

新規項目等の測定方法

塩化ビニルモノマーの測定方法

パージ・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 A4 (又は A3) の水または同等の品質に精製した水であって、使用前に空試験を行い、分析に支障が無いことを確認したもの。(注 1)

(2) メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの。使用前に空試験を行い、分析に影響のないことを確認する。(注 2)

(3) 塩化ビニル標準ガス

塩化ビニルモノマー (純度 99%以上) の標準ガス。

(4) 塩化ビニル標準原液 (100 µg/mL)

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 3)(注 4)

(5) サロゲート原液 (100 µg/mL)

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 3)(注 4)(注 5)

(6) サロゲート溶液 (10 µg/mL)

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。

(7) 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、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 4)(注 6)

(8) 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。

(注 1) 空試験により対象物質が検出される場合は、使用時に強熱煮沸による精製を行う。日本工業規格 K0557 に規定する A4 (又は A3) の水 1~3L を三角フラスコにとり、液量が 1/3 程度になるまで 激しく煮沸して対象物質を追い出し、直ちに環境空気の混入による再汚染に留意しながら冷却したもの。また、市販の揮発性有機化合物試験用の試薬水などを用いても良いが、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。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 3) 濃度の保証されたメタノール溶液などを用いても良い。

(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 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 6) 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。

2 器具及び装置

(1) 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ー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 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。冷却後、キャップを堅

くしめ、汚染のない場所に保管する。

(2) パージ・トラップ装置 (注 7)(注 8)

次に掲げる条件を満たすもの。

(a) 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 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を 20~40 の一定温度で保持できるもの。

(c) トラップ用管

内径 0.5~25mm、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化処理したステンレス鋼製のもの。

(d) トラップ管充填剤

吸着剤として 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 又粒径 250~500 μm)、シリカゲル (粒径 250~500 μm) 及び活性炭 (粒径 250~500 μm) を積層したもの、又はこれと同等の性能をもつもの。(注 9)

(e) トラップ管

使用に先立ってヘリウムを流量毎分 20~40ml で流しながら、30~60 分間、180~280 の間の一定温度に加熱し、焼きだしする。

(f) トラップ管加熱装置

トラップ管を 1 分以内に約 180~280 まで加熱でき、更に 4 分以上保持でき、温度分布の均一性が高いもの。また、脱着後の初期温度への復帰が 2 分以内に可能なこと。

(g) パージガス

ヘリウム (99.9999vol% 以上) 又は窒素 (日本工業規格 K1107 に規定する高純度 1 級) であって、分析対象の塩化ビニルが検出されないこと。流量を毎分 20~60ml の範囲で一定に調節して用いる。

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計 (注 10)

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2~0.75 mm、長さ 25~120 m の化学結合型のものであって、内面にフェニルメチルシリコンを 0.1~3.0 μm 程度の厚さで被覆したものの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。(注 11)

(b) 検出器 (注 12)

電子衝撃イオン化法 (EI 法) または、これと同等の分離性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能な四重極型、イオントラップ型または二重収束型のもの。

なお、イオン化エネルギー：70eV、イオン化電流：300 μA 、イオン源温度：230 でイオン化を行う。

(c) キャリヤーガス

ヘリウムであって線速度を毎秒 40cm としたものの。

(d) カラム昇温プログラム

40 で 5 分保ち、40~約 230 の範囲で毎分 7 の昇温を行い、約 230 で 5 分保つことができるもの。

(注 7) あらかじめ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 8) 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。

(注 9) 2,6-ジフェニル 1,4-ジフェノキシドポリマーは TenaxTA や TenaxGC、活性炭は Carboxen B, Carboxen 1000、Carboxen 1001 などの名称で市販されている。

(注 10) 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。

(注 11) 例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301などが挙げられる。

(注 12) ガスクロマトグラフ質量分析計により、最適な条件を設定する。

3 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 13)、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。

（注13） 単位体積（又は重量）あたりのサロゲートの添加量は、試料の調製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。

4 試験操作

（1）測定用試料の調製

試料 5～50 mL の適量を静かに泡立てないようにパージ容器にホールピペット等に入れ、内標準溶液を添加し、測定用試料とする。

（2）空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、（1）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

