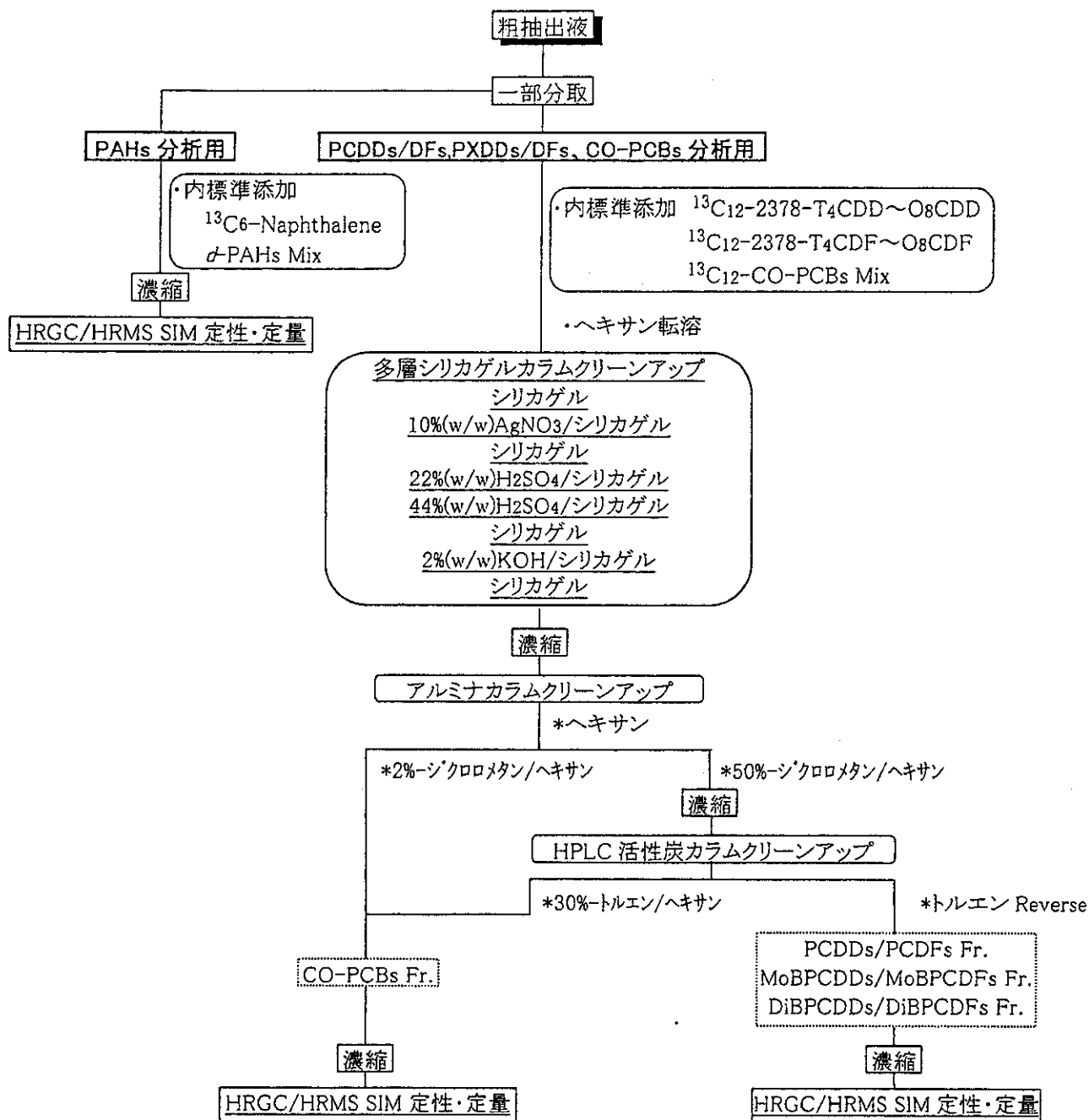
