

平成30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、均質に調製された模擬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. 模擬排水試料（一般項目分析用）

試料中カドミウム、鉛、ヒ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀、及び全リンの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。

なお、配布試料は20倍濃い状態で送付するので、必ず20倍希釈を行ったうえで試験用の試料とし、報告する値についても配布試料を20倍希釈した試験用試料中での値とする。

(2) 高等精度管理調査(注)

a. 模擬大気試料（有害大気汚染物質分析用）

試料中の1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンの5項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外の揮発性有機化合物として、下記に示す7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、キャニスター・GC-MS等の機器の条件のみ解析し、回答数が十分に得られた項目についてのみ解析を実施する）。

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（5項目）：1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン

参照項目（7項目）：四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩ビモノマー、1,3-ブタジエン

b. 底質試料（PCB分析用）：

詳細項目：PCB

参照項目：総水銀、アルキル水銀（参照項目のみの参加は不可とする。）。

(注)本調査は、平成28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28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）、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）、及び高度な分析機器の活用や分析技術を要し社会的に関心の高い内容の試料を選定し実施する高等精度管理調査（1試料）としている。

平成30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」 模擬排水試料： （一般項目） カドミウム、鉛、ヒ素、 鉄、マンガン、総水銀、 アルキル水銀、全リン	<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。 Fe、Mnは近年における実施がない項目である。 いずれの項目も、排水基準値が設定され、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」に規定されている。そのため、多くの機関において測定、監視している。 総水銀、アルキル水銀についてはH29年8月に水銀条約が発効されると同時に、水銀による環境の汚染の防止に関する法律が成立している。
「高等精度管理調査-1」 模擬大気試料	<ul style="list-style-type: none"> ベンゼン等については、優先取組物質（環境基準項目）である。 ジクロロメタン及びトルエン等、優先取組物質である。 平成26年度調査の結果を踏まえた追跡調査とする。
「高等精度管理調査-2」 底質試料 詳細項目：PCB 参照項目：総水銀 アルキル水銀	<ul style="list-style-type: none"> PCBは環境残留性、生物蓄積性、長距離移動性、有害性といった性質を持ち、国内外で様々な社会問題となっている。2004年にはPOPs条約の対象物質となり、国際的にその削減や廃絶が決められている。また、平成28年にはポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法の一部が改正される等、PCB汚染の環境監視が継続して求められている。 総水銀・アルキル水銀についてはH29年8月に水俣条約が発効、水銀による環境の汚染の防止に関する法律が成立したことから社会的に関心が高い。

3. 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	模擬排水試料 (一般項目分析用)	ポリエチレン製瓶 (1000 mL)	1	水溶液(硝酸 0.1 mol/L、塩化ナトリウム6 g/L)
共通試料 2	模擬大気試料 (有害大気汚染物質分析用)	キャニスター (6 L, 150k Pa)	1	窒素ベースの加湿ガス (6 Lキャニスター当たり精製水100 μLを添加した)
共通試料 3	底質試料 (PCB分析用)	ガラス瓶 (約60 g)	1	底質の乾燥物。含水率は別途測定し、報告すること。

4. 分析方法

共通試料1（一般項目）については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年環境省告示第64号。以下、「排水基準告示」という）に定める方法により分析する（なお、アルキル水銀については本実施要領に添付する「推奨方法」を用いてもよい）。

共通試料2については、「ベンゼン等による大気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(キャスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料3（PCBの分析）については、「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・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）に定める方法等により分析する。

なお、参照項目の総水銀、アルキル水銀については「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・大気環境局）もしくは「水銀分析マニュアル」（平成16年3月環境省）に定める方法により分析する。

なお上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 模擬排水試料(一般項目分析用)

