

平成26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、①全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、③各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

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 (一般項目分析用)

試料中のCOD、全窒素、全リン、TOC及びpHの5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) の同族体を測定して、それぞれの同族体及びLASの濃度を求める (C10-LAS~C14-LASの各同族体及び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 (*)	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	
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		

(*)番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

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. 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、塩化メチル及びトルエンの3項目 (優先取組物質) 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等 (優先取組物質及びその他の物質) 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。

・詳細項目 (3項目)

ベンゼン、塩化メチル及びトルエン

・参照項目 (優先取組物質、その他の物質)

有害大気汚染物質 (優先取組物質) (8項目)

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、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン

有害大気汚染物質等 (優先取組物質以外) (32項目)

エチルベンゼン、塩化アリル、キシレン類(注2)、クロロベンゼン、四塩化炭素、
1,2-ジクロロエチレン(注2)、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、o-ジ
クロロベンゼン、p-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、
1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン、ブromoホ

ルム、ブロモメタン（臭化メチル）、クロロエタン、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(注2)、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)、1,1,1-トリクロロエタン、トリメチルベンゼン類(注2)、1,1-ジクロロエタン

(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26年度の調査に関する主な選定理由等は、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 ：一般項目 COD 全窒素 全燐 TOC pH	<ul style="list-style-type: none"> ・COD、全窒素、全燐及びpHについては、水質環境基準値が設定され、測定方法が規定されている。 ・TOCについては、JIS K 0102(工場排水試験方法)等に分析方法が規定されており、分析されることが多い。 ・参加機関からの要望の多い試料・項目である。
「高等精度管理調査」 模擬水質試料2 ：ニルフェノール 4-tert-オクチルフェノール LAS	<ul style="list-style-type: none"> ・前年度調査の結果を踏まえた追跡調査とする。 ・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-tert-オクチ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。
模擬大気試料 ：揮発性有機化合物 ・詳細項目 (ベンゼン、塩化メチル 及びトルエン) ・参照項目 (エチルベンゼン等)	<ul style="list-style-type: none"> ・ベンゼンについては、優先取組物質(環境基準項目)である。 ・塩化メチル及びトルエンについては、最近、優先取組物質に追加されている。 ・その他の項目(参照項目)については、優先取組物質として環境基準値又は指針値が設定されている物質を含む。 ・すべての項目とも、「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。

(注2)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。1,2-ジクロロエチレンは、cis-1,2-ジクロロエチレンとtrans-1,2-ジクロロエチレンの濃度の和とする。1,3-ジクロロプロペン、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。また、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。

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 (一般項目分析用)	ポリエチレン瓶 (約500 mL)	1	水溶液 塩化ナトリウム3 g/Lを含む
共通試料2 (注2)	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5 mL)	3	メタノール溶液
共通試料3 (注3)	模擬大気試料 (揮発性有機化合物 分析用)	キャニスター (約6 L)	1	人工空気(窒素、酸素)ベースのガス

(注1)共通試料1(模擬水質試料1)に関して、高濃度に調製しているので、分析に際しては必ず5(1)に示す方法に従って水で希釈して分析用試料を作成する。ただし、pHについては、分析に際しては希釈しない。

(注2)共通試料2(模擬水質試料2)については、高濃度に調製しているので、分析に際しては、必ず5(1)に示す方法に従って水で希釈して分析用試料を作成する。

(注3)共通試料3(模擬大気試料)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。

4. 分析方法

共通試料1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」という)により分析する。ただし、TOCについては、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する(TOCは、「水質環境基準告示」に規定されていない)。

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)(注)により分析する。

共通試料3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23年3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。

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)4-t-オクチルフェノールの測定方法は「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」(平成25年3月環水大発第1303272号)に規定されているが、ノニルフェノールとの同時分析は「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)に示されている。

【分析方法の概要】

(1) 模擬水質試料1(一般項目分析用)

分析方法	COD	全窒素	全燐	TOC	pH
滴定法	○				
吸光光度法-紫外吸光光度法 -硫酸ヒトランジウム還元法 -銅・カドミウム還元法		○ ○ ○			
吸光光度法-流れ分析法		○	○		
吸光光度法-ペルキソ二硫酸カリウム分解法 -硝酸-過塩素酸分解法 -硝酸-硫酸分解法			○ ○ ○		
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法 -赤外線式TOC自動計測法				○1 ○1	
ガラス電極法					○

