

# 平成27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)

#### a. 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分分析用)

試料中のアニオン3項目 (塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン) 及びカチオン5項目 (カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン) の8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. 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類分析用)

試料中のアルデヒド類2項目 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

#### b. 底質試料 (フタル酸エステル類分析用)

試料中のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジルの4項目を測定対象 (詳細項目) とする。また、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシルの5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。

(注)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27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」 模擬大気試料1 (模擬PM2.5抽出液試料) ：イオン成分 アニオン3項目 カチオン5項目	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アニオン3項目(塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)及びカチオン5項目(カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン)とも、「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)(第2版)」に規定されている。</li> <li>・また、アニオン3項目及びカチオン5項目は、「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」にも規定されている(降水の分析対象となっている)。</li> <li>・水溶液中のイオン成分は、参加機関において分析頻度の高い試料・項目である。なお、窒素類(硝酸イオン、アンモニウムイオン)については、水質環境基準又は排水基準に含まれ、測定方法が規定されている。</li> </ul>
「高等精度管理調査」 模擬大気試料2 (模擬捕集管吸着物試料) ：アルデヒド類2項目 ホルムアルデヒド アセトアルデヒド	<ul style="list-style-type: none"> <li>・前年度調査の結果を踏まえた追跡調査(有害大気汚染物質に関する調査)とする。</li> <li>・ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドとも、優先取組物質となっている。</li> <li>・また、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に規定されている。</li> <li>・アセトアルデヒドは特定悪臭物質であり、排出物質濃度について一定の許容限度が規定され、特定悪臭物質としての測定の方法も規定されている。</li> </ul>
底質試料 ：フタル酸エステル類	<ul style="list-style-type: none"> <li>・環境水等からの検出頻度が大きい。</li> <li>・「底質調査方法」(平成24年8月水・大気環境局)に規定する項目である。</li> <li>・また、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に規定されている。</li> <li>・フタル酸ジ-n-エチルキシルについては、水質の要監視項目であり、指針値が設定されている。</li> </ul>

### 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	模擬大気試料1(PM2.5抽出液試料) (イオン成分分析用)	ポリエチレン瓶 (約500 mL)	1	水溶液
共通試料2	模擬大気試料2(捕集管吸着物試料) (アルデヒド類分析用)	捕集管 (注1)	2	2,4-DNPH-シカ捕集管 (注2)にアルデヒド類等を吸着させたもの
共通試料3	底質試料 (フタル酸エステル類分析用)	ガラス製瓶 (約50 g)	1	乾燥した底質で150 μm (100メッシュ)のふるいを通過したもの

(注1)捕集管2個(A、B)が入っています。

(注2)2,4-DNPH-シカ捕集管：2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン-シカ捕集管

### 4. 分析方法

共通試料1(イオン成分の分析)については、「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)(第2版)」に定める方法により分析する。なお、試料は水溶液(模擬PM2.5抽出液)であり、降水の分析方法「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」又は排水の分析方法「JIS K 0102(工場排水試験方法)」(注1)に定める方法により分析してもよい。

共通試料2(アルデヒド類の分析)については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成23年環境省水・大気環境局大気環境課)に定める固相捕集の方法により分析する(注2)。

共通試料3(フタル酸エステル類の分析)については「底質調査方法」(平成24年8月環水大水120725002号、水・大気環境局)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(いずれもガスクロマトグラフ質量分析法)により分析する。なお、フタル酸エステル類のうちフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、「底質調査方法」等により試験液を調製した後、測定が可能であれば「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月環水規121号、環水管69号)に定めるガスクロマトグラフ法(ECD)により分析してもよい。

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)JIS K 0102に定める方法には、試料の濃度に対して適用が難しい分析方法も含まれていると考えられるので、感度等に留意して適用する。なお、硝酸イオン、アンモニウムイオンについては、水質環境基準・排水基準に含まれ、測定方法はJIS K 0102に定める方法からの適用となっている。

(注2)アセトアルデヒドについては、特定悪臭物質の測定の方法(昭和47年5月環境庁告示9号)も適用できる(「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」と類似する方法である)。

【分析方法の概要】

(1) 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分分析用)

分析方法	アニオン			カチオン		
	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン	カリウムイオン ナトリウムイオン*	マグネシウムイオン カルシウムイオン*	アンモニウムイオン
イオンクロマトグラフ法	○1	○2	○3	○1	○2	○3
吸光光度法		○3 * (インドフェノール青) (ナフチルエチレンジアミン) (フルボン) (流れ分析法)	○3 (クロム酸バリウム)			○2 ○3* (インドフェノール青) (流れ分析法)
フレイム原子吸光法				○2	○3	
フレイム光度法				○3		
ICP発光分光分析法					○3	
イオン電極法	○3					○3

(注)○1：PM2.5成分測定マニュアルに規定する方法

○2：湿性沈着モニタリング手引き書に規定する方法

○3：JIS K 0102 に規定する方法(滴定法及び重量法は省略している)

\*:硝酸イオンの分析方法：(インドフェノール青)は「還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法」を示す

(ナフチルエチレンジアミン)は「銅・カルシウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」を示す

(フルボン)は「フルボン吸光光度法」を示す

\*:アンモニウムイオンの分析方法：(インドフェノール青)は「インドフェノール青吸光光度法」を示す

\*:JIS K 0102ではカリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンはそれぞれカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムとなっている。

(2) 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類分析用)

分析方法	アルデヒド類	アセトアルデヒド
固相捕集-高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	○	
固相捕集-ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	○	○1(参考)
固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○	○1(参考)
固相捕集-高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	○	

(注)○：有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する固相捕集による方法

(高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS) については、本調査では高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (HPLC/MS/MS) を適用してもよい)

○1(参考)：特定悪臭物質の測定の方法 (昭和47年5月 環境庁告示9号)

敷地境界線における濃度の測定の方法 (アセトアルデヒド)

(3) 底質試料 (フタル酸エステル類分析用)

分析方法	フタル酸エステル類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○1 ○2
(参考:水質の要監視項目)ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○3
ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)	○3

(注)○1：「底質調査方法 (平成24年8月 環水大水120725002号、水・大気環境局) に規定する方法

○2：「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) に規定する方法

○3：「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月 環水規121号、環水管69号) に規定する方法 (フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析方法)

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
大気試料1 (PM2.5抽出液) イオン成分 アニオン3項目 カチオン5項目	— —	「大気中微小粒子状物質(PM 2.5)成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)」	硝酸イオン:水質環境基準:「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」(10mg/L) (注)
大気試料2 (捕集管吸着物) アルデヒド類 ホルムアルデヒド アセトアルデヒド	優先取組物質 (指針値なし)	有害大気汚染物質測定方法マニュアル	アセトアルデヒド:特定悪臭物質、排出濃度の許容限度(0.05~0.5 ppm)
底質試料 フタル酸エステル類	— —	・底質調査方法 ・外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル:水質の要監視項目指針値(0.06 mg/L)

(注)水質環境基準の他に、硝酸イオン、アンモニウムイオンでは、排水基準の項目「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」として規定されている。

## 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 (イオン成分分析用、模擬大気試料1: 模擬PM2.5抽出液試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

②共通試料2 (アルデヒド類分析用、模擬大気試料2: 模擬捕集管吸着物試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

③共通試料3 (フタル酸エステル類分析用、底質試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

### (2) 分析結果の表示

・共通試料1はPM2.5を採取したフィルターに水(大気1 m<sup>3</sup>に相当するフィルターに水1.5 mLの割合)を加えて抽出した試料液とし、分析結果は大気1 m<sup>3</sup>に含まれている各イオンの量 μg (μg/m<sup>3</sup>) (注1)として算出する。分析結果は、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は大気144 Lを捕集管1個に採取したとし、分析結果は大気1 m<sup>3</sup>に含まれている各アルデヒドの量 μg (μg/m<sup>3</sup>) (注2)として算出する。分析結果は、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3は底質試料(乾燥試料) 1kgあたりの各フタル酸エステル類の量 μg (μg/kg) (注3)として分析結果を算出する。分析結果は、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)20℃、1 atm(101.32 kPa)で大気中のPM2.5を採取したフィルターを水で抽出したと想定し、分析結果は大気中濃度とする。抽出方法は、大気1 m<sup>3</sup>に相当するフィルターに水1.5 mLの割合で添加して

試料液を調製したとする。したがって、イオン成分の「大気中の濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )」は「試料液中の濃度( $\text{mg}/\text{L}$ ) $\times 1.5$ 」となる。

(注2)20℃、1 atm(101.32 kPa)で大気を0.1 L/minで24時間採取したとして(144 Lを採取したとして)、分析結果は大気中濃度とする。したがって、アルデヒド類の「大気中の濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )」は「試料中の量( $\mu\text{g}$ ) $\times 1000/144$ 」となる。

(注3)別途測定した乾燥減量(水分)を用いて、乾燥試料あたりの濃度とする。フタル酸エステル類の「乾燥試料中の濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )」は「試料濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) $\times 100/(100 - \text{乾燥減量}(\%))$ 」となる。

### (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の分析については、測定回数1回以上2回以内とする(模擬捕集管吸着物試料は2個(A、B)あり、それぞれ分析して、なるべく2個の分析結果を報告する)。

共通試料3の分析については、詳細項目は測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の結果を報告する(注2)。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)イオン成分の分析方法(共通試料1)

共通試料1(模擬大気試料1)については、大気中のPM2.5をフィルターに捕集し、その中のイオン成分を水で抽出した溶液を想定したものである。試料液(模擬PM2.5抽出液)中の各イオンの濃度( $\text{mg}/\text{L}$ )を測定し、分析結果の報告では上記(2)に示したように、大気中の濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )とする。

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、アニオン3項目とカチオン5項目あり、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。

「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」では、イオン成分の分析方法(注)として(PM2.5試料が大量に採取できないことから少量で多種のイオンを測定できる)イオンクロマトグラフ法が示されている。イオンクロマトグラフ法以外でも、アンモニウムイオンではインドフェノール青吸光光度法、カルシウムイオン等の金属イオンではフレイム原子吸光法、その他の方法を用いることも可能である。本調査ではイオンクロマトグラフ法以外の方法を用いてもよい。イオンクロマトグラフ法以外の方法としては、降水の分析方法である「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」(注)、排水の分析方法である「JIS K 0102」等に示されている。

(注)分析方法については、下記を参照する。

「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)(第2版)」：<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-2.pdf>

「湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）」：[http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet\\_deposi/index.html](http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet_deposi/index.html)」

#### (5) アルデヒド類の分析方法（共通試料2）

共通試料2（模擬大気試料2）については、大気中のアルデヒド類を2,4-DNPH-シリカ捕集管に吸着し採取したものを想定した試料である。2,4-DNPH-シリカ捕集管1個に含まれている各アルデヒドの質量（ $\mu\text{g}$ ）を測定し、分析結果の報告では上記(2)に示したように、大気中の濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とする。通常の実験では、試料を採取していない捕集管を用いて空試験値を測定するが、空試験値用の捕集管は送付していないため、捕集管にもとづく空試験値は無視する。

