

ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル

平成13年 8 月

環境省環境管理局
総務課ダイオキシン対策室
大 気 環 境 課

目 次

第 1 節	測定方法の概要	1
1	はじめに	1
2	測定対象物質	1
3	用語の定義	1
4	試料採取及び分析方法の分類	5
5	表示方法	8
6	測定方法の精度管理の概要	12
7	測定方法の採用のための評価	12
8	安全管理	14
第 2 節	分析精度の管理	16
1	標準作業手順 (S O P)	16
2	器具・装置の性能の評価と維持管理	16
3	測定の信頼性の評価	22
4	データの管理及び評価	26
5	精度管理に関する報告	27
第 3 節	環境大気中のダイオキシン類の測定分析方法	28
1	測定方法の概要	28
2	試薬及び材料	28
3	器具及び装置	29
4	試料採取及び前処理	33
5	試験操作	40
6	検出下限値、定量下限値	50
7	濃度の表示	52

大気中のダイオキシン類の測定方法マニュアル

第1節 測定方法の概要

1. はじめに

ダイオキシン類は、健康影響の未然防止の観点からの対策が必要な物質であり、環境汚染物質の中でも社会的関心の高い物質である（注1）。

これらの物質に係る環境保全対策を推進するためには、環境濃度の現状、発生源の状況等の把握が重要であるが、そのためには信頼できる測定分析マニュアルが不可欠である。

ダイオキシン類の測定分析は、試料の性状によってその採取方法が異なっている。また、一般にその濃度は低く、かつ、これらの物質は多数の塩素置換体の総称であり、多成分を感度良く分離・分析する方法が必要である。更に、測定データに対する信頼性を確保するため、分析値の精度が管理されているマニュアルが要求される。

本マニュアルは、環境大気試料中のダイオキシン類を測定するための測定分析マニュアルである。しかし、測定方法にかかわる技術の進歩は著しく、これらの新しい手法を有効に活用することは重要である。したがって、本マニュアルでは測定方法を厳密に限定せず、測定担当者が実状に合った測定方法を採用できるよう、一定の測定精度を担保するために確保すべき基準や条件などについても提示した。

（注1）ダイオキシン類は、動物に対して発がん性、催奇形性等、多岐にわたる毒性を示す。人に対しても発がん性があるとの評価があるものの、現時点ではまだ不明な点も多い。しかし、人への健康影響等を未然に防止する観点から、分析者を吸引、飲み込み或いは直接皮膚への接触から保護するための管理を徹底することができ、かつ、ダイオキシン類の前処理室や分析室の排気及び嚴重な排液の管理を行うことができる機関で行う必要がある。

2. 測定対象物質

本マニュアルでは、環境大気中のポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)及びコプラナPCBsを測定対象物質としている。

3. 用語の定義

ダイオキシン類：狭義にはポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)を指すが、本マニュアルでは、更にコプラナ・ポリ塩化ピフェニル(Coplanar PCBs)をも合わせた総称とする。

異性体：塩素の置換した数と位置によってPCDDsは75種類、PCDFsは135種類、PCBsは

209種類の異なった分子構造の化合物が存在する。(IsomerまたはCongener)

同族体 : それぞれの異性体のうち、塩素数が同じ化合物を指す。(Homologue)

PCDDs : ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)

PCDFs : ポリ塩化ジベンゾフラン(Polychlorinated dibenzofurans)

TeCDDs : 四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Tetrachlorodibenzo-p-dioxins)

PeCDDs : 五塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Pentachlorodibenzo-p-dioxins)

HxCDDs : 六塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Hexachlorodibenzo-p-dioxins)

HpCDDs : 七塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Heptachlorodibenzo-p-dioxins)

OCDD : 八塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(Octachlorodibenzo-p-dioxin)

TeCDFs : 四塩化ジベンゾフラン(Tetrachlorodibenzofurans)

PeCDFs : 五塩化ジベンゾフラン(Pentachlorodibenzofurans)

HxCDFs : 六塩化ジベンゾフラン(Hexachlorodibenzofurans)

HpCDFs : 七塩化ジベンゾフラン(Heptachlorodibenzofurans)

OCDF : 八塩化ジベンゾフラン(Octachlorodibenzofuran)

TeCBs : 四塩化ビフェニル(Tetrachlorobiphenyl)

PeCBs : 五塩化ビフェニル(Pentachlorobiphenyl)

HxCBs : 六塩化ビフェニル(Hexachlorobiphenyl)

HpCBs : 七塩化ビフェニル(Heptachlorobiphenyl)

Co-PCBs : コプラナPCBs(Coplanar PCBs)。共平面構造型塩化ビフェニルで、オルト位に塩素が配位していないもの、1つあるいは2つ配位している化合物のうち、14種を規定する。

ノンオルトPCBs(Non-ortho PCBs) : オルト位非塩素置換型塩化ビフェニルのうち、4種。

モノオルトPCBs(Mono-ortho PCBs) : オルト位1塩素置換型塩化ビフェニルのうち、8種。

ジオルトPCBs(Di-ortho PCBs) : オルト位2塩素置換型塩化ビフェニルのうち、2種。

TEF : 毒性等価係数(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)。

TEQ : 毒性等量(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity)。PCDDs/PCDFsとコプラナPCBsの量をダイオキシン類の中で最強の毒性を有する2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンの量に換算した量として表していることを示す記号。

PFK : ペルフルオロケロセン(Perfluorokerosene)

HRGC : 高分離能ガスクロマトグラフィ(High Resolution Gas Chromatography)
又は高分離能ガスクロマトグラフ(High Resolution Gas Chromatograph)

HRMS : 高分解能質量分析法(High Resolution Mass Spectrometry)
又は高分解能質量分析計(High Resolution Mass Spectrometer)

HRGC-HRMS : 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法又は高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計

SIM	: 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)
RRF	: 相対感度係数 (Relative Response Factor)
QA/QC	: 品質保証/品質管理 (Quality Assurance/Quality Control)
%v/v	: 体積百分率 (Volume per unit volume)
%w/w	: 重量百分率 (Weight per unit weight)
ppm	: 100万分の1 (Parts per million; 10^{-6})
ppb	: 10億分の1 (Parts per billion; 10^{-9})
ppt	: 1兆分の1 (Parts per trillion; 10^{-12})
ppq	: 1000兆分の1 (Parts per quadrillion; 10^{-15})
μg	: マイクログラム (microgram; 100万分の1g; 10^{-6}g)
ng	: ナノグラム (nanogram; 10億分の1g; 10^{-9}g)
pg	: ピコグラム (picogram; 1兆分の1g; 10^{-12}g)
sps	: サンプリングスパイク (Sampling Spike)
cs	: クリーンアップスパイク (Clean-up Spike)
ss	: シリンジスパイク (Syringe Spike)
DL	: 検出下限値 (detection limit) (ブランク値と識別できる最小値 ; 測定の標準偏差の3倍又はS/N比が3)
QL	: 定量下限値 (quantification limit) (定量値が信頼できる最小値 ; 測定の標準偏差の10倍又はS/N比が10)

本マニュアルにおいては、検出下限値、定量下限値及び操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「目標定量下限値」を採用している。目標定量下限値は、測定の目的等に照らして決定されるが、本マニュアルにおいては原則として、ダイオキシン類に対して基準値 (TEQ換算濃度) の1/10の濃度が定量できることとして表1に示すとおりとした。しかし、TEQ換算値のみでは、分析を実施する上で不便な面があるので、便宜上、表2の検出下限値を目標検出下限値としても良い。ただし、各分析で求めた検出下限値に対して、毒性等量を算出するとき、全ての測定値が検出下限付近の場合でも、毒性等量の総和は、基準値の1/30以下である必要がある。

個々の塩化物の目標濃度として、表2の検出下限値を用いて毒性等量を算出し、定量下限値に換算すると、約0.04pg-TEQ/m³となり目標定量下限値は達成される(注2)。

しかし、表1の目標定量下限値が達成できれば、個々の異性体の検出下限値を必ずしも表2の値以下にする必要はない。また、実際の測定試料の濃度が高くて十分に測定できる場合にも、この表2の検出下限にこだわる必要はない。

表2の検出下限の値を用いた場合、表1に示す目標定量下限値の60%程度になるが、環境濃度の実態把握をより正確に行う等の点から各分析機関の検出下限値はできるだけ小さ

くして低濃度まで定量する事が望ましい。

表1 環境大気におけるダイオキシン類の
目標定量下限値

目標定量下限値	環境大気基準値
0.06(pg-TEQ/m ³)	0.6(pg-TEQ/m ³)

表2 環境大気試料中のダイオキシン類の検出下限値
と毒性等量の計算例

同族体	毒性等価係数* (TEF)	検出下限値	
		濃度(pg/m ³)	毒性等量(pg-TEQ/m ³)
TeCDD	1	0.003	0.003
PeCDDs	1	0.003	0.003
HxCDDs	0.1 (3)	0.007	0.002
HpCDDs	0.01	0.007	0.00007
OCDD	0.0001	0.01	0.000001
TeCDF	0.1	0.003	0.0003
PeCDFs	0.05, 0.5	0.003	0.0017
HxCDFs	0.1 (4)	0.007	0.00028
HpCDFs	0.01 (2)	0.007	0.00014
OCDF	0.0001	0.01	0.000001
Co-PCBs	0.1 0.01 0.0001(6) 0.0005(3) 0.00001	0.007	0.00079
全毒性等量	検出下限値	-	0.011
	定量下限値	-	0.036

()内は異性体数、* WHO-TEF(1998)

なお、本マニュアルに記載されている商品名は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアル作成に伴い行われた検証試験等に使用し、かつ、一般に入手できるものを示したものであり、これを推奨するものではない。

(注2)実際の試料で測定対象物質のピーク付近において標準物質で得られた検出下限や定量下限が達成されていない場合には、必要な対策を講ずる必要がある。

4 試料採取及び分析方法の分類

4.1 試料採取

試料採取方法は、ポリウレタンフォーム2個を装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたハイボリウムエアサンプラで行う。24時間平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取する。週平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取する操作を7回繰り返して行うか、100ℓ/min程度の中流量で7日間の連続採取を行う。ハイボリウムエアサンプラ用のろ紙は石英繊維ろ紙を用いる。

4.2 前処理方法

4.2.1 溶媒抽出法

石英繊維ろ紙はそのまま、約16～24時間トルエンを溶媒としてソックスレ抽出(以後、トルエンソックスレ抽出と略称)を行う。

ポリウレタンフォームは約16～24時間アセトンで溶媒とするソックスレ抽出(以後、アセトンソックスレ抽出と略称)する。

4.2.2 クリーンアップ法

抽出液は濃硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィで妨害物質を取り除いた後、液を二分し、一方をPCDDs/PCDFs用に、他方をコプラナPCBs用とし、それぞれアルミナカラムクロマトグラフィでPCDDs/PCDFsとコプラナPCBsの分画を行う(注3)。GC-MS分析で妨害があり、より高度なクリーンアップが必要な時、又はアルミナカラムクロマトグラフィの代わりに活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)又は活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィを行うが、特にPCDDs/PCDFsとノンオルトPCBsを分画する必要がある時にはHPLCが有効である。

図1にクリーンアップ法のフローの例を示す。

(1) 硫酸処理

抽出液を濃縮後、ヘキサンに転溶し、濃硫酸で有機化合物の分解処理をして着色を取り除く。処理液についてシリカゲルカラムクロマトグラフィを行う。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフィ

強極性物質や色素成分の除去のために効果的であり、硫酸処理をした溶液のカラムクリーンアップの最初の段階に使用し、アルミナカラムクロマトグラフィを行う前段階の処理として用いる。

(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィ処理の代わりに、シリカゲルと水酸化カリウム、硫酸、硝酸銀等を被覆したシリカゲルを順次積層したカラムで着色物を除去する。特に、硫黄分の多い試料には、硝酸銀シリカゲルが有効である。これは、アルミナカラムクロマトグラフィ用の前段階の処理である。

(4) アルミナカラムクロマトグラフィ

着色物をクリーンアップした試料を活性アルミナカラムによりPCDDs/PCDFsとPCBsとを分画する。PCDDs/PCDFsとコプラナPCBsの含まれる画分を濃縮し、ノナン溶液としGC-MS分析する。

(5) 分取形活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)

アルミナカラムクロマトグラフィ処理後、又はアルミナカラムクロマトグラフィの替わりに用いられる。GC-MS分析中に感度変動(低下)をもたらす妨害成分の除去や、GC-MSの分離カラムで保持時間が一致する異性体を分画する。

(6) 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ

アルミナカラムクロマトグラフィ処理後、GC-MS分析で妨害があり更にクリーンアップが必要な時、又はアルミナカラムクロマトグラフィの替わりに用いられる。

4.3 分析方法

ダイオキシン類の同定と定量は、キャピラリーカラムを用いる高分離能ガスクロマトグラフ(HRGC)と二重収束形の高分解能質量分析計(HRMS)を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法(HRGC-HRMS)によって行う。

分解能は10,000以上が要求されるが、内標準物質によっては12,000が必要である。

検出法としては各同族体を区分するため、ロックマス方式等を用いる選択イオン検出(SIM)法又はそれと同等以上と確認された方法により行う。

測定感度として 4 ~ 5 塩化物0.1pg、6 ~ 7 塩化物0.2pg、8 塩化物0.5pg、コプラナPCB 0.2pgの測定が可能であることが要求される(注4)。

(注3)妨害の無い試料についてコプラナPCBsのみを分析する場合には、シリカゲルカラムクロマトグラフィや多層シリカゲルカラムクロマトグラフィでの濃縮液にシリンジスパイクを添加し、ノナン溶液に転溶してGC-MSで測定しても良い。その時は分離カラムとして全PCBs異性体を良好に分離できるもの(例えば、HT-8(8% Phenyl(equiv.)Poly carborane-siloxane)やDB-5MS(Phenyl(5%)methyl(95%)silicone,bonded)を使用する。

