

排水水等に係る 1, 4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの検定方法について

1, 4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーの検定方法について、排水規制及び地下浸透規制の項目追加の検討状況を踏まえ、他の揮発性有機化合物との同時分析の可能性も考慮し、その方法を検討したところ、以下の通りとすることが適当である。

1. 検定方法について

(1) 1, 4-ジオキサンの検定方法

排水水及び特定地下浸透水に係る 1, 4-ジオキサンの検定方法については、1, 4-ジオキサンが公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準に設定された際に規定された測定方法（「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和 46 年 12 月 28 日環境庁告示 59 号（最終改正：平成 21 年 11 月 30 日（環境省告示 78 号））、以下「環境基準告示」という。）付表 7 及び「地下水の水質汚濁に係る環境基準について」（平成 9 年 3 月 13 日環境省告示第 10 号（最終改正：平成 21 年 11 月 30 日（環境省告示第 79 号））、以下「地下水環境基準告示」という。）別表に掲げる方法に加え、他の揮発性有機化合物との同時分析（揮発性の高い塩化ビニルモノマーを除く）が可能な別紙付表 1 第 1 及び第 2 に掲げる方法によることが適当である。

なお、別紙付表第 1 及び第 2 に掲げる方法については、環境基準告示別表 1 及び地下水環境基準告示別表の測定方法として追加する予定である。

(2) 塩化ビニルモノマーの検定方法の追加

また、1, 4-ジオキサンの検定方法の検討と併せ、「水質汚濁防止法に基づく排水水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について（第 1 次報告）」（平成 23 年 2 月）（以下「第 1 次報告」という。）において地下浸透規制の項目として追加された塩化ビニルモノマーとの同時分析の可能性について検討したところ、塩化ビニルモノマーは揮発性の高さから、1, 4-ジオキサンとの同時分析は困難であった。

しかしながら、検討過程において、塩化ビニルモノマーは、別紙付表 2 に掲げる方法によっても、第 1 次報告において示した測定方法と同程度の精度での検定が可能であり、また、1, 4-ジオキサンを除く他の揮発性有機化合物との同時分析が可能であることから、この方法を特定地下浸透水に係る検定方法として追加することが適当である。

なお、この方法については、地下水環境基準告示別表の測定方法として追加する予定である。

表1 排水水及び特定地下浸透水に係る検定方法の概要

項 目	検 定 方 法
1, 4-ジオキサン	・<u>環境基準告示付表7及び地下水環境基準別表に掲げる方法</u> <u>活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法</u> ・<u>別紙付表1第1に掲げる方法</u> <u>ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法</u> ・<u>別紙付表1第2に掲げる方法</u> <u>ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法</u>
塩化ビニルモノマー (特定地下浸透水に係 る検定方法)	・地下水環境基準告示付表に掲げる方法 ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法 ・<u>別紙付表2に掲げる方法</u> <u>ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法</u>

※下線が、今回新規又は追加する方法。

2. 検定方法の検討概要

環境省では、パブリックコメント等において採用の要望が多かったページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法（1, 4-ジオキサン）及びヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（1, 4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー）について、平成21～22年度に有識者からなる検討会を設置し、検定方法等公定法への適用可否について検討を行った。

本検討会では、これらの測定方法について、複数の分析機関による精度確認試験の結果を踏まえ、公定法への適用の可否について検討を行ったものであり、概要は以下のとおり。

（1）精度確認試験について

① 試験概要

精度確認試験は、ミネラルウォーター及び人工海水の2媒体に、1, 4-ジオキサン、塩化ビニルモノマー及びその他の揮発性有機化合物を表2の組合せで、各物質を環境基準値又は要監視項目の指針値の濃度及びその1/10の濃度に調整した試料について測定を行い、両方法の精度確認を行った（表2）。

表 2 精度確認試験の試料

測定方法	試料の物質組合せ			結果
	1,4-ジオキサン	塩化ビニルモノマー	その他の揮発性有機化合物	
ページ・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	○	○	○	△
ページ・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		○	○	○
	○	○	○	△

