

## 新規項目等の測定方法

## 塩化ビニルモノマーの測定方法

## パージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法

## 1 試薬

## (1) 水

日本工業規格 K0557 に規定する A4 (又は A3) の水または同等の品質に精製した水であって、使用前に空試験を行い、分析に支障が無いことを確認したもの。(注 1)

## (2) メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの。使用前に空試験を行い、分析に影響のないことを確認する。(注 2)

## (3) 塩化ビニル標準ガス

塩化ビニル (モノマー・純度 99%以上) の標準ガス。

## (4) 塩化ビニル標準原液 (100 µg/mL)

65 mL バイアル中にメタノール 50 mL 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。5000 µg の塩化ビニル (ガス) を含む体積の塩化ビニル標準ガスをガスタイトシリンジに正確にとり、バイアル中のメタノールに溶解し、塩化ビニル標準原液とする。(注 3)(注 4)

## (5) サロゲート原液 (100 µg/mL)

65 mL バイアル中にメタノール 50 mL 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、液体窒素またはアセトン・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。5000 µg の塩化ビニル-d<sub>3</sub> (ガス) を含む体積の塩化ビニル-d<sub>3</sub> 標準ガスをガスタイトシリンジにとり、バイアル中のメタノールに溶解し、サロゲート原液とする。(注 3)(注 4)(注 5)

## (6) サロゲート溶液 (10µg/mL)

メタノールを 50~80 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、サロゲート原液 10

mL をとり、メタノールで 100 mL とし、サロゲート溶液とする。

(7) 内標準原液 (1 $\mu$ g/mL)

メタノールを 50~90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、フルオロベンゼン 100 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とし、内標準原液とする。(注 4)(注 6)

(8) 内標準溶液 (10 $\mu$ g/mL)

メタノールを 50~90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、内標準原液 1 mL をとり、メタノールで 100 mL とし、内標準溶液とする。

(注 1) 空試験により対象物質が検出される場合は、使用時に強熱煮沸による精製を行う。日本工業規格 K0557 に規定する A4 (又は A3) の水 1~3L を三角フラスコにとり、液量が 1/3 程度になるまで 激しく煮沸して対象物質を追い出し、直ちに環境空気の混入による再汚染に留意しながら冷却したもの。また、市販の揮発性有機化合物試験用の試薬水などを用いても良いが、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 2) 水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 3) 濃度の保証されたメタノール溶液などを用いても良い。

(注 4) 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 か月は保存できる。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 5) 塩化ビニルは常温でガス状の物質であり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。塩化ビニル- $d_3$  以外に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。

(注 6) 例示した以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

## 2 器具及び装置

### (1) 試料採取容器

容量 50~250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリュウキャップ用ネジ口ガラス瓶であって、次の処理をしたもの。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度加熱し、デシケーター中で冷

却する。冷却後、キャップを強くしめ、汚染のない場所に保管する。

(2) パージ・トラップ装置 (注 7)(注 8)

次に掲げる条件を満たすもの。

(a) パージ容器

試料 5~50 mL のパージが可能なガラス製容器またはそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるものであって、次の処理をしたもの。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を 20~40 の一定温度で保持できるもの。

(c) トラップ用管

内径 0.5~25mm、長さ 50~300mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活化処理したステンレス鋼製のもの。

(d) トラップ管充填剤

吸着剤として 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 又粒径 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) を積層したもの、又はこれと同等の性能をもつもの。(注 9)

(e) トラップ管

使用に先立ってヘリウムを流量毎分 20~40ml で流しながら、30~60 分間、180~280 の間の一定温度に加熱し、焼きだしたものを。

(f) トラップ管加熱装置

トラップ管を 1 分以内に約 180~280 まで加熱でき、更に 4 分以上保持でき、温度分布の均一性が高いもの。また、脱着後の初期温度への復帰が 2 分以内に可能なもの。

(g) パージガス

ヘリウム (99.9999vol% 以上) 又は窒素 (日本工業規格 K1107 に規定する高純度 1 級) であって、分析対象の塩化ビニルが検出されないもの。流量を毎分 20~60ml の範囲で一定に調節して用いる。

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計 (注 10)

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2~0.75 mm、長さ 25~120 m の化学結合型のものであって、内面にフェニルメチルシリコンを 0.1~3.0 μm 程度の厚さで被覆したものの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。(注 11)

(b) 検出器 (注 12)

電子衝撃イオン化法 (EI 法) または、これと同等の分離性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能な四重極型、イオントラップ型または二重収束型のもの。

なお、イオン化エネルギー：70eV、イオン化電流：300μA、イオン源温度：230 でイオン化を行う。

(c) キャリヤーガス

ヘリウムであって線速度を毎秒 40cm としたものの。

(d) カラム昇温プログラム

40 で 5 分保ち、40~約 230 の範囲で毎分 7 の昇温を行い、約 230 で 5 分保つことができるもの。

(注 7) あらかじめ装置の取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。

(注 8) 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。

(注 9) 2,6-ジフェニル 1,4-ジフェノキシドポリマーは TenaxTA や TenaxGC、活性炭は Carboxen B, Carboxen 1000、Carboxen 1001 などの名称で市販されている。

(注 10) 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。

(注 11) 例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301などが挙げられる。

(注 12) ガスクロマトグラフ質量分析計により、最適な条件を設定する。

### 3 試料の採取・運搬

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、マイクロシリンジでサロゲート溶液を添加し(注 13)、直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光・冷蔵する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。

直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所（4℃以下）で凍結しないように保存する。

（注13） 単位体積（又は重量）あたりのサロゲートの添加量は、試料の調製において添加する単位体積（又は重量）あたりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

#### 4 試験操作

##### （1）測定用試料の調製

試料 5～50 mL の適量を静かに泡立てないようにパージ容器にホールピペット等に入れ、内標準溶液を添加し、測定用試料とする。

##### （2）空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、（1）に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

##### （3）添加回収試験液の調製

（1）に従って、パージ容器中の試料に、各々、標準溶液を添加して 0.06～6 µg/L とする。（注14）

##### （4）測定

（a） 各試料液をパージ・トラップ装置にセットして、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して測定する。

（b） ガスクロマトグラフ質量分析では、予め設定した選択イオンについて選択イオン法またはこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。選択イオンの例として、塩化ビニル： $m/z$ 62、64、塩化ビニル- $d_3$ ： $m/z$ 65、67 及びフルオロベンゼン： $m/z$ 96、70 がある。（注15）

（c） 保持時間、定量と確認イオンの強度比を確認し、該当するピーク面積又はピーク高さを測定する。

（d） サロゲート物質と対象物質の面積比から、あらかじめ5により作成した検量線を用いて、塩化ビニルの量を求め、試料中の濃度を求める。

（注14） 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲とする。装置によっては、パージ容器の代わりにバイアル中に作成する。

測定用試料をパージ容器の代わりにバイアル中に調製した場合は、バイアル

をパージ・トラップ装置にセットする。パージ・トラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

(注15) 選択イオンはイオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数のイオンを二つ選定し、強度の大きいものを定量用イオン、他方を確認用イオンとする。

## 5 検量線の作成

塩化ビニル標準原液をメタノールで希釈し、0.3~30 µg/mL の塩化ビニル標準溶液を調製する。

4(1)に従って、試料と同量の水に内標準溶液を添加して 0.06~6µg/L とする(注14)。

これを試料と同様にパージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い(注7)(注8)(注9)(注10)(注11)(注12)(注14) 塩化ビニルと塩化ビニル-d<sub>3</sub>の面積比を求め、検量線を作成する。

また、塩化ビニル-d<sub>3</sub>と内標準との含有量比とピーク面積比の関係を求める。

## 6 定量及び計算

塩化ビニルと塩化ビニル-d<sub>3</sub>の面積比から、試料中の塩化ビニルの検出量を求める。

次式で試料中の塩化ビニル濃度を計算する。(注16)

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\text{ng}) - \text{空試料液の検出量}(\text{ng}) (\text{注17})) / \text{試料量}(\text{mL})$$

(注16) 塩化ビニル、塩化ビニル-d<sub>3</sub>及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の±5秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20%以下であれば、塩化ビニルなどが存在していると見なす。