(注4)目標定量下限値が達成できれば全ての異性体で必ずしもこの量を満たす必要はない。

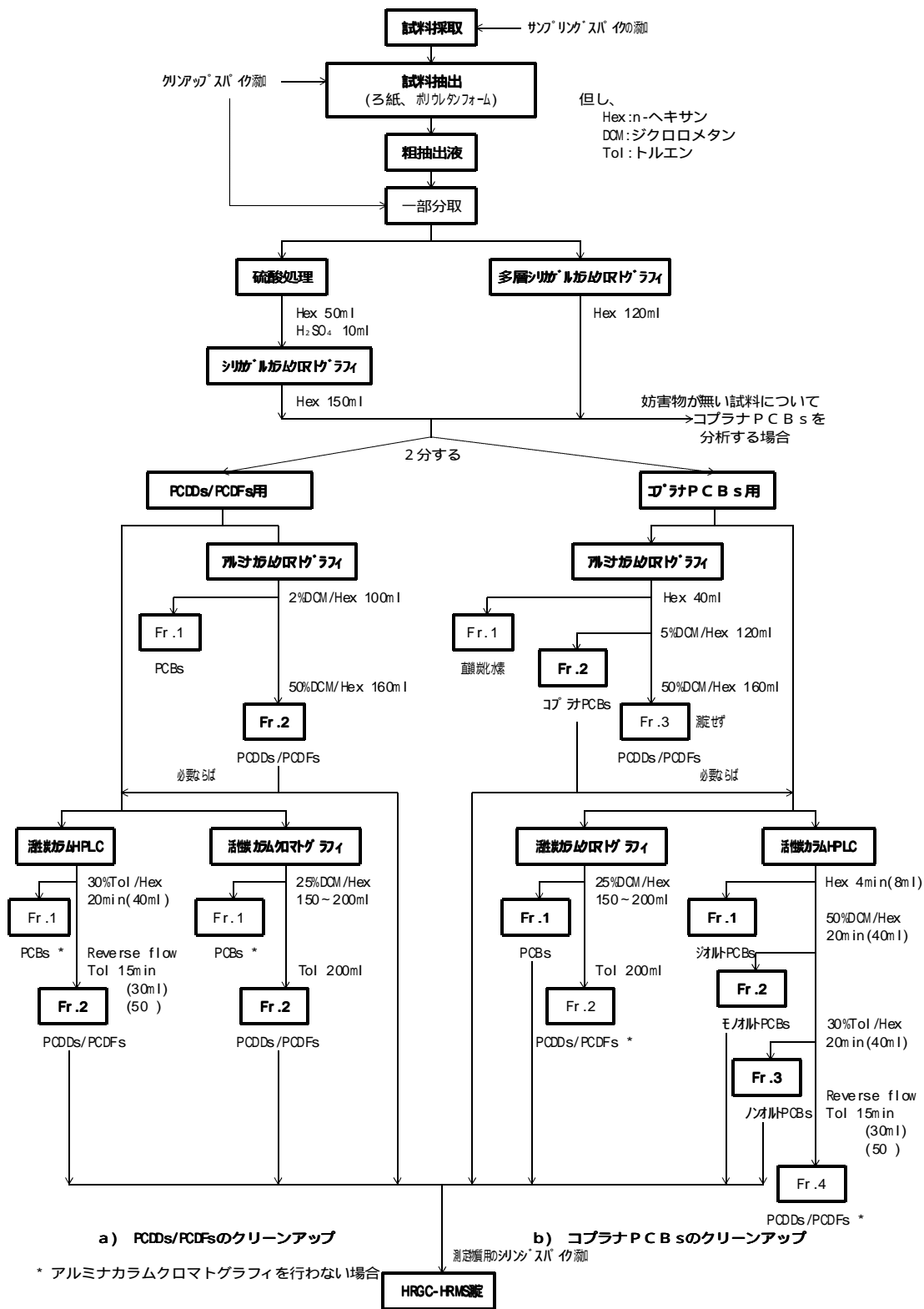


図1 ダイオキシン類のクリーンアップ法のフローの例

5 表示方法

(1) 濃度の表示

PCDDs/PCDFsの同族体濃度は、四塩化物から八塩化物の各同族体とその総和とし、異性体濃度は、各 2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)について表示する。汚染の由来をみる場合等、必要に応じて 1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9-TeCDD、1,2,7,8-TeCDF異性体の各濃度についても定量し表示する。

濃度は試料ガス濃度(pg/m^3)で表示する。表示方法は表3の通りである。

表3 ダイオキシン類の表示方法

a) PCDDs及びPCDFs

塩素置換体	PCDDs		PCDFs	
	同族体	異性体	同族体	異性体
四塩化物	TeCDDs	2,3,7,8- 1,3,6,8- 1,3,7,9-	TeCDFs	2,3,7,8- 1,2,7,8-
五塩化物	PeCDDs	1,2,3,7,8-	PeCDFs	1,2,3,7,8- 2,3,4,7,8-
六塩化物	HpCDDs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9-	HxCDFs	1,2,3,4,7,8- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9- 2,3,4,6,7,8-
七塩化物	HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8- 1,2,3,4,7,8,9-
八塩化物	OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-	OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-
(四塩化物~八塩化物)	全PCDDs		全PCDFs	

コプラナPCBsは、異性体(ノンオルト異性体4種、モノオルト異性体8種)の濃度とノンオルト置換体濃度の総和、各オルト置換体濃度の総和及び全コプラナPCBsについて表示する。

各異性体の濃度は、定量下限以上の値はそのまま記載し、定量下限未満の値については以下の通りとする。検出下限以上、定量下限未満の値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分かるような表示方法(例えば、括弧付きにする等)、検出下限未満は(<検出下限値(数値))で記載する。全測定値を算出する時には、検出下限以上はその測定濃度、検出下限未満は検出下限値の1/2の値を用いその総和を求める。

b) コプラナPCBs

同族体	ノンオルトPCBs異性体	モノオルトPCBs 異性体
四塩化物 (TeCB)	3,3',4,4' - (# 77) 3,4,4',5- (# 81)	
五塩化物 (PeCB)	3,3',4,4',5- (#126)	2',3,4,4',5- (#123) 2,3',4,4',5- (#118) 2,3,3',4,4' - (#105) 2,3,4,4',5- (#114)
六塩化物 (HxCB)	3,3',4,4',5,5' - (#169)	2,3',4,4',5,5' - (#167) 2,3,3',4,4',5- (#156) 2,3,3',4,4',5' - (#157)
七塩化物 (HpCB)		2,3,3',4,4',5,5' - (#189)
	全ノンオルトPCBs	全モノオルトPCBs

全コプラナPCBs

()内の番号は、IUPAC No.

(2) 毒性等量(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity;TEQ)

定量された濃度は毒性等価係数(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor;TEF)を乗じて毒性等量(pg-TEQ/m³)として表す。ダイオキシン類のTEFは表4の通りである。

表4 ダイオキシン類の毒性等価係数(TEF)

PCDDs及びPCDFs 異性体	WHO-TEF(1998)	コプラナPCBs 異性体	IUPAC No.	WHO-TEF(1998) For Humans/Mammals
PCDDs		ノンオルトPCBs		
2,3,7,8-TeCDD	1	3,4,4',5-TeCB	# 81	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	3,3',4,4'-TeCB	# 77	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5-PeCB	#126	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.01
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			
PCDFs		モノオルトPCBs		
2,3,7,8-TeCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB	#123	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	2,3',4,4',5-PeCB	#118	0.0001
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB	#114	0.0005
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.00001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	0.0005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	0.0005
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.0001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01			
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001			
他のPCDDs, PCDFs	0	他のCo-PCBs		0

毒性等量の算出は、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が、各異性体の毒性等量の算出方法として J I S 規格には以下の 3 種類が提示されている。即ち、

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ゼロ (0) として各異性体の毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。 定量下限以上の値と定量下限未満・検出下限以上の測定値はその値を用いて毒性等量を算出、検出下限未満のものは検出下限値を用いて各異性体の見積り毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。 定量下限以上の値と定量下限未満・検出下限以上の測定値はその値を用いて毒性等量を算出、検出下限未満のものは検出下限値の 1/2 を用いて各異性体の見積り毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。

本マニュアルでは、 の定量下限以上及び定量下限未満・検出下限以上の測定濃度に TEF を乗じて毒性等量を算出し、検出下限未満の場合には検出下限値の 1/2 に TEF を乗じて見積り毒性等量を計算し、それらを合計した全毒性等量を算出する。

表 5 にダイオキシン類の分析結果の記載例を示す。

(3) 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定のない場合には次による。

- a) 濃度については、JIS-Z8401 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。但し、試料ガス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-Z8401 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5 ダイオキシン類(2,3,7,8-位塩素置換PCDDs/PCDFs等及びコプラナPCBs)の測定結果の記載例

a) PCDDs/PCDFs

	測定項目	実測濃度 (pg/m ³)	毒性等量(TEQ) TEF (pg-TEQ/m ³)	
異性体				
ジベンゾ- p-ジオキシン	2,3,7,8-TeCDD	<0.003	x1	<0.0015>
	1,3,6,8-TeCDD	0.080	-	-
	1,3,7,9-TeCDD	0.040	-	-
	1,2,3,7,8- PeCDD	0.010	x1	0.01
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	(0.010)	x0.1	0.001
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.020	x0.1	0.002
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.020	x0.1	0.002
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.14	x0.01	0.0014
	OCDD	0.60	x0.0001	0.00006
ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeCDF	0.010	x0.1	0.001
	1,2,7,8-TeCDF	0.040	-	-
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.040	x0.05	0.002
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.040	x0.5	0.02
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.040	x0.1	0.004
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.040	x0.1	0.004
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.007	x0.1	<0.00035>
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.050	x0.1	0.005
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.13	x0.01	0.0013
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.020	x0.01	0.0002	
OCDF	0.10	x0.0001	0.00001	
同族体				
ジベンゾ- p-ジオキシン	TeCDDs	0.19	-	-
	PeCDDs	0.20	-	-
	HxCDDs	0.33	-	-
	HpCDDs	0.26	-	-
	OCDD	0.60	-	-
	全PCDDs	1.6		0.018 ¹⁾
ジベンゾフラン	TeCDFs	0.76	-	-
	PeCDFs	0.51	-	-
	HxCDFs	0.41	-	-
	HpCDFs	0.23	-	-
	OCDF	0.10	-	-
	全PCDFs	2.0		0.038 ²⁾
全(PCDDs+PCDFs)	3.6		0.056 ³⁾	

1)PCDDsにおいて、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

2)PCDFsにおいて、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

3)全(PCDDs+PCDFs)において、各異性体の毒性等量を計算し、その全ての合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

b) コプラナ-PCBs

	測定項目	実測濃度 (pg/m ³)	毒性等量 (TEQ)	
			TEF	(pg-TEQ/m ³)
ノン オ ル ト	3,3',4,4'-TeCB (#77)	1.2	x0.0001	0.00012
	3,4,4',5-TeCB(#81)	1.4	x0.0001	0.00014
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	1.4	x0.1	0.14
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	1.6	x0.01	0.016
	全ノンオルトPCBs	5.6		0.16 ¹⁾
モ ノ オ ル ト	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	1.2	x0.0001	0.00012
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	1.5	x0.0005	0.00075
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	2.5	x0.0001	0.00025
	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	<0.007	x0.0001	<3.5x10 ⁻⁷ >
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.36	x0.0005	0.00018
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.36	x0.0005	0.00018
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	<0.007	x0.00001	<3.5x10 ⁻⁸ >
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.98	x0.0001	0.000098
全モノオルトPCBs	6.9		0.0016 ²⁾	
全コプラナPCBs	13		0.16 ³⁾	
全毒性等量 (TEQ)	—		0.21	

1)全ノンオルトPCBsにおいて、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

2)全モノオルトPCBsにおいて、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

3)全コプラナPCBsにおいて、各異性体の毒性等量を計算し、その全ての合計について、JIS-Z8401により数値を有効数字2桁で丸めて算出している。

(#)内の番号はIUPAC No. ; ()内は定量下限値未満、検出下限値以上 ; < >内は見積もり毒性等量

定量下限値 : Te-,PeCDD/CDF =0.01 ; Hx-,HpCDD/CDF =0.02 ; OCDD/CDF =0.04 ; Co-PCB =0.02 (pg/m³)

検出下限値 : Te-,PeCDD/CDF =0.003 ; Hx-,HpCDD/CDF =0.007 ; OCDD/CDF =0.01 ; Co-PCB =0.007 (pg/m³)

6 測定方法の精度管理の概要

測定値の信頼性を確保するためには、適切な精度管理を行う必要がある。精度管理の詳細については次節に記す。図2に精度管理の概要のフローを示す。

7 測定方法の採用のための評価

本マニュアルは、ダイオキシン類に対してすでに開発された実績のある測定方法のうち、検証試験によってその基本的性能が確認できた測定方法を提示したものである。しかし、新規に開発されたり、本マニュアルには採用されていないが一般に用いられており、本マニュアルに示した測定方法と同等の性能を有する方法は有効に活用されるべきである。

