

## 6. 有機化合物

### 6.1 揮発性有機化合物 (VOC)

本分析方法は、揮発性有機化合物 (VOC) のうち、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目を測定対象物質とする<sup>(1)</sup>。

人の健康の保護に関する環境基準項目

ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、ベンゼン

要監視項目

クロロホルム、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、*p*-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン

注(1) 本分析方法において適当な測定質量数を用いて GC/MS 測定することにより、1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン、スチレン、*n*-ブチルベンゼン、トリプロモメタン (プロモホルム)、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、塩化アリル (アリルクロライド)、塩化エチル (クロロエタン)、塩化ビニル、塩化メチル、ジシクロペンタジエン、シクロペンタン、1,1-ジクロロエタン、ジプロモクロロメタン、臭化メチル、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタジエン、プロモクロロメタン、プロモジクロロメタン、1-プロモプロパン、2-プロモプロパン、*n*-ヘキサン、メチル-*t*-ブチルエーテル、クロロベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、イソプレン、イソプロピルベンゼン (クメン)、エピクロロヒドリン、塩化ベンジル、1-オクテン、クロロ酢酸エチル、*p*-クロロトルエン、酢酸ビニル、酸化プロピレン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、二硫化炭素、ヘキサクロロブタジエン、ペンタクロロエタンなどの分析が可能であるが、添加回収試験を行い、確認してから分析を開始する。

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

#### 6.1.1 パージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法

##### (1) 測定方法の概要

底質試料をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、ヘリウム、窒素などの不活性ガスを通気することで測定対象物質を気相中に移動させ、トラップ管に捕集し、トラップ管を加熱して対象物質を脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮 (クライオフォーカス) させ、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に導入して測定する<sup>(2)(3)(4)</sup>。

注(2) 分析操作で揮散しやすいことから、安定同位体をサロゲート物質として用いることが望ましい。適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。GC/MS 測定においては最適なイオンを選定する。また、測定対象物質の定量や同定に用いる質量数のイオンがサロゲート (または安定同位体) のマススペクトルに存在する場合には、両者のピークが十分分離することを確認する。

注(3) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管

## 6.1 揮発性有機化合物

を加熱して、そのまま GC/MS に導入する。

注(4) 十分な感度を得られれば SIM 測定代わりにスキャン測定などでもよい。

### (2) 試薬類

- a) 水：ミネラルウォーターまたは市販の VOC 試験用の水を使用する<sup>(5)</sup>。使用前に操作ブランク試験を行い、測定対象物質に相当する保持時間にピークを生じないことを確認する。
- b) メタノール：JIS K 8891 に規定するもの。ただし、測定対象物質に相当する保持時間にピークを生じないもの<sup>(6)</sup>。
- c) 混合標準液(各 1mg/mL)：市販品の混合標準液<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup>を使用する。アンプルの保存は冷暗所とする。
- d) 混合標準液(各 10 µg/mL)：全量フラスコ 100mL に少量のメタノールを入れ、これに混合標準液(各 1mg/mL)1mL を泡立てないように取り、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。
- e) 内標準液(1mg/mL)：市販品のフルオロベンゼン、4-プロモフルオロベンゼン標準液を使用する。
- f) 内標準液(10 µg/mL)：内標準液(1mg/mL)1mL を、あらかじめメタノール 50~90mL を入れた全量フラスコ 100mL に取り、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。
- g) ヘリウム：ヘリウム(純度 99.999 %以上)
- h) 窒素：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999 %以上)
- i) 冷却剤：液体窒素または液化二酸化炭素

注(5) 精製が必要な場合には、次による。水 1~3L を三角フラスコに取り、これを強く加熱して、煮沸し、液量が約 1/3 になるまで続ける。直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する。または、水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製する。

注(6) 開封後は試験室内では室内の空気による汚染を受けることがあるので、汚染のない場所に保存しておく。(トリハロメタン測定用、塩素化炭化水素類分析用、水質試験用、パージ・トラップ - GC/MS 用などとして市販されている試薬が使いやすい(備考 1)。)

注(7) 標準液(1mg/mL)(サロゲート溶液(0.1mg/mL))を調製する場合には、次による。メタノールを 30~50mL 入れた 100mL 全量フラスコに、対象物質の標準品各 100mg(サロゲート物質各 10mg)を精秤し、メタノールで 100mL とし、混合標準液(1mg/mL)(サロゲート溶液(0.1mg/mL))とする。標準液及びサロゲート溶液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば 1~3 ヶ月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

注(8) 常温でガス状の物質(標準品、サロゲートともそれぞれ)については、65mL バイアル中にメタノール 50mL を入れ、四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。10mg の標準物質(ガス)を含む体積の標準ガスをガスタイトシリンジに正確に取り、バイアル中のメタノールに溶解し、0.2mg/mL の混合標準液とする。その他の物質と混合する際には、対象物質の標準液の濃度を一定にする。

### (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具

## 6.1 揮発性有機化合物

**共栓付遠沈管**：容量 50mL の共栓付きガラス製のもの。洗浄し、水ですすぎ、メタノールで洗浄後、乾燥する。約 105 ℃ の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを固くしめ、汚染のない場所に保管する。

**全量フラスコ、全量ピペット、パスツ-ルピペット、その他ガラス器具**：十分洗浄したのち、メタノールで洗浄して用いる。

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

c) **ガスタイトシリンジ<sup>(9)</sup>**：5～25mL を採取できるもの

d) **マイクロシリンジ<sup>(9)</sup>**：1～100 $\mu$ L を採取できるもの

e) **パージ・トラップ装置**

**バブラー**：パージガスを試料に通気するとき、微細な気泡を生じるもの

**パージ容器**：0.5～25mL の試料を注入できるガラス容器またはそれに試料導入部をもつもの。使用前に水で洗浄した後、105 $\pm$ 2 ℃ で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

**パージ容器恒温装置**：パージ容器を 20～40 ℃ の一定温度に保持できるもの

**トラップ用管**：内径 0.5～5mm、長さ 50～300mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管または内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

**トラップ管充てん剤**：2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマー（粒径 177～250 $\mu$ m または 250～500 $\mu$ m）、シリカゲル（粒径 250～500 $\mu$ m）及び活性炭（粒径 250～500 $\mu$ m）またはこれと同等の性能をもつもの<sup>(10)</sup>

**トラップ管**：トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てんし、使用に先立ってヘリウムを流量 20～40mL/min で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する。

**トラップ管加熱装置**：パージ時にトラップ管を 20～40 ℃ に保持でき、さらにトラップ管に捕集した VOC の加熱脱着のために 1 分間以内に約 180～280 ℃ まで加熱でき、脱着温度に約 4 分間以上保持できるもの

**パージガス**：(2)g)のヘリウムまたは(2)h)の窒素による。流量 20～60mL/min の範囲で一定に調節して用いる。

**冷却凝縮装置**：内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管またはキャピラリーカラムで、凝縮時に-30 ℃ 以下に冷却ができ、かつ、脱着時には 1 分間以内にカラム槽の温度までまたは 200 程度に加熱できるもの。冷却凝縮を省略できる装置もある。

f) **ガスクロマトグラフ質量分析計**

**ガスクロマトグラフ (GC)**

**カラム**：内径 0.2～約 0.7mm、長さ約 25～120m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～3 $\mu$ m の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

**キャリアーガス**：ヘリウム

**カラム恒温槽**：温度制御範囲が 40～350 ℃ であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

**質量分析計 (MS)**

**イオン化法**：電子衝撃イオン化法 (EI 法)

**検出器**：選択イオン検出法 (SIM 法) が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

**イオン源温度**：機器の最適条件にする。

**イオン化電圧**：70eV

注(9) 使用するガスタイトシリンジ及びマイクロシリンジは、操作ブランク試験用、低濃度

## 6.1 揮発性有機化合物

測定用、高濃度測定用の3本(同一ロット)を用意しておくといよい。また、ガスタイトシリンジとマイクロシリンジは各自で精度の確認をする。

注(10) 2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、Tenax GC、Tenax TA、などの名称で市販されている。その他、充てん剤として、VOCARB3000などの活性炭系も使用できる(備考1)。いずれも添加回収試験などで良好な回収結果が得られることを確認してから使用する。

### (4) 前処理操作

#### a) 試料の前処理

揮発性有機化合物(VOC)の試料採取は他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。試料はふるいに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まない試料を分析に供する。併せて、乾燥試料あたりの濃度に換算するために、この試料の乾燥減量を4.1に準じて求めておく。

#### b) 試験溶液の調製

a)の処理をした湿試料20gを共栓付遠沈管に取り、3000rpmで20分間遠心分離を行い、上澄液を捨てる。

遠心分離後の試料<sup>(11)</sup>にメタノール10mLを加え、10分間超音波抽出を行う。3000rpmで10分間遠心分離し、液層部を全量フラスコ25~50mLに入れる。残渣にメタノール10mLを加え、10分間超音波抽出を行う。

3000rpmで10分間遠心分離し、液層部を全量フラスコ25~50mLに加え、メタノールを標線まで加えたものを試験溶液とする。

#### c) 測定溶液の調製

パージ容器に、水9.8mLに対して試験溶液0.2mLの割合となるように、水4.9~49mL及び試験溶液0.1~1mLを静かに泡立っていないように入れ<sup>(12)</sup>、内標準液(10 $\mu$ g/mL)を添加し<sup>(13)</sup>、測定溶液とする<sup>(14)</sup>。

注(11) 適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。単位重量当たりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位重量当たりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

注(12) あらかじめ、全量フラスコに容量の90%程度の水を入れ、水9.8mLに対して試験溶液0.2mLの割合となるように静かに泡立っていないように加え、水を標線まで加えたものを泡立っていないように静かに混和後、その5~50mLを取り、パージ容器に静かに泡立っていないように入れてもよい。GC/MS測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

注(13) 内標準の添加量は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な量とする。

注(14) 装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準液を添加後、直ちにキャップをし、測定溶液とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄して、水ですすいで、乾燥したものを、使用前に約105℃の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で放冷したものを使用する。

### (5) 測定

#### a) パージ・トラップ条件の例

パージ・トラップの分析条件の設定を行う。分析条件の一例を参考として示す<sup>(15)(16)(17)</sup>。これ

## 6.1 揮発性有機化合物

を参考に適宜設定する。

パージ時間：10分  
パージ温度：室温  
ドライパージ時間：4分  
トラップ温度：-150  
トラップ管加熱時間：2分  
トラップ管加熱温度：220  
注入時間：3分  
注入温度：220  
トラップ管焼きだし時間：20分  
トラップ管焼きだし温度：260

### b) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MSの分析条件の設定を行う。GC/MSの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

#### ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：フェニルメチルポリシロキサンなど<sup>(18)</sup>

内径 0.25mm, 長さ 60m, 液相膜厚 1.0 $\mu$ m

カラム温度：40 (7min) (5 /min) 180 (15 /min) 250

注入口温度：180

試料導入法：クライオフォーカス

キャリアーガス：ヘリウム(25psi)

#### 質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：200

検出法：選択イオン検出法(SIM法)

測定質量数：表 6.1-1(測定対象物質)及び表 6.1-2(本法で測定可能なその他の揮発性有機化合物)を参考に設定する。

質量分析計の調整：MSに質量校正用標準物質(PFTBAまたはPFK)を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能{質量数(m/z)=18~300程度以上の範囲で1質量単位(amu)以上}等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。各測定対象物質について0.5ng以下が測定できる感度に調節しておく。

注(15) パージ・トラップ装置の取扱い説明書などに従って操作する。

注(16) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのままGC/MSに導入する。

注(17) パージ・トラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果の得られる条件を求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。トラップ管の例として、室温で捕集する場合はポリマー(Tenax TAなど)、シリカゲル及び活性炭を3層に充填したものを、-20程度で捕集する場合はポリマー(Tenax TA)などを用いる(備考1)。

注(18) AQUATIC、DB-1、DB-1301、DB-624、DB-WAX、VOCOLなど(備考1)

## 6.1 揮発性有機化合物

表 6.1-1 測定対象物質の測定質量数の例

測定物質	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
[ 対象物質 ]			
ジクロロメタン	84,86		
四塩化炭素	117,119	四塩化炭素- <sup>37</sup> Cl <sub>4</sub>	125,127
1,2-ジクロロエタン	62,64	1,2-ジクロロエタン-d <sub>4</sub>	66,68
1,1-ジクロロエチレン	96,61		
シス-1,2-ジクロロエチレン	96,61		
1,1,1-トリクロロエタン	97,99		
1,1,2-トリクロロエタン	97,99	1,1,2-トリクロロエタン-d <sub>3</sub>	100,102
トリクロロエチレン	130,132		
テトラクロロエチレン	166,164		
1,3-ジクロロプロペン	75,110		
ベンゼン	78,77	ベンゼン-d <sub>6</sub>	84,83
クロロホルム	83,85		
トランス-1,2-ジクロロエチレン	96,61		
1,2-ジクロロプロパン	63,76		
p-ジクロロベンゼン	146,148		
トルエン	92,91	トルエン-d <sub>8</sub>	100,99
キシレン	106,91		
[ 内標準物質 ]			
フルオロベンゼン	96,70		
4-ブromoフルオロベンゼン	174,95		

表 6.1-2 (参考) 本法で測定可能なその他の揮発性有機化合物の測定質量数の例

測定物質	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
1,2-ジブromo-3-クロロプロパン	75,157		
スチレン	104,78		
n-ブチルベンゼン	134,91		
エチルベンゼン	91,106	エチルベンゼン-d <sub>10</sub>	98,116
トリブromoメタン (ブromoホルム)	173,171,175		
プロピルベンゼン	91,120,92		
塩化アリル (アリルクロライド)	76,41,78,39		
塩化エチル (クロロエタン)	64,66	塩化エチル-d <sub>5</sub>	69,71
塩化ビニル	62,64	塩化ビニル-d <sub>3</sub>	65,67
塩化メチル	50,52	塩化メチル-d <sub>3</sub>	53,55
ジシクロペンタジエン	66,132		
シクロペンタン	70,55,42		
1,1-ジクロロエタン	63,65,98,83	1,1-ジクロロエタン-d <sub>3</sub>	66,68,101,83
ジブromoクロロメタン	129,127		
臭化メチル	96,94		
1,1,1,2-テトラクロロエタン	131,133,95		
1,1,2,2-テトラクロロエタン	83,85,166,168		

## 6.1 揮発性有機化合物

1,2,3-トリクロロプロパン	110,112,39,77		
1,3-ブタジエン	54,53,39	1,3-ブタジエン- <i>d</i> <sub>6</sub>	58,42,60,
プロモクロロメタン	49,128,130		
プロモジクロロメタン	83,85		
1-ブロモプロパン	122,43,124,39		
2-ブロモプロパン	122,43,124,39		
n-ヘキサン	86,57	n-ヘキサン- <i>d</i> <sub>14</sub>	66,64,100,
メチル- <i>t</i> -ブチルエーテル	73,79,57		
クロロベンゼン	112,114	クロロベンゼン- <i>d</i> <sub>5</sub>	82,117,119
アクリル酸メチル	55,85	2,3,3- <i>d</i> <sub>3</sub> -アクリル酸メチル	58,87
アクリル酸エチル	55,73,99		
アクリル酸ブチル	55,73,85		
イソブレン	53,67,68		
イソプロピルベンゼン (クメン)	105,120		
エピクロロヒドリン	49,57	エピクロロヒドリン- <i>d</i> <sub>5</sub>	62
塩化ベンジル	91,126	塩化ベンジル- <i>d</i> <sub>7</sub>	98,133
1-オクテン	55,70,83,112		
クロロ酢酸エチル	49,77		
p-クロロトルエン	91,126	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -p-クロロトルエン	97,132
酢酸ビニル	43,86	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -酢酸ビニル	88
酸化プロピレン	57,58	1,2-酸化プロピレン- <i>d</i> <sub>6</sub>	64
1,2-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,3-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,4-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,2-ジクロロベンゼン	75,111,146,148	1,2-ジクロロベンゼン- <i>d</i> <sub>4</sub>	115,150,152
1,3-ジクロロベンゼン	75,111,146,148	1,3-ジクロロベンゼン- <i>d</i> <sub>4</sub>	115,150,152
1,2,3-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,2,3-トリクロロベンゼン- <i>d</i> <sub>3</sub>	148,183,185
1,2,4-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,2,4-トリクロロベンゼン- <i>d</i> <sub>3</sub>	148,183,185
1,3,5-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,3,5-トリクロロベンゼン- <i>d</i> <sub>3</sub>	148,183,185
二硫化炭素	44,76,78,		
ヘキサクロロブタジエン	190,224,225,260	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	194,229,264
ペンタクロロエタン	117,119,165,167		

### c) 検量線の作成

混合標準液(10 $\mu$ g/mL)0.2~10mL を段階的に数個の全量フラスコ 10mL に取り、メタノールを標線まで加える。パージ容器に測定溶液と同量の水(水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合で含む)を加え、これらの標準液 1 $\mu$ L 及び内標準液(10 $\mu$ g/mL)1 $\mu$ L をこのパージ容器に加え、d) ~ の試験操作を行う。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてメタノール 1 $\mu$ L を加えたものについて同様の操作を行う。

GC/MS への注入量が検量線の間程度のもを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にその他の混合標準液の強度比を求め、一致することを確認する<sup>(19)</sup>。

測定対象物質の指示値と内標準(サロゲート)物質の指示値との比を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、測定対象物質の量(ng)に対する測定対象物質と内標準(サロゲート)物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(19) 測定対象物質の強度比が検量線の間程度強度比と比較して 90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

#### d) 試料の測定

パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、パージ容器内の空気をパージガスで十分に置換する。

パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の上限温度以下でできるだけ高温に上げ、30 分間以上保持する。ただし、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の保持時間は、10 分間程度とする。

(4)によって調製した測定溶液を入れたパージ容器をパージ容器恒温槽に入れ、試料の温度を一定(例えば、20 または 40 以下)にする。

トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスで の溶液をパージするとともに、パージした測定対象物質をトラップ管に捕集する。

冷却凝縮装置をあらかじめ冷却(例えば、-50 または-120 )しておき、トラップ管加熱装置の温度を 1 分間以内で急激に加熱(例えば、180 または 280 )し、キャリアーガスを約 4 分間通気してトラップ管から測定対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着させる。

冷却凝縮装置を加熱し、キャリアーガスで測定対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、測定質量数についてクロマトグラムを記録する。

検量線作成時に記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

次の試料の測定操作に備えて、及び の操作を行い、トラップ管を再生する。

操作ブランク試験として、測定試料と同量の水(水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合で含む)について ～ の操作を行って、あらかじめ記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に相当する位置にピークが検出され、その指示値が定量下限値以上である場合は、再度操作し直す。試料について で得た指示値を補正する。次の試料の測定操作に備えて、及び の操作を行い、トラップ管を再生する。

#### e) 定量及び計算

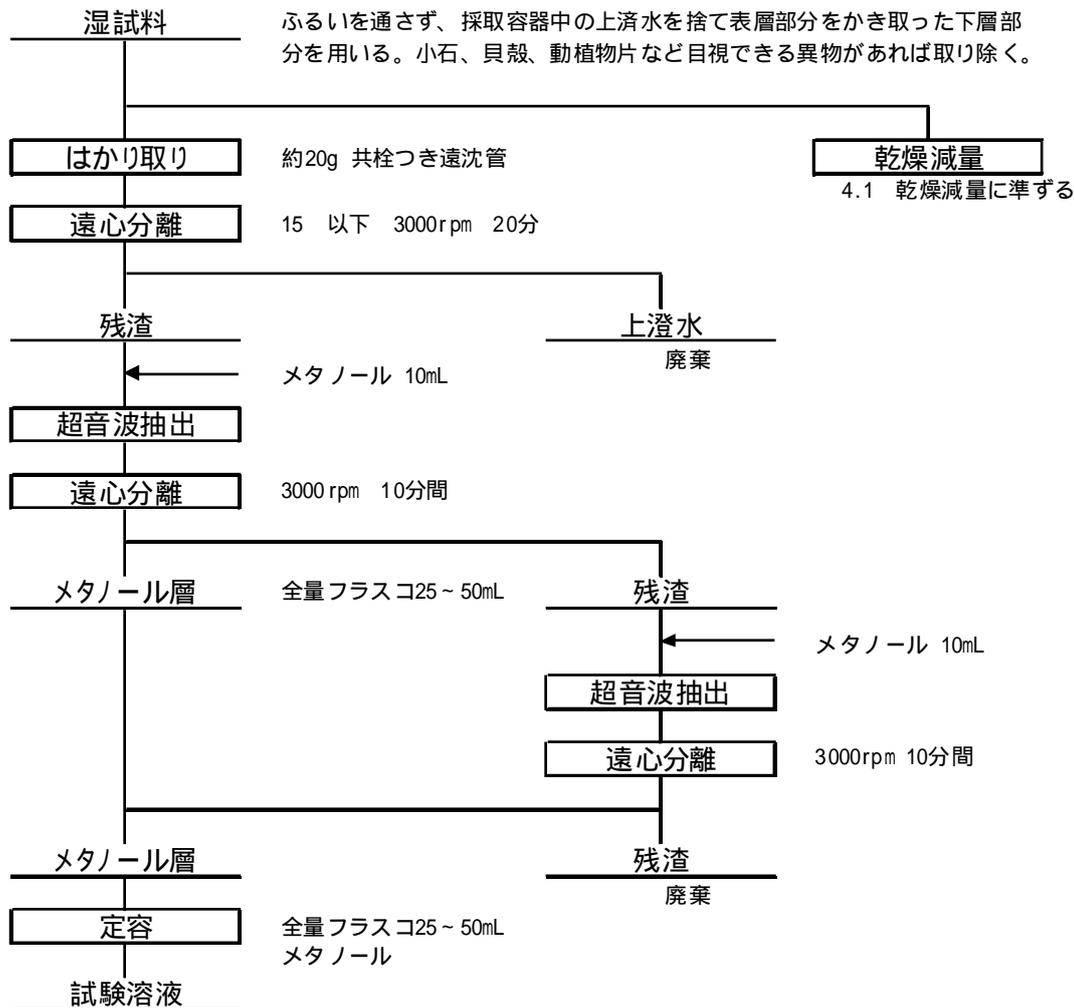
得られた対象物質と内標準(サロゲート)とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{パージ容器への分取量}(\text{mL})} \times \frac{1}{W}$$

