

個別項目の測定方法について

塩化ビニルの分析法（案）

パージトラップGC/MS法

1 定量下限値

本分析法の定量下限値は 0.2 µg/L である。

2 分析法の概要

水質試料にサロゲートを添加し、試料液中に不活性ガスを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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 1、注 2）。

3 試薬、器具及び装置

（1）試薬

- ・メタノール：対象物質の分析に影響のないもの（注 3）。
- ・水：対象物質の分析に影響のないもの（注 4）。
- ・塩化ビニル：試験に支障のない純度のもの（注 5）。
- ・標準原液：65 mL バイアル中にメタノール 50 mL を入れ、四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。5000 µg の塩化ビニル（ガス）を含む体積の塩化ビニル標準ガスをガスタイトシリンジに正確にとり、バイアル中のメタノールに溶解し、100 µg/mL の標準原液とする（注 5、注 6）。
- ・サロゲート溶液：65 mL バイアル中にメタノール 50 mL を入れ、四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、液体窒素またはアセトン・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。5000 µg の塩化ビニル-d₃（ガス）を含む体積の塩化ビニル-d₃ 標準ガスをガスタイトシリンジにとり、バイアル中のメタノールに溶解し、100 µg/mL のサロゲート原液とする（注 7）。メタノールを

50～80 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、サロゲート原液 10 mL をとり、メタノールで 100 mL としサロゲート溶液（10 µg/mL）とする。

- ・内標準原液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、内標準物質（フルオロベンゼン）100 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とする（注 7）。
- ・内標準溶液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、内標準原液 1 mL をとり、メタノールで 100 mL とし内標準溶液（10 µg/mL）とする。

（2）器具・装置

- ・試料採取容器：水質試料用は、容量 50～250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコンゴム栓付きスクリュウキャップ用ネジ口ガラス瓶。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを強くしめ、汚染のない場所に保管する。
- ・パージ容器：試料 5～50 mL のパージが可能なガラス製容器またはそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。
- ・パージトラップ装置（注 8）。
- ・GC/MS：キャピラリーカラム取付可能な GC 付き四重極型 MS、イオントラップ型 MS または二重収束型 MS。

4 試料の採取・運搬

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、マイクロシリンジでサロゲート溶液を添加し（注 9）直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。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・冷蔵する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所（4 以下）で凍結しないように保存する。

5 試験操作

（1）前処理

試料 5～50 mL の適量を静かに泡立たないようにパージ容器にホールピペットで入れ、

内標準溶液を添加し、測定用試料とする（注 10）。

（ 2 ）空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、「 5 試験操作（ 1 ）前処理」に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

（ 3 ）添加回収試験液の調製

「 5 試験操作（ 1 ）前処理」に従って、パージ容器中の試料に、各々、標準溶液を添加して 0.06 ~ 6 $\mu\text{g/L}$ とする（注 11）。

（ 4 ）標準溶液の調製

標準原液をメタノールで希釈し、0.3 ~ 30 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液を調製する。

（ 5 ）測定

（ア）パージトラップ条件の例（注 2、注 12、注 13）

- ・パージ時間：10 分
- ・パージ温度：室温
- ・ドライパージ時間：4 分
- ・トラップ温度：-150
- ・トラップ管加熱時間：2 分
- ・トラップ管加熱温度：220
- ・注入時間：3 分
- ・注入温度：220
- ・トラップ管焼きだし時間：20 分
- ・トラップ管焼きだし温度：260

（イ）GC-MS 条件の例

（a）GC（注 14）

- ・カラム：フェニルメチルシリコン化学結合型（内径 0.2 ~ 0.75 mm、長さ 25 ~ 120 m、膜厚 0.1 ~ 3.0 μm 程度）カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの（注 15）

・カラム温度：40（5分） 7 /分 230（5分）

・注入口温度：180

・キャリアガス：ヘリウム（線速度 40 cm/秒）

(b) MS（注 16）

・イオン化法：EI

・イオン化エネルギー：70 eV

・イオン化電流：300 μ A

・イオン源温度：230

(c) 定量イオン（注 17）

・塩化ビニル：62、64

・塩化ビニル- d_3 ：65、67

・フルオロベンゼン：96、70

(ウ) 検量線

「5 試験操作（1）前処理」に従って、試料と同量の水に標準溶液を添加して 0.06～6 μ g/L とする（注 11）。これをパージトラップ装置のトラップ部に接続する（注 18）。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 2、注 12、注 13）。塩化ビニルと塩化ビニル- d_3 の面積比を求め、検量線を作成する。別に、塩化ビニル- d_3 と内標準との面積比と含有量比との関係を求める。

(エ) 測定用試料の測定

「5 試験操作（1）前処理」により得られた測定用試料をパージトラップ装置のトラップ部に接続する（注 18）。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 2、注 12、注 13）。

6 同定、定量及び計算

(1) 同定

塩化ビニル、塩化ビニル-d₃ 及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の±5 秒以内に出現し（注 19）、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の±20% 以下であれば、塩化ビニルなどが存在しているを見なす。

（2）定量及び計算

塩化ビニルと塩化ビニル-d₃ の面積比から、試料中の塩化ビニルの検出量を求める。次式で試料中の塩化ビニル濃度を計算する。

$$\text{水質：濃度 (}\mu\text{g/L)} = (\text{検出量 (ng)} - \text{空試料液の検出量(ng)(注 20)}) / \text{試料量 (mL)}$$

7 注意事項

（注 1）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いことから、安定同位体をサロゲート物質として用いる。塩化ビニル-d₃ 以外に適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。

（注 2）クライオフォーカスを行わない場合は、トラップ管を加熱して脱着した塩化ビニルを直接 GC/MS に導入する。

（注 3）例えば、水質試験用、トリハロメタン測定用など（備考 1）。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

（注 4）蒸留水またはイオン交換水 1~3 L を三角フラスコにとり、これをガスコンロなどで強く加熱して、液量が約 1/3 になるまで煮沸する。直ちに環境からの汚染がない場所に静置して冷却する。蒸留水またはイオン交換水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製したもの、市販の揮発性有機物質試験用の水、市販のミネラルウォーターなどを用いても良い。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。市販のミネラルウォーターなどを用いる場合、パージトラップ装置の経路にアルカリ土類金属塩などが析出することがある。

（注 5）市販のメタノール溶液などを用いても良い。...