2,4-DNPH-シリカ捕集管の試料は2個（A、B）あり、それぞれを分析して、なるべく分析結果2個を報告する。なお、アルデヒド類の分析方法は次に示すように各種あり、試料により分析方法を変えて、分析方法ごとに1個ずつの分析結果を報告してもよい。

分析方法については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に定める方法に従う。試料は固相捕集されたものであり、高速液体クロマトグラフ法（HPLC）、ガスクロマトグラフ法（GC/FTD）、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）又は高速液体クロマトグラフ質量分析法（HPLC/MS）の適用となっている（HPLC/MSとしては、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（HPLC/MS/MS）を適用してもよい）。ただし、適用する分析方法により試験液（HPLC等で測定する溶液）の調製方法が異なることがあるので注意する。詳細は、推奨方法2を参照する。

#### (6) フタル酸エステル類の分析方法（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から調製したものである。汚染された場所で採取した底質であるので、測定においては注意する。また、試料中の水分は少ないため、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、試料のはかり取りは、通常の実験試料より少なくする（注1）。

試料中のフタル酸エステル類の濃度については、上記(2)に示したように試料中の乾燥減量（水分）を別途測定し、乾燥試料あたりの濃度（単位 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）で報告する。乾燥減量の測定は、「底質調査方法」（注2）にもとづき、105～110℃で乾燥して行うとよい。なお、フタル酸エステル類については、低濃度の項目も想定され、検出された場合には「分析結果」を記入し、検出されない場合には「検出下限値」を記入する。

分析方法については、「底質調査方法」（注2）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」（注2）に従って、溶媒抽出した後、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）により測定する（項目により測定可能であれば、ガスクロマトグラフ質量分析法に変えてガスクロマトグラフ法（GC/ECD）（注2）で測定してもよい）。

（注1）「底質調査方法」や「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となっており、今回のように水分の少ない底質でののはかり取りは少なくなる。例えば、湿泥でののはかり取り量20 gは、水分（乾燥減量）80%と想定した場合、乾泥4 gに相当する。

（注2）分析方法については、下記を参照する。

「底質調査方法」：<http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/index.html>」

「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/manua>

[1199810/water.html](http://www1199810/water.html)」

「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」  
：「<http://www.env.go.jp/hourei/05/000108.html>」

## (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には、用紙へ記入する。ただし、大気試料1（PM2.5抽出液試料）及び大気試料2（捕集管吸着物試料）については、複数の分析方法による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 ] 大気試料1（PM2.5抽出液試料）（アニオン成分）  
（イオンクロマトグラフ法）（注2）

分析結果報告書 [ 2 ] 大気試料1（PM2.5抽出液試料）（アニオン成分）  
（イオンクロマトグラフ法以外）（注2）

分析結果報告書 [ 3 ] 大気試料1（PM2.5抽出液試料）（カチオン成分）  
（イオンクロマトグラフ法）（注2）

分析結果報告書 [ 4 ] 大気試料1（PM2.5抽出液試料）（カチオン成分）  
（イオンクロマトグラフ法以外）（注2）

分析結果報告書 [ 5 ] 大気試料2（捕集管吸着物試料）（アルデヒド類）（注3）

分析結果報告書 [ 6 ] 大気試料2（捕集管吸着物試料）（アルデヒド類）（注3）

分析結果報告書 [ 7 ] 底質試料（フタル酸エステル類）

### (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（ピークの同定や積分の状況が分かるもの）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。

### (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。



(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)イオンクロマトグラフ法と他の方法の2方法の結果報告等を可能としている。イオンクロマトグラフ法で測定した場合には分析結果報告書〔1〕〔3〕に、他の方法では分析結果報告書〔2〕〔4〕に記入する。なお、ひとつの方法の場合には、どちらか一方の分析結果報告書に記入する。

(注3)2方法の結果報告等を可能としている。ひとつの方法では分析結果報告書〔5〕に、他の方法では分析結果報告書〔6〕に記入する。

## 8. 提出期限 (注)

- (1) 大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分)  
大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類)
  - ・ ホームページへ記入：平成27年10月15日 (木)
  - ・ 用紙へ記入：平成27年10月 8日 (木) (必着)
- (2) 底質試料 (フタル酸エステル類等)
  - ・ ホームページへ記入：平成27年11月12日 (木)
  - ・ 用紙へ記入：平成27年11月 5日 (木) (必着)

(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.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」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、単位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) 「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「本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、「本調査に関するアンケート」については、用紙への記入も可能です。
- (6) ホームページ「<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」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27年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

### 1. 大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分の分析)

分析対象項目は、アニオン3項目（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）及びカチオン5項目（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）の8項目である。

試料液は大気中のPM2.5をフィルターに捕集してその中のイオン成分を水で抽出した溶液を想定したものであり、分析結果は大気中のイオン濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とする。ただし、大気中の濃度は、大気1  $\text{m}^3$ あたり水1.5 mLの割合で水を添加して抽出した試料液と想定して算出する。

#### 1. 1 アニオン成分 (塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)

##### (1) イオンクロマトグラフ法 (塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)

ここに示す方法は、「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法 (イオンクロマトグラフ法) (第2版)」に定める方法を主としている。PM2.5成分測定マニュアル以外でのイオンクロマトグラフ法としては、「湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)」又は「JIS K 0102」を参照するとよい。

##### 1) 試薬

【超純水】蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象イオンが不純物として含まれないこと。

【アニオン分析用溶離液】使用する溶離液は、装置の種類及び分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によって異なる。溶離液は以下に示す条件を満たしていることが望ましい。

- ① 充填剤に対して不活性である。
- ② 測定するイオン種成分の分離に適切である。
- ③ 検出器での検出に適している。
- ④ サプレッサを用いる場合は、その機能が十分に満足される。
- ⑤ 測定するイオン種成分を不純物として含まない。
- ⑥ 長時間化学的に安定である。

分離の確認には、溶離液を一定の流量（例えば、1~2 mL/min）で流し、陰イオン混合標準液 [(10  $\mu\text{gCl}^-$ 、10  $\mu\text{gNO}_3^-$ 、10  $\mu\text{gSO}_4^{2-}$ )/mL] の一定量をイオンクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陰イオンが分離（分離度1.3以上）できるものを用いる。また、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

【化学的サプレッサ用再生液】主にサプレッサは電氣的サプレッサと化学的サプレッサの2種類に大別できる。電氣的サプレッサの場合は再生液を必要としないが、化学的サプレッサを用いる場合、再生液は装置の種類及びサプレッサの種類によって異なる。

【アニオン分析用標準原液 (1 mg/mL)】計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は以下を参考にする。

- ① 塩化物イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ600°Cで約1

時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100%に対して1.648 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

#### ②硝酸イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8548に規定する硝酸カリウムをあらかじめ $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で約2時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その1.63 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

#### ③硫酸イオン標準原液 (1 mg/mL)

JIS K 8962に規定する硫酸カリウムを約 $700^\circ\text{C}$ で約30分加熱し、デシケータ中で放冷する。その1.815 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

【アニオン混合標準液 [(0.01 mgCl<sup>-</sup>、0.05 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、0.1 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/mL]】塩化物イオン標準原液(1 mgCl<sup>-</sup>/mL) 1.0 mL、硝酸イオン標準原液 (1 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mL) 5.0 mL及び硫酸イオン標準原液 (1 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/mL) 10.0 mLをそれぞれ全量フラスコ100 mLにとり、超純水を標線まで加える。使用時に調製する。

## 2) 器具及び装置

### 【アニオン分析用イオンクロマトグラフ】

イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサを組み合わせた方式のもの、分離カラム単独の方式のものいずれでもよいが、次に掲げる条件を満たすもので、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどのイオン類が分離定量できるもの。

#### (a)送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。

#### (b)分離カラム

合成樹脂製又はステンレス鋼製のものに、強塩基性陰イオン交換体(表層被覆形又は全多孔性シリカ形など)を充てんしたもの。

#### (c)検出器

電気伝導度検出器。測定するイオンによっては分光光度検出器等の他の検出器の使用も可能である。

#### (d)サプレッサ

溶離液中の陽イオンを水素イオン(H<sup>+</sup>)に交換し、検出器におけるバックグラウンド濃度を下げるために使われる器具であり、陽イオン交換膜で構成されたもの又は同様な性能を持った陽イオン交換体を充填したもの。再生液を流す方式(化学的サプレッサ)のほか、膜の外側に電極をつけた電気透析形や電解形(電氣的サプレッサ)もある。

#### (e)記録部

機器付属のコンピュータ、またはペンレコーダなど。

## 3) 操作

### (1) 分析条件の設定と機器の調整

アニオン分析の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にし、適宜設定する。

使用カラム：イオン交換樹脂 (内径4.0 mm、長さ25 cm)

移動相：炭酸水素ナトリウム溶液 (1.7 mmol/L)-炭酸ナトリウム溶液 (1.8 mmol/L)  
流量：1.5 mL/min  
試料注入量：25  $\mu$ L  
カラム温度：40 $^{\circ}$ C  
サプレッサ：電気透析形  
検出器：電気伝導度検出器 (30 $^{\circ}$ C)

## (2) 試料液の分析

- (a) イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1~2 mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。
- (b) 試料液又は標準液の一定量（例えば、50~200  $\mu$ Lの一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。
- (c) クロマトグラム上の塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを読み取る。
- (d) 検量線から試料液中の塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度 (mg/L) を求める。

## 4) 検量線の作成

アニオン混合標準液 [(0.01 mgCl<sup>-</sup>、0.05 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、0.1 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)/mL] 0.5~10 mLを段階的に全量フラスコ100 mLにとり、超純水を標線まで加える。また、このときゼロ（ブランク）を作成する。この標準系列について(2)の(a)~(c)の操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを読み取る。

各イオンの濃度とそれぞれのイオンに相当する指示値（ピーク面積又はピーク高さ）との関係線を作成する。検量線の作成は、試料液の測定時に毎回行う。

なお、検量線の濃度範囲については上記の限りではなく、試料液の濃度に合わせて適宜設定する。

また、最小二乗法による回帰式（検量線）は、通常では切片が得られる形 ( $y=ax+b$  : aは傾き、bは切片) で求められるが、このように求めた検量線では、環境試料のように濃度範囲が広いほど、高濃度域の測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、低濃度域では検量線の信頼性が低下し、測定値の誤差が大きくなりやすい。この問題を回避するためには、①低濃度側、高濃度側それぞれの検量線を作成する等、誤差が広がらない濃度範囲内で検量線とする、②濃度ゼロに相当する標準液を5回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、傾きだけを最小二乗法を用いて求めて検量線を作成する、等の方法が有効である。

