

# 平成22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（注1）

#### a. 土壌試料（重金属類分析用）

試料中の鉛、銅、ふっ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。

### (2) 高等精度管理調査（注1）

#### a. 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中のベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類（1,2,4-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン）（注2）、四塩化炭素の4項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、以下に示す有害大気汚染物質（優先取組物質、その他）及びその他の物質（PRTR法の第一種指定化学物質）の項目については、参照項目として測定対象とする（参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする）。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

#### ・有害大気汚染物質（優先取組物質）

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,3-ブタジエン

#### ・有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

エチルベンゼン、塩化メチル、キシレン類（m,p-キシレン、o-キシレン）（注3）、クロロエタン、クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、トルエン、二臭化エチレン、n-ヘキサン

#### ・有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）

1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC142b)、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロジフルオロメタン (CFC12)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC114)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC123)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン (cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)(注4)、HCFC225 (1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb))、トリクロロトリフルオロエタン(CFC113)、トリクロロフルオロメタン(CFC11)、ブromoメタン(臭化メチル)

b. 模擬水質試料 (農薬等分析用)

試料中の農薬 (ジクロルボス及びフェノブカルブの2項目)並びにその他の物質 (ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 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。

c. 底質試料 (PCB分析用)

試料中のPCBを測定対象とする。

ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法を適用する場合には、必ず一塩素化ビフェニル~十塩素化ビフェニルの各塩素化ビフェニル濃度を分析し、それらの和 (PCB濃度) を求める。

(注1)平成22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
土壌試料 : 重金属類 鉛 銅 ふっ素 カルシウム	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 重金属類（鉛及びふっ素）については、土壤汚染対策法による土壤含有量の基準値が設定されている。</li> <li>・ 基準値が設定されている項目は、土壤含有量調査に係る測定方法が規定されている。</li> <li>・ 基準値が設定されていない項目についても、設定されている項目と同様な測定が可能である。</li> </ul>
大気試料 : 揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 昨年度調査の結果を踏まえた追跡調査とする。</li> <li>・ 有害大気汚染物質等として、物質によっては環境基準値又は指針値（優先取組物質）が設定されている。</li> <li>・ 「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に規定されている。</li> </ul>
水質試料 : 農薬 ジクロロリス フェノカルブ その他 へルフルオオクタフル酸(PFOS) へルフルオオクタン酸(PFOA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 農薬（ジクロロリス及びフェノカルブ）については「要監視項目」として規定され、指針値が設定されている。</li> <li>・ PFOS及びPFOAについては「要調査項目等」となっている。また、PFOSについては「化学物質審査規制法」に基づく第一種特定化学物質となっている。</li> <li>・ 環境中からの検出頻度が大きい。</li> </ul>
底質試料 : PCB	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 底質調査方法に規定する項目である。</li> <li>・ 底質の除去基準値が設定されている。</li> <li>・ 底質からの検出頻度が大きい。</li> </ul>

（注2）トリメチルベンゼン類は、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

（注3）キシレン類は、m,p-キシレンとo-キシレンの濃度の和とする。

（注4）1,3-ジクロロプロペンは、cis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の和とする。

### 3 . 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	土壌試料 (重金属類分析用)	ポリイソ瓶 (約80g)	1	乾燥した土壌で100meshのふるいを通じたもの
共通試料 2	模擬大気試料 (揮発性有機化合物分析用) (注1)	キャニスター (約6L)	1	人工空気(窒素、酸素)ベースのガス
共通試料 3	模擬水質試料 (農薬等分析用) (注2)	3-1 ガラス製アンプル (約5mL)	2	アセトン溶液(注3) 農薬分析用
		3-2 ガラス製アンプル (約5mL)	1	メタノール溶液(注3) PFOS及びPFOA分析用
共通試料 4	底質試料 (PCB分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥した底質(海域)で100meshのふるいを通じたもの

(注1) 共通試料2(模擬大気試料)については、各参加機関が洗浄した容器(キャニスター)を準備する。詳細は5(1)を参照する。

(注2) 共通試料3(模擬水質試料)は、高濃度に調製しているため、分析に際しては、必ず5(1)に示す希釈方法に従って分析用試料を作成する。

(注3) 共通試料3(模擬水質試料)は、ふたつの試料があり、農薬(ジクロロボス及びフェノカルブ)分析では試料3-1、その他の物質(PFOS及びPFOA)分析では試料3-2を使用する。

### 4 . 分析方法

共通試料1については、「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」(平成15年環境省告示第19号)に定める方法により分析する。ただし、銅及びカルシウムについても、「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」と同様に検液(1mol/L塩酸による溶出液)を作成し、JIS K 0102(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、「ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について」(平成9年環境庁告示第4号)に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年10月環境省水・大気環境局大気環境課)に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料3については、農薬(ジクロロボス及びフェノカルブ)は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)、その他の物質(ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタノ酸(PFOA))は「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課)に定める方法により分析する。

共通試料4については、「底質調査方法」(昭和63年9月又は平成13年3月)又は「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。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 土壌試料(重金属類分析用)

分析方法	鉛	銅	ふっ素	カルシウム
キレート滴定法				1
吸光光度法		1		
フレイム原子吸光法		1		1
電気加熱原子吸光法		1		
ICP発光分光分析法		1		1
ICP質量分析法		1		
イオンクロマトグラフ法				1

(注) : 土壌汚染対策法に規定する方法(土壌含有量)

1: JIS K 0102 に規定する方法

(2) 大気試料(揮発性有機化合物)

分析方法	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガス chromatography 質量分析法	

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

(3) 水質試料(農薬等分析用)

分析方法	農薬		その他
	ジクロルボス	フェノバルブ	PFOS、PFOA
溶媒抽出法又は固相抽出法 ガスクロマトグラフ質量分析法 ガスクロマトグラフ法(FTD) ガスクロマトグラフ法(FPD) ガスクロマトグラフ法(ECD)			
固相抽出法 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS) 液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS/MS)			1 1

(注) : 要監視項目の測定方法に規定する方法

1: 要調査項目等調査マニュアルに規定する方法

## (4)底質試料(PCB分析用)

分析方法	PCB
アルカリ分解、ヘキサン抽出	
パackedカラム - ガスクロマトグラフ法(ECD)	
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法(ECD)	1
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法	2
キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	2

(注) : 底質調査方法(昭和63年、平成13年)に規定する方法

1: 底質調査方法(平成13年)に規定する方法

2: 底質調査方法(平成13年)、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

## 【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
土壌試料			
鉛	150mg/kg	土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法	-
ふっ素	4000mg/kg (含有量基準)		
銅	-		
カルシウム	-		
大気試料			
ベンゼン	3 $\mu$ g/m <sup>3</sup> (環境基準)	ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について	優先取組物質
1,2-ジクロロエタン	1.6 $\mu$ g/m <sup>3</sup> (指針値) -	有害大気汚染物質測定方法マニュアル	-
トリフルオロベンゼン類	-		
四塩化炭素	-		
水質試料			
ジクロロベンゼン	0.008mg/L (8 $\mu$ g/L)	水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について	-
フェノール類	0.03 mg/L (30 $\mu$ g/L) (指針値)		
PFOS	-	要調査項目等調査マニュアル	目標検出下限値 PFOS 0.04ng/L PFOA 0.07ng/L
PFOA	-		
底質試料			
PCB	10mg/kg(10000 $\mu$ g/kg) (暫定除去基準)	底質調査方法(昭和63年)	-
		底質調査方法(平成13年) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	-

## 5 . 分析実施上の注意

### (1)分析用試料の作成方法等

#### **共通試料 1 ( 重金属類分析用、土壌試料 )**

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

#### **共通試料 2 ( 揮発性有機化合物分析用、模擬大気試料 )**

洗浄した試料採取容器 ( キャニスター、6 リットルのものに限る ) を減圧し、以下の場所に送付、試料ガスを充てん後、返送される。詳細は、推奨方法の 2 . 1 の ( 1 ) の 3 ) -1 を参照する。

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1

住友精化 ( 株 ) 千葉工場技術室技術グループ

グループリーダー 安達富士夫 氏 宛

電話 047-483-0549

送付期間：本実施要領が届いた後から 9 月 3 0 日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から 1 0 月 2 0 日まで

#### **共通試料 3 ( 農薬等分析用、模擬水質試料 )**

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

試料を水で正確に 1 0 0 0 倍に希釈し、分析用試料を調製する ( 下記の調製例を参照する ) 。分析用試料を調製後、直ちに分析する。

例えば、農薬 ( ジクロルボス及びフェノブカルブ ) 分析では、水の入った全量フラスコ 1 0 0 0 mL に試料 3-1 を 1 mL を添加した後、水を標線まで加えて混合する。また、PFOS及びPFOA分析では、水の入った全量フラスコ 1 0 0 0 mL に試料 3-2 を 1 mL を添加した後、水を標線まで加えて混合する。

#### **共通試料 4 ( P C B 分析用、底質試料 )**

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 1 kgあたりの重金属類のmg ( mg/kg ) とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

共通試料 2 については、試料ガス 1 m<sup>3</sup>あたりの揮発性有機化合物のμg ( μg/m<sup>3</sup> ) とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する ( 注 1 ) 。

共通試料 3 については、農薬 ( ジクロルボス及びフェノブカルブ ) は上記 (1) 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 ) とする。PFOS及びPFOAは上記 (1) で希釈して調製した分析用試料 1 リットルあたりのng ( ng/L ) とする。いずれも、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する ( 注 2 ) 。

共通試料 4 については、試料 1 kgあたりのμg ( μg/kg ) とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

( 注 1 ) トリメチルベンゼン類については、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの

濃度の和とする。

(注2) PFOSについては、ペルフルオロオクタンスルホン酸アニオン( $C_8F_{17}SO_3^-$ )濃度とし、PFOAはペルフルオロオクタン酸アニオン( $C_7F_{15}COO^-$ )濃度とする。

### (3)測定回数(注)

共通試料1の分析については、測定回数3回とする。すなわち、同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。

共通試料2～4の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の結果を報告する。ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告する。なお、共通試料2の参照項目については、測定回数に関わらず、1個の分析結果として報告する

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

### (4)試料のはかり取り

共通試料1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(土壌試料)については、汚染土壌を採取し、乾燥して調製したものである。分析にあたっては、分析対象項目により汚染の程度が異なることに留意する。

この試料については、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、分析対象項目は複数あり、試料量には限りがあるために注意する。

分析方法については、推奨方法に規定しているとおり、1mol/L塩酸による溶出操作を行って検液を作成(推奨方法1.1のとおり調製)した後、検液中の重金属類を「JIS K 0102」に従って分析する。ただし、1mol/L塩酸による溶出操作を行って分析するが、分析結果は上記(2)に示したように土壌試料中の重金属類濃度(mg/kg)とする。

### (6)揮発性有機化合物分析用の分析方法(共通試料2)

共通試料2(模擬大気試料)に関して準備する試料採取容器は、洗浄が十分であることを確認した内容積6リットルのキャニスター(注)であり、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

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

大気試料中の揮発性有機化合物は、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。分析対象項目のうち詳細項目はベンゼン、1,2-ジクロ

ロエタン、トリメチルベンゼン類及び四塩化炭素の4項目であり、分析結果報告書に分析条件等を詳細に記入する。参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする。

なお、試料ガスは分析対象項目をすべて含んでいるとは限らないため、検出された場合には「分析結果」、検出されない場合には「検出下限値」を濃度(μg/m<sup>3</sup>)で記入する。

【追跡調査の概要】

試料	項目	追跡調査の概要
模擬大気試料	揮発性有機化合物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・昨年度に精度の良くなかった1,2-ジクロロエタン、トリメチルベンゼン類及び四塩化炭素を詳細項目としている。</li> <li>・ベンゼンについては、これまでの調査での共通の項目としている。</li> </ul>

(注) キャニスターについては、下記の点等に注意する。

- ・弁は漏れ(又は漏れの疑い)がない。
- ・ネジ山がつぶれていない。
- ・キャニスターのバルブが極端に固く締められていない(バルブが開けられる)。
- ・容器弁にストッパーがある場合には、ストッパーが歪んでいない(試料ガス充填後にストッパーを元通りに装着できる)。

(7) 農薬等の分析方法(共通試料3)

共通試料3(模擬水質試料)には、試料3-1及び試料3-2のふたつの試料があり、農薬(ジクロロポス及びフェノブカルブ)分析では試料3-1、PFOS及びPFOA分析では試料3-2を使用する。

共通試料については試料3-1、試料3-2とも、上記(1)に示したように水で1000倍に希釈して分析用試料を調製するが、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)。

分析結果については、ジクロロポス及びフェノブカルブは上記(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)とし、PFOS及びPFOAは(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ng(ng/L)とする。ただし、PFOSについてはペルフルオロオクタンスルホン酸アニオン(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の濃度(ng/L)、PFOAはペルフルオロオクタン酸アニオン(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COO<sup>-</sup>)の濃度(ng/L)とする。

なお、試料3-2中には分析対象のPFOSが含まれており、この物質は「化学物質審査規制法」に基づく第一種特定化学物質として指定されたため、試料の保管、使用、廃棄等は適正に行う。また、この試料は全量使用することが前提であるため、多くの量を送付していない。

(8) PCBの分析方法(共通試料4)

共通試料4(底質試料)は、海域において採取し、乾燥して調製したものである。比較的汚染された場所で採取した底質であり、感度の良い方法で測定する場合には注意する。

分析方法は、前処理（アルカリ分解・ヘキサン抽出、シリカゲルクロマトグラフィー等）後、パックドカラム又はキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ法(ECD)法、ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法又はガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法とし、その詳細は推奨方法を参照する（推奨方法は主として「底質調査方法」に基づく方法である(注1)）。ただし、この試料は底質を乾燥したもの（乾泥）であり、水分をほとんど含んでいないため、試料をはかり取った後、必要に応じて水を加えてから分析してもよい。また、乾泥であるため、その点を考慮して（通常の湿泥に比べて少なく）試料をはかり取る(注2)。