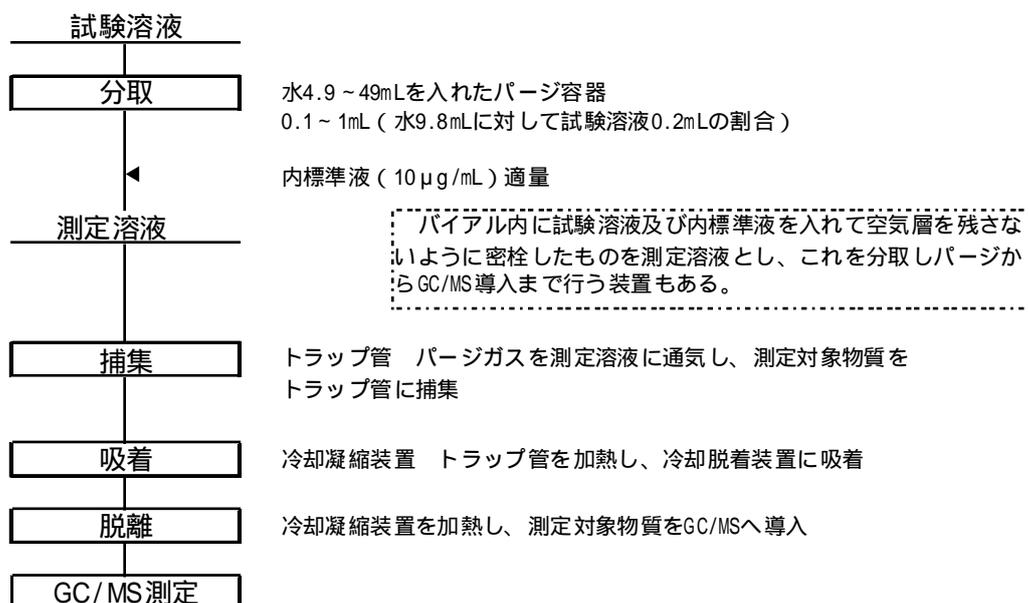
ここで、W：試料採取量(乾燥試料に換算した量)(g)

## (6) 分析フローシート

## a) 前処理操作



## b) 測定



## 6.1.2 ヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析法

## (1) 測定方法の概要

底質試料をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、試験溶液とする。バイアルに試験溶液及び塩化ナトリウムを空間が残るように取り、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に導入して測定する<sup>(1)</sup>。

注(1) ヘッドスペースからの試料の採取とキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてガスタイトシリンジ、サンプリングニードル及びサンプリンググループも使用できる。サンプリンググループの代わりに濃縮機能のついたトラップ管を用いることもできる。

## (2) 試薬類

- a) 水：6.1.1(2)a)による。
- b) 塩化ナトリウム：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム。水 10mL に対して塩化ナトリウム 3g を加えて、操作ブランク試験を行い、測定に支障のないことを確認しておく。VOC が含まれている場合には、使用前に約 450 で 2~6 時間加熱した後、デシケータ中で放冷し、できるだけ早く使用する。
- c) メタノール：6.1.1(2)b)による。
- d) 混合標準液(各 1mg/mL)：6.1.1(2)c)による。
- e) 内標準液(1mg/mL)：6.1.1(2)e)による。
- f) 内標準液(10 µg/mL)：6.1.1(2)f)による。
- g) ヘリウム：6.1.1(2)g)による。
- h) 窒素：6.1.1(2)h)による。

## (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具：6.1.1(3)a)による。
- b) 遠心分離機：6.1.1(3)b)による。
- c) バイアル：ガラス製で試料 10~100mL を入れたとき、15~60%の空間が残る、同形で同じ容量のもの。バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの。使用前に、水で洗浄した後、105±2 で約 3 時間加熱し、デシケータの中で放冷する。
- d) バイアル用ゴム栓：バイアルを密栓できるもの
- e) 四フッ化エチレン樹脂フィルム：厚さ 50µm 程度の四フッ化エチレン樹脂フィルムまたは同等の性能をもつもので、バイアル用ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの。
- f) アルミニウムキャップ：バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの
- g) アルミニウムキャップ締め器：アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの
- h) 恒温槽：25~60 の範囲で、設定温度に対して±0.5 に調節でき、30~120 分間の一定時間保持できるもの
- i) ガスタイトシリンジ<sup>(2)</sup>：容量 20~5,000 µL の適当な容量のもので、気密性が高いもの
- j) マイクロシリンジ：1~5µL が採取できるもの
- k) ガスクロマトグラフ質量分析計：パージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法と同じ。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。

試料導入方法：スプリット方式、スプリットレス方式または全量導入方式による。導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

試料導入部温度：150~250

注(2) ガスタイトシリンジの代わりに、自動注入法として、サンプリングニードル及びサンプリンググループも使用できる。また、サンプリンググループの代わりに濃縮機能のついたトラップ管を用いることもできる。

#### (4) 前処理操作

##### a) 試料の前処理

6.1.1(4)a)による。

##### b) 試験溶液の調製

6.1.1(4)b)による

##### c) 測定溶液の調製

塩化ナトリウムをバイアルに入れる<sup>(3)</sup>。バイアルに、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合になるように、水 9.4 ~ 94mL 及び試験溶液 0.6 ~ 6mL を静かに泡立てないように入れ、内標準液(10 $\mu$ g/mL)を 10mL につき 1 $\mu$ L 添加し、測定溶液とする<sup>(4)</sup>。直ちに四フッ化エチレン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓で栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

注(3) 塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が 30%程度となるように加える。

注(4) または、あらかじめ、全量フラスコに容量の 90%程度の水を入れ、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その 10 ~ 100mL を取り、塩化ナトリウムを入れたバイアルに静かに泡立てないように入れる。GC/MS 測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

#### (5) 測定

##### a) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

##### ガスクロマトグラフ (GC)

6.1.1(5)b) による。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は 150 とする。

##### 質量分析計 (MS)

6.1.1(5)b) による。

##### b) 検量線の作成

混合標準液(1mg/mL)0.02 ~ 10mL を段階的に数個の全量フラスコ 10mL に取り、メタノールを標線まで加える。次に塩化ナトリウムをバイアルに入れる。バイアルに測定試料と同量の水(水 9.4mL に対してメタノール 0.6mL の割合で含む)を加え、これらの標準液及び内標準液(10 $\mu$ g/mL)を 10mL につき 1 $\mu$ L をそれぞれマイクロシリンジを用いて加え、c) ~ の操作を行う。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてメタノール 1 $\mu$ L を加えたものについて同様の操作を行う。

GC/MS への注入量が検量線の間程度のもを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にその他の混合標準液の強度比を求め、一致することを確認する<sup>(5)</sup>。

測定対象物質の指示値と内標準(サロゲート)物質の指示値との比を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、測定対象物質の量(ng)に対する測定対象物質と内標準(サロゲート)物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

## 6.1 揮発性有機化合物

注(5) 測定対象物質の強度比が検量線の間程度強度比と比較して90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

### c) 試料の測定

バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～60 の範囲で設定した温度に対し±0.5 に調節した恒温槽で、30～120分間の一定時間静置する。

バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジを用いて気相の一定量(例えば、1000μL)を取り、直ちにGC/MSに注入し、定量用及び確認用質量数についてクロマトグラムを記録する。

あらかじめ記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

操作ブランク試験として試料と同量の水(例えば、10mL)について、～ の操作を行う。試料について で得た指示値を補正する。

### d) 濃度の算出

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

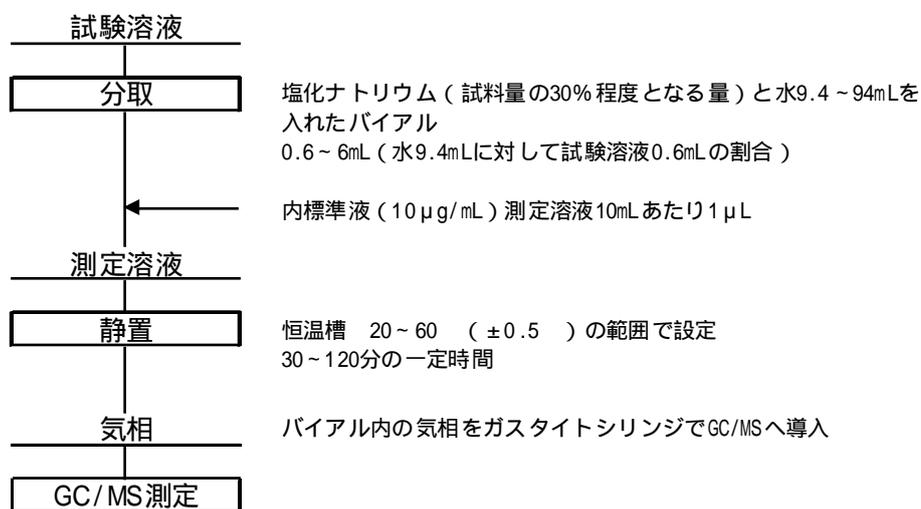
$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{バイアルへの分取量}(\text{mL})} \times \frac{1}{W}$$

ここで、W：試料採取量(乾燥試料に換算した量)(g)

## (6) 分析フローシート

前処理操作は6.1.1(6)a)による。測定は以下による。

### a) 測定



## 6.2 農薬

### 6.2.1 農薬

本分析方法は、農薬類について記したものである。

ここでは、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目の農薬を測定対象物質とする。また、トリアジン系除草剤のアトラジン、メトリブジン、*N*-メチルカルバメート系殺虫剤のカルバリル、酸アミド系除草剤のアラクロール、有機リン系殺虫剤のエチルパラチオン、馬拉チオン、ジフェニルエーテル系除草剤のニトロフェン、ジニトロフェノール系除草剤のトリフルラリン、ピレスロイド系殺虫剤のシベルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ベルメトリン、ピンクロゾリンの各農薬の測定にも適用できる。

人の健康の保護に関する環境基準項目（チウラム以外の項目）

シマジン（CAT）、チオベンカルブ

水質の要監視項目（オキシ銅、クロロタロニル〔TPN〕<sup>(1)</sup>、イソキサチオン<sup>(2)</sup>以外の項目）

ジクロロポス（DDVP）、フェノブカルブ（BPMC）、プロピザミド、ダイアジノン、イプロベンホス（IBP）、フェニトロチオン（MEP）、イソプロチオラン、クロルニトロフェン（CNP）、EPN

注(1) この方法でのクロロタロニルの底質の分析は困難である。

注(2) イソキサチオンの底質の分析は固相抽出法を用いる。

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

#### (1) 測定方法の概要

試料から有機溶媒によって農薬類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

#### (2) 試薬

- a) アセトン：残留農薬試験用
- b) ジクロロメタン：残留農薬試験用
- c) ヘキサン：残留農薬試験用
- d) 硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- e) 塩化ナトリウム：残留農薬試験用。または JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250～450 で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの
- f) 水酸化ナトリウム溶液(40g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 4g を水 100mL に溶かしたもの
- g) 塩酸(1+11)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する
- h) ヘリウム：ヘリウム（純度 99.999 %以上）
- i) 窒素：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級（純度 99.999 %以上）
- j) 固相カラム：オクタデシル基結合型シリカゲル（ODS）、スチレンジビニルベンゼン共重合体（ポリスチレン樹脂）、ポリメタクリレート樹脂、ポリアミド樹脂またはこれと同等の性能を有するものを 0.2～1g を充てんしたものに、ジクロロメタン 5mL、アセトン 5mL 及び水 5mL を順次穏やかに通し、調製したもの
- k) シリカゲルカートリッジカラム：シリカゲルまたはこれと同等の性能を有するもの 0.5～1g

を充てんしたもの

- l) フロリジルカートリッジカラム：容量 3mL 程度のカラムにクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウムを約 1g 充てんしたもの、または同等品
- m) グラファイトカーボンカートリッジカラム：容量 3mL 程度のカラムに非孔性グラファイトカーボンを 0.2~0.3g 充てんしたもの、または同等品
- n) 標準物質：純度 97%以上の試薬であって測定の妨害となる成分を含有しないもの。または既知濃度に調製した標準液。
- o) シマジン標準液(0.2mg/mL)：シマジン標準品 0.020g を全量フラスコ 100mL に取り、アセトンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。）。サロゲートを使用することが望ましい。
- p) チオベンカルブ標準液・ジクロロポス [DDVP] 標準液・フェノカルブ標準液・プロピザミド標準液・ダイアジノン標準液・クロロタロニル標準液・イプロベンホス標準液・フェニトロチオン標準液・イソプロチオラン標準液・イソキサチオン標準液・クロルニトロフェン標準液・EPN 標準液・アトラジン標準液・メトリブジン標準液・カルバリル標準液・アラクロール標準液・エチルパラチオン標準液・マラチオン標準液・ニトロフェン標準液・トリフルラリン標準液・シベルメトリン標準液・エスフェンバレレート標準液・フェンバレレート標準液・ベルメトリン標準液・ピンクロゾリン標準液(各 1mg/mL)：各標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。）。)
- q) 混合標準液(各 10 µg/mL)：全量フラスコ 100mL にシマジン標準液 (0.2mg/mL) 5mL、その他の農薬標準液 (各 1mg/mL) 1mL を取り、ヘキサンを標線まで加えたもの（同様にアセトンを標線まで加えたものも調製）。使用時調製する。
- r) 内標準液(10 µg/mL)・サロゲート溶液(10 µg/mL)：アントラセン-*d*<sub>10</sub>、フルオランテン-*d*<sub>10</sub> の 10µg/mL ヘキサンまたはアセトン溶液を調製する。シマジンの測定でサロゲートを使用する場合は、シマジン-*d*<sub>10</sub> を用いる。

### (3) 器具及び装置

#### a) ガラス器具

共栓付遠沈管、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する。

全量フラスコ、全量ピペット、パストゥールピペット等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する

#### b) 振とう機

c) 遠心分離機：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15 以下）に保てる機器が望ましい。

d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置。濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

#### e) マイクロシリンジ

#### f) ガスクロマトグラフ質量分析計

##### ガスクロマトグラフ

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

カラム：内径 0.2~約 0.7mm、長さ 10~30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1~1.0µm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリアーガス：ヘリウム

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

質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

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

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

#### (4) 前処理操作

##### a) 試料の前処理<sup>(4)</sup>

3.1 の湿試料 20 g<sup>(3)</sup>を共栓付遠沈管に取り、アセトン 25mL を加え、10 分間振とう抽出し、さらに 10 分間超音波抽出を行う。抽出後 3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄のアセトン層を分取する。この操作を 3 回繰り返してアセトン層を合わせる。

以下の b)溶媒抽出または c)固相抽出のいずれかの操作を行う。

##### b) 前処理液の調製

以下の b)-1 溶媒抽出または b)-2 固相抽出のいずれかの操作を行う。

##### b)-1 溶媒抽出<sup>(4)</sup>

a)のアセトン抽出液を 5%塩化ナトリウム溶液 400mL を入れた 1L 分液ロートに加え、ジクロロメタン 100mL を加えて、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。

静置した後、ジクロロメタン層を三角フラスコに 500mL に移す。分液ロートの水層にジクロロメタン 100mL を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、静置した後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

ジクロロメタン層を硫酸ナトリウム約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5mL に濃縮する。

濃縮液にヘキサン約 50mL を加え、濃縮器を用いて 1mL まで濃縮して前処理液とする。

操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、～ までの操作を行う。

##### b)-2 固相抽出<sup>(5)</sup>

アセトン抽出液を濃縮器を用いて約 10mL まで濃縮し、全量を水 250mL に溶解する。ナス型フラスコは少量のアセトンで洗い合わせる。水中のアセトン量は 5%を超えないように注意する。

この試料溶液を調製した固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 5～10mL で通水する。

次に水 10mL を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引または遠心分離等で水分を分離除去する。

固相カラムの上端からアセトン 3mL またはアセトン - ヘキサン混合溶液(1+4)10mL を緩やかに通し、測定対象物質を溶出させ、試験管に受ける。

溶出液にヘキサン約 5mL を加え、硫酸ナトリウムで脱水後、窒素を緩やかに吹き付けて 1mL とし前処理液とする。

操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、～ までの操作を行う。

##### c) 試験溶液の調製（クリーンアップ）

クリーンアップは以下に示すフロリジルカートリッジカラムを用いた方法による<sup>(6)</sup>。なお、充填剤の粒径、ロット等により、測定対象物質の流出範囲が変わるので、あらかじめ流出範囲を確認するものとする。

ヘキサン 10mL を通したフロリジルカートリッジカラムに 5 ~ 10mL の注射筒を装着する。前処理液の全量を注射筒に移し、前処理液の入っていた容器内壁をヘキサン 1mL で 2 回洗浄して前処理液に合わせて、自然流下させる。注射筒内に前処理液がなくなった後、ヘキサン 10mL を加え、同様に流下させる。この溶出液は捨てる。

次いで、アセトン - ヘキサン混合溶液(1+4)10mL を加えて測定対象物質を溶出させ、試験管に受ける。この溶出液を濃縮器及び窒素吹き付けによって 2mL まで濃縮する。

グラファイトカーボン系カートリッジカラム (ENVI-Carb、3mL、0.25g など (備考 1) で、使用直前にアセトン - ヘキサン混合溶液(1+4)10mL でコンディショニングしておく。) に の濃縮液を負荷し、アセトン - ヘキサン混合溶液(1+1)5mL で溶出させる。この間の溶出液の全量を試験管に受け、窒素を吹き付けて 1mL まで濃縮する<sup>(7)</sup>。

の濃縮液に内標準液(10 $\mu$ g/mL)を 20 $\mu$ L 添加し、1mL に定容したものを試験溶液とする。

操作ブランク試験として、(4)b)-1 または(4)b)-2 で得たヘキサン濃縮液についても、同様の操作を行う。

注(3) シマジンの場合、マトリックス等の影響で回収率が変動する可能性があるので、サロゲートを用いることが望ましい。

注(4) クロロタロニル、イソキサチオンは回収できない。

注(5) クロロタロニルには、適用できない。

注(6) フロリジルカラムでは、ジクロルボスは溶出されないため、ジクロルボスを分析対象物質とする場合は市販のシリカゲルカートリッジカラムを採用する。

注(7) の濃縮液に着色がほとんどなく、不揮発性夾雑物が測定の妨害となるおそれがない場合は、 の操作は省略してもよい。その場合は の溶液を 1mL まで濃縮する。

## (5) 測定

### a) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

#### ガスクロマトグラフ (GC)

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン<sup>(8)</sup>

内径 0.25mm, 長さ：30m, 液相膜厚 0.25 $\mu$ m

カラム温度：50 (2min)→(10 /min)→200 →(8 /min)→220 (3min)→(12 /min)→280 (7min)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)

キャリアーガス：ヘリウム 10psi→(80psi/min)→30psi(0.5min)→(-80psi/min)→10psi →(0.25psi/min)→16psi(8min)

#### 質量分析計 (MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化法 (EI 法)

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：270

検出法：選択イオン検出法 (SIM 法)

測定質量数：表 6.2-1 及び表 6.2-2 を参考に設定する。

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能 { 質量数 (m/z) = 18 ~ 300 程度以上の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上 } 等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表 6.2-1 測定質量数の例

測定対象	測定質量数の例
[ 対象物質 ]	
シマジン	201,186,173
チオベンカルブ	100,72,125
ジクロロボス	109,185,79,145,220
フェノブカルブ	121,150,91,77,103
プロピザミド	173,145,109,255
ダイアジノン	137,179,152,304,199
(クロロタロニル)	264
イプロベンホス	91,204,246,288,123
フェニトロチオン	125,277,109,260,79
イソプロチオラン	118,162,189,204,290
イソキサチオン	105,177,77,313,130
クロルニトロフェン	317,287,236,173
EPN	157,169,185,141,323
[ 内標準物質 ]	
アントラセン- $d_{10}$	188
フルオランテン- $d_{10}$	212
シマジン- $d_{10}$	211、196、183

表 6.2-2 (参考) 本法で測定可能なその他の農薬の測定質量数<sup>(9)</sup>

測定対象	最多同位体 分子量	測定質量数		参照する 内標準物質
		定量用	確認用	
[ 対象物質 ]				
アトラジン	215	200	215	IS-1
アラクロル	269	160	188	IS-1
シマジン	201	201	186	IS-1
エチルパラチオン	291	109	291	IS-2
カルバリル	201	144	115	IS-2
マラチオン	330	173	127	IS-2
ニトロフェン	283	283	202	IS-3
トリフルラリン	335	306	335	IS-1
メトリブジン	214	198	144	IS-1
シペルメトリン (4 成分)	415	163	181	IS-4
エスフェンバレレ-ト	419	125	167	IS-4
フェンバレレ-ト (2 成分)	419	125	167	IS-4
ペルメトリン (2 成分)	390	183	163	IS-4
ピンクロゾリン	285	198	212	IS-1
[ 内標準物質 ]				
IS-1 フェナントレン $d_{10}$	188	188		-
IS-2 フルオランテン- $d_{10}$	212	212		-
IS-3 クリセン- $d_{12}$	240	240		-
IS-4 ペリレン- $d_{12}$	264	264		-

注(8) DB-5、DB-1、DB-17、SPB-1、SPB-5、SPB-17、NB-1、NB-17、BP-1、BP-17、CP-SIL-5、CBP-1、CBP-17、CBJ-1、CBJ-17 及び Ultra-1 等の名称で市販されている (備考 1)。

注(9) 一例として、参照する内標準物質はメチルポリシロキサン系のカラムによるものを挙

げた。

#### b) 検量線の作成

混合標準液（各農薬 10 $\mu$ g/mL）0.1～1mL を全量フラスコ 10mL に段階的に取り、内標準液 200 $\mu$ L を加え、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてそれぞれ分析に使用する溶媒 1mL を加えたものについて同様の操作を行う。

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

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

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

測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質のピーク面積を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、各測定対象物質の量に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質のピーク面積比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