(注)○：水質環境基準告示の方法（JIS K 0102 に規定する方法）

○1：JIS K 0102 に規定する方法

(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) 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）

分析方法	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法 (容器採取-GC/MS)	○

(注)○：大気環境基準告示の方法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

【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			
COD	1～8 mg/L:湖沼・海域	水質環境基準告示の方法	類型により 基準値は異 なる
全窒素	0.1～1 mg/L:湖沼・海域		
全燐	0.005～0.1 mg/L:湖沼・海域		
pH	6.5～8.5:河川・湖沼(水道1級) 7.8～8.3:海域(水産1級)		
TOC	—	JIS K 0102	
水質試料			
ノニルフェノール	例えば、1 μg/L:河川:類型生物A	水質環境基準告示の方法	定量下限 0.06 μg/L
LAS	例えば、30 μg/L:河川:類型生物A (環境基準)		0.1 μg/L
4-tert-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	定量下限 0.03 μg/L
大気試料			
ベンゼン	3 μg/m ³ (環境基準)	ベンゼン等による大気の汚染 に係る環境基準について	優先取組物 質
塩化メチル	—	有害大気汚染物質測定方法 マニュアル	優先取組物 質
トルエン	—		

5. 分析実施上の注意

(1)分析用試料の作成方法等

①共通試料1 (一般項目分析用、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。

COD、全窒素、全燐及びTOCの4項目を分析する場合には、試料を水で正確に20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。

ただし、pHについては、希釈せず、分析用試料とする。

②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1000 mLに試料を1 mL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。

③共通試料3 (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3. 1 (1) の3) -1を参照する。

送付先: 〒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 紀平

TEL 044(288)5130

送付期間：本実施要領が届いた後から9月30日まで

返送期間：試料採取容器が届いた後から10月20日まで

(2) 分析結果の表示

・ 共通試料1については、COD、全窒素、全燐及びTOCの4項目は上記(1)①で20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。

pHは試料を（希釈しない共通試料をそのまま）測定した値（pHは無単位）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)②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 ($\mu\text{g/L}$) 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、試料ガス 1 m^3 あたりの揮発性有機化合物の μg ($\mu\text{g/m}^3$) 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）。

(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の各同族体及び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2の異性体（参考値）及び共通試料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) 一般項目の分析方法（共通試料1）

共通試料1（模擬水質試料1）については、COD、全窒素、全燐及びTOCの4項目は、上記(1)①に示したように水で20倍に希釈して分析用試料を調製した後分析し、分析用試料中の濃度（mg/L）とする。

pHは共通試料1（模擬水質試料1）をそのまま（希釈しないで）分析する。ただし、pH測定による試料の汚染がないように注意し、試料の一部分をビーカー等にとって測定するとよい。また、pH測定後の試料液は、試料の瓶中へ戻さない。

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。分析対象項目は、COD、全窒素、全燐、TOCの4項目とpHであり、試料量には限りがあるため、多くの試料量が必要な分析方法を適用する場合には、注意する。

なお、「水質環境基準告示」の方法は平成26年3月に改正され、全窒素及び全燐に関して

流れ分析法が追加されており（詳細は推奨方法 1. 3及び1. 4を参照）、適用可能である。

(5) 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2）については、上記(1)(2)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。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」のとおりであり、4-ノニルフェノールの異性体（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、異性体の混合物であり、ガスクロマトグラフ法（GC/FID）によって13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）。

これらのノニルフェノール等は前年度に調査した項目であり、前年度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
模擬水質試料2	ノニルフェノール 4- <i>t</i> -オクチルフェノール LAS	<ul style="list-style-type: none"> ・精度の実態確認を行う（前年度はノニルフェノール及びC14-LAS等のばらつき大きい項目があった）。 ・回答数が増えると想定される（水質環境基準項目又は要監視項目に最近追加された項目であり、「これから分析を開始する」、「分析は行ったが報告しなかった機関があった」と考えられる）。 ・共存物質を含める（前年度は共存物質を含まない試料であった）。

(6) 揮発性有機化合物の分析方法（共通試料3）

共通試料3（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1）であり、13 Pa（約0.1 mmHg）程度以下に減圧する。

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（窒素、酸素）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。

分析対象項目のうち詳細項目（ベンゼン、塩化メチル及びトルエンの3項目）については、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（注2）、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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) で記入する。

(注1) 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2) 試料ガス調製時に添加していない項目(分析対象項目)がある。

(7) 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)

