

表5.4 対象物質とその定量範囲及び繰返し分析精度の一覧

	対象物質	定量範囲 ng	繰返し分析精度 %
A	ジブロモクロロメタン (CHBr ₂ Cl)	0.02~0.2	10~20
	テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl ₄)	0.01~0.1	10~20
	プロモジクロロメタン (CHBrCl ₂)	0.02~0.2	10~20
	1,1,1-トリクロロエタン (CH ₃ CCl ₃)	0.04~0.4	10~20
	テトラクロロエテン (CCl ₂ =CCl ₂)	0.02~0.2	10~20
	トリクロロエテン (CHCl=CCl ₂)	0.04~0.4	10~20
B	トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl ₃)	0.1 ~1	10~20
	トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr ₃)	0.1 ~1	10~20
	1,1,2-トリクロロエタン (CHCl ₂ CH ₂ Cl)	0.4 ~4	10~20
	<i>cis</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>cis</i> -ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.1 ~1	10~20
	<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>trans</i> -ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.2 ~2	10~20
C	ジクロロメタン (CH ₂ Cl ₂)	2.5 ~25	10~20
	1,2-ジクロロエタン (CH ₂ ClCH ₂ Cl)	2.5 ~25	10~20
	1,1-ジクロロエテン (CCl ₂ =CH ₂)	2.5 ~25	10~20
	1,2-ジクロロプロパン (CH ₃ CHClCH ₂ Cl)	1 ~10	10~20
	1,4-ジクロロベンゼン (<i>p</i> -ジクロロベンゼン) (C ₆ H ₄ Cl ₂)	2 ~20	10~20
D	<i>cis</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>cis</i> -CHCl=CHCl)	10 ~100	10~20
	<i>trans</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>trans</i> -CHCl=CHCl)	4 ~40	10~20

(いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。)

備考14. 備考1による。

(1) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 2.(8)による。

(b) メタノール 5.1(1)(b)による。

(c) 揮発性有機化合物混合標準液A-a [{1 mg CHBr₂Cl, 0.5 mg CCl₄, 1 mg CHBrCl₂, 2 mg CH₃CCl₃, 1 mg CCl₂=CCl₂, 2 mg CHCl=CCl₂}/ml] (7) (8) 全量フラスコ100 mlにメタノール約60 mlを入れ、これに5.1(1)(e)のテトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg CCl₄/ml) を0.25 ml(4), 5.1(1)(d)のジブロモクロロメタン標準液 (200 mg CHBr₂Cl/ml), 5.1(1)(h)のプロモジクロロメタン標準液 (200 mg CHBrCl₂/ml) 及び5.1(1)(o)のテトラクロロエテン標準液 (200 mg CCl₂=CCl₂/ml) をそれぞれ0.5 ml(4), 5.1(1)(j)の1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg CH₃CCl₃/ml) 及び5.1(1)(p)のトリクロロエテン標準液 (200 mg CHCl=CCl₂/ml) をそれぞれ1 ml(4)とり、さらにメタノールを標線まで加える(5)。

(d) 揮発性有機化合物混合標準液A-b [{10 µg CHBr₂Cl, 5 µg CCl₄, 10 µg CHBrCl₂, 20 µg CH₃CCl₃, 10 µg CCl₂=CCl₂, 20 µg CHCl=CCl₂}/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(c)の揮発性有機化合物混合標準液A-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(5)。

(e) 揮発性有機化合物混合標準液A-c [{1 µg CHBr₂Cl, 0.5 µg CCl₄, 1 µg CHBrCl₂, 2 µg CH₃CCl₃, 1 µg CCl₂=CCl₂, 2 µg CHCl=CCl₂}/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(d)の揮発性有機化合物混合標準液A-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える(5)。この標準液は、検量線作成時に使用する。

