

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査 実施要領

1. 調査目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均質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、①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、②参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、③各分析法についての得失を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、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) 基本精度管理調査(注)

a. 廃棄物試料（はいじん試料）（重金属類分析用）

試料中の重金属類4項目（鉛、六価クロム、銅、亜鉛）を測定対象とする。
参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 高等精度管理調査(注)

a. 模擬水質試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中の揮発性有機化合物3項目（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン）を測定対象とする。
参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 底質試料（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCBs（DL-PCBs、“コプラナーPCBsとも呼ばれる”）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

- ・PCDDs及びPCDFs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。17異性体とは、PCDDs7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PCDFs10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。

- ・ PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。
- ・ DL-PCBsの異性体については、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。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。
- ・ DL-PCBsの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。
- ・ TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCBs並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数（TEF）としてWHO/IPCS（2006年）に提案されたものを用いる。

(注)本調査は、平成28年度環境測定分析検討会において策定した「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」（平成28年5月23日）に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（又は規定されて間もない）又は高度な分析技術を要する等測定項目に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

具体的には、環境測定分析機関において分析の頻度が高い項目等を中心とした試料を優先的に実施する基本精度管理調査（1試料）、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する高等精度管理調査（1試料）、前年度の調査結果を踏まえた追跡調査を実施する必要がある場合又は緊急に調査を行う必要がある場合等において追加して実施する調査（1試料）としている。

平成28年度の調査に関する主な選定理由等は、次の表のとおりである。

項目	主な選定理由
「基本精度管理調査」 廃棄物試料 (ばいじん試料) : 重金属類	<ul style="list-style-type: none"> ・ 鉛と六価クロムは産業廃棄物に係る判定基準項目であり、基準値が設定されている。 ・ 多くの項目は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されている。
「高等精度管理調査」 模擬水質試料 : 揮発性有機化合物2項目	<ul style="list-style-type: none"> ・ すべての項目について、水質環境基準項目に設定され、基準値及び測定方法が規定されている。 ・ 1,4-ジオキサンについては、近年水質環境基準項目に追加されている。
底質試料 : ダイオキシン類	<ul style="list-style-type: none"> ・ ダイオキシン類・環境基準については、「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係る環境基準」に規定されている。 ・ 測定方法としては、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定されている。

3. 共通試料の概要

区分	名称	容器(内容量)	個数	備考
共通試料1	廃棄物試料(ばいじん試料) (重金属類分析用)	ポリエチレン瓶 (約160 g)	1	乾燥したばいじんでは150 μ m(100メッシュ)のふるいを通過したもの
共通試料2 (注)	模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)	ガラス製瓶 (約250 mL)	1	水溶液
共通試料3	底質試料 (ダイオキシン類分析用)	ガラス製瓶 (約50 g)	1	乾燥した底質で150 μ m(100メッシュ)のふるいを通過したもの

4. 分析方法

共通試料1(重金属類の分析)については、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)における「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法に従って分析する。ただし、銅及び亜鉛については、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と同様に検液(溶出液)を調製し、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する。

共通試料2(揮発性有機化合物の分析)については、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環境庁告示第59号。以下、「水質環境基準告示」という)に定める方法により分析する。

共通試料3(ダイオキシン類の分析)については「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁(水底の底質の汚染を含む。)及び土壌の汚染に係る環境基準」(平成11年環境庁告示第68号。以下、「底質環境基準告示」という)に定める方法により分析する(詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成21年3月環境省水・大気環境局水環境課)による)。

なお、以上の方法に基づき作成した「推奨方法」を添付している。

【分析方法の概要】

(1) 廃棄物試料(ばいじん試料)(重金属類分析用)

分析方法	鉛	六価クロム	銅	亜鉛
ジフェニルカルバジド吸光光度法		○		
ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法			○1	
フレイム原子吸光法	○	○	○1	○1
電気加熱原子吸光法	○	○	○1	○1
ICP発光分光分析法	○	○	○1	○1
ICP質量分析法	○	○	○1	○1
流れ分析法		○1		

(注)○：「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定する方法

○及び○1：JIS K 0102に定める方法

(2) 模擬水質試料(揮発性有機化合物分析用)

分析方法	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	1,4-ジオキサン
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	○	○	○
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	○	○	○
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC(ECD))		○	
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC(FID))	○		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC(ECD))		○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC(ECD))		○	
活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)			○

(注)○：水質環境基準告示に規定する方法

(3) 底質試料(ダイオキシン類分析用)

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定)	○

(注)○：底質環境基準告示に規定する方法

(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法)

【基準値及び測定方法】

項目	基準値等	測定方法	備考
廃棄物試料(ばいじん試料)			
鉛	0.3 mg/L	産業廃棄物に含まれる金属等の 検定方法に定める方法	溶出試験
六価クロム	1.5 mg/L		
銅	—	—	
亜鉛	—	—	
模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)		水質環境基準告示に規定する方 法	
ジクロロメタン	0.02 mg/L		
トリクロロエチレン	0.01 mg/L		
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L		
底質試料		ダイオキシン類に係る底質調査 測定マニュアル	
ダイキシン類	150 pg-TEQ/g		

5. 分析実施上の注意

(1) 分析用試料の作成方法等

① 共通試料1 (重金属類分析用、廃棄物試料：ばいじん試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

② 共通試料2 (揮発性有機化合物分析用、模擬水質試料：水溶液試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷蔵庫内等の冷暗所に保存する。

③ 共通試料3 (ダイオキシン類分析用、底質試料)

試料到着後直ちに分析できない場合は、冷暗所に保存する。

(2) 分析結果の表示

・ 共通試料1については、検液 (溶出液) 1リットルあたりの重金属類のmg (mg/L)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する (注)。

・ 共通試料2については、分析用試料 1リットルあたりのジクロロメタン又はトリクロロエチレン又は1,4-ジオキサンのmg (mg/L)として算出する。分析結果は、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字3桁で報告する。

・ 共通試料3は底質試料 1 gあたりのpg (pg/g)とし、JIS Z 8401によって数値を丸めて有効数字2桁で報告する。なお、分析結果は水分補正を行わない。

(注) 溶出操作を行って検液を調製し、その中の重金属類濃度 (mg/L) とする。

(3) 測定回数 (注)

共通試料1の分析については、測定回数3回とする。すなわち、同量の試料を3個採り、併行測定を行い、必ず3個の分析結果を報告する。

共通試料2～3の分析については、測定回数1回以上5回以内とし、5個以内の併行測定の分析結果を報告する。ただし、複数回測定において併行測定でなく、分析担当者、分析方

法、分析条件が異なった場合には、別途報告する。

(注)「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数とする。

(4) 試料のはかり取り

共通試料1及び共通試料3について、はかり取り量の有効数字3桁を保證できる天秤を用いて分析用の試料をはかり取る。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（乾燥の操作は行わない）。ただし、送付した試料量には限りがあるので注意する。

(5) 溶出試験（重金属類分析）の分析方法（共通試料1）

共通試料1（廃棄物試料（ばいじん試料））については、廃棄物焼却施設から発生したばいじんを採取し、乾燥して調製したものである。

分析方法は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）に定める「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法に従い、検液（溶出液）を調製した後、検液中の重金属類（鉛、六価クロム、銅及び亜鉛）を定量する。検液の作成（溶出操作等）は、ばいじん（単位g）と溶媒（純水、単位mL）とを重量体積比10%の割合で混合（その混合液が500mL以上）し、振とう器で6時間連続振とう後、孔径が1 μmのメンブランフィルターでろ過して行う。この溶液（検液）中の重金属類を定量するが、ばいじんの溶出液であり、塩類濃度が非常に高いと想定されるので注意する。

この試料については、上記(3)に示したように同量の試料を3個採り、併行測定（溶出操作、検液中の重金属類の定量）を行い、必ず3個の分析結果を報告する。溶出操作における試料（g）と溶媒（mL）とを重量体積比10%の割合としてその混合液が500mL以上とするため、1個あたり50g程度とすると3回の併行測定では150gの試料量となる。試料量には限りがあるので注意する。

(6) 揮発性有機化合物の分析方法（共通試料2）

共通試料2（模擬水質試料）については、分析対象項目を揮発性有機化合物として容器を満水（充填率98%）にし、密栓した試料である。衝撃等で採取容器が破損する恐れがあるため、取扱いには十分注意が必要である。また、試料到着後は、速やかに分析を実施する必要がある。その操作においては、汚染に十分注意する。

分析方法については、「水質環境基準告示」に定める方法に従う。ジクロロメタン及びトリクロロエチレンについては、その方法は概略JIS K 0125による。また、1,4-ジオキサンについては、活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（固相抽出-GC/MS）、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）の適用となっている。ただし、試料量には限りがあるので注意する。なお、分析方法の詳細は、推奨方法2を参照する。

(7) ダイオキシン類の分析方法（共通試料3）

共通試料3（底質試料）は、海域より採取した底質から調製したもの（乾泥）である。汚染された場所で採取した底質であるので、測定においては注意する。

分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とし、詳細は推奨方法3を参照する。抽出方法としては「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法（注）で実施し、分析結果報告書〔7〕に記入する。また、高压流体抽出等、他の抽出方法で実施しても良いが、その場合には分析結果報告書〔8〕に記入する。

なお、毒性当量（TEQ）の算出に当たっては、異性体の濃度については定量下限以上の値と定量下限未満で検出下限以上の値はそのままの値を用い、検出下限未満のものは検出下限の1/2の値とし、毒性等価係数（TEF）についてはWHO/IPCS（2006年）を用いる（詳細は、推奨方法3の（3）を参照する）。

（注）「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する抽出方法とは、トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）、湿泥-ソックスレー・ディーンスターク抽出又は湿泥-ソックスレー抽出の3方法である。

(8) その他

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

分析結果等については、「分析結果報告書」に記入する。

記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入する。

ホームページへの記入が難しい場合には、用紙へ記入する。この場合も、ホームページへの記入方法を参考として記入する。

また、ホームページに記入した方法と分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、用紙へ記入する。ただし、模擬水質試料及び底質試料については、複数の分析方法による報告を可能としている。

7. 提出書類（注1）

(1) 分析結果報告書

分析結果報告書〔1～4〕廃棄物（ばいじん）試料
（溶出試験：検液（溶出液）の作成）（注2）

分析結果報告書〔1〕廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：鉛）

分析結果報告書〔2〕廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：六価クロム）

分析結果報告書〔3〕廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：銅）

分析結果報告書〔4〕廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：亜鉛）

分析結果報告書〔5〕模擬水質試料（ジクロロメタン・トリクロエチレン・1,4-ジオキサン）（注3）

分析結果報告書〔6〕模擬水質試料（ジクロロメタン・トリクロエチレン・1,4-ジオキサン）（注3）

分析結果報告書〔7〕底質試料（ダイオキシン類）

- (「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に規定する方法)
分析結果報告書〔8〕底質試料(ダイオキシン類)
(「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」に規定する方法)
- (2) チャート類(原子吸光のチャート、GC/MSのSIMクロマトグラム等)
試料と標準液の両方を(ダイオキシン類については、ロックマスのクロマトグラムも)提出する。
- ・試料については、分析対象項目ごとに1回目のチャート類(SIMクロマトグラム等)を提出する。
 - ・標準液についても、分析対象項目ごとに繰り返し測定している場合には1回目を提出する。
- (3) 検量線
- (4) フローシート
「推奨方法」と異なる方法を用いた場合は、分析のフローシートを提出する。

(注1) (1)分析結果報告書をホームページで作成した場合にも、(2)～(4)を提出する。(2)～(4)はすべてホームページから提出できる。(2)～(4)とも「A4サイズ」とし、ホームページからは「PDF」、「エクセル」、「ワード」、「一太郎」、「JPEG」等として提出できる。