#### c) 試料の測定

表 6.2-1 に示す測定対象物質の測定質量数を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

試験溶液 1～2 $\mu$ L を GC/MS に注入して、測定を行う。

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

測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質の定量用質量数のピーク面積を求める。

操作ブランク試験溶液について ～ の操作を行う。試料について で得たピーク面積を補正する。

#### d) 同定、定量及び計算

対象物質（サロゲート物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

##### 同定

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

##### 定量及び計算

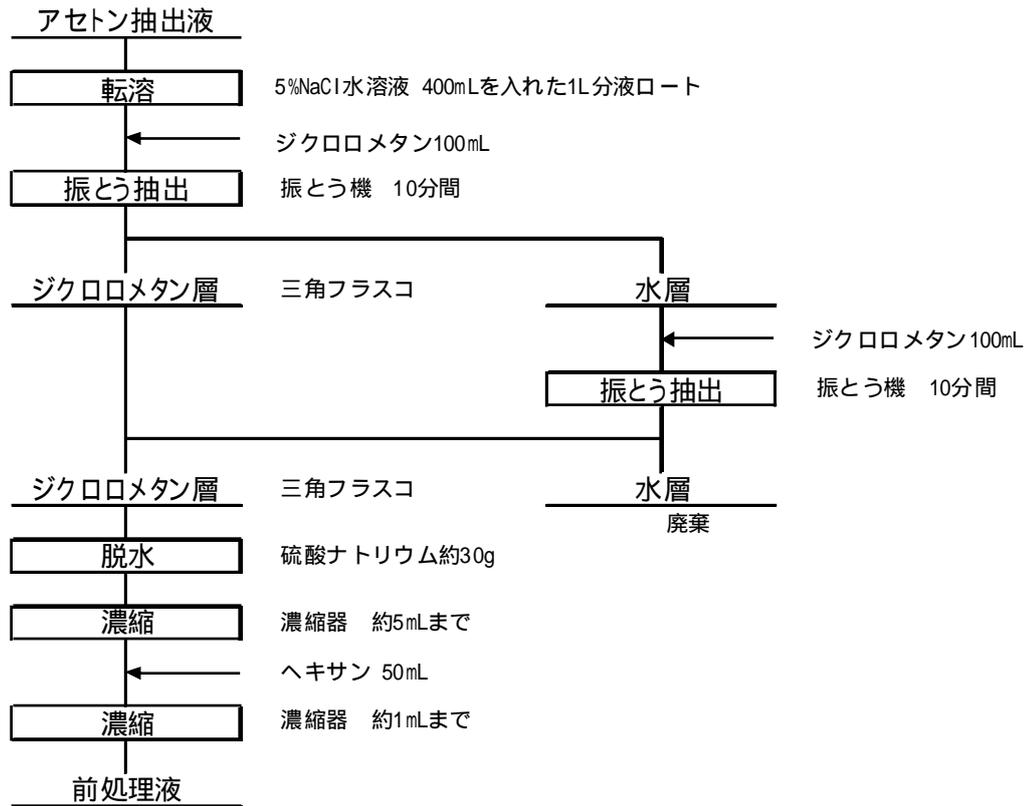
得られた各対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

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

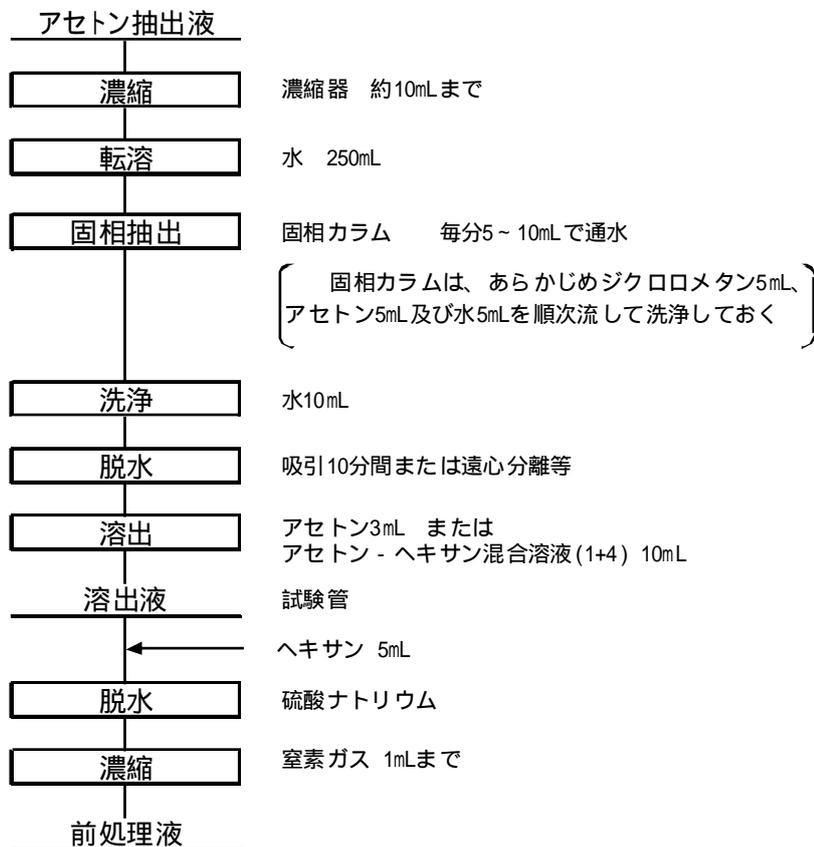
ここで、W : 試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)



b) 溶媒抽出



c) 固相抽出



### 6.2.2 有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン

本分析方法は、有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレンについて記したものであり対象物質は以下に示すものとする。

$\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH、 $\gamma$ -HCH (リンデン)、 $\delta$ -HCH、*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、メトキシクロル、ケルセン (ディコホル)、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、エンドサルファン、エンドサルファン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、オキシクロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン (HCB)、オクタクロロスチレン、ポリ臭化ビフェニル (PBB)、ベンゾ[a]ピレン (B[a]P)

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

#### (1) 測定方法の概要

底質試料から有機溶媒によって農薬類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いて測定する。

#### (2) 試薬

- a) 水：蒸留水をヘキサンの2回洗浄したもの
- b) アセトン：残留農薬試験用
- c) ヘキサン：残留農薬試験用
- d) ジエチルエーテル：残留農薬試験用
- e) 硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- f) 塩化ナトリウム：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250~450 で 2~6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの
- g) 5%塩化ナトリウム水溶液：5%塩化ナトリウム水溶液をヘキサンの2回洗浄したもの
- h) フロリジル：残留農薬試験用 (60/100 メッシュ) を 130 で 16 時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後 2 日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、フロリジルは、ロットごとに活性が異なるので、ロットごとに溶出パターンを確認する。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。
- i) 5%含水シリカゲル：カラムクロマトグラフ用シリカゲル (和光純薬社製ワコーゲル C-200 (備考 1)) を 130 で 15 時間加熱活性化した後、95g を 300mL の褐色共栓 (透明摺) 付き三角フラスコにはかり取り、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、全量ピペットを用いて水 5mL を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう機で 30 分間振とうした後、デシケーター (乾燥剤：シリカゲル) 中に密栓して 15 時間以上保存したものを使用する。
- j) 亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液：硫酸水素テトラブチルアンモニウム 3.39g を 100mL の水に溶解させ、20mL のヘキサンを加えて振とうし、有機物除去する工程を 3 回繰り返す。ヘキサンを除いた水層に亜硫酸ナトリウム 25g を溶解し、この飽和溶液を四フッ化エチレン樹脂内張りのねじ口キャップのついた褐色ビンに保存する。この状態で室温で少なくとも 1 ヶ月は安定である。
- k) ヘリウム：ヘリウム (純度 99.999%以上)
- l) 窒素：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級 (純度 99.999%以上)
- m) 有機塩素農薬標準液 (1mg/mL)：全ての標準液は、-20 以下の暗所で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。HCH ( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -体) 標準品、*p,p'*-DDT 標準

## 6.2.2 有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン

品、*p,p'*-DDE 標準品、*p,p'*-DDD 標準品、メトキシクロル標準品、ケルセン（ディコホル）標準品、アルドリン標準品、ディルドリン標準品、エンドリン標準品、エンドサルファン標準品、ヘプタクロル標準品、ヘプタクロルエポキシド標準品、クロルデン標準品、ノナクロル標準品、ヘキサクロロベンゼン（HCB）標準品及びオクタクロロスチレン標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。

- n) 混合標準液(各農薬 10 µg/mL):全量フラスコ 100mL に各有機塩素農薬標準液(1mg/mL)1mL を取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。同様にアセトンを標線まで加えたものも調製する。
- o) 内標準液(10 µg/mL) : フェナントレン *d*<sub>10</sub>、フルオランテン-*d*<sub>10</sub>、*p*-ターフェニル-*d*<sub>14</sub> の 10µg/mL アセトン溶液を調製する。
- p) サロゲート溶液(10 µg/mL) : *p,p'*-DDT-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>、HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> の 10µg/mL アセトン溶液を調製する<sup>(1)</sup>。
- q) ポリ臭化ビフェニル標準液(10 µg/mL) : ポリ臭化ビフェニルは、表 6.2-3 に示す臭化ビフェニル、二臭化ビフェニル、三臭化ビフェニル、四臭化ビフェニル、五臭化ビフェニル、六臭化ビフェニル及び十臭化ビフェニルを対象物質とする。市販の標準物質の容量が少ないので、適宜 10µg/mL の標準液を調製する。

表 6.2-3 測定対象物質（ポリ臭化ビフェニル（PBB））

同族体	化合物
臭化ビフェニル	2-Bromobiphenyl
	3-Bromobiphenyl
	4-Bromobiphenyl
二臭化ビフェニル	2,2'-Dibromobiphenyl
	2,4-Dibromobiphenyl
	2,5-Dibromobiphenyl
	2,6-Dibromobiphenyl
	4,4'-Dibromobiphenyl
三臭化ビフェニル	2,2',5-Tribromobiphenyl
	2,3',5-Tribromobiphenyl
	2,4',5-Tribromobiphenyl
	2,4,6-Tribromobiphenyl
四臭化ビフェニル	2,2',4,5'-Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,6'-Tetrabromobiphenyl
	3,3',4,4'-Tetrabromobiphenyl
	3,3',5,5'-Tetrabromobiphenyl
五臭化ビフェニル	2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl
六臭化ビフェニル	2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
	2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl
	3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
十臭化ビフェニル	Decabromobiphenyl

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

### (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具：容量 50mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの  
共栓付遠沈管、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等：  
あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する  
全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄

したものを使用する

- b) 振とう機
- c) 超音波照射器：超音波洗浄機でもよい。
- d) 遠心分離機：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15 以下）に保てる機種が望ましい。
- e) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。濃縮時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
- f) マイクロシリンジ
- g) フロリジルカラム：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 15 mm のカラムクロマトグラフ管にフロリジル 10 g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2 cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 100mL で洗浄する。
- h) シリカゲルカラム：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 10mm のカラムクロマトグラフ管に 5% 含水シリカゲル 5g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 40mL で洗浄する。なお、市販の大容量シリカゲルカートリッジを使用してもよい。
- i) 活性炭カラム：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 10mm のカラムクロマトグラフ管に 2.5% 活性炭含有硫酸ナトリウム 10g をアセトン - ヘキサン(3+7)混合溶液で湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、アセトン - ヘキサン(3+7)混合溶液 30mL で洗浄する。

j) ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）

ガスクロマトグラフ

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

カラム：内径 0.2 ~ 約 0.7mm、長さ 10 ~ 30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1 ~ 1.0 $\mu$ m の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリアーガス：ヘリウム

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

質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

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

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

3.1 の湿試料 20g を 100mL 共栓付遠沈管に取り、サロゲート物質(10ng~100ng)を添加し十分混合して 1 時間放置後、アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。

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

この抽出分離操作を計 3 回行い、抽出液を合わせて 5% 塩化ナトリウム溶液 500mL を入れた分液漏斗 1L に加える。

これにヘキサン 50mL を加え 5 分間振とう抽出する。

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

#### b) クリーンアップ

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

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

各画分は、濃縮器により数 mL 程度に濃縮後、内標準物質を 100 ~ 1000ng 添加し、窒素気流で 1mL まで濃縮し試験溶液とする<sup>(6)</sup>。

#### c) 操作ブランク試験溶液の調製

試料を用いずに(4)a)及び(4)b)に従って操作を行い、得られた試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。

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

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

#### 注(3) フロリジルカラムクロマトグラフィーの溶出パターンの確認法

分析試料と類似の試料を用いてカラムクリーンアップまでの前処理を行って得た濃縮液(5mL)に *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、ヘプタクロルエポキシド、ディルドリン及びポリ臭化ビフェニルの各異性体の混合標準液(2µg、ヘキサン溶液)を添加する。これをフロリジルカラムに負荷し、最初にヘキサンを毎分 5mL の流速で流して、その溶出液を 20mL ずつ分取して、GC/MS で測定して *p,p'*-DDE が溶出し終わり、*p,p'*-DDT が溶出してこないヘキサン量を求める。*p,p'*-DDE の溶出終了後、溶離液を 4%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液に替えて 100mL 流して *p,p'*-DDT とヘプタクロルエポキシドが溶出し、さらに溶離液を 15%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液に替えて、その 150mL でディルドリンが溶出することを確認する。なお、市販のカートリッジを用いる場合も同様に溶出パターンを確認する。

**注(4)** フロリジル(シリカゲル)カラムクロマトグラフィーの第 1 画分(ヘキサン溶液)には、分子状硫黄が溶出してくる。

**注(5)** ヘプタクロルの測定を行う必要がない場合は、亜硫酸トリブチルアンモニウムによる硫黄除去作業のかわりに還元銅の粒子を用いてもよい。その場合には、還元銅(有機元素分析用還元銅、60~80メッシュ)5~10gを加え、1分間激しくかき混ぜて、硫酸ナトリウム 10g を充填したガラスカラム(内径 10mm、長さ 300mm)に通してろ過する。

注(6) 各分画を合わせても妨害を受けずに分析できる場合は、合わせて測定してもよい。その場合、最初から 15%ジエチルエーテル - ヘキサン混合溶液 150mL を流して単一の試験溶液とする。

## (5) 測定

### a) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MSの分析条件の設定を行う。GC/MSの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

#### ガスクロマトグラフ(GC)

##### [ 有機塩素系農薬 ]

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン<sup>(7)</sup>

内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25 $\mu$ m

カラム温度：50 (1min)→(10 /min)→280 (5min)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1 $\mu$ L 注入

キャリアーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm / 秒

##### [ ポリ臭化ビフェニル ]

使用カラム：100%メチルポリシロキサン<sup>(8)</sup>、内径 0.25mm、長さ 15m、液相膜厚 0.10 $\mu$ m

カラム温度：50 (1min)→(10 /min)→300 (十臭化ビフェニルが流出するまで)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1 $\mu$ L 注入

キャリアーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm / 秒

#### 質量分析計(MS)

イオン化法：電子衝撃イオン化法(EI法)

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：220

検出法：選択イオン検出法(SIM法)

測定質量数：表 6.2-4、表 6.2-5 及び表 6.2-6 を参考に設定する。

質量分析計の調整：MSに質量校正用標準物質(PFTBA または PFK)を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能{質量数(m/z)=18~300程度以上の範囲で1質量単位(amu)以上}等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

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

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

表 6.2-4 対象物質の測定質量数及び保持指標<sup>(9)</sup>

No.	物質名	CAS Registry Number	PTRI*	測定質量数		
				定量用	確認用	
1	$\alpha$ -ヘキサクロロシクロヘキサン (HCH)	319 - 84 - 6	1700	180.9	218.9	182.9
2	$\beta$ -HCH	319 - 85 - 7	1748	180.9	218.9	182.9
3	$\gamma$ -HCH (リンデン)	58 - 89 - 9	1767	180.9	218.9	182.9
4	$\delta$ -HCH	319 - 86 - 8	1822	180.9	218.9	182.9
5	<i>p,p'</i> -DDT	50 - 29 - 3	2361	235.0	237.0	165.1
6	<i>p,p'</i> -DDE	72 - 55 - 9	2185	246.0	317.9	316.9
7	<i>p,p'</i> -DDD	72 - 54 - 8	2275	235.0	237.0	165.1
8	メトキシクロル	72 - 43 - 5	2487	227.1	228.1	-
9	ケルセン (ディコホル)	115 - 32 - 2	2473	139.0	250.0	111.0
10	アルドリン	309 - 00 - 2	1983	262.9	264.9	66.0
11	ディルドリン	60 - 57 - 1	2200	79.0	262.9	276.8
12	エンドリン	72 - 20 - 8	2245	262.9	81.0	264.9
13	エンドサルファン	959 - 98 - 8	2142	195.0	240.9	338.9
14	エンドサルファン	33213 - 65 - 9	2270	195.0	240.9	338.9
15	ヘプタクロル	76 - 44 - 8	1910	271.8	100.0	273.8
16	ヘプタクロルエポキシド	1024 - 57 - 3	2064	352.8	354.8	81.0
17	<i>trans</i> -クロルデン	5103 - 74 - 2	2113	374.8	372.8	236.8
18	<i>cis</i> -クロルデン	5103 - 71 - 9	2140	374.8	372.8	236.8
19	オキシクロルデン	27304 - 13 - 8	-	115.0	386.8	236.8
20	<i>trans</i> -ノナクロル	39765 - 80 - 5	2146	408.8	406.8	410.8
21	<i>cis</i> -ノナクロル	5103 - 73 - 1	2302	408.8	406.8	410.8
22	ヘキサクロロベンゼン (HCB)	118 - 74 - 1	1705	283.8	285.8	248.8
23	オクタクロロスチレン	29082 - 74 - 4	-	379.7	377.7	381.7

\* : PTRI=Programmed Temperature Retention Index

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

表 6.2-5 ポリ臭化ビフェニルの測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
臭化ビフェニル	234.0	152.1, 232.0
二臭化ビフェニル	311.9	309.9, 313.9
三臭化ビフェニル	389.8	391.8, 230.0
四臭化ビフェニル	469.7	467.7, 471.7
五臭化ビフェニル	547.6	549.6, 387.8
六臭化ビフェニル	627.5	625.5, 629.5
十臭化ビフェニル	623.5	621.5, 625.5

表 6.2-6 サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数

No.	物質名	測定質量数		
		定量用	確認用	
1	<i>p,p'</i> -DDT- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	247.0	249.0	177.1
2	HCB- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	289.8	291.8	283.8
3	フェナントレン <i>d</i> <sub>10</sub>	188.1		
4	フルオランテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	212.1		
5	<i>p</i> -ターフェニル- <i>d</i> <sub>14</sub>	244.2		

## b) 検量線の作成

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

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

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

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

測定対象物質及び内標準(サロゲート)物質のピーク面積を求め、各測定対象物質の量に対する測定対象物質と内標準(サロゲート)物質のピーク面積比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

## c) 試料の測定

測定対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数(表 6.2-4、表 6.2-5 及び表 6.2-6 に示す測定質量数<sup>(10)</sup>)を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

(4)b)の試験溶液の 1 ~ 2 $\mu$ L を GC/MS に注入して、測定を行う。

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

測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積を求める。

操作ブランク試験溶液について ~ の操作を行う。試料について で得たピーク面積を補正する。

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

## d) 同定、定量及び計算

測定対象物質(サロゲート物質)の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

## 同定

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

## 定量及び計算

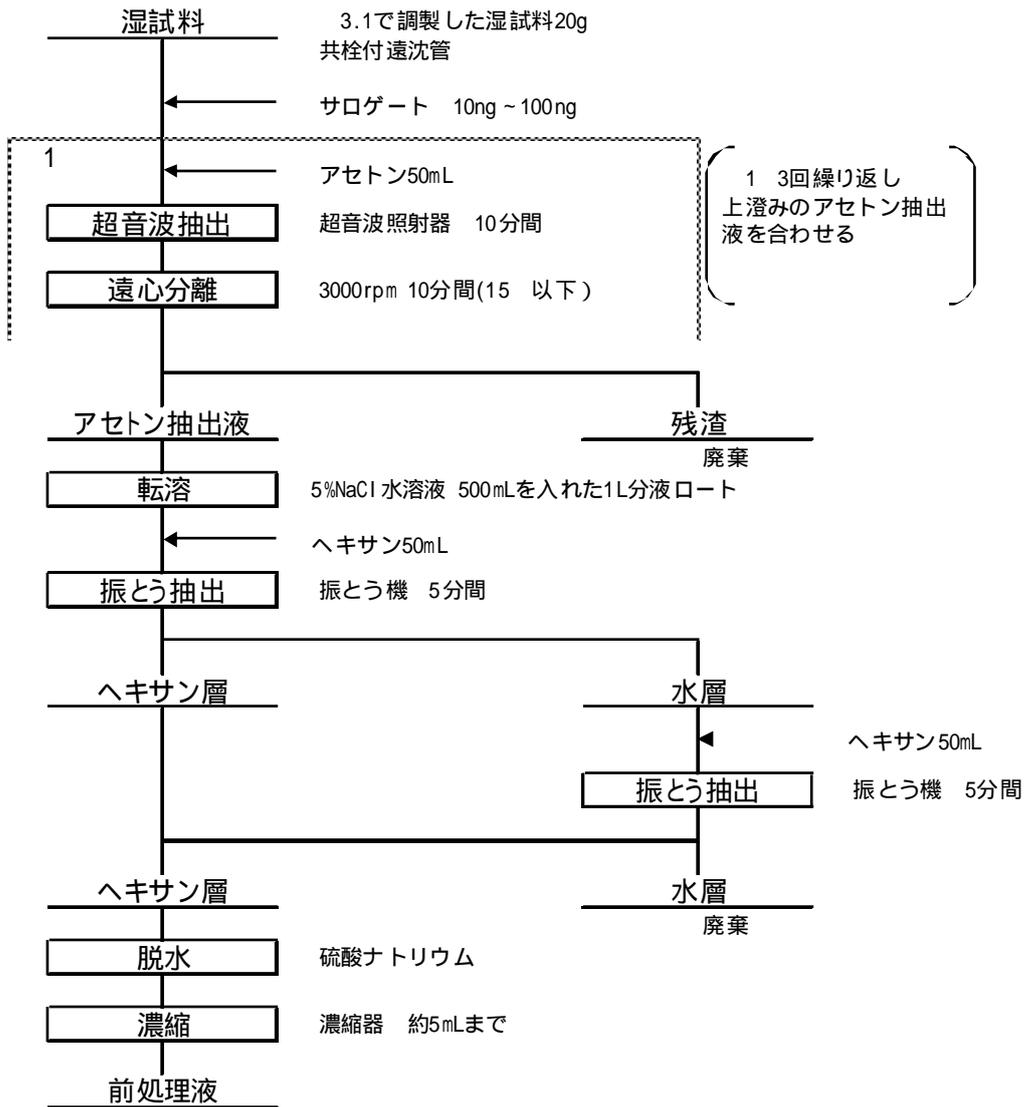
得られた各対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

