

平成29年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均質に調製された環境試料を指定された方法又は任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、①全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、②参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、③各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

2. 分析対象項目

(1) 基本精度管理調査(注)

a. 模擬排水試料（一般項目分析用）

試料中のCOD、BOD、ふっ素、ほう素、及びTOCの5項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 模擬排ガス試料（窒素酸化物等分析用）

試料中の窒素酸化物（NO_x）及び硫黄酸化物（SO_x）を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高等精度管理調査(注)

a. 模擬水質試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中の1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタンの5項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外の1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンの7項目については参照項目として測定対象とする（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとする）。

参加機関は最低1項目以上の詳細項目を選択し、分析を行う。

(注)本調査は、平成28年度環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」（平成28年5月23日）に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

具体的には、環境測定分析機関において分析の頻度が高い項目等を中心とした試料を優先的に実施する基本精度管理調査（1試料）、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する高等精度管理調査（1試料）、前年度の調査結果を踏まえた追跡調査を実施する必要がある場合又は緊急に調査を行う必要がある場合等において追加して実施する調査（1試料）としている。

平成28年度の調査に関する主な選定理由等は、次の表のとおりである。

項目	主な選定理由
「基本精度管理調査」 模擬排水試料 ：一般項目 COD BOD ふっ素 ほう素 TOC	<ul style="list-style-type: none"> ・参加機関からの要望の多い試料・項目である。 ・COD、BOD、ふっ素及びほう素については、排水基準値が設定され、「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」に規定されている。 ・TOCについては、JIS K 0102（工場排水試験方法）等に分析方法が規定されており、分析されることが多い。
「基本精度管理調査」 模擬排ガス試料 ：窒素酸化物（NOx） 硫黄酸化物（SOx）	<ul style="list-style-type: none"> ・参加機関からの要望の多い試料・項目である。 ・大気汚染防止法の排出基準項目であり、排出基準が設定されている。
「高等精度管理調査」 模擬水質試料 ：揮発性有機化合物 詳細項目：5 参照項目：7	<ul style="list-style-type: none"> ・高度な分析技術を要する測定項目である。 ・すべての項目について、水質環境基準項目に設定され、基準値及び測定方法が規定されている。 ・1,2-ジクロロエチレン（シス体及びトランス体の和）、1,4-ジオキサン、が近年地下水環境基準項目に追加されている。1,2-ジクロロエチレン（トランス体）及び1,2-ジクロロプロパンは公共用水域の要監視項目である。 ・水質試料中の多くの揮発性有機化合物で一斉分析が普及してきていることから、昨年度の調査結果及び過去の調査実績を踏まえて、精度の確認を行う。

3. 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料 1	模擬排水試料 (一般項目分析用)	ポリエチレン製瓶 (1000 mL)	1	水溶液
共通試料 2	模擬排ガス試料 (窒素酸化物等分析用)	プッシュ缶 (約7 L)	1	窒素バランスのガス
共通試料 3	模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)	ガラス製瓶 (約267 mL)	1	水溶液

4. 分析方法

共通試料 1（一般項目）については、「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」（平成49年環境省告示第64号。以下、「排水基準告示」という）に定める方法により分析する。ただし、TOCについては、JIS K 0102（工場排水試験方法）に定める方法により分析する。

共通試料 2については、窒素酸化物（NOx）は「JIS K 0104（排ガス中の窒素酸化物分析方法）」、硫黄酸化物（SOx）は「JIS K 0103（排ガス中の硫黄酸化物分析方法）」により分析する。

共通試料 3（揮発性有機化合物の分析）については、「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和46年環境庁告示第59号。以下、「水質環境基準告示」という）又は地下水の水質

汚濁に係る環境基準について（平成9年環境庁告示第10号。以下、「地下水環境基準告示」という）に定める方法により分析する。要監視項目の1,2-ジクロロプロパンについては、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年4月、環水規第121号、環境庁水質保全局水質規制課。以下、「要監視項目測定方法」という）に定める方法により分析する。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 模擬排水試料(一般項目分析用)

