

廃棄物中の 1,4-ジオキサンの検定方法について

1. 基本的方針

廃棄物中の 1,4-ジオキサンについて、その物性を踏まえ、検定法の精度を確保するため、以下を基本方針として開発を行った。

- ・「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和 48 年環境庁告示第 13 号）（以下「13 号告示法」という。）に基づき、同様の物性であると考えられる他の揮発性有機化合物の検定方法を基に検討する。ただし、1,4-ジオキサンの水溶性も考慮し、汎用性のある検定方法を開発する。
- ・開発された検定方法の精度評価方法として、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 20 年度版）に準じて評価する。

2. 検定方法の開発

1) 海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥以外の廃棄物に係る検定方法

従来と同様の考え方により、13 号告示法に基づき検液の作成を行った上で、水質汚濁防止法に基づく排出基準に係る検定方法と同様の方法（別添 1 に示す活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法¹、パージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法及びヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法）について、事業所から提供された廃棄物を用いて「化学物質環境実態調査実施の手引き」に準じて制度評価を行った。その結果、精度管理規格内に入る良好な結果が得られた。また、添加回収率による評価も行い、良好な結果が得られた。

表 1 各分析法における精度管理及び添加回収率

精度管理項目等	精度管理規格	パージトラップ法	ヘッドスペース法	活性炭抽出法
装置検出下限値 (mg/L)	0.02 以下	0.009	0.005	0.004
分析法検出下限値 (mg/L)	0.02 以下	0.004	0.011	0.004
分析法定量下限値 (mg/L)	0.05 以下	0.009	0.028	0.011
添加回収率 (%)	70～120	92～104	92～107	100～115

¹ 活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法においては、回収率の向上及び廃棄物試料中の夾雑物質の影響を低減するため、試料水を 20mL とすること及びカートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラムを使用した。

2) 海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥に係る検定方法

現行の 13 号告示法における海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥に係る揮発性有機化合物の検定ではパージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法を用いているが、1,4-ジオキサンの検定でパージトラップ装置を用いると、1,4-ジオキサンは水溶性物質であるため、非水溶性の揮発性有機化合物と比べ、感度が減少し、夾雑物の影響を受け易くなることが考えられる。このため、1,4-ジオキサンの検定に関しては、13 号告示法との相関を維持しつつ、新たな検定方法として溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法（別添 2）の開発を行った。

- ・ 検液の作成方法は、13 号告示法の海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥に係る揮発性有機化合物の検液作成方法に準じ、メタノールにより抽出する手順を基本とし、メタノール抽出ー精製ーガスクロマトグラフ質量分析とした。
- ・ 抽出溶媒量を 1/10 (10mL) とすることにより希釈を抑制し、感度を向上した。
- ・ 分析方法は、有機性汚泥（下水処理場の脱水ケーキ）を用いて「化学物質環境実態調査実施の手引き」に準じて制度評価を行った。その結果、精度管理規格内に入る良好な結果が得られた。また、添加回収率による評価も行い、良好な結果が得られた。

表2 精度管理結果及び添加回収率

精度管理項目等	精度管理規格	溶媒抽出法
装置検出下限値(mg/L)	0.02 以下	0.005
分析法検出下限値(mg/L)	0.02 以下	0.019
分析法定量下限値(mg/L)	0.05 以下	0.049
添加回収率 (%)	70~120	98

3. 廃棄物中の 1,4-ジオキサンの検定方法案

1,4-ジオキサンの検定方法について、排水基準等の検討状況を踏まえ、良好な結果が得られた以下の方法とすることで良いか。

1) 海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥以外の廃棄物に係る検定方法（別添 1）

- 活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析抽出法
- パージトラップーガスクロマトグラフ質量分析法
- ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

注) ただし、活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法においては、回収率の向

上及び廃棄物試料中の夾雑物質の影響を低減するため、試料水を 20mL とすること及びカートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラムを使用することとする。

2) 海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥に係る検定方法（別添 2）

- 溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法

「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」に定める
1,4-ジオキサンの測定方法

第1 活性炭抽出ー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 又は A4 のもの (注1)

(2) アセトン

日本工業規格 KK8034 に定めるもの (注1)

(3) メタノール

日本工業規格 K8891 に定めるもの (注1)

(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 (1 g/L)

1,4-ジオキサン標準物質 100mg 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2) (注3)

(6) 1,4-ジオキサン標準液 (100mg/L)

1,4-ジオキサン標準原液 10mL 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2)

(7) サロゲート原液 (1 g/L)