- (f) 揮発性有機化合物混合標準液A-d [$\{0.05 \mu\text{g CHBr}_2\text{Cl}, 0.025 \mu\text{g CCl}_4, 0.05 \mu\text{g CHBrCl}_2, 0.1 \mu\text{g CH}_3\text{CCl}_3, 0.05 \mu\text{g CCl}_2=\text{CCl}_2, 0.1 \mu\text{g CHCl}=\text{CCl}_2\}$]/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (g) 揮発性有機化合物混合標準液B-a [$\{0.5 \text{ mg CHCl}_3, 0.5 \text{ mg CHBr}_3, 2 \text{ mg CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}, 0.5 \text{ mg cis-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}, 1 \text{ mg trans-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}\}$]/ml]⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(f)のトリクロロメタン(クロロホルム)標準液(200 mg CHCl₃/ml)、5.1(1)(g)のトリプロモメタン(プロモホルム)標準液(200 mg CHBr₃/ml)及び5.1(1)(r)のcis-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg cis-ClCH=CHCH₂Cl/ml)をそれぞれ0.5 ml⁽⁴⁾、5.1(1)(s)のtrans-1,3-ジクロロ-1-プロペン標準液(200 mg trans-ClCH=CHCH₂Cl/ml)を1 ml⁽⁴⁾、5.1(1)(k)の1,1,2-トリクロロエタン標準液(200 mg CHCl₂CH₂Cl/ml)を2 ml⁽⁴⁾とり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。
- (h) 揮発性有機化合物混合標準液B-b [$\{5 \mu\text{g CHCl}_3, 5 \mu\text{g CHBr}_3, 20 \mu\text{g CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}, 5 \mu\text{g cis-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}, 10 \mu\text{g trans-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}\}$]/ml] 全量フラスコ100 mlに少量のメタノールを入れ、これに(g)の揮発性有機化合物混合標準液B-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、検量線作成時に使用する。
- (i) 揮発性有機化合物混合標準液B-c [$\{0.25 \mu\text{g CHCl}_3, 0.25 \mu\text{g CHBr}_3, 1 \mu\text{g CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}, 0.25 \mu\text{g cis-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}, 0.5 \mu\text{g trans-ClCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}\}$]/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (j) 揮発性有機化合物混合標準液C-a [$\{1.25 \text{ mg CH}_2\text{Cl}_2, 1.25 \text{ mg CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}, 1.25 \text{ mg CCl}_2=\text{CH}_2, 0.5 \text{ mg CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}, 1 \text{ mg C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\}$]/ml]⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 全量フラスコ400 mlにメタノール約200 mlを入れ、これに5.1(1)(q)の1,2-ジクロロプロパン標準液(200 mg CH₃CHClCH₂Cl/ml)を1 ml⁽⁴⁾、5.1(1)(t)の1,4-ジクロロベンゼン(p-ジクロロベンゼン)標準液(200 mg C₆H₄Cl₂/ml)を2 ml⁽⁴⁾、5.1(1)(c)のジクロロメタン標準液(200 mg CH₂Cl₂/ml)、5.1(1)(i)の1,2-ジクロロエタン標準液(200 mg CH₂ClCH₂Cl/ml)及び5.1(1)(l)の1,1-ジクロロエテン標準液(200 mg CCl₂=CH₂/ml)をそれぞれ2.5 ml⁽⁴⁾とり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。
- (k) 揮発性有機化合物混合標準液C-b [$\{125 \mu\text{g CH}_2\text{Cl}_2, 125 \mu\text{g CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}, 125 \mu\text{g CCl}_2=\text{CH}_2, 50 \mu\text{g CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}, 100 \mu\text{g C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\}$]/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(j)の揮発性有機化合物混合標準液C-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、検量線作成時に使用する。
- (l) 揮発性有機化合物混合標準液C-c [$\{6.25 \mu\text{g CH}_2\text{Cl}_2, 6.25 \mu\text{g CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}, 6.25 \mu\text{g CCl}_2=\text{CH}_2, 2.5 \mu\text{g CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}, 5 \mu\text{g C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\}$]/ml] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (m) 揮発性有機化合物混合標準液D-a [$\{5 \text{ mg cis-CHCl}=\text{CHCl}, 2 \text{ mg trans-CHCl}=\text{CHCl}\}$]/ml]⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 全量フラスコ200 mlにメタノール約100 mlを入れ、これに5.1(1)(m)のcis-1,2-ジクロロエテン標準液(200 mg cis-CHCl=CHCl/ml)を5 ml⁽⁴⁾、5.1(1)(n)のtrans-1,2-ジクロロエテン標準液(200 mg trans-CHCl=CHCl/ml)を2 ml⁽⁴⁾それぞれとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。
- (n) 揮発性有機化合物混合標準液D-b [$\{0.5 \text{ mg cis-CHCl}=\text{CHCl}, 0.2 \text{ mg trans-CHCl}=\text{CHCl}\}$]/ml] 全量フラスコ10 mlに少量のメタノールを入れ、これに(m)の揮発性有機化合物混合標準液D-a 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、検量線作成時に使用する。

