

# ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル

平成 1 2 年 3 月

環境庁水質保全局水質管理課

## 目 次

はじめに

1. 対象物質	1
2. 用語・略語の定義	1
3. 調査・測定方法の概要	4
4. 調査方法	6
4.1 試料採取時期及び試料採取地点	6
4.2 採泥方法	6
4.3 採泥時に実施すべき事項	6
4.4 採泥時の試料の調製	6
4.5 その他	6
5. 測定分析方法	7
5.1 前処理方法の概要	7
5.2 試薬	8
5.3 器具及び装置	13
5.4 抽出操作	14
5.5 クリーンアップ	15
5.6 測定	18
5.7 同定及び定量	23
5.8 検出下限及び定量下限	26
5.9 結果の報告	28
6. 測定精度の管理	32
6.1 測定データの信頼性の確保	32
6.2 測定操作における留意事項	32
6.3 精度管理に関する記録保管・報告	34

## はじめに

本マニュアルは、底質中のダイオキシン類濃度に関して調査を行う場合に活用されることを目的として、試料採取と分析の技術的手法を示したものである。調査に当たっては、本マニュアルに示す手法に準じ、調査対象域及びその周辺の状況・調査対象試料の性状などに応じて計画・方法を策定することが望ましい。

なお、調査対象域及びその周辺の状況・調査対象試料の性状などによっては、本マニュアルの示す以外の適当な方法を用いることは差し支えない。

また、今後、科学的知見の集積などによって、必要に応じ本マニュアルの改定があり得るものである。

## 1. 対象物質

本マニュアルでは、底質のダイオキシン類、すなわちテトラからオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、テトラからオクタクロロジベンゾフラン(PCDFs)及びコプラナーPCBsを対象物質とする。

## 2. 用語・略語の定義

本マニュアルの中で記載する用語・略語の定義を次のように定める。

- (1) **ダイオキシン類**：ジベンゾ-パラ-ジオキシンとジベンゾフランで表される化合物の総称であるが、ここではこれに(22)で定義するコプラナーPCBsを含める。ジベンゾ-パラ-ジオキシンとジベンゾフランに関しては、本マニュアルではテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン及びテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフランを示す。
- (2) **異性体**：異性の関係にある化合物。ここでは、各個別の化合物を指す。
- (3) **同族体**：塩素の置換数が同じで、置換位置だけを異にする化合物の一群を指す。
- (4) **PCDDs**：ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (5) **PCDFs**：ポリクロロジベンゾフラン
- (6) **TeCDDs**：テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン又は四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (7) **PeCDDs**：ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン又は五塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (8) **HxCDDs**：ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン又は六塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (9) **HpCDDs**：ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン又は七塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (10) **OCDD**：オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン又は八塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- (11) **TeCDFs**：テトラクロロジベンゾフラン又は四塩化ジベンゾフラン
- (12) **PeCDFs**：ペンタクロロジベンゾフラン又は五塩化ジベンゾフラン
- (13) **HxCDFs**：ヘキサクロロジベンゾフラン又は六塩化ジベンゾフラン
- (14) **HpCDFs**：ヘプタクロロジベンゾフラン又は七塩化ジベンゾフラン
- (15) **OCDF**：オクタクロロジベンゾフラン又は八塩化ジベンゾフラン
- (16) **2,3,7,8-位塩素置換異性体**：2,3,7,8-位に置換塩素をもつテトラからオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン7種とテトラからオクタクロロジベンゾフラン10種の計17異性体で以下に示すものである。
  - a) **テトラからオクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン**
    - 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(2,3,7,8-TeCDD)
    - 1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(1,2,3,7,8-PeCDD)
    - 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(1,2,3,4,7,8-HxCDD)
    - 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(1,2,3,6,7,8-HxCDD)

1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(1,2,3,7,8,9-HxCDD)  
1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(1,2,3,4,6,7,8-HpCDD)  
オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(OCDD)

**b) テトラからオクタクロロジベンゾフラン**

2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン(2,3,7,8-TeCDF)  
1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン(1,2,3,7,8-PeCDF)  
2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン(2,3,4,7,8-PeCDF)  
1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン(1,2,3,4,7,8-HxCDF)  
1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン(1,2,3,6,7,8-HxCDF)  
1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン(1,2,3,7,8,9-HXCDF)  
2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン(2,3,4,6,7,8-HXCDF)  
1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン(1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)  
1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン(1,2,3,4,7,8,9-HpCDF)  
オクタクロロジベンゾフラン(OCDF)

(17) PCBs : ポリクロロビフェニル又はポリ塩化ビフェニル

(18) TeCBs : テトラクロロビフェニル又は四塩化ビフェニル

(19) PeCBs : ペンタクロロビフェニル又は五塩化ビフェニル

(20) HxCBs : ヘキサクロロビフェニル又は六塩化ビフェニル

(21) HpCBs : ヘプタクロロビフェニル又は七塩化ビフェニル

(22) コプラナーPCBs : ポリクロロビフェニル(PCBs)のなかで PCDDs・PCDFs と同様の毒性をもつ異性体を指し、オルト位(2,2',6'及び6')に置換塩素をもたない異性体(ノンオルト体)及びオルト位に置換塩素が1個ある異性体(モノオルト体)の中の次に示すもので、PCDDs・PCDFsと同様にへん平構造を示す。

**a) ノンオルト体**

3,4,4',5'-テトラクロロビフェニル [3,4,4',5'-TeCB(IUPAC\* No.81)]  
3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル [3,3',4,4'-TeCB(IUPAC No.77)]  
3,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル [3,3',4,4',5'-PeCB(IUPAC No.126)]  
3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル[3,3',4,4',5,5'-HxCB(IUPAC No.169)]

**b) モノオルト体**

2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル[2,3,3',4,4'-PeCB(IUPAC No.105)]  
2,3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル[2,3,4,4',5'-PeCB(IUPAC No.114)]  
2,3',4,4',5'-ペンタクロロビフェニル[2,3',4,4',5'-PeCB(IUPAC No.118)]  
2',3,4,4',5'-ペンタクロロビフェニル[2',3,4,4',5'-PeCB(IUPAC No.123)]  
2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル[2,3,3',4,4',5'-HxCB(IUPAC No.156)]  
2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル[2,3,3',4,4',5'-HxCB(IUPAC No.157)]  
2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル[2,3',4,4',5,5'-HxCB(IUPAC No.167)]  
2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル[2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(IUPAC No.189)]

(23) 装置の検出下限 : 測定に使用する GC/MS で検出できる最小量。

(24) 測定方法の検出下限 : 前処理から GC/MS による測定までの一連の操作において検出できる最小量。

(25) 試料における検出下限 : 検出できる試料中の最小濃度。

(26) 装置の定量下限 : 測定に使用する GC/MS で定量が可能な最小量。

(27) 測定方法の定量下限 : 前処理から GC/MS による測定までの一連の操作において定量が可能な最小量。

- (28) 試料における定量下限：定量が可能な試料中の最小濃度。
- (29) TEF : 2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数 ( 2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor )
- (30) TEQ : 2,3,7,8-TeCDD 毒性等量 ( 2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity )
- (31) RRF : 相対感度係数 ( Relative Response Factor )
- 注 \* International Union of Pure and Applied Chemistry の略。

### 3. 調査・測定方法の概要

試料を採取し、ダイオキシン類を抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で同定、定量する。この試料採取から測定の流れを図 - 1 に示す。