分析方法	COD	BOD (溶存酸素の測定)	ふっ素	ほう素	TOC
滴定法	○	(○: よう素滴定法 : ミラ変法)			
イオン電極法	○	(○: 隔膜電極法)	○		
光学式分析法		○			
吸光光度法			○	○	
フタリオン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法			○		
メレンブルー吸光光度法				○	
アゾメチンH吸光光度法				○	
イオンクロマトグラフ法	○		○		
流れ分析法			○		
ICP発光分光分析法	○			○	
ICP質量分析法	○			○	
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法					○1
燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法					○1

(注) ○ : 排水基準告示に規定する方法

○1 : JIS K 0102 に規定する方法

(2) 排ガス試料(窒素酸化物等分析用)

分析方法		NOx	SOx
イオンクロマトグラフ法		○	○
滴定法	沈殿滴定法 (アルセナゾⅢ法)		○
	沈殿滴定法 (トリン法)		○
	中和滴定法		○
比濁法 (光散乱法)			○
吸光光度法	亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (Zn-NEDA法)	○	
	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (NEDA法)	○	
	フェノールジスルホン酸吸光光度法 (PDS法)	○	

(注) ○ : JIS K 0103又はJIS K 0104に定める方法

(3) 模擬水質試料(揮発性有機化合物分析用)

対象項目	トランス-1, 2-ジクロロエチレン	1, 1, 1-トリクロロエタン 1, 1, 2-トリクロロエタン トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	1, 1-ジクロロエチレン ジクロロメタン シス-1, 2-ジクロロエチレン ヘンゼン 1, 2-ジクロロプロパン*	1, 2-ジクロロエタン	1, 4-ジオキサジン
分析方法					
PT-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
HS-GC/MS	○1	○1, 2	○1, 2	○1, 2	○1, 2
PT-GC (ECD)	○1	○1, 2		○1, 2	
PT-GC (FID)			○1, 2	○1, 2	
HS-GC (ECD)		○1, 2			
溶媒抽出-GC (ECD)		○1, 2			
固相抽出-GC/MS					○1, 2

(注) 斜体の項目は参照項目

○1：地下水環境基準告示に規定する方法

○2：水質環境基準告示に規定する方法

*：要監視項目測定方法に規定する方法

PT-GC/MS：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、HS-GC/MS：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

PT-GC (ECD)：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

PT-GC (FID)：パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(水素炎イオン化検出器)法

HS-GC (ECD)：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

溶媒抽出-GC (ECD)：溶媒抽出-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法

固相抽出-GC/MS：活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
排水試料			
COD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)	排水基準告示	
BOD	160 mg/L (日間平均 120mg/L)		
ふっ素	8 mg F/L(海域以外) 15 mg F/L(海域)		
ほう素	10 mg B/L(海域以外) 230 mg B/L(海域)		
TOC	—		
排ガス試料			
NOx	例えば250ppm(廃棄物焼却炉、連続炉、4万m ³ 以上)	JIS K 0104に定める方法	
SOx	量規制 (K値規制)	JIS K 0103に定める方法	
模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)			
ジクロロメタン	0.02 mg/L	水質環境基準告示又は地下水環境基準告示に規定する方法	
1, 2-ジクロロエタン	0.004 mg/L		
1, 1-ジクロロエチレン	0.1 mg/L		
シス-1, 2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L		
1, 2-ジクロロエチレン (シス体及びトランス体)	0.04 mg/L (地下水のみ)		
1, 1, 1-トリクロロエタン	1 mg/L		

項目	基準値等	測定方法	備考
<i>1, 1, 2-トリクロロエタン</i>	<i>0.006 mg/L</i>		
<i>トリクロロエチレン</i>	<i>0.01 mg/L</i>		
<i>テトラクロロエチレン</i>	<i>0.01 mg/L</i>		
<i>ベンゼン</i>	<i>0.01 mg/L</i>		
<i>1, 4-ジオキサン</i>	<i>0.05 mg/L</i>		
<i>1, 2-ジクロロプロパン</i>	<i>0.06 mg/L (要監視項目)</i>	要監視項目測定方法に 規定する方法	

