

平成20年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

1. 調査目的

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

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

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査

a. 廃棄物溶出液試料（重金属類分析用）

試料中のカドミウム、鉛、砒素及びカルシウムの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. 廃棄物（下水汚泥）試料（重金属類分析用）

試料中のクロム及びびほう素の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. 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）及び有機塩素化合物（p,p'-DDE、p,p'-DDD）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. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCB（DL-PCB、"コプラナーPCBとも呼ばれる"）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

- ・ PCDDs及びPCDFsの異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。17異性体とは、PCDDs7項目（2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD）

及びPCDFs10項目（2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF）である。

- ・ PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。
- ・ DL-PCBの異性体については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）とする。12異性体とは、ノンオルト4項目（3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB）及びモノオルト8項目（2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB）である。
- ・ DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。
- ・ 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（2006年）に提案されたものを用いる。

（注）平成20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
廃棄物溶出液試料 ：重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・多くは産業廃棄物に係る判定基準項目であり、基準値が設定されている。 ・多くの項目は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されている。
廃棄物（下水汚泥）試料 ：重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物の含有量として測定されることがある。
水質試料 ：有機スズ化合物 有機塩素化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・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。
廃棄物（ばいじん）試料 ：ダイオキシン類	<ul style="list-style-type: none"> ・特別管理廃棄物に関する基準が設定されている。 ・「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定されている。

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	廃棄物溶出液試料 (重金属類分析用)	ポリフッ素瓶 (約500mL)	2	硝酸(0.1mol/L)水溶液
共通試料 2	廃棄物(下水汚泥)試料 (重金属類分析用)	ポリフッ素瓶 (約50g)	1	乾燥した下水汚泥で100meshのふるいを通過したもの
共通試料 3 A液	模擬水質試料 (有機スズ化合物等分析用)	ガラス製アンプル (約10mL)	3	エタノール溶液
B液		ガラス製瓶 (約100mL)	1	水溶液
共通試料 4	廃棄物(ばいじん)試料 (ダイオキシン類分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥したばいじんで100meshのふるいを通過したもの

(注)共通試料3(模擬水質試料)は、高濃度に調製した2つの溶液(A液、B液)があり、分析に際しては、必ず5(1)に示す方法に従って希釈・混合し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、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)に定める方法により分析する。ただし、試料は廃棄物(ばいじん)から調製した溶出液であり、この溶出液試料を用いて測定する(この溶液中の重金属類を分析す

る)。なお、カルシウムについては、溶出液試料を用いて J I S K 0 1 0 2 (工場排水試験方法) に定める方法により分析する。

共通試料 2 については、「底質調査方法」(昭和 6 3 年又は平成 1 3 年) に定める方法により分析する。

共通試料 3 については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成 1 0 年) 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 1 4 年) に定める方法により分析する。

共通試料 4 については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成 4 年厚生省告示第 1 9 2 号) に定める方法により分析する。ただし、抽出操作については、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に定めるソックスレー抽出の他に、高速溶媒抽出等の抽出方法も可能とする。

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) 廃棄物溶出液試料(重金属類分析用)

分析方法	カドミウム 鉛	砒素	カルシウム
キレート滴定法			1
吸光光度法			
フレイム原子吸光法			1
電気加熱原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
I C P 発光分光分析法			1
水素化物発生 I C P 発光分光分析法			
I C P 質量分析法		()	
イオンクロマトグラフ法			1

(注) : 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法

及び 1 : J I S K 0 1 0 2 に定める方法

(2) 廃棄物(下水汚泥)試料(重金属類分析用)

分析方法	クロム	ほう素
吸光光度法		
フレイム原子吸光法		
電気加熱原子吸光法		
I C P 発光分光分析法		
I C P 質量分析法		

(注) : 底質調査方法(昭和 6 3 年又は平成 1 3 年) に定める方法

(3)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-ガスクロマトグラフ質量分析法	1	
溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ法(FPD法)	1	
誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	2	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		1
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		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

ただし、今回の調査では、ガスクロマトグラフ法（FPD法）は適用しない

2：「要調査項目等調査マニュアル」に規定する方法

(4)廃棄物（ばいじん）試料(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) : 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に規定する方法

【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)
廃棄物溶出液試料			
カドミウム	0.3mg/L	産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に定める方法	-
鉛	0.3mg/L		
砒素	0.3mg/L		
カルシウム	-	-	-
廃棄物(下水汚泥)試料			
クロム	-	(含有量)(底質調査方法に定める方法)	-
ほう素			
水質試料			
有機スズ化合物	-	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	0.001 μg/l (GC/MS)
トリフェニルスズ化合物			0.01 μg/l (GC/FPD)
トリフェニルスズ化合物			要調査項目等調査マニュアル
			0.0003 μg/l (TBT)
			0.0002 μg/l (TPT)
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	0.025 μg/l
p,p'-DDE			
p,p'-DDD			
廃棄物(ばいじん)試料			
ダイオキシン類	3ng-TEQ/g	特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法に定める方法	-

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、廃棄物溶出液試料)

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。

共通試料 2 (重金属類分析用、廃棄物(下水汚泥)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 3 (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。

A液は1000倍、B液は100倍になるように水で希釈・混合し、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A液を1mL、B液を10mL添加した後、水を標線まで加えて混合する。分析用試料を調製後、直ちに分析する。

共通試料 4 (ダイオキシン類分析用、廃棄物(ばいじん)試料)

試料到着後直ちに測定できない場合は、冷暗所に保存する。

(2)分析結果の表示

共通試料 1 については、試料 (溶出液試料) 1リットルあたりの重金属類のmg (mg/L) として報告する。

共通試料 2 については、試料 1 kgあたりの重金属類のmg (mg/kg) として報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

共通試料 3 については、上記(1) で希釈・混合して調製した分析用試料 1リットルあたりの μg ($\mu\text{g/l}$) として報告する (注)。

共通試料 4 については、試料 1 gあたりのng (ng/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) トリブチルスズ化合物については、ピストリブチルスズオキシドの量に換算した濃度 (TBT0に換算した濃度) とする (換算方法は、推奨方法 3 . 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 及び 2 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 3 及び 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 2 及び 4 について、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)重金属類の分析方法（共通試料1）