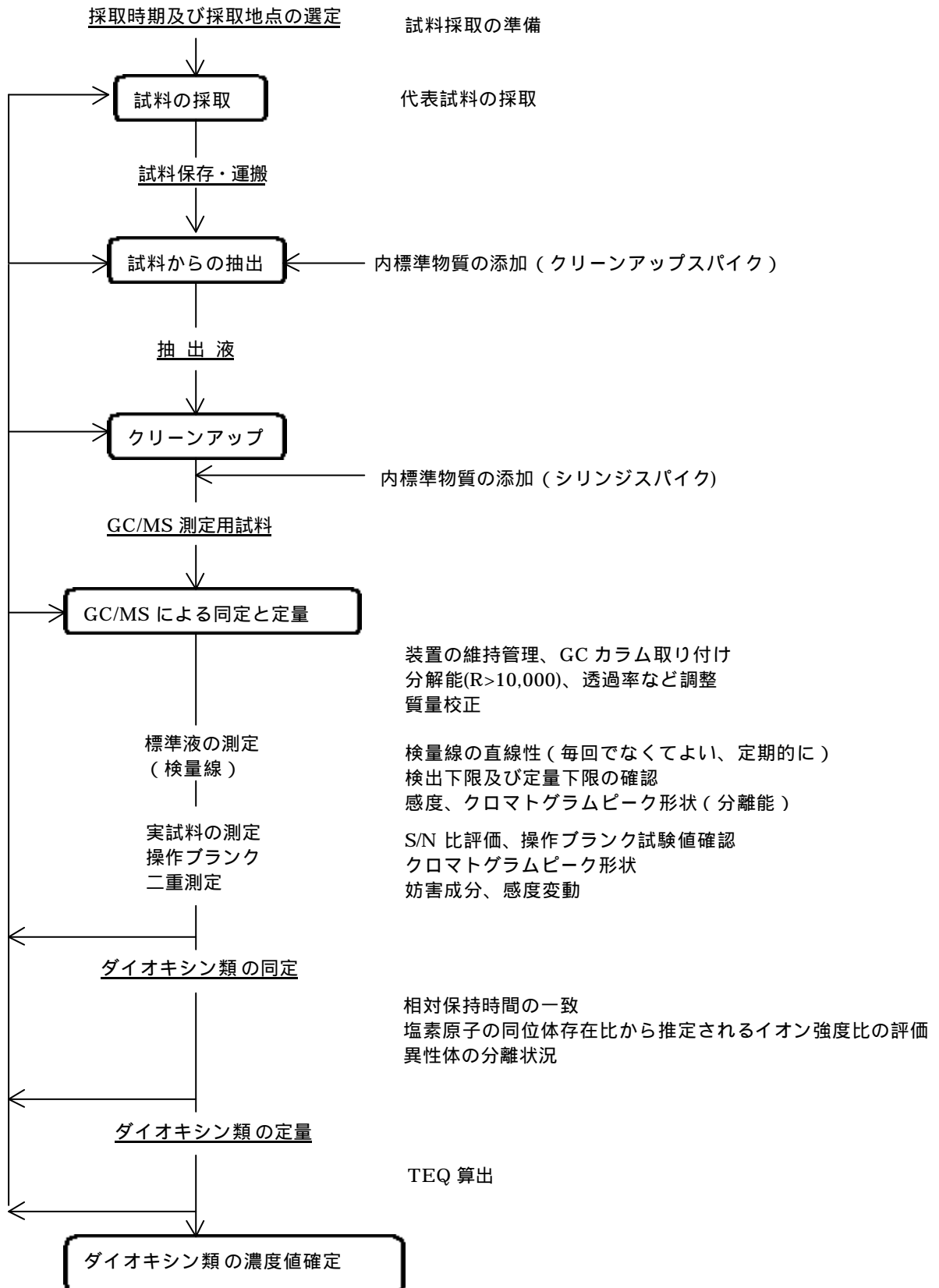


図 - 1 試料の採取から測定の流れ

本マニュアルにおいては、検出下限や操作ブランク値などの許容性を判断する基準として、試料における検出下限の目標値（以下、「目標検出下限」という）を導入した。目標検出下限は、本マニュアルにおいては原則として、表 - 1 に示すとおりとした。ダイオキシン類の毒性等量に換算すると 0.234 pg-TEQ/g に相当する（目標検出下限の 1/2 の値を用いた）。

表 - 1 ダイオキシン類の各異性体の目標検出下限

	PCDD、PCDF			コプラナー PCB
	四～五塩素化物	六～七塩素化物	八塩素化物	
目標検出下限	0.1pg/g	0.2pg/g	0.5pg/g	0.5pg/g

表 - 1 に示した検出下限を得るには、GC/MS の装置の検出下限を四塩素化物で 0.1pg、測定用試料を 20 μL（PCDDs・PCDFs 用、コプラナーPCB 用それぞれ）、GC/MS への注入量を 2 μL、回収率を 50%とした場合、底質試料の採取量は 40g 程度が目安となる。

また、本マニュアルに記載されている商品名は、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。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

**備考** ダイオキシン類は非常に有害性が高いので、吸入や誤飲、直接皮膚への接触などをできるだけ避け、実験室の換気及び廃液や廃棄物の管理は十分に行う。また、その他の薬品、溶媒などでも吸入や誤飲により測定者の健康を損ねるものがあるので、取り扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の十分な換気に注意する。

## 4. 調査方法

### 4.1 試料採取時期及び試料採取地点

試料採取時期及び地点は、調査目的に合致した試料が採取できるように選定する。

### 4.2 採泥方法

4.1 の各採泥地点において、エクマンバージ型採泥器又はこれに準ずる採泥器<sup>(1)</sup>によって、原則底質表面から 10cm 程度の泥を 3 回以上採取し、それらを混合して採泥試料とする。

なお、深さ方向の調査が必要な場合には、柱状試料を各層から採取することとする。この柱状試料から表層の情報を得たい場合には、底質表面から 10cm 程度の泥を混合したものを試料とする。

注(1) エクマンバージ型採泥器での採取が困難な場合は、これに準ずる採泥器を使用するものとし、使用器具名、泥状、採泥層厚などの情報を記録する。

### 4.3 採泥時に実施すべき事項

採泥日時、採泥地点（図示すること及び緯度経度）、採泥方法（使用した採泥器の種類、大きさ）、底質の状態（堆積物、砂、泥などの別、色、pH、臭気など）は直ちに目視あるいは測定して記録する。また、柱状採泥の場合は、コアの深さも記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

### 4.4 採泥時の試料の調製

採泥試料を清浄なバットなど（ダイオキシン類の吸着、溶出などがない材質（ステンレス製など）のものを使用する）に移し、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均一に混合し、その 500～1,000g を密閉可能なガラス製容器に入れて、ポリエチレン袋などで密封し、クーラーボックス等に入れ氷冷して実験室に持ち帰るものとする。

試料はできるだけ速やかに分析する。直ちに分析が行えない場合には、遮光した状態において 4 以下で保存することとする。

### 4.5 その他

採取試料の主な物理・化学的情報（水分、強熱減量、粒度組成、有機炭素量、硫化物）などを併せて分析することが望ましい。



## 5. 測定分析方法

### 5.1 前処理方法の概要

風乾後、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操作又は硫酸処理-多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行い、PCDDs・PCDFs 測定用とコプラナーPCBs 測定用に分け、それぞれ活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作(必要に応じて2つの操作)を行う。これらの操作によってクリーンアップされた試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。図-2に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。