(注2) 廃棄物(ばいじん)試料で溶出試験による鉛、六価クロム、銅、亜鉛のいずれかの項目を測定した場合には、分析結果報告書〔1～4〕(溶出試験:検液(溶出液)の作成)に溶出試験操作等を記入し、分析項目ごとに分析結果報告書〔1〕～〔4〕に分析結果や分析条件等を記入する。

(注3) 2方法の結果報告等を可能としている。ひとつの方法では分析結果報告書〔5〕に、他の方法では分析結果報告書〔6〕に記入する。

8. 提出期限 (注)

- (1) 廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)
模擬水質試料(揮発性有機化合物)
- ・ホームページへ記入:平成28年9月 8日(木)
 - ・用紙へ記入:平成28年9月 1日(木)(必着)
- (2) 底質試料(ダイオキシン類)
- ・ホームページへ記入:平成28年9月15日(木)
 - ・用紙へ記入:平成28年9月 8日(木)(必着)

(注)分析結果報告書をホームページで作成した場合には、チャート類、検量線等の提出期限は提出方法(ホームページ、郵送等)に関わらず、上記の「ホームページへ記入」の期日となる。

9. 提出書類の送り先及び本調査に関する問合せ先

(1) 提出書類の送り先

〒210-0828 川崎市川崎区四谷上町10-6
(一財) 日本環境衛生センター 環境科学部
担当者 紀平、鹿島
TEL 044(288)4905

(2) 問合せ先

本調査に関する問い合わせは、本調査のホームページ「<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」の「お問い合わせ」からお願いします。なお、上記の「提出書類の送り先」も可能です。

10. その他

- (1) 各機関の分析結果（分析条件別の回答数や平均値・室間精度等の統計量の算出根拠として該当するデータ、分取量100mLとした回答が多い等の文章表現も含む）は公表（結果と機関名が対比できる表等を作成の上、公表）します。
- (2) 分析結果については、計算間違いや記入間違い、単位間違い等がないように注意してください。
- (3) ホームページにより報告書を作成してください。ホームページからの作成が難しい場合には用紙による記入も可能ですが、ホームページと用紙へ記入する場合の分析結果報告書等の書類の提出期限が異なりますので注意してください。
- (4) 極端な分析結果を報告された場合には、その原因究明のためのアンケート調査を実施しますので、ご了承ください。
- (5) 「ホームページによる分析結果報告書の作成方法に関するアンケート」を実施していますので、ご協力をお願いします。記入は、別添の「ホームページによる分析結果報告書の作成方法」を参照して、ホームページへ記入してください。
- (6) ホームページ「<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html/>」は、分析結果報告書等の作成の他、本調査に関することや関連事項を掲載していますので、ご利用ください。

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査推奨方法

1. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類分析用）

分析対象項目は、鉛、六価クロム、銅、亜鉛の4項目である。

「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）に定める「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法により重金属類を測定する。

具体的には、1. 1「検液の作成」により検液（溶出液）を調製した後、1. 2「検定の方法（各項目の分析方法）」により分析する。

1. 1 検液（溶出液）の作成

検液は、表1-1に掲げる方法により試料液の調製及び溶出操作を行って得られた試料液を3000重力加速度（3000G）で20分間遠心分離した後、孔径1 μ mのメンブランフィルター（分析対象項目に対して吸着が起こらない材質のもの）を用いてろ過した溶液から検定に必要な量を正確に計り取って作成するものとする。

表1-1 検液（溶出液）の作成方法

試験液	ばいじん試料（単位g）と溶媒（純水）（単位mL）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500mL以上となるようにしたものとする。
溶出	常温（おおむね20℃）、常圧（おおむね1気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を約200回/分に、振とう幅を4cm以上5cm以下に調整したもの）を用いて、6時間連続して水平に振とうする。

1. 2 検定の方法（各項目の分析方法）

1. 2. 1 鉛（Pb）

（1）フレイム原子吸光法

JIS K 0102の54.1による。

（2）電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の54.2による。

（3）ICP発光分光分析法

JIS K 0102の54.3による。

（4）ICP質量分析法

JIS K 0102の54.4による。

1. 2. 2 六価クロム（Cr(VI)）

(1) ジフェニルカルバジド吸光光度法

JIS K 0102の65.2.1による。

(2) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の65.2.2による。

(3) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の65.2.3による。

(4) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の65.2.4による。

(5) ICP質量分析法

JIS K 0102の65.2.5による。

(6) 流れ分析法

JIS K 0102の65.2.6による。

1. 2. 3 銅 (Cu)

(1) ジエチルジチオカルバジド酸吸光光度法

JIS K 0102の52.1による。

(2) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の52.2による。

(3) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の52.3による。

(4) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の52.4による。

(5) ICP質量分析法

JIS K 0102の52.5による。

1. 2. 4 亜鉛 (Zn)

(1) フレーム原子吸光法

JIS K 0102の53.1による。

(2) 電気加熱原子吸光法

JIS K 0102の53.2による。

(3) ICP発光分光分析法

JIS K 0102の53.3による。

(4) ICP質量分析法

JIS K 0102の53.4による。

2. 模擬水質試料（揮発性有機化合物の分析）

分析対象項目は、揮発性有機化合物（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン）の3項目である。

2.1 ジクロロメタン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC(FID))

JIS K 0125の5.3.2による。

2.2 トリクロロエチレン

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

JIS K 0125の5.1による。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

JIS K 0125の5.2による。

(3) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC(ECD))

JIS K 0125の5.3.1による。

(4) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC(ECD))

JIS K 0125の5.4.1による。

(5) 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC(ECD))

JIS K 0125の5.5による。

2.3 1,4-ジオキサン

(1) 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)

1) 試薬

【水】日本工業規格K0557に規定するA3又はA4のもの（注1）

【アセトン】日本工業規格K8034に定めるもの（注1）

【メタノール】日本工業規格K8891に定めるもの（注1）

【1,4-ジオキサン】日本工業規格K8461に定めるもの

【1,4-ジオキサン標準原液(1 g/L)】1,4-ジオキサン標準物質100 mgを全量フラスコ100 mLに採り、メタノールを標線まで加えたもの（注2）（注3）

【1,4-ジオキサン標準液(100 mg/L)】1,4-ジオキサン標準原液10 mLを全量フラスコ100 mLに採り、メタノールを標線まで加えたもの（注2）

【サロゲート原液(1 g/L)】1,4-ジオキサン-d₈標準品100 mgを全量フラスコ100 mLに採り、メタノールを標線まで加えたもの（注2）

【サロゲート溶液(100 mg/L)】サロゲート原液10 mLを全量フラスコ100 mLに採り、水を標線まで加えたもの（注4）

【内標準原液(1 g/L)】メタノール適量及び4-ブロモフルオロベンゼン100 mgを全量フラスコ100 mLに採り、メタノールを標線まで加えたもの（注5）

【内標準液(100 mg/L)】内標準原液10 mLを全量フラスコ100 mLに採り、アセトンを標線まで加えたもの（注2）

（注1）1,4-ジオキサンを含まないことを確認しておく。

（注2）暗所-20℃以下で保存する。

（注3）標準原液は、アセトンで調製してもよいが、添加回収試験等で試料に加える標準液に含まれるアセトンの量は、試料体積の0.005%以下とする（200 mLの試料では、10 μL以下）。これを超えると急激に回収率が低下し、0.1%では回収率が30%程度となる。

（注4）暗所4℃で保存し、保存期間は1か月とする。

（注5）市販のVOC用の4-ブロモフルオロベンゼン（1,000 mg/Lメタノール溶液）を用いてもよい。この場合、暗所-20℃以下で保存する。

2) 器具及び装置

【カートリッジ型活性炭カラム】アセトン20 mL及び水40 mLを順に通水してコンディショニングしたもの（注1）

【カートリッジ型ODS又はポリスチレン樹脂充填カラム（注1）（注6）】あらかじめアセトン10 mLと水20 mLで洗浄したもの

【固相抽出装置】加圧通水式のもの（注7）

【ガスクロマトグラフ質量分析計】

(a)キャピラリーカラム

内径0.25 mm、長さ30 mの化学結合型溶融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを0.5 μm程度の厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの（注8）

(b)検出器

選択イオン検出法又はこれと同等の性能を有する方法（注9）でクロマトグラフ測定が可能な四重極型、磁場型又はイオントラップ型のもの

(c) キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.9999vol%以上）であって線速度を毎秒40 cmとしたもの

(d) カラム

槽昇温プログラム40℃で1分保ち、40～約150℃の範囲で毎分5℃の昇温を行うことができるもの

(e) 注入口

温度を200℃程度に保つことができるもの

(f) 注入部

スプリットレス法により2分後にパージオフできるもの

(注6) 疎水性物質による妨害が認められた場合は、活性炭カラムの上部に装着することにより妨害を取り除くことができる。この方法は、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注7) サロゲート物質の回収率が50～120%で安定的に得られることを確認した上で、吸引通水式のものをを用いてもよい。

(注8) 1,4-ジオキサンの測定には、高極性及び高膜厚のカラムが適している。

(注9) 感度が十分であれば、スキャンニング法が望ましい。

3) 試験操作

(1) 前処理

試料水200 mL（注10）にサロゲート溶液を50 μL添加して十分混合後、活性炭カートリッジカラムを直列に2本接続（注11）したものに、毎分10 mL以下で通過させる（注12）。次に、水10 mLでカートリッジを洗浄後、窒素ガスを20分以上パージして脱水する（注13）。溶出は、通水と逆方向にアセトン5 mLを毎分1 mLで流して行う。得られた溶出液を窒素気流下で1 mLに濃縮し、試料処理液とする（注14）。

(2) 試料液の調製

試料処理液に内標準液を10 μL加えてガスクロマトグラフ質量分析用試料とする。

(3) 空試験液の調製

水200 mLにサロゲート溶液を50 μL加えて(1)及び(2)と同様に操作して得られる液を空試験液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

水200 mLに所定量の対象物質及びサロゲート溶液50 μLを加えて十分混合後、60分放置して(1)及び(2)に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする（注15）。

(5) 分析

(a) 表2-1に掲げる質量数を用い、モニターする。

表2-1 質量数

物質名	定量用質量数（確認用質量数）
1,4-ジオキサン	88(58)
1,4-ジオキサン-d ₈	96(64)
4-ブロモフルオロベンゼン	174(95)

(b) 空試験液、ガスクロマトグラフ質量分析用試料及び添加回収試験液（注15）を注入して

測定を行い、あらかじめ4)により作成した検量線を用いて検出量を求め、次式により試料中の濃度を算出する（注16）。

$$\text{濃度} (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量} (\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量} (\mu\text{g})) / \text{試料量} (\text{L})$$

なお、一定時間ごとに検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の20%以内の変動であることを確認する。20%を超えている場合は、ガスクロマトグラフ質量分析計を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

(注10) 装置検出限界が低い場合は、試料量を減らしてもよい。その場合、それに比例してサロゲート及び内標準の添加量を変えること。

(注11) 1本でサロゲート物質の回収率が50%を超える場合は、1本でもよい。

(注12) 通水速度が遅いほど、回収率は向上する。毎分5 mLと10 mLでは、5 mLの回収率が10~20%良い。

(注13) アスピレーターでの吸引や遠心分離等を組み合わせて水を除いてもよい。いずれの方法でも、水分除去が不十分な場合は、ピーク形状が不良になり定量精度に影響を及ぼし、脱水し過ぎた場合は、揮散ロスを生ずることがあるので、20分は目安の時間とする。

