

30 ホルムアルデヒド

誘導体化－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ－質量分析法

(一) 試薬

(1) 再精製水

測定対象成分を含まないもの。

(2) チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.3w/v%)

(3) ヨウ素酸カリウム溶液 (0.017mol/L)

120ないし140℃で1.5ないし2時間乾燥させ、デシケーター中で放冷したヨウ素酸カリウム3.567gを精製水に溶かして1Lとしたもの。

(4) 硫酸 (1+5)

(5) でんぶん溶液

可溶性でんぶん1gを精製水約100mlとよく混ぜながら、熱した精製水200ml中に加え、約1分間煮沸後、放冷したもの。ただし、上澄み液を使用する。

この溶液は、使用の都度調製する。

(6) チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L)

チオ硫酸ナトリウム (5水塩) 26gと炭酸ナトリウム (無水) 0.2gとを精製水に溶かして1Lとし、イソアミルアルコール約10mlを加えて振り混ぜ、2日間静置したもの。

なお、以下の操作によりチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) のファクター f を求める。

ヨウ素酸カリウム溶液 (16.67m mol/L) 25mlを共栓付き三角フラスコに採り、ヨウ化カリウム2gと硫酸 (1+5) 5mlとを加えて直ちに密栓し、静かに振り混ぜた後、暗所に5分間静置し、更に精製水100mlを加える。次に、チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってからでんぶん溶液1ないし2mlを指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定する。別に、同様に操作して空試験を行い、補正したチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L) のml数 a から次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f) = 25 / a$$

(7) ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液

ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩0.1gを再精製水に溶かして100 mlとしたもの。

この溶液は、褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。

(8) 硫酸 (1+1)

(9) 塩化ナトリウム

「溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

(10) ヨウ素溶液

ヨウ素約13gをビーカーに採り、ヨウ化カリウム20gと精製水20mlとを加えて溶かした後、精製水を加えて1Lとしたもの。

この溶液は、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

(11) 水酸化カリウム溶液 (6w/v%)

(12) 内部標準原液

1-クロロデカン0.100gをヘキサン60mlを入れたメスフラスコに採り、ヘキサンを加えて100mlとしたもの。

この溶液1mlは、1-クロロデカン1mgを含む。

この溶液は、調製後直ちに10mlずつをねじロバイアルに入れて冷凍保存する。

(13) 内部標準液

内部標準原液をヘキサンで10000倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、1-クロロデカン0.0001mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(14) ホルムアルデヒド標準原液

ホルマリン10/C (g)をメチルアルコールに溶かして100mlとしたもの。ただし、Cはホルマリン中のホルムアルデヒドの含量(%)であり、次に定める方法により、その含有するホルムアルデヒドの濃度を測定する。

ホルマリン約1gを精製水5mlを入れた褐色メスフラスコに採り、精製水を加えて100mlとする。その10mlを共栓付き三角フラスコに採り、これにヨウ素溶液50mlと水酸化カリウム溶液(6w/v%)20mlとを加え、栓をして静かに振り混ぜ、15分間常温で静置する。次いで、硫酸(1+5)5mlを加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いて滴定し、液の黄色が薄くなってからでんぷん溶液1ないし2mlを指示薬として加え、液の青色が消えるまで更に滴定し、これに要したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のml数aを求める。別に、精製水10mlについて同様に操作し、これに要したチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のml数bを求め、次式によりホルマリン中のホルムアルデヒドの含量(%)を算定する。

$$\text{ホルムアルデヒドの含量 } C (\%) = 1.501 \times f \times (b - a) / W$$

この式において、Wはホルマリンの採取量(g)、fはチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)のファクターを表す。

この溶液は、調製後直ちに10mlずつをねじロバイアルに入れて冷凍保存する。

(15) ホルムアルデヒド標準液

ホルムアルデヒドとして1mgに相当するホルムアルデヒド標準原液を採り、メチルアルコールで100倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、ホルムアルデヒド0.01mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(二) 器具及び装置