なお、分析結果については、上記(2)に示したように試料1kgあたりの $\mu\text{g}$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )として、試料中のPCB濃度を報告する。ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法では、一塩素化ビフェニル～十塩素化ビフェニルの各塩素化ビフェニル濃度を分析し、必ずそれらの濃度を報告する。

(注1)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。

(注2)例えば、水分80%の湿泥と想定した場合、湿泥20gは乾泥4gに相当する。

#### (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。また、分析実施にあたっては、廃溶剤、廃液、排水、排出ガス等に関して適正な処理等に注意する。

### 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。ただし、PCBについては、2方法の結果報告を可能としている（分析結果報告書[9]及び[10]に記入する）。

### 7．提出書類（注1）

#### (1) 分析結果報告書

分析結果報告書 [ 1 ~ 4 ] ( 検液の作成 ) (注2)

分析結果報告書 [ 1 ] 土壌試料 ( 鉛 )

分析結果報告書 [ 2 ] 土壌試料 ( 銅 )

分析結果報告書 [ 3 ] 土壌試料 ( ふっ素 )

分析結果報告書 [ 4 ] 土壌試料 ( カルシウム )

分析結果報告書 [ 5 ] 大気試料 ( 揮発性有機化合物 )

分析結果報告書 [ 6 ] 水質試料 ( 農薬 : ジクロロポス及びフェノブカルブ ) ( 注 3 )

分析結果報告書 [ 7 ] 水質試料 ( 農薬 : ジクロロポス及びフェノブカルブ ) ( 注 3 )

分析結果報告書 [ 8 ] 水質試料 ( P F O S 及び P F O A )

分析結果報告書 [ 9 ] 底質試料 ( P C B ) ( 注 4 )

分析結果報告書 [ 1 0 ] 底質試料 ( P C B ) ( 注 4 )

(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提出する。

- ・ 試料については、1 回目のチャート類 ( SIMクロマトグラム等 ) を提出する。
- ・ 揮発性有機化合物については、詳細項目 ( 4 項目 ) のSIMクロマトグラム及びTIC(全イオンクロマトグラム)を提出する。
- ・ P C B については、クロマトグラムの他に、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)では各ピークごとのH1 ( 標準液のピーク高さ )、H2 ( 試料のピーク高さ ) 及びCB2 ( % )、塩素数ごとのCB ( % ) 等を示したもの ( 表等 ) を提出する。

(3) 検量線

(4) 分析フローシート

「推奨方法」と異なる方法を用いた場合は、必ず提出する。

(注 1 ) (1) 分析結果報告書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。(2) ~ (4) とも「A 4 サイズ」とする。ホームページからは、「PDF」、  
「エクセル」、「ワード」、「一太郎」、「JPEG」等として提出できる。

(注 2 ) 土壌試料で検液の作成 ( 1mol/L塩酸による溶出操作 ) についてはいずれかの項目を測定した場合には、分析結果報告書 [ 1 ~ 4 ] ( 検液の作成 ) にその操作等を記入し、分析項目ごとに分析結果報告書 [ 1 ] ~ [ 4 ] に分析結果や分析条件等を記入する。

(注 3 ) ジクロロポス及びフェノブカルブを同じ方法で分析した場合には、分析結果報告書 [ 6 ] に記入する。方法が異なっている場合には、ジクロロポスを分析結果報告書 [ 6 ]、フェノブカルブを分析結果報告書 [ 7 ] に記入する。

(注 4 ) P C B については、2 方法の結果報告を可能としている。例えば、分析結果報告書 [ 9 ] にGC/ECDの結果、分析結果報告書 [ 1 0 ] にGC/MSの結果を記入する。1 方法の場合には、分析結果報告書 [ 9 ] に記入し、分析結果報告書 [ 1 0 ] は記入しなくてよい。

## 8 . 提出期限 ( 注 )

(1) 土壌試料及び水質試料

ホームページへ記入 : 平成 2 2 年 1 0 月 2 2 日 ( 金 )

用紙へ記入 : 平成 2 2 年 1 0 月 1 5 日 ( 金 ) ( 消印有効 )

(2) 大気試料及び底質試料

ホームページへ記入 : 平成 2 2 年 1 1 月 1 7 日 ( 水 )

用紙へ記入 : 平成 2 2 年 1 1 月 1 0 日 ( 水 ) ( 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/>」)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22年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

### 1. 土壌試料

「土壌汚染対策法施行規則第5条第4項第2号の環境大臣が定める土壌含有調査に係る測定方法」(平成15年環境省告示第19号)に定める方法により重金属類を測定する。

具体的には、1.1「検液の作成(1mol/L塩酸による溶出操作)」により検液を調製した後、1.2「分析の方法(各項目の分析方法)」により分析し、1.3「濃度の算出」により分析結果を求める。

#### 1.1 検液の作成(1mol/L塩酸による溶出操作)

##### (a) 試料液の調製

試料6g以上をはかり採り、試料(単位g)と溶媒(純水に塩酸を加え、塩酸が1mol/Lとなるようにしたもの:単位mL)とを重量体積比3%の割合で混合する。

##### (b) 溶出

調製した試料液を室温(おおむね25℃)常圧(おおむね1気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約200回に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの)を用いて、2時間連続振とうする。振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着もしくは溶出しない容器であって、溶媒の1.5倍以上の容積を持つものを用いる。

##### (c) 検液の作成

振とうにより得られた試料液を10~30分程度静置後、必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過してろ液を採り、定量に必要な量を正確に量り採って、これを検液とする。

#### 1.2 分析の方法(各項目の分析方法)

##### 1.2.1 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。

## 1.2.2 銅 (Cu)

### (1) ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 1 による。

### (2) フレーム原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 2 による。

### (3) 電気加熱原子吸光法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 3 による。

### (4) I C P 発光分光分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 4 による。

### (5) I C P 質量分析法

J I S K 0 1 0 2 の 5 2 . 5 による。

## 1.2.3 ふっ素 (F)

### (1) ランタン - アリザリンコンプレキソン吸光光度法

J I S K 0 1 0 2 の 3 4 . 1 による。

### (2) イオンクロマトグラフ法

J I S K 0 1 0 2 の 3 4 . 1 c ) (注(6)第3文を除く。)に定める方法及び水質環境  
基準告示付表6に掲げる方法

## 1.2.4 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。

### 1.3 濃度の算出

1.2 で得た検液中の重金属類の量を試料 1 kg に含まれる量 (mg/kg) に換算する。

## 2. 大気試料

### 2.1 揮発性有機化合物

大気試料中の揮発性有機化合物を容器採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法 (多成分同時測定方法) により測定する。

本法は、ベンゼン等の優先取組物質の揮発性有機化合物と、それ以外の多成分の揮発性有機化合物との同時測定に適用できる試料採取方法及び分析方法である。測定対象物質は表 2 - 1 のとおりであり、優先取組物質との同時測定が可能な物質のうち、有害大気汚染物質 234 物質又は PRTR 法の第一種指定化学物質を対象としている。

表 2 - 1 測定対象物質

優先取組物質 1,3-ブタジエン ベンゼン	優先取組物質以外の有 1,2-ジクロロエチレン 1,1-ジクロロエチレン 1,2-ジクロロプロパン p-ジクロロベンゼン o-ジクロロベンゼン スチレン 1,1,2,2-テトラクロロエタン 1,1,1-トリクロロエタン 1,1,2-トリクロロエタン 1,2,4-トリクロロベンゼン トリメチルベンゼン類 トルエン 二臭化エチレン n-ヘキサン	有害大気汚染物質以外であるが、PRTR 1,1,1-トリクロロフルオロメタン (別名 HCFC141b) 1,3-ジクロロプロパン 1,1-ジクロロ-2,2,3,3-ヘンタフルオロプロパン (別名 HCFC225ca) 1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ヘンタフルオロプロパン (別名 HCFC225cb) トリクロロフルオロエタン (別名 CFC113) トリクロロフルオロメタン (別名 CFC11) ブromoメタン (別名臭化メチル)
-----------------------------	---	--

#### (1) 容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法

##### 1) 試薬

【ゼロガス】測定対象物質の濃度が目標定量下限値より低い値である高純度窒素又は精製

空気を使用する。使用に際して測定対象物質の濃度を確認する。有機化合物を含有しないことが重要であり、測定対象以外の物質については全炭化水素で 0.01ppm以下、一酸化炭素0.05ppm以下、二酸化炭素 0.3ppm以下、水分濃度 2ppm以下（露点-70 以下）で純度99.999%以上のものが望ましい。

【加湿ゼロガス】加湿ゼロガスはゼロガスを水にバブリング（通気）して調製する（25 での相対湿度は約60～70%）。又は、あらかじめ減圧にした採取容器にゼロガスを流しながら、シリンジで水（6L容器で約100 $\mu$ L程度:加圧した時の25 での相対湿度として約50%）を注入して調製する。ただし、加湿時の汚染に注意する。

【標準試薬】純度98%以上のJIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬。

【標準物質】標準物質が液体又は固体のものは純度98%以上のJIS規格特級試薬又はこれと同等以上の試薬。気体のものは純度98%以上のもの、また、パ - ミエ - ションチュ - プで調製できるものはパ - ミエ - ションチュ - プを用いてもよい。

【標準原ガス(1 $\mu$ g/mL)】市販のボンベ入り標準ガスを使用する。市販の標準ガス濃度は ppm( $\mu$ L/L)表示であるので、重量/体積濃度( $\mu$ g/L)への換算は、 $273M/\{22.4(273+t)\}$  (Mは分子量、tは気温) を乗じて行う。標準原ガスの濃度(1 $\mu$ g/mL)は大体の目安であり、物質の感度や大気濃度を考慮して物質毎に変えても良い。(注1)。

【加湿混合標準ガス(0～0.1ng/mL)】十分洗浄し汚染のないことが確認された試料採取容器を用い、標準原ガス(1 $\mu$ g/L)を各測定対象物質の定量範囲に応じて圧希釈、容量比混合、流量比混合等により加湿ゼロガスで希釈して0～0.1ng/mLの5段階程度の加湿混合標準ガスを調製する。加湿混合標準ガスは加圧(200kPa程度)で調製する。(注2)。

【内標準物質】トルエン-d<sub>8</sub> (  $\rho=0.943$  )、フルオロベンゼン (  $\rho=1.024$  )、クロロベンゼン-d<sub>5</sub> (  $\rho=1.157$  ) 等を用いる。ここで  $\rho$  は比重 (20 ;4 の水に対して) である。内標準物質としては、入手可能であれば、当該対象物質の同位体を使用することが望ましい。

【内標準原ガス(1 $\mu$ g/mL)、加湿内標準ガス(0.01ng/mL)】市販の標準ガスを使用する。加湿内標準ガスは使用に際し、内標準原ガスを別の容器を用いて加湿ゼロガスで、目的濃度に希釈する。市販の標準ガスを使用する。(注3)。

(注1)標準原ガスを調製する場合は、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 以上に加熱して標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し標準原ガスを調製する。測定対象物質100mgは、標準物質がボンベ入りのガスの場合  $v(\text{mL})=100 \times 22.4(273+t)/273M$  (Mは分子量、tは気温) を気体用シリンジを用いて、液体では  $v(\mu\text{L})=100/(\rho)$  ( $\rho$  は比重又は密度) を、マイクロシリンジを用いてそれぞれ分取できる。

(注2)圧希釈は、容量比混合の一種で、容器内の圧力を計測し、圧力の増加分から希釈倍率を計算する。容器で調製した加湿ゼロガスで希釈する時には、希釈により相対湿度が低くなるおそれがあるので注意する。

(注3)内標準原ガスを調製する場合には、高純度窒素で置換し、大気圧に戻した内容積が正確に計測された1L程度のガラス製真空瓶に、内標準物質の100mg程度を精秤して注入し、真空瓶を60 以上に加熱して内標準物質を気化する。十分に気化、混合したガスを別の真空瓶を用いて100倍に希釈し内標準原ガスを調製する。内標準物質の重量はマイクロシリンジでの測り取り量( $\mu$ L)に比重又は密度

を乗じて計算しても良い。

## 2) 器具及び装置

【試料採取容器（キャニスター）】内面を不活性化処理（電解研磨、酸化皮膜処理、シリカコートリング等）したステンレス容器で、内容積が6リットルのもの（注7）。なお、回収率と保存性が確認されたもので、高沸点の物質を測定対象とする場合には特に注意を要する。漏れがなく、容器は300kPa(約2200mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13Pa(約0.1mmHg)以下の減圧に耐えること。

【試料導入装置】（一例）

### (a) パージ用ガス

試料の濃縮、濃縮管からの追い出し、系内の洗浄に使用し、ゼロガスと同等の純度の窒素又はヘリウムを用いる。

### (b) 濃縮部（吸着濃縮管又は低温濃縮管）

吸着による濃縮では吸着濃縮管を用い、脱着時にはこの吸着濃縮管を180℃以上に加熱できるもの。ただし、加熱温度は使用する吸着剤によって異なる。

吸着濃縮管は、内径1～3mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス管に、ポラスポリマ・ビーズやカボン系吸着剤を単独又は組み合わせて充てんし、両端を不活性化処理した石英ウールで押さえたもの。

低温による濃縮では低温濃縮管を用い、脱着時に低温濃縮管の温度を90℃以上に加熱できるもの。低温濃縮管は、内径1～6mmのガラス管、ガラスライニングステンレス鋼管又はステンレス鋼管に不活性化処理したガラスビーズ（粒径250～500μm）、石英ビーズ（粒径250～500μm）、石英ウール又は不活性化処理したけい藻土（粒径250～500μm）等を充てんしたもの。（注4）

### (c) クライオフォカス部

キャピラリーカラム導入用トラップ（以降トラップ管という）であり、キャピラリーカラムの前段に内径0.3～0.6mm程度の溶融シリカ又は不活性化処理したステンレス鋼中空管を取り付け、この部分を液体窒素等で-100℃以下に温度制御でき、また80℃以上に急速加熱できるもの。この他、分析カラムの先端部分の一部又はカラム恒温槽の温度を-50℃以下に冷却するものもある。（注5）