ただし、測定用試料中に夾雑物が多い場合には、検量線作成時の保持時間が変わることがあるので注意する。

(注17) 空試料液における検出値が空試験に用いた水以外の試料に由来する場合は、空試料液の検出量を差し引くこと。

備考

- 1 この測定方法の対象項目は塩化ビニルモノマーである。一般に「塩化ビニル樹脂」が「塩化ビニル」と表記されることがあるので、これと明確に区分することとした。
- 2 この測定方法の定量下限は 0.2 µg/L である。
- 3 ここに示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものをを用いてもよい。
- 4 全操作を通じて、良好な回収結果が得られることをあらかじめ確認すること。空試験値については可能な限り低減化を図る。

良好な回収結果とは、サロゲートから求めた塩化ビニルの回収率は70～120%、内標準から求めたサロゲートの回収率は50～120%であること。

サロゲートの回収率は、あらかじめ5で求めたサロゲートと内標準との含有量比とピーク面積比の関係からサロゲートの検出量を求め、次式で全検出量を計算する。次に、全検出量を添加した量で除したものを回収率とする。

$$\begin{aligned} & \text{全検出量} (\mu\text{g}) \\ & = \text{検出量} (\mu\text{g}) \times \text{試料量} (\text{mL}) \div \text{ガスクロマトグラフ質量分析用試料液量} (\text{mL}) \end{aligned}$$

- 5 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。

## エピクロロヒドリンの測定方法

### パージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法

#### 1 試薬

##### (1)水

日本工業規格 K0557に規定する A4 (又は A3) の水又は同等の品質に精製した水であって、使用前に空試験を行い、分析に支障が無いことを確認したもの。(注 1)

##### (2)メタノール

日本工業規格 K8891に規定するものであって、分析に支障がないもの。(注 2)

##### (3)エピクロロヒドリン標準原液 (1000 µg/mL)

メタノールを30~50mL 入れた100mL メスフラスコに、エピクロロヒドリン (純度98%以上) 100mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とし、エピクロロヒドリン標準原液とする。(注 3) (注 4)

##### (4)サロゲート原液 (100 µg/mL)

メタノールを50~90mL 入れた100mL メスフラスコに、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>10mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とし、サロゲート原液とする。(注 3) (注 4) (注 5)

##### (5)サロゲート溶液 (1 µg/mL)

メタノールを50~80mL 程度入れた100mL メスフラスコに、サロゲート原液1mL をとり、メタノールで100mL とし、サロゲート溶液とする。

##### (6)内標準原液 (100 µg/mL)

メタノールを50~90mL 入れた100mL メスフラスコに、4-ブロモフルオロベンゼン 10mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とし、内標準原液とする。(注 4) (注 6)

##### (7)内標準溶液 (1 µg/mL)

メタノールを50~90mL 程度入れた100mL メスフラスコに、内標準原液1mL をとり、メタノールで100mL とし、内標準溶液とする。

##### (8)塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150に定めるものを約105~200 の電気乾燥器内で3~6時間程度放



置し、汚染のない場所で冷却したもの（注 7）。使用前に空試験を行い、エピクロロヒドリンの分析に影響のないことを確認する。

- （注 1） 空試験により対象物質が検出される場合は、使用時に強熱煮沸による精製を行う。日本工業規格 K0557に規定する A4（又は A3）の水1～3Lを三角フラスコにとり、液量が1/3程度になるまで激しく煮沸して対象物質を追い出し、直ちに環境空気の混入による再汚染に留意しながら冷却したもの。また、市販の揮発性有機化合物試験用の試薬水などを用いても良いが、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。
- （注 2） 水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。
- （注 3） 市販の標準メタノール溶液などを用いても良い。
- （注 4） 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ブルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば1～3カ月は保存できる。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 5） 分析操作において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。エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>以外に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。
- （注 6） 例示した以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。
- （注 7） 試薬特級品を約105～200 の電気乾燥器内で3～6時間程度放置し、汚染のない場所で冷却したものを用品でもよい。

## 2 器具及び装置

### (1) 試料採取容器

容量 50～250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリュウキャップ用ネジ口ガラス瓶であって、次の処理をしたもの。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。冷却後、キャップを強く締め、汚染のない場所に保管する。

### (2) パージ・トラップ装置（注 8）（注 9）

次に掲げる条件を満たすもの。

(a) パージ容器

試料 5 ~ 50 mL のパージが可能なガラス製容器またはそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるものであって、次の処理をしたもの。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を 0 ~ 30 の一定温度で保持できるもの。

(c) トラップ用管

内径 0.5 ~ 25mm、長さ 50 ~ 300mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活化処理したステンレス鋼製のもの。

(d) トラップ管充填剤

吸着剤として 2,6-ジフェニル 1,4-ジフェノキシドポリマー（粒径 177 ~ 250  $\mu\text{m}$  又粒径 250 ~ 500  $\mu\text{m}$ ）、シリカゲル（粒径 250 ~ 500  $\mu\text{m}$ ）及び活性炭（粒径 250 ~ 500  $\mu\text{m}$ ）を積層したもの、又はこれと同等の性能をもつもの。（注 10）

(e) トラップ管

使用に先立ってヘリウムを流量毎分 20 ~ 40ml で流しながら、30 ~ 60 分間、180 ~ 280 の間の一定温度に加熱し、焼きだしたものの。

(f) トラップ管加熱装置

トラップ管を 1 分以内に約 180 ~ 280 まで加熱でき、更に 4 分以上保持でき、温度分布の均一性が高いもの。また、脱着後の初期温度への復帰が 2 分以内に可能なもの。

(g) パージガス

ヘリウム（99.9999vol%以上）又は窒素（日本工業規格 K1107 に規定する高純度 1 級）であって、分析対象の塩化ビニルが検出されないもの。流量を毎分 20 ~ 60ml の範囲で一定に調節して用いる。

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計（注11）

(a) キャピラリーカラム

内径0.2 ~ 0.75mm、長さ60 ~ 120m の化学結合型のものであって、内面にフェニルメチルシリコンを0.1 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  程度の厚さで被覆したもの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。（注12）

(b)検出器（注13）

電子衝撃イオン化法（EI法）またはこれと同等の分離性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能な四重極型、イオントラップ型または二重収束型のもの。

なお、イオン化エネルギー：70eV、イオン化電流：300 $\mu$ A、イオン源温度：210 でイオン化を行う。

(c)キャリアガス

ヘリウムであって線速度を毎秒40cmとしたもの。

(d)カラム昇温プログラム

40 で1分保ち、40～約80 の範囲で毎分3 の昇温を行い、さらに、80～200 の範囲で毎分10 の昇温を行い、約200 で15分保つことができるもの。

（注8） あらかじめ装置の取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。

（注9） 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。

（注10） 2,6-ジフェニル 1,4-ジフェノキシドポリマーは Tenax TA などの名称で市販されている。

（注11） 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。

（注12） 例えば、Aquatic、DB-1、DB-1301、DB-624、DB-WAX、VOCOL などが挙げられる。

（注13） ガスクロマトグラフ質量分析計により、最適な条件を設定する。

### 3 試料の採取・運搬

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、マイクロシリンジでサロゲート溶液を添加し（注14）、直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光・冷蔵する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所（4 以下）で凍結しないように保存する。

（注14） 単位体積（または重量）あたりのサロゲートの添加量は、試料の前処理にお

いて添加する単位体積（または重量）あたりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

#### 4 試験操作

##### (1) 測定用試料の調製

試料5～50mL の適量を静かに泡立てないようにパージ容器にホールピペットで入れ、内標準溶液を添加し、測定用試料とする（注15）。

##### (2) 空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

##### (3) 添加回収試験液の調製

(1)に従って、パージ容器中の試料に、各々、内標準溶液を添加して0.01～1 μg/Lとする（注16）。

##### (4) 測定

(a) 各試料液をパージ・トラップ装置にセットして、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して測定する。

(b) ガスクロマトグラフ質量分析では、予め設定した選択イオンについて選択イオン法またはこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。選択イオンの例として、エピクロロヒドリン：m/z49、57、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>：m/z62、65及び4-ブロモフルオロベンゼン：m/z96、70がある。（注17）

(c) 保持時間、定量と確認イオンの強度比を確認し、該当するピークの強度を読み取る。

(d) サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、検量線により試料中の対象物質の検出量を求める

(注15) 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16) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲とする。装置によっては、パージ容器の代わりにバイアル中に作成する。

