

エピクロロヒドリンの分析法

パージトラップGC/MS法

1 対象物質

エピクロロヒドリン

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）
- ・エピクロロヒドリン：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、エピクロロヒドリン 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、エピクロロヒドリン d_5 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）

- ・エピクロロヒドリン：49、57 など
- ・エピクロロヒドリン d_5 ：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）。エピクロロヒドリンとエピクロロヒドリン d_5 の面積比を求め、検量線を作成する。別に、エピクロロヒドリン d_5 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

エピクロロヒドリン、エピクロロ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、エピクロロ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。

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

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。

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。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ロヒドリンを直接 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。