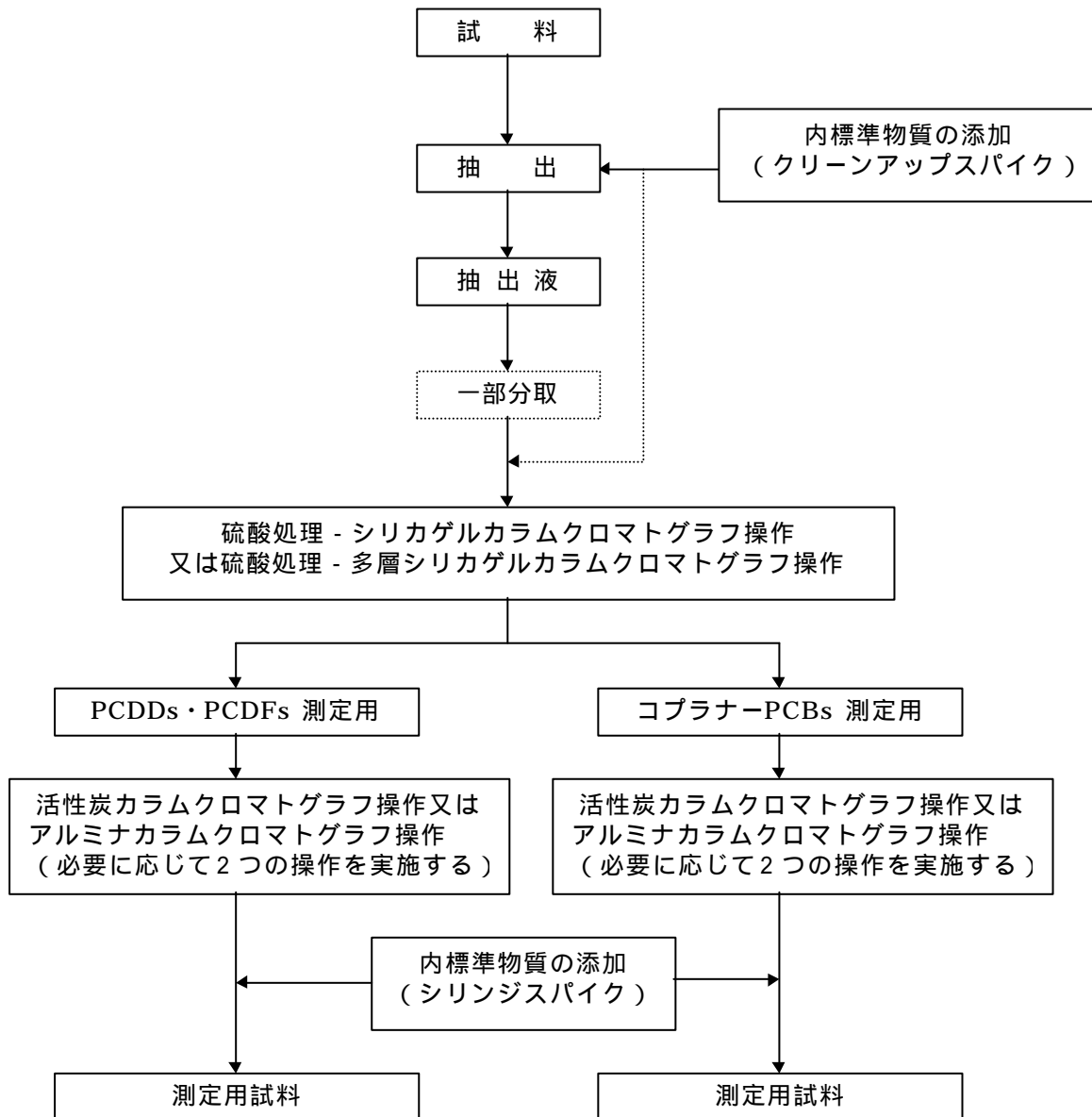


図 - 2 試料の前処理から測定までのフローの例

## 5.2 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。使用に先立って確認試験を行うこと<sup>(2)</sup>。

- (1) 水：JIS K 0557 に規定する A4(又は A3)の水。
- (2) 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。
- (3) アセトン：JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (4) ヘキサン：JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (5) トルエン：JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (6) 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。
- (7) 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。
- (8) デカン：測定に支障のない品質のもの。
- (9) イソオクタン：測定に支障のない品質のもの。
- (10) ノナン：測定に支障のない品質のもの。
- (11) 硫酸：JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (12) 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。
- (13) 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。
- (14) 硝酸銀：JIS K 8550 に規定するもの、又は同等の品質のもの。
- (15) 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。
- (16) ヘキサン洗浄水：(1)の水を(4)のヘキサンで十分洗浄したもの。
- (17) ジクロロメタン(25vol%)を含むヘキサン溶液：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。
- (18) ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン溶液：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。
- (19) ジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液：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。
- (20) ジクロロメタン(5vol%)を含むヘキサン溶液：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。
- (21) シリカゲル：カラムクロマトグラフ用シリカゲル (63~212 $\mu$ m)、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。適量をビーカーなど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、デシケーター内で約 30 分間放冷する。洗浄・乾燥後、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) 水酸化カリウム(2mass%)シリカゲル：(21)のシリカゲル 100g に対して、(13)の水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液(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。
- (23) 硫酸(22mass%)シリカゲル：(21)のシリカゲル 100g に対して、(11)の硫酸 28.2g 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。
- (24) 硫酸(44mass%)シリカゲル：(21)のシリカゲル 100g に対して、(11)の硫酸 78.6g 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。
- (25) 硝酸銀(10mass%)シリカゲル：(21)のシリカゲル 100g に対して、(14)の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液(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。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。

- (26) 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 )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、又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、デシケーター内で約 30 分間の放冷後、密閉できる試薬ビンに保存する。活性化後は、速やかに使用する。
- (27) 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。
- (28) 活性炭シリカゲル：活性炭を含浸させたシリカゲル(活性炭埋蔵シリカゲル)。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、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保存する。
- (29) 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。
- (30) 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 - 2 に示す。
- (31) 内標準物質：すべての炭素又は塩素原子が  $^{13}\text{C}$  又は  $^{37}\text{Cl}$  でラベルされた PCDDs、PCDFs 及びコプラナーPCBs のうち適正な種類及び濃度のものを用いる。表 - 3 に内標準物質を示す。内標準物質には、以下の 2 種類があり、それぞれ別の異性体を用いる。
- 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 及びコプラナー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。クリーンアップスパイク用として、表 - 3 の標準物質のそれぞれラベルされた内標準物質を用いる。アセト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/MS 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<sup>(3)</sup>又はトルエン溶液のものを添加する。
- (32) 検量線作成用標準液：(30)の標準物質と(31)の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 GC/MS の検出下限の 3 倍程度の低濃度から 6 段階程度をノナン<sup>(3)</sup>で希釈して調製する。検量線作成用標準液の調製例を表 - 4 に示す。
- (33) 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、さらにジクロロメタンでソックスレー抽出器を用いて、予備洗浄するか、又は 450 で数時間加熱処理し用いる。

注(2) 精製により PCDDs・PCDFs 及びコプラナー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されれば使用できる。

注(3) デカン又はイソオクタンでもよい。

表 -2 測定に用いる標準物質

塩素置換体		PCDDs	PCDFs	
P C D D s · P C D F s	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	
	* コ プ ラ ナ   P C B s	四塩素化物	3,3',4,4'-TeCB(#77)**	
			3,4,4',5'-TeCB(#81)**	
		五塩素化物	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)**				
六塩素化物		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)**			
七塩素化物	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)***			

注\* ( )内の数値は、IUPAC No.を示す。

注\*\* ノンオルト体を示す。

注\*\*\* モノオルト体を示す。

表 - 3 内標準物質

塩素置換体		PCDDs	PCDFs
P C D D s ・ P C D F s	四塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD $^{12}\text{C}_6$ $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,6,8-TeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF $^{12}\text{C}_6$ $^{13}\text{C}_6$ -2,3,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-TeCDF
	五塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF $^{12}\text{C}_6$ $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,7,8-PeCDF
	六塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{12}\text{C}_6$ $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
	七塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{12}\text{C}_6$ $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
	八塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF
* コ プ ラ ナ ー P C B s	四塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TeCB(#52)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB(#70)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB(#81)	
	五塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB(#114)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB(#118)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB(#123)	
	六塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB(#126)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	
	七塩素化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)			

注\* ( )内の数値は、IUPAC No. を示す。

表 - 4 検量線作成用標準液の調製例

標準物質	濃度(ng/mL)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
2,3,7,8-TeCDD 1,2,3,7,8-PeCDD	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	1.0	5.0	25	100	500
OCDD	2.0	10	50	200	1000
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-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
OCDF	2.0	10	50	200	1000
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	200	200	200	200	200
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	200	200	200	200	200
3,3',4,4'-TeCB(#77) 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',5'-HxCB(#156) 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) 2,3',4,4',5'-HxCB(#167) 3,3',4,4',5'-HxCB(#169) 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	1.0	5.0	25	100	500
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB(#77) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB(#81) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB(#105) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB(#114) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB(#118) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB(#123) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB(#126) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	100	100	100	100	100

注) 別途、この標準液の中にシリジンスパイク用内標準物質を添加する。

### 5.3. 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、ジクロロメタン）で十分洗浄し、さらに、450 で数時間加熱処理し用いるとよい。操作ブランク試験により測定に支障がないことを確認した上で用いる。

#### (1) 抽出用器具

- a) 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品質のもの。
- b) 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品質のもので、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。
- c) ロータリーエバポレーター
- d) 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がよい。
- e) 電気炉：セラミック製品（主に GC/MS のイオン源部品など）を加熱処理する。1,000 程度で連続使用可能なものがよい。

#### (2) 精製用器具

- a) カラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のカラムクロマトグラフ管、内径 12～15mm、長さ 300mm のカラムクロマトグラフ管又は内径 10mm、長さ 100mm のカラムクロマトグラフ管。

#### (3) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

##### a) ガスクロマトグラフ(GC)

試料導入部：スプリットレス又はオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

カラム：内径 0.25～0.32mm、長さ 25～60m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム<sup>(4)</sup>。

PCDDs 及び PCDFs の測定では、2,3,7,8-位塩素置換異性体を含む全ての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの各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を使用する。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。

コプラナーPCBs の測定では、12 種類全ての異性体について、それぞれ分離が良好で、それらの各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を使用する。

##### キャリアーガス

純度 99.999% 以上の高純度ヘリウム。

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できるような昇温プログラムが可能なもの。

##### b) 質量分析計(MS)

方式：二重収束方式

分解能：10,000 以上。ただし、内標準物質として  $^{13}\text{C}_{12}$ -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。