### (d) 除湿部

試料濃縮の前に試料中の水分を除去するものであり、水を選択的に透過する高分子膜を用いたもの、ドライパージ方式によるもの、パージ・トラップの原理により水から選択的に揮発性物質を追い出せるものなど、又は、これと同等以上の除湿能力のあるもの。ただし、除湿部でアクリロニトリルのような極性物質が影響を受けない構造のもの。（注6）

【GC/MS】（一例）

### (a) カラム恒温槽

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

### (b) キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ60m程度の溶融シリカ製の物であって、内面に膜厚0.25～3 μm程度のメチルシリコン、フェニルメチルポリシロキサン、又はシアノプロピルメチルポリシロキサン等を被覆したもの、又はこれと同等以上の分離性能を有するもの。

(c)検出器(MS)

電子衝撃イオン化法(以降EI法という)が可能で、選択イオン検出法(以降SIM検出法という)、又は、スキャン検出法でSIM検出法と同等の定量が可能なもの。

(d)キャリア - ガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

(e)インタ - フェ - ス部

温度を200～300 程度に保つことができるもの。

(f)イオン源

温度を160～300 程度に保つことができ、十分なイオン化効率を得られるもの。

(g)測定用質量数(定量用質量数及び確認用質量数)

表 2 - 2 に示す。

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

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

(注6)水を選択的に透過する高分子膜の市販品がある。

1,1,2,2- $\text{C}_2\text{F}_4$	104	103	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{F}_4$	83	83
1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_6$	105	120	1,2,4- $\text{C}_6\text{F}_6$	105	120
$\text{p-Cl-C}_6\text{F}_5$	146	148	$\text{o-Cl-C}_6\text{F}_5$	146	148
1,2,4- $\text{C}_6\text{F}_6$	180	182			
<hr/>					
内標準物質					
$\text{MCl}_2-d_2$	98		$\text{MCl}_2-d_2$	96	
$\text{C}_6\text{F}_6-d_6$	117				

\*:CFC114による影響に注意

### 3) 操作

#### 3) -1 試料採取 (試料採取容器への試料ガスの充てん)

##### (1) 試料採取容器の準備

(a) 参加機関は、試料採取容器 (キャニスター) の洗浄を行う。洗浄例を以下に示す。

試料採取容器 (内容積が6リットルのもの) (注7) は、13Pa (約0.1mmHg) 以下に減圧し

た後、加湿ゼロガスを大気圧まで導入する操作を3回以上繰り返した後(試料採取容器は100 程度に加熱しておく)、加湿ゼロガスを充てんして24時間放置する。その一定量をGC/MSで分析して分析対象物質の大気濃度への換算値が目標定量下限値以下であることを確認する。

(b) 試料採取容器は、13Pa(約0.1mmHg)以下に減圧する。

## (2) 試料採取容器の送付

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

送付先：〒276-0022 八千代市上高野1384-1

住友精化(株)千葉工場技術室技術グループ

グループリーダー 安達富士夫 氏 宛

電話 047-483-0549

## (3) 試料の採取

(a) 住友精化(株)は、調製した模擬大気(分析対象物質を含む人工空気バランスのガス)を試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に充てんする(注7)(注8)(注9)。

## (4) 試料の送付(返送)

(a) 住友精化(株)は、試料採取容器(内容積が6リットルのもの)に採取した試料を各参加機関に送付(返送)する。

(注7)試料として調製している模擬大気(分析対象物質を含む人工空気バランスのガス)の量に限りがあるために、試料採取容器(キャニスター)は内容積が6リットルのものに限定する。キャニスターについては、下記の点等に注意する。

- ・弁は漏れ(又は漏れの疑い)がない。
- ・ネジ山がつぶれていない。
- ・キャニスターのバルブが極端に固く締められていない(バルブが開けられる)。
- ・容器弁にストッパーがある場合には、ストッパーが歪んでいない(試料ガス充填後にストッパーを元通りに装着できる)。

(注8)試料は以下の方法により充てんする。

試料採取容器の先端部分の密栓を外し、試料採取装置に接続する。試料採取容器内の圧力を測定した後、水100 $\mu$ Lを添加し、試料採取容器のバルブを開いて、試料を充てんし、バルブを閉じる。なお、充てん後の圧力は大気圧以上(約150kPa)とする。

(注9)試料採取は汚染等がない方法を採用しており、試料採取容器の洗浄が十分であれば、同じ試料を送付できるため、トラベルブランクは実施していない。

## 3 ) -2 試験操作

試料についての試験操作は、(1)試料の濃縮を行った後、(2)SIM検出法又は(3)スキャン検出法により測定を行う。

### (1) 試料の濃縮

試料採取容器を試料導入装置に接続し、除湿しながら試料（注10）を一定流量で濃縮部に濃縮する。流量の制御はマスフロ - コントロ - ラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、分析対象物質の濃度及び分析機器の感度によって決定する。この際、検量線作成時と同量の加湿内標準ガスの一定量を濃縮部に一緒に濃縮する。

濃縮部を一定時間加熱（一例として吸着濃縮管では180℃、低温濃縮管では90℃程度）して分析対象物質を脱着し、液体窒素等で温度制御したトラップ管に再濃縮する。ただし、試料採取終了時と分析時の容器内圧力を比較し、漏れ（圧力差 $\pm 10\text{kPa}$ 以上）がある場合は分析しない。

（注10）希釈した試料を用いる場合には、ゼロガスで200kPa（約1500mmHg）程度まで加圧する。試料加圧前圧力（ $p$ ）と試料加圧後圧力（ $P$ ）を記録し、加圧による希釈倍率（ $n=P/p$ ）を算出する。

## (2) 試料の測定（SIM検出）

(a) 分析対象物質の定量用質量数及び確認用質量数を設定する。

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

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

(c) (a)で設定した各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。（注11）。

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

（注11）定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が(4)の(b)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準物質を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

## (3) 試料の測定（スキャン検出）

(a) 測定用のパラメータを設定する。

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

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

(c) (a)で設定した条件で  $(m/z)=10\sim 300$ 程度を0.5～1秒で繰り返しスキャン測定し、結果を記録する。

(d) 取り込んだデータから分析対象物質の定量用質量数及び内標準物質についてマスクロマトグラムを作成する。

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

#### (4)検量線の作成

(a)濃度の最も低い加湿混合標準ガスの容器を試料導入装置に接続し、その一定量 (例えば 100mL) を濃縮部に濃縮する。加湿内標準ガスの一定量も濃縮部に一緒に濃縮した後、(1)から(2)又は(3)までの操作を行って、各測定対象物質のクロマトグラムを記録する。他の濃度の加湿混合標準ガス容器についても同様に操作を繰り返す。(注12)。

(b)(a)で測定した検量線用混合標準ガスの中からGC/MSへの注入量が検量線の間程度のもので選び、各測定対象物質毎に定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さをを用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める。(注13)。

(c)それぞれの濃度毎に各測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さの強度比を求め、(b)で求めた各測定対象物質毎の強度比と一致することを確認する。(注14)。

(d)各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と各測定対象物質の重量とにより検量線を作成する。

(注12)容器からの回収率が80~120%であることが確認されている場合には、気体用シリンジ等で標準原ガスを直接濃縮部に注入してもよい。

(注13)この操作は、分析対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注14)分析対象物質のいずれかの強度比が(4)の(b)で算出した値の90~110%の範囲を越える場合は、その濃度の標準ガスを再度測定する。

#### (5)空試験 (操作ブランク)

(a)洗浄後、加湿ゼロガスで200kPa(約1500mmHg)程度まで加圧した試料採取容器について、上記(1)から(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を求める(注15)。

(注15)この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値を越える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

#### 4) 結果の報告 (濃度の算出)

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

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

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

- n : 希釈倍率 (希釈しなかった場合は n=1)  
As : 濃縮した試料中の各分析対象物質の量 (ng)  
At : 空試験値 (操作ブランク値) (ng)  
v : 分析に供した試料の濃縮量 (L)  
t : 試料分析時における温度 ( )  
Pa : 試料分析時における大気圧 (kPa)

## 5) その他

この方法は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成20年10月環境省水・大気環境局大気環境課)に基づき作成している。

## 3. 水質試料 (農薬等分析用)

### 3.1 農薬

試料中のジクロロボス及びフェノブカルブを溶媒抽出又は固相抽出を行った後、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により測定する。

#### (1) 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

##### 1) 試薬

【水】JIS K 0102の2の(11)の(a)に定めるもの

【ヘキサン】JIS K 8848に定めるもの

【アセトン】JIS K 8034に定めるもの

【ジクロロメタン】JIS K 8161に定めるもの

【エチルエーテル】JIS K 8103に定めるもの

【硫酸ナトリウム(無水)】JIS K 8987に定めるもの

【塩化ナトリウム】JIS K 8150に定める塩化ナトリウムを250~450 で2~6時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの

【ジクロロボス〔DDVP〕標準原液(1mg/mL)】全量フラスコ100mLにアセトン約10mLを採り、これにジクロロボス標準品0.1gを加え、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は180日を限度とする。)

【ジクロロボス標準液(0.05mg/mL)】ジクロロボス標準原液5mLを全量フラスコ100mLに採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液は使用時に調製する。)

【フェノブカルブ〔BPMC〕標準原液(1mg/mL)】全量フラスコ100mLにアセトン約10mLを採り、これにフェノブカルブ標準品0.1gを加え、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は180日を限度とする。)

【フェノブカルブ標準液(0.05mg/mL)】フェノブカルブ標準原液5mLを全量フラスコ100mLに採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液は使用時に調製する。)

【混合標準原液(ジクロロボス0.5µg/mL、フェノブカルブ1.5µg/mL)】全量フラスコ100mLにジクロロボス標準液1mL、フェノブカルブ標準液3mLを採り、ヘキサンを標線まで加えた

もの(同様にアセトンを標線まで加えたものも作る。)

【35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液】ジエチルエーテルとヘキサンを体積比35:65で混合する。

## 2) 器具及び装置

【分液漏斗】容量2Lのものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

【試験管】容量10~20mLのものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

【三角フラスコ(共栓)】容量500mLのものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

【マイクロシリンジ】容量1~10 $\mu$ Lのもの

【固相カラム】スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はこれと同等の性能を有するもの200~1,000mgを充てんしたものに、アセトン5mL及び水5mLを順次緩やかに通し、調製したもの

### 【クロマトグラフ管】

#### (a)カラム用管

内径10mm、長さ300mmのコック付ガラス管

#### (b)カラム充てん剤

##### ・フロリジル

粒径80~150 $\mu$ mのものを130 $^{\circ}$ Cで16時間加熱した後、デシケーター中で約1時間放冷したものであって、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

##### ・シリカゲル

残留農薬試験用で粒径150~250 $\mu$ mのものを130 $^{\circ}$ Cで16時間加熱した後、約1時間デシケーター中で放冷したものであって、分析対象農薬の保持時間にピークを生じないもの

#### (c)クロマトグラフ管

カラム充てん剤8gをヘキサンでかゆ状にしてカラム用管に流し込み、更にカラム用管に縦横の振動を与え、カラム充てん剤を均一に充てんし、上層に硫酸ナトリウム(無水)5gを積層したもの

### 【ガスクロマトグラフ質量分析計】

#### (a)キャピラリーカラム

内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの熔融シリカ若しくは硬質ガラス製のものであって、内面にジメチルポリシロキサンを0.1~1.0 $\mu$ mの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

#### (b)検出器

電子衝撃イオン化法(EI法)が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

#### (c)キャリアーガス

ヘリウム(99.9999vol%以上)であって、線速度を毎秒20~40cmとしたもの

#### (d)インターフェース部

温度を200~270 $^{\circ}$ Cに保つことができるもの

(e)イオン源

温度を150 に保つことができるもの

(f)カラム槽昇温プログラム

溶媒がヘキサンの場合は、50～60 で2分保ち、50(60)～約260 の範囲で毎分2～20の昇温を行うことができるもの、溶媒がアセトンの場合は、40～50 で2分保ち、40(50)～約208 の範囲で毎分2～20 の昇温を行うことができるもの

(g)試料導入部

温度をスプリットレス方式の場合は200～270 、コールドオンカラム方式の場合は50～100 に保つことができるもの

【振とう機】

【濃縮器】クデルナダニッシュ濃縮器又はロータリーエバポレーターであって、濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したものの

3) 操作

(1)前処理

(a)溶媒抽出

(ア) 試料(実施要領5.(1)のとおり試料3-1を用いて作成した分析用試料)の適量(例えば1000mL)を分液漏斗に採り、塩化ナトリウム50g及びジクロロメタン100mLを加え、振とう機を用いて約10分間振とうする。

(イ)放置後、ジクロロメタン層を三角フラスコ500mLに移す。分液漏斗の水層にジクロロメタン100mLを加え、再び振とう機を用いて約10分間振とうし、放置後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

(ウ)ジクロロメタン層に硫酸ナトリウム(無水)約30gを用いて脱水した後、濃縮器を用いて約7mLに濃縮する。

(エ)濃縮液にヘキサン約50mLを加え、濃縮器を用いて、5mLに定容する。

(オ)空試験として水1Lを分液漏斗に採り、(ア)から(エ)までの操作を行う。

(b)固相抽出(注1)

(ア)試料200mLを固相カラムに毎分10～20mLで流下させる。

(イ)水10mLを流し、カラムを洗浄した後、約10分間吸引又は遠心分離等で水分を分離除去する。

(ウ)固相カラムの上端からアセトン3mLを緩やかに通し、分析対象農薬を溶出させ、試験管に受ける。

(エ)溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて2mLに定容する。

(オ)次のカラムクロマトグラフ法によるクリーンアップ操作が必要な時には、(エ)の濃縮液2mLにヘキサン約50mLを加え、濃縮器を用いて、溶液を約7mLになるまで濃縮する。