（注 6）標準原液及びサロゲート原液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの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 7) 標準原液と同様にアンプルに封入し、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。例示した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。

(注 8) あらかじめパージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。

(注 9) 単位体積 (又は重量) あたりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位体積 (又は重量) あたりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

(注 10) 装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準溶液を添加後、直ちにキャップをし、測定用試料とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄後、水ですすぎ、乾燥し、使用直前に約 105 の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却して使用する。

(注 11) 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とする。装置によっては、パージ容器の代わりにバイアル中に作成する。

(注 12) パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作する。

(注 13) パージトラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果の得られる条件を求めておく。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。トラップ管の例として、活性炭系捕集剤 (Carbopak B, Carboxen 1000, Carboxen 1001 など) を複層に充填したもの、ポリマー系捕集剤 (Tenax TA など)、シリカゲル及び活性炭系捕集剤を複層に充填したものなどを用いる (備考 1)。

(注 14) 用いる GC/MS 装置やカラムにより最適な条件を設定する。

(注 15) 例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301 など (備考 1)。

(注 16) GC/MS 装置により、最適な条件を設定する。

(注 17) 例示した測定イオン例を参考に、最適な定量用イオンを選定する。定量用イオンと異なる質量数のイオンを対象物質の確認用イオンとする。

(注 18) 測定用試料をパージ容器の代わりにバイアル中に調製した場合は、バイアルをパージトラップ装置にセットする。パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作し、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 19) 測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

(注 20) 空試料液における検出値が空試験に用いた水以外の試料に由来する場合は、空試料液の検出量を差し引くこと。

(備考 1) 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。

エピクロルヒドリンの分析法（案）

パージトラップGC/MS法

1 対象物質

エピクロルヒドリン

2 定量下限値

本分析法の定量下限値は 0.03 µg/L である。

3 分析法の概要

試料にサロゲートを添加し、試料液中に不活性ガスを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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 1、注 2）。

4 試薬、器具及び装置

（1）試薬

- ・メタノール：対象物質の分析に影響のないもの（注 3）
- ・塩化ナトリウム：対象物質の分析に影響のないもの（注 4）
- ・水：対象物質の分析に影響のないもの（注 5）
- ・エピクロルヒドリン：試験に支障のない純度のもの（注 6）
- ・標準原液：メタノールを 30～50 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、エピクロルヒドリン 100 mg を精秤し、メタノールで 100 mL とし標準原液（1000 µg/mL）とする（注 7）。
- ・サロゲート原液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、エピクロルヒドリン-d₅ 10 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とし、サロゲート原液（100 µg/mL）とする（注 8）。
- ・サロゲート溶液：メタノールを 50～80 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、サロゲート原液 1 mL をとり、メタノールで 100 mL としサロゲート溶液（1 µg/mL）とする（注 9）。

- ・内標準原液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、内標準物質（4-ブロモフルオロベンゼン）10 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とする（注 8）。
- ・内標準溶液：メタノールを 50～90 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、内標準原液 1 mL をとり、メタノールで 100 mL とし内標準溶液（1 µg/mL）とする（注 9）。

（ 2 ）器具及び装置

- ・試料採取容器：容量 50～250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコンゴム栓付きスクリーキャップ用ネジ口ガラス瓶。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 ℃ の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを強くしめ、汚染のない場所に保管する。
- ・パージ容器：試料 5～50 mL のパージが可能なガラス製容器またはそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの（注 10）。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105 ℃ の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。
- ・パージトラップ装置（注 11）。
- ・GC/MS：キャピラリーカラムの取付可能な GC 付き四重極型、イオントラップ型 MS または二重収束型 MS。

5 試料の採取・運搬

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、マイクロシリンジでサロゲート溶液を添加し（注 12）、直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。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・冷蔵する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所（4 ℃ 以下）で凍結しないように保存する。

6 試験操作

試料 5～50 mL の適量を静かに泡立たないようにパージ容器にホールピペットで入れ、内標準溶液を添加し（注 13）、測定用試料とする（注 14）。

（ 2 ）空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、「6 試験操作(1)前処理」に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

(3) 添加回収試験液の調製

「6 試験操作(1)前処理」に従って、パージ容器中の試料に、各々、標準溶液を添加して0.01~1 µg/Lとする(注15)。

(4) 標準液の調製

標準原液をメタノールで希釈し、0.05~50 µg/mLの標準溶液を調製する。

(5) 測定

(ア) パージトラップ測定条件の例(注2、注16、注17)

- ・パージ時間：4分
- ・パージ温度：室温
- ・ドライパージ時間：3分
- ・トラップ温度：-150
- ・トラップ管加熱時間：2分
- ・トラップ管加熱温度：180
- ・注入時間：3分
- ・注入温度：180
- ・トラップ管焼きだし時間：20分
- ・トラップ管焼きだし温度：200

(イ) GC-MS 測定条件の例

(a) ガスクロマトグラフ部(注18)

- ・カラム：フェニルメチルシリコン化学結合型(内径0.2~0.75 mm、長さ60~120 m、膜厚0.1~3.0 µm程度)カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの(注19)
- ・カラム温度：40 (1分) 3 /分 80 10 /分 200 (15分)
- ・キャリアガス：ヘリウム(線速度40 cm/秒)

(b) 質量分析部(注20)

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化エネルギー：70eV
- ・イオン化電流：300 μ A
- ・イオン源温度：210

(c)測定イオン（注 21）

- ・エピクロルヒドリン：49、57 など
- ・エピクロルヒドリン-d₅：62、65 など
- ・4-ブロモフルオロベンゼン：174、176、95

(ウ)検量線

「6 試験操作（1）前処理」に従って、試料と同量の水に標準溶液を添加して 0.01～2 μ g/L とする（注 15）。これをパージトラップ装置のトラップ部に接続する（注 22）。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 2、注 16、注 17）。エピクロルヒドリンとエピクロルヒドリン-d₅ の面積比を求め、検量線を作成する。別に、エピクロルヒドリン-d₅ と内標準との面積比と含有量比との関係を求める。