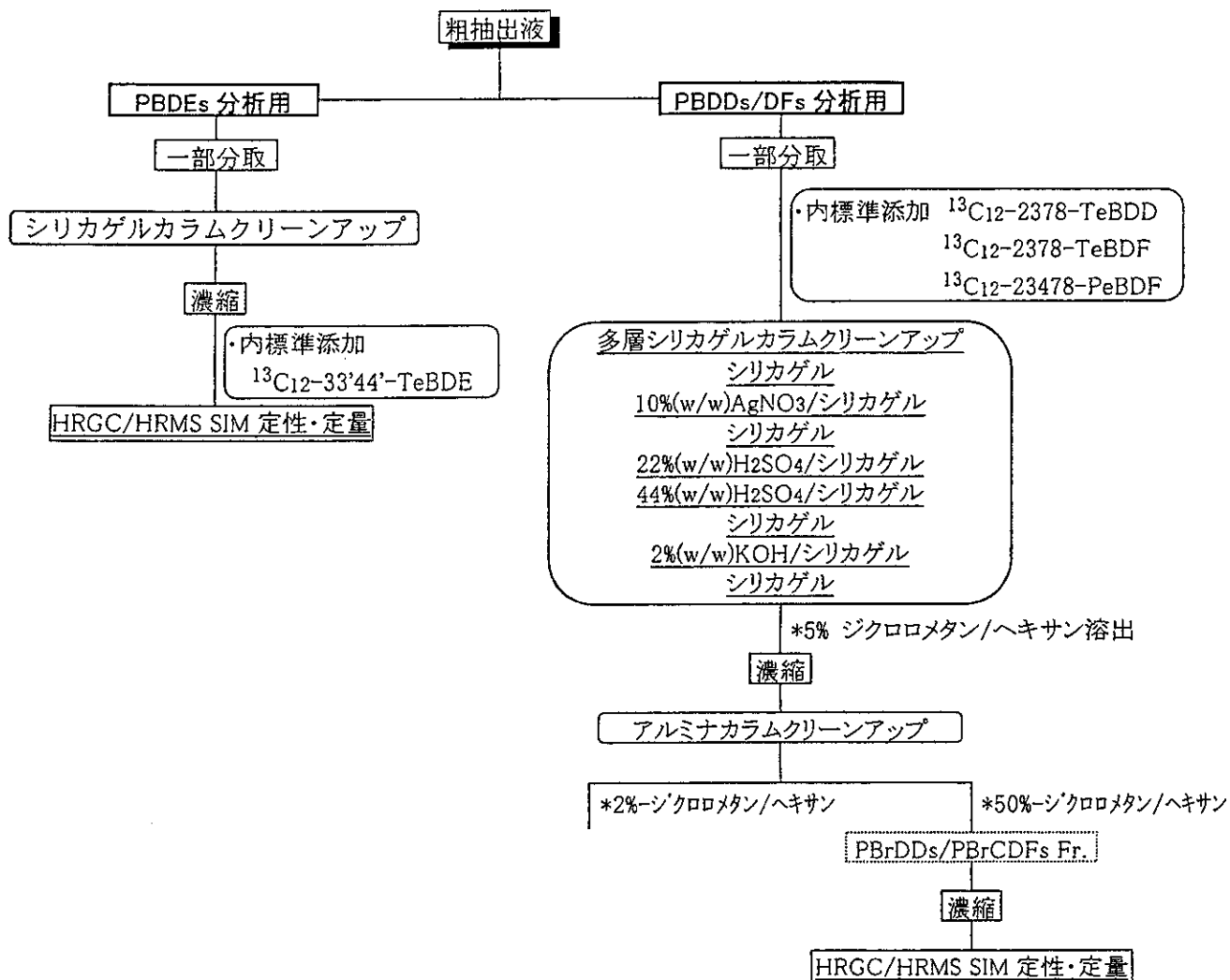


