

4 . パージトラップ法による廃棄物中 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) メタノール
規格 K8891 に定めるもの
- (3) 1,4-ジオキサン
日本工業規格 K 8461 に定めるもの
- (4) 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)
- (5) 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)
- (6) 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)
- (7) 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) 試料容器
40 ~ 250 ml のガラス製容器でねじ蓋付のもの (あらかじめメタノールと規格 K0557 に規定する A 3 又は A 4 の水で洗浄した後、 105 ± 2 で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじ蓋は四ふっ化エテン樹脂フィルム又は同等の品質のもので内貼り (注 5) したものをを用いる。)
- (2) パージ・トラップ装置 (注 6) (注 7)
 - (a) パージ容器
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 (あらかじめメタノールと規格 K0557 に規定する A 3 又は A 4 のもので洗浄した後、 105 ± 2 で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。)
 - (b) パージ容器恒温装置
パージ容器を 20 ~ 40 の一定温度に保持できるもの
 - (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 μ m 又は 250 ~ 500 μ m) 又はこれらと同等の性能を持つもの (注 8) を含むもの

(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したもの（使用に先立ってヘリウムを毎分 20～40 ml 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（注 9））

(f) トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を 20～40 ℃ に保ち、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 ℃ まで加熱でき、約 4 分間以上脱着温度を保つことができるもの

(g) パージガス

ヘリウム（純度 99.9999 vol% 以上）又は窒素（規格 K1107 に規定する高純度窒素 1 級）（注 10）であって、流量を毎分 20～60 ml の範囲で一定に調節したもの

(h) 冷却凝縮装置（注 11）

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 ℃ 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 ℃ 程度に加熱できるもの

(3) 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（注 12）

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 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

(イ) キャリアーガス

ヘリウム（純度 99.9999 vol% 以上）（注 10）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

（注 5） 四ふつ化エテン樹脂フィルムは厚さ 50 μm 程度のものを使用する。

（注 6） あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

（注 7） パージ・トラップ装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等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。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 8） 2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、TenaxGC や TenaxTA 等の名称で市販されている。

（注 9） トラップ管は、このほかに試料の測定毎に、再生温度（約 180～280 ℃）でヘリウムの流量を毎分 20～40 ml として、10 分間程度通気する。

（注 10） パージガスやキャリア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、シリカゲル等を充てんした精製管で精製する必要がある。

- (注 11) クライオフォーカス装置ともいう。検出ピークを鋭くするためにトラップ管の後段に位置し、トラップ管で加熱脱着した揮発性有機化合物の吸着帯を狭める装置である。
- (注 12) 用いるカラムとしては、この他に内径 0.53 mm 以上（例えば、内径が 0.53～0.75 mm、長さ 30～120 m）のものも使用できる。

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

パージ容器に検液を取り、定量下限値 0.05 mg/L 以下とできる範囲内に水で希釈すると共に、サロゲート溶液を注入し試験溶液とする。

(2) 空試験液の調製

試験溶液と同量の水を用いて、(1)と同様に操作して得られる液を空試験液とする（注 13）（注 14）

(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 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、得られた試験溶液を添加回収試験液とする。（注 15）

(5) 分析

- (a) パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、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する。
- (b) トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着（注 16）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注 16）し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。
- (c) ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同様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。
- (d) 表に掲げる質量数を用い、モニターする。（注 17）

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）

- (e) 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 18）

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

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 13) 装置によっては、パージ容器の代わりにバイアルを用いる。測定用試料をバイアル中で調製した場合は、バイアルをパージ・トラップ装置にセットし、パージ・トラップ装置の取扱説明書等に従って操作し、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 14) 空試験値については可能な限り低減化を図る。
- (注 15) 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を定める。
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%であることを確認する。
- (注 16) 冷却凝縮装置を使用しない場合は、この操作は省略できる。
- (注 17) 特有の質量数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、最適な質量数を 2 つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。
- (注 18) 1,4-ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準(1,4-ジオキサン-d 8)と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±5 秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオン強度比が検量線作成時の強度比の±20%以内であれば、測定試料中に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 (1)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。