分析方法	Cd	Pb	As	Fe	Mn	総Hg	アルキルHg	全P
フレイム原子吸光法	◎	◎		◎	◎			
電気加熱原子吸光法	◎	◎		◎	◎			
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ト酸銀吸光光度法			◎					
水素化物発生原子吸光法			◎					
水素化物発生ICP発光分光分析法			◎					
還元気化原子吸光法						◎		
ガスクロマトグラフ法（EDD）							◎	
薄層クロマトグラフ分離-原子吸光法							◎	
フェニル化処理/キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法							△	
ペルオキシ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								◎
流れ分析法								◎

(注) ◎：排水基準告示に規定する方法、○：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）、△：本実施要領の「推奨方法」に記載する方法

(2) 模擬大気試料(有害大気汚染物質等分析用)

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)	○

(3) 底質試料(PCB分析用)

分析方法	PCB
パックトカラム-ガスクロマトグラフ法	○
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法	○
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法	○
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法	○

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
排水試料			
カドミウム	0.03 mg/L	排水基準告示	
鉛	0.1 mg/L		
ヒ素	0.1 mg/L		
(溶解性)鉄	10 mg/L		
(溶解性)マンガン	10 mg/L		
総水銀	0.005 mg/L		
アルキル水銀	(検出されない事)		
全リン	16 mg/L(日間平均8 mg/L)		
模擬大気試料			
ベンゼン	3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (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	
トリクロエチレン	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準)		
ジクロロメタン	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準)		
テトラクロエチレン	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準)		
1,2-ジクロロエタン	1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値)		
塩ビモノマー	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値)		
1,3-ブタジエン	2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値)		
底質試料(PCB分析用)			

斜体の項目は参照項目

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、模擬排水試料：水溶液試料)

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。必ず精製水で20倍希釈を行い、試験用試料とする。

② 共通試料 2 (有害大気汚染物質(揮発性有機化合物)分析用：模擬大気試料)

参加機関は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(平成23年3月)に従い十分に洗浄し、汚染がないことを確認したキャニスター(6L)を13Pa以下(約0.1mmHg)に減圧し、以下の場所に送付する。その後事務局で試料ガスを150kPa(室温)に充てんし、返送される。

充填される試料ガス(模擬大気)は、揮発性有機化合物を含む窒素ガスである。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。なお、記録した圧力は送付元に連絡する。

試料採取容器の送付先

〒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 環境事業第二部

担当者 竹内、佐々木

TEL 044-287-0766

(注1) キャニスターについては、下記の点等に注意する。

- ・バルブに漏れ(又は漏れの疑い)がない。
- ・バルブを閉め、さらに袋ナットで確実に密栓する。
- ・ねじ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(試料ガス充てん後にストッパーを元通りに装着できる)。

*:なお、ねじ山のつぶれ、ストッパー等物理的な問題が見出された場合、再度正常な状態のキャニスターの提出を依頼する場合もある。

③ 共通試料 3 (PCB分析用、底質試料：粉体試料)

乾燥した試料を送付するが、データ解析の際に含水率で補正するので、別途、試料の含水率を測定して報告する事。

(2) 分析結果の表示

- ・共通試料 1については、試料 1 L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、試料ガス中の1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンを $\mu\text{g}/\text{m}^3$ として報告する(注)。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については、報告するPCBの値は底質試料1 kgあたりのPCBの μg ($\mu\text{g}/\text{kg}$)と

し、含水率で補正する前の測定値とする。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) 20°C、101.32 kPaにおける試料ガス1 m³あたりの分析対象物質のμgとする。

(3) 測定回数(注)

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

共通試料2及び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。

(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)

必ず、精製水で20倍に希釈した上で試験用試料とする。

共通試料1(模擬排水試料)については、上記(3)に示したように同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。なお、分析対象項目は、カドミウム、鉛、ヒ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀、及び全リンの8項目であり、試料量には限りがあるため、多量の試料が必要な分析方法を適用する場合には、留意する。

本試料は微量の水銀を含むが「水銀廃棄物ガイドライン」(<http://www.env.go.jp/recycle/waste/mercury-diposal/index.html>を参照)の「水銀を含む特別管理産業廃棄物(廃酸・廃アルカリ)」の対象とはなっていない。本試料は本統一精度管理調査を実施する目的でのみ使用すること。また、測定に当たっては、安全衛生に十分配慮すること。