(注) 斜体の項目は参照項目

5. 分析実施上の注意

(1) 分析用試料の作成方法等

① 共通試料 1 (一般項目分析用、模擬排水試料：水溶液試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

BOD測定については必ず植種する。

② 共通試料 2 (窒素酸化物等分析用、模擬排ガス試料：ガス試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、暗所に保存する。但し、その場合も試料受取後 1 週間以内の測定を推奨する。

③ 共通試料 3 (揮発性有機化合物分析用、模擬水質試料：水溶液試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

(2) 分析結果の表示

・ 共通試料 1については、試料 1 Lあたりのmg (mg/L)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する。

・ 共通試料 2については、試料ガス中の窒素酸化物 (NOx) 又は硫黄酸化物 (SOx) の体積濃度 (volppm)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する (注)。

・ 共通試料 3については、試料 1 リットルあたりの揮発性有機化合物のmg (mg/L)として算出する。分析結果は、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する。

(注) 標準状態 (0℃、101.32kPa) における試料ガス1m³あたりの分析対象物質のcm³とする (乾きガス量で求める)。

(3) 測定回数(注)

共通試料 1の分析については、測定回数3回とする。すなわち、同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。

共通試料 2 及び 3の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の分析結果を報告する。ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告する (「6. 報告書記入に当たっての留意点」参照)。

(注) 「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数とする。共通試料 2 は基本精度管理調査であるが、試料量が少ないため測定回数 1 回以上 5 回以内とする。

(4) 一般項目の分析方法（共通試料1）

共通試料1（模擬排水試料）については、上記(3)に示したように同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。なお、この試料の分析対象項目は、ほう素を除いて公共用水域の水よりも高濃度に調製しており、例えば、BOD等の測定に際しては、送付した共通試料1を10倍以上希釈したものを分析試料とし、そこから規定の希釈を行って分析を行うことを想定した試料量としている。そのため、5項目の全てを分析する場合等、試料の分取量については注意する

また、この試料は微生物が含んでいないと想定されるので、BDO分析時には必ず植種する。

(5) 窒素酸化物等の分析方法（共通試料2）

共通試料2（模擬排ガス試料）は、プッシュ缶に入った窒素ベースのガス試料であり、試料量は約7リットル（加圧状態）である。NO_xとSO_xの2項目の分析であり、試料分取量に注意する（試料中のNO_xは50～250volppm、SO_xは50～250volppmであり、試料分取量の参考とする）。

プッシュ缶から試料を採取する方法については、推奨方法2.1及び2.2を参考とする。

(6) 揮発性有機化合物の分析方法（共通試料3）

共通試料3（模擬水質試料）については、分析対象項目を揮発性有機化合物として容器をほぼ満水（充填率99%以上）にし、密栓した試料である。衝撃等で採取容器が破損する恐れがあるため、取扱いには十分注意が必要である。また、試料到着後は、速やかに分析を実施する必要がある。その操作においては、揮散消失及び汚染に十分注意する。

分析方法については、「水質環境基準告示」又は「地下水環境基準告示」に定める方法に従う。なお、分析方法の詳細は、推奨方法3を参照する。

(7) その他

分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。

また、ホームページに掲載されている過年度の調査報告書や説明会資料等における分析方法の留意事項等（注）も参考とする。

（注）本調査対象項目の調査実施年度

COD及びTOC：平成26年度、平成23年度、BOD及びふっ素：平成23年度、ほう素：平成17年度等
NO_x及びSO_x：平成19年度、揮発性有機化合物：平成28年度 等

情報掲載サイト

調査結果報告書 <https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/report/index.html>

調査結果説明会 <https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/explanation/index.html>

ブロック会議 <https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/block/index.html>

6. 報告書記入に当たっての留意点

分析結果等については、「分析結果報告書」に記入する。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

ホームページへの記入が難しい場合には、用紙へ記入する。この場合も、ホームページへの記入方法を参考として記入する。

また、ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、用紙へ記入する。

7. 提出書類(注1)