(注14) 装置の感度が十分得られる場合は、窒素吹き付けによる濃縮を行わずに、アセトンで5 mL又は10 mLに定容してもよい。

(注15) 実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサン^①の回収率が70~120%であり、かつ、サロゲートの回収率が50~120%であることを確認する。

(注16) 選択イオン検出法では、対象物質（サロゲート物質）の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の±5秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内で一致した場合、物質が存在しているとみなす（最終試料液の濃縮等により、マススペクトルが測定できる場合は、マススペクトルによる確認が望ましい。）。

スキヤニング法では、対象物質（サロゲート物質）のピークが、予想保持時間の±5秒以内に出現し、マススペクトルが標準物質のスペクトルと一致した場合、物質が存在しているとみなす。

4) 検量線の作成

検量線標準液として使用するために、1,4-ジオキサン標準液を0~200 μLの範囲で段階的に採り、それらにサロゲート溶液を加え5 μg/mLとなるようにし、アセトンで5 mLに希釈する。また、サロゲート溶液を0~100 μLの範囲で段階的に採り、それらに内標準液（4-ブロモフルオロベンゼン）を加え1 μg/mLとなるようにし、アセトンで5 mLに希釈する。なお、検量線用標準液は、使用時に調製すること。

調製した検量線用標準液を、それぞれ1~2 μLずつガスクロマトグラフに注入し、対象物質及びサロゲート物質並びにサロゲート物質及び内標準物質（4-ブロモフルオロベンゼン）のピーク面積比により検量線を作成し、前者を対象物質の定量に、後者をサロゲートの回収率の算出に用いる。

5) その他

この方法は、「水質環境基準告示」の付表に基づき作成している。

(2) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)

1) 試薬

【水】 (1)の1) に準ずる。(A4の水の方が望ましい)(注1)

【メタノール】 (1)の1) に準ずる。(注2)

【1,4-ジオキサン】 (1)の1) に準ずる。

【1,4-ジオキサン標準原液(1 g/L)】 (1)の1) に準ずる。(注3)(注4)

【1,4-ジオキサン標準液(100 mg/L)】 (1)の1) に準ずる。(注3)

【内標準原液(1 g/L)】 (1)の1) に準ずる。(注3)(注4)

【内標準液(10 mg/L)】メタノールを50~90 mL程度入れた100 mL全量フラスコに、内標準原液1 mLを採り、メタノールで100 mLとしたもの(注3)(注5)

(注1) 同等な品質に精製が必要な場合には、水1~3 Lを三角フラスコに採り、これを強く加熱して煮沸し、液量が約1/3になるまで続け、直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する(加熱が弱いと十分に揮発性有機化合物を除去することができない)。また、市販の揮発性有機化合物試験用の水、ミネラルウォーター等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注2) 水質試験用、トリハロメタン測定用等を用いてもよい。その場合、使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注3) 暗所-20℃以下で保存する。

(注4) 濃度保証された市販の分析用標準液等を用いてもよい。

(注5) 使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに冷却し、氷水等を用いた冷却条件下でサンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば、1か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは、純度を確認してから使用する。

2) 器具及び装置

【ページ・トラップ装置(注6)(注7)】

(a) ページ容器

0.5~25mLの試料を注入できるガラス容器又はそれに試料導入部をもつもの(あらかじめ日本工業規格K0557に規定するA2又はA3の水で洗浄した後、105±2℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。)

(b) ページ容器恒温装置

ページ容器を室温より5~60℃高い温度で一定温度に保持できるもの

(c) トラップ用管

内径0.5~5 mm、長さ50~305 mmの石英ガラス管、ステンレス鋼製管又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

(d) トラップ管充てん剤

2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマー(粒径177~250 μm又は250~500 μm)、活性炭(粒径250~500 μm)又はこれらと同等の性能を持つもの(注8)を含むもの

(e) トラップ管

トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てん(注9)したもの(使用に先立つてヘリウムを毎分20~90 mLで流しながら、トラップ管の再生温度で30~60分間加熱する(注10)。)

(f) トラップ管加熱装置

ページ時にトラップ管を室温より5~40℃高い温度に保ち、さらに、トラップ管に捕集した揮発性有機化合物の加熱脱着のために1分間以内に約180~280℃まで加熱でき、約4分間以上脱着温度を保つことができるもの

(g) ページガス

ヘリウム（純度99.9999vol%以上）又は窒素（日本工業規格K1107に規定する高純度窒素1級）（注11）であって、流量を毎分20~60 mLの範囲で一定に調節したもの

(h) 冷却凝縮装置（注12）

内面に不活性処理を施した内径0.53 mmのステンレス管、内径0.32~0.53 mmの石英ガラス管又はキャピラリーカラムで、凝縮時に-30℃以下に冷却ができ、かつ、脱着時には1分間以内にカラム槽の温度まで、又は200℃程度に加熱できるもの

【ガスクロマトグラフ質量分析計（注13）】

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム（注14）

内径0.2~0.32 mm、長さ25~120 mの石英ガラス製、硬質ガラス製又は内面を不活性処理したステンレス鋼製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサン若しくはジメチルポリシロキサンを0.1~3 μmの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの

(イ) キャリヤーガス

ヘリウム（純度99.9999vol%以上）（注11）であって、線速度を毎秒20~40cmとしたもの

(ウ) カラム槽

昇温プログラム35~230℃で0.5℃以内の温度調節の精度があり、昇温が可能なもの（例えば、40℃に約1分間保ち、毎分2~10℃で230℃まで昇温を行うことができるもの）

(エ) インターフェース部

温度を150~280℃に保つことができるもの

(b) 質量分析計

(ア) 検出器

電子衝撃イオン化（EI法）が可能で、選択イオン検出法又はこれと同等の分析性能を有する方法でクロマトグラム測定が可能なもの

(イ) イオン源

温度を150~250℃に保つことができるもの

（注6）あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

（注7）ページ・トラップ装置の最適条件は、吸着剤の種類や使用量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておく。ページ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。

（注8）2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、TenaxTA等の名称で市販されている。

（注9）通常は2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーを単独で用いることもあるが、活性炭又は活性炭及びシリカゲルを併せて用いてもよい。この場合、あらかじめ対象とする揮発性有機化合物が定量的に吸着、脱着されることを確認しておく。活性炭又はシリカゲルを用いた場合には、水分除去の操作を必ず行う。

（注10）トラップ管は、この他に試料の測定ごとに、再生温度（約180~280℃）でヘリウムの流量を毎分20~90 mLとして、10分間程度通気する。

(注11) パージガスやキャリアガスから対象とする物質が検出された場合は、モレキュラーシーブ等を充てんした精製管で精製する必要がある。

(注12) クライオフォーカス装置ともいう。検出ピークを鋭くするために、トラップ管の後段に位置し、トラップ管で加熱脱着した揮発性有機化合物の吸着帯を狭める装置であるが、この装置を用いずに検出ピーク幅を狭める機能を備えているスプリット導入装置等もある。冷却凝縮装置を使用する場合は、あらかじめ各成分のピーク形状や再現性について確認する。

(注13) 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、3)に準じて操作をし、 $0.1 \mu\text{g/L}$ が定量できる感度に調節しておく。内標準物質として、1,4-ジオキサン-d₈を用いる場合は、 $5 \mu\text{g/L}$ が定量できる感度に調節しておく。

(注14) 用いるカラムとしては、この他に内径0.53 mm以上（例えば、内径が0.53～0.75 mm、長さ30～120 m）のものも使用できる。

3) 試験操作

(1) 測定用試料の調製

試料の適量（0.5～25 mLの一定量、例えば5 mL）を泡立てないようにパージ容器に全量ピペット等で静かに注入し、内標準液（1,4-ジオキサン-d₈）を加えて $20 \mu\text{g/L}$ となるようにし、測定用試料とする（注15）。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて(1)と同様に操作して得られる液を、空試験液とする（注15）（注16）。

(3) 添加回収試験液の調製

パージ容器中の試料に1,4-ジオキサン標準液を加えて $5\sim 50 \mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液（1,4-ジオキサン-d₈）を加えて $20 \mu\text{g/L}$ となるようにして得られる液を添加回収試験液とする（注15）（注17）。

(4) 分析

(a) パージ容器をパージ容器恒温装置に入れ、試料の温度を一定（例えば、 40°C 以下）にする。トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集する。

(b) トラップ管を加熱し対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着（注18）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱（注18）し、対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入する。

(c) ガスクロマトグラフ質量分析では、あらかじめ設定した特有の質量数について選択イオン検出法又はこれと同等の方法によって測定を行い、そのクロマトグラムを記録する。特有の質量数の例として、1,4-ジオキサンでは88、58、内標準（1,4-ジオキサン-d₈）では96、64がある（注19）。

(d) 保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(e) 1,4-ジオキサン及び内標準（1,4-ジオキサン-d₈）のピーク面積比並びに内標準（1,4-ジオキサン-d₈）の添加量から、あらかじめ4)により作成した検量線を用いて、1,4-ジオキサンの量を求め、次式によつて試料中の1,4-ジオキサン濃度を計算する（注20）。

$$\text{濃度} (\mu\text{g/L}) = (\text{検出量} (\mu\text{g}) - \text{空試験液の検出量} (\mu\text{g})) / \text{試料量} (\text{L})$$

(注15) 装置によつては、パージ容器の代わりにバイアルを用いる。測定用試料をバイアル中で調製した場合は、バイアルをパージ・トラップ装置にセットし、パージ・トラップ装置の取扱説明書等に從つて操作し、測定用試料の一部又は全量をパージ容器に移し入れる。

(注16) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

(注17) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が70～120%であることを確認する。

(注18) 冷却凝縮装置を使用しない場合は、この操作は省略できる。

(注19) 特有の質量数は、イオン強度が大きく、実試料で妨害のないものを設定する。ここで示した例を参考に、最適な質量数を2つ選定し、強度の大きいものを定量用、他方を確認用とする。

(注20) 1,4-ジオキサンは、その保持時間が加えた内標準（1,4-ジオキサン-d₈）の保持時間と一致し、検量線作成時の保持時間に対して±5秒以内に出現し、かつ、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成時の強度比の±20%以内であれば、測定試料中に存在しているとみなす。

4) 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、0.25～250 μg/mLの1,4-ジオキサン標準液を調製する。

3) の(1)に從つて、試料と同量の水に1,4-ジオキサン標準液を加えて5～50 μg/Lとし、更に内標準液（1,4-ジオキサン-d₈）を加えて20 μg/Lとなるようにする（注17）。

これについて、試料と同様にパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1,4-ジオキサン及び内標準（1,4-ジオキサン-d₈）の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

5) その他

この方法は、「水質環境基準告示」の付表に基づき作成している。(2)の方法は、日本工業規格K0125の「5.1 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の1,4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質（フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等）を追加し、同時分析が可能である（ただし、揮発性の高い塩化ビニルは除く。）。また、1,4-ジオキサンについて、装置の感度が十分得られない場合に、パージ時間を長くすることにより対応することがあるが、これにより、他の揮発性有機化合物がトラップ管から破過したり、トラップ管充てん剤が水分の影響を受けたりするおそれがあるので注意する。

(3) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)

1) 試薬

【水】 (2)の1) に準ずる。

【塩化ナトリウム】 日本工業規格K8150に定めるもの

【メタノール】 (2)の1) に準ずる。

【1,4-ジオキサン】 (2)の1) に準ずる。

【1,4-ジオキサン標準原液(1 g/L)】 (2)の1) に準ずる。

【1,4-ジオキサン標準液(100 mg/L)】 (2)の1) に準ずる。

【内標準原液(1 g/L)】 (2) の 1) に準ずる。

【内標準液(10 mg/L)】 (2) の 1) に準ずる。

2) 器具及び装置

【ヘッドスペース装置 (注1)】

(a) バイアル試料10~100 mLを入れたとき、15~60%の空間が残る、同形で同じ容量のガラス製容器であって、バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの（あらかじめ日本工業規格K0557に規定するA2又はA3の水で洗浄した後、105±2℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。）