3-2 塩素化ダイオキシン類、一臭素化・塩素化ダイオキシン類、二臭素化・塩素化ダイオキシン類、コプラナ  
 -PCBs、PAHs 前処理方法



3-3 臭素化ダイオキシン類、臭素化ジフェニルエーテル前処理方法



## 4. 分析方法

分析はガスクロマトグラフ—質量分析計 (GC-MS) にて SIM (Selected Ion Monitoring) 法により行った。

## 4-1 塩素化ダイオキシン類分析方法

## 4-1-1 塩素化ダイオキシン類分析条件

分析機器名 MICROMASS 社製 ガスクロマトグラフ—質量分析計  
AUTOSPEC ULTIMA GC部 HEWLETT PACKARD HP-6890

## GC部操作条件

分離カラム(1) SP-2331(SUPELCO) fused silica capillary column 60m×0.32mm(id)0.20μm  
カラム温度(1) 180 °C → 220 °C → 260 °C  
(3min hold) (5 °C/min) (0min hold) (3 °C/min) (25min)

分離カラム(2) DB-17HT (J&W) fused silica capillary column 60m×0.32mm(id)0.15μm  
カラム温度(2) 150 °C → 200 °C → 300 °C  
(1min hold) (20 °C/min) (0min hold) (4 °C/min) (5min)

## オンカラム注入法

## MS部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35~40V
イオン化電流	500μA
加速電圧	8kV
インターフェース温度	285 °C
イオン源温度	270 °C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

## 設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
T <sub>4</sub> CDDs	319.8965	321.8936	
P <sub>5</sub> CDDs	353.8576	355.8546	357.8516
H <sub>6</sub> CDDs		389.8157	391.8127
H <sub>7</sub> CDDs		423.7766	425.7737
O <sub>8</sub> CDD		457.7377	459.7348
T <sub>4</sub> CDFs	303.9016	305.8987	
P <sub>5</sub> CDFs		339.8597	341.8567
H <sub>6</sub> CDFs		373.8208	375.8178
H <sub>7</sub> CDFs		407.7818	409.7789
O <sub>8</sub> CDF		441.7428	443.7399
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDDs	331.9368	333.9339	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDD	365.8978	367.8949	369.8919
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDDs		401.8559	403.8530
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDD		435.8169	437.8140
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD		469.7779	471.7750
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDF	315.9419	317.9389	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDFs		351.9000	353.8970
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDFs		385.8610	387.8580
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDFs		419.8220	421.8191
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDF		453.7830	455.7801

## 4-1-2 塩素化ダイオキシン類定性及び定量

各 PCDDs, PCDFs のイオン強度の強い  $M^+$ ,  $(M+2)^+$ ,  $(M+4)^+$  のイオンの内、2つをモニターし、すべての PCDDs, PCDFs 異性体の溶出する位置に相当するピークで、各2つのイオンの比率が標準品とほぼ同じで、塩素の天然同位体比の理論値に対しても±15%以内のものを PCDDs/PCDFs として定性し、内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。分析結果は、2,3,7,8-位置換異性体についてはそれぞれの  $^{13}\text{C}_{12}$ -異性体の回収率で補正し、その他の異性体については各置換塩素数ごとに対応する  $^{13}\text{C}_{12}$ -異性体の回収率(複数の場合は平均値)でそれぞれ補正した。

定性、定量に用いた標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製または Wellington Laboratories 製で以下に示す。

標準物質	
T4CDDs	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
P5CDDs	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
H6CDDs	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
H7CDDs	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
O8CDD	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
T4CDFs	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran
P5CDFs	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran
	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran
H6CDFs	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran
	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran
	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran
	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran
H7CDFs	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran
O8CDF	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzofuran
内標準物質	
$^{13}\text{C}_{12}$ -T4CDDs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -P5CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -H6CDDs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -H7CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -O8CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -T4CDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-Tetrachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran
$^{13}\text{C}_{12}$ -P5CDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofuran
$^{13}\text{C}_{12}$ -H6CDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran
$^{13}\text{C}_{12}$ -H7CDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofuran
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofuran
$^{13}\text{C}_{12}$ -O8CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzofuran

## 4-2 コプラナーPCBs 分析方法

## 4-2-1 コプラナーPCBs 分析条件

分析機器名 日本電子製 ガスクロマトグラフ—質量分析計  
JMS-700 (MStation) GC 部 HEWLETT PACKARD HP-6890

## GC 部 操作条件

分離カラム DB-5MS fused silica capillary column 60m×0.32mm(id)0.25μm

カラム温度 150°C → 185°C → 245°C → 290°C

(1min hold)(20°C/min) (2°C/min)(3min hold)(6°C/min)

## MS部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	40V
イオン化電流	500μA
加速電圧	8KV
インターフェース温度	295°C
イオン源温度	270°C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

## 設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>
T4CBs	289.9224	291.9195	
P5CBs		325.8805	327.8776
H6CBs		359.8415	361.8386
H7CBs		393.8025	395.7996
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T4CB	301.9626	303.9597	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P5CBs		337.9207	339.9178
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H6CB		371.8817	373.8788
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H7CB		405.8428	407.8398