(1) 分析結果報告書

- 分析結果報告書 [1] 模擬排水試料 (COD)
- 分析結果報告書 [2] 模擬排水試料 (BOD)
- 分析結果報告書 [3] 模擬排水試料 (ふっ素)
- 分析結果報告書 [4] 模擬排水試料 (ほう素)
- 分析結果報告書 [5] 模擬排水試料 (TOC)
- 分析結果報告書 [6] 模擬排ガス試料 (NOx)
- 分析結果報告書 [7] 模擬排ガス試料 (SOx)
- 分析結果報告書 [8] 模擬水質試料 (揮発性有機化合物)

(2) チャート類 (原子吸光のチャート、GC/MSのSIMクロマトグラム等) (注2)

試料と標準液の両方を提出する。

- ・ 試料については、分析対象項目ごとに1回目のチャート類 (SIMクロマトグラム等) を提出する。
- ・ 標準液についても、分析対象項目ごとに繰り返し測定している場合には1回目を提出する。

【提出頂きたいチャート類の例】

○ 共通試料3 (揮発性有機化合物用試料)

(1) TICのクロマトグラム (ピークに化合物名を記入したもの)

- ① 検量線用標準液 (検量線の真ん中あたりの濃度のもの)
- ② 共通試料
- ③ 操作ブランク試料

(2) イオンクロマトグラム (対象項目及び内標準の定量イオン及び確認イオン)

- ① 検量線用標準液
- ② 共通試料
- ③ 操作ブランク試料

(3) 検量線 (注2)

x-y軸の数値、単位が読み取れるもの。

(4) フローシート (注2)

「推奨方法」と異なる方法を用いた場合は、分析のフローシートを提出する。

(注1) (1)分析結果報告書をホームページで作成した場合にも、(2)～(4)を提出する。(2)～(4)はすべてホームページから提出できる。(2)～(4)とも「A4サイズ」とし、ホームページからは「PDF」、「エクセル」、「ワード」、「一太郎」、「JPEG」等として提出できる。

(注2) 模擬水質試料 (揮発性有機化合物) における参照項目については、提出は必須では無い。

8. 提出期限（注）

- ・ホームページへ記入：平成29年 9月 6日（水）
- ・用紙へ記入：平成29年 8月30日（水）（必着）

（注）分析結果報告書をホームページで作成した場合には、チャート類、検量線等の提出期限は提出方法（ホームページ、郵送等）に関わらず、上記の「ホームページへ記入」の期日となる。

9. 提出書類の送り先及び本調査に関する問合せ先

(1) 提出書類の送り先

〒210-0828 川崎市川崎区四谷上町10-6
（一財）日本環境衛生センター 環境科学部
担当者 鹿島、佐々木 TEL 044-287-0766

(2) 問合せ先

本調査に関する問合わせは、本調査のホームページ「<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」の「お問い合わせ」からお願いします。なお、上記の「提出書類の送り先」も可能です。

10. その他

- (1) 各機関の分析結果（分析条件別の回答数や平均値・室間精度等の統計量の算出根拠として該当するデータ、分析条件を〇〇とした回答が多い等の文章表現も含む）は公表（結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表）します。
- (2) 分析結果については、計算間違いや記入間違い、単位間違い等がないように注意してください。
- (3) ホームページにより報告書を作成してください。ホームページからの作成が難しい場合には用紙による記入も可能ですが、ホームページと用紙へ記入する場合の分析結果報告書等の書類の提出期限が異なりますので注意してください。
- (4) 極端な分析結果を報告された場合には、その原因究明のためのアンケート調査を実施しますので、ご了承ください。
- (5) 「ホームページによる分析結果報告書の作成方法に関するアンケート」を実施していますので、ご協力をお願いします。記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入してください。
- (6) ホームページ「<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」は、分析結果報告書等の作成の他、本調査に関することや関連事項を掲載していますので、ご利用ください。