しかし、今後採用される方法としては、以下に示す事項について十分な検討がなされる必要がある。

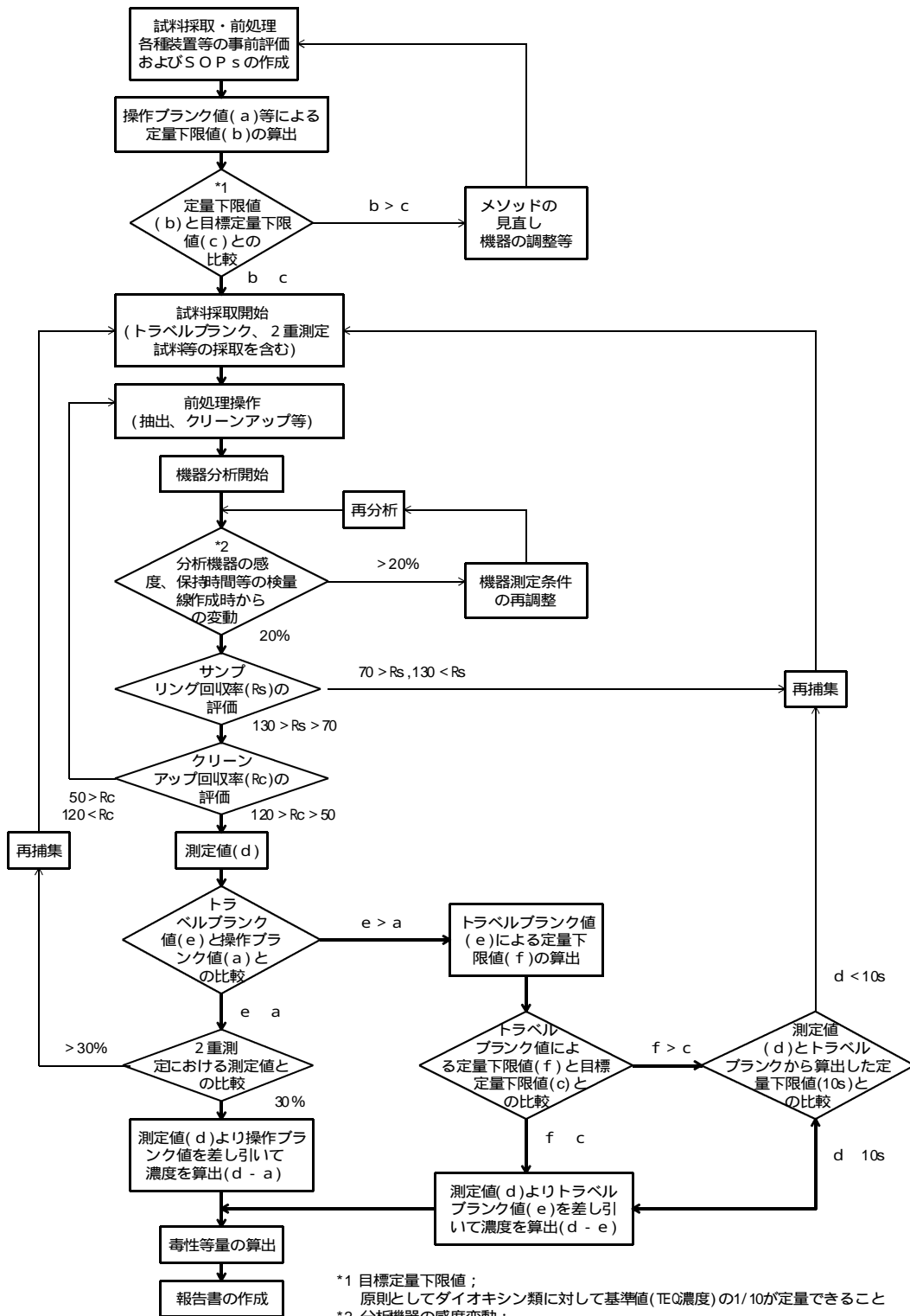


図2 精度管理の概要

(1) 試料採取

- a) 代表サンプルの安定した採取が行われるか。
- b) 低沸点成分のロスがないか。
- c) 採取容器類からの試料の回収は十分か。
- d) 器具類及び現場の大気、ダスト等からの汚染はないか。

(2) 前処理(抽出)

- a) 様々な状況に応じて抽出効率が良く、安定した方法であるか。
- b) 添加した¹³Cや³⁷Clラベル化した内標準物質の回収は十分か、また実際の試料中に存在する測定対象成分の抽出効率は十分か。

(3) 前処理(クリーンアップ)

- a) 試薬・器具のブランク値の確認。
- b) 各クリーンアップの溶出条件の確認。
- c) 確実に効果的にクリーンアップできるか。
- d) 実試料で確認される可能性のある妨害成分の影響を分離・除去できるか。

(4) GC-MS分析

- a) 塩素置換異性体の Isomer specific analysis を行うことができるか。
- b) キャピラリー-カラムの異性体分離能は良いか。異性体・同族体の重なりに対して対処できるか。
- c) GC-MS装置の校正、試料の濃度範囲と定量可能範囲(検量線)の応答性。
- d) 装置の絶対感度と感度の変動(ドリフト)。
- e) 高分解能質量分析計(HRMS)の使用分解能が $M/ M > 10,000$ であるか。

(5) 同定・定量

- a) 操作ブランク値、トラベルブランク値。
- b) 検出下限値及び定量下限値。
- c) 同一試料についての再現性。
- d) 採取試料、ブランク試料の安定性。

また、本マニュアルに示す分析精度の各管理目標を満たし、かつ、システム全体として50%以内の誤差で精度が確保される必要がある。更に複数の機関による検証試験の結果が公表され、ダイオキシン類に対する測定方法として広く認められることが望ましい。

8 安全管理

8.1 管理区域

ダイオキシン類は非常に有害であるので、全てその取り扱いは下記に示す実験室を有する管理区域内で行い、吸引や直接皮膚への接触を避け、かつ前処理室や分析室の換気及び廃液や廃棄物の管理は十分に行う。

(1) 実験室

実験室は、前室、前処理室、測定室等のように役割毎に2～3のエリアに仕切って行うこと。各エリアは、室内圧力を-2～-5 mmAq以下の負圧に保ち、室内の空気が外部に漏れないようにする。

(2) 実験室への出入

実験室への出入は、関係者に限定し、実験室のドアに関係者以外立入禁止の表示を行う。

(3) 実験室の排気、排水

実験室の換気は、排気装置やドラフトチャンバー等により行い、排気された空気は活性炭フィルター等の処理装置により処理した後、排出する。

実験室からの排水は、活性炭処理槽等を通して有害物質を除去した後、排出する。

8.2 安全作業基準

ダイオキシン類の分析だけでなく、分析に使用する薬品、溶媒等は吸引や飲み込みにより分析者の健康を損なうものがあるので、取り扱いには慎重に行う。

(1) 実験室での業務

実験室内では専用の実験衣を着用し、作業中は手袋や安全眼鏡等を用いる。

(2) 標準物質の取り扱い

全ての標準物質、標準溶液の目録を作成し、全ての標準物質、標準溶液は二重栓容器に入れ、冷蔵庫に保管する。

(3) 試料の取り扱い

分析用試料は密封して保管し、濃縮した抽出液は密閉できる容器に入れて冷蔵保管する。

(4) 廃棄物の処理・保管

有害化学物質測定に伴い発生する廃棄物は、安全の確認されているものを除いて管理区域外に持ち出さない。有害固形廃棄物(手袋、マスク、紙タオル、活性炭フィルター等)は、密封可能な容器に入れて保管し、有害液体廃棄物(廃溶剤や真空ポンプの廃オイル等)は専用の密封容器に入れて保管する。

(5) 作業記録

実験室立入者の記録、分析従事者の作業時間等の作業日報への記録、標準溶液について物質名、数量、濃度、入手先、供与先及び使用状況の記録、廃棄物の保管状況や処理状況の記録、その他必要と考えられる事項の記録を行う。

(6) 健康診断

有機溶媒等を使用するため労働安全衛生法に定められた特定化学物質に係る定期的健康診断の実施とダイオキシン類等の影響に対する、血清中のトリグリセライド、コレステロール等についての診断を実施する。

第2節 分析精度の管理

本マニュアルで対象とするダイオキシン類の測定分析は、超高感度分析が要求されるばかりでなく、塩素置換異性体の多数の同族体を分離・定量するので、極めて高度な精度・確度が要求されるため、分析精度の管理を十分に行う必要がある。

分析精度の管理は、標準作業手順(SOP)の作成、メソッド・バリデーション(分析方法の妥当性、器具、装置の性能の評価と維持管理)及びシステム適合性試験(測定値の信頼性の評価)によって行われ、実際のモニタリングに先立ってその妥当性について検証し、かつ、定期的(通常、毎日)に実施することが望まれる。

1 標準作業手順(SOP)

試験機関においては以下の項目について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的で分かりやすいこと、及び関係者に周知徹底しておくことが必要である。

- (1) 試料採取及び前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取り扱い方法。
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取り扱い方法。
- (3) 試料採取装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法。
- (4) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順。
- (5) 測定方法全工程の記録(使用するコンピュータのハード及びソフトを含む)。

2 器具・装置の性能の評価と維持管理

2.1 試料採取

試料採取に必要な器具類、材料及び試薬等は、あらかじめ測定に妨害を及ぼすことがないことを確認するとともに、ブランク値を可能な限り低減し、目標定量下限値(表1参照)に相当する量を超えないように配慮する。

試料採取に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬等の管理方法について規格化しておき、その規格についての説明ができるようにしておく。

2.1.1 試料採取用機材の準備と保管

使用する石英繊維ろ紙はあらかじめ加熱等により、ポリウレタンフォームはソックスレ抽出または超音波抽出により、それぞれブランク値を低減してから使用する。特に洗浄後から試料採取までの保管において、周辺空気からの汚染等が無いよう密閉して保管する。

2.1.2 試料採取装置と試料の保管・運搬

各試料採取装置に使用する器具・部品等は洗浄し、器具等からの汚染を十分に低減する。試料採取に当たっては、採取装置各部を固定し、気密性を点検し、装置の漏れが無いこと

を確認する。フィルタ捕集部は遮光する。採取後の試料の保管は周囲空気からの汚染や、周囲への漏洩を防ぐために密閉して保管する。また、試料の保管・運搬時も遮光する。

2.1.3 試料採取の信頼性の確保

試料採取においては、目的とする試料に対して代表サンプルの採取が適切に行われるものでなければならない。また、採取後の試料からPCDDs/PCDFsやコプラナPCBsが十分に回収できることが大切である。

試料採取は、24時間平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取し、1,000m³程度を採取する。週平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取する操作を7回繰り返して行うか、100ℓ/min程度の中流量で7日間の連続採取を行い、1,000m³程度を採取する。

試料採取に用いる流量計は、所定の基準流量計を用いて定期的に校正を行い、必要に応じて流量校正曲線を作成する。

2.2 前処理操作の信頼性の確保

前処理終了後、試料溶液に着色が無く、不溶性成分が目視で確認できない状態まで十分にクリーンアップを行う。着色していたり、残さが認められる場合には、キャピラリーカラムにおける成分の分離能の低下、装置のイオン源の汚染に伴う感度変動等による精度の低下、さらに質量校正用標準物質による正確なチューニングの妨害等の原因となる。

2.2.1 ソックスレ抽出

ろ紙が非常に湿っている場合には、抽出効率が悪くなるので、アセトンで十分水分を取り除き、このアセトンも最終的に抽出液に加えて抽出する。あるいは水分除去機能を有する抽出器(例えば、ソックスレ/ディーンスターク型抽出器)を用いて抽出を行う。

2.2.2 硫酸処理

抽出液の着色が完全に無くなることを確認する。

2.2.3 シリカゲルカラムクロマトグラフィ

カラムクロマトグラフィにおいて、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及び量によって異なるので、あらかじめ標準物質等の分画試験を行って条件を決めなければならない。

2.2.4 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

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、分画試験を行って溶

出位置を確認しておく。

2.2.5 アルミナカラムクロマトグラフィ

アルミナの極性は製造ロットや開封後の保存状態及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、コプラナPCBs、特に#81、1,3,6,8-TeCDD及び1,3,6,8-TeCDF等が第1分画に溶出する場合がある。また八塩化物が50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量では溶出しない場合もあり、これらについても分画試験で確認する。

2.2.6 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ

試料注入時に注入口等での試料の汚染の起こらないよう洗浄等に十分注意する。
分画試験で操作条件を前もって確認しておく。

2.2.7 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ

ジクロロメタン-ヘキサンによる妨害物質の除去及びトルエンによるPCDDs/PCDFsとノンオルトPCBsの溶離が確実に行われているかどうかを分画試験で前もって確認する。

2.3 機器測定

PCDDs/PCDFsやコプラナPCBsは多数の異性体が存在するので、高感度、高選択的に測定するためには、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)を用いる。

2.3.1 標準物質及び内標準物質

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障された標準物質を用いる必要がある。

PCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsを内標準法により同定及び定量する標準物質及び内標準物質の例を表6に示す。(注1)。

内標準物質は以下の操作を確認するために用いる。

試料採取の結果を確認するために用いるサンプリングスパイク。

前処理操作の結果を確認するために用いるクリーンアップスパイク。

GC-MSへの試料液の注入を確認するために用いるシリンジスパイク。

したがって、サンプリングスパイク、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクはそれぞれ別の安定同位体標識の異性体を用いる。

サンプリングスパイクとしては、例えば、揮発性が比較的高い4塩化物の安定同位体標識化合物のうち、毒性の低い $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD等を用いる。

クリーンアップ用の内標準物質として全ての化合物に対してその安定同位体標識化合物

を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数毎に最低1種類ずつ添加する。

PCDDs/PCDFsでは $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-位塩素置換PCDDs、PCDFsを用いる。コプラナPCBsについてはノンオルトPCBsは4種全てを使用し、モノオルトPCBsについては各塩素化物1種類以上を用いる。

