

排水認証標準物質中ダイオキシン類 の安定性評価結果（第2回）^{注1）}

2016-12-21

1. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

在庫の模擬排水認証標準物質 JSAC 0321-2 及び日本分析化学会第 15 回ダイオキシン類分析用技能試験用試料（模擬排水）残材から、各々任意の 7 組の試料を選択した。

1 組は 3 L 瓶入り模擬排水 2 本である。

注 1：第 1 回の排水認証標準物質中ダイオキシン類の安定性試験は、排水認証標準物質 JSAC 0311 を使って行った（2005 年）。今回は模擬排水を使っての安定性試験であるが、同系統の試験とみなして、第 2 回とした。

(2) 分析と評価の対象成分

認証値に記載されたダイオキシン類(PCDDs 及び PCDFs の 17 異性体、PCDDs 及び PCDFs の同族体及び DL-PCBs の 12 異性体)を分析し、それらから計算される毒性当量(Teq DXN+DL-PCB)で安定性を評価した。

(3) 分析方法

共同実験（認証値決定時）と同等の方法とした。

(4) 分析試験所数

付与値を決めた共同実験時の結果から適切な技能を有すると思われる 7 試験所（後に 1 試験所追加）に依頼した^{注2）}。具体的には、認証共同実験に参加した試験所及び第 12 回と第 15 回ダイオキシン類分析技能試験を含む直近の技能試験で、毒性当量の z スコアがほぼ -1 から 1 の試験所とした。

注 2：図-1、図-2 に示すように、統計上また経験上 6 試験所以上の平均値は不確かさが小さいため。

図-1 は、データ数が増えると平均値の不確かさが小さくなることを示す。特に、データ数が 2 から 6 に増えることで不確かさの係数は急激に小さくなるので、平均値の信頼性が非常に向上することを示している。ISO Guide 35 などでも共同実験の最小試験所数として 6 が推奨されている。しかし、標準偏差自体の不確かさはデータ数が増えると漸減するが平均値の不確かさほど顕著ではない（数字は ISO 5725-1 からの概数）ことに留意する必要がある。

図-2 は、ある測定値（ここではダイオキシン類分析の毒性当量値）の z スコアを、データ数（試験所数）を 7（同一の試験所）とし、4 回の共同実験（技能試験を含む）についての実績を図示したものである。各試験所の値は z スコアの絶対値が ±1 の範囲でばらつくが、7 試験所の平均値のばらつきは上記の原理で小さくなり、認証値の不確かさの程度になること示している。

このように、統計の原理上・経験上から 6 試験所以上の共同実験の平均値を使って認証値と比較すれば、十分小さい不確かさで、安定性が評価できる。

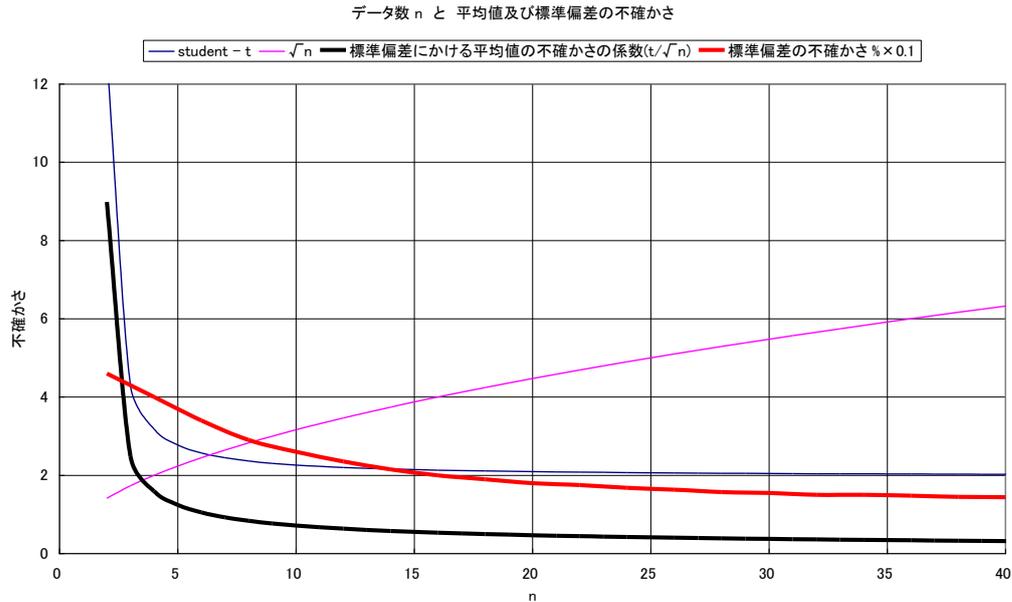


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

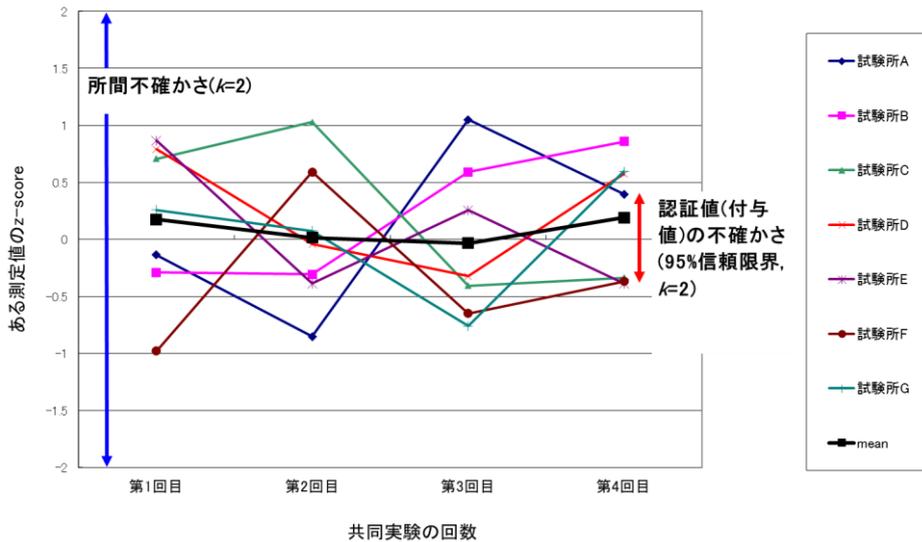


図-2 共同実験における 7 試験所の平均値

(5) 安定性の評価

異性体と同族体の数が多いため、毒性当量(TEQ DXN+DL-PCB)をもって評価の対象とした。認証値とその不確かさ及び安定性試験における付与値とその不確かさを使って下記の判定を行う。技能試験の場合は、その中央値(メディアン)とその不確かさを使った。

En の絶対値 ≤ 1 安定
 En の絶対値 > 1 不安定

但し、

$$En = (x - X) / (U_{95\% x}^2 + U_{95\% X}^2)^{0.5}$$

ここで x : 安定性試験付与値
 X : 認証値
 $U_{95\% x}$: 安定性試験付与値の不確かさ
 $U_{95\% X}$: 認証値の不確かさ

$$\text{但し、 } U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{N}$$

ここで t : スチューデントの t

SD_R : 所間標準偏差 (表-2 では SD と表示)

