

平成24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、均質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。

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査（注）

a. 土壌（農用地土壌）試料（重金属類分析用）

試料中のカドミウム、銅及び砒素の3項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高等精度管理調査（注）

a. 底質試料1（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。

b. 底質試料2（有機塩素化合物分析用）

試料中のp,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDDの3項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外の有機塩素化合物として、下記に示す16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。

詳細項目（3項目）：p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD

参照項目（16項目）：-HCH、-HCH、-HCH(リンデン)、-HCH、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、cis-クロルデン、trans-クロルデン、オキシクロルデン、cis-ノナクロル、trans-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン（HCB）、o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD

（注）平成24年度の調査に関しては、平成23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」(平成23年5月23日)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表のとおりである。

項目	主な選定理由
「基本精度管理調査」 土壤(農用地土壤)試料 : 重金属類 カドミウム 銅 砒素	<ul style="list-style-type: none"> ・参加機関からの要望の多い試料・項目である。 ・重金属類については、農用地土壤汚染防止法に特定有害物質と規定され、農用地土壤汚染対策地域の指定要件としての基準値及び測定方法が規定されている。 ・また、土壤環境基準として基準値及び測定方法が規定されている(農用地土壤汚染対策地域の指定要件としての基準値及び測定方法に同じ)。
「高等精度管理調査」 底質試料 1 : PCB	<ul style="list-style-type: none"> ・平成22年度の調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・「底質調査方法」及び「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。 ・底質の暫定除去基準値が設定されている。 ・底質からの検出頻度が大きい。
底質試料 2 : 有機塩素化合物	<ul style="list-style-type: none"> ・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定する項目である。 ・底質からの検出頻度が大きい。

3. 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	土壤(農用地土壤)試料 (重金属類分析用)	ポリイソ瓶 (約125g)	1	乾燥した土壤で150µm (100メッシュ)のふるいを 通過したもの
共通試料 2	底質試料 1 (PCB分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥した底質で150µm (100メッシュ)のふるいを 通過したもの
共通試料 3	底質試料 2 (有機塩素化合物分析用)	ガラス製瓶 (約50g)	1	乾燥した底質で150µm (100メッシュ)のふるいを 通過したもの

4. 分析方法

共通試料 1 (重金属類の分析)については、農用地土壤汚染防止法に規定されている農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係る検定の方法(以下、「農用地土壤に係る測定方法」(注)という)により分析する。ただし、カドミウム、銅及び砒素とも、「試料液の調製」

については「農用地土壌に係る測定方法」のとおり行うが、「検定の操作」については「農用地土壌に係る測定方法」に定める方法の他に、「JIS K 0102（工場排水試験方法）」に定める方法により分析してもよい（例えば、カドミウムでは、「農用地土壌に係る測定方法」における「検定の操作」は原子吸光法となっているが、「JIS K 0102」に規定する方法では原子吸光法の他に、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の適用も可能である）。

共通試料2（PCBの分析）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。

共通試料3（有機塩素化合物の分析）については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法により分析する。ただし、この方法に定めていない項目についても、この方法に準じて分析する。

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。

（注）「農用地土壌に係る測定方法」とは、カドミウムでは「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」（昭和46年農林省令第47号）、銅では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る銅の量の検定の方法を定める省令」（昭和47年総理府令第66号）、砒素では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める省令」（昭和50年総理府令第31号）に定める方法を示す。

【分析方法の概要】

(1) 土壌（農用地土壌）試料(重金属類分析用)

分析方法	カドミウム	銅	砒素
フレイム原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
電気加熱原子吸光法	1	1	
ICP発光分光分析法	1	1	
水素化物発生ICP発光分光分析法			1
ICP質量分析法	1	1	1
吸光光度法		1	1

（注）：「農用地土壌に係る測定方法」、JIS K 0102 に規定する方法

1：JIS K 0102 に規定する方法

(2)底質試料 1 (PCB分析用)

分析方法	PCB
アルカリ分解、ヘキサン抽出	
パックドカラム - 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

(3)底質試料 2 (有機塩素化合物分析用)

分析方法	有機塩素化合物
溶媒抽出	
ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法	
ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	

(注) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定する方法

【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			
カドミウム	0.4mg/kg(米)	農用地土壌に係る測定方法	「農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準」と「土壌環境基準」は同じ
銅	125mg/kg		
砒素	15mg/kg (農用地土壌汚染対策地域の指定要件としての基準)(土壌環境基準)		
底質試料 1			
PCB	10mg/kg(10000 μg/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	-
底質試料 2			
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	-
p,p'-DDT			
p,p'-DDE			
p,p'-DDD			