共通試料1（廃棄物溶出液試料）は、廃棄物（廃棄物焼却施設から発生したばいじん）から調製した溶出液である。その調製方法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）に定める方法（埋立処分を行おうとするばいじんに係る方法）であり、ばいじん（単位g）と溶媒（純水、単位mL）とを重量体積比10%の割合で混合し、振とう器で振とう後、ガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液について硝酸を用いて酸性とした溶液である。この試料溶液（廃棄物溶出液試料）中の重金属類を定量するが、試料はばいじんの溶出液であり、塩類濃度が高いと想定されるので注意する。

上記(3)に示したように同量の試料を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、多くの試料量が必要な分析方法を適用する場合には、注意する。

(6)重金属類の分析方法（共通試料2）

共通試料2（廃棄物試料）は、下水処理施設より採取した汚泥を乾燥して調製したものである（乾燥下水汚泥）である。

重金属類は含有量としての分析であり、推奨方法に規定している方法（「底質調査方法」に基づく方法）（注）によって、あらかじめ試料を分解し、試験溶液を調製する。試験溶液の調製方法は、クロム、ほう素とも、アルカリ融解法又はふっ化水素酸を用いた酸分解法であるが、分析方法により適用する分解法が異なるので注意する。

なお、上記(3)に示したように同量の試料を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。

（注）底質調査方法（平成13年3月）については、「<http://db-out3.nies.go.jp/emdb/ManualView.php?manualID=87>」を参照する。

(7)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3）

共通試料3（模擬水質試料）中の有機スズ化合物及び有機塩素化合物は、昨年度に調査した項目であり、昨年度の調査結果を踏まえ、追跡調査として実施する。

この試料は、上記(1)に示したように2つの溶液を水で希釈・混合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・混合した試料の調製後は、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・混合して調製した分析用試料1リットル当たりの μg （ $\mu\text{g/L}$ ）とする。

【追跡調査の概要】

項目	追跡調査の概要
有機スズ化合物	・昨年度よりも低濃度である。（注1）
有機塩素化合物	・測定はガスクロマトグラフ質量分析法とする。（注2）

（注1）昨年度の参加機関の平均値（ $\mu\text{g/L}$ ）は、有機スズ化合物（TBT：0.0696、TPT：0.0949）、有機塩素化合物（p,p'-DDE：0.173、p,p'-DDD：0.118）であり、結果は良好であった。

(注2) 昨年度の有機スズ化合物におけるガスクロマトグラフ法 (FPD) での測定は若干 (2 回答) であった。

(8) ダイオキシン類の分析方法 (共通試料 4)

共通試料 4 (廃棄物試料) 中のダイオキシン類は、廃棄物焼却施設から発生したばいじんを採取し、乾燥して調製したものである。

分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とし、その詳細は推奨方法 4 . 1 を参照する。抽出方法としては「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する塩酸処理及び洗浄を行った後ソックスレー抽出を実施した場合、分析結果報告書 [9] に記入する。また、高速溶媒抽出 (A S E) 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 [1 0] 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はそのままの値を用い、定量下限未満で検出下限以上の値及び検出下限未満のものはゼロ (0) とし、毒性等価係数 (TEF) については WHO / IPCS (2006 年) に提案されたものを用いる (詳細は、推奨方法 4 . 1 の (5) を参照する) 。

(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] 廃棄物溶出液試料 (カドミウム)

分析結果報告書 [2] 廃棄物溶出液試料 (鉛)

分析結果報告書 [3] 廃棄物溶出液試料 (砒素)

分析結果報告書 [4] 廃棄物溶出液試料 (カルシウム)

分析結果報告書 [5] 廃棄物 (下水汚泥) 試料 (クロム)

分析結果報告書 [6] 廃棄物 (下水汚泥) 試料 (ほう素)

分析結果報告書 [7] 水質試料 (有機スズ化合物)

分析結果報告書 [8] 水質試料 (有機塩素化合物)

分析結果報告書 [9] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

(「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」に規定する抽出方法 (ソックスレー抽出))

分析結果報告書 [10] 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

(ソックスレー抽出以外の抽出方法)

(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、ホームページから提出できる。なお、(2)~(4)とも「A4サイズ」とする。

8 . 提出期限

(1) 廃棄物溶出液試料、廃棄物 (下水汚泥) 試料及び水質試料

ホームページへ記入 : 平成 20 年 10 月 24 日 (金)

用紙へ記入 : 平成 20 年 10 月 17 日 (金) (消印有効)

(2) 廃棄物 (ばいじん) 試料 (ダイオキシン類)

ホームページへ記入 : 平成 20 年 11 月 17 日 (月)

用紙へ記入 : 平成 20 年 11 月 10 日 (月) (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.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20年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 廃棄物溶出液試料

1.1 カドミウム (Cd)

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の55.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の55.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の55.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の55.4による。

1.2 鉛 (Pb)

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の54.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の54.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の54.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の54.4による。

1.3 砒素 (As)

(1) ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

JIS K 0102の61.1による。

(2) 水素化物発生原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 6 1 . 2 による。

(3) 水素化物発生 I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 6 1 . 3 による。

(4) I C P 質量分析法

J I S K 0 1 0 2 の 6 1 . 4 による。

1 . 4 カルシウム (Ca)

(1) キレート滴定法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 1 による。

(2) フレーム原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 2 による。

(3) I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 3 による。

(4) イオンクロマトグラフ法

J I S K 0 1 0 2 の 5 0 . 4 による。

2 . 廃棄物 (下水汚泥) 試料

2 . 1 クロム (Cr)

(1) ジフェニルカルバジト吸光光度法

1) 試薬

【過マンガン酸カリウム溶液 (3w/v%) 】 過マンガン酸カリウム 3g を水に溶かし 100mL する。

【尿素溶液 (20w/v%) 】 尿素 20g を水に溶かし 100mL とする。

【亜硝酸ナトリウム溶液 (2w/v%) 】 亜硝酸ナトリウム 2g を水に溶かし 100mL とする。使用時に調製する。

【ジフェニルカルバジト溶液 (1w/v%) 】 1.5 - ジフェニルカルボノヒドラジド (ジフェニルカルバジド) 0.5g をアセトン 25mL に溶かし、水を加えて 50mL とする。冷暗所に保存する。保存期間は、約 1 週間である。