（1）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 µg/L とする。（注14）

（4）測定

（a） 各試料液をパージ・トラップ装置にセットして、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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して測定する。

（b） ガスクロマトグラフ質量分析では、予め設定した選択イオンについて選択イオン法また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。選択イオンの例として、塩化ビニル： m/z 62、64、塩化ビニル- d_3 ： m/z 65、67 及びフルオロベンゼン： m/z 96、70 がある。（注15）

（c） 保持時間、定量と確認イオンの強度比を確認し、該当するピーク面積又はピーク高さを測定する。

（d） サロゲート物質と対象物質の面積比から、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、試料中の濃度を求める。

（注14） 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。

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15) 選択イオン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、最適な質量数のイオンを二つ選定し、強度の大きいものを定量用イオン、他方を確認用イオンとする。

5 検量線の作成

標準原液をメタノールで希釈し、0.3～30 µg/mLの標準溶液を調製する。

4(1)に従って、試料と同量の水に標準溶液を添加して0.06～6µg/Lとする(注14)。これを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(注7)(注8)(注9)(注10)(注11)(注12)(注14)、塩化ビニルと塩化ビニル-d₃の面積比を求め、検量線を作成する。

また、塩化ビニル-d₃と内標準との含有量比とピーク面積比の関係を求める。

6 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モノマー濃度を計算する。(注16)

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\text{ng}) - \text{空試料液の検出量}(\text{ng}) (\text{注17})) / \text{試料量}(\text{mL})$$

(注16) 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、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%以下であれば、塩化ビニルなどが存在していると見なす。

ただし、測定用試料中に夾雑物が多い場合には、検量線作成時の保持時間が変わることがあるので注意する。

(注17) 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ので、これと明確に区分することとした。

- 2 この測定方法の定量下限は 0.2 µg/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 全操作を通じて、良好な回収結果が得られることをあらかじめ確認すること。空試験値については可能な限り低減化を図る。

良好な回収結果とは、サロゲートから求めた塩化ビニルの回収率は70～120%、内標準から求めたサロゲートの回収率は50～120%であること。

サロゲートの回収率は、あらかじめ5で求めたサロゲートと内標準との含有量比とピーク面積比の関係からサロゲートの検出量を求め、次式で全検出量を計算する。次に、全検出量を添加した量で除したものを回収率とする。

$$\begin{aligned} & \text{全検出量} (\mu\text{g}) \\ & = \text{検出量} (\mu\text{g}) \times \text{試料量} (\text{mL}) \div \text{ガスクロマトグラフ質量分析用試料液量} (\text{mL}) \end{aligned}$$

- 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。

エピクロロヒドリンの測定方法

パージ・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 A4 (又は A3) の水又は同等の品質に精製した水であって、使用前に空試験を行い、分析に支障が無いことを確認したもの。(注 1)

(2)メタノール

日本工業規格 K8891に規定するものであって、分析に支障がないもの。(注 2)

(3)エピクロロヒドリン標準原液 (1000 µg/mL)

メタノールを30~50mL 入れた100mL メスフラスコに、エピクロロヒドリン (純度98%以上) 100mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とし標準原液とする。

(注 3) (注 4)

(4)サロゲート原液 (100 µg/mL)

メタノールを50~90mL 入れた100mL メスフラスコに、エピクロロヒドリン-d₅10mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とし、サロゲート原液とする。(注 3) (注 4) (注 5)

(5)サロゲート溶液 (1 µg/mL)

メタノールを50~80mL 程度入れた100mL メスフラスコに、サロゲート原液1mL をとり、メタノールで100mL としサロゲート溶液とする。

(6)内標準原液 (100 µg/mL)

メタノールを50~90mL 入れた100mL メスフラスコに、4-ブロモフルオロベンゼン 10mg を正確にはかり採った後、メタノールで100mL とする。(注 4) (注 6)

(7)内標準溶液 (1 µg/mL)

メタノールを50~90mL 程度入れた100mL メスフラスコに、内標準原液1mL をとり、メタノールで100mL とし内標準溶液とする。

(8)塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150に定めるものを約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(注 7)。使用前に空試験を行い、エピクロ

