_{27}、塩化トリフェニルスズ－d_{15}、テトラブチルスズ－d_{36}】市販標準試薬（注3）

【サンプルスパイク標準原液】塩化トリブチルスズTBT-d_{27}、塩化トリフェニルスズTPT-d_{15}をそれぞれ10mg正確にはかり取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100mlとしてサンプルスパイク標準原液（100μg/ml）を調製する。

【サンプルスパイク標準液】サンプルスパイク標準原液を混合し、酢酸エチル又はアセトンで希釈してサンプルスパイク混合溶液（1μg/ml）を調製する（注4）。

【シリンジスパイク標準原液】テトラブチルスズTeBT-d_{36}を10mg正確にはかり取り、ヘキサンで正確に100mlとしてシリンジスパイク標準原液（100μg/ml）を調製する。

【シリンジスパイク標準液】シリンジスパイク標準原液1mlをとり、ヘキサンで100mlとしてシリンジスパイク標準液（1μg/mL）とする。

【テトラエチルホウ酸ナトリウム（注5）】市販試薬（注6）

【2%$NaBEt_4$溶液】使用時に調製し、残った溶液は捨てる。

【酢酸一酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）】2M酢酸と2M酢酸ナトリウムをpH5になるように混合する（酢酸：酢酸ナトリウム＝5.9:1（V:V））。

２）器具・装置

【ＫＤ濃縮装置】

【ロータリーエバポレーター】

【フロリジルカートリッジカラム（注7）】使用前にヘキサン10mlで洗浄する。

【ガラス器具】使用前に1M塩酸（又は臭化水素酸）-メタノール、精製水、アセトンの順で洗浄する（注8）。

【ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）】

３）操作

(1)測定用試料液の調製

(a) 試料（実施要領５．(1)⑤により作成した分析用試料）の適量にサンプルスパイク標準液（1μg/ml）10μl（注9）（注4）及び塩化ナトリウム30gを添加し（注10）、軽く振り混ぜる。これに酢酸一酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）2mlを加えてpHを調製し、2%$NaBEt_4$水溶液0.5mlを添加して10分間振とうし、誘導体化を行う。

次に、試料を分液漏斗に移し、容器をヘキサン100mlで洗浄する。洗浄したヘキサンは分液漏斗に移し、10分間振とう抽出する。静置してヘキサン層を分離し、水層を別の分液漏斗に移す。ヘキサン50mlで再び容器を洗浄し、抽出操作を繰り返す。ヘキサン抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧KD濃縮装置（注11）を用いて約2mlに濃縮し、試料前処理液とする。

(b)試料前処理液をヘキサン10mlでコンディショニングしたフロリジルカートリッジカラムに負荷し、負荷時に流出する液も回収する。次に5%ジエチルエーテルーヘキサン6mlで溶出し、負荷時の流出液と合わせ、溶出液とする。この溶出液に窒素ガスを穏やかに吹きつけ、0.2mlまで濃縮する。これに1μg/mlの内標準液10μlを正確に添加したものを測定用試料液とする。

なお、妨害物質の少ない水質試料の場合は、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップ操作を省略できる。

(2)空試験液の調製（注8）

試料と同量の精製水を用いて、「(1)測定用試料液の調製」と同様の操作を行って得た試料液を空試験液とする。

(3)測定

(a)GC/MS測定条件の例

ＧＣ

・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（30mx0.25mmi.d.）（注12）
・液相:5%フエニルメチルシリコン膜厚0.25μl
・カラム温度:60℃（2min）→20℃/min→130℃→10℃/min→210℃→5℃/min →260℃→10℃/min→300℃（2min）
・注入口温度:270℃ˋ
・注入法：スプリットレス（1分間パージオフ）
・注入量：１μl
・キャリアーガス流速:1ml/min（定流量モード）

ＭＳ

・イオン化法:EI
・イオン化電圧:70ev
・インターフェイス温度:280℃
・イオン源温度:230℃
・測定イオン

TBT:263（261）

TPT:351（349）
$TBT-d_{27}$:318（316）
$TPT-d_{15}$:366（364）
$TeBT-d_{36}$:318（316）
（　）は確認用イオン

(b)検量線の作成

あらかじめ3%塩化ナトリウム溶液30mlを入れた分液漏斗に有機スズ化合物混合標準液（0.1μg/ml又は1μg/ml）の所定量とサンプルスパイク標準液（1μg/ml）500μlを添加した後、酢酸一酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）1mlを加えて軽く振り混ぜる。次に、2%$NaBEt_4$溶液0.5mlを添加して10分間振とうする。これをヘキサン3mlで2回抽出し、抽出液を合わせて脱水後、シリンジスパイク標準液（1μg/ml）500μlを正確に添加し、ヘキサンを加えて10ml定容として検量線作成用混合標準液とする。