(カ)濃縮液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて2mLに定容する。

(キ)空試験として、水200mLを用いて、(ア)から(カ)まで(クリーンアップ操作省略の時には(ア)から(エ)まで)の操作を行う。

## (2) クリーンアップ

妨害物質がない時は、次のクリーンアップ操作を省略して(3)の操作に移る。カラムクロマトの選択は妨害物質の内容から決める。ただし、ジクロロボスはフロリジルから溶出しないので、フロリジルクラムクロマトグラフ法を使用できない。なお、充てん剤の粒径、活性化時間、活性化温度、ロット等により分析対象農薬の流出範囲が変わるので、流出範囲を確認するものとする。

### (a) フロリジルクラムクロマトグラフ法

(ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(I)のヘキサン濃縮液1mLを、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液1mLをフロリジルクラムクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。

(イ) ヘキサン溶離液100mLを流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mLを毎分約1mLで流下させ、フェノバルブ、プロピザミド、ダイアジノン、クロロタロニル、フェニトロチオン、イソキサチオン、クロルニトロフェン及びEPNを溶出させる。更にアセトン溶離液100mLを毎分約1mLで流下させ、イプロベンホス及びイソプロチオランを溶出させる。

### (b) シリカゲルカラムクロマトグラフ法

(ア) 溶媒抽出では(1)の(a)の(I)のヘキサン濃縮液1mLを、固相抽出では(1)の(b)の(カ)のヘキサン転溶液1mLをシリカゲルクロマトグラフ管に注ぎ流下させる。

(イ) ヘキサン溶離液80mLを流下させ、ヘキサン溶出液を捨てる。引き続き、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液100mLを毎分約1mLで流下させ、フェノバルブ、プロピザミド、ダイアジノン、クロロタロニル、フェニトロチオン、イソキサチオン、クロルニトロフェン及びEPNを溶出させる。更にアセトン溶離液100mLを毎分約1mLで流下させ、ジクロロボス、イプロベンホス及びイソプロチオランを溶出させる。

(c) 濃縮器を用いて、約40 の水浴上で(a)及び(b)の35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶出液並びに(b)のアセトン溶出液をそれぞれ約10mLになるまで濃縮し、更にそれぞれにヘキサン約100mLを加えた後、濃縮器及び窒素ガスを用いて1mLに定容する。

(d) 空試験として、(1)の(a)の(オ)及び(1)の(b)の(キ)で得たヘキサン濃縮液についても、(a)から(c)までの操作を行う。

## (3) 分析

(a) 混合標準原液1 $\mu$ Lをマイクロシリンジを用いて採り、スプリットレス又はコールドオンカラム方式でガスクロマトグラフに注入し、選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法を用いて、表3-1に示す特有の質量数をモニターする。クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の保持時間に相当するピークの位置を確認しておく。

(b) (2)の(c)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(I)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(I)で得たアセトン濃縮液)1 $\mu$ Lを(a)と同じ操作を行って、クロマトグラムを記録し、保持時間が標準物質と一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(c) あらかじめ作成した検量線を用いて分析対象農薬の量を求め、試料中の濃度を算出する。

(d)空試験として、(2)の(d)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(オ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(キ)で得たアセトン濃縮液)についても(b)の操作を行って、分析対象農薬の保持時間に相当するピークが検出され、そのピーク面積又はピーク高さが定量限界値の0.20以上である場合には、前処理から再度操作を行う。

#### (4)検量線の作成

(a)混合標準原液0.5~20mLを全量フラスコ100mLに段階的に採り、それぞれ分析に用する溶媒を標線まで加える。この混合標準液1 $\mu$ Lをガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の量とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。

(b)検量線の作成は試料測定時に行う。

(注1)浮遊物が多いときはあらかじめ過する。浮遊物はアセトンで洗い、この洗液を固相カラムの溶出液に合わせる。

表3-1 化合物と測定質量数

化合物名	測定質量数
ジクロロボス	109、185*、79、145*、220
フェノブカルブ	121、150、91、77、103

(注2)\*の元素は塩素による同体の質量数がある。

(注3)実試料で妨害する質量数は避ける。

(注4)質量数100以下の使用はなるべく避ける。

#### 4)その他

この方法は、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)に基づき作成している。

### (2)溶媒抽出又は固相抽出によるガスクロマトグラフ法

#### 1)試薬

【水、ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、硫酸ナトリウム(無水)、塩化ナトリウム、35vol%ジエチルエーテル含有ヘキサン溶離液】(1)の1)と同じ。

【ジクロロボス〔DDVP〕標準原液(1mg/mL)】全量フラスコ100mLにアセトン約10mLを採り、これにジクロロボス標準品0.1gを加え、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は180日を限度とする。)

【ジクロロボス標準液(0.05mg/mL)】ジクロロボス標準原液5mLを全量フラスコ100mLに採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(この溶液は使用時に調製する。)

【フェノブカルブ〔BPMC〕標準原液(1mg/mL)】全量フラスコ100mLにアセトン約10mLを採

り、これにフェノブカルブ標準品0.1gを加え、ヘキサンを標線まで加えたもの(この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は180日を限度とする。)

【検出器別の標準原液】

(a)アルカリ熱イオン化検出器用標準原液(ジクロロボス5 $\mu$ g/mL、フェノブカルブ125 $\mu$ g/mL)

全量フラスコ100mLにジクロロボス標準原液0.5mL、フェノブカルブ標準原液12.5mLを採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様にアセトンを標線まで加えたものも作る。)

(b)炎光光度検出器用標準原液(ジクロロボス8 $\mu$ g/mL)

全量フラスコ100mLにジクロロボス標準液16mLを採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様にアセトンを標線まで加えたものも作る。)

(c)電子捕獲型検出器用標準原液(ジクロロボス2 $\mu$ g/mL)

全量フラスコ100mLにジクロロボス標準液4mLを採り、ヘキサンを標線まで加えたもの(同様にアセトンを標線まで加えたものも作る。)

2) 器具及び装置

下記以外は、(1)の2)と同じ。

【ガスクロマトグラフ】

(a)キャピラリーカラム

内径0.2~約0.7mm、長さ10~30mの溶融シリカ若しくは硬質ガラス製のものであって、内面にジメチルポリシロキサンを0.1~1.0 $\mu$ mの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(b)検出器

・アルカリ熱イオン化検出器

流量が空気で毎分100~180mL及び水素で毎分2~10mLのものであって、検出器槽温度250~280 のもの

・炎光光度検出器

流量が空気で毎分80~150mL及び水素で毎分50~100mLのもの、干渉フィルターが525nmであって、検出器槽温度250~280 のもの

・電子捕獲型検出器

検出器槽温度250~340 のもの

(c)キャリアーガス

ヘリウム(99.9999vol%以上)又は窒素(日本工業規格K1107の1級)であって、内径約0.2~約0.7mmカラムに対して線速度を毎秒20~40cmとしたもの

(d)メイクアップガス

電子捕獲型検出器では窒素(日本工業規格K1107の1級)、アルカリ熱イオン化検出器及び炎光光度検出器では窒素(日本工業規格K1107の1級)又はヘリウム(99.9999vol%以上)であって、流量を毎分30~60mLとしたもの

(e)試料導入部

温度をスプリットレス方式の場合は200~270、コールドオンカラム方式の場合は50

～100 に保つことができるもの

(f)カラム槽昇温プログラム

溶媒がヘキサンの場合は、50～60 で2分保ち、50(60)～約260 の範囲で毎分2～20の昇温を行うことができるもの、溶媒がアセトンの場合は、40～50 で2分保ち、40(50)～約260 の範囲で毎分2～20 の昇温を行うことができるもの

3) 操作

(1)前処理

(1)の3)(1)に同じ。

(2)クリーンアップ

(1)の3)(2)に同じ。

(3)分析

(a)標準原液1 $\mu$ Lをマイクロシリンジを用いて採り、スプリットレス又はコールドオンカラム方式でガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の保持時間に相当するピークの位置を確認しておく。

(b)(2)の(c)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(I)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)(I)で得たアセトン濃縮液)1 $\mu$ Lを(a)と同じ操作を行って、クロマトグラムを記録し、保持時間が標準物質と一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを測定する。

(c)あらかじめ作成した検量線を用いて分析対象農薬の量を求め、試料中の濃度を算出する。

(d)空試験として、(2)の(d)で得たヘキサン濃縮液(クリーンアップ操作省略の時には、溶媒抽出では(1)の(a)の(ⅴ)で得たヘキサン濃縮液、固相抽出では(1)の(b)の(ⅴ)で得たアセトン濃縮液)についても(b)の操作を行って、分析対象農薬の保持時間に相当するピークが検出され、そのピーク面積又はピーク高さが定量限界値の0.20以上である場合には、前処理から再度操作を行う。

(4)検量線の作成

(a)標準原液0.5～20mLを全量フラスコ100mLに段階的に採り、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。この標準液1 $\mu$ Lをガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録し、分析対象農薬の量とピーク面積又はピーク高さとの関係線を作成する。

(b)検量線の作成は試料測定時に行う。

4) その他

この方法は、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課)に基づき作成している。

### 3.2 ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA)

試料中のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) を固相抽出後、液体クロマトグラフ質量分析法により測定する。

#### (1) 固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法

##### 1) 試薬

【メタノール】残留農薬分析用又はこれと同等以上のもの。

【アセトニトリル】HPLC用。

【酢酸アンモニウム】試薬特級以上のもの。

【PFOS標準品】本品はPFOSを98%以上含む(注1)。

【PFOA標準品】本品はPFOAを95%以上含む(注2)。

【ペルフルオロオクタンスルホン酸-<sup>13</sup>C<sub>4</sub> (PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>) 標準品】本品は1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOSを97%以上含む(注3)。

【ペルフルオロオクタン酸-<sup>3</sup>C<sub>2</sub> (PFOA-<sup>3</sup>C<sub>2</sub>) 標準品】本品は[1,2-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]-PFOAを98%以上含む(注3)。

【PFOS及びPFOA標準原液】PFOS及びPFOAをそれぞれ10mg(注4)正確にはかりとり、メタノールでそれぞれ正確に100mLとし、100 µg/mLの標準原液を調製する。

【PFOS及びPFOA混合標準液】PFOS及びPFOA標準原液からそれぞれ1mLを正確に分取し、メタノールで100mLとしてそれぞれを1 µg/mL含む混合標準液を調製する。さらに、混合標準液(1 µg/mL)から1mLを正確に分取し、メタノールで100mLとしてそれぞれを10ng/mL含む混合標準液を調製する。

【サロゲート標準原液】サロゲート物質(PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)及び(PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)をそれぞれ10mg、5mg正確にはかりとり、メタノールで正確に100mLとし、100 µg/mL、50 µg/mLのサロゲート標準原液を調製する。

【サロゲート混合標準液】サロゲート標準原液(PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>、100 µg/mL)から1mL、標準原液(PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>、50 µg/mL)から2mLを正確に分取し、メタノールで100mLとしてそれぞれを1 µg/mL含むサロゲート混合標準液を調製する。さらに、サロゲート混合標準液(1 µg/mL)から1mLを正確に分取し、メタノールで100mLとしてそれぞれを10ng/mL含むサロゲート混合標準液を調製する。

【水】ミリQ水と同等以上でPFOS、PFOA、PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>及びPFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>の保持時間に相当する位置にピークのないもの。

(注1) PFOS標準品はペルフルオロオクタンスルホン酸及びそのカリウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩等で市販されている。

(注2) PFOA標準品はペルフルオロオクタン酸及びそのカリウム塩、アンモニウム塩等で市販されている。

(注3) PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>標準液はメタノール溶液(50 µg ± 2.5 µg/mL)で市販されている。また、PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>標準

液も市販されサロゲートとして用いることが可能であるが、その際には測定条件の変更が必要となる。

(注4) PFOS標準液を調製する際は、ペルフルオロオクタンスルホン酸アニオン( $C_8F_{17}SO_3^-$ )濃度に換算する。PFOAも同様にペルフルオロオクタン酸アニオン( $C_7F_{15}COO^-$ )濃度に換算する。

## 2) 器具及び装置 (注5)

【固相抽出用カートリッジ】 ODSカートリッジ (注6)。

【固相抽出用器具 (ろ過・濃縮装置、注射器等)】

【高速液体クロマトグラフー質量分析計 (LC/MS又はLC/MS/MS)】

【超音波抽出装置】

【ロータリーエバポレーター】

(注5) PFOS及びPFOAはテフロンから溶出する可能性があるため、実験操作において、できる限りテフロン製品を使用しない。また、熱、酸に対して非常に安定であるので、高温で処理しても残存する。このため、使用器具等はメタノールで充分洗浄し対象物質のピークが出ない事を確認して使用する。

(注6) ODSカートリッジ (例えばボンドエリユートC18Varianなど) やポリマー系カートリッジ (例えばPresep-C Agri 和光純薬など) が利用できるが、あらかじめ抽出効率を確認する必要がある。

## 3) 操作

### (1) 前処理及び試料液の調製

試料 (実施要領 5 . (1) のとおり試料3-2を用いて作成した分析用試料) の適量 (例えば1000mL) を正確にはかり取り (注7) サロゲート溶液 (10ng/mL) 100  $\mu$ L、4mol/L塩酸500  $\mu$ L加えて充分混合した後 (注8)、メタノール10mL、水5mLでコンディショニングした固相抽出用カートリッジに通水する。水5mL、メタノール/水 (1:4v/v) 5mLで洗浄した後、メタノール10mLで固相から溶出させる。メタノール溶液は窒素ガスを吹き付けることにより100  $\mu$ L程度まで濃縮した後、メタノール/水 (1:1v/v) で500  $\mu$ Lに定容し、試料液とする。

### (2) 空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)の操作を行い、空試料液を調製する。

### (3) 測定

#### (a) LC/MS測定条件の例

・ HPLC

カラム : ODS (150  $\times$  2.1mm i.d.、3.5  $\mu$ m)

流速 : 0.2mL/min

移動相 : A 液 10mM酢酸アンモニウム水溶液

B 液 アセトニトリル

グラジエント : アセトニトリル 45(3min) ~ 80% (10min)

