

5.4 硝酸と硫酸とによる分解 この方法は、多種類の試料に適用^(*)することができる。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

1) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

2) 硫酸 (1+1) 水1容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながらJIS K 8951に規定する硫酸1容を徐々に加える。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

1) 試料^(*)をよく振り混ぜ、直ちにその適量をビーカー又は磁器蒸発皿にとり、硝酸5~10 mlを加える。

2) 加熱して、液量が約10 ml^(*)になったら、再び硝酸5 mlと硫酸 (1+1) 10 mlとを加え、硫酸の白煙が発生し、有機物が分解するまで加熱する。

3) 有機物の分解が困難なときは、更に硝酸10 mlを加えて2)の操作を繰り返す。

4) 放冷後、水で液量を約50 mlに覆める。不溶解物^(*)が残った場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過し、水で洗い、ろ液と洗液を適当な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注^(*) 水溶液をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法を適用する場合には、好ましくない。

(*) 鉛が含まれていて沈殿を生じる場合には、5.3又は次の操作を行う。

2)の操作を行って溶液をほとんど蒸発乾固し、水約30 mlと塩酸15 mlとを加えて加熱して溶かす。不溶解物がある場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過した後、濃塩酸 (1+10) で洗浄する。放冷後、ろ液と洗液を適当な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

5.5 フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法及びICP質量分析法を適用する場合の前処理 試料に含まれている有機物及び懸濁物の量、その存在状態及び適用しようとする原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法などの方法を十分に考慮して5.1~5.4の方法のうち最適なものを選択して前処理する^(*)。

調製した試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、特に断らない限り試料は塩酸又は硝酸酸性^(*)、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法を適用する場合は、硝酸酸性とし、適当な濃度^(*)に調節する。

注^(*) フレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法に先立って溶媒抽出法を適用する場合の前処理は、特に断らない限り各項目のとおりとし、妨害する可能性のある有機物その他の妨害物質を十分に分解する。

試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、次に示す前処理を行ってもよい。

有機物及び懸濁物が極めて少ない試料の場合は、5.1の操作を行う。有機物又は懸濁物を含む試料の一般的な前処理法としては、5.3又は5.4を適用する。この場合、白煙を十分に発生させて大部分の硫酸及び過塩素酸を除去しておく。

ICP質量分析法の場合は、酸の種類と濃度によって空試験値が無視できないことがあるので、測定する元素についてあらかじめ酸の種類と濃度の影響について調べておく。

いずれの前処理方法を適用するかは、試料に一定量の目的成分を添加して回収試験を行い、その結果に基づいて判断するとよい。

(*) 2.の注^(*)による。高純度の試薬には、JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸、JIS K 9902に規定する高純度試薬-塩酸、JIS K 9904に規定する高純度試薬-過塩素酸、JIS K 9905に規定する高純度試薬-硫酸などがある。

(*) ICP発光分光分析法の場合、硫酸酸性では試料導入量が少なく感度が悪くなることがあるから、5.4の適用はやむを得ない場合だけとする。

(*) フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の場合には、0.1~1 mol/l、ICP発光分光分析法においては、すず(Sn)を対象としない場合には、0.1~0.5 mol/lとする。すず(Sn)を対象とする場合には、1~1.5 mol/lとする。また、ICP質量分析法の場合には、0.1~0.5 mol/lとする。ただし、いずれの場合も検量線作成時の場合とほぼ同じ濃度とする。

○ 52 備考4、備考5、備考7

備考4. 銅の濃度が低い試料で、抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は、次のように行うか、又は備考5.による。

試料500 ml (又は100~500 mlの一定量) をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸10 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、分液漏斗1000 ml (又は200~500 ml) に移し入れ、くえん酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/l) 10 ml及び指示薬としてメタクレゾールパープル溶液 (1 g/l) 2、3滴を加えた後、アンモニア水 (1+1) を溶液の色がわずかに紫になるまで加える。

ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液 (10 g/l) 5 mlを加えて振り混ぜた後、JIS K 8377に規定する降酸ブチル10~20 mlを加え、約1分間激しく振り混ぜ、静置する。降酸ブチル層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に降酸ブチル5 mlを加え抽出操作を繰り返す。抽出した降酸ブチル層は先のビーカーに合わせる。加熱して降酸ブチルを揮散させた後、JIS K 8541に規定する硝酸2 mlとJIS K 8223に規定する過塩素酸2 mlを加えて加熱し、有機物を分解する。ほとんど乾固した後、放冷する。残留物を硝酸 (1+15) 10 mlに溶かし、これを銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した降酸ブチル層に降酸ブチルを加えて液量を一定量にしたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った降酸ブチル層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。JIS K 8377に規定する降酸ブチルに代え、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン又は2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (ジイソブチルケトン、DIBK) を用いてもよい。

2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いる場合は、2,6-ジメチル-4-ヘプタノンは水との相互溶解がほとんどないので、その添加量は少なくともよい。

5. 試料200 mlをと、備考4と同様に酸処理し、pHを3.5~4.0に調節する。硫酸アンモニウム溶液 (飽和) 20 mlを加える。1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (ピロリジン-N-ジチオカルバミド酸アンモニウム) (APDC) 溶液 (10 g/l) 5 mlを加え、静かに振り混ぜた後、約3分間放置する。次に、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン10 mlを加え、約3分間激しく振り混ぜ、静置する。有機層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に4-メチル-2-ペンタノン5 mlを加え、抽出操作を繰り返す。抽出した有機層は先のビーカーに合わせる。この有機層を備考4と同様に処理し、銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した4-メチル-2-ペンタノン層に同じ溶媒を加えて一定量としたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った4-メチル-2-ペンタノン層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。

4-メチル-2-ペンタノンの代わりに2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いてもよい。

備考7. 準備操作 (前処理) を行った試料のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの濃度が高く、銅の濃度が低い場合には、次のように操作する。

試料500 ml (又は100~500 mlの一定量) をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸5 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、降酸-降酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) (JIS K 8371に規定する降酸ナトリウム三水和物19.2 gとJIS K 8355に規定する降酸3.4 mlとを水に溶かして1 lとする。) 10 mlを加え、アンモニア水 (1+1) 又は硝酸 (1+10) でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗1000 ml (又は200~500 ml) に移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液 (20 g/l) 2 ml、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸 (ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバミド酸) のメタノール溶液 (20 g/l) 2 mlを加えて混合した後、JIS K 8271に規定するキシレンの一定量 (5~20 ml) を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨てキシレン層を共栓試験管に入れる。

また、この溶液は亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト及びバナジウムなどのそれぞれの定量及び銅との同時定量に用いることができる。

なお、この操作に用いる降酸-降酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) は使用前に1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルバモジチオ酸のメタノール溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製したものとす。

ウランの測定方法

第1 キレート樹脂イオン交換 - ICP発光分光分析法

1 試薬

(1)水

日本工業規格K0557に規定するA3又はA4の水。空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

(2)硝酸

日本工業規格K9901に規定する硝酸を用いて調製する。

(3)酢酸アンモニウム

日本工業規格K8359に規定するもの

(4)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を水で溶かして全量を1 Lとする(注1)。

(5)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を水で溶かして全量を1 Lとする(注1)。

(6)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。

(7)アンモニア水

日本工業規格K8085に規定するもの

(8)内部標準溶液(0.5 μgY/mL)

1 mg Y/mL 5 mLをメスフラスコ1Lに採り、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、水を加えて全量を250 mLにする。本溶液は使用時に調製する。

(9)ウラン標準溶液(10 μg U/mL)(注2)

(注1) 測定対象となるウラン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。

2 器具及び装置

(1) 固相ディスク

イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したディスク（注 3）で、使用前に2 mol/L硝酸 20 mLを1回、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）市販されているもの。また、ディスクに代えて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）に充填したミニカラム、あるいは同等の吸着容量をもつ類似品でもよい。

3 試験操作

(1) 試料1L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7.7g、又はその適量（注 4）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毎分50～100 mL（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、メスフラスコに受ける。

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

(8) (7)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。

（注 4） (1)の試料の量にあわせ酢酸アンモニウム溶液として0.1mol/Lになるよう硝酸アンモニウムを加える。

（注 5） ミニカラムの場合は10～20 mL/分とする。

4 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および水を加えて100 mLとする。以下3の(8)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。

