

平成25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1)

a. 模擬水質試料1(重金属類分析用)

試料中のカドミウム、鉛、砒素及び亜鉛の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. 模擬水質試料2(ノニルフェノール等分析用)

試料中のノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)を測定対象とする。

ただし、ノニルフェノールについては、4-ノニルフェノールの異性体(番号1~13、別表参照)を測定して、ノニルフェノールの濃度を求める(測定対象はノニルフェノールとし、異性体については参考値として報告する)。LASについては、C10-LAS~C14-LAS(別表参照)を測定して、それぞれの物質及びLASの濃度を求める(C10-LAS~C14-LASの物質及びLASを分析対象とする)。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

別表 ノニルフェノール及びLASの測定対象物質

項目		物質名	備考
ノニルフェノール (*)	異性体 番号	1 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告する)
		2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		3 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		4 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		5 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		7 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	
		8 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		11 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		12 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	
		13 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
	(計)	ノニルフェノール	(測定対象として報告する)
LAS	C10-LAS	デシルベンゼンスルホン酸及びその塩	(測定対象として報告する)
	C11-LAS	ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C12-LAS	ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C13-LAS	トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C14-LAS	テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	(計)LAS	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩	

(*)異性体番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

異性体番号は、保持時間の順である(後記の推奨方法2.1の別図を参考にする)。

b. 底質試料(有機塩素化合物・砒素分析用)

有機塩素化合物(19項目)及び重金属類(1項目)の20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。

・有機塩素化合物(19項目)

試料中のp,p'-DDT、p,p'-DDE及び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、分析条件等を調査せず、分析結果の報告のみとする)。

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

・重金属類(1項目)(注2)

試料中の砒素を測定対象とする。

(注1)本調査は、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。

具体的には、環境測定分析機関において分析の頻度が高い項目等を中心とした試料を優先的に実施する基本精度管理調査(1試料)、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する高等精度管理調査(1試料)、前年度の調査結果を踏まえた追跡調査を実施する必要がある場合又は緊急に調査を行う必要がある場合等において追加して実施する調査(1試料)としている。

平成25年度の調査に関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」 模擬水質試料1 ：重金属類 カドミウム、鉛 砒素、亜鉛	<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。 ・水質環境基準として基準値及び測定方法が規定されている。 ・カドミウムについては、平成23年10月に基準値の見直し(0.01mg/Lから0.003mg/L)とともに測定方法も見直されている。
「高等精度管理調査」 模擬水質試料2 ：ニルフェノール 4-t-オキニルフェノール LAS	<ul style="list-style-type: none"> ・ニルフェノール及びLASについては、最近、水質環境基準項目に追加され、基準値及び測定方法が規定されている。 ・4-t-オキニルフェノールについては、要監視項目として指針値が最近設定され、測定方法も規定されている。
底質試料 ：有機塩素化合物 p,p'-DDT、p,p'-DDE p,p'-DDD その他(16項目)	<ul style="list-style-type: none"> ・平成24年度の底質試料での調査結果を踏まえた追跡調査とする。 ・大部分は「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。 ・大部分はPOPs(残留性有機汚染物質)の対象物質である(「モニタリング調査マニュアル」において「水底質中のPOPsモニタリング調査」として規定されている)。 ・大部分は「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)において「有機塩素系農薬」として規定されている。
：重金属類 砒素	<ul style="list-style-type: none"> ・平成24年度の農用地土壌試料での調査結果を踏まえた追跡調査とする(注2)。 ・農用地土壌中の砒素は、農用地土壌汚染防止法に特定有害物質と規定され、農用地土壌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。

(注2)平成24年度の農用地土壌試料での砒素については、基本精度管理調査としていたが、同じ試料(底質)での有機塩素化合物は高等精度管理調査であり、砒素の追跡調査もそれに合わせている。

3 . 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料1 (注1)	模擬水質試料1 (重金属類分析用)	ポリプロピレン瓶 (約500mL)	2	硝酸(0.1mol/L)水溶液 海水成分を含む(注2)
共通試料2 (注3)	模擬水質試料2 (ノニルフェノール等分析用)	ガラス製アンプル (約5mL)	3	メタノール溶液
共通試料3 (注4)	底質試料 (有機塩素化合物・ 砒素分析用)	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
		ポリプロピレン瓶 (約50g)	1	

(注1)共通試料1(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2)共通試料1(模擬水質試料)には、(人工)海水成分としてNaCl:23.5g/L、MgCl₂:5.0g/L、Na₂SO₄:3.9g/L、CaCl₂:1.1g/L、KCl:0.7g/L、NaHCO₃:0.2g/Lを含む。

(注3)共通試料2(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4)共通試料3(底質試料)は、有機塩素化合物(及び砒素)を分析する場合にはガラス製瓶、砒素を分析する場合にはポリプロピレン瓶とする。

4 . 分析方法

共通試料1(重金属類の分析)については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法(以下、「水質環境基準告示の方法」という)により分析する。

共通試料2(ノニルフェノール等の分析)については、ノニルフェノール及びLASは「水質環境基準告示の方法」により分析する。4-t-オクチルフェノールは、「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月環境省 水・大気環境局水環境課)により分析する。

共通試料3(有機塩素化合物・砒素の分析)については、有機塩素化合物は「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)、「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境保健部環境安全課)又は底質調査方法(平成24年8月水・大気環境局)に定める方法により分析する。砒素は、「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(以下、「農用地土壌に係る測定方法」という)により分析する(ただし、「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)(注1)(注2)。

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1)共通試料3は底質であるが、砒素の分析方法は「農用地土壌に係る測定方法」による。詳細は、後記5(7)-2を参照する。

(注2)「農用地土壌に係る測定方法」に定める「検定の操作」は水素化物発生原子吸光法であるが、「JIS K 0102(工場排水試験方法)」では水素化物発生原子吸光法の他に、水素化物発生ICP発光分光分析

法、ICP質量分析法、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が規定されている。

【分析方法の概要】

(1) 模擬水質試料1(重金属類分析用)

分析方法	カドミウム	鉛	砒素	亜鉛
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				
ICP発光分光分析法				
水素化物発生ICP発光分光分析法				
ICP質量分析法				

(注) : 水質環境基準告示の方法

(2) 模擬水質試料2(ノニルフェノール等分析用)

分析方法	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	1	1	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (溶媒抽出-GC/MS)	1	1	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム 質量分析法 (固相抽出-LC/MS/MS)			1

(注) : 水質環境基準告示の方法

1: 「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月)に規定する方法

(3) 底質試料(有機塩素化合物・砒素分析用)

分析方法	有機塩素化合物		砒素	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ四重極質量分析法(GC/QMS)	1	3		
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ高分解能質量分析法(GC/HRMS)	1	2		
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ負化学イオン化質量分析法 (GC/NCI-MS)		2		
水素化物発生原子吸光法			1	2
水素化物発生ICP発光分光分析法				2
ICP質量分析法				2
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法				2