表6 ダイオキシン類の標準物質と内標準物質の例

a) PCDDs及びPCDFsの標準物質の例

同族体	PCDDs	PCDFs
四塩化物	2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF
五塩化物	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	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
八塩化物	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

b) PCDDs及びPCDFsの内標準物質の例

同族体	PCDDs	PCDFs
四塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-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 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-TeCDF
五塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF
六塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -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	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-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 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
八塩化物	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

c) コプラナPCBsの標準物質、内標準物質の例

塩素置換体	標準物質	内標準物質	IUPAC No.
ノンオルト PCBs			
四塩化物	3,3',4,4'-TeCB 3,4,4',5'-TeCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB	# 77 # 81
五塩化物	3,3',4,4',5'-PeCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5'-PeCB	#126
六塩化物	3,3',4,4',5,5'-HxCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169
モノオルト PCBs			
五塩化物	2,3,3',4,4'-PeCB 2,3,4,4',5'-PeCB 2,3',4,4',5'-PeCB 2,3,4,4',5'-PeCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5'-PeCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCB	#105 #114 #118 #123
六塩化物	2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB	#156 #157 #167
七塩化物	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189

シリンジスパイクには、サンプリングスパイクや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。例えば、PCDDs/PCDFsでは、 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDFが用いられる。コプラナPCBsでは、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5'-PeCBが用いられるが、PCDDs/PCDFsと同じものを用いてもよい。

しかし、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく。

2.3.2 分析機器の調整

使用する分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように機器を調整する。この際、感度の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる干渉の有無の大きさ、その補正法等、十分信頼できる分析ができるかどうか確認しておく。

(1) MSのチューニング

MSに質量校正用標準物質を導入し、MSの質量校正用プログラム等によりマスパターン及び分解能(10,000以上、10%Valley)等の校正を行うと共に、装置の感度等の基本的なチェックを行う。この際、チューニング結果を記録して保管する。

(2) GCの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量等の条件を設定し、応答が安定していること、各塩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等を確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量等を適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、分析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(両端または片端)する事により分析対象物質と他成分との分離に問題がなくなれば交換しなくても良い。

(3) GC-MS装置の操作条件

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、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回の分析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分析しても良いが、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。

(注1)標準溶液や内標準溶液として市販の混合溶液がある。

例えば、PCDDs/PCDFsでは、Cambridge Isotope Laboratories(米国)から、

混合標準溶液(50±5 µg/ml ノナン溶液)として、

EDF-949 Native Quantifying Cocktail(2,3,7,8-PCDD/PCDF Isomers)

内標準溶液(50±5 µg/ml ノナン溶液)として、

EDF-957 Carbon-13 Quantifying Cocktail(2,3,7,8-PCDD/PCDF Isomers)

あるいは、Wellington Laboratories(関東化学販売)から、

混合標準溶液(CILのEDF-949に相当)

NK-ST-E; Native Stock E (Native PCDDs & PCDFs)

内標準溶液(CILのEDF-957に相当)

NK-LCS-H; Labeled Compound Solution H (Labeled PCDDs & PCDFs)

また、コプラナPCBsに関しては、AccuStandard社(関東化学)から、

各異性体毎の標準液(100 µg/ml イソオクタン溶液)

またCSL/Wellington社(関東化学)から、

各異性体毎の内標準溶液(50 µg/ml ノナン溶液)が入手できる(備考1)

なお、PCBsは化審法の第1種特定化学物質に指定されており、購入にあたって経済産業大臣の許可が必要になるため、入手には数ヶ月を要する。

(備考1)ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるもの

として掲げたが、これ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。

3 測定信頼性の評価

3.1 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、ダイオキシン類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±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。更に保持時間については、分離カラムの劣化等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±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上)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。

3.2 検量線の検定

各塩化物標準物質の濃度とピーク面積について内標準物質との比の関係から検量線を作成し、次式により相対感度係数(RRF; Relative Response Factor)を算出する。

$$RRF = \frac{C_{is}}{C_s} \times \frac{A_s}{A_{is}}$$

C_{is}: 標準溶液中の内標準物質の濃度
C_s: 標準溶液中の分析対象物質の濃度
A_s: 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積
A_{is}: 標準溶液中の内標準物質のピーク面積

検定用の検量線の作成では、1つの濃度に対して最低3回の分析を繰り返して行い、全濃度領域では合計で15点のデータを得る。これらのデータから算出されるRRFは、分析した全ての濃度でばらつきがない、すなわち、変動係数が5%以内に収まるように、装置等の設定条件をあらかじめ検討する必要がある。

最小二乗法による一次直線回帰式の切片が限りなく0に近づくようにする。

定常的な検量線の検定は、検量線作成時に実試料を同時に分析して得た試料を標準として常に同時に分析して行う。もしその定量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検討し、再度検量線の検定及び試料を分析する。

3.3 検出下限値、定量下限値の測定

検出下限値及び定量下限値については、以下の3種類について測定する。

(1) 装置の検出下限値(ADL)及び定量下限値(AQL)

検量線作成時の最低濃度(定量下限付近)(注2)の標準溶液をGC/MSに注入し、得られ

た測定値から通常の試料を採取した場合の最終液量、吸引ガス量を用いてPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の試料ガス濃度を算出する。これを5回以上測定して求めた標準偏差(s_a)から次式によりPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の検出下限値(ADL)及び定量下限値(AQL)を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準溶液と操作ブランク値測定の内、大きい方の標準偏差を用いて計算する。この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値(ADL)} = 3s_a(\text{pg/m}^3)$$

$$\text{定量下限値(AQL)} = 10s_a(\text{pg/m}^3)$$

(2) 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

試料測定に用いるのと同量のフィルター及びポリウレタンフォームからの抽出液に、第3節7.1の各塩素置換体濃度の算出式において、試料ガス濃度に(1)の装置の定量下限値(AQL)を代入して逆算される $Q_s(\text{ng})$ に相当する標準物質を添加し($Q_t=0$ とする)、クリーンアップ後、GC-MS測定を行う。得られた測定値から通常の試料を採取した場合の最終液量、吸引ガス量を用いてPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の試料ガス濃度を算出する。これを5回以上行った時の標準偏差(s_m)から次式によりPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を算出する。この測定方法の検出下限値及び定量下限値は、前処理操作及び測定条件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、前処理操作及び測定条件を変更した時には必ず確認する。

$$\text{検出下限値(MDL)} = 3s_m(\text{pg/m}^3)$$

$$\text{定量下限値(MQL)} = 10s_m(\text{pg/m}^3)$$

(3) 試料測定時の検出下限値(SDL)及び定量下限値(SQL)

試料測定のカロマトグラム上において、ピークの近傍(ピークの半値幅の10倍程度の範囲)のベースラインのノイズを計測し、その標準偏差の2倍をノイズ幅(N)とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の5倍となるため、その幅の2/5をノイズ幅(N)とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ(S)とする。ノイズ幅に対して3倍($S/N=3$)に相当する高さに相当するピークの面積を標準液のカロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて定量式より Q_s を求め、7.1の塩素置換体濃度の算出式に代入して、試料測定時の検出下限値(SDL)を算出する($Q_t=0$ とする)。

同様にしてノイズ幅の10倍($S/N=10$)に相当する高さのピーク面積を推定し、そのピーク

面積から試料測定時の定量下限値(SQL)を算出する。

クロマトグラム上において、2,3,7,8-位塩素置換異性体の中でピークの検出されなかったものについては、その異性体のピークの近傍のベースラインのノイズ(N)を測って、ノイズ幅を求め、上と同様に試料測定時の検出下限値(SDL)及び定量下限値(SQL)を算出する。

検出下限値や定量下限値は使用する測定機器や測定条件により異なるため、機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて1回以上測定し、定量下限値が目標定量下限値(表1参照)以下であることを確認する。しかし、基準値の高いものでは、目標定量下限値に関係なく、将来の濃度変化を見るためには、定量下限値はできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望ましい。また、検出下限値や定量下限値は、試料量、前処理操作(濃縮比等)により異なるため、試料毎に算出する必要がある。

3.4 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、試験液の調製又は分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

操作ブランク値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、定量下限値が大きくなって測定値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は極力低減を図り、試料濃度への換算値が目標定量下限値(表1参照)以下になるように管理する。

本試験は、操作ブランク値を管理しておけば毎行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって操作ブランク値について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく(注3)。

3.5 トラベルブランク値の測定

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析し、トラベルブランク値とする。トラベルブランク試験は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その平均値(e)及び標準偏差(s)を求めて以下のよう測定値の補正を行う。(図2参照)

トラベルブランク値の平均値(e)(以降トラベルブランク値という)が操作ブランク値(a)と同等(等しいか、小さい)とみなせる($e \leq a$)時には、移送中の汚染は無視できるものとして、測定値(d)から操作ブランク値(a)を差し引いて濃度を計算する。

一方、移送中に汚染がありトラベルブランク値(e)が操作ブランク値(a)より大きい($e > a$)場合には、トラベルブランク値を測定したときの標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$)の試料濃度への換算値(毒性濃度)の含量(f)が目標定量下限値(c)の以下($f < c$)の時は、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

トラベルブランク値による定量下限値の含量(f)が目標定量下限値(c)より大きくても($f > c$)、試料の測定値(d)がトラベルブランク値による定量下限値(10s)以上の時($d > 10s$)には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり($e > a$)、トラベルブランク値による定量下限値の含量(f)が目標定量下限値(c)より大きく($f > c$)、しかも試料の測定値(d)がトラベルブランク値による定量下限値(10s)より小さい($d < 10s$)場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

本試験は、トラベルブランク値を管理しておけば毎行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク値について十分検討しておく、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。

移送中に汚染が考えられる場合(EP灰等による汚染)には必ず実施する。

3.6 2重測定

試料採取、前処理操作及び機器分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、算出した2つの全毒性等量濃度の差が平均値の30%以下であることを確認する。この判定基準値(30%)より大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする(注4)。

管理基準を超した場合に、測定試料があれば前処理を含めて各々もう1回測定を繰り返して測定する。再測定の結果が判定基準値以内であればその値を使用する。しかし、再測定でも判定基準を超した場合には試料採取に問題がある恐れが高い。

このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。

本試験は、大気試料の採取において2重測定用の試料採取が不可能な場合には、省略してもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって試料採取について十分検討しておく、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。また、毎回測定は困難であるため、試料採取法について管理しておけば毎行わなくてもよいが、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

3.7 回収率測定

GC-MS分析の直前に回収率測定のためのシリンジスパイクを既知量添加し、これをもとに内標準法で使用したクリーンアップスパイクを定量し回収率を求める。回収率が50~120%の範囲内でない場合には、再度粗抽出液からクリーンアップをやり直す必要がある。

その結果、回収率が規定の範囲に達しない場合は、抽出操作に問題があるので原則として欠測扱いとする。

また、クリーンアップスパイクを基にサンプリングスパイクを定量し、サンプリングの回収率を求める。回収率が70～130%の範囲内でない時には、測定信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとし、その原因を取り除いた後、再度試料採取を行う必要がある。

(注2) コプラナPCBsはブランク値が高い場合もあり、しかも一定しないため定量下限値が変動する恐れがある。やや高め濃度の標準溶液を用いることにより少し高めであるが一定の定量下限値を得ても良い。

(注3) 特定の異性体のみが汚染された時は、原則としてそのデータは使用できない。しかし、その異性体を除いて計算した時の値と元の値の差が元の値の30%以下であれば、そのデータを使用してもよい。

(注4) 各異性体については、定量下限以上の2つの測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。

4 データの管理及び評価

4.1 試料採取に関する留意事項

本マニュアルにおける試料採取は、試料の性状で異なっているが、いずれの試料でもその試料が測定目的に合致し、測定する試料の環境を代表するものである必要がある。

試料採取は、24時間平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取し、1,000m³程度を採取する。週平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取する操作を7回繰り返して行うか、100ℓ/min程度の中流量で7日間の連続採取を行い、総吸引量が1,000m³程度となるようにする。

4.2 異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、トラベルブランク値が大きく試料の汚染の問題がある場合、2重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再度試料の採取を行うこと等を示した。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測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。

4.3 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作。
- (2) 容器、捕集用フィルタ、ポリウレタンフォーム等の準備、取り扱い及び保管の状況。

- (3) 採取対象の条件及び状況(採取方法、採取地点、採取日時)。
温度、湿度、風向風速等調査地点に関する詳細な各種情報。
- (4) 試料採取条件。
採取流量、採取時間、採取空気量。
- (5) 分析装置の校正及び操作。
- (6) 測定値を得るまでの各種の数値。

5 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1) SOPに規定されていること。
 - a) 日常的点検、調整の記録(装置の校正等)。
 - b) 標準物質等のメーカー及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果。
- (2) 検出下限値及び定量下限値の測定結果。
- (3) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果。
- (4) 試料採取、前処理操作等の回収試験の検証結果。
- (5) 分析機器の感度の変動。
- (6) 測定操作記録(試料採取から前処理・分析に関する記録)。

第3節 環境大気中のダイオキシン類の測定分析方法

1 測定方法の概要

環境大気中のダイオキシン類を石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームに捕集し、適切な抽出、前処理を行った後、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)を用いて定量する。

2 試薬及び材料

分析に用いる試薬及び材料はブランク試験を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。

(1) **ヘキサン、メタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン**：残留農薬試験用または残留PCB試験用。分析時の濃縮倍率に応じて濃縮したものを1 μ lをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類の標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(2) **ノナン、デカン、イソオクタン**：試薬特級。分析時の濃縮倍率に応じて濃縮したものを1 μ lをGC-MSに注入したとき、ダイオキシン類の標準物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(3) **ヘキサン洗淨水**：蒸留水をヘキサンで十分洗淨したもの。