(1) ねじロバイアル

「溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

(2) 共栓付き比色管

容量50mlのもの。

(3) 分液ロート

「溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

(4) マイクロシリンジ

「パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

(5) ガスクロマトグラフ－質量分析計

ア. 試料導入部

「溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

イ. 分離管

「溶媒抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

ウ. 分離管の温度

ホルムアルデヒドの最適分離条件に設定できるもの。その一例としては、100℃ (1分間保持) → 200℃ (15℃/分, 10分間保持)。

エ. 検出器

「パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

オ. イオン化電圧

「パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

カ. キャリヤーガス

「パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ－質量分析計による一斉分析法」の例による。

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取し、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、チオ硫酸酸ナトリウム溶液 (0.3w/v%) を加える。

(四) 試験操作

(1) 前処理

検水50ml (又はホルムアルデヒドとして0.001ないし0.1mg/Lを含むように検水に再精製水を加えて50mlとしたもの)を共栓付き比色管に採り、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン溶液3mlを加えて混合する。2時間静置後、硫酸(1+1)0.8mlと塩化ナトリウム20gとを加えて混合する。次に、分液ロートに移し、ヘキサン5mlを加えて5分間激しく振り混ぜ、数分間静置後、ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムを少量加えた後、分取した一定量に内部標準液50 μ lを加え、これを試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフ-質量分析計に注入し、フッ素誘導体化したホルムアルデヒドは181, 195, 225のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積と内部標準物質1-クロロデカンの91, 105のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積との比を求め、(五)により作成した検量線から試験溶液中のホルムアルデヒドの濃度を求め、検水中のホルムアルデヒドの濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

「溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」の例による。

この場合において、「ジクロロ酢酸」とあるのは「ホルムアルデヒド」と読み替えるものとする。

3 3 塩素イオン

第1 イオンクロマトグラフ法

「イオンクロマトグラフによる一斉分析法」の例による。

第2 滴定法

(一) 試薬

(1) 硝酸銀溶液(5w/v%)

(2) クロム酸カリウム溶液

クロム酸カリウム 50g を精製水 200ml に溶かし、わずかに赤褐色の沈澱が生じるまで硝酸銀溶液(5w/v%)を加え、ろ過した溶液に精製水を加えて 1L としたものを。

(3) 塩化ナトリウム溶液(0.01mol/L)

白金るつぼ中で 500 ないし 550℃ で 40 ないし 50 分間強熱し、デシケーター中で放冷した塩化ナトリウム 0.584g を精製水に溶かして 1L としたものを。

(4) 硝酸銀溶液(0.01mol/L)

硝酸銀 1.7g を精製水に溶かして 1L としたものを。

この溶液は、褐色瓶に入れて暗所に保存する。

この溶液 1ml は、塩素イオンとして 0.355mg を含む量に相当する。

なお、以下の操作により硝酸銀溶液(0.01mol/L)のファクター f を求める。

塩化ナトリウム溶液(0.01mol/L)25ml を白磁皿に採り、クロム酸カリウム溶液 0.2ml を指示薬として加え、硝酸銀溶液(0.01mol/L)を用いて淡黄褐色が消えずに残るまで滴定する。別に、精製水 45ml を白磁皿に採り、塩化ナトリウム溶液(0.01mol/L)5.0ml を正確に加え、以下上記と同様に操作して空試験を行い、補正した硝酸銀溶液(0.01 mol/L)の ml 数 a から次式によりファクターを算定する。

$$\text{ファクター}(f) = 20 / a$$

(二) 試料の採取及び保存

「イオンクロマトグラフによる一斉分析法」の例による。

(三) 試験操作

検水 100ml を白磁皿に採り、クロム酸カリウム溶液 0.5ml を指示薬として加え、硝酸銀溶液(0.01mol/L)を用いて淡黄褐色が消えずに残るまで滴定し、これに要した硝酸銀溶液(0.01mol/L)の ml 数 b を求める。別に、精製水 100ml を白磁皿に採り、塩化ナトリウム溶液(0.01mol/L)5.0ml を正確に加え、以下検水と同様に操作し、これに要した硝酸銀溶液(0.01mol/L)の ml 数 c を求め、次式により検水中の塩素イオンの濃度(mg/L)を算定する。

$$\text{塩素イオン(mg/L)} = [b - (c - 5/f)] \times f \times 0.355 \times 1000 / 100$$

この式において、 f は硝酸銀溶液(0.01mol/L)のファクターを表す。

3 4 カルシウム, マグネシウム等 (硬度)