## 5) 結果の算出

3) の(2)の(d)で得られた試料液中の各イオンの濃度 (mg/L) から大気中の濃度 ( $\mu$ g/m<sup>3</sup>) を算出する(注)。

$$\text{大気中の濃度 } (\mu\text{g/m}^3) = \text{試料液中の濃度 } (\text{mg/L}) \times \frac{1.5}{1} \quad (\text{注})$$

(注)大気中の濃度は、大気1m<sup>3</sup>あたり水1.5mLの割合で水を添加して抽出した試料液と想定して算出す

る。

## 6) その他

この方法は、主として「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法 (イオンクロマトグラフ法) (第2版)」に定める方法にもとづき作成している。

### (2) 吸光光度法 (硝酸イオン、硫酸イオン)

#### ・硝酸イオン

還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法：JIS K 0102の43.2.1による

銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法：JIS K 0102の43.2.3による

流れ分析法：JIS K 0102の43.2.6による

#### ・硫酸イオン

クロム酸バリウム吸光光度法：JIS K 0102の41.1による

### (3) イオン電極法 (塩化物イオン)

JIS K 0102の35.2による。

## 1. 2 カチオン成分 (カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

### (1) イオンクロマトグラフ法 (カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

ここに示す方法は、「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法 (イオンクロマトグラフ法) (第2版)」に定める方法を主としている。PM2.5成分測定マニュアル以外のイオンクロマトグラフ法としては、「湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)」又は「JIS K 0102」を参照するとよい(注1)。

(注1)イオンクロマトグラフ法以外でも、アンモニウムイオンではインドフェノール青吸光光度法、金属イオンではフレイム原子吸光法等の金属分析機器を用いることも可能であるが、PM2.5試料が大量に採取できないことから少量で多種のイオンを測定できるイオンクロマトグラフ法が「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」として示されている。

本調査では、イオンクロマトグラフ法以外の方法として、吸光光度法やフレイム原子吸光法等を用いてもよい。

## 1) 試薬

【超純水】蒸留、イオン交換したもので、JIS K 0557に規定する試薬類の調製、微量分析の試験等に用いるものを使用すること。測定対象イオンが不純物として含まれないこと。

【カチオン分析用溶離液】溶離液は、装置の種類及び分離カラムに充てんした陽イオン交換体の種類によって異なる。溶離液は以下に示す条件を満たしていることが望ましい。

①充填剤に対して不活性である。

- ②測定するイオン種成分の分離に適切である。
- ③検出器での検出に適している。
- ④サプレッサを用いる場合は、その機能が十分に満足される。
- ⑤測定するイオン種成分を不純物として含まない。
- ⑥長時間化学的に安定である。

分離を確認するには、溶離液を一定の流量（例えば、1~2 mL/min）で流し、カチオン混合標準液 [(10 μgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、10 μgNa<sup>+</sup>、10 μgK<sup>+</sup>、10 μgMg<sup>2+</sup>、10 μgCa<sup>2+</sup>) /mL] の一定量をイオンクロマトグラフの分離カラムに注入し、クロマトグラムを求め、それぞれの陽イオンが分離（分離度1.3以上）できるものを用い、定期的に分離カラムの性能を確認するとよい。

【化学的サプレッサ用再生液】主にサプレッサは電氣的サプレッサと化学的サプレッサの2種類に大別できる。電氣的サプレッサの場合は再生液を必要としないが、化学的サプレッサを用いる場合、再生液装置の種類及び除去カラムの種類によって再生液が異なる。

【カチオン分析用標準原液（1 mg/mL）】計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液を用いる。標準液を自家作製する場合は以下を参考にする。

①アンモニウムイオン標準原液（1 mg/mL）

JIS K 8116に規定する塩化アンモニウムをデシケータ中（JIS K 8228に規定する過塩素酸マグネシウムを入れたもの）で16時間以上放置し、その2.97 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

②ナトリウムイオン標準原液（1 mg/mL）

JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ600 °Cで約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する。NaCl 100%に対して2.542 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

③カリウムイオン標準原液（1 mg/mL）

JIS K 8121に規定する塩化カリウムを500~600°Cで約1時間加熱し、デシケータ中で放冷する。その1.9072 gをとり、少量の超純水に溶かし、全量フラスコ1000 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。

【カチオン混合標準液 [(0.01 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、0.01 mgNa<sup>+</sup>、0.01 mgK<sup>+</sup>、0.01 mgMg<sup>2+</sup>、0.01 mgCa<sup>2+</sup>) /mL]】アンモニウムイオン標準原液（1mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/mL）1.0 mL、ナトリウムイオン標準原液（1 mgNa<sup>+</sup>/mL）1.0 mL、カリウムイオン標準原液（1 mgK<sup>+</sup>/mL）1.0 mL、マグネシウムイオン標準原液（1 mgMg<sup>2+</sup>/mL）1.0 mL及びカルシウムイオン標準原液（1 mgCa<sup>2+</sup>/mL）1.0 mLをそれぞれ全量フラスコ100 mLに移し入れ、超純水を標線まで加える。使用時に調製する。

## 2) 器具及び装置

### 【カチオン分析用イオンクロマトグラフ】

イオンクロマトグラフは、分離カラムとサプレッサを組み合わせた方式のもの、分離カラム単独の方式のものいずれでもよいが、次に掲げる条件を満たすもので、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンなどのイオン類が分離定量できるもの。

#### (a)送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。

#### (b) 分離カラム

ステンレス鋼製又は合成樹脂製のものに、陽イオン交換体（表層被覆形又は全多孔性シリカ形など）を充てんしたものの。

#### (c) 検出器

電気伝導度検出器

#### (d) サプレッサ

溶離液中の陰イオンを水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)に交換し、検出器におけるバックグラウンド濃度を下げするために使われる器具であり、陰イオン交換膜で構成されたもの又は同様な性能を持った陰イオン交換体を充填したもの。再生液を流す方式（化学的サプレッサ）のほか、膜の外側に電極をつけた電気透析形や電解形（電氣的サプレッサ）もある。

#### (e) 記録部

機器付属のコンピュータ、またはペンレコーダなど。

### 3) 操作

#### (1) 分析条件の設定と機器の調整

カチオン分析の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にし、適宜設定する。

使用カラム：イオン交換樹脂（内径4.0 mm、長さ25 cm）

移動相：メタンスルホン酸溶液（20 mmol/L）

流量：1.0 mL/min

試料注入量：25 μL

カラム温度：40℃

サプレッサ：電気透析形

検出器：電気伝導度検出器（30℃）

#### (2) 試料液の分析

(a) イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1~2 mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

(b) 試料液又は標準液の一定量（例えば、50~200 μLの一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

(c) クロマトグラム上のアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを読み取る。

(d) 検量線から試料液中のアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの濃度（mg/L）を求める。

### 4) 検量線の作成

カチオン混合標準液 [(0.01 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、0.01 mgNa<sup>+</sup>、0.01 mgK<sup>+</sup>、0.01 mgMg<sup>2+</sup>、0.01 mgCa<sup>2+</sup>)/mL] 0.5~10 mLを段階的に全量フラスコ100 mLにとり、超純水を標線まで加える。またこのときゼロ（ブランク）標準液も作製する。この標準系列について(2)の(a)~(c)の



操作を行ってそれぞれのイオンに相当するピークについて、ピーク面積又はピーク高さを読み取る。

各イオンの濃度とそれぞれのイオンに相当する指示値（ピーク面積又はピーク高さ）との関係線を作成する。検量線の作成は、試料液の測定時に毎回行う。

なお、検量線の濃度範囲については上記の限りではなく、測定溶液の濃度に合わせて適宜設定する。また、1. 1の(1)の3)の(3)で示した検量線の一般的な注意事項の他に、カチオン分析の場合、アンモニウムイオンでは解離平衡の関係から検量線は曲線となるが、分析装置に付属する解析ソフトではこの曲線に適応した検量線を描けない場合があり、濃度範囲が広いほど検量線と実際の指示値がかけ離れ、いわゆる相関係数が悪くなることもある。このような場合には検量線の濃度範囲を狭くしてその範囲内で測定溶液を定量するなど注意が必要である（注2）。

（注2）解離平衡の関係に基づいて、指示値を横軸（x）に、濃度を縦軸（y）にとり、最小二乗法により二次式近似した検量線を作成する方法もある。

## 5) 結果の算出

3)の(2)の(d)で得られた試料液中の各イオンの濃度（mg/L）から大気中の濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を算出する（注3）。

$$\text{大気中の濃度（}\mu\text{g}/\text{m}^3\text{）} = \text{試料液中の濃度（mg/L）} \times \frac{1.5}{1} \quad (\text{注3})$$

（注3）大気中の濃度は、大気1 $\text{m}^3$ あたり水1.5mLの割合で水を添加して抽出した試料液と想定して算出する。

## 6) その他

この方法は、主として「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法（イオンクロマトグラフ法）（第2版）」に定める方法にもとづき作成している。

### (2) インドフェノール青吸光光度法（アンモニウムイオン）

ここに示す方法は、降水の分析方法「湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）」を主としている。この方法以外のインドフェノール青吸光光度法としては、JIS K 0102の42.2を参照するとよい。なお、流れ分析法については、JIS K 0102の42.6（JIS K 0170-1）を参照するとよい。

#### 1) 試薬

【純水】蒸留水又はイオン交換水（精製直後のものを使用する）。

【次亜塩素酸ナトリウム溶液】5.25%次亜塩素酸ナトリウム溶液を250 mLを純水で500 mLに希釈する。

【アルカリ性フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液】水酸化ナトリウム3.5 g + 脱イオン化直後のフェノール8.5 mL + ニトロプルシドナトリウム0.04 gを100 mLの純水に溶かしたもの。溶液は4℃の冷蔵保存する。使用期限は1週間以内である。

【アンモニウムイオン標準原液（1000 mg/L ; 55.6 mmol/L）】

トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する。

【アンモニウムイオン標準液 (5 mg/L ; 277  $\mu$  mol/L)】

アンモニウムイオン標準原液を純水で200倍希釈する。

## 2) 器具及び装置

【吸光光度計】吸光光度計は、光源部、波長選択部（分光部）、試料室、測光部からなる

(a) 光源部

タングステンランプ

(b) 波長選択部

回折格子を備えた分光器

(c) 測光部

吸光光度検出器で、波長630 nmに設定したもの

(d) 50°Cに保てる恒温水槽

## 3) 操作

(1) 吸光光度計の分析条件の設定と機器の調整

吸光光度計の分析条件として、以下に一般的な条件を例示する。これを参考にして適宜設定する。

光源部

タングステンランプ

検出部

光電子増倍管、充電器、フォトダイオード、光電管等（波長630 nm）

(2) 試料液の分析

(a) 試料液5 mLを共栓付試験管（25 mL）にとり、純水15 mLを加える。

(b) アルカリ性フェノール-ニトロプルシドナトリウム溶液0.5 mLを加えてガラス栓をして振り混ぜる。

(c) 次亜塩素酸ナトリウム溶液0.5 mLを加え、ガラス栓をして振り混ぜる。

(d) 試験管を50°Cに設定した恒温水槽中に入れ2時間加熱する。

(e) この溶液の一部を吸収セルに移し、波長630 nm付近の吸光度を測定する。

(f) ブランク試験として水20 mLを用いて、(b)～(e)の操作をして得た吸光度を用いて(e)の吸光度を補正し、あらかじめ作成した検量線から試料液中のアンモニウムイオンの濃度 (mg/L) を求める。