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

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

イオン源温度：250～340

イオン化電流：500～1000  $\mu\text{A}$

電子加速電圧：30～70V

イオン加速電圧：5～10kV

注(4) PCDDs・PCDFs 測定用のカラムとしては、SP-2331(スペルコ社製)、HP-5(HP 社製)、

DB-17(J&W 社製)、CP-Sil88(クロムパック社製)などがあり、コプラナーPCBs 測定用としては、DB-5MS(J&W 社製)、HT-8(SGE 社製)などがある。

## 5.4 抽出操作

### (1) 底質試料の前処理

実験室に持ち帰った試料は、汚染を受けないような状態で風乾する<sup>(5)</sup>。乾燥後、孔径 2mm のふるいを通し、さらに磁性乳鉢、ブレンダーなどで粉碎均一化する。これをデシケーター内で十分乾燥させる。

注(5) 風乾の操作においては、試料中のダイオキシン類の拡散や外部からの汚染を最小限に抑えるよう注意深く行う。

### (2) 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<sup>(6)</sup>を一定量添加する。添加量は、通常、四から七塩素化物では 0.4~2ng、八塩素化物では 0.8~4ng、コプラナーPCBs では 0.4~2ng である。試料中の PCDDs・PCDFs 又はコプラナー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、この範囲を超えて添加してもよい。

ただし、試料中の PCDDs・PCDFs 又はコプラナー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、その約 1/2 を正確に分取してから<sup>(7)</sup>、クリーンアップスパイク用内標準物質を添加する。

注(6) 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-位塩素置換異性体 17 種類、コプラナー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異性体を用いるが、内標準物質によっては、GC/MS 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・確認をしておく。表 - 2 にダイオキシン類の内標準物質の例を示す。

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(7) 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。

### (3) 抽出

10~50g 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<sup>(8)(9)</sup>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て一定量とする。

注(8) 硫黄分を除去するため、抽出液中に銅粉又は銅チップを入れておく。

注(9) 次の 2 方法を用いることもできる。

#### (A) 湿泥 - ヘキサン抽出法

試料を孔径 2mm のふるいに通し、十分混合した後 10~50g (乾燥重量当りに換算して) をフラスコにはかり取り、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 (おおむね湿重量当たりの 2 倍程度の容量) 入れ、1 夜室温で放置する。これをガラス繊維ろ紙でろ過し、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 10 分間 3 回振とう抽出を行う。ヘキサン溶液中の水分を硫酸ナトリウムで除去した後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する。



## (B) 湿泥 - ソックスレー抽出法

試料を孔径 2mm のふるいを通し、十分混合した後 10～50g (乾燥重量当りに換算して) 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。

## 5.5 クリーンアップ

(1) 硫酸処理 - シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作  
硫酸処理 - シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりに、硫酸処理 - 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。

### a) 硫酸処理

5.4 によって得られた抽出液の適量を分取して<sup>(10)</sup>、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<sup>(11)</sup>、約 500  $\mu$ L とする。

この溶液を分液ロート (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<sup>(12)</sup>。

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、ロータリーエバポレーターで約 2mL に濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作に供する。

注(10) 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(11) 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(12) 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、必ず手袋やマスクなど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操作<sup>(13)</sup>

内径 10mm、長さ 300mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、ヘキサン 10mL で管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。シリカゲル 3g をヘキサン 10mL 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 10mm 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 50mL を流速 2.5mL/min で流し、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、5.5(1)a) で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1mL 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 150mL 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 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる<sup>(14)</sup>。

溶出液をロータリーエバポレーターで約 2mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作

又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。

注(13) 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(塩酸処理した銅線を細かく切ったもの)をカラムに詰めて、試料液を通過させる。

注(14) カラムクロマトグラフ操作における PCDDs・PCDFs 及びコプラナーPCBs の溶出条件は、フライアッシュの抽出液など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操作

内径 12~15mm、長さ 300mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、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、硫酸シリカゲル(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、硫酸ナトリウム 6g 及び銅粉又は銅チップ 1g を順次充てんする<sup>(15)</sup>。このカラムの一例を図 - 3 に示す。

ヘキサン 50mL を流速 2.5mL/min で流し、充てん物を洗浄し、液面を銅粉の上面まで下げる。

5.5(1)a)で調製した溶液をカラムに静かに移し入れ、ヘキサン 1mL で数回洗い込み、液面を銅粉面まで下げる。

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。

ヘキサン 120mL 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 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる<sup>(14)</sup>。

溶出液をロータリーエバポレーターで約 2mL に濃縮し、活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作に供する。

注(15) 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、試料によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管の代わりに硫酸(22mass%)シリカゲルカラムクロマトグラフ管を用いてもよい。硝酸銀(10mass%)シリカゲルは特に硫黄分が多い試料に対して用いると効果的である。

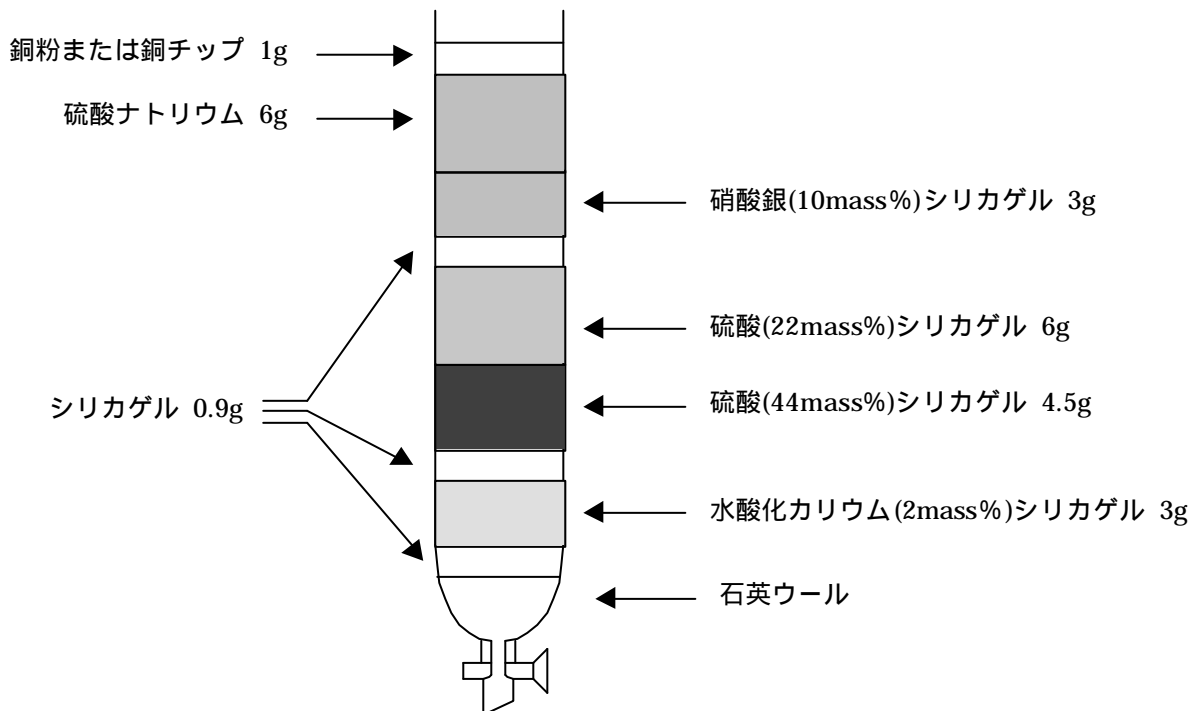


図 - 3 多層シリカゲルカラムの例

## (2) 活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作

5.5(1)で調製した試験溶液に対して活性炭カラムクロマトグラフ操作又はアルミナカラムクロマトグラフ操作を行う。試料を更に精製する目的で、アルミナカラムクロマトグラフ操作を行った試料に対して活性炭カラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。

### a) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

内径 10mm、長さ 100mm 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 3g、あらかじめトルエンで洗浄した活性炭シリカゲルを 1g、硫酸ナトリウム 3g を積層して充てんする。ヘキサンを流下させてカラム内をヘキサンの置換する。

5.5(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、ジクロロメタン(25vol%)を含むヘキサン溶液 150~200mL 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 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させる。この第 1 画分にはノンオルト以外の PCBs が含まれる。

次いで、トルエン 200mL で溶出する。この第 2 画分には PCDDs・PCDFs 及びノンオルト PCBs が含まれる。

第 1 画分をロータリーエバポレーターで約 5mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後<sup>(11)</sup>、シリンジスパイク用内標準物質<sup>(16)</sup>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<sup>(3)</sup>を加え、一定量(20~100 µL)にしたものを、GC/MS 分析用溶液とする。