5 . 分析実施上の注意

(1) 試料の保管等

共通試料 1 (重金属類分析用、土壌試料)、共通試料 2 (PCB分析用、底質試料 1)、共通試料 3 (有機塩素化合物分析用、底質試料 2) とともに、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、土壌試料1kgあたりの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、底質試料1kgあたりの μg ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 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 3 については、底質試料1kgあたりの μg ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 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。

(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 ~ 3 の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の分析結果を報告する。 ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告する。なお、共通試料 3 の有機塩素化合物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 (例えば平均値) を報告する。

(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

試料のはかり取り量は、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。試料は均質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、農用地土壌を採取し、乾燥して調製したものである。上記 4 において「農用地土壌汚染対策地域の指定要件として基準値」を示しているが、この基準より低濃度の項目があった場合には、なるべく検出下限を低くなるようにする。

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、「試料液の調製」から併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。

「試料液の調製」については、推奨方法 (農用地土壌に係る測定方法) のとおり、カドミウム及び銅は0.1mol/L塩酸による溶出操作を行う。砒素は1mol/L塩酸による溶出操作を行う試料液の調製方法であり、カドミウム及び銅と異なっている。カドミウムと銅の2項目

は同一の「試料液の調製」であり、一度調製した試料液（同一の試料液）から2項目を分析するとよい（別々に調製する場合には、試料量は限りがあるため注意する）。

「検定の操作（各項目の分析方法）」については、上記4に示したように、「農用地土壌に係る測定方法」に定める原子吸光法の他に、JIS K 0102に規定するICP発光分光分析法やICP質量分析法等の適用も可能である。

なお、3項目とも塩酸溶液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)PCBの分析方法（共通試料2）

共通試料2（底質試料1）は、海域において底質を採取し、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等には注意する。

分析方法（推奨方法）としては、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-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)、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(GC/QMS)又は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(GC/HRMS)である（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)。

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 μg （ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）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、一塩素化ピフェニル～十塩素化ピフェニルの各塩素化ピフェニル濃度を分析し、必ずそれらの濃度を報告する。

なお、底質試料中のPCBは平成22年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、追跡調査として実施する。

【追跡調査の概要】

試料	項目	追跡調査の概要
底質試料	PCB	平成22年度結果では、分析方法によって精度の違いがみられ、このことの確認を行う。

(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)「底質調査方法」では湿泥20gとなっており、水分80%と想定した場合、湿泥20gは乾泥4gに相当する。

(7)有機塩素化合物の分析方法（共通試料3）

共通試料3（底質試料2）は、海域より採取した底質を乾燥して調製したもの（乾泥）である。汚染された場所で採取した底質であり、分析にあたっては（特に、感度の良い方法で測定する場合等には）注意する。

また、試料は乾泥であり、水分をほとんど含んでいないため、試料をはかり取った後、必要に応じて水を加えてから分析してもよい。試料のはかり取りは、通常の湿泥試料より少なくする（注）。

分析対象項目のうち詳細項目はp,p'-DDT、p,p'-DDE及びp,p'-DDDの3項目であり、分析結果報告書に分析結果ととも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し、測定回数に関わらず1個の代表値（例えば平均値）を報告する。

試料中の有機塩素化合物濃度については、上記(2)に示したように単位 $\mu\text{g}/\text{kg}$ として報告する。ただし、低濃度の項目も想定され、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」を記入する。

（注）「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では湿泥でののはかり取り量となっており、乾泥でののはかり取りは水分を考慮すると少なくなる（上記(6)の(注2)を参照）。

(8)その他

分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。また、分析実施にあたっては、廃溶剤、廃液、排出水、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、カドミウム及びPCBについては、2方法の結果報告を可能としている。

7．提出書類（注1）

(1) 分析結果報告書

分析結果報告書 [1] 土壌試料（カドミウム、銅）（注2）

分析結果報告書 [2] 土壌試料（カドミウム、銅）（注2）

分析結果報告書 [3] 土壌試料（砒素）

分析結果報告書 [4] 底質試料1（PCB）（注3）

分析結果報告書 [5] 底質試料1（PCB）（注3）

分析結果報告書 [6] 底質試料2（有機塩素化合物）

(2) チャート類（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。
- ・ 標準液について、繰り返し測定している場合には、1回目を提出する。
- ・ PCB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「A4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)土壌試料でカドミウムと銅の2項目を同じ方法で測定した場合には、分析結果報告書[1](カドミウム、銅)に記入し、分析結果報告書[2]は記入しなくてもよい。カドミウム又は銅をふたつの方法で測定した場合等には、一方を分析結果報告書[1]に、他方を分析結果報告書[2]に記入する。

(注3)PCB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[4]にGC/ECDの結果、分析結果報告書[5]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[4]に記入し、分析結果報告書[5]は記入しなくてよい。

8. 提出期限 (注)