検量線作成用標準溶液1μlをGC/MSに注入し、各対象物質の重水素化物（サンプルスパイク）を内標準として、内標準法により検量線を作成する。また、サンプルスパイク内標準物質の回収率を計算するため、$TeBT-d_{36}$こ対する各サンプルスパイク内標準物質のピーク面積比をそれぞれ求めておく。

(c)試料液の測定

検量線作成後、空試験液及び測定用試料液の各1μlをGC/MSに注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の20%以内の変動であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MSを再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

(d)同定、定量及び計算

(ｱ)同定

対象物質、サンプルスパイク内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間の±5秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内で一致した場合、物質が存在していると見なす。

(ｲ)定量及び計算

対象物質と対応するサンプルスパイク内標準物質とのピーク面積比を求め、検量線から濃度比を求める。また、サンプル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ピーク面積比を同様に求める。(注13)

トリブチルスズ化合物は、次式によりTBTO換算として試料中の濃度（μg/l）を求める。

$$\text{計算値（μg/l）} = \frac{\text{濃度比×サンプルスパイク内標準物質添加量（μg）}}{\text{試料量（l）}} \times 0.916$$

トリフェニルスズ化合物は、次式により塩化物換算としての濃度（μg/l）を求める。

$$\text{計算値（μg/l）} = \frac{\text{濃度比×サンプルスパイク内標準物質添加量（μg）}}{\text{試料量（l）}}$$

(注1)東京化成工業株式会社製市販試薬など（備考1)。

(注2)和光純薬工業株式会社製市販試薬、Strem Chemicals lnc.社製市販試薬など（備考1)。

(注3)林純薬株式会社製市販試薬など（備考1)。

(注4)試料への添加はアセトン溶液とする。なお、アセトン及びエタノール中では不安定であるため、試料添加用標準液は使用時に調製する。

(注5)テトラエチルホウ酸ナトリウムは白色の粉末であるが､開封後は徐々に黄変する。試薬瓶をチャック付きビニール袋に入れて冷凍保存することにより黄変を抑えることができる。また、試薬がキムワイプ等に付着すると数十秒後に発火するため、ふき取ったキムワイプ等は直ちに水に浸ける。

(注6)Strem Chemicals lnc.から市販されており、林純薬工業株式会社や和光純薬工業株式会社等で輸入販売を行っている（備考1)。

(注7)セップパックプラスフロリジル（ウオーターズ社製）(910mg充填）又は同等品を用いる（備考1)。

(注8)空試験値がでることがある。使用するガラス器具を1M塩酸-メタノールで洗浄することで低減できるが、器具以外からの汚染も考えられる。

実試料の分析開始前に、空試験値を下げる努力を行って一定レベル以下に低減する。この場合､検出値から空試験値を差し引いた値を測定値とする。

(注9)試料中濃度が予測できる場合は､予測濃度と同程度になるようにサンプルスパイク内標準物質を添加する。

(注10)海水の場合は不要。

(注11)エチル化体には濃縮損失が見られることがあるため注意が必要である。減圧KD濃縮装置がない場合には、ロータリーエバポレーターを用いてもよい。ロータリーエバポレーターを使用する場合は､湯浴上の温度を40℃以下とし､バキュームコントローラー等を用いて必要以上に減圧しないよう注意する。

(注12)J＆W DB-5ms など（備考1)。

(注13)サンプルスパイク内標準物質の回収率を算出する。

(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､「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物)」（平成１４年３月環境省環境管理局水環境部企画課）に基づき作成している。

４．２　有機塩素化合物

分析対象の有機塩素化合物は、p,p'-ＤＤＥ及びp,p'-ＤＤＤである。

水質試料中の有機塩素化合物は、溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ質量

分析法により測定する。

（１）試薬

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

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

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

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

【標準原液（100mg/l）】p,p'-ＤＤＥ及びp,p'-ＤＤＤについて、それぞれ100mg/lのヘキサン溶液を調製する。

【混合標準液】標準原液（100mg/l）を適宜ヘキサンで希釈して調製する。

【シリンジスパイク標準液】フェナントレン-d_{10}、フルオランテン-d_{10}又はp-ターフェニル-d_{14}をヘキサンに溶かして調製する。

【サンプルスパイク内標準物質】p,p'-ＤＤＴ-$^{13}C_{12}$

（２）器具及び装置

【ロータリーエバポレーター又はクデルナダニッシュ（ＫＤ）濃縮装置】

【ガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣ／ＭＳ）】

（３）操作

１）測定用試料液の調製（注1）

(a) 試料（実施要領５．(1)⑤により作成した分析用試料）の適量（例えば1000ml）（注2）を分液漏斗に入れ、塩化ナトリウム30g及びサンプルスパイク内標準物質（10ng～100ng、測定装置の感度による）を加え十分混合して溶解後、ヘキサン50mlを加え10分間振とう抽出する。

