

1. ダイオキシン類（ノナン溶液調製試料）ダイオキシン類及びコプラナーPCB（土壌試料）

(1) 異性体の分離ピークについて

質問

コプラナーPCBの#118の良好な分離が得られるGCカラムはありますか。  
使用しているカラムは、HT-8、DB-5msであり、分離が良くないです。現状では、ブランクを含め、他の異性体との混在で評価しています。

(2) 精度管理について

質問

精度管理に関して、以下に3つを質問します。

(a) 共通試料中の濃度について

共通試料1、2とも、ダイオキシン類の濃度（認証値、不確かさ又は値付け）を知りたい。参加機関の平均値では、値となり得ない結果もあります（平成10年度の調査では、1,2,3,7,8,9-HxCDFが問題であった）

(b) 「不確かさ」を求める際の要因について

ダイオキシン類分析における「不確かさ」を求める際の要因について、教えてください。

(c) 標準物質のトレーサビリティについて

トレーサビリティのとれた標準物質がない精度管理は問題と思いませんか。

(3) 本調査の試料について

質問

この精度管理調査で残った試料は、標準試料として使用できますか。

(4) 底質試料における2,3,7,8-TeCDDの妨害ピークについて

質問

海域の底質試料の分析に際して、2,3,7,8-TeCDDと同じ位置にピークがあり、同位体ピークの存在比より妨害があることがわかったが、分離できず、苦慮しています。

前処理は、硫酸処理、シリカゲルカラム、アルミナカラムで行っています。活性炭埋蔵シリカのカラムも検討しましたが、分離できませんでした。

対策はありますか。

(5) 試料における検出下限・定量下限値について

質問

試料の定量値には回収率が反映されるが、試料の検出下限・定量下限には回収率が反映されなくて良いのですか。

回収率が50%のものと100%のものでは、試料量が同じでも、現実の試料ごとの検出下限・定量下限は2倍の差が出ますが。

## (6) モニターイオンの強度比のずれの扱いについて

質問

モニターイオンの強度比が同位体存在比から推定される強度比に対して、JISでは±15%以内(±25%)となることが同定(定量)条件となっていますが、その範囲を超えている場合の取扱いは、どのようになりますか。

## (7) 活性炭(カラムクロマト用、HPLC用)のアプリケーションについて

質問

クリーンアップに用いる活性炭(カラムクロマト用、HPLC用)の分析例を教えてください。

## (8) 検量線用標準溶液の管理方法について

質問

精度管理上重要な検量線用標準溶液の管理方法は、どのようにしますか。

## (9) 本調査の結果について

質問

本調査の結果(報告書)は、個別に送付されますか。

## (10) RRFのばらつきについて

質問

参加機関から報告された相対感度係数RRFの範囲、ばらつきはどの程度でしょうか。

## (11) クリーンアップスパイクの回収率について

質問

クリーンアップスパイクの回収率について、ふたつの質問をします。

(a) クリーンアップスパイクの回収率の実態について、個々の内標準ごとにみた場合、どのようになっていますか。

(b) 回収率が50~120%を外れた場合、再度抽出液からクリーンアップをやり直すことが規定されています。やり直しても同様な結果となった場合には、その分析結果は欠測とするか、あるいは参考値として(識別して)提示されるべきか、見解はどのようになりますか。

一方、八塩素化物やコプラナーPCBのモノオルト体等TEFが極めて小さい異性体の場合には、TEQへの寄与度を考慮した判定基準があっても良いと思いますが。

## (12) 今年度(12年度)調査について

質問

今年度調査の試料の種類は、何でしょうか。SOPの提出は必要ですか。また、標準液の配布はありますか。

## 1. ダイオキシン類（ノナン溶液調製試料）ダイオキシン類及びコプラナーPCB（土壌試料）

### （1）異性体の分離ピークについて

#### 質問

コプラナーPCBの#118の良好な分離が得られるGCカラムはありますか。  
使用しているカラムは、HT-8、DB-5msであり、分離が良くないです。現状では、ブランクを含め、他の異性体との混在で評価しています。

#### 回答

コプラナーPCBの#123と#118のピークの良好な分離が得られるキャピラリーカラムは今のところないようです。マニュアルには、DB-1、DB-5、DB-5ms（J&W社）、Ultra#1、Ultra#2（HP社）、SPB-1、SPB-5（SUPELCO社）、CP-SIL8CB（Chrompack社）、HT-8（SGE社）などこれと同等以上のものを使うことを奨励しています。同じ品のもので、より長いものを使用したり、また適切な昇温条件により良好な分離が得られることが考えられるのでそれぞれ工夫して定量します。