② 試験結果

- ページ・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で測定を行った、1, 4-ジオキサン及びその他の揮発性有機化合物（塩化ビニルモノマー除く）の組合せの試料については、両方法ともに概ね良好な測定結果が得られた（定量下限値、回収率、繰り返し変動係数、室間精度）。
- ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法で測定を行った、塩化ビニルモノマー及びその他の揮発性有機化合物（1, 4-ジオキサン除く）の組合せの試料については、概ね良好な測定結果が得られた。
- ページ・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で測定を行った、1, 4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマー、その他の揮発性有機化合物の組合せの試料については、両方法とも、1, 4-ジオキサンのクロマトグラムピーク形状が悪く、測定結果にバラツキがみられた（表 3：ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法による分析結果）。

(2) 検討会における結論

- ① 1, 4-ジオキサンの検定方法について
 - ページ・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の両方法とも、1, 4-ジオキサンの公定法としての適用が可能と判断された。
 - 両方法による、1, 4-ジオキサンと他の揮発性有機化合物との同時分析については、
 - ・塩化ビニルモノマーを含めた同時分析については、現時点においては、両方法とも公定法としての適用は困難
 - ・塩化ビニルモノマーを除く他の揮発性有機化合物との同時分析については、1, 4-ジオキサンの検出感度が十分に得られるように装置条件を最適化すれば、両方法とも公定法としての適用が可能と判断された。

(理由) 塩化ビニルモノマーは揮発性が高いが、1, 4-ジオキサンは水に混和し、揮発性が低いという性質から、両物質の測定について、安定したデータを得るための最適な装置条件の設定が困難（パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法の場合であれば、1, 4-ジオキサンの検出感度を上げるためパージ時間を長くすると塩化ビニルモノマーがトラップ管から破過するため、塩化ビニルモノマーの検出感度が下がるなど。）。

② 塩化ビニルモノマーの検定方法について

- ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法は、塩化ビニルモノマーの公定法として適用が可能と判断された。
- 当該方法による、塩化ビニルモノマーと他の揮発性有機化合物との同時分析については、1, 4-ジオキサンを除く他の揮発性有機化合物との同時分析は、公定法としての適用が可能と判断された。

平成21～22年度揮発性有機化合物に係る公定分析法検討調査検討会
委員名簿

小泉 義彦 大阪府立公衆衛生研究所 主任研究員
小森 行也 土木研究所 水環境研究グループ水質チーム 総括主任研究員
佐々木裕子 明治薬科大学 客員研究員
柴田 康行 国立環境研究所化学環境研究領域 領域長
田尾 博明 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 部門長
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部 部長
福嶋 実 愛媛大学農学部 客員教授
○森田 昌敏 愛媛大学農学部附属環境先端技術センター センター長
吉永 淳 東京大学大学院新領域創成科学研究科 環境学研究系 准教授
(敬称略、五十音順、○印は座長)

検討会開催実績

(平成21年度)

第1回：平成22年 1月12日

第2回：平成22年 3月 2日

(平成22年度)

第1回：平成22年11月26日

第2回：平成23年 2月22日

1, 4-ジオキサン及び塩化ビニルモノマーに係る
ページ・トラップ法及びヘッドスペース法による検定方法 (案)

付表1 1, 4-ジオキサンの測定方法

第1 ページ・トラップ-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1)

(2) メタノール

日本工業規格K8891に定めるもの(注2)

(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 (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3) (注4)

(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3)

(6) 内標準原液 (100 µg/ml)

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3) (注4)

(7) 内標準液 (1 µg/ml)

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 1ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの(注3) (注5)

(注1) 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2) 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3) 暗所-20℃以下で保存する。

(注4) 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5) 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ふた付のもの（あらかじめ規格 K0557 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、キャップを堅く締め、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 6）したものをを用いる。）

(2) パージ・トラップ装置（注 7）（注 8）

(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（あらかじめ規格 K0557 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 + 5~60 $^\circ\text{C}$ の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 ）、又は活性炭（粒径 250~500 μm ）又はこれらと同等の性能を持つもの（注 9）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 10）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 11））。

(f) トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を室温 + 5~40 $^\circ\text{C}$ 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 99.9999 vol% 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 12）であって、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 13）

内面に不活性処理を施した内径 0.53mm のステンレス管や、内径 0.32~0.53mm の石英ガラス管又はキャピラリーカラム等で、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 14）