(注) 1: 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成10年10月)に規定する方法

2: モニタリング調査マニュアル(環境省環境保健部環境安全課)に規定する方法

3: 底質調査方法(平成24年8月)に規定する方法

1: 農用地土壌に係る測定方法

2: 「JIS K 0102」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
水質試料 カドミウム 鉛 砒素 亜鉛	0.003mg/L 0.01 mg/L 0.01 mg/L 例えば、0.03mg/L(河川:類型生物A) (環境基準)	水質環境基準告示の方法	
水質試料 ノニルフェノール LAS	例えば、1 µg/L(河川:類型生物A) 例えば、30 µg/L(河川:類型生物A) (環境基準)	水質環境基準告示の方法	定量下限 0.06 µg/L 0.1 µg/L
4-t-オクチルフェノール	例えば、1 µg/L(河川:類型生物A) (要監視項目:指針値)	要調査項目等調査マニュアル	0.03 µg/L
底質試料 有機塩素化合物 p,p'-DDT p,p'-DDE p,p'-DDD	- - -	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル、モニタリング調査マニュアル、底質調査方法	
砒素	(参考:15mg/kg : 農用地土壌汚染対策地域の指定要件として基準)	(参考:農用地土壌に係る測定方法)	

5 . 分析実施上の注意

(1)分析用試料の作成方法等

共通試料1(重金属類分析用、模擬水質試料1)

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10倍に希釈し、分析用試料を調製する。分析用試料を調製後、直ちに分析する。

共通試料2(ノニルフェノール等分析用、模擬水質試料2)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

試料を水で正確に1000倍に希釈し、分析用試料を調製する(例えば、水の入った全量フラスコ1000mLに試料を1mLを添加した後、水を標線まで加えて混合する)。分析用試料を調製後、直ちに分析する。

共通試料3(有機塩素化合物・砒素分析用、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、上記(1)で10倍希釈して調製した分析用試料1リットルあたりのmg(mg/L)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。

共通試料2については、上記(1)で1000倍希釈して調製した分析用試料1リットルあたりのµg(µg/L)とし、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)。

共通試料3については、有機塩素化合物は底質試料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。砒素は底質試料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、有機塩素化合物及び砒素とも、分析結果は水分補正を行わない。

(注)ノニルフェノールについては、分析対象のノニルフェノールの他に、4-ノニルフェノールの異性体(番号1~13)の濃度も参考値として報告する。LASについては、C10-LAS~C14-LASの各物質及びLASを分析対象とし、それらの濃度を報告する。

(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2~3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3の底質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(模擬水質試料)については、上記(1)に示したように水で10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。共通試料1は海水を想定した塩類を含んでおり、分析用試料も海水の1/10程度の塩類を含むことになる。

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個採って併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。すべての項目(4項目)とも、分析結果は上記(2)に示したように10倍希釈して調製した分析用試料中の重金属類濃度(mg/L)とする。

分析方法は、すべての項目とも「水質環境基準告示の方法」に従い、その方法は概略JIS K 0102による。

カドミウムについては、JIS K 0102の55のうち55.2~55.4に定める方法による。ただし、準備操作(前処理)としては、JIS K 0102に定める方法の他に、「水質環境基準告示の方法」の付表8に掲げるキレート樹脂を固定したディスク(又はカートリッジ)による分離方法(濃縮を兼ねる)を用いることができる。

鉛については、JIS K 0102の54に定める方法により分析する。

砒素については、JIS K 0102の61.2~61.4に定める方法により分析する。

亜鉛については、JIS K 0102の53に定める方法によるが、使用する水は超純水(JIS K

0211に定めるもの)とし、特に汚染に注意して分析する。準備操作(前処理)はJIS K 0102に定める方法の他に、「水質環境基準告示の方法」の付表10に掲げるキレート樹脂を固定したディスク(又はカートリッジ)による分離方法(濃縮を兼ねる)を用いることができる。

(6)ノニルフェノール等の分析方法(共通試料2)

共通試料2(模擬水質試料)については、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、上記(2)に示したように1000倍希釈して調製した分析用試料中のノニルフェノール等の濃度($\mu\text{g/L}$)とする。

分析方法については、ノニルフェノール及びLASは「水質環境基準告示の方法」に従う。

ノニルフェノールの分析方法は、固相抽出(又は溶媒抽出)した後、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による。その方法は、「水質環境基準告示の方法」の付表11のとおりであり、4-ノニルフェノールの異性体(異性体番号1~13)を測定し、分析結果(ノニルフェノールの濃度)を求める。なお、標準物質であるノニルフェノールは、異性体(異性体番号1~13)の混合物であり、ガスクロマトグラフ法(GC/FID)によって異性体の組成比を求め、その組成比を用いて試料中の各異性体を定量する。標準物質の異性体組成の求め方は、推奨方法2.1を参照する。

LASの分析方法は、固相抽出した後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法(LC/MS/MS)による。その方法は、「水質環境基準告示の方法」の付表12のとおりであり、測定対象のC10-LAS(デシルベンゼンスルホン酸)~C14-LAS(テトラデシルベンゼンスルホン酸)を測定し、分析結果(C10-LAS~C14-LASのそれぞれの濃度及びLASの濃度)を求める。

4-t-オクチルフェノールの分析方法は、固相抽出(又は溶媒抽出)した後、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による(ノニルフェノールとの同時分析が可能である)。

(7)有機塩素化合物・砒素の分析方法(共通試料3)

共通試料3(底質試料)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では)注意する。

(7)-1 有機塩素化合物の分析方法

共通試料3(底質試料)は乾泥であり、試料のはかり取りは通常の湿泥試料より少なくする(注1)。また、試料は乾泥であり、水分をほとんど含まないため、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。

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 ($\mu\text{g/kg}$)として、試料中の有機塩素化合物濃度を報告する。

分析方法(推奨方法)は、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課)(注2)、「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境保健部環境安全課)(注2)又は「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)(注2)であり、いずれも溶媒抽出の操作、クリーンアップの操作、ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)の操作の順となっている。

底質試料中の有機塩素化合物は平成24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	有機塩素化合物	平成24年度の結果は、回答数が少なく、精度の実態が明らかとは 言えなかった(項目により室間精度は大きく異なっており、全体 的に室間精度は良くなかった)。今年度は、回答数の増加に対処 した調査を行う。

(参考)平成24年度の結果(底質中の有機塩素化合物:外れ値等棄却後の平均値等)

項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
p,p'-DDT	14	26.4	12.3	46.5
p,p'-DDE	23	31.0	8.53	27.5
p,p'-DDD	19	19.6	7.72	39.4

平成24年度の回答数が少ない(室間精度が良くなかった)理由としては、「夾雑物(硫黄、鉱油等)を多く含み、クリーンアップ操作がうまくいかなかった」、「サロゲート等の標準品が購入できなかった」等があげられ、それらに対処する(した)内容として調査する。以下にそれらの内容等を示す。