- (o) 揮発性有機化合物混合標準液D-c[$\{25 \mu\text{g cis-CHCl=CHCl}, 10 \mu\text{g trans-CHCl=CHCl}\}/\text{ml}$] 全量フラスコ20 mlに少量のメタノールを入れ、これに(n)の揮発性有機化合物混合標準液D-b 1 mlをとり、さらにメタノールを標線まで加える⁽⁵⁾。この標準液は、(3)の準備操作で使用する。
- (p) ヘリウム 5.1(1)(ac)による。
- (q) 窒素 5.1(1)(ad)による。
- (2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。
- (2.1) 5.1(2)(2.1)~(2.4)による。
- (2.2) ガスクロマトグラフ 次に掲げる条件を満たすもの。
- (a) キャピラリーカラム用管 内径0.2~1.2 mm、長さ約20~120 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。
- (b) キャピラリーカラム 5.1(2)(2.5.1)(b)による⁽⁴⁵⁾。
参考3. 参考2.による。
- (c) 検出器 電子捕獲検出器
- (d) キャリヤーガス 5.1(1)(ac)のヘリウム又は5.1(1)(ad)の窒素を用い、線速度は20~40 cm/sの範囲に調節する。
また、カラム出口には付加ガス⁽⁴⁶⁾として5.1(1)(ad)の窒素を接続し、流量は30~60 ml/minに調節して用いる。
- (e) カラム槽温度 5.1(2)(2.5.1)(d)による。
- (f) 検出器槽温度 250~280 °C
- 注⁽⁴⁵⁾ 得られたピークが、対象揮発性有機化合物の保持時間付近に複雑に記録され、対象揮発性有機化合物に相当するピークの確認が困難な場合は、極性の異なったキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ法によるか、又は5.1による。
- ⁽⁴⁶⁾ カラムの内径が0.53 mm以上のものを用い、キャリヤーガスに窒素を使用した場合は、付加ガスの量を減じてキャリヤーガスと付加ガスの合計量が30~60 ml/minになるように調節して用いる。
- (3) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。
- (a) 5.1(3)(a)~(c)の操作を行う。
- (b) 水の一定量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)をガスタイトシリンジ⁽⁹⁾を用いて、バージ容器に注入する。次に、(1)(f)の揮発性有機化合物混合標準液A-d 1 μl ⁽⁴⁷⁾をマイクロシリンジ⁽¹⁰⁾を用いてこのバージ容器に注入する。
- (c) (4)(d)の操作を行い、揮発性有機化合物の保持時間の位置を確認しておく。
注⁽⁴⁷⁾ ジプロモクロロメタン、テトラクロロメタン(四塩化炭素)、プロモジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエテン及びトリクロロエテン以外の項目を試験する場合は、(1)(i)の揮発性有機化合物混合標準液B-c、(1)(l)の揮発性有機化合物混合標準液C-c、又は(1)(o)の揮発性有機化合物混合標準液D-cを用いて行う。
備考15. 備考6.による。
- (4) 操作 操作は、次のとおり行う。
- (a) 5.1(3)(a)の操作を行う。
- (b) 5.1(3)(b)の操作を行う。ただし、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の保持時間は、10分間程度とする。
- (c) 3.によって採取した試料の適量(0.5~25 mlの一定量、例えば、5 ml)⁽¹⁹⁾を、ガスタイトシリンジ⁽⁹⁾を用いてバージ容器に注入する。次に、マイクロシリンジ⁽¹⁰⁾を用いてメタノール1 μl をこのバージ容器に注入