(1) 土壌試料（重金属類）及び底質試料2（有機塩素化合物）

ホームページへ記入：平成24年10月19日（金）

用紙へ記入：平成24年10月12日（金）(消印有効)

(2) 底質試料1（PCB）

ホームページへ記入：平成24年11月15日（木）

用紙へ記入：平成24年11月 8日（木）(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関する問合せ先

(1) 提出書類の送り先

〒210-0828 川崎市川崎区四谷上町10-6

(一財)日本環境衛生センター 環境科学部

担当者 西尾、紀平

T E L 044(288)5130

(2) 問合せ先

本調査に関する問い合わせは、本調査のホームページ「<http://www.seidokanri.go.jp>」の「お問い合わせ」から行う。なお、上記の「提出書類の送り先」も可能である。

10. その他

- (1) 各機関の分析結果は公表（結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表）します。
- (2) 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注意してください。
- (4) 極端な分析結果を報告された場合には、その原因究明のためのアンケート調査を実施しますので、ご了承ください。
- (5) 「ホームページによる分析結果報告書の作成方法に関するアンケート」及び「環境測定分析統一精度管理調査に関するアンケート」を実施していますので、ご協力をお願いいたします。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してください。なお、「環境測定分析統一精度管理調査に関するアンケート」については、ホームページへの記入が難しい場合には用紙への記入も可能となっています。
- (6) ホームページ（アドレス「<http://www.seidokanri.go.jp/>」）は、分析結果報告書等の作成の他、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24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

「農用地土壌に係る測定方法」(注)に定める方法により重金属類を測定する。

具体的には、下記に示す「1.1 料液の調製」により試料液を調製した後、「1.2 検定の操作(各項目の分析方法)」により試料液中の重金属類を分析し、「1.3 濃度の算出」により試料1kgに含まれる量mgとして濃度(mg/kg)を求める。

(注)「農用地土壌に係る測定方法」とは、カドミウムでは「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」(昭和46年農林省令第47号)、銅では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る銅の量の検定の方法を定める省令」(昭和47年総理府令第66号)、砒素では「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る砒素の量の検定の方法を定める省令」(昭和50年総理府令第31号)に定める方法を示す。

1.1 試料液の調製

試料液の調製は、「農用地土壌に係る測定方法」に定める方法による。

具体的には、試料液の調製はカドミウム及び銅と砒素で異なっており、分析対象項目に応じて、次の(1)又は(2)に従う。

(1) カドミウム(Cd)及び銅(Cu)

試料10.0gを容量100mLの広口瓶に入れ、0.1mol/L塩酸50.0mLを加えて(注)、これを恒温水平振り混ぜ機で約30 に保つて約1時間振り混ぜた後(注)、乾燥ろ紙(日本工業規格5種Bのもの)でろ過する。

(2) 砒素(As)

試料10.0gを容量100mLの広口瓶に入れ、1mol/L塩酸50.0mLを加えて(注)、これを恒温水平振り混ぜ機(あらかじめ振とう回数を1分間につき約100回に、振とう幅を約10cmに調整したもの)で約30 に保つて30分間振り混ぜた後(注)、直ちに乾燥ろ紙(日本工業規格5種Bのもの)でろ過する。

(注)カドミウム及び銅と砒素では、使用する塩酸の濃度、振とうの時間等が異なっているので、注意する。

1.2 検定の操作(各項目の分析方法)

検定の操作は、「農用地土壌に係る測定方法」に定める方法又は「JIS K 0102(工場排水試験方法)」に定める方法により、試料液中の重金属類の濃度(mg/L)を測定する。

1.2.1 カドミウム(Cd)

(1) フレーム原子吸光法

「農用地土壌に係る測定方法」又は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 . 2 銅 (Cu)

(1) フレーム原子吸光法

「農用地土壌に係る測定方法」又はJIS K 0102の52.2による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の52.3による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の52.4による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の52.5による。

(5) ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法

JIS K 0102の52.1による。

1 . 2 . 3 砒素 (As)

(1) 水素化物発生原子吸光法

「農用地土壌に係る測定方法」又はJIS K 0102の61.2による。

(2) 水素化物発生ICP発光分光分析法

JIS K 0102の61.3による。

(3) ICP質量分析法

JIS K 0102の61.4による。

(4) 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。

1.3 濃度の算出

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

$$C = 5 \times C_s$$

C : 土壌試料中の重金属類の濃度 (mg/kg)

C_s : 1.2で得た試料液中の重金属類の濃度 (mg/L)

(注) 本調査では、「試料中の水分測定」はしなくてよい(分析結果は水分補正を行わなくてよい)。

2. 底質試料1 (PCB分析用)

2.1 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。

ガスクロマトグラフ法には「(1) パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(ECD)」及び「(2) キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(ECD)」があり、ガスクロマトグラフ質量分析法には「(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」及び「(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」がある。