- ・夾雑物(硫黄、鉱油等)への対応の例(クリーンアップ操作例及び留意する点等)を平成24年度の調査結果(本編)に示す。
- ・平成24年度調査結果説明会等において、この追跡調査を説明し、クリーンアップ操作の検討やサロゲート等の標準品の早期の準備を可能とする。
- ・参加機関での分析期間を長くし、クリーンアップ操作の検討や適切なクリーンアップ操作等を可能とする。
- ・推奨方法として、平成24年度では「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」としていたが、今年度は「モニタリング調査マニュアル」及び「底質調査方法」を追加し、クリーンアップ操作の方法例等を増やしている(具体的には推奨方法3.1を参照する)。クリーンアップが不十分であり妨害等がある場合には、これらのマニュアル等を参照して、クリーンアップ操作の組み合わせやクリーンアップ操作の追加等を行う。なお、抽出操作としては、これまでの推奨方法のアセトン抽出(固液抽出)にソックスレー抽出等が加わり、また、GC/MS操作としては、四重極質量分析法(GC/QMS)及び高分解能質量分析法(GC/HRMS)に負化学イオン化質量分析法(GC/NCI-MS)が加わる。

(注1)例えば「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では湿泥20gとなっており、水分80%と想定した場合、湿泥20gは乾泥4gに相当する。

(注2)分析方法マニュアルについては、下記を参照する。

- ・「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」

<http://www.env.go.jp/chemi/end/sympo/manual199810/water.html>

- ・「モニタリング調査マニュアル」

<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2005/http2005/02moni-manu/000moni-manu.htm>

- ・「底質調査方法」

(7)-2 砒素の分析方法

共通試料3は底質試料であるが、「農用地土壌に係る測定方法」(注1)によって砒素を測定する。

農用地土壌試料中の砒素は平成24年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、マトリックスの類似する底質試料を用いて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	砒素	平成24年度の結果(農用地土壌試料での結果)は、水素化物発生法(水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生ICP発光分光分析法)とICP質量分析法の平均値が異なっていたが、その原因等は明らかでなかった。今年度は、マトリックスの類似する試料(又はマトリックスの多い試料)である底質試料で調査を行う。

(参考)平成24年度の結果(土壌中の砒素:外れ値等棄却後の平均値等)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法	170	0.774	0.208	26.9
水素化物発生ICP発光分光分析法	64	0.726	0.220	30.3
ICP質量分析法	66	1.00	0.281	28.0
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	1	0.839	-	-

以上のような追跡調査であり、水素化物発生法及びICP質量分析法での前処理条件や測定条件の報告内容は(分析結果報告書[8]のとおり)前年度よりも詳細としている。なお、水素化物発生法における予備還元の方法では、アスコルビン酸の併用及び塩酸濃度を高くすること等で効果的な場合がある(下記を参照)。

(参考)水素化物発生法における予備還元の例

方法	JIS K 0102 (2010)	JIS K 0102 (2013)(注2)	底質調査方法 (2012)
添加試薬			
塩酸(1+1)	3mL	-	6.7mL
塩酸		3mL	
よう化カリウム(200g/L)	2mL	2mL	-
アスコルビン酸(100g/L)	-	0.4mL	-
よう化カリウム(200g/L) + アスコルビン酸(100g/L)	-	-	4mL
静置時間(予備還元時間)	30分	60分	60分
備考	前処理後の試料液と添加試薬を含めた20mL(程度)中の量を示す。		

(注1)砒素の分析方法は、前記4で示したとおり、「農用地土壌に係る測定方法」とし、「試料液の調製」後、「検定の操作」を行って測定する。「試料液の調製」については、1mol/L塩酸による溶出操作を行う。「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。このように、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)に示したように底質試料中の砒素濃度 (mg/kg) とする。

(注2)JIS K 0102(2013)については、改正予定の内容である (2013年7月時点)。

(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。

6. 報告書記入に当たっての留意点

分析結果等については、「分析結果報告書」に記入する。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

ホームページへの記入が難しい場合には、用紙へ記入する。この場合も、ホームページへの記入方法を参考として記入する。

また、ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合 (複数の分析方法で実施した場合等) には、用紙へ記入する。

7. 提出書類 (注)

(1) 分析結果報告書

分析結果報告書 [1] 水質試料1 (カドミウム)

分析結果報告書 [2] 水質試料1 (鉛)

分析結果報告書 [3] 水質試料1 (砒素)

分析結果報告書 [4] 水質試料1 (亜鉛)

分析結果報告書 [5] 水質試料2 (ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール)

分析結果報告書 [6] 水質試料2 (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

分析結果報告書 [7] 底質試料 (有機塩素化合物)

分析結果報告書 [8] 底質試料 (砒素)

(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、分析対象項目ごとに1回目のチャート類 (SIMクロマトグラム等) を提出する。
- ・標準液についても分析対象項目ごとに、繰り返し測定している場合には1回目を提出する。
- ・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (LAS) については、C10-LAS ~ C14-LASとも定量に用いた異性体のピークがわかるクロマトグラムを提出する。

(3) 検量線

(4) フローシート

- ・「推奨方法」と異なる方法を用いた場合は、分析のフローシートを提出する。
- ・「底質試料 (有機塩素化合物)」では、クリーンアップ操作の概要 (クリーンアップの方法とその順序、分画方法、その画分と測定対象項目等) がわかるフローシートを提

出する。

(注)(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」とし、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。

8. 提出期限 (注)

- (1) 水質試料1(重金属類)、水質試料2(ノニルフェノール等)及び底質試料(砒素)
ホームページへ記入：平成25年10月17日(木)
用紙へ記入：平成25年10月10日(木)(消印有効)
- (2) 底質試料(有機塩素化合物)
ホームページへ記入：平成25年11月14日(木)
用紙へ記入：平成25年11月7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
TEL 044(288)5130
- (2) 問合せ先
本調査に関する問合わせは、本調査のホームページ「<http://www.seidokanri.go.jp>」の「お問い合わせ」からお願いします。なお、上記の「提出書類の送り先」も可能です。

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) 分析結果については、計算間違いや記入間違い等がないように注意してください。
- (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) 「環境測定分析統一精度管理調査に関するアンケート」及び「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」を実施していますので、ご協力をお願いします。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25年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 水質試料1(重金属類の分析)

分析対象の重金属類は、カドミウム、鉛、砒素及び亜鉛の4項目である。4項目とも、実施要領5(1)のとおり共通試料1(模擬水質試料1)を用いて分析用試料を調製した後分析する。

分析結果は、調製した分析用試料中の重金属類濃度(mg/L)として求める。

1.1 カドミウム

JIS K 0102の55.2~55.4に定める方法による。ただし、準備操作としては、JIS K 0102に定める方法の他に、水質汚濁に係る環境基準について(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法(以下、「水質環境基準告示の方法」という)の付表8に掲げるキレート樹脂を固定したディスク(又はカートリッジ)による分離方法(及び濃縮方法)を用いてもよい。

(1) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の55.2による。

(2) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の55.3による。

(3) ICP質量分析法

JIS K 0102の55.4による。

1.2 鉛

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の54.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の54.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の54.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の54.4による。