(エ)試料液の測定

「6 試験操作（1）前処理」により得られた測定用試料をパージトラップ装置のトラップ部に接続する（注 22）。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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS に導入して測定する（注 2、注 16、注 17）。

7 同定、定量及び計算

(1)同定

エピクロルヒドリン、エピクロルヒドリン及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の ± 5 秒以内に出現し（注 23）、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の $\pm 20\%$ 以下であれば、エピクロルヒドリンなどが存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

エピクロルヒドリンとエピクロルヒドリン-d₅ の面積比から、試料中のエピクロルヒドリンの検出量を求める。次式で試料中のエピクロルヒドリン濃度を計算する。

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\text{ng}) - \text{空試料液の検出量}(\text{ng})(\text{注 24})) / \text{試料量 } (\text{mL})$$

別にエピクロルヒドリン-d₅ と内標準物質の面積比から、エピクロルヒドリン-d₅ の検出量を求め、エピクロルヒドリン-d₅ の回収率を算出する。

8 注意事項

(注 1) 分析操作において揮散しやすいことから、安定同位体をサロゲート物質として用いる。エピクロルヒドリン-d₅ 以外に適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。GC/MS 測定においては最適なイオンを選定する。対象物質の測定イオンがサロゲート物質のマスペクトルに存在する場合には、両者のピークが十分分離することを確認する。

(注 2) クライオフォーカスを行わない場合は、トラップ管を加熱して脱着したエピクロルヒドリンを直接 GC/MS に導入する。

(注 3) 例えば、水質試験用、トリハロメタン測定用など(備考 1)。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 4) 例えば、試薬特級品を約 105~200 の電気乾燥器内で 3~6 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却したもの。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 5) 蒸留水またはイオン交換水 1~3 L を三角フラスコにとり、これをガスコンロなどで強く加熱して、液量が約 1/3 になるまで煮沸する。直ちに環境からの汚染がない場所に静置して冷却する。蒸留水またはイオン交換水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製したもの、市販の揮発性有機物質試験用の水、市販のミネラルウォーターなどを用いても良い。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。市販のミネラルウォーターなどを用いる場合、パージトラップ装置の経路にアルカリ土類金属塩などが析出することがある。

(注 6) 市販の標準メタノール溶液などを用いても良い。

- (注 7) 標準原液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの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 カ月は保存できる。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 8) 標準原液と同様にアンプルに封入し、冷暗所に保存すれば 1~3 カ月は保存できる。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。例示した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。
- (注 9) サロゲート溶液や内標準溶液の濃度は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な濃度となるように調製する。
- (注 10) 使用するパージトラップ装置によってはバイアルを用いる。バイアルは、ネジ口のもので四フッ化エチレン樹脂張りシリコンゴム栓付きスクリュウキャップを用いることにより加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの、又は四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓、アルミニウムキャップをキャップ締め器で固定でき、加温、冷却しても容器の機密性が保たれるものを用いる。
- (注 11) あらかじめパージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。
- (注 12) 単位体積（または重量）あたりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位体積（または重量）あたりの内標準物質の量と同程度を目安とする。
- (注 13) 内標準の添加量は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な量とする。
- (注 14) 装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準溶液を添加後、直ちにキャップをし、測定用試料とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄後、水ですすぎ、乾燥し、使用直前に約 105 ℃ の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却して使用する。
- (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範囲とする。装置によっては、パージ容器の代わりにバイアル中に作成する。
- (注 16) パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作する。
- (注 17) パージトラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果の得られる条件を求めておく。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。トラップ管の例として、ポリマー（Tenax TA）を充填したもの、ポリマー系捕集剤（Tenax TA など）、シリカゲル及び活性炭系捕集剤を複層に充填したものなどを用いる（備考 1）。

（注 18）用いる GC/MS 装置やカラムにより最適な条件を設定する。

（注 19）例えば、Aquatic、DB-1、DB-1301、DB-624、DB-WAX、VOCOL など（備考 1）。

（注 20）GC/MS 装置により、最適な条件を設定する。

（注 21）例示した測定イオン例を参考に、最適な定量用イオンを選定する。定量用イオンと異なる質量数のイオンを対象物質の確認用イオンとする。

（注 22）測定用試料をパージ容器の代わりにバイアル中に調製した場合は、バイアルをパージトラップ装置にセットする。パージトラップ装置の取り扱い説明書などに従って操作し、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 23）測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

（注 24）空試料液における検出値が空試験に用いた水以外の試料に由来する場合は、空試料液の検出量を差し引くこと。

（備考 1）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。

1,4-ジオキサンの分析法

．活性炭抽出法

1 分析法の概要

試料にサロゲート物質を添加して活性炭カートリッジカラムに通水吸着後、アセトンで抽出する。次に、抽出液に内標準を加え、キャピラリーGC/MS で定量する。

2 検出下限値及び定量下限値

本分析法の検出下限値は $2\mu\text{g/L}$ 、定量下限値は、 $5\mu\text{g/L}$ である。

3 試薬・器具・装置

(1) 試薬

- ・ 1,4-ジオキサン：特級試薬
- ・ サロゲート物質 (1,4-ジオキサン- d_8): 市販標準試薬
- ・ 内標準物質 (4-ブロモフルオロベンゼン): VOC 用標準液
- ・ アセトン：残留農薬試験用 (注1)
- ・ メタノール：残留農薬試験用 (注1)
- ・ 活性炭カートリッジカラム：市販の活性炭カートリッジカラム (注1)
- ・ 精製水：市販のミネラルウォーター (注1)
- ・ 無水硫酸ナトリウム：特級試薬を 700 で 8 時間焼いたもの。または、残留農薬分析用 (注1)
- ・ ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム (注2): 市販カートリッジカラム

(2) 器具及び装置

- ・ 活性炭カートリッジカラム：アセトン 20 ml 及び精製水 40 ml を順に通水してコンディショニングしたもの。
- ・ ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム：使用前にアセトン 10 ml と精製水 20 ml で洗浄したもの。
- ・ 固相抽出装置：市販の固相抽出装置 (注3)
- ・ GC/MS：キャピラリーカラム対応 GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型

MS を連結したもの

4 試料の採取・運搬

試料 500 ml 以上（2 回分析ができるよう）をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して送付する。