4) 検量線の作成

(a) アンモニウムイオン標準液を0.5～5 mg/Lを段階的に共栓付試験管にとり、純水を加えて20 mLとする。

(b) 3) の(2)の(b)～(e)の操作をして吸光度を測定する。

(c) ブランク試験として水20 mLを用いて、3) の(2)の(b)～(e)の操作をして得られた吸光度を用いて(b)の吸光度を補正する。

(d) (a)の試験管中のアンモニウムイオンの濃度とその濃度に対する(C)の吸光度の関係から検量線を作成する。

## 5) 結果の算出

3) の(2)の(f)で得られた試料液中のアンモニウムイオンの濃度 (mg/L) から大気中の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を算出する(注)。

$$\text{大気中の濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{試料液中の濃度 } (\text{mg}/\text{L}) \times \frac{1.5}{1} \quad (\text{注})$$

(注)大気中の濃度は、大気1 $\text{m}^3$ あたり水1.5mLの割合で水を添加して抽出した試料液と想定して算出する。

## 6) その他

この方法は、主として「湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)」に定める方法にもとづき作成している。

### (3) フレーム原子吸光法 (カリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

ここに示す方法は、降水の分析方法である「湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)」に定める方法を主としている。この方法以外のフレーム原子吸光法としては、JIS K 0102 の49.2 (カリウム)、48.2 (ナトリウム)、51.2 (マグネシウム)、50.2 (カルシウム) を参照するとよい。

#### 1) 試薬

【純水】蒸留水又はイオン交換水。

【硝酸】試薬特級又は市販の原子吸光測定用や精密分析用規格あるいはそれと同等の純度のもの。

【塩化セシウム溶液 (Cs ; 5 g/L)】塩化セシウム6.33 gを純水に溶かして1000 mLとする。

【ランタン溶液 (La ; 0.5 g/L)】酸化ランタン0.293 gを塩酸 (1+1) 500 mLを加えて溶かす。市販の原子吸光分析用のランタン溶液を希釈して使用することもできる。

【ナトリウムイオン標準原液 (1000 mg/L ; 43.5 mmol/L)】トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する。ポリエチレン瓶に保存する。

【ナトリウムイオン標準液 (10 mg/L ; 435.0  $\mu\text{mol}/\text{L}$ )】ナトリウムイオン標準原液を純水で100倍希釈する。使用時に調製する。

【カリウムイオン標準原液 (1000 mg/L ; 25.58 mmol/L)】トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する。ポリエチレン瓶に保存する。

【カリウムイオン標準液 (10 mg/L ; 255.8  $\mu\text{mol}/\text{L}$ )】カリウムイオン標準原液を純水で100倍希釈する。使用時に調製する。

【カルシウムイオン標準原液 (1000 mg/L ; 25.0 mmol/L)】トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する。ポリエチレン瓶に保存する。

【カルシウムイオン標準液 (40 mg/L ; 1000  $\mu\text{mol}/\text{L}$ )】カルシウムイオン標準原液10 mLを全量フラスコ (250 mL) にとり、塩酸 (1+1) 5 mLを加えた後、水を標線まで加える。

【マグネシウムイオン標準原液 (1000 mg/L ; 41.1 mmol/L)】トレーサビリティの保証された市販の標準液を使用する。ポリエチレン瓶に保存する。

【マグネシウムイオン標準液 (4 mg/L ; 164.5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ )】マグネシウムイオン標準原液を

水で10倍希釈し、その10 mLを全量フラスコ（250 mL）にとり、塩酸（1+1）5 mLを加えた後、水を標線まで加える。

## 2) 器具及び装置

【フレイム原子吸光分析装置】フレイム原子吸光分析装置は、光源部、フレイム原子化部、波長選択部、測光部からなる

### (a) 光源部

測定対象金属の中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式のものでは重水素ランプも同時に装着）

### (b) フレイム原子化部

予混合バーナ

### (c) 波長選択部

回折格子を備えた分光器

### (d) 測光部

検出器は光電子増倍管、光電管又は半導体検出器

### (e) バックグラウンド補正

連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等、いずれかのもの

## 3) 操作

### (1) フレイム原子吸光分析装置の分析条件の設定と機器の調整

フレイム原子吸光分析条件の一例を以下に示す。

分析線波長：K(766.5 nm)、Na(589.6 nm)、Mg(285.2 nm)、Ca(422.7 nm)

ランプ電流：10 mA

ガス流量：K、Na、Mg 空気-アセチレン通常炎

Ca 空気-アセチレン還元炎

バーナ位置：高さ8～10 mm

### (2) 試料液の分析

#### (2)-1 カリウムイオン、ナトリウムイオン

(a) 試料液4 mLをポリエチレン製容器（10 mL程度）にとり、塩化セシウム溶液（Cs；5 g/L）を2 mLを加え混和する（注1）。

(b) (a)の溶液を空気-アセチレンフレイムを用いた原子吸光分析装置のネブライザーからフレイム中に噴霧し、各測定対象物質の分析線波長の吸光度を測定する（注2）。

(c) ブランク試験として水を用いて(a)～(b)の操作を行って、試料液について得た吸光度を補正する。

(d) あらかじめ作成した検量線から試料液中の測定対象物質の濃度（mg/L）を求める。

#### (2)-2 マグネシウムイオン、カルシウムイオン

(a) 試料液5 mLを10 mL共栓付試験管にとり、ランタン溶液（La；0.5 g/L）を1 mLを加え混和する（注3）。

(b) (a)の溶液を空気-アセチレンフレイムを用いた原子吸光分析装置のネブライザーからフレイム中に噴霧し、各測定対象物質の分析線波長の吸光度を測定する（注2）。

(c) ブランク試験として水を用いて (a)～(b) の操作を行って、試料液について得た吸光度を補正する。

(d) あらかじめ作成した検量線から試料液中の測定対象物質の濃度 (mg/L) を求める。

#### 4) 検量線の作成

(a) 各測定対象物質の標準液の適量を全量フラスコ (100 mL) にとり、純水を標線まで加えて標準濃度系列を調製する。標準濃度系列は濃度0を含めて6種類以上とする。

(b) 各濃度系列に対してそれぞれカリウム、ナトリウムでは 3) の(2)-1の(a)～(c)、マグネシウム、カルシウムでは 3) の(2)-2の(a)～(c) の操作を行い、各測定対象物質の量と吸光度の関係をプロットして検量線を作成する。検量線の作成は試料液測定時に行う。

(注1)カリウム、ナトリウムの分析に際して、両元素が相互に干渉し正の誤差を生じる場合がある。この場合には、干渉抑制剤としてよりイオン化電圧の低いセシウムを添加することによって干渉を抑制できる。

通常の降水では、ナトリウム濃度がカリウム濃度に比べて多量に含まれているので、ナトリウムの分析に対してカリウムの干渉は無視できる場合が多い。しかし、カリウムの分析値に対しては、ナトリウムによる干渉の影響がある場合が多いので、セシウムを添加した方がよい。この場合の目安は、降水試料4 mLに対して、塩化セシウム溶液 (Cs; 5 g/L) を2 mL添加する。セシウム溶液を添加する場合は、検量線作成時において試料液と同じ条件になるように標準液にもセシウム溶液を添加する。

(注2)カルシウムは還元炎で測定し、マグネシウムはカリウム、ナトリウムと同様に通常炎で測定する。

(注3)カルシウム、マグネシウムの分析に際して、アルミニウム等の共存物質による影響を受ける。實際上、降水に含まれるイオン成分の濃度は低いことが多く、特にマグネシウムの分析では影響を受けないことが多い。しかし、カルシウムの分析ではアルミニウムが共存しても吸光度が著しく減少するので、干渉抑制剤としてランタンの添加は不可欠である。この場合の目安は、降水試料5 mLに対して、ランタン溶液 (La; 0.5 g/L) を1 mL添加する。ランタン溶液を添加する場合は、検量線作成時において試料液と同じ条件になるように標準液にもランタン溶液を添加する。

#### 5) 結果の算出

3) の(2)の(f) で得られた試料液中の各イオンの濃度 (mg/L) から大気中の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を算出する(注4)。

$$\text{大気中の濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{試料液中の濃度 (mg/L)} \times \frac{1.5}{1} \quad (\text{注4})$$

(注4)大気中の濃度は、大気1 $\text{m}^3$ あたり水1.5mLの割合で水を添加して抽出した試料液と想定して算出する。

#### 6) その他

この方法は、主として「湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)」に定める方法にもとづき作成している。

### (4) フレーム光度法 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

JIS K 0102の49.1 (カリウム)、48.1 (ナトリウム) による。

#### (5) ICP発光分光分析法 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

JIS K 0102の51.3 (マグネシウム)、50.3 (カルシウム) による。

#### (6) イオン電極法 (アンモニウムイオン)

JIS K 0102の42.2による。

### 2. 大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類の分析)

分析対象項目は、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) の2項目である。

試料は、大気中のアルデヒド類を捕集管 (2,4-DNPH-シリカ) に吸着させて採取したものを想定しており、分析結果は大気144 Lを捕集管1個に採取したとして、大気中のアルデヒド類濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) として算出する。

#### (1) 固相捕集-高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)

##### 1) 試薬

【アセトニトリル】 HPLCに注入した時、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (「ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体」という)、アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (「アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体」という) の保持時間にピークを与えないもの。孔径0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルタでろ過したものをを用いる(注1)。

【水】 蒸留水を超純水製造装置等により精製したもの。精製直後の水を使用することが望ましい(注2)。

【2,4-ジニトロフェニルヒドラジン】 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) をアセトニトリルと水を容量比1:3の割合で混合した溶液で再結晶させたもの。

【標準物質(注3)】 ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体

【ホルムアルデヒド標準原液 (100  $\mu\text{gHCHO}/\text{mL}$ )】 ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体70.0 mgをアセトニトリルに溶解し全量を100 mLとする。標準原液1 mLはホルムアルデヒド100  $\mu\text{g}$ 相当を含む。

【アセトアルデヒド標準原液 (100  $\mu\text{gCH}_3\text{CHO}/\text{mL}$ )】 アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体50.9 mgをアセトニトリルに溶解し全量を100 mLとする。標準原液1 mLはアセトアルデヒド100  $\mu\text{g}$ 相当を含む。

【ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準液 (10  $\mu\text{gHCHO}$ , 10  $\mu\text{gCH}_3\text{CHO}/\text{mL}$ )】 ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各10 mLを全量フラスコ (100 mL) に入れ、アセトニトリルを加えて標線に合わせる。

(注1)HPLC用試薬として市販されている。

(注2)市販のミネラルウォーターには、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの汚染の少ないものもあるので、蒸留水の代りに使用できる。