第1 滴定法

(一) 試薬

(1) シアン化カリウム溶液 (10w/v%)

(2) 塩酸 (1+9)

(3) 塩化マグネシウム溶液 (0.01mol/L)

白金るつぼ中で700℃以上で1時間強熱し, デシケーター中で放冷した酸化マグネシウム0.403gを少量の塩酸 (1+9) で溶かし, 水浴上で塩酸臭がなくなるまで加温した後, 精製水を加えて1Lとしたもの。

(4) アンモニア緩衝液

塩化アンモニウム67.5gをアンモニア水570mlに溶かし, 精製水を加えて1Lとしたもの。

(5) EBT溶液

エリオクロムブラックT0.5g及び塩酸ヒドロキシルアミン4.5gとをエチルアルコール (95v/v%) に溶かして100mlとしたもの。

この溶液は, 褐色瓶に入れて冷暗所に保存する。

(6) EDTA溶液 (0.01mol/L)

80℃で5時間乾燥し, デシケーター中で放冷したエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2水塩) 3.722gを精製水に溶かして1Lとしたもの。

この溶液1mlは, 炭酸カルシウムとして1mgを含む量に相当する。

この溶液は, 褐色瓶に入れて暗所に保存する。

(二) 試料の採取及び保存

試料は, 精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し, 速やかに試験する。速やかに試験できない場合は, 冷暗所に保存し, 24時間以内に試験する。

(三) 試験操作

検水100mlを三角フラスコに採り, シアン化カリウム溶液 (10w/v%) 数滴, 塩化マグネシウム溶液 (0.01mol/L) 1ml及びアンモニア緩衝液2mlを加える。これにEBT溶液数滴を指示薬として加え, EDTA溶液 (0.01mol/L) を用いて液が青色を呈するまで滴定し, これに要したEDTA溶液 (0.01mol/L) のml数 a から, 次式により検水の硬度を検水に含まれる炭酸カルシウムの濃度 (mg/L) として算定する。

$$\text{硬度 (炭酸カルシウム mg/L)} = (a - 1) \times \frac{1000}{100} \times 1$$

第2 イオンクロマトグラフ法

「イオンクロマトグラフ (陽イオン類) による一斉分析法」の例による。

ただし, カルシウムとマグネシウムのそれぞれの濃度を次式により算定し, 合計したものを硬度とする。

$$\begin{aligned} \text{硬度 (炭酸カルシウム mg/L)} \\ = [\text{カルシウム (mg/L)} \times 2.497] + [\text{マグネシウム (mg/L)} \times 4.118] \end{aligned}$$

39 陰イオン界面活性剤

第1 固相抽出—高速液体クロマトグラフ法

(一) 試薬

- (1) アスコルビン酸ナトリウム溶液 (1w/v%)
- (2) メチルアルコール
- (3) 過塩素酸ナトリウム
- (4) アセトニトリル

高速液体クロマトグラフ用

- (5) LAS標準原液

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのそれぞれ100mgをメチルアルコールに溶かして100mlとしたもの。

この溶液1mlは、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ1mg含む。

- (6) LAS標準液

LAS標準原液をメチルアルコールで10倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ0.1mg含む。

この溶液は、冷暗所に保存し、調製後1か月以内に使用する。

(二) 器具及び装置

- (1) 固相カラム

スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はオクタデシルシリル基を化学結合したシリカゲルを詰めたもの又はこれと同等以上の性能を有するもの。

- (2) マイクロシリンジ

容量1ないし50 μ lの液体用のもの。

- (3) 高速液体クロマトグラフ

- a) 分離管

内径4.6mm、長さ15ないし25cmのステンレス管に、オクタデシルシリル基を化学結合した粒径3ないし5 μ mのシリカゲルを充填したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの。