平成29年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 模擬排水試料（一般項目の分析）

分析対象項目は、COD、BOD、ふっ素、ほう素及びTOCの5項目である。

1. 1 COD

JIS K 0102の17による。

1. 2 BOD

JIS K 0102の21による。

1. 3 ふっ素

(1) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

JIS K 0102の34.1による。

(2) イオン電極法

JIS K 0102の34.2による。

(3) イオンクロマトグラフ法

JIS K 0102の34.1 c)（注(6)第3文を除く。）に定める方法及び水質環境基準告示付表6に掲げる方法

(4) 流れ分析法

JIS K 0102の34.4による。

1. 4 ほう素

(1) メチレンブルー吸光光度法

JIS K 0102の47.1による。

(2) アゾメチンH吸光光度法

JIS K 0102の47.2による。

(3) ICP 発光分光分析法

JIS K 0102の47.3による。

(4) ICP 質量分析法 194

JIS K 0102の47.4による。

1. 5 TOC

(1) 燃焼酸化-赤外線式TOC分析法

JIS K 0102の22.1による。

(2) 燃焼酸化-赤外線式TOC自動計測法

JIS K 0102の22.2による。

2. 模擬排ガス試料（窒素酸化物等の分析）

分析対象項目は、窒素酸化物（NO_x）及び硫黄酸化物（SO_x）の2項目である。

2. 1 窒素酸化物（NO_x）

試料ガスはプッシュ缶に充てんされ、窒素ベースとなっており、試料量は約7リットル（加圧状態）である。プッシュ缶から試料を採取する場合には、プッシュ缶に付属のノズルを付けて行うことができる。例えば、プッシュ缶にノズルを付けて、試料ガスを容器（例えば、テドラーバッグ）に移す（注1）。

試料溶液を調製して分析する方法（真空フラスコ又は注射筒で調製する方法）の例を以下に示す。

- (a) 試料ガスをJIS K 0104の6.1「真空フラスコ法」又は6.2「注射筒法」に準じて採取し、分析用試料溶液を調製する（注2）。
- (b) 分析用試料溶液中の硝酸イオン（又は亜硝酸イオン）の濃度を下記の（1）～（4）の方法で測定する。
- (c) 試料ガス中のNO_xの体積濃度（volppm）を算出する（注3）。

（1）亜鉛還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（Zn-NEDA法）

JIS K 0104の7.1による。

（2）ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（NEDA法）

JIS K 0104の7.2による。

（3）イオンクロマトグラフ法

JIS K 0104の7.3による。

（4）フェノールジスルホン酸吸光光度法（PDS法）

JIS K 0104の7.4による。

(注1) ノズル以外の導管等を使用する場合には、吸着の少ないものを使用する。また、事前に容器中に少量の試料ガスを入れて排出した後に試料ガスを容器に入れる等の操作を行い、試料ガスを容器に移すときには組成が変わらないように注意する。なお、直接採取できるのであれば、容器に移す必要はない。

(注2) 適用する分析方法、分析用試料溶液を調製方法（真空フラスコ法又は注射筒法）等により、試料ガスの分取量などの調製方法は異なる（JIS K 0104の6を参照する）。ただし、JIS K 0104の6のとおり、分析用試料溶液の調製方法では、オゾン又は酸素を用いて試料ガス中の一酸化窒素を酸化させる（NEDA法を除く）。また、試料中のNO_xは50～250volppmであり、試料ガスの分取量の参考とする。

(注3) 標準状態（0℃、101.32kPa）における試料ガス1 m³あたりの分析対象物質のcm³とする（乾きガス量で求める）。

2. 2 硫黄酸化物 (SO_x)

試料ガスは1リットルのプッシュ缶に充てんされ、窒素ベースとなっており、試料量は約7リットル（加圧状態）である。プッシュ缶から試料を採取する場合には、付属のノズルを付けて行うことができる。

試料溶液を調製して分析する方法（吸収瓶を用いて調製する方法）の例を以下に示す。

- (a) プッシュ缶にノズルを付けて、試料ガスを容器（例えば、テドラーバッグ）に移す（注1）。
- (b) 試料ガスの一定量（例えば1リットル）をJIS K 0103に定める吸収液（過酸化水素水）に吸収させる（注2）。
- (c) 吸収液を全量フラスコに移し、水を標線まで加えて、分析用試料溶液とする（注2）。
- (d) 分析用試料溶液中の硫酸イオン (SO₄) の濃度を下記の（1）～（5）の方法で測定する。
- (e) 試料ガス中のSO_xの体積濃度（volppm）を算出する（注3）。