【クロム標準液 (1mgCr/mL) 】 ニクロム酸カリウムを 100 ~ 110 ℃ で 3 ~ 4 時間乾燥し、デシケーター中で放冷した後、その 0.283g を水に溶かして全量フラスコ 100mL に入れ、水を標線まで加える。または、JIS K 0024 (クロム標準液) の Cr1000 を用いる。

【クロム標準液(0.01mgCr/mL)】クロム標準液(1mgCr/mL)の1.0mLを全量フラスコ100mLにとり、水を標線まで加える。または、JIS K 0024(クロム標準液)のCr10を用いる。

2) 試験溶液の調製

下記に示す「1)炭酸ナトリウム融解法」又は「2)過酸化ナトリウム融解法」により試験溶液を調製する。

1)炭酸ナトリウム融解法

(a) 試料をめのう製乳ばちを用いて細かくすりつぶし、その1.0gを10mgのけたまで磁器製のるつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ550 で2時間灰化(注1)する。

(b) るつぼの内容物を白金るつぼ(内容量20~30mL)に移し入れる。

(c) これに硫酸(1+2)数滴とふっ化水素酸(注2)20mLを加えドラフト内において熱板上で硫酸白煙が発生し始めるまで加熱する。

(d) 放冷した後、ふっ化水素酸5mLを加え、硫酸白煙の発生が殆んどなくなるまで加熱する。

(e) 引き続き白金るつぼを直火で徐々に温度を上げ、硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱し放冷する。

(f) 白金るつぼに炭酸ナトリウム5g及び硝酸ナトリウム0.3gを加えよく混合しふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約900 で時々るつぼをゆり動かし、内容物をよく混ぜ合せ、約20分間加熱融解する。

(g) 放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(注3)をビーカー200mLに移し入れる。

(h) ビーカーを水浴上で加温してクロム酸塩を浸出する。これをろ紙5種Bを用いてろ過し(注4)、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(注5)。

(i) ろ液と洗液を合わせ、硫酸(1+2)を加えて中和する。これを蒸発し(注6)、冷却後、全量フラスコ100mLに移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(j) 別に分析試料を入れない白金るつぼ等を用いて(c)~(i)の操作(注7)を行い空試験液とする。

2)過酸化ナトリウム融解法

(a) 試料をめのう製乳ばちを用いて細かくすりつぶし、その0.5gをニッケルるつぼ(注8)に入れ、電気炉で徐々に温度を上げ550 で2時間灰化する。

(b) 放冷後、過酸化ナトリウム約5gを入れて混合し、さらに少量の過酸化ナトリウムで表面をおおい、バーナー直火で初めは徐々に加熱し、内容物が融解状となってから温度を高め、約3分間赤熱状(あまり高温にしない)として融解後放冷する。

(c) るつぼを50mLの水を加えたビーカー300mLに入れる。温水50mLを注意しながら少しずつ加え、加熱してるつぼの内容物を浸出する。

(d) るつぼを水で洗って取り出す。浸出液をかき混ぜながら過酸化ナトリウムを少量ずつ加えて加熱煮沸して、クロムを完全にクロム()に酸化するとともに過剰の過酸化ナトリウムを分解する。

(e) 室温まで放冷後、全量フラスコ250mLに沈殿物ごと移し入れ、水を標線まで加えてよく

振り混ぜたのち静置する。

(f)上澄液をろ紙5種Bでろ過し、初めのろ液10mLは捨て、次のろ液を試験溶液とする。

(g)別に試料を入れないニッケルのつぼ等について(b)～(f)の操作を行い、空試験液とする。

(注1)分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐと共に白金ろつぼの損傷を避けることができる。

(注2)灰化の終わった試料についてのふっ化水素酸処理及び融解操作は、けい酸の揮散除去により後に行う融解反応の促進をはかるものである。硫酸白煙を発生させる際の加熱は、突沸させないように注意し、熱板の温度に配慮して行う。

(注3)アルカリ融解物を温水を用いて白金ろつぼから取り出すのが困難な場合は、白金ろつぼとふたを温水約50mLを加えたビーカー200mLに入れ、(h)の操作を行う。ろ過に先立ってろつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

(注4)鉄を除くろ過操作に長時間をかけると、クロムが3価に還元され、水酸化鉄の沈殿へ吸着されるため負の誤差の原因となる。これを防ぐためアルカリ融解物の温浸液が温かい状態(70～80℃)でろ過するのがよい。

(注5)不溶解物中にクロム分が残存する恐れのあるときには、不溶解物はろ紙ごと乾燥したのち再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

(注6)液量が100mLを超える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても80mL以下であれば、この操作を行う必要はない。

(注7)このとき(f)の加熱融解は、ろつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

(注8)ニッケルのほか、鉄、アルミナ又はジルコニア製のろつぼを用いることができる。

3) 測定

(a)試験溶液の適量(Crとして0.015～0.25mgを含む)をビーカー100mLにとり、これに硫酸全量が2～3mL(注9)になるように硫酸(1+2)6～9mLを加え、数分間煮沸したのち冷却し、全量フラスコ50mLに洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から20mLをビーカー100mLに分取する。

(b)ビーカーに過マンガン酸カリウム溶液(3w/v%)を液の色が赤紫色になるまで滴加し、更に2～3滴を加え、静かに数分間煮沸してクロムを完全に酸化する(加熱中に液の赤紫色が消えそうになったら、過マンガン酸カリウムを滴加し、常時液の色を赤紫色に保っておく)。

(c)室温まで冷却した後、尿素溶液(20w/v%)10mLを加え激しくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(2w/v%)を液の赤紫色が消えるまで1滴ずつ加える(注10)。

(d)少量の水で全量フラスコ50mLに移し入れ、過剰の亜硝酸と尿素の反応による泡が消えるまで振り混ぜる。

(e)液温を20℃以下に冷却した後、ジフェニルカルバジド溶液(1w/v%)3mLを加え直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、更に振り混ぜて発色させる。

(f)室温で10分間放置後(注11)、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、波長540nm付近の吸光度を測定する。