- b) 移動相

アセトニトリルと水を体積比で65:35の割合で混合した液1Lに過塩素酸ナトリウム12.3gを溶かしたもの。

c) 流速

毎分1.0mlに調節したもの。

d) 検出器

蛍光検出器で、励起波長221nm、蛍光波長284nmに設定したもの。

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、アスコルビン酸ナトリウム溶液(1w/v%)10mlを加える。

(四) 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにメチルアルコール5ml、精製水5mlを順次加圧注入する。次に、検水1L(又はそれぞれの陰イオン界面活性剤として0.02ないし0.5mg/Lを含むように検水に精製水を加えて1Lとしたもの)を毎分約30mlの流量で固相カラムに流す。次いで、固相カラムの上端からメチルアルコール5mlを緩やかに流し、試験管に受ける。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて2mlとし、これを試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液の一定量をマイクロシリンジを用いて高速液体クロマトグラフに注入し、それぞれのLASのピーク高さ又はピーク面積を求め、(五)により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれのLASの濃度を求め、検水中のそれぞれのLASの濃度を算定する。

それぞれのLASの濃度を合計して陰イオン界面活性剤としての濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

LAS標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにメチルアルコールを加えて1Lとする。以下(四)の(1)及び(2)と同様に操作して、それぞれのLASの濃度とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

第2 酵素免疫測定法

(一) 試薬

(1) メチルアルコール

測定対象成分を含まないもの。

(2) メチルアルコール(10v/v%)

(3) ツィーン20溶液(10w/v%)

(4) 緩衝液A

リン酸水素二ナトリウム12水塩13.26g、リン酸二水素ナトリウム2水塩2.02g、塩化ナトリウム8.78g、ツィーン20溶液(10w/v%)2mlを精製水1Lに溶かしたもの。

(5) 緩衝液 B

リン酸水素二ナトリウム12水塩14.33gを精製水1Lに溶かしたものと、クエン酸1水塩4.2gを精製水500mlに溶かしたものを混合し、更にウレアヒドロゲンペルオキサイド525mgを加えたもの。

(6) 緩衝液 C

ダルベッコリン酸緩衝生理食塩末1袋を精製水500mlに溶かし、ツィーン20 0.1gを加えたもの。

(7) 酵素標識抗原溶液

ペルオキシダーゼ酵素とドデシルベンゼンスルホン酸抗原を結合させたものを緩衝液Aに溶かしたもの。

この溶液は、冷蔵保存し、2週間以内に使用する。

(8) 抗体固定化試験管

抗直鎖アルキルベンゼンスルホン酸抗体を試験管に固定化したもの。

この試験管は、密封し、冷蔵保存する。

(9) 発色溶液

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンチジン250mgをジメチルホルムアミド25mlに溶かした溶液0.15mlと緩衝液B 15mlとを使用直前(15分以内)に混合したもの。

(10) リン酸溶液 (0.5mol/L)

(11) 陰イオン界面活性剤標準原液

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして1.000gをメチルアルコールに溶かして1Lとしたもの。

この溶液1mlは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1mgを含む。

(12) 陰イオン界面活性剤標準液

陰イオン界面活性剤標準原液を精製水で10倍に薄め、更にメチルアルコール(10v/v%)で100倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.001mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(二) 器具及び装置

(1) ガラス繊維ろ紙

孔径1 μ m程度のもの。

(2) 試験管

容量5ml程度のもの。

(3) マイクロピペット

容量0.02ないし0.2mlと0.2ないし1mlの容量可変型のもの。

(4) 比色セル

光路長10mm, 容量1mlのもの。

(5) 光電分光光度計

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。

(四) 試験操作

(1) 前処理

濁りのない試料90ml (又は陰イオン界面活性剤として0.02ないし0.5mg/Lを含むように検水に精製水を加えて90mlとしたもの) にメチルアルコール10mlを加え、これを試験溶液とする。濁りがある場合は、試料90mlをガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙をメチルアルコール10mlで洗浄し、ろ過した液と洗浄液を合わせて試験溶液とする。