(4) **硫酸、塩酸**：試薬特級又は同等以上のもの。

(5) **無水硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用又は残留PCB試験用。

(6) **水酸化カリウム、硝酸銀**：試薬特級

(7) **シリカゲル**：カラムクロマトグラフィ用シリカゲル(ワコーゲルS-1(PCB分析用)0.063~0.200mm、70~230mesh)(和光純薬工業)(備考1)をメタノール洗淨後、ビーカーに入れ、層の厚さを10mm以下にして、130 $^{\circ}$ Cで約18時間乾燥して活性化した後、デシケータ内で30分間放冷したもの。

(8) **2%水酸化カリウム被覆シリカゲル(以後水酸化カリウムシリカゲルと略称)**：シリカゲルに1 mol/l水酸化カリウム水溶液を2%(w/w)になるように加え、ロータリーエバポレータで約50 $^{\circ}$ Cで減圧脱水し、水分のほとんどが除去された後、80 $^{\circ}$ Cでさらに1時間続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。

(9) **44%及び22%硫酸被覆シリカゲル(以後硫酸シリカゲルと略称)**：シリカゲルに硫酸を44%及び22%(w/w)になるように添加後、十分振とうし粉末にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケータ中に保存する。

(10) **10%硝酸銀被覆シリカゲル(以後硝酸銀シリカゲルと略称)**：シリカゲル1gあたりに40%(w/w)硝酸銀(試薬特級)水溶液を0.25ml加えた後、ロータリーエバポレータで水分を完全に除去したもの。調製中は褐色フラスコを使用し、極力遮光すること。調製後、密閉できる褐色瓶に入れデシケータ中に保存する。

(11) **アルミナ:カラムクロマトグラフィ用アルミナ** : Aluminium oxide 90(塩基性、活性度1) 70~230mesh(メルク製)(備考1)。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が、保存期間や保存状態により活性度が著しく異なるので、活性化した方がよい。活性化する場合には、ピーカーに層の厚さを10mm以下にして入れ130 で約18時間乾燥、もしくは、シャーレに層の厚さを約5mm程度にして入れ500 で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で室温まで放冷する。調製後密閉できる試薬瓶中に保存する。

(12) **標準物質** : 内標準法によるダイオキシン類の同定及び定量に使用する標準物質は第章の表1-4のものを使用する。

(13) **標準溶液** : 市販の混合溶液を用いて検量線作成に応じた希釈したものを用意する。

(14) **内標準物質** : 安定同位元素(^{13}C や ^{37}Cl)で標識化されたPCDDs/PCDFsやコプラナPCBsを用いる(表4参照)(注1)。

(15) **内標準溶液** : 市販の混合溶液を用いて、内標準として添加する量及び検量線作成に応じて希釈したものを用意する。

(注1) サンプリグスパイク、クリーンアップスパイク、シリジグスパイクはそれぞれ別の安定同位体標識の異性体を用いる。サンプリグスパイクとしては、例えば、揮発性が比較的高い4塩化物の安定同位体標識化合物のうち、毒性の低い $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDD等を用いる。クリーンアップ用の内標準物質として、全ての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各塩素数ごとに最低1種類ずつ添加する。PCDDs/PCDFsでは $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-位塩素置換PCDDs、PCDFsを用いること。一方、コプラナPCBsについてはノンオルトPCBsは4種全てを使用し、モノオルトPCBsについては少なくとも各塩化物毎に1種類は必要である。シリジグスパイクには、サンプリグスパイクや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。例えば、PCDDs/PCDFsでは、 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDFが用いられる。コプラナPCBsでは、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCBが用いられるが、PCDDs/PCDFsと同じものを用いてもよい。しかし、これらの内標準物質は、質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては妨害しない条件を十分に検討・確認しておく必要がある。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これ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。

3 器具及び装置

分析に用いる器具及び装置類はブランク試験を行い、ダイオキシン類の分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことを確認してから使用する。器具の組み立てにはグリー

スを使用してはならない。

(1) 試料採取装置

図3に例示するように、ポリウレタンフォーム採取筒を装着したハイポリウムエアサンプラに石英繊維ろ紙1枚及びポリウレタンフォーム2個を装着したもの。

ハイポリウムエアサンプラ(以後HVと略称)は、フィルタホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースよりなる。

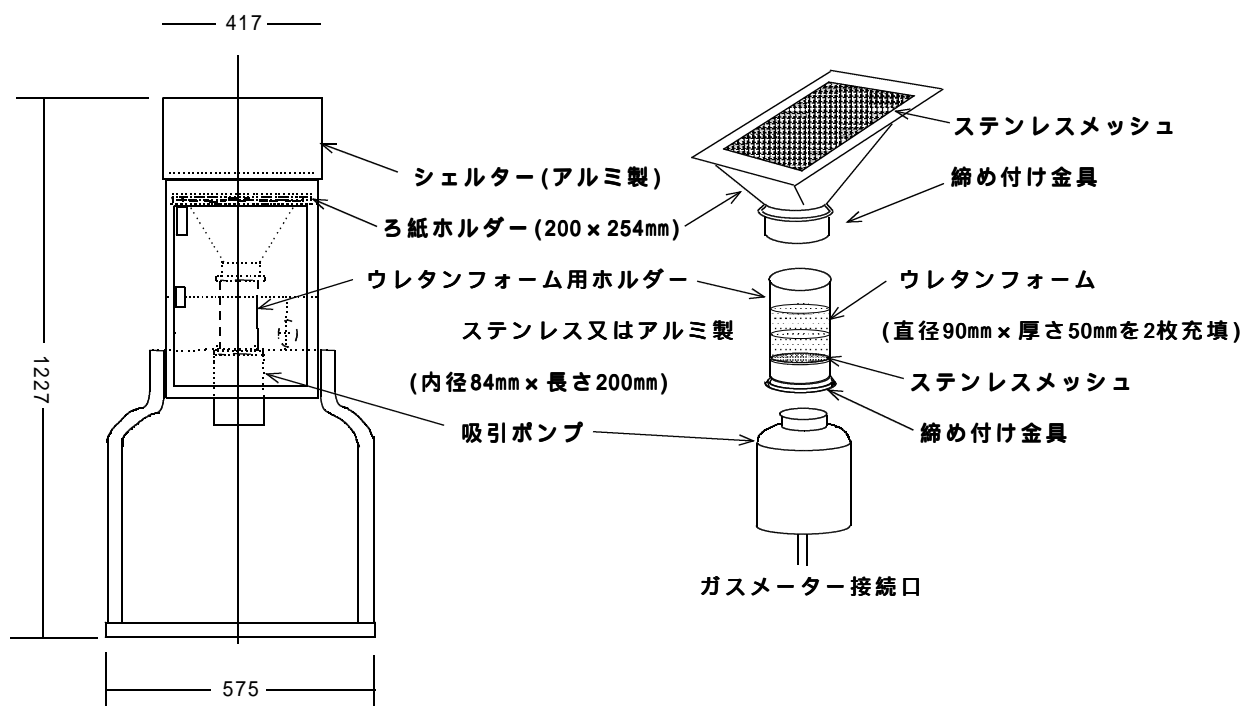


図3 環境大気試料採取装置の例

a) フィルタホルダ

約20×25cmの寸法のフィルタを破損することなく、漏れの無いように装着でき、ポリウレタンフォーム用ホルダ(内径84mm×長さ200mm)を連結できるもの。

ろ紙は石英繊維ろ紙をあらかじめ600℃で6時間程度加熱処理等をしたものを用いる。

ポリウレタンフォームは下記の性状のものを、あらかじめ水及びアセトン洗浄後、約16～24時間アセトンソックスレ抽出またはアセトンを用いた超音波抽出(30分×3回)により洗浄し、十分に乾燥し(注2)、密閉して保存したもので、2個充てんする。

性状：ポリエーテルタイプ；密度：0.016g/cm³；大きさ：直径9～10cm、厚さ5cm

b) ポンプ

高流量で24時間のサンプリングを行う場合には、フィルタ装着時に、700l/min程度の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。

中流量で7日間の連続サンプリングを行う場合には、フィルタ装着時に、100ℓ/min程度の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能あるいは定流量装置を有し、7日間以上連続的に使用できるもの。

c) 流量測定部

指示流量計として差圧検出方式流量計、熱線方式流量計、フロート型面積流量計等を用いる。高流量で24時間のサンプリングを行う場合には、700ℓ/min程度の流量を50ℓ/minまで測定できるもの。中流量で7日間の連続サンプリングを行う場合には、100ℓ/min程度の流量を5ℓ/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、HVの通常の使用状態のもとで基準流量計により校正しておく。

d) 保護ケース

HVの捕集面を上にして水平に固定でき、風雨により捕集用フィルタが破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

(2) 前処理用器具

a) シリカゲルカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化したシリカゲル3gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの(注3)。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

b) 多層シリカゲルカラムクロマト管

図4のように内径15mm、長さ300mmのカラムクロマト管にシリカゲル0.9g、2%水酸化カリウムシリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸シリカゲル4.5g、22%硫酸シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3g及び無水硫酸ナトリウム6gを順次充てんし、多層シリカゲルカラムを作製する(注3)。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

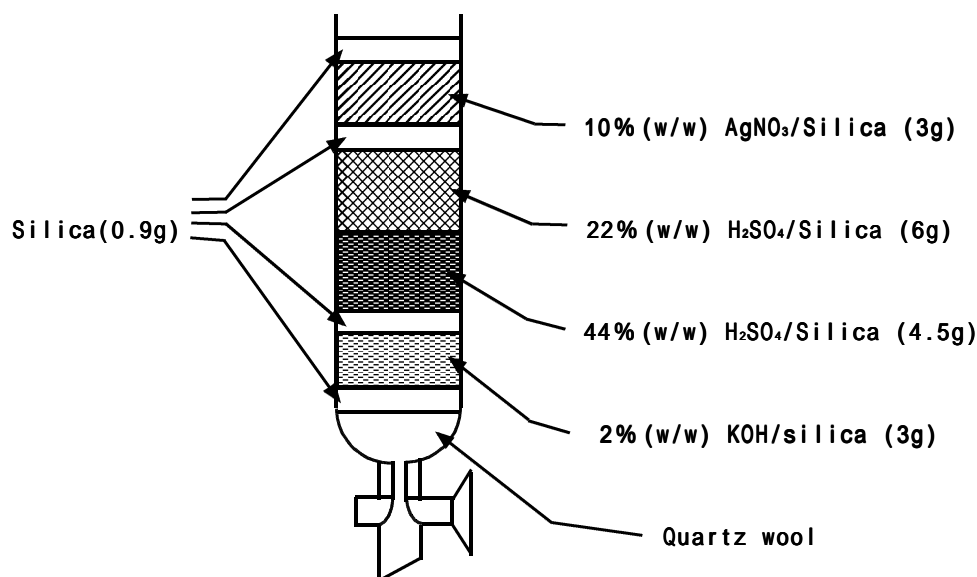


図4 多層シリカゲルカラムクロマト管

c) アルミナカラムクロマト管

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に活性化済みアルミナ10gをヘキサンで湿式充てんし、その上に無水硫酸ナトリウムを約10mm積層したもの(注3)。ヘキサンで充てん物を十分洗浄する。

d) 活性炭埋蔵シリカゲルクロマト管

内径10mm、長さ300mmのカラムクロマト管に、無水硫酸ナトリウム10mm、活性炭埋蔵シリカゲル(ダイオキシン用；和光純薬(備考1))1g、無水硫酸ナトリウム10mmを積層したもの(注3)。

e) 濃縮器

クデルナ-ダニッシュ(KD)濃縮器またはロータリーエバポレータ。

(3) 活性炭カラム高速液体クロマトグラフ

a) 分離カラム

活性炭(Porous Graphite Carbon)充てんカラム(注4)。

b) 溶離液

溶離液流量を2ml/minに設定する。

c) 流路切換バルブ

分離カラム内での移動相の流れの向きが換えられるもの。

d) 検出器

吸光光度検出器、検出器出口から溶出液を分取できるもの。

(4) ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)

二重収束形の質量分析計を用いる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)で、4~5塩化物 0.1pg、6~7塩化物 0.2pg、8塩化物 0.5pg、コプラナPCBs 0.2pg以下までの測定感度を有するもの(注5)。

a) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が50~350 であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムの可能なもの。

b) キャピラリーカラム

内径0.25~0.32mm、長さ25~60mの熔融シリカ製のものであって、PCDDs/PCDFsについては内面にシアノプロピル系の強極性の液体を被覆したもの。コプラナPCBsでは、メチルシリコン系無極性カラムや微極性カラムが一般的で、最近ではシロキサン-カルボランをベースにしたカラムが用いられる(注6)。

c) 検出器(MS)

二重収束形のもので分解能(10,000以上)の高分解能で測定できるもの。

イオン源は、温度を250～350 に保つことができ、電子衝撃イオン化法(以後EI法と略称)が可能で、イオン化電圧が35～70V程度のものである。

検出法として選択イオン検出法(以後SIM法と略称)で定量できるもの。SIM法における周期を最大1秒以下にでき、ロックマス方式が可能なもの。

d) 試料導入部

試料の全量を再現性良く導入できるもの(スプリットレス又はオンカラム方式)。

e) キャリアーガス

高純度ヘリウム(純度99.999%以上)。

f) 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。

(注2) 減圧乾燥法を用いても良い。溶媒が残っているとポリウレタンフォームが柔らかくなり、ホルダに入れて吸引するとき、圧力損失が起こり、所定の吸引流量が得られなくなる恐れがある。

(注3) カラムクロマトグラフィにおいて使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は標準物質の分画試験を行って決めなければならない。