(g) 2) の空試験液を用いて試験溶液と同様に(a) ~ (f)の操作を行って吸光度を求め、(f)の吸光度を補正する。

(h)検量線からクロム量を求める。

(i)試料当りのクロム濃度(mgCr/kg)として結果を表示する。

検量線 クロム標準液(0.01mgCr/mL)を1.5~25mLをビーカー100mLに段階的にとり、水で約25mLとし、硫酸(1+2)2mLを加え、数分間煮沸したのち冷却し、全量フラスコ50mLに洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から20mLをビーカー100mLにとり、以下、(b)~(f)の操作を行って、クロム量と吸光度との関係線を作成する。

(注9)ジフェニルカルバジドによるクロム()の発色時の硫酸の添加が大きすぎないように注意する。

(注10)亜硝酸ナトリウムによる過マンガン酸カリウムの分解に際して、クロム()が還元され負の誤差の原因となることがある。必ずよくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(2w/v%)を滴加する。

(注11)ジフェニルカルバジドによるクロムの定量に対し影響する妨害元素としてバナジウム等があるが、呈色後10分間の放置により、その影響はなくなる。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年9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) フレーム原子吸光法

1) 試薬

【過マンガン酸カリウム溶液(3w/v%)】(1)の1)と同じ。

【トリオクチルアミン - 酢酸ブチル溶液(3w/v%)】トリオクチルアミン3mLを酢酸ブチルに溶かし100mLとする。

【クロム標準液(1mgCr/mL)】(1)の1)と同じ。

【クロム標準液(0.01mgCr/mL)】(1)の1)と同じ。

2) 試験溶液の調製

(1)の2)と同様にして調製する。

3) 測定

(a)試験溶液の適量(Crとして、0.01~0.1mgを含む)をビーカー100mLにとり硫酸(1+2)2mLを加え数分間煮沸した後、過マンガン酸カリウム溶液(3w/v%)を液の色が赤紫色になるまで滴加し、更に2~3滴を加えた後数分間煮沸してクロムを完全に酸化する(加熱中に液の赤紫色が消えそうになったら、過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、常時、液の色を赤紫色に保っておく)。

- (b)室温まで冷却した後、分液漏斗200mLに移し、水を加えて100mLとする。
- (c)分液漏斗にトリオクチルアミン - 酢酸ブチル溶液(3v/v%)10mLを加えて10分間振り混ぜる。
- (d)酢酸ブチル層をとり(乾燥ろ紙でろ過するなどして水分を取り除いておく)、この液を原子吸光分析装置を用いて波長357.9nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む。
- (e)2)の空試験液を用い試験溶液と同様にの操作を行って指示値を読み、(d)の指示値を補正する。
- (f)検量線からクロム量を求める。
- (g)試料当りのクロム濃度(mgCr/kg)として結果を表示する。

検量線 クロム標準液(0.01mgCr/mL)1~10mLを段階的にとり、(a)~(d)の操作を行って、クロム量と指示値とめ関係線を作成する。

4)その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年9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)ICP発光分光分析法

1)試薬

【インジウム溶液(50 μ g/mL)】原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【クロム標準液(0.1mgCr/mL)】計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレサブルな原子吸光用標準液のクロム(100mg/L)を用いる。

【クロム標準液(10 μ gCr/mL)】クロム標準液(0.1mgCr/mL)10mLを全量フラスコ100mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

2)試験溶液の調製

下記に示す「1)炭酸ナトリウム融解法」又は「2)酸分解法：2)-1 湿式分解法又は2)-2 圧力容器法」により試験溶液を調製する。

1)炭酸ナトリウム融解法

(1)の2)の1)と同様にして調製する。

2)酸分解法

2)-1 湿式分解法

(a)試料をめのお製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その1g程度をテフロンピーカー200mLに0.001gの桁まではかり取る。

(b)硝酸10mLを加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする(注1)。

(c)液量が約半分になったらいったんピーカーを熱板から下ろし、硝酸10mL、過塩素酸5mLを加え、再び同様に液量が約5mLになるまで加熱を続ける。過塩素酸分解後、時計皿をとって分解液が1～2mLとなるまで加熱濃縮する。

(d)放冷後、硝酸5mL、ふっ化水素酸2～5mLを加え（この操作を2～3回繰り返す）、固形物が認められなくなるまで加熱分解する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする。

(e)ピーカーを加熱濃縮して、ふっ化水素酸が確実に揮散するまで乾固する(注2)。

(f)ピーカーの壁を少量の水で洗い、硝酸2mL、水50mLを加えて静かに加熱し、放冷後、全量フラスコ100mLに受ける。

(g)ろ液を受けた全量フラスコ100mLに水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(注1) 分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、テフロン棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

(注2) ふっ化水素酸が残留していると分析機器をいためるので注意する。

2)-2 圧力容器法

(a)試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その試料(0.1～1g)を密閉式のテフロン容器に0.001gの桁まではかり取る。

(b)硝酸5mLとふっ化水素酸2mLを加え、密閉して加熱装置(注3)に入れ、加圧分解(注3)する。

(c)放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後(注4)、テフロンピーカー100mLに移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗いテフロンピーカーに入れる。

(d)テフロンピーカーを加熱して、ふっ化水素酸が確実に揮散するまで乾固する。

(e)テフロンピーカーに硝酸2mLと少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、テフロンピーカーの壁を少量の水で洗い、水50mLを加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのをまってる紙5種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ100mLに受ける。

(f)ピーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を2～3回繰り返す。

(g)ろ液を受けた全量フラスコ100mLに水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(注3)加熱装置には、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の内容物をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

(注4)液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

3) 測定

1)測定条件

ICP 発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分析波長 : クロム267.716、206.149、205.552nm、インジウム451.131nm

高周波出力 : 1.2～1.5kW

プラズマガス流量 : 16L/min
補助ガス流量 : 0.5L/min
キャリアーガス流量 : 1.0L/min

2) 試料の測定

(a) 前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ100mLにとり、酸濃度が0.1~0.5mol/Lとなるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

(b) ICP 発光分析装置を作動できる状態にし、(a)の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長の発光強度を測定する(注5)(注6)(注7)。

(c) 空試験として、試料を用いないで2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行ってクロムの発光強度との比を求め、試料について得た発光強度を補正する。