(注3)アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体は、原則として市販されているものをを用いる。

## 2) 器具及び装置

【液体用シリンジ】容量10 mLのガラス製目盛り付き注射筒。

【マイクロシリンジ】容量50  $\mu$ L又は100  $\mu$ Lのもの。針の先端形状は、使用するHPLCに適したものの。

【サンプル保存用バイアル】内容積2 mL程度の共栓つきのもの。

### 【HPLC】

#### (a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なもの。

#### (b) 試料導入装置

試験液10~30  $\mu$ L程度をカラムに全量入れられる構造であること。

#### (c) 使用カラム

内径3~5 mm、長さ15~25 cmのステンレス管にオクタデシルシリル基 (ODS) を化学結合したシリカゲル (粒径5~10  $\mu$ m) を充てんしたもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

#### (d) 移動相

アセトニトリル：水 (60:40)。アセトニトリルと水を体積比で 60:40の割合で混合し、脱気したもの。移動相の流速は 1.0 mL/min程度とする。(注4)

#### (e) 検出器

吸光光度検出器で、波長 360 nmに設定したもの。

(注4)使用する分析カラム毎に最適濃度を検討する必要がある。

## 3) 操作

### (1) 試験液の調製

#### (a) 試料の試験液の調製

試料 (捕集管) の栓を取り外した後、図3-1のように上部にアセトニトリル5 mLを入れた液体用シリンジ(10 mL) (図3-1のA) を接続し(注5)、1 mL/min程度の流速でアセトニトリルを捕集管内に穏やかに通して、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を全量フラスコ (5mL) (図3-1のC) に溶出させる(注6)。

この溶出液にアセトニトリルを加えて、全量フラスコの標線に合わせ、密栓してよく振り混ぜ、この溶液を2本のバイアルに取り分け、この内の1本はHPLC試験液とする。

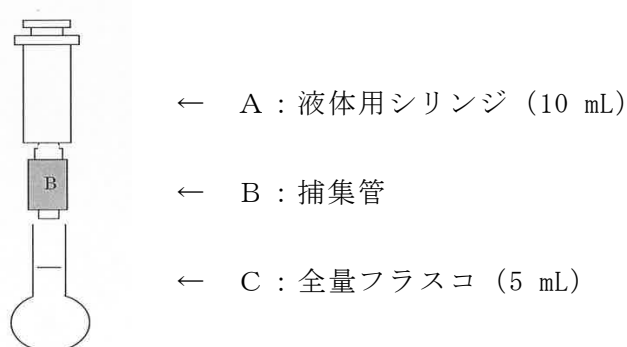


図3-1 捕集管からの溶出操作 (HPLCの場合)

(注5) 溶出に用いる器具等はあらかじめアセトニトリルを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。溶出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注6) 溶出速度が速すぎると、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体の回収率が低下するので、通常1~2 mL/min程度の流速にする。溶出量は、4~5 mL程度が一般的であるが、使用する捕集管により異なるためあらかじめ検討しておく。

#### (b) 操作ブランク試験液の調製

捕集管を用いないで(注7)、(a)の操作を行って試験液を調製したものを操作ブランク試験液とする。操作ブランク試験液から対象物質が検出された場合は、試料の検出量から操作ブランク試験の検出量を差し引いて試料の検出量とする。

(注7) 通常の分析では、試料を採取していない捕集管（未使用の同一ロットの捕集管）を用いて空試験値を測定するが、今回の調査では操作ブランク用の捕集管は送付していないため、捕集管にもとづく操作ブランク値（空試験値）は無視する。

#### (2) HPLCの分析条件の設定と機器の調整

HPLCの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム：シリカゲルにオクタデシル基を化学的に結合したもの

内径4.6 mm、長さ250 mm

移動相：アセトニトリル/水 = 60:40

流量：1.0 mL/min

試料注入量：20  $\mu$ L

カラム温度：40°C

検出器：吸光光度検出器（波長：360 nm）

#### (3) 試験液の測定

(a) (1)で調製した試験液を、マイクロシリンジにより20  $\mu$ L程度分取し、HPLCに注入し、そのクロマトグラムを記録する。

(b) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

(c) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量（ng）を求める。

#### 4) 検量線の作成

(a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準液（各10  $\mu$ g/mL）の0~2 mLを段階的に全量フラスコ（10 mL）にとりアセトニトリルで定容とし検量線作成用混合標準濃度系列を作成する(注8)。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする。

(b) 3)の(3)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに相当するピークの面積又はピーク高さを求める。

(c) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量（ng）とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する。



(注8)混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の20 μLをHPLCに注入する時の量は0～40 ngのアルデヒド類に相当する。しかし、試料中のアルデヒド類の濃度により最も適切な濃度範囲の設定を行う。

## 5) 結果の算出

3) の(3)で得られた結果から試料(捕集管)1個に含まれている各アルデヒド類の量(μg)を算出した後、大気中の濃度(μg/m<sup>3</sup>)を算出する(注9)。

$$\text{大気中の濃度 (}\mu\text{g/m}^3\text{)} = \text{試料中の量 (}\mu\text{g)} \times \frac{1000}{144} \quad (\text{注9})$$

(注9)大気中の濃度は、大気144 Lを捕集管1個に採取したと想定して算出する。

## 6) 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。

## (2) 固相捕集-ガスクロマトグラフ法(GC/FTD)

### 1) 試薬

【アセトニトリル】アセトニトリルの一定量を揮散後、酢酸エチルに溶解したものをGC/FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの(注1)。

【酢酸エチル】GC/FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの。

【硫酸ナトリウム】粒径 150～250 μmのものを 450℃で4時間加熱したもの5 gに、アセトニトリル5 mLを加えて振り混ぜろ別する。再びアセトニトリル5 mLを加えて振り混ぜ、ろ別した後、窒素でろ液を50 μL程度になるまで揮散させ、酢酸エチル1 mLに溶解したものをGC/FTDに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを生じないもの(注2)。

【水】(1) の 1)に準ずる。

【2,4-DNPH】(1) の 1)に準ずる。

【標準物質】(1) の 1)に準ずる。

【ホルムアルデヒド標準原液(100 μgHCHO/mL)】ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体70.0 mgを酢酸エチルに溶解して全量を100 mLとする。

【アセトアルデヒド標準原液(100 μgCH<sub>3</sub>CHO/mL)】アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体50.9 mgを酢酸エチルに溶解して全量を100 mLとする。

【ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準液(10 μgHCHO, 10 μgCH<sub>3</sub>CHO/mL)】ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各10 mLを全量フラスコ(100 mL)に入れ、酢酸エチルで定容にする。

【内標準原液(100 μg/mL)】内標準物質としてジフェニルアミンの10 mgを酢酸エチルに溶解して100 mLに定容したもの。本内標準原液1 mLにはジフェニルアミン100 μgが含まれる。

(注1)アセトニトリル中のブランク値が高い場合は、アセトニトリル1 Lにつき2,4-DNPH1g、りん酸5 mLを加えて蒸留して用いる。

(注2)フタル酸エステル測定用として市販されているものはそのまま使用できる。

## 2) 器具及び装置

【強カチオン交換樹脂管】樹脂製の管（内径10 mm、長さ60 mm程度、両端が密栓できるようになっているもの）に、強カチオン交換樹脂（粒径40～100  $\mu$ mの多孔性親水性ビニールポリマ又はこれと同等以上の性能を有するもの）の0.1 g程度を充てんし、強カチオン交換樹脂がこぼれないよう両端に少量の石英ウールを詰めたもの。使用に先立って、強カチオン交換樹脂管にアセトニトリル6 mLを入れたシリンジを接続し、アセトニトリルをゆっくり注入する。この操作を2回繰り返した後、高純度窒素等を通気してアセトニトリルを揮散させ、両端を密栓する。

【液体用シリンジ】容量10 mLのガラス製目盛り付き注射筒。

【マイクロシリンジ】容量5  $\mu$ L又は10  $\mu$ Lのもの。

【共栓付試験管】内容積10 mL程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

### 【GC/FTD】

#### (a) 試料注入口

試験液1  $\mu$ L程度をカラムに全量又は大部分が入れられる構造のもの（スプリットレス、コールドオンカラム等）。

#### (b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、アルデヒド類の最適分離条件に温度制御できるような昇温度プログラムが可能なもの。

#### (c) キャピラリーカラム

内径0.25～0.32 mm、長さ25～60 mの熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン又はフェニルメチルシロキサンを被覆したもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

#### (d) 検出器

熱イオン化検出器（FTD）

#### (e) キャリヤーガス及びメークアップガス

ヘリウム（純度99.999vol%以上）

## 3) 操作

### (1) 試験液の調製

#### (a) 試料の試験液の調製

試料（捕集管）の栓を外した後、図3-2のように、上端に液体用シリンジ（図3-2のA）、下端に強カチオン交換樹脂管（図3-2のC）を接続する（注3）。

液体用シリンジにアセトニトリル5 mLを入れ、1 mL/min程度の流速でアセトニトリルを捕集管に流し、ゆっくりと共栓付試験管（10 mL）（図3-2のD）に溶出する（注4）。

溶出液に硫酸ナトリウムを少量加えて振り混ぜ脱水後、アセトニトリル層を別の共栓付試験管（10 mL）に移す。硫酸ナトリウム層は少量のアセトニトリルで洗い、アセトニトリルを先の共栓付試験管に合わせる。

アセトニトリルに窒素を上から吹き付け、50  $\mu$ L程度（約1滴）になるまで揮散させた

後、酢酸エチル1 mLを加えてアルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶かし、内標準原液 80  $\mu$ Lを加えて試験液とする。

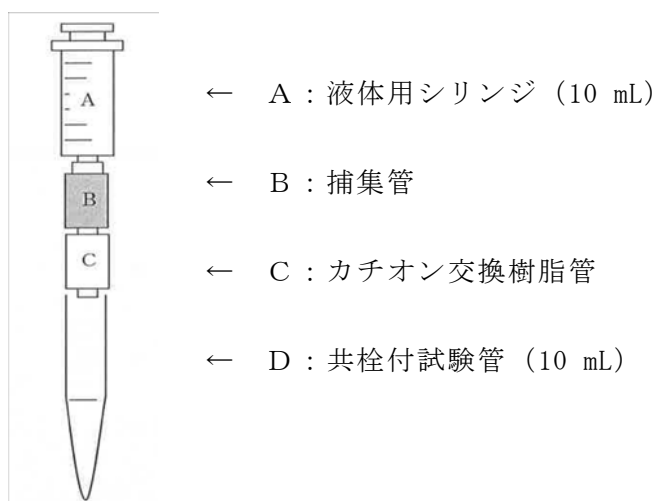


図3-2 捕集管からの溶出操作 (GCの場合)