カラム恒温槽 : 35

注入量：10  $\mu$ L

• MS

イオン化法：ESI negative

検出モード：SIM

キャピラリー電圧：2.8kV

コーン電圧

PFOS：90V

PFOA：35V

サロゲート((PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)：90V

サロゲート((PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)：35V

測定イオン

PFOS：m/z499

PFOA：m/z413

サロゲート((PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)：m/z503

サロゲート((PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)：m/z415

(b) LC/MS/MS測定条件の例

• HPLC

LC/MS測定条件の例と同様

• MS

イオン化法：ESI negative

検出モード：MRM

キャピラリー電圧：2.8kV

コーン電圧

PFOS：90V

PFOA：35V

サロゲート((PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)：90V

サロゲート((PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)：35V

コリジョンエネルギー

PFOS：40eV

PFOA：10eV

サロゲート((PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)：40eV

サロゲート((PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)：10eV

測定イオン

PFOS：m/z499 m/z 99

PFOA：m/z413 m/z 369

サロゲート((PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)：m/z503 m/z 99

サロゲート((PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)：m/z415 m/z 370

(c) 検量線

混合標準液（10ng/mL）を20～400 $\mu$ L、混合標準液（1 $\mu$ g/mL）を10 $\mu$ L～2mLの範囲で段階的にとり、それぞれにサロゲート溶液（1 $\mu$ g/mL）を20 $\mu$ L(20ng)ずつ正確に添加した後、メタノール/水（1:1v/v）を加えて10mL定容にする（注9）。

この溶液10 $\mu$ LをLC/MS又はLC/MS/MSに注入し、各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比を縦軸、対象物質とサロゲート物質の濃度比を横軸に用いて検量線を作成する（注10）。

#### (d) 試料液の測定

検量線作成後、試料液及び空試料液の各10 $\mu$ LをLC/MS又はLC/MS/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、この範囲をはずれた場合は、LC/MS又はLC/MS/MSを再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

#### (e) 同定、定量及び計算

##### ・ 同定

対象物質とサロゲートのピークが検量線作成で用いた標準物質の保持時間の $\pm 10$  秒以内に出現すれば、対象物質が存在すると見なす。

##### ・ 定量及び計算

サロゲート物質と対象物質のピーク面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。次に検出量、分析した試料量から、次式により試料中の対象物質の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度 (ng/L)} = \text{検出量 (ng)} / \text{試料量 (L)}$$

（注7）浮遊物質(SS)が多い場合は、ガラス繊維ろ紙（孔径1 $\mu$ m）でろ過する。ろ紙に捕集したSSは、メタノール10mLを用いて3回抽出（超音波利用）し、1mL程度に濃縮した後ろ液にあわせる。

（注8）4mol/L塩酸を添加しpH3.5程度とする。試料により添加量を調整する必要がある。

（注9）試料として0.01～100ng/Lに相当する。また、サロゲート(PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>及びPFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)のみを含む溶液(1 $\mu$ g/mL)を検量線用溶液と同様に調製し測定して、ブランクの確認を行う。

（注10）PFOSは複数の異性体を持つ混合物であるが、各異性体の標準品の入手が現時点では困難であるため、LC/MS-SIM及びLC/MS/MS-MRMにおける各異性体の感度は同等であると仮定した。

#### 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20年3月、環境省水・大気環境局水環境課）に基づき作成している。

### 4. 底質試料（PCB分析用）

#### 4.1 PCB

底質試料中のPCBを前処理（アルカリ分解・ヘキサン抽出し、硫酸処理・シリカゲルカラムでクリーンアップ）後、ガスクロマトグラフ法又はガスクロマトグラフ質量分析法

により測定する。

## (1) パックドカラム - ガスクロマトグラフ(ECD)法

### 1) 試薬

すべての試薬類には、PCB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(注1)。

【水】水1Lにつきヘキサン100mLを加えて振り混ぜ2回洗浄したもの。

【ヘキサン】残留農薬試験用、残留PCB試験用、ダイオキシン類分析用又はそれと同等以上のもの。

【エタノール】残留農薬試験用残留PCB試験用又はダイオキシン類分析用又はそれと同等以上のもの。

【硫酸ナトリウム】残留農薬試験用、残留PCB試験用又はそれと同等以上のもの。使用前に400℃にて数時間加熱するとよい。

【水酸化カリウム】試薬特級又は同等以上のもの。

【還元銅】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。

【水酸化カリウムのエタノール溶液】水酸化カリウムの適量をはかり取り、1mol/Lの濃度となるようにエタノールを加えた後、マグネチックスターラーとテフロン(被覆磁気)回転子を用いて水酸化カリウムを溶解させる。使用時調整する。

【硫酸】試薬特級又はそれと同等以上のもの。

【硝酸銀】JIS K 8550に規定するもの又は同等の品質のもの。

【シリカゲル】PCB分析用シリカゲル又はカラムクロマトグラフ用シリカゲル(63~212µm)をガラス製ビーカー等に入れ、10mm以下の厚さに広げて130℃で約18時間乾燥した後、デシケーター内で約30分間放冷する。洗浄・乾燥後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケーター内で保存する。必要に応じて、シリカゲルをメタノール及びトルエンにて順次洗浄を行った後、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥する。

【PCB混合標準液(GC測定用)】試験用PCBのKC-300、KC-400、KC-500及びKC-600(注2)を重量比1:1:1:1の割合で混合したものをヘキサンに溶かし、0.01~1mg/Lの濃度となるように調製する(注3)。

(注1)ここで示す等級以外の試薬でも、精製によりPCBの測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

(注2)試験用三塩素化ビフェニル及び試験用六塩素化ビフェニルなどは、一般にKC-300及びKC-600などの名称で入手できる。

(注3)試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

### 2) 器具及び装置(注4)

【還流冷却器】

【フラスコ】容量200mLですり合わせ共栓付のもの。

【減圧ろ過装置】

【振とう器】

【濃縮器】ロータリーエバポレーター（恒温槽付き）又はクデルナダニッシュ（KD）濃縮器。

【分液漏斗】

【シリカゲルカラムクロマトグラフ管】内径10mm、長さ300mmのガラス製カラムクロマトグラフ管

【マイクロシリンジ】容量1～10 $\mu$ Lのもの。

【ガスクロマトグラフ（パッキンカラム）】

試料導入部：温度を200～250 にしたもの。

分離管：内径2～4mm、長さ150～200cmのガラス製のものであって、その温度を180～250 にしたもの。

分離管充填物：酸で洗浄した後シラン処理をしたガスクロムQ、クロモソルブG又はクロモソルブW（いずれも粒径150～180 $\mu$ mのもの）にOV-1又はOV-17を1.5～5%被覆したもの。

検出器：電子捕獲検出器（ECD）。その温度を200～250 にしたもの。

キャリアーガス（注5）：99.9vol%以上の窒素又はヘリウムであって、流量を30～80mL/minとしたもの。

（注4）ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものをを用いる。

（注5）ガス供給源からGCまでの距離が離れている場合、GC直前にガス精製装置などを装着するとよい。

### 3) 操作

#### (1) 前処理

##### (a) 試料の前処理（アルカリ分解及び抽出操作）

(ア) 試料の適量を0.1gの桁まではかり、200mLナス型フラスコに採取し（注6）、1mol/L水酸化カリウムのエタノール溶液50mLを加えて還流冷却管に装着し、水浴中（80 ）で1時間アルカリ分解を行う（注7）。

(イ) 分解終了後、還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し、冷却管上部からヘキサン50mLを加える（注8）。得られた分解液は、ガラス繊維ろ紙（例えばGF/A）を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残渣は、エタノール/ヘキサン（1:1）20mL及びヘキサン30mLを用いてろ過装置に洗い込む（注9）。ろ液を少量のヘキサンを用いて、300mLの分液漏斗に移し、精製水50mL加えた後、10分間振とう抽出し、十分静置する（注10）。

(ウ) ヘキサン層を300mLの分液漏斗に移し、水層はヘキサン50mLを用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は300mLの分液漏斗に合わせる。

##### (b) 硫酸処理

(ア) (a)によって得られたヘキサン溶液に、濃硫酸50mLを加え、振とう（注11）し、静置後、硫酸層を除去する。この操作をヘキサン層の着色が薄くなるまで繰り返す（注12）。

(イ)硫酸洗浄が終了したヘキサン溶液にヘキサンと同等量の飽和塩化ナトリウム溶液を加え、振とう後静置し、水層を除去する。この操作を3回繰り返す。ガラス製漏斗下部にガラスウールを詰め、硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、200mLのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレーターを用いて30℃で約3mLまで減圧濃縮し(注13)、カラムクロマトグラフ操作に供する。

#### (c)シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(注14)

(ア)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、シリカゲル2g、硫酸ナトリウム1gをヘキサンで湿式充てんする。ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し、充てん物を洗浄する。

(イ)シリカゲルクロマトグラフ管の液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、(b)で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン200mLを流速1mL/minで流し展開溶出させる。

(ウ)次に、溶出液(注15)をロータリーエバポレーターを用いて30℃で約3mLまで減圧濃縮し、更にヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて1.0mLまで濃縮し、試料液とする。

#### (d)空試料液の作製

試料を用いずに(a)~(c)に従って操作を行い、得られた溶液を空試料液とする。空試料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。

(注6) 試料は乾燥したもの(乾泥)であり、水分をほとんど含んでいないため、通常の湿泥に比べて少なく採取する(例えば水分80%の湿泥と想定した場合、湿泥10gは乾泥2g、湿泥20gは乾泥4gに相当する)。また、1mol/L-KOH/エタノール溶液50mLを加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。なお、脂肪量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、1mol/L-KOH/エタノール溶液の添加量を100mLにするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用精製水等の使用量を2倍にして分析を実施する。

(注7) アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

(注8) 冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

(注9) 少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。

(注10) 水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。

(注11) 硫酸洗浄では、分液漏斗に残った水と硫酸とで発熱するため、注意が必要である。

(注12) 硫酸処理によってヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である。ガラス製遠沈管に試料を入れ、硫酸を加え、激しく振とうした後遠心分離(3,000rpm、10min)を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペットなどで除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、ポンプ吸引を行うと便利である。

(注13) 減圧濃縮では、室内からの汚染に十分注意をする。

(注14) 硫酸処理の終了した試料をカラムクロマトグラフ操作によって更に精製する。ここで示すカラムクロマトグラフ操作の展開溶媒の量は参考のため示したものであり、使用する充てん剤や溶媒の

種類及び量は標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。

(注15) アルカリ分解で底質試料中の硫黄は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅 5～10g を加えて、1分間激しくかき混ぜて硫黄を除去後、濃縮する。

## (2) 測定

### (a) 測定条件

GCの分析条件の設定を行う。GCの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

カラム：ガラス製 (I.D. 2～4mm、L. 1.5～2m)

担体：ガスクロムQ、クロモソルブG又はクロモソルブW

(149～177 μm、シラン処理)

液相：OV-1又はOV-17(1.5～15%)

キャリアーガス：N<sub>2</sub>、30～80mL/min

カラム温度：180～250

検出器：ECD

### (b) 試料の測定 (ガスクロマトグラフ (パックドカラム))

(ア) 適当な濃度のPCB 混合標準液5 μLをマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

(イ) 得られたクロマトグラムのパターンについて図4-1又は図4-2を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

(ウ) (1)で得た試料液の5 μL をマイクロシリンジを用いてPCB混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

(エ) 得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

### (c) 測定値の算出

PCB量を次の方法によって算出する。CB0(%) (注16)として表4-1に示したものをを用いる。

(ア) (b) (イ) で読んだ各ピーク番号ごとのピークの高さH1を求め、K値 (注17) を次式で算出する。

$$K = \frac{CB0(\%)}{H1}$$

(イ) (b) (エ) で読んだ各ピーク番号ごとのピーク高さH2から試料液中のCB2(%)を求める。

$$CB2(\%) = K \times H2$$

(ウ) 試料中のPCB量(mgPCB/kg)を、次の式によって算出する。

$$P = A \times \frac{B}{C} \times \frac{D}{E} \times \frac{F}{G}$$

ここで、P：試料中のPCB濃度(mg/kg)

A：PCB混合標準液の濃度(mg/L)

B : PCB混合標準液の注入量 (μL)

C : 試料液の注入量 (μL)

D : 試料液の全CB2(%)

E : PCB混合標準液の全CB0(%)

F : 試料液量 (mL)

G : 試料量 (g)

なお、次式により、塩素数を異にするPCBの成分比率CB(%)を求めることができる。

$$CB(\%) = \frac{CB2(\%)}{\text{Total}CB2(\%)} \times 100$$

表 4 - 1 分離管充てん物OV - 1及びOV - 17のときのCB0(%) (注18)

OV - 1			OV - 17		
塩素化物	ピーク番号	CB0(%)	塩素化物	ピーク番号	CB0(%)
Cl <sub>2</sub>	1	1.67	Cl <sub>2</sub>	1	1.69
Cl <sub>3</sub>	2	5.78	Cl <sub>3</sub>	2	6.00
	3	2.68		3	3.17
	4	7.57		4	6.60
	5	5.23		5	2.74
Cl <sub>4</sub>	6	7.88	Cl <sub>4</sub>	6	1.35
	7	4.83		7	8.62
	8	3.30		8	4.86
	9	10.68		9	2.54
Cl <sub>5</sub>	10	2.37	Cl <sub>5</sub>	10	2.09
	11	5.70		11	8.65
	12	3.16		12	7.05
	13	4.20		13	0.99
	14	1.24		14	3.18
Cl <sub>6</sub>	15	6.44	Cl <sub>6</sub>	15	5.42
	16	6.16		16	6.35
	17	1.68		17	4.28
Cl <sub>7</sub>	18	4.45	Cl <sub>7</sub>	18	4.00
	19	3.45		19	4.75
	20	3.15		20	2.82
	21	3.47		21	0.23
Cl <sub>8</sub>	22	1.27	Cl <sub>8</sub>	22	2.26
	23	1.54		23	1.57
	24	0.29		24	3.30
	25	0.71		25	0.08
	26	0.21	Cl <sub>9</sub>	26	2.95
				27	0.28
				28	0.71
				29	0.15
	CB0(%)	99.11		CB0(%)	98.68