測定用試料をパージ容器の代わりにバイアル中に調製した場合は、バイアルをパージ・トラップ装置にセットする。パージ・トラップ装置の取り扱い

説明書などに従って操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

(注17) ここで示した測定イオン例を参考に、最適な質量数のイオンを選定する。定量用イオンと異なる質量数のイオンを対象物質の確認用イオンとする。

## 5 検量線の作成

エピクロロヒドリン標準原液をメタノールで希釈し、0.05～50 µg/mLのエピクロロヒドリン標準溶液を調製する。

4の(1)に従って、試料と同量の水に内標準溶液を添加して0.01～2 µg/Lとする(注16)。これを試料と同様にパージ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い(注8)(注9)(注10)(注11)(注12)(注13)(注16)、エピクロロヒドリンとエピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>の面積比を求め、検量線を作成する。

## 6 定量及び計算

エピクロロヒドリンとエピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>の面積比から、試料中のエピクロロヒドリンの検出量を求める。次式で試料中のエピクロロヒドリン濃度を計算する。(注18)

濃度(µg/L) = (検出量(ng) - 空試料液の検出量(ng)(注19)) / 試料量(mL)

別に、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>と内標準物質の面積比から、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>の検出量を求め、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>の回収率を算出する。

(注18) エピクロロヒドリン、エピクロロヒドリン-d<sub>5</sub>及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の±5秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の±20%以下であれば、エピクロロヒドリンなどが存在していると見なす。

ただし、測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

(注19) 空試料液における検出値が空試験に用いた水以外の試料に由来する場合は、空試料液の検出量を差し引くこと。

## 備考

- 1 この測定方法の定量下限は0.03 µg/Lである。
- 2 ここに示す商品は、この測定法使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、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。
- 3 全操作を通じて、良好な回収結果が得られることをあらかじめ確認すること。空試験値については可能な限り低減化を図る。

良好な回収結果とは、サロゲートから求めた塩化ビニルの回収率は70～120%、内標準から求めたサロゲートの回収率は50～120%であること。

サロゲートの回収率は、あらかじめ5で求めたサロゲートと内標準との含有量比とピーク面積比の関係からサロゲートの検出量を求め、次式で全検出量を計算する。次に、全検出量を添加した量で除したものを回収率とする。

$$\begin{aligned} & \text{全検出量} (\mu\text{g}) \\ & = \text{検出量} (\mu\text{g}) \times \text{試料量} (\text{mL}) \div \text{ガスクロマトグラフ質量分析用試料液量} (\text{mL}) \end{aligned}$$

- 4 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。

## 1,4-ジオキサンの測定方法

### 第1 活性炭抽出法 - ガスクロマトグラフ質量分析法

#### 1 試薬

##### (1)水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 または A4 の水 (注 1)(注 2)

##### (2)メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの (注 2)

##### (3)アセトン

日本工業規格 K8034 に規格するもの (注 2)

##### (4)1,4-ジオキサン

日本工業規格 K8461 に定めるもの

##### (5)1,4-ジオキサン標準原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)(注 4)

##### (6)1,4-ジオキサン標準溶液 (100mg/L)

ジオキサン標準原液 10 mL を全量フラスコ 100mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

##### (7)サロゲート原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub> 標準品(100mg)を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

##### (8)サロゲート溶液 (100mg/L)

サロゲート原液 10 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 5)

##### (9)内標準原液 (1g/L)

メタノール適量を全量フラスコ 100mL に採り、これに4-ブロモフルオロベンゼン 100 mg を正確に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 6)

##### (10) 内標準溶液 (100mg/L)

内標準原液 10mL を全量フラスコ 100mL に採り、アセトンを標線まで加えたもの(注 3)

(11)硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格 K8987 に定めるもの(注 2)

(注 1) 市販のミネラルウォーターを用いてもよい。

(注 2) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注 3) 暗所 - 20 以下で保存する。

(注 4) 標準原液はアセトンで調製してもよいが、添加回収試験などで試料に添加する標準液に含まれるアセトンの量は、試料体積の 0.005%以下とする(200ml の試料では 10  $\mu$ l 以下)。これを超えると急激に回収率が低下し、0.1%では回収率が 30%程度となる。

(注 5) 暗所 4 で保存し、保存期間は 1 ヶ月とする。

(注 6) 市販の VOC 用の 4-プロモフルオロベンゼン(1000 mg/L メタノール溶液)を用いてもよい。暗所-20 以下で保存する。

## 2 器具及び装置

### (1)カートリッジ型活性炭カラム

アセトン 20 ml 及び水 40 ml を順に通水してコンディショニングしたもの。(注 2)

### (2)カートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラム(注 7)

使用前にアセトン 10 ml と水 20 ml で洗浄したもの。

### (3)固相抽出装置

市販の固相抽出装置(注 8)

### (4)ガスクロマトグラフ質量分析計

#### (a)ガスクロマトグラフ

##### 1)キャピラリーカラム

内径 0.25mm、長さ 30m の化学結合型溶融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを 0.5  $\mu$ m 程度の厚さで被覆したもの、又は、これと同等の分離性能を有するもの(注 9)

##### 2)検出器

選択イオン検出法、又は、これと同等の性能を有する方法(注 10)でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型またはイオントラップ型のもの。

##### 3)キャリアーガス



ヘリウム(99.9999vol%以上)であって線速度を毎秒 40 cmとしたもの。

#### 4)カラム槽昇温プログラム

40 で1分保ち、40～約150 の範囲で毎分5 の昇温を行うことができるもの。

#### 5)注入口

温度を 200 程度に保つことができるもの。

#### 6)注入部

スプリットレス法により2分後にパージオフできるもの。

(注7) 疎水性物質による妨害が認められた場合は、活性炭カラムの上部に装着することにより妨害を取り除くことができる。また、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注8) 加圧通水式のものを使用する。ただし、サロゲート物質の回収率が50～120%に安定的に得られることを確認したうえで、吸引通水式のものを用いてもよい。

(注9) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。

(注10) 感度が十分であれば、スキャンニング法が望ましい。

### 3 試料の採取・運搬

試料 500 ml 以上(2回分析ができるよう)をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して運搬する。

### 4 試験操作

#### (1)前処理

試料水 200 ml(注11)にサロゲート溶液を 80  $\mu$ l 添加して十分混合後、活性炭カートリッジカラムを直列に2本接続(注12)したものに、毎分 10 ml 以下で通過させる(注13)。次に、水 10 ml でカートリッジを洗浄後、アスピレーターで数分間吸引して脱水する(注14)。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 ml を毎分 1 ml で流して行い、得られた溶出液を試料処理液とする(注15)。

#### (2)試料液の調製

試料処理液に内標準溶液を 80  $\mu$ l 加えてガスクロマトグラフ質量分析用試料とする。

#### (3)空試験液の調製

水 200ml にサロゲート溶液を 80  $\mu$ l 添加して(1)及び(2)と同様に操作して得られ

る液を空試験液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

水 200mL に所定量の対象物質及びサロゲート溶液 80  $\mu$ l を添加して十分混合後、60 分放置して(1)及び(2)に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする(注16)。

(5) 測定

(a) 測定イオンは、表1を用い、モニターする。

表1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
1,4-ジオキサン	88 (58)
1,4-ジオキサン-d <sub>8</sub>	96 (64)
4-プロモフルオロベンゼン	174 (95)

(b) 検量線作成後、空試験液、ガスクロマトグラフ質量分析用試料及び添加回収試験液を注入して測定を行う。なお、一定時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の20%以内の変動であることを確認する。もし、20%を超えていれば、ガスクロマトグラフ質量分析計を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

(注11) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしても良い。その場合、それに比例してサロゲート及び内標準の添加量を変えること。

(注12) 1本でサロゲート物質の回収率が50%を超える場合は、1本でも良い。

(注13) 通水速度が遅いほど、回収率は向上する。毎分5 mlと10 mlでは、5 mlの回収率が10~20%良い。

(注14) 窒素ガスでのパージや遠心分離などにより水を除いても良い。いずれの方法でも、水分除去が不十分だと、ピーク形状が不良になることがある。

(注15) 装置の感度が不十分な場合は、窒素をゆるやかに吹き付けて1 mlまで濃縮する。

(注16) 実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が70~120%であり、かつサロゲートの回収率が50~120%であることを確認する。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準溶液を0~200  $\mu$ lの範囲で、またサロゲート溶液を0~100  $\mu$ lの範囲で5段階以上とり、それらに内標準溶液を80  $\mu$ l添加し、アセトンで5 mlに希釈

