

排出ガス、ばいじん及び燃え殻の
ダイオキシン類簡易測定法マニュアル
(機器分析法)

平成22年3月

環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室

マニュアルの制定にあたって

排出ガスやばいじん及び燃え殻に含まれるダイオキシン類の測定については、極微量の測定となるため、これまで高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた測定方法により行われてきたが、この方法では多大な時間と費用が必要となり、特定施設設置者などにとって大きな負担となってきた。

このような負担を軽減し、ダイオキシン類の長期的管理の基盤となる測定やモニタリングが効果的かつ効率的に行われるようにするため、環境省では迅速で低廉な、いわゆる簡易測定法の導入を検討し、平成 16 年 12 月にダイオキシン類対策特別措置法施行規則（平成 11 年総理府令第 67 号。以下「規則」という。）の一部を改正して、廃棄物焼却炉からの排出ガス（焼却能力 2,000kg/h 未満）やばいじん及び燃え殻に含まれるダイオキシン類の測定の一部に簡易測定法を追加するとともに、平成 17 年 9 月にダイオキシン類対策特別措置法施行規則第二条第一項第四号の規定に基づき環境大臣が定める方法（平成 17 年環境省告示第 92 号。以下「方法告示」という。）を定め、4 種類の生物検定法を指定した。

一方、機器分析法については、低分解能質量分析計による測定方法及び既存の高分解能質量分析計による方法を簡略化した方法について、平成 19 年度より本格的に検討を行い、平成 22 年 3 月に規則及び方法告示の一部を改正して、追加した。

本マニュアルは、これらの改正により追加された機器分析法による簡易測定方法について、具体的な測定手法等を定めたものである。

本マニュアルが、ダイオキシン類の測定やモニタリングのより効果的かつ効率的な実施に寄与し、ダイオキシン類の削減に役立つことを期待する。

平成 22 年 3 月 31 日

環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室

ダイオキシン類生物検定法等簡易測定法検討会委員名簿（平成19年度～平成21年度）

（敬称略、五十音順）

- 伊藤 裕康 独立行政法人国立環境研究所 化学環境研究領域 有機環境計測研究室
太田 壮一 摂南大学 薬学部 衛生薬学科
鈴木 規之 独立行政法人国立環境研究所 環境リスク研究センター 曝露評価研究室
滝上 英孝 独立行政法人国立環境研究所 循環型社会・廃棄物研究センター 物質管理研究室
鏝迫 典久 独立行政法人国立環境研究所 環境リスク研究センター 環境曝露計測研究室
（平成20年度～）
半野 勝正 千葉県 環境研究センター 廃棄物・化学物質部 化学物質研究室
○森田 昌敏 国立大学法人愛媛大学 農学部生物資源学科、独立行政法人国立環境研究所

（機器分析法検討作業部会／分科会）

- 伊藤 裕康 独立行政法人国立環境研究所 化学環境研究領域 有機環境計測研究室
太田 壮一 摂南大学 薬学部 衛生薬学科
松田 宗明 愛媛大学 農学部 環境計測学研究室
大高 広明 独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター 特定計量証明事業者認定業務室
半野 勝正 千葉県 環境研究センター 廃棄物・化学物質部 化学物質研究室
若狭 裕治 倉敷市 市民環境局 環境部 環境政策課（平成19年度）

○：座長

目 次

第1章 概論	1
1 用語・略語の定義	1
2 対象物質	2
3 引用規格	2
4 簡易測定法の概要	3
4.1 方法の概要	3
4.2 目標定量下限	3
第2章 各論	5
1 試料採取方法	5
1.1 排出ガス	5
1.1.1 試料採取の概要	5
1.1.2 試薬	6
1.1.3 試料採取装置	6
1.1.4 試料ガスの採取の準備	6
1.1.5 試料ガスの採取量	6
1.1.6 採取操作	6
1.1.7 試料の回収及び保存	6
1.1.8 試料採取量の算出	6
1.1.9 試料ガスの採取の記録	6
1.2 ばいじん及び燃え殻	7
1.2.1 試料採取の概要	7
1.2.2 試薬及び器具	7
1.2.3 採取の準備	7
1.2.4 ばいじん及び燃え殻試料の採取量	7
1.2.5 採取操作	7
1.2.6 試料の回収及び保存	7
1.2.7 分析試料の調製	7
1.2.8 含水率	7
2 試料採取及び分析試料の調製	9
3 試料からの抽出	9
3.1 試料からの抽出	9
4 ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計（GC/HRMS）法	11
4.1 クリーンアップ	11
4.2 試薬	12
4.3 器具及び装置	13
4.4 測定操作	14
4.5 検量線の作成	16

