

平成11年度環境測定分析統一精度管理調査
実施要領

- ダイオキシン類及びコプラナPCBs -

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析法についての得失を明らかにして、分析手法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

2. 分析対象項目

(1) 土壌試料

ダイオキシン類及びコプラナPCBsを分析対象とし、次に示す異性体及び同族体等を分析する。なお、コプラナPCBsについては、可能な限り分析することとする。

・ダイオキシン類の異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性)とする。

なお、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)とは、PCDDs 7項目(2,3,7,8-T₄CDD、1,2,3,7,8-P₅CDD、1,2,3,4,7,8-H₆CDD、1,2,3,6,7,8-H₆CDD、1,2,3,7,8,9-H₆CDD、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD及び1,2,3,4,6,7,8,9-0₈CDD)及びPCDFs 10項目(2,3,7,8-T₄CDF、1,2,3,7,8-P₅CDF、2,3,4,7,8-P₅CDF、1,2,3,4,7,8-H₆CDF、1,2,3,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,7,8,9-H₆CDF、2,3,4,6,7,8-H₆CDF、1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF、1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF及び1,2,3,4,6,7,8,9-0₈CDF)である。

・ダイオキシン類の同族体については、四塩化物から八塩化物の各同族体とそれらの総和とする。

・コプラナPCBsの異性体については、ノンオルト、モノオルト及びジオルト異性体(全体で14異性体)とする。

なお、14異性体とは、ノンオルト4項目(3,3',4,4'-T₂CB、3,4,4',5-T₂CB、3,3',4,4',5-PCB及び3,3',4,4',5,5'-H₂CB)、モノオルト8項目(2,3,4,4',5-P₅

CB、2,3',4,4',5-P₅CB、2,3,3',4,4'-P₅CB、2,3,4,4',5-P₅CB、2,3',4,4',5,5'-H₆CB、2,3,3',4,4',5-H₆CB、2,3,3',4,4',5'-H₆CB及び2,3,3',4,4',5,5'-H₆CB)及びジオルト2項目(2,2'3,3',4,4',5-H₇CB及び2,2'3,4,4',5,5'-H₇CB)である。

・コプラナPCBsについては異性体の他、ノンオルトPCBs、モノオルトPCBs及びジオルトPCBs、並びに全コプラナPCBsとする。

(2) クリーンアップ済み試料

ダイオキシン類を分析対象とし、次に示す異性体を分析する。

・2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)

なお、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)については、上記の(1)を参照する。

・¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDD及び¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF

3. 共通試料の概要

区分	名称	送付量	容器	個数	備考
共通試料1	土壌試料	約**g	ガラスビン	1	乾燥した土壌で、100meshのふるいを通過したもの
共通試料2	クリーンアップ済み試料	約0.5 ml	ガラス製アンプル	1	ナフン溶液

4. 分析方法

分析方法は、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」(平成10年1月。以下、「土壌測定マニュアル」という)に準じて分析する。ただし、コプラナPCBsに関する分析の部分は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナPCBs)」(平成11年3月。以下、「大気測定マニュアル」という)に準じて分析する。

なお、以上の方法から作成した添付の「平成11年度環境測定分析統一精度管

理調査参考方法 - ダイオキシン類及びコプラナ P C B s - 」により分析して報告してもよい。

【分析方法の概要】

試料	分析方法	ダイオキシン類	コプラナ P C B s
土壌試料	溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法		
クリーンアップ済み試料	ガスクロマトグラフ質量分析法		

注) : 土壌測定マニュアル又は大気測定マニュアルの方法

5 . 分析実施上の注意

(1) 共通試料 1 (土壌試料) については、試料到着後直ちに測定できない場合は、シリカゲル・デシケータ等の乾燥条件で保存し、はかり取り量の有効数字が 3 桁保証できる天秤を用いて分析用の試料をはかり取る。

なお、試料は均一として乾燥状態で送付しているので、均質化の操作及び乾燥の操作は行わない。

(2) 共通試料 2 については、試料到着後直ちに測定できない場合は、冷暗所に保存する。

(3) 分析結果は、「土壌測定マニュアル」に準じて、共通試料 1 については、試料 1 g 当たりの pg (pg / g) として報告する。なお、分析結果は、水分補正を行わない。

共通試料 2 については、試料 1ml 当たりの ng (ng / ml) として報告する。

(4) 分析にあたっては、試薬、器具等からの汚染に十分注意して行う。

6 . 報告書記入に当たっての留意点

- ・ * 印の欄には記入しない。

- ・ 添付のフロシート例を参考として、次の点に留意して報告書 [1] ~ 報告書 [4] に記入すること。

I S O 9001等の認証を得ているかどうか、平成 1 1 年 7 月 1 日時点で記入する。

「分析主担当者氏名」欄は、実際にその項目の分析を手がけた人の氏名（複数で分析を行った場合は主として実施した人の氏名）を記入する。また、「分析に関わった人数」欄は、分析用試料の計り取りから G C / M S の測定までの一連の操作を手がけた人数を記入する。

「分析主担当者の経験年数」欄には分析主担当者のダイオキシン類の分析業務経験年数を記入する。

「分析主担当者の実績（検体数）」欄は、分析主担当者が昨年度（平成 1 0 年度）に分析を行ったダイオキシン類のおよその検体数を記入する。

- ⑤ 採用した分析方法（複数可）を記入する。
- ⑥ 「測定回数」は n（整数）を記入する。「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから G C / M S の測定までの一連の操作を行った回数である。
- ⑦ 「分析結果」は、有効数字 2 桁（有効数字 3 桁目を四捨五入する）で表示する。2 回以上の測定を行った場合には、平均値を記入する。
(ただし、試料における検出下限値以上定量下限値未満の場合は、括弧付きで示す。試料における検出下限値未満の場合は、検出限界値（例：< ）を示す。 試料における検出下限及び定量下限については、添付の「参考方法」の 1 . の（ 3 ）の 5 ）及び 2 . の（ 3 ）の 5 ）を参照する。)
- ⑧ 3 回以上の測定を行った場合には「標準偏差」欄に次式で計算した結果を有効数字 2 桁で表示する。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