1.3 砒素

(1) 水素化物発生原子吸光法

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。

1 . 4 亜鉛

JIS K 0102の53.1～53.4に定める方法による。ただし、準備操作としては「水質環境基準告示の方法」の付表10に掲げるキレート樹脂を固定したディスク（又はカートリッジ）による分離方法（及び濃縮方法）を用いてもよい。

なお、使用する水は超純水（JIS K 0211に定めるもの）とする。

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の53.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の53.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の53.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の53.4による。

2 . 水質試料2（ノニルフェノール等の分析）

分析対象項目は、ノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）である。いずれも、実施要領5(1)のとおり共通試料2（模擬水質試料2）を用いて分析用試料を調製した後分析する。

分析結果は、調製した分析用試料中の濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）として求める。

2 . 1 ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール

ノニルフェノールについては、「水質環境基準告示の方法」の付表11による。4-t-オクチルフェノールについては、ノニルフェノールと同時分析が可能である。

水質試料中のノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノールは、固相抽出（又は溶媒抽出）した後、ガスクロマトグラフ質量分析法により分析する。

(1) 固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

1) 試薬

【水】日本工業規格 K 0557に規定するA1、A2、A3又はA4のもの(注1)

【ヘキサン】日本工業規格 K 8025に定めるもの(注2)

【アセトン】日本工業規格 K 8840に定めるもの(注2)

【ジクロロメタン】日本工業規格 K 8117に定めるもの(注2)

【硫酸ナトリウム(無水)】日本工業規格 K 8987に定めるもの(注2)

【4-ノニルフェノール標準原液(100 µg/mL)】4-ノニルフェノール標準品10mgを全量フラスコ100mLに採り、アセトンを標線まで加えたもの

【4-t-オクチルフェノール標準原液(100 µg/mL)】4-t-オクチルフェノール標準品10mgを全量フラスコ100mLに採り、アセトンを標線まで加えたもの

【混合標準液(1 µg/mL)】4-ノニルフェノール標準原液及び4-t-オクチルフェノール標準原液各1mLを全量フラスコ100mLに採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの

【混合サロゲート溶液(0.1 µg/mL)】¹³C 標識化4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールサロゲート溶液(10 µg/mL)及び¹³C 標識化4-t-オクチルフェノールサロゲート溶液(10 µg/mL)各1mLを全量フラスコ100mLに採り、アセトンを標線まで加えたもの(注3)

【内標準原液(1mg/mL)】4-n-ノニルフェノール-d₁₀標準品100mgを全量フラスコ100mLに採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの(注4)

【内標準液(0.1 µg/mL)】内標準原液 1 mLを全量フラスコ100mLに採り、ジクロロメタンを標線まで加えた後、この溶液1mLを全量フラスコ100mLに採り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの(注4)

【検量線標準液】混合標準液を5～500 µLの範囲で目盛付き共栓試験管に段階的に採り、これらに混合サロゲート溶液0.5mL及び内標準液0.5mLを加え、約40℃の水浴上で窒素ガスを緩やかに吹き付け、約0.5mLに濃縮したもの

(注1)使用前に空試験を行い、測定を妨害するノニルフェノール等による汚染がないことを確認する。ミネラルウォーターを用いてもよい。

(注2)各対象物質の保持時間に相当する位置にピークがないことを確認する。

(注3)サロゲート物質について、回収率が50～120%で安定的に得られることを確認した上で、直鎖型の¹³C 標識化4-n-ノニルフェノールなどを用いてもよい。

(注4)内標準物質については、フェナントレン-d₁₀を用いることができる。

2) 器具及び装置(注5)

【固相カラム】(注6)内径10mm、長さ30～50mmのカートリッジ型のものであつて、カラム充てん剤として、シリカゲルに逆相系化合物を化学結合したもの又は、合成吸着剤(多孔性のスチレンジビニルベンゼン共重合体又はこれと同等の性能を有するもの)を充てんしたもの(注7)

【目盛付き共栓試験管】容量10～20mLのものであつて、0.5mL及び1mLの目盛のあるもの

【カラムクロマトグラフ管】

(a)カラム用管

内径約20mm、長さ約200mmのコック付ガラス管

(b)カラム充てん剤

カラムクロマトグラフ用のシリカゲル（粒径150～250 μm ）を約130 で15時間以上加熱し、デシケーター内で放冷した後、95gを共栓三角フラスコに採り、かき混ぜながら水5mLを滴下し、軽く栓をし、発熱が終了するまで静かに混合し、振とう器で約30分間振り混ぜたもの

(c)クロマトグラフ管

底部にガラスウール（あらかじめヘキサンで洗浄したもの）を詰め、少量のヘキサンを加えてガラスウール間の気泡を除去したカラム用管にカラム充てん剤約15gをヘキサンでかゆ状にして流し込み、更に縦横の振動を与え、カラム充てん剤を均一に充てんした後、硫酸ナトリウム（無水）をカラム充てん剤層の上層に約2cmになるように積層し、ヘキサンの液面を硫酸ナトリウム（無水）層の上面まで下げたもの

【円筒形滴下漏斗】

【濃縮器】ロータリーエバポレーター、クデルナダニッシュ濃縮器又はスニードーカラムであつて、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

【マイクロシリンジ】

容量1～10 μL のもの

【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0.25mm、長さ30mの化学結合型溶融シリカ製のものであつて、内面にメチルシリコン系固定相液体を0.25 μm 程度の厚さで被覆したもの又は、これと同等以上の分離性能を有するもの

(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(SIM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（純度99.9999vol%以上）であつて、線速度を毎秒20～40cmとしたもの

(d)試料導入部

スプリットレス方式により試料を導入することができるものであつて、温度を220～280に保つことができるもの

(e)インターフェース部

温度を280 程度に保つことができるもの

(f)イオン源

温度を230 以上に保つことができるもの

(g)カラム槽昇温プログラム

50 で1分保ち、50～300 の範囲で毎分8 の昇温を行うことができるもの

(注5)ガラス器具類は水で洗浄し、更にアセトンで洗浄した後、放置してアセトンを揮散させ、約200 で約2時間加熱し、汚染のない場所で放冷し、各対象物質による汚染がないことを確認してから使用する。