4.6	試料の測定	19
5	ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS) 法.....	20
5.1	クリーンアップ	20
5.2	試薬	20
5.3	器具及び装置.....	20
5.4	測定操作	21
5.5	検量線の作成.....	22
5.6	試料の測定	23
6	ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計 (GC/ITMS/MS) 法.....	24
6.1	クリーンアップ	24
6.2	試薬	24
6.3	器具及び装置.....	24
6.4	測定操作	25
6.5	検量線の作成.....	27
6.6	試料の測定	27
7	同定及び定量	28
7.1	ピークの検出.....	28
7.2	ピーク面積の算出	28
7.3	ダイオキシン類の同定	28
7.4	ダイオキシン類の定量	29
7.5	濃度の算出	29
7.6	定量下限	30
7.7	回収率の確認.....	31
8	結果の報告及び評価	32
8.1	実測濃度の表示方法.....	32
8.2	濃度の単位	32
8.3	毒性等量 (TEQ) への換算.....	32
8.4	数値の取扱い.....	33
9	測定結果の報告	34
10	測定精度の管理.....	37
10.1	標準作業手順 (SOP)	37
10.2	測定データの信頼性の確保	37
10.3	測定操作における留意事項	39
10.4	精度管理に関する記録保管・報告	40

第1章 概論

本マニュアルに記載する各測定方法は、廃棄物焼却炉のうち焼却能力が1時間当たり2,000キログラム未満の施設において当該施設設置者が排出ガスに含まれるダイオキシン類の量を測定する場合並びに廃棄物焼却炉において当該施設設置者がばいじん及び焼却灰その他の燃え殻（以下「ばいじん及び燃え殻」という。）に含まれるダイオキシン類の量を測定する場合に用いることができるものであり、罰則の適用に係る測定に用いることはできないものである。なお、今後、測定技術の進歩や科学的知見の集積等により、必要に応じ本マニュアルの改訂があり得るものである。

1 用語・略語の定義

以下の用語、略語以外は、日本工業規格 K0311（以下「JIS K0311」という。）及びダイオキシン類対策特別措置法第二条第二項第一号の規定に基づき環境大臣が定める方法（平成16年環境省告示第80号。以下「告示法」という。）による。

- 1) **TEF** 毒性等価係数 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)。ダイオキシン類の各異性体の毒性の強さを、ダイオキシン類の中で最強の毒性を有する異性体である 2,3,7,8- TeCDD の毒性を1としたときの相対的な値として表したものの。
- 2) **TEQ** 毒性等量(2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity)。ダイオキシン類の量（ダイオキシン類全体の毒性の強さ）を表すものであり、ダイオキシン類の各異性体の量を 2,3,7,8- TeCDD の毒性に換算し、合計したものの。
- 3) **WHO-TEF** WHO/IPCS(2006)の TEF
- 4) **ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計(GC/HRMS)** 分解能が 10,000 以上の二重収束形質量分析計を備えたガスクロマトグラフ
- 5) **ガスクロマトグラフ低分解能質量分析計(GC/LRMS)** 分解能がユニットマス程度の四重極形又は三次元四重極形質量分析計を備えたガスクロマトグラフ
- 6) **ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS)** 四重極形のガスクロマトグラフ質量分析計
- 7) **ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計 (GC/ITMS/MS)** イオントラップを利用したガスクロマトグラフ四重極形質量分析計。ガスクロマトグラフイオントラップ形質量分析計とも呼ばれる。
- 8) **SRM 法** 選択反応検出法 (Selected Reaction Monitoring)。特定の前駆イオン (Precursor Ion) を第一のアナライザー(MS1)で選択し、そのイオンにエネルギーを与えて活性化しフラグメンテーションを起こさせた後、生じた生成イオン (Product Ion) のいくつかを選んで第二のアナライザー(MS2)で分離、検出する方法。さらにこの生成イオンにエネルギーを与えて生じた生成イオンから適切なものを選んで検出する方法。三次元四重極形 (イオントラップ形) は、同一のアナライザー内で時間経過とともに連続的に行われる。
- 9) **TeCDD** 四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 10) **PeCDD** 五塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 11) **HxCDD** 六塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 12) **HpCDD** 七塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン

- 13) OCDD 八塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 14) TeCDF 四塩化ジベンゾフラン
- 15) PeCDF 五塩化ジベンゾフラン
- 16) HxCDF 六塩化ジベンゾフラン
- 17) HpCDF 七塩化ジベンゾフラン
- 18) OCDF 八塩化ジベンゾフラン
- 19) PCDD ポリ塩化ジベンゾフラン
- 20) PCDF ポリ塩化ジベンゾフラン
- 21) Co-PCB コプラナーポリ塩化ビフェニル
- 22) m³_N 0°C、101.3kPa(760mmHg)における気体の体積(立方メートル)
- 23) μg マイクログラム(Microgram : 100 万分の1g : 10⁻⁶g)
- 24) ng ナノグラム(Nanogram : 10 億分の1g : 10⁻⁹g)
- 25) pg ピコグラム(Picogram : 1 兆分の1g : 10⁻¹²g)
- 26) 目標定量下限 目標とする試料における定量下限

なお、本マニュアルにおいて、JIS K0311及び告示法を参照している箇所、JIS K0311及び告示法中の「GC/HRMS」は、「GC/HRMS、GC/QMS 又はGC/ITMS/MS」と読み替えるものとする。

2 対象物質

本マニュアルに記載する各測定方法では、毒性等価係数を有するダイオキシン類(PCDDs、PCDFs及びCo-PCBs)を測定対象とし、各測定方法による実測濃度に所定の係数を乗じて測定量(毒性等量)を算出する。

3 引用規格

次に掲げる規格は、本マニュアルに引用されることによって、各測定方法の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版(追補を含む)を適用する。

- JIS K0095 排ガス試料採取方法
- JIS K0211 化学分析用語(基礎部門)
- JIS K0215 化学分析用語(分析機器部門)
- JIS K0301 排ガス中の酸素分析方法
- JIS K0311 排ガス中のダイオキシン類の測定方法
- JIS K0901 気体中のダスト試料捕集用ろ過材の形状、寸法並びに性能試験法
- JIS R3503 化学分析用ガラス器具
- JIS R3505 ガラス製体積計
- JIS Z8401 数値の丸め方
- JIS Z8808 排ガス中のダスト濃度の測定方法

また、排出ガスを測定する場合にあつては、ダイオキシン類対策特別措置法施行規則(平成11年総理府令第67号。以下「規則」という。)第二条第一項によることとする。

なお、精度管理については、環境省において公表している「ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理精度管理指針」及び「ダイオキシン類の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針」を参照する。

4 簡易測定法の概要

4.1 方法の概要

対象媒体ごとに試料を採取し、ダイオキシン類を抽出後、以下に列挙する3種のクリーンアップ方法と3種の測定方法を組み合わせた方法のいずれかにより定量する。

1) クリーンアップ方法

(1) シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「a) 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」3)による方法。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「b) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」による方法。

(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ—活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

上記(1)の処理をおこなった試料液を、JIS K0311「6.4.5 その他の精製操作」「c) 活性炭カラムクロマトグラフ操作」によって処理する方法。

2) 測定方法

TEF が付与されているダイオキシン類の異性体のみの測定を行い、塩素数毎の同族体の測定は行わない。また、測定は1回の試料注入ですべての測定対象物質を定量してもよい。

試料を採取し、ダイオキシン類を抽出後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で同定、定量する。簡易測定法として、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (GC/HRMS)、ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS) 及びガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計 (GC/ITMS/MS) を用いることができる。この試料採取から測定の流れを図-1に示す。なお、1)(1)に示したシリカゲルカラムクロマトグラフによる方法で得られた試料液は、GC/HRMSによる方法にのみ適用される。

(注意) ダイオキシン類を取り扱う場合は、吸入、誤飲、直接皮膚への接触等を避け、前処理室及び分析室の換気並びに廃液や廃棄物の管理は十分に行うこと。また、その他の薬品、溶媒等でも吸入や誤飲によって測定者の健康を損なうものがあるので、取り扱いはできるだけ慎重に行い、実験室の十分な換気に注意する。