ただし、 x_i は分析結果
 \bar{x} は平均値
 n は測定回数

以降は、2回以上の測定を行った場合には、それらの中から代表となる一例を選び、その測定について必要事項を記入欄に記入する。

- Ⓐ 抽出等の前処理操作の条件について、記入する。
- Ⓑ クリーンアップ操作の条件について、記入する。
- Ⓒ GC/MSの分析の条件について、記入する。
- Ⓓ ⑤使用した内標準物質について、添加量 (ng) 及び回収率 (%) をサンプルスパイク又はクリーンアップスパイク、シリンジスパイク別に別紙1に記入する。
- Ⓕ 空試験値 (操作ブランク) について、別紙2に記入する。共通試料1については分析結果と同様に、試料1 g当たりのpg (pg/g) として記入する。
 共通試料2については分析結果と同様に、試料1 ml当たりのng (ng/ml) として記入する。
- Ⓖ 相対感度係数 (RRF) を求め、別紙2に記入する。
 検出下限及び定量下限については、添付の「参考方法」の1.の(3)の5) 及び2.の(3)の5) に従って、「装置」、「測定方法」、「試料」及び「試料測定時」のそれぞれの値を別紙3に記入する。
 「装置」、「測定方法」及び「試料測定時」の検出下限及び定量下限については、単位「pg」として記入する。
 「試料」における検出下限及び定量下限については、分析結果と同様に、共通試料1については試料1 g当たりのpg (pg/g)、共通試料2については試料1 ml当たりのng (ng/ml) として記入する。

- ・ 質問のうち、番号はそのうちのひとつを選び、() 内には具体的に記入する。
- ・ 添付の分析フローシート及び報告書用紙は、「参考方法」の内容を考慮して作成してあるので、それ以外の方法を用いる場合には報告書 [1] ~ 報告書 [4] とは別に、フローシートを作成する (添付のフローシートを参考として、作成する)。

7 . 提出報告書等

報告書 [1] (土壌試料の分析結果)	2 枚
報告書 [2] (土壌試料の分析条件等 ㉠ ~ ㉤)	1 2 枚
報告書 [3] (クリーンアップ [°] 済み試料の分析結果)	1 枚
報告書 [4] (クリーンアップ [°] 済み試料の分析条件等 ㉢ ~ ㉤)	5 枚
代表的な S I M クロマトグラム 検量線 分析フローシート (「参考方法」と異なる方法を用いた場合)	

8 . 報告書の提出期限

平成 1 2 年 1 月 1 7 日 (月) (必着)

9 . 提出書類の送り先及び本調査に対する問合せ先

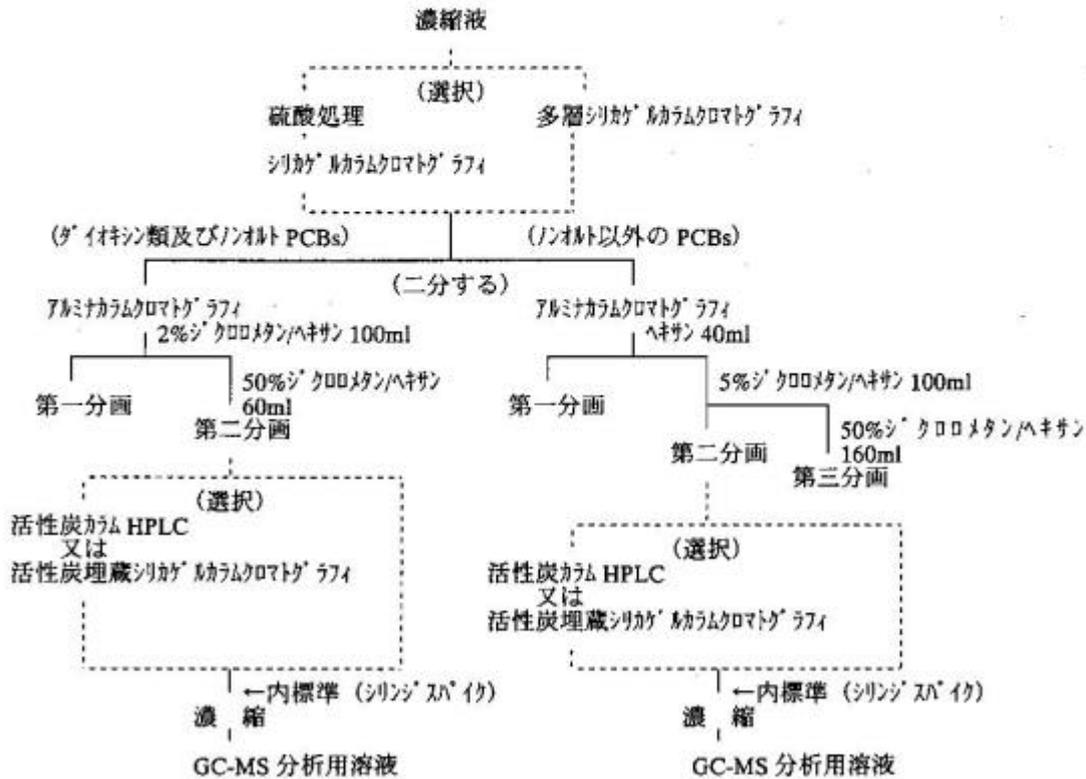
〒 2 1 0 - 0 8 2 8 川崎市川崎区四谷上町 1 0 - 6
 (財) 日本環境衛生センター 環境科学部環境対策課
 T E L 0 4 4 (2 8 8) 5 1 3 2 担当者 柏平、西尾

(土壌試料に関する分析フローシート of 例)