3) 検量線

クロム標準液(10 µgCr/mL)0.2~40mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸又は硝酸ナトリウム(注8)を加え、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)操作を行う。別に、水40mLを全量フラスコ100mLにとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、2)(b)の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、クロムの量と発光強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。

4) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(注5) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ100mLにとり、インジウム標準液(50 µg/mL)10mLを加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(b)の操作を行ってクロムの波長と同時にインジウムの波長451.131nmの発光強度を測定し、クロムとインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、クロム標準液(10 µgCr/mL)0.2~40mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、インジウム標準液(50 µg/mL)10mLをそれぞれ加え、(a)の試料と同じ酸濃度になるように加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(b)の操作を行ってクロム波長と同時に451.131nmの発光強度を測定し、クロムの濃度に対するクロムとインジウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するクロムの量を求める。

(注6) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

(注7) 試料中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと(他の元

素の影響がないこと)を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

(注8)前処理操作を炭酸ナトリウム融解法で行った場合、硝酸ナトリウムで試料と同じナトリウム濃度に調製する。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

(4) ICP質量分析法

1) 試薬

【ロジウム標準液(1 μ g/mL)】原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【レニウム標準液(1 μ g/mL)】原子吸光分析用レニウム標準液(1mg/mL)1mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【クロム標準液(1 μ gCr/mL)】(3)の1)クロム標準液(0.1mgCr/mL)の10mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)10mLを加え、水を標線まで加える。

2) 試験溶液の調製

下記に示す「1)炭酸ナトリウム融解法」又は「2)酸分解法」により試験溶液を調製する。

1)炭酸ナトリウム融解法

(1)の2)の1)と同様にして調製する。

2)酸分解法

(3)の2)の2)と同様にして調製する。

3) 測定

1)測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : クロム(52、53)、ロジウム(103)

高周波電力 : 1.2~1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

2) 試料の測定

(a) 前処理した試験溶液の適量(注1)を全量フラスコ100mLにとり、ロジウム溶液(1 µg/mL) 5mLを加え、酸濃度が0.1~0.5mol/Lとなるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

(b) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、(a)の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムの質量/荷電数(注2)における指示値(注3)を読み取り、クロムの指示値とロジウムの指示値との比を求める。

(c) 空試験として、試料を用いないで2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行ってクロムとロジウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムとの比を補正する。

3) 検量線

クロム標準液(1 µgCr/mL)0.1~10mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、ロジウム溶液(1 µg/mL)5mLを加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)の操作を行う。別に、水10mLを全量フラスコ100mLにとり、ロジウム溶液(1 µg/mL)5mLを加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、2)(b)の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムの指示値との比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。

3) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(注1)クロムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

(注2)安定同位体がある場合、複数の同位体の質量/荷電数を用いて測定を行うことによってスペクトル干渉による妨害を推定することができる。スペクトル干渉による影響が無視できない場合は、試料をさらに希釈して測定する。それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

(注3)目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数又はその比例値

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

(5) 電気加熱原子吸光法

1) 試薬

【硝酸パラジウム()溶液(1000 µg/mL)】原子吸光分析用マトリックスモディファイヤーの硝酸パラジウム()溶液を希釈して用いる。

【クロム標準液(1 µgCr/mL)】(4)の1)による。

【クロム標準液(0.1 µgCr/mL)】クロム標準液(1 µgCr/mL)の10mLを全量フラスコ100mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

2) 試験溶液の調製

(4)の2)の2)酸分解法(湿式分解法又は压力容器法)により試験溶液を調製する。

3) 測定

下記に示す「2)標準添加法による測定」又は「3)検量線法による測定」により測定する。

1)測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥 : 100 ~ 120 、 30 ~ 40秒

灰化 : 500 ~ 800 、 30 ~ 40秒

原子化 : 1,600 ~ 2,200 、 3 ~ 6秒

分析波長 : 357.9nm

2)標準添加法による測定

(a)試験溶液(注1)をそれぞれ全量フラスコ20mLにとり、クロム標準液(0.1 µgCr/mL)を加えないものと、0.1 ~ 2mLの範囲で段階的に3濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

(b)この溶液の一定量(10 ~ 50 µL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム()溶液(1000 µg/mL)を、マイクロピペット又は自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(注2)して、波長357.9nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む(注3)。

(c)空試験として、試料を用いないで2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行って指示値を読み、(b)の指示値を補正する。

3)検量線法による測定

3)-1 試料の測定

(a)前処理した試験溶液(注1)の一定量(10 ~ 50 µL)及びそれと同体積の硝酸パラジウム()溶液(1000 µg/mL)を、マイクロピペット又は自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。

(b)電気加熱炉を乾燥、灰化、原子化(注2)して、波長357.9nmにおける指示値(吸光度又はその比例値)を読む(注3)。

(c)空試験として、試料を用いないで2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行って指示値を読み、(b)の指示値を補正する。

3)-2 検量線

クロム標準液(0.1 µgCr/mL)0.5 ~ 10mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり(注4)、これと同体積の硝酸パラジウム()溶液(1000 µg/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペット又は自動注入装置を

用いて電気加熱炉に注入する。次に3)-1の(b)の操作を行う。

別に、水10mLを全量フラスコ100mLにとり、これと同体積の硝酸パラジウム()溶液(1000 μ g/mL)を加え、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液をマイクロピペット又は自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。次に3)-1の(b)の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、クロムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

4) 定量及び計算

4)-1 標準添加法

クロムの添加量と指示値との関係線を作成し、クロムの量を求め、試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

4)-2 検量線法

検量線からクロムの量を求め、試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(注1)クロムの濃度が高い場合は予め希釈した溶液を使用する。

(注2)乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

(注3)引き続いて(a)(b)の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

(注4)オートサンプラーに自動希釈機能がある場合は、それを使用して希釈してもよい。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

2.2 ほう素

(1) ICP発光分光分析法

1) 試薬(注1)

【インジウム溶液(50 μ g/mL)】原子吸光分析用インジウム標準液(1mg/mL)50mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【ほう素標準液(0.1mgB/mL)】JIS K 8863に規定するほう酸0.572gをとり、水に溶かし、全量フラスコ1000mLに移し入れ、水を標線まで加える。

【ほう素標準液(20 μ gB/mL)】ほう素標準液(0.1mgB/mL)50mL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。