トルエン溶離液(第 2 画分)をロータリーエバポレーターで約 5mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後<sup>(11)</sup>、シリンジスパイク用内標準物質<sup>(16)</sup>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<sup>(3)</sup>を加え、一定量(20~100 µL)にしたものを、GC/MS 分析用溶液とする。

第 1 画分と第 2 画分の濃縮液の一部を正確に分取混合してコプラナーPCBs 用測定試料とする。第 2 画分の濃縮液の一部を分取して PCDDs・PCDFs 測定試料とする。

注(16) 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 種類使用する。

### b) アルミナカラムクロマトグラフ操作

5.5(1)で調製した試料を 2 分割し、PCDDs・PCDFs とコプラナーPCBs 用測定試料をそれぞれ調製する。

#### PCDDs・PCDFs 用測定試料

) 内径 10mm、長さ 300mm 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、ヘキサン 10mL で管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。アルミナ<sup>(17)</sup> 10g をヘキサン 10mL 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 10mm 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 200mL を流速 2.5mL/min で流し、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。

) で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1mL で数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム面まで下げる。ジクロロメタン(2vol%)を含むヘキサン溶液 100mL 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 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させ、第 1 画分を得る<sup>(14)</sup>。この画分は測定が終了するまで保管する。

) さらに、ジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液 150mL を流速 2.5mL/min で流し、第 2 画分を得る<sup>(14)</sup>。

) 第 2 画分をロータリーエバポレーターで約 5mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後<sup>(11)</sup>、シリンジスパイク用内標準物質<sup>(16)</sup>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<sup>(3)</sup>を加え、一定量(20~100 µL)にしたものを、GC/MS 分析用溶液とする。

#### コブラナー-PCBs 用測定試料

) 内径 10mm、長さ 300mm 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、ヘキサン 10mL で管内を洗浄し、石英ウール上部までヘキサンを残す。アルミナ<sup>(17)</sup> 10g をヘキサン 10mL 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 10mm 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 200mL を流速 2.5mL/min で流し、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。

) で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、ヘキサン 1mL 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 40mL 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 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) の速度で展開溶出させ、鎖状炭化水素などを溶出させる<sup>(14)</sup>。

) ジクロロメタン(5vol%)を含むヘキサン溶液 120mL を約 2.5mL/min (毎秒 1 滴程度) で流し、第 1 画分を得る。第 1 画分にコブラナー-PCBs が含まれる<sup>(14)</sup>。

) 更にジクロロメタン(50vol%)を含むヘキサン溶液 150mL を流速 2.5mL/min で流し、第 2 画分を得る。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。

) 第 1 画分をロータリーエバポレーターで約 5mL に濃縮し、更に窒素気流により溶媒を揮散除去した後<sup>(11)</sup>、シリンジスパイク用内標準物質<sup>(16)</sup> 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<sup>(3)</sup>を加え、一定量(20~100 µL)にしたものを、GC/MS 分析用溶液とする。

注(17) 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 などが第 1 画分に溶出する。また、八塩化物がジクロロメタン(50 vol%)を含むヘキサン溶液の規定量では第 2 画分に溶出しない場合もあるため、フライアッシュの抽出液などを用いた分画試験で活性度を確認する。

## 5.6 測定

### (1) GC/MS の分析条件の設定と機器の調整

GC/MS 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)

測定対象物質：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

内径：0.32mm、長さ：60m、液相膜厚 0.2 µm

カラム温度：100 (1.5min) (20 /min)

180 (3 /min) 260 (25min)

注入口温度：260

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

測定対象物質：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

内径：0.32mm、長さ：60m、液相膜厚 0.2 µm

カラム温度：100 (1.5min) (20 /min)

210 (3 /min) 260 (25min)

注入口温度：260

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

測定対象物質：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

内径：0.32mm, 長さ：30m, 液相膜厚 0.15 μm

カラム温度：100 (1.5min) (20 /min)

200 (10 /min) 280 (5min)

注入口温度：280

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

測定対象物質：コプラナーPCBs

使用カラム：DB-5MS, HT-8

内径：0.32mm, 長さ：60m, 液相膜厚 0.25 μm

カラム温度：150 (1min) (20 /min) 180

(2 /min) 245 (3min) (6 /min) 290 (10min)

注入口温度：280

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

#### b) 質量分析計 (MS)

分解能：10,000 以上(10%谷)

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

電子加速電圧：30 ~ 70V

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：試料及び内標準物質の各塩素化物ごとに 2 つ以上のモニターイオンとロックマス用の質量数を設定する<sup>(18)</sup>。設定質量数の例を表 - 5 に示す。

注(18) 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 秒程度であるが、ピークを構成するデータポイントを確保するためには SIM 法における周期は最大でも 1 秒以下にしなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求する感度との兼ね合いになるので、十分検討した上で、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、この場合には各グループ毎に、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 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(10,000 以上、10%谷)など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 10,000 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。

#### d) SIM 測定

GC/MS を所定の条件に設定する。

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。

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。

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<sup>(19)</sup>。

表 - 5 設定質量数(モニターイオン)\*の例。

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
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDDs	331.9368	333.9339	
<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -PeCDDs	327.8847		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDDs		435.8169	437.8140
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD		469.7779	471.7750
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDFs	315.9419	317.9389	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDFs		351.9000	353.8970
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDFs		385.8610	387.8580
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDFs		419.8220	421.8191
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -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
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCBs	301.9626	303.9597	305.9567
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCBs	335.9237	337.9207	339.9178
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCBs	369.8847	371.8817	373.8788
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCBs	403.8457	405.8428	407.8398
質量校正用 標準物質(PFK)	PCDDs 及び PCDFs 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) コプラナーPCBs 304.9824 330.9792 380.9760		

\* : 質量数は、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。

\*\* : 試料中の PCBs 濃度が高い場合、この質量数は妨害を受ける可能性があるため注意が必要である。

注(19) 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が波を打つなどの変動があった場合で、特に測定対象成分の出現位置においてこの現象が認められた場合には、正確にピークを捕らえ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。

(2) 検量線

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/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。

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つの質量数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比とほぼ一致することを確認する。

c) 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、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度(RRFcs)を算出する。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-6に示す。

表-6 標準物質と内標準物質の対応例

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	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD
2,3,7,8-TeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF
1,2,3,7,8-PeCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD
1,2,3,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF
2,3,4,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF
3,3',4,4'-TeCB(#77)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB(#77)
3,4,4',5'-TeCB(#81)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB(#81)
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)
2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)
3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)
2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)

RRFcsは、式(1)によって各濃度ごとに求めたものを平均する。この場合、データの変動係数が5%以内でなければならない。また、最小二乗法で一次回帰直線を求め、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回帰式の切片がほぼ0でなければならない。

$$RRFcs = \frac{Qcs}{Qs} \times \frac{As}{Acs} \dots\dots\dots (1)$$

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

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

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)を式(2)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-7に示す。

$$RRFrs = \frac{Qrs}{Qcs} \times \frac{Acs}{Ars} \dots\dots\dots(2)$$

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

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-7 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
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-TeCDD 又は <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,3,6,8-TeCDF
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7-HxCDD 又は <sup>12</sup> C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB(#77) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB(#81) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB(#105) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB(#114) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB(#118) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB(#123) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB(#126) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5,5'-HxCB(#167) <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,2',5,5'-TeCB(#52) 又は <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,5'-TeCB(#70)
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	

(3) 試料の測定

a) 検量線の確認



検量線作成用標準液を 5.6(1)d)の SIM 測定操作に従って測定し、5.6(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。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、5.6(2)で求めた検量線作成時の相対感度 ( RRFcs 及び RRFrs ) に対して、 $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、これを超えて感度が変動する場合は、その原因を取り除き、再測定を行う。

#### b) 試料の測定

5.5 で調製した GC/MS 測定用試料を 5.6(1)d)の SIM 測定操作に従って測定し、各塩素化物の質量数についてクロマトグラムを得る<sup>(20)</sup>。

#### c) 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、5.6(1)d)の SIM 測定操作に従って測定し、5.6(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 a)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。

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、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

**注(20)** 底質試料の場合、同族体・異性体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レスポンスを超えないように注意する(特にOCDD)。

### 5.7 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。

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。

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など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。

#### (2) PCDDs・PCDFs 及びコプラナー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-8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 $\pm 15\%$ 以内(検出下限の3倍以下の濃度では $\pm 25\%$ )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、文献などを参考にして行う。