N : 採用データ数 (試験所数)

U_x (安定性試験付与値の不確かさ) は必ずしも U_x (認証値の不確かさ) に等しくないので、 $U_x = U_x$ として計算したものを En' として併記し、認証値の不確かさでの安定性の確認を行った。

2. 分析試料と成分

形体 : 3 L 瓶入り模擬排水

分析対象成分 : 認証値記載の成分と毒性当量

認証値記載成分と認証値

標準物質名	元素名	認証値	不確かさ	所間標準偏差
JSAC 0321-2	表 3 及び別表 ^{注2)} 参照 (項目が多いため)			
PT15 第 15 回ダイオキシン類 分析用技能試験用試料				

注 2 : この報告書には添付していないが、必要な場合は事務局 crmpt@m1.jsac.or.jp までお問い合わせください。

3. 分析方法

1. (3) の 分析方法により、独立した前処理・分析を 2 回行い、その平均値を統計処理した。

4. 参加試験所

いであ 株式会社 環境創造研究所
株式会社 総合水研究所
株式会社 島津テクノロジー
中外テクノス 株式会社
株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
三浦工業 株式会社
日鉄住金テクノロジー 株式会社 八幡事業所
一般財団法人 上越環境科学センター

但し、上記試験所の順番と試験所番号は無関係です。

5. 試料の履歴と安定性試験評価の方法

認証標準物質 JSAC 0321-2 は同ロットの試料を用いて第 12 回ダイオキシン類技能試験を行っている。このため、認証共同実験時だけでなく技能試験時の付与値との比較での評価も行った。また、第 15 回ダイオキシン類技能試験用試料 (PT15) は、技能試験時の付与値との比較で安定性試験としての評価を行った。

表-0 安定性試験の試料、実験・試験の時期及び安定性試験の区分

標準物質名 (試料名)	共同実験又は 技能試験	認証時共同実験 又は技能試験 年月	認証日付	ミニ共同実験 年月 (注 3)	共同実 験(技能 試験)か らの経 過年数	初回安 定性試 験の区 分	追加・ 再試験 安定性 試験の 区分	固相抽 出安定 性試験 の区分
JSAC 0321-2	共同実験	2011-09/11	2012-02-22	2016-04/06	4.5	①	④	⑦
	第 12 回ダイ オキシン類 技能試験	2010-09/11	-	2016-04/06	5.5	②	⑤	⑧
PT 15	第 15 回ダイ オキシン類 技能試験	2013-09/11	-	2016-04/06	2.5	③	⑥	⑨

(注 3) 9月～10月にかけて追加追加・再試験を実施した。

6. 初回ミニ共同実験の結果

表-0の①②③について、

表-1に安定性試験時の各試験所の主な異性体の測定値と毒性当量を示す。

表-2に安定性試験時の主な異性体と毒性当量の統計指標を示す。

表-3に認証共同実験時又は技能試験時の主な異性体と毒性当量の En 数を含めた統計指標を示す。

全異性体と全同族体の各試験所の測定値及びそれらの統計指標はこの報告書には添付しない。

①②③のいずれについても、表-3に見るように、毒性当量 (TEQ DXN+DL-PCB) の En 数はいずれも-1程度であり、 En' は -2以下となった。この結果からだけみると、2.5年と5.5年経過で大差はなく、いずれも毒性当量の値は低くなったということになる。

一方、排水を使った第1回安定性試験では、12か月後の安定性が確認されている。今回の比較試験でも、表-5と図-5に見るように1年以内では不確かさの範囲内で差はないと言える。

各試験所の安定性試験時の測定値の傾向を見るため、図-1に試料 JSAC 0321-2 を横軸、試料 PT 15 を縦軸にとって毒性当量の安定性試験での各試験所の値を×印で示し、95%信頼性楕円を付記し、ユージン図として示した。

また各試験所の技能試験時の測定値を併記して、比較を行った。即ち、試料 JSAC 0321-2 は技能試験 (PT12) 時の値を、試料 PT15 については第15回技能試験 (PT15) 時の値を使ってプロットした。この二つの技能試験は別の時期に行ったものだが、いずれも試料調製直後 (5ヶ月以内) に実施している。7試験所の結果はいずれもばらつきが少ない。また、後述する固相抽出 (ダイオフロクを含む) と液液抽出の二つの方法が使われていたと思われる (当時、アンケートは実施していなかった) が、その差は見られない。

2回の技能試験には今回安定性試験に参加した7試験所がすべて参加しているが、認証共同実験には4試験所しか参加していなかった。また、図-1には表示していない。

試験所番号は、今回の安定性試験のものである。

これらの結果から下記のことがいえる。

- (1) 技能試験においては、7つの全ての試験所で、認証値・付与値からの乖離は少ない。
- (2) 安定性試験での各試験所間のばらつきは、試料 JSAC 0321-2 の共同実験での標準偏差 2.0、技能試験での NIQR 2.8 に比べて、安定性試験では、3.5 と大きくなっている。試料 PT15 でも、技能試験での NIQR 3.0 に比べて、安定性試験では、3.6 と大きくなっている。
- (3) 認証値から乖離の大きい試験所は、両試料とも、測定値が低くなっている。