(注3)溶出に用いる器具等はあらかじめアセトニトリルを用いて洗浄し、清浄な場所で乾燥する。溶出操作も同様に清浄な場所で行う。

(注4)溶出速度が速すぎると、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体の回収率が低下するので、通常1~2 mL/min程度の流速にする。溶出量は、4~6 mL程度が一般的であるが使用する捕集管により異なるため、あらかじめ検討しておく。

#### (b) 操作ブランク試験液の調製

捕集管を用いないで(注5)、(a)の操作を行って試験液を調製したものを操作ブランク試験液とする。操作ブランク試験液から対象物質が検出された場合は、試料の検出量から操作ブランク試験の検出量を差し引いて試料の検出量とする。

(注5)通常の分析では、試料を採取していない捕集管(未使用の同一ロットの捕集管)を用いて空試験値を測定するが、今回の調査では操作ブランク用の捕集管は送付していないため、捕集管にもとづく操作ブランク値(空試験値)は無視する。

#### (2) GC/FTD分析条件の設定と機器の調整

GC/FTDの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム：メチルシリコン被覆キャピラリーカラム

内径0.25 mm、長さ25 m、膜厚0.11  $\mu$ m

カラム温度：50°C(1分間保持) - (24°C/min) → 194°C - (3°C/min) → 250°C

キャリアーガス：ヘリウム 3 mL/min

メイクアップガス：ヘリウム 30 mL/min

注入方法：スプリットレス

注入口温度：250°C

検出器温度：250°C

### (3) 試験液の測定

(a) (1)で調製した試験液を、マイクロシリンジにより1  $\mu$ L程度をGCに注入し、そのクロマトグラムを記録する(注6)。

(b)ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体、アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及び内標準物質の保持時間のピークについてピーク面積又はピーク高さを求める。アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のSyn-, Anti-の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(c)ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体と内標準物質とのピーク面積又はピーク高さとの比を求め、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量(ng)を算出する(注7)。

(注6)ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピークの近傍に妨害ピークが出現することがあるので、同定する際に注意する。

(注7)試験液中の各アルデヒド類と内標準物質とのピーク面積又はピーク高さの比が、検量線の上限を超える場合には、内標準物質を更に過剰に添加してから試験液を希釈し、ピーク面積又はピーク高さの比が検量線の範囲内に入るよう調製し直す。

### 4) 検量線の作成

(a)ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準液(各10  $\mu$ g/mL)の0~20 mLを段階的に全量フラスコ(25 mL)にとり、それぞれの全量フラスコに内標準原液(100  $\mu$ g/mL)を2 mL加え、酢酸エチルを標線まで加え検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする(注8)。

(b) 3)の(3)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体保持時間のピークの間積又は高さを求め、内標準物質のピーク面積又はピーク高さとの比を計算する。アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(c)ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量と、内標準物質とのピーク面積又はピーク高さの比との関係について検量線を作成する。

(注8)混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の1  $\mu$ LをGCに注入するときの量は0~8 ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

### 5) 結果の算出

3)の(3)で得られた結果から試料(捕集管)1個に含まれている各アルデヒド類の量( $\mu$ g)を算出した後、大気中の濃度( $\mu$ g/m<sup>3</sup>)を算出する(注9)。

$$\text{大気中の濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{試料中の量} (\mu\text{g}) \times \frac{1000}{144} \quad (\text{注9})$$

(注9)大気中の濃度は、大気144 Lを捕集管1個に採取したと想定して算出する。

## 6) 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。この方法以外の固相捕集-ガスクロマトグラフ法（GC/FTD）としては、アセトアルデヒドに関して「特定悪臭物質の測定の方法」（昭和47年5月 環境庁告示9号）を参照することができる。

### (3) 固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)

#### 1) 試薬

(2) の 1) に準ずる。

別に、内標準原液を酢酸エチルで10倍に希釈して、10  $\mu$ g/mLの内標準液を調製する。

#### 2) 器具及び装置

【強カチオン交換樹脂管】(2) の 2) に準ずる。

【液体用シリンジ】容量10 mLのガラス製目盛り付き注射筒。

【マイクロシリンジ】容量5  $\mu$ L又は10  $\mu$ Lのもの。

【共栓付試験管】内容積10 mL程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

#### 【GC/MS】

##### (a) 試料注入口

-

試験液1  $\mu$ L程度をカラムに全量入れられる構造のもの（スプリットレス、コールドオンカラム等）。

##### (b) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、アルデヒド類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できるもの。

##### (c) キャピラリーカラム

内径0.25～0.32 mm、長さ25～60 mの熔融シリカ製のものであって、内面にメチルシリコン又はフェニルメチルシロキサンを被覆したもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

##### (d) 検出器(MS)

電子衝撃イオン化法（EI法）が可能で、選択イオン検出法（SIM検出法）、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（注1）。

##### (e) キャリヤーガス

ヘリウム（純度：99.999vol%以上）

##### (f) 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。

##### (g) イオン源

温度を160～300℃程度に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

##### (h) 測定用質量数

対象物質の定量用質量数（確認用質量数）

ホルムアルデヒド-2,4-DNPH誘導体:210（180）

アセトアルデヒド-2,4-DNPH誘導体:224（180）

内標準物質

ジフェニルアミン:169

(注1) スキャン検出法は取り込んだデータをマスクロマトグラフ (MC) 処理した場合、SIM検出法に比べて感度は劣るが、物質の確認はより確実になる。

### 3) 操作

#### (1) 試験液の調製

(2) の 3) の (1) の操作 に準じて調製するが、内標準原液の代わりに内標準液を添加する。

#### (2) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MSの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム：(2) の 3) の (2) に準ずる。

カラム温度：(2) の 3) の (2) に準ずる。

インターフェース温度：260℃

キャリアガス：ヘリウム 1~3 mL/min

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：200℃

検出法：SIM検出法又はスキャン検出法

MSに質量校正用標準物質 (PFTBA又はPFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 { $m/z = 18 \sim 300$ 程度の範囲で1質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

#### (3) 試験液の測定 (SIM検出)

(a) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の測定用質量数を設定する。

(b) (1) で調製した試験液の1  $\mu$ L程度をマイクロシリンジにより、GC/MSに注入する。(a) で設定したホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数と確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両質量数の強度比を求める(注2)(注3)。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピークを加えたものをアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピークとする。

(c) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体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を求め、内標準物質との比を計算する。この比から、あらかじめ作成した検量線より、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量 (ng) を求める。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

#### (4) 試験液の測定 (スキャン検出)

(a) 測定用パラメータを設定する。

(b) (1) で調製した試験液の1  $\mu$ L程度をマイクロシリンジにより、GC/MSに注入する。

(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ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体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) ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体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を求め、内標準物質との比を計算する。この比から、あらかじめ作成した検量線より、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量 (ng) を求める。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピーク面積又はピーク高さを加えたものをアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(注2) アルデヒド類と内標準物質のピーク面積又はピーク高さの比が、検量線の範囲内に入るよう確認する。

(注3) 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 c) 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試料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。

#### 4) 検量線の作成

(a) ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準液 (各10  $\mu\text{g/mL}$ ) の0~20 mLを段階的に全量フラスコ(25 mL)にとり、それぞれの全量フラスコに内標溶液(10  $\mu\text{g/mL}$ )を2 mL加え、酢酸エチルを標線まで加え検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする(注4)。

(b) (a)で調製した混合標準濃度系列の0.5~1  $\mu\text{L}$ を、マイクロシリンジによりGC/MSに注入し、3) の (3) 又は(4)の操作を行ってホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のクロマトグラムを記録する。アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の異性体のピークが分離する場合には、それぞれのピークの面積又は高さを加えたものを、アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さとする。

(c) (b)で測定した混合標準濃度系列の中からホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のGC/MSへの注入量が検量線の間程度濃度の濃度ものを選び、定量用質量数と確認用質量数の強度比を算出する(注5)。

(d) それぞれの混合標準濃度系列毎にホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数と確認用質量数の強度比を求め、(c)で得た強度比と一致することを確認する(注6)。

(e) 各混合標準濃度系列毎にホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、内標準物質のピーク面積又はピーク高さとの比を計算し、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量との関係について検量線を作成する。

(注4) 混合標準濃度系列の濃度の一例を示したが、この溶液の1  $\mu\text{L}$ をGCに注入する時の量は0~8 ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。混合標準濃度系列に含まれるジフェニルアミン(内標準物質)の濃度は、使用する装置の感度によっても異なるが、1 mLあたり0.1~1  $\mu\text{g}$ 程度が適当である。

(注5)この操作はアルデヒド類の確認のために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注6)定量用質量数と確認用質量数の強度比が、(c)で算出した値の90～110%の範囲外となる場合には、その濃度の混合濃度標準系列を再度測定し直す。

## 5) 結果の算出

3) の(3)又は(4)で得られた結果から試料(捕集管)1個に含まれている各アルデヒド類の量( $\mu\text{g}$ )を算出した後、大気中の濃度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を算出する(注7)。

$$\text{大気中の濃度 } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{試料中の量 } (\mu\text{g}) \times \frac{1000}{144} \quad (\text{注7})$$

(注7)大気中の濃度は、大気144 Lを捕集管1個に採取したと想定して算出する。

## 6) 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。この方法以外の固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)としては、アセトアルデヒドに関して「特定悪臭物質の測定の方法」(昭和47年5月 環境庁告示9号)を参照することができる。

### (4) 固相捕集-高速液体クロマトグラフ質量分析法(HPLC/MS) (注1)

#### 1) 試薬

【アセトニトリル】HPLC/MSに注入した時、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを与えないもの。孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルタでろ過したものを用いる(注2)。

【水】(1)の1)に準ずる。

【2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)】(1)の1)に準ずる。

【標準物質】(1)の1)に準ずる。

【ホルムアルデヒド標準原液( $100\mu\text{gHCHO}/\text{mL}$ )】(1)の1)に準ずる。

【アセトアルデヒド標準原液( $100\mu\text{gCH}_3\text{CHO}/\text{mL}$ )】

【ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド混合標準液( $1\mu\text{gHCHO}$ ,  $1\mu\text{gCH}_3\text{CHO}/\text{mL}$ )】ホルムアルデヒド標準原液及びアセトアルデヒド標準原液の各1 mLを全量フラスコ(100mL)に入れ、アセトニトリルで定容にする。

【内標準物質 アセトン- $\text{d}_6$ -2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(アセトン- $\text{d}_6$ -2,4-DNPH誘導体)】市販品として入手できない場合、次のように作成する。

硫酸2 mLとエタノール(99.5%)15 mLの混合溶液に2,4-DNPH 1 gを溶解する。溶解しにくい場合には超音波を用いる。この溶液にアセトン- $\text{d}_6$ を1.5 mL加え、生成した沈殿をろ過し、水とエタノールで十分に洗浄した後、減圧乾燥したものを内標準物質とする。事前に、アセトン- $\text{d}_6$ として $0.1\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように調整した内標準液を3)の試験操作に従って測定し、アルデヒド類-2,4-DNPH誘導体の保持時間にピークを与えないことを確認する。