（1）イオンクロマトグラフ法

JIS K 0103の7.1による。

（2）沈殿滴定法（アルセナゾⅢ法）

JIS K 0103の7.2による。

（3）沈殿滴定法（トリン法）

JIS K 0103の付属書Aの6.2による。

（4）比濁法（光散乱法）

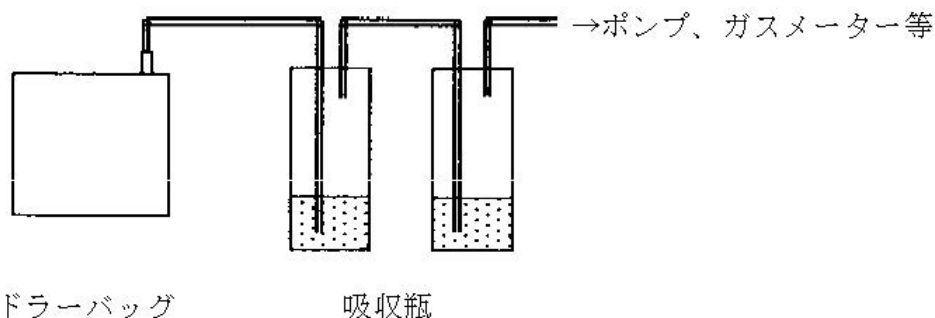
JIS K 0103の付属書JAの4.2による。

（5）中和滴定法

JIS K 0103の付属書JBの4.2による。

(注1) ノズル以外の導管等を使用する場合には、吸着の少ないものを使用する。また、事前に容器中に少量の試料ガスを入れて排出した後に試料ガスを容器に入れる等の操作を行い、試料ガスを容器に移すときには組成が変わらないように注意する。なお、直接採取できるのであれば、容器に移す必要はない。

(注2) 適用する分析方法により、試料の分取量、吸収液の濃度・量、全量フラスコの容量等は異なる（JIS K 0103を参照する）。例えば、試料の入ったテドラーバッグに吸収瓶（2個）、ポンプ、ガスマーター等を接続する。ポンプで吸引してSO_xを吸収液に吸収させ、ガスマーターによりガス量（試料ガスの分取量）を読む。なお、試料中のSO_xは50～250volppmであり、試料ガスの分取量の参考とする。



(注3) 標準状態（0℃、101.32kPa）における試料ガス1 m³あたりの分析対象物質のcm³とする（乾きガス量で求める）。

3. 模擬水質試料（揮発性有機化合物の分析）

分析対象項目は、詳細項目が1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタンの5項目、参照項目が1,1,1-トリクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,4-ジオキサン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンの7項目である。

3. 1 トランス-1,2-ジクロロエチレン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法 (PT-GC(ECD))

JIS K 0125の5.3.1による。

3. 2 1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法 (PT-GC(ECD))

JIS K 0125の5.3.1による。

(4) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法 (HS-GC(ECD))

JIS K 0125の5.4.1による。

(5) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法 (溶媒抽出-GC(ECD))

JIS K 0125の5.5による。

3. 3 1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス-1,2-ジクロロエチレン、ベンゼン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(水素炎イオン化検出器)法 (PT-GC(FID))

JIS K 0125の5.3.2による。

3. 4 1,2-ジクロロエタン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法 (PT-GC(ECD))

JIS K 0125の5.3.1による。

(4) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ(水素炎イオン化検出器)法 (PT-GC(FID))

JIS K 0125の5.3.2による。

3.5 1,4-ジオキサン

3.5.1 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)

1 試薬

(1) 水

日本工業規格 K 0557 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 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 100mg 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)

(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-d₈ 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)