## 4-2-2 コプラナーPCBs 定性及び定量

PCBsのイオン強度の強い $M^+$ 、 $(M+2)^+$ 、 $(M+4)^+$ のイオンの内、各塩化物ごとにNative成分と $^{13}C_{12}$ -内標準について各々2つをモニターし、各々の対応する標準品、あるいは内標準と保持時間がほぼ一致するものをコプラナーPCBsと定性した。

分析結果は、それぞれの $^{13}C_{12}$ -異性体の回収率で補正した。なお、これらの $^{13}C_{12}$ -異性体について回収率の妥当性を確認した。

定性、定量に用いた標準品は Wellington Laboratories Inc. 製で以下に示す。

## 定性、定量に用いた標準品

Native Standards		Internal Standards	
IUPAC No.		IUPAC No.	
# 81	3,4,4',5-T <sub>4</sub> CB★	# 81	$^{13}C_{12}$ -3,4,4',5-T <sub>4</sub> CB★
# 77	3,3',4,4'-T <sub>4</sub> CB★	# 77	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4'-T <sub>4</sub> CB★
# 105	2,3,3',4,4'-P <sub>5</sub> CB★★	# 105	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4'-P <sub>5</sub> CB★★
# 114	2,3,4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★	# 114	$^{13}C_{12}$ -2,3,4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★
# 118**	2,3',4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★	# 118	$^{13}C_{12}$ -2,3',4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★
# 123	2',3,4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★	# 123	$^{13}C_{12}$ -2',3,4,4',5-P <sub>5</sub> CB★★
# 126	3,3',4,4',5-P <sub>5</sub> CB★	# 126	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4',5-P <sub>5</sub> CB★
# 156	2,3,3',4,4',5-H <sub>6</sub> CB★★	# 156	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5-H <sub>6</sub> CB★★
# 157	2,3,3',4,4',5'-H <sub>6</sub> CB★★	# 157	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-H <sub>6</sub> CB★★
# 167	2,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB★★	# 167	$^{13}C_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB★★
# 169	3,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB★	# 169	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB★
# 180**	2,2',3,4,4',5,5'-H <sub>7</sub> CB★★★	# 180**	$^{13}C_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-H <sub>7</sub> CB★★★
# 170	2,2',3,3',4,4',5-H <sub>7</sub> CB★★★	# 170	$^{13}C_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-H <sub>7</sub> CB★★★
# 189	2,3,3',4,4',5,5'-H <sub>7</sub> CB★★	# 189	$^{13}C_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-H <sub>7</sub> CB★★

(★: non-ortho-PCBs   ★★: mono-ortho-PCBs   ★★★: di-ortho-PCBs   \*\*:major-PCBs)

他に commercial PCBs である カネクロール混合物(KC-300:KC-400:KC-500:KC-600 1:1:1:1)用いた。

## 4-3 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)分析方法

## 4-3-1 臭素化ダイオキシン類分析条件

分析機器名           MICROMASS 社製 ガスクロマトグラフ—質量分析計  
AUTOSPEC ULTIMA           GC部 HEWLETT PACKARD HP-6890

## GC部操作条件

分離カラム           DB-5   fused silica capillary column 60m×0.32mm(id)0.25µm  
カラム温度           170 °C → 300 °C → 330 °C  
(1min hold) (10 °C/min) (26min hold) (10 °C/min) (37min hold)

## オンカラム注入法

## 2) MS部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35V
イオン化電流	500µA
加速電圧	8KV
インターフェース温度	330 °C
イオン源温度	330 °C
分解能	13,000 以上

## 設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>	(M+8) <sup>+</sup>
MoBDDs	261.9626	263.9610			
DiBDDs	339.8735	341.8716	343.8698		
TrBDDs	417.7840	419.7821	421.7802		
TeBDDs		497.6926	499.6906	501.6887	
PeBDDs		575.6031	577.6011	579.5992	
HxBDDs		653.5136	655.5117	657.5098	659.5078
HpBDDs		735.4203	737.4183		
OBDD		813.3308	815.3289		
MoBDFs	245.9680	247.9661			
DiBDFs	323.8785	325.8767	327.8749		
TrBDFs	401.7891	403.7872	405.7853		
TeBDFs		481.6976	483.6957	485.6938	
PeBDFs		559.6081	561.6062	563.6043	
HxBDFs		637.5187	639.5168	641.5148	643.5129
HpBDFs		719.4253	721.4234		
OBDF		797.3359	799.3339		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDD		509.7328	511.7309	513.7290	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDF		493.7379	495.7360	497.7341	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeBDF		571.6484	573.6465	575.6446	