5 試験操作

（1）前処理

試料水 200 ml（注 4）にサロゲートを $8\mu\text{g}$ 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 5）したものに、毎分 10 ml 以下で通過させる（注 6）。次に、精製水 10 ml でカートリッジを洗浄後、アスピレーターで数分間吸引して脱水する（注 7）。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 ml を 1 ml/min で流して行き、得られた溶出液を試料処理液とする（注 8）。

（2）試料液の調製

試料処理液に内標準物質の 4-ブロモフルオロベンゼンを $8\mu\text{g}$ 加えて試料液とする。

（3）空試験液の調製

少量の精製水にサロゲート物質を $8\mu\text{g}$ 添加して「前処理」及び「試料液の調製」と同様に操作して得られる液を空試料液とする。

（4）添加回収試験液の調製

任意の試料水 200 ml に所定量の対象物質及びサロゲート物質 $8\mu\text{g}$ を添加して十分混合後、60 分放置して「前処理」及び「試料液の調整」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 9）。

（5）標準液の調製

・対象物質及びサロゲート物質

標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、メタノールを加えて正確に 100 ml として標準原液とする（1000 mg/L）（注 10）。試料添加用サロゲート標準液は、標準原液を精製水で希釈して作成する。

・内標準溶液

市販の VOC 用の 4-ブロモフルオロベンゼン（1000 mg/L メタノール溶液）を標準原液とする。

なお、メタノールで調整した標準原液は暗所 - 20 以下、精製水で調製した標準液は暗所 4 で保存する。

・検量線用標準液

検量線作成用の標準液は、対象物質を 0~数十 μg の範囲で、またサロゲート物質を 0~10 μg の範囲で 5 段階以上とり、それらに 4-ブロモフルオロベンゼンの一定量を添加し、アセトンで 5 ml に希釈する。検量線用標準液は、用時調整する。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件

- ・カラム：化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム 30 m \times 0.25 mm i.d.
- ・液相：ポリエチレングリコール 0.5 μm (例 Supelco-Wax 10)(注 11)
- ・カラム温度：40 (1 min) ~ 150 、 5 /min
- ・注入法：スプリットレス パージオフ時間：2 分
- ・注入口温度：200
- ・キャリアーガス：He 流量：1.0 ml
- ・測定モード：選択イオン検出法、またはスキャンニング法(注 12)
- ・測定イオン：表 1 参照

表 1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
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)

(イ) 検量線

標準液 1~2 μl を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と内標準物質(4-ブロモフルオロベンゼン)のピーク面積の比により検量線を作成する。

(ウ) 試験液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試料液及び添加回収試験液を注入して測定を行う。なお、一定時間毎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、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

6 同定、定量及び計算

(ア) 同定

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思なす。(注13)

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思なす。

(イ) 定量

得られた対象物質及びサロゲート物質と内標準物質とのピーク面積から検量線によりそれぞれの検出量を求める。次に、検出量や分析試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度} (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量} (\mu\text{g}) / \text{試料量} (\text{L})) / \text{サロゲートの回収率}$$

7 注意事項

(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) 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。また、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注3) 吸引通水式ではなく、加圧通水式のものを使用する。

(注4) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしても良い。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5) 1本でサロゲート物質の回収率が50%を超える場合は、1本でも良い。

(注6) 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7) 窒素ガスでのパーズや遠心分離などにより水を除いても良い。いずれの方法でも、水分除去が不十分だと、ピーク形状が不良になることがある。

(注8) 装置の感度が不十分な場合は、窒素気流を穏やかに吹き付けて1mlまで濃縮する。

(注9) 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 10) 標準原液はアセトンで調製してもよいが、試料に添加するアセトン標準液量は、試料体積の 0.005%以下とする(200ml の試料では 10 μ l 以下)。これを超えると急に回収率が低下し、0.1%では回収率が 30%程度となる。

(注 11) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。

(注 12) スキャンニング法で測定できる場合は、選択イオン検出法に代えてスキャンニング法による測定を行う。

(注 13) 最終試料液の濃縮などにより、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。

(備考 1) ここに示す商品は、一般に入手可能な製品を便宜上掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能を用いるものを用いてもよい。

・固相マイクロ抽出法、SPME 法

1 分析法の概要

試料にサロゲート物質及び食塩を飽和量加えて溶解後、固相マイクロ抽出を行い、キャピラリーGC/MS で定量する。

2 検出下限値及び定量下限値

本分析法の検出下限値は $2\mu\text{g/L}$ 、定量下限値は、 $5\mu\text{g/L}$ である。

3 試薬・器具・装置

(1) 試薬

- ・1,4-ジオキサン：特級試薬
- ・1,4-ジオキサン- d_8 ：市販標準試薬
- ・メタノール：残留農薬試験用（注1）
- ・精製水：市販のミネラルウォーター（例 Volvic など）（注1）
- ・塩化ナトリウム：特級試薬を 700 で 8 時間焼いたもの。または、残留農薬分析用（注1）

(2) 器具及び装置

- ・GC/MS：キャピラリーカラム対応 GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型 MS を連結したもの
- ・SPME ユニット：シグマアルドリッチジャパン社製 SPME ユニット。使用法の詳細は、シグマアルドリッチジャパン社のマニュアルを参照すること。
- ・ファイバー（注2）：シグマアルドリッチジャパン社製 Carboxen/ポリジメチルシロキサン（ $75\mu\text{m}$ ）ファイバー、購入後は GC インジェクションポートに挿入して、280 で 30 分加熱してコンディショニングし、GC/MS 測定において妨害ピークがないことを確認して使用する。空気中に放置するときは、セプタムに突き刺して空気からの汚染を防止する。使用法の詳細は、シグマアルドリッチジャパン社のマニュアルを参照すること。
- ・ブレドリル型 GC セプタム（注3）：シグマアルドリッチジャパン社製のサーモグリーンセプタム

- ・ SPME 用 GC インサート (注 4): 使用する GC 機種用にシグマアルドリッチジャパン社から販売されているインサート
- ・ バイアル瓶: テフロン/シリコン製薄型セプタム付きバイアル (容量 40 ml)
- ・ ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム: 使用前にアセトン 10 ml と精製水 20 ml で洗浄したもの。