なお、HT-8とDB-5を比べるならDB-5のほうがやや回収率が良いそうです。

### （2）精度管理について

#### 質問

精度管理に関して、以下に3つを質問します。

#### （a）共通試料中の濃度について

共通試料1、2とも、ダイオキシン類の濃度（認証値、不確かさ又は値付け）を知りたい。参加機関の平均値では、値となり得ない結果もあります（平成10年度の調査では、1,2,3,7,8,9-HxCDFが問題であった）

#### （b）「不確かさ」を求める際の要因について

ダイオキシン類分析における「不確かさ」を求める際の要因について、教えてください。

#### （c）標準物質のトレーサビリティについて

トレーサビリティのとれた標準物質がない精度管理は問題と思いませんか。

#### 回答

質問別に回答します。

(a) ダイオキシン濃度の真値を求めておられるようですが、共通試料の調製側として、調整時に3~5連の定量を行い（これを認証値として扱わないが）、これを考慮しつつ、異常値棄却などを経て参加機関の平均値や中央値から真値らしきものを提案するしかないと考えています。

(b) 不確かさとは何を意味しているのかこの質問ではよくわかりませんが、真値かざれる要因は何か言われるならば、以下の要因が考えられます。

- ・標準溶液の不確かさ
- ・GC/MSの再現性（精度）
- ・小さなピークの判定（分離、ノイズとの関係）
- ・最終濃縮液量の確かさ。
- ・シリンジ液量の確かさ。
- ・全行程の回収率の変動。など

なお、現状では、C<sub>12</sub>やCl<sub>17</sub>などで標識化した化合物での精度管理を行っており、今のところこれらの方法が最善とされています。

(c) 現状では、標準物質のトレーサビリティはありません。ダイオキシン類については、そのような試料を供給することは時間と手間がかかります。現在、そのような標準物質の供給体制を整えています。標準試料としては、国立環境研究所でいくつかの標準試料（実際には参照試料であります）を提供しており、参考になると考えられます。

### (3) 本調査の試料について

質問

この精度管理調査で残った試料は、標準試料として使用できますか。

回答

短時間の経過では可能です。しかし、滅菌もしていないし、保存が難しいこともあります。例えば、国立環境研究所の標準試料はマイナス20℃で保存しています。

### (4) 底質試料における2,3,7,8-TeCDDの妨害ピークについて

質問

海域の底質試料の分析に際して、2,3,7,8-TeCDDと同じ位置にピークがあり、同位体ピークの存在比より妨害があることがわかったが、分離できず、苦慮しています。

前処理は、硫酸処理、シリカゲルカラム、アルミナカラムで行っています。活性炭埋蔵シリカのカラムも検討しましたが、分離できませんでした。

対策はありますか。

回答

まず、「イオウの除去処理をおこなっているかどうか」です。2,3,7,8-TeCDDだけが測定できないのであれば、1M-KOH・EtOHで抽出処理後、ヘキサン転溶をお奨めします。このときに他のダイオキシン類が壊れることもありますが、2,3,7,8-TeCDDは残るので測定できます。他のダイオキシン類でも、サンプルスパイクをしておけば、測定できます。

### (5) 試料における検出下限・定量下限値について

質問

試料の定量値には回収率が反映されるが、試料の検出下限・定量下限には回収率が反映されなくて良いのですか。

回収率が50%のものと100%のものでは、試料量が同じでも、現実の試料ごとの検出下限・定量下限は2倍の差が出ますが。

**回答** 試料における検出下限・定量下限値については、もちろん、回収率が反映されるべきです。したがって、JISでは「検量線からその量を算出し、」という部分を「検量線から試料と同様にその量を算出し、」というように解釈しています。

## (6) モニターイオンの強度比のずれの扱いについて

**質問**

モニターイオンの強度比が同位体存在比から推定される強度比に対して、JISでは±15%以内(±25%)となることが同定(定量)条件となっていますが、その範囲を超えている場合の取扱いは、どのようになりますか。