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム（注 15）

内径 0.2~0.32mm、長さ 25m~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 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 99.9999 vol%以上）（注 12）であって、線速度を毎秒 20～40cm としたもの

(ウ) カラム槽温度

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（E.I 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 6）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 7）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 8）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 9）2，6－ジフェニルー 1，4－ジフェノキシドポリマーは、Tenax TA 等の名称で市販されている。

（注 10）通常は 2，6－ジフェニルー 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。活性炭や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 11）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、10 分間程度通気する。

（注 12）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 13）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 14）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－ジオキサベン 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 15）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 16）。

（注 16）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変わ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（0.5～25 ml の一定量、例えば 5 ml）を泡立てないようにバ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 17）

(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 18）

(3) 添加回収試験液の調製

バ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、さらに内標準液（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 17）（注 19）

(4) 分析

(a) バージ容器をバ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、バ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 20）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注 20）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。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 21）。

(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-d 8）のピーク面積比並びに内標準（1, 4-ジオキサン-d 8）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-ジオキサンの濃度を計算する（注 22）。

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

（注 17）装置によっては、バ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、バイアルをバージ・トラップ装置にセットし、バージ・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バージ容器に移し入れる。

（注 18）空試験値については可能な限り低減化を図る。

(注 19) 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 20) 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 21) 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 22) 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の強度比が検量線作成時の強度比の $\pm 20\%$ 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、 $0.25 \sim 250 \mu\text{g}/\text{ml}$ の 1, 4-ジオキサン標準液を調製する。

4 の (I) 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 $5 \sim 50 \mu\text{g}/\text{L}$ とし、さらに内標準液 (1, 4-ジオキサン-d 8) を加えて $20 \mu\text{g}/\text{L}$ となるようにする (注 19)。

これについて、試料と同様にページ・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-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

- 1 本法は日本工業規格 K0125 の「5.1 ページ・トラップー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。
- 2 この測定方法の定量下限は $5 \mu\text{g}/\text{L}$ である。
- 3 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、ページ時間を長くする対応があるが、ページ時間を長くすること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るおそれがあるので注意する。
- 4 ここで示す商品は、こ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。

第2 ヘッドスペース-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1）

(2) 塩化ナトリウム

日本工業規格K8150に定めるもの

(3) メタノール

日本工業規格K8891に定めるもの（注2）

(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3）（注4）

(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3）

(7) 内標準原液（100 μg/ml）

1, 4-ジオキサノン-d 8 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3）（注4）

(8) 内標準液（1 μg/ml）

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 1ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの（注3）（注5）

（注1） 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2） 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3） 暗所-20℃以下で保存する。

（注4） 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5） 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ふた付のもの（あらかじめ規格 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。放冷後、キャップを堅く締め、汚染のない場所に保管する。ねじふた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6）したものをを用いる。）

(2) ヘッドスペース装置 (注 7) (注 8)

(a) バイアル

ガラス製で試料 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 (注 9)

バイアルを密栓できるもの

(c) 四ふっ化エテン樹脂フィルム

厚さ 50 μm 程度 (注 10) 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

(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 分間の一定時間保持で
きるもの

(g) ガスタイトシリンジ (注 11)

容量 20~5000 μl の適当な容量のもので、気密性の高いもの

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計 (注 12)

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム (注 13)

内径 0.2~0.32mm、長さ 25m~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 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 99.9999vol%以上) であって、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℃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

(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 14)

(カ) 試料導入部温度

温度を 150~250℃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 6) 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 7) 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 8) ヘッドスペース装置の最適条件は、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。

(注 9) 材質は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 10) 厚さが 50 μm 程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

(注 11) ヘッドスペースからの試料の採取と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。その場合は、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

(注 12) 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-ジオキサネ-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 13) 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。

(注 14) 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

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 15）。

(注 15) 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

(a) バイアルに塩化ナトリウム（注 16）を試料 10ml につき 3g を加える。

(b) 試料の適量（10～100ml の一定量、例えば 10ml）（注 17）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-ジオキサネ-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℃の範囲で設定した温度に対し $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