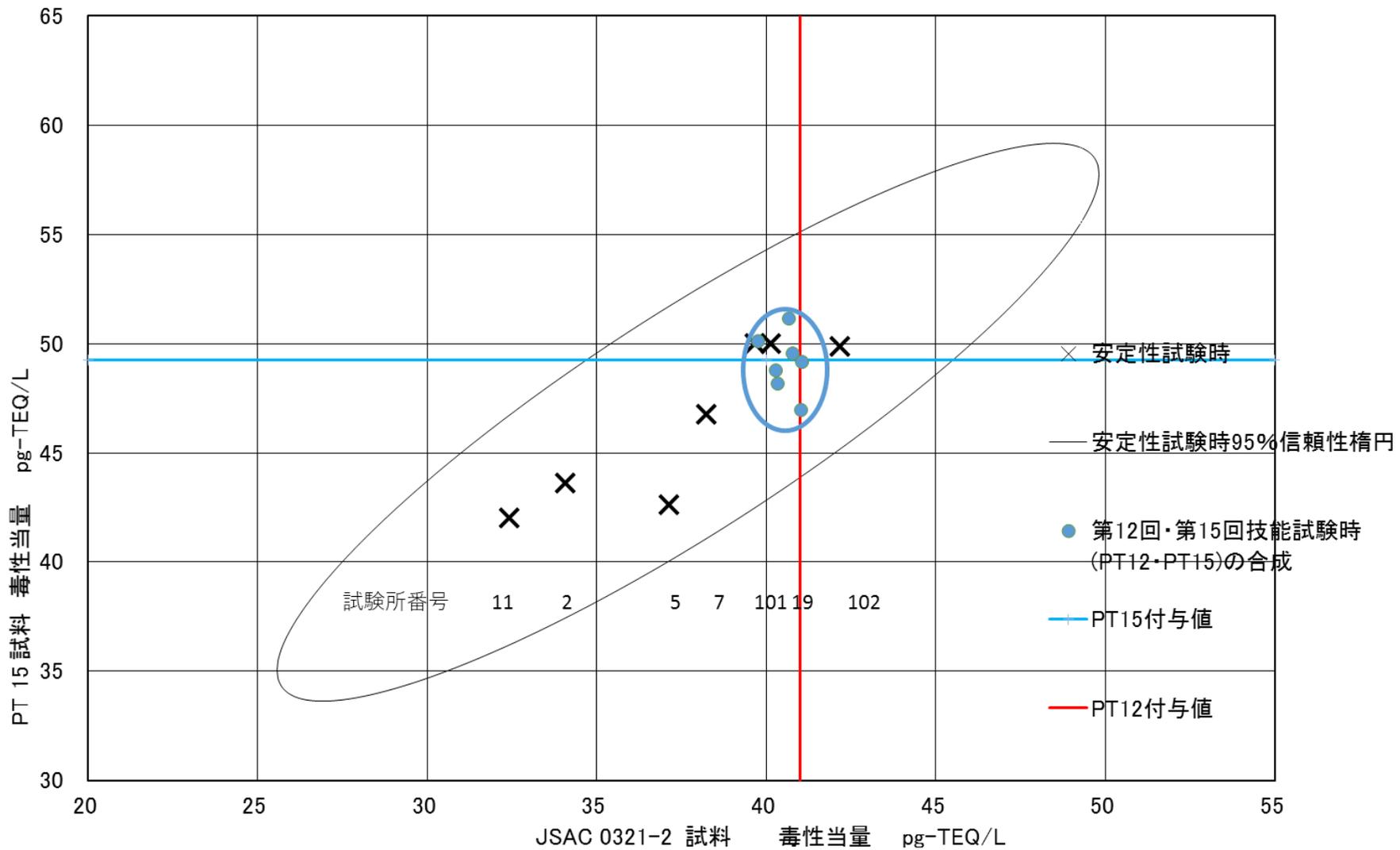


図-1 各試験所の安定性試験時（4月～6月）の測定値とその95%信頼性楕円、及び認証共同実験時と技能試験時の値

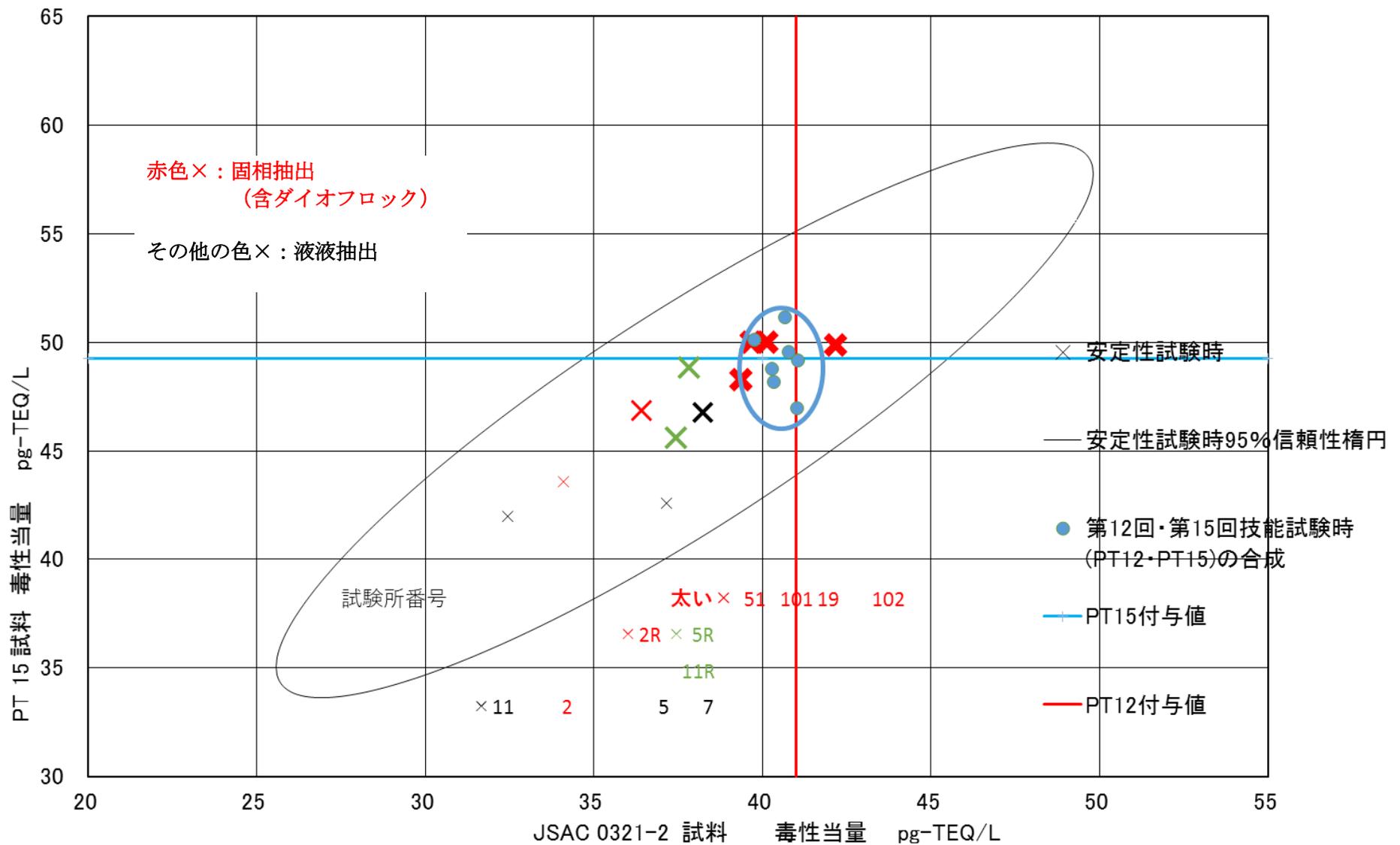


図-2 各試験所の安定性試験時の測定値とその95%信頼性楕円、及び認証共同実験時と技能試験時の値(9月～10月追加再試験値を追記)

7. 初回のミニ共同実験結果の考察

(1) 室間精度と試料間精度の検討

ミニ共同実験でのばらつきについて、図-1のユーデン図から視覚的にも2試料間のばらつきより試験所間のばらつきが大きいことが分かるが、室間精度と室内精度に分けて計算して表-4に示した。

ここで、試料の記号を表-4のようにA、Bとし
 室間精度は、各試験所の (Aの値 + Bの値)/√2の標準偏差で表し、
 室内精度は、各試験所の (Aの値 - Bの値)/√2の標準偏差で表した。

表-4 室間標準偏差と室内標準偏差 (4月~6月のデータのみ)

試験所番号	JSAC 0321-2 A	PT 15 B	(A+B)/√2	(A-B)/√2
2	34.095	43.607	54.944	-6.726
5	37.149	42.628	56.411	-3.874
7	38.230	46.740	60.083	-6.017
11	32.418	42.003	52.624	-6.778
19	40.138	49.986	63.727	-6.964
101	39.674	49.977	63.393	-7.285
102	42.181	49.850	65.076	-5.423
平均値	37.698	46.399	59.465	-6.152
標準偏差	3.450	3.629	4.865	1.183
合成標準偏差	5.007		5.007	