## 4-3-2 臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)定性及び定量

各 PBDDs, PBDFs のイオン強度の強い  $M^+$ ,  $(M+2)^+$ ,  $(M+4)^+$ ,  $(M+6)^+$ ,  $(M+8)^+$  のイオンの内、2~4 つをモニターし、すべての PBDDs, PBDFs 異性体の溶出する位置に相当するピークで、各イオンの比率が標準品とほぼ同じで、臭素化合物の天然同位体比の理論値に対しても±15%以内のものを PBDDs, PBDFs として定性し、内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。

MoBDF については標準品がないため MoBDD 標準品を用いて定量した。この場合の相対感度係数は 2,7-DiBDF/2,7/2,8-DiBDD 比、2,3,8-TrBDF/2,3,7-TrBDD 比、2,3,7,8-TeBDF/2,3,7,8-TeBDD 比及び  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDF/2,3,7,8-TeBDD 比の平均値から 1.0 として計算した。

7~8 臭素化 PBDDs/PBDFs については入手可能な標準品が OBDD のみであり、感度が悪いため、臭素の天然同位体比の理論値に対して±15%以内のものを PBDDs/PBDFs として定性し、検出の度合いを確認した。

分析結果は、1~4 臭素化 PBDDs については  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeBDD の回収率で、1~4 臭素化 PBDFs については  $^{13}\text{C}_{12}$ -TeBDF の回収率で、5~6 臭素化 PBDDs/DFs については  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeBDF の回収率でそれぞれ補正した。

定性、定量に用いた標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製または、Chemsyn Science Laboratories 製で以下に示す。

標準物質	
MoBDD	1-Monobromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
DiBDD	2,7/2,8-Dibromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
TrBDD	2,3,7-Tribromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
TeBDDs	1,3,6,8-Tetrabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin 1,3,7,9-Tetrabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin 2,3,7,8-Tetrabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
PeBDD	1,2,3,7,8-Pentabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
HxBDDs	1,2,3,4,7,8-Hexabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin 1,2,3,6,7,8-Hexabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin 1,2,3,7,8,9-Hexabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
OBDD	1,2,3,4,6,7,8,9-Octabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
DiBDF	2,7-Dibromodibenzofuran
TrBDF	2,3,8-Tribromodibenzofuran
TeBDF	2,3,7,8-Tetrabromodibenzofuran
PeBDFs	1,2,3,7,8-Pentabromodibenzofuran 2,3,4,7,8-Pentabromodibenzofuran
HxBDF	1,2,3,4,7,8-Hexabromodibenzofuran
内標準物質	
TeBDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Tetrabromodibenzo- <i>p</i> -dioxin
TeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Tetrabromodibenzofuran
PeBDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-Pentabromodibenzofuran



## 4-4 多環芳香族炭化水素(PAHs)分析方法

## 4-4-1 多環芳香族炭化水素(PAHs)分析条件

分析機器名 日本電子社製 ガスクロマトグラフ-質量分析計  
JMS-700 (MStation) GC 部 Hewlett Packard 社製 HP6890

## GC 部操作条件

分離カラム DB-5MS(J&W) fused silica capillary column 60m×0.32mm(i.d.)0.25μm  
カラム温度 100 °C → 200 °C → 300 °C  
(1min hold) (5 °C/min) (8 °C/min)

## オンカラム注入法

MS 部 条件	イオン化方法	EI
	イオン化電圧	70V
	イオン化電流	300μA
	加速電圧	8kV
	インターフェース温度	295 °C
	イオン源温度	280 °C
	分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