5 定量及び計算

3の(8)で求めた検液の発光強度比を4で作成した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。

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

備考

- 1 この測定方法の定量範囲は、試料1L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。なお超音波ネブライザーを使用する場合、メモリー効果によるブランクの上昇の可能性があるため、標準液あるいは試料を測定するたびにブランク値をチェックし、十分低下したことを確認してから次の試料の測定を行う。
- 2 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。
- 3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

第2 ICP質量分析法

1 試薬

(1)水

日本工業規格K0557に規定するA3又はA4の水。空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。

(2)混合内部標準液(0.05 µg/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、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、水を加えて全量を1 Lとする。

(3)ウラン標準原液(10 µg U/mL)(注1)

(4)ウラン標準溶液(0.01 µg U/mL)

ウラン標準原液5 mLをメスフラスコ500 mLにとり、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、水を加えて全量を250 mLにする。本溶液は使用時に調製する。

(注1) 10 µg/mLとして市販されているもの。

2 器具及び装置

ICP質量分析装置

3 試験操作

(1) 試料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、JIS K0102 5.5にしたがって前処理し、検液を100 mLに調製する。

(2) (1)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。

(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)。

4 検量線の作成

ウラン標準溶液0、0.5～50 mLを段階的に数個のメスフラスコ100 mLにとり、3の(1)に用いた混合内部標準液 10 mL及び水を加えて100 mLとする。以下3の(2)と同様に操作してウランとタリウム(I)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。

5 定量及び計算

3の(2)で求めた検液のイオン強度比を4で作成した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。

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

備考

- 1 この測定方法の定量範囲は0.05～5 µg/Lである。
- 2 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、第1の測定方法の3により試料中のウランを共存塩類から分離して測定する。ただし試料の量は、ウランとして1 ng～100 ng含む量とする。このとき、第1の3の(7)の内部標準溶液は0.5 µg Y/mLではなく、第2の1の(1)の混合内部標準液を使用する。
- 3 この測定方法における用語の定義その他でこの測定方法に定めのない事項については、日本工業規格に定めるところによる。

p-ジクロロベンゼンの測定法

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 パージ・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、冷却凝集装置で冷却凝縮 (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繰返し分析精度は、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_2Cl_2)	0.5~250	10~20
ジブロモクロロメタン (CHBr_2Cl)	0.5~250	10~20
テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl_4)	0.5~250	10~20
トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl_3)	0.5~250	10~20
トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr_3)	0.5~250	10~20
プロモジクロロメタン (CHBrCl_2)	0.5~250	10~20
1,2-ジクロロエタン ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$)	0.5~250	10~20
1,1,1-トリクロロエタン (CH_2CCl_3)	0.5~250	10~20
1,1,2-トリクロロエタン ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)	0.5~250	10~20
1,1-ジクロロエテン ($\text{CCl}_2=\text{CH}_2$)	0.5~250	10~20
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$)	0.5~250	10~20
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$)	0.5~250	10~20
テトラクロロエテン ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)	0.5~250	10~20
トリクロロエテン ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$)	0.5~250	10~20
1,2-ジクロロプロパン ($\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$)	0.5~250	10~20
<i>cis</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>cis</i> - $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$) (1)	0.5~250	10~20
<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>trans</i> - $\text{CICH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$) (1)	0.5~250	10~20
1,4-ジクロロベンゼン (<i>p</i> -ジクロロベンゼン) ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	0.5~250	10~20
1,2-ジメチルベンゼン (<i>o</i> -キシレン) [$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$] (2)	0.5~250	10~20
1,3-ジメチルベンゼン (<i>m</i> -キシレン) [$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$] (2)	0.5~250	10~20
1,4-ジメチルベンゼン (<i>p</i> -キシレン) [$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$] (2)	0.5~250	10~20
ベンゼン (C_6H_6)	0.5~250	10~20
メチルベンゼン (トルエン) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	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-プロペンの定量では *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1,2-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調設備からのものが考えられるので、循環方式の場合には、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 2.(8)による。

(b) メタノール JIS K 8891に規定するもの(1)。

(c) ジクロロメタン標準液 (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。これにJIS K 8161に規定するジクロロメタン約7.6 ml(1)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(1)。