(注1)試薬はポリエチレン瓶に保存する。

2) 試験溶液の調製

下記に示す「1)炭酸ナトリウム融解法」又は「2)酸分解法：2)-1 湿式分解法又は2)-2

圧力容器法」により試験溶液を調製する。

1)炭酸ナトリウム融解法

(a)試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その1.0gを0.001gの桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ550 で2時間灰化する(注2)。

(b)るつぼの内容物を白金るつぼ(内容量20~30mL)に移し入れる。

(c)白金るつぼに炭酸ナトリウム5g及び硝酸ナトリウム0.3gを加えよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約900 で時々るつぼをゆり動かして内容物をよく混ぜ合わせ、約20分間加熱融解する。

(d)放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(注3)をビーカー200mLに移し入れる。

(e)ビーカーを水浴上で加温してほう素を浸出する。これをろ紙5種Bを用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(注4)。

(f)ろ液と洗液を合わせ、約50mLになるまで加熱(注5)し、硝酸(1+1)15mLを加えて一夜放置し、全量フラスコ100mLに移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液(注6)とする。

(g)別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて(c)~(f)操作(注7)を行い空試験液とする。

(注2)分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

(注3)アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約50mLを加えたビーカー200mLに入れ、e)の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

(注4)不溶解物中にほう素分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

(注5)液量が100mLを越える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても80mL以下であれば、この操作を行う必要はない。

(注6)試験溶液が中性でない場合、硝酸(1+1)又は水酸化ナトリウム溶液(40g/L)で中和する。

(注7)このときの加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

2)酸分解法

2)-1 湿式分解法

(a)試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その1g程度をテフロンビーカー200mLに0.001gの桁まではかり取る。

(b)硝酸10mL、塩酸4mL、ふっ化水素酸10mLを加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で2時間程度加熱する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする(注8)。

(c)次にいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸10mL、ふっ化水素酸10mLを加え、2時間程度加熱を続ける。分解の後、時計皿をとって分解液が1~2mLとなるまで加熱濃縮する。加熱中は、テフロン製時計皿でふたをする。

(d)放冷後、硝酸5mL、ふっ化水素酸5mL、りん酸1mLを加え、加熱を続け、1mL程度まで蒸発・濃縮(注9)する。

(e)ビーカーの壁を少量の水で洗い、硝酸(1+9)10mL、少量の水を加えて静かに20分間加熱し、放冷後、硝酸(1+9)10mLを加え、全量フラスコ100mLに受け、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(f)別に分析試料を入れないテフロンビーカーを用いて(a)～(e)の操作を行い、空試験溶液とする。

2)-2 圧力容器法

(a)試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その試料(0.1～1g)を密閉式のテフロン容器に0.001gの桁まではかり取る。

(b)硝酸5mL、塩酸2mL、ふっ化水素酸3mL及び水10mLを加え、密閉して加熱装置(注10)に入れ、加圧分解(注10)する。

(c)放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後(注11)、密閉式のテフロン容器の壁を少量の水で洗い、1mL程度まで蒸発濃縮する。次に水50mLを加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのをまって、ろ紙5種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ100mLにうける。

(d)密閉式のテフロン容器中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を2～3回繰り返す。

(e)ろ液を受けた全量フラスコ100mLに水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

(f)別に試料を入れないテフロンビーカーを用いて(a)～(e)の操作を行い、空試験溶液とする。

(注8)分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、テフロン製棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

(注9)乾固させないこと。

(注10)加熱装置には、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン製の容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、電気炉等に入れて加熱する方式などがある。分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

(注11)液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

3) 測定

1)測定条件

ICP発光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

分析波長 : 208.959、249.773、249.678nm

高周波出力 : 1.2～1.5kW

プラズマガス流量 : 16L/min

補助ガス流量 : 0.5L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

2) 試料の測定

(a) 前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ100mLにとり、酸濃度が0.1～0.5mol/Lとなるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

(b) ICP発光分析装置を作動できる状態にし、(a)の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ほう素の波長の発光強度を測定する(注12)(注13)(注14)。

(c) 空試験として、2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行ってほう素の発光強度を求め、試料について得た発光強度を補正する。

3) 検量線

ほう素標準液(20 µgB/mL)0.1～40mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、試料と同じ酸又は塩濃度になるように硝酸又は硝酸ナトリウム(注16)を加え、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)の操作を行う。別に、水40mLを全量フラスコ100mLにとり、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、2)(b)の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、ほう素の量と発光強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。

4) 定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(注12) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法を用いることができる。内標準法は、試料の適量を全量フラスコ100mLにとり、インジウム標準液(50 µg/mL)10mLを加え、2)(a)と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)の操作を行ってほう素の波長と同時にインジウムの波長451.131nmの発光強度を測定し、ほう素とインジウムとの発光強度の比を求める。

別に、ほう素標準液(20 µgB/mL)0.1～40mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、インジウム標準液(50 µg/mL)10mLをそれぞれ加え、2)(a)と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)の操作を行ってほう素の波長と451.131nmの発光強度を測定し、ほう素の濃度に対するほう素とインジウムとの発光強度比の関係線を作成する。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当するほう素の量を求める。

(注13) 塩類の濃度が高い試料で、検量線が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

(注14) 試料中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと(多くの元素の影響がないこと)を確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

(注16) 前処理操作を炭酸ナトリウム融解法で行った場合、硝酸ナトリウムで試料と同じナ

トリウム濃度に調製する。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

(2) メチレンブルー吸光度法

1) 試薬(注1)

【硫酸銀溶液(0.3g/L)】JIS K 8965 に規定する硫酸銀0.15gを水に溶かして500mLとする。

【メチレンブルー溶液(0.4g/L)】JIS K 8897 に規定するメチレンブルー(通常は三水和物)0.48gを水に溶かして100mLとする。この溶液10mLを全量フラスコ100mLにとり、水を標線まで加える。

【ほう素標準液(0.1mgB/mL)】(1)の1)による。

【ほう素標準液(1 μ gB/mL)】ほう素標準液(0.1mgB/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。

【ほう素標準液(0.1 μ gB/mL)】ほう素標準液(1 μ gB/mL)20mLを全量フラスコ200mLにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(注1)試薬はポリエチレン瓶に保存する。