(b) バイアル用ゴム栓バイアルを密栓できるもの (注2)

(c) 四ふつ化エテン樹脂フィルム厚さ50 μm程度 (注3) の四ふつ化エテン樹脂フィルム又は同等の性能をもつもので、バイアルとバイアル用ゴム栓の間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの

(d) アルミニウムキャップバイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの

(e) アルミニウムキャップ締め器アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの

(f) 恒温槽25~70℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調整でき、30~120分間保持できるもの

(g) ガスタイトシリンジ容量20~5000 μLの適当な容量のもので、気密性の高いもの (注4)

【ガスクロマトグラフ質量分析計 (注5)】

(a) ガスクロマトグラフ

(ア) キャピラリーカラム

(2) の 2) の 【ガスクロマトグラフ質量分析計】 の (a) の (ア) に準ずる。

(イ) キャリアーガス

(2) の 2) の 【ガスクロマトグラフ質量分析計】 の (a) の (イ) に準ずる。

(ウ) カラム槽

昇温プログラムは (2) の 2) の 【ガスクロマトグラフ質量分析計】 の (a) の (ウ) に準ずる。

(エ) インターフェース部

(2) の 2) の 【ガスクロマトグラフ質量分析計】 の (a) の (エ) に準ずる。

(オ) 試料導入方法

スプリット方式、スプリットレス方式又は全量導入方式による (注6)。

(カ) 試料導入部

温度を150~250℃に保つことができるもの

(b) 質量分析計

(2) の 2) の 【ガスクロマトグラフ質量分析計】 の (b) に準ずる。

(注1) あらかじめ装置の取扱説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障がないことを確認する。

(注2) シリコン製のもので、凹凸のない平面のものが使用しやすい。

(注3) 厚さが50 μm程度でない場合、長時間では揮散することがある。

(注4) ヘッドスペースからの試料の採取及びキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてシリンジ方式、ループ方式及び圧力バランス方式がある。また、トラップ機能を有する装置の場合、トラップ管による導入も可能である。その場合、ヘッドスペース装置の最適条件は、吸着剤の種類、使用

量等によって異なるので、十分な回収が得られる条件をあらかじめ求めておき、トラップ管の破過容量を超えないように注意する。

(注5) 用いるガスクロマトグラフ質量分析計やカラムにより最適な条件を設定する。例えば、内標準物質又は揮発性有機化合物を用いて、3)に準じて操作をし、 $0.2 \mu\text{g/L}$ が定量できる感度に調節しておく。内標準物質として1,4-ジオキサン-d₈を用いる場合は、 $5 \mu\text{g/L}$ が定量できる感度に調節しておく。

(注6) 導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

3) 試験操作

(1) 測定用試料の調製

(a) バイアルに試料10 mLにつき塩化ナトリウム3 gを加える (注7)。

(b) 試料の適量 (10~100 mLの一定量、例えば10 mL) (注8) を泡立てないようにバイアルに全量ピペット等で静かに注入し、内標準液 (1,4-ジオキサン-d₈) を加えて $20 \mu\text{g/L}$ となるようにし、測定用試料とする。

(c) 直ちに四ふっ化エテン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

(d) バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、 $25\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で設定した恒温槽で、30~120分間静置する。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて(1)と同様に操作して得られる液を、空試験液とする (注9)。

(3) 添加回収試験液の調製

バイアル中の試料に1,4-ジオキサン標準液を加えて $5\sim 50 \mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液 (1,4-ジオキサン-d₈) を加えて $20 \mu\text{g/L}$ となるようにして得られる液を添加回収試験液とする (注8) (注10)。

(4) 分析

(a) バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジ (注11) を用いて気相の一定量を採り、直ちに2) の【ガスクロマトグラフ質量分析計】の(a)の(オ)の試料導入方法によってガスクロマトグラフ質量分析計に注入する。

(b) 質量数による測定は、(2) の3) の(4)の(c)に掲げる方法による。

(c) 保持時間並びに定量用質量数及び確認用質量数のイオン強度比を確認し、該当するピーク面積を測定する。

(d) 試料中の1,4-ジオキサン濃度の計算は、(2) の3) の(4)の(e)に掲げる方法による。

(注7) 塩化ナトリウムの添加は、試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに、塩析効果による感度増加を考慮したものである。なお、試料採取量を変えた場合は、採取量に応じて塩化ナトリウムの添加量を増減させるとよい。

(注8) バイアル中の気相の割合が15~60%になるように試料又は水を採取する。

(注9) 空試験値については、可能な限り低減化を図る。

(注10) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲を決める。実試料を分析する前に添加回収試験を行い、1,4-ジオキサンの回収率が70~120%であることを確認する。

(注11) 検量線作成に用いたものと同じものを用いる。ただし、恒温槽の温度が 30°C 以上の場合、バ

イアルの気相の試料採取時には、ガスタイトシリンジを同じ温度以上に保温する。

4) 検量線の作成

1,4-ジオキサン標準原液をメタノールで希釈し、1~500 $\mu\text{g/mL}$ の1,4-ジオキサン標準液を調製する。

3)の(1)に従って、試料と同量の水に1,4-ジオキサン標準液を加えて5~50 $\mu\text{g/L}$ とし、更に内標準液(1,4-ジオキサン- d_8)を加えて20 $\mu\text{g/L}$ となるようにする。

これについて、試料と同様にヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計による測定を行い、1,4-ジオキサン及び内標準(1,4-ジオキサン- d_8)の含有量比及びピーク面積比による検量線を作成する。

5) その他

この方法は、「水質環境基準告示」の付表に基づき作成している。(3)の方法は、日本工業規格K0125の「5.2 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法」に規定された方法に基づいており、ジクロロメタンやベンゼン等の1,4-ジオキサン以外の揮発性有機化合物の標準物質及び必要な内標準物質(フルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン等)を追加し、同時分析が可能である(ただし、揮発性が高い塩化ビニルは除く。)

3. 底質試料(ダイオキシン類等の分析)

試料中のダイオキシン類を溶媒抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定する。測定方法には、底質環境基準告示に規定する方法(「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成21年3月、以下「底質調査マニュアル」という)に規定する方法)がある。

3.1 底質調査マニュアルの方法

試料をはかり取り、内標準物質を添加した後、有機溶媒により抽出を行う。抽出後、必要に応じて分取し、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い、その後、活性炭カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。試料中に鉱物油等の油分が多いとき等は、必要に応じてゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)又はヘキサン・ジメチルスルホキシド(DMSO)分配を加えてもよい。これらの操作によってクリーンアップされた試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/HRMS)によって測定する。

ダイオキシン類の同定及び定量は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ(GC)と二重収束型質量分析計(MS)を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析(GC/HRMS)法によって行う。分解能は10,000以上が要求されるが、使用する内標準物質によっては12,000が必要である。10,000以上の高分解能での測定を維持するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニターして質量の微少な変動を補正するロックマス方式による選択イオン検出法(SIM法)で検出し、保持時間及びイオン強度比からダイオキシン類であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行う。

(1) 試薬

全ての試薬類にはダイオキシン類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が要求される(注1)。

【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。

【ジメチルスルホキシド (DMSO)】 JIS K 9702 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

【シクロヘキサン】 JIS K 8464 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

【デカン】 測定に支障のない品質のもの。

【イソオクタン】 測定に支障のない品質のもの。

【ノナン】 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。

【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。使用前にヘキサンの洗剤で洗浄するか、450℃にて数時間加熱処理する。

【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。

【ヘキサン洗剤水】 水をヘキサンで十分洗浄したもの。

【25%(v/v) ジクロロメタン・ヘキサン混合液】 ジクロロメタンとヘキサンを体積比25:75でよく混合したもの。

【2%(v/v) ジクロロメタン・ヘキサン混合液】 ジクロロメタンとヘキサンを体積比2:98でよく混合したもの。

【50%(v/v) ジクロロメタン・ヘキサン混合液】 ジクロロメタンとヘキサンを体積比50:50でよく混合したもの。

【5%(v/v) ジクロロメタン・ヘキサン混合液】 ジクロロメタンとヘキサンを体積比5:95でよく混合したもの。

【30%(v/v) トルエン・ヘキサン混合液】 トルエンとヘキサンを体積比30:70でよく混合したもの。

【50%(v/v) ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液】 ジクロロメタンとシクロヘキサンを体積比50:50でよく混合したもの。

【活性化シリカゲル】 カラムクロマトグラフ用シリカゲル (粒子径60~220 μm) をビーカー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10 mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、一定の条件で活性化させる (例: 130℃で約18時間加熱した後、デシケーター中で約30分間放冷等)。調製後、密閉できる容器に入れ、デシケーター中に保存する。シリカゲルの活性化条件及び保存条件はカラムクロマトグラフの分画パターンに影響するため、あらかじめ使用する活性化・保存条件にて分画試験を行うこと。

【2%水酸化カリウムシリカゲル】 活性化シリカゲル100 gに対して、水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液 (50 g/L) 40 mL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、水分のほとんどを除去した後、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。調製後、密閉できる試薬ビンに入れ、デシケーター内で保存する。

【22 %硫酸シリカゲル】活性化シリカゲル100 gに対して、硫酸28.2 gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。

【44%硫酸シリカゲル】活性化シリカゲル100 gに対して、硫酸78.6 gを添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬ビンに入れデシケーター内で保存する。

【10%硝酸銀シリカゲル】活性化シリカゲル100 gに対して、硝酸銀で調製した硝酸銀溶液（400 g/L）28 mL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。硝酸銀シリカゲルは褐色フラスコを使用して極力遮光して調製し、調製後は、密閉できる褐色ビンに入れ、デシケーター内で保存する。

【活性化アルミナ】カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度Ⅰ）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10 mm以下にして入れ、一定の条件で活性化させる（例：130℃で約18時間乾燥、ペトリ皿に層の厚さを約5 mm程度にして入れて500℃で約8時間加熱処理した後、デシケーター内で約30分間の放冷等）。活性化後は、速やかに使用する。

【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皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。

【液体クロマトグラフ用活性炭カラム】液体クロマトグラフ用のグラファイトカーボンカラム。又はそれと同等の分離性能をもつもの。

【活性炭カラム充てん剤】活性炭を含浸又は分散させたシリカゲル、又はこれと同等の分離性能をもつもの。

【質量校正用標準物質】ペルフルオロケロセン（PFK）等の質量分析用高沸点成分を使用する。

【標準物質】内標準法による同定及び定量に使用する標準物質を表3-1に示す。

【内標準物質】炭素又は塩素原子が13C又は37ClでラベルされたPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsのうち適正な種類及び濃度のものを用いる。表3-2に内標準物質の一例を示す。内標準物質には、以下の2種類があり、それぞれ別の化合物を用いる。

a) クリーンアップスパイク用内標準物質：試料の抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し、PCDDs・PCDFs及びDL-PCBsを定量するための基準となるために添加する内標準物質である。ノナン(注2)又はトルエン溶液のものを添加する。

b) シリンジスパイク用内標準物質：GC/HRMSへの試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、クリーンアップスパイク用で使用したもの以外の内標準物質を用いる。ノナン(注2)又はトルエン溶液のものを添加する。

【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（TeCDDs～HpCDDs、TeCDFs～HpCDFs及びDL-PCBsを50～100ng/mL、OCDD及びOCDFでは100～200 ng/mLの濃度程度になるように）を混合して、GC/HRMSの定量範囲内で、GC/HRMSの検出下限の3倍程度の低濃度から5段階以上（範囲は機器の感度、測定対象の濃度範囲によるが、概ね0.2 ng/mL～1,000 ng/mL程度）をノナン(注2)又はトルエンで希釈して調製する。

