

## ウランの分析法（案）

### ． I C P 発光分光分析法

#### 1 定量範囲

本法の定量範囲は、固相抽出法で検水 1000mL のとき、超音波ネブライザーを用いた場合は 0.2～20 μg/L である。

#### 2 原理

本法は、検水中のウランをキレート樹脂に選択的に吸着させ、硝酸で溶出した検液を ICP 発光分析法により波長 385.958 nm で発光強度を測定し、濃度既知の標準液の発光強度と比較することにより、ウラン濃度を求める方法である。

#### 3 試薬

(1) 硝酸：有害金属測定用

(2) 1 mol/L 硝酸

(3) 2 mol/L 硝酸

(4) 酢酸アンモニウム

(5) 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 7.7 g を精製水で溶かして全量を 1 L とする（注 1）。

(6) 0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 38.5 g を精製水で溶かして全量を 1 L とする（注 1）。

(7) 0.1 mol/L CyDTA 溶液：*trans*-1,2-シクロヘキサンジアミン-*N,N,N',N'*-四酢酸（1水和物）(CyDTA)[ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] 3.6 g をメスフラスコ 100mL にとり、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶かして全量を 100mL とする。

(8) アンモニア水（有害金属測定用）

(9) 内部標準液（0.5 μg Y/mL）：1 mg Y/mL 5 mL をメスフラスコ 1L に採り、精製水を加えて全量を 1L とする。さらに、この溶液 25 mL をメスフラスコ 250 mL に採り、精製水を加えて全量を 250 mL にする。本溶液は使用の都度調製する。

(10)ウラン標準液（10 μg U/mL）（注 2）

(注1) 測定対象となる重金属類の汚染が測定を妨害することのないことを確認してから使用する。

(注2) 10 µg/mLとして市販されているもの。

#### 4 器具及び装置

(1) 固相：イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したディスク(注3)またはミニカラム(注4)で、使用前に2 mol/L 硝酸 20 mL を1回、精製水 50 mL を2回、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液(pH 5.6) 50 mL を1回、順次流下し、洗浄及び活性化を行う。

(2) ICP 発光分析装置

(注3) 市販されている

(注4) イミノ二酢酸キレート樹脂(200 - 400 メッシュ) 1 g をポリプロピレン製固相カートリッジ(8 mL 容)に充填したもの、あるいは同等の吸着容量をもつ類似品でもよい。

#### 5 試験操作

(1) 水 1000 mL またはその適量(ウランとして 0.2 ~ 20 µg を含む量)を JIS K0102 5.5 によって前処理する。

(2) (1) に酢酸アンモニウム 7.7 g を加えて溶解させる。

(3) (2) にさらに 0.1 mol/L CyDTA 溶液 10mL を添加する。

(4) アンモニア水でこの溶液の pH を 5.6 に調整した後、調製した固相に加圧または吸引より流速 50 ~ 100 mL / 分(注5)で流下させる

(5) 0.5 mol/L 酢酸アンモニア溶液 50 mL を流下させて固相カラムを洗浄する。

(6) 固相カラムの上端から 1 mol/L 硝酸 5 mL を2回、緩やかに通してウランを溶出させ、試験管に受ける。

(7) 内部標準液 2 mL および精製水を加えて 20 mL とし、これを検液とする。

(注5) ミニカラムの場合は 10 ~ 20 mL / 分とする。

#### 6 分析

5 で得られた検液を JIS K 0116 の 5.8 (ICP 発光分析の定量分析) にしたがって波長 385.958 nm と 371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、イットリウムに対する

ウランの発光強度比を求める。

#### 7 検量線の作成

ウラン標準液 0、0.1～10 mL を段階的に数個のメスフラスコ 100 mL に採り、各々に硝酸を検液と同じ濃度になるように加え、内部標準液 10 mL および精製水を加えて 100 mL とする。以下 6 と同じように操作してウランとイットリウムの発光強度を測定し、イットリウムに対するウランの発光強度比とウラン濃度 (mg/L) との関係を求める。

#### 8 濃度の計算

6 で求めた検液の発光強度比を 7 の検量線に照らしてウラン濃度 ( $a$  mg/L) を求め、次式によって試料 1L 中のウランの mg 量を算出する。

$$\text{ウラン (U mg/L)} = a \text{ (mg/L)} \times [\text{検液 (mL)}] / [\text{検水 (mL)}]$$

#### 備考

ウランの測定波長としては 385.958 nm のほか、367.007 nm などがある。検液のスペクトルを観察し、スペクトル干渉の少ない波長を選択する。

## . ICP 質量分析法

### 1 定量範囲

本法の定量範囲は、ウランとして 0.05 ~ 5  $\mu\text{g/L}$  である。

### 2 原理

本法は検水を ICP 質量分析装置に導入し、質量数 (m/z) 238 でウランのイオン強度を測定し、既知ウラン濃度の標準液のイオン強度をもとにウラン濃度を求める方法である。

### 3 試薬

(1) 混合内部標準液 (0.05  $\mu\text{g/mL}$ ): 1 mg Be/mL、1 mg Y/mL、1 mg Tl/mL をそれぞれ 5 mL ずつメスフラスコ 1 L に採り、精製水を加えて全量を 1 L とする。この溶液 10 mL をメスフラスコ 1 L に採り、精製水を加えて全量を 1 L とする。

(2) ウラン標準原液 (10  $\mu\text{g U/mL}$ )<sup>(注1)</sup>

(3) ウラン標準液 (0.01  $\mu\text{g U/mL}$ ): ウラン標準原液 5 mL をメスフラスコ 500 mL にとり、精製水を加えて 500 mL とする。さらに、この溶液 25 mL をメスフラスコ 250 mL にとり、精製水を加えて全量を 250 mL にする。本溶液は使用のつど調製する。

(注1) 10  $\mu\text{g/mL}$  として市販されているもの。

### 4 器具及び装置

ICP 質量分析装置

### 5 試験操作

検水 100 mL またはその適量 (ウランとして 5 ~ 500 ng を含む量) をビーカーにとり、混合内部標準液 10 mL を加え、以下の 5 と同様に操作して検液 100 mL を調製する。

### 6 分析

5 で得られた検液を JIS K 0133 (高周波プラズマ質量分析通則) にしたがってウランの質量数 238 及びタリウム (注2) の質量数 205 のイオン強度を測定し、タリウムに対す

るウランのイオン強度比を求める。

## 7 検量線の作成

ウラン標準液 0、0.5～50 mL を段階的に数個のメスフラスコ 100 mL にとり、各々に硝酸を検液と同じ濃度になるように加え、5 に用いた混合内部標準液 10 mL 及び精製水を加えて 100 mL とする。以下 6 と同様に操作してウランとタリウムのイオン強度を測定し、タリウムに対するウランのイオン強度比を求め、イオン強度比とウラン濃度 (mg/L) との関係を求める。

## 8 濃度の計算

6 で求めた検液のイオン強度比を 7 の検量線に照らしてウラン濃度 ( $a$  mg/L) を求め、次式によって試料 1L 中のウランの mg 量を算出する。

$$\text{ウラン (U mg/L)} = a \text{ (mg/L)} \times [\text{検液(mL)}] / [\text{検水(mL)}]$$

(注 2) タリウムのほか、ウランの質量数に近い金属を使用してもよい (たとえばビスマスなど)。

### 備考 1

海水など共存物質が多い試料の場合は、共存物質による影響が観測されなくなるまで希釈してから測定する。ただし希釈によってウラン濃度が定量下限値を下回ることはないように注意する。この際、共存物質による影響の有無を判定する方法としては添加回収実験がある。例えば、元の試料中のウラン濃度が 2 ng/ml だけ増加するようにウランを添加したものと、添加しないものを試料として用意し、各々を希釈しようとする倍率で希釈した後に測定し、添加分の回収率が 90～110%の間にあることを確認する。なお、希釈によって検液中のウラン濃度が定量下限を下回る場合は、. の 5 により検水中のウランを共存塩類から分離して測定する。ただし検水の量は、ウランとして 1 ng～100 ng 含む量とする。このとき、. の 5 の (7) の内部標準液は 0.5  $\mu$ g Y/mL ではなく、. の 3 の (1) の混合内部標準液を使用する。

### 備考 2

. の 5 の分離濃縮法は、1 の 5 の (3) の CyDTA の添加を省けば、ウランだけでなく、ニッケル、亜鉛、カドミウム、鉛の同時分析が可能である。

## p-ジクロロベンゼンの測定法（案）

日本工業規格K0125（用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法）5.1、5.2及び5.3.1に定める方法

5.1 バージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 この方法は、表5.1の揮発性有機化合物について同時定量法（又は個別定量法）として適用する。