(d) ジブロモクロロメタン標準液 (200 mg $\text{CHBr}_2\text{Cl}/\text{ml}$) 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。ジブロモクロロメタン約4.2 ml(1)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⁽¹⁾。

- (e) テトラクロロメタン(四塩化炭素)標準液(200 mg CCl_4/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⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (f) トリクロロメタン(クロロホルム)標準液(200 mg CHCl_3/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 8322に規定するクロロホルム約6.8 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (g) トリブロモメタン(プロモホルム)標準液(200 mg CHBr_3/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⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (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⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (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⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (j) 1,1,1-トリクロロエタン標準液(200 mg $\text{CH}_3\text{CCl}_3/\text{ml}$) 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。1,1,1-トリクロロエタン約7.5 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (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⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (l) 1,1-ジクロロエテン標準液(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-ジクロロエテン約8.3 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (m) *cis*-1,2-ジクロロエテン標準液(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-ジクロロエテン約7.8 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (n) *trans*-1,2-ジクロロエテン標準液(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-ジクロロエテン約7.9 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (o) テトラクロロエテン標準液(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。テトラクロロエテン約6.2 ml⁽¹⁾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⁽¹⁾。
- (p) トリクロロエテン標準液(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(°)。
- (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(°)。
- (r) *cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$) 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(°)。
- (s) *trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$) 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(°)。
- (t) 1,4-ジクロロベンゼン (*p*-ジクロロベンゼン) 標準液 (200 mg $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{ml}$) 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 (*p*-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(°)。
- (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(°)。
- (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(°)。
- (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(°)。
- (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 8858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(°)。
- (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 8680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(°)。
- (z) フルオロベンゼン溶液 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(°)。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 CH_2Cl_2 , 0.5 mg CHBr_2Cl , 0.5 mg CCl_4 , 0.5 mg CHCl_3 , 0.5 mg CHBr_2 , 0.5 mg CHBrCl_2 , 0.5 mg $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, 0.5 mg CH_2CCl_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 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, 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 C_6H_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 CH_2Cl_2 /ml), シブロモクロロメタン標準液 (200 mg CHBr_2Cl /ml), テトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg CCl_4 /ml), トリクロロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg CHCl_3 /ml), トリプロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg CHBr_2 /ml), プロモジクロロメタン標準液 (200 mg CHBrCl_2 /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 CH_2Cl_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-ジクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ /ml), *cis*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml), *trans*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ /ml), テトラクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ /ml), トリクロロエテン標準液 (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 C_6H_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、検査操作時に使用する。

(ab) 揮発性有機化合物混合標準液 [(50 μg CH_2Cl_2 , 50 μg CHBr_2Cl , 50 μg CCl_4 , 50 μg CHCl_3 , 50 μg CHBr_2 , 50 μg CHBrCl_2 , 50 μg $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, 50 μg CH_2CCl_2 , 50 μg $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 50 μg $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$, 50 μg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, 50 μg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, 50 μg $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, 50 μg $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, 50 μg $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, 50 μg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, 50 μg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, 50 μg $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$, 50 μg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 25 μg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 25 μg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 50 μg C_6H_6 , 50 μg $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$]/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る。

(ac) ヘリウム ヘリウム (純度99.9999 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、冷暗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。

(9) 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。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、注(14)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。

(8) 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 (aa) 又は (ab) 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(17)。

(2.2) マイクロシリンジ 1~100 μ lを採取できるもの(18)。

(2.3) バブラー バ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。

(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。使用前に水で洗浄した後、 105 ± 2 °Cで約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

(b) バージ容器恒温装置 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、ステンレス鋼製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-L,4-ジフェノキシドポリマー (粒径177~250 μ m又は250~500 μ m)、シリカゲル (粒径250~500 μ m) 及び活性炭 (粒径250~500 μ 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-L,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(19)し、使用に先立ってヘリウムを流量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(20)。

(f) トラップ管加熱装置 バージ時にトラップ管を20~40 °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180~280 °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)(aa)のヘリウム又は(1)(ad)の窒素による(21)。流量20~60 ml/minの範囲で一定に調節して用いる。

(h) 冷却凝縮装置(22) 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-90 °C以下に冷却ができ、かつ、脱着時には1分間以内にカラム槽の温度まで又は200 °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(23) 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(24) 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 μ 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,