室間標準偏差と室内標準偏差の比が4.9 : 1.2であることから、室間の差が大きく、室内の測定の差はほとんどないと考えられる。室内精度が小さいことは、その試験所の2回(2つの試料)の測定の差が小さいことを示すものであるが、同時に二つの試料間の差も小さいことを示している。即ち、低値を示す試料と高値を示す試料が同試験所に配られた可能性は非常に小さいといえる。言い換えると、計28本の瓶のうち、3試験所に低値を示す試料ばかりが12本(3試験所×2本×2試料)配布され、3試験所に高値を示す試料ばかりが12本(3試験所×2本×2試料)配布されたとは考えにくい。

(2) 技能試験時との分析条件の差について

分析条件が技能試験時と異なっていないか比較を行い、末尾の別表に示したが、大きな変化はみられない。抽出方法は、試験所によって固相抽出(ダイアブロックを含む)と液液抽出に分かれているが、試験所ごとに以前から同一の方法が用いられている。

(3) 瓶容器の内壁洗浄作業と分析条件(固相抽出と液液抽出)について

技能試験の結果からもわかるように、分析技術の優秀な試験所によって行われた安定性試験であり、分析そのものの差は少ないと考えられる。

瓶内のダイオキシン類全量を分析するための「瓶容器の内壁洗浄方法」の手順は、「沈殿物がある場合は、よく振り混ぜてから、内標準液を添加すること。瓶容器の内壁、ふたに付着したダイオキシン類も、ヘキサン洗浄水、アセトン、次いでトルエン又はジクロロメタンの順で洗浄して回収し、瓶に含まれる全量のダイオキシン類を分析する。」としている。また抽出方法などの分析条件はJISに従って行われている。

試料調製から比較的短期間(半年以内)に行われる技能試験では、この瓶洗浄方法や抽出方法があまり影響しないが、時間の経過とともに変化した可能性がある。変化の仕方として、

- 1) ダイオキシンが含まれる粒子の径など存在形態が変化して、内壁などに付着しやすくなり洗浄が難しくなる。
- 2) 一見付着物は無くきれいに見えても、ダイオキシン類が容器内壁に吸着して洗浄が難しくな

る。

などが考えられる。

アンケートと環境テクノス在庫品の観察結果からは、肉眼で観察できるような沈殿物や瓶内壁の付着物は見られず、1)の可能性は小さいと推察される。

また、分析条件特に抽出条件については、

1) 模擬排水はばいじんを細粒化して水に混ぜたものであり、ダイオキシンが含まれる粒子の径が小さくなるなど存在形態が変化して、抽出が難しくなる。

などが考えられる。

2) 抽出方法についての差があるかどうかの調査は今回初めてであり、試験所数も少ないので結論は難しいかもしれないが、固相抽出と液液抽出に分けて考えると、

(a) 試験所 2 は試料に油分が観察されたとのことなので新試料での再実験を依頼した。この試験所はダイオフロックを使用しているが、pHの調整を行っていなかったため、再試験ではダイオフロックの仕様にあるように、中性にするよう注意を喚起した(結果はうまくいかなかったとのことである)。

(b) 試験所 19, 101, 102: 固相抽出又はダイオフロックで高い値。試験所 2 の件もあり、ダイオフロック使用試験所 51 に追加して依頼した。

(c) 試験所 5, 7, 11: 液液抽出で低い値のため、試験所と相談した結果、試験所 5, 11 が再確認の実験を行った。

8. 追加・再試験の実施とその結果

表-0 に従って、追加・再試験ミニ共同実験結果を①②③と区分して④⑤⑥とし、

表-1 に安定性試験時の各試験所の主な異性体の測定値と毒性当量を示す。

表-2 に安定性試験時の主な異性体と毒性当量の統計指標を示す。

表-3 に認証共同実験時又は技能試験時の主な異性体と毒性当量の En 数を含めた統計指標を示す。

但し、再試験を行わなかった試験所は初回(4月~6月)の実験値を採用した。

④⑥については、表-3に見るように、毒性当量(TEQ DXN+DL-PCB)の En 数、 En' 数とも-1以上であったが、それに近い値であった。⑤は-1以下であった。いずれも毒性当量の値は低くなったということになる。

図-2に初回の値とともに、追加・再試験の値を付記したものを示す。

液液抽出を行った試験所は、初回より高めではあるが認証値に比べて低い値を示している。

試験所 2 はダイオフロックを使用したため、pHの調整が不十分で仕様を満足していないためやはり低い値を示している。

固相抽出を行った試験所 19, 51, 101, 102 のみの結果を表-0に従って、安定性試験結果を⑦⑧⑨とし、

表-1 に安定性試験時の各試験所の主な異性体の測定値と毒性当量を示す。

表-2 に安定性試験時の主な異性体と毒性当量の統計指標を示す。

表-3 に認証共同実験時又は技能試験時の主な異性体と毒性当量の En 数を含めた統計指標を示す。

初回と追加・再試験の結果をもとにした En 数を図-3に、 En' 数を図-4に示す。

安定性試験までの経過年数が大きいほど、 En 数、 En' 数ともに小さくなる(測定値が低くなる)傾向がある。初回の安定性試験結果に比べて、追加・再試験の En 数、 En' 数は改善しているが、全試験所の結果は、-1以上(かつ1以下)という条件を満足していない。