(1) 分析結果報告書

- 分析結果報告書 [1] 水質試料1 (COD)
- 分析結果報告書 [2] 水質試料1 (全窒素)
- 分析結果報告書 [3] 水質試料1 (全燐)
- 分析結果報告書 [4] 水質試料1 (TOC)
- 分析結果報告書 [5] 水質試料1 (pH)
- 分析結果報告書 [6] 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 [7] 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 [8] 大気試料 (揮発性有機化合物)

(2) チャート類 (GC/MSのSIMクロマトグラム等) (注2)

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。
- ・ノニルフェノールについては、GC/MSのSIMクロマトグラムの他に、組成比を求めた

ときのGC/FIDのクロマトグラム等（ピークに1～13の番号を付け、ベースラインの取り方がわかるもの）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。
- ・揮発性有機化合物については、詳細項目（3項目）のSIMクロマトグラムの他に、TIC（全イオンクロマトグラム）を提出する。

(3) 検量線(注2)

(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。

(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)はすべて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。

(注2) COD、pHについては、(2)チャート類及び(3)検量線を提出する必要はない。

8. 提出期限 (注)

(1) 水質試料1（一般項目）及び水質試料2（ノニルフェノール等）

ホームページへ記入：平成26年10月16日（木）

用紙へ記入：平成26年10月9日（木）（消印有効）

(2) 大気試料（揮発性有機化合物）

ホームページへ記入：平成26年11月13日（木）

用紙へ記入：平成26年11月6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分析結果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「<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26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（一般項目の分析）

分析対象項目は、COD、全窒素、全リン及びTOCの4項目とpHである。

COD、全窒素、全リン及びTOCの4項目については、実施要領5(1)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。これら4項目の分析結果は、調製した分析用試料中の濃度（mg/L）として求める。

pHについては、共通試料1（模擬水質試料1）を用いて（希釈しないで）分析する。

1. 1 COD

JIS K 0102の17による。

1. 2 全窒素

(1) 紫外吸光光度法

JIS K 0102の45.2による。

(2) 硫酸ヒドラジニウム還元法

JIS K 0102の45.3による。

(3) 銅・カドミウムカラム還元法

JIS K 0102の45.4による。

(4) 流れ分析法

JIS K 0102の45.6による（上記（1）又は（3）と同様な原理の流れ分析法による）。
具体的には、下記のいずれかの方法による（注）。

- ・ JIS K 0170-3の6.3.2 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法
- ・ JIS K 0170-3の6.3.3 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度FIA法
- ・ JIS K 0170-3の6.3.4 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法
- ・ JIS K 0170-3の6.3.5 ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度CFA法

（注）FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

1. 3 全リン

(1) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

JIS K 0102の46.3.1による。

(2) 硝酸-過塩素酸分解法

JIS K 0102の46.3.2による。

(3) 硝酸-硫酸分解法

JIS K 0102の46.3.3による。

(4) 流れ分析法

JIS K 0102の46.3.4による（上記（1）と同様な原理で加水分解又は酸化分解して磷酸イオンとした後、磷酸イオンをモリブデン青吸光光度法によって定量する流れ分析法による）。

具体的には、下記のいずれかの方法による（注）。

- ・ JIS K 0170-4の7.3.3 酸化分解前処理モリブデン青発色FIA法
- ・ JIS K 0170-4の7.3.5 酸化分解前処理モリブデン青発色CFA法

（注）FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

1.4 TOC

(1) 燃焼酸化-赤外線式TOC分析法

JIS K 0102の22.1による。

(2) 燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法

JIS K 0102の22.2による。

1.5 pH

(1) ガラス電極法

JIS K 0102の12.1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。すべての項目とも、実施要領5(1)②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」の付表による。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K0557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K8025に定めるもの(注2)

【アセトン】日本工業規格K8840に定めるもの(注2)

【ジクロロメタン】日本工業規格K8117に定めるもの(注2)

【硫酸ナトリウム(無水)】日本工業規格K8987に定めるもの(注2)

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

【混合標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$)】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1 mLを全量フラスコ100 mL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 $\mu\text{g/mL}$)】 ^{13}C 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 $\mu\text{g/mL}$) 及び ^{13}C 標識化4-t-オクチルフェノールサロゲート溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$) 各1 mLを全量フラスコ100 mLに採り、アセトンを標線まで加えたもの(注3)