ルヒドリンの分析に影響のないことを確認する。

- (注 1) 空試験により対象物質が検出される場合は、使用時に強熱煮沸による精製を行う。日本工業規格 K0557に規定する A4 (又は A3) の水1~3L を三角フラスコにとり、液量が1/3程度になるまで激しく煮沸して対象物質を追い出し、直ちに環境空気の混入による再汚染に留意しながら冷却したもの。また、市販の揮発性有機化合物試験用の試薬水などを用いても良いが、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。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。
- (注 3) 市販の標準メタノール溶液などを用いても良い。
- (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ブルに移し、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 5) 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。エピクロロヒドリン-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。
- (注 6) 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 7) 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を用品でもよい。

2 器具及び装置

(1) 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ー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 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。冷却後、キャップを堅くしめ、汚染のない場所に保管する。

(2) パージ・トラップ装置 (注 8) (注 9)

次に掲げる条件を満たすもの。

(a) 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 時間程度加熱し、デシケーター中で冷却する。

(b) パージ容器恒温装置

パージ容器を 0 ~ 30 の一定温度で保持できるもの。

(c) トラップ用管

内径 0.5 ~ 25mm、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化処理したステンレス鋼製のもの。

(d) トラップ管充填剤

吸着剤として 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 又粒径 250 ~ 500 μm ）、シリカゲル（粒径 250 ~ 500 μm ）及び活性炭（粒径 250 ~ 500 μm ）を積層したもの、又はこれと同等の性能をもつもの。（注 10）

(e) トラップ管

使用に先立ってヘリウムを流量毎分 20 ~ 40ml で流しながら、30 ~ 60 分間、180 ~ 280 の間の一定温度に加熱し、焼きだしする。

(f) トラップ管加熱装置

トラップ管を 1 分以内に約 180 ~ 280 まで加熱でき、更に 4 分以上保持でき、温度分布の均一性が高いもの。また、脱着後の初期温度への復帰が 2 分以内に可能なこと。

(g) パージガス

ヘリウム（99.9999vol%以上）又は窒素（日本工業規格 K1107 に規定する高純度 1 級）であって、分析対象の塩化ビニルが検出されないこと。流量を毎分 20 ~ 60ml の範囲で一定に調節して用いる。

(3) ガスクロマトグラフ質量分析計（注11）

(a) キャピラリーカラム

内径 0.2 ~ 0.75mm、長さ 60 ~ 120m の化学結合型のものであって、内面にフェニルメチルシリコンを 0.1 ~ 3.0 μm 程度の厚さで被覆したもの、またはこれと同等以上の分離性能を有するもの。（注12）

(b)検出器（注13）

電子衝撃イオン化法（EI法）またはこれと同等の分離性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能な四重極型、イオントラップ型または二重収束型のもの。

なお、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 でイオン化を行う。

(c)キャリアガス

ヘリウムであって線速度を毎秒40cmとしたもの。

(d)カラム昇温プログラム

40 で1分保ち、40～約80 の範囲で毎分3 の昇温を行い、さらに、80～200 の範囲で毎分10 の昇温を行い、約200 で15分保つことができるもの。

（注8） あらかじめ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） 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。

（注10） 2,6-ジフェニル 1,4-ジフェノキシドポリマーは Tenax TA などの名称で市販されている。

（注11） 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。

（注12） 例えば、Aquatic、DB-1、DB-1301、DB-624、DB-WAX、VOCOL などが挙げられる。

（注13） ガスクロマトグラフ質量分析計により、最適な条件を設定する。

3 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14）、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。

（注14） 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。

4 試験操作

(1) 測定用試料の調製

試料5～50mL の適量を静かに泡立て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15）。

(2) 空試料液の調製

試料と同量の水を用いて、(1)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

(1)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16）。

(4) 測定

(a) 各試料液をパージ・トラップ装置にセットして、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し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して測定する。

(b) ガスクロマトグラフ質量分析では、予め設定した選択イオンについて選択イオン法また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。選択イオンの例として、エピクロロヒドリン：m/z49、57、エピクロロヒドリン-d₅：m/z62、65及び4-ブロモフルオロベンゼン：m/z96、70がある。（注17）