(5) 汚染物質等の分析方法(共通試料2)

分析対象項目のうち詳細項目(ベンゼン等)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。

(6) PCBの分析方法(共通試料3)

共通試料3(底質試料)については、分析対象項目をPCBとして底質試料(粉体)をガラス製容器にし、密栓した試料である。

本試料は本統一精度管理調査を実施する目的でのみ使用すること。衝撃等で試料容器が破損する恐れがあるため、取扱いには十分注意を払うこと。またその操作においては、汚染に十分注意すること。

分析方法については、「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・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)に定める方法等により分析する。

(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には、用紙へ記入する。ただし、模擬水質試料及び底質試料については、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] 模擬排水試料 (カドミウム)

分析結果報告書 [2] 模擬排水試料 (鉛)

分析結果報告書 [3] 模擬排水試料 (ヒ素)

分析結果報告書 [4] 模擬排水試料 (鉄)

分析結果報告書 [5] 模擬排水試料 (マンガン)

分析結果報告書 [6] 模擬排水試料 (総水銀)

分析結果報告書 [7] 模擬排水試料 (アルキル水銀)

分析結果報告書 [8] 模擬排水試料 (全リン)

分析結果報告書 [9] 模擬大気試料 (有害大気汚染物質(揮発性有機化合物))

分析結果報告書 [10] 底質試料 (PCB) (注2)

分析結果報告書 [11] 底質試料 (総水銀)

分析結果報告書 [12] 底質試料 (アルキル水銀)

(2) チャート類 (原子吸光のチャート、GC/MSのSIMクロマトグラム等)

試料、空試験試料、標準試料を提出する。

・ 配布試料、空試験試料については、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。

・ 標準試料についても、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) 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 [8] に、他の方法では分析結果報告書 [9] に記入する。

8. 提出期限 (注)

(模擬排水、底質試料)

- ・ ホームページへ記入：平成30年9月6日(木)
- ・ 用紙へ記入：平成30年8月30日(木) (必着)

(模擬大気試料)

- ・ ホームページへ記入：平成30年9月14日(金)
- ・ 用紙へ記入：平成30年9月14日(金) (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 環境事業第二部
担当者 佐々木、竹内
TEL 044-287-0766

(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) 各種の統計量の算出根拠に該当する報告値、分析条件別の回答数、あるいは各種の文章表現等につきましては、機関名は伏せた上で公表します。

- (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」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。
- (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30年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 模擬排水試料（一般項目の分析）

分析対象項目は、カドミウム、鉛、ヒ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀、及び全リンの8項目である。

1.1 カドミウム

JIS K 0102の55による。

1.2 鉛

JIS K 0102の54による。

1.3 ヒ素

JIS K 0102の61による。

1.4 鉄

JIS K 0102の57.2、57.3、57.4、もしくは「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）」に掲げる方法（ICP質量分析法）による。

1.5 マンガン

JIS K 0102の56.2、56.3、56.4、56.5による。

1.6 総水銀

環境庁告示59号付表1による。

1.7 アルキル水銀

環境庁告示59号付表2、環境庁告示64号付表3、もしくは次に掲げる方法による。

アルキル水銀の分析方法（フェニル化処理/キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法）

1. 対象物質

本分析方法は、アルキル水銀の分析に適用する。

2. 目標定量下限値

本分析方法の目標定量下限値を0.0005 mg/Lとする。

3. 分析方法の概要

アルキル水銀(II)化合物をテトラフェニルホウ酸ナトリウムにより誘導體化(フェニル化)後、トルエンで抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法で定量する。

試料はほうけい酸ガラス製容器に採水し、48時間以内に0.45 μmメンブランフィルターを用いてろ過を行う。ろ液に塩酸を加えてpH 約1.4とし(中性の試料1 Lに対して塩酸4 mL程度添加する)、冷暗所に保存する。