(注6)同等の性能を有する固相ディスクでもよい。その場合、試料の流量及び溶出溶媒の必要量をあらかじめ確認しておく。

(注7)カラム充てん剤は、あらかじめアセトン約10mL及び水約10mLを順次通して洗浄する。

3) 操作

(1) 試験液の調製

- (a) 試料（実施要領5(1) のとおり共通試料2を用いて作成した分析用試料）(注8)の適量（例えば500mL）を採り、塩酸（1mol/L）を加えてpHを約3.5に調整し、更にサロゲート溶液0.5mLを加え、固相カラムに加圧又は吸引により毎分流速5～10mLで流下させる。(注9)
- (b) 試料容器を水10mLで洗い、洗液を固相カラムに通水し、約30分間窒素ガスを吹き付け、水分を除去する。(注10)
- (c) 固相カラムの上端からアセトン4mLを穏やかに通し、対象物質を溶出させ、目盛付き共栓試験管に受ける。
- (d) 約40 ℃の水浴中に目盛付き共栓試験管を浸し、溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて濃縮し、ジクロロメタンに転溶し約1mLにする。さらに硫酸ナトリウム（無水）約0.3gを用いて脱水する。(注11)
- (e) 全量をカラムクロマトグラフ管に流し込み、コックを操作し液面を硫酸ナトリウム（無水）層の上面まで下げる。目盛付き共栓試験管をジクロロメタン0.5～1mLで洗浄し、洗液はカラムクロマトグラフ管に加える。(注12)
- (f) 円筒形滴下漏斗をカラムクロマトグラフ管に装着し、円筒形滴下漏斗からジクロロメタン-ヘキサン混合液（3+7）50mLを毎分流速約1mLで流下させ、液面を硫酸ナトリウム（無水）層の上面まで下げ、流出液を捨てる。
- (g) 円筒形滴下漏斗から、ジクロロメタン-ヘキサン溶離液（3+2）100mLを毎分流速約1mLで流下させ、溶出液を濃縮器用フラスコに受ける。(注13)
- (h) 濃縮器を用いて、約40 ℃の水浴上で溶出液を約5mLになるまで濃縮する。(注14)
- (i) 濃縮液を目盛付き共栓試験管に移し、濃縮器用フラスコをジクロロメタン2～3mLで洗浄し、洗液を目盛付き共栓試験管に加える。続いて内標準液0.5mLを加えた後、約40 ℃の水浴上で窒素ガスを緩やかに吹き付けて約0.5mLに濃縮する。(注11)

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。(注15)

(3) 分析

- (a) 表2-1に掲げる質量数を用い、モニターする。
- (b) マイクロシリンジを用いて試験液1μLをガスクロマトグラフに注入し、保持時間が検量線標準液の各対象物質の保持時間と一致していることを確認しておく。各対象物質のクロマトグラムピークの位置は別図を参考にする。(注16)
- (c) 保持時間に相当する位置のピークについて、ピーク面積を測定する。各対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比、サロゲート物質と内標準物質のピーク面積の比を求める。(注17)
- (d) あらかじめ4)により作成した検量線を用い、各対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比から各対象物質とサロゲート物質の濃度比を求める。
- (e) 空試験液についても(b)、(c)及び(d)の操作を行い、各対象物質とサロゲート物質の濃度比を求める。

表2-1 質量数

異性体番号	物質名	定量用質量数 (確認用質量数)
1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	121 (163)
2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135 (220)
3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	135 (107)
4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149 (191)
5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135 (163)
6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149 (191)
7	4-(3-イソプロピル-2-メチルヘキサノ-2-イル)フェノール	135 (220)
8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	163 (121)
9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149 (107)
10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	163 (121)
11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	135 (220)
12	4-(3-メチルオクタノ-3-イル)フェノール	191 (163)
13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	149 (107)
4-t-オクチルフェノール		135 (107)
¹³ C標識化4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール		155 (113)
¹³ C標識化4-t-オクチルフェノール		141 (113)
4-n-ノニルフェノール-d ₄		111 (224)
フェナントレン-d ₁₀		188 (186)
異性体番号4と6、8と10、9と13はそれぞれ立体異性体		

(f) 各対象物質の組成比(注18)を用いて、次の式によつて試験液中のノニルフェノールの各対象物質の濃度(μg/L)を算出し、各対象物質の濃度の和をノニルフェノール濃度とする。4-t-オクチルフェノールは、組成比1として算出する。

試料中の各対象物質の濃度(μg/L) = (a - b) × f × n × (1000/試料量(mL))

この式において、a、b、f 及びnは、それぞれ次の値を表す。

- a 検量線から求めた各対象物質とサロゲート物質の濃度比
- b 空試験について検量線から求めた各対象物質とサロゲート物質の濃度比
- f 各対象物質の組成比(注18)
- n 添加したサロゲート物質の質量(μg)

(注8)浮遊物が多いときは、あらかじめろ過する。ろ過は、アセトンで洗浄したろ過材(孔径1μmのガラス繊維ろ紙)で吸引ろ過し、ろ過材ごとピーカーに移してアセトン約10mLを加え、超音波洗浄器を用いて溶出させ、これを2~3回繰り返し得られた溶出液をすべて合わせ、濃縮器を用いて約5mLまで濃縮し、試料に加える。

(注9)浮遊物が多いときは、本文(1)の(a)~(d)までの操作に代えて溶媒抽出によることができる。溶媒抽出は、塩酸(1mol/L)で試料のpHを約3に調整し、サロゲート溶液0.5mLを加えた後、塩化ナトリウム30gを加え(海水には添加しない)、十分混合して溶解する。この溶液にジクロロメタン50mLを加え10分間振とう抽出する。この抽出を2回行い、ジクロロメタン層をすべて合わせる。硫酸ナトリウム(無水)で脱水後、ロータリーエバポレーターの使用及び窒素ガスの吹き付けにより約1mLまで

濃縮する。

(注10)長時間通気すると、回収率が低下するおそれがあるので注意する。

(注11)直ちに次の操作を行わない場合は、この濃縮液を - 20 の暗所に保存する。また、窒素ガスを吹付ける操作では、濃縮液が飛散しないように注意する。濃縮液の表面が動いていることが確認できる程度に窒素ガスの流量を調節する。乾固させた場合は、窒素ガスの吹き付けによつて対象物質が揮散することがあるので注意する。

(注12)妨害物質が無視できる程度に少ない試料については、(1)の(e)～(h)の操作は省略することができる。

(注13)事前に既知量の標準物質を添加したものをを用いて、各対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラム操作に必要なジクロロメタン - ヘキサン混合液 (3+7) 及びジクロロメタン - ヘキサン溶離液 (3+2) の量を求めておく。

(注14)濃縮器にロータリーエバポレーターを用いる場合は、約40 の水浴上で減圧濃縮し、乾固しないように注意する。クデルナダニッシュ濃縮器を用いる場合は、減圧方式ではなく、大気圧下、75 以下で加熱して濃縮する。濃縮終了後、スニードーカラムを濃縮部に付けたまま装置から取り外し、スニードーカラムの上部から少量のジクロロメタンを加えて洗浄し、スニードーカラムを付けたまま放冷する

(注15)空試験値は可能な限り低減化を図る。

(注16)試料中の各対象物質の定量イオンと確認イオンのピーク面積比と標準液中の各対象物質の定量イオンと確認イオンのピーク面積比を比較して ± 20% 以内であれば、同じ物質が存在しているものとみなす。

(注17)試料中の各対象物質の濃度を算出するときは、試料に添加したサロゲート物質の回収率が50～120%であることを確認する。回収率は、試料中のサロゲート物質と内標準物質のピーク面積比と検量線標準液中のサロゲート物質と内標準物質のピーク面積比の平均値の百分率とする。