する。

- (d) 5.1(4)(d)~(f)の操作を行い、次に、冷却凝縮装置を加熱し⁽²³⁾、キャリアーガスで揮発性有機化合物をガスクロマトグラフに導入し、クロマトグラムを記録する。
- (e) (3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間と一致⁽⁴⁵⁾していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれ指示値⁽²⁵⁾を読み取る。
- (f) 次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (g) 空試験として、試料と同量の水について(c)~(e)の操作を行って(3)であらかじめ記録してある揮発性有機化合物の保持時間相当する位置にピークが検出され、その指示値⁽²⁵⁾が定量下限値以上である場合は、再度操作をし直す⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。
- (h) 検量線から揮発性有機化合物の量(ng)を求め、5.1(4)(l)の式によって試料中の揮発性有機化合物の濃度(µg/l)を算出する。

検量線⁽²⁶⁾ (1)(e)の揮発性有機化合物混合標準液A-c⁽⁴⁶⁾0.2~2 mlを段階的に全量フラスコ10 mlにとり⁽³¹⁾、メタノールを標線まで加える。

(a)及び(b)の操作を行い、パージ容器に試料と同量の水(例えば、5 ml)を、ガスタイトシリンジ⁽⁹⁾を用いて注入し、これらの標準液1 µlをこのパージ容器に注入する。次に、(d)及び(e)の操作を行う。次の操作に備えて、(a)及び(b)の操作を行い、トラップ管を再生する。

空試験として、試料量と同量の水についてこの操作を行う。ただし、この場合にはこれらの標準液に代えてメタノール1 µlを注入する。

これら標準液について得られた指示値を空試験で得た指示値で補正し、各揮発性有機化合物の指示値とそれぞれ量(ng)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⁽⁴⁸⁾ 注⁽⁴⁷⁾による場合は、検量線作成に用いる各標準液は、(1)(h)の揮発性有機化合物混合標準液B-b、(1)(k)の揮発性有機化合物混合標準液C-b、又は(1)(n)の揮発性有機化合物混合標準液D-bを用いる。

フェノールの分析法案

1 対象物質

フェノール

2 定量下限値

定量下限値 (mg/L)
フェノール
0.001

3 分析法の概要

試料にサロゲートを加えジクロロメタンにより抽出する。濃縮後、ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS) 法により定量する(注 1、注 2)。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・フェノール標準品 (注 3)
- ・サロゲート：フェノール-2,3,4,5,6-d₅ (注 4)
- ・内標準：アセナフチレン-d₁₀ (注 5)
- ・ジクロロメタン (残留農薬分析用) (注 6)
- ・無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム (残留農薬分析用) (注 7)
- ・精製水：対象物質を含まないもの (注 8)
- ・6M 塩酸
- ・標準原液及び標準混合溶液：標準物質 100 mg を精秤して 100 mL メスフラスコにとり、メタノール又はアセトンを加えて正確に 100 mL とし、これを標準原液とする。標準原液から、10 mL を正確にはかりとり、ジクロロメタンで正確に 100 mL としこれを標準混合液とする。標準混合液は 1 mL 中に標準物質 100 μg を含む (注 9)。
- ・サロゲート溶液：サロゲート 100 mg をはかりとり、メタノール又はアセトンを加えて正確に 100 mL とし、これを 1000 μg/mL のサロゲート原液とする。サロゲート原液 10 mL を 100 mL メスフラスコにとり混合し、メタノールで 100 mL とし、これをサロゲート溶液とする。サロゲート溶液は 1 mL 中に各サロゲート 100 μg