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

- (c) キャリヤーガス (1)(ac)のヘリウムによる⁽¹⁰⁾。線速度は20~40 cm/sの範囲に調節して用いる。
- (d) カラム槽温度 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(EI法)
- (b) 検出方式 選択イオン検出法(SIM)が行え、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⁽⁹⁾ 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よい。

⁽¹⁰⁾ 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本を用いることよい。

⁽¹¹⁾ 通常は2,6-ジフェニル-1,4-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。

⁽¹²⁾ トラップ管は、このほかに試料の測定ごとに、再生温度(約180~280 °C)でヘリウムの流量を20~40 ml/minで、10分間程度通気する。

⁽¹³⁾ パージガスやキャリヤー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。

⁽¹⁴⁾ 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帯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。

⁽¹⁵⁾ 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⁽⁹⁾の4-プロモフルオロベンゼン溶液又は各揮発性有機化合物を用いて、(4)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. 各工程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、十分な回収が得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、この場合は冷却凝縮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

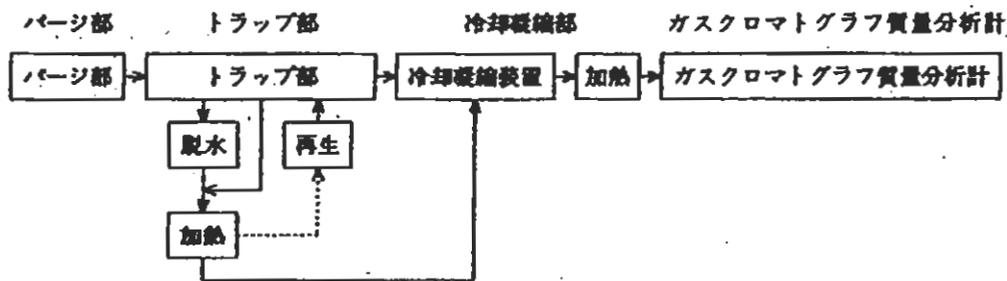
(セパレーター)及びキャリアガス排除装置は、次による。

- (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器で、キャリア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) キャリヤーガス排除装置(*)

注(*) この場合は、インタフェースによるキャリア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、冷却凝縮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限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線速度で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)をガストイトシリンジ(*)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)(ab)の揮発性有機化合物混合標準液1 µl、内標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl(20 µg程度)(†)(†)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 C₆H₅F/mlになる。

(†) 試験操作で用いる内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(†)に準じて適宜濃いものを調製して用いる。

(†) JIS K 0123の8.3.2(2)(絶対検量線法)に準じて行う場合には、内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)(a)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分程度とする。

る。

- (c) 3.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)⁽¹⁶⁾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 µl (20 ng程度)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾及びメタノール1 µl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 °C又は40 °C以下) にする。
- (e) トラップ管の温度が室温程度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⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾。
- (f) 冷却凝縮装置をあらかじめ冷却 (例えば、-50 °C又は-120 °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 °C又は280 °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⁽²²⁾。
- (g) 冷却凝縮装置を加熱し⁽²³⁾、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⁽²⁴⁾、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⁽²⁵⁾を読み取る。
- (j) 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。
- (k) 空試験として、試料と同量の水について(c)~(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⁽²⁵⁾が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。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。
- (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 (µg/l) を算出する。

$$N = a \times 10^{-3} \times \frac{1000}{V}$$

ここに、N：対象揮発性有機化合物の濃度 (µg/l)⁽¹⁾⁽²⁾⁽²⁸⁾

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)

10⁻³：ngをµgに換算する係数

検量線⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ (1)(aa)の揮発性有機化合物混合標準液0.01~5 ml⁽³¹⁾を段階的に全量フラスコ10 mlにとり⁽³²⁾、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 µl及び内標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl (20 ng程度)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾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 µl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⁽¹⁶⁾ 通常は5 mlであるが、検出器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 ± 2 °C で約5時間加熱し、デ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⁽¹⁾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 $\frac{1}{10}$ 程度の採取量までは定量が可能である。

(ii) (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、これに試料の適量をガスタイトシリンジを用いて注入する。