(c) 保持時間、定量と確認イオンの強度比を確認し、該当するピークの強度を読み取る。

(d) サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、検量線により試料中の対象物質の検出量を求める

(注15) 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16) 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。

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17) ここで示した測定イオン例を参考に、最適な質量数のイオンを選定する。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。

5 検量線の作成

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。

4の(1)に従って、試料と同量の水に標準溶液を添加して0.01～2 µg/L とする(注16)。これを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(注8)(注9)(注10)(注11)(注12)(注13)(注16)、エピクロロヒドリンとエピクロロヒドリン-d₅の面積比を求め、検量線を作成する。

6 定量及び計算

エピクロロヒドリンとエピクロロヒドリン-d₅の面積比から、試料中のエピクロロヒドリンの検出量を求める。次式で試料中のエピクロロヒドリン濃度を計算する。(注18)

濃度(µg/L) = (検出量(ng) - 空試料液の検出量(ng)(注19)) / 試料量(mL)

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

(注18) エピクロロヒドリン、エピクロロヒドリン-d₅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、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、エピクロロヒドリンなどが存在していると見なす。

ただし、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19) 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 この測定方法の定量下限は0.03 µg/Lである。
- 2 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。
- 3 全操作を通じて、良好な回収結果が得られることをあらかじめ確認すること。空試験値については可能な限り低減化を図る。

良好な回収結果とは、サロゲートから求めた塩化ビニルの回収率は70～120%、内標準から求めたサロゲートの回収率は50～120%であること。

サロゲートの回収率は、あらかじめ5で求めたサロゲートと内標準との含有量比とピーク面積比の関係からサロゲートの検出量を求め、次式で全検出量を計算する。次に、全検出量を添加した量で除したものを回収率とする。

全検出量(µg)

= 検出量(µg) × 試料量(mL) ÷ ガスクロマトグラフ質量分析用試料液量(mL)

- 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。

1,4-ジオキサンの測定方法

第1 活性炭抽出法 - 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 または A4 の水 (注 1)(注 2)

(2)メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの (注 2)

(3)アセトン

日本工業規格 K8034 に規格するもの (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 (1g/L)

1,4-ジオキサン標準物質を正確に 100 mg 秤り取り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)(注 4)

(6)1,4-ジオキサン標準溶液 (100mg/L)

ジオキサン標準原液 10 mL 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)サロゲート原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン-d₈ 標準品(100mg)を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

(8)サロゲート溶液 (100mg/L)

サロゲート原液 10 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 5)

(9)内標準原液 (1g/L)

メタノール適量を全量フラスコ 100mL に採り、これに4-ブロモフルオロベンゼン 100 mg を正確に採り、メタノールを標線まで加えたもの (注 6)

(10) 内標準溶液 (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 3)

(11)硫酸ナトリウム(無水)

日本工業規格 K8987 に定めるもの(注 2)

(注 1) 市販のミネラルウォーターを用いてもよい。

(注 2) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

(注 3) 暗所 - 20 以下で保存する。

(注 4) 標準原液はアセトンで調製してもよいが、添加回収試験などで試料に添加す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 10 μ l 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 5) 暗所 4 で保存し、保存期間は 1 ヶ月とする。

(注 6) 市販の VOC 用の 4-プロモフルオロベンゼン(1000 mg/L メタノール溶液)を用いてもよい。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 2)

(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 7)

使用前にアセトン 10 ml と水 20 ml で洗浄したもの。

(3)固相抽出装置

市販の固相抽出装置(注 8)

(4)ガスクロマトグラフ質量分析計

(a)ガスクロマトグラフ

1)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って、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 9)

2)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 10)でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型またはイオントラップ型のもの。

3)キャリアーガス

ヘリウム(99.9999vol%以上)であって線速度を毎秒 40 cmとしたもの。

4)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。

5)注入口

温度を 200 程度に保つことができるもの。

6)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7) 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8) 加圧通水式のものを使用する。ただし、サロゲート物質の回収率が50～120%に安定的に得られることが確認したうえで、吸引通水式のものをを用いてもよい。

(注9) 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10) 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・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運搬する。