## 設定質量数

	M <sup>+</sup>
Naphthalene	128.0626
Acenaphthylene	152.0626
Acenaphthene	154.0783
9H-Fluorene	166.0783
Phenanthrene	178.0782
Anthracene	178.0782
Fluoranthene	202.0783
Pyrene	202.0783
Benz[a]anthracene	202.0783
Chrysene	228.0939
Triphenylene	228.0939
Benzo[b]fluoranthene	252.0939
Benzo[j]fluoranthene	252.0939
Benzo[k]fluoranthene	252.0939
Benzo[a]pyrene	252.0939
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.0939
Dibenz[a,c]anthracene	278.1096
Dibenz[a,h]anthracene	278.1096
Benzo[g,h,i]perylene	276.0939
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Naphthalene	134.0828
<i>d</i> -Phenanthrene	188.1410
<i>d</i> -Fluoranthene	212.1410
<i>d</i> -Pyrene	212.1410
<i>d</i> -Benz [a]anthracene	240.1692
<i>d</i> -Chrysene	240.1692
<i>d</i> -Benzo[b]fluoranthene	264.1692
<i>d</i> -Benzo[j]fluoranthene + <i>d</i> -Benzo[k]fluoranthene	264.1692
<i>d</i> -Benzo[a]pyrene	264.1692
<i>d</i> -Benzo[g,h,i]perylene	288.1692

## 4-4-2 多環芳香族炭化水素(PAHs)定性及び定量

各 PAHs のイオン強度の強い  $M^+$  イオンをモニターし、相対保持時間が標準品とほぼ同じものを PAHs として定性し、ピーク面積で定量した。

分析結果は、各 PAHs の内標準物質の回収率でそれぞれ補正した。

定性、定量に用いた標準品は SUPELCO 製と Cambridge Isotope Laboratories 製で以下に示す。

標準物質
Naphthalene
Acenaphthylene
Acenaphthene
9H-Fluorene
Phenanthrene
Anthracene
Fluoranthene
Pyrene
Benz[a]anthracene
Chrysene + Triphenylene
Benzo[b]fluoranthene
Benzo[j]fluoranthene
Benzo[k]fluoranthene
Benzo[a]pyrene
Indeno[1,2,3-cd]pyrene
Dibenz[a,c]anthracene
Dibenz[a,h]anthracene
Benzo[g,h,i]perylene
内標準物質
$^{13}C_6$ -Naphthalene
<i>d</i> - Phenanthrene
<i>d</i> - Fluoranthene
<i>d</i> - Pyrene
<i>d</i> - Benz[a]anthracene
<i>d</i> - Chrysene
<i>d</i> - Benzo[b]fluoranthene
<i>d</i> - Benzo[j]fluoranthene + <i>d</i> - Benzo[k]fluoranthene
<i>d</i> - Benzo[a]pyrene

## 4-5 臭素塩素化ダイオキシン類分析方法

## 4-5-1 一臭素・塩素化ダイオキシン類分析方法

## 4-5-1-1 一臭素・塩素化ダイオキシン類分析条件

分析機器名 SHIMADZU/KRATOS 製ガスクロマトグラフー質量分析計  
CONCEPT32 TYPE 1-S GC部 SHIMADZU GC-14A

## GC部操作条件

分離カラム DB-5MS (J&W) fused silica capillary column 20m×0.18mm(id)0.18μm  
カラム温度 180°C → 300°C  
(1min hold) (5°C/min) (0min hold)

## オンカラム注入法

## MS部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35~40V
イオン化電流	500μA
加速電圧	8kV
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	270°C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

## 設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>
MoBMoCDDs	295.9240	297.9219		
MoBDiCDDs	329.8850	331.8827		
MoBTrCDDs		365.8437	367.8411	
MoBTeCDDs		399.8046	401.8020	
MoBPecDDs		433.7656	435.7629	
MoBHxCDDs		467.7265	469.7239	
MoBHpCDDs			503.6848	505.6821
MoBMoCDFs	279.9291	281.9270		
MoBDiCDFs	313.8901	315.8878		
MoBTrCDFs		349.8487	351.8461	
MoBTeCDFs		383.8097	385.8070	
MoBPecDFs		417.7706	419.7680	
MoBHxCDFs		451.7316	453.7289	
MoBHpCDFs			487.6899	489.6872
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDD		367.8949	369.8919	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDD		435.8169	437.8140	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD		469.7779	471.7750	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDFs		351.9000	353.8970	