する。検量線用標準液は、使用時調整する。

検量線用標準液 1~2 µl をガスクロマトグラフに注入し、対象物質及びサロゲート物質と内標準物質（4-プロモフルオロベンゼン）のピーク面積の比により検量線を作成する。

## 6 定量及び計算

得られた対象物質及びサロゲート物質と内標準物質とのピーク面積から検量線によりそれぞれの検出量を求める。次に、検出量や試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。（注 17）

$$\text{試料濃度 (}\mu\text{g/L)} = (\text{検出量 (}\mu\text{g)} / \text{試料量 (L)}) / \text{サロゲートの回収率}$$

(注 17) 選択イオン検出法では、対象物質（サロゲート物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の ±5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と ±20% 以内で一致した場合、物質が存在していると考えます。（最終試料液の濃縮などにより、マススペクトルが測定できる場合は、マススペクトルによる確認が望ましい。）

スキャンニング法では、対象物質（サロゲート物質）のピークが、予想保持時間の ±5 秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在していると考えます。

## 備考

- 1 この測定方法の定量下限は 5 µg/L である。
- 2 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 固相マイクロ抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法

### 1 試薬

#### (1)水

日本工業規格 K0557 に規定する A3 または A4 の水 (注 1)(注 2)

#### (2)メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの (注 2)

#### (3)1,4-ジオキサン

日本工業規格 K8461 に定めるもの

#### (4)1,4-ジオキサン標準原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン (100mg) を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

#### (5)1,4-ジオキサン標準溶液 (10mg/L)

ジオキサン標準原液 1 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 3)

#### (6)サロゲート原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub> 標準品(100mg)を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

#### (7) サロゲート溶液 (10mg/L)

サロゲート原液 1 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 3)

#### (8)塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150 に定めるもの (注 2)

(注 1) 市販のミネラルウォーターを用いてもよい。

(注 2) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく

(注 3) メタノールで調製した標準原液は暗所 - 20 以下で保存する。水で調製した標準液は暗所 4 で保存し、保存期間は 1 ヶ月とする。

### 2 器具及び装置

#### (1)SPME ユニット

SPME ユニット。(注 4)

(2)ファイバー (注 5)

Carboxen/ポリジメチルシロキサン (75  $\mu\text{m}$ ) ファイバー (注 4) 入手後、ガスクロマトグラフィインジェクションポートに挿入して、280 で 30 分加熱してコンディショニングし、ガスクロマトグラフ質量分析において妨害ピークがでないことを確認したものを。空気中に放置するときは、セプタムに突き刺して空気からの汚染を防止すること。

(3)プレドリル型ガスクロマトグラフセプタム (注 6)

サーモグリーンセプタム (注 4)

(4)SPME 用ガスクロマトグラフインサート (注 7)

使用するガスクロマトグラフ機種用インサート (注 4)

(5)バイアル瓶

テフロン/シリコン製薄型セプタム付きバイアル (容量 40 ml)

(6)カートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラム

使用前にアセトン 10 ml と水 20 ml で洗浄したものを。

(7)ガスクロマトグラフ質量分析計

(a)ガスクロマトグラフ

1)キャピラリーカラム

内径 0.32mm、長さ 60 m の化学結合型溶融シリカ製のものがあって (注 8) 内面にポリエチレングリコールを 1.0  $\mu\text{m}$  程度の厚さで被覆したものを、又は、これと同等の分離性能を有するもの。(注 9)

2)検出器

選択イオン検出法、又は、これと同等の性能を有する方法でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型またはイオントラップ型のもの。

3)キャリアーガス

ヘリウム (99.9999vol%以上) であって線速度を毎秒 40 cm としたものを。

4)カラム槽昇温プログラム

35 で 5 分保ち、35 ~ 160 の範囲で毎分 10 、さらに 160 ~ 200 の範囲で毎分 25 の昇温を行うことができるもの。

5)注入口

温度を 240 程度に保つことができるもの。

#### 6) 注入部

スプリットレス法により 2 分後にパージオフできるもの。

(注 4) シグマアルドリッチジャパン社製が市販されている。

(注 5) ファイバーの使用可能回数は、数十回である。サロゲート物質のピーク強度を確認しておき、ピーク強度が大きく低下し出したらファイバーを交換する。

(注 6) SPME の針を注入口に挿入する時に、セプタムくずが針穴に巻き込まれないよう予め下穴を開けること。穴からキャリアーガスが漏れることがあるので注意が必要である。

(注 7) シャープなピークが得られるよう内径をせばめること。

(注 8) 本法では溶媒効果が期待できないため、リテンションギャップにより分離カラム先端に 1,4-ジオキサンを濃縮してシャープなピークを得る。分離カラムの前に無極性不活性処理した溶融シリカカラム (内径 0.25mm、長さ 1m) を接続して、リテンションギャップを行う。

(注 9) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。

### 3 試料の採取・運搬

現場で SPME 用バイアル瓶に試料を正確に 35ml 採取し (注 10) 冷蔵状態で梱包して運搬する。または、試料 500 ml をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して運搬する。

(注 10) 予め所定量の食塩をバイアル瓶に塩を入れておく。また、トラベルブランクを取ることを。

### 4 試験操作

#### (1) 前処理

試料 35 ml (注 11) をセプタム付きバイアル瓶 (40 ml) に取り、サロゲート溶液 140  $\mu$ l 及び所定量の食塩 (注 12) を添加してスターラーで十分混合溶解する (注 13)。次に、ファイバーをバイアル瓶に差し込み、試料中にファイバーを露出させて (注 14) スターラーで攪拌しながら 1 時間抽出する (注 15)。抽出後、バイアル瓶からファイバーを抜き水で軽く洗浄後、速やかにガスクロマトグラフ質量分析計に導入して加熱脱着する。

#### (2) 空試験液の調製

水 35 ml を用いて( 1)に従って操作し、得られた試料を空試料液とする。

( 3) 測定

(a) 測定イオンは、表 1 を用い、モニターする。

表 1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
1,4-ジオキサン	88 ( 58 )
1,4-ジオキサン-d <sub>8</sub>	96 ( 64 )

(b) 検量線作成後、空試験液及び試料を( 1)に従って操作した後、測定を行う。なお、一定時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20%以内の変動であることを確認する。もし、20%を超えていれば、ガスクロマトグラフ質量分析計を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

(注 11) 通常は ODS カートリッジカラム等に通水する必要はないが、疎水性物質等が大量に含まれている場合などは、通水して除去するとよい。無機質の懸濁物質が多い試料では、ガラス繊維フィルターでろ過しても良い。

(注 12) 20 における淡水 35 ml の飽和食塩量は 9.2 g、海水では 8.2 g である。

(注 13) スターラーの回転数は、抽出量に影響を与えるため、検量線を含め回転数を同一にする。

(注 14) ファイバーホルダーが試料に浸からないようにする。試料に浸かった場合は、塩が析出してファイバーを破損することがある。

(注 15) 抽出量は抽出時間に比例するため、濃度が高いことが予想される場合は、抽出時間を短縮してもよい。その場合は、検量線も同一抽出時間で作成する。

5 検量線の作成

水 35ml に対象物質の標準液を 0~350 μl の範囲で 5 段階以上とり、4 の( 1)と同様にして得られた対象物質とサロゲート物質とのピーク面積の比から検量線を作成する。

6 定量及び計算

5 で作成した検量線から検出量を求める。次に、検出量や試料量から、次式により試料中の濃度を計算する。(注 16)

$$\text{試料濃度 ( } \mu\text{g/L)} = \text{検出量 ( } \mu\text{g)} / \text{試料量 ( 35 ml )} \times 1000$$

(注16) 対象物質(またはサロゲート物質)の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の $\pm 5$ 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内で一致した場合、物質が存在しているを見なす。

なお、スキヤニング法では、対象物質(サロゲート物質)のピークが、予想保持時間の $\pm 5$ 秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在しているを見なす。

#### 備考

- 1 この測定方法の定量下限は $5\mu\text{g/L}$ である。
- 2 ここに示す商品は、一般に入手できるものとして便宜上掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能を有するものを用いてもよい。
- 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。



## 全マンガンの測定方法

日本工業規格 K 0 1 0 2 (工場排水試験方法) 5.6. 2、5.6. 3、5.6. 4、5.6. 5に定める方法(準備操作は規格によるほか、海水など塩類を多く含む試料を分析する場合にあつては、必要に応じ試料を希釈することとする。)