< 前処理 >

試料の分取
 ↓
 ← トルエン
 ウッレ抽出 16 時間
 ↓
 ろ過
 ↓
 抽出液
 ↓
 濃縮
 ↓
 定容
 ↓
 分取
 ↓
 ← 内標準 (クリーンアップ用)
 濃縮液

< クリーンアップ >



< 分析 >

GC-MS 分析用溶液
 ↓
 定量

(クリーンアップ済み試料に関する分析フローシー例)

< ③ GC-MS分析用溶液の調製 >

< ④ 分析 >

試料の分取

内標準 (シリシ^ススパイク)⑤
溶媒

定 容

(GC-MS分析用溶液)

定 量 ④

平成11年度環境測定分析統一精度管理調査参考方法

- ダイオキシン類及びコプラナーPCB -

1. 土壌試料

(1) 試薬^(A)

【ヘキサン、メタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン】

残留農薬試験用又は残留PCB試験用に用いるもの。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したもの1µlをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類とコプラナーPCBの標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

【ノナン、デカン、イソオクタン】

試薬特級。分析時の濃縮倍数に応じて濃縮したもの1µlをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類とコプラナーPCBの標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

【ヘキサン洗浄水】

蒸留水をヘキサンで十分洗浄したもの。

【硫酸、塩酸】

試薬特級又は同等以上のもの。

【無水硫酸ナトリウム】

残留農薬試験用又は残留PCB試験用に用いるもの。

【水酸化カリウム、硝酸銀】

試薬特級。

【シリカゲル】

カラムクロマトグラフィ用シリカゲル(ワコーゲルS-1(PCB分析用)0.063~0.200mm、70~100mesh)(和光純薬工業)(備考1)をメタノール洗浄後、ビーカーに入れ、層の厚さを10mm以下にして130℃で約18時間乾燥した後、デシケータ内で30分放冷したもの。

【2%水酸化カリウム被覆シリカゲル】(以下、水酸化カリウムシリカゲルという)

シリカゲルに1mol/l水酸化カリウム水溶液を2%(w/w)になるように加え、ロータリーエバポレータで約50℃で減圧脱水し、水分のほとんどが除去された後、80℃でさらに1時間続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ

デシケータ中に保存する。

【44%及び22%硫酸被覆シリカゲル】(以下、硫酸シリカゲルという)

シリカゲルに硫酸を44%及び22%(w/w)になるように添加後、十分振とうし粉末にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。

【10%硝酸銀被覆シリカゲル】(以下、硝酸銀シリカゲルという)

シリカゲル1gあたりに40%(w/w)硝酸銀(試薬特級)水溶液を0.25ml加えた後ロータリーエバポレータで水分を完全に除去したもの。調製中は褐色フラスコを使用し、極力遮光すること。調製後、密閉できる褐色瓶に入れデシケータ中に保存する。

【アルミナ】

カラムクロマトグラフィ用アルミナ(Aluminium oxide 90(塩基性、活性度1)70~230mesh(メルク製)(備考1)。あらかじめ活性化したものが入手できる場合は、そのまま使用してもよいが、保存期間や保存状態により活性度が著しく異なるので、活性化した方がよい。活性化する場合には、ビーカーに層の厚さを10mm以下にして入れ130で約18時間乾燥、もしくは、シャーレに層の厚さを約5mm程度にして入れ500で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で室温まで放冷する。調製後密閉できる試薬瓶中に保存する。

【標準物質】

内標準法によるダイオキシン類とコプラナーPCBの同定及び定量に使用する標準物質は、表1のものを使用する。

【標準溶液】

市販の混合溶液を用いて検量線作成に応じて希釈したものを用意する。

【内標準物質】

$^{13}\text{C}_{12}$ 又は $^{37}\text{Cl}_4$ でラベルされたダイオキシン類又はコプラナーPCBを用いる(表2を参照)⁽¹⁾。

【内標準溶液】

市販の混合溶液を用いて、内標準として添加する量及び検量線作成に応じて希釈したものを用意する。

表 1 (1) ダイオキシン類の標準物質

	P C D D s	P C D F s
四塩化物	2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF
七塩化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

表 1 (2) コプラナー P C B の標準物質

	ノンオルト P C B	モノオルト P C B
四塩化物	3,3',4,4'-TeCB 3,4,4',5'-TeCB	
五塩化物	3,3',4,4'-PeCB	2,3,3',4,4'-PeCB 2,3,4,4',5'-PeCB 2,3',4,4',5'-PeCB 2',3,4,4',5'-PeCB
六塩化物	3,3',4,4',5,5'-HxCB	2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB
七塩化物		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

表 2 (1) ダイオキシン類の内標準物質の例

	P C D D s	P C D F s
四塩化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}C_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD $^{37}Cl_4$ -2,3,7,8-TeCDD	$^{13}C_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF
五塩化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}C_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
七塩化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

表 2 (2) コプラナー P C B の内標準物質の例

	ノンオルト P C B	モノオルト P C B
四塩化物	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB $^{13}C_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB	
五塩化物	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4',5'-PeCB	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB $^{13}C_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCB $^{13}C_{12}$ -2,3',4,4',5'-PeCB $^{13}C_{12}$ -2',3,4,4',5'-PeCB
六塩化物	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB $^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB $^{13}C_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB
七塩化物		$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

注(A)ここに示す試薬は、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」(平成10年1月)に基づいている。ただし、コプラナーPCBに関する部分は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナーPCBs)」(平成11年3月)に基づいている。なお、以下の(2)器具及び装置についても、同様である。

注(1)クリーンアップスパイク、シリンジスパイクはそれぞれ別の異性体を用いる。定量用の内標準物質としてすべての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数ごとに最低1種類ずつ添加する。しかし、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害

を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。

(備考1)ここに示す商品は、この方法の使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これ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。

(2) 器具及び装置^(A)

分析に用いる器具及び装置類はブランク試験を行い、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

【シリカゲルカラムクロマト管】

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化したシリカゲル3gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの⁽²⁾。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【多層シリカゲルカラムクロマト管】