## 4-5-1-2 一臭素・塩素化ダイオキシン類定性及び定量

各 MoBPCDDs, MoBPCDFs のイオン強度の強い  $M^+$ ,  $(M+2)^+$ ,  $(M+4)^+$ ,  $(M+6)^+$  のイオンの内、2つをモニターし、すべての MoBPCDDs, MoBPCDFs 異性体の溶出する位置に相当するピークで、各2つのイオンの比率が標準品とほぼ同じで、臭素および塩素の天然同位体比の理論値に対しても±15%以内のものを MoBPCDDs/MoBPCDFs として定性し、クリーンアップ前に添加した  $^{13}\text{C}_{12}$ -内標準物質を用いて内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。

一臭素・塩素化ダイオキシン類の市販標準品は少なく限定されているため、そのほとんどを用いて以下の表のように定量を行った。特にフランがない場合はダイオキシンの標準品を用いた。また、ハロゲン置換数が2及び3のものはハロゲン置換数4の標準品を用いた。

定性、定量に用いた標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製または Wellington Laboratories 製で以下に示す。

測定対象物質	定量に用いた標準物質	対応する内標準物質
MoBMoCDDs	3-MoB-2,7,8-TrCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF
MoBDiCDDs	3-MoB-2,7,8-TrCDF	
MoBTrCDDs	2-MoB-3,7,8-TrCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD
MoBTeCDDs	1-MoB-2,3,7,8-TeCDD	
MoBPeCDDs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD
MoBHxCDDs	1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
MoBHpCDDs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	
MoBMoCDFs	3-MoB-2,7,8-TrCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF
MoBrDiCDFs	3-MoB-2,7,8-TrCDF	
MoBTrCDFs	3-MoB-2,7,8-TrCDF	
MoBTeCDFs	1-MoB-2,3,7,8-TeCDF	
MoBPeCDFs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD
MoBHxCDFs	1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
MoBHpCDFs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	

標準物質のリスト
2-Bromo-3,7,8-trichlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
1-Bromo-2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
2-Bromo-3,6,7,8,9-pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
1-Bromo-2,3,6,7,8,9-hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
1-Bromo-2,3,4,6,7,8,9-heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
3-Bromo-2,7,8-trichlorodibenzofuran
1-Bromo-2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran
内標準物質
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran

## 4-5-2 二臭素・塩素化ダイオキシン類分析方法

## 4-5-2-1 二臭素・塩素化ダイオキシン類分析条件

分析機器名 SHIMADZU/KRATOS 製ガスクロマトグラフー質量分析計  
CONCEPT32 TYPE 1-S GC部 SHIMADZU GC-14A

## GC部操作条件

分離カラム DB-5MS (J&W) fused silica capillary column 20m×0.18mm(id)0.18μm  
カラム温度 180 °C → 300 °C  
(1min hold) (5 °C/min) (5min hold)

## オンカラム注入法

## MS部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35~40V
イオン化電流	500μA
加速電圧	8kV
インターフェース温度	300 °C
イオン源温度	270 °C
分解能	M/ΔM >10,000 (10% valley)

## 設定質量数

	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>
DiBMoCDDs	375.8325	377.8304	
DiBDiCDDs	409.7934	411.7911	
DiBTrCDDs	443.7543	445.7520	
DiBTeCDDs	477.7153	479.7129	
DiBPeCDDs		513.6738	515.6712
DiBHxCDDs		547.6347	549.6321
DiBMoCDFs	359.8375	361.8354	
DiBDiCDFs	393.7985	395.7962	
DiBTrCDFs	427.7594	429.7571	
DiBTeCDFs	461.7204	463.7179	
DiBPeCDFs		497.6789	499.6763
DiBHxCDFs		531.6398	533.6372
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDD	367.8949	369.8919	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDD	435.8169	437.8140	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.7779	471.7750	

## 4-5-2-2 二臭素・塩素化ダイオキシン類定性及び定量

各 DiBPCDDs, DiBPCDFs のイオン強度の強い  $M^+$ ,  $(M+2)^+$ ,  $(M+4)^+$ ,  $(M+6)^+$  のイオンの内、2つをモニターし、すべての DiBPCDDs, DiBPCDFs 異性体の溶出する位置に相当するピークで、各2つのイオンの比率が標準品とほぼ同じで、臭素および塩素の天然同位体比の理論値に対しても±15%以内のものを DiBPCDDs/DiBPCDFs として定性し、クリーンアップ前に添加した  $^{13}\text{C}_{12}$ -内標準物質を用いて内標準法により S/N 3 以上のピークについてピーク面積で定量した。