(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-ブロモフルオロベンゼン 100mg 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 μL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(1,000 mg/Lメタノール溶液)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 0.25 mm、長さ 30 m 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 99.9999 vol% 以上）であつて線速度を毎秒 40 cm 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 500 mL 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 200 mL（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 10 mL 以下で通過させる（注 12）。次に、水 10 mL 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 200 mL 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 200 mL 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）。

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

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 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 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 $\pm 20\%$ 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 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0～100 μL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 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-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。

3. 5. 2 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

1 試薬

(1) 水

日本工業規格 K 0557 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 K 8891 に定めるもの（注 18）

(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 19）（注 20）

(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 19）

(6) 内標準原液 (1 g/L)

1,4-ジオキサン-d₈ 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 19）（注 20）

(7) 内標準液 (10 mg/L)

メタノールを 50～90 mL 程度入れた 100 mL 全量フラスコに、内標準原液 1 mL を採り、メタノールで 100 mL 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ブルに移し、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

40～250 mL のガラス製容器でねじふた付のもの（あらかじめ日本工業規格 K 0557 に規定する A2 又は A3 の水で洗浄した後、 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。放冷後、キャップを強く締め、汚染のない場所に保管する。ねじふたは、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

0.5～25 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（あらかじめ日本工業規格 K 0557 に規定する A2 又は A3 の水で洗浄した後、 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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 $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 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 0.5～5 mm、長さ 50～305 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 $177 \sim 250 \mu\text{m}$ 又は $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）、活性炭（粒径 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）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（使用に先立つてヘリウムを毎分 20～90 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 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 $5 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 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 $180 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 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 99.9999 vol% 以上）又は窒素（日本工業規格 K 1107 に規定する高純度窒素 1 級）（注 28）であつて、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 29）

内面に不活性処理を施した内径 0.53 mm のステンレス管、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°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°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 0.2~0.32 mm、長さ 25~120 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°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 分間保ち、毎分 2~10°C で 230°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°C 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°C 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 μm 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つて洗浄し、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°C) でヘリウムの流量を毎分 20~90 mL とし、10 分間程度通気する。

(注 28) 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、 $0.1 \mu\text{g/L}$ 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- d_8 を用いる場合は、 $5 \mu\text{g/L}$ 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 $0.53\sim 0.75\text{mm}$ 、長さ $30\sim 120\text{m}$) 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°C 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が増減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 ($0.5\sim 25\text{mL}$ 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- d_8) を加えて $20 \mu\text{g/L}$ 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 $5\sim 50 \mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン- d_8) を加えて $20 \mu\text{g/L}$ 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°C 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- d_8) 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、次式によつて試料中の1,4-ジオキサン濃度を計算する (注38)。

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

- (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 μg/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 μg/Lとし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン-d₈) を加えて20 μg/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-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。

3. 5. 3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

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 K 8150 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 (1 g/L)

- (6) 第2の1の(5)に掲げる1,4-ジオキサン標準液 (100 mg/L)
- (7) 第2の1の(6)に掲げる内標準原液 (1 g/L)
- (8) 第2の1の(7)に掲げる内標準液 (10 mg/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10~100 mL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 K 0557 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50 μm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20~5000 μL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

- (オ) 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

- (カ) 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 $\mu\text{g/L}$ 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- d_8 を用いる場合は、5 $\mu\text{g/L}$ 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 10 mL につき塩化ナトリウム 3 g を加える (注 45)。
- (b) 試料の適量 (10~100 mL の一定量、例えば 10 mL) (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- d_8) を加えて 20 $\mu\text{g/L}$ 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°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 $\mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン- d_8) を加えて 20 $\mu\text{g/L}$ 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っ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、1～500 $\mu\text{g/mL}$ の 1,4-ジオキサン標準液を調製する。

4の(1)に従って、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- d_8) を加えて 20 $\mu\text{g/L}$ 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- d_8) 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

- 第 2 の方法は、日本工業規格 K 0125 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。
- 第 3 の方法は、日本工業規格 K 0125 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。))。
- これらの測定法の定量下限は、いずれも 5 $\mu\text{g/L}$ である。
- 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。
- 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。