試料中に不活性ガスを通気することで揮発性有機化合物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揮発性有機化合物を脱着し、冷却装置で冷却管（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に導入するか、トラップ管に捕集し、引き続きトラップ管を加熱して揮発性有機化合物を分離し、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して検出には選択イオン検出法（SIM）又はこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンのクロマトグラムを測定して、揮発性有機化合物の濃度を求める方法である。この場合の定量範囲及び検出し分析精度は、表5.1のとおりである。

表5.1 対象物質とその定量範囲及び繰返し分析精度の一覧

対象物質	定量範囲 mg	繰返し分析精度 %
ジクロロメタン (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
ジブロモクロロメタン (CHBr <sub>2</sub> Cl)	0.5-250	10-20
テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl <sub>4</sub> )	0.5-250	10-20
トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl <sub>3</sub> )	0.5-250	10-20
トリブロモメタン (プロモホルム) (CBrBr <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
ブロモジクロロメタン (CHBrCl <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
1,2-ジクロロエタン (CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl)	0.5-250	10-20
1,1,1-トリクロロエタン (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0.5-250	10-20
1,1,2-トリクロロエタン (CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	0.5-250	10-20
1,1-ジクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
cis-1,2-ジクロロエテン (cis-CHCl=CHCl)	0.5-250	10-20
trans-1,2-ジクロロエテン (trans-CHCl=CHCl)	0.5-250	10-20
テトラクロロエタン (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
1,2-ジクロロエテン (CHCl=CCl <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
1,2-ジクロロプロパン (CH <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl)	0.5-250	10-20
cis-1,3-ジクロロ-1-プロパン (cis-CHCl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl) (1)	0.5-250	10-20
trans-1,3-ジクロロ-1-プロパン (trans-CHCl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl) (1)	0.5-250	10-20
1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン) (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
1,3-ジメチルベンゼン (o-キシレン) [o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	0.5-250	10-20
1,3-ジメチルベンゼン (m-キシレン) [m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	0.5-250	10-20
1,4-ジメチルベンゼン (p-キシレン) [p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)	0.5-250	10-20
ベンゼン (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.5-250	10-20
メチルベンゼン (トルエン) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	0.5-250	10-20

(いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。)

注(1) 1,3-ジクロロ-1-プロパンの定量ではcis-形及びtrans-形をそれぞれ測定して、その含量で表示する。

(2) キシレンの定量では1,3-ジメチルベンゼン (m-キシレン) 及び1,4-ジメチルベンゼン (p-キシレン) の含量と1,3-ジメチルベンゼン (o-キシレン) をそれぞれ測定して、その含量で表示する。

備考1. この試験方法において、環境からの汚染として建物の空間設備からのものが考えられるので、捕獲方式の場合には、特に注意して汚染を避ける工夫を行う。

(1) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 ス(8)による。

(b) メタノール JIS K 8893に規定するもの(1)。

(c) ジクロロメタン標準液 (200 mg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。これにJIS K 8161に規定するジクロロメタン約7.6 ml(2)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを傾斜まで加える。この溶液の密度は、前後の質量の差から求める(3)。

(d) ジブロモクロロメタン標準液 (200 mg CHBr<sub>2</sub>Cl/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。ジブロモクロロメタン約4.2 ml(2)を手早く加えて密栓し、その質量を測定

する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。

- (e) テトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg  $\text{CCl}_4/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8459に規定する四塩化炭素約6.3 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (f) トリクロロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_3/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8323に規定するクロロホルム約6.8 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (g) トリブロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_3/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。トリブロモメタン (プロモホルム) 約4.1 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (h) プロモジクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBrCl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。プロモジクロロメタン約5.1 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (i) 1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8465に規定する1,2-ジクロロエタン約7.9 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (j) 1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1,1-トリクロロエタン約7.5 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (k) 1,1,2-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1,2-トリクロロエタン約7 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (l) 1,1-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1-ジクロロエタン約6.3 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (m) *cis*-1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*cis*-1,2-ジクロロエタン約7.8 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (n) *trans*-1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*trans*-1,2-ジクロロエタン約7.9 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (o) テトラクロロエチン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。テトラクロロエチン約6.2 ml<sup>(\*)</sup>を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める<sup>(\*)</sup>。
- (p) トリクロロエチン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて

密栓し、その質量を測定する。JIS K 8666に規定するトリクロロエチレン約6.9 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。

- (q) 1,2-ジクロロプロパン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,2-ジクロロプロパン約8.7 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (r) *cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *cis*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン約8.3 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (s) *trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *trans*- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン約8.2 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (t) 1,4-ジクロロベンゼン ( $\beta$ -ジクロロベンゼン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,4-ジクロロベンゼン ( $\beta$ -ジクロロベンゼン) 約6.9 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (u) 1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) 標準液 [200 mg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ ] 全量フラスコ50 mlにメタノール約30 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) 約11.4 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (v) 1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 標準液 [100 mg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ ] 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 約5.8 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (w) 1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) 標準液 [100 mg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ ] 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) 約5.9 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (x) ベンゼン標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約30 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8666に規定するベンゼン約11.4 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (y) メチルベンゼン (トルエン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{ml}$ ) 全量フラスコ50 mlにメタノール約30 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8666に規定するトルエン約11.6 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。
- (z) フルオロベンゼン標準液 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。フルオロベンゼン約1 ml(°)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを総量まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(°)。この溶液の濃度は約20 mg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{ml}$ になる。また、この溶液を適宜希釈して内部標準物質として使用する。

(aa) 揮発性有機化合物混合標準液 [(0.5 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.5 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg  $\text{CCl}_4$ , 0.5 mg  $\text{CHCl}_3$ , 0.5 mg  $\text{CHBr}_2$ , 0.5 mg  $\text{CHBrCl}_2$ , 0.5 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ , 0.5 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 0.5 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 0.5 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 0.5 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 0.5 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ , 0.5 mg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 0.25 mg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 0.25 mg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 0.5 mg  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0.5 mg  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ ]/ml] (\*) (\*) 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これにジクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ml), ジブロモクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ /ml), テトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg  $\text{CCl}_4$ /ml), トリクロロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_3$ /ml), トリブロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_3$ /ml), プロモジクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ /ml), 1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ /ml), 1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ /ml), 1,1,2-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ /ml), 1,1-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ /ml), *cis*-1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml), *trans*-1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml), テトラクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ /ml), トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ /ml), 1,2-ジクロロプロパン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ /ml), *cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ /ml), *trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ /ml), 1,4-ジクロロベンゼン (*p*-ジクロロベンゼン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ /ml), 1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) 標準液 (200 mg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ /ml), 1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 標準液 (100 mg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ /ml), 1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) 標準液 (100 mg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ /ml), ベンゼン標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_6$ /ml) 及びメチルベンゼン (トルエン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ /ml) をそれぞれ0.5 ml (\*) とり、さらにメタノールを標準まで加える (\*). この標準液は、検量線作成時に使用する。

(ab) 揮発性有機化合物混合標準液 [(50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_4$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHBrCl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 50  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 50  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ , 50  $\mu\text{g}$  *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 25  $\mu\text{g}$  *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 25  $\mu\text{g}$  *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_6$ , 50  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ ]/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(aa)の揮発性有機化合物混合標準液1 mlをとり、さらにメタノールを標準まで加える (\*). この標準液は、(3)の標準操作で使用す。

(ac) ヘリウム ヘリウム (純度99.999 vol%以上)

(ad) 窒素 JIS K 1107に規定する高純度窒素1級

注(\*) メタノールは使用前に(4)の空試験の操作に準じてメタノールを注入し、測定に支障がないことを確認する。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。

(\*) 化合物の質量に相当する体積 (質量/密度から求める。) を全量ピペット又はマイクロシリンジで採取する。

また、標準液を希釈して調製する場合は全量ピペットを用いる。

(\*) 使用時に調製する。ただし、次の操作を行い、冷蔵所に保存した場合は1~3か月間は保存できる。市販品を用いてもよい。

標準液の保存方法 調製した標準液を直ちに液化窒素で冷却し、液化窒素又はアセトン・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、密封して保存する。

- (7) 内標準物質として4-ブロモフルオロベンゼン ( $C_6H_4BrF$ ) を用いてもよい。この場合の調製方法は、次による。

4-ブロモフルオロベンゼン溶液の調製方法 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。4-ブロモフルオロベンゼン約0.7 mlを手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを満杯まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める。この溶液の濃度は約20 mg  $C_6H_4BrF$ /mlである。

内標準物質として試料に添加する場合、又は備考2のガスクロマトグラフ質量分析計の感度調節に用いる場合は、造<sup>(7)</sup>に従って調製したものをを用いる。