内径15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5g、22%硫酸シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3g及び無水硫酸ナトリウム6gを順次充てんし、多層シリカゲルカラムを作製する⁽²⁾。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【アルミナカラムクロマト管】

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化済みアルミナ10gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの⁽²⁾。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマト管】

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に無水硫酸ナトリウム10mm、活性炭埋蔵シリカゲル(ダイオキシン用;和光純薬(備考1))1g、無水硫酸ナトリウム10mmを積層したもの⁽²⁾。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【濃縮器】

クデルナ-ダニッシュ(KD)濃縮器又はロータリーエバポレーター。

【ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)】

二重収束形の質量分析計を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)で、2,3,7,8-TCDD 0.2pg以下までの測定感度を有するもの。

(a)カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が50～350 であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの。

(b)キャピラリーカラム

内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの熔融シリカ製のものであって、ダイオキシン類については内面にシアノプロピル系の強極性の液体を被覆したもの。コプラナーPCBについてはメチルシリコン系無機性カラム、又は微極性カラムが一般的であり、シロキサン-カルボランをベースにしたカラムが用いられる⁽³⁾。

(c)検出器(MS)

二重収束形のもので分解能(10000以上)の高分解能で測定できるもの。

イオン源は、温度を250～350 に保つことができ、電子衝撃イオン化法(以下、EI法という)が可能で、イオン化電圧が35～70V程度のものである。

検出法として選択イオン検出法(以下、SIM法という)で定量できるもの。SIM法における周期を最大1秒以下にでき、ロックマス方式が可能なもの。

(d)試料導入部

試料の全量を再現性良く導入できるもの(スプリットレス又はオンカラム方式)。

(e)キャリアーガス

高純度ヘリウム(純度99.999%以上)

注(2)カラムクロマトグラフィにおいて使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は分画試験を行って決めなければならない。

注(3)全ての異性体についてそれぞれ分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。様々な要因を考慮し、2種以上の極性の異なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。ダイオキシン類では、SP-2331(スペルコ社製)、HP-5(HP社製)、DB-5、DB-17(J&W社製)等がある。コプラナーPCBでは、DB-1、DB-5、DB-5MS(J&W社製)、Ultra#1、Ultra#2(HP社製)、SPB-1、SPB-5(スペルコ社製)、HT-8(SGE社製)等が使用できる(備考1)。

(3)操作

1)前処理^(B)

試料の適量をはかりとり、円筒ろ紙⁽⁴⁾に入れ、トルエンで16時間以上ソックスレ抽出を行う。このソックスレ抽出液を定容とする。

その適量を分取して⁽⁵⁾、クリーンアップスパイクとして内標準物質⁽⁶⁾を添加し、濃縮器で5 ml 程度に濃縮する。次いで窒素気流⁽⁷⁾によりトルエンを除去し、最終液量0.5ml 程度にしたものを硫酸処理又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの試料とする。

別に、空試験も同様に操作して抽出する。

注(B)ここに示す前処理の操作は、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」(平成10年1月)に基づいている。

注(4)セルロース製の円筒ろ紙を使用する場合は、使用に先立ってアセトン洗浄し、更にトルエンでソックスレ抽出器を用いて予備洗浄する。ガラス又は石英繊維製のものを使用する場合は、同様に予備洗浄するか、又は400℃で数時間加熱処理を行う。

注(5)通常は1/2量。再分析の必要な場合もあるので、一定期間抽出液を保存する。

注(6)クリーンアップスパイクの内標準物質は、少なくとも各塩素数ごとに1種類以上の内標準物質を0.4~2 ng添加する。シリンジスパイクとは別の異性体を用いる。

注(7)窒素気流による濃縮作業によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して、溶液が飛散しないように、また、完全に乾固させないように注意する。溶液に大きな渦ができるほど窒素を吹きつけたり、完全に乾固させると、目的物質の損失を招くことがある。

2) クリーンアップ^(C)

上記1)の抽出液は、硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィを行って妨害物質を除いた後、液を二分する。一方は「ダイオキシン類分析用」、他方は「コプラナーPCB分析用」とし⁽⁸⁾、それぞれをアルミナカラムクロマトグラフィを行い、GC-MS分析用溶液とする。更にクリーンアップが必要な場合には、活性炭カラム高速液体クロマトグラフ(HPLC)又は活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィを行う。なお、この二つの方法をアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに用いてもよい。

注(C)ここに示すクリーンアップの操作は、JIS(「JIS K 0311」又は「JIS K 0312」)に基づいている。

注(8)「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナーPCB)」

Bs)」(平成11年3月)では、一方を「ダイオキシン類とノンオルトPCB分析用」とし、他方を「ノンオルトPCBを除くコプラナーPCB分析用」とし、それぞれをアルミナカラムクロマトグラフィを行っている。

(1)硫酸処理

- (ア)1)の抽出液を分液漏斗(300ml)にヘキサン50~150mlで洗い込みながら移し入れ、濃硫酸を適量加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで3~4回繰り返す⁽⁹⁾。
- (イ)ヘキサン層をヘキサン洗浄水50mlで3~4回洗浄し、ほぼ中性になったら、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約5mlに濃縮し、窒素気流⁽⁷⁾により最終溶液100 μ lとし、これにヘキサン約2ml加えたものをシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (ウ)空試験用の抽出液も同様に操作してシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (エ)必要に応じて、硫黄分除去のために硝酸銀又は銅を用いた処理を行う。

(2)シリカゲルカラムクロマトグラフィ

- (ア)シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウムまで下げ、(1)で調製した試料液を静かに移し入れ、少量のヘキサンの洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げ、ヘキサン150mlで2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度でゆっくり溶出する。
- (イ)溶出液は濃縮器で約5mlに濃縮したものを二分し、一方は「ダイオキシン類分析用」とし、他方は「コプラナーPCB分析用」として⁽⁸⁾、それぞれをアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。
- (ウ)空試験用の試料液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。