【内標準原液 (1 mg/mL)】4-n-ノニルフェノール- d_{10} 標準品100 mgを全量フラスコ100 mL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 $\mu\text{g/mL}$)】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1 mLを全量フラスコ100 mL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0.5 mL及び内標準液0.5 mLを加え、約40°Cの水浴上で窒素ガスを緩やかに吹き付け、約0.5 mL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 ^{13}C 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- d_{10} 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10 mm、長さ30~50 mm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10~20 mLのものであつて、0.5 mL及び1 mL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20 mm、長さ約200 mm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、95 gを共栓三角フラスコに採り、かき混ぜながら水5 mL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15 g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2 cm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ダーカラムであつて、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0.25 mm、長さ30 m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ーン系固定相液体を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20～40 cm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

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10 mL及び水約10 mL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)②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500 mL）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0.5 mLを加え、固相カラムに加圧又は吸引により毎分流速5～10 mLで流下させる。（注9）

(b) 試料容器を水10 mL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1 mLにする。さらに硫酸ナトリウム（無水）約0.3 g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0.5～1 mL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）50 mLを毎分流速約1 mL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）100 mLを毎分流速約1 mL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5 mL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2～3 mL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0.5 mL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0.5 mL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1 μ L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

番号	物質名	定量用質量数 (確認用質量数)
1	4-(2,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	121 (163)
2	4-(2,4-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	135 (220)
3	4-(3,6-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	135 (107)
4	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	149 (191)
5	4-(2,5-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	135 (163)
6	4-(3,5-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	149 (191)
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサソ-2-イル)フェノール	135 (220)
8	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	163 (121)
9	4-(3,4-ジメチルヘプトン-3-イル)フェノール	149 (107)
10	4-(3,4-ジメチルヘプトン-4-イル)フェノール	163 (121)
11	4-(2,3-ジメチルヘプトン-2-イル)フェノール	135 (220)
12	4-(3-メチルオクタソ-3-イル)フェノール	191 (163)
13	4-(3,4-ジメチルヘプトン-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-ニルフェノール-d ₄		111 (224)
フェナントレン-d ₁₀		188 (186)
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 ($\mu\text{g/L}$) 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。

$$\text{試料中の各対象物質の濃度 } (\mu\text{g/L}) = (a - b) \times f \times n \times (1000/\text{試料量 (mL)})$$

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1 μm のガラス繊維ろ紙)で吸引ろ過し、ろ過材ごとビーカーに移してアセトン約10 mL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5 mL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(1 mol/L)で試料のpHを約3に調整し、サロゲート溶液0.5 mLを加えた後、塩化ナト

リウム30 g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50 mL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1 mL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°C 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°C 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°C 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 $\pm 20\%$ 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(FID)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 $1\mu\text{L}$ 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。