4. 試薬・器具及び装置

4.1 試薬

- 4.1.1 塩酸 JIS K 8180に規定するもので、GC-MSでアルキル水銀が検出されないもの。
- 4.1.2 塩酸 (1+1) 4.1.1の塩酸を用いて調製する。
- 4.1.3 酢酸 JIS K 8355に規定するもので、GC-MSでアルキル水銀が検出されないもの。
- 4.1.4 水酸化ナトリウム溶液(3 mol/L) JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム12 gに対して、水100 mLの比率で調製する。ただし、GC-MSでアルキル水銀が検出されない水酸化ナトリウムを用いること。
- 4.1.5 酢酸緩衝液 全量フラスコ1 Lに水500 mLを採り、4.1.3の酢酸11.5 mL、4.1.4の水酸化ナトリウム溶液42.5 mL を加え、水で定容する。
- 4.1.6 テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液(20 g/L)ガスクロマトグラフ分析用又は同等以上の純度のテトラフェニルホウ酸ナトリウム2 gを水に溶かして、100 mLとする。本溶液は使用時に調製する。
- 4.1.7 トルエン JIS K 8680に規定するもので、GC-MSでアルキル水銀が検出されないもの。
- 4.1.8 メタノール JIS K 8891に規定するもの。
- 4.1.9 塩酸-酢酸希釈水 全量フラスコ1 Lに水を約500 mL採り、4.1.1の塩酸2 mL、4.1.3の酢酸5 mLを加え、水で定容する。
- 4.1.10 硫酸ナトリウム JIS K 8987に規定するもの。
- 4.1.11 塩化エチル水銀標準液 (Hg 1000 mg/L)又は、塩化メチル水銀標準液(Hg 1000 mg/L)塩化エチル水銀 0.132 g又は、塩化メチル水銀 0.125 gを全量フラスコ 100 mLに採り、メタノール又は塩酸-酢酸希釈水で定容する。
- 4.1.12 塩化エチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L) 又は、塩化メチル水銀標準液 (Hg10 mg/L) 4.1.11の塩化エチル水銀標準液 (Hg 1000 mg/L)又は、塩化メチル水銀標準液 (Hg 1000 mg/L) 1 mLを全量フラスコ 100 mLに採り、メタノール又は塩酸-酢酸希釈水で定容する。
- 4.1.13 塩化エチル水銀標準液 (Hg 1 mg/L)又は、塩化メチル水銀標準液 (Hg 1 mg/L) 4.1.12の塩化エチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L)又は、塩化メチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L) 1 mLを全量フラスコ 10 mLに採り、メタノール又は塩酸-酢酸希釈水で定容する。
- 4.1.14 2,4,6-トリクロロアニソール-*d*₃ 内標準液 (40 mg/L) 2,4,6-トリクロロアニソール-*d*₃ 10 mg を少量のメタノールに溶解し、全量フラスコ 10 mLに採り、メタノールで定容する。この溶液をメタノール又はトルエンで25倍に希釈する。
- 4.1.15 装置性能確認用フェニルアルキル水銀混合標準液 共栓細口平底フラスコ150 mLに、水を約100 mL入れた後、マイクロシリンジを用いて、4.1.12の塩化エチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L)又は塩化メチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L) 100 μLを壁面に接触させることなく、直接水中に加える。酢酸緩衝液5 mLを加え、希釈した水酸化ナトリウム溶液又は塩酸でpH 5.0±0.1とした後、試験操作 5.4~5.7を行って、フェニル化されたアルキル水銀(II)化合物のトルエン溶液を調製する。この溶液を水銀濃度として、2~200 μg/Lとなるようにトルエンで適宜希釈する。この溶液は、ガスクロマトグラフ質量分析計の性能(感度、検量線の直線性、分析対象成分の分離度など)を確認するために使用する。なお、pH測定に伴う汚染を避けるため、pH電極を直接試料に浸さないこと。試料の少量をパスツールピペットで共栓試験管に分取し、pHを測定する。又は極少量をパスツールピペットでpHセンサー感応部に移し、pHを測定する。
- 4.1.16 ポリエチレングリコール300、PEG300溶液 (100 g/L) ポリエチレングリコール300 1 gを共栓試験管に採り、トルエンを加えて10 mLとする。