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

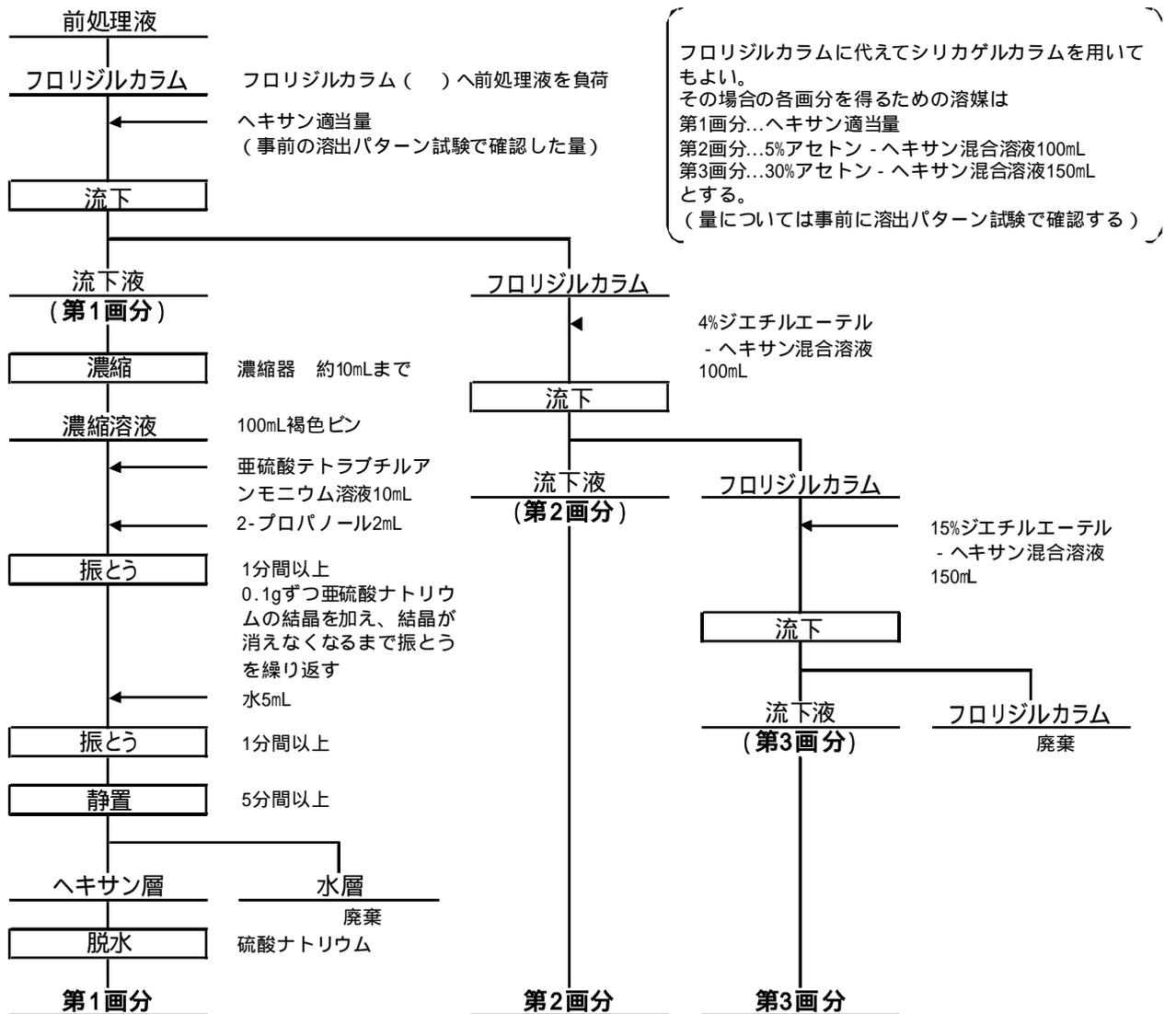
ここで、W : 試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6) 分析フローシート

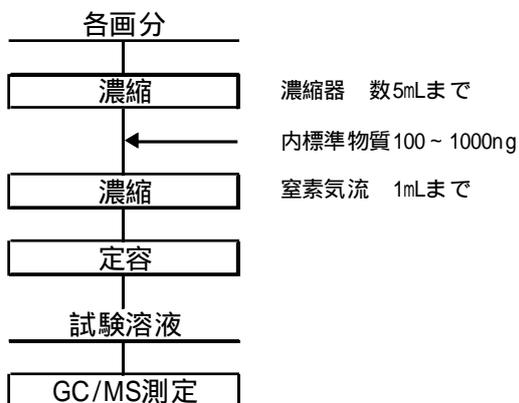
a) 抽出操作（前処理液の調製）



b) クリーンアップ (試験溶液の調製)



c) 測定



## 6.3 界面活性剤

## 6.3.1 陰イオン界面活性剤

## 6.3.1.1 メチレンブルー吸光光度法

## (1) 測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次にメタノールを揮散させた後、残留物を水に溶かし、メチレンブルーを加え、クロロホルムに可溶性錯体を抽出し、分光光度計でその吸光度を測定する。陰イオン界面活性剤の量はドデシル硫酸ナトリウムとして表す。

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

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水
- b) メタノール：JIS K 8891 に規定するもの
- c) ヘキサン：JIS K 8848 に規定するもの
- d) フェノールフタレイン指示薬 (5g/L)
- e) 水酸化ナトリウム (10g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 1g を水に溶かして 100mL とする。
- f) 硫酸 (1+35)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。
- g) クロロホルム：JIS K 8322 に規定するもの
- h) メチレンブルー溶液：メチレンブルー 0.1g を水 100mL に溶かす。この溶液 30mL を全量フラスコ 1L に取り、水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。
- i) リン酸二水素ナトリウム溶液 (洗浄用)：全量フラスコ 1L に水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。
- j) 陰イオン界面活性剤標準液 ( $[\text{NaO}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]$  1mg/mL)：ドデシル硫酸ナトリウム  $[\text{NaO}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]$  (純度及び平均分子量の分かった市販品を用いる) をその 100% に対して 1.00g を取り、水に溶かして全量フラスコ 1L に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液は、冷暗所に保存する。
- k) 陰イオン界面活性剤標準液 ( $[\text{NaO}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]$  10  $\mu\text{g/mL}$ )：陰イオン界面活性剤標準液 ( $[\text{NaO}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3]$  1mg/mL) 10mL を全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

## (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具<sup>(1)</sup>
  - 全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット
  - 遠沈管、三角フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等
  - ガラス製ろ過管：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。
- b) 蒸発皿
- c) 遠心分離機
- d) 振とう機
- e) 水浴

- f) ガラス繊維ろ紙
- g) 分光光度計

注(1) この試験に使用するガラス器具類は、硝酸(1+9)で洗ったものを用いる。分液ロートについては水 100mL を入れ、クロロホルム 10mL、メチレンブルー溶液 25mL を加え 30 秒間振り混ぜた後、静置し、クロロホルム層が着色しないことを確かめ使用する。

#### (4) 前処理操作

以下に示す a)加熱還流法または b)振とう抽出法により前処理液を調製する。

##### a) 加熱還流法

3.1 の湿試料 20g をはかり取り、これを少量の水を用いて蒸発皿 100mL に洗い入れて、水浴上で蒸発乾固する。

残留物にメタノール約 30mL を加え、水浴上で温めながら、ガラス製へらを用いて残留物をよくかき落としした後、300mL 三角フラスコに移す。

蒸発皿はメタノール約 10mL を用いてよく洗い、洗液も 300mL 三角フラスコに合わせる。この操作を 3 回繰り返す。

300mL 三角フラスコに還流冷却管を取りつけて、水浴上で約 30 分間の加熱還流を行った後、全量を共栓付遠沈管に移し、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液を 200mL ビーカーに移す。

遠心分離後の残渣は、メタノール約 60mL を用いて先の三角フラスコに戻し、再び加熱還流を行う。

全量を共栓付遠沈管に移し、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液を先の 200mL ビーカーに合わせる。遠心分離後の残渣に少量のメタノールを混和した後、同様に遠心分離を行い、その上澄液もビーカーに合わせる。

このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 30mL を加え水浴上で約 30 分間加熱溶解する。

これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で 2 回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせ、標線まで水を加えたものを前処理液とする。

操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、～ までの操作を行う。

##### b) 振とう抽出法

3.1 の試料 20g<sup>(2)</sup>を共栓付遠沈管 100mL に採取し、メタノール 40mL を加えた後、振とう機で約 10 分間振とう抽出する。

共栓付遠沈管を遠心分離機にかけ、3000rpm で 5 分間遠心分離し、メタノール層を分液ロート 200mL に移し替える。

共栓付遠沈管にメタノール 40mL を新たに加え、振とう・抽出を 1 回繰り返す、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、メタノール層を、先の分液ロートに合わせる。

分液ロートにヘキサン 30mL を加え振とうし、ヘキサン層は捨てる。この操作をさらに 1 回繰り返す<sup>(3)</sup>、ビーカー 200mL に移す。

このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 70mL 加えて、振とうし、ガラス繊維ろ紙 GF/F でろ過する<sup>(4)</sup>。

ガラス繊維ろ紙を 50%メタノール水溶液 5mL で 2 回洗浄し、洗液を合わせる。

これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で 2 回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせ、標線まで水を加えたものを前処理液とする。

操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、～ までの操作を行う。

### 6.3.1 陰イオン界面活性剤

注(2) 遠心分離により間隙水を必ず除去する。

注(3) メタノール層をヘキサンで洗浄し、中性成分を除去する。なお、メタノール層に水を添加した後、ヘキサン洗浄すると回収率が若干低下する。

注(4) 水 70mL を添加すると、水に不溶性の成分が生成するため過を行う。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件

分析波長：650nm 付近

##### b) 検量線

陰イオン界面活性剤標準液(10 $\mu$ g/mL)1 ~ 14mL を段階的に分液ロートに取り、水を加えて100mL とし、以下(5)c) ~ の操作を行って、陰イオン界面活性剤の量と吸光度との関係線を作成する。

##### c) 試料の測定

前処理液の適量を分液ロート 200mL [ A ] に取り、水を加え約 100mL とする。

フェノールフタレイン指示薬(5 g/L)を 3 滴加え、水酸化ナトリウム溶液(10g/L)を滴下して、試験溶液の色を桃色とし、次に桃色が消えるまで硫酸(1+35)を少しずつ加える。

クロロホルム 10mL とメチレンブルー溶液 25mL を加え、約 1 分間振とうし、2 ~ 3 分静置後、クロロホルム層<sup>(5)</sup>を分離して、分液ロート 200mL [ B ] に移す。

分液ロート 200mL [ A ] に再度クロロホルム 10mL を加え、振とう抽出を 2 回繰り返してクロロホルム層は、分液ロート 200mL [ B ] に合わせる。

分液ロート 200mL [ B ] にリン酸二水素ナトリウム溶液 50mL を加え 30 秒間振り混ぜ、静置し、クロロホルム層を分離する。

クロロホルム層を、あらかじめクロロホルムで湿した脱脂綿を詰めたガラス製ろ過管に通して、全量フラスコ 50mL に移し入れる。水層にクロロホルム 5mL を加えて振とうして水層を洗浄する操作を 2 回繰り返して、洗液は同様にガラス製ろ過管を通して、全量フラスコ 50mL に合わせ、クロロホルムを標線まで加えたものを試験溶液とする。

試験溶液の一部を吸収セルに取り、クロロホルムを対照液として、波長 650nm 付近で吸光度を測定する。

操作ブランク試験として、(4)a) または(4)b) の溶液を用い、 ~ の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

##### d) 定量及び計算

検量線から試験溶液中の陰イオン界面活性剤 [ NaO<sub>3</sub>SO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub> ] の量( $\mu$ g)を求め、次式により乾燥試料当たりの陰イオン界面活性剤の濃度(mg/kg)を算出する。

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量}(\mu\text{g}) \times \frac{100}{v} \times \frac{1}{W(\text{g})}$$

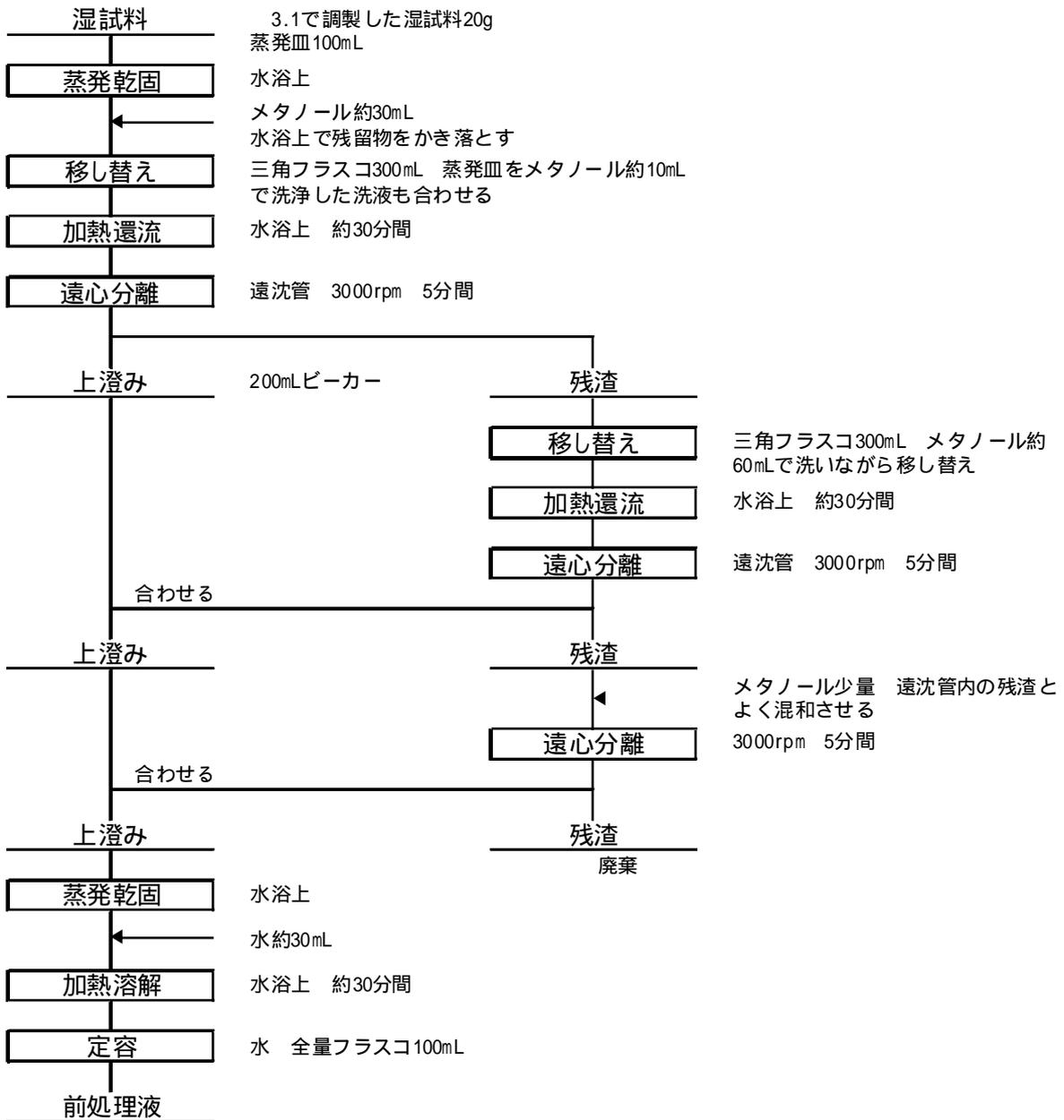
ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

v：試験溶液の適量(mL)

注(5) クロロホルムがエマルジョン状態になったまま分離しない場合は、温水中で温め分離する。

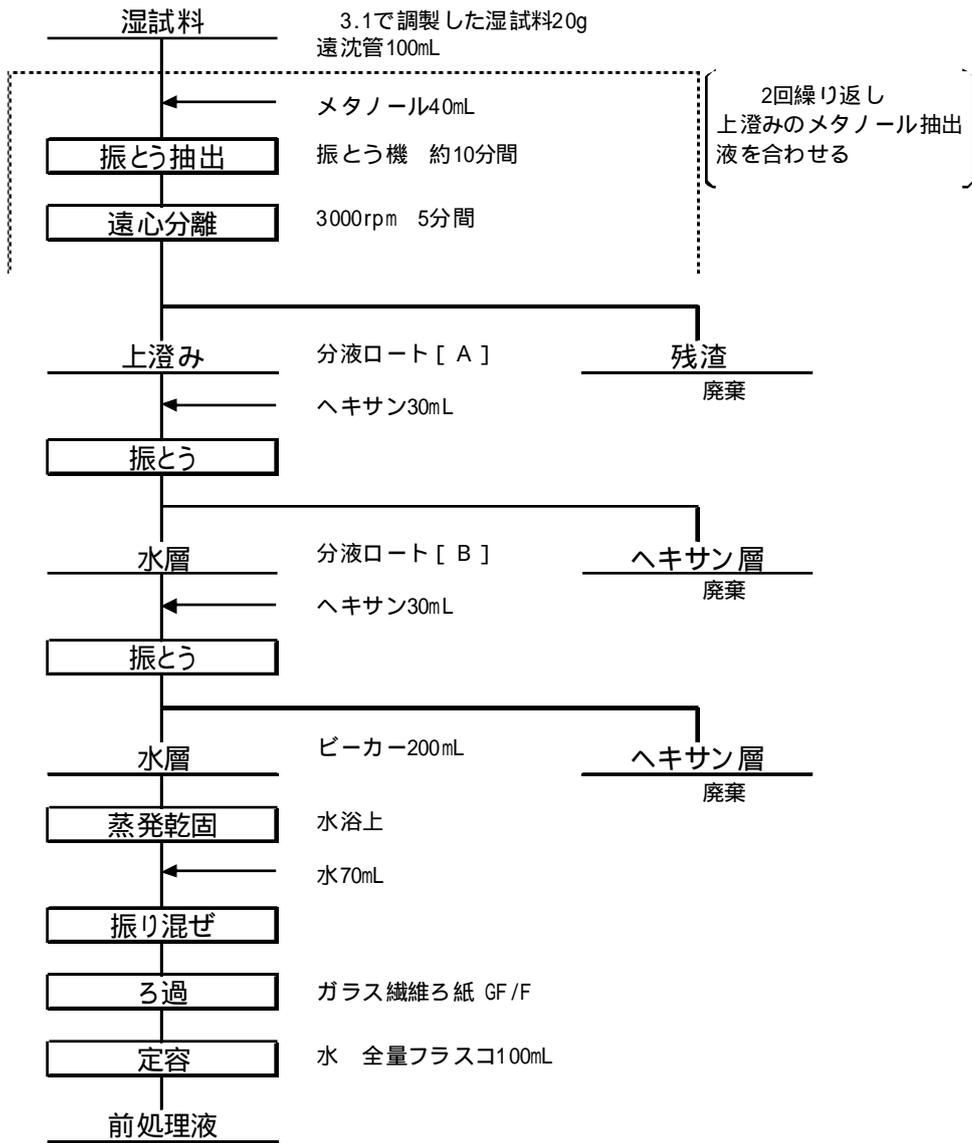
(6) 分析フローシート

a) 加熱還流法



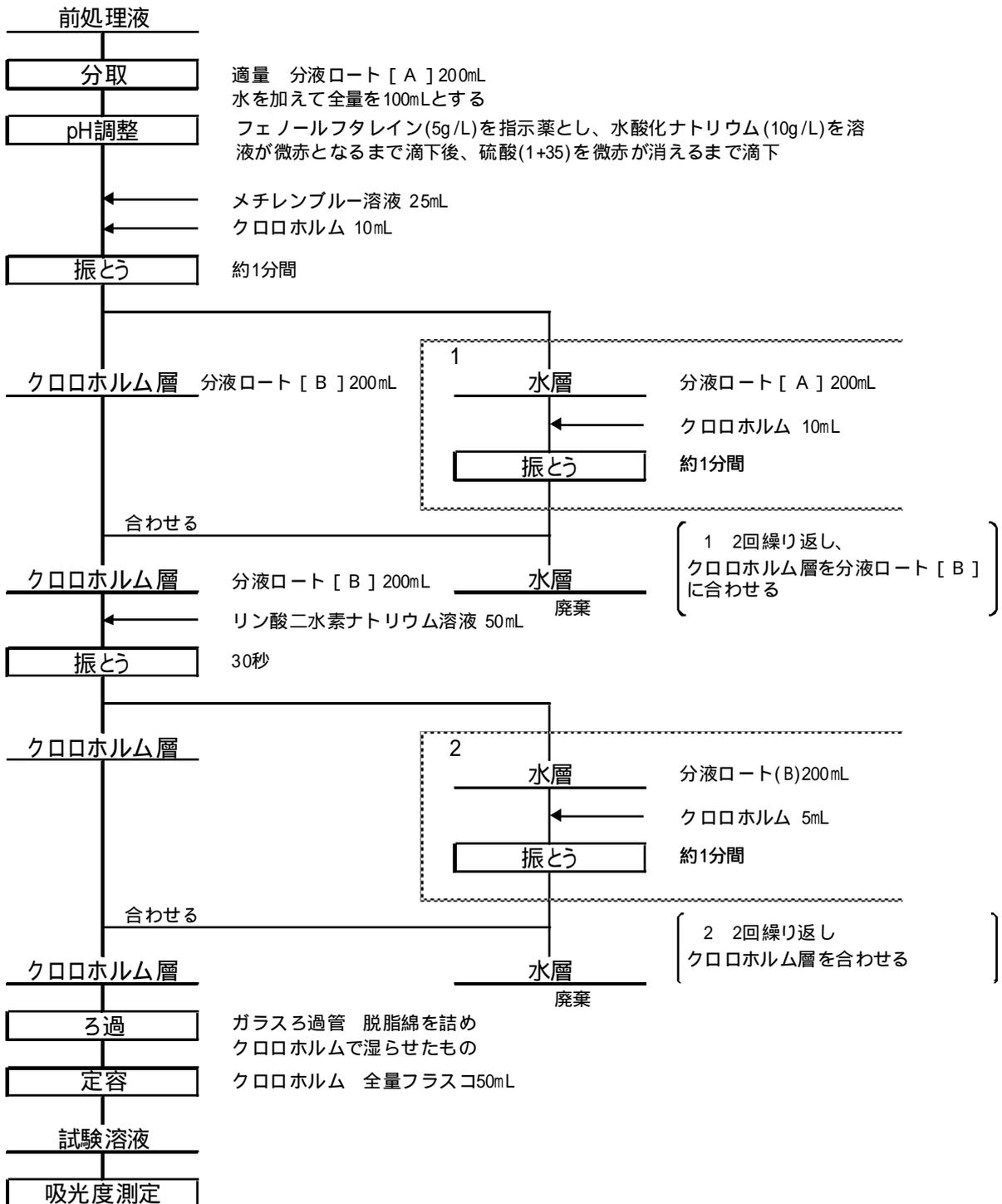
### 6.3.1 陰イオン界面活性剤

#### b) 振とう抽出



### 6.3.1 陰イオン界面活性剤

#### c) 測定



## 6.3.1.2 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS)

## (1) 測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次に抽出液をグラファイトカーボンブラックカートリッジ (GCB) でクリーンアップする。溶出液を窒素により蒸発乾固させた後、アセトニトリル - 水に定容し、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水
- b) メタノール：JIS K 8891 に規定するもの。残留農薬試験用試薬
- c) 過塩素酸ナトリウム：高速液体クロマトグラフ用
- d) アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用
- e) 溶離液 [0.1mol/L 過塩素酸ナトリウム + アセトニトリル - 水混合溶液(50+50)]: 過塩素酸ナトリウム 12.3g をアセトニトリルと水を体積比 50:50 で混合した溶液 1L に溶かしたもの。
- f) 水酸化テトラメチルアンモニウム：特級
- g) C<sub>12</sub> - LAS 標準液(1mg/mL)：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 100mg を全量フラスコ 100mL に取り、アセトニトリル - 水(65+35)<sup>(1)</sup>を標線まで加える。
- h) C<sub>12</sub> - LAS 標準液(10μg/mL)：C<sub>12</sub> - LAS 標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1L に取り、アセトニトリル - 水(65+35)を標線まで加える。
- i) LAS(C<sub>10</sub>~C<sub>14</sub>の混合物)標準液(1mg/mL)<sup>(2)</sup>：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ソフト型)【標準アニオン界面活性剤】(備考 1) 100mg を全量フラスコ 1L に取り、アセトニトリル - 水(65+35)を標線まで加える。
- j) LAS(C<sub>10</sub>~C<sub>14</sub>の混合物)標準液：LAS (C<sub>10</sub>~C<sub>14</sub>の混合物) 標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、アセトニトリル - 水(65+35)を標線まで加える。