(注1)精製によりPCDDs・PCDFs及びDL-PCBsの測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認できれば使用できる。

(注2) デカン又はイソオクタンでもよい。

表3-1 測定に用いる標準物質
(Co-PCBsはDL-PCBsを示す)

		PCDDs		PCDFs	
PCDDs, PCDFs	TeCDDs	2,3,7,8-TeCDD		TeCDFs	2,3,7,8-TeCDF
	PeCDDs	1,2,3,7,8-PeCDD		PeCDFs	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF
	HxCDDs	1,2,3,4,7,8-HxCDD		HxCDFs	1,2,3,4,7,8-HxCDF
		1,2,3,6,7,8-HxCDD			1,2,3,6,7,8-HxCDF
		1,2,3,7,8,9-HxCDD			1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF
HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD		OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	
Co-PCBs					
Co-PCBs	TeCBs	3,3',4,4'-TeCB(#77)*			
		3,4,4',5'-TeCB(#81)*			
	PeCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)**			
		2,3,4,4',5'-PeCB(#114)**			
		2,3',4,4',5'-PeCB(#118)**			
		2',3,4,4',5'-PeCB(#123)**			
		3,3',4,4',5'-PeCB(#126)*			
	HxCBs	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)**			
		2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)**			
		2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)**			
		3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)*			
HpCBs	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)**				

注* ノンオルト体を示す。

注** モノオルト体を示す。

表3-2 測定に用いる内標準物質の例

(Co-PCBはDL-PCBを意味す)

		PCDDs		PCDFs	
PCDDs, PCDFs	TeCDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD ¹² C ₆ ¹³ C ₆ -1,2,3,4-TeCDD ¹³ C ₁₂ -1,3,6,8-TeCDD ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD ³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TeCDD	TeCDFs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF ¹² C ₆ 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	
	PeCDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7-PeCDD	PeCDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF ¹² C ₆ ¹³ C ₆ -2,3,4,7,8-PeCDF	
	HxCDDs	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	HxCDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF ¹² C ₆ 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	
	HpCDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	HpCDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ¹² C ₆ ¹³ C ₆ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
	OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	OCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	
Co-PCBs					
Co-PCBs	TeCBs	¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB(#52)			
		¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB(#70)			
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)			
		¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)			
	PeCBs	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)			
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)			
		¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)			
		¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)			
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)			
	HxCBs	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)			
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)			
		¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)			
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)			
	HpCBs	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)			

(2) 器具及び装置

試料の前処理に用いる器具及び装置は、メタノール（アセトン）及びトルエン（ヘキサン）で十分洗浄するか、さらに450℃で数時間加熱処理し用いる。これらの手順は操作ブランク試験によって測定に支障がないことを確認する。

1) 前処理用器具

【ガラス器具】 JIS R 3503 及び JIS R3505 に規定するもの又はそれと同等の性能のもの。コックの部分がフッ素樹脂製のものも用いてよい。

【ソックスレー抽出装置】 JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の性能のもので、接続部にグリースを使用してはならない。必要な試料量が入るものを選択する。

【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で、接続部にグリースを使用してはならない。

【乾燥器】 ガラス器具及び試薬類を加熱処理する。450℃程度で連続使用可能なもの。

【電気炉】 セラミック製品（主にGC/HRMS のイオン源部品等）を加熱処理する。1,000℃程度で連続使用可能なもの。

【カラムクロマトグラフ管】 内径10～15 mm、長さ100～300 mmのカラムクロマトグラフ管、ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。

【活性炭カラムクロマトグラフ器具】 内径10～15 mm、長さ100 mmの直管、及び管と溶離液の投入用分液ロートとその連結器具。ダイオキシン類の吸着及び混入、妨害物質の溶出等がないガラス製又はこれと同等の材質を用いる。溶液が流れやすいよう両端が斜めに切断されたものがよい。

市販されている活性炭シリカゲル及び硫酸ナトリウムを充てんしたのものを用いてもよい。

【高速液体クロマトグラフ】 流路切替えバルブを装備したもので、溶離液の捕集が可能なもの。

【円筒ろ紙】 ガラス又は石英繊維製のものを使用する。使用に先立ってアセトン洗浄し、さらにトルエンでソックスレー抽出器を用いて、予備洗浄する。石英繊維製の場合は、450℃で数時間加熱処理し用いてもよい。

2) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/HRMS)

【ガスクロマトグラフ (GC)】

(a) 試料導入部：スプリットレス方式、オンカラム方式又は大量注入方式（温度プログラム気化注入方式、カラムスイッチングークライオフォーカス方式等）（注3）で、250～280℃で使用可能なもの。

(b) カラム：内径0.1～0.52mm、長さ25～60m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。PCDDs及びPCDFsの測定では、使用する温度条件において2,3,7,8-位塩素置換体が可能な限り単離でき、かつ、すべての化合物について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を使用し、2,3,7,8-位塩素置換体すべてを単独に定量することが望ましい。すべての2,3,7,8-位塩素置換体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていないので、溶出順位の異なる2種以上のカラムを併用することとする。単独に定量できない2,3,7,8-位塩素置換体がある場合、重なっている異性体の影響が無視できず、測定結果に大きく影響することがあるので注意する。DL-PCBsの測定では、使用する温度条件において、12種類のDL-PCBsが他のPCBs化合物と可能な限り単離でき、かつ、4塩化物から10塩化物のすべてのPCBs化合物について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を使用する。

(c) キャリヤーガス：純度99.999% (v/v) 以上の高純度ヘリウム。

(d) カラム恒温槽：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調節できるような昇温プログラムが可能なもの。

【質量分析計 (MS)】

(a) 方式：二重収束方式

(b) 分解能：10,000以上（10%谷）。ただし、内標準物質として¹³C₁₂-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては12,000程度が必要となる。

(c) イオン検出方法：質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法

(d)イオン化法：電子衝撃イオン化（EI）法

(e)イオン源温度：250～340℃

(f)イオン化電流：500～1000 μ A

(g)電子加速電圧：30～70 V

(h)イオン加速電圧：5～10 kV

（注3）大量注入方式の場合、GC注入部の設定条件によっては、例えばOCDDとHpCDDsの濃度差が非常に大きい場合OCDDの脱塩素がHpCDDsの定量値に影響を与えることがあるのでGC注入部の設定条件は十分に検討した上で設定する必要がある。

（3）操作

1）抽出

(1) 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク）

抽出前の試料に、クリーンアップスパイクとして内標準物質（注4）を一定量添加する。添加量は、通常、四から七塩化物では0.4～2 ng、八塩化物では0.8～4 ng、DL-PCBs では0.4～2 ngである。試料中のPCDDs・PCDFs又はDL-PCBsの濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量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、この範囲の上限以上に添加してもよい。

ただし、試料中のPCDDs・PCDFs又はDL-PCBs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、試料からの抽出操作によって得られた抽出液を一定量にした後、その適量を正確に分取してから（注5）、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加してもよい。

（注4）クリーンアップスパイク用内標準物質は、PCDDs・PCDFs については2,3,7,8-位塩素置換体17種類、DL-PCBs についてはノンオルト体及びモノオルト体の12種類それぞれ添加する。添加する内標準物質は、シリンジスパイクとは別の化合物を用いるが、内標準物質によっては、GC/HRMS の測定条件により測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認しておく。

クリーンアップスパイクで添加した内標準物質の回収率は、シリンジスパイクとした内標準物質を基準にして求め、50～120%の範囲内でなければならない。その範囲内でない場合には、再度前処理をやり直す。

（注5）残りの抽出液は、再測定をする場合に備えて一定期間冷暗所に保存する。

(2) 抽出

試料10～50 gを円筒ろ紙にはかり取り、内標準物質を添加し、トルエンを用いて16時間以上ソックスレー抽出（注6）を行う。この抽出液を濃縮器で濃縮し、10～50 mLの全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

（注6）風乾をせずに湿試料からの抽出を行う場合、次の方法を用いることもできる。

(A) 湿泥ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を用いる方法

湿試料をふるい操作を行い、3000 rpmで20分間遠心分離する。上澄み液を捨て、残留物を十分混合した後10～50 g（乾燥重量当たり）をフラスコにはかり取り、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加え、十分混合した後、ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ過残留物をソックスレー・ディーンスターク形抽出器に入れ、トルエンを用いて16時間以上抽出を行う。ろ液は、3～5倍

量のヘキサン洗浄水を加えてトルエンで3回以上液／液抽出操作を行い、溶液中の水分を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。この抽出液を濃縮器で濃縮し、10～50 mLの全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

(B) 湿泥－ソックスレー抽出法

湿試料をふるい操作を行い、十分混合した後10～50 g(乾燥重量当たり)をフラスコにはかり取り、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加え、十分混合した後、ガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ紙上の試料はろ紙と共に乾燥させ、乾燥後トルエンを用いて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てトルエンで3回以上液／液抽出操作を行い、溶液中の水分を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を用いて濃縮し、ヘキサンに転溶する。この抽出液を濃縮器で濃縮し、10～50 mLの全量フラスコに入れ、トルエンを標線まで加えて一定量とする。

2) クリーンアップ

抽出液は (1) 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の後、(2) 活性炭カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。必要に応じて、(3) ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 又はヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配を加えてもよい。クリーンアップ法と期待される効果について表3-3に示す。

表3-3 クリーンアップの概要
(Co-PCBsはDL-PCBsを示す)

クリーンアップ法	主な効果
硫酸処理－ シリカゲルカラムクロマトグラフィ	大部分のマトリックスの分解除去。 着色物質、多環芳香族炭化水素、強極性物質の除去
多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ	フェノール類、酸性物質、脂質、タンパク質、 含硫黄化合物、脂肪族炭化水素類、強極性物質、 着色物質、多環芳香族炭化水素の除去
アルミナカラムクロマトグラフィ	低極性物質、有機塩素化合物の除去
高速液体クロマトグラフィ	PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs の分離精製
活性炭カラムクロマトグラフィ	PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs の分離精製
ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC)	脂質、鉱物油、その他高分子化合物の除去
ヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配	脂肪族炭化水素等の低極性物質の除去

(1) 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

硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフィの代わりに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は硫酸処理－多層シリカゲルカラムクロマトグラフィを行ってもよい。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフィで十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。

(a) 硫酸処理

(ア) 1) によって得られた抽出液の適量を分取して(注7)、濃縮器で約5 mL程度に濃縮し、

次いで窒素気流によりトルエンを除去し(注8)、約500 μ Lとする。

(イ)この溶液を分液ロート(300 mL)にヘキサン50~150 mLで洗い込みながら移し入れ、硫酸10~20 mLを加え、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(注9)。

(ウ)ヘキサン層をヘキサン洗浄水50 mLで洗浄後の洗浄水がほぼ中性になるまで繰り返し洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約2 mLに濃縮し、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に供する。

(注7) 再測定の必要な場合があるため、抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。

(注8) 窒素気流による濃縮操作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注意し、また、完全に乾固させてはならない。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9) 濃硫酸の添加は、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。

(b)シリカゲルカラムクロマトグラフィ(注10)

(ア)内径10 mm、長さ300 mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め(注11)、ヘキサン10 mLで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたく等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化シリカゲル3 gをヘキサン10 mLを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mLで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

(イ)ヘキサン50 mLを流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げ、2)の(1)の(a)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン1 mLで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン150 mLの入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5 mL/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させる(注12)。

(ウ)溶出液を濃縮器で約2 mLに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフィ又はアルミナカラムクロマトグラフィに供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