4 試料の採取・運搬

試料 500 ml をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して送付する。または、現場で SPME 用バイアル瓶に試料 35 ml を取り (注 5)、冷蔵状態で梱包して送付する。

5 試験操作

(1) 前処理

試料 35 ml (注 6) をセプタム付きバイアル瓶 (40 ml) に取り、サロゲート物質 1.4 µg 及び所定量の食塩 (注 7) を添加してスターラーで十分混合溶解する (注 8)。次に、SPME ファイバー (Carboxen/ポリジメチルシロキサン 75 µm タイプ) をバイアル瓶に差し込み、試料中にファイバーを露出させて (注 9) スターラーで攪拌しながら 1 時間抽出する (注 10)。抽出後、バイアル瓶からファイバーを抜き精製水で軽く洗浄後、速やかに GC/MS に導入して加熱脱着する。

(2) 空試験液の調製

精製水 35 ml を用いて試料の前処理に従って操作し、得られた試料を空試料液とする。

(3) 標準液の調製

標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、メタノールを加えて正確に 100 ml として標準原液とする (1000 mg/L)。検量線作成用標準液及び試料添加用サロゲート標準液は、各標準原液を精製水で希釈して用時調整する。なお、メタノールで調整した標準原液は暗所 - 20 以下、精製水で調製した標準液は暗所 4 で保存する。

(4) 測定

(ア) GC/MS 測定条件

- ・ カラム: 化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム 60 m×0.32 mm i.d. (注 11)
- ・ 液相: ポリエチレングリコール 1.0 µm (注 12)
- ・ カラム温度: 35 (5min) 160 ,10 /min 200 ,25 /min

- ・ 注入法：スプリットレス パージオフ時間：2分
- ・ 注入口温度：240
- ・ キャリヤーガス：He 流量：1.3 ml
- ・ 測定イオン（注13）：表1参照

表1 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
1,4-ジオキサン	88 (58)
1,4-ジオキサン-d ₈	96 (64)

(イ) 検量線

精製水にサロゲート物質 1.4 μg と対象物質の標準液を段階的に加えて全量を 35 ml とし、以下試料と同様に操作して得られた対象物質とサロゲート物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

(ウ) 試験液の測定

検量線作成後、空試験液及び測定用試料液を SPME 抽出して測定を行う。なお、一定時間毎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、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

6 同定、定量及び計算

(ア) 同定

対象物質（またはサロゲート物質）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見なす。（注14）

(イ) 定量

得られた対象物質とサロゲート物質とのピーク面積から検量線により検出量を求める。次に、検出量や分析試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} / \text{試料量 (35 ml)} \times 1000$$

7 注意事項

- (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) ファイバーの使用可能回数は、数十回である。サロゲート物質のピーク強度を確認しておき、ピーク強度が大きく低下し出したらファイバーを交換する。
- (注3) SPMEの針をGC注入口に挿入する時に、セプタムくずが針穴に巻き込まれないよう予め下穴を開けたセプタム。穴からキャリアーガスが漏れることがあるので注意が必要である。
- (注4) SPME法において、シャープなピークが得られるよう内径をせばめたインサート。
- (注5) 予め所定量の食塩をバイアル瓶に塩を入れておく。また、トラベルブランクを取る。
- (注6) 通常はODSカートリッジカラム等に通水する必要はないが、疎水性物質等が大量に含まれている場合などは、通水して除去するとよい。無機質の懸濁物質が多い試料では、ガラス繊維フィルターでろ過しても良い。
- (注7) 20 における淡水 35 ml の飽和食塩量は 9.2 g、海水では 8.2 g である。
- (注8) スターラーの回転数は、抽出量に影響を与えるため、検量線を含め回転数を同一にする。
- (注9) ファイバーホルダーが試料に浸からないようにする。試料に浸かった場合は、塩が析出してファイバーを破損することがある。
- (注10) 抽出量は抽出時間に比例するため、濃度が高いことが予想される場合は、抽出時間を短縮してもよい。その場合は、検量線も同一抽出時間で作成する。
- (注11) SPME法では溶媒効果が期待できないため、リテンションギャップにより分離カラム先端に 1,4-ジオキサンを濃縮してシャープなピークを得る。分離カラムの前に無極性不活性処理した溶融シリカカラム (1m×0.25 mm i.d.) を接続して、リテンションギャップを行う。
- (注12) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性・高膜厚のカラムが適している。
- (注13) スキャンニング法で測定できる場合は、選択イオン検出法に代えてスキャンニング法による測定を行う。
- (注14) 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を見なす。

(備考 1) ここに示す商品は、SPME に関するものを除き、一般に入手できるものとして
便宜上掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、
性能を用いるものを用いてもよい。

マンガンの測定法 (案)

日本工業規格 K 0 1 0 2 (工場排水試験方法) 56. 2、56. 3、56. 4、56. 5に定める方法(準備操作は規格によるほか、海水などを分析する場合にあっては、必要に応じ試料を希釈することとする。)

56.2 フレーム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガン定量する。

定量範囲: Mn 0.1~4 mg/l, 繰返し分析精度: 変動係数が2~10% (装置、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

1) マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 56.1 a) 4) のマンガン標準液 (0.1 mgMn/ml) 80 mlを全量フラスコ500 mlにとり、硝酸 (1+1) 10 mlを加え、水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

1) フレーム原子吸光分析装置 バックグラウンド補正が可能なもの。
2) マンガン中空陰極ランプ

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

1) 試料を5.5によって処理する。

備考3. 溶解マンガン定量する場合には、3.2によってろ過した試料 (ただし、ろ過にはろ紙5種Cを用いる。) の濾液をとり、5.5によって処理する。

4. マンガンの濃度が低い場合には、備考2. に準じて処理し、マンガンを濃縮分離する。沈殿は少量の過酸化水素 (1+10) を加えた塩酸 (1+2) の少量に溶かし、ろ紙は温水で洗浄する。ろ液と沈液を合わせ、0.1~1 mol/lの塩酸酸性溶液の一定量とする。又は52. の備考3. に準じて操作してもよい。この場合には、pH 4.5~5.0 で抽出する。