注(1) HPLC/蛍光検出では、メタノールで希釈すると低濃度域で LAS のシグナル位置にピークが現れることがある。

注(2) 市販品の中には、アルキル基が 1 位でベンゼン環に結合したもののみからなる混合標準液も市販されている。しかしこれらは実際に使用されている LAS とは組成が異なるため、HPLC の分離において保持時間が確認できない。

## (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具
  - 全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット
  - 遠沈管、三角フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等
  - ガラス製ろ過管：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。
- b) 蒸発皿
- c) 遠心分離機
- d) 振とう機
- e) 水浴
- f) ガラス繊維ろ紙
- g) 固相カラム：グラファイトカーボンブラックカートリッジ (GCB) で充填量 1g のもの。
- h) 高速液体クロマトグラフ
  - 分離カラム：内径 4.6mm、長さ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基 (ODS) を化

### 6.3.1 陰イオン界面活性剤

学結合したシリカゲル（粒径 5 ~ 10 $\mu$ m）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器：蛍光検出器（励起波長 225 nm、蛍光波長 300 nm に設定できるもの）または質量分析計

i) マイクロシリンジ：10 ~ 500 $\mu$ L の液体用のもの。

#### (4) 前処理操作

6.3.1.1(4)a) または 6.3.1.1(4)b) の操作を行って、前処理液及び操作ブランク試験溶液を調製する。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件の一例

LC、LC/MS の分析条件の設定を行う。LC、LC/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。

##### 高速液体クロマトグラフ（HPLC）/ 蛍光検出器

カラム：ODS（250 $\times$ 3.0mm，5 $\mu$ m）

流速：0.5mL/min

移動相：0.1mol/L-NaClO<sub>4</sub>（アセトニトリル - 水(65+35)）

カラム恒温槽：40

注入量：10 $\mu$ L

検出器：蛍光検出器。励起波長（225nm）、蛍光波長（300nm）

##### 高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS）

##### [ 高速液体クロマトグラフ（HPLC）]

カラム：C8（250 $\times$ 3.0mm，5 $\mu$ m）

流速：0.5mL/min

移動相：A 液 10mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、B 液アセトニトリル。A/B = 35:65

カラム恒温槽：40

注入量：10 $\mu$ L

##### [ 質量分析計（MS）]

検出モード：ESI negative

乾燥ガス：N<sub>2</sub>（300、10L/min）

ネブライザー圧：40psi

フラグメンター電圧：100V

キャピラリー電圧：4,000V

測定質量数：297，311，325，339，353

##### b) 検量線

LAS（C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> の混合物）標準液<sup>(3)</sup>10 $\mu$ L を LC または LC/MS に注入し、C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub> 及び C<sub>14</sub> として検出したピークの強度（面積または高さ）とそれぞれの濃度から検量線を作成する。LC のクロマトグラム例を図 6.3-1 に、LC/MS のクロマトグラム例を図 6.3-2 に示す。

LC は、C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> それぞれが、多成分混合されているので、ピークは複雑である。図 6.3-1 のクロマトグラムを参考にピーク強度を算出する。

LC/MS では、C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> それぞれ 1 ピークのクロマトグラムとなる。（図 6.3-2）

LAS 標準液(0.1mg/mL)の 0.2 ~ 5mL を段階的に全量フラスコ 1L に取り、メタノールを標線まで加える。作成した標準列の一定量を、高速液体クロマトグラフにマイクロシリンジを用いて注入しクロマトグラムを記録する。炭素数の異なるそれぞれの LAS の量とピーク高さ（またはピーク面積）との関係線を作成する。

**注(3) 混合標準液中の C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> - LAS 濃度の決定**

C<sub>12</sub>-LAS 標準液と LAS (C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> の混合物) 標準液 (0.1mg/mL) を LC/蛍光検出器で測定し、それぞれのピーク面積を求める。既知の C<sub>12</sub> - LAS 標準液 (10µg/mL) のモル濃度と各ピーク面積値から C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> - LAS のモル濃度を計算し (ここでは C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> の各 LAS において、アルキル基の長さとの結合位置の違いによるベンゼン環への電子供与効果が等しいと仮定している) 分子量をかけて単位を µg/mL などに変換する。計算例を表 6.3-1 に示す。

表 6.3-1 LAS (C<sub>10</sub> ~ C<sub>14</sub> の混合物) 標準液の濃度計算の例

	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>
C <sub>12</sub> -LAS (10µg/mL) のピーク面積	-	-	273.4	-	-
LAS 標準液(0.1mg/mL)のピーク面積	306.6	1017.3	896.7	480.4	156.5
LAS 標準液の濃度 (mmol/L)	0.0322	0.1069	0.0942	0.0505	0.0164
LAS 標準液の濃度 (µg/mL)	10.3	35.7	32.8	18.3	6.2

**c) 試料の測定**

前処理液の適量を分取し、濃縮器で 5mL 以下になるまで濃縮する。

これに水 15mL を加え、あらかじめコンディショニング<sup>(4)</sup>をした固相カラム (GCB カートリッジ)<sup>(5)</sup>に負荷する。容器内壁を少量のメタノールで 2 回洗浄し、その洗液も負荷する。

固相カラムにジクロロメタン - メタノール混合溶液(70+30)7mL<sup>(6)</sup>、25mmol/L のギ酸を含んだジクロロメタン - メタノール混合溶液(90+10)7mL<sup>(7)</sup>を流下させて洗浄する。これらの流下液は廃棄する。

固相カラムに 10mmol/L 水酸化テトラメチルアンモニウムを含むジクロロメタン - メタノール混合溶液(90+10)7mL を流下させ、LAS を溶出させる。

溶出液を窒素吹き付けにより乾固させ、アセトニトリル - 水 (65+35) 混合溶液で 1mL に定容し、試験溶液とする。

試験溶液の一定量を高速液体クロマトグラフに注入し、クロマトグラム上の炭素数の異なるそれぞれの LAS に相当するピークについて、ピーク面積(またはピーク高さ)を測定する。

操作ブランク試験溶液について、～ までの操作を行いピーク面積(またはピーク高さ)を測定し、試験溶液について得たピーク面積を補正する。

**d) 定量及び計算**

検量線から試験溶液中の LAS の量を求め、次式により乾燥試料当たりの炭素数の異なるそれぞれの LAS の濃度(mg/kg)を算出する。

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(µL)}} \times \frac{100}{\text{前処理液の適量(mL)}} \times \frac{1}{W(\text{g})}$$

ここで、W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)

**注(4)** ジクロロメタン 10mL、メタノール 10mL、水 10mL を通して、コンディショニングを行う。

**注(5)** 他に非イオン界面活性剤、そのカルボン酸体を分画できる。

**注(6)** この溶液中には、非イオン界面活性剤が含まれる。

**注(7)** この溶液中には、非イオン界面活性剤のカルボン酸体が含まれる。

### 6.3.1 陰イオン界面活性剤

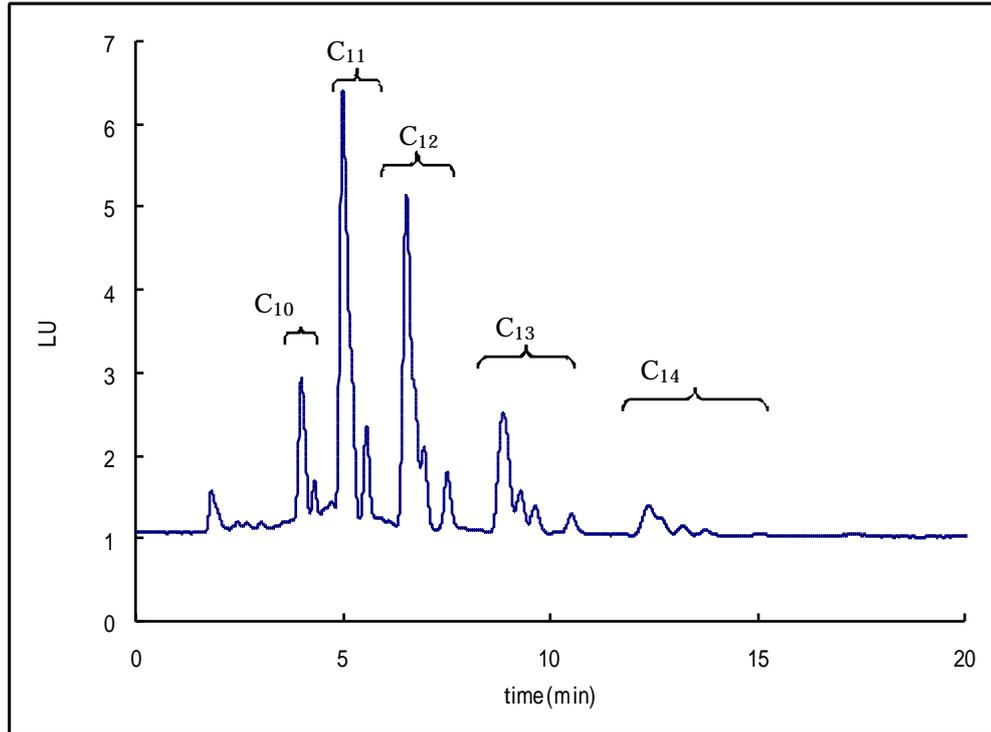


図 6.3-1 LC/蛍光検出法測定によるクロマトグラム例  
(測定条件：6.3.1.2(5)a)

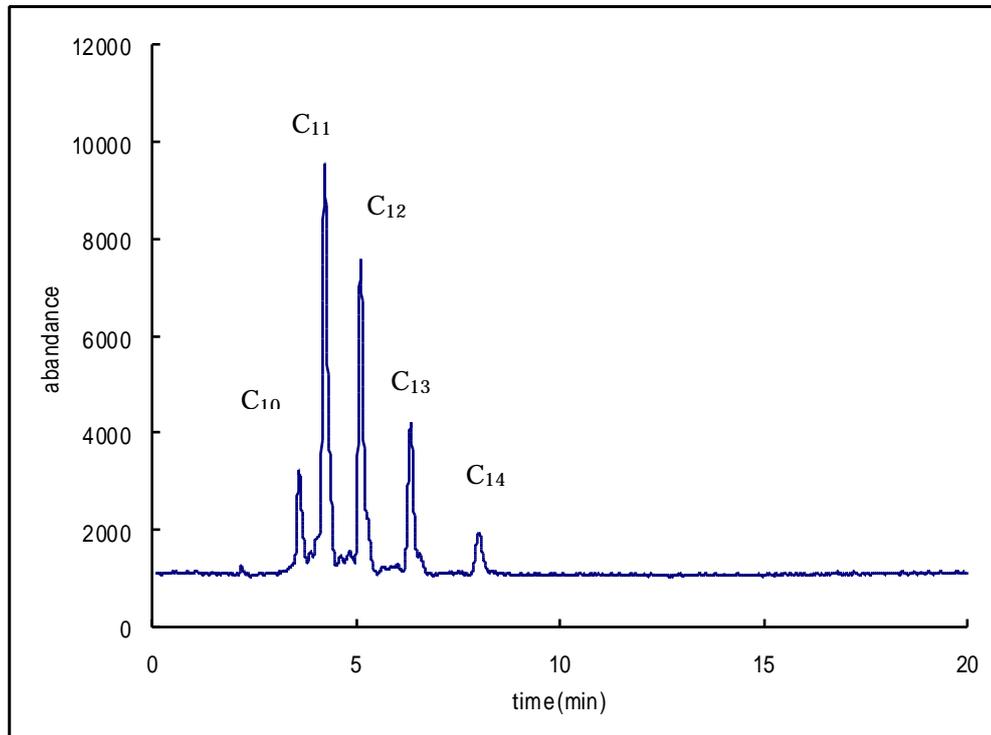


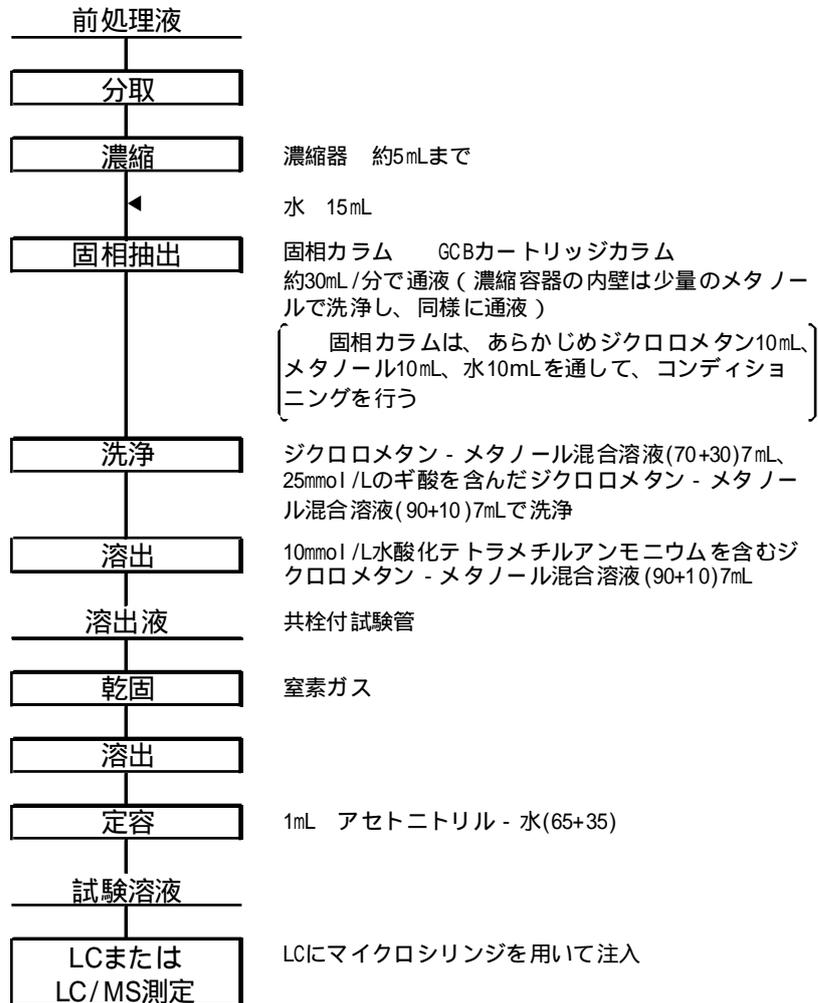
図 6.3-2 LC/MS測定によるクロマトグラム例  
(測定条件：6.3.1.2(5)a)

## (6) 分析フローシート

## a) 前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または 6.3.1.1(6)b)による。

## b) 測定



### 6.3.2 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤として、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤及びノニルフェノールエトキシレート (NPE) の測定方法を記す。前者は非イオン界面活性剤で代表的なポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤を総量的に評価する方法であり、後者はポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤のうち内分泌かくらん化学物質として疑われているノニルフェノール (NP) を原料とするノニルフェノールエトキシレートを測定する方法である。

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

#### 6.3.2.1 ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤 (臭化水素酸分解法)

##### (1) 測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。抽出した前処理液を陽イオン、陰イオン交換樹脂、C18 カートリッジカラムで精製した後、臭化水素酸分解を行う。ここで生成した臭化エチレンをガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定する。非イオン界面活性剤の量はヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして表す。

##### (2) 試薬

- a) 水：妨害が生じる場合は、ヘキサンで 2 回洗浄して用いる。
- b) メタノール：残留農薬試験用
- c) 酢酸エチル：残留農薬試験用
- d) 硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- e) 塩化ナトリウム：残留農薬試験用。または JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250 ~ 450 で 2 ~ 6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの
- f) ヘキサン：残留農薬試験用
- g) 臭化水素酸：特級
- h) 酢酸：特級
- i) 非イオン界面活性剤標準液 ( [ CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>H ] ) 100 µg/mL)：ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル [ CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>H ] の 10mg を全量フラスコ 100mL にはかり取り、メタノールを標線まで加える。
- j) 内標準液 (10 µg/mL)：内標準物質 (*p*-キシレン-*d*<sub>10</sub>) 10mg を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ヘキサンを標線まで加える。さらにこの 10mL を全量フラスコ 100mL に正確に取り、ヘキサンを標線まで加える。
- k) 陽イオン交換樹脂カートリッジカラム：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus Accell CM Cartridges(360mg)等がある (備考 1)。
- l) 陰イオン交換樹脂カートリッジカラム：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus Accell QMA Cartridges(360mg)等がある (備考 1)。
- m) C18 カートリッジカラム：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus C18 Cartridges (360mg)等がある (備考 1)。
- n) ガラス繊維ろ紙：GF/F (Whatman 社)(備考 1)
- o) ヘリウム：ヘリウム (純度 99.999 %以上)

**(3) 器具及び装置****a) ガラス器具**

全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等

遠沈管、三角フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管、アンプル管等

ガラス製ろ過管：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

**b) 蒸発皿****c) 遠心分離機****d) 振とう機****e) 水浴****f) ガラス繊維ろ紙**

**g) 濃縮器：**ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置。濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

**h) アンプル熔閉機****i) ガスクロマトグラフ質量分析計**

**ガスクロマトグラフ**

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

**カラム：**内径 0.2 ~ 約 0.7mm、長さ 10 ~ 30m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1 ~ 1.0 $\mu$ m の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

**キャリアーガス：**ヘリウム。

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

**質量分析計**

**イオン化法：**電子衝撃イオン化法 (EI 法)

**検出器：**選択イオン検出法 (SIM 法) が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

**イオン源温度：**機器の最適条件にする。

**イオン化電圧：**70eV

**(4) 前処理操作**

6.3.1.1(4)a)または 6.3.1.1(4)b)の操作を行って、前処理液を調製する。

**(5) 測定****a) 測定条件**

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

**ガスクロマトグラフ (GC)**

**使用カラム：**キャピラリーカラム VOCOL 内径 0.32mm、長さ 60m、液相膜厚 3.0 $\mu$ m

**カラム温度：**50 (2min)→(10 / min)→200

**キャリアーガス：**ヘリウム 2mL/min (定流量モード)

**注入口温度：**150

**試料導入法：**スプリットレス方式(90sec)

**質量分析計 (MS)**

インターフェース温度：200  
 イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）  
 イオン化温度：210  
 測定質量数：表 6.3-2 による。

表 6.3-2 測定質量数

化合物名	測定質量数	
	定量用	確認用
[対象物質] 臭化エチレン	107	109
[内標準物質] <i>p</i> -キシレン- <i>d</i> <sub>10</sub>	116	

## b) 検量線

非イオン界面活性剤標準液(100 $\mu$ g/mL)の一定量を取り、メタノールで希釈し、0.05~5.0 $\mu$ g/mLの標準液を段階的に調製する。この溶液について(5)c) ~ の操作を行って、臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積の比の関係線を作成する。

## c) 試料の測定

あらかじめメタノール 20mL で洗浄<sup>(1)</sup>した、陽イオン交換樹脂・陰イオン交換樹脂・C18カートリッジカラムをこの順で連結したカラムに前処理液を全量負荷する。

少量の 50%メタノール水溶液で容器を洗浄し、洗液をカートリッジに負荷する。

C18 カートリッジカラムを取り外し、アンプル管をセットした後、メタノール 4mL で溶出させる。

の溶出液に窒素を吹き付け濃縮・乾固する。

臭化水素酸 - 酢酸<sup>(2)</sup>混合溶液(1+1)0.5mL を添加し、アンプル管をガスバーナーで熔閉<sup>(3)</sup>し、乾燥器中で 150、2 時間反応させる。

冷却後アンプル管内の溶液を 20mL 共栓付試験管に少量の水で洗いながら移し替え、5mL に定容する。

ヘキサン 1mL と内標準液(10 $\mu$ g/mL)を 20 $\mu$ L 加えて振とう抽出し、十分静置してヘキサン層をパスツールピペットで採取し、試験溶液とする。

試験溶液の 1 $\mu$ L を GC/MS に注入し、得られた臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を求める。

試料を用いずに(4)及び ~ に従って操作を行い、得られた操作ブランク試験溶液について の操作を行う。試料について で得たピーク面積を補正する

## d) 同定、定量及び計算

対象物質の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

## 同定

臭化エチレンの定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と $\pm 5$  秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と $\pm 20\%$ 以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

## 定量及び計算

得られた臭化エチレンと内標準物質とのピーク面積比から検量線により、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル濃度に換算し、次式により乾燥試料当たりのヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度(mg/kg)を算出する。

### 6.3.2 非イオン系界面活性剤

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(μL)}} \times \frac{1}{W(g)}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(1) ブランク値が高くなるためメタノールで洗浄する。