- (7) 揮発性有機化合物混合標準液などは、濃度の分かった市販品を用いてもよい。

- (7) 各物質をそれぞれ単独に試験する場合には、必要な項目の標準液をそれぞれ(a)又は(b)に準じて調製する。

- (2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- (2.1) ガスタイトシリンジ 5-25 mlを採取できるもの<sup>(7)</sup>。

- (2.2) マイクロシリンジ 1-100  $\mu$ lを採取できるもの<sup>(7)</sup>。

- (2.3) バブラー バージガスを試料に混入するとき、曇細な気泡を生じるもの。

- (2.4) バージ・トラップ装置 次に掲げる条件を満たすもの。

- (a) バージ容器 0.5-25 mlの試料を注入できるガラス容器又はそれに試料導入部をもつもの。使用前に水で洗淨した後、 $105 \pm 2$  °Cで約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

- (b) バージ容器温度装置 バージ容器を20-40 °Cの一定温度で保持できるもの。

- (c) トラップ用管 内径0.5-5 mm、長さ50-300 mmの石英ガラス管、ステンレス鋼管又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの。

- (d) 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又は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)、又はこれと同等の性能をもつもの。

参考1. 2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、Tenax GCやTenax TAなどの名称で市販されている。

- (e) 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<sup>(7)</sup>し、使用に先立ってヘリウムを流速20-40 ml/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<sup>(7)</sup>。

- (f) トラップ管加熱装置 バージ時にトラップ管を30-40 °Cに保持でき、さらにトラップ管に捕集した揮発性有機化合物の加熱脱着のために1分間以内に約180-200 °Cまで加熱でき、脱着温度に約4分間以上保持できるもの。

- (g) バージガス (1)(a)のヘリウム又は(1)(a)の窒素による<sup>(7)</sup>。流量20-60 ml/minの範囲で一定に調節して用いる。

- (h) 冷却脱着装置<sup>(7)</sup> 内径0.32-0.53 mmの石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、凝縮時に-30 °C以下に冷却ができ、かつ、脱着時には1分間以内にカラム内の温度まで又は300 °C程度に加熱できるもの。

## (2.5) ガスクロマトグラフ質量分析計

- (2.5.1) ガスクロマトグラフ 次に掲げる条件を満たすもの。

- (a) キャピラリーカラム用管<sup>(7)</sup> 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もの。

- (b) キャピラリーカラム<sup>(7)</sup> キャピラリーカラム用管の内壁にフェニルメチルポリシロキサン (又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、又はこれと同等の分離性能をもつもの。

参考2. この試験に用いるキャピラリーカラムの内径0.2-0.32 mmのものには、AQUATIC、DB-624、

Halomatin 624, Vooel)などの名称で市販されているものがある。

- (c) キャリヤースガス (1)(ac)のヘリウムによる<sup>(12)</sup>。線速度は20~40 cm/sの範囲に調節して用いる。
- (d) カラム温度 35~230 °Cで0.5 °C以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの(例えば、40 °Cに約1分間保持し、2~10 °C/minで230 °Cまで上昇させることができるもの)。
- (e) インタフェース部温度 150~280 °C

(2.5.2) 質量分析計 次に掲げる条件を満たすもの。

- (a) イオン化方式 電子衝撃イオン化法(印法)
- (b) 検出方式 選択イオン検出法(SIM)が行い、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。又は同等の方法が行えるもの。
- (c) イオン源温度 機器の最適条件にする。
- (d) 電子加速電圧 70 V

注<sup>(1)</sup> 試料中の揮発性有機化合物の濃度が高いとシリンジに吸着され、次の試料への汚染の原因になる。このような場合には手早くシリンジを、メタノールで3回、2.(8)の水で3回、さらに測定する試料で3回洗浄する。

使用するガスタイトシリンジは、空試験用、低濃度測定用(揮発性有機化合物濃度がおおむね10 µg/l以下)、高濃度測定用の3本を用意しておくこと。

<sup>(12)</sup> 使用するマイクロシリンジは同一ロットのもので、空試験用、低濃度測定用、高濃度測定用の3本を用いること。

<sup>(13)</sup> 通常は2-(6-ジフェニル-L-α-ジフェノキシド)ポリマーを単独で用いることもあるが、これとシリカゲル若しくは活性炭、又はシリカゲルと活性炭とを用いてもよい。あらかじめ対象とする揮発性有機化合物が定量的に吸着、脱着されることを確認しておく。シリカゲルを用いた場合には水分除去の操作を必ず行う。

<sup>(14)</sup> トラップ管は、このほかに試料の測定ごとに、再生温度(約180~200 °C)でヘリウムの流量を20~40 ml/minで、10分間程度通気する。

<sup>(15)</sup> パージガスやキャリヤースガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ、活性炭、シリカゲルなど充てんした精製管で精製する必要がある。

<sup>(16)</sup> クライオフォーカス装置ともいう。

トラップ管に吸着した揮発性有機化合物を加熱脱着する場合は、キャピラリーカラムの内径が0.25 mmの場合は、揮発性有機化合物の吸着管を狭くするためにこの装置が必要であるが、内径が0.32 mm以上の場合は、必ずしもこの装置を用いなくてもよいものもある。

<sup>(17)</sup> 用いるカラムとしては、このほかに内径0.53 mm以上のものも使用できる。この場合のガスクロマトグラフ質量分析計の条件などについては備考4による。

備考2 ガスクロマトグラフ質量分析計は、注<sup>(7)</sup>の4-プロモフルオロベンゼン誘導体又は各揮発性有機化合物を用いて、(6)に準じて操作をし、0.5 ngが検出できる感度に調節しておく。

3. 各工種における最適条件は、吸着剤の種類や使用量などによって異なるので、十分な留意が求められる条件をあらかじめ求めておくこと。

4. キャピラリーカラムの内径が0.53~0.75 mm、長さ30~120 mのものも使用できる。この場合のガスクロマトグラフ質量分析計の条件などの一例を以下に示す。

なお、この場合は冷却脱着装置は省略することができる。

1) パージトラップ装置 (2.4)(a)~(g)による。

2) ガスクロマトグラフ質量分析計 (2.5)による。ただし、キャピラリー用管、インタフェース

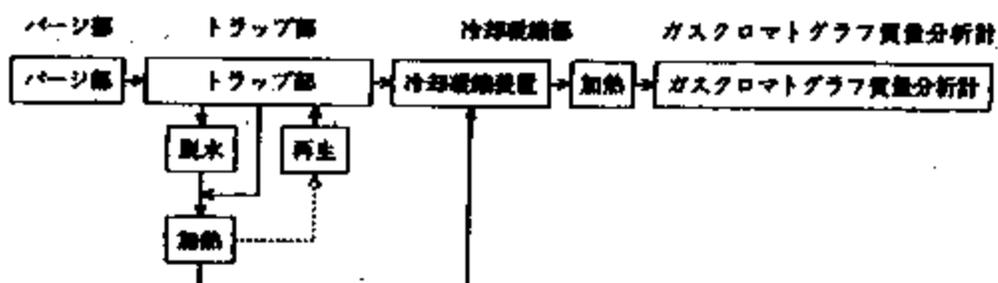
(セパレーター)及びキャリアーガス供給装置は、次による。

- (a) キャピラリーカラム用管 内径0.53-0.75 mm、長さ30-120 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もの。
- (b) インタフェース(セパレーター) ガスクロマトグラフと質量分析部の接続機構で、キャリアーガスの大部分を分離除去し、試料を導入するための部分で温度制御できるもの。
- (c) キャリヤーガス供給装置(\*)

注(\*) この場合は、インタフェースによるキャリアーガスの排気が必要であり、排気量の大きめの真空ポンプが望ましい。ただし、このことによって感度は若干低下する。

5. パージ部、トラップ部、冷却脱離装置部及びガスクロマトグラフ質量分析計の接続概念図を図5.1に示す。

図5.1 接続概念図



(3) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- (a) パージガスの流量を20-40 ml/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。
- (b) パージガスの流量を20-40 ml/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段温度以下でできるだけ高温に上げ、30分以上保持する。
- (c) キャリヤーガスの流速を標準値で20-40 cm/sに調節し、カラム槽の昇温操作(例えば、40℃に1分間保持し、2-10℃/minで230℃まで上昇させる。)を行う。
- (d) 水の一定量(0.5-25 mlの一定量、例えば、5 ml)をガスタイトシリンジ(\*)を用いてパージ容器に注入する。次に、マイクロシリンジ(\*\*)を用いて、(1)(a)の揮発性有機化合物混合標準液1 µl、内部標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl(20 µg濃度)(\*\*)(\*)をそれぞれこのパージ容器に注入する。
- (e) (4)(d)-(b)の操作を行って、揮発性有機化合物及びフルオロベンゼンの保持時間の位置を確認する。