(3)多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ⁽¹⁰⁾

- (ア)多層シリカゲルカラムをヘキサンで洗浄後、液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げる。
- (イ)1)の抽出液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面をカラム上端まで下げる。
- (ウ)ヘキサン5mlで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。
- (エ)ヘキサン3mlをカラムに流入した後、ヘキサン120mlの入った滴下用分液

漏斗をクロマト管の上部に装着し、ヘキサンを2.5ml /min(毎秒1滴程度)の速度で流下させる。

(カ)溶出液を濃縮器で約5mlに濃縮したものを二分し、一方は「ダイオキシン類分析用」とし、他方は「コプラナーPCB分析用」として⁽⁸⁾、それぞれをアルミナカラムクロマトグラフィの試料液とする。

(I)空試験用の抽出液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする。

A. ダイオキシン類

(4)-A アミナカラムクロマトグラフィ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

(ア)アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウムまで下げ、(2)又は(3)で調製した試料液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げた後、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン100mlを2.5ml /min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。この画分は、一定期間保管する。

(イ)更に50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン150mlを2.5ml /minで流して第2画分を得る。この画分にダイオキシン類が含まれる。

(ウ)第2画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気⁽⁷⁾流により0.5ml程度に濃縮する。この溶液にダイオキシン類のシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加⁽¹³⁾し、ノナン⁽¹⁴⁾を加え、再度窒素気流⁽⁷⁾で一定量(20~100µl)にしたものをダイオキシン類のGC-MS分析用溶液とする。

(I)(2)又は(3)の空試験用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

B. コプラナーPCB

(4)-B アミナカラムクロマトグラフィ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

(ア)アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウムまで下げ、(2)又は(3)で調製した試料液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げた後、ヘキサン40mlを2.5ml /min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。この画分には直鎖炭化水素が含まれる。

(イ)更に5%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン120mlを2.5ml /minで流して第2画分を得る。この画分にコプラナーPCBが含まれる。

(ウ)更に50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン160mlを2.5ml /minで流して第3画分を得る。この画分は、一定期間保管する。

(I)第2画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流⁽⁷⁾により0.5ml程度に

濃縮する。この溶液にコプラナーPCBのシリンジスパイクを検量線作成時と同量添加⁽¹³⁾し、ノナン⁽¹⁴⁾を加え、再度窒素気流⁽⁷⁾で一定量(20~100 µl)にしたものをコプラナーPCBのGC-MS分析用溶液とする。

(カ)(2)又は(3)の空試験用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする。

注(9)濃硫酸の添加作業は硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し、数ml程度から始め、着色の度合いにより徐々に添加する。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

注(10)硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルのみを用いた処理で得られるため、試料によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの代わりに22%硫酸シリカゲルでも構わない。

注(11)アルミナカラムクロマトグラフィによる方法でGC-MS分析に妨害等の支障をきたす場合には、更にクリーンアップを目的として活性炭カラム高速液体クロマトグラフ(HPLC)又は活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィによる方法を用いる。

注(12)アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存期間によってかなり変化が認められる。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TeCDD及び1,3,6,8-TeCDF等が第1分画に溶出する。また八塩化物が50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量では第2分画に溶出しない場合もあり、これらについては分画試験で確認する。

注(13)注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。シリンジスパイクには、クリーンアップスパイクで使用した以外の内標準物質を用いる。添加量は、TeCDs~HpCDDs及びTeCDFs~HpCDFsが0.2~1ng、OCDDs、OCDFs及びコプラナーPCBが0.4~2ngである。。

注(14)トルエン、デカン又はイソオクタンを用いてもよい。

3) 分析^(D)

(1) GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件例。

(ア) ガスクロマトグラフ(GC)

(a) 分析対象物質：TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

使用カラム：SP-2331 0.32mm i.d. x 60m、0.2 µm(film)

カラム温度：100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 180 (3 /分昇温)
260 (25分保持)

- 注入口温度 : 260
 注入方法 : スプリットレス(90秒)
- (b) 分析対象物質 : PeCDDs、HxCDDs、HxCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
 使用カラム : SP-2331 0.32mm i.d. × 60m、0.2 μm(film)
 カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 210 (3 /分昇温)
 260 (25分保持)
 注入口温度 : 260
 注入方法 : スプリットレス(90秒)
- (c) 分析対象物質 : HpCDDs、HpCDFs、OCDD、OCDFの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
 使用カラム : DB-17 0.32mm i.d. × 30m、0.15 μm(film)
 カラム温度 : 100 (1.5分保持) (20 /分昇温) 200 (10 /分昇温)
 280 (5分保持)
 注入口温度 : 280
 注入方法 : スプリットレス(90秒)
- (d) 分析対象物質 : TeCB、PeCB、HxCB、HpCBの同族体及び異性体
 使用カラム : DB-5 0.32mm i.d. × 60m、0.25 μm(film)
 カラム温度 : 150 (1分保持) (20 /分昇温) 180 (2 /分昇温)
 245 (3分保持) (6 /分昇温) 290 (3分保持)
 注入口温度 : 170 (10 /分昇温) 300 (保持)
 注入方法 : オンカラム方式
- (e) 分析対象物質 : 全PCBの同族体及び異性体
 使用カラム : HT-8 0.32mm i.d. × 50m、0.25 μm(film)
 カラム温度 : 130 (1分保持) (20 /分昇温) 220 (5 /分昇温)
 320 (3分保持)
 注入口温度 : 280
 注入方法 : スプリットレス(60秒)

(4) 質量分析計 (MS)

- (a) 分析対象物質 : TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体
 分解能 : 10000以上
 イオン化電圧 : 25 ~ 70V
 イオン化電流 : 500 ~ 1000 μA

イオン源温度： 280 ~ 300

イオン加速電圧： 8kV

(b) 分析対象物質：PeCDDs、HxCDDs、HxCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

(a)と同じ。

(c) 分析対象物質：HpCDDs、HpCDFs、OCDD、OCDFの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

(a)と同じ。

(d) 分析対象物質：TeCB、PeCB、HxCB、HpCBの同族体及び異性体

分解能： 10000 ~ 15000

イオン化電圧： 35 ~ 40V

イオン化電流： 500 μ A

イオン源温度： 270

イオン加速電圧： 8kV

(e) 分析対象物質：全PCBの同族体及び異性体

分解能： 10000 ~ 15000

イオン化電圧： 30 ~ 50V

イオン化電流： 500 μ A

イオン源温度： 335

イオン加速電圧： 7 ~ 8kV

(ウ)検出法

S I M検出法（ロックマス方式）

M Sに質量校正用標準物質（P F K（ $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2$ ））を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能（10,000以上、10% Valley）等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は保存する必要がある。

(2)試料の測定（S I M検出）

(ア) 試料と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオン及びロックマス用の質量数を設定する（表3参照）。

(イ) P F Kガスを流しながらロックマスの応答が安定したら、2)で調製したG C - M S分析用試料液の1 ~ 2 μ lをG C - M Sに注入して、測定を行う。

(ウ) (ア)で設定したダイオキシン類又はコプラナーP C Bの各塩化物の質量数についてクロマトグラムを記録し、2つのモニターイオンのピーク面積の比を

計算する⁽¹⁵⁾。

(I) 分析終了後、定量作業に入る前に個々の試料毎にロックマスのモニターチャンネルの確認を行う⁽¹⁶⁾。

(オ) ダイオキシン類又はコプラナーPCBの各塩化物の質量数とそれに対応する内標準物質(クリーンアップスパイク: cs)の質量数のイオンのピーク面積の比を計算し、(3)で求めた対応する相対感度係数(RRFcs)を用いて次式により試料抽出液全量中の各対象塩化物の量(Qs; ng)を算出する⁽¹⁷⁾。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_i(cs)} \times \frac{Q_i(cs)}{RRFcs}$$

Qs : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量 (ng)

As : 試料液中の分析対象塩化物のピーク面積

Ai(cs) : 試料液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

Qi(cs) : 内標準物質(クリーンアップスパイク)の添加量 (ng)

(カ) 内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積と内標準物質(シリンジスパイク: ss)のピーク面積の比及び対応する相対感度係数(RRFss)を用いて次式により回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する⁽¹⁸⁾。

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{A_i(cs)}{A_i(ss)} \times \frac{Q_i(ss)}{RRFss} \times \frac{V \times F}{V'} \times \frac{100}{Q_i(cs)}$$

Ai(ss) : 試料液中の内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積

Qi(ss) : 内標準物質(シリンジスパイク)の添加量 (ng)

V : 試料抽出液量 (ml)

V' : 試料抽出液の分取量 (ml)

F : ダイオキシン類分析用、コプラナーPCB分析用の分割比
(通常は2分割: F = 2)

表 3 (1) ダイオキシン類の設定質量数 (モニターイオン) の例

	塩素置換体	M ⁺	(M + 2) ⁺	(M + 4) ⁺
試料	TeCDDs	319.8965	321.8936	
	PeCDDs	353.8576	355.8546	357.8516*
	HxCDDs		389.8157	391.8127*
	HpCDDs		423.7766	425.7737
	OCDD		457.7377	459.7348
	TeCDFs	303.9016	305.8987	
	PeCDFs		339.8597	341.8567
	HxCDFs		373.8207	375.8178
	HpCDFs		407.7818	409.7789
	OCDF		441.7428	443.7399
内標準物質	¹³ C ₁₂ TeCDDs	331.9368	333.9339	
	¹³ C ₁₂ PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
	¹³ C ₁₂ HxCDDs		401.8559	403.8530
	¹³ C ₁₂ HpCDDs		435.8169	
	¹³ C ₁₂ OCDD		469.7779	471.7750
	¹³ C ₁₂ TeCDFs	315.9419	317.9389	
	¹³ C ₁₂ PeCDFs		351.9000	353.8970
	¹³ C ₁₂ HxCDFs		385.8610	387.8580
	¹³ C ₁₂ HpCDFs		419.8220	421.8191
	¹³ C ₁₂ OCDF		453.7830	455.7801
ロックマス用の P K F		330.9792 (4, 5 - 塩化物定量用) 380.9760 (5, 6 - 塩化物定量用) 430.9729 (7, 8 - 塩化物定量用) 442.9729 (7, 8 - 塩化物定量用)		

* P C B の妨害を受ける可能性あり

表 3 (2) コプラナー P C B の設定質量数 (モニターイオン) の例

	塩素置換体	M ⁺	(M + 2) ⁺	(M + 4) ⁺
試料	TeCBs	289.9224	291.9194	
	PeCBs		325.8804	327.8776
	HxCBs		359.8415	361.8385
	HpCBs		393.8025	395.7995
内標準物質	¹³ C ₁₂ TeCBs	301.9626	303.9597	
	¹³ C ₁₂ PeCBs		337.9207	339.9178
	¹³ C ₁₂ HxCBs		371.8817	373.8788
	¹³ C ₁₂ HpCBs		405.8428	407.8398
ロックマス用の P K F		304.9824 330.9792 380.9760		

(3) 検量線の作成

(ア) ダイオキシン類では、各塩化物に対して0.2ng/ml ~ 1µg/ml の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する⁽¹⁹⁾。この標準濃度系列には定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとしてダイオキシン類の内標準物質の一定量 (TeCDD ~ HpCDD及びTeCDF ~ HpCDFでは10 ~ 50ng/ml、OCDD及びOCDFでは20 ~ 100ng/lの濃度となる量) を添加しておく。

コプラナーPCBでは、各塩化物に対して0.2ng/ml ~ 1µg/ml の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する⁽¹⁹⁾。この標準濃度系列には定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとしてコプラナーPCBの内標準物質の一定量 (20 ~ 100ng/lの濃度となる量) を添加しておく。