固相抽出を行った試験所の En 数、 En' 数は、-1以上(かつ1以下)で、安定性条件を満足している。

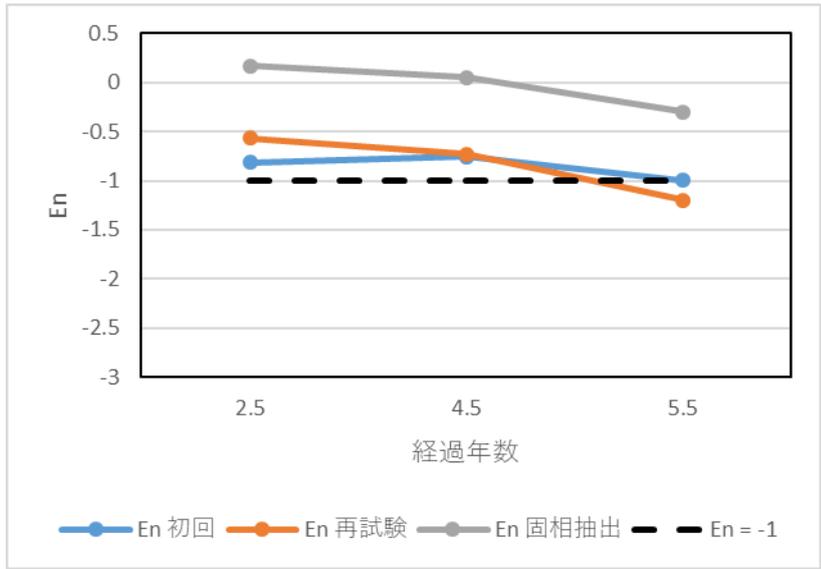


図 - 3 安定性試験までの経過年数と En 数

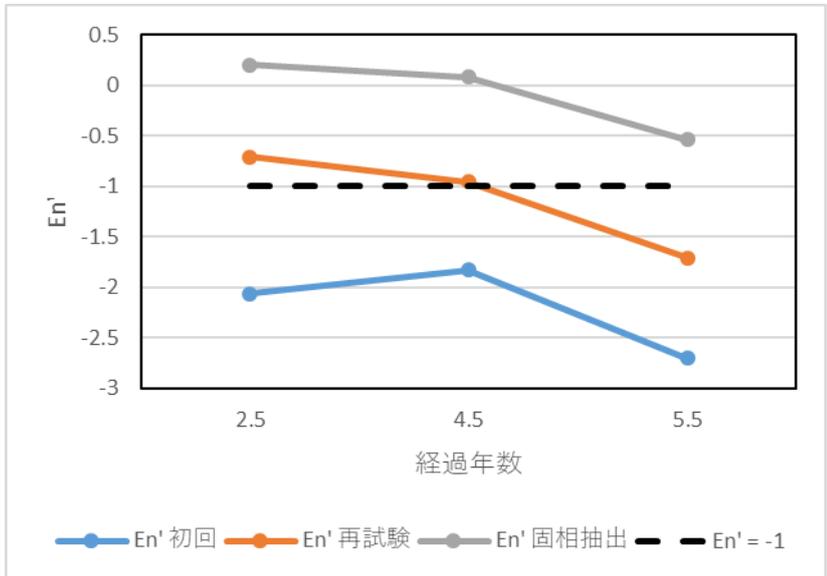


図 - 4 安定性試験までの経過年数と En' 数

試料作製後直ちに試験が行われる技能試験時の付与値を基準（経過年数 0 年）にして、その後の認証共同実験による認証値や安定性試験の付与値の比を表-5 に、グラフ化して図-5 に示す。

表-5 認証共同実験での認証値、技能試験及び安定性試験での付与値 (pg/L) と技能試験時との比率

技能試験 よりの経 過年数↓	全試験所	固相抽出 試験所	全試験所の平均値		固相抽出試験所の 平均値	
	技能試験時 との比率		試料 JSAC 0321-2	試料 PT15	試料 JSAC 0321-2	試料 PT15
0	1	1	40.999	49.235		
1	0.979	1.003	40.123		41.129	
2.5	0.949	1.006		46.740		49.520
5.5	0.920	0.984	37.700		40.340	

但し、JSAC 0321-2 の経過年数 1 年後の認証共同実験で固相抽出を行った試験所の値は下記のを参照した。即ち、当時は液液 or 固相のアンケートを行わなかったので、pH 報告値のあるダイオフロク試験所のみである。

ダイオフロクを 使用した試験所	TEC DXN +DL-PCB pg/L
1	43.191
2	41.417
3	40.271
4	39.639
平均値	41.129

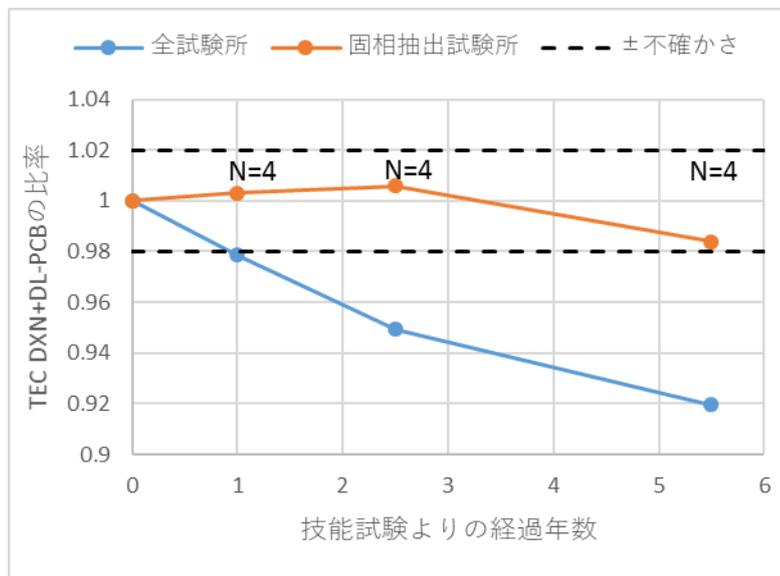


図5 認証共同実験での認証値、技能試験及び安定性試験での付与値 (pg/L) と技能試験時との比率

試料作製後 1 年程度の試料は、付与値の 2%以内で抽出法による差は少ない。その後は、固相抽出では差異が見られないが、液液抽出を含めた全試験所の平均値は漸減している。

以上の結果から、試料作製後 1 年程度経過すると、抽出法による差がみられ、液液抽出法では値が低くなるが、固相抽出法ではその差が見られない。従ってダイオキシンの量は変化していないが、抽出が難しくなっていると考えられる。

9. 作製直後（技能試験時）における固相抽出と液液抽出の差異について

第 18 回のダイオキシン技能試験では、試験所が使用した抽出方法について固相抽出、ダイオフロク（固相抽出）、液液抽出かのアンケートを行ったので、TEC DXN+DL-PCB の値のみ区別して集計し、En 数にて有意差をみた。結果を表-6 に示すが、En 数の絶対値は 1 より小さく、作製直後（技能試験時）においては、両者の差はないと考えられる。

En の絶対値 ≤ 1 有意差なし
 En の絶対値 > 1 有意差有り

但し、

$$En = (A - B) / (U_{95\% A}^2 + U_{95\% B}^2)^{0.5}$$

ここで

A : A 法の付与値

B : B 法の付与値

$U_{95\% x}$: A 法の不確かさ

$U_{95\% x B}$: B 法の不確かさ

但し、 $U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{N}$

ここで t : スチューデントの t

SD_R : 所間標準偏差 (SD とも表示)

N : z スコア絶対値 3 超を棄却したあとの採用データ数 (試験所数)

表-6 第 18 回ダイオキシン技能試験における TEQ DXN+DL-PCB の抽出法による比較

抽出方法別集計 z > 3 削除					
TEQ DXN + DL-PCB	N	z >3	average	U95%	SD
ダイオフロク	24	1	44.01	1.00	2.38
固相	18	0	45.06	2.13	4.29
ダイオ+固相	41	2	44.19	0.90	2.86
液液	21	0	44.55	1.73	3.81
		En : ダイオ-液液	-0.270		
		En : 固相-液液	0.183		
		En : (ダイオ+固相)-液液	-0.187		

10. 各異性体と同族体の安定性

各異性体と同族体について、ダイオフロクを含む固相抽出の安定性試験結果⑦⑧⑨をグラフ化して末尾の別図-1 に示す。異性体によっては En, En' の絶対値が 1 を超えるものがある。また、異性体の種類でその傾向も異なっている (プラスになるものとマイナスになるものなど)。

同様に、液液抽出について、モニタリング期間が最も長い、安定性試験結果⑤のみをグラフ化して末尾の別図-2 に示す。En, En' は全般にマイナスであるが、個々の異性体・同族体毎の差異の傾向は固相抽出の別図-1 とは異なる。