注(\*) フルオロベンゼン溶液(A)の調製方法 (1)(a)のフルオロベンゼン溶液0.1 mlを、あらかじめメタノール約70 mlを入れた全量フラスコ100 mlにとり、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は約20 µg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F/mlになる。

(\*\*) 試験操作で用いる内部標準液は同じ溶液を使用する。

ただし、目的成分の濃度が高い場合は、フルオロベンゼン溶液(A)の濃度を、注(\*\*)に準じて適宜低いものを調製して用いる。

(\*) JIS K 0123の5.5.3(2)(絶対検量法)に準じて行う場合には、内部標準物質の添加は行わない。

備考6 この準備操作は、(4)の操作を行う前段として行うが、多数の試料を連続して試験を行う場合は、2回目以降は省略してもよい。

(4) 操作 操作は、次のとおり行う。

- (a) (3)(e)の操作を行う。
- (b) (3)(b)の操作を行う。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。

る。

- (c) 5によって採取した試料の重量 (0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml) (7) を、ガスタイトシリンジ (9) を用いてバージ容器に注入する。次に、マイクロシリンジ (10) を用いて、内標準物質としてフルオロベンゼン溶液 (A) 1  $\mu$ l (20  $\mu$ g濃度) (11) (12) (13) 及びメタノール 1  $\mu$ l をこのバージ容器に注入する。
- (d) バージ容器をバージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定 (例えば、20  $^{\circ}$ C又は40  $^{\circ}$ C以下) にする。
- (e) トラップ管の温度が室温であることを確認して、バージガスで (c) の溶液をバージするとともに、バージした揮発性有機化合物をトラップ管に捕集する (14) (15)。
- (f) 冷却凝縮装置をあらかじめ冷却 (例えば、-50  $^{\circ}$ C又は-120  $^{\circ}$ C) 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  $^{\circ}$ C又は200  $^{\circ}$ C) し、キャリアーガスを約4分間通気してトラップ管から揮発性有機化合物を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着させる (16)。
- (g) 冷却凝縮装置を加熱し (17)、キャリアーガスで揮発性有機化合物をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。
- (h) 揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン特有の選択イオンを設定し (18)、選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定してその選択イオンクロマトグラムを記録する。
- (i) (3) であらかじめ記録してある揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン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 (19) を読み取る。
- (j) 次の操作に加えて、(a) 及び (b) の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (k) 空試験として、試料と同量の水について (a) ~ (h) の操作を行って (3) であらかじめ記録してある揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン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 (19) が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す (20) (21)。次の操作に加えて、(a) 及び (b) の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (l) 検出された揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。検量線から揮発性有機化合物の量 (ng) を求め、次の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度 ( $\mu$ g/l) を算出する。

$$N = a \times 10^{-4} \times \frac{1000}{V}$$

ここに、N：対象揮発性有機化合物の濃度 ( $\mu$ g/l) (1) (7) (22)

a：検量線から求めた対象揮発性有機化合物の量 (ng)

V：試料 (ml)

$10^{-4}$ ：ngを $\mu$ gに換算する係数

検量線 (23) (24) (1) (25) の揮発性有機化合物標準液 0.01~5 ml (26) を段階的に全量フラスコ 10 ml にとり (27)、メタノールを標準まで加える。

(a) の操作で十分に置換したバージ容器に試料と同量の水を、ガスタイトシリンジ (9) を用いて注入し、これらの標準液 1  $\mu$ l 及び内標準物質としてフルオロベンゼン標準液 (A) 1  $\mu$ l (20  $\mu$ g濃度) (11) (12) (13) をこのバージ容器に注入する。次に、(d) ~ (l) の操作を行う。次の操作に加えて、(a) 及び (b) の操作を行い、トラップ管を再生する。

空試験として、試料と同量の水についてこの操作を行う。ただし、この場合はこれらの標準液に代えてメタノール 1  $\mu$ l を注入する。

これらの標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。各揮発性有機化合物の量 (ng) に対する各揮発性有機化合物とフルオロベンゼン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 (28) 通常は 5 ml であるが、検出時の感度が十分でない場合は、これ以上採取することになる。

また、試料中の揮発性有機化合物の濃度が高く、定量上限を超える場合は、次のいずれかの方法を用いてもよいが、この方法では試料が環境からの汚染のないように十分注意する必要がある。このような高い濃度の試料を取り扱った後は、バージ容器は、メタノール及び水でよく洗浄した後、 $105 \pm 2$  °C で約3時間加熱し、アシケーター中で放冷する。

また、ガスタイトシリンジなどは注(7)に準じて洗浄を行う。

(1) 試料の採取量は通常は5 mlであるが、この $\frac{1}{10}$ 濃度の採取量までは定量が可能である。

(11) (3)(a)によってあらかじめ置換してあるバージ容器に水5 mlを注入し、密閉し、これに試料の濃度をガスタイトシリンジを用いて注入する。

(12) バージ時間は、揮発性有機化合物が十分にバージでき、かつ、トラップ管の透過容量を超えない範囲で行う。

(13) 注(11)によって、シリカゲルを用いた場合は、水分の除去が必要である。この場合の水分の除去に必要な時間は、使用する装置の条件によるが、おおむね5~10分間で十分である。

(14) 参考4で冷却装置を省略した場合は、この操作は省略できる。

(15) 冷却装置がカラム槽外にあるものは、同時に温度を上昇し、キャピラリーカラムに導入することが必要である。

(16) 特有の選択イオンを設定するには表5.2を参考にするとよい。

(17) ピーク高さ又はピーク面積。

(18) 空試験値が定量下限値を超える場合は、分析環境や分析装置などを十分に点検して再測定を行う。

(19) 注(17)の(11)によった場合は、空試験の指示値を用いて試料の指示値を補正する。

(20) 総トリハロメタンの濃度を求める場合は、ジブロモクロロメタン、トリクロロメタン(クロロホルム)、トリプロモメタン(プロモホルム)及びプロモジクロロメタンのそれぞれの濃度の合計で算出する。

(21) 検出器の感度が安定であることが確認できている場合は、JIS K 0123の5.3.2(2)に準じて定量してもよい。

(22) 1,2-ジメチルベンゼン(o-キシレン)、1,3-ジメチルベンゼン(m-キシレン)、1,4-ジメチルベンゼン(p-キシレン)及びメチルベンゼン(トルエン)の定量において、定量範囲の上限値の測定が困難な場合は、ガスクロマトグラフ質量分析計の感度の調律を行い、再び定量範囲の確認を行う。

(23) 段階的に標準液を全量フラスコにとる場合に、あらかじめ少量のメタノールを入れておく。

備考7. この方法を使用するための目安として、5.3.2又は5.4.2の備考28によって、揮発性有機化合物の感度の濃度を確認しておくことよい。

8. この試験方法において、コーン油30 mg/l、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤は各50 mg/l、1-プロパンチオール(α-プロピルメチルカブタン)、ジメチルジスルフィド(二硫化ジメチル)は30 mg/lまでは妨害しない。ただし、ジメチルベンゼン(キシレン)及びメチルベンゼン(トルエン)は試料中にエンタン油、軽油の濃度がそれぞれ10 mg/l以上あると測定は困難である。

表5.2 選択イオン検出法における選択イオンの一例

No.	物質名	化学式	分子量	選択イオン (m/z) <sup>(*)</sup>		
1	ジクロロメタン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	84	85	89
2	ジブロモクロロメタン	CHBr <sub>2</sub> Cl	286.28	129	127	131
3	テトラクロロメタン (四塩化炭素)	CCl <sub>4</sub>	153.82	117	119	121
4	トリクロロメタン (クロロホルム)	CHCl <sub>3</sub>	119.38	83	85	87
5	トリブロモメタン (プロモホルム)	CHBr <sub>3</sub>	252.73	173	171	175
6	ブromoジクロロメタン	CHBrCl <sub>2</sub>	163.82	83	85	47
7	1,2-ジクロロエタン	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	98.96	62	64	—
8	1,1,1-トリクロロエタン	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	133.40	97	99	61
9	1,1,2-トリクロロエタン	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	133.40	97	83	99
10	1,1-ジクロロエチン	CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	96.94	96	61	—
11	cis-1,2-ジクロロエチン	CHCl=CHCl	96.94	96	61	98
12	trans-1,2-ジクロロエチン			96	61	98
13	テトラクロロエチン	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	165.83	166	164	139
14	トリクロロエチン	CHCl=CCl <sub>2</sub>	131.39	120	132	95
15	1,2-ジクロロプロパン	CH <sub>2</sub> ClCHClCH <sub>2</sub> Cl	112.99	63	76	62
16	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl	110.97	75	110	89
17	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン			75	110	89
18	1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147.00	146	148	111
19	1,2-ジメチルベンゼン (o-キシレン)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	106.17	106	91	105
20	1,3-ジメチルベンゼン (m-キシレン)			106	91	105
21	1,4-ジメチルベンゼン (p-キシレン)			106	91	105
22	ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	78	77	52
23	メチルベンゼン (トルエン)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.14	92	91	—
	フルオロベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	96.10	96	70	—
	4-ブromoフルオロベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	175.00	174	176	95