4.2 目標定量下限

2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs及びCo-PCBs の目標定量下限は表-1に示すとおりとする。

表-1. ダイオキシン類の目標定量下限

	Te-PeCDDs Te-PeCDFs	Hx-HpCDDs Hx-HpCDFs	OCDD OCDF	Co-PCBs
排出ガス	0.2 ng/m ³ _N	0.4 ng/m ³ _N	1 ng/m ³ _N	0.4 ng/m ³ _N
ばいじん及び燃え殻	0.1 ng/g	0.2 ng/g	0.5 ng/g	0.2 ng/g

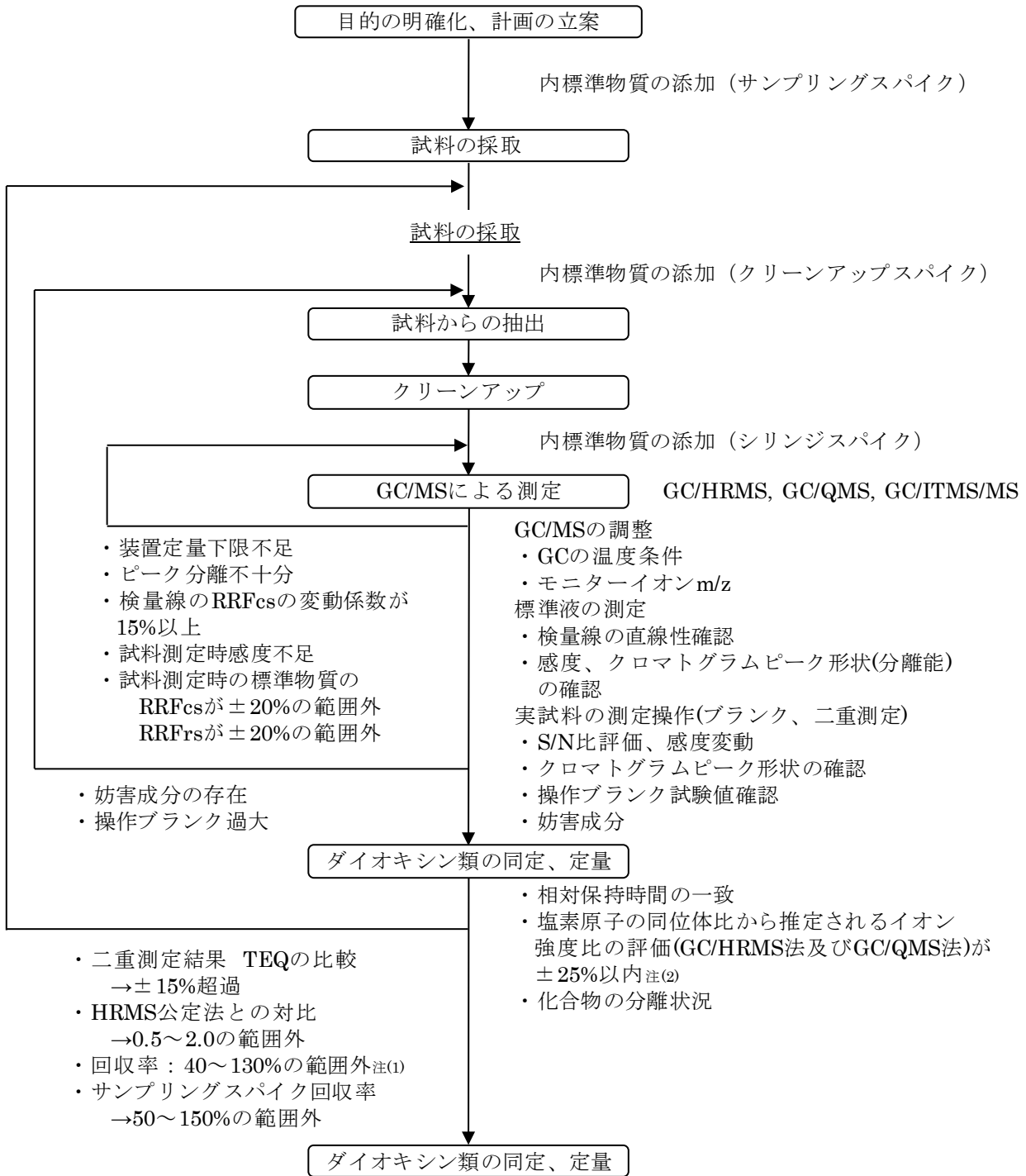


図-1. 試料の採取から測定の流れ

注(1) GC/QMS・GC/ITMS/MS 法については、すべての化合物が40~130%の範囲に入ることが望ましいが、回収率の平均が40~130%の範囲外の際に、クリーンアップをやり直す。