を含む。

- ・ 内標準溶液：内標準 100 mg をはかりとり、ジクロロメタンを加えて 100 mL とし、これを 1000 μ g/mL の内標準原液とする。内標準原液 10 mL をジクロロメタンで 100 mL とし、これを内標準溶液とする。内標準溶液は 1 mL 中に各内標準 100 μ g を含む。

(2) 器具及び装置

- ・ ガスクロマトグラフ質量分析計
- ・ 窒素吹き付け装置
- ・ 振とう機

5 分析操作

(1) 試料採取

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、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、試料を汚染のない冷暗所（4℃以下）で凍結しないように保存する。

(2) 試験操作

(ア) 前処理（注 10）

試料水50 mLを正確にはかりとり、サロゲート0.1 μ g（注11）及び塩化ナトリウム1.5 gを加える（注12）。6M塩酸でpH 3とし、ジクロロメタン5 mLで2回抽出する。抽出液を合わせ、窒素を吹き付けることにより3 mL程度に濃縮する（注13）。少量の無水硫酸ナトリウムで脱水後、さらに窒素を吹き付けることにより濃縮し1 mLとし（注14）、得られた溶液を前処理液とする。

(イ) 測定用試料液の調製

前処理液に内標準化合物を0.1 μ g添加し（注15）、GC/MS測定用試料とする（注16）。

(3) 空試験液の調製

試料と同量の精製水を用いて、「試験操作」に従って試料と同様の処理を行い、得られた試料液を空試料液とする(注19)。

(4) 標準液の調製

標準混合液をジクロロメタンで希釈し、各対象物質濃度を 0.05 $\mu\text{g/mL}$ から 1 $\mu\text{g/mL}$ 程度の範囲で数点の希釈混合標準液を作成する(注 20)。各濃度の希釈混合標準液 1 mL をとり(注 14)、サロゲート 0.1 μg (注 17) 及び内標準 0.1 μg (注 18)を添加し、得られた溶液を標準液とする。

(5) 測定

(ア) GC/MS測定条件(注21、注22)

(a)GC

- ・カラム：ポリエチレングリコールを液相とする溶融シリカキャピラリーカラム(内径 0.2~0.32 mm、長さ 15~30 m、膜厚 0.1~3.0 μm 程度)(注 23)
- ・カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$ (1分) \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ \rightarrow 190 $^{\circ}\text{C}$ (5分)
- ・注入口温度：150 $^{\circ}\text{C}$
- ・注入法：スプリットレス法 (1分後パージ)
- ・キャリアガス：ヘリウム (線速度 40 cm/秒)
- ・インターフェース温度：200 $^{\circ}\text{C}$

(b)MS

- ・イオン化法:EI
- ・イオン化エネルギー：70eV
- ・イオン化電流：300 μA
- ・イオン源温度：200 $^{\circ}\text{C}$
- ・検出モード：SIM (注 24)

(c)測定イオン

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオンを表 1 に示す(注 25)。

表1 対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオン

化合物名	測定イオン	
	定量イオン	確認イオン
フェノール	94	65
フェノール-d ₅	99	
アセナフチレン-d ₁₀	164	—

(イ) 検量線

各標準液の一定量（注26）を注入し、内標準と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(ウ) 試料液の測定

測定用試料液の一部を GC/MS に注入する（注27）。内標準と対象物質の各測定イオンの面積を求める。

6 同定、定量及び計算

(1) 同定

対象物質、サロゲート及び内標準について、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28）、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における強度比の±20%以下であれば、対象物質などが存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

測定用試料液及び空試料液について内標準と対象物質の面積比を求め、対象物質の検出量を内標準法で求める。同様にサロゲートの検出量を求め、サロゲートの回収率が一定の範囲にある場合は、次式で試料中の各対象物質濃度を計算する（注29）。

$$\text{試料中の濃度 (mg/L)} = (\text{検出量 (ng)} - \text{空試料液の検出量 (ng)}) \times \text{測定用試料液量 (mL)} / \text{注入量 (\mu l)} / \text{試料量 (L)} / 1000$$

7 分析精度管理

標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。