

新規基準項目の測定方法

## 付表 1

### 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 A4 (又は A3) の水 (注 1)

##### (2) メタノール

日本工業規格 K8891 に定めるもの (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、メタノール・ドライアイス等の冷媒を用いて冷却する。5,000 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採り、バイアル中のメタノールに溶解したもの (注 3) (注 4)

##### (5) 塩化ビニル標準溶液 (1 µg/ml)

メタノールを 50~90 ml 程度入れた 100 ml メスフラスコに、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 µg/ml)

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、メタノール・ドライアイス等の冷媒を用いて冷却する。5,000 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正確に採り、バイアル中のメタノールに溶解したもの (注 3) (注 4) (注 5)

##### (7) 内標準溶液 (1 µg/ml)

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 になるまで続ける。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は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。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) 濃度保証された市販の分析 (測定) 用標準溶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、メタノール・ドライアイス等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-d3) を内標準物質として用いることとする。塩化ビニル-d3 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

40～250 ml のガラス製容器でねじふた付、ねじふたには四ふつ化エテン樹脂フィルム（又は同等の品質のもの）で内ばり（注6）したもの。あらかじめ日本工業規格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

0.5～25 ml 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。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) パージ容器恒温装置

パージ容器を  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  の一定温度で保持できるもの。

#### (c) トラップ用管

内径  $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ 、長さ  $50 \sim 300 \text{ mm}$  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

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  $177 \sim 250 \mu\text{m}$  又は  $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）、シリカゲル（粒径  $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）及び活性炭（粒径  $250 \sim 500 \mu\text{m}$ ）又はこれと同等の性能をもつもの（注9）

#### (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流量毎分  $20 \sim 40 \text{ ml}$  で流しながら、トラップ管の再生温度で  $30 \sim 60$  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  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  に保持でき、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、脱着温度に約4分間以上保持できるもの

#### (g) パージガス

ヘリウム（純度  $99.9999 \text{ vol}\%$  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）による（注12）。流量を毎分  $20 \sim 60 \text{ ml}$  の範囲で一定に調節して用いる。

#### (h) 冷却凝縮装置（注13）

内径  $0.32 \sim 0.53 \text{ mm}$  の石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、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

次に掲げる条件を満たすもの

#### (ア) キャピラリーカラム用管（注15）

内径  $0.2 \sim 0.32 \text{ mm}$ 、長さ  $25 \sim 120 \text{ m}$  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

(イ) キャピラリーカラム (注 15)

キャピラリーカラム用管の内壁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  $\mu\text{m}$  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

(ウ) キャリヤーガス

ヘリウム (純度 99.9999 vol%以上) による (注 12)。線速度は毎秒 20~40 cm の範囲に調節して用いる。

(エ) カラム槽温度

35~230°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 分間保持し、毎分 2~10°Cで 230°Cまで上昇させることができるもの。)

(オ) インターフェース部温度

150~280°C

(b) 質量分析計

次に掲げる条件を満たすもの

(ア) イオン化方式

電子衝撃イオン化法 (EI 法) 又はこれと同等の性能を有する方法。

(イ) 検出方式

選択イオン検出法 (SIM) が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの又は同等の方法が行えるもの。

(ウ) イオン化温度

機器の最適条件にする。

(エ) 電子加速電圧

70 V

(注 6) 四ふつ化エテン樹脂フィルムは厚さ 50  $\mu\text{m}$  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こと。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、Tenax GC や 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-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、これとシリカゲル若しくは活性炭又はシリカゲルと活性炭とを用いてもよい。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ごとに、再生温度 (約 180~280°C) でヘリウムの流量を毎分 20~40 ml で、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、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、トラップ管からの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、0.5 ng 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、このほかに内径 0.53 mm 以上（例えば、内径が 0.53～0.75 mm、長さ 30～120 m）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・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) 試料採取及び試料の保存において、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るので、注意が必要である。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、揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、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で注入し、内標準溶液（塩化ビニル-d3）を 0.5 µg/l となるように添加し、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溶液を添加して 0.05～5 µg/l とし、さらに内標準溶液（塩化ビニル-d3）を 0.5 µg/l となるように添加して得られる液を添加回収試験液とする（注 17）（注 19）。