1,4-ジオキサン-d8 標準品 100mg 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2)

(8) サロゲート溶液 (100mg/L)

サロゲート原液 10mL を全量フラスコ 100mL 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-ブロモフルオロベンゼン 100mg 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5)

(10) 内標準液 (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(200mLの試料では、10μL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°Cで保存し、保存期間は1か月とする。

(注5) 市販の VOC 用の 4-ブロモフルオロベンゼン (1,000mg/L メタノール溶液) を用いてもよい。この場合、暗所-20°C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 20mL 及び水 40mL 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 10mL と水 20mL 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 0.25mm、長さ 30mの化学結合型溶融シリカ製のものがあつて、内面にポリエチレングリコールを 0.5 μ 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 (純度 99.9999vol%以上) であつて線速度を毎秒 40cm としたもの

(d) カラム槽昇温プログラム

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

(e) 注入口

温度を 200°C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上で、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、スキミング法が望ましい。

3 試料の採取及び運搬

2回分析ができるように試料 500mL 以上をガラス瓶に入れ、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 200mL (注 10) にサロゲート溶液を 50 μ 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 11) したものに、毎分 10mL 以下で通過させる (注 12)。次に、水 10mL でカートリッジを洗浄後、窒素ガスを 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

水 200mL 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

水 200mL 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-d8	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)。

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量 } (\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量 } (\mu\text{g})) / \text{試料量 (L)}$$

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。20% を超えている場合は、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 5mL と 10mL では、5mL 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は、ピーク形状が不良になり定量精度に影響を及ぼし、脱水し過ぎた場合は、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 5mL 又は 10mL 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±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 μ L 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 μ g/mL となるようにし、アセトンで 5mL に希釈する。また、サロゲート溶液を 0～100 μ L の範囲で段階的に採り、それらに内標準液（4-ブロモフルオロベンゼン）を加え 1 μ g/mL となるようにし、アセトンで 5mL 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 μ L 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-ブ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。

第2 パージ・トラップー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 又は A4 のもの（A4 の水の方が望ましい）（注 17）

(2) メタノール

日本工業規格 K8891 に定めるもの（注 18）

(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-ジオキサン標準物質 100mg 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 19）（注 20）

(5) 1,4-ジオキサン標準液 (100mg/L)

1,4-ジオキサン標準原液 10mL 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 19）

(6) 内標準原液 (1g/L)

1,4-ジオキサノン-d8 標準品 100mg 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 19）（注 20）

(7) 内標準液 (10mg/L)

メタノールを 50~90mL 程度入れた 100mL 全量フラスコに、内標準原液 1 mL を採り、メタノールで 100mL としたもの（注 19）（注 21）

(注 17) 同等な品質に精製が必要な場合には、水 1~3 L を三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約 1/3 になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する（加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない。）。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 18) 水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 19) 暗所 -20°C 以下で保存する。

(注 20) 濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

(注 21) 使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等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 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。

2 器具及び装置

(1) 試料容器

40~250mL のガラス製容器でねじぶた付のもの（あらかじめ日本工業規格 K0557 に規定する A2 又は A3 の水で洗浄した後、105±2°C で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじぶたは、四ふつ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 22）したものをを用いる。）

(2) パージ・トラップ装置（注 23）（注 24）

(a) パージ容器

0.5~25mL 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（あらかじめ日本工業規格 K0557 に規定する A2 又は A3 の水で洗浄した後、105±2°C で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。）

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を室温より 5~60°C 高い温度で一定温度に保持できるもの

- (c) トラップ用管
内径 0.5～5mm、長さ 50～305mm 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 μm 又は 250～500 μm ）、活性炭（粒径 250～500 μm ）又はこれらと同等の性能を持つもの（注 25）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（注 26）したもの（使用に先立ってヘリウムを毎分 20～90mL 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 27）。）
- (f) トラップ管加熱装置
パージ時にトラップ管を室温より 5～40 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度に保ち、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 $^{\circ}\text{C}$ 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 99.9999vol% 以上）又は窒素（日本工業規格 K1107 に規定する高純度窒素 1 級）（注 28）であつて、流量を毎分 20～60mL の範囲で一定に調節したもの
- (h) 冷却凝縮装置（注 29）
内面に不活性処理を施した内径 0.53mm のステンレス管、内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、凝縮時に -30 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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（注 30）
- (a) ガスクロマトグラフ
- (ア) キャピラリーカラム（注 31）
内径 0.2～0.32mm、長さ 25～120m 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であつて、内面にフェニルメチルポリシロキサン若しく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) キャリヤーガス
ヘリウム（純度 99.9999vol% 以上）（注 28）であつて、線速度を毎秒 20～40cm としたもの
- (ウ) カラム槽昇温プログラム
35～230 $^{\circ}\text{C}$ で 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ に約 1 分間保ち、毎分 2～10 $^{\circ}\text{C}$ で 230 $^{\circ}\text{C}$ 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 22) 四ふつ化エテン樹脂フィルムは、厚さ 50 μ m 程度のものを使用する。