(2) 分析

(1) で得られた試験溶液0.5mlと酵素標識抗原溶液0.5mlとを混合し、この混合液0.5mlを抗体固定化試験管に採り、試験管の口をポリエチレンフィルム等で覆い、室温で60分間静置する。抗体固定化試験管内の液を捨て、緩衝液C 3mlを加えて洗浄する操作を2回繰り返す。発色溶液0.5mlを加え、試験管の口をポリエチレンフィルム等で覆い、室温で30分間静置した後、更にリン酸溶液(0.5mol/L) 0.5mlを加える。この溶液を比色セルに採り、光電分光光度計を用いて波長450nm付近で吸光度を測定し、(五)により作成した検量線から試験溶液中の陰イオン界面活性剤の濃度をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの濃度として求め、検水中の陰イオン界面活性剤の濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

陰イオン界面活性剤標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにメチルアルコール(10v/v%)を加えて100mlとする。以下(四)の(2)と同様に操作して、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの濃度と吸光度との関係を求め、両対数方眼紙に検量線を作成する。

40 ジェオスミン

第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法

(一) 試薬

(1) 再精製水

測定対象成分を含まないもの。

(2) アスコルビン酸ナトリウム

(3) 塩化ナトリウム

塩化ナトリウムを約500℃で2時間強熱したもの。

(4) ジェオスミン標準原液

ジェオスミン0.010gをメチルアルコールに溶かして100mlとしたもの。

この溶液1mlは、ジェオスミン0.1mgを含む。

この溶液は、調製後直ちに10mlずつをねじロバイアルに入れて冷凍保存する。

(5) ジェオスミン標準液

標準原液1mlをあらかじめ再精製水90mlを入れたメスフラスコに採り、再精製水を加えて100mlとしたもの。

この溶液1mlは、ジェオスミン0.001mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(二) 器具及び装置

(1) ねじ口瓶

容量40ないし100mlで、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップをしたもの。

(2) ねじロバイアル

容量10mlのもので、ポリテトラフルオロエチレン張りのキャップをしたもの。

(3) マイクロシリンジ

容量1ないし10 μ lのもの。

(4) パージ・トラップ装置

ア. パージ容器

ガラス製で、5ないし25mlの検水を処理できるもの。

イ. 恒温槽

30ないし40℃に保持できるもの。

ウ. トラップ管

内径2mm以上、長さ5ないし30cmのステンレス管又はこの内面にガラスを被覆したもので、ポリ-2,6-ジフェニル-p-ジフェニレンオキサイドを0.2ないし0.3g充填したもの又はこれと同等の吸着性能を有するもの。

エ. 脱着装置

トラップ管を180ないし200℃に急速に加熱できるもの。

オ. クライオフォーカス装置

内径0.53mmの溶融シリカ管で、-50ないし-120℃程度に冷却でき、かつ200℃まで加熱できるもの。

ただし、試料中に保持時間の近接した化合物がなければ、この装置を用いなくても測定は可能である。

(5) ガスクロマトグラフー質量分析計

7. 試料導入部

試料導入方式に応じて最適温度が設定できるもの。

イ. 分離管

内径0.25ないし0.53mm、長さ15ないし30mのキャピラリーカラムで、内面に5%ジフェニル-95%ジメチルポリシロキサンの液相を1 μ mの厚さに被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの。

ロ. 分離管の温度

ジェオスミンの最適分離条件に設定できるもの。その一例としては、40℃(1分間保持)→220℃(10℃/分)。

ハ. 検出器

選択イオン測定(SIM)又はこれと同等の性能を有するもの。

ニ. イオン化電圧

電子衝撃イオン化電圧(EI)を70Vにしたもの。

ヒ. キャリアーガス

純度99.999v/v%以上のヘリウムガス。

(三) 試料の採取及び保存

試料は、再精製水で洗浄したねじ口瓶に泡立てないように採水し、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷蔵保存する。