【内標準原液( $100\mu\text{gCD}_3\text{CD}_2\text{CO}/\text{mL}$ )】アセトン $\text{d}_6$ -2,4-DNPH誘導体38.1 mgをアセトニトリルに溶解し全量を100 mLとする。この原液1 mLはアセトン- $\text{d}_6$   $100\mu\text{g}$ 相当を含む。

(注1)ここではHPLC/MSによる分析方法を示しているが、HPLC/MS/MSによる分析も可能である。その場合には、HPLC/MSの方法に準じるとよい。



(注2)LC/MS用試薬として市販されている。

## 2) 器具及び装置

【強カチオン交換樹脂管】(2)の2)に準ずる。

【液体用シリンジ】容量10  $\mu$ L程度のもので、針の先端形状は、使用するHPLCに適合したものの。

【マイクロシリンジ】容量5  $\mu$ L又は10  $\mu$ Lのもの。

【共栓付試験管】内容積10 mL程度の共栓付きのもので目盛り付のもの。

### 【HPLC/MS】

#### (a) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものの。

#### (b) 試料導入装置

試験液1~10  $\mu$ L程度をカラムに全量入れられる構造であること。

#### (c) 使用カラム

内径2~3 mm、長さ15~25 cmのステンレス管にオクタデシルシリル基(ODS)を化学結合したシリカゲル(粒径3~5  $\mu$ m)を充てんしたもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

#### (d) 移動相

アセトニトリル、水を脱気したもの。アセトニトリル5%水溶液からアセトニトリル100%まで混合比を変化させるグラディエント分析を行う。移動相の流速は0.2 mL/min程度とする(注3)。

#### (e) 検出器(MS)

大気圧イオン化法が可能で、選択イオン検出法(SIM検出法)の定量が可能なもの。

(注3)使用する分析カラム毎に最適条件を検討する必要がある。

## 3) 操作

### (1) 試験液の調製

(1)の3)の(1)の操作に準じて調製する。ただし、アセトニトリル5 mLで共栓付試験管に溶出後、内標準原液5  $\mu$ Lを加えて試験液とする。

### (2) HPLC/MSの分析条件の設定と機器の調整

HPLC/MSの分析条件として、一例を示す。これを参考にして適宜設定する。

使用カラム：シリカゲルにオクタデシル基を化学的に結合したもの。

内径2.1 mm、長さ150 mm

移動相：A:水、B:アセトニトリル

0→4min A:95→40 B: 5→60 liner gradient

4→20min A:40→0 B:60→100 liner gradient

流量：0.2 mL/min

試料注入量：2~10  $\mu$ L

カラム温度：40℃

イオン化法：大気圧化学イオン化法又はエレクトロスプレーイオン化法  
ネガティブ

モニターイオン：ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体：209. 1  
アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体：223. 1、  
アセトン-d6-2, 4-DNPH誘導体：243. 1

### (3) 試験液の測定 (SIM検出)

(a) (1)で調製した試験液を、2～10 μL程度をHPLC/MSに注入し、そのクロマトグラムを記録する。

(b)ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体、アセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトン-d<sub>6</sub>-2, 4-DNPH誘導体の保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。

(c)ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体及びアセトアルデヒド-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さのアセトン-d<sub>6</sub>-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さの比を用い、あらかじめ作成した検量線から、注入した試験液中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量 (ng) を求める。

### 4) 検量線の作成

(a)ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合標準液 (各1 μg/mL) の0～2 mLを段階的に全量フラスコ (10 mL) にとり、それぞれの全量フラスコに内標準原液 (100 μg/mL) を10 μL加え、アセトニトリルで定容とし検量線作成用混合標準濃度系列を作成する。混合標準濃度系列はゼロを含めて5段階程度とする(注4)。

(b) 3) の(3)の操作を行って、それぞれのホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに相当するピークの面積又はピーク高さのアセトン-d<sub>6</sub>-2, 4-DNPH誘導体のピーク面積又はピーク高さの比を求める。

(c)ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの量とピーク面積又はピーク高さの比との関係から検量線を作成する。

(注4)混合標準濃度系列の一例を示したが、この溶液の2 μLをHPLC/MSに注入する時の量は0～0.4 ngのアルデヒド類に相当する。しかし、大気中のアルデヒド類の濃度により試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

### 5) 結果の算出

3) の(3)で得られた結果から試料 (捕集管) 1個に含まれている各アルデヒド類の量 (μg) を算出した後、大気中の濃度 (μg/m<sup>3</sup>) を算出する(注5)。

$$\text{大気中の濃度 (}\mu\text{g/m}^3\text{)} = \text{試料中の量 (}\mu\text{g)} \times \frac{1000}{144} \quad (\text{注5})$$

(注5)大気中の濃度は、大気144 Lを捕集管1個に採取したと想定して算出する。

### 6) 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。

### 3. 底質試料（フタル酸エステル類等の分析）

分析対象項目のフタル酸エステル類は、詳細項目の4項目（フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル）及び参照項目の5項目（フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル）である。

#### 3. 1 フタル酸エステル類

底質試料中のフタル酸エステル類については、溶媒抽出した後、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）により測定する（項目により可能であれば、ガスクロマトグラフ質量分析法に変えてガスクロマト法（GC/ECD）で測定してもよい）。

なお、分析結果については、試料中の乾燥減量（水分）を測定し、乾燥試料あたりの濃度（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）とする。乾燥減量の分析方法は、後記3. 2を参照する。

#### （1）ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）

##### 1）試薬（注1）

【水（注2）】フタル酸エステル類を含まない水（例として清浄な地下水や有機溶媒で洗浄した水）（注3）を活性炭カートリッジ（注4）に通したもの。

【アセトニトリル】残留農薬・PCB試験用又はこれと同等以上のもの（注5）。使用直前に開封する。

【ヘキサン】残留農薬・PCB試験用又はこれと同等以上のもの（注5）。使用直前に開封する。

【フタル酸エステル標準物質】市販標準試薬又は特級試薬。ヘキサンの溶解させ、1 mg/mL標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。

【サロゲート物質（フタル酸ジエチル-d<sub>4</sub>、フタル酸ジイソブチル-d<sub>4</sub>、フタル酸ジ-n-ブチル-d<sub>4</sub>、フタル酸ジ-n-ヘプチル-d<sub>4</sub>、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d<sub>4</sub>、フタル酸ブチルベンジル-d<sub>4</sub>、フタル酸ジシクロヘキシル-d<sub>4</sub>）】市販標準試薬。ヘキサンの溶解し100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準液を調製し、この標準液をアセトンに溶解して、0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ の混合標準液も調製する。暗所-5℃以下で保存する。

【内標準物質（4-クロロトルエン-d<sub>4</sub>、ナフタレン-d<sub>8</sub>、ビフェニル-d<sub>10</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>、フルオランテン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>、ペリレン-d<sub>12</sub>）】市販標準試薬。ヘキサンの溶解し1 mg/mL標準液を調製し、またこの標準液をアセトンに溶解して、1~10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ の混合標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。

【硫酸ナトリウム】PCB・フタル酸エステル試験用（注6）。使用直前に開封する。

【塩化ナトリウム】JIS K8150 に規定する塩化ナトリウム又は同等品以上のものを500~700℃で8時間加熱後、汚染のないところで放冷したもの。

【含水フロリジル】残留農薬試験用フロリジル（60/100メッシュ）を130℃で16時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル100 gを共栓付き三角フラスコに取り、水5.7 mL加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで4~5時間放置したもの。

【ヘリウム】ヘリウム（純度99.999%以上）

【窒素】窒素吹き付けに使用するガスは高純度窒素ガス（純度99.999%以上）を使用する。ただし、フタル酸エステル類の汚染が認められる窒素ガスの場合には活性炭カートリ

ッジを通して使用する。

【その他の試薬】 特級試薬。使用直前に開封する。

(注1)有機溶媒、試薬、水は定量に支障のないものを使用する。有機溶媒、試薬、水、ガラス器具等は汚染を受け易いので、細心の注意を払う。

(注2)市販のミネラルウォーターの中にはフタル酸エステル汚染の比較的少ないものがある。あらかじめチェックすれば、使用可能なミネラルウォーターもある。

(注3)水を貯蔵するタンクは、塩化ビニール製で、かつ空気との接触口に活性炭をつけていない場合が多い。タンクは、四フッ化エチレン樹脂製にし、空気との接触口は必ず活性炭をつける。

(注4)活性炭カートリッジはステンレス製、もしくは四フッ化エチレン樹脂製であることが望ましい。

(注5)開封とともに、アセトン・アセトニトリルはヘキサンより早くフタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) 等に汚染される。開封後、数時間経過したら、新たに未開封のものを開封して使用する。なお、1000倍残留農薬・PCB試験用のアセトニトリルに比較して、HPLC 用のアセトニトリルはDBP、DEHP等の汚染が少ない場合が多い。

(注6)PCB・フタル酸エステル試験用は残留農薬試験用に比較して、DBP、DEHP等の汚染量は約1/3である。無視できない汚染が認められる場合には、500～700℃で8時間程度加熱した後、汚染のない場所で放冷してから用いる。

## 2) 器具及び装置

【ガラス器具】

①全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等：使用時にアセトン及びヘキサンの洗浄して用いる。

②共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液漏斗、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等(注7)：200℃以上の温度で2時間以上加熱し、汚染のないところで放冷する。摺り合わせのある器具についてはSPC摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。

【超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）】

【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

【高速液体クロマトグラフィー用充てんカラム】水溶媒有機溶媒両用タイプで排除限界分子量40,000以下のポリビニルアルコール系ハードゲル（通称、GPC）をステンレス鋼製分離管（内径は8～20 mm、長さは300 mm）に充てんしたもの

【含水フロリジルカラム】長さ30 cm、内径1 cmのガラス製カラムクロマトグラフ管に2 gのフロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に硫酸ナトリウムを1 cm積層したもの

【高速液体クロマトグラフ】GPCカラムを使用して、フタル酸エステル画分を分取するのに使用する。

【ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)】

①ガスクロマトグラフ (GC)

キャピラリーカラム：内径0.2～約0.7 mm、長さ15～30 m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 μm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。

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

カラム槽温度：35～230℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

カラム槽温度：35～230℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

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。

## ②質量分析計（MS）

インターフェース温度：150～280℃

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：70 eV

（注7）試料採取容器にもガラス製のものを用いる。他のガラス器具と同様に200℃以上の温度で2時間以上加熱した後、放冷したものを使用する。

## 3）操作

### (1)前処理操作

#### (a)前処理液の調製

①試料の適量（注8）を共栓付遠沈管100 mLに取り、所定量のサロゲート物質（注9）を添加後、アセトニトリル（注10）30 mLを加えて5分間振とうする。

②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、3000 rpmで10分間遠心分離し、上澄液を回収する。この抽出分離操作を計2回行い、このアセトニトリル抽出液を合わせ前処理液とする。前処理液はメスシリンダー等で液量を測っておく。