注(2) 酢酸由来のブランクがあるため、開封後時間が経過した試薬は注意が必要である。

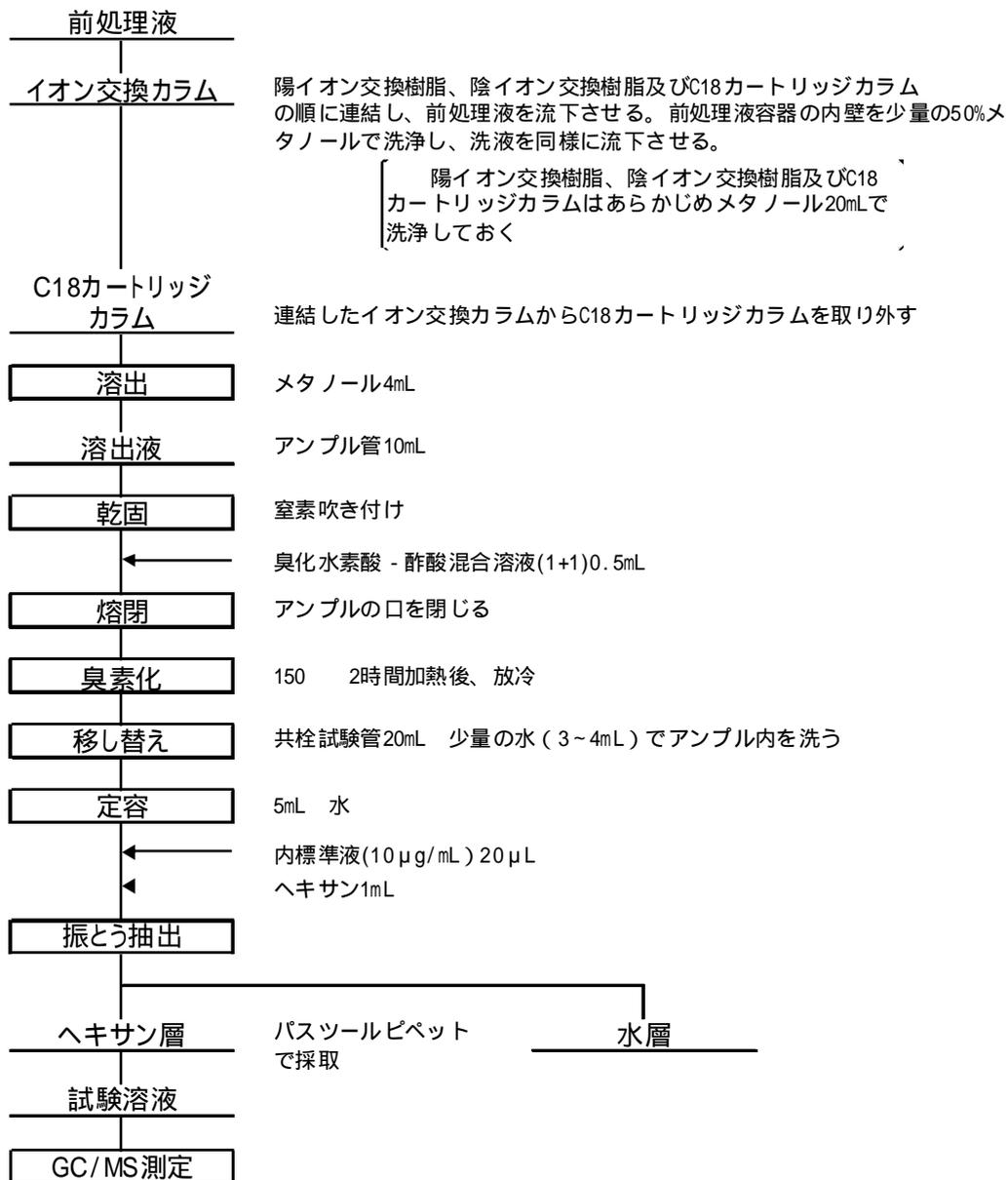
注(3) アンブルの熔閉が不完全な場合、乾燥器中で揮散してしまう。

#### (6) 分析フローシート

##### a) 前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または6.3.1.1(6)b)による。

##### b) 測定



## 6.3.2.2 ノニルフェノールエトキシレート（高速液体クロマトグラフ法）

## (1) 測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。その前処理液の一部を分取し、メタノールを添加して、グラファイトカーボンで充填した固相カートリッジに通水捕集し、ジクロロメタン - メタノール混合溶液で溶出、窒素気流中で濃縮後、メタノールに再溶解させ、高速液体クロマトグラフ (HPLC) で測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：蒸留水、JIS K 0557 に規定する A3 の水。目的成分のピークが検出されないもの。たとえば、蒸留水を活性炭カートリッジで処理したもの。
- b) メタノール：JIS K 8891 に規定するもの
- c) ジクロロメタン：JIS K 8161 に規定するもの
- d) アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用
- e) ノニルフェノールエトキシレート標準液<sup>(1)</sup>(100 µg/mL)：市販標準品ノニルフェノールエトキシレート（エトキシ基数=1～15）各 100 µg/mL メタノール溶液
- f) ノニルフェノールエトキシレート標準液(1 µg/mL)：ノニルフェノールエトキシレート標準液(100 µg/mL)1 mL を全量フラスコ 100 mL に取り、メタノールを標線まで加える。
- g) ノニルフェノールジエトキシレート-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> 内標準液<sup>(1)</sup>(1000 µg/mL)：市販標準品ノニルフェノールジエトキシレート-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>1000 µg/mL メタノール溶液

注(1) 林純薬工業から市販されている（備考1）。

## (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具
  - 全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
  - 遠沈管、三角フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管、ナス型フラスコ、共栓付試験管等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。
  - ガラス製ろ過管：例えば、15 cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5 cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。
- b) 蒸発皿
- c) 遠心分離機
- d) 振とう機
- e) 水浴
- f) ガラス繊維ろ紙
- g) 固相カラム：グラファイトカーボンブラックカートリッジ (GCB) で充填量 1 g のものに、ジクロロメタン 5 mL、メタノール 5 mL 及び水 10 mL を順次穏やかに通し、調製したもの。
- h) 濃縮器：クデルナダニッシュ濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時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。
- i) マイクロシリンジ。
- j) 高速液体クロマトグラフ
  - 分離カラム：内径 4.6 mm、長さ 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 µm）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器：蛍光検出器（励起波長(Ex)225nm、蛍光波長(Em)300nm に設定できるもの）または質量分析計

#### (4) 前処理操作

6.3.1.1(4)a)加熱還流法 6.3.1.1(4)b)振とう抽出法により前処理液を調製する。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件

高速液体クロマトグラフの分析条件の設定を行う。高速液体クロマトグラフ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。

##### NP1E0～NP15E0の測定条件例

カラム：Shodex Asahipak GF-310HQ 7.6mm×300mm

溶離液：アセトニトリル(B):水(A)

温度：40

測定波長：励起波長(Ex)225nm，蛍光波長(Em)300nm

溶離条件：溶離条件の一例を表 6.3-3 に示す。

表 6.3-3 溶離条件の例

Time(min)	solvent B(%)	flow rate(mL/min)
0	30	0.6
20	30	0.6
60	50	0.6
70	90	0.8
80	90	0.8
90	30	0.6

##### b) 検量線

ノニルフェノールエトキシレート標準液(10 $\mu$ g/mL) 0、0.1～1mL をメスフラスコ 10mL に段階的に取り、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。0.1～1 $\mu$ g/mL 程度の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。

で調製した標準濃度系列の10 $\mu$ Lを高速液体クロマトグラフに注入し、ノニルフェノールエトキシレートのクロマトグラムを記録する。

で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数ごとにピーク面積を求め、ピーク面積と注入したノニルフェノールエトキシレートの質量から検量線を作成する。

##### c) 試料の測定

前処理液 50mL を、メタノールを加えて 100mL とする。

の溶液 100mL を固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 50mL で通水する。試料容器を少量のメタノール-水混合溶液(1+1)で洗浄した洗液も、固相カラムに通水する。

固相カラムを水 5mL、メタノール 2mL で洗浄し、約 10 分間吸引または遠心分離等で固相カラムから水分を分離除去する。

固相カラムの上端からジクロロメタン-メタノール混合溶液(4+1)6mL を緩やかに流下し、ノニルフェノールエトキシレートを溶出させ、試験管に受ける。

溶出液に窒素を吹き付けて乾固し、メタノール 1mL を正確に加えたものを試験溶液とする。

試験溶液の 10 $\mu$ L を高速液体クロマトグラフに注入し、ノニルフェノールエトキシレート

のクロマトグラムを記録する。

で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキシドの数ごとにピーク面積を求める。

操作ブランク試験溶液について、～ までの操作を行いピーク面積(またはピーク高さ)を求め、試験溶液について得たピーク面積を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から試験溶液中のノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキシドの数ごとの量(ng)を求め、乾燥試料当たりのノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキシドの数ごとの濃度(mg/kg)を算出する。ノニルフェノールエトキシレートはそれらの合計とする。

$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(μL)}} \times \frac{100}{50} \times \frac{1}{W(g)}$$

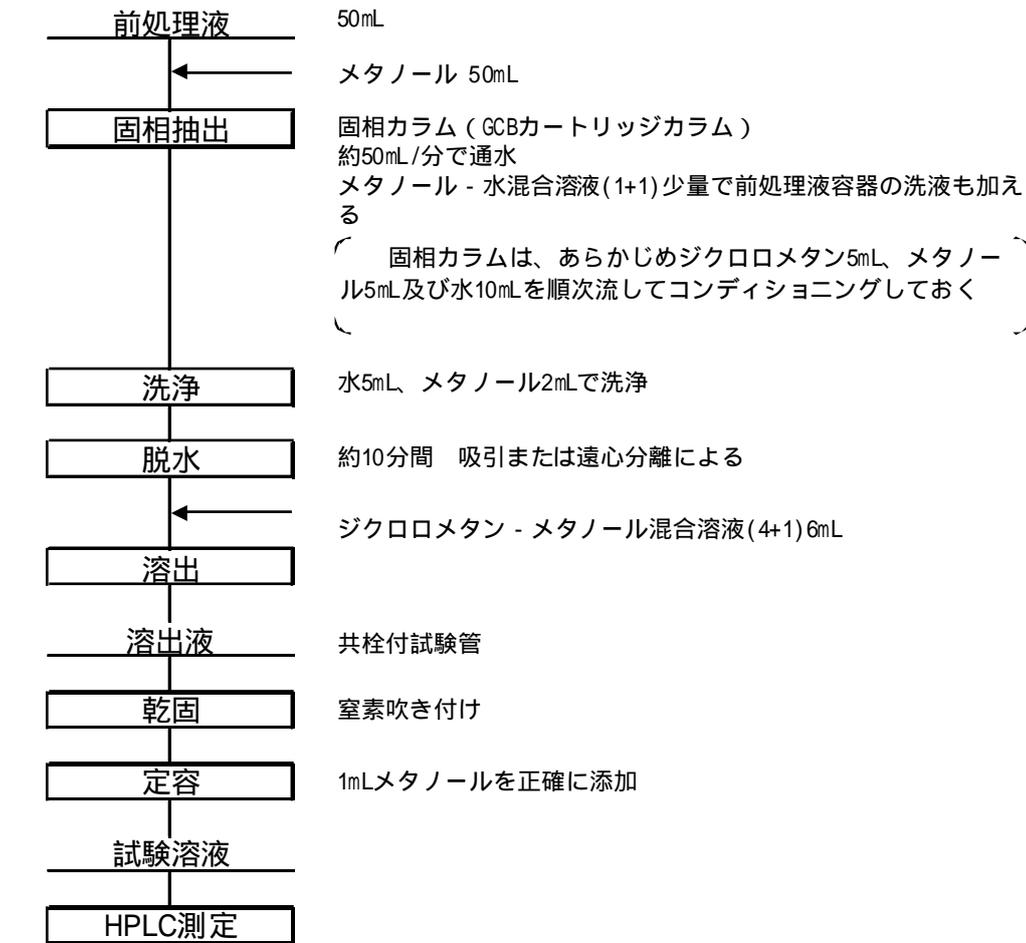
ここで、W : 試料採取量(乾燥試料に換算した量)(g)

(6) 分析フローシート

a) 前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または 6.3.1.1(6)b)による。

b) 測定



**(参考) 高速液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)法**

本法に示す高速液体クロマトグラフ - 蛍光検出法では、試料中の共存物質により、ノニルフェノールエトキシレートのシグナルに妨害を与える可能性がある。そのような場合はより選択性の高いLC/MSで確認をすることができる。

MSの条件は機器により異なるが、NP1EO、NP2EOはNP3EO以上のものと比べてイオン化されにくいいため、個別に測定条件を求める必要がある。また、ノニルフェノールエトキシレートはH<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>などの付加イオンとして検出される。そのため、測定例ではギ酸ナトリウムを加えてNa付加イオンとして検出している。

LC/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。

**高速液体クロマトグラフ(HPLC)**

カラム：Asahipak GF310HQ

溶離液：アセトニトリル(B)/0.1mMギ酸ナトリウム(A)

カラム恒温槽温度：40

注入量：10 $\mu$ L

溶離条件：溶離条件の例を表 6.3-4 に示す

表 6.3-4 溶離条件の例

Time(min)	solvent B(%)	flow rate(mL $\cdot$ min <sup>-1</sup> )
0	30	0.6
10	30	0.6
30	50	0.8
35	90	0.8
40	90	0.8

**質量分析計(MS)**

イオン化法：electrospray(positive)

乾燥ガス温度：300

乾燥ガス流量：10L/min

ネブライザー圧：50psi

キャピラリー電圧：3,500V

測定質量数：測定質量数を表 6.3-5 に示す

表 6.3-5 測定質量数

対象物質	m/z [ M+Na ] <sup>+</sup>	対象物質	m/z [ M+Na ] <sup>+</sup>
NP1EO	287.2	NP9EO	634.5
NP2EO	331.2	NP10EO	678.5
NP3EO	375.3	NP11EO	722.5
NP4EO	419.3	NP12EO	766.5
NP5EO	463.3	NP13EO	810.6
NP6EO	507.3	NP14EO	854.6
NP7EO	551.4	NP15EO	898.6
NP8EO	595.4		

## 6.4 ポリ塩化ビフェニル (PCB)

ポリ塩化ビフェニル (PCB) の測定にはガスクロマトグラフ法またはガスクロマトグラフ質量分析法を用いる。

本分析方法では、ガスクロマトグラフのカラムの種類 (パックドカラムまたはキャピラリーカラム) と検出器の種類 (電子捕獲検出器 (ECD) または質量分析計 (MS)) の組み合わせにより 6.4.1 ~ 6.4.4 までの 4 つの方法を記載する。内分泌攪乱化学物質として評価する場合など、精密な調査が必要な場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法の 6.4.3 または 6.4.4 を用いる。

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

### 6.4.1 パックドカラム - ガスクロマトグラフ法

#### (1) 測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてパックドカラム - ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器 (GC/ECD) で測定する。

#### (2) 試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと<sup>(1)</sup>。

- a) 水：水 1L につきヘキサン 100mL を加えて振り混ぜ 2 回洗浄したもの。
- b) ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。
- c) エタノール：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。
- d) 硫酸ナトリウム：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。使用前に 400 にて数時間加熱するとよい。
- e) 水酸化カリウム：JISK 8574 に規定するもの。またはこれと同等以上のもの。
- f) 銅粉または銅チップ：銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。
- g) 水酸化カリウム - エタノール溶液：水酸化カリウム 70g をできるだけ少量の水に溶かし、エタノールを加えて 1L として振り混ぜ、ポリエチレン製などの耐アルカリ性容器中で二酸化炭素に触れないようにして 2~3 日間放置したのち、その上澄み液またはろ液を使用する。
- h) 硫酸：JIS K 8951 に規定するものまたはこれと同等以上のもの。
- i) 硝酸銀：JIS K 8550 に規定するもの、または同等の品質のもの。
- j) シリカゲル:PCB 分析用シリカゲルまたはカラムクロマトグラフ用シリカゲル(63 ~ 212 $\mu$ m) をガラス製ビーカー等に入れ、10mm 以下の厚さに広げて 130 で約 18 時間乾燥した後、デシケーター内で約 30 分間放冷する。洗浄・乾燥後、密閉できる試薬びんに入れ、デシケーター内で保存する。必要に応じて、シリカゲルをメタノール及びトルエンにて順次洗浄を行った後、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥する。
- k) PCB 混合標準液 (GC 測定用)：試験用 PCB の KC-300、KC-400、KC-500 及び KC-600 <sup>(2)</sup>を重量比 1:1:1:1 の割合で混合したもの (KC-mix) をヘキサンに溶かし、0.01 ~ 1mg/L の濃度となるように調製する<sup>(3)</sup>。

注(1) ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が

含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2) 試験用三塩素化ビフェニル及び試験用六塩素化ビフェニルなどは、一般に KC-300、及び KC-600 などの名称で入手できる（備考 1）。

注(3) 試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

### (3) 器具及び装置

#### a) ガラス器具<sup>(4)</sup>

全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等

遠流管、ナス型フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等

#### b) 減圧ろ過装置

#### c) 振とう機

#### d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

#### e) シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管

#### f) マイクロシリンジ

#### g) ガスクロマトグラフ（パックドカラム）

試料導入部：温度を 200～250 に設定できるもの。

カラム：内径 2～4mm、長さ 1.5～2.0m のガラス製のもの。

カラム充てん物：酸で洗浄した後シラン処理をしたガスクロム Q、クロモソルブ G またはクロモソルブ W（いずれも粒径 150～180 $\mu$ m のもの）に OV-1 または、OV-17 を 1.5～5% 被覆したもの。

検出器：電子捕獲検出器（ECD）。

キャリアーガス：<sup>(6)</sup>99.9vol%以上の窒素またはヘリウムであって、流量を 30～80mL/min としたもの。

注(4) ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものをを用いる。

注(5) ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

### (4) 前処理操作

#### a) 試料の前処理（アルカリ分解及び硫酸処理）

3.1 の湿試料約 20g を 0.1g の桁まではかり取り、ナス型フラスコ 200mL に採取<sup>(6)</sup>し、水酸化カリウム - エタノール溶液 50mL を加えて還流冷却管に装着し、沸騰水浴中で約 1 時間加熱分解を行う<sup>(7)</sup>。

還流冷却したまま約 50 までナス型フラスコ中の分解物を冷却した後、冷却管上部からヘキサン 50mL を加える<sup>(8)</sup>。還流冷却管からナス型フラスコを取り外し、共栓をつけて激しく振り混ぜた後、静置し室温まで放冷する。

のナス型フラスコ内の分解液とヘキサンの混合液をガラス繊維ろ紙 [例えば GF/A（備考 1）] を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残渣は、エタノール - ヘキサン(1+1)混合溶液 20mL を加えて激しく振り混ぜて同様に減圧ろ過し、ろ液を合わせる。さらにナス型フラスコ内の残渣をヘキサン 30mL でろ過装置に洗い込む<sup>(9)</sup>。

のろ液を分液ロート 300mL に移し、少量のヘキサンでろ液の入っていた容器を洗った洗液を合わせ、水 50mL 加えた後、10 分間振とう抽出し、静置した後、水層を別の分液ロートに移す<sup>(10)</sup>。この水層に、ヘキサン 50mL を加えて再度振とう抽出し、ヘキサン層を先の分

液ロート 300ml に合わせる。

のヘキサン溶液に、硫酸 50mL を加えて振とう<sup>(11)</sup>し、静置した後、硫酸層は除去する。この操作をヘキサン層の着色が薄くなるまで繰り返す<sup>(12)</sup>。

硫酸処理したヘキサン溶液にヘキサンと同等量の飽和塩化ナトリウム溶液を加えて振とうし、静置したのち水層を除去する。この操作を 3 回繰り返し、ヘキサン溶液を洗浄する。

で洗浄したヘキサン溶液をガラス製ロート下部にグラスウールを詰め、硫酸ナトリウムを積層したものに通して脱水し、ナス型フラスコ 200mL に移す。これを、ロータリーエバポレーターを用いて 30 で約 3mL まで濃縮したものを前処理液とする。<sup>(13)</sup>

#### b) シリカゲルカラムクロマトグラフ操作<sup>(14)</sup>

カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、シリカゲル 3g、硫酸ナトリウム 6g をヘキサンで湿式充てんする。ヘキサン 200mL を流速 2.5mL/min で流し、充てん物を洗浄する。

シリカゲルクロマトグラフ管の液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、b)で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン 200mL を流速 1mL/min で流下させて溶出液を得る。

次に、溶出液<sup>(15)</sup>をロータリーエバポレーターを用いて 30 で約 3mL まで減圧濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素を吹き付けて 1.0mL まで濃縮し、試験溶液とする。

#### c) 空試験溶液の調製

試料を用いずに a)及び b)の操作を行い、得られた試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

**注(6)** 水酸化カリウム - エタノール溶液 50mL を加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。なお、有機物量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、水酸化カリウム - エタノール溶液の添加量を 100mL にするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。

**注(7)** アルカリ分解中に、ときどきナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

**注(8)** 冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

**注(9)** 少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。

**注(10)** 水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。

**注(11)** 硫酸処理では、分液ロート内に残った水と硫酸の反応で発熱するため注意する。

**注(12)** 硫酸処理によってヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である。ガラス製遠沈管に試料を入れ、硫酸を加え、激しく振とうした後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペットなどで除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、ポンプ吸引を行うと便利である。

**注(13)** 減圧濃縮では、室内からのコンタミに十分注意をする。

**注(14)** 硫酸処理の終了した試料をカラムクロマトグラフ操作によってさらに精製する。ここで示すカラムクロマトグラフ操作の展開溶媒の量は参考のため示したものであり、使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は標準物質や実試料を用いた試験を行って決める。

**[分画試験の方法]** PCB 混合標準液を調製したシリカゲルカラムクロマトグラフ管上部に加え b) の操作を行い流出液を一定量ずつ分取した流出画分を得る。それぞれの流出

画分をガスクロマトグラフに注入して PCB の流出開始と終了点を決定する。この操作を 2~3 回繰り返し流出範囲の安定性と回収率を十分に確認しておく。別に PCB 混合標準液に代えてヘキサンをういて同様に操作を行い、その時の流出範囲における妨害ピークの有無を調べておく。

注(15) アルカリ分解で底質試料中の硫黄は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅 5~10 g を加えて、1 分間激しくかき混ぜて硫黄を除去後、濃縮する。

## (5) 測定

### a) 測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

試料導入部温度：200~250

キャリアーガス：窒素またはヘリウム 30~80mL/min

カラム温度：180~250

検出器：電子捕獲検出器 (ECD)。温度：200~250。

### b) 試料の測定 (ガスクロマトグラフ (バックドカラム))

適当な濃度の PCB 混合標準液 5 $\mu$ L をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