別図-2 の液液抽出の安定性試験結果⑤の En' を、別図-1 の固相抽出のモニタリング期間が最も長い安定性試験結果⑧の En' と比較して別図-3 に示す。両社の差を棒グラフで表す。PCDD/PCDF 異性体では、異性体によって液液抽出と固相抽出の差の程度が異なっている。特に、毒性当量 TEQ DXN+DL-PCB への寄与率が大きく、差の大きい 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD と 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF は棒グラフの色を変えて示した。DL-PCB の異性体については液液抽出の安定性試験結果⑤の En' の方が相対的に小さいが、異性体ごとの差の傾向は両者で似通っている

これらの原因については未解明であるが、異性体により、分析法による差異が異なることを示

している。

1 1. 結論

(1) 以上から、一定の方法で分析すれば、模擬排水中に含まれるダイオキシン類の毒性当量 (TEQ D_{XN}+DL-PCB) は不確かさの範囲内に入っているので 5 年間安定であったと考えられる

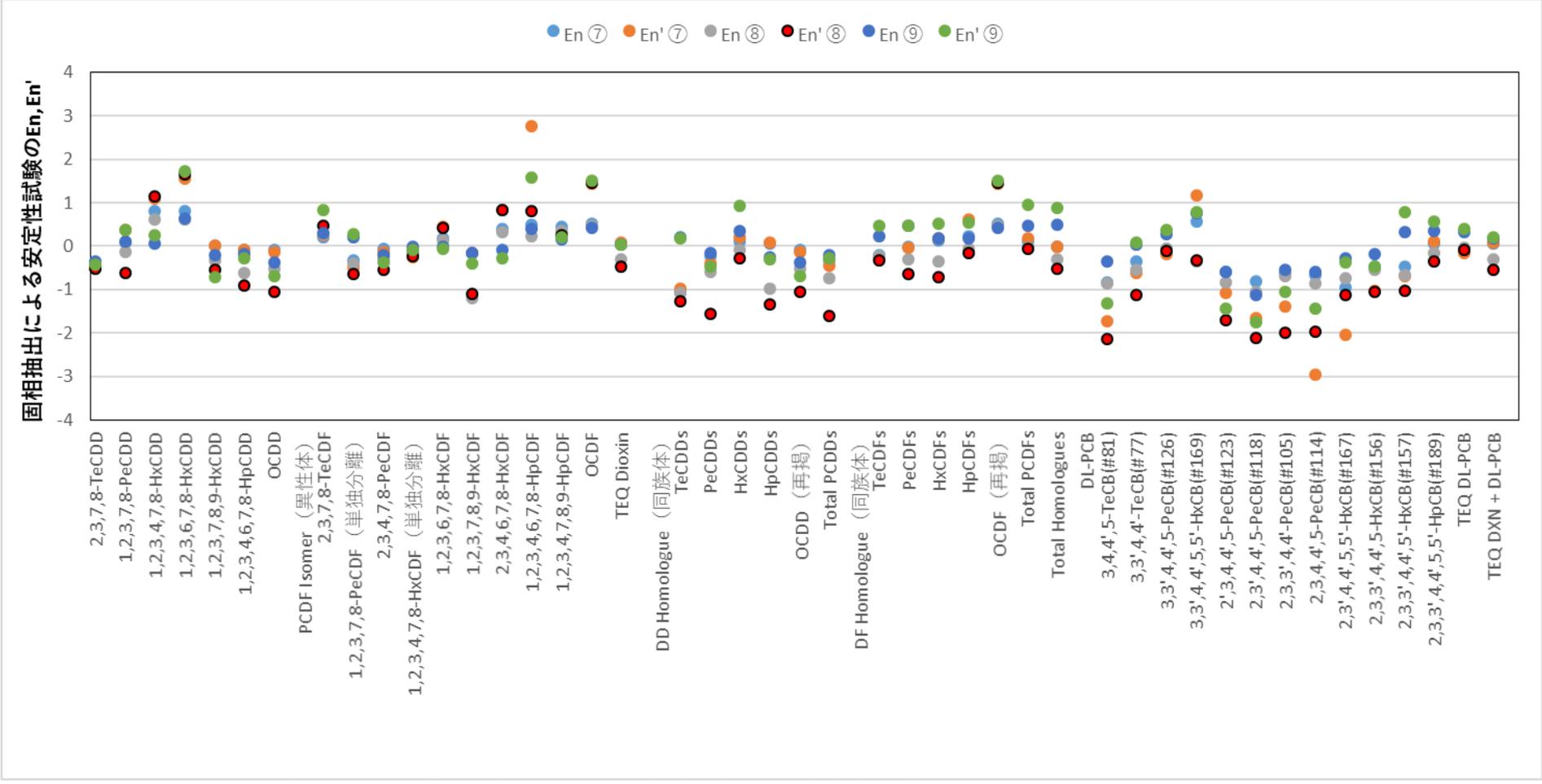
(2) 液液抽出が低い値を示した理由については、模擬排水はばいじんを細粒化して水に混ぜたものであり、長期間保存中にダイオキシンが含まれる粒子の径が小さくなるなど存在形態が変化して、液液抽出が難しくなったと考えられるが、引き続き確認を行う。