(注4) 例として、内径4.6mm、長さ100mmのHypercarb S(porous graphitized carbon)(Shandon社製)がある(備考1)。

(注5) 目標定量下限値が達成できれば全ての異性体で必ずしもこの量を満たす必要はない。

(注6) 全ての異性体についてそれぞれ分離が良好で、それらの異性体のクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムの使用を標準とする。様々な要因を考慮し、2種以上の極性の異なるキャピラリーカラムの併用が望ましい。PCDDs/PCDFsでは、SP-2331(スペルコ社製)、HP-5(HP社製)、DB-5、DB-17(J&W社製)、CP-Si188(クロムパック社製)がある。コプラナPCBsでは、DB-1、DB-5、DB-5MS(J&W社製)、Ultra #1、Ultra #2(HP社製)、SPB-1、SPB-5(スペルコ社製)、HT-8(SGE社製)等が使用できる(備考1)。

4 試料採取及び前処理

4.1 試料の捕集

試料ガスを採取する前に、サンプリングスパイクとして紙にサンプリングスパイク用の内標準物質を添加する(注1)(注7)。

(1) 試料採取は、第3節第3項(1)試料採取装置(30ページ)により定められた装置により行う。

24時間平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取し、1,000m³程度を採取する。週平均値を求める場合は、700ℓ/min程度の高流量で24時間採取する操作を7回繰り返して行うか、100ℓ/min程度の中流量で7日間の連続採取を行い、総吸引量が1,000m³程度

となるようにする。

捕集開始し5分後に再度流量(Fs)を調整して記録し、終了直前に流量(Fe)を読み取る。積算流量計が付属している場合は、その読みから捕集量(m³)を求める。

採取した試料は、周辺空気からの汚染や、周囲への漏洩を防ぐために密閉して保存する。

また、試料の保管・運搬時も遮光する。

(2) トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを試料採取以外は試料と全く同様に扱い持ち運ぶ。この操作は一連の試料採取において試料数の10%の頻度で、3試料以上について実施する。別に操作ブランク試験用に試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを用意する(注8)。

(3) 2重測定用として、同一地点で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う(注9)。

4.2 抽出操作

採取した試料のポリウレタンフォームとろ紙はそれぞれクリーンアップスパイクとして内標準物質を添加した後、別々に抽出する。

(1) 試料採取したポリウレタンフォームをソックスレ抽出器に入れ、内標準物質を添加し(注1)(注10)、アセトン300mlで約16~24時間ソックスレ抽出を行う。高流量で24時間の採取を繰り返して行い、試料が複数個存在する場合は、試料を合わせて抽出してもよい。

(2) 石英繊維ろ紙も同様に、ソックスレ抽出器に入れ、内標準物質を添加し(注1)(注10)、トルエン300mlで約16~24時間ソックスレ抽出を行う。高流量で24時間の採取を繰り返して行い、試料が複数個存在する場合は、試料を合わせて抽出してもよい。

(3) 各試料から得られた抽出液を濃縮器で濃縮して混合後、定容(100ml)にし、その1/2量程度を正確に分取して(注11)、濃縮器で5ml程度に濃縮する。次いで窒素気流(注12)により溶媒のほとんどを除去し、ヘキサンに溶解後、最終液量を0.5ml程度にしたものを硫酸処理又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの試料とする。

(4) 別に操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用のろ紙、ポリウレタンフォームも同様に操作して抽出する(注8)(注9)。

4.3 クリーンアップ

抽出液は濃硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィで妨害物質を取り除いた後(注13)、液を二分し、一方をPCDDs/PCDFs用に、他方をコプラナPCBs用とし、それぞれアルミナカラムクロマトグラフィでPCDDs/PCDFsとコプラナPCBsの分画を行う。GC-MS分析で妨害があり更にクリーンアップが必要な時、又は、アルミナカラムクロマトグラフィの代わりに活性炭カラムHPLCまたは活性炭埋蔵シリカゲル

カラムクロマトグラフィを行うが、特にPCDDs/PCDFsとノンオルトPCBsを分画する時にはHPLCが有効である。

4.3.1 硫酸処理

(1) 4.2(3)の抽出液を分液漏斗(300ml)にヘキサン50~150mlで洗い込みながら移し入れ、濃硫酸を適量加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで3~4回繰り返す(注14)。

(2) ヘキサン層をヘキサン洗浄水50mlで3~4回洗浄し、ほぼ中性になったら、無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約5mlに濃縮し、窒素気流により最終溶液100 μ lとし、これにヘキサン約2ml加えたものをシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする。

(3) 操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の抽出液も同様に操作してシリカゲルカラムクロマトグラフィの試料液とする(注8)(注9)。

4.3.2 シリカゲルカラムクロマトグラフィ

(1) シリカゲルカラムの充てん物をヘキサンで洗浄後、液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

(2) 4.3.1(2)の濃縮試験液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面をカラム上端まで下げる。

(3) ヘキサン5mlで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。

(4) ヘキサン3mlをカラムに流入した後、ヘキサン150mlの入った滴下用分液ロートをクロマト管の上部に装着し、ヘキサンを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で流下させる。

(5) 溶出液を濃縮器で約5mlに濃縮したものを2分し、それぞれダイオキシン類とノンオルトPCBs及びノンオルトPCBs以外のコプラナPCBsのアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液(注13)とする。充てん部の着色がひどい場合は、再度、シリカゲルカラムクロマトグラフィの操作を繰り返す。

(6) 操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の抽出液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする(注8)(注9)。

4.3.3 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ(注15)

(1) 多層シリカゲルカラムの充てん物をヘキサンで洗浄後、液面を無水硫酸ナトリウムの上面まで下げる。

(2) 4.2(3)の抽出濃縮液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面をカラム上端まで下げる。

(3) ヘキサン5mlで濃縮器を洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れる。この洗浄操

作をもう一度繰り返す。

(4) ヘキサン3mlをカラムに流した後、ヘキサン120mlの入った滴下用分液ロートをクロマト管の上部に装着し、ヘキサンを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)の速度で流下させる。

(5) 溶出液を濃縮器で約5mlに濃縮したものを2分し、それぞれダイオキシン類とノンオルトPCBs及びノンオルトPCBs以外のコプラナPCBsのアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液(注14)とする。充てん部の着色がひどい場合は、再度、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの操作を繰り返す。

(6) 操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の抽出液も同様に操作してアルミナカラムクロマトグラフィ用の試料液とする(注8)(注9)。

A. PCDDs及びPCDFs

4.3.4-A アルミナカラムクロマトグラフィ(注16)

(1) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウムの上端まで下げ、4.3.2または4.3.3で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで数回洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムの上端まで下げた後、2%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン100mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。この画分にはPCBsが含まれる。この画分は分析が終了するまで保管する。

(2) 次に50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン150mlを約2.5ml/minで流して第2画分を得る。この画分にPCDDs/PCDFsが含まれる。

(3) 第2画分を濃縮器で約5mlに濃縮後、更に窒素気流により0.5ml程度まで濃縮したものを測定用溶液又は4.3.5-Aや4.3.6-Aでのクリーンアップ用溶液(注17)とする。

測定用溶液は、PCDDs/PCDFsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるよう添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流で一定量(20~100µl)にしたものをPCDDs/PCDFsのGC-MS分析用溶液とする。

(4) 4.3.2又は4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする(注8)(注9)。

4.3.5-A 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)(注20)

(1) HPLCに活性炭カラムを装着し(注4)、あらかじめトルエンで十分にカラムを洗浄し、次にヘキサンを流して十分にヘキサンで置換した後、4.3.4-Aの(3)で得た第2画分の濃縮液(0.1ml)(又は4.3.2(5)や4.3.3(5)でのPCDDs/PCDFs用の試験液を濃縮したものを)をHPLCカラムに注入し、溶離液を30%(v/v)トルエン含有ヘキサンとして20分間流し、その時の溶出液40mlを分取し第1画分とする。4.3.2又は4.3.3の試験液の場合、この画分にはPCBsが含まれる。

(2) 次にオーブンを50℃に加熱し、reverse flowでトルエンを移動相として15分間流し、

その時の溶出量30mlを分取して第2画分とする。この画分にはPCDDs/PCDFsが含まれる。

(3) この画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流で0.5ml程度まで濃縮後(注12)、PCDDs/PCDFsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるように添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流により一定量(20~100µl)にしたものをPCDDs/PCDFsのGC-MS分析用溶液とする。

(4) 4.3.4-Aの(4)又は4.3.2や4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用試料とする(注8)(注9)。

4.3.6-A 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ(注20)

(1) トルエンで十分洗浄し、ヘキサンで置換したカラムに、4.3.4-Aの(3)で得た第2画分の濃縮液(0.1ml)(又は4.3.2(5)や4.3.3(5)でのPCDDs/PCDFs用の試験液を濃縮したものを)カラムに注入し、25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン150~200mlを2.5ml/minで第1画分を溶出する。4.3.2や4.3.3の試験液の場合この画分にはコプラナPCBsが含まれる。

(2) 次いで、トルエンの200mlで第2画分を溶出する。この画分にPCDDs/PCDFsが含まれる。

(3) トルエン層を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により0.5ml程度まで濃縮後(注12)、PCDDs/PCDFsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるように添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流により一定量(20~100µl)にしたものをPCDDs/PCDFsのGC-MS分析用溶液とする。

(4) 4.3.4-Aの(4)又は4.3.2や4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用試料とする(注8)(注9)。

B. コプラナPCBs

4.3.4-B アルミナカラムクロマトグラフィ(注16)

(1) アルミナカラムクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウムの上端まで下げ、4.3.2又は4.3.3で調製した試料液の適量を静かに移し入れ、少量のヘキサンで数回洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウムの上端まで下げた後、ヘキサン40mlを約2.5ml/min(毎秒1滴程度)で流して第1画分を得る。この画分には直鎖炭化水素が含まれる。

(2) 次いで、5%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン120mlを約2.5ml/minで流して第2画分を得る。この画分にはコプラナPCBsが含まれる。

(3) 第2画分を濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流により0.5ml程度まで濃縮したものを測定用溶液又は4.3.5-Bや4.3.6-Bでのクリーンアップ用溶液(注17)とする。

測定用溶液は、コプラナPCBsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるように添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流で一定量(20~100µl)にしたものをコプラナPCBsのGC-MS分析用溶液とする。

(4) 更に50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン160mlを約2.5ml/minで流して第3画分を得

る。この画分にPCDDs/PCDFsが含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析が終了するまで保管する。

(5) 4.3.2又は4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用溶液とする(注8)(注9)。

4.3.5-B 活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ(HPLC)(注20)

(1) HPLCに活性炭カラムを装着し(注4)、あらかじめトルエンで十分にカラムを洗浄し、次にヘキサンを流して十分にヘキサンで置換した後、4.3.4-Bの(3)で得た第2画分(0.1ml)(又は4.3.2(5)や4.3.3(5)でのコプラナPCBs用の試験液を濃縮したものを)をHPLCカラムに注入し、移動相としてヘキサンを4分間流し、その間の溶出液8mlを分取して第1画分とする。この画分にはノンオルトおよびモノオルト体以外のPCBsが含まれる。

(2) 次に移動相として50%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサンを20分間流し、その間の溶離液40mlを分取して第2画分とする。この画分にはモノオルト体PCBsが含まれる。

(3) 更に溶離液を30%(v/v)トルエン含有ヘキサンとして20分間流し、その時の溶出液40mlを分取し第3画分とする。この画分にはノンオルト体PCBsが含まれる。

(4) 最後にオーブンを50℃に加熱し、reverse flowでトルエンを移動相として15分間流し、その時の溶出量30mlを分取して第4画分とする。この画分にはPCDDs/PCDFsが含まれる。

(5) 第1～第3画分をそれぞれ濃縮器で約5mlに濃縮し、更に窒素気流で0.5ml程度まで濃縮後(注12)、コプラナPCBsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるように添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流により一定量(20～100µl)にしたものを各コプラナPCBsのGC-MS分析用溶液とする。

(6) 4.3.4-Bの(4)又は4.3.2や4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用試料とする(注8)(注9)。

4.3.6-B 活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィ(注20)

(1) トルエンで十分洗浄し、ヘキサンで置換したカラムに、4.3.4の(3)で得た第2画分の濃縮液(0.1ml)(又は4.3.2(5)や4.3.3(5)でのコプラナPCBs用の試験液を濃縮したものを)をカラムに注入し、25%(v/v)ジクロロメタン含有ヘキサン150～200mlを約2.5ml/minで溶出する。4.3.2や4.3.3の試験液の場合この画分にはコプラナPCBsが含まれる。

(2) この画分を濃縮器で5mlに濃縮し、更に窒素気流で0.5ml程度まで濃縮後(注12)、コプラナPCBsのシリンジスパイクを検量線作成時と同程度の濃度(注18)になるように添加し、ノナン(注19)0.5mlを加え、再度窒素気流により一定量(20～100µl)にしたものをコプラナPCBsのGC-MS分析用溶液とする。

(3) 4.3.4-Bの(4)又は4.3.2や4.3.3で調製した操作ブランク試験用、トラベルブランク試験用、2重測定用の試料液も同様に操作してGC-MS分析用試料とする(注8)(注9)。

(注7) サンプルング時に内標準物質を添加する操作を、サンプルングスパイクと呼ぶ。サンプルングスパイクは、試料ガス採取前に紙に内標準物質を添加する。内標準物質の添加量は、測定溶液中の濃度が検量線作成用標準溶液と大体同濃度になるようにする。通常は2分割を前提として0.2~4ngを添加するが、分取操作を行う場合には、その割合だけ多く添加する必要がある。

また、試料中のPCDDs/PCDFsやコプラナ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、希釈を行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良い。