注(2) GC/QMS 法においては±25%を超過しても実測濃度を算出するが、±25%超過した化合物の実測濃度にTEFを乗じて算出した毒性等量の合計が総TEQに対し50%を超えた場合には、クリーンアップをやり直す。

第2章 各論

1 試料採取方法

1.1 排出ガス

試料ガス採取の一般的事項は JIS K0095 による。また、ダイオキシン類測定のための試料ガス採取方法は JIS K0311 「5. 試料ガスの採取」に規定するものとする。

1.1.1 試料採取の概要

排出ガス試料の採取手順の概略を図-2 に示す。

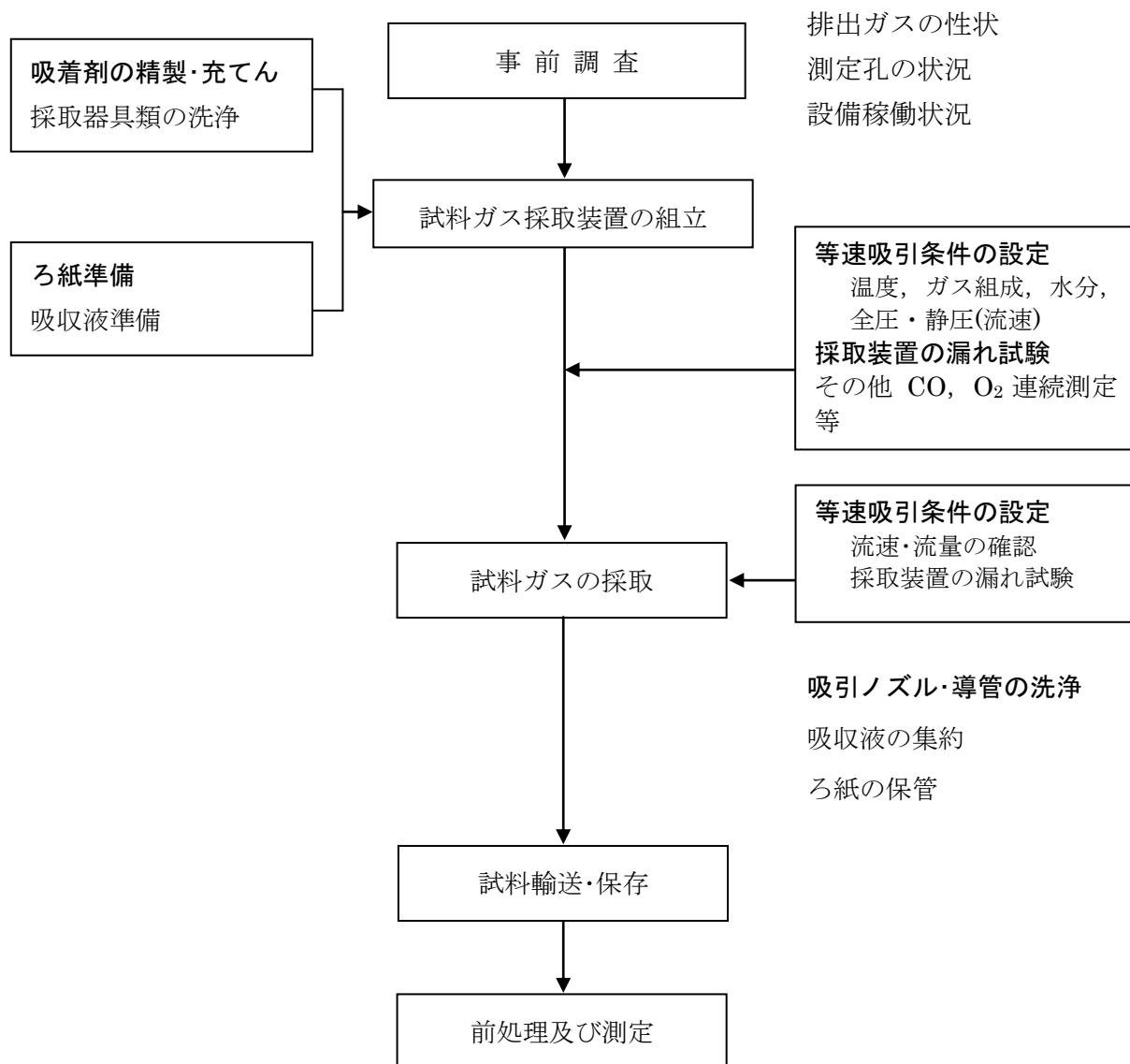


図-2 試料ガスの採取の作業手順

1.1.2 試薬

JIS K0311「5.3 試薬」に準拠したもの。

1.1.3 試料採取装置

JIS K0311「5.2 試料ガス採取装置」に準拠したもの。

1.1.4 試料ガスの採取の準備

JIS K0311「5.4 試料ガスの採取の準備」に準拠した方法。

1.1.5 試料ガスの採取量

試料ガスの採取量は、次のような手順によって決定する。排出ガスの採取に当たっては、通常の操業状態において(燃烧状態が安定した時点から約一時間以上経過した後を目途とする)、原則 4 時間以上採取する。なお、採取時間については、その目的に応じて試料ガスの発生状況等を十分考慮して代表試料が採取できるようにしなければならない。

$$V = \frac{Q_{DL}}{1000} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{C_{DL}}$$

ここで

V : 測定に必要な最小の試料ガスの量(0°C、101.32kPa)(m³)

Q_{DL} : 測定方法の検出下限(pg)

y : 測定用試料の液量(μL)

x : GC/MS への注入量(μL)

V_E : 抽出液量(mL)

V'_E : 抽出液分取量(mL)

C_{DL} : 必要となる試料ガスにおける検出下限(0°C、101.32kPa)(ng/m³)

1.1.6 採取操作

JIS K0311「5.6 採取操作」に準拠した方法。

1.1.7 試料の回収及び保存

JIS K0311「5.7 試料の回収及び保存」に準拠した方法。

1.1.8 試料採取量の算出

JIS K0311「5.8 試料ガスの採取量の算出」に準拠した方法。

1.1.9 試料ガスの採取の記録

JIS K0311「5.9 試料ガスの採取の記録」に準拠した方法。