(イ) (ア)で調製した標準濃度系列の1µlをGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩化物のクロマトグラムを記録する。

(ロ) 標準濃度系列毎にダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩化物の2つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、天然存在比とほぼ一致することを確認する⁽¹⁵⁾。

(ハ) ダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩化物の質量数及び内標準物質の質量数のイオンのピーク面積を求め、各塩化物の対応する内標準物質 (クリーンアップスパイク) に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中の各塩化物と内標準物質 (クリーンアップスパイク) の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度係数(RRFcs)を算出する。

また、内標準物質 (クリーンアップスパイク) の内標準物質 (シリンジスパイク) に対する濃度の比とピーク面積の比を用いて相対感度係数(RRFss)を算出する。

$$R R F = \frac{C_{i s}}{C_{s}} \quad \times \quad \frac{A_{s}}{A_{i s}}$$

C_{i s} : 標準溶液中の内標準物質の濃度

C_s : 標準溶液中の分析対象物質の濃度

A_s : 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積

A_{i s} : 標準溶液中の内標準物質のピーク面積

(4) 空試験液の測定

2)で調製した空試験用の分析用溶液について(2)の操作を行って、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩化物の空試験値を測定する。

注(D)ここに示す分析の操作は、「ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル」(平成10年1月)に基づいている。ただし、コプラナーPCBに関する分析の部分は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナーPCBs)」(平成11年3月)、又はJIS(「JIS K 0311」又は「JIS K0312」)に基づいている。なお、以下の4)濃度の表示方法も同様である。

注(15)SIMクロマトグラム上の2つ以上のモニタイオンのピーク面積比が標準物質のものとはほぼ同じであり、同位体の天然存在比に対して±15%(定量下限値近の濃度によっては±25%)以内であれば定量する(表4参照)。

まず、得られたSIMクロマトグラム上のピークの良い分離と共に保持時間が標準物質とほぼ同じであり、対応する内標準物質との相対保持時間も標準物質と一致することで同定を行う。また、標準物質のない異性体の同定については、文献などを参照して同定する。特に、コプラナーPCBでは、異性体の保持時間に高塩素化PCBの有意に高いピークがないこと、フラグメントイオンM-Cl、M-2Clが影響していないこと等を確認する。また、ノンオルトPCBは、カラムやイオン源が汚れてくるとテーリングや吸着現象を起こすので、ガードカラムの使用・交換やイオン源の洗浄を行う。

表4(1)ダイオキシン類の塩素原子数による同位体ピークの天然存在比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
TeCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
PeCDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		0.02
HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	0.11
HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	
TeCDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
PeCDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		0.02
HxCDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	0.11
HpCDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	

表 4 (2) コプラナー P C B の塩素原子数による同位体ピークの天然存在比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10
TeCBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93	
PeCBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56	
HxCBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17
HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43

Mは最低質量数の同位体

各塩素数毎にそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値

注(16)ロックマス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で、特に分析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。

注(17)ダイオキシン類の2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は、対応する標準物質を用いて行う。その他の異性体とコプラナーP C Bの定量については、ダイオキシン類では各塩化物毎に存在する2,3,7,8-位塩素置換異性体、コプラナーP C Bでは各塩素置換異性体と同じ感度を持つものとして計算する。

注(18)クリーンアップスパイクの回収率が50%以上120%以下の範囲から外れるときは再度粗抽出液から前処理を行い再測定する。

注(19)この濃度範囲は検出下限の値に近い低濃度を含み、検量線の直線範囲内とする。

4) 濃度の表示^(D)

(1) 濃度の算出

3)の(2)及び(4)で得られた結果から、試料中のダイオキシン類及びコプラナーP C Bの濃度を次式によって算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_b)}{W} \times 1000$$

C : 試料中の各塩素化物の濃度 (pg / g)

Qs : 抽出液全量中の各塩化物の重量 (ng)

Qb : 空試験用の抽出液全量中の各塩化物の重量 (ng)

W : 試料量 (g)

ダイオキシン類の同族体濃度は、四塩化物から八塩化物の各同族体とその総和を表示する。各同族体濃度は、2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度とそれ以外の異性体濃度の総和で表示し、異性体濃度は、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の各濃度について表示する。

コプラナーPCBは、異性体(ノンオルト異性体3種及びモノオルト異性体8種)の各濃度について表示する。

表示方法は表5のとおりである⁽²⁰⁾。

注(20)濃度については、試料における定量下限値以上の値は有効数字は2桁で表す。このとき有効数字の1桁以降を計算し、有効数字1桁下の数字を四捨五入によって丸める。

試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値は、括弧付きで表す。

試料における検出下限値未満の値は、検出下限値未満であることがわかるように表す。

なお、試料における定量下限及び検出下限については、後記の5)を参照する。

表5(1)ダイオキシン類の表示方法

塩素置換体	P C D D s		P C D F s	
	同族体	異性体	同族体	異性体
四塩化物	TeCDDs	2,3,7,8-	TeCDFs	2,3,7,8-
五塩化物	PeCDDs	1,2,3,7,8-	PeCDFs	1,2,3,7,8- 2,3,4,7,8-
六塩化物	HxCDDs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9-	HxCDFs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9- 2,3,4,6,7,8-
七塩化物	HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8- 1,2,3,4,7,8,9-
八塩化物	OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-	OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-
(四塩化物~八塩化物)	PCDDs	-	PCDFs	-

表 5 (2) コプラナー P C B の表示方法

	ノンオルト P C B 異性体	モノオルト P C B 異性体
四塩化物 TeCB	3,3',4,4'- 3,4,4',5-	-
五塩化物 PeCB	3,3',4,4',5-	2',3,4,4',5- 2,3',4,4',5- 2,3,3',4,4'- 2,3,4,4',5-
六塩化物 HxCB	3,3',4,4',5,5'-	2,3',4,4',5,5'- 2,3,3',4,4',5- 2,3,3',4,4',5'-
七塩化物 HpCB	-	2,3,3',4,4',5,5'-

5) 検出下限値⁽²¹⁾及び定量下限値^(E)

(1) 装置の検出下限、定量下限

最低濃度（各標準物質をそれぞれ四塩化物及び五塩化物で0.1~0.5ng/ml、六塩化物及び七塩化物で0.2~1.0ng/ml、八塩化物で0.5~2.5ng/ml、コプラナー P C B で0.2~1.0ng/mlを含む）の検量線用の標準溶液を1µlをGC - MSに注入し、3)の(2)の操作を行ってダイオキシン類及びコプラナー P C B の各塩素置換体を定量する。この操作を5回以上繰り返して、得られた測定値から標準偏差 (s₁) を求め、次式により装置の検出限界及び定量下限を算出する。

$$\text{装置の検出限界} = 3 s_1 \text{ (pg)}$$

$$\text{装置の定量限界} = 10 s_2 \text{ (pg)}$$

(2) 測定方法の検出下限、定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した抽出液に、次式

$$\text{標準物質の添加量 (pg)} = \text{装置の定量下限 (pg)} \times \frac{\text{GC - MS 分析用溶液 (µl)}}{\text{GC - MS 注入量 (µl)}}$$

で算出した量の標準物質を添加し、前処理、クリーンアップ及びGC - MS分析を行う。これを5回以上行い、得られた測定値から標準偏差 (s₁) を求め、次式により測定方法の検出限界及び定量限界を算出する。

$$\text{測定方法の検出限界} = 3 s_1 \text{ (pg)}$$

$$\text{測定方法の定量限界} = 10 s_2 \text{ (pg)}$$

(3) 試料における検出下限、定量下限

試料における検出下限及び定量下限は、試料の分取量等により異なり、次のように求める。

上記の(2)で得た測定方法の検出下限及び定量下限を用いて、4)の(1)の濃度の算出式に代入して(ただし、濃度算出に用いる数値は、試料と同じものを使用する)、試料における検出下限(pg/g)及び定量下限(pg/g)を算出する。

(4) 試料測定時の検出下限、定量下限

試料の測定において、ピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上で、検出下限及び定量下限を次のように求める。

まず、対象とするピーク近傍のベースラインのノイズ幅を求め、ノイズ幅の3倍に相当する高さに相当するピーク面積を標準溶液のクロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて、検量線からその量を算出し、試料測定時の検出限界(pg)とする。同様にしてノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線からその量を算出し、試料測定時の定量下限(pg)とする。

注(E)ここに示す検出下限値及び定量下限値の算出方法は、JIS(「JIS K 0311」又は「JIS K0312」)に基づいている。

注(21)有効数字は1桁で表す。このとき有効数字の1桁以降を計算し、有効数字1桁下の数字を四捨五入によって丸める。

2. クリーンアップ済み試料

(1) 試薬^(A)

省略(1.の(1)を参照する)。

(2) 器具及び装置^(A)

省略(1.の(2)を参照する)。

(3) 操作

1) 前処理

行わない。

2) クリーンアップ

行わない。

ただし、シリンジスパイクを添加して、GC - MS分析用試料液を調製する。

3) 分析^(D)

GC - MS分析用試料液について、1.(3)の3)に準じて、ダイオキシン類の各対象塩化物を分析する。ただし、コプラナーPCBは分析する必要がない。

4) 濃度の表示^(D)

3)で得られた結果から試料中のダイオキシン類の濃度 (ng/ml) を算出する。

ダイオキシン類としては、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の各濃度について表示する。

5) 検出下限値⁽²¹⁾及び定量下限値^(E)

(1) 装置の検出下限、定量下限

最低濃度 (各標準物質をそれぞれ四塩化物及び五塩化物で0.1~0.5ng/ml、六塩化物及び七塩化物で0.2~1.0ng/ml、八塩化物で0.5~2.5ng/mlを含む) の検量線用の標準溶液を1µlをGC - MSに注入し、3)の(2)の操作を行ってダイオキシン類の各塩素置換体を定量する。この操作を5回以上繰り返して、得られた測定値から標準偏差 (s_1) を求め、次式により装置の検出限界及び定量下限を算出する。

$$\text{装置の検出限界} = 3s_1 \text{ (pg)}$$

$$\text{装置の定量限界} = 10s_2 \text{ (pg)}$$

(2) 測定方法の検出下限、定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した抽出液に、次式

$$\text{標準物質の添加量 (pg)} = \text{装置の定量下限 (pg)} \times \frac{\text{GC - MS 分析用溶液 (}\mu\text{l)}}{\text{GC - MS 注入量 (}\mu\text{l)}}$$

で算出した量の標準物質を添加し、2)の操作及びGC - MS分析を行う。これを5回以上行い、得られた測定値から標準偏差 (s_1) を求め、次式により測定方法の検出限界及び定量限界を算出する。

$$\text{測定方法の検出限界} = 3s_1 \text{ (pg)}$$

$$\text{測定方法の定量限界} = 10s_2 \text{ (pg)}$$

(3) 試料における検出下限、定量下限

試料における検出下限及び定量下限は、試料の分取量等により異なり、次のように求める。

上記の(2)で得た測定方法の検出下限及び定量下限を用いて、4)の(1)の濃度の算出式に代入して(ただし、濃度算出に用いる数値は、試料と同じものを使用する)、試料における検出下限 (ng/ml) 及び定量下限 (ng/ml) を算出する。

(4) 試料測定時の検出下限、定量下限

試料の測定において、ピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上で、検出下限及び定量下限を次のように求める。

まず、対象とするピーク近傍のベースラインのノイズ幅を求め、ノイズ幅の3倍に相当する高さに相当するピーク面積を標準溶液のクロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて、検量線からその量を算出し、試料測定時の検出限界 (pg) とする。同様にしてノイズ幅の10倍の高さに相当するピーク面積を推定し、検量線からその量を算出し、試料測定時の定量下限 (pg) とする。