(注8) 本試験は、操作ブランク値やトラベルブランク値を管理しておけば毎行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって操作ブランク値及びトラベルブランク値について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。特にトラベルブランク試験は、年間を通じて3回位は測定し統計処理ができるように計画するが、移送中に汚染が考えられる場合(EP灰等による汚染)には、トラベルブランク試験を必ず実施する。

(注9) 本試験は、大気試料の採取において2重測定用の試料採取不可能な場合には、省略してもよい。また、毎回測定は困難であるため、試料採取法について管理しておけば毎行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もって試料採取について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるようにしておく。

(注10) クリーンアップスパイク内標準物質の添加量は、各部に添加した合計量の測定溶液中の濃度が検量線作成用標準溶液と大体同濃度になるようにする。通常は2分割を前提にTeCDD~HpCDD及びTeCDF~HpCDFでは0.4~2ng、OCDD~OCDF及びコプラナPCBsでは0.8~4ngである。分取操作を行う場合には、その割合だけ多く添加する必要がある。

また、試料中のPCDDs/PCDFsやコプラナ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、希釈する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良い。ただし、試料中のPCDDs/PCDFsやコプラナ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、粗抽出液の分取液に添加しても良い。その場合には、あらかじめ抽出操作の回収率を十分確認しておく必要があるし、分取の割合に応じて添加量を減らし、5.4.1(5)の定量式及び5.4.2(2)のサンプルングスパイクの回収率の式に (V/V') を乗じ、逆に、5.4.2(1)のクリーンアップスパイクの回収率の式から (V/V') を削除する。

(注11) 再分析の必要な場合もあるので、一定期間粗抽出液を保存する。また、抽出をまとめて行った場合は、1/2より少ない分取量で分析してもよい。

(注12) 窒素気流による濃縮作業によって溶液が飛散しないように、また、完全に乾固させないように注意する。

(注13) ガスクロマトグラムに妨害のない試料について、コプラナPCBsのみを分析する場合は、妨害物を取り除いた溶液にコプラナPCBsのシリジンスパイクを添加し、濃縮後、ノナンに転溶して測定してもよい。ただし、その時はガスクロマトグラフのカラムとして必ず全PCBs異性体を良好に分離できるもの(例えば、HT-8やDB-5MS等)を用いる必要がある。

(注14)濃硫酸の添加作業は硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し、数 ml 程度から始め、着色の度合いにより徐々に添加する。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

(注15)硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルのみ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ィの代わりに22%硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィでも構わない。

(注16)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、モノオルトPCBs、1,3,6,8-TeCDD及び1,3,6,8-TeCDF等が第1画分に溶出する。また八塩化物が50%ジクロロメタン含有ヘキサンの規定量では第2画分に溶出しない場合もあり、これについても分画試験で確認する。

(注17)アルミナカラムクロマトグラフィによる方法でGC-MS分析に妨害等の支障をきたす場合、又は更にクリーンアップを目的として高速液体クロマトグラフィ(HPLC)による方法あるいは活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィによる方法を用いる。特にPCDDs/PCDFsとノンオルトPCBsを分画するときにはHPLC法が有効である。

(注18)注入量の補正を行うためシリンジスパイクを行う。添加量はTeCDDs～HpCDDs及びTeCDFs～HpCDFsを0.2～1ng、OCDD、OCDF及びコプラナPCBsでは0.4～2ngである。

(注19)トルエン、デカンまたはイソオクタンを用いてもよい。

(注20)ここに示す測定条件は、使用する機器、カラム等により若干異なってくるので、あらかじめフライアッシュ抽出液等を用いて分画試験を行って確認しなければならない。

5 試験操作

5.1 GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、以下の例示は本マニュアル等の作成に際して実施された検証試験等で用いられたものである。これを参考にして適宜設定する(注6)。

(1) GC-MS条件

a) 分析対象物質：TeCDDs、TeCDFs、PeCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

[GC]

使用カラム： SP-2331、0.32mm(内径)×60m(長さ)、0.2µm(膜厚)

カラム温度： 100 (1.5分間保持) (20 /分昇温) 180 (3 /分昇温) 260 (25分間保持)

注入口温度： 260

注入方法： スプリットレス(スプリット保持時間：90秒)

[MS]

分解能(M/M)： 10,000以上

イオン化電圧： 25～70V

イオン化電流： 500～1000µA

イオン源温度： 280～300

イオン加速電圧： 8kV

b) 分析対象物質：PeCDDs、HxCDDs、HxCDFsの同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

[GC]

使用カラム： SP-2331、0.32mm(内径)×60m(長さ)、0.2µm(膜厚)

カラム温度： 100 (1.5分間保持) (20 /分昇温) 210 (3 /分昇温) 260 (25分間保持)

注入口温度： 260

注入方法： スプリットレス(スプリット保持時間：90秒)

[MS]

a)に同じ

c) 分析対象物質：HpCDDs、HpCDFs、OCDD、OCDF同族体及び2,3,7,8-位塩素置換異性体

[GC]

使用カラム： DB-17、0.32mm(内径)×30m(長さ)、0.15µm(膜厚)

カラム温度： 100 (1.5分間保持) (20 /分昇温) 200 (10 /分昇温) 280 (5分間保持)

注入口温度： 280

注入方法： スプリットレス(スプリット保持時間：90秒)

[MS]

a)に同じ

d) 分析対象物質：TeCB、PeCB、HxCB、HpCBの同族体及び異性体

[GC]

使用カラム： DB-5MS、0.32mm(内径)×60m(長さ)、0.25µm(膜厚)

カラム温度： 150 (1分間保持) (20 /分昇温) 180 (2 /分昇温) 245 (3分間保持)
(6 /分昇温) 290 (3分間保持)

注入口温度： 290

注入方法： スプリットレス(スプリット保持時間：60秒)

[MS]

分解能(M/ M)： 10,000～15,000

イオン化電圧： 35～40V

イオン化電流： 600µA

イオン源温度： 290

イオン加速電圧： 8kV

e) 分析対象物質：コプラナPCBsの同族体及び異性体

[GC]

使用カラム： HT-8、0.22mm(内径)×50m(長さ)、0.25µm(膜厚)

カラム温度： 130 (1分間保持) (20 /分昇温) 220 (5 /分昇温) 320 (保持)

注入口温度： 280

注入方法 : スプリットレス(スプリット保持時間 : 60秒)

[MS]

分解能(M/ M) : 10,000 ~ 15,000

イオン化電圧 : 30 ~ 50V

イオン化電流 : 600 μ A

イオン源温度 : 335

イオン加速電圧 : 7 ~ 8kV

(2) 検出法

SIM検出法(ロックマス方式)

MSに質量校正用標準物質を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能(10,000以上、10%Valley)等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は保存する必要がある。

5.2 SIM測定

(1) PCDDs及びPCDFsではカラムのa) ~ c)のうちの測定対象物質に適したものを取り付ける。一方、コプラナPCBsではカラムd)又は e)を取り付け、いずれも十分にエージングする。

(2) 測定対象物質と内標準物質の各塩化物毎のモニターイオン及びロックマス用の質量数を設定する(表7参照)(注21)。

(3) 質量校正用標準物質ガスを流しながらロックマスの応答が安定したら、分析用試験液をGC-MSにそれぞれ1 ~ 2 μ lを注入して、測定を行う。

(4) (2)で設定したPCDDs/PCDFs、コプラナPCBs及び内標準物質の各塩化物の質量数についてクロマトグラムを記録する。

(5) 分析終了後、定量作業に入る前に個々の試験液毎に質量校正用標準物質のロックマスのモニターチャンネルの変動の有無(注22)、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体やコプラナPCBsの各異性体の分離(注23)の確認を行う。

5.3 検量線の作成

(1) PCDDs/PCDFsでは各測定対象物質の各塩化物に対して0.2ng/ml ~ 1 μ g/mlの濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する(注24)。この標準濃度系列には定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとしてPCDDs/PCDFsの内標準物質の一定量(TeCDDs ~ HpCDDs及びTeCDFs ~ HpCDFsを10 ~ 50ng/ml、OCDD及びOCDFでは20 ~ 100 ng/mlの濃度になる量)を添加しておく。

一方、コプラナPCBsでも、各塩化物に対して0.2ng/ml ~ 1 μ g/mlの濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製し(注24)、定容前にあらかじめクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクとしてコプラナPCBsの内標準物質の一定量(20 ~ 100ng/mlの濃度にな

る量)を添加しておく。

(2) (1)で調製したPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの標準濃度系列の1 μ lをそれぞれのGC-MSの対応するカラムに注入し、5.2のSIM測定操作を行って、PCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩化物のクロマトグラムを記録し、各標準濃度系列毎にロックマスのモニターチャンネルの確認(注22)及び各異性体イオンのピークの分離の確認(注23)を行う。

(3) PCDDs/PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の質量数及び内標準物質(注25)の質量数のイオンのピーク面積を求め、各塩化物の対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)に対するピーク面積の比と注入した標準溶液中の各塩化物と内標準物質(クリーンアップスパイク)の濃度の比を用いて検量線を作成し、相対感度係数(RRFcs)(第2節 3.2参照)を算出する(注26)。

表7 ダイオキシン類等の設定質量数(モニターイオン)の例

a) PCDDs及びPCDFs

	塩素置換体	M ⁺	(M + 2) ⁺	(M + 4) ⁺
試料	TeCDDs PeCDDs HxCDDs HpCDDs OCDD	319.8965 353.8576	321.8936 355.8546 389.8157 423.7766 457.7377	357.8516* 391.8127* 425.7737 459.7348
	TeCDFs PeCDFs HxCDFs HpCDFs OCDF	303.9016	305.8987 339.8597 373.8207 407.7818 441.7428	341.8567 375.8178 409.7789 443.7399
内標準物質	¹³ C ₁₂ TeCDDs ¹³ C ₁₂ PeCDDs ¹³ C ₁₂ HxCDDs ¹³ C ₁₂ HpCDDs ¹³ C ₁₂ OCDD	331.9368 365.8978	333.9339 367.8949 401.8559 435.8169 469.7779	369.8919 403.8530 471.7750
	¹³ C ₁₂ TeCDFs ¹³ C ₁₂ PeCDFs ¹³ C ₁₂ HxCDFs ¹³ C ₁₂ HpCDFs ¹³ C ₁₂ OCDF	315.9419	317.9389 351.9000 385.8610 419.8220 453.7830	353.8970 387.8580 421.8191 455.7801

* PCBsの妨害を受ける恐れあり

b) コプラナPCBs

	塩素置換体	M ⁺	(M + 2) ⁺	(M + 4) ⁺
試料	TeCBs PeCBs HxCBs HpCBs	289.9224	291.9194 325.8804 359.8415 393.8025	327.8776 361.8385 395.7995
内標準物質	¹³ C ₁₂ TeCBs ¹³ C ₁₂ PeCBs ¹³ C ₁₂ HxCBs ¹³ C ₁₂ HpCBs	301.9626	303.9597 337.9207 371.8817 405.8428	339.9178 373.8788 407.8398

c) ロックマス用

質量校正用標準物質	330.9792 (4,5-塩化物定量用)
	380.9760 (5,6-塩化物定量用)
	430.9729 (7,8-塩化物定量用)
	442.9729 (7,8-塩化物定量用)

また、内標準物質(クリーンアップスパイク)の内標準物質(シリンジスパイク)に対する濃度の比とピーク面積の比を用いて相対感度係数(RRFrs)を算出する。同様に内標準物質(サンプリングスパイク)の内標準物質(クリーンアップスパイク)に対する濃度の比とピーク面積の比を用いて相対感度係数(RRFss)を算出する。

即ち、

$$RRFcs = \frac{Ci(cs)}{Cs} \times \frac{As}{Ai(cs)}$$

Cs : 標準溶液中の分析対象物質の濃度
 Ci(cs) : 標準溶液中の対応するクリーンアップスパイク内標準物質の濃度
 As : 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積
 Ai(cs) : 標準溶液中の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

$$RRFrs = \frac{Ci(rs)}{Ci(cs)} \times \frac{Ai(cs)}{Ai(rs)}$$

Ci(rs) : 標準溶液中の対応するシリンジスパイク内標準物質の濃度
 Ai(rs) : 標準溶液中の対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

$$RRFss = \frac{Ci(cs)}{Ci(ss)} \times \frac{Ai(ss)}{Ai(cs)}$$

Ci(ss) : 標準溶液中の対応するサンプリングスパイク内標準物質の濃度
 Ai(ss) : 標準溶液中の対応するサンプリングスパイク内標準物質のピーク面積

5.4 試料の測定

5.4.1 各異性体の同定及び定量

(1) PCDDs/PCDFsは4.3.4-A(3)又は4.3.5-A(3)や4.3.6-A(3)で調製したGC-MS分析用試料液をGCのカラム a)、b)及びc)を装着したGC-MSに、コプラナPCBsでは4.3.4-B(3)又は4.3.5-B(5)や4.3.6-B(2)で調製したGC-MS分析用試料液(注13)を所定のカラムd)又はe)を装着したGC-MSにそれぞれ1~2µlを注入して、5.2のSIM測定を行い、PCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩化物のクロマトグラムを記録する。

(2) 試料毎にロックマスのモニターチャンネルの変動のないことを確認する(注22)。

(3) PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の質量数及び内標準物質(注25)の質量数のイオンのピーク面積を求め、試料液中と標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積を比較して試料液が確実にGC-MSに注入されたことを確認する(注27)。

(4) PCDDs/PCDFsとコプラナPCBsの各塩化物の2つの質量数のモニターイオンのピーク面積の強度比が、標準液中の強度比及び天然存在比とほぼ一致することを確認する(注23)。