4 試験操作

(1)前処理

試料水 200 ml(注11)にサロゲート溶液を 80 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12)したものに、毎分 10 ml 以下で通過させる(注13)。次に、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14)。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 ml を毎分 1 ml で流して行い、得られた溶出液を試料処理液とする(注15)。

(2)試料液の調製

試料処理液に内標準溶液を 80 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 80 μ l 添加して(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 80 μ l を添加して十分混合後、60 分放置して(1)及び(2)に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする(注16)。

(5) 測定

(a) 測定イオンは、表1を用い、モニターする。

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-プロモフルオロベンゼン	174 (95)

(b) 検量線作成後、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、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11) 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12) 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13) 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14) 窒素ガスでのパージ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15) 装置の感度が不十分な場合は、窒素をゆるやかに吹き付けて1 mlまで濃縮する。

(注16) 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。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準溶液を0~200 μ lの範囲で、またサロゲート溶液を0~100 μ lの範囲で5段階以上とり、それらに内標準溶液を80 μ l添加し、アセトンで5 mlに希釈

する。検量線用標準液は、使用時調整する。

検量線用標準液 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-プ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。

6 定量及び計算

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、検出量や試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。（注 17）

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

(注 17) 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見なす。（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。）

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見なす。

備考

- 1 この測定方法の定量下限は 5 µg/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。

第2 固相マイクロ抽出 - 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 または A4 の水 (注 1)(注 2)

(2)メタノール

日本工業規格 K8891 に規格するもの (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 (1g/L)

1,4-ジオキサン (100mg) を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

(5)1,4-ジオキサン標準溶液 (10mg/L)

ジオキサン標準原液 1 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 3)

(6)サロゲート原液 (1g/L)

1,4-ジオキサン-d₈ 標準品(100mg)を正確に採り、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、メタノールを標線まで加えたもの (注 3)

(7) サロゲート溶液 (10mg/L)

サロゲート原液 1 mL を全量フラスコ 100mL に採り、水を標線まで加えたもの(注 3)

(8)塩化ナトリウム

日本工業規格 K8150 に定めるもの (注 2)

(注 1) 市販のミネラルウォーターを用いてもよい。

(注 2) 1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく

(注 3) メタノールで調製した標準原液は暗所 - 20 以下で保存する。水で調製した標準液は暗所 4 で保存し、保存期間は 1 ヶ月とする。

2 器具及び装置

(1)SPME ユニット

SPME ユニット。(注 4)

(2)ファイバー (注 5)

Carboxen/ポリジメチルシロキサン (75 μm) ファイバー (注 4) 入手後はガスクロマトグラフィ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、ガスクロマトグラフ質量分析において妨害ピークがで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。

(3)プレドリル型ガスクロマトグラフセプタム (注 6)

サーモグリーンセプタム (注 4)

(4)SPME 用ガスクロマトグラフインサート (注 7)

使用するガスクロマトグラフ機種用インサート (注 4)

(5)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)

(6)カートリッジ型 ODS 又はポリスチレン樹脂充填カラム

使用前にアセトン 10 ml と水 20 ml で洗浄したもの。

(7)ガスクロマトグラフ質量分析計

(a)ガスクロマトグラフ

1)キャピラリーカラム

内径 0.32mm、長さ 60 m の化学結合型溶融シリカ製のものであって (注 8) 内面にポリエチレングリコールを 1.0 μm 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 9)

2)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でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型またはイオントラップ型のもの。

3)キャリアーガス

ヘリウム (99.9999vol%以上) であって線速度を毎秒 40 cm としたもの。

4)カラム槽昇温プログラム

35 で 5 分保ち、35 ~ 160 の範囲で毎分 10 、さらに 160 ~ 200 の範囲で毎分 25 の昇温を行うことができるもの。

5)注入口

温度を 240 程度に保つことができるもの。

6) 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 4) シグマアルドリッチジャパン社製が市販されている。

(注 5) 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 6) SPME の針を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ること。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 7) シャープなピークが得られるよう内径をせばめること。

(注 8) 本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 (内径 0.25mm、長さ 1m) を接続して、リテンションギャップを行う。

(注 9) 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。

3 試料の採取・運搬

現場で SPME 用バイアル瓶に試料を正確に 35ml 採取し (注 10) 冷蔵状態で梱包して運搬する。または、試料 500 ml をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して運搬する。