#### (b)試験液の調製

以下の**(b)-1** GPC分画又は**(b)-2** 溶媒抽出のいずれかの方法で**(a)**の前処理液のクリーンアップを行い、試験液を調製する。

##### (b)-1 GPCによる分画

①前処理液の15 mLを共栓付試験管に移し、窒素を穏やかに吹き付けて1～5 mL（注11）（注12）に濃縮する。

②①の濃縮液を下記の条件例を参考にGPCカラムに注入して、フタル酸エステル画分（注13）を共栓付試験管に分取する。

[GPCカラムによるフタル酸エステル分画の分取条件]（注14）

使用カラム：ポリビニルアルコール系ハードゲルのGPCカラム

移動相：アセトニトリル（注15）

流速：最高分離能を示す流速（一例として、内径8 mmのShodex Asahipak GF-310HQの場合には0.5～0.6 mL/min）

カラム槽温度：30℃

③②で得たフタル酸エステル画分に窒素を穏やかに吹き付けて1 mLに濃縮（注11）し、さらに硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、内標準液を所定量添加し、試験液（注16）（注17）とする。

#### (b)-2 溶媒抽出

①前処理液の15 mLを、あらかじめ5%塩化ナトリウム溶液100 mLを入れた分液漏斗300 mLに加える。

②これにヘキサン25 mL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硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の水浴中で濃縮器（注18）を用いて、10 mL程度まで濃縮する。

③この濃縮液を含水フロリジルカラムに負荷し、1 mL/分程度の流速で液面を充填剤上端まで下げた後、ヘキサン50 mL（注19）を同流速で流す。このヘキサン溶出液は捨てる。

④含水フロリジルカラムから0.5%アセトニトリル-ヘキサン溶液100 mL（注20）を用いて、1 mL/分程度の流速でフタル酸エステルを溶出させる。この溶出液は硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の水浴中で濃縮器（注18）を用いて、10 mL程度まで濃縮し、さらに窒素を穏やかに吹き付けて1 mL（注21）とし、内標準液を所定量添加し、試験液（注16）（注17）とする。

#### (c) 操作ブランク試験液の調製

試料と同量の水を用いて、(a)及び(b)の操作を行って試験液を調製したものを操作ブランク試験液とする。操作ブランク試験液から対象物質が検出された場合は、試料の検出量から操作ブランク試験の検出量を差し引いて試料の検出量とする。

（注8）乾燥して調製した底質であるため、水分は少ないので通常の湿泥よりも少なくはかりとる。例えば、湿泥20 g分取となっていれば、水分（乾燥減量）80%と想定した場合、乾燥した底質では4 gに相当する。

また、水分が少ないため、試料をはかりとった後、必要に応じて水を加えてもよい。

（注9）サロゲート法で測定しない場合には省略する。サロゲート法で測定する場合には測定対象の全フタル酸エステルのサロゲート物質を用いて行うことが望ましいが、DBP、DEHP及び他のフタル酸エステル（1～2物質）のサロゲート物質を用いてもよい。

（注10）アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

（注11）SPC試験管を約60℃の水浴中に浸けて、窒素を吹き付けると、アセトニトリル抽出液及びアセトニトリル画分は比較的早く濃縮できる。

（注12）GPCカラムに1回に注入できる量から、濃縮量を決める。先端濃縮効果が得られるので、内径8 mmのGPCカラムでは1回につき500 μL注入することが可能である。内径8 mmのGPCカラムでは1～2 mLに濃縮して、数回注入する。

（注13）使用するGPCカラム、及びその内径等により、フタル酸エステルの溶出パターンが異なるので、あらかじめフタル酸エステル画分を確認すること。試料によっては、フタル酸エステルが溶出後、多数の物質が長時間に渡り、溶出する場合がある。この場合、THF溶媒を注入し、多数の物質を

素早く溶出させて、次の操作に移る。

(注14)高濃度のフタル酸エステル類を注入すると、注入口及び流路のラインを汚すので、特に注意すること。

(注15)アセトンを用いても良いが、アセトンはアセトニトリルに比較して、脂肪等とフタル酸エステル類との分離が多少悪い。

(注16)夾雑物の除去法として、硫酸処理がある。フタル酸イソプロピル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジフェニルは硫酸処理により加水分解する。それ以外のフタル酸エステルについては可能であるが、多数の夾雑物が発生するので、推奨しない。

(注17)夾雑物が多い場合には、さらに他のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ（フロリジル、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなど）を行う。

(注18)活性炭で汚染を除去した窒素・空気等で減圧を解除する。

(注19)含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第1画分には、分子状硫黄が溶出してくる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、測定溶液を還元銅カラムに通して、硫黄を除去する。

(注20)あらかじめ含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける各物質の溶出パターンと回収率を確認しておく。

(注21)窒素吹き付けで濃縮する際、絶対に乾固させないこと。乾固させると、特にフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルは顕著に損失する。

## (2) GC/MS測定条件の例

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。

### ① ガスクロマトグラフ

- ・使用カラム：メチルシリコン又は5%フェニルメチルシリコン  
(内径0.25 mm、長さ30 m、液相膜厚0.25  $\mu$ m)
- ・カラム温度：50°C (2min) → (約10°C/min) → 270°C (10 min)
- ・注入口温度：210～250°C
- ・試料導入法：スプリットレス方式 (60 sec)、1  $\mu$ L注入(注22)
- ・キャリアーガス：ヘリウム、平均線速度：40 cm/秒

### ② 質量分析計

- ・イオン化法：電子衝撃イオン化法 (EI法)
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・イオン源温度：220～280°C (機種により200°C以下でも可能)
- ・検出法：選択イオン検出法 (SIM法) (注23)
- ・質量分析計の調整：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。
- ・測定質量数：以下に示す。

対象物質の定量用質量数：149

対象物質の確認用イオン：フタル酸ジエチル：177、フタル酸ジ-n-プロピル：209  
フタル酸ジイソプロピル：209、フタル酸ジ-n-ブチル：223、

フタル酸ジペンチル：237、フタル酸ジ-n-ヘキシル：251  
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル：167、フタル酸ジシクロヘキシル：167  
フタル酸ブチルベンジル：206  
サロゲートの定量用質量数：153  
内標準物質の定量用質量数：4-クロロトルエン-d<sub>4</sub>：130、ナフタレン-d<sub>8</sub>：136  
ビフェニル-d<sub>10</sub>：164、フェナントレン-d<sub>10</sub>：188、フルオランテン-d<sub>10</sub>：212  
クリセン-d<sub>12</sub>：240、ペリレン-d<sub>12</sub>：264

(注22) ゴーストピークがでないGC注入口セプタムを使用する。また、GC注入口のインジェクトライナーも油滴等が付着すると、ピークの分離の悪化及びゴーストピークの原因になるので、清浄な状態が保たれるようにインサートを維持管理する必要がある。

(注23) 十分な感度が得られる場合にはSIM測定の代わりにスキャン測定でもよい。

### (3) 試験液の測定

- ① 絶対検量線法を用いる場合(注24)は、試験液1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、得られた各対象物質のピーク面積値(又は高さ)から検量線により検出量を求める。
- ② 内標準法を用いる場合は、試験液1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、得られた各対象物質と内標準とのピーク面積値(又は高さ)の比から検量線により検出量を求める。
- ③ サロゲートを用いる場合(注25)は、試験液1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、得られた各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値(又は高さ)の比から検量線により検出量を求める。

(注24) 絶対検量線法では定量値のばらつきが大きいので、内標準法又はサロゲート法を推奨する。

(注25) サロゲートを用いる場合は、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の量を求め、その回収率を求めておく。この回収率が70~130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

### 4) 検量線の作成(注26)

(a) 含水フロリジルカラムでクリーンアップした場合には、フタル酸エステル混合標準液を適宜ヘキサンで希釈し5段階以上の濃度の標準液を調製する。GPCカラムでフタル酸エステル画分を分取した場合には、フタル酸エステル混合標準液を適宜アセトニトリルで希釈したものを調製する。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。

(b) 絶対検量線法を用いる場合(注24)は、(a)で調製した混合標準液1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、得られた各対象物質のピーク面積値(又は高さ)から対象物質ごとに検量線を作成する。

(c) 内標準法を用いる場合は、(a)で調製した混合標準液1 mLに所定量の内標準物質を加え、その1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、各対象物質と内標準物質とのピーク面積値(又は高さ)の比から対象物質ごとに検量線を作成する。

(d) サロゲートを用いる場合は、(a)で調製した混合標準液1 mLに所定量の内標準物質及びサロゲート物質を加え、その1  $\mu$ LをGC/MSに注入し、各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値(又は高さ)の比から対象物質ごとに検量線を作成する。



(注26)各対象物質標準液、サロゲート物質標準液、内標準物質の標準液は汚染されやすい。汚染が認められらた場合には、再度調製する。

#### 5) 結果の算出

(a) 3 の(3)の①～③のいずれかで求めた検出量から試料中のフタル酸エステル類の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) を計算する。

(b) (a) の試料中の濃度から乾燥試料に換算した濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) を求める。

$$\text{乾燥試料の濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) \times \frac{100}{100 - \text{乾燥減量}(\%)} \quad (\text{注27})$$

(注27)乾燥減量(%)の分析方法は、後記3. 2を参照するとよい。

#### 6) その他

この方法は、「底質調査方法」(平成24年8月 環水大水120725002号、水・大気環境局)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10月環境庁水質保全局水質管理課)に基づき作成している。

### (2) ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)

水質試料中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、要監視項目の分析方法として「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年4月 環水規121号、環水管69号)に示されている。具体的には、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)とガスクロマトグラフ法(GC/ECD)の2方法となっている。

底質中のフタル酸エステル類(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)についても、(1)と同様にして試験液を調製し、可能であれば、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)に変えてガスクロマトグラフ法(GC/ECD)で測定してよい。ただし、ガスクロマトグラフ法では、サロゲート物質等を使用しない。その他、分析にあたっては、前記の要監視項目の分析方法を参照するとよい。

## 3. 2 (参考) 乾燥減量

### 1) 器具及び装置

【乾燥器】105～110℃に調節できるもの。

【天秤】0.001 gまではかれるもの。

【共栓はかりびん(注)】105～110℃の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で約40分間放冷し、質量を0.001 gの桁まで測定しておく。

(注)共栓はかりびんに代えて磁器製のるつぼを用いることができる。

### 2) 操作

- (a) 試料の適量を共栓はかりびんに取り、厚さが10 mm以下になるように広げ、0.001 gの桁まで質量を測定する。
- (b) 105～110℃の乾燥器中で約2時間乾燥した後、デシケーター中で約40分間放冷し、0.001 gの桁まで質量を測定する。
- (c) 次式により乾燥減量（%）を算出する。

$$\text{乾燥減量（\%）} = \frac{a - b}{a} \times 100$$

a：分取した試料の質量(g)

b：乾燥後の試料の質量(g)

### 3) その他

この方法は、「底質調査方法」（平成24年8月 環水大水120725002号、水・大気環境局）に基づき作成している。