5.6.2 フレーム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 0.1~4 mg/l, 繰返し分析精度: 変動係数で2~10 % (装置, 測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

1) マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 5.6.1 a) 4) のマンガン標準液 (0.1 mgMn/ml) 50 mlを全量フラスコ500 mlにとり、硝酸 (1+1) 10 mlを加え、水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- 1) フレーム原子吸光分析装置 バックグラウンド補正が可能なもの。
- 2) マンガン中空陰極ランプ

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

1) 試料を5.5によって処理する。

備考3. 溶解マンガンを定量する場合には、3.2によってろ過した試料(ただし、ろ過にはろ紙5種Cを用いる。)の量をとり、5.5によって処理する。

4. マンガンの濃度が低い場合には、備考2に準じて処理し、マンガンを連続分離する。沈殿は少量の過酸化水素 (1+10) を加えた塩酸 (1+2) の少量に溶かし、ろ紙は温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、0.1~1 mol/lの塩酸酸性溶液の一定量とする。又は5.2.の備考3.に準じて操作してもよい。この場合には、pH 4.5~5.0 で抽出する。

なお、マンガンの1-ピロリジンカルボジチオ酸錯体 (AFDC錯体) は水層に移行しやすいので、抽出及び層分離は手早く行う。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

1) c) の準備操作を行った試料をJIS K 0121の6. (操作方法) の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長279.5 nmの指示値 (I) を読み取る。

2) 空試験としてc) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (mgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 1~40 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ量の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてc) 1) を行った試料と同じ量の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を

行って標準液について得た指示値を補正し、マンガン (Mn) の量と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。

注<sup>(\*)</sup> 吸光度又はその比例値

備考5. シリカを多量に含む場合には、干渉抑制剤としてカルシウム (又はマグネシウム) を200 mg/l程度加えておくとよい。

66.9 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 1~30 µg/l、繰返し分析精度: 変動係数で2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

備考6. この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 JIS K 0557に規定するA3の水。定量する元素について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 (1+1) JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸を用いて調製する。
- 3) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.2.a)1) のマンガン標準液 (10 µg/ml) 10 mlを全量フラスコ100 mlにとり、硝酸 (1+1) 2 mlを加え、水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- 1) 電気加熱原子吸光分析装置 電気加熱方式でバックグラウンド補正が可能なもの。
- 2) 発熱体 蒸気型又は耐熱金属製のもの
- 3) マンガン中空陰極ランプ
- 4) フローガス JIS K 1105に規定するアルゴン2級
- 5) マイクロピペット JIS K 0970に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計5~50 µl又は自動注入装置

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。
- 備考7. 共存マンガンを定量する場合には、備考3.による。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) c) の準備操作を行った試料の一定量 (例えば、10~50 µl) をマイクロピペットで発熱体に注入し、JIS K 0121の6. (操作方法) の操作に従って、乾燥 (100~120 °C、30~40秒間) した後、灰化 (500~800 °C、30~40秒間) し、次に、原子化<sup>(†)</sup> (2000~2700 °C、4~6秒間) し、波長279.5 nmの指示値<sup>(\*)</sup>を読み取る<sup>(\*)</sup>。
- 2) 空試験としてc) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 0.1~3 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてc) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガン (Mn) の量と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。

注<sup>(†)</sup> 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。試料の注入量及び共存する塩類の濃度によっても変わることがある。

(\*) 引き続き少なくとも1) の操作を3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

56.4 ICP発光分光分析法 試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンによる発光を波長257.610 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲：Mn 10~200 µg/l, 0.2~5 mg/l, 繰返し分析精度：変動係数で2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 56.2 a) 1) による。
- 2) 混合標準液 [(10 µgCu, 10 µgZn, 10 µgPb, 8 µgCd, 10 µgMn, 10 µgFe, 10 µgNi, 10 µgCo)/ml] 52.4 a) 2) による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

- 1) ICP発光分光分析装置

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。

備考8. 溶存マンガンを定量する場合には、備考3.による。

9. 準備操作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、マンガンの濃度が低い場合には、52.の備考7.に準じた操作を行うとよい。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) e) の準備操作を行った試料をJIS K 0116の5.8 (ICP発光分光分析の定量分析) に従って、試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長257.610 nmの発光強度を測定する<sup>(\*)</sup><sup>(10)</sup><sup>(11)</sup>。
- 2) 空試験としてe) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にe) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た発光強度を補正する。
- 3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 0.1~2 ml (又は2~50 ml)<sup>(12)</sup><sup>(13)</sup> を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、e) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてe) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、マンガン (Mn) の量と発光強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。

注<sup>(\*)</sup> 波長の異なる2本のスペクトル線を同時測定が可能な装置では内標準法によることができる。内標準法を用いるときは、e) 1) で処理した試料の過量を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (50 µgY/ml) [47.の注<sup>(\*)</sup>による。] 10 mlを加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液についてd) 1) の噴霧操作を行って波長257.610 nmと同時に571.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、マンガンをイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 0.1~2 ml (又は2~50 ml) を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、イットリウム溶液 (50 µgY/ml) 10 mlをそれぞれ加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液についてd) 1) の噴霧操作を行って波長257.610 nmと同時に371.029 nmの発光強度を測定し、マンガンの濃度に対するマンガンをイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当するマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

- (10) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116の5.8.3 (2) に規定す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。

(<sup>11</sup>) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。

また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

(<sup>12</sup>) 備考9.によって準備操作を行い、キシレン系をそのまま噴霧する場合の検量線は、マンガン標準液 (10 µgMn/ml) を適当な濃度 (0.1~1 µgMn/ml) に薄め、その0.2~4 ml (又は4~100 ml) を段階的にとり、500 ml (又は100~500 mlの一定量) とした後、試料と同様に備考9.及びd)1)と2)の操作を行ってマンガン (Mn) の量と発光強度の関係線を作成する。

(<sup>13</sup>) 銅、亜鉛、鉛、カドミウム、鉄、ニッケル及びコバルトを同時に試験する場合には、混合標準液 [(10 µgCu, 10 µgZn, 10 µgPb, 8 µgCd, 10 µgMn, 10 µgFe, 10 µgNi, 10 µgCo)/ml] を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成するとよい。

56.5 ICP質量分析法 試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、マンガンのイオンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求めてマンガン定量する。

定量範囲: Mn 0.5~25 µg/l, 10~500 µg/l, 転送し分析精度: 変動係数で2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 JIS K 0557に規定するA3の水。定量する元素について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 (1+1) JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸を用いて調製する。
- 3) イットリウム溶液 (1 µgY/ml) (<sup>14</sup>) 52.5 a)3) による。
- 4) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.3 a)2) による。
- 5) マンガン標準液 (50 ngMn/ml) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 50 mlを全量フラスコ1000 mlにとり、硝酸 (1+1) 1.5 mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- 6) 混合標準液 [(1 µgCu, 1 µgZn, 1 µgPb, 1 µgCd, 1 µgMn, 1 µgCr)/ml] 52.5 a)6) による。
- 7) 混合標準液 [(50 ngCu, 50 ngZn, 50 ngPb, 50 ngCd, 50 ngMn, 50 ngCr)/ml] 52.5 a)7) による。注(<sup>14</sup>) 52.の注(<sup>15</sup>)による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

- 1) ICP質量分析装置
  - 備考10. 52.の備考8.による。
  11. 52.の備考9.による。
  12. 52.の備考10.による。

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う (<sup>16</sup>)。

- 1) 試料を6.5によって処理する。
- 2) c)1) で処理した試料の適量 (Mnとして0.05~50 µgを含む。)を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (1 µgY/ml) 1 mlを加え、硝酸の最終濃度が0.1~0.5 mol/lとなるように硝酸 (1+1) を加えた後、水を標線まで加える。注(<sup>16</sup>) 52.の注(<sup>17</sup>)による。備考13. 溶存マンガンを定量する場合には、備考8.によって処理した後、2)を行う。

d) 操作 操作は、次のとおり行う (<sup>18</sup>)。

- 1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、c)2)の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧してマンガンとイットリウムの質量/荷電数 (<sup>17</sup>) における指示値 (<sup>18</sup>) を読み取り、マンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求める。

- 2) 空試験値として、c) 1) での試料と同量の水をとり、試料と同様にe) 及びd) 1) の操作を行ってマンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求め、試料について得たマンガンとイットリウムとの指示値を補正する。
- 3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 ( $\mu\text{gMn/l}$ ) を算出する。