得られたクロマトグラムのパターンについて図 6.4-1 または図 6.4-2 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

(4) で得た試験溶液 5 $\mu$ L をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

### c) 測定値の算出

PCB 量を次の方法によって算出する。CB<sub>0</sub>(%)<sup>(16)</sup>として表 6.4-1 に示したものをを用いる。

b) で読んだ各ピーク番号のピークの高さ H<sub>1</sub> を求め、K 値<sup>(17)</sup>を次式で算出する。

$$K = \frac{CB_0(\%)}{H_1}$$

b) で読んだ各ピーク番号のピーク高さ H<sub>2</sub> から試験溶液中の CB<sub>2</sub>(%)を求める。

$$CB_2(\%) = K \times H_2$$

試料中の PCB 量(mg PCB/kg)を、次の式によって算出する。

$$P = A \times \frac{B}{C} \times \frac{D}{E} \times \frac{F}{G}$$

ここで、P：試料中の PCB 濃度(mg/kg)

A：PCB 混合標準液の濃度(mg/L)

B：PCB 混合標準液の注入量( $\mu$ L)

C：試験溶液の注入量( $\mu$ L)

D：試験溶液の全 CB<sub>2</sub>(%)

E：PCB 混合標準液の全 CB<sub>0</sub>(%)

F：(4)c)で得られた試験溶液量(mL)

G：試料採取量(試料乾燥物相当量)(g)<sup>(18)</sup>

なお、次式により、塩素数を異にする PCB の成分比率 CB(%)を求めることができる。

$$CB(\%) = \frac{CB_2(\%)}{\text{Total}CB_2(\%)} \times 100$$

表 6.4-1 分離管充てん物 OV - 1 及び OV - 17 のときの  $CB_0(\%)$  <sup>(19)</sup>

OV - 1			OV - 17		
塩化物	ピーク番号	$CB_0(\%)$	塩化物	ピーク番号	$CB_0(\%)$
Cl <sub>2</sub>	1	1.67	Cl <sub>2</sub>	1	1.69
Cl <sub>3</sub>	2	5.78	Cl <sub>3</sub>	2	6.00
	3	2.68		3	3.17
	4	7.57		4	6.60
	5	5.23		5	2.74
Cl <sub>4</sub>	6	7.88		6	1.35
	7	4.83	7	8.62	
	8	3.30	Cl <sub>4</sub>	8	4.86
	9	10.68		9	2.54
	10	2.37		10	2.09
11	5.70	11		8.65	
Cl <sub>5</sub>	12	3.16	Cl <sub>5</sub>	12	7.05
	13	4.20		13	0.99
	14	1.24		14	3.18
	15	6.44		15	5.42
16	6.16	16		6.35	
Cl <sub>6</sub>	17	1.68	Cl <sub>6</sub>	17	4.28
	18	4.45		18	4.00
	Cl <sub>7</sub>	19		3.45	19
20		3.15		20	2.82
21		3.47	Cl <sub>7</sub>	21	0.23
22		1.27		22	2.26
Cl <sub>8</sub>	23	1.54		23	1.57
	24	0.29		24	3.30
	25	0.71	25	0.08	
	26	0.21	26	2.95	
			Cl <sub>8</sub>	27	0.28
				28	0.71
			Cl <sub>9</sub>	29	0.15
	$\Sigma CB_0(\%)$	99.11		$\Sigma CB_0(\%)$	98.68

注(16) 電子捕獲検出器の相対感度が条件により変動が大きいことから、各種 PCB 混合標準液を用い、図 6.4-1 または図 6.4-2 のピーク番号、及び表 6.4-1 の各ピーク含有率から検量線を作成し、あらかじめ直線性のある測定範囲を決めておく。ここで  $CB_0(\%)$  は、PCB 混合標準液をガスクロマトグラフ 質量分析計を用いて各ピークの塩素原子数を明らかにし、ガスクロマトグラフ(水素イオン化検出器)のクロマトグラムから PCB の各ピークごとの成分割合を求めたものである。

注(17) K 値は線源などのガスクロマトグラフ操作条件が異なれば変動する。したがって試料の測定に当たり、必ずそれと同一条件で PCB 混合標準液のガスクロマトグラムから K 値を算出する。

注(18) 4.1 で求めた試料の乾燥減量(%)から乾燥試料の質量を求める。

注(19) OV-1 のピーク番号 16 は条件により、16( $CB_0(\%)=2.16$ )及び 16'( $CB_0(\%)=4.00$ )に分離することがある。

表 6.4-2 ポリ塩化ビフェニル試験成績表(例)

Sample Information							
Sample Name	試料	試料乾燥重量	10.0g				
試料採取量		10.0	g	泥分		1.00	
最終溶液量		5.0	mL	希釈倍率		1.0	
PCB Calculation Table							
PCB混合標準液の濃度		1.0	mg/L				
PCB混合標準液の注入量			5.0	μL			
試験溶液の注入量		5.0	μL				
塩化物	ピーク 番号	K	標準液			試料	
			CB <sub>0</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	CB <sub>1</sub>	CB(%)
		CB <sub>0</sub> / H <sub>1</sub>	K x H <sub>2</sub>				
Cl <sub>2</sub>	1	0.084	1.67	20.0	3.0	0.25	0.97
Cl <sub>3</sub>	2	0.231	5.78	25.0	0.0	0.00	
	3	0.122	2.68	22.0	0.0	0.00	
	4	0.085	7.57	89.0	9.0	0.77	
	5	0.122	5.23	43.0	2.0	0.24	3.91
	Cl <sub>4</sub>	6	0.239	7.88	33.0	16.0	3.82
Cl <sub>4</sub>	7	0.107	4.83	45.0	18.0	1.93	
	8	0.063	3.30	52.0	17.0	1.08	
	9	0.098	10.68	109.0	33.0	3.23	
	10	0.049	2.37	48.0	11.0	0.54	41.11
Cl <sub>5</sub>	11	0.068	5.70	84.0	36.0	2.44	
	12	0.077	3.16	41.0	16.0	1.23	
	13	0.063	4.20	67.0	20.0	1.25	
	14	0.023	1.24	54.0	11.0	0.25	
	15	0.046	6.44	140.0	64.0	2.94	31.49
Cl <sub>6</sub>	16	0.048	6.16	129.0	50.0	2.39	
	17	0.029	1.68	57.0	10.0	0.29	
	18	0.040	4.45	111.0	37.0	1.48	16.14
Cl <sub>7</sub>	19	0.051	3.45	67.0	12.0	0.62	
	20	0.072	3.15	44.0	4.0	0.29	
	21	0.046	3.47	75.0	10.0	0.46	
	22	0.049	1.27	26.0	2.0	0.10	5.68
Cl <sub>8</sub>	23	0.091	1.54	17.0	2.0	0.18	
	24	0.073	0.29	4.0	0.0	0.00	
	25	0.079	0.71	9.0	0.0	0.00	0.70
Cl <sub>9</sub>	26	0.105	0.21	2.0	0.0	0.00	0.00
Total			99.11			25.81	100.00

この成績表(例)は、乾燥試料10gを用いて、試験溶液から5.0μLを取り、ガスクロマトグラフに注入して測定した場合の例である。この時のPCB混合標準液の濃度は1mg/L、注入量5.0μL(2ng)である。これによると、試料中のPCB濃度は次のように求められる。

試料中のPCB濃度(mg/kg)

$$= \text{PCB混合標準液の濃度} \times \frac{\text{標準液の注入量}}{\text{試験溶液の注入量}} \times \frac{\text{Total CB}_2}{\text{Total CB}_0} \times \frac{\text{試験溶液量}}{\text{試料乾燥重量}} \times \text{希釈倍率}$$

$$= 1.0 \times \frac{5.0}{5.0} \times \frac{25.81}{99.11} \times \frac{5.0}{10} \times 1.0 = 0.13$$

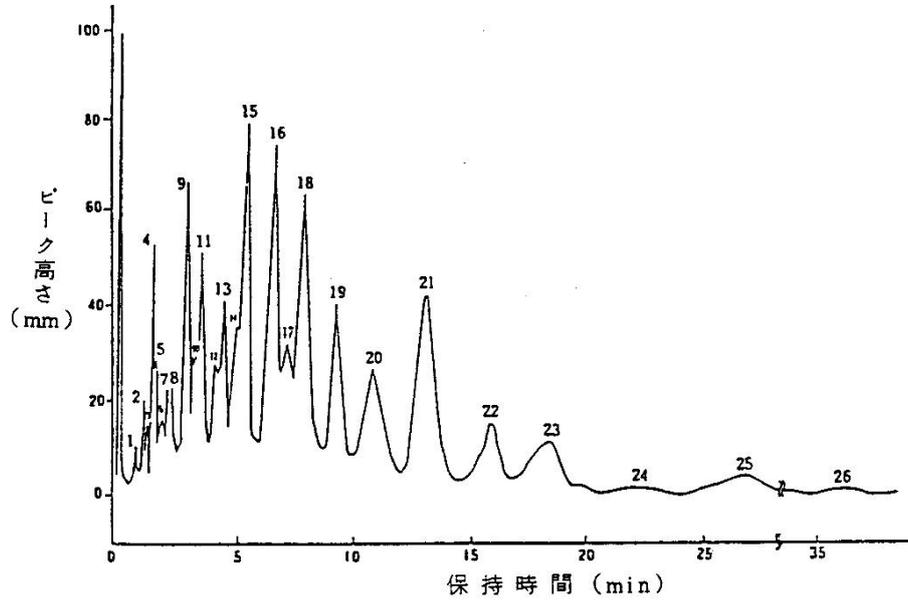


図 6.4-1 分離管充てん物の被覆に OV - 1 を用いたときのクロマトグラム

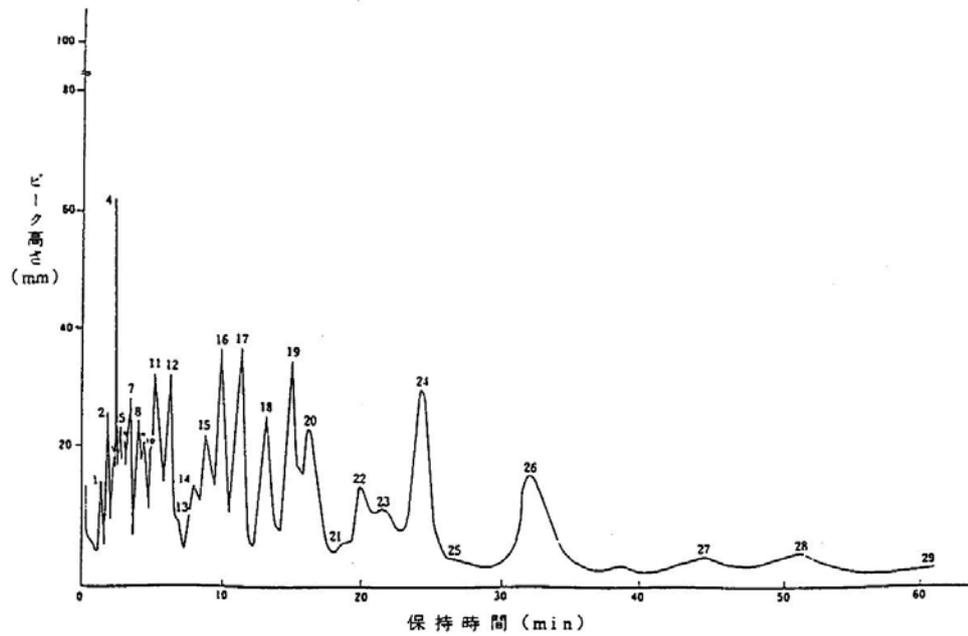
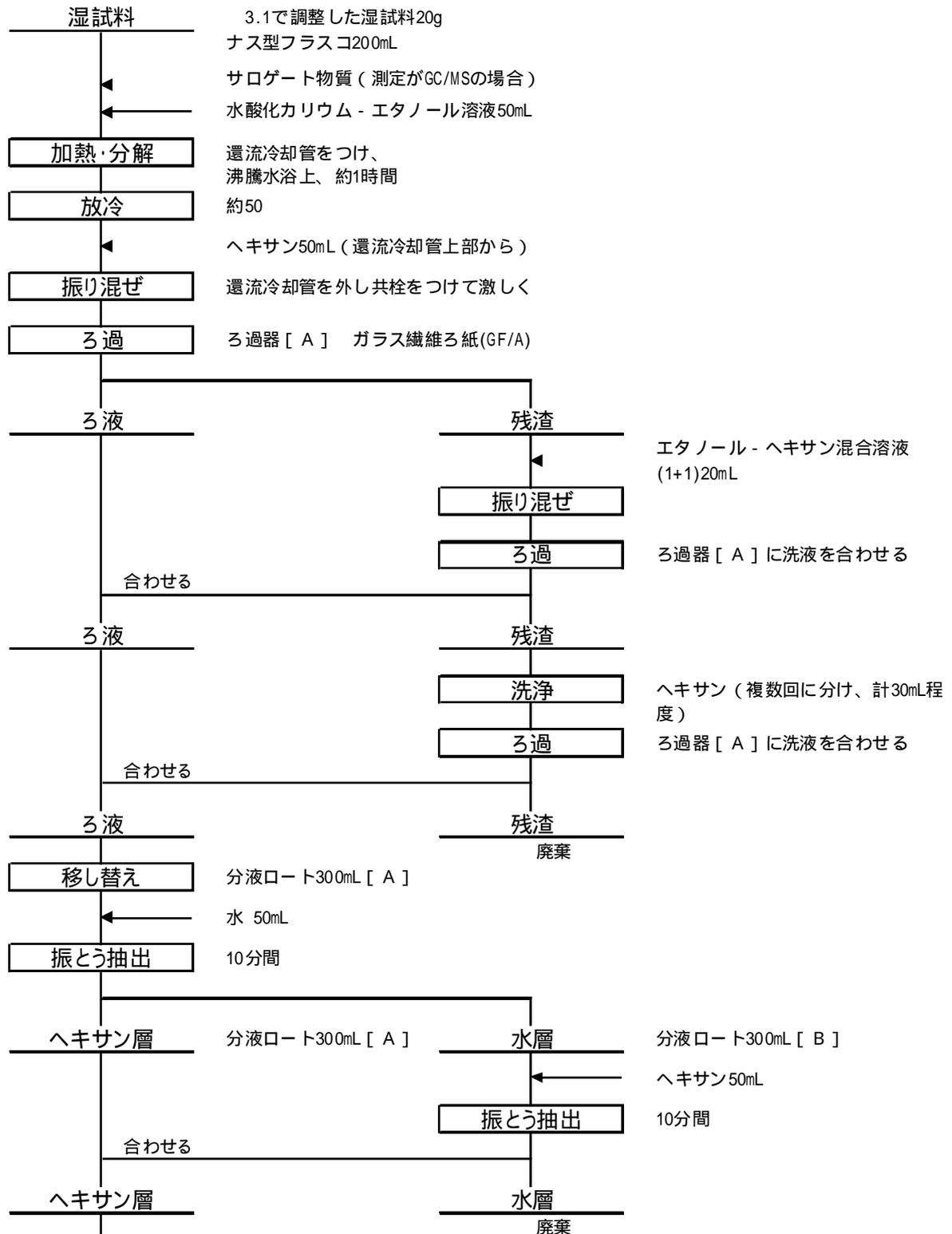


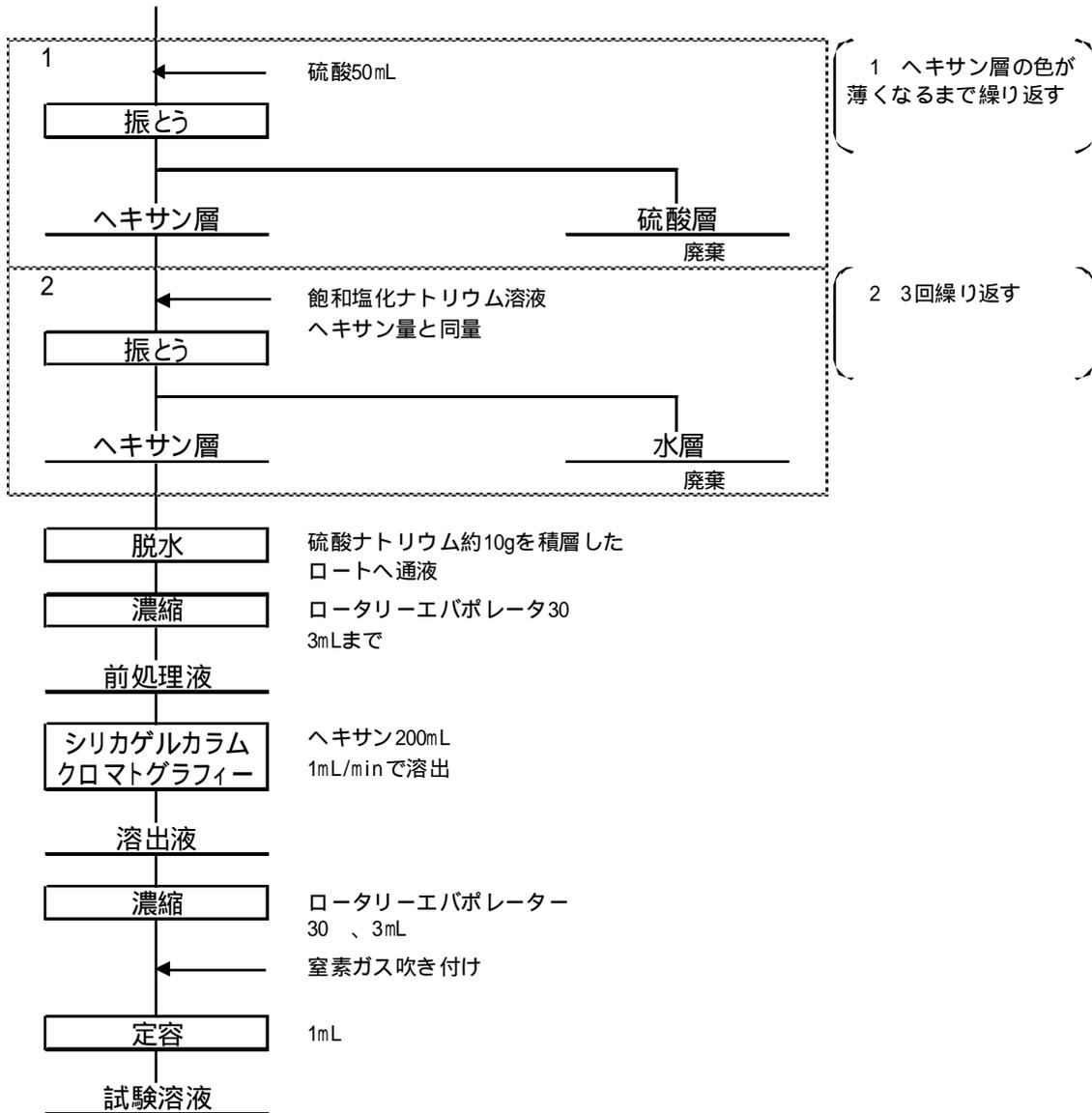
図 6.4-2 分離管充てん物の被覆に OV - 17 を用いたときのクロマトグラム

## (6) 分析フローシート

## a)-1 試験溶液の調製



a)-2 試験溶液の調製 (続き)



b) 測定



## 6.4.2 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ法

### (1) 測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器 (GC/ECD) で測定する。

### (2) 試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと<sup>(1)</sup>。

- a) 水：6.4.1(2)a)による。
- b) ヘキサン：6.4.1(2)b)による。
- c) エタノール：6.4.1(2)c)による。
- d) 硫酸ナトリウム：6.4.1(2)d)による。
- e) 水酸化カリウム：6.4.1(2)e)による。
- f) 銅粉または銅チップ：6.4.1(2)f)による。
- g) 水酸化カリウム - エタノール溶液：6.4.1(2)g)による。
- h) 硫酸：6.4.1(2)h)による。
- i) 硝酸銀：6.4.1(2)i)による。
- j) シリカゲル：6.4.1(2)j)
- k) PCB 混合標準液 (GC 測定用)：6.4.1(2)k)による。

注(1) ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

### (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具<sup>(2)</sup>
  - 全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等
  - 遠液管、ナス型フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等
- b) 減圧ろ過装置
- c) 振とう機
- d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置
- e) シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管
- f) マイクロシリンジ
- g) ガスクロマトグラフ (キャピラリーカラム)
  - キャピラリーカラム：内径 0.2 ~ 約 0.7mm、長さ 10 ~ 60m の石英ガラス製、硬質ガラス製また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 $\mu$ m の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。
  - キャリア - ガス：ヘリウム (99.999vol%以上)<sup>(3)</sup>を線速度 20 ~ 40 cm/sec の範囲に調節できるもの。
  - カラム槽温度：初期温度は試験溶液及び標準溶液の溶媒沸点よりも 10 ~ 20 程度低く設定 (たとえばヘキサンで 50 ~ 60 ) し、1 分保った後、280 まで 2 ~ 20 /min で昇温できるもの。
  - 試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、

昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200 ~ 270 、コールドオンカラム方式のものは 50 ~ 100 を保てるもの。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 まで昇温できるもの。

注(2) ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものをを用いる。

注(3) ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

#### (4) 前処理操作

6.4.1(4)による。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

**使用カラム：**5%フェニルメチルシリコン

内径 0.25 mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25  $\mu$ m

**カラム温度：**120 (1min) (20 /min) 160 (2 /min) 220 (5 /min) 280

**注入口温度：**250

**試料導入法：**スプリットレス方式(1min)

**注入量：**2 $\mu$ L

**流速：**1.6mL/min

**検出器：**電子捕獲検出器 (ECD)。320 (メイクアップガス：窒素 30mL/min)

##### b) 試料の測定 (ガスクロマトグラフ (キャピラリーカラム))

適当な濃度の PCB 混合標準液 1 ~ 2 $\mu$ L をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

得られたクロマトグラムのパターンについて図 6.4-3 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

(4)c) で得た試験溶液の適量 (1 ~ 2 $\mu$ L) をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

##### c) 測定値の算出

PCB 量をパックドカラム法と同様に算出する。CB<sub>0</sub>(%)として表 6.4-3 に示したものをを用いる。

使用したガスクロマトグラフあるいはカラムの違いにより、表 6.4-3 に示したピークが得られない場合がある<sup>(4)</sup>。得られたピークのパターンと表 6.4-3 に示したピークの割合とを比較検討する。