- (iii) 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、トラップ管の破過容量を超えない範囲で行う。
- (iv) 注⁽¹⁾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。
- (v) 備考4で冷却凝縮装置を省略した場合は、この操作は省略できる。
- (vi) 冷却凝縮装置がカラム槽外にあるものは、瞬時に温度を上昇し、キャピラリーカラムに導入することが必要である。
- (vii) 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。
- (viii) ピーク高さ又はピーク面積。
- (ix) 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。
- (x) 注⁽¹⁾の(ii)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。
- (xi) 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。
- (xii) 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)に準じて定量してもよい。
- (xiii) 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節を行い、再び定量範囲の確認を行う。
- (xiv) 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概略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-ブロバンチオール(α -ブロピルメルカプタン)、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)は試料中にエンジン油、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) ^(*)		
1	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	84.93	84	86	49
2	ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	208.28	129	127	131
3	テトラクロロメタン (四塩化炭素)	CCl ₄	153.82	117	119	121
4	トリクロロメタン (クロホルム)	CHCl ₃	119.38	83	85	47
5	トリブロモメタン (プロモホルム)	CHBr ₃	252.73	173	171	175
6	プロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	163.82	83	85	47
7	1,2-ジクロロエタン	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98.96	62	64	—
8	1,1,1-トリクロロエタン	CH ₂ CCl ₃	133.40	97	99	61
9	1,1,2-トリクロロエタン	CHCl ₂ CH ₂ Cl	133.40	97	83	99
10	1,1-ジクロロエテン	CCl ₂ =CH ₂	96.94	96	61	—
11	cis-1,2-ジクロロエテン	CHCl=CHCl	96.94	96	61	98
12	trans-1,2-ジクロロエテン			96	61	98
13	テトラクロロエテン	CCl ₂ =CCl ₂	165.83	166	164	129
14	トリクロロエテン	CHCl=CCl ₂	131.39	130	132	95
15	1,2-ジクロロプロパン	CH ₂ CHClCH ₂ Cl	112.99	63	76	62
16	cis-1,3-ジクロロ-1-プロパン	CH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	110.97	75	110	49
17	trans-1,3-ジクロロ-1-プロパン			75	110	49
18	1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン)	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	146	148	111
19	1,2-ジメチルベンゼン (o-キシレン)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	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 ₆ H ₆	78.11	78	77	52
23	メチルベンゼン (トルエン)	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	92	91	—
	フルオロベンゼン	C ₆ H ₅ F	96.10	96	70	—
	4-ブロモフルオロベンゼン	C ₆ H ₄ 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、実試料で妨害のあるものは避ける。

5.2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 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繰返し分析精度の一覧

対象物質	定量範囲 µg/l	繰返し分析精度 %
ジクロロメタン (CH ₂ Cl ₂)	0.2~200	10~20
ジブロモクロロメタン (CHBr ₂ Cl)	0.2~200	10~20
テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl ₄)	0.2~200	10~20
トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl ₃)	0.2~200	10~20
トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr ₃)	0.2~200	10~20
プロモジクロロメタン (CHBr ₂ Cl ₂)	0.2~200	10~20
1,2-ジクロロエタン (CH ₂ ClCH ₂ Cl)	0.2~200	10~20
1,1,1-トリクロロエタン (CH ₃ CCl ₃)	0.2~200	10~20
1,1,2-トリクロロエタン (CHCl ₂ CH ₂ Cl)	0.2~200	10~20
1,1-ジクロロエチン (CCl ₂ =CH ₂)	0.2~200	10~20
cis-1,2-ジクロロエチン (cis-CHCl=CHCl)	0.2~200	10~20
trans-1,2-ジクロロエチン (trans-CHCl=CHCl)	0.2~200	10~20
テトラクロロエチン (CCl ₂ =CCl ₂)	0.2~200	10~20
トリクロロエチン (CHCl=CCl ₂)	0.2~200	10~20
1,2-ジクロロプロパン (CH ₂ CHClCH ₂ Cl)	0.2~200	10~20
cis-1,3-ジクロロ-1-プロパン (cis-ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.2~200	10~20
trans-1,3-ジクロロ-1-プロパン (trans-ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.2~200	10~20
1,4-ジクロロベンゼン (p-ジクロロベンゼン) (C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.2~200	10~20
1,2-ジメチルベンゼン (o-キシレン) [o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)	0.2~200	10~20
1,3-ジメチルベンゼン (m-キシレン) [m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)	0.2~200	10~20
1,4-ジメチルベンゼン (p-キシレン) [p-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)	0.2~200	10~20
ベンゼン (C ₆ H ₆)	0.2~200	10~20
メチルベンゼン (トルエン) (C ₆ H ₅ CH ₃)	0.2~200	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。