2) 試験溶液の調製

(1)の2)の1)炭酸ナトリウム融解法により試験溶液を調製する。

3) 測定

1)測定条件

波長660nm

2)試料の測定

(a)試験溶液の適量を分液漏斗にとり、水で15mLとし、硫酸(3+97)3mLとふっ化水素酸(1+9)3mLとを加えて振り混ぜ、約1時間放置する。

(b)メチレンブルー溶液(0.4g/L)3mLを加えて振り混ぜる。

(c)1,2-ジクロロエタン10mLを加え、約1分間激しく振り混ぜて、ほう素のイオン会合体を抽出する(注2)。

(d)1,2-ジクロロエタン層を別の分液漏斗に移し、硫酸銀溶液(0.3g/L)5mLを加えて約1分間振り混ぜ、1,2-ジクロロエタン層を洗い、放置する。

(e)1,2-ジクロロエタン層の一部を吸収セルに入れ、1,2-ジクロロエタンを対照液として波長660nm付近の吸光度を測定する。

(f)空試験として空試験液15mLをとり、(a)~(e)の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

3) 検量線

ほう素標準液(0.1 µgB/mL) 1~10mLを分液漏斗50mLに段階的にとり、以下、試料の測定操作と同様に処理し、ほう素の量と吸光度の関係線を作成する。

4) 定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(注2)1,2-ジクロロエタン層と水層とが分かれるには、かなりの時間を要する。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

(3) ICP質量分析法

1) 試薬(注1)

【ベリリウム標準液(1 µg/mL)】原子吸光分析用ベリリウム標準液(1mg/mL)1mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【ロジウム標準液(1 µg/mL)】原子吸光分析用ロジウム標準液(1mg/mL)1mLを全量フラスコ1000mLにとり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。

【ほう素標準液(2.5 µgB/mL)】(1)の1)のほう素標準液(0.1mgB/mL)10mLを全量フラスコ25mLにとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(注1)試薬はポリエチレン瓶に保存する。

2) 試験溶液を調製

(1)の2)の2)酸分解法により試験溶液を調製する。

3) 測定

1) 測定条件

ICP質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : ほう素(11)、ロジウム(103)

高周波電力 : 1.2~1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.1L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

2) 試料の測定

- (a)前処理した試験溶液の適量を全量フラスコ100mLにとり、ロジウム溶液(1 µg/mL)5mLを加え、酸濃度が0.1~0.5mol/Lとなるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- (b)ICP質量分析装置を作動できる状態にし、(a)の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ほう素とロジウムの質量/荷電数(注2)における指示値(注3)を読み取り、ほう素の指示値とロジウムの指示値との比を求める。
- (c)空試験として、2)の操作を行った空試験溶液について、(a)(b)の操作を行ってほう素とロジウムの指示値との比を求め、試料について得たほう素とロジウムとの比を補正する。

3)検量線

ほう素標準液(2.5 µgB/mL)0.1~10mLを全量フラスコ100mLに段階的にとり、ロジウム溶液(1 µg/mL)(注4)5mLを加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について2)(b)の操作を行う。

別に、水10mLを全量フラスコ100mLにとり、ロジウム溶液(1 µg/mL)5mLを加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、2)(b)の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、ほう素の量に対する指示値とロジウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

4)定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(注2)測定対象元素に二つ以上の同位体が存在する場合、それぞれの同位体濃度又は同位体比を調べることによってスペクトル干渉の有無を確認できる。

測定対象元素が単核種の場合には、酸やマトリックス元素に起因する多原子イオンや二価イオンなどがスペクトル干渉を与えないかを考慮する必要がある。測定対象元素のm/zから16を引いたm/zの位置と2倍のm/zの位置に大きなピークが存在しないか確認する必要がある。

スペクトル干渉の有無を確認した後、同位体存在比と干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を受けない質量数が選択できない場合でも、干渉ピークのイオン種が明確であり、その強度が他の質量数の強度から計算できる場合には補正計算によって定量を行うことができる。

それでも影響を受ける場合は、適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う。

(注3)目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数又はその比例値。

(注4)次の場合、ロジウム溶液(1 µg/mL)の代わりにベリリウム溶液(1 µg/mL)(測定質量数9)を用いてもよい。

ベリリウム濃度が低い場合

内標準物質としてのベリリウムの添加量を多くした場合等。

4)その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年3月)に基づき作成している。

3. 水質試料

3.1 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

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-d₂₇標準品】トリブチルスズクロリド-d₂₇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-d₁₅標準品】(注3)トリフェニルスズクロリド-d₁₅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-d₂₇及びトリフェニルスズクロリド

ド-d₁₅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（100 μg/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（10 μg/mL）を調製する。サンプルスパイク混合標準液（10 μg/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（0.1 μg/mL）を調製する。

【テトラブチルスズ-d₃₆標準品】テトラブチルスズ-d₃₆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-d₃₆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（100 μg/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（10 μg/mL）を調製する。シリンジスパイク標準液（10 μg/mL）をヘキサンで10倍希釈し、シリンジスパイク標準液（1 μg/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）】

3) 操作

(1)測定用試料液の調製

(a) 試料（実施要領5. (1) 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（0.1 μg/mL）100 μL（各々0.01 μg）（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（1 μg/mL）を20 μL（0.02 μg）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

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 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0.1～1.5 μ m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：70 e
- ・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-d₂₇：295（293）
プロピルトリフェニルスズ-d₁₅：366（364）
テトラブチルスズ-d₃₆：318（316）
（ ）のイオンは確認用に用いる。

(b) 検量線の作成

有機スズ化合物混合標準液（10 μ g/mL）、有機スズ化合物混合標準液（1 μ g/mL）及び有機スズ化合物混合標準液（0.1 μ g/mL）を用いて対象物質を段階的に0.01～5 μ gの範囲でとり、サンプルスパイク混合標準液（1 μ g/mL）を0.5mL（各々0.5 μ g）ずつ添加した後、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（10 μ g/mL）を100 μ L（1 μ g）添加し、ヘキサンで10mLとする。

この溶液1 μ LをGCに注入し、TBTはTBT-d₂₇とのピーク面積比、TPTはTPT-d₁₅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-d₂₇及びTPT-d₁₅のテトラブチルスズ-d₃₆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。