(注 23) 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 24) 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つて異なるので、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 25) 2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、TenaxTA 等の名称で市販されている。

(注 26) 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、活性炭又は活性炭及びシリカゲルを併せて用いてもよい。この場合、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。活性炭又は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。

(注 27) トラップ管は、この他に試料の測定ごとに、再生温度 (約 180～280℃) でヘリウムの流量を毎分 20～90mL として、10 分間程度通気する。

(注 28) パージガスやキャリア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等を充てんした精製管で精製する必要がある。

(注 29) 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が、この装置を用いないで検出ピーク幅を狭める機能を備えているスプリット導入装置等もある。冷却凝縮装置を使用する場合は、あらかじめ各成分のピーク形状や再現性について確認する。

(注 30) 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。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、4 に準じて操作をし、0.1 μ g/L が定量できる感度に調節しておく。内標準物質として、1,4-ジオキサン-d8 を用いる場合は、5 μ g/L が定量できる感度に調節しておく。

(注 31) 用いるカラムとしては、この他に内径 0.53mm 以上 (例えば、内径が 0.53～0.75mm、長さ 30～120m) のものも使用できる。

3 試料の採取及び保存

試料容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立てないように静かに採取容器に移し

入れ、気泡が残らないように満たして密栓する。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及び冷蔵する。試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する（注 32）。

（注 32）試料の採取及び保存において、揮発性有機化合物は、揮散、揮発等によって濃度に変化するので注意が必要である。揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、物質によっては揮発性有機化合物の濃度が急激に低下するものもある。

4 試験操作

（1）測定用試料の調製

試料の適量（0.5～25mL の一定量、例えば 5mL）を泡立てないようにパージ容器に全量ピペット等で静かに注入し、内標準液（1,4-ジオキサン-d8）を加えて 20µg/L となるようにし、測定用試料とする（注 33）。

（2）空試験液の調製

試料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 33）（注 34）。

（3）添加回収試験液の調製

パージ容器中の試料に 1,4-ジオキサン標準液を加えて 5～50µg/L とし、更に内標準液（1,4-ジオキサン-d8）を加えて 20µg/L となるようにして得られる液を添加回収試験液とする（注 33）（注 35）。

（4）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（例えば、40℃以下）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 36）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注 36）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。特有の質量数の例として、1,4-ジオキサンでは 88、58、内標準（1,4-ジオキサン-d8）では 96、64 がある（注 37）。

（d）保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

（e）1,4-ジオキサン及び内標準（1,4-ジオキサン-d8）のピーク面積比並びに内標準（1,4-ジオキサン-d8）の添加量から、あらかじめ 5 により作成した検量線を用いて、1,4-ジオキサンの量を求め、次式によって試料中の 1,4-ジオキサン濃度を計算する（注 38）。

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量 } (\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量 } (\mu\text{g})) / \text{試料量 } (\text{L})$$

(注 33) 装置によつては、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つて操作し、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 34) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

(注 35) 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を決める。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 36) 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 37) 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 38) 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-d8) の保持時間と一致し、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の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-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、0.25~250 $\mu\text{g/mL}$ の 1,4-ジオキサン標準液を調製する。

4 の (1) に従つて、試料と同量の水に 1,4-ジオキサン標準液を加えて 5~50 $\mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン-d8) を加えて 20 $\mu\text{g/L}$ となるようにする (注 35)。

これについて、試料と同様にパージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1,4-ジオキサン及び内標準 (1,4-ジオキサン-d8) の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

第3 ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

1 試薬

(1) 第2の1の(1)に掲げる水

(2) 塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150 に定めるもの

(3) 第2の1の(2)に掲げるメタノール

(4) 第2の1の(3)に掲げる 1,4-ジオキサン

(5) 第2の1の(4)に掲げる 1,4-ジオキサン標準原液 (1g/L)

- (6) 第2の1の(5)に掲げる1,4-ジオキサン標準液(100mg/L)
- (7) 第2の1の(6)に掲げる内標準原液(1g/L)
- (8) 第2の1の(7)に掲げる内標準液(10mg/L)