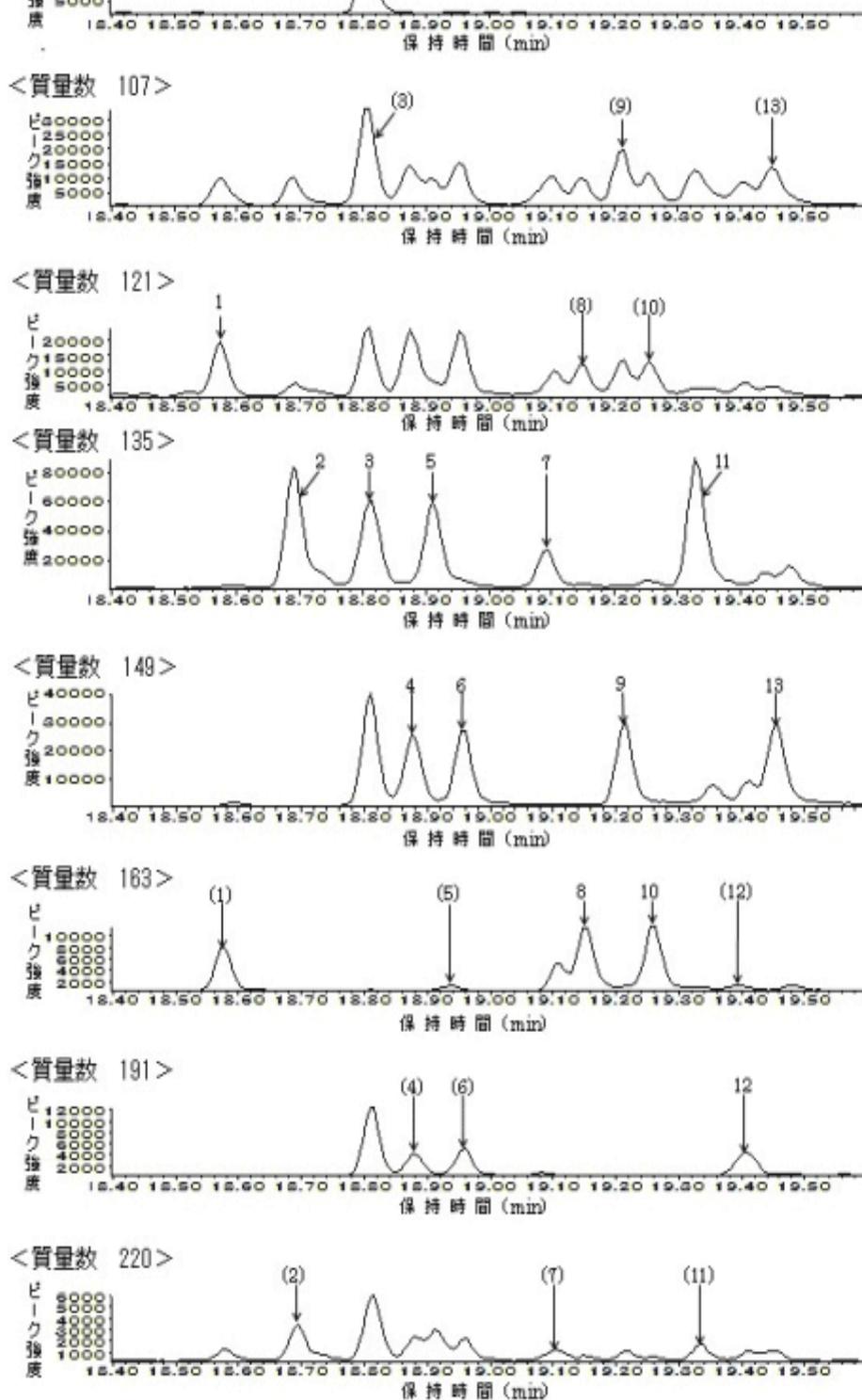
(注18)異性体の組成比は水素炎イオン検出器を用い、試験液の分析と同様に4-ノニルフェノール標準原液1μLをクロマトグラフに注入する。各対象物質の保持時間に相当するピークについて、ピーク面積を読み取り、得られた面積の合計と各対象物質の面積比から組成比を求める。

4) 検量線の作成

検量線標準液1μLをガスクロマトグラフに注入し、各対象物質とサロゲート物質のピーク面積比から検量線を作成する。

5) その他

この方法は、「水質環境基準告示の方法」の付表11及び「要調査項目等調査マニュアル」(平成22年10月環境省水・大気環境局水環境課)に基づき作成している。



注) 図中の () は確認用のピーク

(2) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

「(1) 固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法」の(注9)による。

2.2 LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

水質試料中のLASは、固相抽出した後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (LC/MS/MS) により分析する。

(1) 固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

「水質環境基準告示の方法」の付表12による。

3 . 底質試料 (有機塩素化合物及び砒素の分析)

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四重極質量分析法 (GC/QMS)、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析法 (GC/HRMS) 又はガスクロマトグラフ負化学イオン化質量分析法 (GC/NCI-MS) により測定する。

分析方法としては、(1) 「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)、(2) 「モニタリング調査マニュアル (環境省環境保健部環境安全課) 」及び(3) 「底質調査方法」 (平成24年8月水・大気環境局) に基づく方法を以下に示す。ただし、測定方法等によっては (特にGC/QMSでは) クリーンアップが不十分なこともあり、そのような場合には、(1) ~ (3) を参照して、クリーンアップ操作の組み合わせやクリーンアップ操作の追加等を行うとよい。

(1) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/QMS、GC/HRMS)

(外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル)

ここでは、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に基づく方法を示す (このマニュアルでは「有機塩素系農薬」として記載されている)。ただし、クリーンアップが不十分であり妨害等がある場合には、(2) ~ (3) の方法を参照して、クリーンアップ操作の追加等を行うとよい。

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、乳鉢で粉砕する。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25gと無水硫酸ナトリウム75g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）を適宜ヘキサンの希釈して調製する。（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）

（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、GC/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。

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10g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5gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に無水硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、ヘキサン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10g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（QMS）もしくは二重収束型（HRMS）のもの。

3) 操作

（クリーンアップ操作等については、後記（2）及び（3）についても参照する）

(1) 前処理及び測定試料液の調製

(a) 前処理（抽出操作）

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（クリーンアップ操作）

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分後パージ）、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-ヘキサンフラクションには、大量の色素等が溶出するため、Fr.3は濃縮後、活性炭カラムクリーンアップが必要である。ただし、Fr.3の最初に溶出するエンドサルファンは、5%アセトン-ヘキサンを10mL追加すれば、溶出可能と思われる。

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
アルドリン	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
メトキシンクロル	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くる。

(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%エチル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。

(2) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/HRMS、GC/NCI-MS)

(モニタリング調査マニュアル)

「化学物質環境実態調査-化学物質と環境」として、「モニタリング調査マニュアル」(環境省環境保健部環境安全課)があり、その中に「水底質中のPOPsモニタリング調査」として分析方法が記載されている。そこには各種の分析方法(抽出操作やクリーンアップ操