注(\*) 選択イオンの選択基準は、イオン強度の大きいもの、実試料で検出のあるものは選ばれる。

5.2 ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 この方法は、表5.3の揮発性有機化合物について同時定量法 (又は個別定量法) として適用する。

バイアルに試料及び塩化ナトリウムを空間が残るようにとり、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をガス chromatography 質量分析計に導入して、検出には選択イオン検出法 (SIM) 又はこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンの chromatography グラフを測定して、揮発性有機化合物の濃度を求める方法である。この場合の対象物質、定量範囲及び繰返し分析精度は、表5.3のとおりである。

表5.3 対象物質とその定量範囲及び検出し分析精度の一覧

対象物質	定量範囲 μg/l	検出し分析精度 %
ジクロロメタン (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
ジブロモクロロメタン (CHBr <sub>2</sub> Cl)	0.2-200	10-20
テトラクロロメタン (揮発性炭素) (CCl <sub>4</sub> )	0.2-200	10-20
トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl <sub>3</sub> )	0.2-200	10-20
トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr <sub>3</sub> )	0.2-200	10-20
プロモジクロロメタン (CHBr <sub>2</sub> Cl)	0.2-200	10-20
1,2-ジクロロエタン (CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl)	0.2-200	10-20
1,1,1-トリクロロエタン (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0.2-200	10-20
1,1,2-トリクロロエタン (CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	0.2-200	10-20
1,1-ジクロロエタン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエタン ( <i>cis</i> -CHCl=CHCl)	0.2-200	10-20
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエタン ( <i>trans</i> -CHCl=CHCl)	0.2-200	10-20
テトラクロロエタン (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
トリクロロエタン (CHCl=CCl <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
1,2-ジクロロプロパン (CH <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl)	0.2-200	10-20
<i>cis</i> -1,3-ジクロロ-1-プロパン ( <i>cis</i> -CHCl-CH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.2-200	10-20
<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロパン ( <i>trans</i> -CHCl-CH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.2-200	10-20
1,4-ジクロロベンゼン ( <i>p</i> -ジクロロベンゼン) (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
1,2-ジメチルベンゼン ( <i>o</i> -キシレン) [ <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (*)	0.2-200	10-20
1,3-ジメチルベンゼン ( <i>m</i> -キシレン) [ <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (*)	0.2-200	10-20
1,4-ジメチルベンゼン ( <i>p</i> -キシレン) [ <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (*)	0.2-200	10-20
ベンゼン (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.2-200	10-20
メチルベンゼン (トルエン) (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	0.2-200	10-20

(いずれも検量、測定条件によって定量範囲は異なる。)

備考9. 備考1による。

10. この試験方法では、対象物質の気液平衡の分配率の相違によって測定感度が異なる。したがって、測定に際してはそれぞれの感度を確認する必要がある。

(2) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- (a) 水 5.1(8)による。
- (b) 塩化ナトリウム JIS K 8150に規定するもの(™)。
- (c) メタノール 5.1(1)(b)による。
- (d) フルオロベンゼン溶液 5.1(1)(c)による。
- (e) 揮発性有機化合物混合標準液 [(2 mg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 mg CHBr<sub>2</sub>Cl, 2 mg CCl<sub>4</sub>, 2 mg CHCl<sub>3</sub>, 2 mg CHBr<sub>3</sub>, 2 mg CHBr<sub>2</sub>Cl, 2 mg CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, 2 mg CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 2 mg CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 2 mg *cis*-CHCl=CHCl, 2 mg *trans*-CHCl=CHCl, 2 mg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 2 mg CHCl=CCl<sub>2</sub>, 2 mg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg *cis*-CHCl-CH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg *trans*-CHCl-CH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 mg *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1 mg *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1 mg *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 mg C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 2 mg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]/ml (\*) (\*) (™) 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(c)のジクロロメ

タン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(d)のジブロモクロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(e)のテトラクロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg  $\text{CCl}_4/\text{ml}$ )、S.1(1)(f)のトリクロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_3/\text{ml}$ )、S.1(1)(g)のトリブロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_3/\text{ml}$ )、S.1(1)(h)のプロモジクロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(i)の1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(j)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CCl}_3/\text{ml}$ )、S.1(1)(k)の1,1,2-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(l)の1,1-ジクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(m)の*cis*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(n)の*trans*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(o)のテトラクロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(p)のトリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(q)の1,2-ジクロロプロパン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(r)の*cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(s)の*trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$ )、S.1(1)(t)の1,4-ジクロロベンゼン (*p*-ジクロロベンゼン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(u)の1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) 標準液 (200 mg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(v)の1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 標準液 (100 mg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(w)の1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) 標準液 (100 mg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$ )、S.1(1)(x)のベンゼン標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{ml}$ ) 及びS.1(1)(y)のメチルベンゼン (トルエン) 標準液 (200 mg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{ml}$ ) をそれぞれ2 ml(9)とり、さらにメタノールを標準まで加える(9)。この標準液は、検査操作時に使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液 [(40  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_4$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_3$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_3$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHBr}_2\text{Cl}_2$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ , 40  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 40  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$  *cis*- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 40  $\mu\text{g}$  *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 20  $\mu\text{g}$  *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 20  $\mu\text{g}$  *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_6$ , 40  $\mu\text{g}$   $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ]/ml] 全液フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(e)の揮発性有機化合物混合標準液1 mlをとり、さらにメタノールを標準まで加える(9)。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。

注(9) 水10 mlに対して塩化ナトリウム3 gを加えて、(4)(h)の空試験を行い、測定に支障のないことを確認しておく。揮発性有機化合物が含まれている場合には、使用前に250~450 °Cで2~6時間加熱した後、アセレーター中で冷却し、できるだけ早く使用する。

(9) 試験に用いる試料の採取量は10 mlとした場合の標準液の調製方法である。標準液の調製は、試料の採取量に応じてこの調製方法に準じて行う。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- (2.1) バイアル ガラス製で試料10~100 mlを入れたとき、15~60 %の空間が残る、円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 °Cで約3時間加熱し、アセレーター中で冷却する。
- (2.2) バイアル用ゴム栓 バイアルを密栓できるもの(9)。
- (2.3) 円ふた化エテン樹脂フィルム 厚さ50  $\mu\text{m}$ 程度(9)の円ふた化エテン樹脂フィルム又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。
- (2.4) 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。
- (2.5) 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。

(2.6) 恒温槽 25~60 °Cの範囲で、設定温度に対して±0.5 °Cに調整でき、30~120分間の一定時間保持できるもの。

(2.7) ガスタイトシリンジ<sup>(\*)</sup> 容量20~5000 µlの適当な容量のもので、気密性の高いもの。

(2.8) マイクロシリンジ 1~5 µlが採取できるもの。

(2.9) ガスクロマトグラフ質量分析計 3.1(3)(3.5)による。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。

(a) 試料導入方法 スプリット方式、スプリットレス方式又は全量導入方式による<sup>(\*)</sup>。

(b) 試料導入部温度 150~250 °C

注<sup>(\*)</sup> 材質はシリコーン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

<sup>(\*)</sup> 厚さが50 µm程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

<sup>(\*)</sup> 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ループも使用できる。

<sup>(\*)</sup> 導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

備考11. ガスクロマトグラフ質量分析計は、塩<sup>(\*)</sup>の4-プロモフルオロベンゼン誘導体又は各揮発性有機化合物について、(4)に準じて操作をし、表3.3の定量下限値が測定できる感度で調整しておく。

(3) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

(a) バイアルに塩化ナトリウム<sup>(\*)</sup>を、水10 mlにつき3 gを加える。

(b) (a)のバイアルに水[(4)(b)で採取する試料と同量]<sup>(\*)</sup>を、静かに溶立てないようにとり、これに水10 mlにつき(1)(f)の揮発性有機化合物混合標準液1 µl、内標単物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(\*)</sup>(<sup>(\*)</sup>)をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。

(c) (4)(c)~(f)の操作を行って、揮発性有機化合物及びフルオロベンゼンの保持時間の位置を確認する。

注<sup>(\*)</sup> 塩化ナトリウムの添加は、試料の塩濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。

なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

<sup>(\*)</sup> バイアル中の気相の割合が15~60 %になるように水又は試料を採取する。

備考12. 備考6による。

(4) 操作 操作は、次のとおり行う。

(a) バイアルに塩化ナトリウム<sup>(\*)</sup>を、試料10 mlにつき3 gを加える。

(b) (a)のバイアルに3によって採取した試料の適量(10~100 mlの一定量、例えば、10 ml)<sup>(\*)</sup>を、静かに溶立てないようにとり、これに試料10 mlにつきメタノール1 µl、内標単物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(\*)</sup>(<sup>(\*)</sup>)をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。

(c) 直ちに四よっ化エチレン樹脂フィルムを巻せ、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巻せ、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。

(d) 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 °C<sup>(\*)</sup>の範囲で設定した温度に対し±0.5 °Cに調整した恒温槽で、30~120分間の一定時間静置する。

(e) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ<sup>(\*)</sup>を用いて気相の一定量(例えば、1000 µl)<sup>(\*)</sup>をとり、直ちに(2.9)(a)の試料導入方法によってガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

(f) 揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン特有の選択イオンを測定し<sup>(\*)</sup>、選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定してその選択イオンクロマトグラムを記録する。

(g) (3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物及びフルオロベンゼン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濃度値<sup>(\*)</sup>を読み取る。

(b) 空試験として試料と同量の水(例えば、10 ml)について、(a)~(g)の操作を行う<sup>(\*)</sup>。試料について(g)で得た指示値を補正する。

(1) 検出された揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。検量線から揮発性有機化合物の量(ng)を求め、式(4)(1)の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度(µg/l)を算出する。

検量線<sup>(\*\*)</sup> (1)(a)の揮発性有機化合物混合標準液0.01~2 ml<sup>(\*\*)</sup>を攪拌的に全量フラスコ10 mlにとり、メタノールを満杯まで加える。

(a)の操作を行い、このバイアルに試料と同量の水(例えば、10 ml)<sup>(\*\*)</sup>を、十分に泡立てないようにとり、水10 mlにつきこれらの標準液1 µl、フルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(\*\*)</sup>(<sup>(\*)</sup>)をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入し、次に、(e)~(g)の操作を行う。別に空試験として同量の水について、同じ操作を行う。ただし、これら標準液の代わりにメタノール1 µlを用いる。

これら標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とフルオロベンゼンの指示値との比を求める。各揮発性有機化合物の量(ng)に対する各揮発性有機化合物とフルオロベンゼンの指示値との比による関係値を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注<sup>(\*)</sup> 25 ℃の条件では、揮発性有機化合物のうちジクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン及びtrans-1,3-ジクロロ-1-プロペンは、定量下限値付近の測定が行えない場合がある。このような場合は、例えば、20 mlのバイアルを用い、これに試料10 mlを入れ、恒温槽温度を60 ℃に上げることができる自動注入法<sup>(注<sup>(\*)</sup>)</sup>による。

(\*) 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽温度が30 ℃以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保つる。

(\*\*) バイアルの気相からの採取量は、一定とする。

(\*\*) 試料の採取量が10 mlに対する標準液の採取量である。試料の採取量、試料容器及び恒温槽温度(試料温度)に変更があった場合には、適宜定量範囲を測定する標準液の採取量にする。

備考13. 検出器の感度が安定であることが確認できている場合は、JIS K 0123の8.3.2(2)に準じて内部標準物質の添加は行わないで、検量線の作成を行ってもよい。

試料中のマトリックスの影響が多い試料については、全成分(又は目的成分)についてJIS K 0114の8.9(標準添加法)に準じて、その添加の操作及び検量線の作成を行う。

5.3 パーク・トラップ-ガスクロマトグラフ法 この方法は、図5.4又は表5.5の揮発性有機化合物の同時定量(又は個別定量)について、試料の前処理にパーク・トラップ法を用い、検出器に電子捕獲検出器(ECD)又は水素炎イオン化検出器(FID)を用いたガスクロマトグラフ法を適用する。

5.3.1 電子捕獲検出器(ECD)を用いたパーク・トラップ-ガスクロマトグラフ法 試料中の不活性ガスを通気することで、図5.4の揮発性有機化合物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揮発性有機化合物を脱着し、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に導入するか、トラップ管に捕集し、引き抜きトラップ管を加熱して揮発性有機化合物を分離し、ガスクロマトグラフに導入して検出器に電子捕獲検出器(ECD)を用いたガスクロマトグラフ法で測定し、揮発性有機化合物の濃度を求める。この場合の定量範囲及び検出感度は、図5.4のとおりである。

表5.4 対象物質とその定量範囲及び検出し分析精度の一覧

	対象物質	定量範囲 %	検出し分析精度 %
A	ジブロモクロロメタン ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )	0.02~0.2	10~20
	テトラクロロメタン (四塩化炭素) ( $\text{CCl}_4$ )	0.01~0.1	10~20
	プロモジクロロメタン ( $\text{CHBrCl}_2$ )	0.02~0.2	10~20
	1,1,1-トリクロロエタン ( $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ )	0.04~0.4	10~20
	テトラクロロエタン ( $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ )	0.02~0.2	10~20
	トリクロロエタン ( $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )	0.04~0.4	10~20
B	トリクロロメタン (クロロホルム) ( $\text{CHCl}_3$ )	0.1~1	10~20
	トリプロモメタン (プロモホルム) ( $\text{CHBr}_3$ )	0.1~1	10~20
	1,1,2-トリクロロエタン ( $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ )	0.4~4	10~20
	cis-1,2-ジクロロ-1-プロペン (cis- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ) (*)	0.1~1	10~20
	trans-1,2-ジクロロ-1-プロペン (trans- $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ) (*)	0.2~2	10~20
C	ジクロロメタン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	2.5~25	10~20
	1,2-ジクロロエタン ( $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ )	2.5~25	10~20
	1,1-ジクロロエタン ( $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ )	2.5~25	10~20
	1,2-ジクロロプロペン ( $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ )	1~10	10~20
	1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン) ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )	2~20	10~20
	D	cis-1,2-ジクロロエタン (cis- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ )	10~100
trans-1,2-ジクロロエタン (trans- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ )	4~40	10~20	

(いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。)

備考14. 備考1による。

(1) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 2.(8)による。

(b) メタノール 5.1(1)(b)による。

(c) 揮発性有機化合物混合標準液A-a [(1 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 0.5 mg  $\text{CCl}_4$ , 1 mg  $\text{CHBrCl}_2$ , 2 mg  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ , 1 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 2 mg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )/ml] (\*) (\*) 全量フラスコ100 mlにメタノール約60 mlを入れ、これに5.1(1)(c)のテトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg  $\text{CCl}_4$ /ml) を0.25 ml(\*), 5.1(1)(d)のジブロモクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ /ml), 5.1(1)(h)のプロモジクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBrCl}_2$ /ml) 及び5.1(1)(e)のテトラクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ /ml) をそれぞれ0.5 ml(\*), 5.1(1)(f)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ /ml) 及び5.1(1)(p)のトリクロロエタン標準液 (200 mg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ /ml) をそれぞれ1 ml(\*)とり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。

(d) 揮発性有機化合物混合標準液A-b [(10 µg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 5 µg  $\text{CCl}_4$ , 10 µg  $\text{CHBrCl}_2$ , 20 µg  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ , 10 µg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 20 µg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(c)の揮発性有機化合物混合標準液A-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。