**検量線** マンガン標準液 (50  $\text{ngMn/ml}$  又は 1  $\mu\text{gMn/ml}$ ) 1~50 ml<sup>(14)</sup> を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、イットリウム溶液 (1  $\mu\text{gY/ml}$ ) 1 ml を加え、c) 2) の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1) を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について 1) の操作を行う。別に、空試験として全量フラスコ 100 ml にイットリウム溶液 (1  $\mu\text{gY/ml}$ ) 1 ml を加え、c) 2) の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1) を加え、水を標線まで加えた後、1) の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、マンガン (Mn) の量に対する指示値とイットリウムの指示値との比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>(14)</sup> 52. の注<sup>(14)</sup> による。

<sup>(15)</sup> 52. の注<sup>(15)</sup> による。

<sup>(16)</sup> 52. の注<sup>(16)</sup> による。

<sup>(17)</sup> 52. の注<sup>(17)</sup> による。

備考 14. 52. の備考 11. による。

5. 試料の前処理 試料の前処理操作は、各試験項目で規定するが、金属元素の試験における前処理操作は、金属元素の種類に関係なく共通するものがほとんどであるため、一括して次に規定する。ただし、金属元素のうちナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ヒ素、クロム(VI)、水銀、溶存マンガン、溶存鉄の試験の前処理は、それぞれの試験項目において規定する。

金属元素の試験の前処理は、主として共存する有機物、懸濁物及び金属錯体の分解を目的としている。

前処理には、試料に各種の酸を加えて加熱する方法を用いるが、試料の状態や試験の種類によって適当な方法を選択する。

5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸 この方法は、有機物や懸濁物が極めて少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(1) 100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して約10分間静かに煮沸する。
- 3) 放冷後、必要に応じて水で一定量にする。

注(1) 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用いる。

5.2 塩酸又は硝酸による分解 この方法は、有機物が少なく、懸濁物として水酸化物、酸化物、硫化物、りん酸塩などを含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(1)をよく振り混ぜた後、直ちにビーカーにとり、試料100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して液量が約15 mlになるまで濃縮する。
- 3) 不溶解物が残った場合には、ろ紙5種Bでろ過した後、水でよく洗浄する。
- 4) 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。

注(1) 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用い、5.1の方法を適用する。

備考 塩酸と硝酸の混酸による分解が有利な試料の場合には、2)までの操作を行った後、室温まで放冷する。

1)で塩酸を使用したときは硝酸5 mlを、硝酸を使用したときは塩酸5 mlを加え、時計皿で覆い再び加熱し、激しい反応が終わったら時計皿を取り除き、更に加熱して窒素酸化物を追い出し、約5 mlになるまで濃縮する。この操作で酸が不足している場合は、適量の塩酸又は硝酸を加え同じ操作で加熱して溶かす。不溶解物が残った場合は、温水15 mlを加え、3)及び4)の操作を行う。

5.3 硝酸と過塩素酸による分解 この方法は、酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 過塩素酸 JIS K 0223に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(1)をよく振り混ぜた後、直ちにその量をビーカー又は磁器蒸発皿にする。
- 2) 硝酸5~10 mlを加え、加熱板上で静かに加熱して約10 ml(2)になるまで濃縮し、放冷する。
- 3) 硝酸5 mlを加え、過塩素酸(4) 10 mlを少量ずつ加え、加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、過塩素酸が器壁を流下する状態に保って有機物を分解する。
- 4) 有機物が分解しないで残ったときは、更に硝酸5 mlを加えて3)の操作を繰り返す。
- 5) 放冷後、水を加えて液量を約50 mlに薄め、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(1) ケルゲルフラスコに移して分解してもよい。

(4) 過塩素酸を用いる加熱分解操作は、試料の種類によっては燃発の危険性があるため、次のことに注意する。

- i) 酸化されやすい有機物は、過塩素酸を加える前に、2)の操作によって十分に分解しておく。
- ii) 過塩素酸の添加は、必ず濃縮液を放冷した後に行う。
- iii) 必ず過塩素酸と硝酸を共存させた状態で加熱分解を行う。
- iv) 濃縮液を乾固させない。

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 (7) 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 (2) 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 (2) 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に薄める。不溶解物 (4) 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 (5) 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。

(6) 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、温塩酸 (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 (7) (8)。

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 (9)、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 (10) に調節する。

注 (7) 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。

(8) 2)の注 (1) 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。

(9) 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。

(10) 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は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に規定する酢酸ブチル10~20 mlを加え、約1分間激しく振り混ぜ、静置する。酢酸ブチル層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に酢酸ブチル5 mlを加え抽出操作を繰り返す。抽出した酢酸ブチル層は先のビーカーに合わせる。加熱して酢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、抽出した酢酸ブチル層に酢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回抽出を行った酢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に規定する酢酸ブチルに代え、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1とほとんどないので、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、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5)(JIS K 8371に規定する酢酸ナトリウム三水合物19.2 gとJIS K 8355に規定する酢酸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ボジチオ酸(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、この操作に用いる酢酸-酢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ボ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、精製したものとする。



## 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たもの。

##### (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としたもの(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としたもの(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100 mLにとり、1 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶かして全量を100 mLとしたもの。

##### (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 $\mu\text{g Y/mL}$ )

1 mg Y/mL 5 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。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にしたもの。本溶液は使用時に調製する。

##### (9) ウラン標準溶液 (10 $\mu\text{g U/mL}$ ) (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  $\mu\text{g/mL}$ 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ったもの。

### (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ので、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方法

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 ページ・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 <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) (CBr <sub>3</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-ジクロロエチン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0.5-250	10-20
cis-1,2-ジクロロエチン (cis-CHCl=CHCl)	0.5-250	10-20
trans-1,2-ジクロロエチン (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
トリクロロエチン (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-プロペン (cis-ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (1)	0.5-250	10-20
trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン (trans-ClCH=CHCH <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
1,2-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> ] (1)	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> ] (1)	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> ] (1)	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-プロペンの定量ではcis-形及びtrans-形をそれぞれ測定して、その合量で表示する。

(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) の合量と1,2-ジメチルベンゼン (o-キシレン) をそれぞれ測定して、その合量で表示する。

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(2)。

(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、メタノールを補填まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(2)。

(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>(4)</sup>。
- (n) 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>(4)</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>(4)</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 8322に規定するクロロホルム約6.8 ml<sup>(4)</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>(4)</sup>。
- (g) トリブロモメタン(プロモホルム)標準液(200 mg  $\text{CBr}_3/\text{ml}$ ) 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>(4)</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>(4)</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>(4)</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>(4)</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>(4)</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>(4)</sup>。
- (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<sup>(4)</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>(4)</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>(4)</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>(4)</sup>。
- (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<sup>(4)</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>(4)</sup>。
- (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<sup>(4)</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>(4)</sup>。
- (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<sup>(4)</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>(4)</sup>。
- (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<sup>(4)</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>(4)</sup>。
- (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  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_3/\text{ml}$ ) 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。1,2-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*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2/\text{ml}$ ) 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*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2/\text{ml}$ ) 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 8640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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ , 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  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 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), シブロ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), トリプロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_2$ /ml), プロモジクロロメタン標準液 (200 mg  $\text{CHBrCl}_2$ /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  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ /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  $\text{C}_6\text{H}_6$ /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)の準備操作で使用する。

(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(級

注<sup>(2)</sup> 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蔵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。

- (1) 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、又は標準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(1)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(a)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(1)。

(2.2) マイクロシリンジ 1~100  $\mu$ lを採取できるもの(1)。

(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 $\pm$ 2  $^{\circ}$ 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  $^{\circ}$ 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-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(1)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(1)。

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

(h) 冷却装置(1) 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  $^{\circ}$ 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  $^{\circ}$ 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(1) 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(1) 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、

Halomatics 624, Vocul)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<sup>(1)</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(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(1) 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。

- (11) 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。
- (12) 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。
- (13) 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。
- (14) 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。
- (15) 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量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。

- (16) 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(1)の4-プロモフルオロベンゼン前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、この場合は冷却機構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