なお、マンガンの1-ピロリジニカルボジチオ酸錯体 (APDC錯体) は水層に移行しやすいので、抽出及び層分離は手早く行う。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

1) c) の準備操作を行った試料を JIS K 0121 の6 (操作方法) の操作に従って、フレーム中に噴霧し、波長279.5 nmの指示値 (I) を読み取る。

2) 空試験としてc) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

3) 検量線からマンガンの量を読み、試料中のマンガンの濃度 (mgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 1~40 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてc) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を

行って標準液について得た指示値を補正し、マンガン (Mn) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(7) 吸光度又はその比例値

備考5. シリカを多量に含む場合には、干渉抑制剤としてカルシウム (又はマグネシウム) を200 mg/l濃度加えておくことよい。

56.3 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガン含量を定量化する。

定量範囲: Mn 1~30 µg/l, 繰返し分析精度: 変動係数で2~10 % (装置, 測定条件によって異なる。)

備考6. この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 JIS K 0557に規定するA3の水。定量する元素について空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。
- 2) 硝酸 (1+1) JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸を用いて調製する。
- 3) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.2.a)1) のマンガン標準液 (10 µg/ml) 10 mlを全量フラスコ100 mlにとり、硝酸 (1+1) 2 mlを加え、水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- 1) 電気加熱原子吸光分析装置 電気加熱方式でバックグラウンド補正が可能なもの。
- 2) 発熱体 蒸気浴又は耐熱金属製のもの
- 3) マンガン中空陰極ランプ
- 4) フローガス JIS K 1105に規定するアルゴン2級
- 5) マイクロピペット JIS K 0970に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計5~50 µl又は自動注入装置

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。
備考7. 共存マンガン含量を定量化する場合には、備考8による。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) c) の準備操作を行った試料の一定量 (例えば、10~50 µl) をマイクロピペットで発熱体に注入し、JIS K 0131の6. (操作方法) の操作に従って、乾燥 (100~120 °C, 30~40秒間) した後、灰化 (500~800 °C, 30~40秒間) し、次に、原子化 (7) (2000~2700 °C, 4~6秒間) し、波長279.5 nmの指示値 (7) を読み取る (7)。
- 2) 空試験としてc) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 0.1~3 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてc) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガン (Mn) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注(7) 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。試料の注入量及び共存する塩類の濃度によっても変わることがある。

(7) 引き続き少なくとも1) の操作を3回繰り返す。指示値が合うことを確認する。

5.6.4 ICP発光分光分析法 試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンによる発光を波長257.610 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 10~200 $\mu\text{g/l}$, 0.2~5 mg/l 。繰返し分析精度: 変動係数で2~10% (製法、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) マンガン標準液 (10 $\mu\text{gMn/ml}$) 5.6.2 a) 1) による。
- 2) 混合標準液 [(10 μgCu , 10 μgZn , 10 μgPb , 8 μgCd , 10 μgMn , 10 μgFe , 10 μgNi , 10 μgCo)/ml] 5.2.4 a) 2) による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

- 1) ICP発光分光分析装置

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。

備考8. 検出マンガンを定量する場合には、備考3.による。

9. 準備操作を行った試料のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの濃度が高く、マンガンの濃度が低い場合には、5.2の備考7.に準じた操作を行うとよい。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) c) の準備操作を行った試料をJIS K 0116の5.8 (ICP発光分光分析の定量分析) に従って、試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長257.610 nmの発光強度を測定する^(*) ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾。

- 2) 空試験としてc) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た発光強度を補正する。

- 3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 ($\mu\text{gMn/l}$) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 $\mu\text{gMn/ml}$) 0.1~2 ml (又は2~50 ml) ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてc) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、マンガン (Mn) の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注^(*) 波長の異なる2本のスペクトル線を同時測定が可能な装置では内標準法によることができる。内標準法を用いるときは、c) 1) で処理した試料の適量を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (50 $\mu\text{gY/ml}$) [4.7.の注^(*) による。] 10 mlを加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液についてd) 1) の噴霧操作を行って波長257.610 nmと同時に371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、マンガンとイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、マンガン標準液 (10 $\mu\text{gMn/ml}$) 0.1~2 ml (又は2~50 ml) を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、イットリウム溶液 (50 $\mu\text{gY/ml}$) 10 mlをそれぞれ加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液についてd) 1) の噴霧操作を行って波長257.610 nmと同時に371.029 nmの発光強度を測定し、マンガンの濃度に対するマンガンとイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当するマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 ($\mu\text{gMn/l}$) を算出する。

- (12) 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116の5.8.3 (2) に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

(11) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。

また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

(12) 備考9.によって準備操作を行い、キシレン層をそのまま噴霧する場合の検量線は、マンガン標準液 (10 µgMn/ml) を適当な濃度 (0.1~1 µgMn/ml) に薄め、その0.2~4 ml (又は4~100 ml) を段階的にとり、500 ml (又は100~500 mlの一定量) とした後、試料と同様に備考9.及びd) 1) と2) の操作を行ってマンガン (Mn) の量と発光強度の関係線を作成する。

(13) 銅、亜鉛、鉛、カドミウム、鉄、ニッケル及びコバルトを同時に試験する場合には、混合標準液 [(10 µgCu, 10 µgZn, 10 µgPb, 6 µgCd, 10 µgMn, 10 µgFe, 10 µgNi, 10 µgCo)/ml] を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成するとよい。

56.5 ICP質量分析法 試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、マンガンのイオンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求めてマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 0.5~25 µg/l, 10~500 µg/l, 繰返し分析精度: 変動係数で2~10 % (概説, 測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 JIS K 0657に規定するA3の水。定量する元素について空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。
- 2) 硝酸 (1+1) JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸を用いて調整する。
- 3) イットリウム溶液 (1 µgY/ml) (14) 52.5 a) 5) による。
- 4) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.3 a) 2) による。
- 5) マンガン標準液 (50 ngMn/ml) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 50 mlを全量フラスコ1000 mlにとり、硝酸 (1+1) 1.5 mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調整する。
- 6) 混合標準液 [(1 µgCu, 1 µgZn, 1 µgPb, 1 µgCd, 1 µgMn, 1 µgCr)/ml] 52.5 a) 6) による。
- 7) 混合標準液 [(50 ngCu, 50 ngZn, 50 ngPb, 50 ngCd, 50 ngMn, 50 ngCr)/ml] 52.5 a) 7) による。
注 (14) 52.の注 (14) による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