(3) 新しいロットの有効保存期間は安定性が確認された 5 年とする。

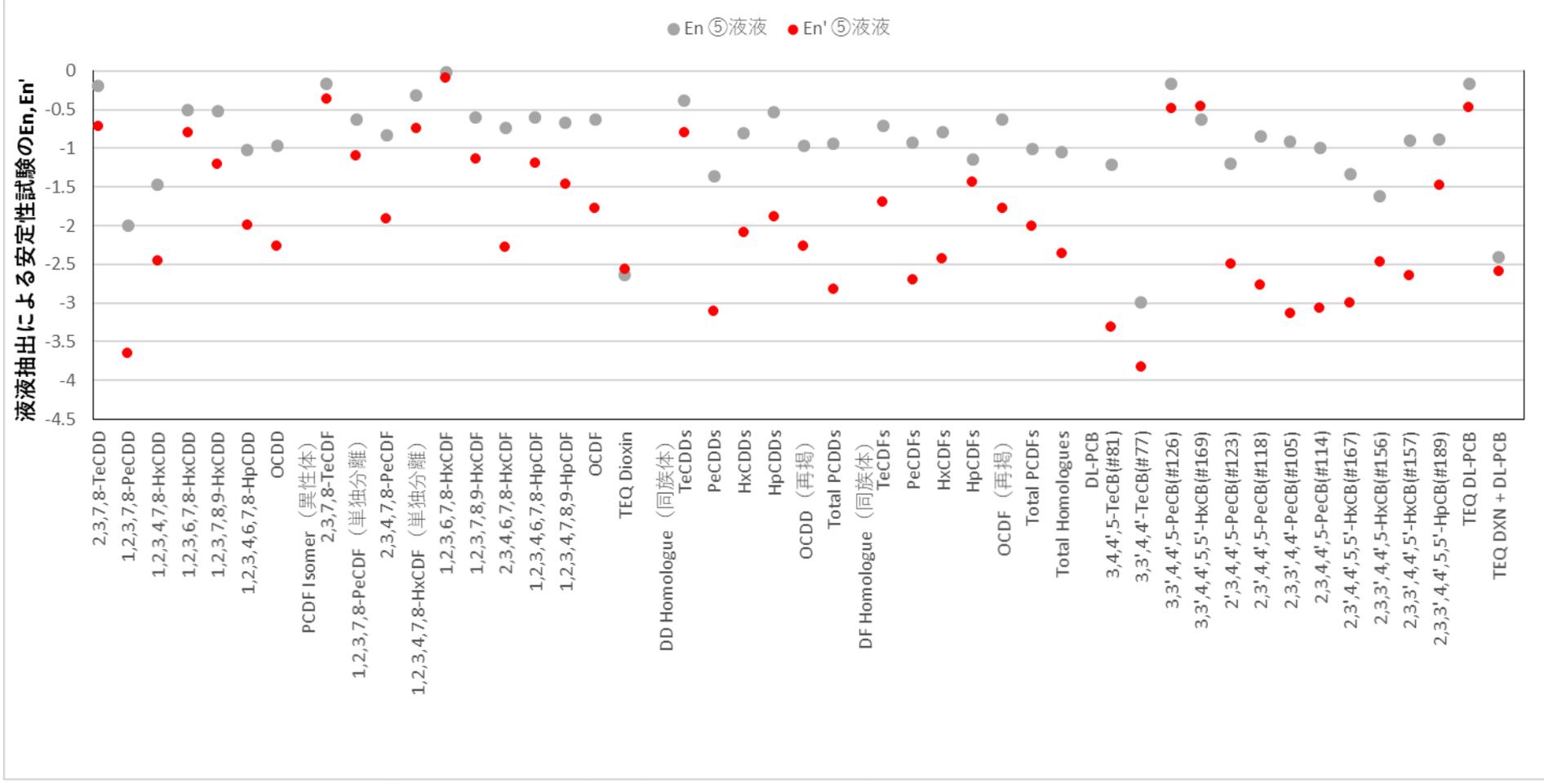
以上

分析条件2

		安定性試験 試験所番号 2				安定性試験 試験所番号 5				安定性試験 試験所番号 7				安定性試験 試験所番号 11						
試験・実験名		安定性試験 (JSAC 0321-2試料)		安定性試験 (PT15 試料)		安定性試験 (JSAC 0321-2試料)		安定性試験 (PT15 試料)		安定性試験 (JSAC 0321-2試料)		安定性試験 (PT15 試料)		安定性試験 (JSAC 0321-2試料)		安定性試験 (PT15 試料)				
試験所番号		2		55		5		26		50		76		11		81				
試料量		No. 1: 1 No. 2: 2		No. 1: 3 No. 2: 2		No. 1: 3.00 No. 2: 3.00		No. 1: 3.01 No. 2: 3.01		No. 1: 3.00L No. 2: 3.00L		No. 1: 3.01 No. 2: 3.02		No. 1: 3.02 No. 2: 3.02		No. 1: 3.01 No. 2: 3.01				
ろ液からの抽出 *	ダイオフロック	ダイオフロック	(アンケート項目 になし)	ダイオフロック	ろ液抽出	ろ液抽出	(アンケート項目 になし)	ろ液抽出	ろ液抽出	ろ液抽出	ろ液抽出	ろ液抽出	(アンケート項目 になし)	ろ液抽出	ろ液抽出	(アンケート項目 になし)	ろ液抽出	ろ液抽出		
ソックスレー抽出時間 Hr				16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16		
フッケル抽出溶媒 *	1. トルエン	1. トルエン	1	1. トルエン	1. トルエン	1	1. トルエン	1	1. トルエン	1	1. トルエン	1	1. トルエン	1	1. トルエン	1	1. トルエン	1		
抽出最終定容量 mL	20	20		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
フッケル用分取量 mL	20	20		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
フッケル後定容量 mL	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
分画後定容量 PCDDs+PCDFs mL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.15	0.15	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03		
同 DL-PCBs mL	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.15	0.15	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03		
GCへの注入量 PCDDs+PCDFs µL	1	1	1	1	1	1	1	7.5	7.5	1	1	1	1	2	2	2	2	2		
同 DL-PCBs µL	1	1	1	1	1	1	1	7.5	7.5	1	1	1	1	2	2	2	2	2		
クリーニングアップ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
分画	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
精製 PCDDs+PCDFs	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
精製 DL-PCB	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
濃縮装置 PCDDs+PCDFs	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
濃縮装置 DL-PCB	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
GC-MS条件 1	ガスクロマトグラフィ-昇温条件**	150°C (1min) → 20°C/min → 220°C (3.5min)	150°C (2min) → 20°C/min → 220°C (2.3min)	150°C (2min) → 20°C/min → 220°C (2.3min)	150°C (2min) → 20°C/min → 220°C (2.3min)	150°C (2min) → 20°C/min → 220°C (2.3min)	160°C (1min) → 15°C/min → 220°C (20°C/min) → 260°C (4min)	160°C (1min) → 15°C/min → 220°C (20°C/min) → 260°C (4min)	110°C (1min) → 20°C/min → 200°C (40°C/min) → 250°C (4min)	110°C (1min) → 20°C/min → 200°C (40°C/min) → 250°C (4min)	150°C (0min) → 20°C/min → 220°C (8min)	150°C (0min) → 20°C/min → 220°C (8min)	150°C (0min) → 20°C/min → 220°C (8min)	150°C (0min) → 20°C/min → 220°C (8min)	150°C (0min) → 20°C/min → 220°C (8min)					
カラム 名称	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	SP2331	SP-2331	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN	BPX-DXN		
カラム メーカー	SGE	SGE	SGE	SGE	SGE	SGE	SGE	SGE	SGE	SUPELCO	SUPELCO	SUPELCO	SUPELCO	関東化学	関東化学	関東化学	関東化学	関東化学		
カラム 内径 mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.32	0.32	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
カラム 長さ m	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
カラム 膜厚 µm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	非公表	非公表	非公表	非公表	非公表		
マススペクトロメータ	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	Micromass AutoSpec-Ultima NT	Micromass AutoSpec-Ultima NT	Micromass AutoSpec-Ultima NT	Micromass AutoSpec-Ultima NT	Waters/micromass Autospec-Premier	Waters/micromass Autospec-Premier	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima		
	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	DFS	DFS	DFS	DFS	DFS		
GC-MS条件 2	ガスクロマトグラフィ-昇温条件**	150°C (1min) → 20°C/min → 220°C (7min)	150°C (2min) → 10°C/min → 210°C (19.2min)	150°C (2min) → 10°C/min → 210°C (19.2min)	150°C (2min) → 10°C/min → 210°C (19.2min)	150°C (2min) → 10°C/min → 210°C (19.2min)	160°C (1min) → 10°C/min → 210°C (20°C/min) → 280°C (30°C/min) → 280°C (12min)	160°C (1min) → 10°C/min → 210°C (20°C/min) → 280°C (30°C/min) → 280°C (12min)	110°C (1min) → 20°C/min → 200°C (30°C/min) → 280°C (12min)	110°C (1min) → 20°C/min → 200°C (30°C/min) → 280°C (12min)	150°C (0min) → 20°C/min → 210°C (13min)	150°C (0min) → 20°C/min → 210°C (13min)	150°C (0min) → 20°C/min → 210°C (13min)	150°C (0min) → 20°C/min → 210°C (13min)	150°C (0min) → 20°C/min → 210°C (13min)					
カラム 名称	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	DB-17	DB-17	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms	RH-12ms		
カラム メーカー	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	INVENTX	J&W	J&W	J&W	J&W	Inventx	Inventx	Inventx	Inventx	Inventx		
カラム 内径 mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.32	0.32	0.32	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
カラム 長さ m	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
カラム 膜厚 µm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	0.25	0.25	0.25	非公表	非公表	非公表	非公表	非公表		
マススペクトロメータ	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	JEOL	Micromass ThermofisherScientific	Micromass ThermofisherScientific	Micromass ThermofisherScientific	Micromass ThermofisherScientific	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima	Waters/micromass Autospec-Ultima		
	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	JMS-700	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	AutoSpec-Ultima NT	DFS	DFS	DFS	DFS	DFS		
GC-MS条件 3	ガスクロマトグラフィ-昇温条件**																			
カラム 名称										HT8-PCB	HT8-PCB									
カラム メーカー										Cica	Cica									
カラム 内径 mm										0.25	0.25									
カラム 長さ m										60	60									
カラム 膜厚 µm										—	—									
マススペクトロメータ										ThermoFinnigan	Micromass AutoSpec-Ultima NT									
										MAT95										
技能試験時と比較して、分析中に特に気づいたこと、コメント	アセトン置換(クリーニングアップ)後、追加時をヘキサンで間違えたと思われる、水分が存在していた。その影響は行かないか、行っても中性にはならなかった。									【試料容器からのSS洗い出し】 簡単にSS分を洗い出せた(技能試験時と変わりなし) 【ろ過操作】 ろ過性良好(技能試験時と変わりなし) SS色も技能試験時と変わりなし 【液-液抽出】 水層と有機層の分離状況は良好(技能試験時と変わりなし)										
瓶に含まれる全量のダイオキシン類を分析するために、今回行った瓶内壁の洗浄方法について、なるべく詳しくご記入ください。	ろ過後2回ヘキサン洗浄で洗い、トルエンで1回内壁を洗浄					ガロン瓶内壁及び蓋について、分析試料を分液ロートに移液後、ヘキサン洗浄水3回(約50mL/回)、アセトン2回(約50mL/回)、ジクロロメタン(150mL)の順に洗浄を実施しました。				【下記①から⑤を順に実施】 ①ヘキサン洗浄水 20mL × 3回 ②アセトン 20mL × 1回 ③ジクロロメタン 20mL × 2回 ④アセトン 20mL × 1回 ⑤トルエン 20mL × 1回				ガロン瓶内壁はヘキサン洗浄水、アセトン、ジクロロメタンそれぞれ10mLを用い、ガロン瓶を回すようにして順次洗い込んだ。この操作を各溶媒につき2回ずつ行った。また、蓋の洗浄についても同様の溶媒を用いて回すように洗い込んだ。						