**回答** 標準物質が範囲を超えている場合には、マニュアルとおり、GC/MSを調整し、再測定になります。

標準物質は範囲内であるが、試料が範囲を超えている場合には、再測定となります。試料のクリーンアップをやり直すのが通常です。

## (7) 活性炭(カラムクロマト用、HPLC用)のアプリケーションについて

**質問**

クリーンアップに用いる活性炭(カラムクロマト用、HPLC用)の分析例を教えてください。

**回答** PCBの分画について、以下の資料名を示しますので、参考としてください。

- ・カラムクロマト用:第9回環境化学討論会講演要旨集p406~407
- ・HPLC用:第25回日本環境化学会講演会予稿集p13~32

## (8) 検量線用標準溶液の管理方法について

**質問**

精度管理上重要な検量線用標準溶液の管理方法は、どのようにしますか。

**回答** 検量線用標準溶液の管理(保存)は、分注して、冷暗所保存します。なお、溶媒の濃縮は、重量法で補正するのが良いと考えられます。

## (9) 本調査の結果について

**質問**

本調査の結果(報告書)は、個別に送付されますか。

**回答** 調査結果については、この講習会の参加者には配布しています。なお、本精度管理調査に参加し、分析結果をいただいた機関には、講習会参加の機関を除き、後日送付いたします。

## (10) RRFのばらつきについて

**質問**

参加機関から報告された相対感度係数RRFの範囲、ばらつきはどの程度でしょうか。

**回答** RRFは、内部標準として用いるチャンネル及び異性体の種類、測定対象の定量に用いるチャンネルの選択により変わりますので並列には比較できません。2,3,7,9-TeCDDについて調べてみると、図1のような分布になっており、多くは0.9~1.1の間に入っています。0.7~0.8の値もかなりありますが、内部標準M+2、NativeにMを選択するとこのような値になります。

HxCDFのような場合、ある異性体をそれ以外の異性体スパイクを基準に測定する場合には、一部の感度の低い異性体のRRFが低くなることもあります。参考のために、RRFの例を表1に示します。

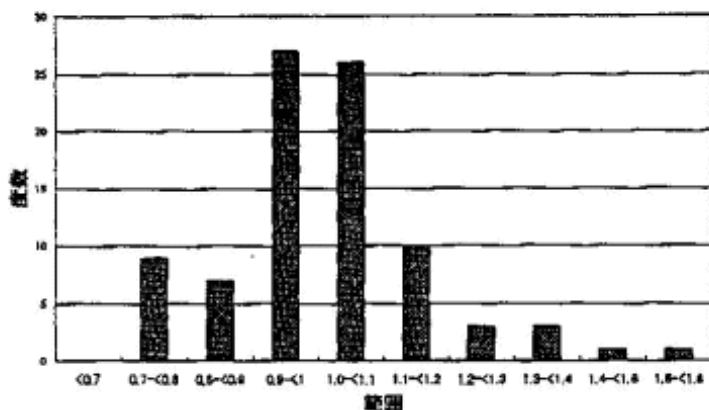


図1 2,3,7,9-TeCDDに関するRRFcs値の分布

表1 RRFcs値の例

個別異性体をCSとして加えた場合

	A	B	C	D
2378D	1.0493	0.98	0.7686	0.775
12378D	0.8898	0.95	0.9471	0.795
123478D	0.9972	1	1.085	1.031
123678D	0.9665	0.93	0.9711	0.91
123789D	0.989	0.85	1.1871	1.111
1234678D	1.0444	1.3	1.2866	1.187
OCDD	1.0077	1.2	0.9558	1.127
2378F	0.6223	1	0.6522	0.781
12378F	1.1135	1	1.2251	0.95
23478F	1.1469	1	1.1402	0.798
123478F	1.0593	0.97	1.1341	0.943
123678F	1.1212	0.98	1.1585	0.873
123789F	0.9297	1.1	1.1769	1.043
234678F	0.8911	1	1.123	0.98
1234678F	0.9752	1.2	0.9765	1.104
1234789F	1.0189	1.2	1.0424	1.139
OCDF	0.9341	1.2	1.0971	NA

同族体ごとに1つのCS

	E	F	G
2378D	1.293	0.9215	0.9932
12378D	0.998	0.9477	0.8804
123478D	0.9654	0.78	0.7814
123678D	0.9934	0.86	0.8992
123789D	1.083	0.8384	0.8392
1234678D	1.0939	1.1435	0.9512
OCDD	1.307	1.2703	1.167
2378F	1.1617	0.9575	1.01
12378F	1.0386	0.8133	1.003
23478F	1.1217	0.7751	1.001
123478F	1.1445	0.9276	0.9754
123678F	1.2018	0.97	1.108
123789F	0.8026	0.4855	0.7151
234678F	1.1908	0.8377	0.9081
1234678F	1.0701	1.0352	0.8686
1234789F	0.8464	0.7899	0.6902
OCDF	1.026	1.5018	1.031

(11) クリーンアップスパイクの回収率について

## 質問

クリーンアップスパイクの回収率について、ふたつの質問をします。

(a) クリーンアップスパイクの回収率の実態について、個々の内標準ごとにみた場合、どのようになっていますか。

(b) 回収率が50~120%を外れた場合、再度抽出液からクリーンアップをやり直すことが規定されています。やり直しても同様な結果となった場合には、その分析結果は欠測とするか、あるいは参考値として(識別して)提示されるべきか、見解はどのようになりますか。

一方、八塩素化物やコプラナーPCBのモノオルト体等TEFが極めて小さい異性体の場合には、TEQへの寄与度を考慮した判定基準があっても良いと思いますが。

回答 質問別に回答します。

(a) クリーンアップスパイクの回収率について、図2~4に示すように80~100%の範囲が非常に多くなっていますが、PCDDの場合100~110%もかなりみられます。50%程度や120%以上の報告もありますが、少数です。なお、報告のないものも10回答以上あります。

(b) クリーンアップスパイクの回収率が50~120%を外れた場合の扱い、TEFが小さい異性体の場合では、一般的には、測定依頼者が決める問題と考えます。本調査に関しては、回収率に異常があることを明示して報告していただくのが良いと考えます。

回収率が適正な範囲かどうかは、分析操作が妥当に行われているかどうかの問題であり、TEFの大小とは別の問題と考えられます。特に、複数の異性体があり、片方でしか回収をチェックしていない場合は、チェックしていない方の回収率が想像以上に悪い危険性もありますので、そのことに留意してください。

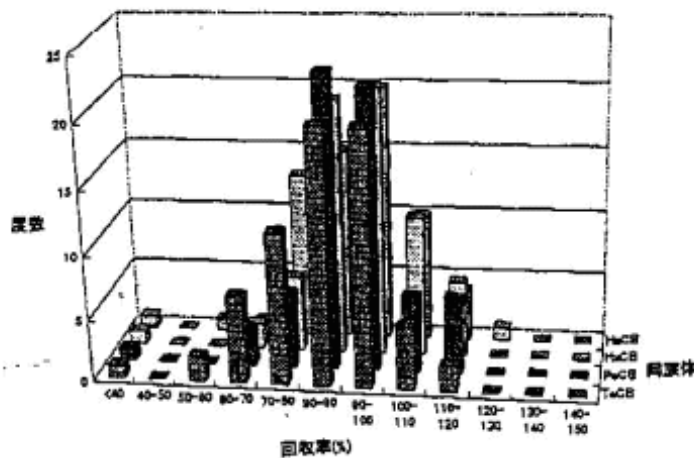


図2 回収率の分布(コプラナーPCB)

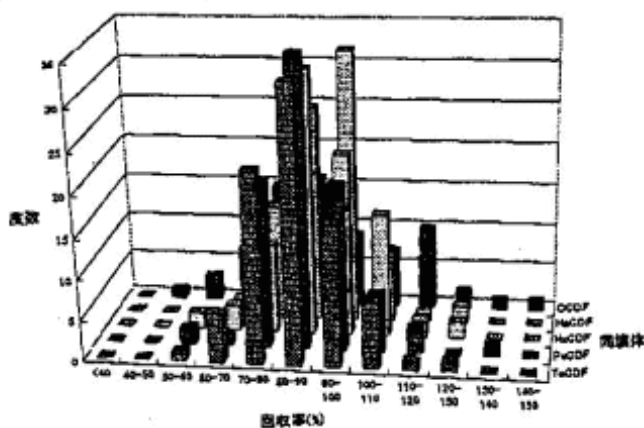




図3 回収率の分布 (PCDF)

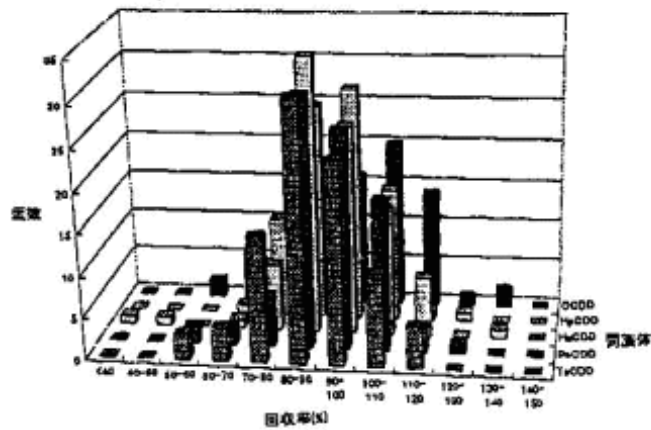


図4 回収率の分布 (PCDD)

## (12) 今年度 (12年度) 調査について

### 質問

今年度調査の試料の種類は、何でしょうか。SOPの提出は必要ですか。また、標準液の配布はありますか。

### 回答

今年度の資料は、この講習会で配布した資料のとおり、標準液試料、底質試料の2つです。

この調査は、分析結果を評価するために必要なデータのための提出であり、指定様式に従って記入していただきます。具体的なSOPの提出は必要ありません。

また、この講習会で配布した資料のとおり、試料のみの配布であり、定量用の標準液は配布しません。各機関手持ちの標準液を使用してください。

なお、環境庁の方針により、これまでの調査と異なり、今年度から次のように変更して実施します。

- ・各機関の分析結果を公表
- ・結果報告書受領後の訂正措置の取りやめ