2 器具及び装置

- (1) 第2の2の(1)に掲げる試料容器
- (2) ヘッドスペース装置(注39)

- (a) バイアル

試料10~100mLを入れたとき、15~60%の空間が残る、同形で同じ容量のガラス製容器であつて、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(あらかじめ日本工業規格K0557に規定するA2又はA3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。)

- (b) バイアル用ゴム栓

バイアルを密栓できるもの(注40)

- (c) 四ふつ化エテン樹脂フィルム

厚さ50µm程度(注41)の四ふつ化エテン樹脂フィルム又は同等の性能をもつもので、バイアルとバイアル用ゴム栓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

- (d) 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

- (e) 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

- (f) 恒温槽

25~70℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調整でき、30~120分間保持できるもの

- (g) ガスタイトシリンジ

容量20~5000µLの適当な容量のもので、気密性の高いもの(注42)

- (3) ガスクロマトグラフ質量分析計(注43)

- (a) ガスクロマトグラフ

- (ア) 第2の2の(3)の(a)の(ア)に掲げるキャピラリーカラム

- (イ) 第2の2の(3)の(a)の(イ)に掲げるキャリアーガス

- (ウ) カラム槽昇温プログラムは第2の2の(3)の(a)の(ウ)による。

- (エ) インターフェース部は第2の2の(3)の(a)の(エ)による。

- (オ) 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(注44)。

- (カ) 試料導入部

温度を150~250℃に保つことができるもの

(b) 第2の2の(3)の(b)に掲げる質量分析計

(注 39) 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 40) 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。

(注 41) 厚さが 50 μm 程度でない場合、長時間では揮散することがある。

(注 42) ヘッドスペースからの試料の採取及びキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてシリンジ方式、ループ方式及び圧力バランス方式がある。また、トラップ機能を有する装置の場合、トラップ管による導入も可能である。その場合、ヘッドスペース装置の最適条件は、吸着剤の種類、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き、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

(注 43) 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。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、4に準じて操作をし、0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ が定量できる感度に調節しておく。内標準物質として1,4-ジオキサン-d8を用いる場合は、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ が定量できる感度に調節しておく。

(注 44) 導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

3 試料の採取及び保存は、第2の3に定める方法による。

4 試験操作

(1) 測定用試料の調製

(a) バイアルに試料 10mL につき塩化ナトリウム 3 g を加える (注 45)。

(b) 試料の適量 (10~100mL の一定量、例えば 10mL) (注 46) を泡立てないようにバイアルに全量ピペット等で静かに注入し、内標準液 (1,4-ジオキサン-d8) を加えて 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにし、測定用試料とする。

(c) 直ちに四ふつ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓をし、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、25~70 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で設定した恒温槽で、30~120 分間静置する。

(2) 空試験液の調製

試料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 47)。

(3) 添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に 1,4-ジオキサン標準液を加えて 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ とし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン-d8) を加えて 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにして得られる液を添加回収試験液とする (注 46) (注 48)。

(4) 分析

- (a) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ（注 49）を用いて気相の一定量を採り、直ちに2の（3）の（a）の（オ）の試料導入方法によつてガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。
- (b) 質量数による測定は、第2の4の（4）の（c）に掲げる方法による。
- (c) 保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。
- (d) 試料中の1,4-ジオキサン濃度の計算は、第2の4の（4）の（e）に掲げる方法による。

(注 45) 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、試料採取量を変えた場合は、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。

(注 46) バイアル中の気相の割合が15～60%になるように試料又は水を採取する。

(注 47) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

(注 48) 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を決める。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 49) 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽の温度が30℃以上の場合、バイアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、1～500µg/mLの1,4-ジオキサン標準液を調製する。

4の（1）に従つて、試料と同量の水に1,4-ジオキサン標準液を加えて5～50µg/Lとし、更に内標準液（1,4-ジオキサン-d8）を加えて20µg/Lとなるようにする。

これについて、試料と同様にヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1,4-ジオキサン及び内標準（1,4-ジオキサン-d8）の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

備考

1 第2の方法は、日本工業規格 K0125 の「5.1 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の1,4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、同時分析が可能である（ただし、揮発性の高い塩化ビニルは除く。）。また、1,4-ジオキサンについて、装置の感度が十分得られない場合に、パージ時間を長くすることにより対応することがあるが、これにより、他の揮発性有機化合物がトラップ管から破過したり、トラップ管充てん剤が水分の影響を受けたりするおそれがあるので