(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18）。

(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、さらに内標準液（1, 4-ジオキサンのd8）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17）（注19）。

(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20）を用いて気相の一定量を取り、直ちに2 (3) (a) (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) 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-ジオキサンのd8）では、96、64がある（注21）。
- (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) 1, 4-ジオキサン及び内標準（1, 4-ジオキサンのd8）のピーク面積比並びに内標準（1, 4-ジオキサンの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22）。

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

（注16）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17） 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18） 空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注19） 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20） 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。

（注21） 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22） 1, 4-ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準（1, 4-ジオキサンのd8）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、1~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 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 $\mu\text{g}/\text{L}$ とし、さらに内標準液(1, 4-ジオキサン-d 8)を加えて20 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにする(注19)。

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

- 1 本法は日本工業規格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。
- 2 この測定方法の1, 4-ジオキサンの定量下限は5 $\mu\text{g}/\text{L}$ である。
- 3 ここに示す商品は、こ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。
- 4 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。

付表2 塩化ビニルモノマーの測定方法

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1)

(2) 塩化ナトリウム

日本工業規格K8150に定めるもの

(3) メタノール

日本工業規格K8891に定めるもの(注2)

(4) 塩化ビニル標準ガス

純度99%以上の塩化ビニルモノマーを含むもの

(5) 塩化ビニル標準原液(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

5,000 μg の塩化ビニルを含む塩化ビニル標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール(あらかじめ65mlバイアル中にメタノール50mlを入れ、四ふつ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、氷水等を用いて冷却したもの)に溶解したもの(注3)(注4)

(6) 塩化ビニル標準液(1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

メタノールを50~90ml程度入れた100ml全量フラスコに、塩化ビニル標準原液1mlを採り、メタノールで100mlとしたもの

(7) 内標準原液(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

5,000 μg の塩化ビニル- d_3 を含む塩化ビニル- d_3 標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール(あらかじめ65mlバイアル中にメタノール50mlを入れ、四ふつ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、氷水等を用いて冷却したもの)に溶解したもの(注3)(注4)(注5)

(8) 内標準液(1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

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1mlを採り、メタノールで100mlとしたもの

(注1) 同等な品質に精製が必要な場合には、水1~3L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2) 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3) 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4) 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1~3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。

(注5) 塩化ビニルは常温でガス状の物質であり、分析操作で揮散しやすく、測定上の妨害も受けやすいことから、安定同位体標識化合物(塩化ビニル- d_3)を内標準物質として用いることとする。塩化ビニル- d_3 以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

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（あらかじめ規格 K0557 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 6）したものをを用いる。）

(2) ヘッドスペース装置（注 7）（注 8）

(a) バイアル

ガラス製で試料 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) バイアル用ゴム栓（注 9）

バイアルを密栓できるもの

(c) 四ふつ化エテン樹脂フィルム

厚さ $50 \mu\text{m}$ 程度（注 10）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

(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

$25 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で、設定温度に対して $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に調整でき、30～120 分間の一定時間保持できるもの

(g) ガスタイトシリンジ（注 11）

容量 $20 \sim 5000 \mu\text{l}$ の適当な容量のもので、気密性の高いもの

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計（注 12）

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム（注 13）

内径 $0.2 \sim 0.32\text{mm}$ 、長さ $25\text{m} \sim 120\text{m}$ 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 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 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 99.9999 vol%以上）（注 14）であって、線速度を毎秒 $20 \sim 40\text{cm}$ としたもの

(ウ) カラム槽温度

$35 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 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 $2 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 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 $150 \sim 280^{\circ}\text{C}$ に保つことができるもの

(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 15）

(カ) 試料導入部温度

温度を 150～250℃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 (E I 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 6) 四ふっ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 7) 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 8) ヘッドスペース装置の最適条件は、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。

(注 9) 材質は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 10) 厚さが 50 μm 程度でないと、長時間では揮散する場合がある。

(注 11) ヘッドスペースからの試料の採取と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。その場合は、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

(注 12) 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。

(注 13) 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。

(注 14) 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等を充てんした精製管で精製する必要がある。