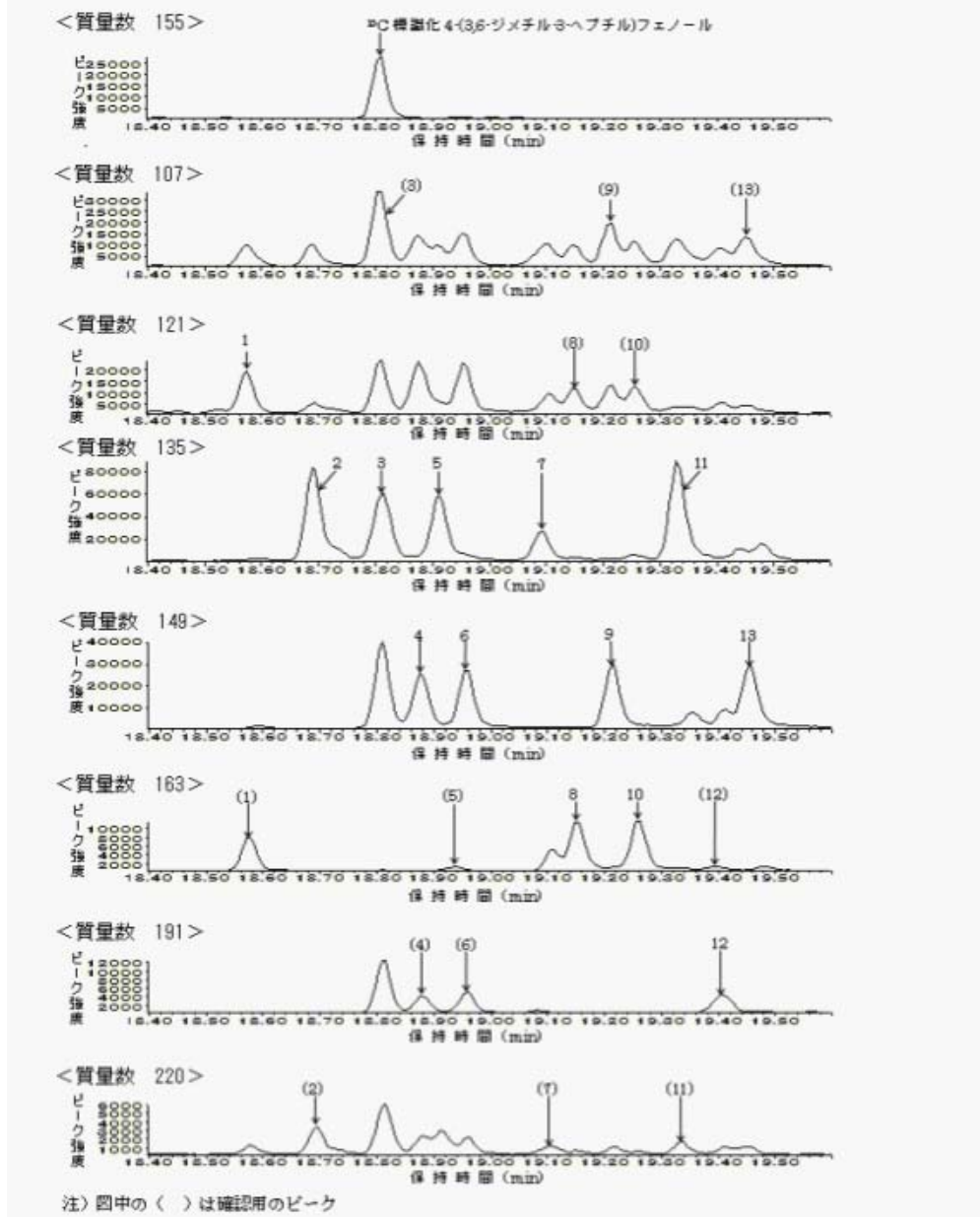
4) 検量線の作成

検量線標準液 $1\mu\text{L}$ 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」の付表及び「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。

別図 キャピラリーカラムにDB-5MS(長さ30m 内径0.25mm 膜厚0.25 μ m)を用いたときのクロマトグラム



(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」の付表による。

3. 大気試料

3. 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3-1 (GC/MS測定用質量数の例) に示すとおりである。

(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0.01 ppm以下、一酸化炭素0.05 ppm以下、二酸化炭素0.3 ppm以下、水分濃度2 ppm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 μL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、パーミエーションチューブで調製できるものはパーミエーションチューブを用いてもよい。

【標準原ガス(0.1 μg/mL)】市販のボンベ入り標準ガスを使用するが、市販されていないものでは標準物質を真空瓶で気化することにより標準原ガスを調製する。市販の標準ガス濃度はppm(μL/L)表示であるので、重量/体積濃度(μg/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(0.1 μg/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(0~0.1 ng/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(0.1 μg/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0~0.1 ng/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(200 kPa程度)で調製する(注2)。

【内標準物質】トルエン-d₈(ρ=0.943)、フルオロベンゼン(ρ=1.024)、クロロベンゼン-d₅(ρ=1.157)等を用いる。ここでρ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(0.1 μg/mL)、加湿内標準ガス(0.01 ng/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(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1 L程度のガラス製真空瓶に、単独又は混合で標準物質の100 mg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。マイクロシリンジで注入する場合には、針先の容積による誤差などで注入量が不正確になり、特に少ない注入量では注入誤差が大きくなるため、正確に注入するには、注入する標準物質の量のある程度多くし、エアサンドイッチ方式で注入すると良い。ただし注入する標準物質の量は、真空瓶で気化した各物質の分圧が蒸気圧を超えない量とする。また、注入前（標準物質を分取した状態）と注入後のマイクロシリンジを秤量し、注入した重量を正確に求めるとさらに精度が向上する。十分に気化、混合したガスを洗浄した試料採取容器を用いて1000倍に希釈し標準原ガスを調製する。ここまでの操作は1日のうちに行う。測定対象物質100 mg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 $v(\mu\text{L})=100/\rho$ (ρ 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。なお、極性の高い物質や高沸点物質の標準ガスを真空瓶により調製する場合、真空瓶内面に吸着し、設定濃度よりも実際に調製した濃度が低くなる可能性がある。