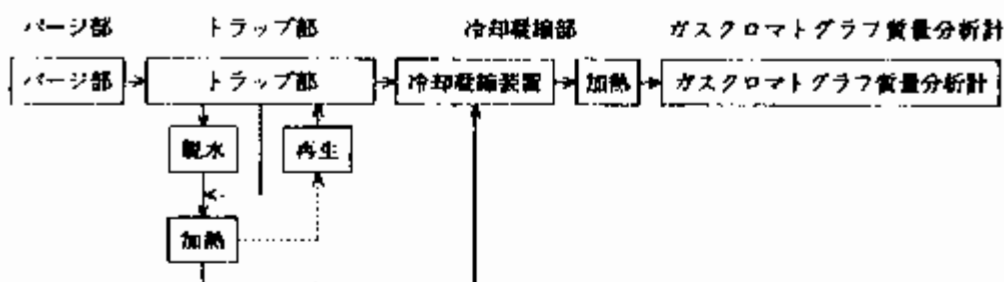
(セパレーター)及びキャリアガス排除装置は、次による。

- (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昇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)(b)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 ng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)(e)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8.1.2(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分間程度とする。

- 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)<sup>(1)</sup>を, ガスタイトシリンジ<sup>(2)</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>(3)</sup>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)<sup>(4)</sup> (5)<sup>(6)</sup>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 ℃又は40 ℃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(e)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<sup>(7)</sup> (8)。
- (f) 冷却凝縮装置をあらかじめ冷却 (例えば, -50 ℃又は-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 ℃又は280 ℃)し, キャリヤガスを約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<sup>(9)</sup>。
- (g) 冷却凝縮装置を加熱し<sup>(10)</sup>, キャリヤ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<sup>(11)</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。
- (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<sup>(12)</sup>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(e)~(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<sup>(13)</sup>が定量下限値以上である場合は, 再度操作を繰り返す<sup>(14)</sup> (15)。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) (5) (16)

$a$ : 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<sup>(16)</sup> (17) (18)の揮発性有機化合物混合標準液0.01-5 ml<sup>(19)</sup>を段階的に全量フラスコ10 mlにとり<sup>(20)</sup>, メタノールを標線まで加える。

(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<sup>(2)</sup>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)<sup>(4)</sup> (5)<sup>(6)</sup>をこのバージ容器に注入する。次に, (d)~(i)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<sup>(1)</sup> 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℃で約3時間加熱し、デシケーター中で冷却する。

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。

(11) (3)(ii)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。

(20) 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。

(21) 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。

(22) 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。

(23) 冷却凝縮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。

(24) 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。

(25) ピーク高さ又はピーク面積。

(26) 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。

(27) 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。

(28) 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)、トリブロモメタン(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。

(29) 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B.3.2(2)に準じて定量してもよい。

(30) 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整を行い、再び定量範囲の確認を行う。

(31) 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2B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(n-プ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) <sup>(*)</sup>		
1	ジクロロメタン	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	84	86	40
2	ジブロモクロロメタン	CHBr <sub>2</sub> Cl	206.28	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	47
5	トリブロモメタン (ブロモホルム)	CHBr <sub>3</sub>	252.73	173	171	175
6	ブロモジクロロメタン	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-ジクロロエテン	CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	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	テトラクロロエチン	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	165.83	166	164	129
14	トリクロロエチン	CHCl=CCl <sub>2</sub>	131.39	130	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-プロパン	CH <sub>2</sub> Cl-CHClCH <sub>2</sub> 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 <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-ブロモフルオロベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrF	173.00	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、定量範囲及び検出分析精度は、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 %
シクロロメタン (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 (四塩化炭素) (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
トリブロモメタン (プロモホルム) (CHBr <sub>3</sub> )	0.2-200	10-20
ブロモシクロロメタン (CHBrCl <sub>2</sub> )	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-ジクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエテン ( <i>cis</i> -CHCl=CHCl)	0.2-200	10-20
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエテン ( <i>trans</i> -CHCl=CHCl)	0.2-200	10-20
テトラクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	0.2-200	10-20
トリクロロエテン (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-プロペン ( <i>cis</i> -ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (1)	0.2-200	10-20
<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン ( <i>trans</i> -ClCH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (1)	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> ] (2)	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> ] (2)	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> ] (2)	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

(いずれも表注、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(10)。
- (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)(x)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 CHBrCl<sub>2</sub>, 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*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg *trans*-ClCH=CHCH<sub>2</sub>Cl, 2 mg C<sub>6</sub>H<sub>6</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] (1) (2) (10) 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)のシクロロメ

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  $\text{CCl}_4/\text{ml}$ )、5.1(1)(f)のトリクロロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHCl}_3/\text{ml}$ )、5.1(1)(g)のトリプロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg  $\text{CHBr}_3/\text{ml}$ )、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(リ)とり、さらにメタノールを標線まで加える(2)。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  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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  $\mu\text{g}$   $\text{CHBrCl}_2$ , 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*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 40  $\mu\text{g}$  *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , 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線まで加える(2)。この標準液は、(3)の単量線作成時に使用する。

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℃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℃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) 既ふっ化エチレン樹脂フィルム 厚さ50  $\mu\text{m}$ 程度(24)の既ふっ化エチレ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℃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。

(2.7) ガスタイトシリンジ<sup>(21)</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 5.1(2)(2.5)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>(22)</sup>。

(b) 試料導入部温度 150~250℃

注<sup>(21)</sup> 材質はシリコン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

<sup>(22)</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>(23)</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>(24)</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、注<sup>(2)</sup>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について、(4)に準じて操作をし、表5.3の定量下限値が測定できる感度に調節しておく。

(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>(25)</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>(26)</sup>を、静かに泡立てないようにとり、これに水10 mlにつき(3)(f)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<sup>(27)</sup><sup>(28)</sup><sup>(29)</sup>をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。

(c) (4)(e)~(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>(25)</sup> 塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類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、試料採取量を実えた場合は、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>(26)</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>(30)</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>(31)</sup>を、静かに泡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、内標準物質としてフルオロベンゼン溶液(A)1 µl<sup>(32)</sup><sup>(33)</sup><sup>(34)</sup>をそれぞれマイクロシリンジを用いて注入する。

(c) 直ちに四ふっ化エテ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。

(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℃<sup>(35)</sup>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。

(e) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ<sup>(36)</sup>を用いて気相の一定量(例えば、1000 µl)<sup>(37)</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設定し<sup>(38)</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指示値<sup>(39)</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>(4)</sup>。試料について(g)で得た指示値を補正する。

(i) 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、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(µg/l)を算出する。検量線<sup>(4)</sup>(<sup>23</sup>) (I)(e)の揮発性有機化合物混合標準液0.01~2 ml<sup>(4)</sup>を段階的に全量フラスコ10 mlにとり、メタノールを標線まで加える。

(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>(4)</sup>を、静か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>(4)</sup>(<sup>23</sup>)<sup>(4)</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線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注<sup>(4)</sup> 25 °C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 °Cに上げることができる自動注入法[注<sup>(23)</sup>]による。

<sup>(23)</sup> 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 °C以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスケットシリンジを同じ温度以上に保溫する。

<sup>(4)</sup> バイアルの気相からの採取量は、一定とする。

<sup>(4)</sup> 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、適宜定量範囲を満足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)に準じて内標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 パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ法 この方法は、表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ジ・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)を用いたパージ・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、表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、冷却脱着装置で冷却脱着(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繰返し分析精度は、表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繰返し分析精度の一覧