**b) 2,3,7,8-位塩素置換異性体の同定**

同定された PCDDs・PCDFs の中の 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PCBs の同定**

コプラナーPCBs 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同様であり、表 - 8 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(検出下限の 3 倍以下の濃度では ±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。

**表 - 8 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数の存在比を 100 として示してある。

塩素置換体	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 及びコプラナーPCBs の定量**

**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PCB 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、内標準法で式(3)によって求める。他の異性体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 - 9 に示す。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \dots \dots \dots (3)$$

- ここに、 Qi : 抽出液全量中の異性体の量(pg)
- Ai : クロマトグラム上の異性体のピーク面積
- 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<sup>(21)</sup>(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<sup>(22)</sup>

注(21) 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(22) 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体については、各塩素化物毎に 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 - 9 測定対象物質、標準物質及びクリーンアップスパイク内標準物質の対応例

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	2,3,7,8-TeCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDD
その他の TeCDD		
2,3,7,8-TeCDF	2,3,7,8-TeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-TeCDF
その他の TeCDF		
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-PeCDD
その他の PeCDD		
1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,4,7,8-PeCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-PeCDF
2,3,4,7,8-PeCDF		
その他の PeCDF		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDD
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDD
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDD
その他の HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD ~ 1,2,3,7,8,9-HxCDD の相対感度の平均	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-HxCDF
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-HxCDF
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-HxCDF
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-HxCDF
その他の HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF ~ 2,3,4,6,7,8-HxCDF の相対感度の平均	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
その他の HpCDD		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
その他の HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF と 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF の相対感度の平均	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -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-OCDF	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF
3,3',4,4'-TeCB(#77)	3,3',4,4'-TeCB(#77)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4'-TeCB(#77)
3,4,4',5'-TeCB(#81)	3,4,4',5'-TeCB(#81)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,4,4',5'-TeCB(#81)
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)
2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)	2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3',4,4',5',5'-HxCB(#167)
3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)	3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -3,3',4,4',5',5'-HxCB(#169)
2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)	2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,3',4,4',5',5'-HpCB(#189)

## b) 濃度の算出

得られた各異性体の量から、試料中の濃度を式(4)によって算出し、特に指定がない場合は 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。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \dots\dots\dots(4)$$

ここに、 $C_i$  : 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)  
 $Q_t$  : 空試験での異性体の量 (pg)  
 $W$  : 試料採取量 (乾燥重量) (g)

## 5.8 検出下限及び定量下限

### (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、コプラナーPCB で 0.2 ~ 1.0pg 含む) の検量線作成用標準液を GC/MS で測定し、各 2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式(5)によって標準偏差を求め、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。

ここで得られた装置の検出下限が、四塩素化物及び五塩素化物で 0.1pg、六塩素化物及び七塩素化物で 0.2pg、八塩素化物で 0.5pg、コプラナーPCB で 0.2pg より大きいときには、器具、機器などをチェックして、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/MS の状態など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/MS や測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

$$s = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots(5)$$

ここに、 $s$  : 標準偏差  
 $X_i$  : 個々の測定値 (pg)  
 $\bar{X}$  : 測定値の平均値 (pg)  
 $n$  : 測定回数

### (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を濃縮した抽出液に式(6)により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/MS 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式(5)によって求め、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。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \dots\dots\dots(6)$$

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 ( $\mu$ L)  
 $v_i$  : GC/MS 注入量 ( $\mu$ L)

さらに、式(7)及び(8)によって試料における検出下限及び定量下限を算出する。

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

合などには必ず確認する。

試料における検出下限及び定量下限は、試料採取量などにより、異なってくるため、各試料ごとに求める。

$$C_{DL} = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{W} \dots\dots\dots(7)$$

$$C_{QL} = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{W} \dots\dots\dots(8)$$

ここに、 $C_{DL}$ ：試料における検出下限 (pg/g)

$C_{QL}$ ：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/MS 注入量 (μL)

$v$ ：測定用試料の液量 (μL)

W：試料採取量 (g)

$V_E$ ：抽出液量 (mL)

$V'_E$ ：抽出液の分取量 (mL)

### (3) 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、少なくとも 2,3,7,8-位塩素置換異性体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、検出下限及び定量下限を次のように確認する。

まず、対象とする 2,3,7,8-位塩素置換異性体の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、試料測定時の検出下限とする。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とする。

ここで算出されたそれぞれの値は、測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。それぞれの値が測定方法の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、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。

### (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)を用いて式(9)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。

$$Rc = \frac{Acsi}{Arsi} \times \frac{Qrsi}{RRFrs} \times \frac{100}{Qcsi} \dots\dots\dots(9)$$

ここに、 $Rc$ ：クリーンアップ回収率(%)

Acsi：クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Arsi：対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Qrsi：対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (pg)

RRFrs：対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度

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<sup>(23)</sup> (pg)

注(23) 内標準物質添加後の分取・分割の補正をする。

## 5.9 結果の報告

### (1) 結果の表示方法

#### a) PCDDs・PCDFs

PCDDs・PCDFs 濃度の測定結果には、2,3,7,8-位塩素置換の各異性体の濃度<sup>(24)</sup>、四塩素化物から八塩素化物(TeCDDs～OCDD 及び TeCDFs～OCDF)の同族体濃度、それらの総和を記載する。

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以上定量下限未満のものは、定量下限以上の値と同等の精度が保証できない値であることがわかるような表示方法(例えば、括弧付きにするなど)で記載する。試料における検出下限未満のものは、検出下限未満であったことがわかるように記載する。

各同族体濃度及びそれらの総和は、検出された異性体の濃度で算出する。

これらの表示方法は表 - 10 のとおりとし、試料における検出下限及び定量下限も明記する。また、5.9(3)の毒性等量(TEQ 濃度)を求めて結果をまとめる場合には、表 - 12 を参考にするとよい。

注(24) 汚染源を推定する場合など、必要に応じて、1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD、1,2,7,8-TeCDF などの異性体の濃度も定量し記載する。

#### b) コプラナーPCBs

コプラナーPCBs 濃度の測定結果には、各異性体の濃度とそれらの総和を a)と同様に記載する。表示方法は表 - 11 のとおりとし、試料における検出下限及び定量下限も明記する。また、5.9(3)の毒性等量(TEQ 濃度)を求めて結果をまとめる場合には、表 - 12 を参考にするとよい。

### (2) 濃度の単位

PCDDs・PCDFs 及びコプラナーPCBs の実測値は、乾燥重量当たりの pg/g で表示する。

### (3) 毒性等量(TEQ)への換算

定量された PCDDs・PCDFs 及びコプラナーPCBs の濃度を毒性等量に換算する場合は、測定濃度に毒性等価係数(TEF,2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)を乗じて pg-TEQ/g として表示する。

#### a) 毒性等価係数(TEF)

PCDDs・PCDFs については表 - 13 に、コプラナーPCBs については表 - 14 に、それぞれ示す TEF を使用して毒性等量を求める(WHO-TEF(1998)を採用)。

#### b) 毒性等量(TEQ)の算出

各異性体の毒性等量を算出し、その合計を毒性等量とする。その算出方法は、次のとおりとする。

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その値を用い、検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて各異性体の毒性等量を算出し、それらを合計して、毒性等量を算出する。

定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満検出下限以上の値と検出下限未満のものは 0 (ゼロ)として各異性体の毒性等量を算出し、それらを合計して毒性等量を算出する。

(4) 数値の取り扱い

濃度の表示における数値の取り扱いは、次による。

- a) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表し、検出下限未満の場合には検出下限未満であったことを表示する。ただし、試料における検出下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- b) 検出下限については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 1 桁として表示する。
- c) 毒性等量の算出に当たっては、各異性体の毒性等量を計算し、その合計の値をもって有効数字 2 桁で a)と同様に数値を丸める。つまり、個々の異性体の毒性等量については丸めの操作は行わない。

表 -10 PCDDs・PCDFs の同族体及び異性体の表示方法

塩素置換体	PCDDs		PCDFs	
	同族体	異性体	同族体	異性体
四塩素化物	TeCDDs	2,3,7,8- その他	TeCDFs	2,3,7,8- その他
五塩素化物	PeCDDs	1,2,3,7,8- その他	PeCDFs	1,2,3,7,8- 2,3,4,7,8- その他
六塩素化物	HxCDDs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9- その他	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- その他
七塩素化物	HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8- その他	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8- 1,2,3,4,7,8,9- その他
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 -11 コプラナーPCBs の異性体の表示方法