(5) PCDDs/PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の質量数とそれに対応する内標準物質(クリーンアップスパイク：cs)の質量数のイオンのピーク面積の比を計算し(注25)、5.3 で求めた対応する相対感度係数(RRFcs)を用いて次式により試料抽出液全量中の各対象塩化物の量(Qs;ng)を算出する(注10)。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}}$$

Qs : 試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量(ng)
As : 試料液中の分析対象塩化物のピーク面積
Acsi : 試料液中の対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積
Qcsi : 対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)の試料への添加量(ng)
RRFcs : クリーンアップスパイクに対する分析対象物質の相対感度係数

5.4.2 回収率の算出

(1) 5.4.1で得られた結果から内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積と内標準物質(シリンジスパイク：rs)のピーク面積の比及び対応する相対感度係数(RRFrs)を用いて次式により回収率を計算し、クリーンアップの回収率(Rc)を確認する(注10)(注28)。

$$R_c(\%) = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \times \frac{V \times F}{V'} \times \frac{100}{Q_{csi}}$$

Acsi : 試料液中の内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積
Qcsi : 内標準物質(クリーンアップスパイク)の試料への添加量(ng)
Arsi : 試料液中の対応する内標準物質(シリンジスパイク)のピーク面積
Qrsi : 対応する内標準物質(シリンジスパイク)の試料液への添加量(ng)
RRFrs : シリンジスパイクに対するクリーンアップスパイクの相対感度係数
V : 粗抽出液量(ml)
V' : 粗抽出液の分取量(ml)
F : PCDDs/PCDFs測定用とコプラナPCB測定用の分割比(通常は2分割 F=2)

(2) 同様に内標準物質(サンプリングスパイク：ss)のピーク面積と内標準物質(クリーンアップスパイク：cs)のピーク面積の比及び対応する相対感度係数(RRFss)を用いて次式により回収率を計算し、サンプリングの回収率(Rs)を確認する(注10)(注29)。

$$R_s(\%) = \frac{A_{ssi}}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{ss}} \times \frac{100}{Q_{ssi}}$$

Assi : 試料液中の内標準物質(サンプリングスパイク)のピーク面積
Qssi : 内標準物質(サンプリングスパイク)の添加量(ng)
Acsi : 試料液中の対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)のピーク面積

Qcsi : 対応する内標準物質(クリーンアップスパイク)の試料への添加量(ng)
RRFss : クリーンアップスパイクに対するサンプリングスパイクの相対感度係数

5.5 検量線の検定

検量線作成用標準液を5.2のSIM操作を行って測定し、5.3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係数(RRFcs)及びクリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数(RRFrs)を求める。この確認は一日に一回以上行う(注30)。

5.6 GC-MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、5.4.1の操作を行って測定し、感度の変動のないことを確認する。この確認は一日に一回以上行う(注31)。

5.7 操作ブランク試験液の測定

4で調製した操作ブランク試験液について5.4.1の操作を行って、PCDDs/PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の操作ブランク値を測定する(注8)(注32)(注33)。

5.8 トラベルブランク試験液の測定

4で調製したトラベルブランク試験液について5.4.1の操作を行って、PCDDs/PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(Qt;ng)とする(注8)(注33)(注34)。

5.9 2重測定試験液の測定

4で調製した2重測定用試験液について5.4.1の操作を行って、PCDDs/PCDFs又はコプラナPCBsの各塩化物の量を測定する(注9)(注35)。

(注21)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つのピークに対して十分な測定点を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。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を設定する必要がある。

(注22)ロックマス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、特に分析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。

(注23)SIMクロマトグラム上の2つ以上のモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものと同様であり、同位体の天然存在比に対して±15%(定量下限値未満の濃度では±25%)以内であれば定量する。(表8参照)

また、得られたSIMクロマトグラム上のピークの良い分離と共に2,3,7,8-位塩素置換異性体とコプラナPCBsの異性体の保持時間が標準物質と同様であり、対応する内標準物質との相対保持時間も標準物質と一致することで同定を行うが、標準物質のない異性体の同定については、文献などを参照して同定する。特にコプラナPCBsでは、異性体の保持時間に高塩素化PCBsの有意に高いピークがないこと、フラグメントイオンM-Cl、M-2Clが影響していないこと等を確認する。また、ノンオルトPCBsはカラムやイオン源が汚れてくるとテーリングや吸着現象を起こすので、ガードカラムの使用・交換やイオン源の洗浄を行う。

表8 塩素原子数による同位体ピークの天然存在比

a) PCDDs及びPCDFs

	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	35.54	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

b) コプラナPCBs

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10
TeCBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93	
PeCBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56	
HxCBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17
HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43

Mは最低質量数の同位体
各塩素数毎にそれぞれ最大強度を示すイオンを100%とした値

(注24)この濃度範囲は検出下限付近の値に近い低濃度を含み、GC-MSのダイナミックレンジ内でなければならない。

(注25)PCDDs/PCDFsの2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は、対応する標準物質を用いて行う。その他の異性体とコプラナPCBsの定量については、PCDDs及びPCDFsでは各塩化物毎に存在する2,3,7,8-位塩素置換異性体、コプラナPCBsでは各塩素置換異性体と同じ感度を持つものとして計算する。

(注26)通常の測定で得られるRRFとの比較や濃度既知の標準試料を同時に分析して検量線の検定を行う。

(注27)試料液が確実に注入されたかどうかをチェックするため、試料中のシリンジスパイクのピーク面積が標準液のピーク面積の70%以上であることを確認する。

この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再度測定する。

(注28)クリーンアップスパイクの回収率が50%以上120%以下の範囲から外れるときは再度粗抽出液から前処理を行い再測定する。その結果、回収率が規定の範囲に達しない場合は、抽出操作から問題があるので原則として欠測扱いとする。

(注29)サンプリングスパイクの回収率が70～130%の範囲にない場合には、測定の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとし、その原因を取り除いた後、再度試料採取を行う必要がある。

(注30)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する。これを超えている時には、その原因を取り除き、再測定を行う。

(注31)内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動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、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比較的短い間に変動(通常、一日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上)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。

(注32)この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が目標定量下限値(表1)を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試料を測定する。

(注33)特定の異性体のみが汚染された時、原則としてそのデータは使用できない。しかし、その異性体を除いて計算した時の値と元の値の差が元の値の30%以下であれば、そのデータを使用してもよい。

(注34)PCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsのトラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか小さい)とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$:大気濃度への換算毒性濃度)の合計量が目標定量下限値以下の場合、およびトラベルブランク値による定量下限値の合計量が目標定

量下限値より大きくても、5.4の測定値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値の合計量が目標定量下限値より大きく、しかも5.4の測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図2を参照のこと。

(注35)測定結果から算出した2つの全毒性等量濃度の差が平均値の30%以下であることを確認する。この判定基準より大きい時には、測定試料があれば前処理を含めて各々もう1回測定を繰り返して判定する。再測定の結果が判定基準値以内であればその値を使用する。しかし、再測定でも判定基準値を超した時には試料採取に問題があるので、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度併行採取を行う。本測定は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

各異性体については、定量下限以上の2つの測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。

6 検出下限値、定量下限値

検出下限値及び定量下限値については、以下の3種類について測定する。

(1) 装置の検出下限値(ADL)及び定量下限値(AQL)

検量線作成時の定量下限値付近の標準溶液(0.2~0.5ng/ml)(注36)の1μlをGC-MSに注入し、得られた測定値から通常の試料を採取した場合の最終液量、吸引ガス量を用いてPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の試料ガス濃度を算出する(注37)。これを5回以上測定して求めた標準偏差(s_a)から次式によりPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の検出下限値(ADL)及び定量下限値(AQL)を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準溶液と操作ブランク値測定の内、大きい方の標準偏差を用いて計算する。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う(注38)。

$$\text{検出下限値(ADL)} = 3s_a(\text{pg/m}^3)$$

$$\text{定量下限値(AQL)} = 10s_a(\text{pg/m}^3)$$

(2) 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

試料測定に用いるのと同量のフィルター及びポリウレタンフォームからの抽出液に、7.1の各塩素置換体濃度の算出式において、試料ガス濃度に(1)の装置の定量下限値(AQL)を代入して逆算される $Q_s(\text{ng})$ に相当する標準物質を添加し($Q_t=0$ とする)、クリーンアップ後、GC-MS測定を行う。得られた測定値から通常の試料を採取した場合の最終液量、吸引ガス量を用いてPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の試料ガス濃度を算出する

(注37)。これを5回以上行った時の標準偏差(s_m)から次式によりPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を算出する。この測定方法の検出下限値及び定量下限値は、前処理操作及び測定条件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、前処理操作及び測定条件を変更した時には必ず確認する。

$$\text{検出下限値(MDL)} = 3s_m(\text{pg/m}^3)$$

$$\text{定量下限値(MQL)} = 10s_m(\text{pg/m}^3)$$

(3) 試料測定時の検出下限値(SDL)及び定量下限値(SQL)

試料測定のカロマトグラム上において、ピークの近傍(ピークの半値幅の10倍程度の範囲)のベースラインのノイズを計測し、その標準偏差の2倍をノイズ幅(N)とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の5倍となるため、その幅の2/5をノイズ幅(N)とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ(S)とする。ノイズ幅に対して3倍($S/N = 3$)に相当する高さに相当するピークの面積を標準液のカロマトグラムから推定する。そのピーク面積を用いて定量式より Q_s を求め、7.1の塩素置換体濃度の算出式に代入して、試料測定時の検出下限値(SDL)を算出する($Q_t=0$ とする)(注37)。

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

カロマトグラム上において、2,3,7,8-位塩素置換異性体の中でピークの検出されなかったものについては、その異性体のピークの近傍のベースラインのノイズ(N)を測ってノイズ幅を求め、上と同様に試料測定時の検出下限値(SDL)及び定量下限値(SQL)を算出する。

これらの検出下限値及び定量下限値は、測定方法の検出下限値及び定量下限値以下でなければならない。超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定する。また、この検出下限値や定量下限値は、試料量、前処理操作(濃縮比等)により異なるため、試料毎に算出する必要がある(注39)。

(注36)コプラナPCBsはブランク値が高い場合もあり、しかも一定しないため定量下限値が変動する恐れがある。むしろやや高めの濃度の標準溶液を用いることにより少し高めでも大体一定の定量下限値を得た方がよい。

(注37)原則として、通常用いる条件で算出するが、実試料がこれと極端に異なる場合には、その条件を用いる。

(注38)PCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体から算出した定量下限値(全毒性等量濃度)が目標定量下限値(表1参照)より大きい時には、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値

以下になるように調整する。しかし、定量下限値は目標定量下限値に関係なく、将来の濃度変化を見るためにできるだけ小さくしておく。

(注39)低濃度試料の場合、定量下限値が目標定量下限値を満たしていることを確認する。満たしていない時には試料のクリーンアップからやり直す。

7 濃度の表示

7.1 塩素置換体濃度の算出

5.4.1で得られた定量値から次式を用いて大気中のPCDDs/PCDFs及びコプラナPCBsの各塩素置換体の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t) \times 1000}{V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3}$$

C：20 における大気中の各塩化物の濃度(pg/m³)

Q_s：粗抽出液全量中の各塩化物の量(ng)

Q_t：トラベルブランク試験用粗抽出液全量中の各塩化物の量(ng)

トラベルブランク試験、操作ブランク試験を行わない場合には、前もって管理しているトラベルブランク値または操作ブランク値を用いる。

V：試料採取量(m³)、即ち、(F_s + F_e) × St/2

ここで、F_s：開始時の流量(m³/min)、F_e：終了時の流量(m³/min)、St：捕集時間(min)。積算流量計を使用した時は、その読みを採取量とする

t：試料採取時の平均気温()、湿式型積算流量計を使用している時には積算流量計の平均水温()(注40)。

P：試料採取時の平均大気圧(kPa)(注40)。

PCDDs及びPCDFsの同族体濃度は、四塩化物から八塩化物の各同族体とその総和を表示する。各同族体濃度は、2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度とそれ以外の異性体濃度の総和で表示し、異性体濃度は、各2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体：表2参照)の各濃度について表示する。汚染の由来をみる場合等、必要に応じて1,3,6,8-TeCDD、1,3,7,9- TeCDD、1,2,7,8-TeCDF等その他の異性体の各濃度についても定量し表示する。

コプラナPCBsは、異性体(ノンオルト異性体4種、モノオルト異性体8種)の濃度とノンオルト置換体濃度の総和、各オルト置換体濃度の総和及び全コプラナPCBsについて表示する。

各異性体の濃度は、定量下限以上の値はそのまま記載し、定量下限未満の値については以下のようにする。検出下限以上・定量下限未満の値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分かるような表示方法(例えば、括弧付きにする等)、検出下限未満の値は(<検出下限値(数値))のように記載する。全測定濃度を算出する時には、検出下限以上ではその測定濃度、検出下限未満のものは検出下限値の1/2を用いてその総和を求める。

表示方法は表3の通りとし、表5に測定結果の例を示した。

7.2 毒性等量(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity;TEQ)

定量された濃度は毒性等価係数(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor;TEF)を乗じて毒性等量(pg-TEQ/m³)を算出する。

検出下限以上の測定値では、測定濃度にTEFを乗じて毒性等量を算出し、検出下限未満の場合には検出下限値の 1/2 にTEFを乗じて見積り毒性等量を計算し、それらの総和を全毒性等量とする。ダイオキシン類のTEFは表4の通りである。

7.3 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定がない場合には以下のようにする。

- a) 濃度については、JIS-Z8401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。但し、試料ガス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-Z8401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を行わない。

(注40)最寄りの気象台等、適切な観測機関のデータを用いてもよい。