(注 15) 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

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 16)。

(注 16) 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

- (a) バイアルに塩化ナトリウム（注 17）を試料 10ml につき 3g を加える。
- (b) 試料の適量（10～100ml の一定量、例えば 10ml）（注 18）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（塩化ビニルー d 3）を加えて $4 \mu\text{g/L}$ 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、 $25\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で設定した温度に対し $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

(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 19）。

(3) 添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に塩化ビニル標準液を加えて $0.1\sim 50 \mu\text{g/L}$ とし、さらに内標準液（塩化ビニルー d 3）を加えて $4 \mu\text{g/L}$ 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 18）（注 20）。

(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 21）を用いて気相の一定量を取り、直ちに 2 (3) (a) (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) 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、塩化ビニルでは 62、64、内標準（塩化ビニルー d 3）では、65、67 がある（注 22）。
- (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) 塩化ビニル及び内標準（塩化ビニルー d 3）のピーク面積比並びに内標準（塩化ビニルー d 3）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、塩化ビニルの量を求め、次式によって試料中の塩化ビニル濃度を計算する（注 24）。

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

（注 17）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 18）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 19）空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注 20）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、塩化ビニルモノマーの回収率が 70～120% であることを確認する。

（注 21）検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽温度が 30°C 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。

(注 22) 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 23) 塩化ビニルは、その保持時間が加えた内標準（塩化ビニルー d 3）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

塩化ビニル標準原液をメタノールで希釈し、1~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の塩化ビニル標準液を調製する。

4の(1)に従って、試料と同量の水に塩化ビニル標準液を加えて0.1~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ とし、さらに内標準液（塩化ビニルー d 3）を加えて4 $\mu\text{g}/\text{L}$ となるようにする（注 20）。

これについて、試料と同様にヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、塩化ビニル及び内標準（塩化ビニルー d 3）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 この測定方法の対象項目は塩化ビニルモノマーである。一般に「塩化ビニル樹脂」が「塩化ビニル」と表記されることがあるため、これと明確に区分することとした。
- 2 本法は日本工業規格 K0125 の「5.2 ヘッドスペースー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romoフルオロベンゼン等）を追加し、塩化ビニルの揮発性の高さに留意した試験方法を行うことで同時分析が可能である。ただし、水によく混和し、水からの揮発性の低い1, 4-ジオキサンは除く。
- 3 この測定方法の塩化ビニルの定量下限は0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ である。
- 4 ここに示す商品は、こ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。

環境基準告示及び地下水環境基準告示に規定された検定方法（抜粋）

○水質汚濁に係る環境基準について（昭和46年12月28日 環境庁告示59号（最終改正：平成21年11月30日 環境省告示78号））

付表7 1, 4-ジオキサンの測定方法（※ 活性炭抽出-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K8034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（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（1g/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（1g/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℃で保存し保存期間は1ヶ月とする。

（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℃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であつて、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（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℃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 5ml を毎分 1ml で流して行う。得られた溶出液を窒素気流下で 1ml 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-d 8	96 (54)
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)。

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

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。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 $\pm 20\%$ 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 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。

備考

- 1 この測定方法の定量下限は5 μ g/L である。
- 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。

○地下水の水質汚濁に係る環境基準について（平成9年3月13日 環境庁告示第10号（最終改正：平成21年11月30日 環境省告示第79号））

付表 塩化ビニルモノマーの測定方法（※ 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

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1）

(2) メタノール

規格 K8891 に定めるもの（注2）

(3) 塩化ビニル標準ガス

純度 99% 以上の塩化ビニルモノマーを含むもの

(4) 塩化ビニル標準原液（100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）

5,000 μg の塩化ビニルを含む塩化ビニル標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール（あらかじめ 65 ml バイアル中にメタノール 50 ml を入れ、四ふつ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、ドライアイスにメタノール等を混合した冷媒を用いて冷却したもの）に溶解したもの（注3）（注4）

(5) 塩化ビニル標準液（1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）

メタノールを 50～90 ml 程度入れた 100 ml 全量フラスコに、塩化ビニル標準原液 1 ml を採り、メタノールで 100 ml としたもの

(6) 内標準原液（100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）

5,000 μg の塩化ビニルー d 3 を含む塩化ビニルー d 3 標準ガスをガスタイトシリンジに採り、バイアル中のメタノール（あらかじめ 65 ml バイアル中にメタノール 50 ml を入れ、四ふつ化エテン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、ドライアイスにメタノール等を混合した冷媒を用いて冷却したもの）に溶解したもの（注3）（注4）（注5）