なお、残留塩素が含まれている場合には、アスコルビン酸ナトリウム0.01ないし0.02gを加える。

(四) 試験操作

検水5ないし25ml(又はジェオスミンとして0.000001ないし0.0001mg/Lを含むように検水を調製したもの)をバージ容器に採り、塩化ナトリウムが15ないし20w/v%になるように加えて溶かし、バージ容器及びトラップ管を恒温槽で加温する。次いで、バージ・トラップ装置及びガスクロマトグラフー質量分析計を操作し、112, 111, 125のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、(五)により作成した検量線から検水中のジェオスミンの濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

ジェオスミン標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにメチルアルコールを加えて10mlとする。次いで、再精製水にマイクロシリンジを用いて段階的に調製したメチルアルコール溶液を再精製水10mlに対して2 μ lの割合で注入し、以下(四)と同様に操作してジェオスミンの濃度とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

第2 ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法

(一) 試薬

(1) 再精製水

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(2) アスコルビン酸ナトリウム

(3) 塩化ナトリウム

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(4) ジェオスミン標準原液

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(5) ジェオスミン標準液

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

この溶液1mlは、ジェオスミン0.001mgを含む。

(二) 器具及び装置

(1) ねじ口瓶

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(2) ねじ口バイアル

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(3) バイアル

容量20ないし80mlのもの。

(4) セプタム

(5) ポリテトラフルオロエチレンシート

厚さ0.05mm以上のもの。

(6) アルミキャップ

(7) アルミキャップ締め器

(8) 恒温槽

80℃に設定できるもの。

(9) マイクロシリンジ

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(10) ガスクロマトグラフー質量分析計

ア. 試料導入部

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

イ. 分離管

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

ウ. 分離管の温度

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

エ. 検出器

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

ホ.イオン化電圧

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

カ.キャリアーガス

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(三) 試料の採取及び保存

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(四) 試験操作

(1) 前処理

バイアルに塩化ナトリウムが80℃で過飽和になるように一定量加えた後、検水(又はジェオスミンとして0.000002ないし0.0002mg/Lを含むように検水を調製したものをバイアルに検水の採取量とバイアル容量の比が0.70ないし0.85になるように採り、直ちにポリテトラフルオロエチレンシート、セプタム、アルミキャップをのせ、アルミキャップ締め器で固定する。次いで、バイアルを振り混ぜた後、恒温槽で30分間以上静置し、これを試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液の気相の一定量を、セプタムを通してガスクロマトグラフー質量分析計に注入し、112, 111, 125のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、(五)により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれのジェオスミンの濃度を求め、検水中のジェオスミンの濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

ジェオスミン標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにメチルアルコールを加えて10mlとする。再精製水を(四)の(1)と同様に採り、これに段階的に調製したメチルアルコール溶液を再精製水10mlに対して2 μ lの割合で注入する。以下(四)の(1)及び(2)と同様に操作して、ジェオスミンの濃度とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

第3 固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法

(一) 試薬

(1) 再精製水

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(2) アスコルビン酸ナトリウム

(3) ジクロロメタン

測定対象成分を含まないもの。

(4) ジェオスミン標準原液

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(5) ジェオスミン標準液

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

この溶液1mlは、ジェオスミン0.001mgを含む。

(二) 器具及び装置

(1) ねじ口瓶

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(2) マイクロシリンジ

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(3) 固相カラム

オクタデシル基を化学結合したシリカゲルを詰めたもの又はこれと同等の性能を有するもの。

(4) ガラスフィルターろ過装置

懸濁性物質をろ過できるガラスフィルターを備えたもの。

(5) 遠心分離機

(6) 遠心沈澱管

容量10mlで共栓付きのもの。

(7) ガスクロマトグラフー質量分析計

7. 試料導入部

150~200℃にしたもの。

イ. 分離管

内径0.20ないし0.53mm, 長さ15ないし30mのキャピラリーカラムの内面に, 100ないし95%ジメチルシリコン又はPEG-20Mを1 μ mの厚さに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. 分離管の温度