重なっているピークがある場合は CB<sub>0</sub>(%)を合わせて、計算に用いる。

標準液のクロマトグラムにピークが見当たらない場合は、そのピークに該当する CB<sub>0</sub>(%)をトータルから差し引いて計算を行う。

注(3) GC カラムの長さ、内径、液相の種類、膜厚、劣化具合、あるいは GC オープンの昇温条件、キャリアガスの種類や流速、メイクアップガスの流量、使用する機器などにより、PCB 異性体の溶出パターン (ピークの出現状態) は異なり、各ピークの CB<sub>0</sub>(%) が変化する。このため、実試料の測定前に、それぞれの測定条件で KC-mix を用い、各

ピークの CB0(%)を求めておく必要がある。

表 6.4-3 キャピラリーカラム (5%フェニルメチルシリコン) を用いたときの CB<sub>0</sub>%

ピークNo.	CB <sub>0</sub> %	IUPAC No.		ピークNo.	CB <sub>0</sub> %	IUPAC No.	
1	0.928	#10	#4	48	0.338	#82	
2	0.131	#7	#9	49	1.086	#151	
3	0.371	#6		50	0.802	#135	#144 #124
4	2.145	#8	#5	51	0.195	#147	#107 #1098
5	0.341	#19		52	3.409	#123	#139 #149
6	0.034	#12	#13	53	2.350	#118	
7	3.597	#18		54	0.170	#134	
8	1.762	#15	#17	55	0.091	#114	
9	0.262	#24	#27	56	0.077	#131	#133 #122
10	2.160	#16	#32	57	0.437	#146	
11	0.015	#34		58	3.786	#153	
12	0.033	#29	#54	59	2.033	#105	#132
13	0.518	#26		60	0.847	#141	
14	0.224	#25		61	0.848	#179	
15	3.165	#31		62	0.129	#137	
16	2.904	#28		63	0.408	#176	#130
17	2.710	#20	#33 #53	64	3.874	#164	#163 #138
18	1.306	#22	#51	65	0.430	#158	
19	0.467	#45		66	0.135	#129	
20	0.189	#46		67	0.275	#178	
21	3.692	#52		68	0.066	#175	#166
22	1.948	#49		69	1.775	#187	
23	1.330	#47	#48	70	0.848	#162	#183
24	0.030	#35		71	0.458	#128	
25	2.604	#44		72	0.119	#167	
26	1.738	#59	#37 #42	73	0.198	#185	
27	2.521	#41	#64 #71	74	1.511	#174	
28	0.029	#96		75	0.739	#177	
29	0.442	#40	#103 #57	76	0.820	#156	#202 #171
30	0.089	#67		77	0.209	#173	#157 #201
31	0.110	#63		78	0.182	#172	
32	1.535	#74	#94	79	0.033	#197	
33	3.678	#70		80	2.952	#180	
34	5.437	#102	#66 #95	81	0.153	#193	
35	0.414	#91	#55	82	0.047	#191	
36	2.189	#56	#60	83	0.122	#200	
37	0.504	#92		84	1.271	#170	#190
38	0.809	#84		85	0.032	#198	
39	3.490	#101	#90	86	0.656	#199	
40	1.077	#99		87	0.790	#196	#203
41	0.037	#119		88	0.027	#189	
42	0.142	#83	#78	89	0.276	#208	#195
43	0.887	#86	#97	90	0.020	#207	
44	1.614	#87	#115 #117	91	0.546	#194	
45	0.459	#85		92	0.024	#205	
46	0.656	#136		93	0.111	#206	
47	3.453	#77	#110 #154	合計	99.881		

「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第2版)」(平成22年6月)より。

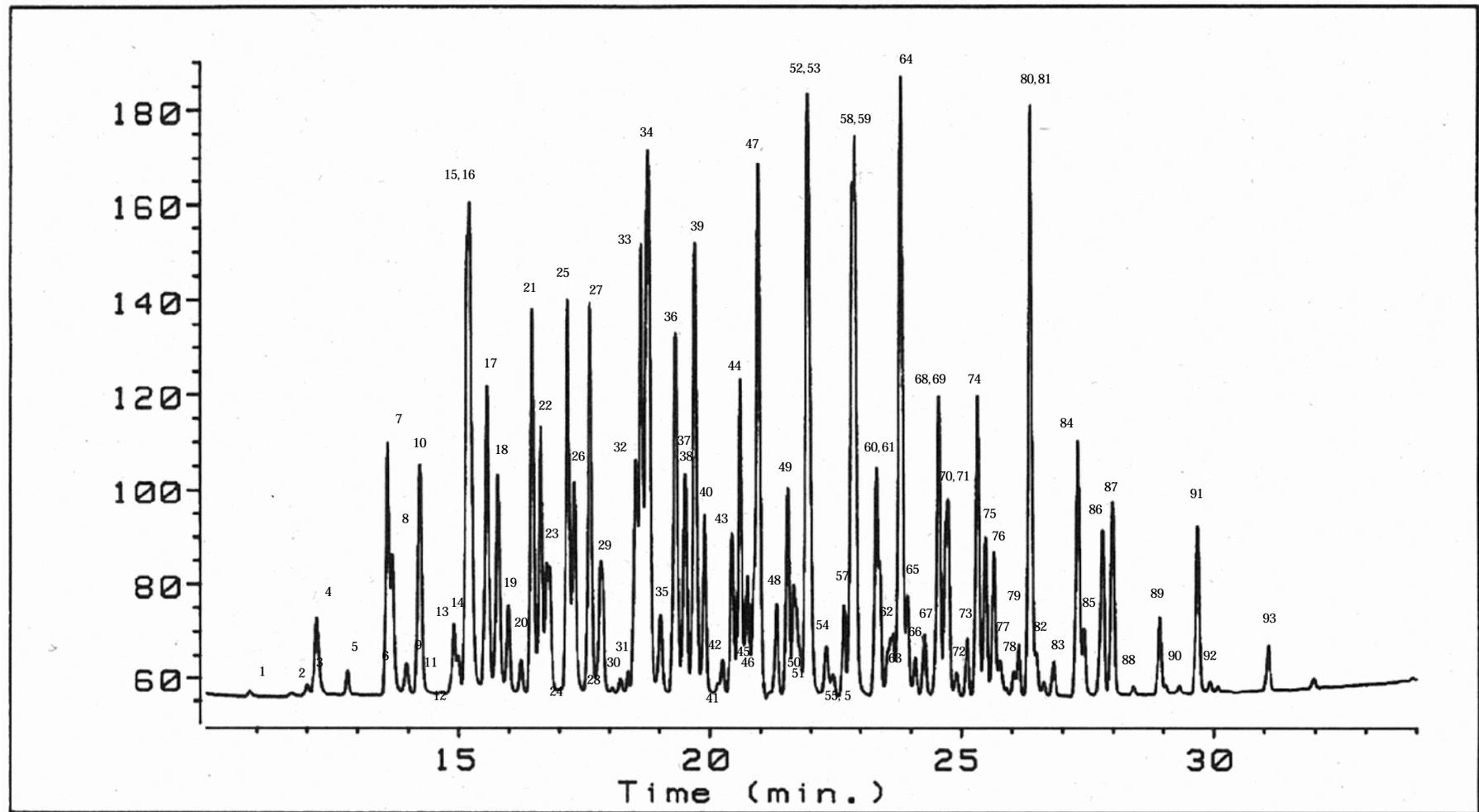


図 6.4-3 キャピラリーカラム (5%フェニルメチルシリコン) を用いたときのクロマトグラム

## (6) 分析フローシート

## a) 試験溶液の調製

6.4.1(6)a)による。

## b) 測定



## 6.4.3 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極形質量分析法

## (1) 測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計で測定する。

## (2) 試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと<sup>(1)</sup>。

- a) 水：6.4.1(2)a)による。
- b) ヘキサン：6.4.1(2)b)による。
- c) エタノール：6.4.1(2)c)による。
- d) 硫酸ナトリウム：6.4.1(2)d)による。
- e) 水酸化カリウム：6.4.1(2)e)による。
- f) 銅粉または銅チップ：6.4.1(2)f)による。
- g) 水酸化カリウム - エタノール溶液：6.4.1(2)g)による。
- h) 硫酸：6.4.1(2)h)による。
- i) 硝酸銀：6.4.1(2)i)による。
- j) シリカゲル：6.4.1(2)j)による。
- k) PCB 標準液の調製 (GC/MS 測定用)：表 6.4-5、表 6.4-6 に対象物質、表 6.4-7 にサロゲート物質を示す。サロゲート物質は各塩素数 1 つずつ選定すれば、表 6.4-7 に示す以外の物質でもよい。対象物質及びサロゲート物質が溶液以外の場合は、0.010g を正確にはかり取り、ヘキサンを加えて正確に 100mL とし、100µg/mL の標準原液を調製する。次に、標準原液をヘキサンで適宜希釈混合して所定の濃度の混合標準液を作成する。これと市販の混合標準液をさらに混合して最終混合標準液を調製する<sup>(2)</sup>。全ての標準原液及び標準液は、暗所-20 以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。
- l) シリンジスパイク：多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物 (ペリレン-*d*<sub>12</sub>)。光分解するので保存には留意する。

注(1) ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2) 試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

表 6.4-5 対象物質 (PCB) Wellington Laboratories の BP-WD に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.	PCB Congener	IUPAC No.
2-Chlorobiphenyl	1	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	155
4-Chlorobiphenyl	3	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	169
2,6-Dichlorobiphenyl	10	2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	188
4,4'-Dichlorobiphenyl	15	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	189
2,2',6-Trichlorobiphenyl	19	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	202
3,4,4'-Trichlorobiphenyl	37	2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl	205
2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl	54	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	206
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	77	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl	208
2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl	104	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	209
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	126		

表 6.4-6 対象物質 (PCB) Wellington Laboratories の BP-MS に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74, 77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

表 6.4-7 サロゲート物質 (PCB)

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

**(3) 器具及び装置****a) ガラス器具<sup>(3)</sup>**

全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等  
遠沈管、ナス型フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等

**b) 減圧ろ過装置****c) 振とう機****d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置****e) シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管****f) マイクロシリンジ****g) ガスクロマトグラフ<sup>(4)</sup> (キャピラリーカラム)：6.4.2(3)g)による。****h) 質量分析計 (四重極形)**

インターフェース (セパレータ部) 温度：150 ~ 280 に制御できるもの。

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。

電子加速電圧：70eV

注(3) ガラス器具類については、あらかじめヘキサソで洗浄し、乾燥したものをを用いる。

注(4) ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

**(4) 前処理操作**

6.4.1(4)の操作で、試料採取後、サロゲート物質(10 ~ 100ng)を添加し、以後 6.4.1(4)の操作を行う。

**(5) 測定<sup>(5)</sup>****a) 測定条件**

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

**ガスクロマトグラフ (GC)**

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン等

内径 0.25mm、長さ 30m、液層膜厚 0.25 μm

カラム温度：60 (2min) (20 /min) 160 (5 /min) 300 (5min)

注入口温度：250

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

キャリアーガス：ヘリウム

**質量分析計 (MS)**

イオン化法：電子衝撃イオン化 (EI) 法

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：280

検出法：選択イオン検出法 (SIM 法)

測定質量数：表 6.4-8 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、MS の質

量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能 { 質量数 ( m/z ) =18 ~ 300 程度以上の範囲で 1 質量単位( amu )以上 }等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表 6.4-8 対象物質の測定質量数<sup>(6)</sup>

測定物質	測定質量数	
	定量イオン	確認イオン
[ 対象物質 ]		
塩化ビフェニル	188.0	190.0, 152.0
二塩化ビフェニル	222.0	224.0, 152.0
三塩化ビフェニル	256.0	258.0, 186.0
四塩化ビフェニル	289.9	291.9, 293.9
五塩化ビフェニル	325.9	323.9, 327.9
六塩化ビフェニル	359.8	361.8, 357.8
七塩化ビフェニル	393.8	395.8, 397.8
八塩化ビフェニル	429.8	427.8, 431.8
九塩化ビフェニル	461.7	463.7, 465.7
十塩化ビフェニル	497.7	499.7, 495.7
[ サロゲート物質 ]		
塩化ビフェニル ( 4-Chloro[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	200.1	202.1
二塩化ビフェニル ( 4,4'-Dichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	234.0	236.0
三塩化ビフェニル ( 2,4',5'-Trichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	268.0	270.0
四塩化ビフェニル ( 2,2',5,5'-Tetrachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	302.0	304.0
五塩化ビフェニル ( 2,3',4,4',5-Pentachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	335.9	337.9
六塩化ビフェニル ( 2,2',4,4',5,5'-Hexachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	371.9	373.9
七塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5'-Heptachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	405.8	407.8
八塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	439.8	441.8
九塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	473.8	475.8
十塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ] biphenyl )	509.7	511.7
[ シリンジスパイク ]		
ベリレン-d <sub>12</sub>	264.2	

#### b) 検量線

感度係数法 ( RF ) により試料を定量する。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上の標準液 1 ~ 2 μL を測定し、次式から RF を求める。RF の相対標準偏差が、15 % 以下の場合は、平均 RF を用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の ±15 % 以内であるなら、平均 RF をそのまま用いて試料を定量する。±15 % を外れた場合は、全ての標準液を測定し直して新たな平均 RF を求めて試料の定量を行う。

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

ここで、As : 対象物質の測定イオンのピークの面積  
 Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積  
 Cis : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 ( ng )

Cs : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

### c) 試料の測定

GC/MS 性能評価、SIM の感度確認及び RF 確認後、測定用試験溶液 1 ~ 2 $\mu$ L を GC に注入して測定を行う<sup>(8)</sup>。測定時 8 時間ごとに検量線の中間濃度の標準液を測定し、その RF が平均 RF の  $\pm 15\%$  以内であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、RF を確認して測定を再開する。

### d) 同定

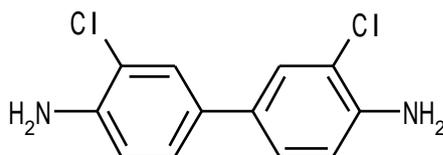
#### PCB の同定 (工業的に利用された PCB のパターンが見られる場合)

表 6.4-5 及び表 6.4-6 に示した PCB 溶出 window 決定混合物(5% phenyl methyl siloxane)は、PCB の IUPAC 番号#1、#3、#10、#15、#19、#37、#54、#77、#104、#126、#155、#169、#188、#189、#202、#205、#206、#208、#209 の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は、GC カラムとして、5% phenyl methyl siloxane を用いて測定した場合の、各塩化物の中で最初と最後に溶出する異性体のリストである。4 塩化物を例に上げると、4 個ともオルト位に塩素が置換した 2,2',6,6'-異性体 (IUPAC 番号:#54) と、コプラナ PCB として有名な、オルト位に塩素を持たない 3,3',4,4'-異性体 (IUPAC 番号:#77) が、GC クロマトグラム上では最初と最後のピークとなる。従って、クロマトグラムの最初と最後の PCB 異性体溶出ウインドウの外側に存在するピークは、定量すべきピークではない。PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と  $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と  $\pm 20\%$  以下であれば、物質が存在していると思なす。PCB 異性体は、高塩素化 PCB と溶出範囲が重複するため、同定時には塩素が脱離したフラグメントイオン(M-70)に注意する。

#### 特定の PCB が見られる場合

で「PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と  $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と  $\pm 20\%$  以下であれば、物質が存在していると思なす。」としている。この条件を満たし定量すると、底質や浸出水中から極端に高い値を示す異性体が検出される場合がある。2 塩化物の PCB で、IUPAC 番号#11 であるが、高く検出される場合がある。これは 3,3'-ジクロロベンジジン由来により、生じる異性体(3,3'-ジクロロピフェニル)と見られる。3,3'-ジクロロピフェニルは PCB の製品にはほとんど含まれておらず、ガスクロマトグラフによる測定では、保持時間が微妙に異なるため、定量されていないことが多い。

この異性体が全 PCB に対して極端に高い値に検出された場合には、別途 IUPAC 番号#11 の標準品を用いて、同定・定量すべきである。可能であれば、混合標準液として、調製しておくことが望ましい。その他、同定・定量方法は、他の異性体と同様である。



3,3'-ジクロロベンジジン

#### サロゲート物質の同定

定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と  $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と  $\pm 20\%$  以下で

あれば、物質が存在しているを見なす。

**e) 定量**

本分析法では、次の方法で塩素数ごとの PCB 濃度及び総 PCB 濃度を求める。

同一塩素数の PCB の定量イオン（通常分子イオン）のイオン強度に大きな差がないとして、標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均 RF を用いて、その塩素数の PCB 濃度を計算する。具体的には表 6.4-6 に示した Wellington Laboratories の BP-MS を用いて、BP-MS に含まれる塩素数ごとの平均 RF を用いて同一塩素数をもつ異性体の濃度を求める。

**f) 計算法**

RF を用いて、次式から検出量(ng)を求める。

$$\text{検出量(ng)} = \frac{As \times Cis}{Ais \times RF}$$

ここで、As：対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis：試料に添加したサロゲート物質質量(ng)

$$\text{濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{\text{検出量(ng)}}{W(\text{g})}$$

ここで、

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(5) 四重極形 MS での測定を基本とするが、妨害を受けて正確な測定ができない場合は、高分解能 MS を使用するか、妨害がなくなるまでクリーンアップを行う。

注(6) 定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

注(7) 試料中に七～十塩化ビフェニルが大量に含まれてサロゲートの測定を妨害する場合は、サロゲート物質の測定イオンを変更すること。

注(8) 試料間の汚染を防止するため、高濃度の試料測定後は溶媒を測定するなどして、前試料の影響が無いことを確認する。

**(6) 分析フローシート**

**a) 試験溶液の調製**

6.4.1(6)a)による。

**b) 測定**



### 6.4.4 キャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能形質量分析法

#### (1) 測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラム - ガスクロマトグラフ高分解能形質量分析計で測定する。

#### (2) 試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと<sup>(1)</sup>。

- a) 水：6.4.1(2)a)による。
- b) ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。
- c) エタノール：残留農薬・PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。
- d) 硫酸ナトリウム：6.4.1(2)d)による。
- e) 水酸化カリウム：6.4.1(2)e)による。
- f) 銅粉または銅チップ：6.4.1(2)f)による。
- g) 水酸化カリウム - エタノール溶液：6.4.1(2)g)による。
- h) 硫酸：6.4.1(2)h)による。
- i) 硝酸銀：6.4.1(2)i)による。
- j) シリカゲル：6.4.1(2)j)による。
- k) PCB 標準液の調製 (GC/MS 測定用)：6.4.3(2)k)による。
- m) シリンジスパイク：6.4.3(2)l)による。

注(1) ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

#### (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具<sup>(2)</sup>
  - 全量フラスコ、全量ピペット、パスツ - ルピペット等
  - 遠沈管、ナス型フラスコ、ピーカー、分液ロート、還流冷却管等
- b) 減圧ろ過装置
- c) 振とう機
- d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置
- e) シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管
- f) マイクロシリンジ
- g) ガスクロマトグラフ<sup>(4)</sup> (キャピラリーカラム)：6.4.2(3)g)による。
- h) 質量分析計 (高分解能形)
  - 質量分離方式：二重収束型とする。
  - イオン化法：電子衝撃イオン化法 (EI 法)
  - 検出器：イオン源は、温度を 160 ~ 300 に保つことができ、電子衝撃イオン化法 (EI 法) が可能で、イオン化電圧を 25 ~ 70eV 程度に制御可能なもの。検出法として選択イオン検出法 (SIM 法) が可能であり、必要な測定質量数のチャンネル数と感度の関係から考えて SIM 法における周期を最大 1 秒以下にできるもの。

注(2) ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(3) ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

#### (4) 前処理操作

6.4.3(4)による。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

##### ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンなど<sup>(4)</sup>

内径 0.20mm、長さ 25m、液相膜厚 0.33 $\mu$ m

カラム温度：130 (1min) (20 /min) 220 (5 /min) 300 (保持)

注入口温度：280

試料導入法：スプリットレス方式 (60 ~ 90sec)

##### 質量分析計 (MS)

分解能：10,000 以上 (10%谷)

イオン化法：電子衝撃イオン化 (EI) 法

イオン化電圧：25 ~ 70eV

イオン化電流：500 ~ 1000 $\mu$ A

イオン源温度：280 ~ 300 キャリヤーガス：ヘリウム (25psi)

検出法：ロックマス方式による選択イオン検出法 (SIM 法)

対象物質等の測定イオン：表 6.4-9 及び表 6.4-10 参照

質量分析計の調整：質量分析計に質量校正用標準物質 (PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マススペクトルパターン、分解能 (10,000 以上、10%谷) 等を測定目的に応じて所定の値に校正<sup>(5)</sup>する。質量校正結果を測定結果とともに保存する。

表 6.4-9 ロックマス質量数

ロックマス 1	168.9888	ロックマス 3	318.9792
ロックマス 2	230.9856	ロックマス 4	442.9729

表 6.4-10 対象物質の測定イオン

測定物質	測定質量数	
	定量イオン	確認イオン
[ 対象物質 ]		
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0364
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9974
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9587
四塩化ビフェニル	289.9224	291.9195
五塩化ビフェニル	323.8834	325.8805
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996
八塩化ビフェニル	427.7636	429.7606
九塩化ビフェニル	461.7246	463.7216
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6797
[ サロゲート物質 ]		
一塩化ビフェニル ( 4-Chloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル ( 4,4'-Dichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル ( 2,4',5'-Trichloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル ( 2,2',5,5'-Tetrachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	301.9626	303.9597
五塩化ビフェニル ( 2,3',4,4',5-Pentachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	335.9237	337.9207
六塩化ビフェニル ( 2,2',4,4',5,5'-Hexachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル ( 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	439.8038	441.8008
九塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	473.7648	475.7619
十塩化ビフェニル ( 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro [ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]biphenyl )	509.7229	511.7199
[ シリンジスパイク ]		
ペリレン d <sub>12</sub>	264.169	

## b) 検量線

6.4.3(5)b)による。

## c) 試料の測定

6.4.3(5)c)による。

## d) 同定

## PCB の同定

6.4.3(5) d) による。

## サロゲート物質の同定

6.4.3(5) d) による。

## e) 定量

6.4.3(5)e)による。

## f) 計算法

6.4.3(5)f)による。

注(4) DB-5、SPB-5、CP-SIL-5、HT8、HT8-PCB など (備考1)

注(5) ロックマスに使用する PFK の質量数における分解能のみでなく、測定する全質量数

の範囲における分解能を確認すること。また、実際の測定質量数における加速電圧における分解能も確認すること。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

6.4.1(6)a)による。

b) 測定