(注 10) 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ことを。

4 試験操作

(1) 前処理

試料 35 ml (注 11) をセプタム付きバイアル瓶 (40 ml) に取り、サロゲート溶液 140 μ l 及び所定量の食塩 (注 12) を添加してスターラーで十分混合溶解する (注 13)。次に、ファイバー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 14) スターラーで攪拌しながら 1 時間抽出する (注 15)。抽出後、バイアル瓶からファイバーを抜き水で軽く洗浄後、速やかにガスクロマトグラフ質量分析計に導入して加熱脱着する。

(2) 空試験液の調製

水 35 ml を用いて(1)に従って操作し、得られた試料を空試料液とする。

(3) 測定

(a) 測定イオンは、表 1 を用い、モニターする。

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)

(b) 検量線作成後、空試験液及び試料を(1)に従って操作した後、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、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 11) 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 12) 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 13) 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 14) 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 15) 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。

5 検量線の作成

水 35ml に対象物質の標準液を 0~350 μl の範囲で 5 段階以上とり、4 の(1)と同様にして得られた対象物質とサロゲート物質とのピーク面積の比から検量線を作成する。

6 定量及び計算

5 で作成した検量線から検出量を求める。次に、検出量や試料量から、次式により試料中の濃度を計算する。(注 16)

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

(注 16) 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 $\pm 20\%$ 以内で一致した場合、物質が存在しているを見なす。

なお、スキミング法では、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 この測定方法の定量下限は $5\mu\text{g/L}$ である。
- 2 ここに示す商品は、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、性能を有するものを用いてもよい。
- 3 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。

全マンガンの測定方法

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つては、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を定量する。

定量範囲: Mn 0.1~4 mg/l, 繰返し分析精度: 変動係数で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 $\mu\text{gMn/ml}$) 56.1 a)4) のマンガン標準液 (0.1 mgMn/ml) 50 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. 溶存マンガンを定量する場合には、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。)の適量を取り、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5.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-ピロリジン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 (°) 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取り、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 (mgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 $\mu\text{gMn/ml}$) 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(4) 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程度加えておくといふ。

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を定量する。

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 蒸鉛製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. 溶存マンガンを定量する場合には、備考3.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 0121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 (4) を読み取る (4)。
- 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。

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

56.4 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、マンガンの発光を波長257.610 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲：Mn 10~200 µg/l, 0.2~5 mg/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。)

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) 56.2 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] 52.4 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. 溶存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、52.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^(*) ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾。
- 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 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 0.1~2 ml (又は2~50 ml) ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ 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) で処理した試料の量を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (50 µgY/ml) [47.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、マンガンの濃度に対するマンガンの発光強度の比を求める。

別に、マンガンの標準液 (10 µgMn/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 µgY/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 (µgMn/l) を算出する。

- ⁽¹⁰⁾ 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, 8 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 % (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) 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) イットリウム溶液 (1 µgY/ml) (¹⁴) 52.5 a)3) 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。使用時に調製する。
- 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 (¹⁶) 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 (¹⁵)。

- 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(¹⁶) 52.の注 (¹⁷) による。

備考13. 溶存マンガンを定量する場合には、備考3.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 (¹⁶)。

- 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の質量/荷電数 (¹⁷) における指示値 (¹⁸) 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 ngMn/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⁽¹⁶⁾による。

(17) 52.の注⁽¹⁷⁾による。

(18) 52.の注⁽¹⁸⁾による。

(19) 52.の注⁽¹⁹⁾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、懸濁物及び金属錯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当な方法を選択する。

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、酸化物、硫化物、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⁽¹⁾をよく振り混ぜた後、直ちにビーカーにとり、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、ろ液と洗液を適当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⁽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、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、室温まで放冷する。

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、激しい反応が終わ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溶かす。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⁽¹⁾をよく振り混ぜた後、直ちにその適量をビ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⁽²⁾になるまで濃縮し、放冷する。
- 3) 硝酸5 mlを加え、過塩素酸⁽³⁾ 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、ろ液と洗液を適当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⁽¹⁾ ケルダールフラスコに移して分解してもよい。

(2) 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。