	対象物質	定量範囲 ng	繰返し分析精度 %
A	ジブロモクロロメタン (CHBr <sub>2</sub> Cl)	0.02~0.2	10~20
	テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl <sub>4</sub> )	0.01~0.1	10~20
	プロモジクロロメタン (CHBrCl <sub>2</sub> )	0.02~0.2	10~20
	1,1,1-トリクロロエタン (CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> )	0.04~0.4	10~20
	テトラクロロエタン (CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> )	0.02~0.2	10~20
	トリクロロエテン (CHCl=CCl <sub>2</sub> )	0.04~0.4	10~20
B	トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl <sub>3</sub> )	0.1~1	10~20
	トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr <sub>3</sub> )	0.1~1	10~20
	1,1,2-トリクロロエタン (CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl)	0.4~4	10~20
	<i>cis</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン ( <i>cis</i> -CICH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.1~1	10~20
	<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン ( <i>trans</i> -CICH=CHCH <sub>2</sub> Cl) (*)	0.2~2	10~20
C	ジクロロメタン (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.5~25	10~20
	1,2-ジクロロエタン (CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl)	2.5~25	10~20
	1,1-ジクロロエテン (CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	2.5~25	10~20
	1,2-ジクロロプロパン (CH <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl)	1~10	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> )	2~20	10~20
D	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエテン ( <i>cis</i> -CHCl=CHCl)	10~100	10~20
	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエテン ( <i>trans</i> -CHCl=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 CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.5 mg CCl<sub>4</sub>, 1 mg CHBrCl<sub>2</sub>, 2 μg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 mg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 2 mg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/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)(a)のテトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 μg CCl<sub>4</sub>/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 CHBr<sub>2</sub>Cl/ml), 5.1(1)(b)のプロモジクロロメタン標準液 (200 mg CHBrCl<sub>2</sub>/ml) 及び5.1(1)(c)のテトラクロロエテン標準液 (200 mg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>/ml) をそれぞれ0.5 ml(\*), 5.1(1)(j)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>/ml) 及び5.1(1)(p)のトリクロロエテン標準液 (200 mg CHCl=CCl<sub>2</sub>/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 CHBr<sub>2</sub>Cl, 5 μg CCl<sub>4</sub>, 10 μg CHBrCl<sub>2</sub>, 20 μg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 μg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 20 μg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/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 CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.5 μg CCl<sub>4</sub>, 1 μg CHBrCl<sub>2</sub>, 2 μg CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 μg CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>, 2 μg CHCl=CCl<sub>2</sub>)/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、微量操作時に使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液A-d [(0.05 µg CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.025 µg CCl<sub>4</sub>, 0.05 µg CHBrCl<sub>2</sub>, 0.1 µg CH<sub>2</sub>ClCl, 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標線まで加える<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)のトリブロモメタン(ブロモホルム)標準液(200 mg CHBr<sub>3</sub>/ml)及び5.1(1)(r)の*cis*-1,3-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)(s)の*trans*-1,3-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標線まで加える<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標線まで加える<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標線まで加える<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>4</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)(1)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)(c)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)(1)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)(1)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標線まで加える<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>ClCH<sub>2</sub>Cl, 125 µg CCl<sub>4</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10 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標線まで加える<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>ClCH<sub>2</sub>Cl, 6.25 µg CCl<sub>4</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20 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標線まで加える<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-ジクロロエテン標準液(200 mg *cis*-CHCl=CHCl/ml)を5 ml<sup>(\*)</sup>、5.1(1)(n)の*trans*-1,2-ジクロロエテン標準液(200 mg *trans*-CHCl=CHCl/ml)を2 ml<sup>(\*)</sup>それぞれとり、さらにメタノールを標線まで加える<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標線まで加える<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標線まで加える<sup>(1)</sup>。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (p) ヘリウム 5.1(1)(ac)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(2)(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(2)(2.5.1)(b)による<sup>(2)</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)(ac)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>(3)</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) カラム槽温度 5.1(2)(2.5.1)(d)による。
- (f) 検出器槽温度 250~280 °C
- 注<sup>(4)</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複雑に記録され、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。
- <sup>(5)</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) 準備操作 準備操作は、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>(6)</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>(7)</sup>をマイクロシリンジ<sup>(8)</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>(9)</sup> ジブromクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、プロモジクロロメタン、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)(i)の揮発性有機化合物混合標準液B-c、(1)(l)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。
- 備考15、備考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) 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)<sup>(10)</sup>を、ガスタイトシリンジ<sup>(6)</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>(8)</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>(11)</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>(12)</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>(13)</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>(14)</sup>が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す<sup>(15)</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(ng)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(µg/l)を算出する。

検量線<sup>(16)</sup> (1)(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c<sup>(17)</sup>0.2～2 mlを段階的に全量フラスコ10 mlにとり<sup>(18)</sup>、メタノールを標線まで加える。

(a)及び(b)の操作を行い、バージ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>(19)</sup>を用いて注入し、これらの標準液1 µlをこのバージ容器に注入する。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 µl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(ng)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>(20)</sup> 注<sup>(19)</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。



## アンチモンの測定方法

### 第1 水素化物発生 - ICP 発光分析法

#### 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たもの。

##### (2)塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

##### (3)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

##### (4)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。

##### (5)アンチモン標準原液 (1 µg/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 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

##### (6)アンチモン標準溶液 (0.1 µg/ml)

アンチモン標準原液 (1 µg/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

#### 2 装置

##### (1)ICP 発光分析装置

##### (2)連続式水素化物発生装置

#### 3 試験操作 (注 1)

(1) 試料の適量 (アンチモンとして 0.025 ~ 1.25 µg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 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。(注 3)
- (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 4 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 4)

(注 1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)に代えて次のように操作してもよい。

試料の適量 (アンチモンとして 0.025~1.25 µg を含む) をビーカー 100 ml に採り、塩酸 5 ml 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 (アンチモンとして 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) 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。

(注 4) 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)でピーカーに採取した試料量

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準溶液 (0.1  $\mu\text{g/ml}$ ) 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。3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。(注5)

(注5) 塩類濃度が高い試料で、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。

#### 備考

- 1 この測定方法の定量範囲は 1 ~ 50  $\mu\text{g/l}$  である。
- 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 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。
- 4 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 水素化物発生 - 原子吸光法 (加熱吸収セル方式)

### 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たもの。

#### (2) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

#### (3) 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

#### (4) 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。

#### (5) アンチモン標準原液 (1 µg/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 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

#### (6) アンチモン標準溶液 (0.01 µg/ml)

アンチモン標準原液 (1 µg/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

### 2 装置

#### (1) 原子吸光分析計

#### (2) 連続式水素化物発生装置

### 3 試験操作

(1) 試料 (注 1) の適量 (アンチモンとして 0.0025 µg ~ 0.1 µg 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 (注 2)、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3)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4)
- (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5)
- (7) あらかじめ4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6)

(注1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)に代えて次のように操作してもよい。

試料の適量(アンチモンとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、塩酸5 ml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)に代えて次のように操作してもよい。試料の適量(アンチモンとして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) 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。

(注3) 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4) 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5) (注4)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 6) 試料中のアンチモン濃度( $C_0$ )は次式によって算出する。(  $F = 1$  として算出する。注 4 にしたがって希釈した場合には、 $F$  に希釈倍率を代入すること。)

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

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

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準溶液(0.01  $\mu\text{g/ml}$ ) 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。3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

- 1 この測定方法の定量範囲は0.1 ~ 4  $\mu\text{g/l}$  である。
- 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 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。
- 4 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3 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たもの。

##### (2)塩酸

日本工業規格 K 8180 に規定するもの

##### (3)イットリウム内部標準原液 (1mg Y/ml)

酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 0.318 g をビーカーに採り、塩酸 3 ml と少量の水を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコ 250 ml に移し、ビーカーは水で洗い、洗液もメスフラスコに合わせ、水を加えて全量を 250 ml とする。本液は、冷暗所に保存する。

##### (4)イットリウム内部標準溶液 (1 $\mu$ g Y/ml)

イットリウム内部標準原液 (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、使用時に調整する。

##### (5)アンチモン標準原液 (1 $\mu$ g/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定するアンチモン標準液 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

##### (6)アンチモン標準溶液 (0.01 $\mu$ g/ml)

アンチモン標準原液 (1 $\mu$ g/ml) 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、使用時に調整する。

#### 2 装置

ICP 質量分析装置

#### 3 試験操作

(1) 試料 100 ml 又はその適量 (アンチモンとして 0.03 $\mu$ g~5 $\mu$ 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溶液 (1 $\mu$ 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、放冷後、全量フラスコ 100 ml に移し、

ビーカーは水で洗い、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 4 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)でビーカーに採取した試料量

#### 4 検量線の作成

アンチモン標準液 (0.01  $\mu\text{g/ml}$  又は 1  $\mu\text{g/ml}$ ) 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  $\mu\text{g Y/ml}$ ) 1 ml を加え、3の(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、3の(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

- 1 この測定方法の定量範囲は 0.3 ~ 50  $\mu\text{g/l}$  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アンチモ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、もとの試料中のアンチモン濃度が 20  $\text{ng/ml}$  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、3及び4に代えて、第1の測定方法の3及び4の水素化物発生法を行って測定してもよい。このとき第1の測定方法の3の(4)ICP発光分析装置に代えて、ICP質量分析装置を用い、3の(5)アンチモン(206.833 nm)の波長における指示値に代えて、アンチモンの質量数121のイオン強度を測定する。また、水素化物発生装置に導入する試料検液及び検量線溶液のアンチモン濃度が0.03～5 µg/lの範囲に納まるように、試料採取量を決め、検量線の作成操作を行う。

- 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。