二臭素・塩素化ダイオキシン類はハロゲン置換数4のものしか市販品がないため、以下の表のように一臭素・塩素化ダイオキシン類の標準品を代用して定量した。

定性、定量に用いた標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製または Wellington Laboratories 製で以下に示す。

測定対象物質	定量に用いた標準物質	対応する内標準物質
DiBMoCDDs	2,3-DiB-7,8-DiCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD
DiBDiCDDs	2,3-DiB-7,8-DiCDD	
DiBTrCDDs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD
DiBTeCDDs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	
DiBPeCDDs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
DiBHxCDDs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	
DiBMoCDFs	2,3-DiB-7,8-DiCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD
DiBDiCDFs	2,3-DiB-7,8-DiCDD	
DiBTrCDFs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD
DiBTeCDFs	2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD	
DiBPeCDFs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD
DiBHxCDFs	1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD	

標準物質のリスト
2,3-Dibromo-7,8-dichlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
2-Bromo-3,6,7,8,9-pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
1-Bromo-2,3,4,6,7,8,9-heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
内標準物質
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin

## 4-6 臭素化ジフェニルエーテル類分析方法

## 4-6-1 臭素化ジフェニルエーテル類分析条件

分析機器名 SHIMADZU/KRATOS ガスクロマトグラフ-質量分析計

CONCEPT32 TYPE I-S

GC 部 SHIMADZU GC-14A 操作条件

分離カラム DB-5MS fused silica capillary column 20m×0.18mm(id)0.18μm

カラム温度 100°C → 200°C → 300°C

(1min hold) (20°C/min) (1min hold) (10°C/min) (43min hold)

オンカラム注入法

MS 部 条件

イオン化方法	EI
イオン化電圧	35V
イオン化電流	500μA
加速電圧	8KV
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	270°C
分解能	9,000 以上

設定質量数

	M <sup>+</sup>	(M+2) <sup>+</sup>	(M+4) <sup>+</sup>	(M+6) <sup>+</sup>
MoBDEs	247.9837	249.9819		
DiBDEs	325.8942	327.8923	329.8905	
TrBDEs	403.8047	405.8028	407.8010	
TeBDEs		483.7133	485.7114	487.7096
PeBDEs			563.6219	565.6201
HxBDEs			641.5324	643.5306
HpBDEs			561.6063	563.6044
OBDEs			639.5168	641.5149
NBDEs			559.5906	561.5888
DeBDE			637.5011	639.4993
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -MoCB	200.0795	202.0766		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCB	301.9626	303.9592		
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB		371.8817	373.8788	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeBDE		495.7536	497.7517	499.7497
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -DeCB	509.7229	511.7199		

## 4-6-2 臭素化ジフェニルエーテル類定性及び定量

MoBDE から、HxBDE については、イオン強度の強い  $M^+$ ,  $(M+2)^+$ ,  $(M+4)^+$ ,  $(M+6)^+$  のイオンの内、2あるいは3つをモニターし、HpBDE および OBDE については、臭素が2つとれたフラグメントイオン( $M-2Br$ )のうち、イオン強度の強い2つをモニターし、NBDE および DeBDE については、臭素が4つとれたフラグメントイオン( $M-4Br$ )のうち、イオン強度の強い2つをモニターし、標準品について、内標準法により定量した。

定性、定量に用いた標準品は Cambridge Isotope Laboratories 製または Wellington Laboratories 製で以下に示す。

標準物質	
MoBDEs	2-Monobromodiphenylether
DiBDEs	4,4'-Dibromodiphenylether
TriBDEs	3,4,4'-Tribromodiphenylether
TeBDEs	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenylether
	3,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether
PeBDEs	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenylether
HxBDEs	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenylether
HpBDEs	2,3,3',4,4',5,6-Heptabromodiphenylether
DeBDE	2,2', 3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenylether
内標準物質	
$^{13}C_{12}$ -MoCB	$^{13}C_{12}$ -4-Monochlorobiphenyl
$^{13}C_{12}$ -TeCB	$^{13}C_{12}$ -2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl
$^{13}C_{12}$ -HxCB	$^{13}C_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
$^{13}C_{12}$ -TeBDPE	$^{13}C_{12}$ -3,3',4,4'-Tetrabromodiphenylether
$^{13}C_{12}$ -DeCB	$^{13}C_{12}$ -2,2', 3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl