

平成12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ーPCB -

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) 標準液試料

ダイオキシン類を分析対象とし、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)を分析する。

なお、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)とは、PCDD7項目(2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD)及びPCDF10項目(2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、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、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF)である。

(2) 底質試料

ダイオキシン類及びコプラナーPCBを分析対象とし、次に示す異性体及び同族体を分析する。なお、コプラナーPCB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異性体)とする。

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(1)を参照する。

- ・ダイオキシン類の同族体については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和とする。
- ・コプラナーPCBについては、ノンオルト及びモノオルト異性体(全体で12異性体)とする。

なお、12異性体とは、ノンオルト4項目(3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB)及びモノオルト8項目(2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB)である。

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	標準液試料	約1.2 ml	ガラス製 アンプル	1	2,3,7,8-位塩素置換異性体を含むノナン溶液
共通試料2	底質試料	約30g	ガラスビン	1	乾燥した底質で、100meshのふるいを通過したもの

注) 共通試料1は、内標準物質を含んでいない。

4. 分析方法

共通試料1については、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」(平成12年3月環境庁水質保全局水質管理課。以下、「底質測定マニュアル」という。)、 「排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(JIS K 0311)」又は「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(JIS K 0312)」に定める方法により分析する。ただし、この試料は標準液(ノナン溶液)であり、これらマニュアル等に定めるクリーンアップ後の操作を行う。したがって、前処理(抽出)及びクリーンアップの操作を行う必要はない。

共通試料2については、「底質測定マニュアル」に定める方法により分析する。

なお、以上の方法に基づき作成した分析方法「平成12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-」(以下、「参考方法」という)を添付している。

5. 分析実施上の注意

(1) 共通試料1(標準液試料)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。

この試料はダイオキシン類の標準液試料(ノナン溶液)であり、ダイオキシン

類の2,3,7,8-位塩素置換異性体17項目を含んでいる。各異性体の濃度は0.1~100 ng/mlの範囲にある。内標準物質は含んでいないため、適当な内標準物質を添加後分析する。

ただし、内標準物質の添加による試料の希釈が大きくなると、機器によっては感度の不足する項目が生じる可能性があるので注意する。

(2) 共通試料2(底質試料)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。

送付した試料量には限りがあるので、試料のはかり取り量は5g程度としてよい。試料は均一として乾燥状態で送付しているが、試料を振り混ぜた後に、はかり取る。なお、乾燥の操作は行わない。

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

共通試料2については、「底質測定マニュアル」に準じて、試料1g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。

(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

(以下に示す番号、 、 、 、 、 、 、 は報告書中の回答欄番号)

- ・ *印の欄には記入しない。
- ・ 6、7ページ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。
- ・ ISO9001等の認証を得ているかどうか、平成12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GC/MS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11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。
- ・ 採用した分析方法(複数可)を記入する。
- ・ 「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GC/MSの測定までの一連の操作を行った回数である。
- ・ 「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。)

- ・ 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。

- ・ 共通試料2に関する前処理(抽出)操作の条件を記入する。
- ・ 共通試料1に関してはGC/MS分析用溶液の調製方法、共通試料2に関してはクリーンアップ操作の条件を記入する。
- ・ GC/MSの分析の条件を記入する。
- ・ 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。
- ・ 共通試料2に関する空試験値(操作ブランク)を別紙2に記入する。分析結果と同様に、試料1g当たりのpg(pg/g)として記入する。
- ・ 共通試料2に関して相対感度係数(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」及び「試料測定時」のそれぞれの値を別紙(共通試料1は別紙2、共通試料2は別紙3)に記入する。
- ・ 「装置」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。「測定方法」及び「試料測定時」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1ml当たりのng(ng/ml)、共通試料2については試料1g当たりのpg(pg/g)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の例及び報告書用紙は、「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

- (1) 報告書[1](共通試料1の分析結果) 1枚
- (2) 報告書[2](共通試料1の分析条件等) 5枚
- (3) 報告書[3](共通試料2の分析結果) 2枚
- (4) 報告書[4](共通試料2の分析条件等) 14枚
- (5) SIMクロマトグラム(試料と標準液に関してはすべてのクロマトグラム、検出下限及び定量下限に関しては代表的なクロマトグラム)
- (6) 検量線
- (7) 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) フロッピーディスク(書き込みが可能な場合)

上記(1)、(3)の分析結果を提出する場合、(2)、(4)の分析条件等、(5)のSIMクロマトグラム及び(6)の検量線を必ず提出してください。クロマトグラムの付いていない報告書は受け付けられません。

なお、報告書等を受け取った後、必要な資料を求める場合もありますので、ご了承願います。

8. 報告書の提出期限等

平成12年11月27日(月)(必着)

なお、昨年度までは、結果報告の受領後であっても、参加機関からの申し出に基づき、計算間違いや記述間違いの訂正を行っていましたが、今年度は一旦受領した報告については、訂正があっても受け付けませんので、ご了承願います。

9. 提出書類の送り先及び本調査に対する問合せ先

〒210-0828 川崎市川崎区四谷上町10-6
(財)日本環境衛生センター 環境科学部環境対策課
TEL 044(288)5132 担当者 柏平、西尾

(標準液試料に関する分析フローシートの例)

< ⑤ GC/MS分析用溶液の調製 >

< ⑥ 分析 >

試料の分取

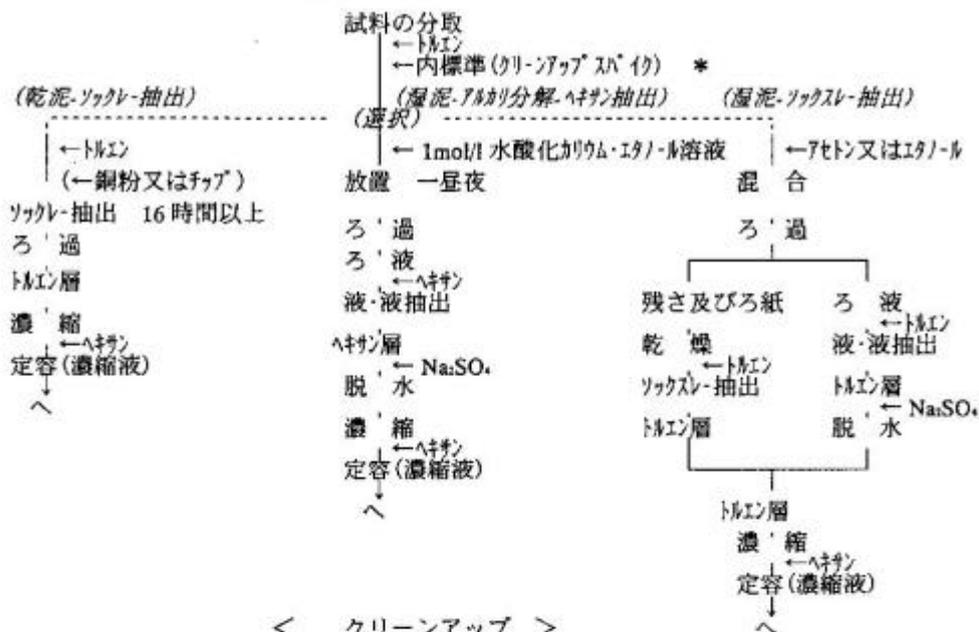
内標準 (シリシ^スス^ハイク)⑤
(溶媒)

定 容
(GC/MS分析用溶液)

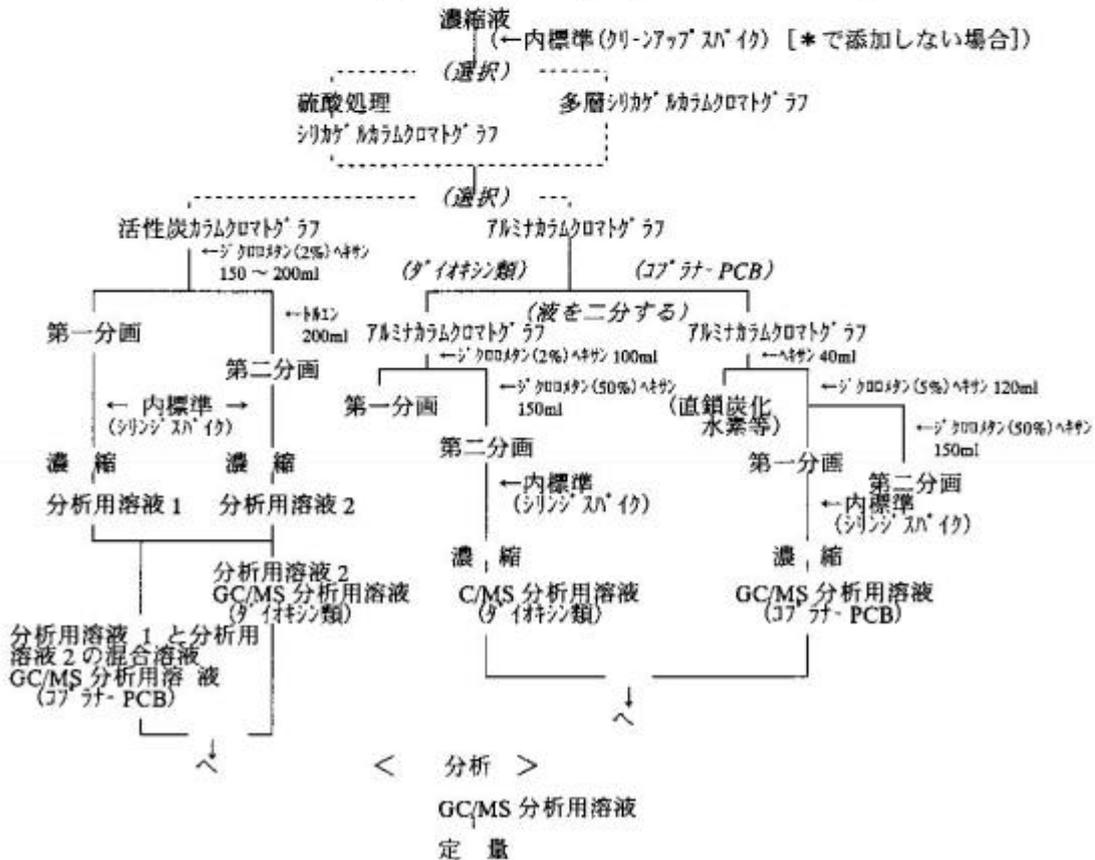
定 量 ⑥

(底質試料に関する分析フローシートの例)

< 前処理 (抽出) >



< クリーンアップ >



平成12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. 標準液試料

(1) 試薬

省略(後記2(1)を参照する)。

(2) 器具及び装置

省略(後記2(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、シリンジスパイクとしてダイオキシン類の内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度となるように添加して、GC-MS分析用溶液を調製する。シリンジスパイク用のダイオキシン類の内標準物質の例は、後記に示す表2(1)を参照する。

3) 分析^(A)

GC/MS分析用試料液について、後記2(3)の3)に準じて、ダイオキシン類の各対象塩素化物を分析する。ただし、コプラナーPCBは分析する必要がない。

注(A)ここに示す操作は、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」又はJIS(「JIS K 0311」又は「JIS K 0312」)に基づいている。

4) 結果の報告^(A)

ダイオキシン類の2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の各濃度について記載す

る。

表示方法は後記に示す表 6 (1) を参照する。

5) 検出下限値及び定量下限値^(A)

(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素化物及び五塩素化物で 0.1 ~ 0.5pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2 ~ 1.0pg、八塩素化物で 0.5 ~ 2.5pg を含む) の検量線用の標準溶液を GC / MS で測定し、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を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。

(2) 測定方法の検出下限、定量下限

試料の分取量と同量の溶媒に、次式

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i}$$

Q : 標準物質の添加量 (pg)

QL' : 装置の定量下限 (pg)

v : GC / MS 分析用溶液 (μl)

v_i : GC / MS 注入量 (μl)

で算出した量の標準物質を添加し、2) 及び 3) 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。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を測定方法の検出下限 (pg)、10 倍を測定方法の定量下限 (pg) とする。

さらに、次の式によって、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。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って異なってくるため、試料ごとに求める。

$$CDL = \frac{DL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{1}{V}$$

$$CQL = \frac{QL}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{1}{V}$$

CDL : 試料における検出下限 (ng/ml)

CQL : 試料における定量下限 (ng/ml)

DL : 測定方法の検出下限 (pg)

QL : 測定方法の定量下限 (pg)

v : GC / MS 分析用溶液 (μl)

v_i : GC / MS 注入量 (μl)

V : 試料分取量 (ml)

(3) 試料測定時の検出下限、定量下限

試料の測定において、そのクロトグラム上で、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 (ng/ml) を求める。同様にノイズ幅の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 (ng/ml) を求める。

2. 底質試料

(1) 試薬^(B)

全ての試薬類には、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定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。

【水】

JIS K 0557に規定するA4 (又はA3) の水。

【メタノール】

JIS K 8891に規定するもの又は同等の品質のもの。

【アセトン】

JIS K 8040に規定するもの又は同等の品質のもの。

【ヘキサン】

JIS K 8825に規定するもの又は同等の品質のもの。

【トルエン】

JIS K 8680に規定するもの又は同等の品質のもの。

【ジクロロメタン】

JIS K 8117に規定するもの又は同等の品質のもの。

【エタノール】

JIS K 8093に規定するもの又は同等の品質のもの。

【ノナン、デカン、イソオクタン】

測定に支障のない品質のもの。

【硫酸】

JIS K 8951に規定するもの又は同等の品質のもの。

【無水硫酸ナトリウム】

JIS K 8987に規定するもの又は同等の品質のもの。使用前に450℃にて数時間加熱処理するとよい。

【水酸化カリウム】

JIS K 8574に規定するもの又は同等の品質のもの。

【硝酸銀】

JIS K 8550に規定するもの又は同等の品質のもの。

【塩化ナトリウム】

JIS K 8150に規定するもの又は同等の品質のもの。使用前に450℃にて数時間加熱処理するとよい。

【ヘキサン洗浄水】

水をヘキサンので十分洗浄したもの。

【シリカゲル】

カラムクロマトグラフ用シリカゲル（63～212μm）又は同等の品質のもの。シリカゲルは必要に応じて次のメタノール洗浄を行う。

適量をビーカー等に入れてメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮散させる。これを層の厚さを10mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130℃で約18時間乾燥した後、デシケータ内で約30分間放冷する。

【水酸化カリウム（2mass%）シリカゲル】

シリカゲル100gに対して、水酸化カリウム水溶液（50g/l）40mlを加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて約50℃で減圧脱水し、水分をほとんど除去した後、温度を50℃から80℃に上げてさらに約1時間減圧脱水を続けて粉末状にしたもの。

【硫酸（22mass%）シリカゲル】

シリカゲル100gに対して硫酸28.2gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。

【硫酸（44mass%）シリカゲル】

シリカゲル100gに対して硫酸78.6gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。

【硝酸銀（10mass%）シリカゲル】

シリカゲル100gに対して硝酸銀溶液（400g/l）28mlを加えた後、ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去したもの。

【アルミナ】

カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度1）は、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。活性化する必要がある場合には、ビーカーに層の厚さを10mm以下にして入れて、130℃で約18時間乾燥、またはシャーレに層の厚さを約5mm程度にして入れて500℃で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で約30分間放冷する。

【銅粉又は銅チップ】

銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化被膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順に洗浄する。

【活性炭シリカゲル】

活性炭を含浸させたシリカゲル。必要に応じて、トルエンで十分洗浄後、ロータリーエバポレーターで乾燥させる。

【質量校正用標準物質】

ペルフルオロケロセン（PFK）などの質量分析用高沸点成分を使用する。

【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を表1に示す。

【内標準物質】

すべての炭素又は塩素原子が $^{13}\text{C}_{12}$ 又は $^{37}\text{Cl}_4$ でラベルされたダイオキシン類及びコプラナーPCBを用いる(表2を参照)。内標準物質には、クリーンアップスパイク用内標準物質とシリンジスパイク用内標準物質の2種類があり、それぞれ別の異性体を用いる。

【検量線作成用標準液】

標準物質とクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質を混合して、GC/MSの定量範囲内で、0を含めて検出下限の3倍程度の低濃度から6段階程度を調製する(表3を参照)。

注(B)ここに示す試薬は、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」に基づいている。

表1(1)ダイオキシン類の標準物質

	P C D D	P C D F
四塩素化物	2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF
五塩素化物	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF
六塩素化物	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
七塩素化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩素化物	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PCBの標準物質

	ノンオルトPCB	モノオルトPCB
四塩素化物	3,3',4,4'-TeCB 3,4,4',5-TeCB	
五塩素化物	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
六塩素化物	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
七塩素化物		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
四塩素化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}C_{12}^{13}C_6$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}C_{12}$ -1,2,6,8-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 $^{13}C_{12}^{13}C_6$ -2,3,7,8-TeCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4-TeCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,7,8-TeCDF $^{13}C_{12}$ -1,3,6,8-TeCDF
五塩素化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7-PeCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}^{13}C_6$ -2,3,4,7,8-PeCDF
六塩素化物	$^{13}C_{12}$ -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 $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7-HxCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}^{13}C_6$ -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
七塩素化物	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}^{13}C_6$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩素化物	$^{13}C_{12}$ -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
四塩素化物	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB $^{13}C_{12}$ -3,4,4',5-TeCB	$^{13}C_{12}$ -2,3',4',5-TeCB
五塩素化物	$^{13}C_{12}$ -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
六塩素化物	$^{13}C_{12}$ -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
七塩素化物		$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB

表 3 検量線作成用標準液の調製の例

標準物質		濃度 (ng/ml)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
2,3,7,8-TeCDD 1,2,3,7,8-PeCDD	2,3,7,8-TeCDF 1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF	0.4	2.0	10	40	200
1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	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 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.0	5.0	25	100	500
OCDD	OCDF	2.0	10	50	200	1000
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD 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 -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF 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 ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	20 *	20 *	20 *	20 *	20 *
¹³ C ₁₂ -OCDD	³ C ₁₂ -OCDF	20 **	20 **	20 **	20 **	20 **
3,3',4,4'-TeCB 3,4,4',5-TeCB 3,3',4,4'-PeCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB	2,3,3',4,4'-PeCB 2,3,4,4',5-PeCB 2,3',4,4',5-PeCB 2',3,4,4',5-PeCB 2,3,3',4,4',5-HxCB 2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	1.0	5.0	25	100	500
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB ¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB ¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-TeCB 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 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 ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	20 *	20 *	20 *	20 *	20 *

注1) 別途、この標準液の中にシリンジ用内標準物質を添加する。

注2) * : 「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」では、100ng/mlとなっている。

注2) ** : 「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」では、200ng/mlとなっている。

(2) 器具及び装置^(c)

使用するすべての器具及び装置には、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。

【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⁽¹⁾。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12～15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル0.9g、水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル3g、シリカゲル0.9g、硫酸(44mass%)シリカゲル4.5g、硫酸(22mass%)シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、硝酸銀(10mass%)シリカゲル3g及び無水硫酸ナトリウム6g、銅粉又は銅チップ1gを順次充てんしたもの⁽¹⁾。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

【活性炭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3g、活性炭シリカゲル1g、無水硫酸ナトリウム3gを積層したもの⁽¹⁾。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⁽¹⁾。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)】

二重収束型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の溶融シリカ製の物であって、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⁽²⁾。

(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。

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。

S I M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(C)ここに示す器具及び装置は、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」に基づいている。

注(1)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(2)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、S P -2331(スベルコ社製)、H P -5(H P社製)、D B -5(J & W社製)、C P -Si188(クロムパック社製)等がある。コプラナーPCBでは、D B -5MS(J & W社製)、H T -8(S G E社製)等がある。

(3) 操作

1) 前処理(抽出)⁽¹⁾

試料の適量をはかりとり、円筒ろ紙に入れ、内標準物質⁽³⁾を添加し、トルエンで16時間以上ソックスレー抽出⁽⁴⁾を行う。この抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、10~50mlの全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加える⁽⁵⁾。

別に、空試験も同様に操作して抽出する。

注(D)ここに示す操作は、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」に基づいている。

注(3)クリーンアップ用の内標準物質は、少なくとも各塩素数ごとに1種類以上の内標準物質を添加する。シリンジスパイクとは別の異性体を用いる。

添加量は、通常、四~七塩素化物では0.4~2ng、八塩素化物では0.8~4ng、コプラナーPCBでは0.4~2ngである。試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの濃度が高く、通常の内標準物質の添加では定量範囲を超えてしまうことが予想される場合には、この範囲を超えて添加してよい。

ただし、試料中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの濃度が予想できず、内標準物質の添加から再度行う可能性が考えられる場合には、抽出液を一定量にした後、その適量を分取してからクリーンアップ用の内標準物質を添加する。

注(4)硫黄分を除去するため、銅粉又は銅チップを入れておいてもよい。

注(5)試料は乾泥であり、乾燥を省略し、直接ソックスレー抽出を行う。この乾泥-ソックスレー抽出法に変えて、湿泥に適用可能である湿泥-アルカリ分解-ヘキサ

ン抽出法又は湿泥-ソックスレー抽出法を用いることもできる。

・湿泥-アルカリ分解-ヘキサン抽出法

試料の適量をはかりとり、内標準物質を添加する。これに1mol/l水酸化カリウム・エタノール溶液を適量入れ、1昼夜室温で放置する。これをガラス繊維製ろ紙でろ過し、ろ液に3~5倍量のヘキサン洗浄水を加えた後、ヘキサン100mlで3回液・液抽出を行う。ヘキサン溶液中の水分を無水硫酸ナトリウムで除去した後、濃縮する。

・湿泥-ソックスレー抽出法

試料の適量をはかりとり、内標準物質を添加する。これにアセトン又はメタノールを適量入れ、十分混合した後、これをガラス繊維製ろ紙でろ過する。ろ紙上の試料はろ紙と共に乾燥させ、トルエンで24時間以上ソックスレー抽出を行う。ろ液は3~5倍量のヘキサン洗浄水を加えた後、トルエンで液・液抽出を行い、溶液中の水分を無水硫酸ナトリウムで除去した後、ソックスレー抽出液と混合する。抽出液はロータリーエバポレーターで濃縮し、ヘキサンに転溶する。

2) クリーンアップ⁽⁶⁾

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、硫酸処理-多層シリカゲルカラムクロマトグラフ、または多層シリカゲルカラムクロマトグラフを行って妨害物質を除いた溶液とする。

この溶液に対して活性炭カラムクロマトグラフ又はアルミナカラムクロマトグラフを行い、GC/MS分析用溶液を調製する。

(1) 硫酸処理

(ア)1)の抽出液の適量を取り、ロータリーエバポレーターで約5ml程度に濃縮し、次いで窒素気流によりトルエンを除去し⁽⁶⁾、約500 μ lとする。

(イ)この溶液を分液漏斗(300ml)にヘキサン50~150mlで洗い込みながら移し入れ、濃硫酸10~20ml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⁽⁷⁾。

(ウ)ヘキサン層をヘキサン洗浄水又は飽和塩化ナトリウム溶液50mlでほぼ中性になるまで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約2mlに濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフの試料液とする。

(エ)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又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフの試料液とする。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフ⁽⁸⁾

(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、少量のヘキサンで洗い込み、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⁽⁹⁾。

(イ)溶出液は濃縮器で約2mlに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ又はアルミナカラムクロマトグラフの試料液とする。

(ロ)空試験用の試料液も同様に操作して活性炭カラムクロマトグラフ又は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

(ア)多層シリカゲルカラムをヘキサンで洗浄後、液面を銅粉層まで下げる。

(イ)1)の抽出液の適量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。

(ロ)ヘキサン1mlで抽出液の容器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作を2~3回繰り返す。

(イ)ヘキサン120ml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⁽⁹⁾。

(ロ)溶出液は濃縮器で約2mlに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ又はアルミナカラムクロマトグラフの試料液とする。

(カ)空試験用の抽出液も同様に操作して試料液とする。

(4)活性炭カラムクロマトグラフ

(ア)活性炭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、ジクロロメタン(25vol%)を含むヘキサン溶液150~200mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。この第1分画にはノンオルト以外のPCBが含まれる⁽⁹⁾。

(イ)次にトルエン200mlで溶出する。この第2画分にダイオキシン類及びノンオルトPCBが含まれる⁽⁹⁾。

(ロ)第1画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後⁽⁶⁾、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して⁽¹⁰⁾、ノナン⁽¹¹⁾を加え、一定量(20~100μl)にしたものをGC/MS分析用溶液とする。

(イ)トルエン溶離液(第2画分)を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後⁽⁶⁾、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して⁽¹⁰⁾、ノナン⁽¹¹⁾を加え、一定量(20~100μl)にしたものをGC/MS分析用溶液とする。

(ロ)第1分画と第2分画の濃縮液の一部を正確に混合して、コプラナーPCB分析用溶液とする。第2分画の濃縮液の一部をとり、ダイオキシン類分析用溶液とする。

(カ)(2)又は(3)の空試験用の試料液も同様に操作して、コプラナーPCB分析用溶液及びダイオキシン類分析用溶液を調製する。

(5)アミナカラムクロマトグラフィ⁽¹²⁾

(ア)(2)又は(3)で調製した試料液を二分し、ダイオキシン類とコプラナーPCB用測定試料とする。空試験用の試料液も同様にする。

(イ)ダイオキシン類用測定試料

(a)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、(ア)で調製した試料を静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げる。ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン100mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る⁽⁹⁾。

(b)更にジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン150mlを約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⁽⁹⁾。

(c)第2画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後⁽⁶⁾、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して⁽¹⁰⁾、ノナン⁽¹¹⁾を加え、一定量(20~100µl)にしたものをダイオキシン類分析用溶液とする。

(d)(ア)の空試験用の試料液も同様に操作してダイオキシン類分析用溶液とする。

(ウ)コプラナーPCB用測定試料

(a)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、(ア)で調製した試料を静かに移し入れ、ヘキサン1mlで数回洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げる。ヘキサン40mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流して、鎖状炭化水素などを溶出させる。

(b)更にジクロロメタン(5vol%)を含むヘキサン120mlを約2.5ml/minで流して第1画分を得る。この画分にコプラナーPCBが含まれる⁽⁹⁾。

(c)更にジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン150mlを約2.5ml/minで流して第2画分を得る。この画分は、一定期間保管する。

(d)第1画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後⁽⁶⁾、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して⁽¹⁰⁾、ノナン⁽¹¹⁾を加え、一定量(20~100µl)にしたものをコプラナーPCB分析用溶液とする。

(e)(ア)の空試験用の試料液も同様に操作してコプラナーPCB分析用溶液とする。

注(6)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。

注(7)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(8)硫黄分除去を硫酸処理の後に行う。硝酸銀シリカゲル又は銅チップをカラムに詰めて、試料液を通過させる。

注(9)カラムクロマトグラフ操作におけるダイオキシン類及びコプラナーPCBの溶出条件は、フライアッシュ抽出液などを用いて分画試験を行って確認する。

注(10)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。シリンジスパイクはGC/MS測定において測定毎に1種類以上使用する。

注(11)トルエン、デカン又はイソオクタンを用いてもよい。

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、八塩素化物がジクロロメタン(50vol%)を含む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。

3) 分析^(E)

(1) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

(ア) GC/MSの分析条件例。

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. × 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-5、DB-17、BPX5、BPX50

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 : コプラナーPCB
使用カラム : DB-5MS、HT-8
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 : スプリットレス(90秒)

質量分析計(MS)

分解能 : 10000以上(10%谷)
イオン化法 : 電子衝撃イオン化(EI)法
イオン加速電圧 : 30~70kV
イオン化電流 : 500~1000 μA
イオン源温度 : 280~335
キャリアーガス : ヘリウム(25psi)
検出法 : ロックマス方式によるSIM検出法
測定質量数 : 設定質量数の例を表4に示す。

(1)質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質(PFKなど)を導入し、質量校正用プログラムにより行う。質量目盛、分解能(10000以上、10%谷)等を測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲全域で10000以上に調整しなければならない。通常、一連の測定の最初に行う。

(ウ)SIM測定

- (a)GC/MSを所定の条件に設定する。
- (b)質量校正用標準物質を導入しながら、そのモニターチャンネルの応答が安定したら、測定試料の測定を行う。
- (c)設定した各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを記録する。
- (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ーチャンネル、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。

表 4 (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
質量校正用 標準物質 (P F K)		330.9792 (4, 5 - 塩素化物定量用) 380.9760 (5, 6 - 塩素化物定量用) 430.9729 (7, 8 - 塩素化物定量用) 442.9729 (7, 8 - 塩素化物定量用)		

* P C B の妨害を受ける可能性あり

表 4 (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
質量校正用 標準物質 (P F K)		304.9824 330.9792 380.9760		

(2) 検量線

(ア) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を1濃度に対して最低3回GC/MSに注入し、SIM測定操作を行って、全濃度領域で合計15点以上のデータを得る。

(イ) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する2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測されるイオン強度比とほぼ一致することを確認する。

(ウ) 相対感度の算出

各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質に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、相対感度(RRFcs)を算出する。RRFcsは、次式により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、最小二乗法で一次回帰直線を求め、その傾きをRRFcsとしてもよい。この場合、直線性が十分であるとともに関係式の切片がほぼ0でなければならない。

$$\text{RRFcs} = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}}$$

Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Q_s : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)

A_s : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

同様に、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)を算出する。

$$\text{RRFrs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}}$$

Q_{rs} : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)

Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

A_{rs} : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

(3) 試料の測定

(ア) 検量線の確認

検量線作成用標準液を(1)のSIM測定操作にしたがって測定し、(2)と同様に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。

これらの相対感度が、(2)で求めた検量線作成時の相対感度に対して、 $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、これを超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、再測定を行う。

(1) 試料の測定

2) で調製した GC / MS 分析用溶液を (1) の SIM 測定操作にしたがって測定し、各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを得る。

(ウ) 感度の確認

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、(1) の SIM 測定操作にしたがって測定し、(2) 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。この値が (ア) で求めた値に対して $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、これを超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、再測定を行う。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上変動する場合には、その原因を取り除き、再測定を行う。

(4) 同定及び定量

(ア) ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅 (N) に対して3倍以上のピーク高さ (S) であるピーク、すなわち、ピーク高さで $S/N = 3$ 以上となるピークについて、次の同定・定量の操作を行う。

(イ) ピークの検出 (同定)

(a) ダイオキシン類 (PCDDs、PCDFs) の同定

モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、表5に示す塩素原子の同位体の天然存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 15\%$ (検出下限の3倍以下では $\pm 25\%$) 以内であれば、そのピークは PCDDs、PCDFs によるものであるとする。標準物質のない異性体の同定は、文献などを参考にする。

(b) ダイオキシン類 (2,3,7,8-位塩素置換異性体) の同定

同定された PCDDs、PCDFs 中の 2,3,7,8-位塩素置換異性体は、クロマトグラム上のピークの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が標準物質と一致することで同定する。

(c) コプラナー PCB の同定

コプラナー PCB の各異性体は、モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、表5に示す塩素原子の同位体の天然存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 15\%$ (検出下限の3倍以下では $\pm 25\%$) 以内であり、さらにピークの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が標準物質と一致することで同定する。

(ウ) 定量

(a) 各異性体の定量

抽出液全量中の同定された 2,3,7,8-位塩素置換異性体又はコプラナー PC

Bの量(Q_i)は、それに対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準として、内標準法によって求める。他の異性体についても同様に求める。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}}$$

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (pg)

A_i : 異性体のピーク面積

A_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (pg)⁽¹³⁾

RRF_{cs} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度⁽¹⁴⁾

(b)濃度の算出

得られた各異性体の量から、試料中の濃度(C_i)を算出し、JIS Z 8401の規定によって数値を丸め、有効数字を2桁とする。

$$C_i = \frac{(Q_i - Q_t)}{W}$$

C_i : 試料中の異性体の濃度 (pg/g)

Q_i : 抽出液全量中の異性体の量 (pg)

Q_t : 空試験での抽出液全量中の異性体の量 (pg)

W : 試料採取量 (g)

注(E)ここに示す操作は、「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」又はJIS(「JIS K 0311」又は「JIS K0312」)に基づいている。

注13) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。

注14) 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物ごとに2,3,7,8-位塩素置換異性体の相対感度の平均値を用いる。

表 5 (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 5 (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

4) 結果の報告^(E)

(1) ダイオキシン類

ダイオキシン類の結果には、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の濃度、四塩素化物から八塩素化物の同族体、その総和を記載する。

各異性体の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま記載し、試料における検出下限値以上で定量下限値未満の値は、括弧付きで記載する。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記載する。

表示方法は表6のとおりである。

(2) コプラナー P C B

コプラナー P C B の結果には、各異性体の濃度を(1)と同様に記載する。

表示方法は表6のとおりである。

表 6 (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
四塩素化物	TeCDDs	2,3,7,8-	TeCDFs	2,3,7,8-
五塩素化物	PeCDDs	1,2,3,7,8-	PeCDFs	1,2,3,7,8- 2,3,4,7,8-
六塩素化物	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-
七塩素化物	HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8- 1,2,3,4,7,8,9-
八塩素化物	OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-	OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-
(四塩素化物～八塩素化物)	PCDDs	-	PCDFs	-
	PCDDs + PCDFs			

表 6 (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
四塩素化物 TeCB	3,3',4,4'- 3,4,4',5-	-
五塩素化物 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-
六塩素化物 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'-
七塩素化物 HpCB	-	2,3,3',4,4',5,5'-

5) 検出下限値⁽¹⁵⁾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素化物及び五塩素化物で0.1～0.5pg、六塩素化物及び七塩素化物で0.2～1.0pg、八塩素化物で0.5～2.5pgを含む）の検量

線用の標準溶液をGC/MSで測定し、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を求め、その3倍を装置の検出下限、10倍を装置の定量下限とする。

(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

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i}$$

Q : 標準物質の添加量 (pg)

QL' : 装置の定量下限 (pg)

v : GC/MS分析用溶液 (μl)

v_i : GC/MS注入量 (μl)

で算出した量の標準物質を添加し、2)及び3)の操作を行ってダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩素置換体を定量する。これを5回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を測定方法の検出下限 (pg)、10倍を測定方法の定量下限 (pg)とする。

さらに、次の式によって、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。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って異なってくるため、試料ごとに求める。

$$CDL = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

$$CQL = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{VE}{V'E} \times \frac{1}{W}$$

CDL : 試料における検出下限 (pg/g)

CQL : 試料における定量下限 (pg/g)

DL : 測定方法の検出下限 (pg)

QL : 測定方法の定量下限 (pg)

v : GC/MS分析用溶液 (μl)

v_i : GC/MS注入量 (μl)

VE : 抽出液量 (ml)

V'E : 抽出液の分取量 (ml)

W : 試料分取量 (g)

(3) 試料測定時の検出下限、定量下限

試料の測定において、そのクロトグラム上で、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/g)を求める。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/g) を求める。

(4) 回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度 (RRFrs) を用いて回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

このクリーンアップの回収率が50%以上120%以下の範囲からはずれるときは再度前処理を行い、再測定する。

$$R_c = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRFrs} \times \frac{100}{Q_{csi}}$$

R_c : クリーンアップ回収率 (%)

A_{csi} : クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

A_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Q_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (pg)

Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (pg) ⁽¹⁶⁾

注(15) 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。

注(16) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。