注意する。

- 2 第3の方法は、日本工業規格 K0125 の「5.2 ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の 1,4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、同時分析が可能である（ただし、揮発性が高い塩化ビニルは除く。）。
- 3 これらの測定法の定量下限は、いずれも $5\mu\text{g}/\text{L}$ である。
- 4 ここで示す商品は、これら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。
- 5 この測定方法における用語の定義その他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。

海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥に係る 1,4-ジオキサンの検定方法
(溶媒抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法)

1 試薬

「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 号) 付表第 7 に定めるもの

2 器具及び装置

(1) バイアル

ガラス製で、試料 5g 及びメタノール 10mL を入れ超音波抽出できる容量があり、密栓できるもの

(2) ガラス製注射筒

容量 5mL のもの

(3) カートリッジ型 ODS 充填カラム

あらかじめメタノール 10mL 及び水 20mL で洗浄したもの

(4) カートリッジ型陰イオン交換樹脂充填カラム

あらかじめ 0.2mol/L 水酸化ナトリウム 10mL、水 20mL 及びメタノール 20mL で洗浄したもの

(5) カートリッジ型陽イオン交換樹脂充填カラム

あらかじめ 1mol/L 塩酸 10mL、水 20mL 及びメタノール 20mL で洗浄したもの

(6) マイクロシリンジ

容量 1 μ L 以上 10 μ L 以下であって液体用のもの

(7) ガスクロマトグラフ質量分析計

次の条件を満たすもの又はこれと同等以上の分離能、定量精度を有するもの

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム (注 1)

内径 0.2~0.32mm、長さ 25~120m 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) キャリヤーガス

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

(ウ) 試料導入方法

1 対 10 のスプリット比で導入できるもの

(エ) 試料導入部温度

150～250℃

(オ) 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 2 分間保ち、毎分 3℃で 100℃まで昇温した後に、毎分 30℃で 220℃まで昇温をし、4 分間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 1) 夾雑物質の影響がある場合、シアノプロピルメチルポリシロキサンを被覆したもので分離できることがある。

3 試験操作 (注 2)

(1) 試料の取扱い

別表第二 (三) イに準じて取り扱う。

(2) 試料の作成

別表第三 (三) ロに準じて取り扱う。

(3) 検定操作

(a) 試料 5g をバイアルに正確に計り取り、これに内標準液適量とメタノール 10mL を加えて密栓する。(注 3) (注 4)

(b) 30 秒程度振り混ぜた後、超音波洗浄器の洗浄槽に入れ、10 分間抽出し、静置する。

(c) 上澄みのメタノール層 5mL (注 5) をカートリッジ型 ODS 充填カラムに通し、精製する。

(d) (c) の精製液 4mL を連結したカートリッジ型陰イオン交換樹脂充填カラム及び陽イオン交換樹脂充填カラムに通し、精製する。

(e) (d) の精製液の一定量 (例えば 1μL) をマイクロシリンジを用いてとり、直ちにガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。

(f) 1,4-ジオキサン及び 1,4-ジオキサン-d8 の保持時間、定量用質量数及び確認用質量数 (注 6) のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。(注 7)

(g) 検量線から 1,4-ジオキサンの重量を求める。

(h) 空試験として、バイアルに内標準液適量とメタノール 10mL を加えて密栓した後に (b) から (f) までの操作を行い、検液の測定結果を補正する。

(注 2) 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% 以下であることを確認する。

(注3) 試料が固まっている場合にはガラス棒を用いて破砕すること。

(注4) (3) (e) でガスクロマトグラフ質量分析計に導入する検液 1mLにつき、1,4-ジオキサン-d8 が 0.5 μ g を含むように調整する。

(注5) 所定量の上澄み液が得られない場合は、遠心分離を行うことにより、上澄み液を得る。

(注6) 定量用質量数及び確認用質量数の例として、1,4-ジオキサンでは 88、58、1,4-ジオキサン-d8 では 96、64 がある。

(注7) 検量線の上限を超える場合には、(3) (c) で加えるメタノールの量を増やす。

4 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準原液を段階的に取り、内標準原液を加えてメタノールで希釈する (注8)。

この溶液を用いて3の(3)の(e)及び(f)の操作を行い、1,4-ジオキサン及び内標準の含有量比とピーク面積比との関係線を作成する。検量線の作成は、資料測定時に行う。

(注8) この溶液 1mLにつき、1,4-ジオキサンを 0.025~0.5 μ g、1,4-ジオキサン-d8 を 0.5 μ g 含むように調整する。

備考

この検定方法における用語その他の事項でこの検定方法に定めのないものについては、日本工業規格に定めるところによる。