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

エ. 検出器

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

オ. イオン化電圧

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

カ. イオン源温度

250℃にしたもの。

キ. キャリヤーガス

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(三) 試料の採取及び保存

「第1 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法」の例による。

(四) 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにジクロロメタン5ml, メチルアルコール5ml, 再精製水5mlを順次加圧注入する。次に, 検水500ml (又はジェオスミンとして0.000001ないし0.0001mg/Lを含むように検水を調製したもの)を毎分10ないし20mlの流量で流した後, 遠心分離により固相カラムの水分を除去する。次いで, 固相カラムの上端からジクロロメタン2ml

を緩やかに流し、試験管に受ける。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて0.5ml以下まで濃縮し、これにジクロロメタンを加えて0.5mlとし、これを試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフ-質量分析計に注入し、112, 111, 125のフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積を求め、(3)で求めた空試験のピーク高さ又はピーク面積を差し引いた後、(五)により作成した検量線から試験溶液中のそれぞれのジェオスミンの濃度を求め、検水中のジェオスミンの濃度を算定する。

(3) 空試験

精製水500mlを採り、以下(1)及び(2)と同様に操作してピーク高さ又はピーク面積を求める。

(五) 検量線の作成

ジェオスミン標準液を段階的にアセトン約90mlを入れたメスフラスコに採り、アセトンを加えて100mlとする。以下(四)の(2)と同様に操作して、ジェオスミンの濃度とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

4 1 非イオン界面活性剤

第1 固相抽出—吸光光度法

(一) 試薬

(1) 亜硫酸水素ナトリウム溶液 (1w/v%)

(2) トルエン

(3) メチルアルコール

(4) チオシアンコバルト(Ⅱ)酸アンモニウム溶液

チオシアン酸アンモニウム456gを精製水1Lに溶かし、別に硝酸コバルト(6水塩)46.6gを精製水1Lに溶かし、使用時に1:1の割合に混合したもの。

(5) 水酸化ナトリウム溶液 (4w/v%)

(6) 塩化カリウム

(7) PAR溶液

4-(2-ピリジアルアゾ)-レゾルシノール0.1gを水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)を用いてpH11程度に調整しながら、精製水で1Lとし、使用時にpH9.5になるように調整しながら精製水で10倍に希釈したもの。ただし、完全に溶けないときは、上澄み液を希釈する。

(8) 非イオン界面活性剤標準原液

ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして1.000gをメチルアルコールに溶かして1Lとしたもの。

この溶液1mlは、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル1mgを含む。

(9) 非イオン界面活性剤標準液

非イオン界面活性剤標準原液を精製水で20倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル0.05mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(二) 器具及び装置

(1) 共栓付き遠心分離管

容量が10mlで、振盪可能なもの。

(2) 固相カラム

スチレンジビニルベンゼン共重合体、オクタデシル基を化学結合したシリカゲル又はこれと同等の性能を有するもの。

(3) 振盪器

(4) 遠心分離器

(5) パスツールピペット

(6) 比色セル

光路長10mmで容量1mlのもの。

(7) 光電分光光度計

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合には、冷暗所に保存するか、試料にアジ化ナトリウムを1g/Lの割合で添加して保存する。

なお、残留塩素を含む場合は、亜硫酸水素ナトリウム溶液(1w/v%) 1mlを加える。

(四) 試験操作

(1) 前処理

固相カラムにトルエン5ml、メチルアルコール5ml、精製水5mlを順次加圧注入する。次に、水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)を用いてpH9に調整した検水500ml(又はヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして0.02ないし0.2mg/Lを含むように検水に精製水を加えて500mlとしたもの)を毎分10ないし20mlの流量で固相カラムに流し、更に精製水10mlを流した後、吸引又は窒素ガス吹き付けにより水分を除去する。次いで、固相カラムの下端からトルエン7mlを緩やかに流し、共栓付き遠心分離管10mlに受け、これを試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液にチオシアノコバルト(Ⅱ)酸アンモニウム溶液3.5mlと塩化カリウム2gとを加えて5分間振り混ぜ、回転数2,500rpmで10分間遠心分離する。パスツールピペットを用いてトルエン層5mlを別の共栓付き遠心分離管10mlに移し、PAR溶液2mlを加え、静かに3分間振り混ぜる。これを回転数約2,500rpmで10分間遠心分離し、トルエン層を除去する。