(c) 同定、定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液の1 μ L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に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、ピストリブチルスズオキシドの量に換算(TBT0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7)。

(注1)例えば、Sep-Pak フロリジル、ボンドエリユート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-d₃₆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×0.25mm ×0.25μm等がある(備考1)。

(注7)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】塩化トリブチルスズ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（100 μg/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0.1 μg/mL～1 μg/mLの混合標準溶液を作成する。

【塩化トリブチルスズ-d₂₇、塩化トリフェニルスズ-d₁₅、テトラブチルスズ-d₃₆】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-d₂₇、塩化トリフェニルスズTPT-d₁₅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（100 μg/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（1 μg/mL又は0.1 μg/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-d₃₆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（100 μg/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（1 μg/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%NaBEt₄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 = 5.9:14.1（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）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（1 μg/mL）10 μL（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%NaBEt₄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-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1 µg/mLの内標準液10 µL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（30m×0.25mm i.d.）（注12）
- ・液相：5%フェニルメチルシリコン膜厚0.25 µm
- ・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 °C
- ・注入法：スプリットレス（1分間パージオフ）
- ・注入量：1 µL
- ・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-d₂₇:318（316）
TPT-d₁₅:366（364）
TeBT-d₃₆:318（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(0.1 μg/mL又は1 μg/mL)の所定量とサンプルスパイク標準液(1 μg/mL) 500 μLを添加した後、酢酸-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%NaBEt₄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(1 μg/mL) 500 μL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1 μL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-d₃₆に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1 μLをGC/MSに注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の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を見なす。

(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TBT0換算として試料中の濃度(μg/L)を求める。

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

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。

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

(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 Inc.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、試薬がキムワイブ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ブ等は直ちに水に浸ける。

(注6)Strem Chemicals Inc.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)空試験値ができることがある。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。

3.2 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-d₁₀、フルオランテン-d₁₀又はp-ターフェニル-d₁₄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-¹³C₁₂

(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）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分後ページ）、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-d₁₀ : 188.1

フルオランテン-d₁₀ : 212.1

p-ターフェニル-d₁₄ : 244.2

サンプルスパイク内標準物質

p,p'-DDT-¹³C₁₂ : 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。

$$RF = (As \times Cis) / (Ais \times Cs)$$

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：検量線標準液中のシリンジスパイク内標準物質質量（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）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。

(1) 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。

$$\text{検出量 (ng)} = (\text{As} \times \text{Cis}) / (\text{Ais} \times \text{RF})$$

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、水生生物)」(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。

4 . 廃棄物（ばいじん）試料

4 . 1 ダイオキシン類

廃棄物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 ）試料の前処理

1) 試薬

JIS K 0311の6.2に準ずる。

2) 器具及び装置

JIS K 0311の6.3に準ずる。

3) 操作

(1)内標準物質の添加

試料の適量をビーカーにはかり取り、JIS K 0311の6.4.1に準じて、ダイオキシン類のクリーンアップスパイク用内標準物質を加える。

(2)抽出

(a) (1)の操作で得られた試料について、JIS K 0311の6.4.2のa)に準じて、塩酸処理及び洗浄を行い、ソックスレー抽出を行う。

(b) (a)の操作で得られた塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液を分液漏斗に入れ、溶液 1 L当たりジクロロメタン50mLで 3 回、液・液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

(c) (a)及び(b)の操作で得られた抽出液を合わせて溶媒を加え、一定量とし、抽出液とする。

(3)クリーンアップ

(a) 抽出液について、JIS K 0311の6.4.4に準じて、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の方法により妨害物質を取り除く。

(b) JIS K 0311の6.4.5に準じて、アルミナカラムクロマトグラフ操作等を行い、測定用試料とする。

（ 2 ）同定及び定量

1) 試薬及び装置

JIS K 0311の7.2に準ずる（サンプリングスパイクに係る部分を除く）。

2) 操作

(1) 測定操作

JIS K 0311の7.3に準じて（サンプリングスパイクに係る部分を除く）、ダイオキシン類の測定を行う。

(2) 同定

JIS K 0311の7.4.1及び7.4.2に準ずる。

(3) 定量

(a) 各異性体の定量

測定用試料を高分離能ガスクロマトグラフに注入して得られたクロマトグラムから、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として、内標準法によって求める。他の異性体についても同様に求める。

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

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

A_i : 異性体のピーク面積

A_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (ng) (注1)

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2)

(b) 濃度の算出

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

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

C_i : 試料中の異性体の濃度 (ng/g)

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (ng)

Q_t : 空試験での抽出液全量中の異性体の量 (ng)

W : 試料採取量 (g)

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

(3) 検出下限値及び定量下限値

1) 装置の検出下限及び定量下限(注3)

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(DL)、10倍を装置の定量下限(QL)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3)

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(DL)、10倍を測定方法の定量下限(QL)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。

$$CDL = \frac{DL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

$$CQL = \frac{QL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

CDL : 試料における検出下限 (ng/g)

CQL : 試料における定量下限 (ng/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)

v_i : 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、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3)有効数字は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。

(4) 回収率の確認

JIS K 0311の7.6.1に準ずる。

回収率が50%以上120%以下の範囲内であることを確認し、回収率が範囲外であるときは、再度前処理を行い測定する。

(5) 結果の報告(注4)

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。

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」はそのままの値を用い、「定量下限未満で検出下限以上の値」と「検出下限未満のもの」はゼロ(0)として、各異性体の毒性当量を算出し、それらを合計して毒性当量 (TEQ) を算出する(注5)。

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

(注4)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5)毒性当量の算出に当たっては、各異性体の毒性当量を計算し、その合計値をもって有効数字2桁に(注4)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(2006)
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	0.0003
PCDFs異性体	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	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	0.0003
DL-PCB異性体 (ノンオルト体)	3,4,4',5-TeCB (# 81)	0.0003
	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)	0.03
DL-PCB異性体 (モノオルト体)	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00003
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.00003
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.00003
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00003
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

(注) ()内の数値は、IUPAC No.を示す。

TEF(2006)は、2006年にWHO/IPCSから提案されたものを表す。

(6) その他

この方法は、「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」(平成4年厚生省告示192号)に基づき作成している。