

a) ガスクロマトグラフ (GC) PCDDs 及び PCDFs、DL-PCB のガスクロマトグラフの操作条件は、次による。

1) PCDDs 及び PCDFs PCDDs 及び PCDFs の測定においては、クロマトグラム上における 2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体のピークが他の異性体のもと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況をフライアッシュの抽出液などの試料を測定して確認しておく。付表 1~3 にその一例を示す。

2) DL-PCB DL-PCB においては、DL-PCB のクロマトグラム上でのピークが他の化合物のもと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況をフライアッシュの抽出液などの試料を測定して確認しておく。付表 4 及び付表 5 にその一例を示す。

b) 質量分析計 (MS) 質量分析計は、次のことを満足するような条件に設定する。

3) 測定質量/電荷数 (m/z) 試料及び内標準物質の塩素化物ごとに、二つ以上の選択イオンの質量/電荷数とロックマス用の選択イオンの質量/電荷数 (m/z)を設定する(14)。PCDDs 及び PCDFs の設定質量/電荷数の例を表 4 に、DL-PCB の設定質量/電荷数 (m/z) の例を表 5 にそれぞれ示す。

注(13) キャピラリーカラムによって得られるピーク

a) ガスクロマトグラフ (GC) ダイオキシン類及びコプラナーPCB のガスクロマトグラフの操作条件は、次による。

1) ダイオキシン類 ダイオキシン類の測定においては、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体のクロマトグラフ上でのピークが他の異性体のもと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などを設定する。付表 1~3 にその一例を示す。

2) コプラナーPCB コプラナーPCB においては、コプラナーPCB のクロマトグラム上でのピークが他の異性体のもと良好な分離が得られ、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるように、カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などを設定する。付表 4 及び付表 5 にその一例を示す。

b) 質量分析計 (MS) 質量分析計は、次のことを満足するような条件に設定する。

3) 測定質量数 試料及び内標準物質の塩素化物ごとに、二つ以上の選択イオンとロックマス用の質量数を設定する(16)。ダイオキシン類の設定質量数の例を表 5 に、コプラナーPCBの設定質量数の例を表 6 にそれぞれ示す。

注(16) キャピラリーカラムによって得られるピーク

●各化合物の分離状況の確認方法について記述。

●各化合物の分離状況の確認方法について記述。

の幅は5~10秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークのもっとも幅の狭いピークであつてもそのピークを構成する測定点が7点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

7.3.3 SIM測定操作 SIM測定操作は、次による。

d) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニタチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離の確認を行う(15)。

注(15) 質量校正用標準物質のモニタチャンネルのクロマトグラムで、測定対象化合物の出現時間においてシグナルに±20%以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。

主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

7.3.4 検量線の作成 検量線の作成は、次による。

b) **ピーク面積の強度比の確認** 得られたクロマトグラ

の幅は5~10秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は1秒以下にしなければならない。

1回の測定で設定可能なチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

7.3.3 SIM測定操作 SIM測定操作は、次による。

d) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニタチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体の分離の確認を行う(17)。

注(17) 質量校正用標準物質のモニタチャンネルのクロマトグラムが波を打つなどの変動があった場合特に測定対象成分の出現位置においてこの現象が認められた場合には、正確にピークを捕らえられていない可能性があり、大きな精度低下が生じているため、その成分については定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

7.3.4 検量線の作成 検量線の作成は、次による。

b) **ピーク面積の強度比の確認** 得られたクロマトグラ

●選択イオンサンプリング周期の設定の考え方を具体化。

●シグナル変動の許容範囲の定量化

ムから、各標準物質の対応する二つのイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と±15%以内で一致することを確認する(7.4.2 表6参照)。

c) **相対感度の算出** 相対感度の算出は、次による。

- 1) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、検量線が原点を通る直線になっていることを確認する。[測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例は附属書2(参考)を参照。]
相対感度(RRFcs)は、式(2)によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計15点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が5%を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が10%を越える化合物があってはならない。変動係数が10%を越える場合は、GC/MSの状態を確認して必要ならば再調整し直したり、直線性のある範囲に定量範囲を狭めるなどの処置をして検量線を作成し直す。

注(15) ここで用いるピーク面積は、一方の測定チャンネルのピーク面積、両測定チャンネルのピーク面積の合計値、又は両測定チャンネルのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までのすべての測定において同じものを用いなければならない。

- 2) 同様にして、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を式(3)によって算出する。[クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質

ムから、各標準物質の対応する二つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比とほぼ一致することを確認する(7.4.1 表9参照)。

c) **相対感度の算出** 相対感度の算出は、次による。

- 1) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度(RRFcs)を算出する。表2の例1に示した内標準物質の使用における測定対象の標準物質とそれに対応する内標準物質の例を表7に示す。RRFcsは、式(2)によって各濃度ごとに求めたものを平均する。この場合、データの変動係数が5%以内でなければならない。また、最小二乗法で一時間帰帰曲線を求め、その傾きをRRFcsとしてもよい。この場合、直線性は十分であるとともに帰帰式の切片がほぼ0でなければならない。

- 2) 同様にして、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を式(3)によって算出する。表2の例1に示す内標準物質の使用におけるクリーンアップスパイク

●一致の範囲を明確化

●平均すべきデータ数が規定された。

●データ変動係数が緩和されるとともに許容範囲を定量化。

●2つのチャンネルを設定する通常の場合について、式(2)中のAs(標準液中の測定対象物質のピーク面積)について詳細に記載。

| | | |
|--|---|---|
| <p>との対応の例は附属書2を参照。]</p> <p>7.3.5 試料の測定 6.で調製した測定用試料の測定は、次による。</p> <p>a) 検量線の確認 ある一定の周期(1日に1回以上)で、検量線作成用標準液の中から一つ以上を選び、7.3.3のSIM測定操作に従って測定し、7.3.4と同様にして各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFcs)を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を求める。</p> <p>これらの相対感度が、7.3.4で求めた検量線作成時の相対感度(RRFcs及びRRFrs)に対して<u>RRFcsについては±10%以内、RRFrs±20%以内であれば、7.3.4で求めた相対感度を用いて測定を行う。</u>この範囲をはずれた場合には、その原因を取り除き、再測定を行うか、<u>再度検量線を作成する。</u></p> | <p>内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応の例を表8に示す。</p> <p>7.3.5 試料の測定 6.で調製した測定用試料の測定は、次による。</p> <p>a) 検量線の確認 検量線作成用標準液を7.3.3のSIM測定操作に従って測定し、7.3.4と同様にして各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFcs)を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFrs)を求める。</p> <p>これらの相対感度が、7.3.4で求めた検量線作成時の相対感度(RRFcs及びRRFrs)に対して<u>±20%以内であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合には、その原因を取り除き、再測定を行う。</u></p> <p>c) 感度変動の確認 ある一定の周期(1日に1回以上)で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、7.3.3の測定操作に従って測定し、7.3.4と同様にして各異性体のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度(RRFcs)を求める。<u>この値がa)で求めた値に対して±20%以内であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行う。</u></p> | <ul style="list-style-type: none"> ●検量線の確認頻度を記載。 ●相対感度の許容変動範囲が、検量線作成時の相対感度に対して RRFcs, RRFrs 別々に規定し、濃度の定量に用いられ、より高い精度が求められる RRFcs の許容範囲を厳しくした。 ●範囲を外れた場合の対応として、検量線を再度作成することも選択肢に追加。 ●改正案 7.3.5a) (検量線の確認) に統合。 |
|--|---|---|