

3 . ヘッドスペース法による廃棄物中 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) 塩化ナトリウム
1,4-ジオキサンを含まないもの
- (3) メタノール
規格 K8891 に定めるもの
- (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 4)
- (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 4)
- (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 3)

(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) 暗所 4 で保存し保存期間は 1 ヶ月とする。

(注 4) 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) バイアル

ガラス製で試料10～100 mLを入れたとき、15～60%の空間が残る同型で同じ容量のもの。

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。使用前にメタノール、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) バイアル用ゴム栓

バイアルを密栓できるもの。

(3) 四ふっ化エテン樹脂フィルム

厚さ50 μ m程度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。

(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。

(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。

(6) 恒温槽

25～80 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。

(7) ガスタイトシリンジ

容量20～5000 μ Lの適当な容量のもので、気密性の高いもの

(8) マイクロシリンジ

1から5 μ Lが採取できるもの。

(9) ガスクロマトグラフ質量分析計

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム

内径0.2～0.32 mm、長さ25～120 mの熔融シリカ製、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 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有するもの

(イ) キャリアーガス

ヘリウム(純度99.9999 vol%以上)であって、線速度を毎秒20～40 cmとしたもの

(ウ) 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(例えば、40に約1分間保ち、毎分2～10 で230 まで昇温を行うことができるもの)

(エ) インターフェース部

温度を150～280 に保つことができるもの

(b) 質量分析計

(ア) 検出器

電子衝撃イオン化(EI法)が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(イ) イオン源

温度を150～250 に保つことができるもの

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

バイアルに検液を取り、定量下限値0.05 mg/L以下とできる所定量（使用ヘッドスペース装置推奨の液量）に水で希釈すると共に、塩化ナトリウムを希釈液10 mlに対して3 gを入れた後、サロゲート溶液を注入する。

直ちに四ふっ化エテン樹脂フィルム、バイアル用ゴム栓、アルミキャップをのせ、アルミキャップ締め器で固定する。次いで、バイアルを振り混ぜた後、恒温槽で30分以上静置し、これを試験溶液とする。

(2) 空試験液の調製

前処理で用いた検液と同量の水を(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。

(3) 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1,4-ジオキサン標準液を加えて十分混合後、(1)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5）。

(4) 分析

上記(1)で得られた試験溶液の気相の一定量を、バイアル用ゴム栓を通してガスクロマトグラフ - 質量分析計に注入し、それぞれの1,4-ジオキサンとサロゲート物質とのフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、下記5により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれの1,4-ジオキサン濃度を求め、検液中の1,4-ジオキサン濃度を算定する。

(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）

(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5）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6）。

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

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5) 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6) 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

1,4-ジオキサン標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにサロゲート溶液を加え、更にメタノールを加えて10 mlとする。精製水を上記4 (1)の希釈液と同様に採り、これに段階的に調製した溶液を注入する。以下上記4 (4)と同様に操作して、1,4-ジオキサンとサロゲート物質とのモニターイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、1,4-ジオキサン濃度との関係を求める。

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。