#### (4) 測定

(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、20℃又は 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選択イオン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。選択イオンの例として、塩化ビニル：m/z62、64 及び内標準（塩化ビニル-d3）：m/z65、67 があ

る（注21）。

(d) 保持時間、定量イオンと確認イオンの強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(e) 塩化ビニルと内標準（塩化ビニル-d3）とのピーク面積比と内標準（塩化ビニル-d3）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、試料中の塩化ビニル濃度を算出する。

(注17) 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とする。

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%であり、かつ、内標準（塩化ビニル-d3）の回収率が50～120%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) 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2つ選定し、強度の大きいものを定量イオン、他方を確認イオンとする。

## 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、0.25～25 µg/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添加して0.05～5 µg/l とし、さらに内標準溶液（塩化ビニル-d3）を0.5 µg/l となるように添加する（注19）。

これを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（注7）（注8）（注10）（注14）（注17）（注19）、塩化ビニルと内標準（塩化ビニル-d3）との含有量比とピーク面積比による検量線を作成する。

## 6 定量及び計算

塩化ビニルと内標準（塩化ビニル-d3）とのピーク面積比と内標準（塩化ビニル-d3）の添加量（ng）から、試料中の塩化ビニルの検出量（ng）を求める。次式で試料中の塩化ビニル濃度を計算する（注22）。

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

(注22) 塩化ビニルは、その保持時間が添加した内標準（塩化ビニル-d3）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見なす。

## 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 本法は日本工業規格 K 0125 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いるので、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 µg/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。

## 付表 2

### 1,4-ジオキサンの測定方法

#### 1 試薬

##### (1) 水

日本工業規格K0557に規定する A3 又は A4 の水 (注1) (注2)

##### (2) メタノール

日本工業規格K8891に定めるもの (注2)

##### (3) アセトン

日本工業規格K8034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 (1g/l)

1,4-ジオキサン標準物質 100mg を正確に採り、全量フラスコ 100ml 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)

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) 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 100ml 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 10ml 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 100mg を正確に採って移し入れ、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)

(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 $\mu$ 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。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 10ml と水 20ml 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

##### (ア) 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 $\mu$ 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）

##### (イ) 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

##### (ウ) キャリヤーガス

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

##### (エ) カラム槽昇温プログラム

40 $^{\circ}$ Cで1分保ち、40～約 150 $^{\circ}$ Cの範囲で毎分 5 $^{\circ}$ Cの昇温を行うことができるもの

##### (オ) 注入口

温度を 200 $^{\circ}$ C程度に保つことができるもの

##### (カ) 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。また、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注7) 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を確認したうえで、吸引通水式のものを用いてもよい。

(注8) 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9) 感度が十分であれば、スキミング法が望ましい。

## 3 試料の採取・運搬

試料 500ml 以上（2 回分析ができるよう）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 $\mu$ 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溶液を 10 $\mu$ 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 $\mu$ 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を 50 $\mu$ l 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、得られた試料液を添加回収試験液とする（注 15）。

(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-d8	96（64）
4-ブ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 10) 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 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本でも良い。

(注 12) 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 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り定量精度に影響を及ぼし、脱水しすぎると揮散ロスを生ずることがあるので目安の時間である。

(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 5ml あるいは 10ml に定容しても良い。

(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。

5 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準溶液を 0~200 $\mu$ l の範囲で 5 段階以上とり、それらにサロゲート溶液を 5 $\mu$ g/ml となるよう添加し、アセトンで 5ml に希釈する。またサロゲート溶液を 0~100 $\mu$ l の範囲で 5 段階

以上とり、それらに内標準溶液（4-ブロモフルオロベンゼン）を 1 $\mu$ g/ml となるよう添加し、アセトンで 5ml 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 $\mu$ l をガスクロマトグラフに注入し、対象物質とサロゲート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。

## 6 定量及び計算

得られた対象物質とサロゲート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）のピーク面積の比から検量線により、検出量を求める。次に、検出量や試料量、サロゲートの回収率等から、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 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 $\pm 5$ 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。（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 $\pm 5$ 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 $\mu$ 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。