(注10) 試料に硫黄分が多量に含まれる場合は、抽出液(ヘキサン溶液)中に銅チップ(塩酸処理した銅線を細かく切ったもの)を黒色の硫化銅が生成しなくなるまで加え、ろ過する等の硫黄分除去を硫酸処理の後に行う。

あるいは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。硝酸銀シリカゲル又は銅チップのカラム全体が着色した場合は、再度やり直す。

(注11) 底部にガラスフィルターがあるカラムクロマトグラフ管の場合、石英ウールを詰める必要はない。ガラスフィルターのあるカラムクロマトグラフ管を使用する場合、フィルター部に試料液が残り、二次汚染を引き起こすことがあるので、アセトン及びヘキサン等で超音波洗浄を行う等、器具に

よる操作ブランク値の上昇を起こさない洗浄を行うこと。

(注12)カラムクロマトグラフィにおけるPCDDs・PCDFs及びDL-PCBsの溶出条件は、飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認しなければならない。

c) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

(ア) 1) あるいは 2) の(1)の(a)によって得られた溶液の適量を分取して(注7)、濃縮器で約2 mL程度に濃縮する。溶液がトルエンであった場合、次いでヘキサン約100 mLを追加してさらに濃縮器で約2 mL程度に濃縮する。

(イ)内径 12~15 mm、長さ300 mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め(注11)、石英ウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたく等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。シリカゲル0.9 g、2%水酸化カリウムシリカゲル3 g、シリカゲル0.9 g、44%硫酸シリカゲル4.5 g、22%硫酸シリカゲル6 g、シリカゲル0.9 g、10%硝酸銀シリカゲル3 g及び硫酸ナトリウム6 g、銅粉又は銅チップ1 gを順次充てんする(注13)。このカラムの一例を図3-1に示す。

(ウ)ヘキサン50 mLを流し、充てん物を洗浄し、液面を銅粉の上面まで下げる。

(エ) (ア) で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン1 mLで数回洗い込み、液面を銅粉面まで下げる。

(オ)ヘキサン1 mL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。

(カ)ヘキサン120 mLの入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約2.5 mL/min (毎秒1 滴程度) の速度で展開溶出させる(注12)。

(キ)溶出液を濃縮器で約2 mLに濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフィ又はアルミナカラムクロマトグラフィに供する。充てん部の着色がひどい場合は、同様の操作を繰り返す。

(注13)硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルだけを用いた処理で得られるため、試料によっては硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィを用いてもよい。また硫黄分の多い試料に対してはさらに硝酸銀シリカゲル、または、銅粉又は銅チップ1 gをカラム上部に置く。

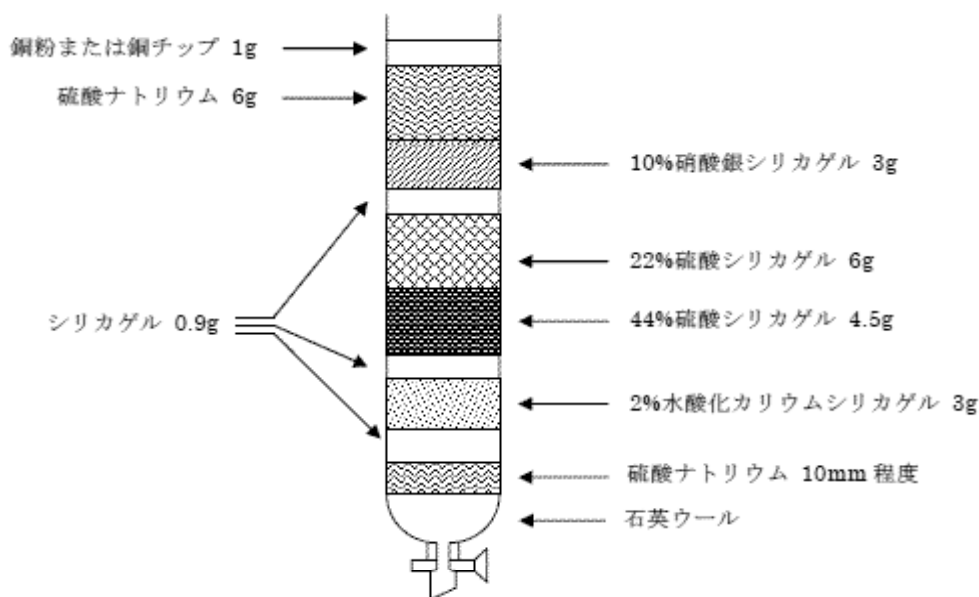


図3-1 多層シリカゲルカラムの例

(2) 活性炭カラムクロマトグラフィ又はアルミナカラムクロマトグラフィ

2) の(1)で調製した試験溶液に対して活性炭シリカゲル、高速液体クロマトグラフ用活性炭カラムのいずれかを用いた活性炭カラムクロマトグラフィ又はアルミナカラムクロマトグラフィあるいはそれらの組合せで精製を行い、PCDDs及びPCDFs測定用並びにDL-PCBs測定用の濃縮液を調製する。

なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフィで十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。

(a) 活性炭カラムクロマトグラフィ

・活性炭シリカゲルを使用する場合

(ア) 内径10 mm、長さ100 mmのカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを3 g、活性炭シリカゲルを1 g、硫酸ナトリウム3 gを積層し、上部に石英ウールを充てんする。

(イ) 2) の(1)で調製した試料をカラムに静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げた状態で約15分静置する。ヘキサン30 mLの入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5 mL/min (毎秒1滴程度) の速度で展開溶出させる(第1画分)(注12)。この画分は測定が終了するまで保管する。

(ウ) 25%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液40 mLの入った滴下用分液ロートとアダプターをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5 mL/min (毎秒1滴程度) の速度で展開溶出させる(注12)。この第2画分にはノンオルト体以外のPCBsが含まれる。

活性炭カラム及びアダプターの一例を図3-2に示す。

(エ) 滴下用分液ロート及びアダプターを取り外し、カラムの上下を逆転させる(注14)、トルエン60 mLの入った滴下用分液ロート及びアダプターを装着し、溶出する(注12)。この第3画分にはPCDDs・PCDFs及びノンオルト体PCBsが含まれる。

(オ) 25%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液(第2画分)を濃縮器で約5 mLに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去したものを、GC/HRMS 測定用溶液とする。

(カ) トルエン溶離液(第3画分)を濃縮器で約5 mLに濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去したものを、GC/HRMS 測定用溶液とする。

(キ) 第2画分と第3画分の濃縮液の一部を正確に分取混合してDL-PCBs測定試料とする。第3画分の濃縮液の一部を分取してPCDDs・PCDFs測定試料とする。

(注14)適切にPCDDs、PCDFs、及びDL-PCBsの画分が得られるのであれば、カラムを逆転させなくてもよい。この場合、トルエン溶離液(第3画分)の量がより多く必要になることが多い。あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。カラムを逆転させないのであればカラム上部の石英ウールは必要ない。

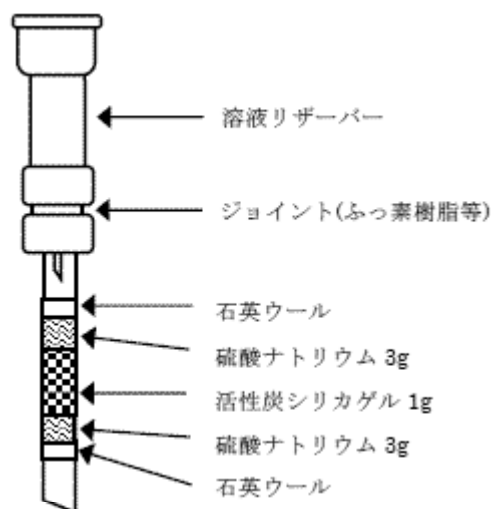


図3-2 活性炭シリカゲルカラムの例

・高速液体クロマトグラフ用活性炭カラムを使用する場合

高速液体クロマトグラフィは、次の手順による。ここで示す操作条件は、使用する機器、カラム等によって若干異なってくるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認しなければならない。

(ア) 流路切替バルブを装着した高速液体クロマトグラフに活性炭カラムを移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、溶離液流量を2 mL/min に設定する。検出器として吸光光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。

(イ) 溶離液をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、溶離液をヘキサンに代えてカラム及び装置の流路内をヘキサンで置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。

(ウ) 2) の(1)で調製した試料を濃縮し、0.1~0.5 mLのヘキサン溶液としておく。濃縮液を更に窒素気流によって100 μ L程度に濃縮する。この液を高速液体クロマトグラフに注入し、溶離液をヘキサンのままで4分間流し、溶出液8 mLを分取して第1画分とする。ここには、DL-PCBs以外のPCBsが含まれている。

(エ) 次いで、溶離液を50%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液として20分間流し、溶出液40 mLを分取して第2画分とする。ここには、DL-PCBsのモノオルト体が含まれている。

(オ) さらに、溶離液を30%(v/v)トルエン・ヘキサン混合液として20分間流し、溶出液40 mLを分取して第3画分とする。ここには、DL-PCBsのノンオルト体が含まれている。

(オ) 最後に、オープン管を50℃に加熱し、カラムでの溶離液の流れの向きを逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30 mLを分取して第4画分とする。ここには、PCDDs及びPCDFsが含まれている。

(カ) 第1～第4までの画分をそれぞれ濃縮器で約1 mLに濃縮し、これをGC/HRMS測定用溶液とする。第2画分と第3画分とを1つにし、DL-PCBs測定用として濃縮器で約2 mLに濃縮し、第4画分をPCDDs及びPCDFs測定用として同様に濃縮する。

(b) アルミナカラムクロマトグラフィ

2) の(1)で調製した試料を2分割し、PCDDs・PCDFsとDL-PCBs用測定試料をそれぞれ調製する(注15)。

(ア) PCDDs・PCDFs 用測定試料

i) 内径10 mm、長さ300 mmのガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め(注11)、ヘキサン10 mLで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたき等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ(注16)10 gをヘキサン10 mLを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mLで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン50 mLを流し、充てん物を洗浄し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

ii) 2) の(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン1 mLで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。2%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液100 mLの入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5 mL/min(毎秒1滴程度)の速度で展開溶出させ、第1画分を得る(注12)。この画分は測定が終了するまで保管する。

iii) さらに、50%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液150 mLを約2.5 mL/min(毎秒1滴程度)で流し、第2画分を得る(注12)。

iv) 第2画分を濃縮器で約5 mLに濃縮し、GC/HRMS測定用溶液とする。

(イ) DL-PCBs用測定試料

i) 内径10 mm、長さ300 mmのガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め(注11)、ヘキサン10 mLで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、少量のヘキサンで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。硫酸ナトリウム層上部までヘキサンを入れ、カラムクロマトグラフ管を揺らす、弱くたたき等して硫酸ナトリウム層中の空気を除く。活性化アルミナ(注16)10 gをヘキサン10 mLを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約10 mmの厚さになるようにのせ、ヘキサン数mLで管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。ヘキサン50 mLを流し、充てん物を洗浄

し、液面を硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

ii) 2) の(1)で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン1 mLで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ヘキサン40 mLの入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約2.5 mL/min (毎秒1滴程度) の速度で展開溶出させ、鎖状炭化水素等を溶出させる(注12)。

iii) 5%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液120 mLを約2.5 mL/min (毎秒1滴程度)で流し、第1画分を得る。第1画分にDL-PCBsが含まれる(注12)。

iv) 更に50%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液150 mLを約2.5 mL/min (毎秒1滴程度)で流し、第2画分を得る(注12)。第2画分にPCDDs・PCDFsが含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析終了まで保管する。

v) 第1画分を濃縮器で約5 mLに濃縮し、GC/HRMS測定用溶液とする。

(注15)同定及び定量の操作条件によっては、濃縮液を分けないで行うことも可能である。その場合の手順はこの限りではない。(ただし、飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認する。)