塩素置換体	ノンオルト体	モノオルト体
四塩素化物 (TeCB)	3,3',4,4'-(#77) 3,4,4',5'-(#81)	
五塩素化物 (PeCB)	3,3',4,4',5'-(#126)	2,3,3',4,4'-(#105) 2,3,4,4',5'-(#114) 2,3',4,4',5'-(#118) 2',3,4,4',5'-(#123)
六塩素化物 (HxCB)	3,3',4,4',5,5'-(#169)	2,3,3',4,4',5'-(#156) 2,3,3',4,4',5'-(#157) 2,3',4,4',5,5'-(#167)
七塩素化物 (HpCB)		2,3,3',4,4',5,5'-(#189)
	全ノンオルト体	全モノオルト体
	全コプラナーPCBs	

表 -12 ダイオキシン類 測定分析結果の表記例 .WHO-TEF(1998)

化合物の名称など	実測濃度 (pg/g-dry)	試料における 定量下限値 (pg/g-dry)	試料における 検出下限値 (pg/g-dry)	毒性等量 (pg-TEQ/g-dry)		
P C C D S	(1,3,6,8-TeCDD)*			-	-	-
	(1,3,7,9-TeCDD)*			-	-	-
	2,3,7,8-TeCDD			× 1		
	TeCDDs				-	-
	1,2,3,7,8-PeCDD			× 1		
	PeCDDs				-	-
	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		
	HxCDDs				-	-
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD			× 0.01		
	HpCDDs				-	-
	OCDD			× 0.0001		
	Total PCDDs		-	-	-	
P C D F S	(1,2,7,8-TeCDF)*			-	-	-
	2,3,7,8-TeCDF			× 0.1		
	TeCDFs				-	-
	1,2,3,7,8-PeCDF			× 0.05		
	2,3,4,7,8-PeCDF			× 0.5		
	PeCDFs				-	-
	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		
	HxCDFs				-	-
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF			× 0.01		
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			× 0.01		
	HpCDFs				-	-
OCDF			× 0.0001			
Total PCDFs		-	-	-		
Total PCDDs + Total PCDFs			-	-	-	
C o P C B S	3,3',4,4'-TeCB # 77			× 0.0001		
	3,4,4',5'-TeCB # 81			× 0.0001		
	3,3',4,4',5'-PeCB #126			× 0.1		
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169			× 0.01		
	Non-ortho CBs	-	-	-		
	2,3,3',4,4'-PeCB #105			× 0.0001		
	2,3,4,4',5'-PeCB #114			× 0.0005		
	2,3',4,4',5'-PeCB #118			× 0.0001		
	2',3,4,4',5'-PeCB #123			× 0.0001		
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #156			× 0.0005		
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157			× 0.0005		
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167			× 0.00001		
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189			× 0.0001		
	Mono-ortho CBs	-	-	-		
Total Coplanar CBs		-	-	-		
ダイオキシン類			-	-	-	

備考 1. 実測濃度中の括弧付の数値は、検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。  
 2. 実測濃度中の "N.D." は、検出下限未満であることを示す。  
 3. 毒性等価係数は、WHO-TEF(1998)を適用した。  
 4. 毒性等量は、検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 の値を用いて算出したもの、定量下限未満のものは 0 (ゼロ) として算出したものである。  
 \* :これら 3 化合物に関しては、必要であれば表示する。



表 -13 PCDDs・PCDFs の毒性等価係数

異性体		WHO-TEF(1998)
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	0.0001
	その他	0
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-TeCDF	0.5
	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	0.0001
	その他	0

表 -14 コプラナー-PCBs の毒性等価係数

異性体		WHO-TEF(1998)
ノンオルト体	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.0001
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01
モノオルト体	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.0001
	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001

## 6. 測定精度の管理

ダイオキシン類の測定は、極めて低濃度の測定であるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。測定精度の管理は、次による。

### 6.1 測定データの信頼性の確保

#### (1) 内標準物質の回収率

5.8(4)による。

#### (2) 検出下限及び定量下限の確認

##### a) 装置の検出下限及び定量下限

5.8(1)による。

##### b) 測定方法の検出下限及び定量下限

5.8(2)による。

##### c) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

5.8(3)による。

#### (3) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、試料の前処理及び GC/MS への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うもので、試料の前処理に用いるのと同じ試薬を同じ量用いて前処理操作及び GC/MS 測定を試料と同様に行う。

操作ブランク試験は、特に断らない限り試料数の 10% 程度の頻度で行わなければならない。

備考 操作ブランク試験値が大きいと測定方法の検出下限及び定量下限が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、操作ブランク試験値は極力低減を図らなければならない。そのため、必要に応じてクリーンドラフトの中で前処理操作を行うことが望ましい。

#### (4) 二重測定

前処理操作及び GC/MS 測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換の各異性体(17 異性体)及びコプラナーPCBs の検出下限の 3 倍以上の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の  $\pm 30\%$  以内であることを確認する。

差が大きい場合には、測定操作を細かく確認して原因を究明し、改善した後、再度測定を行う。

二重測定は、特に断らない限り試料数の 10% 程度の頻度で行わなければならない。

#### (5) 標準物質

測定値は、採取試料と標準物質の測定結果を比較することによって得られるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準物質を用いる必要がある。また、これらの標準溶液は、溶媒の揮散などによって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所にて保管し、厳重な管理下で保管する。

### 6.2 測定操作における留意事項

(1) 試料の採取：試料の採取においては、次の点に注意する。

a) 採泥器、試料容器の準備と保管：使用する採泥器、試料容器は、十分に洗浄を行ってから使用する。また、洗浄後、外部からの汚染を受けないよう保管する。

b) 試料の保管・運搬：採取後の試料は、外部からの混入や分解などを防ぐため、密封・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。また、測定に用いた試料の残りを長期間保存する場合は凍結保

存する。

- c) 試料の代表性の確保：目的とする調査対象に対して代表試料の採取が適切に行われなければならない。

(2) 前処理操作：前処理操作においては、次の点に注意する。

- a) 試料からの抽出：試料からの抽出には、次の点に注意する。

ソックスレー抽出においては、抽出を行う円筒ろ紙は十分に乾いていることを確認する。

液 - 液抽出においては、目的の溶媒層への抽出が十分に行なわれるように溶媒の選択や抽出条件を確認する。

- b) 硫酸処理 - シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

硫酸処理においては、抽出液の着色がうすくなったことを確認する。

カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類および量によって異なるので、あらかじめフライアッシュ抽出液のように全異性体が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

- c) アルミナカラムクロマトグラフ操作：アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存状態および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、PCDDs・PCDFs の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF などが第 1 画分に溶出したり、八塩素化物がジクロロメタン (50vol%) を含むヘキサン溶液の規定量では溶出しなかったりすることがあり、コプラナーPCBs の場合、一部がヘキサン溶出画分に溶出することがあるので、あらかじめフライアッシュ抽出液のように多くの異性体が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

- d) 活性炭カラムクロマトグラフ操作：あらかじめフライアッシュ抽出液のように多くの異性体が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

(3) 同定及び定量

- a) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)：使用する GC/MS は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能のように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性などのほか、測定の実差となる干渉の有無及びその大きさ、その補正法など、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

**MS の調整**：MS に質量校正用標準物質（ペルフルオロケロセン：PFK など）を導入し、MS の質量校正用プログラムなどによってマスパターン及び分解能（10,000 以上、10% 谷）などの校正を行うとともに、装置の感度などの基本的な確認を行う。

**GC の調整**：カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などの条件を設定し、応答が安定していること、各塩素化物の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されていることなどを確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量などを適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、測定対象成分と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する。ただし、キャピラリーカラムを 300mm 程度切断（両端又は片端）することによって測定対象物質と他成分との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

**GC/MS の操作条件**：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 秒程度であるが、1つのピーク当たりの測定点を十分確保するためには選択イオン検出のサンプリングの周期は1秒以下にしなければならない。1回の測定で設定可能な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、この場合には各グループ毎に、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。

**装置の維持管理**：GC/MSの性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしてはならない。特に、GCとのインターフェイス及びイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、測定精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

- b) 装置の感度変動**：1日1回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。
- また、PCDDs・PCDFs及びコプラナーPCBの各塩素置換体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認し、この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- さらに、保持時間については、分離カラムの劣化などの場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ の範囲外、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ の範囲外）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- c) 検量線の検定**：定常的な検量線の検定は、いくつかの標準液を測定して相対感度を求め、検定用の検量線作成時に得られた相対感度と比較して行うか、検量線作成時に実試料を同時に測定して得た試料を標準試料として常に同時に測定して行う。もし、その時の相対感度が検定用の相対感度の $\pm 20\%$ 以内でなかったり、その標準試料の測定結果に誤差が生じるときには、装置の調整に問題があるので、その原因を検討し、再度検量線の検定および試料を測定する。