(注16) 電子捕獲検出器の相対感度が条件により変動が大きいため、各種PCB混合標準液を用い、図4 - 1又は図4 - 2のピーク番号及びの各ピーク含有率から検量線を作成し、あらかじめ直線性のある測定範囲を決めておく。ここでCB0(%)は、PCB混合標準液をガスクロマトグラフ 質量分析

計を用いて各ピークの塩素原子数を明らかにし、ガスクロマトグラフ（水素イオン化検出器）のクロマトグラムからPCBの各ピークごとの成分割合を求めたものである。

（注17）K値は線源などのガスクロマトグラフ操作条件が異なれば変動する。したがって試料の測定に当たり、必ずそれと同一条件でPCB混合標準液のガスクロマトグラムからK値を算出する。

（注18）0V - 1のピーク番号16は条件により、16(CB0(%)=2.16)及び16'(CB0(%)=4.00)に分離することがある。

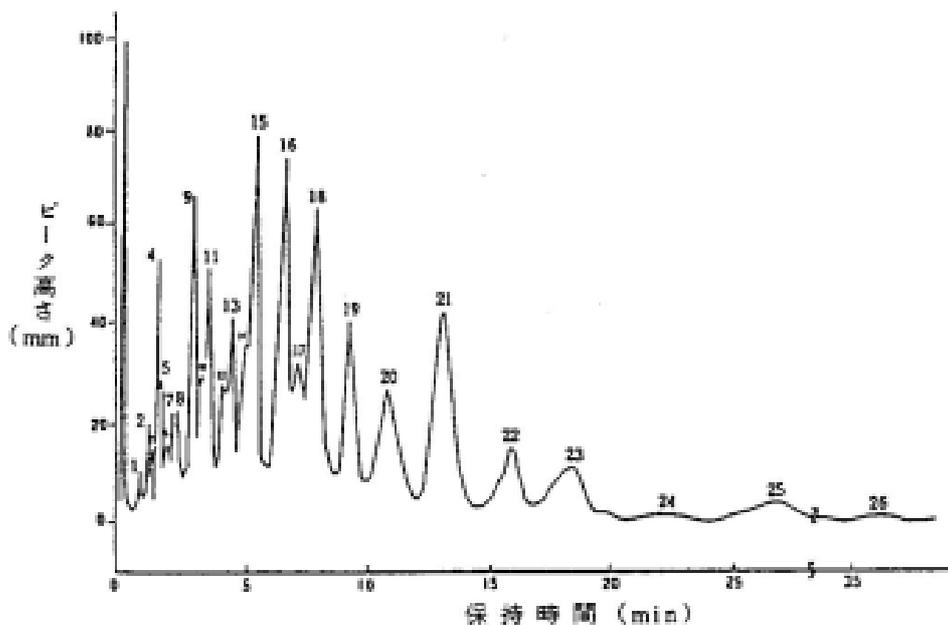


図 4 - 1 分離管充てん物の被覆に0V - 1を用いたときのクロマトグラム

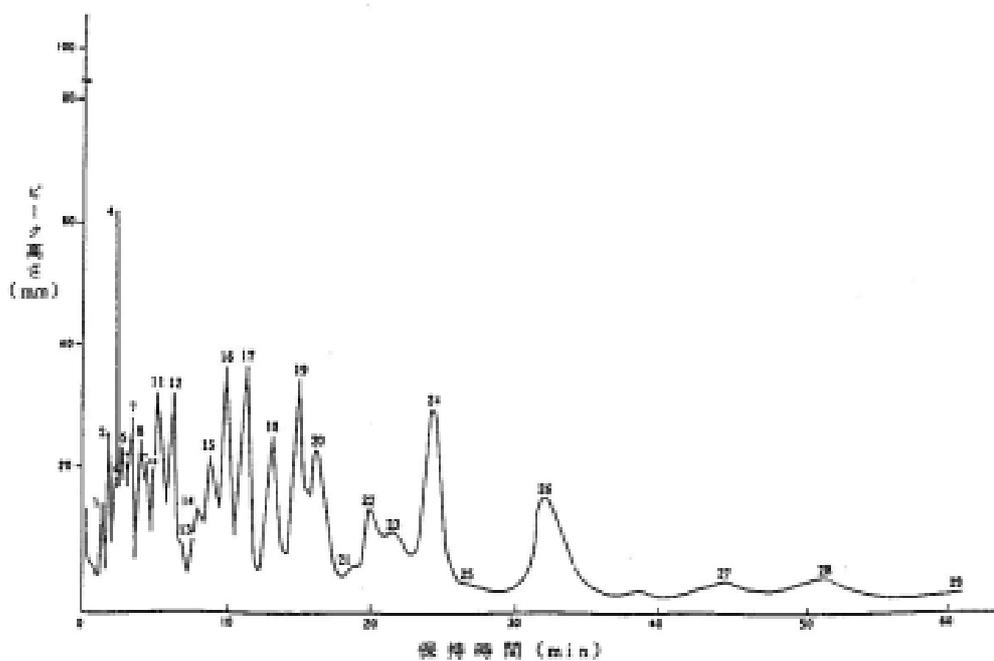


図 4 - 2 分離管充てん物の被覆に0V - 17を用いたときのクロマトグラム

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(昭和63年)及び「底質調査方法」(平成13年)に基づき作成している(主に「底質調査方法」(平成13年)の内容となっている)。

### (2) キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ(ECD)法

#### 1) 試薬

(1)の1)と同じ。

#### 2) 器具及び装置

下記を除き(1)の2)と同じ。

##### 【ガスクロマトグラフ(キャピラリーカラム)】

キャピラリーカラム：内径0.2～約0.7mm、長さ10～60mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを0.1～1.0 $\mu$ mの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリア - ガス：ヘリウム(99.999vol %以上)(注5)を線速度20～40cm/secの範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：初期温度は試料液及び標準液の溶媒沸点よりも10～20 程度低く設定(例えばヘキサンで50～60 )し、1分保った後、280 まで2～20 /minで昇温する。

インタ - フェイス部(セパレ - タ部)温度：150～280 に制御できるもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コ - ルドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは200～270 、コールドオンカラム方式のものは50～100 を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度40～50 から100 /min程度で250～280 まで昇温する。

試料導入部：温度を200～250 にしたもの。

#### 3) 操作

##### (1)前処理

(1)の3)(1)と同様にする。

##### (2)測定

###### (a)測定条件

GCの分析条件の設定を行う。GCの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン又は100%メチルシリコン

内径 0.25 mm、長さ30m、液相膜厚0.25 $\mu$ m

カラム温度：60 (1min) (10 /min) 140 (1 /min) 210 (1 /min) 260 (1min)

注入口温度：250  
試料導入法：スプリットレス方式(90sec)  
注入量：2 $\mu$ L  
流速：1mL/min、線速度：36cm/sec  
検出器：ECD

(b) 試料の測定 (ガスクロマトグラフ (キャピラリーカラム))

(ア) 適当な濃度のPCB 混合標準液1~2 $\mu$ Lをマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

(イ) 得られたクロマトグラムのパターンについて図4-3又は図4-4を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

(ウ) (1)で得た試料液の適量(1~2 $\mu$ L)をマイクロシリンジを用いてPCB混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

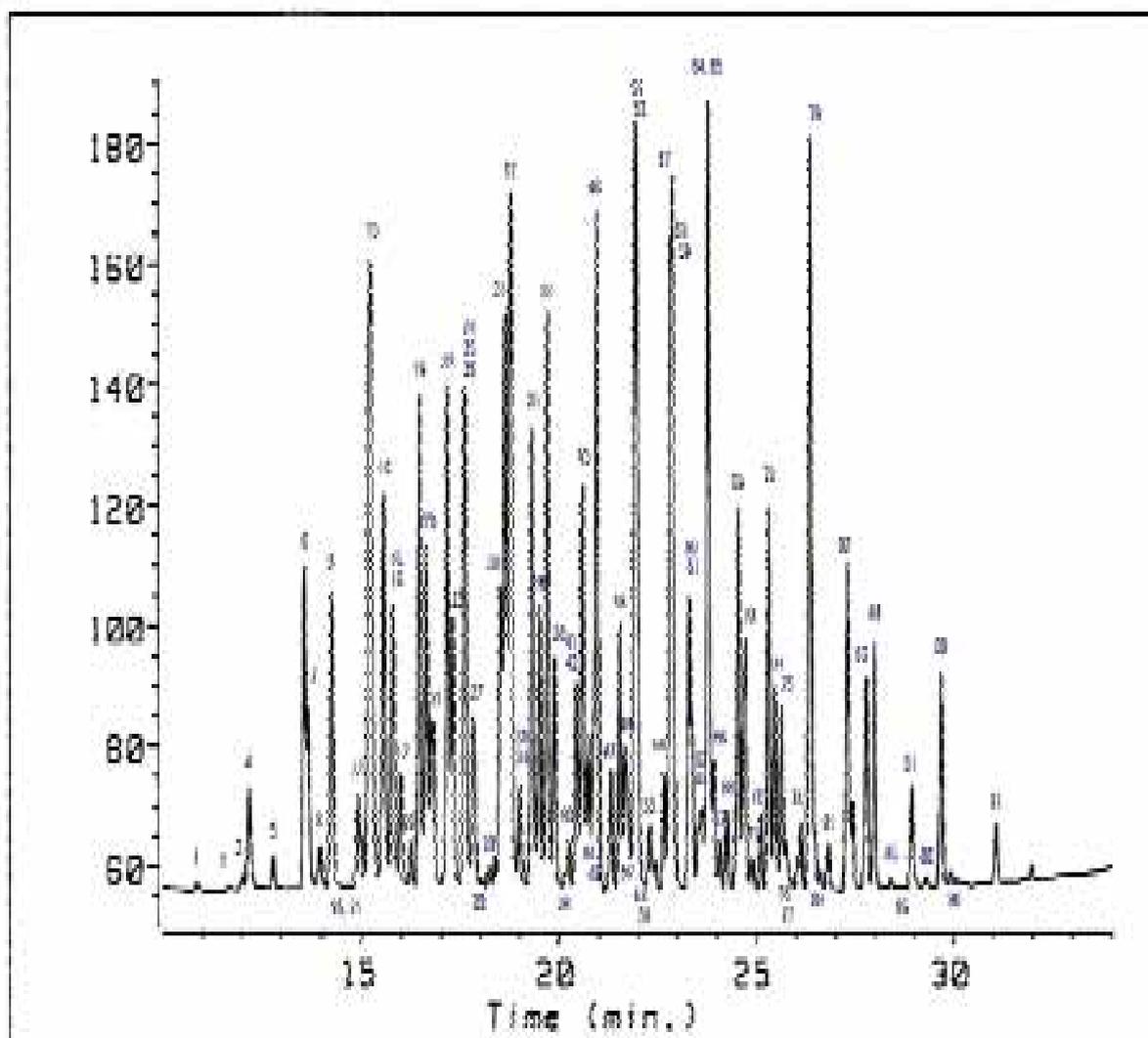


図4-3 キャピラリーカラム (5%フェニルメチルシリコン) を用いたときのクロマトグラム

表4 - 2 キャピラリーカラム (5%フェニルメチルシリコン) を用いたときのCB%

ピーク番号	CB0%	IUPAC No.	Structure
1	0.394	10 4	2,6/2,2'
2	0.064	9 7	2,5/2,4
3	0.255	6	2,3'
4	1.664	5 8	2,3/2,4'
5	0.228	19	2,2',6
6	3.398	18	2,2',5
7	1.465	17	2,2',4
8	0.750	15(0.462) 27 (0.288)	4,4'/2,3',6
9	2.317	16 32	2,2',3/2,4',6
10	0.028	34 23	2',3,5/2,3,5
11	0.038	29	2,4,5
12	1.064	26 25	2,3',5/2,3',4
13	8.986	28 31	2,4,4'/2,4',5
14	3.707	33 21 20 (3.315) 53 (0.392)	2',3,4/2,3,4/2,3,3' 2,2',5,6'
15	0.131	51	2,2',4,6'
16	1.742	22	2,3,4'
17	0.402	45	2,2',3,6
18	0.172	46 69	2,2',3,6'/2,3',4,6
19	3.132	52 43	2,2',5,5'/2,2',3,5
20	1.600	49	2,2',4,5'
21	1.122	48 75 47 65	2,2',4,5/2,4,4',6/2,2',4,4'/2,3,5,6
22	2.328	35 (0.217) 44 59 (2.111)	3,3',4 2,2',3,5'/2,3,3',6
23	0.616	42	2,2',3,4'
24	1.833	37 (1.041) 72 71 (0.791)	3,4,4' 2,3'5,5'/2,3',4',6
25	1.622	64 68 41	2,3,4',6/2,3',4,5'/2,2',3,4
26	0.044	103 96	2,2',4,5',6/2,2',3,6,6'
27	0.319	40	2,2',3,3'
28	0.107	67	2,3',4,5
29	0.120	63	2,3,4',5
30	1.591	74 (1.508) 102 98 (0.083)	2,4,4',5 2,2',4,5,6'/2,2',3',4,6
31	5.833	70 (3.549) 95 121 88 (2.284)	2,3',4',5/ 2,2',3,5',6/2,3',4,5',6/2,2',3,4,6
32	2.374	66 80	2,3',4,4'/3,3',5,5'
33	0.315	91	2,2',3,4',6
34	0.059	55	2,3,3',4
35	2.489	56 (2.076) 92 (0.413)	2,3,3',4'/2,2',3,5,5'
36	0.630	84 90	2,2',3,3',6/2,2',3,4',5
37	3.021	101 89	2,2',4,5,5'/2,2',3,4,6'
38	0.973	99	2,2',4,4',5
39	0.059	119	2,3',4,4',6
40	0.115	83 108	2,2',3,3',5/2,3,3',4,6
41	0.752	86 97	2,2',3,4,5/2,2',3',4,5
42	0.077	117 111 116	2,3,4',5,6/2,3,3',5,5'/2,3,4,5,6
43	1.209	115 87	2,3,4,4',6/2,2',3,4,5'
44	0.415	85 120	2,2',3,4,4'/2,3',4,5,5'
45	0.716	136 154	2,2',3,4,4',5/2,2',4,4',5,6'
46	3.304	110	2,3,3',4',6