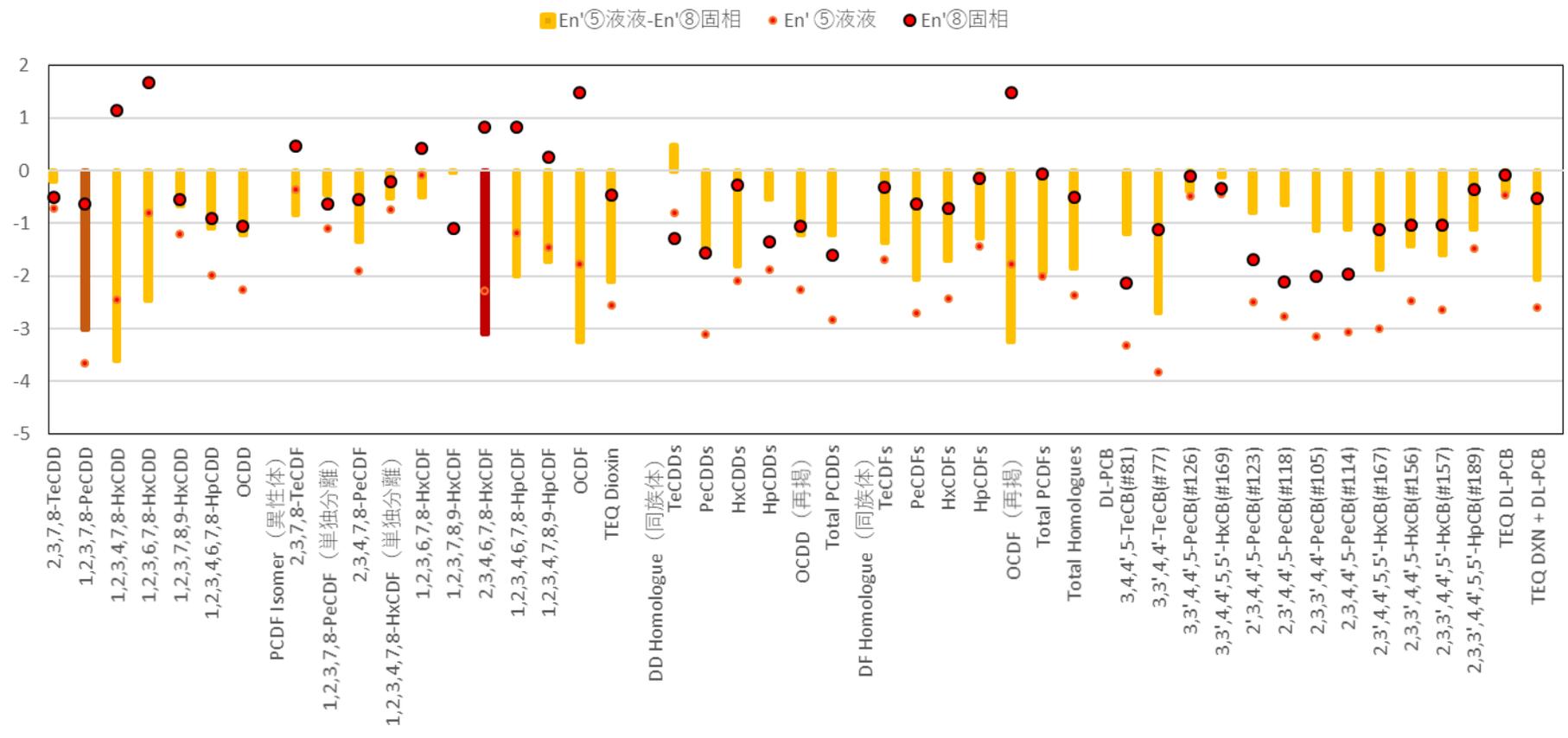


別図-1 各異性体と同族体の固相抽出による安定性試験結果 En 及び En'



別図-2 各異性体と同族体の液液抽出による安定性試験結果 安定性試験区分㊦ En 及び En'

安定性試験における液液抽出と固相抽出のEn'とその差



別図-3 各異性体と同族体の液液抽出と固相抽出による安定性試験結果比較 安定性試験区分⑤及び⑧ En'