1.2 ばいじん及び燃え殻

1.2.1 試料採取の概要

ばいじん及び燃え殻、それらの処理物の採取方法は、平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(1)に規定するものとする。

1.2.2 試薬及び器具

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(1)に準拠したもの。

1.2.3 採取の準備

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(1)に準拠した方法。

1.2.4 ばいじん及び燃え殻試料の採取量

ばいじん及び燃え殻試料の採取量は、次のような手順によって決定する。

$$W = \frac{Q_{DL} \times v \times k}{1000} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{C_{DL}}$$

ここに、

W： 測定に必要な最小のばいじん及び燃え殻試料の量(g)

Q_{DL}： 標準物質における検出下限(pg-TEQ/mL)

v： 測定用試料の液量(mL)

k： 測定量(毒性等量)への換算係数(各方法固有のばいじん及び燃え殻の換算係数)

V_E： 抽出液量(mL)

V'_E： 抽出液量分取量(mL)

C_{DL}： 必要となるばいじん及び燃え殻試料における検出下限(ng-TEQ/g)

1.2.5 採取操作

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(1)に準拠した方法。

1.2.6 試料の回収及び保存

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(1)に準拠した方法。

1.2.7 分析試料の調製

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(2)に準拠した方法。

1.2.8 含水率

平成4年厚生省告示第192号別表第一(第一号関係)(2)に準拠した方法。

(1) 試料採取

焼却施設から排出される試料として代表的な試料を採取する。ばいじん及び燃え殻が分離して排出される焼却施設においては、ばいじん及び燃え殻をそれぞれ採取する。この場合において、焼却施設内でばいじん又は燃え殻を処理するときは、ばいじん又は燃え殻を処理したものを採取する。