作の前処理方法等)が示され、また、「サロゲートを用いて良好な回収率が示され、ガスクロマトグラフのピーク形状や目的物質ピーク周辺の妨害ピークの状態、SIMにおける定量イオンと確認イオンの比などから妨害なく測定できていると判断できる場合は、その他の前処理方法で測定することも可能とする」としている。

この調査で用いられた分析方法については、「モニタリング調査対象物質の分析法概要」(分析機関報告)としてフローが毎年報告されおり(下記を参照)、それらの方法を参考として分析する。

アドレス	「化学物質と環境」
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2012/shosai/3_6.pdf	平成24年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2011/shosai/3_6.pdf	平成23年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2010/shosai/3_6.pdf	平成22年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2009/shosai/3_6.pdf	平成21年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2008/shosai/3_6.pdf	平成20年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2007/shosai/3_6.pdf	平成19年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2006/shosai/04_6.pdf	平成18年度版
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2005/http2005/02moni-manu/000moni-manu.htm (モニタリング調査マニュアル)	平成17年度版
・	・
・	・

(3) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)

(底質調査方法)

ここでは、「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)(抜粋)に基づく方法を示す(底質調査方法では「有機塩素系農薬」として記載されている)。この方法は、前記(1)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」と概略同様である。

なお、この方法でクリーンアップが不十分な場合には、(1)～(2)の方法を参照して、クリーンアップ操作の追加等を行うとよい。

1) 試薬

【5%塩化ナトリウム水溶液】5%塩化ナトリウム水溶液をヘキサンで2回洗浄したもの

【フロリジル】残留農薬試験用(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、ロットごとに活性が異なるので、ロットごとに溶出パターンを確認する。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。

【5%含水シリカゲル】カラムクロマトグラフ用シリカゲル(和光純薬社製ワコーゲルC-200(備考1))を130℃で15時間加熱活性化した後、95gを300mLの褐色共栓(透明摺)付き三角フラスコにはかり取り、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、全量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。さらに、振とう機で30分間振とうした後、デシケーター(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。

【亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液】硫酸水素テトラブチルアンモニウム3.39gを100

mLの水に溶解させ、20mLのヘキサンを加えて振とうし、有機物除去する工程を3回繰り返す。ヘキサンを除いた水層に亜硫酸ナトリウム25gを溶解し、この飽和溶液を四フッ化エチレン樹脂内張りのねじ口キャップのついた褐色ビンに保存する。この状態で室温で少なくとも1ヶ月は安定である。

【標準液(1mg/mL)】すべての標準液は、-20℃以下の暗所で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合1年間とする。HCH(γ-, β-, δ-, α-体)標準品、p,p'-DDT標準品、p,p'-DDE標準品、p,p'-DDD標準品、アルドリン標準品、ディルドリン標準品、エンドリン標準品、クロルデン標準品、ノナクロル標準品、ヘキサクロロベンゼン(HCB)標準品0.100gをそれぞれ全量フラスコ100mLに取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。

【混合標準液(各農薬10μg/mL)】全量フラスコ100mLに各標準液(1mg/mL)1mLを取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。同様にアセトンも標線まで加えたものも調製する。

【内標準液(10μg/mL)】フェナントレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、p-ターフェニル-d₁₄の10μg/mLアセトン溶液を調製する。

【サロゲート溶液(10μg/mL)】p,p'-DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆の10μg/mLアセトン溶液を調製する(注1)。

(注1)ヘキサンに溶解しにくい内標準物質は、少量のトルエンに溶解後、ヘキサンで希釈して定容とする。

備考1 本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

2) 器具及び装置

【振とう機】

【超音波照射器】超音波洗浄機でもよい。

【遠心分離機】3000rpmで遠心分離可能なもの。定温(約15℃以下)に保てる機種が望ましい。

【濃縮器】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。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

【フロリジルカラム】四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ30cm、内径15mmのカラムクロマトグラフ管にフロリジル10gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、ヘキサン100mLで洗浄する。

【シリカゲルカラム】四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ30cm、内径10mmのカラムクロマトグラフ管に5%含水シリカゲル5gをヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを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】四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ30cm、内径10mmのカラムクロマトグラフ管に2.5%活性炭含有硫酸ナトリウム10gをアセトン-ヘキサン(3+7)混合溶液で湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを2cm積層したもの。使用前に、アセトン-ヘキサン(3+7)混合溶液30mLで洗浄する。

【ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)】

・ガスクロマトグラフ

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

カラム：内径0.2～約0.7mm、長さ10～30mの熔融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（または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。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリアーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が50～350 であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

・質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI法）

検出器：選択イオン検出法（SIM法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。また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。

イオン化電圧：70eV

3) 操作

(1) 前処理及び測定試料液の調製

(a) 前処理（抽出操作）

(ア) 試料の適量を100mL共栓付遠沈管に取り、サロゲート物質(10ng～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。

(イ) さらに、超音波照射器を用いて10分間超音波抽出を行った後、3000rpmで10分間遠心分離し、上澄を回収する。

(ウ) 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を入れた分液漏斗1Lに加える。

(エ) これにヘキサン50mLを加え5分間振とう抽出する。

(オ) この抽出操作を計2回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器により5mLまで濃縮して前処理液とする。

(b) 測定試料液の調製（クリーンアップ操作）

(ア) 前処理液をフロリジルカラム(注2)に負荷し、ヘキサン適当量(注3)を毎分5mLの流速で流下させ第1画分(注4)を得る。次いで4%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液100mL(注3)を同様に流下させ第2画分を得る。さらに、15%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液150mL(注3)を同様に流下させ第3画分を得る。

(イ) 第1画分のヘキサン溶液については硫黄の除去(注5)のため以下の操作を行う。

ヘキサン溶液を濃縮器により10mLにし、100mL褐色瓶に移す。これに、亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液10mLと2-プロパノール2mLを加え、密栓して1分間以上振とうする。もし一旦内部にできた結晶（亜硫酸ナトリウム）が再び溶解して消えるようであれば、0.1gずつ亜硫酸ナトリウムの結晶を加えて振とうし、加えた結晶が消えなくなるまで作業を繰り返す。その後、水5mLを加えて1分間以上振とうし、5分以上静置してから上部のヘキサン層を集め、硫酸ナトリウムで脱水する。

(ウ) 各画分は、濃縮器により数mL程度に濃縮後、内標準物質を100～1000ng添加し、窒素気

流で1mLまで濃縮し測定試料液とする(注6)。

(c)操作ブランク測定試料液の調製

試料を用いずに(a)及び(b)に従って操作を行い、得られた測定試料液を操作ブランク測定試料液とする。

(2)測定

(a) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

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) ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン(注7)

内径 0.25mm、長さ30m、液相膜厚0.25 μ m

カラム温度：50 (1min) (10 /min) 280 (5min)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1 μ L注入

キャリアーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm / 秒

(イ) 質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化法(EI法)

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：220

検出法：選択イオン検出法(SIM法)