4.2 器具及び装置

- 4.2.1 1) 共栓細口平底フラスコ 150 mL
- 4.2.2 2) 共栓試験管 5~10 mL
- 4.2.3 3) マイクロシリンジ 1~100 μL
- 4.2.4 4) パスツールピペット ほうけい酸ガラス製
- 4.2.5 5) マグネティックスターラー 四ふっ化エチレン樹脂 (PTFE) で被覆した回転子付きのもの。
- 4.2.6 6) ガスクロマトグラフ質量分析計 次に挙げる条件を満たすもの。
 - 4.2.6.1 キャピラリーカラム 内径0.2~0.32 mm、長さ約25~60 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キャピラリー管の内壁にジメチルポリシロキサン又はフェニルメチルポリシロキサンを0.1~3 μmの厚さで被覆したもの、又はこれと同等の分離性能をもつもので、アルキル水銀及び無機水銀のフェニル化体の分離が十分なもの。

- 4.2.6.2 キャリヤーガス ヘリウム [純度99.9999% (体積百分率) 以上]。線速度は20~50 cm/s の範囲に調節して用いる。
- 4.2.6.3 カラム槽温度 35~300℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの
- 4.2.6.4 試料注入方式 スプリットレス注入が可能なもの
- 4.2.6.5 試料注入口温度 280℃での設定が可能なもの
- 4.2.6.6 インターフェース部温度280℃での設定が可能なもの
- 4.2.6.7 イオン化方式 電子イオン化 (EI)
- 4.2.6.8 電子加速電圧 70 eV での設定が可能なもの
- 4.2.6.9 イオン源温度 150~280℃で機器の最適条件に設定する。
- 4.2.6.10 検出方式 選択イオン検出 (SIM) 又は全イオン検出 (TIM) が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。

5. 準備操作

- 5.1 装置性能確認用フェニルアルキル水銀混合標準液及び2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 内標準液を用いて、ガスクロマトグラフ質量分析計の分析感度、検量線の直線性、分析対象成分の保持時間などを確認する。
装置性能確認用フェニルアルキル水銀混合標準液 1 mL に対し、PEG300 溶液2 μLの割合で加える。PEG300はフェニル化アルキル水銀濃度が低い領域における検量線の直線性、及びピーク形状の改善に必要である。
- 5.2 フェニルエチル水銀、フェニルメチル水銀、2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 のマススペクトルから定量イオン及び確認イオンを設定する。定量イオン及び確認イオンは、イオン強度の大きいもの、実試料で妨害を受けないものから選定する。
定量イオン及び確認イオンの例を表1 に示す。

表 1 アルキル水銀及び無機水銀のフェニル化体、内標準物質の定量イオン及び確認イオンの一例

元の水銀化合物	フェニル化後の水銀化合物	フェニル化後の分子式	定量イオン m/z	確認イオン m/z
メチル水銀 (II)	フェニルメチル水銀	$\text{CH}_3\text{HgC}_6\text{H}_5$	200, 202, 217, 279, 292, 294	292, 294
エチル水銀 (II)	フェニルエチル水銀	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	200, 202, 231, 279, 306, 308	306, 308
無機水銀 (II) (参考)	ジフェニル水銀	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	200, 202, 279, 354, 356	354, 356
2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 (内標準)	-	$\text{C}_7\text{H}_2\text{D}_3\text{Cl}_3\text{O}$	213, 215	213, 215