ア 排出ピット等から、シャベル、スコップ等の採取具を用いて数箇所から採取し、容器(アルミ製バット等のダイオキシン類の吸着のない材質製のものに限る。)に移し入れ、不燃物等の異物を取り除き、十分に均一化する。

イ 均一化した試料を保存容器(ガラス製等のダイオキシン類の吸着のない材質製のものであって、密封できるものに限る。)に入れる。採取量は、試料の調製後に150g程度の試料を確保できる量とする。

ウ 保存容器を密封し、遮光された容器に収納する。

(2) 試料の前処理

ア 試薬

日本工業規格 K0311 の 6.2 に規定するものを用いる。

イ 器具及び装置

日本工業規格 K0311 の 6.3 に規定するものを用いる。

ウ 試料の調製等

(ア) 試料の調製

① 灰試料の場合は、5mmの目のふるいを用いてふるい分けし、風乾後、乳鉢中で均一にすりつぶして混合する。

② 固化物試料の場合は、試料を粒径2mm程度以下まで粉砕する。

③ 汚泥の場合は、試料を湿状のまま秤量する。この場合において、汚泥に含まれる固型分の重量比は、当該汚泥20g以上100g以下(Ag)を平型量り瓶(容量50mL以上のもので、あらかじめ乾燥したのものに限る。)又は蒸発皿(容量100mL以上のもので、あらかじめ乾燥したのものに限る。)に正確に計り取り、沸騰しないように注意して水分を蒸発させ、105℃以上110℃以下で2時間程度乾燥させ、デシケーター中で30分間程度放冷させた後、当該平型量り瓶又は蒸発皿に残留した物質の重量(Bg)を正確に求め、これを固型分の重量とし、次に掲げる式により求める。

$$\text{固型分の重量比(\%)} = B/A \times 100$$

(イ) 内標準物質の添加

(ア)の操作により調製した試料20g以上100g以下をビーカーに秤取し、日本工業規格 K0311 の 6.4.1 に規定する方法により、ダイオキシン類内標準物質を加える。

エ 抽出

(ア) ウの操作で得られた試料について、日本工業規格 K0311 の 6.4.2a) に規定する方法により塩酸処理及び洗浄を行い、ソックスレー抽出を行う。

(イ) (ア)の操作で得られた塩酸溶液及びメタノール又はアセトン洗浄液を分液漏斗に入れ、溶液1l当たりジクロロメタン50mLで3回、液—液振とう抽出を行い、硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

(ウ) (ア)及び(イ)の操作で得られた抽出液を合わせて溶媒を加え、一定量とし、抽出液とする。

(以下、省略)

2 試料採取及び分析試料の調製

試料採取及び分析試料の調製は JIS K0311 及び告示法と原則として同様の操作を行うものとする。なお、ばいじん及び燃え殻試料については、試料の均一性を担保するために、5g 以上を用いる。

3 試料からの抽出

3.1 試料からの抽出

試料からの抽出はJIS K0311及び告示法に準じて行う。抽出はJIS K0311及び告示法で定めている方法に加え、高圧流体抽出を用いることができる。排出ガス試料においては各捕集部位に、またばいじん及び燃え殻試料においてははかり取った試料に内標準物質を添加したのち、排ガス試料についてはフィルタ捕集部を、またばいじん及び燃え殻試料については、はかり取った試料を塩酸処理したのち、すべての試料について有機溶媒により抽出を行う。