(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（63～212 μ m）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）試験用三塩素化ピフェニル～試験用六塩素化ピフェニルなどは、一般にKC-300～KC-600等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 μ 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 μ 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、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グラスウールを詰め、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5gは乾泥1g、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にするるとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用水等の使用量を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。

(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 μ m、シラン処理)

液相：OV-1又はOV-17(1.5~15%)

キャリアーガス：N₂、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))

(A) 適当な濃度のPCB混合標準液5 μ 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2 - 1又は図2 - 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 μ 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。

(I)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2 - 1に示したものを用いる。

(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)(I)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(μ L)

C：試料液の注入量(μ L)

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。

$$CB(\%) = \frac{CB2(\%)}{\text{TotalCB2}(\%)} \times 100$$

表 2 - 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 ₂	1	1.67	Cl ₂	1	1.69
Cl ₃	2	5.78	Cl ₃	2	6.00
	3	2.68		3	3.17
	4	7.57		4	6.60
	5	5.23		5	2.74
	6	7.88		Cl ₄	6
7	4.83	7	8.62		
8	3.30	8	4.86		
9	10.68	9	2.54		
10	2.37	10	2.09		
Cl ₅	11	5.70	Cl ₅	11	8.65
	12	3.16		12	7.05
	13	4.20		13	0.99
	14	1.24		14	3.18
	15	6.44		15	5.42
Cl ₆	16	6.16	Cl ₆	16	6.35
	17	1.68		17	4.28
	18	4.45		18	4.00
Cl ₇	19	3.45	Cl ₇	19	4.75
	20	3.15		20	2.82
	21	3.47		21	0.23
	22	1.27		22	2.26
Cl ₈	23	1.54	Cl ₈	23	1.57
	24	0.29		24	3.30
	25	0.71		25	0.08
	26	0.21		26	2.95
			Cl ₈	27	0.28
				28	0.71
			Cl ₉	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 2 - 1又は図 2 - 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) OV-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。

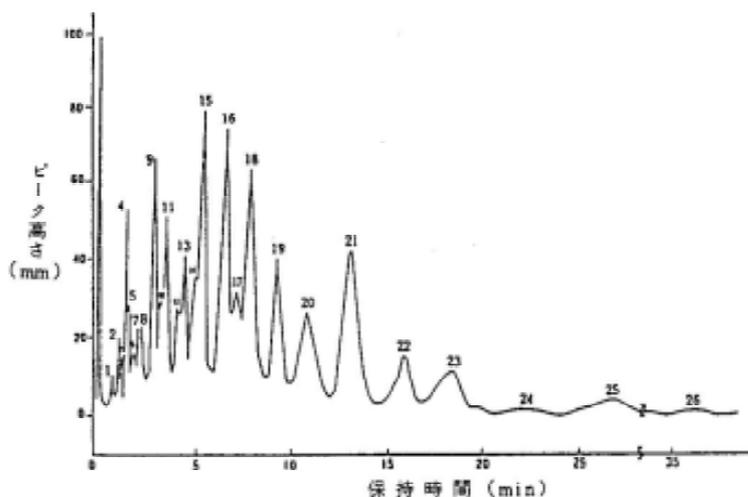


図 2 - 1 分離管充てん物の被覆にOV-1を用いたときのクロマトグラム

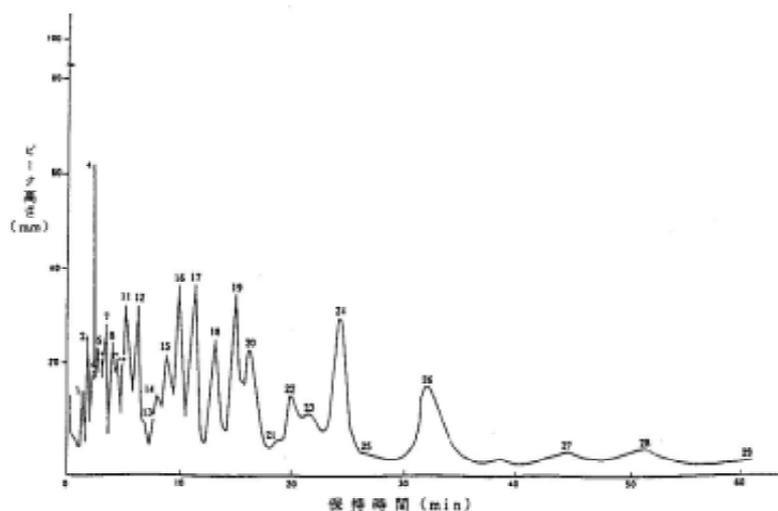


図 2 - 2 分離管充てん物の被覆にOV-17を用いたときのクロマトグラム

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 μ 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1)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、コールドオンカラム、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。

(注1)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

(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 μ 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 μ 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 μ 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2-3又は図2-4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(1~2μL)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

(ア)PCB量をパックドカラム法と同様に算出する。CB0(%)として表2-2又は表2-3に示したものをを用いる。

(イ)使用したガスクロマトグラフあるいはカラムの違いにより、表2-2又は表2-3に示したピークが得られない場合がある。得られたピークのパターンと表2-2又は表2-3に示したピークの割合とを比較検討する。

(ウ)重なっているピークがある場合はCB0(%)を合わせて、計算に用いる。

(エ)標準液のクロマトグラムにピークが見当たらない場合は、そのピークに該当するCB0(%)をトータルから差し引いて計算を行う。

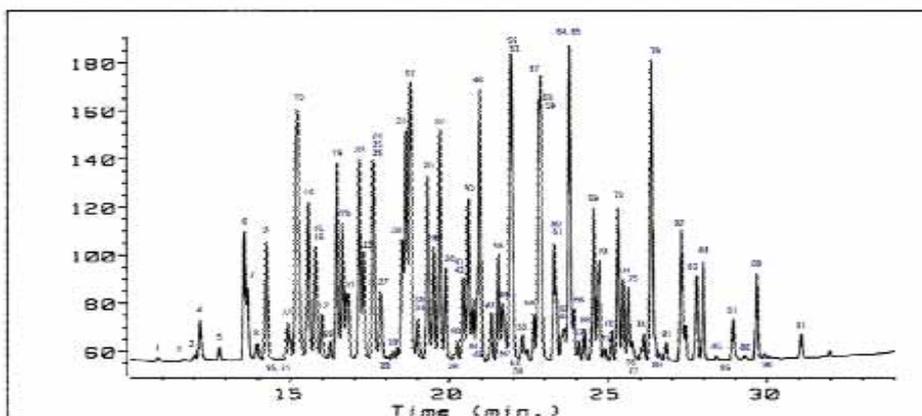


図2-3 キャピラリーカラム(5%フェニルメチルシリコン)を用いたときのクロマトグラム

表2-2 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)	2', 3, 4 / 2, 3, 4 / 2, 3, 3'
		53 (0.392)	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)	3, 3', 4
		44 59 (2.111)	2, 2', 3, 5' / 2, 3, 3', 6
23	0.616	42	2, 2', 3, 4'
24	1.833	37 (1.041)	3, 4, 4'
		72 71 (0.791)	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)	2, 4, 4', 5
		102 98 (0.083)	2, 2', 4, 5, 6' / 2, 2', 3', 4, 6
31	5.833	70 (3.549)	2, 3', 4', 5 /
		95 121 88 (2.284)	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			

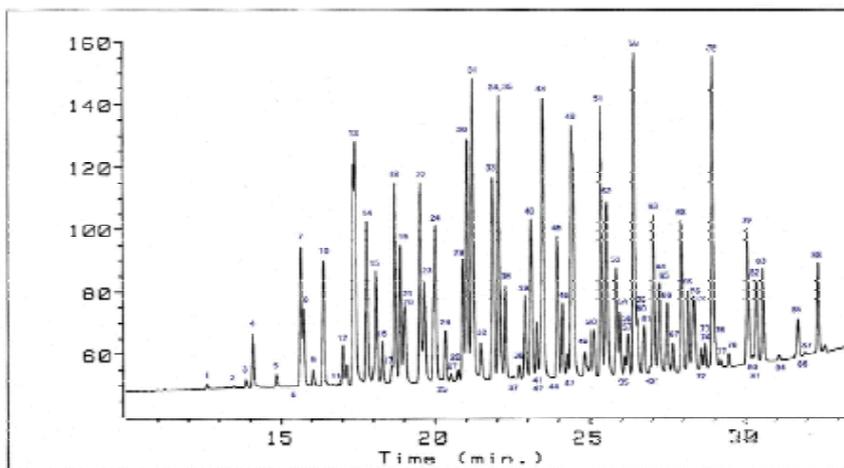


図 2 - 4 キャピラリーカラム (メチルシリコン) を用いたときのクロマトグラム

表 2 - 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) 42 59 (0.787)	3,4,4' 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2-4、表2-5に対象物質、表2-6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2-6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1)。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-d₁₂)。光分解するので保存には留意する。

(注1) 試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

表 2 - 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 2 - 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 2 - 6 サロゲート物質 (PCB)

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

2) 器具及び装置 (注2)

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 μ 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 2 - 7 対象物質の測定イオン (質量数) (注3)

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 2 - 8 サロゲート物質の測定イオン (質量数) (注4)

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 [¹³ C ₁₂]biphenyl)	200.1	202.1
2 塩素化ビフェニル (4,4' - Dichloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	234.0	236.0
3 塩素化ビフェニル (2,4',5 - Trichloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	268.0	270.0
4 塩素化ビフェニル (2,2',5,5' - Tetrachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	302.0	304.0
5 塩素化ビフェニル (2,3',4,4',5 - Pentachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	335.9	337.9
6 塩素化ビフェニル (2,2',4,4',5,5' - Hexachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	371.9	373.9
7 塩素化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5' - Heptachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	405.8	407.8
8 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	439.8	441.8
9 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachloro [¹³ C ₁₂]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 [¹³ C ₁₂]biphenyl)	509.7	511.7

表 2 - 9 シリンジスパイクの測定イオン (質量数)

対象物質	定量イオン
ペリレン d ₁₂	264.2188.0

(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1mg/L混合標準液(ヘキサン 溶液)の1μL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2

0%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。

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

ここで、As：対象物質の測定イオンのピークの面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)

Cs：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5)。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2-4及び表2-5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、定量する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見なす。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2-5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2) 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3) 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4) 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5) 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。

2) 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(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(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 μA

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 2 - 1 0 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 2 - 1 1 対象物質の測定イオン(質量数)

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
10 塩素化ビフェニル	497.6826	499.6797

表 2 - 1 2 サロゲート物質の測定イオン (質量数)

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 [¹³ C ₁₂]biphenyl)	200.0795	202.0766
2 塩素化ビフェニル (4,4' - Dichloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	234.0406	236.0376
3 塩素化ビフェニル (2,4',5 - Trichloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	268.0016	269.9986
4 塩素化ビフェニル (2,2',5,5' - Tetrachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	301.9626	303.9597
5 塩素化ビフェニル (2,3',4,4',5 - Pentachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	335.9237	337.9207
6 塩素化ビフェニル (2,2',4,4',5,5' - Hexachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	371.8817	373.8788
7 塩素化ビフェニル (2,2',3,4,4',5,5' - Heptachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	405.8428	407.8398
8 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5' - Octachloro [¹³ C ₁₂]biphenyl)	439.8038	441.8008
9 塩素化ビフェニル (2,2',3,3',4,4',5,5',6 - Nonachloro [¹³ C ₁₂]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 [¹³ C ₁₂]biphenyl)	509.7229	511.7199

表 2 - 1 3 シリンジスパイクの測定イオン (質量数)

対象物質	定量イオン
ペリレン d ₁₂	264.2188.0

(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1)。

(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1) 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。

3 . 底質試料 2 (有機塩素化合物分析用)

3 . 1 有機塩素化合物

分析対象の有機塩素化合物は、詳細項目(p,p'-DDT、p,p'-DDE、p,p'-DDD)及び参照項目(-HCH、-HCH、-HCH(リンデン)、-HCH、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、cis-クロルデン、trans-クロルデン、オキシクロルデン、cis-ノナクロル、trans-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、o,p'-DDT、o,p'-DDE、o,p'-DDD)である。

底質試料中の有機塩素化合物は、溶媒抽出した後、ガスクロマトグラフ質量分析法(四重極型質量分析法又は高分解能型(二重収束型)質量分析法)により測定する。

(1) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

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。

【フロリジル】残留農薬分析用(60/100メッシュ)を130 で16時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後2日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、フロリジルは、バッチ毎に活性が異なるので、バッチ毎に溶出パターンを確認する(注1)。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。

【5%含水シリカゲル】カラムクロマト用シリカゲル(和光純薬社製ワコーゲルC-200)を

130 で15時間加熱活性化した後、95 gを300mLの褐色共栓（透明摺）付き三角フラスコに秤取り、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、ホールピペットを用いて水5mLを滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で30分間振とうした後、デシケータ（乾燥剤：シリカゲル）中に密栓して15時間以上保存したものを使用する。

【精製活性炭】ダルコG活性炭(Atlas Powder Co.和光純薬)100 gを2Lの分液漏斗に取り、ベンゼン1Lで30分振とう洗浄する。静置後、沈降した活性炭を別の分液漏斗に移し、アセトン1L、続いてベンゼン1Lで洗浄する。沈降した活性炭をガラス繊維ろ紙でろ過し、少量のアセトンでさらに洗浄ろ過する。次に、活性炭を風乾し、さらに130 で乾燥後、乳鉢で粉碎する。これを130 で乾燥して三角フラスコに移し、シリカゲル入りのデシケータ中に保存する。

【2.5%活性炭含有無水硫酸ナトリウム】精製活性炭25 gと無水硫酸ナトリウム75 gを三角フラスコにはかり取り、振とう機で30分振とう混合後、シリカゲル入りのデシケータ中に保存する。

【還元銅】有機元素分析用還元銅（60～80メッシュ）。使用直前に使用する溶媒で洗浄する。ヘキサン中で保存する。

【標準原液（100mg/L）】市販標準試薬を用いて、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。（注2）

【内標準液】市販標準試薬（フェナトレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀又はp-ターフェニル-d₁₄など）をヘキサンに溶かして調製する。

【サロゲート物質】例えば、p,p'-DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆（注2）

2) 器具及び装置

【フロリジルカラム】テフロンコック付きの長さ30cm、内径15mmのガラスカラムにフロリジル10 gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、ヘキサン100mLで洗浄する。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。

【シリカゲルカラム】テフロンコック付きの長さ30cm、内径10mmのガラスカラムに5%含水シリカゲル5 gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、ヘキサン40mLで洗浄する。なお、市販の大容量シリカゲルカートリッジを使用してもよい。

【活性炭カラム】テフロンコック付きの長さ30cm、内径10mmのガラスカラムに2.5%活性炭含有無水硫酸ナトリウム10 gを30%アセトン含有ヘキサンで湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、30%アセトン含有ヘキサン30mLで洗浄する。

【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】

【超音波洗浄器】

【遠心分離器】

【ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）】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。

3) 操作

(1) 前処理及び測定試料液の調製

(a) 前処理

試料の適量を100mL共栓付遠沈管にとり、サロゲート物質(10~100ng)を添加し十分混合して1時間放置後、アセトン50mLを加えて10分間振とう抽出する。さらに、超音波洗浄器を用いて10分間超音波抽出を行った後、3000rpmで10分間遠心分離し、上澄みを回収する。この抽出分離操作を計3回行い、抽出液を合わせて5%塩化ナトリウム溶液500mLを入れた1L分液漏斗に加える。これにヘキサン50mLを加え5分間振とう抽出する。この抽出操作を計2回行い、ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター(又はKD濃縮装置)で5mLまで濃縮して前処理液とする。

(b) 測定試料液の調製

前処理液をフロリジルカラム(注3)に負荷し、事前に「フロリジルの溶出パターンの確認」で求めていた量のヘキサン(Fr.1)(注1)(注4)、4%エチルエーテル含有ヘキサン100mL(Fr.2)、15%エチルエーテル含有ヘキサン150mL(Fr.3)を毎分5mLの流速で順次流して対象物質を溶出する。次に、Fr.1に還元銅5~10gを加え、1分間激しくかき混ぜて、無水硫酸ナトリウム10gを充填したガラスカラム(内径10mm、長さ300mm)に通してろ過する。各分画は、ロータリーエバポレーター(又はKD濃縮)により数mLとし、内標準を添加(100~1000ng)して窒素気流で1mLまで濃縮し測定用試料液とする。(注5)。

(c) 空試験液の調製

空試験として、試料を用いずに(a)及び(b)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

- ・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0.25 μ m)
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)、1 μ L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
- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70eV
- ・検出モード：SIM
- ・定量イオン

対象物質と測定質量数（確認用質量数）（注6）

p,p'-DDT	: 235.0(237.0 165.1)
p,p'-DDE	: 246.0(317.9 316.9)
p,p'-DDD	: 235.0(237.0 165.1)
-HCH	: 180.9(218.9 182.9)
-HCH	: 180.9(218.9 182.9)
-HCH(リンデン)	: 180.9(218.9 182.9)
-HCH	: 180.9(218.9 182.9)
アルドリン	: 262.9(264.9 66.0)
ディルドリン	: 79.0(262.9 276.8)
エンドリン	: 262.9(81.0 264.9)
cis-クロルデン	: 374.8(372.8 236.8)
trans-クロルデン	: 374.8(372.8 236.8)
オキシクロルデン	: 115.0(386.8 236.8)
cis-ノナクロル	: 408.8(406.8 410.8)
trans-ノナクロル	: 408.8(406.8 410.8)
ヘキサクロロベンゼン(HCB)	: 283.8(285.8 248.8)
o,p'-DDT	: 235.0(237.0 165.1)
o,p'-DDE	: 246.0(317.9 316.9)
o,p'-DDD	: 235.0(237.0 165.1)

内標準物質とその測定質量数

フェナントレン-d ₁₀	: 188.1
フルオランテン-d ₁₀	: 212.1
p-ターフェニル-d ₁₄	: 244.2

サロゲート物質とその測定質量数（確認用質量数）（注6）

p,p'-DDT- ¹³ C ₁₂	: 247.0(249.0 177.1)
HCB- ¹³ C ₆	: 289.8(291.8 283.8)

(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。

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

ここで、As：対象物質（サロゲート物質）の測定イオンのピーク面積（高さ）

Ais：内標準物質の測定イオンのピーク面積（高さ）

Cis：検量線標準液中の内標準物質質量（ng）

Cs：検量線標準液中の対象物質（サロゲート物質）量（ng）

(1) 検量線法(注7)

毎測定時に検量線を作成する。標準液に所定量の内標準を加え、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) 試料の測定

検量線作成後、測定用試料液1μLをGCに注入して測定を行う（注8）。なお、試料の測定に当たっては、サロゲート物質のp,p'-DDT-¹³C₁₂のDDD及びDDEへの分解が、20%を越えないことを確認する。20%以上分解した場合は、クリーンアップが不十分な可能性があるため、クリーンアップを検討して再分析する。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。

(d) 同定、定量及び計算

対象物質（サロゲート物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う（注9）。

(ア) 同定

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

(イ) 定量

・ RF法

RFを用いる場合は、次式から検出量（ng）を求める。次に、検出量、分析した試料量及び分取量などから試料中の対象物質（サロゲート物質）の濃度を計算する。

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

ここで、As：対象物質及びサロゲート物質の測定イオンのピーク面積（高さ）

Ais：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（サロゲート物質）の濃度を計算する。

(注1) フロリジルの溶出パターンの確認法

オープンカラムの場合は、分析試料と類似の試料を用いてカラムクリーンアップまでの前処理を行って得た濃縮液(5mL)に全対象物質の混合標準液（2μg、ヘキサン溶液）を添加する。これをフロリジルカラムに負荷し、最初にヘキサンを毎分5mLの流速で流して、その溶出液を20mLずつ分取して、G

C/MSで測定してp,p'-DDEが溶出し終わり、p,p'-DDTが溶出してこないヘキサン量を求める。p,p'-DDEの溶出終了後、溶離液を4%エーテル含有ヘキサンに替えて100mL流してp,p'-DDTとヘプタクロルエポキシドが溶出し、さらに溶離液を15%エーテル含有ヘキサンに替えて、その150mLで残った物質がすべて溶出することを確認する。なお、市販のカートリッジを用いる場合も、オープンカラムと同様に溶出パターンを確認する。

(注2)試料に添加するサロゲート物質や混合標準液は、アセトンで調製する。

(注3)シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップしても良い。5%含水シリカゲル(5g)での対象物質等の溶出パターンの例を表3-1に示す。底質の30%アセトン-ヘキサンフラクシ

対象物質	Hexane				5% Acetone-Hexane				30% Acetone-Hexane			
	Fr.1-1	Fr.1-2	Fr.1-3	Total	Fr.2-1	Fr.2-2	Fr.2-3	Total	Fr.3-1	Fr.3-2	Fr.3-3	Total
ヘキサクロロベンゼン	74	25	1	99	1	0	0	1	0	0	0	0
BaP	0	0	1	1	86	12	0	99	0	0	0	0
α-HCH	0	0	0	0	2	71	27	100	0	0	0	0
β-HCH	0	0	0	0	0	0	99	99	1	0	0	1
γ-HCH	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0
δ-HCH	0	0	0	0	0	0	98	98	2	0	0	2
ヘプタクロル	0	97	2	99	1	0	0	1	0	0	0	0
アルドリル	0	99	1	99	1	0	0	1	0	0	0	0
ヘプタクロルエポキシド	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0
trans-クロルデン	0	0	3	3	82	14	0	97	0	0	0	0
cis-クロルデン	0	0	33	33	65	2	0	67	0	0	0	0
エンドサルファン I	0	0	0	0	0	1	99	100	0	0	0	0
trans-ノナクロル	0	1	91	92	7	0	0	8	0	0	0	0
4,4'-DDE	0	98	1	99	1	0	0	1	0	0	0	0
ディルドリン	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0
エンドリン	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0
エンドサルファン II	0	0	0	0	0	0	87	87	13	0	0	13
4,4'-DDD	0	0	1	1	29	59	11	99	0	0	0	0
4,4'-DDT	0	19	79	98	2	0	0	2	0	0	0	0
メトキシクロル	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0

(注4)フロリジル(シリカゲル)カラムクロマトグラフィーのヘキサン分画(Fr.1)には、分子状硫黄が溶出して来る。

(注5)各分画を合わせても妨害を受けずに分析できる場合は、合わせて測定してもよい。その場合、最初から15%エーテル含有ヘキサン150mLを流して溶出できる。また、内標準物質は合わせた試料に添加する。

(注6)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7)RFの%RSDが15%以上である場合に用いるとよい。

(注8)試料間のクロスコンタミを防止するため、高濃度の試料測定後は、溶媒を測定するなどしてキャリアオーバーがないことを確認する。

(注9)サロゲート物質は、80～120%の回収率が得られることが望ましい。この範囲を大きく逸脱した場合は、原因を究明して再試験を行う。

4) その他

この方法は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水性生物)」(平成10年環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。なお、このマニュアルに規定されていない項目(一部の参照項目)を含めて作成している。