(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。希釈する時には、希釈により相対湿度が低くならないように注意する。

(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1 L程度のガラス製真空瓶に、内標準物質の100 mg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、混合したガスを洗浄した試料採取容器を用いて1000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(μL)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、シリカコーティング等）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300 kPa(約2200 mmHg)程度の加圧及び大気圧下で13 Pa(約0.1 mmHg)以下の減圧に耐えること。

【試料導入装置】（一例）

(a) ページ用ガス

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1～3 mm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、ポラスポリマービーズやカー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1～6 mm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250～500 μm ）、石英ビーズ（粒径250～500 μm ）、石英ウール又は不活性化処理したけい藻土（粒径250～500 μm ）等を充てんしたもの（注4）。

(c) クライオフォーカス部

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0.3~0.6 mm程度の熔融シリカ又は不活性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0.25~0.32 mm、長さ60 m程度の熔融シリカ製のものであって、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) キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）

(e) インターフェース部

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が得られるもの。

(g) 測定用質量数（定量用質量数及び確認用質量数）

表3-1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ー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。

表3-1 GC/MS測定用質量数の例

測定対象物質	定量用	確認用	備考	
ベンゼン	78	77	測定対象 詳細項目 (優先取組物質)	
塩化メチル	50	52		
トルエン	91	92		
トリクロロエチレン	130	132		参照項目 (優先取組物質)
テトラクロロエチレン	166	164		
ジクロロメタン	84	86		
アクリロニトリル	52	53		
塩化ビニルモノマー	62	64		
クロホルム	83	85		
1,2-ジクロロエタン	62	64		
1,3-ブタジエン	54	53		
エチルベンゼン	91	106	参照項目 (優先取組物質以外)	
塩化アリル	76	78		
キシレン類 (o、m、p-キシレン)	91	106		
クロロベンゼン	112	77		
四塩化炭素	117	119		
1,2-ジクロロエチレン (cis、trans-1,2-ジクロロエチレン)	96	98		
1,1-ジクロロエチレン	61	96		
1,2-ジクロロプロパン	63	62		
o-ジクロロベンゼン	146	148		
p-ジクロロベンゼン	146	148		
スチレン	104	103		
1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	85		
1,1,2-トリクロロエタン	99	85		
1,2,4-トリクロロベンゼン	180	182		
二臭化エチレン	107	109		
ブromホルム	173	171		
ブromメタン(臭化メチル)	94	96		
クロロエタン	64	66		
1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン (HCFC142b)	65	85		
クロロジフルオロメタン(HCFC22)	51	67		
ジクロロジフルオロメタン(CFC12)	85	87		
ジクロロテトラフルオロエタン (CFC114)	50	52		
2,2-ジクロロ-1,1-トリフルオロエタン(HCFC123)	85	133		
1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)	81	61		
1,3-ジクロロプロパン (cis、trans-1,3-ジクロロプロパン)	75	77		
1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)	83	85		
1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb)	167	100		
トリクロロトリフルオロエタン(CFC113)	151	153		
トリクロロフルオロメタン(CFC11)	101	103		
1,1,1-トリクロロエタン	97	99		
トリメチルベンゼン類 (1,2,4-, 1,3,5-トリメチルベンゼン)	105	120		
1,1-ジクロロエタン	63	65		
トルエン-d ₈	98			内標準物質
フルオロベンゼン	96			
クロロベンゼン-d ₅	117			

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、13 Pa(約0.1 mmHg)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で分析して測定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、13 Pa(約0.1 mmHg)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：〒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 紀平

TEL 044(288)5130

(3) 試料の採取

(a) （一財）日本環境衛生センターは、調製した模擬大気ガス（測定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) （一財）日本環境衛生センターは、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（測定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 μL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150 kPa）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ーコントローラにより行い、一定時間で濃縮を終了する。試料の濃縮量は、測定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）して測定対象物質を脱着し、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±10 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) 各測定対象物質毎の測定用質量数（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測定対象物質を脱着し、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) 検出された各測定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測定対象物質の量（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ーを設定する。

(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測定対象物質を脱着し、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 ）=10～300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測定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) 検出された測定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

縮した試料中の各測定対象物質の量 (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 100 mL）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、測定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）測定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、加湿ゼロガスで試料と同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測定対象物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出する。

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

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

n : 希釈倍率（希釈しなかった場合は n = 1）

A_s : 濃縮した試料中の各測定対象物質の量 (ng)

A_t : 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23年3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。