(注16)アルミナの活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は、1, 3, 6, 8-TeCDD及び1, 3, 6, 8-TeCDF等が第1画分に溶出する。また、八塩化物が50%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液の規定量では第2画分に溶出しない場合もあるため、飛灰等の抽出液を用いた分画試験で活性度を確認する。

(3) その他のクリーンアップ

(a)ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC)

ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) は、次の手順による。この操作は、脂質、鉱物油、その他高分子化合物の除去を目的として行うものであり、PCDDs及びPCDFs測定用、DL-PCBs測定用に分けることはできないので、他の精製操作と組み合わせて行う。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフィで十分な精製効果を得ることが可能であれば、本推奨方法の溶離条件通りにしなくてもよい。ただし、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行い確認しておく。

(ア) 内径25~30 mm、長さ50~70 cmのガラス製カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め(注11)、ヘキサン10 mLで管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤50 gをジクロロメタン100 mLを入れたビーカーにはかり取り、ガラス棒でゆるやかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充てんする。ジクロロメタンを流下させ、ゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤を安定させた後、50%(v/v)ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液100 mLを流し、充てん物を洗浄し、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる(注17)。

(イ) 試料液の適量を静かに移し入れ、50%(v/v)ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液20 mLで試料容器ならびにカラム壁面を洗い込み、液面をゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤の上面まで下げる。50%(v/v)ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液20 mLの入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、約5 mL/min (毎秒2滴程度)で流してカラムを洗う(溶離液は捨てる)。

(ウ) 50%(v/v)ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液150 mLを約5 mL/min (毎秒2滴程度)で流し、溶離液を得る。溶離液を濃縮器で乾固させないように注意しながら約5 mLまで濃縮し前処理液とする。

以上の操作は市販の液体クロマトグラフ装置ならびに専用のカラムで行ってもよい。その場合、樹脂量やカラムの大きさ、溶離液の種類、確保する溶離液の溶出位置等は装置の付属品ならびに推薦条件に合わせるものとする。

(注17) 一度使ったゲル浸透クロマトグラフ用カラム充てん剤を再利用する際は、カラム上部の着色部分を除去後、ビーカーに取り出してジクロロメタン（樹脂全体を浸して薬さじ等で攪拌するのに足りる程度の量）を加え、樹脂を壊さないよう注意しながらゆっくり攪拌後、プフナーロート等で溶媒を吸引ろ過する。その際吸引しすぎて樹脂を乾固させないように注意すること。この操作を5回以上繰り返したあと、溶媒を50%(v/v)ジクロロメタン・シクロヘキサン混合液にかえて懸濁、吸引ろ過を2回繰り返し、同じ溶媒に懸濁してカラムに充てんし、再びクリーンアップ操作に用いる。再使用前に、懸濁、ろ過した液を濃縮して測定する、あるいは充てんしたカラムのブランク試験を行う等、充てん剤からの汚染がないことを確認する。

(b) ヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配

ヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配は、次の手順による。この操作は、脂肪族炭化水素等の低極性物質の除去を目的として行うものであり、PCDDs及びPCDFs測定用、DL-PCBs測定用に分けることはできないので、他の精製操作と組み合わせて行う。

(ア) 分液漏斗にヘキサン飽和のDMSO 25 mL を入れ、これに濃縮液をヘキサンで洗浄しながら移し入れ、振とう抽出を4回行って得られた合計約100 mLのDMSO 抽出液に、ヘキサン 40 mLを加え、洗浄する。

(イ) 分液漏斗にヘキサン75 mL及びヘキサン洗浄水100 mLを入れ、(ア)の操作で得られたDMSO抽出液約100 mLを加え、振とう抽出を3 回行う。ヘキサン抽出液約225 mLを得る。

(ウ) 得られた合計約225 mLのヘキサン抽出液を分液漏斗に入れ、2 mol/L水酸化カリウム水溶液10 mLによる洗浄を行う。さらに、水25 mLで2回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮器で2 mLに濃縮する。

3) シリンジスパイクの添加、GC/HRMS 測定用試料の調製

2)におけるクリーンアップ操作が終了したならば、シリンジスパイク用内標準物質(注18)を検量線作成用標準液と同濃度になるように添加して、ノナン(注2)を加え、窒素気流等で一定量(20~100 μ L)になるまで濃縮する。濃縮したものをGC/HRMS測定用容器に移し、GC/HRMS測定用溶液とする。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/HRMS測定において測定毎に最低1種類使用する。

(注18) 注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。

4) 測定

(1) GC/HRMSの分析条件の設定と機器の調整

GC/HRMS分析条件の一例を参考として示す。これを参考にして適宜設定する。

(a) ガスクロマトグラフ (GC)

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

(ア) 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

体のピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩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飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

(イ) DL-PCBsにおいては、DL-PCBsのクロマトグラム上でのピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩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飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

表3-4にガスクロマトグラフの測定条件設定例を示す。ここで記載する商品名は、このマニュアル使用者の便宜のために一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。

表3-4 ダイオキシン類分析用ガスクロマトグラフ測定条件の例

カラム	長さ (m)	内径 (mm)	膜厚 (μm)	昇温条件	測定対象物質
BPX-DXN (SGE)	60	0.25	非公開	130°C (1min) → (15°C/min) → 210°C → (3°C/min) → 310°C → (5°C/min) → 320°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
CPS-1 (Quadrex)	50	0.25	0.25	120°C (1min) → (30°C/min) → 180°C → (2°C/min) → 230°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
CP-Sil 88 (Chrompack)	50	0.22	0.20	150°C (0min) → (30°C/min) → 180°C → (2°C/min) → 230°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
DB-17 (J&W)	30	0.32	0.25	120°C (1min) → (20°C/min) → 160°C → (3°C/min) → 280°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
DB-210 (J&W)	30	0.32	0.25	120°C (0min) → (20°C/min) → 160°C → (2°C/min) → 240°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
DB-225 (J&W)	30	0.32	0.25	120°C (0min) → (20°C/min) → 160°C → (2°C/min) → 240°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
DB-5 (J&W)	30	0.32	0.25	120°C (1min) → (50°C/min) → 180°C → (3°C/min) → 280°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
DB-5ms (J&W)	60	0.32	0.25	150°C (1min) → (20°C/min) → 185°C (3min) → (2°C/min) → 245°C (3min) → (6°C/min) → 290°C	TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
HT8 (SGE)	50	0.22	0.25	130°C (1min) → (20°C/min) → 220°C → (5°C/min) → 320°C	TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
HT8-PCB (SGE)	60	0.25	非公開	130°C (1min) → (20°C/min) → 220°C → (5°C/min) → 320°C	TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
OV-17 (Quadrex)	50	0.32	0.25	120°C (1min) → (20°C/min) → 160°C → (3°C/min) → 280°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs
RH-12ms (Inventx)	60	0.25	非公開	130°C (1min) → (15°C/min) → 210°C → (3°C/min) → 310°C → (5°C/min) → 320°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, TeCBs, PeCBs, HxCBs, HpCBs
SP-2331 (Supelco)	60	0.25	0.20	120°C (1min) → (50°C/min) → 200°C → (2°C/min) → 260°C	TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs

(b) 質量分析計 (HRMS)

質量分析計は、次を満足するような条件に設定する。

(ア) 分解能

分解能は10,000以上とする。ただし、内標準物質として $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDFを使用する場合、ガスクロマトグラフのカラムの選択によっては12,000程度が必要になる。

(イ) 検出方法

質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出（SIM）法を用いる。
（ウ）測定質量／電荷数（ m/z ）

試料及び内標準物質の塩化物ごとに、2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（注19）。設定質量／電荷数の例を表3-5に示す。

（注19）キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5～10秒間程度であるが、1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のピークの最も幅の狭いピークであっ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モニターチャンネルの数は、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。

（c）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等）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、分解能は測定する全試料が測定質量範囲全域で所定の条件以上となるよう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。

（d）SIM 測定操作

（ア）GC/HRMSを所定の条件に設定する。

（イ）質量校正用標準物質を導入し、そのロックマスの応答を確認する。ロックマスは、ロックマスチャンネルとロックマスモニターチャンネル（精度確認チャンネル）を設定する（注20）。

（ウ）ロックマスの応答が安定したら、標準物質を測定し、装置の感度、保持時間の範囲、測定対象物質の分離、ピーク形状等の基本的な確認を行う。確認条件に問題がなければ、試料の測定を行う。

（エ）設定した各塩化物の質量／電荷数についてクロマトグラムを記録する。

（オ）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-位塩素置換体及びDL-PCBsの分離の確認を行う（注21）。

（注20）質量校正用標準物質は導入量が多いとノイズの原因になる。

（注21）質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラム上で、定量対象化合物の出現時間において応答に±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。原因としては、試料の精製が不十分であったり、質量校正用標準物質のモニターチャンネルの質量／電荷数の選択が適切でないこと等が考えられる。試料の精製を再度行う、あるいは質量校正用標準物質のモニターチャンネルの質量／電荷を変更する等して、質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラムの応答の変動を範囲内に抑える必要がある。

表3-5 設定質量／電荷数（モニターイオン）*の例
 (Co-PCBsはDL-PCBsを示す)

塩素置換体	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
TeCDDs	319.8965	321.8936	
PeCDDs	353.8576	355.8546	357.8517**
HxCDDs	387.8186	389.8156	391.8127**
HpCDDs		423.7767	425.7737
OCDD		457.7377	459.7348
TeCDFs	303.9016	305.8987	
PeCDFs		339.8597	341.8568
HxCDFs		373.8207	375.8178
HpCDFs		407.7818	409.7788
OCDF	439.7457	441.7428	443.7398
¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	
³⁷ Cl ₄ -PeCDDs	327.8847		
¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -HpCDDs		435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7780	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	451.7860	453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194	293.9165
PeCBs	323.8834	325.8804	327.8775
HxCBs	357.8444	359.8415	361.8385
HpCBs	391.8054	393.8025	395.7995
¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626	303.9597	305.9567
¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9237	337.9207	339.9178
¹³ C ₁₂ -HxCBs	369.8847	371.8817	373.8788
¹³ C ₁₂ -HpCBs	403.8457	405.8428	407.8398
質量校正用 標準物質(PFK)	PCDDs 及び PCDFs		
	330.9792	(TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs 測定用)	
	380.9760	(PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs 測定用)	
	430.9729	(HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF 測定用)	
	442.9729	(HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF 測定用)	
	Co-PCBs		
	292.9824	(TeCBs 測定用)	
	304.9824	(TeCBs 測定用)	
	330.9792	(PeCBs 測定用)	
	380.9760	(HxCBs 測定用, HpCBs 測定用)	

*: 質量／電荷数は、IUPAC, Element by element review of their atomic weight, Pure Appl Chem., 56, [6] p.695-768(1984)を基にして算出した。

** : この測定質量／電荷数は PCB による質量妨害を受ける。試料中の PCBs 濃度が高い場合で、カラムクロマトグラフィによる GC/HRMS 測定溶液の調製方法、測定時間分割による GC/HRMS 測定におけるグルーピング方式及びガスクロマトグラフのカラムの選択の組合せによってはこの質量／電荷数を用いてはならない。

(2) 検量線の作成

(a) 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/HRMS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。

(b) 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/電荷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±15%以内で一致することを確認する。

(c) 相対感度係数の算出

(ア) 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及び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、検量線が原点付近を通る直線になっていることを確認する。

相対感度係数 (RRFcs) は、下式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%を超える化合物があってはならない。変動係数が10%を超える場合は、GC/HRMS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等の処置を行って検量線を作成し直す。