この溶液の一部を比色セルに採り、光電分光光度計を用いて波長510nm付近で吸光度を測定し、(五)により作成した検量線から試験溶液中の非イオン界面活性剤の濃度をヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度として求め、検水中の非イオン界面活性剤の濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

非イオン界面活性剤標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに精製水を加えて500mlとする。以下(四)の(1)及び(2)と同様に操作して、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度と吸光度との関係を求める。

第2 酵素免疫測定法

(一) 試薬

(1) メチルアルコール

測定対象成分を含まないもの。

(2) メチルアルコール(10v/v%)

(3) 塩酸(1mol/L)

(4) 緩衝液A

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン1.21gを精製水900mlに溶かし、塩酸(1mol/

L)でpH値を7.5に調整した後、塩化ナトリウム5.84gを加え、更に精製水を加えて1Lとしたもの。

(5) 緩衝液B

リン酸水素二ナトリウム12水塩14.33gを精製水1Lに溶かしたものと、クエン酸1水塩4.2gを精製水500mlに溶かしたものを混合し、更にウレアヒドロゲンペルオキシド525mgを加えたもの。

(6) 酵素標識抗原溶液

ペルオキシダーゼ酵素とヘプタオキシエチレンドデシルエーテル抗原を結合させたものを緩衝液Aに溶かしたもの。

この溶液は、冷蔵保存し、2週間以内に使用する。

(7) 抗体固定化試験管

抗ポリオキシエチレンアルキルエーテル抗体を試験管に固定化したもの。

この試験管は、密封し、冷蔵保存する。

(8) 発色溶液

3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンチジン250mgをジメチルホルムアミド25mlに溶かした溶液0.15mlと緩衝液B 15mlとを使用直前(15分以内)に混合したもの。

(9) リン酸溶液(0.5mol/L)

(10) 非イオン界面活性剤標準原液

「第1 固相抽出-吸光光度法」の例による。

(11) 非イオン界面活性剤標準液

非イオン界面活性剤標準原液を精製水で10倍に薄め、更にメチルアルコール(10v/v%)で100倍に薄めたもの。

この溶液1mlは、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル0.001mgを含む。

この溶液は、使用の都度調製する。

(二) 器具及び装置

(1) ガラス繊維ろ紙

孔径1 μ m程度のもの。

(2) マイクロピペット

容量0.02ないし0.2mlと0.2ないし1mlの容量可変型のもの。

(3) 試験管

容量5ml程度のもの。

(4) 比色セル

「第1 固相抽出-吸光光度法」の例による。

(5) 光電分光光度計

(三) 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、速やかに試験する。

(四) 試験操作

(1) 前処理

濁りのない試料90ml (又はヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして0.002ないし0.2mg/Lを含むように検水に精製水を加えて90mlとしたもの)にメチルアルコール10mlを加え、これを試験溶液とする。濁りがある場合は、試料90mlをガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙をメチルアルコール10mlで洗浄し、ろ過した液と洗浄液を合わせて試験溶液とする。

(2) 分析

(1)で得られた試験溶液0.5mlと酵素標識抗原溶液0.5mlとを混合し、この混合液0.5mlを抗体固定化試験管に採り、試験管の口をポリエチレンフィルム等で覆い、室温で30分間静置する。抗体固定化試験管内の液を捨て、緩衝液A 3mlを加えて洗浄する操作を2回繰り返す。発色溶液0.5mlを加え、試験管の口をポリエチレンフィルム等で覆い、室温で15分間静置した後、更にリン酸溶液(0.5mol/L) 0.5mlを加える。この溶液を比色セルに採り、光電分光光度計を用いて波長450nm付近で吸光度を測定し、(五)により作成した検量線から試験溶液中の非イオン界面活性剤の濃度をヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度として求め、検水中の非イオン界面活性剤の濃度を算定する。

(五) 検量線の作成

非イオン界面活性剤標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれにメチルアルコール(10v/v%)を加えて100mlとする。以下(四)の(2)と同様に操作して、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度と吸光度との関係を求め、両対数方眼紙に検量線を作成する。