- (4) 異常値の取扱い**：測定機器の感度の変動が大きい、操作ブランク値が大きい、二重測定の結果が大きく異なるなどの場合には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行わなければならない。このような問題が起こると、多大な労力、時間、経費がかかるだけでなく、調査結果全体の評価に影響を及ぼすことになるため、事前の確認などを十分に行い、異常値を出さないように注意しなければならない。また、異常値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

### 6.3 精度管理に関する記録保管・報告

精度管理に関する以下の情報を記録保管し、必要があれば測定分析結果表と共に報告する。

#### (1) 現場調査

- a) 現場使用調査機材などの記録**：使用した調査機材に関する情報を記録する。

器材の名称

メーカー名

品名、型式、製造番号などの識別

#### **b) 現場調査の記録**

現場調査の担当責任者の所属及び氏名

試料採取場所：試料を採取した場所の略図、緯度経度など。

調査日時：現場調査を行った日時。

試料採取日時：各試料に関して試料を採取した日時。

採取した試料媒体

- c) 試料採取方法**：このマニュアルに準じている場合、そのマニュアルの名称と共に『マニュアルに準拠』と記載すればよい。
- d) 採取試料数**：各媒体に関する試料数。
- e) 試料採取時の写真**：印画紙の原本でなくても良い（カラーコピーあるいはデジタル画像の印刷物でもよい）。

## (2) 試料確認の記録

試料採取後、試験機関に試料が入る段階（試料の受付）における試料の確認を記録。これには次の内容が含まれていること。

- a) 試料を確認した日時
- b) 試料を確認した職員の所属と氏名：試料が搬送された手段。
- c) 試料が搬送された状態：例えば、遮光、冷蔵、冷凍などの情報。
- d) 試料の媒体：元来の試料の媒体名称。
- e) 試料の形状
- f) 試料の入っていた容器の種類・性状・サイズ
- g) 保管する場合、その保管場所・保管方法
- h) 運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製
- i) 試料の測定分析検体としての識別

## (3) 測定分析

- a) 分析室の管理記録：どのような実験室環境で測定分析が行われたかが判明するように実験室の構造などを記載した書類を保管する。また、測定分析が行われた実験室環境を客観的に判断可能な記録、例えば、使用する分析室の清浄度や温度を、測定器を用い計測し記録したものなど。
- b) 使用器具：測定分析に使用した器具（ガラス器具類など）に関して次の内容を記載する。
  - メニスカスなどに関しては誤差などに関わる性能
  - 洗浄方法などの準備方法
- c) 使用機器・装置：測定分析に使用した機器・装置（天秤、乾燥器、ロータリーエバポレーター、GC/MS など）に関して次の内容を記載する。
  - メーカー名
  - 品名、型式、製造番号などの識別
  - 仕様概略
- d) 使用試薬：使用した試薬類（各種試薬、円筒ろ紙など）に関して次の内容を記載する。
  - メーカー
  - 製品名
  - 等級
  - 精製・調整などをおこなった場合はその方法
- e) 標準物質及び内標準物質：使用した標準物質及び内標準物質に関して次の内容を記載する。
  - メーカー名
  - 製品名 (Product No. など)
  - 製造番号 (Lot No. など)
  - 希釈、混合の記録
- f) 分析前処理の記録：行われた分析実験操作に関して次の内容を記載する。
  - 試料の名称などの識別（管理番号など）
  - 各前処理工程における担当分析者の所属・氏名
  - 分析の各段階における操作日時
  - 分析に供した量とその状態（湿重量か乾燥重量か）
  - 各使用試薬の量
  - 添加した内標準物質の種類、濃度及び量
- g) GC/MS の記録
  - GC/MS 日常点検記録：GC/MS の日常点検結果（冷却水、真空ポンプ、真空度、水漏れ、オイル漏れ、振動、臭いなどの基本的な事項）の記録。

GC/MS 保守管理記録：GC/MS に関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項（修理、磁場調整など日常的には発生しない事柄）が存在すればその記録。

GC/MS 測定分析条件の記録

使用 GC カラムの記録：測定に使用した GC キャピラリーカラムに関して次の内容を記録する。メーカー名、製品名、液相の種類、カラム長さ、カラム内径、液相膜厚

GC/MS 使用状況記録：GC/MS の使用状態（各種消耗品の交換、イオン源の交換、GC カラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数など、どの様な状況で使用されたか）の記録。

MS 分解能の記録：測定時に必要な MS 分解能が得られていることを確認できる記録。

透過率の記録：設定分解能時のイオン透過率の記録。

GC 分離能の記録：測定時に必要な GC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録を使用したキャピラリーカラム毎に保管する。分離を確認する化合物の組み合わせ、分離能などに関しては測定機関内で基準を決めておくこと。この基準と共にクロマトグラムを保管すること。

GC/MS 感度の記録：測定時に目標とする検出下限値あるいは定量下限値に対して必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラムなど）。

装置の検出下限付近の濃度の標準溶液を 5 回以上測定し、その面積値の標準偏差から感度を確認する。又は、クロマトグラムから S/N 比を確認できること。ただし、各測定質量数のレスポンスデータ取り込みに関してスムージングなどの処理を行っている GC/MS の場合は、S/N 比を求めることができない。

標準物質の塩素同位体比の確認：測定した標準物質中の各化合物に関して、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定されるイオン強度比とを比較・確認できる記録。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  $\pm 15\%$  以内（検出下限の 3 倍以下の濃度では  $\pm 25\%$ ）であること。

測定順の記録（Injection List）：GC-MS による測定の順番の記録。標準溶液、ブランク、操作ブランク、試料、二重測定（同一パイアルからの GC/MS 測定）、二重測定（試料採取からの二重測定）など試料の測定順番の記録。同一の報告書に含まれない試料に関する測定が存在する場合、その測定に関しては示す必要はない。GC/MS に付属するソフトウェアから加工することなしに印刷したもの。

クロマトグラムの記録：標準溶液、最終溶媒ブランク、操作ブランク、試料のクロマトグラムの保管。測定した全ての質量数に関してクロマトグラムを保管する。

ロックマスモニターの記録：質量校正に用いるロックマスのモニタークロマトグラムの保管。ロックマスモニターのクロマトグラムは、定量するピークの出現する時間で大きな乱れがないこととする。

RRF の記録：検量線測定時の標準溶液各濃度における RRF と試料測定時の標準溶液における RRF との比較結果を保管する。検量線測定時の標準溶液各濃度における RRF の平均値  $\pm 20\%$  に試料測定時の標準溶液における RRF の値が入っていること。

標準溶液の濃度確認：複数のロットを比較し、各々の濃度が平均値との差で 5%以内であることを確認する。

#### (4) 計算

- a) 計算工程の記録：標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC/MS 測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録。
- b) 同位体比の確認記録：試料中の各化合物に関して、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定されるイオン強度比（あるいは同じ測定グループ内

で測定された標準物質の2つの質量数のイオンのピーク面積の強度比)との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていてもよい。各化合物塩素同位体比が標準物質のものとほぼ同じであり、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(検出下限の3倍以下の濃度では±25%)であること。

- c) **回収率の確認記録**：シリンジスパイクを用いて補正したクリーンアップ回収率の計算結果を確認できる記録。上記計算の工程に含まれていてもよい。回収率は17種類のPCDDs・PCDFsの各2,3,7,8-位塩素置換異性体及び12種類のコプラナーPCBsにおいて有効数字2桁で各々50～120%の範囲であること。

#### (5) ブランク試験

- a) **内標準物質に含まれる<sup>12</sup>C化合物ブランクレベルの検査記録**：使用する内標準物質中に存在する<sup>12</sup>C化合物が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録。使用する内標準物質全てについて行う。内標準物質を新たに調整した場合は新たに検査を行う。
- b) **操作ブランク試験の記録**：操作ブランク試験は、操作ブランクは試験分析検体数の10%程度の頻度で行う。

#### (6) 二重測定

- a) **二重測定**：前処理操作及びGC/MS測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換の各異性体(17異性体)及びコプラナーPCBの検出下限の3倍以上の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30%以内であること。  
二重測定は、試験分析検体数の10%程度の頻度で行う。
- b) **GC/MS 二重測定**：GC/MSによる二重測定を、分析検体数の10%程度の頻度で行う。GC/MSによる二重測定は試料媒体毎に行う必要はない(異なったどのような媒体の組み合わせでも同一のGC/MSの測定検体数の10%程度の頻度で行えばよい)。