測定質量数：表3-2及び表3-3を参考に設定する。

質量分析計の調整：MSに質量校正用標準物質(PFTBAまたは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}等の校正を行うとともに、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。

表3-2 対象物質の測定質量数及び保持指標(注9)

物質名	CAS Registry Number	PTRI*	測定質量数		
			定量用	確認用	
-ヘキサクロシクロヘキサン(HCH)	319 - 84 - 6	1700	180.9	218.9	182.9
-HCH	319 - 85 - 7	1748	180.9	218.9	182.9
-HCH(リンデン)	58 - 89 - 9	1767	180.9	218.9	182.9
-HCH	319 - 86 - 8	1822	180.9	218.9	182.9
p,p'-DDT	50 - 29 - 3	2361	235.0	237.0	165.1
p,p'-DDE	72 - 55 - 9	2185	246.0	317.9	316.9
p,p'-DDD	72 - 54 - 8	2275	235.0	237.0	165.1
メキシル	72 - 43 - 5	2487	227.1	228.1	-
アルドリ	309 - 00 - 2	1983	262.9	264.9	66.0
デルトリ	60 - 57 - 1	2200	79.0	262.9	276.8
インドリ	72 - 20 - 8	2245	262.9	81.0	264.9
trans-ケルデン	5103 - 74 - 2	2113	374.8	372.8	236.8
cis-ケルデン	5103 - 71 - 9	2140	374.8	372.8	236.8
オキシルデン	27304 - 13 - 8	-	115.0	386.8	236.8
trans-ナキル	39765 - 80 - 5	2146	408.8	406.8	410.8
cis-ナキル	5103 - 73 - 1	2302	408.8	406.8	410.8
ヘキサクロヘンセン(HCB)	118 - 74 - 1	1705	283.8	285.8	248.8

* : PTRI=Programmed Temperature Retention Index

表3-3 サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数

物質名	測定質量数		
	定量用	確認用	
p,p'-DDT- ¹³ C ₁₂	247.0	249.0	177.1
HCB- ¹³ C ₆	289.8	291.8	283.8
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		

(b) 検量線の作成

(ア) 混合標準液(各農薬10µg/mL)0.05~1mLを全量フラスコ10mLに段階的に取り、内標準(サロゲート)溶液を添加して、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。別に、空試験としてこれらの混合標準液に代えてそれぞれ分析に使用する溶媒1mLを加えたものについて同様の操作を行う。

(イ) (ア)で調製した標準濃度系列及び空試験の1~2µLをGC/MSに注入し、(c)の操作を行って、測定対象物質の測定質量数のクロマトグラムを記録する。

(ウ) (イ)で測定した検量線用標準濃度の中間程度のものを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。

(エ) その他の標準濃度系列及び空試験の測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を求め、(ウ)で求めた測定対象物質の面積比と一致することを確認する。

(オ) 測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質のピーク面積を求め、各測定対象物質の量に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質のピーク面積比による関係線を作成する。

検量線の作成は試料測定時に行う。

(c) 試料の測定

(ア) 測定対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数（表3-4及び表3-5に示す測定質量数(注10)）を1つの測定対象物質について2つ以上設定する。

(イ) (3)(1)の測定試料液の1～2μLをGC/MSに注入して、測定を行う。

(ウ) (ア)で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

(エ) 測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積を求める。

(オ) 操作ブランク測定試料液について(ア)～(エ)の操作を行う。試料について(エ)で得たピーク面積を補正する。

(d) 同定、定量及び計算

測定対象物質（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。

(ア) 同定

測定対象物質（サロゲート物質）の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

(イ) 定量及び計算

得られた各対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{測定試料液量}(\text{mL})}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{W(\text{g})} \times 1000$$

ここで、W：試料量(g)

(注2)フロリジルカラムクロマトグラフィーに代えて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより以下のようにクリーンアップしてもよい。（ただし、事前に(注3)を参考に混合標準液を添加し、各画分の溶出パターンを確認しておくこと。）

前処理液を5%含水シリカゲル（5g）に負荷し、ヘキサン適当量を毎分5mLの流速で流下させ、第1画分を得る。次いで、5%アセトン - ヘキサン混合溶液100mL及び30%アセトン - ヘキサン混合溶液150mLを順次流して第2、第3画分を得る。第3画分（30%アセトン - ヘキサン混合溶液）には大量の色素等が溶出するため、第3画分は濃縮後、活性炭カラムによるクリーンアップが必要である。

(注3)フロリジルカラムクロマトグラフィーの溶出パターンの確認法

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p,p'-DDE、p,p'-DDT、ヘプタクロルエポキシド、ディルドリン及びポリ臭化ビフェニルの各異性体の混合標準液（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、GC/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%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液に替えて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%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液に替えて、その150mLでディルドリンが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同様に溶出パターンを確認する。

(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第1画分(ヘキサン溶液)には、分子状硫黄が溶出して来る。

(注5)ヘプタクロルの測定を行う必要がない場合は、亜硫酸トリブチルアンモニウムによる硫黄除去作業のかわりに還元銅の粒子を用いてもよい。その場合には、還元銅(有機元素分析用還元銅、60~80メッシュ)5~10gを加え、1分間激しくかき混ぜて、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。

(注6)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%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液150mLを流して単一の測定試料液とする。

(注7)DB-5、SPB-5、CP-SIL-5及びUltra-2等の名称で市販されている(備考1)。

(注8)DB-1、SPB-1、NB-1、BP-1、CBP-1、CBJ-1及びUltra-1等の名称で市販されている(備考1)。

(注9)PTRIは、n-アルカンを基準物質とし、液相として5%フェニルメチルポリシロキサンを用いたときの値である。

(注10) 定量用質量数が妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認用質量数を用いて定量を行う。

4) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)に基づき作成している。

(4) その他の方法

前記(1)~(3)以外に適切な方法(特にクリーンアップ操作)があれば、実施してよい。なお、その他のクリーンアップ操作も含めて、クリーンアップ操作に関する留意点等については、平成24年度の調査結果(本編の91~93ページ)に記載している。

3.2 砒素

「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)(以下、「農用地土壌に係る測定方法」という)に定める方法により砒素を測定する。この砒素分析については、平成24年度に調査した農用地土壌試料中の結果を踏まえた追跡調査であり、試料は底質であるが、「農用地土壌に係る測定方法」によって砒素を測定する。

具体的には、下記に示す「3.2.1 試料液の調製」により試料液を調製した後、「3.2.2 検定の操作(砒素の分析方法)」により試料液中の砒素を分析し、「3.2.3 濃度の算出」により試料1kgに含まれる砒素の量mgとして濃度(mg/kg)を求める。

3.2.1 試料液の調製

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、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分に保つて30分間振り混ぜた後、直ちに乾燥ろ紙(日本工業規格5種Bのもの)でろ過する。

3.2.2 検定の操作（砒素の分析方法）

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

（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。

3.2.3 濃度の算出

3.2.2 で得た試料液中の砒素の量（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：土壌試料中の砒素の濃度（mg/kg）

Cs：3.2.2 で得た試料液中の砒素の濃度（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）。