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。

$$RRFcs = (Qcs/Qs) \times (As/Acs)$$

ここに、 RRFcs : 測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度係数

Qcs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Qs : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)

As : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

Acs : 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

(イ) 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係数 (RRFrS) を下式により算出する。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との対応の例を表3-6に示す。

$$RRFrS = (Qrs/Qcs) \times (Ass/Ars)$$

ここに、 RRFrs : 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との相対感度係数

Qrs : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)

Qcs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Acs : 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

Ars : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

表3-6 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との対応の例

クリーンアップスパイク内標準物質	対応するシリンジスパイク内標準物質
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF 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	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDF 又は ¹³ C ₁₂ -1,3,6,8-TeCDF
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 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 ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7-HxCDD 又は ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77) ¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105) ¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114) ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118) ¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123) ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB(#52) 又は ¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB(#70)

(3) 試料の測定

(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中間程度の濃度のものを選び、4）の(1)の(d)のSIM測定操作に従って測定し、4）の(2)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係数（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係数（RRFrs）を求める。

これらの相対感度係数が、4）の(2)で求めた検量線作成時の相対感度係数（RRFcs及びRRFrs）に対してRRFcsについては±10%以内、RRFrs±20%以内であれば、4）の(2)の(c)で求めた相対感度係数を用いて測定を行う。これを超えて相対感度係数が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

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±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

(b) 試料の測定

3) で調製したGC/HRMS測定用試料を4）の(1)の(d)のSIM測定操作に従って測定し、各塩化物の質量/電荷数についてクロマトグラムを得る(注22)。

(注22) 試料によっては、化合物の濃度が大きく異なる場合があるので、検量線の最高濃度の応答を超えないようにする。

5) 同定及び定量

(1) ピークの検出

(a) 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(注23)。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインは、必ず装置のゼロ点よりも高くならなければノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセット等を適切に調節しなければならない。

(b) ピーク面積の算出

(a)で検出されたピークについて、そのピーク面積を求める。調製した測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の70%以上であることを確認する。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

(注23) ここで、ノイズ幅 (N) 及びピーク高さ (S) は、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍(ピークの半値幅の10倍程度の範囲)のノイズを計測し、その標準偏差の2倍をノイズ幅 (N) とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の5倍となるため、その幅の2/5をノイズ幅 (N) とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ (S) とする。

(2) PCDDs・PCDFs及びDL-PCBsの同定

(a) 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同様であり、表3-7に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内(定量下限以下の濃度では±25%)であれば、そのピークはPCDDs・PCDFsによるものであるとする。2,3,7,8-位塩素置換体以外の化合物の同定は、文献等を参考にし行う。

(b) 2,3,7,8-位塩素置換体の同定

2,3,7,8-位塩素置換体は、クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質と同様であり、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) DL-PCBs の同定

DL-PCBsの各化合物は、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同様であり、表3-7に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して±15%以内(定量下限以下の濃度では±25%)であり、さらにピークの保持時間が標準物質と同様であり、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。

表3-7 塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比
各塩素数毎に存在比が最も高い質量／電荷数の存在比を100として示してある。

	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		
HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
TeCDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
PeCDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
HxCDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
HpCDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11
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		

(3) PCDDs・PCDFs及びDL-PCBsの定量

(a) 各化合物の定量

2, 3, 7, 8-位塩素置換体又はDL-PCBsの量 (Qi) 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にして、内標準法で下式によって全抽出液中の量として求める。他の化合物についても同様にして求める。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3-8に示す。

$$Q_i = (A_i / A_{csi}) \times (Q_{csi} / RRF_{cs})$$

ここに、 Qi : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

Ai : クロマトグラム上の化合物のピーク面積

Acsi : 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

Qcsi : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量 (注24) (pg)

RRFcs : 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係数 (注25)

(注24) 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25) 2, 3, 7, 8-位塩素置換体以外の化合物については、各塩化物毎に2, 3, 7, 8-位塩素置換体の相対感度係数の平均値を用いる。

表3-8 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との対応の例

測定対象物質	標準物質	対応するクリーンアップスパイク内標準物質
2,3,7,8-TeCDD ----- その他の TeCDD	2,3,7,8-TeCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD
2,3,7,8-TeCDF ----- その他の TeCDF	2,3,7,8-TeCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF
1,2,3,7,8-PeCDD ----- その他の PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,7,8-PeCDF ----- 2,3,4,7,8-PeCDF ----- その他の PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF 1,2,3,7,8-PeCDF と 2,3,4,7,8-PeCDF の相対感度係数の平均値	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF
1,2,3,4,7,8-HxCDD ----- 1,2,3,6,7,8-HxCDD ----- 1,2,3,7,8,9-HxCDD ----- その他の HxCDD	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-HxCDD～1,2,3,7,8,9-HxCDD の相対感度係数の平均値	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
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 ----- その他の HxCDF	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 1,2,3,4,7,8-HxCDF～2,3,4,6,7,8-HxCDF の相対感度係数の平均値	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
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ----- その他の HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ----- 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ----- その他の HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF と 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF の相対感度係数の平均値	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD ----- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF
3,3',4,4'-TeCB(#77) ----- 3,4,4',5'-TeCB(#81)	3,3',4,4'-TeCB(#77) 3,4,4',5'-TeCB(#81)	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77) ¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)
2,3,3',4,4'-PeCB(#105) ----- 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) ----- 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) ----- 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) ----- 3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	2,3,3',4,4'-PeCB(#105) 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) 3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105) ¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114) ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118) ¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123) ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) ----- 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) ----- 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) ----- 3,3,4,4',5,5'-HxCB(#169) ----- 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) 3,3,4,4',5,5'-HxCB(#169) 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) ¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) ¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) ¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)

注) 2,3,7,8-位塩素置換体以外の化合物の定量において、各塩化物毎に 2,3,7,8-位塩素置換体の相対感度係数の平均値を用いる。

(b) 濃度の算出

得られた各化合物の量から、試料中の濃度を下式によって算出し、特に指定がない場合は JIS Z8401 の規定によって数値を丸め、有効数字を2桁とする。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times (1/W)$$

ここに、 C_i : 試料中の化合物の濃度 (pg/g)

Q_i : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

Q_t : ブランク試験での化合物の量 (pg)

W：試料採取量(乾燥重量)(g)

6) 検出下限及び定量下限、回収率の確認

(1) 装置の検出下限及び定量下限

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0.1～0.5 pg、六塩化物及び七塩化物で0.2～1.0 pg、八塩化物で0.5～2.5 pg、DL-PCBsで0.2～1.0 pg 含む）の検量線作成用標準液をGC/HRMSで測定し、各2, 3, 7, 8-位塩素置換体を定量する。この操作を5回以上繰り返し、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。ここでは、測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字1桁とし、定量下限は、検出下限と同じ桁までで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩化物及び五塩化物で0.1 pg、六塩化物及び七塩化物で0.2 pg、八塩化物で0.5 pg、DL-PCBsで0.2 pg より大きいときには、器具、機器等をチェックして、これらの値以下になるように調整する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用するGC/HRMSの状態等によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用するGC/HRMSや測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

(2) 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒の濃縮液に下式により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/HRMS 測定及び同定・定量を行う。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、10倍を測定方法の定量下限とする。ここでは測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字1桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

$$Q=QL' \times (v/v_i)$$

ここに、Q：標準物質の添加量(pg)

QL'：装置の定量下限(pg)

v：測定用試料の液量(μL)

v_i：GC/HRMS注入量(μL)

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件により変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した場合等には必ず確認する。

(3) 試料における検出下限及び定量下限

試料における検出下限及び定量下限は、試料採取量等により、異なってくるため、下式によって試料ごとに求める。

$$CDL=DL \times (v/v_i) \times (VE/V'E) \times 1/W$$

$$CQL=QL \times (v/v_i) \times (VE/V'E) \times 1/W$$

ここに、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_i : GC/HRMS 注入量 (μ L)
 v : 測定用試料の液量 (μ L)
 W : 試料採取量 (g)
 VE : 抽出液量 (mL)
 $V' E$: 抽出液の分取量 (mL)

(4) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

実際の試料の測定において、2, 3, 7, 8-塩素置換体及びDL-PCBsの中で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において、検出下限を以下の手順で求める。試料測定クロマトグラム上において、ピークの近傍（ピークの半値幅の10倍程度の範囲）のベースラインのノイズを計測し、その標準偏差の2倍をノイズ幅（N）とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の5倍となるため、その幅の2/5をノイズ幅（N）とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ（S）とする。ノイズ幅に対して3倍（S/N=3）に相当する高さのピークの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定量式より Q_i を求め、試料測定時の検出下限を算出する（ $Q_t=0$ とする）。

同様にしてノイズ幅の10倍（S/N=10）に相当する高さのピーク面積を推定し、そのピーク面積から試料測定時の定量下限を算出する。

ここで算出されたそれぞれの値は、試料における検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が試料における検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定する。

(5) 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係数（RRFr_s）を用いて下式によって回収率を計算し、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。

$$R_c = (A_{csi}/A_{rsi}) \times (Q_{rsi}/RRFr_s) \times (100/Q_{csi})$$

ここに、 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)

RRFr_s : 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度係数

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(注26) (pg)

(注26) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

7) 結果の報告

(1) 結果の表示方法(注27)

(a) PCDDs・PCDFs

PCDDs・PCDFsの結果には、2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)の濃度、四塩化物から八塩化物の各同族体濃度及びそれらの総和を記載する。

各化合物の濃度は、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以上定量下限未満の値は別の欄に記載する。また、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。

(b) DL-PCBs

DL-PCBsの結果には、各異性体(12異性体)とそれらの総和(ノンオルト体、モノオルト体、DL-PCBs)を(a)と同様に記載する。

ノンオルト体はノンオルト4異性体濃度の合計、モノオルト体はモノオルト8異性体濃度の合計、DL-PCBsはノンオルト体とモノオルト体の合計として算出する。

(c) 毒性当量 (TEQ)

ダイオキシン類の濃度を毒性当量に換算する場合には、異性体の濃度に毒性等価係数(TEF、2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)を乗じて算出する。

・毒性等価係数 (TEF)

毒性等価係数(TEF)は、表3-9、表3-10に示す。

・毒性当量 (TEQ) の算出

各異性体の濃度については「定量下限以上の値」はそのままの値を用い、「定量下限未満で検出下限以上の値」と「検出下限未満のもの」はゼロ(0)として、各異性体の毒性当量を算出し、それらを合計して毒性当量(TEQ)を算出する(注28)。

「毒性当量(PCDDs及びPCDFs)」はPCDDs及びPCDFs異性体の濃度、「毒性当量(DL-PCBs)」はDL-PCBs異性体の濃度で算出し、「毒性当量」は毒性当量(PCDDs及びPCDFs)と毒性当量(DL-PCBs)の合計として算出する。

(注27)分析結果は、JIS Z 8401によって数値を丸め、有効数字2桁として表示する。

(注28)毒性当量の算出に当たっては、各異性体の毒性当量を計算し、その合計値をもって有効数字2桁に(注27)と同様に数値を丸める。つまり、個々の異性体の毒性当量については丸めの操作は行わない。

表3-9 PCDDs・PCDFs の毒性等価係数

化合物		WHO-TEF2006
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0003
	その他	0
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0003
	その他	0

表3-10 DL-PCBs の毒性等価係数

(Co-PCBsはDL-PCBsを示す)

化合物		WHO-TEF2006
ノンオルト体	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0003
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03
モノオルト体	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.00003
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.00003
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.00003
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

(2)濃度の単位

pg/gで表示する。

(4) その他

この方法は、底質調査測定マニュアル（「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」）（平成21年3月環境省水・大気環境局水環境課）に基づき作成している。