(7) 内標準液（1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）

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1） 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2） 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3） 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4） 使用時に調整する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、ドライアイスにメタノール等を混合した冷媒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 1～3 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。

（注5） 塩化ビニルは常温でガス状の物質であり、分析操作で揮散しやすく、測定上の妨害も受けやすいことから、安定同位体標識化合物（塩化ビニルー d 3）を内標準物質として用いることとする。塩化ビニルー d 3 以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

2 器具及び装置

(1) 試料容器

40～250ml のガラス製容器でねじふた付のもの（あらかじめ規格 K0557 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 6）したものをを用いる。）

(2) パージ・トラップ装置（注 7）（注 8）

(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（あらかじめ規格 K0557 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 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ の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 50～300mm 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 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）を含み、かつ、シリカゲル（粒径 $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）、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 9）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 10）したもの（使用に先立ってヘリウムを毎分 20～40ml 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 11）。）

(f) トラップ管加熱装置

パージ時にトラップ管を $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 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 99.9999vol% 以上）又は窒素（規格 K1107 に規定する高純度窒素 1 級）（注 12）であって、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 13）

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°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 14）

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム（注 15）

内径 0.2～0.32mm、長さ 25m～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 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 99.9999vol% 以上）（注 12）であって、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℃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6) 四ふっ化エテン樹脂フィルムは厚さ50μm程度のものを使用する。

(注7) 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8) 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9) 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10) 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、シリカゲル若しくは活性炭又はシリカゲル及び活性炭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。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11) 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20～40mlとして、10分間程度通気する。

(注12) 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、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13) 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ものもある。

(注14) 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、0.5ngが検出できる感度に調節しておく。

(注15) 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16）。

（注16） 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（塩化ビニルー d 3）を加えて0.5 µg/Lとなるようにし、測定用試料とする（注17）。

(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17）（注18）

(3) 添加回収試験液の調製

パージ容器中の試料に塩化ビニル標準液を加えて0.05～5 µg/Lとし、さらに内標準液（塩化ビニルー d 3）を加えて0.5 µg/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17）（注19）。

(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20）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注20）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。特有の質量数の例として、塩化ビニルでは62、64、内標準（塩化ビニルー d 3）では65、67がある（注21）。

(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) 塩化ビニル及び内標準（塩化ビニルー d 3）のピーク面積比並びに内標準（塩化ビニルー d 3）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、塩化ビニルの量を求め、次式によって試料中の塩化ビニル濃度を計算する（注22）。

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

（注17） 装置によっては、パージ容器の代わりバイアルを用いる。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18） 空試験値については可能な限り低減化を図る。

（注19） 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、塩化ビニルの回収率が70～120%であることを確認する。

（注20） 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 21) 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 22) 塩化ビニルは、その保持時間が加えた内標準（塩化ビニル—d 3）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

塩化ビニル標準原液をメタノールで希釈し、 $0.25 \sim 25 \mu\text{g}/\text{ml}$ の塩化ビニル標準液を調製する。

4 の (1) に従って、試料と同量の水に塩化ビニル標準液を加えて $0.05 \sim 5 \mu\text{g}/\text{L}$ とし、さらに内標準液（塩化ビニル—d 3）を加えて $0.5 \mu\text{g}/\text{L}$ となるようにする（注 19）。

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、塩化ビニル及び内標準（塩化ビニル—d 3）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 この測定方法の対象項目は塩化ビニルモノマーである。一般に「塩化ビニル樹脂」が「塩化ビニル」と表記されることがあるため、これと明確に区分することとした。
- 2 本法は規格 K0125 の「5.1 パージ・トラップー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、塩化ビニルの揮発性の高さに留意した試験操作を行うことで同時分析が可能である。
- 3 この測定方法の定量下限は $0.2 \mu\text{g}/\text{L}$ である。
- 4 ここで示す商品は、こ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でこの測定方法に定めのない事項については、規格に定めるところによる。