(1) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 2.(8)による。

(b) 塩化ナトリウム JIS K 8150に規定するもの(20)。

(c) メタノール 5.1(1)(b)による。

(d) フルオロベンゼン油液 5.1(1)(z)による。

(e) 揮発性有機化合物混合標準液 [(2 mg CH₂Cl₂, 2 mg CHBr₂Cl, 2 mg CCl₄, 2 mg CHCl₃, 2 mg CHBr₃, 2 mg CHBrCl₂, 2 mg CH₂ClCH₂Cl, 2 mg CH₃CCl₃, 2 mg CHCl₂CH₂Cl, 2 mg CCl₂=CH₂, 2 mg cis-CHCl=CHCl, 2 mg trans-CHCl=CHCl, 2 mg CCl₂=CCl₂, 2 mg CHCl=CCl₂, 2 mg CH₂CHClCH₂Cl, 2 mg cis-ClCH=CHCH₂Cl, 2 mg trans-ClCH=CHCH₂Cl, 2 mg C₆H₆, Cl₂, 2 mg o-C₆H₄(CH₃)₂, 1 mg m-C₆H₄(CH₃)₂, 1 mg p-C₆H₄(CH₃)₂, 2 mg C₆H₆, 2 mg C₆H₅CH₃]/ml] (1) (2) (20) 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)(e)のジクロロメ

タン標準液 (200 mg $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(d)のジブロモクロロメタン標準液 (200 mg $\text{CHBr}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(1)(e)のテトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg CCl_4/ml), 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_3/ml), 5.1(1)(g)のトリブロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg CHBr_3/ml), 5.1(1)(h)のプロモジクロロメタン標準液 (200 mg $\text{CHBrCl}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(i)の1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(1)(j)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CH}_2\text{CCl}_3/\text{ml}$), 5.1(1)(k)の1,1,2-トリクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(1)(l)の1,1-ジクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CH}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(m)の*cis*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$), 5.1(1)(n)の*trans*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$), 5.1(1)(o)のテトラクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(p)のトリクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CHCl}=\text{CCl}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(q)の1,2-ジクロロプロパン標準液 (200 mg $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(1)(r)の*cis*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(1)(s)の*trans*-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液 (200 mg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$), 5.1(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 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{ml}$), 5.1(1)(u)の1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) 標準液 [200 mg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$], 5.1(1)(v)の1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 標準液 [100 mg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$], 5.1(1)(w)の1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) 標準液 [100 mg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2/\text{ml}$], 5.1(1)(x)のベンゼン標準液 (200 mg $\text{C}_6\text{H}_6/\text{ml}$) 及び5.1(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(*)とり, さらにメタノールを標線まで加える(*). この標準液は, 検量線作成時に使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液 [(40 μg CH_2Cl_2 , 40 μg CHBr_2Cl , 40 μg CCl_4 , 40 μg CHCl_3 , 40 μg CHBr_3 , 40 μg CHBrCl_2 , 40 μg $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, 40 μg CH_2CCl_3 , 40 μg $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 40 μg $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$, 40 μg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, 40 μg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, 40 μg $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, 40 μg $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, 40 μg $\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, 40 μg *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, 40 μg *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$, 40 μg $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 40 μg *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 20 μg *m*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 20 μg *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, 40 μg C_6H_6 , 40 μg $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$]/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ, これに(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線まで加える(*). この標準液は, (3)の準備操作で使用する。

注(2) 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, デシケーター中で放冷し, できるだけ早く使用する。

(2) 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。

(2) 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, 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 °Cで約3時間加熱し, デシケーター中で放冷する。
- (2.2) バイアル用ゴム栓 バイアルを密栓できるもの(23)。
- (2.3) 四ふっ化エテン樹脂フィルム 厚さ50 μm 程度(24)の四ふっ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。