47	0.191	77		3,3',4,4'
48	1.332	151 (1.011)	82 (0.320)	2,2',3,5,5',6/2,2',3,3',4
49	0.615	135 144		2,2',3,3',6,6'/2,2',3,4,5',6
50	0.042	147		2,2',3,4',5,6
51	3.504	107 (0.329)	124 (0.111)	2,3,3',4,5'/2',3,4,5,5'/
		109 123		2,3,3',4',5/2',3,4,4',5
		139 149 (3.063)		2,2',3,4,4',6/2,2',3,4',5',6
52	2.560	118 106		2,3',4,4',5/2,3,3',4,5
53	0.148	134 143		2,2',3,3',5,6'/2,2',3,4,5,6'
54	0.033	133		2,2',3,3',5,5'
55	0.166	114 (0.129)		2,3,4,4',5
		131 165 142 (0.037)		2,2',3,3',4,6/2,3,3',5,5',6/2,2',3,4,5,6
56	0.411	146 161		2,2',3,4',5,5'/2,3,3',4,5',6
57	3.778	153 168		2,2',4,4',5,5'/2,3',4,4',5',6
58	0.996	132		2,2',3,3',4,6'
59	1.073	105		2,3,3',4,4'
60	0.899	179		2,2',3,3',5,6,6'
61	0.818	141		2,2',3,4,5,5'
62	0.380	137(0.126)	176(0.254)	2,2',3,4,4',5'/2,2',3,3',4,6,6'
63	0.129	130		2,2',3,3',4,5'
64	1.115	164 163		2,3,3',4',5',6/2,3,3',4',5,6
65	2.962	138 160 158		2,2',3,4,4',5'/2,3,3',4,5,6/2,3,3',4,4',6
66	0.266	178		2,2',3,3',5,5',6
67	0.119	129		2,2',3,3',4,5
68	0.058	175		2,2',3,3',4,5',6
69	1.919	166 (0.098)		2,3,4,4',5,6
		187 182 (1.821)		2,2',3,4',5,5',6/2,2',3,4,4',5,6'
70	0.865	159(0.036)	183(0.829)	2,3,3',4,5,5'/2,2',3,4,4',5',6
71	0.373	128		2,2',3,3',4,4'
72	0.326	167(0.130)	185(0.197)	2,3',4,4',5,5'/2,2',3,4,5,5',6
73	1.407	174 181		2,2',3,3',4,5,6'/2,2',3,4,4',5,6
74	0.888	177(0.695)	202(0.193)	2,2',3,3',4',5,6/2,2',3,3',5,5',6,6'
75	0.306	171		2,2',3,3',4,4',6
76	0.572	156 (0.385)		2,3,3',4,4',5
		173 (0.029)		2,2',3,3',4,5,6
		201 (0.158)		2,2',3,3',4,5,6,6'
77	0.065	157		2,3,3',4,4',5'
78	0.231	172(0.182)	197(0.049)	2,2',3,3',4,5,5'/2,2',3,3',4,4',6,6'
79	3.302	180 193		2,2',3,4,4',5,5'/2,3,3',4',5,5',6
80	0.070	191		2,3,3',4,4',5',6
81	0.157	200		2,2',3,3',4,5,5',6'
82	1.280	170 190 (1.234)		2,2',3,3',4,4',5/2,3,3',4,4',5,6
		198 (0.046)		2,2',3,3',4,5,5',6
83	0.779	199		2,2',3,3',4,5',6,6'
84	0.945	196 203		2,2',3,3',4,4',5,6'/2,2',3,4,4',5,5',6
85	0.038	189		2,3,3',4,4',5,5'
86	0.044	208		2,2',3,3',4,5,5',6,6'
87	0.291	195		2,2',3,3',4,4',5,6
88	0.036	207		2,2',3,3',4,4',5,6,6'
89	0.719	194		2,2',3,3',4,4',5,5'
90	0.046	205		2,3,3',4,4',5,5',6
91	0.165	206		2,2',3,3',4,4',5,5',6
	100.00			

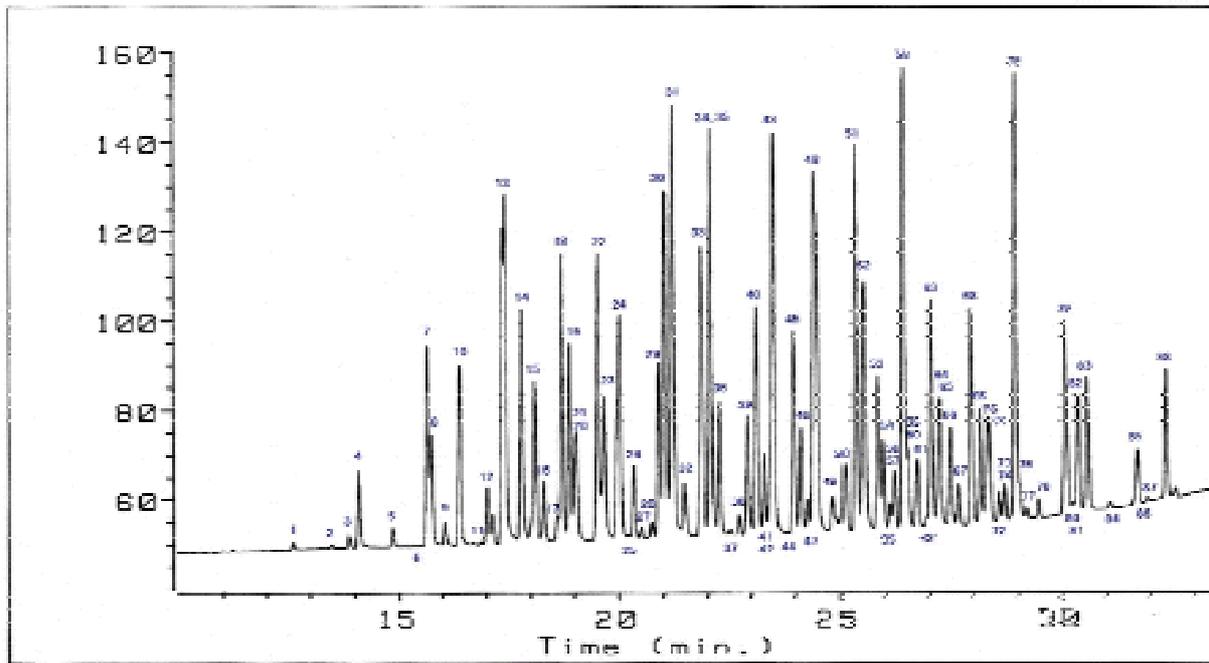


図 4 - 4 キャピラリーカラム（メチルシリコン）を用いたときのクロマトグラム

表 4 - 3 キャピラリーカラム（メチルシリコン）を用いたときのCB%

ピーク番号	CB0%	IUPAC No.	Structure
1	0.404	10 4	2,6/2,2'
2	0.070	9 7	2,5/2,4
3	0.226	6	2,3'
4	1.696	5 8	2,3/2,4'
5	0.285	19	2,2',6
6	0.019	13	3,4'
7	3.674	15 (0.705) 18 (2.969)	4,4'/2,2',5
8	1.630	17	2,2',4
9	0.292	27 24	2,3',6/2,3,6
10	2.210	16 32	2,2',3
11	0.031	29	2,4,5
12	1.033	26 (0.685) 25 (0.348)	2,3',5/2,3',4
13	8.946	31 (3.928) 28 (5.018)	2,4',5/2,4,4'
14	3.735	21 33 20 (3.338) 53 (0.397)	2,3,4/2',3,4/2,3,3' 2,2',5,6'
15	1.838	22 (1.711) 51 (0.126)	2,3,4' 2,2',4,6'
16	0.404	45	2,2',3,6
17	0.161	46	2,2',3,6'
18	3.055	52 69	2,2',5,5'/2,3'4,6
19	1.620	49 43	2,2',4,5'/2,2'3,5
20	0.492	47	2,2',4,4'
21	0.706	75 48	2,4,4',6/2,2',4,5
22	1.948	44	2,2',3,5'
23	1.872	37 (1.085)	3,4,4'

		42 59 (0.787)	2, 2', 3, 4' / 2, 3, 3', 6
24	2.356	64 71 41 72	2, 3, 4', 6 / 2, 3', 4', 6 / 2, 2', 3, 4 / 2, 3', 5, 5'
25	0.036	103	2, 2', 4, 5', 6
26	0.311	40	2, 2', 3, 3'
27	0.094	67	2, 3', 4, 5
28	0.110	63	2, 3, 4', 5
29	1.412	74	2, 4, 4', 5
30	3.279	70	2, 3', 4', 5
31	5.035	66 76 (2.475)	2, 3', 4, 4' / 2', 3, 4, 5
		102 95 93 (2.560)	2, 2', 4, 5, 6' / 2, 2', 3, 5', 6 / 2, 2', 3, 5, 6
32	0.421	55 (0.081) 91 (0.340)	2, 3, 3', 4 / 2, 2', 3, 4', 6
33	1.906	56 60	2, 3, 3', 4' / 2, 3, 4, 4'
34	1.092	92 89	2, 2', 3, 5, 5' / 2, 2', 3, 4, 6'
35	3.238	90 101	2, 2', 3, 4', 5 / 2, 2', 4, 5, 5'
36	1.041	99	2, 2', 4, 4', 5
37	0.009	119	2, 3', 4, 4', 6
38	0.123	83 112	2, 2', 3, 3', 5 / 2, 3, 3', 5, 6
39	0.755	86 97	2, 2', 3, 4, 5 / 2, 2', 3', 4, 5
40	1.408	81 (0.096)	3, 4, 4', 5
		117 87 125 (1.312)	2, 3, 4', 5, 6 / 2, 2', 3, 4, 5' / 2', 3, 4, 5, 6'
41	0.462	85 111	2, 2', 3, 4, 4' / 2, 3, 3', 5, 5'
42	0.748	136	2, 2', 3, 4, 4', 5
43	3.415	110	2, 3, 3', 4', 6
44	0.297	82	2, 2', 3, 3', 4
45	1.091	151	2, 2', 3, 5, 5', 6
46	0.829	124 (0.165)	2', 3, 4, 5, 5'
		135 144 147 (0.664)	2, 2', 3, 3', 6, 6' / 2, 2', 3, 4, 5', 6 / 2, 2', 3, 4', 5, 6
47	0.184	123	2', 3, 4, 4', 5
48	6.157	118 (2.873)	2, 3', 4, 4', 5
		149 139 (3.284)	2, 2', 3, 4', 5', 6 / 2, 2', 3, 4, 4', 6
49	0.249	114 (0.099)	2, 3, 4, 4', 5
		134 143 (0.150)	2, 2', 3, 3', 5, 6' / 2, 2', 3, 4, 5, 6'
50	0.410	146	2, 2', 3, 4', 5, 5'
51	2.123	105 (1.147)	2, 3, 3', 4, 4'
		132 161 (0.976)	2, 2', 3, 3', 4, 6' / 2, 3, 3', 4, 5', 6
52	3.923	153	2, 2', 4, 4', 5, 5'
53	0.811	141	2, 2', 3, 4, 5, 5'
54	0.938	179	2, 2', 3, 3', 5, 6, 6'
55	0.110	137	2, 2', 3, 4, 4', 5'
56	0.153	130	2, 2', 3, 3', 4, 5'
57	0.258	176	2, 2', 3, 3', 4, 6, 6'
58	3.605	164 138 163	2, 3, 3', 4', 5', 6 / 2, 2', 3, 4, 4', 5' / 2, 3, 3', 4', 5, 6
59	0.427	158	2, 3, 3', 4, 4', 6
60	0.109	129	2, 2', 3, 3', 4, 5
61	0.302	159 (0.042) 178 (0.260)	2, 3, 3', 4, 5, 5' / 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6
62	0.049	175	2, 2', 3, 3', 4, 5', 6
63	1.925	166 (0.145) 187 (1.780)	2, 3, 4, 4', 5, 6 / 2, 2', 3, 4', 5, 5', 6
64	0.375	128	2, 2', 3, 3', 4, 4'
65	0.802	183	2, 2', 3, 4, 4', 5', 6
66	0.126	167	2, 3', 4, 4', 5, 5'
67	0.181	185	2, 2', 3, 4, 5, 5', 6
68	1.353	174	2, 2', 3, 3', 4, 5, 6'
69	0.684	177	0.684 2, 2', 3, 3', 4', 5, 6

70	0.618	156(0.334)171(0.284)	2,3,3',4,4',5/2,2',3,3',4,4',6
71	0.324	157(0.110)202(0.213)	2,3,3',4,4',5'/2,2',3,3',5,5',6,6'
72	0.170	201	2,2',3,3',4,5,6,6'
73	0.166	172	2,2',3,3',4,5,5'
74	0.052	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
75	2.973	180	2,2',3,4,4',5,5'
76	0.163	193	2,3,3',4',5,5',6
77	0.056	191	2,3,3',4,4',5',6
78	0.166	200	2,2',3,3',4,5,5',6'
79	0.957	170	2,2',3,3',4,4',5
80	0.277	190	2,3,3',4,4',5,6
81	0.030	198	2,2',3,3',4,5,5',6
82	0.850	199	2,2',3,3',4,5',6,6'
83	0.941	196 203	2,2',3,3',4,4',5,6'/2,2',3,4,4',5,5',6
84	0.039	189	2,3,3',4,4',5,5'
85	0.269	195	2,2',3,3',4,4',5,6
86	0.045	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
87	0.035	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
88	0.654	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
89	0.149	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
	100.00		

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年)に基づき作成している。

### (3) キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法

#### 1) 試薬

下記を除き(1)の1)と同じ。

【PCB標準液(GC/MS測定用)】表4-4、表4-5に対象物質、表4-6にサロゲート物質を示す。サロゲート物質は各塩素数1つずつ選定すれば、表4-6に示す以外の物質でもよい。対象物質及びサロゲート物質が溶液以外の場合は、0.010gを正確にはかり取り、ヘキサンを加えて正確に100mLとし、100µg/mLの標準原液を調製する。次に、標準原液をヘキサンで適宜希釈混合して所定の濃度の混合標準液を作成する。これと市販の混合標準液を更に混合して最終混合標準液を調製する(注3)。すべての標準原液及び標準液は、暗所-20以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合1年間とする。