6. 操作

- 6.1 塩酸固定した水質試料 100 mLを共栓細口平底フラスコ150 mLにとり、酢酸緩衝液5 mL及び2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 内標準液5 μLを加え、水酸化ナトリウム溶液又は塩酸 (1+1) でpHを5.0±0.1とする。
- 6.2 テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液 1 mLを加えて緩やかに振り混ぜた後、トルエン5 mLを加える。
- 6.3 回転子を入れて共栓をし、約60分間激しくかき混ぜた後、約10分間放置する。
- 6.4 水を共栓細口平底フラスコの内壁を伝わせながら緩やかに加え、トルエン層を細口部にまで上昇させた後、パストゥールピペットでトルエン層を共栓試験管に移す。
- 6.5 トルエン層に硫酸ナトリウム2 gを加えて振り混ぜ、水分を除く。
- 6.6 トルエン層から約1 mLをガスクロマトグラフ質量分析計用のバイアルに移し、PEG300溶液

2 μLを加えた後、マイクロシリンジを用いてトルエン層の一定量をガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

- 6.7 フェニルエチル水銀、フェニルメチル水銀、2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 の定量イオンの指示値と確認イオンの指示値との比が、検量線作成時の指示値の比の±20%以内であれば、試料中に存在するとみなして、その定量イオンのクロマトグラムを記録する。
- 6.8 フェニルエチル水銀、フェニルメチル水銀、2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 の保持時間に相当する位置のピークについて、指示値を読み取り、フェニルエチル水銀又はフェニルメチル水銀の指示値と2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 の指示値との比を求める。
- 6.9 空試験として水 100 mL をとり、6.1~6.8 の操作を行って指示値を読み取り、試料について得たフェニルエチル水銀又はフェニルメチル水銀の指示値と2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 の指示値との比を補正する。
- 6.10 検量線から水銀の量を求め、試料中のアルキル水銀 (II) 化合物の濃度を水銀の濃度 (Hg μg/L) として算出する。

7. 検量線の作成

- 7.1 共栓細口平底フラスコ 150 mLに水100 mLをとり、これに塩化メチル水銀標準液 (Hg 1 mg/L) 又は塩化エチル水銀標準液 (Hg 1 mg/L) 20~100 μL、塩化メチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L) 又は塩化エチル水銀標準液 (Hg 10 mg/L) 20~100 μLを水銀濃度として0.2~10 μg/Lとなるよう段階的に加える。これに酢酸緩衝液5 mL及び2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 内標準液5 μLを加え、水酸化ナトリウム溶液又は塩酸 (1+1) でpH を5.0 ± 0.1とした後、6.2~ 6.8の操作を行う。
- 7.2 別に、空試験として、水100 mLをとり、これに酢酸緩衝液5 mL 及び2,4,6-トリクロロアニソール- d_3 内標準液5 μLを加え、水酸化ナトリウム溶液又は塩酸 (1+1) でpHを5.0± 0.1とした後、6.2~ 6.8の操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、塩化エチル水銀 (II) 又は塩化メチル水銀 (II) に相当する水銀 (Hg) の量と指示値の比との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

※試料中にアルキル水銀 (II) 化合物の誘導体化、又はトルエン抽出を妨害する成分が含まれている場合には、試料に一定量の塩化メチル水銀、又は塩化メチル水銀標準液を加えてその回収率を求め、定量値を補正する。

1. 8 全リン

JIS K 0102の46.3による。

2. 模擬大気試料 (有害大気汚染物質(揮発性有機化合物))

「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)による。

3. 底質試料 (PCBの分析)

分析対象項目は、詳細項目が1~10塩素化ビフェニルの10項目、参照項目が総水銀 (、アルキル水銀) の1 (2) 項目である。

3. 1 1~10塩素化ビフェニル (詳細項目)

(1) パックドカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法

「底質調査方法」 (平成24年8月環境省水・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)に定める方法等により分析する。

(2) キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法

「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・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)に定める方法等により分析する。

(3) キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法

「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・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)に定める方法等により分析する。

(4) キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法

「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・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)に定める方法等により分析する。

3. 2 総水銀(参照項目)

「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・大気環境局)もしくは「水銀分析マニュアル」(平成16年3月環境省)による。

3. 3 アルキル水銀(参照項目)

「底質調査方法」(平成24年8月環境省水・大気環境局)もしくは「水銀分析マニュアル」(平成16年3月環境省)による。