

2．固相抽出法による廃棄物中 1,4-ジオキサン検定方法

1 試薬

- (1) 水
日本工業規格 K 0557 に規定する A 3 又は A 4 のもの (注 1)
- (2) アセトン
日本工業規格 K 8034 に定めるもの (注 1)
- (3) メタノール
日本工業規格 K 8891 に定めるもの (注 1)
- (4) 1,4-ジオキサン
日本工業規格 K 8461 に定めるもの
- (5) 1,4-ジオキサン標準原液 (1 g/L)
1,4-ジオキサン標準物質 100 mg を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 2) (注 3) (注 5)
- (6) 1,4-ジオキサン標準液 (100 mg/L)
1,4-ジオキサン標準原液 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 2)
- (7) サロゲート原液 (1 g/L)
1,4-ジオキサン-d 8 標準品 100 mg を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 2) (注 5)
- (8) サロゲート溶液 (100 mg/L)
サロゲート原液 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、水を標線まで加えたもの (注 4)
- (9) 内標準原液 (1 g/L)
メタノール適量及び 4-プロモフルオロベンゼン 100 mg を全量フラスコ 100 ml に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 5)
- (10) 内標準液 (100 mg/L)
内標準原液 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、アセトンを標線まで加えたもの (注 2)

(注 1) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注 2) 暗所 - 20 以下で保存する。

(注 3) 標準原液はアセトンで調製してもよいが、添加回収試験等で試料に加え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 (200 ml の試料では 10 μ 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 4) 暗所 4 で保存し保存期間は 1 ヶ月とする。

(注 5) 市販のものを用いてもよい。この場合、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 1)
- (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 1) (注 6)
あらかじめアセトン 10 ml と水 20 ml で洗浄したもの
- (3) 固相抽出装置
加圧通水式のもの (注 7)

(4) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2 ~ 0.32 mm、長さ 25 ~ 120 m の溶融シリカ製、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であって、内面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 μm の厚さで被覆したもの、ポリエチレングリコールを 0.5 μm 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 8）

(b) 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 9）でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型又はイオントラップ型のもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム（99.9999 vol% 以上）であつて線速度を毎秒 20 ~ 40 cm としたもの

(d) カラム槽昇温プログラム

35 ~ 230 で 0.5 以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの（たとえば、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）

(e) 注入口

温度を 200 程度に保つことができるもの

(f) 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 6）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。この方法は、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

（注 7）サロゲート物質の回収率が 50 ~ 120% で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 8）1,4-ジオキサンの測定には、高極性及び高膜厚のカラムが適している。

（注 9）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、及び検液の作成

「1 .1,4-ジオキサンの検定検液作成の概略」により、試料の採取、及び検液の作成を行う。

4 試験操作

(1) 前処理

定量下限値 0.05 mg/L 以下とできる量の検液（たとえば 20 ml）（注 10）にサロゲート溶液を 50 μ l 添加して十分混合後、カートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラムの後に活性炭カートリッジカラムを直列に 2 本接続（注 11）したものに、毎分 10 ml 以下で通過させる（注 12）。次に、水 10 ml で連結したカートリッジを洗浄する。

2 連とした活性炭カートリッジカラム部分を取り外し、窒素ガスで 20 分以上パージして脱水する（注 13）。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 ml を毎分 1 ml で流して行う。得られた溶出液を窒素気流下で 1 ml に濃縮し、試料処理液とする（注 14）。

(2) 試料液の調製

試料処理液に内標準液を 10 μ 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

前処理で用いた検液と同量の水にサロゲート溶液を 50 μ l 加えて(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

前処理で用いた検液と同量の水に所定量の対象物質及びサロゲート溶液 50 μ l を加えて十分混合後、60 分放置して(1)及び(2)に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする（注 15）。

(5) 分析

(a) 表に掲げる質量数を用い、モニターする。

表 質量数

物質名	定量用質量数（確認用質量数）
1,4-ジオキサン	88（58）
1,4-ジオキサン - d 8	96（64）
4-ブロモフルオロベンゼン	174（95）

(b) 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（注 15）を注入して測定を行い、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて検出量を求め、次式により試料中の濃度を算出する（注 16）。

$$\text{試料濃度 (mg/L)} = (\text{検出量 (mg)} - \text{空試験液の検出量 (mg)}) / \text{検液量 (L)}$$

なお、一定時間ごと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 10) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしてもよい。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 11) 1 本でサロゲート物質の回収率が 50% を超える場合は、1 本でもよい。

(注 12) 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 13) アスピレーターでの吸引や遠心分離等を組み合わせて水を除いてもよい。いずれの方法でも、水分除去が不十分な場合、ピーク形状が不良になり定量精度に影響を及ぼし、脱水し過ぎた場合、揮散ロスを生ずることがあるので 20 分は目安の時間とする。

- (注 14) 装置の感度が十分得られる場合は、窒素吹き付けによる濃縮を行わずに、アセトンで 5 ml 又は 10 ml に定容してもよい。
- (注 15) 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。
- (注 16) 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みなす（最終試料液の濃縮等により、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みなす。

5 検量線の作成

検量線標準液として使用するために、1,4-ジオキサン標準液を 0～200 µl の範囲で段階的に採り、それらにサロゲート溶液を加え 5 µg/ml となるようにし、アセトンで 5 ml に希釈する。また、サロゲート溶液を 0～500 µl の範囲で段階的に採り、それらに内標準液（4-プロモフルオロベンゼン）を加え 1 µg/ml となるようにし、アセトンで 5 ml に希釈する。なお、検量線用標準液は、使用時に調製すること。調製した検量線用標準液を、それぞれ 1～2 µl ずつ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並びにサロゲート物質及び内標準物質（4-プロモフルオロベンゼン）のピーク面積比により検量線を作成し、前者を対象物質の定量に、後者をサロゲートの回収率の算出に用いる。

備考

- 1 この検定方法の定量下限は、0.05 mg/L 以下とする。
- 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。