この抽出を計2回行い、ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター（又は ＫＤ濃縮）で約5mlまで濃縮し（注3）、シリンジスパイク標準（100ng～1000ng、測定装置の感度による）を添加して、更に窒素気流で1mlとし、測定用試料液とする。

(b) 空試験として、試料を用いずに(a)に従って操作を行い、得られた試料液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

２）測定

(a)ＧＣ／ＭＳ条件の例

１例として、ＧＣは、キャピラリーカラム対応のもの。ＭＳは、四重極型もしくは二重収束型のもの。

・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（長さ30m、内径0.25mm、層厚0.25μm）
液相は、メチルシリコン又は5%フェニルメチルシリコン
・カラム温度：50℃（1分）－10℃／分－280℃（5分）
・注入口温度：２５０℃
・注入法：スプリットレス法（1分後パージ）、1μl注入
・キャリアーガス：Ｈｅ
・平均線速度：40ｃｍ／秒
・試料導入部温度：280℃
・定量イオン
対象物質と測定質量数（確認用質量数）
p,p'-ＤＤＥ　：246.0(317.9、316.9)
p,p'-ＤＤＤ　：235.0(237.0、165.1)
シリンジスパイク内標準とその測定質量数
フェナントレン-d_{10}　：188.1
フルオランテン-d_{10}　：212.1
p-ターフェニル-d_{14}　：244.2
サンプルスパイク内標準物質
p,p'-ＤＤＴ-$^{13}C_{12}$　：247.0(249.0、177.1)

(b)検量線の作成
感度係数法（RF）又は内標準を用いた検量線により試料を定量する。
(ｱ)感度係数法（RF）
分析方法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む5段階以上の標準液を測定し、次式からRFを求める。RFの相対標準偏差が15%以下の場合は、平均RFを用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の中間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら、平均RFをそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は、すべての標準液を測定し直して新たな平均RFを求めて試料の定量を行う。

RF＝（As×Cis）／（Ais×Cs）

ここで、As：対象物質（サンプルスパイク内標準物質）の測定イオンのピーク面墳（高さ）
Ais：シリンジスパイク内標準物質の測定イオンのピーク面積（高さ）
Cis：検量線標準液中のシリンジスパイク内標準物質量（ng）
Cs：検量線標準液中の対象物質（サンプルスパイク内標準物質）量（ng）

(ｲ)検量線法
毎測定時に検量線を作成する。標準液に所定量のシリンジスパイク内標準を加え、その1μlをガスクロマトグラフに注入し、各対象物質とシリンジスパイク内標準とのピーク面積値（高さ）の比から対象物質毎の検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析方法の検出限界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)同定、定量及び計算

測定用試料液1μlをガスクロマトグラフに注入して測定する。

対象物質（サンプルスパイク内標準物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う（注4）。

(ｱ)同定

対象物質（サンプルスパイク内標準物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線作成時の保持時間の±5秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線作成時の定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在しているとみなす。

(ｲ)定量

・RF法

RFを用いる場合は、次式から検出量（ng）を求める。次に、検出量、分析した試料量及び分取量などから試料中の対象物質（サンプルスパイク内標準物質）の濃度を計算する。

検出量（ng）＝（As×Cis）／（Ais×RF）

ここで、As：対象物質及びサンプルスパイク内標準物質の測定イオンのピーク面積（高さ）

Ais：シリンジスパイク内標準物質の測定イオンのピーク面積（高さ）

Cis：測定試料液中のシリンジスパイク内標準物質量（ng）

・検量線法

検量線法を用いる場合は、得られた各対象物質とシリンジスパイク内標準とのピーク面積（高さ）の比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量及び分取量などから試料中の対象物質（サンプルスパイク内標準物質）の濃度を計算する。

(注1)ＯＤＳやポリマー等を充填した固相抽出カートリッジや固相抽出ディスクにより、ヘキサン抽出（溶媒抽出）と同等の抽出率が得られる場合は、固相抽出法を用いることができる。

(注2)溶媒抽出又は固相抽出のいずれの場合でも、排水など浮遊物質が多量に存在する試料では、抽出する前にガラス繊維ろ紙で試料をろ過する。次に、浮遊物質をろ紙と共に少量のアセトンで2回超音波抽出し、抽出液をろ液に合わせた後、抽出操作に移る。なお、この場合、サンプルスパイク内標準物質はろ過する前に添加し、十分に混合した後にろ過を行う。

(注3)必要に応じて、次の操作を行う。

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

(注4)サンプルスパイク内標準物質は、80%～120%の回収率が得られることが望ましい。この範囲を大きく逸脱した場合は、原因を究明して再試験を行う。

（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１０月環境庁水質保全局水質管理課）に基づき作成している。