【シリンジスパイク】多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物(ペリレン-d<sub>12</sub>)。光分解するので保存には留意する。

(注3) 試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

表 4 - 4 対象物質 (PCB) Wellington Laboratories のBP-WD に含まれるPCB

PCB Congener	IUPAC No.
2 - Chlorobiphenyl	1
4 - Chlorobiphenyl	3
2,6 - Dichlorobiphenyl	10
4,4' - Dichlorobiphenyl	15
2,2',6 - Trichlorobiphenyl	19
3,4,4' - Trichlorobiphenyl	37
2,2',6,6' - Tetrachlorobiphenyl	54
3,3',4,4' - Tetrachlorobiphenyl	77
2,2',4,6,6' - Pentachlorobiphenyl	104
3,3',4,4',5 - Pentachlorobiphenyl	126
2,2',4,4',6,6' - Hexachlorobiphenyl	155
3,3',4,4',5,5' - Hexachlorobiphenyl	169
2,2',3,4',5,6,6' - Heptachlorobiphenyl	188
2,2',3,4,4',5,5' - Heptachlorobiphenyl	189
2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachlorobiphenyl	202
2,3,3',4,4',5,5',6 - Octachlorobiphenyl	205
2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachlorobiphenyl	206
2,2',3,3',4,5,5',6,6' - Nonachlorobiphenyl	208
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - Decachlorobiphenyl	209

表 4 - 5 対象物質 (PCB) Wellington Laboratories のBP-MS に含まれるPCB

PCB Congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74, 77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

表 4 - 6 サロゲート物質 (PCB)

PCB Congener	IUPAC No.
4 - Chloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	3
4,4' - Dichloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	15
2,4',5 - Trichloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	31
2,2',5,5' - Tetrachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	52
2,3',4,4',5 - Pentachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	118
2,2',4,4',5,5' - Hexachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5' - Heptachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - Decachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl	209

2 ) 器具及び装置 (注19)

下記を除き(1)の2)と同じ。

【ガスクロマトグラフ(キャピラリーカラム)】

(2)の2)による。

【質量分析計(四重極型)】

イオン化方式：電子衝撃イオン化法(EI法)

検出方式：選択イオン検出法(SIM)が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの又は同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

3) 操作

(1)前処理

(1)の3)(1)の(a)操作で、試料採取後サロゲート物質(10~100ng)を添加し、以後同様の操作を行う。ただし、(1)の3)(1)の(c)操作では、試料液調製時にシリンジスパイク(10~100ng)を添加する。

(2)測定

(a)測定条件

GC/MSの分析条件の設定を行う。GC/MSの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

(ア)ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン又は100%メチルシリコン等  
内径0.25mm、長さ30m、液層膜厚0.25 $\mu$ m

カラム温度：60 (2min) (20 /min) 160 (5 /min) 300 (5min)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

キャリアーガス：ヘリウム

(イ)質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

イオン化電圧：70V

イオン源温度：280

検出法：SIM 検出法

MSに質量校正用標準物質(PFTBA又はPFK)を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能{質量数(m/z)=18~300程度以上の範囲で1質量単位(amu)以上}等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

(ウ)対象物質の測定イオン

表4 - 7 対象物質の測定イオン (注20)

対象物質	定量イオン	確認イオン
1 塩素化ビフェニル	188.0	190.0、152.0
2 塩素化ビフェニル	222.0	224.0、152.0
3 塩素化ビフェニル	256.0	258.0、186.0
4 塩素化ビフェニル	289.9	291.9、293.9
5 塩素化ビフェニル	325.9	323.9、327.9
6 塩素化ビフェニル	359.8	361.8、357.8
7 塩素化ビフェニル	393.8	395.8、397.8
8 塩素化ビフェニル	429.8	427.8、431.8
9 塩素化ビフェニル	461.7	463.7、465.7
10 塩素化ビフェニル	497.7	499.7、495.7

表4 - 8 サロゲート物質の測定イオン (注21)

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
1 塩素化ビフェニル (4 - Chloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	200.1	202.1
2 塩素化ビフェニル (4,4' - Dichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	234.0	236.0
3 塩素化ビフェニル (2,4',5 - Trichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	268.0	270.0
4 塩素化ビフェニル (2,2',5,5' - Tetrachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	302.0	304.0
5 塩素化ビフェニル (2,3',4,4',5 - Pentachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	335.9	337.9
6 塩素化ビフェニル (2,2',4,4',5,5' - Hexachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	371.9	373.9
7 塩素化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5' - Heptachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	405.8	407.8
8 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	439.8	441.8
9 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	473.8	475.8
10 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - Decachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	509.7	511.7

シリジンスパイクの測定イオン

ペリレン d<sub>12</sub> : 264.2

(b)GC/MS性能評価

測定開始前にGC/MS性能評価を行い、基準を満足することを確認した後、測定を行う。

(ア)GCの性能評価

p,p'-DDT、ベンジジン及びペンタクロロフェノールの1 mg/L混合標準液(ヘキサン溶液)の1 μLをGC/MSに注入してスキャンニングモードで測定し、「インサートの不活性さ及びカラムの性能評価」の確認を行う。

DDTのDDD及びDDEへの分解が20%を超えないこと、およびベンジジンとペンタクロロフェノールが著しくテーリングしないことを確認する。これらを満足しない場合(特にDDTの20%以上が分解した場合)は、インサートを交換し、カラムの先端を数

十cm切断除去するか、またはカラムを交換する。

(1) SIMの感度確認

検量線の最下限濃度を測定し、必要な感度が得られることを確認する。

(c) 検量線

感度係数法(RF)により試料を定量する。分析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1~2μL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。

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

ここで、 $A_s$  : 対象物質の測定イオンのピークの面積

$A_{is}$  : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

$C_{is}$  : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)

$C_s$  : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

(d) 試料の測定

GC/MS性能評価、SIMの感度確認及びRF確認後、試料液1~2μLをGCに注入して測定を行う(注22)。測定時8時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、そのRFが平均RFの±15%以内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、RFを確認して測定を再開する。

(e) 同定

(ア) PCBの同定 (工業的に利用されたPCBのパターンが見られる場合)

表4-4及び表4-5に示したPCB溶出window決定混合物(5%phenyl methyl siloxane)は、PCBのIUPAC番号#1、#3、#10、#15、#19、#37、#54、#77、#104、#126、#155、#169、#188、#189、#202、#205、#206、#208、#209の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は、GCカラムとして5%phenyl methyl siloxaneを用いて測定した場合、各塩素化物の中で最初と最後に溶出する異性体のリストである。4塩素化物を例に上げると、4個ともオルト位に塩素が置換した2,2',6,6'-異性体(IUPAC番号:#54)と、コプラナPCBとして有名なオルト位に塩素を持たない3,3',4,4'-異性体(IUPAC番号:#77)が、GCクロマト上では最初と最後のピークとなる。したがって、クロマトグラムの中で最初と最後のPCB異性体溶出ウィンドウの外側に存在するピークは、定量すべきピークではない。PCB異性体溶出ウィンドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された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思える。PCB異性体は、高塩素化PCBと溶出範囲が重複するため、同定時には塩素が脱離したフラグメントイオン(M-70)に注意する。

#### (イ)特定のPCBが見られる場合

(ア)で「PCB異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された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思なす」としている。この条件を満たし定量すると、底質や浸出水中から極端に高い値を示す異性体が検出される場合がある。2塩素化物のPCBで、IUPAC番号#11であるが高く検出される場合がある。これは3,3'-ジクロロベンジジン由来により、生じる異性体(3,3'-ジクロロビフェニル)と見られる。3,3'-ジクロロビフェニルはPCBの製品にはほとんど含まれておらず、ガスクロマトグラフによる測定では、保持時間が微妙に異なるため、定量されていないことが多い。

この異性体が全PCBに対して極端に高い値に検出された場合には、別途IUPAC番号#11の標準品を用いて、同定・定量すべきである。可能であれば、混合標準液として、調製しておくことが望ましい。その他、同定・定量方法は、他の異性体と同様である。

#### (ウ)サロゲート物質の同定

定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された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思なす。

#### (f)定量

次の方法で塩素数毎のPCB濃度及び総PCB濃度を求める。

同一塩素数のPCBの定量イオン(通常分子イオン)のイオン強度に大きな差がないとして、標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均RFを用いて、その塩素数のPCB濃度を計算する。具体的には表4-5に示したWellington LaboratoriesのBP-MSを用いて、BP-MSに含まれる各塩素数毎の平均RFを用いて同一塩素数をもつ異性体の濃度を求める。

#### (g)計算法

RFを用いて、次式から検出量(ng)を求める。

$$\text{検出量 (ng)} = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times RF}$$

ここで、 $A_s$  : 対象物質の測定イオンのピーク面積

$A_{is}$  : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

$C_{is}$  : 試料に添加したサロゲート物質質量(ng)

$$\text{濃度 (}\mu\text{g/kg)} = \frac{\text{検出量 (ng)}}{W(\text{g})}$$

ここで、 $W$  : 試料量(g)

(注19) 四重極型MSでの測定を基本とするが、妨害を受けて正確な測定ができない場合は、高分解能MSを使用するか、妨害がなくなるまでクリーンアップを行う。

(注20) 定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

(注21) 試料中に七～十塩素化ビフェニルが大量に含まれてサロゲートの測定を妨害する場合は、サロ

ゲート物質の測定イオンを変更する。

(注22) 試料間の汚染を防止するため、高濃度の試料測定後は溶媒を測定するなどして、前試料の影響が無いことを確認する。

#### 4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年)及び「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)に基づき作成している。

### (4) キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法

#### 1) 試薬

(3)の1)と同じ。

#### 3) 器具及び装置

下記を除き(1)の1)と同じ。

##### 【ガスクロマトグラフ(キャピラリーカラム)】

(2)の3)による。

##### 【質量分析計(高分解能型)】

高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)を用いる場合、質量分析計の質量分離方式は二重収束型とする。

イオン化方式:電子衝撃イオン化法(EI法)

検出器(MS):イオン源は、温度を160~300に保つことができ、電子衝撃イオン化法(Electron Ionization:EI法)が可能で、イオン化電圧を25~70eV程度に制御可能なもの。検出法として選択イオン検出法(Selected Ion Monitoring;SIM法)が可能であり、必要な測定質量数のチャンネル数と感度の関係から考えてSIM法における周期を最大1秒以下にできるもの。

#### 3) 操作

##### (1)前処理

(3)の3)(1)と同様にする。

##### (2)測定

###### (a)測定条件

GC/MSの分析条件の設定を行う。GC/MSの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

###### (ア)ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム:5%フェニルメチルシリコン又は100%メチルシリコン等

内径0.20mm、長さ25m、液相膜厚0.33µm

カラム温度:130 (1min) (20 /min) 220 (5 /min) 300 (保持)

注入口温度：280

試料導入法：スプリットレス方式(60～90sec)

(イ)質量分析計(MS)

分解能：10,000 以上(10%谷)

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

イオン化電圧：25～70eV

イオン化電流：500～1000  $\mu$ A

イオン源温度：280～300 キャリアーガス：ヘリウム(25psi)

検出法：ロックマス方式によるSIM検出法

(ウ)対象物質等の測定イオン

表 4 - 9 ロックマス質量数

ロックマス 1	168.9888	ロックマス 3	318.9792
ロックマス 2	230.9856	ロックマス 4	442.9729

表 6 - 1 0 対象物質の測定イオン

対象物質	定量イオン	確認イオン
1 塩素化ビフェニル	188.0393	190.0364
2 塩素化ビフェニル	222.0003	223.9974
3 塩素化ビフェニル	255.9613	257.9587
4 塩素化ビフェニル	289.9224	291.9195
5 塩素化ビフェニル	323.8834	325.8805
6 塩素化ビフェニル	359.8415	361.8386
7 塩素化ビフェニル	393.8025	395.7996
8 塩素化ビフェニル	427.7636	429.7606
9 塩素化ビフェニル	461.7246	463.7216
1 0 塩素化ビフェニル	497.6826	499.6797

表 6 - 1 1 サロゲート物質の測定イオン

サロゲート物質	定量イオン	確認イオン
1 塩素化ビフェニル (4 - Chloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	200.0795	202.0766
2 塩素化ビフェニル (4,4' - Dichloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	234.0406	236.0376
3 塩素化ビフェニル (2,4',5 - Trichloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	268.0016	269.9986
4 塩素化ビフェニル (2,2',5,5' - Tetrachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	301.9626	303.9597
5 塩素化ビフェニル (2,3',4,4',5 - Pentachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	335.9237	337.9207
6 塩素化ビフェニル (2,2',4,4',5,5' - Hexachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	371.8817	373.8788
7 塩素化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5' - Heptachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	405.8428	407.8398
8 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	439.8038	441.8008
9 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	473.7648	475.7619
10 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - Decachloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl)	509.7229	511.7199

シリンジスパイクの測定イオン

ペリレンd<sub>12</sub> : 264.169

(I)質量数校正

質量分析計に質量校正用標準物質(PFK)を導入し、質量校正用プログラムにより、マススペクトルパターン、分解能(10,000 以上、10%谷)等を測定目的に応じて所定の値に校正する(注23)。

(b)GC/MS性能評価

(3)の3)(b)による。

(c)検量線

(3)の3)(c)による。

(d)試料の測定

(3)の3)(d)による。

(e)同定

(3)の3)(e)による。

(f)定量

( 3 ) の 3 ) (f)による。

(g)計算法

( 3 ) の 3 ) (g)による。

(注23) ロックマスに使用するPFKの質量数における分解能のみでなく、測定する全質量数の範囲における分解能を確認する。また、実際の測定質量数における加速電圧における分解能も確認する。

4 ) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成13年)及び「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)に基づき作成している。