(e) 揮発性有機化合物混合標準液A-c [(1 µg  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , 0.5 µg  $\text{CCl}_4$ , 1 µg  $\text{CHBrCl}_2$ , 2 µg  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ , 1 µg  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , 2 µg  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ )/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(d)の揮発性有機化合物混合標準液A-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(\*)。この標準液は、微量操作時时使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液A-d [(0.05 µg CHBrCl, 0.025 µg CCl<sub>2</sub>, 0.05 µg CHBrCl<sub>2</sub>, 0.1 µg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.05 µg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 0.1 µg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (g) 揮発性有機化合物混合標準液B-a [(0.5 mg CHCl<sub>3</sub>, 0.5 mg CHBr<sub>3</sub>, 2 mg CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 0.5 mg *cis*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 1 mg *trans*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl)/ml]<sup>(\*)</sup> 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(f)のトリクロロメタン(クロロホルム)標準液(200 mg CHCl<sub>3</sub>/ml)、5.1(1)(g)のトリプロモメタン(プロモホルム)標準液(200 mg CHBr<sub>3</sub>/ml)及び5.1(1)(e)の*cis*-1,2-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg *cis*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl/ml)をそれぞれ0.5 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(a)の*trans*-1,2-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg *trans*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl/ml)を1 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(k)の1,1,2-トリクロロエタン標準液(200 mg CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl/ml)を2 ml<sup>(\*)</sup>とり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。
- (h) 揮発性有機化合物混合標準液B-b [(5 µg CHCl<sub>3</sub>, 5 µg CHBr<sub>3</sub>, 20 µg CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 5 µg *cis*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 10 µg *trans*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl)/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(g)の揮発性有機化合物混合標準液B-a 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、検量線作成時に使用する。
- (i) 揮発性有機化合物混合標準液B-c [(0.25 µg CHCl<sub>3</sub>, 0.25 µg CHBr<sub>3</sub>, 1 µg CHCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, 0.25 µg *cis*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 0.5 µg *trans*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl)/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (j) 揮発性有機化合物混合標準液C-a [(1.25 mg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.25 mg CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl, 1.25 mg CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 0.5 mg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 1 mg C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)/ml]<sup>(\*)</sup> 全量フラスコ400 mlにメタノール約200 mlを入れ、これに5.1(1)(q)の1,2-ジクロロプロパン標準液(200 mg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl/ml)を1 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(r)の1,4-ジクロロベンゼン(*p*-ジクロロベンゼン)標準液(200 mg C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/ml)を2 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(s)のジクロロメタン標準液(200 mg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ml)、5.1(1)(t)の1,2-ジクロロエタン標準液(200 mg CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl/ml)及び5.1(1)(u)の1,1-ジクロロエタン標準液(200 mg CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>/ml)をそれぞれ2.5 ml<sup>(\*)</sup>とり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。
- (k) 揮発性有機化合物混合標準液C-b [(125 µg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 µg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 125 µg CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 50 µg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 100 µg C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)/ml] 全量フラスコ30 mlに少量のメタノールを入れ、これに(j)の揮発性有機化合物混合標準液C-a 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、検量線作成時に使用する。
- (l) 揮発性有機化合物混合標準液C-c [(6.25 µg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6.25 µg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 6.25 µg CCl<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, 2.5 µg CH<sub>2</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, 5 µg C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)/ml] 全量フラスコ30 mlに少量のメタノールを入れ、これに(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (m) 揮発性有機化合物混合標準液D-a [(5 mg *cis*-CHCl=CHCl, 2 mg *trans*-CHCl=CHCl)/ml]<sup>(\*)</sup> 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(m)の*cis*-1,2-ジクロロエタン標準液(200 mg *cis*-CHCl=CHCl/ml)を5 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(n)の*trans*-1,2-ジクロロエタン標準液(200 mg *trans*-CHCl=CHCl/ml)を5 ml<sup>(\*)</sup>それぞれとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。
- (n) 揮発性有機化合物混合標準液D-b [(0.5 mg *cis*-CHCl=CHCl, 0.3 mg *trans*-CHCl=CHCl)/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(m)の揮発性有機化合物混合標準液D-a 1 mlをとり、さらにメタノールを蒸餾まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、検量線作成時に使用する。

(o) 揮発性有機化合物混合標準液D-c[25 µg cis-CHCl=CHCl, 10 µg trans-CHCl=CHCl/ml] 全量  
フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(a)の揮発性有機化合物混合標準液D-b 1 mlをとり、さ  
らにメタノールを同様まで加える<sup>(\*)</sup>。この標準液は、(3)の標準操作で使用する。

(p) ヘリウム 5.1(1)(ae)による。

(q) 窒素 5.1(1)(ad)による。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

(2.1) 5.1(3)(2.1)~(2.4)による。

(2.2) ガスクロマトグラフ 次に掲げる条件を満たすもの。

(a) キャピラリーカラム用管 内径0.2~1.2 mm、長さ約20~120 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もの。

(b) キャピラリーカラム 5.1(3)(2.5.1)(b)による<sup>(\*\*)</sup>。

参考3、参考2による。

(c) 検出器 電子捕獲検出器

(d) キャリヤーガス 5.1(1)(ae)のヘリウム又は5.1(1)(ad)の窒素を用い、線速度は20~40 cm/sの範囲に調  
節する。

また、カラム出口には付加ガス<sup>(\*\*)</sup>として5.1(1)(ad)の窒素を接続し、流量は30~60 ml/minに調節し  
て用いる。

(e) カラム温度 5.1(2)(2.5.1)(d)による。

(f) 検出器温度 250~280 °C

注<sup>(\*)</sup> 得られたピークが、対象揮発性有機化合物の保持時間付近に裏峰に記録され、対象揮発性有機化合  
物に相当するピークの確認が困難な場合は、極性の異なるキャピラリーカラムを用いたガスクロ  
マトグラフ法によるか、又は5.1による。

注<sup>(\*\*)</sup> カラムの内径が0.53 mm以上のものを用い、キャリヤーガスに窒素を使用した場合は、付加ガスの  
量を減じてキャリヤーガスと付加ガスの合計量が30~60 ml/minになるように調節して用いる。

(3) 標準操作 標準操作は、次のとおり行う。

(a) 5.1(3)(a)~(c)の操作を行う。

(b) 水の一定量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)をガスタイトシリンジ<sup>(\*)</sup>を用いて、バージ容器に注入  
する。次に、(1)(f)の揮発性有機化合物混合標準液A-d 1 µl<sup>(\*\*)</sup>をマイクロシリンジ<sup>(\*\*)</sup>を用いてこの  
バージ容器に注入する。

(c) (4)(d)の操作を行い、揮発性有機化合物の保持時間の位置を確認しておく。

注<sup>(\*)</sup> シブロモクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、プロモシクロロメタン、1,1,1-トリク  
ロロエタン、テトラクロロエタン及びトリクロロエタン以外の項目を試験する場合は、(1)(f)の  
揮発性有機化合物混合標準液B-c、(1)(1)の揮発性有機化合物混合標準液C-c、又は(1)(o)の揮  
発性有機化合物混合標準液D-cを用いて行う。

参考15、参考6による。

(4) 操作 操作は、次のとおり行う。

(a) 5.1(3)(a)の操作を行う。

(b) 5.1(3)(b)の操作を行う。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。

(c) 5によって採取した試料の適量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)<sup>(\*\*)</sup>を、ガスタイトシリンジ<sup>(\*)</sup>を用  
いてバージ容器に注入する。次に、マイクロシリンジ<sup>(\*\*)</sup>を用いてメタノール1 µlをこのバージ容器に注入

する。

- (d) 5.1(4)(d)~(f)の操作を行い、次に、冷却凝縮装置を加熱し<sup>(20)</sup>、キャリアーガスで揮発性有機化合物をガスクロマトグラフに導入し、クロマトグラムを記録する。
- (e) (3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間と一致<sup>(21)</sup>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指示値<sup>(22)</sup>を読み取る。
- (f) 次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (g) 空試験として、試料と同量の水について(c)~(e)の操作を行って(3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間相当する位置にピークが検出され、その指示値<sup>(22)</sup>が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す<sup>(23)</sup>。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (h) 検量線から揮発性有機化合物の量(mg)を求め、5.1(4)(1)の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度( $\mu\text{g/l}$ )を算出する。

検量線<sup>(24)</sup> (1)(a)の揮発性有機化合物混合標準液A-c<sup>(25)</sup>0.2~2 mlを段階的に全量フラスコ10 mlにとり<sup>(26)</sup>、メタノールを液面まで加える。

(a)及び(b)の操作を行い、バース容器に試料と同量の水(例えば、5 ml)を、ガスタイトシリンジ<sup>(27)</sup>を用いて注入し、これらの標準液1  $\mu\text{l}$ をこのバース容器に注入する。次に、(d)及び(e)の操作を行う。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。

空試験として、試料量と同量の水についてこの操作を行う。ただし、この場合にはこれらの標準液に代えてメタノール1  $\mu\text{l}$ を注入する。

これら標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とそれぞれ量(mg)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。

注<sup>(28)</sup> 注<sup>(29)</sup>による場合は、検量線作成に用いる各標準液は、(1)(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b、(1)(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b、又は(1)(a)の揮発性有機化合物混合標準液D-bを用いる。

## アンチモンの分析法（案）

### ．水素化物発生 - ICP 発光分析法

#### 1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 1～50  $\mu\text{g/l}$ 。

#### 2 試薬

##### (1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

##### (2) チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

##### (3) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

##### (4) アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$ )

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

##### (5) アンチモン標準液 (0.1 $\mu\text{g Sb/ml}$ )

アンチモン標準液 (1  $\mu\text{g Sb/ml}$ ) 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

#### 3 装置

##### (1) ICP 発光分析装置

##### (2) 連続式水素化物発生装置

#### 4 試験操作

(1) 試料(注1)の適量(Sbとして0.025～1.25  $\mu\text{g}$ を含む)をビーカー100 ml に採り、硫酸(1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