1) ICP質量分析装置

- 備考10. 52.の備考8.による。
11. 52.の備考9.による。
12. 52.の備考10.による。

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う (14)。

- 1) 試料を5.5によって処理する。
- 2) c) 1) で処理した試料の適量 (Mnとして0.05~50 µgを含む。) を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (1 µgY/ml) 1 mlを加え、硝酸の最終濃度が0.1~0.5 mol/lとなるように硝酸 (1+1) を加えた後、水を標線まで加える。
注 (14) 52.の注 (14) による。
備考13. 溶存マンガンを定量する場合には、備考8.によって処理した後、2) を行う。

d) 操作 操作は、次のとおり行う (14)。

- 1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、c) 2) の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧してマンガンとイットリウムの質量/荷電数 (17) における指示値 (14) を読み取り、マンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求める。

2) 空試験値として、c)1)での試料と同量の水をとり、試料と同様にc)及びd)1)の操作を行ってマンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求め、試料について得たマンガンとイットリウムとの指示値を補正する。

3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 ($\mu\text{gMn/l}$) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (50 $\mu\text{gMn/ml}$ 又は1 $\mu\text{gMn/ml}$) 1-50 ml⁽¹⁶⁾を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、イットリウム溶液 (1 $\mu\text{gY/ml}$) 1 mlを加え、c)2)の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1)の操作を行う。別に、空試験として全量フラスコ100 mlにイットリウム溶液 (1 $\mu\text{gY/ml}$) 1 mlを加え、c)2)の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1)を加え、水を標線まで加えた後、1)の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、マンガン (Mn)の量に対する指示値とイットリウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注⁽¹⁶⁾ 52.の注⁽¹⁴⁾による。

⁽¹⁷⁾ 52.の注⁽¹⁵⁾による。

⁽¹⁸⁾ 52.の注⁽¹⁶⁾による。

⁽¹⁹⁾ 52.の注⁽¹⁷⁾による。

備考14. 52.の備考11.による。

5. 試料の前処理 試料の前処理操作は、各試験項目で規定するが、金属元素の試験における前処理操作は、金属元素の種類に関係なく共通するものがほとんどであるため、一括して次に規定する。ただし、金属元素のうちナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ヒ素、クロム(VI)、水銀、溶存マンガン、溶存鉄の試験の前処理は、それぞれの試験項目において規定する。

金属元素の試験の前処理は、主として共存する有機物、懸濁物及び金属結体の分解を目的としている。

前処理には、試料に各種の酸を加えて加熱する方法を用いるが、試料の状態や試験の種類によって適宜な方法を選択する。

5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸 この方法は、有機物や懸濁物が極めて少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(1) 100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して約10分間静かに煮沸する。
- 3) 放冷後、必要に応じて水で一定量にする。

注(1) 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用いる。

5.2 塩酸又は硝酸による分解 この方法は、有機物が少なく、懸濁物として水酸化物、硫化物、砒化物、りん酸塩などを含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(2)をよく振り混ぜた後、直ちにピーカーにとり、試料100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して液量が約15 mlになるまで濃縮する。
- 3) 不溶解物が残った場合には、ろ紙5種Bでろ過した後、水でよく洗浄する。
- 4) 放冷後、ろ液と洗液を適量な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注(2) 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用い、5.1の方法を適用する。

備考 塩酸と硝酸の混酸による分解が有利な試料の場合には、2)までの操作を行った後、高温まで放冷する。

1) で塩酸を使用したときは硝酸5 mlを、硝酸を使用したときは塩酸5 mlを加え、時計皿で覆い再び加熱し、激しい反応が終ったら時計皿を取り除き、更に加熱して窒素酸化物を追い出し、約5 mlになるまで濃縮する。この操作で酸が不足している場合は、適量の塩酸又は硝酸を加え同じ操作で加熱して済ます。不溶解物が残った場合は、温水15 mlを加え、3)及び4)の操作を行う。

5.3 硝酸と過塩素酸による分解 この方法は、酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 過塩素酸 JIS K 8223に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料(3)をよく振り混ぜた後、直ちにその適量をピーカー又は磁器蒸発皿にとる。
- 2) 硝酸5-10 mlを加え、加熱板上で静かに加熱して約10 ml(4)になるまで濃縮し、放冷する。
- 3) 硝酸5 mlを加え、過塩素酸(4) 10 mlを少量ずつ加え、加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、過塩素酸が器壁を流下する状態に保って有機物を分解する。
- 4) 有機物が分解しないで残ったときは、更に硝酸5 mlを加えて3)の操作を繰り返す。
- 5) 放冷後、水を加えて液量を約50 mlに薄め、不溶解物が残った場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過し、水で洗い、ろ液と洗液を適量な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注(3) ケルゲールフラスコに移して分解してもよい。

(4) 過塩素酸を用いる加熱分解操作は、試料の種類によっては爆発の危険性があるため、次のことに注意する。

- i) 酸化されやすい有機物は、過塩素酸を加える前に、2)の操作によって十分に分解しておく。
- ii) 過塩素酸の添加は、必ず濃縮液を放冷した後に行う。
- iii) 必ず過塩素酸と硝酸を共存させた状態で加熱分解を行う。
- iv) 濃縮液を乾固させない。

5.4 硝酸と硫酸とによる分解 この方法は、多種類の試料に適用⁽⁷⁾することができる。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

1) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

2) 硫酸 (1+1) 水1容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながらJIS K 8951に規定する硫酸1容を徐々に加える。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

1) 試料⁽⁷⁾をよく振り混ぜ、直ちにその量をビーカー又は磁器蒸発皿にとり、硝酸5~10 mlを加える。

2) 加熱して、液量が約10 ml⁽⁷⁾になったら、再び硝酸5 mlと硫酸(1+1) 10 mlとを加え、硫酸の白煙が発生し、有機物が分解するまで加熱する。

3) 有機物の分解が困難なときは、更に硝酸10 mlを加えて2)の操作を繰り返す。

4) 放冷後、水で液量を約50 mlに稀める。不溶解物⁽⁷⁾が残った場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過し、水で洗い、ろ液と洗液を適量な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注⁽⁷⁾ 水溶液をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法を適用する場合には、好ましくない。

(7) 鉛が含まれていて沈殿を生じる場合には、5.3又は次の操作を行う。

2)の操作を行って溶液をほとんど蒸発乾燥し、水約30 mlと塩酸15 mlとを加えて加熱して溶かす。不溶解物がある場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過した後、塩酸(1+10)で洗浄する。放冷後、ろ液と洗液を適量な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

5.5 フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法及びICP質量分析法を適用する場合の前処理 試料に含まれている有機物及び無機物の量、その存在状態及び適用しようとする原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法などの方法を十分に考慮して5.1~5.4の方法のうち最適なものを選択して前処理する⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

同量した試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、特に断らない限り試料は塩酸又は硝酸酸性⁽⁹⁾、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法を適用する場合は、硝酸酸性とし、適当な濃度⁽¹⁰⁾に調製する。

注⁽⁷⁾ フレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法に先立って溶液抽出法を適用する場合の前処理は、特に断らない限り各項目のとおりとし、妨害する可能性のある有機物その他の妨害物質を十分に分解する。

試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、次に示す前処理を行ってもよい。

有機物及び無機物が極めて少ない試料の場合は、5.1の操作を行う。有機物又は無機物を含む試料の一般的な前処理法としては、5.3又は5.4を適用する。この場合、白煙を十分に発生させて大部分の硫酸及び過塩素酸を除去しておく。

ICP質量分析法の場合は、酸の種類と濃度によって空試験値が無視できないことがあるので、測定する元素についてあらかじめ酸の種類と濃度の影響について調べておく。

いずれの前処理方法を適用するかは、試料に一定量の目的成分を添加して回収試験を行い、その結果に基づいて判断するとよい。

(8) 2.の注⁽⁷⁾による。高純度の試薬には、JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸、JIS K 9902に規定する高純度試薬-塩酸、JIS K 9904に規定する高純度試薬-過塩素酸、JIS K 9905に規定する高純度試薬-硫酸などがある。

(9) ICP発光分光分析法の場合、硫酸酸性では試料導入量が少なく感度が悪くなることから、5.4の適用はやむを得ない場合だけとする。

(10) フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の場合には、0.1~1 mol/l、ICP発光分光分析法においては、すず(Sn)を対象としない場合には、0.1~0.5 mol/lとする。すず(Sn)を対象とする場合には、1~1.5 mol/lとする。また、ICP質量分析法の場合には、0.1~0.5 mol/lとする。ただし、いずれの場合も検量線作成時の場合とはほぼ同じ濃度とする。

○52 備考4、備考5、備考7

備考4. 銅の濃度が低い試料で、抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は、次のように行うか、又は備考5.による。

試料500 ml (又は100-500 mlの一定量)をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸10 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、分液漏斗1000 ml (又は200-500 ml)に移し入れ、くえん酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/l) 10 ml及び指示薬としてメタクレゾールブルー溶液 (1 g/l) 2、3滴を加えた後、アンモニア水 (1+1) を溶液の色がわずかに紫になるまで加える。

ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液 (10 g/l) 5 mlを加えて振り混ぜた後、JIS K 8377に規定する酢酸ブチル10-20 mlを加え、約1分間激しく振り混ぜ、静置する。酢酸ブチル層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に酢酸ブチル5 mlを加え抽出操作を繰り返す。抽出した酢酸ブチル層は先のビーカーに合わせる。加熱して酢酸ブチルを揮散させた後、JIS K 8541に規定する硝酸2 mlとJIS K 8223に規定する過硫酸2 mlを加えて加熱し、有機物を分解する。ほとんど乾固した後、放冷する。四價物を硝酸 (1+15) 10 mlに溶かし、これを銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した酢酸ブチル層に酢酸ブチルを加えて定量に一定量にしたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った酢酸ブチル層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。JIS K 8377に規定する酢酸ブチルに代え、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン又は2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (ジイソブチルケトン、DIBK) を用いてもよい。

2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いる場合は、2,6-ジメチル-4-ヘプタノンは水との相互溶解がほとんどないので、その添加量は少なくともよい。

5. 試料200 mlをと、備考4.と同様に酸処理し、pHを3.5-4.0に調節する。硫酸アンモニウム溶液 (飽和) 20 mlを加える。1-ピロリジニカルボジチオ酸アンモニウム (ピロリジン-N-ジチオカルバミド酸アンモニウム) (APDC) 溶液 (10 g/l) 5 mlを加え、静かに振り混ぜた後、約3分間放置する。次に、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン10 mlを加え、約3分間激しく振り混ぜ、静置する。有機層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に4-メチル-2-ペンタノン5 mlを加え、抽出操作を繰り返す。抽出した有機層は先のビーカーに合わせる。この有機層を備考4.と同様に処理し、銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した4-メチル-2-ペンタノン層に同じ溶媒を加えて一定量としたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った4-メチル-2-ペンタノン層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。

4-メチル-2-ペンタノンの代わりに2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いてもよい。

備考7. 準備操作 (前処理) を行った試料のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの濃度が高く、銅の濃度が低い場合には、次のように操作する。

試料500 ml (又は100-500 mlの一定量)をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸5 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) (JIS K 8371に規定する酢酸ナトリウム三水和物19.2 gとJIS K 8355に規定する酢酸3.4 mlとを水に溶かして1 lとする。) 10 mlを加え、アンモニア水 (1+1) 又は硝酸 (1+10) でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗1000 ml (又は200-500 ml)に移し、1-ピロリジニカルボジチオ酸アンモニウム溶液 (20 g/l) 2 ml、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボジチオ酸 (ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバミド酸) のメタノール溶液 (20 g/l) 2 mlを加えて混合した後、JIS K 8271に規定するキシレンの一定量 (5-20 ml) を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨てキシレン層を試験試管に入れる。

また、この溶液は亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト及びバナジウムなどのそれぞれの定量及び銅との同時定量に用いることができる。

なお、この操作に用いる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) は使用前に1-ピロリジニカルボジチオ酸アンモニウム溶液、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンカルボジチオ酸のメタノール溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製したものとする。