- (3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。
- (4) ICP 発光分析装置と連結された水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、(3)の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l) を、定量ポンプを用いてそれぞれ 1~10 ml/min の流量 (注 2) で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体をプラズマ中へ導入し、アンチモン (206.833 nm) の波長における指示値を読む。
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。
- (7) あらかじめ 5 により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注 3)

(注 1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)の代わりに次のように操作してもよい。

試料の適量 (Sb として 0.025 ~ 1.25 μg を含む) をビーカー 100 ml に採り、試料 20 ml に対し塩酸 5 ml の割合で塩酸を加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)の代わりに次のように操作してもよい。試料の適量 (Sb として 0.025 ~ 1.25 μg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1 + 1) 1 ml、硝酸 2 ml 及び日本工業規格 K8223 に規定する過塩素酸 (60%) 3 ml を加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注 2) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注 3) 試料中のアンチモン濃度 ( $C_0$ ) は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (25 / V)$$

ここで、 $C_1$  は(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモン濃度

$V$  は(1)でビーカーに採取した試料量

## 5 検量線の作成

アンチモンの標準液 (0.1 μg Sb/ml) 0、0.25 ml ~ 12.5 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。4 の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの指示値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。

#### 備考

- 1 水素化物を発生させる際に副生する水素がプラズマに導入されると、プラズマが不安定になる場合があるので、特に導入初期には水素の量が多くなり過ぎないように注意する。
- 2 本方法は、共存する酸及び塩又は元素の影響を受けやすいので注意する。影響の有無は、試料に適量のアンチモンを添加した際に、その指示値の増加分を検量線により濃度に換算することにより確認することができる。
- 3 塩濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、日本工業規格 K 0116 の 5.8.3 に定める標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。
- 4 鉄、ニッケル、コバルト、クロム(VI)、バナジウムの妨害はそれぞれ、1,000 倍、200 倍、500 倍、1,000 倍、1,000 倍程度共存する場合でも除去できる。

## ・水素化物発生 - 原子吸光法（加熱吸収セル方式）

### 1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 0.1 ~ 4  $\mu\text{g/l}$ 。

### 2 試薬

#### (1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

#### (2) チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

#### (3) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500 ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

#### (4) アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$ )

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

#### (5) アンチモン標準液 (0.01 $\mu\text{g Sb/ml}$ )

アンチモン標準液 (1  $\mu\text{g Sb/ml}$ ) 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

### 3 装置

#### (1) 原子吸光分析計

#### (2) 連続式水素化物発生装置

### 4 試験操作

(1) 試料 (注 1) の適量 (Sb として 0.0025  $\mu\text{g}$  ~ 0.1  $\mu\text{g}$  を含む量) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

(3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

- (4) 原子吸光分析計と連結された水素化物発生装置にアルゴンあるいは窒素ガスを流しながら、(3)の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/l)を、定量ポンプを用いてそれぞれ1~10 ml/minの流量(注2)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を原子吸光分析計へ導入して、波長217.6 nmで吸光度を測定する。(注3)
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。(注4)
- (7) あらかじめ5により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ25 mlに調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注5)

(注1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)の代わりに次のように操作してもよい。

試料の適量(Sbとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、試料20 mlに対し塩酸5 mlの割合で塩酸を加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液(0.1 mol/l)3 mlを加え、全量フラスコ25 mlに移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)の代わりに次のように操作してもよい。試料の適量(Sbとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、硫酸(1+1)1 ml、硝酸2 ml及び日本工業規格K8223に規定する過塩素酸(60%)3 mlを加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注2) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注3) 得られた吸光度が、あらかじめ4で作成した検量線の定量上限の吸光度を超えている場合は、(3)で調製した溶液を適宜希釈(このとき塩酸及びチオ尿素の濃度は(3)で調製した溶液と同じになるようにする)した後、(4)から(7)までの操作を行ってもよい。

(注4) 注3にしたがって希釈した場合には、空試験用の溶液も同じ倍率で希釈する。

(注5) 注3にしたがって希釈した場合には、希釈倍率も考慮に入れて、試料中のアンチモン濃度( $C_0$ )を算出する。

$$C_0 = C_{1d} \times F \times (25 / V)$$

ここで、 $C_{1d}$  は希釈溶液中のアンチモン濃度

F は希釈倍率

V は(1)でビーカーに採取した試料量

## 5 検量線の作成

アンチモンの標準液 (0.01  $\mu$ gSb/ml) 0、0.25 ml ~ 10 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。4の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの吸光度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。

## 備考

水素化物発生装置に予備還元恒温槽が付属している場合は、装置でチオ尿素溶液を使用するので、前処理にチオ尿素溶液を加える必要はない。

## . ICP 質量分析法

### 1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 0.3 ~ 50  $\mu\text{g/l}$ 。

### 2 試薬

#### (1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

#### (2) イットリウム内部標準液 (1mg Y/ml)

酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 0.318 g をビーカーに採り、塩酸 3 ml と少量の精製水を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコ 250 ml に移し、ビーカーは精製水で洗い、洗液もメスフラスコに合わせ、精製水を加えて全量を 250 ml とする。本溶液は、冷暗所に保存する。

#### (3) イットリウム内部標準液 (1 $\mu\text{g}$ Y/ml)

イットリウム内部標準液 (1mg Y/ml) 1 ml を全量フラスコ 1000 ml に採り、水を標線まで加える。本溶液は、使用の都度調整する。

#### (4) アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g}$ Sb/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

#### (5) アンチモン標準液 (0.01 $\mu\text{g}$ Sb/ml)

アンチモン標準原液 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+9) を標線まで加えたもの。本溶液は、使用の都度調整する。

### 3 装置

ICP 質量分析装置

### 4 試験操作

- (1) 試料 100 ml 又はその適量 (Sb として 0.03  $\mu\text{g}$  ~ 5  $\mu\text{g}$  を含む量) をビーカー 100 ml に採り、塩酸 10 ml 及びイットリウム内部標準液 (1  $\mu\text{g}$  Y/ml) 1 ml を加え、沸騰しない程度に加熱する。

- (2) 液量が 70 ml 以下になったら加熱をやめ、冷後、全量フラスコ 100 ml に移し、ピーカーは水で洗い、洗液も全量フラスコに合わせ、更に水を標線まで加え、これを検液とする。濁りのあるときはろ過し、ろ液を検液とする。
- (3) (2)で得られた検液を ICP 質量分析装置に導入し、アンチモンの質量数 121 及びイットリウムの質量数 89 のイオン強度を測定し、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求める（注 1）。
- (4) 空試験として、試料と同量の水をとり、(1)から(3)までの操作を行ってイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求め、試料について得たイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を補正する。
- (5) あらかじめ 5 により作成した検量線から検液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する（注 2）。
- （注 1）アンチモンの質量数 123 のイオン強度についても測定し、質量数 121 と質量数 123 の同位体比を確認し、SrCl の分子干渉がないことを確かめる。
- （注 2）試料中のアンチモン濃度（ $C_0$ ）は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (100 / V)$$

ここで、 $C_1$  は(2)の検液中のアンチモン濃度

$V$  は(1)でピーカーに採取した試料量

## 5 検量線の作成

アンチモン標準液(0.01  $\mu$ g Sb/ml 又は 1  $\mu$ g Sb/ml)0、3～50 ml を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、イットリウム内部標準液(1  $\mu$ g Y/ml)1 ml を加え、4 (2)の検液と同じ酸濃度になるように塩酸 10 ml を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、4 (3)の操作を行って、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比とアンチモン濃度との関係を作成する。

## 備考

海水など共存物質が多い試料の場合は、共存物質による影響が観測されなくなるまで希釈してから測定する。ただし希釈によってアンチモン濃度が定量下限値を下回ることのないように注意する。この際、共存物質による影響の有無を判定する方法としては添加回収実験がある。例えば、元の試料中のアンチモン濃度が 20 ng/ml だけ増加するよう

にアンチモンを添加したものと、添加しないものを試料として用意し、各々を希釈しようとする倍率で希釈した後に測定し、添加分の回収率が 90～110%の間にあることを確認する。なお、希釈によって検液中のアンチモン濃度が定量下限を下回る場合は、 . の 4 及び 5 に替えて、 . の 4 及び 5 の水素化物発生法を行って測定してもよい。このとき . の 4 の(4)の ICP 発光分析装置の代わりに ICP 質量分析装置を用い、 . の 4 の(5)アンチモン (206.833 nm) の波長における指示値の代わりに、アンチモンの質量数 121 のイオン強度を測定する。ただし検水中のアンチモン濃度として 0.03～5 µg/l とする。