図-3及び4に試料の抽出のフローの例を示す。

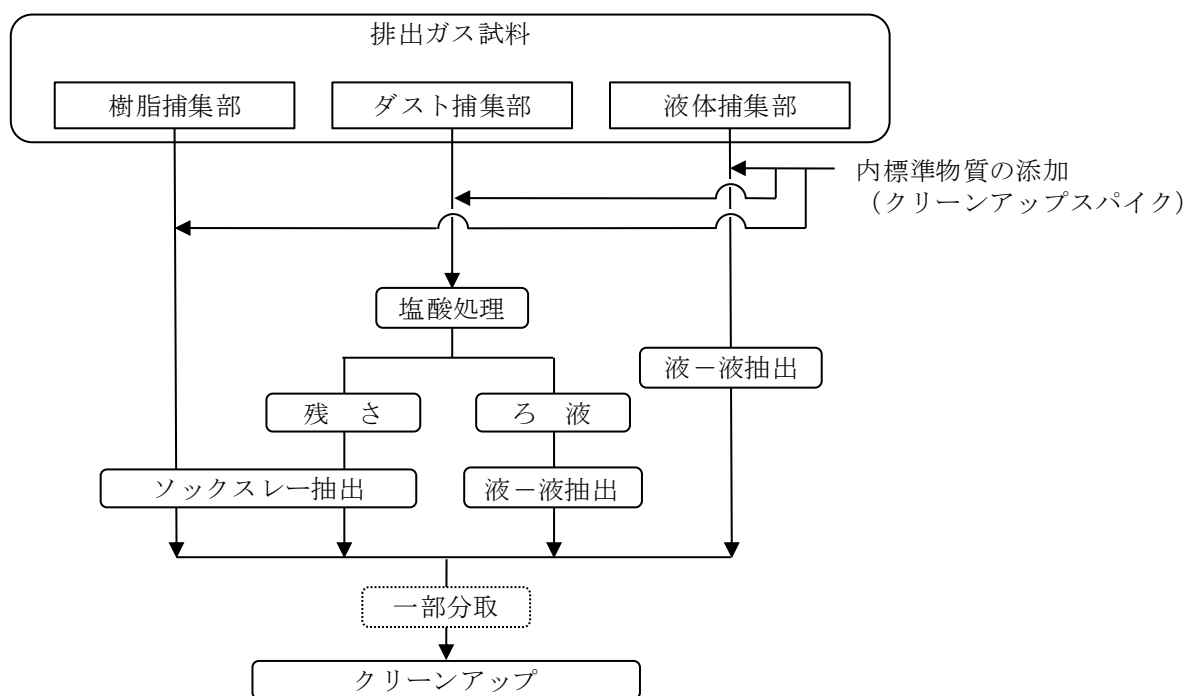


図-3 排出ガス試料の抽出操作フローの例

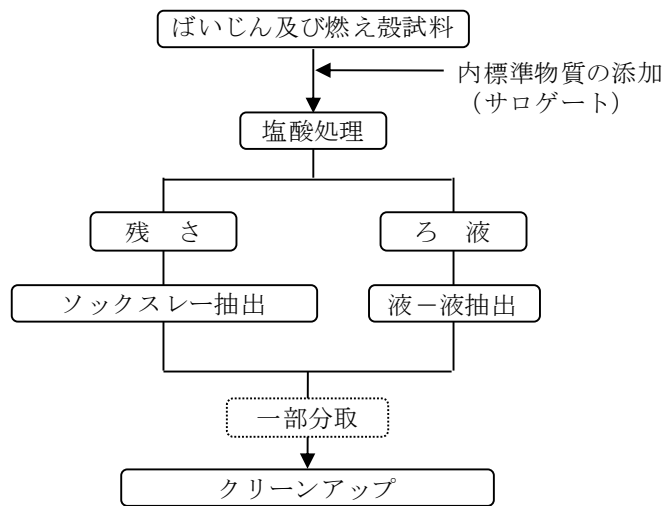


図-4 ばいじん及び燃え殻試料の抽出操作フローの例

4 ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計（GC/HRMS）法

調製された PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs を含む測定用試料液を GC/HRMS 法で測定する。

4.1 クリーンアップ

クリーンアップは、以下に示したカラムクロマトグラフ操作を JIS K0311 及び告示法に記載されている方法に準じ、以下の通りとする。なお、JIS K0311 及び告示法をそのまま用いても良い。

カラムクロマトグラフの溶出液量は分画試験によって予め確認しておく。図-5 に前処理から測定までのフローの例を示す。

(1) シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311 「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「a) 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」3) による方法で得られた処理液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し、測定用試料液とする。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311 「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「b) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」による方法で得られた処理液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し、測定用試料液とする。なお、この多層シリカゲルカラムは、10%硝酸銀シリカゲル、44%硫酸シリカゲル及びシリカゲルの三層からなる簡略型のものを使用してもよい。

(3) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ—活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

必要に応じ、JIS K0311 「6.4.5 その他の精製操作」「c) 活性炭カラムクロマトグラフ操作」により調製された活性炭カラムに上記(2)の処理をおこなった試料液を負荷し、ヘキサンで洗浄したのち、トルエンで PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs 画分を同時に溶出させる。この溶出液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し測定用試料液とする。

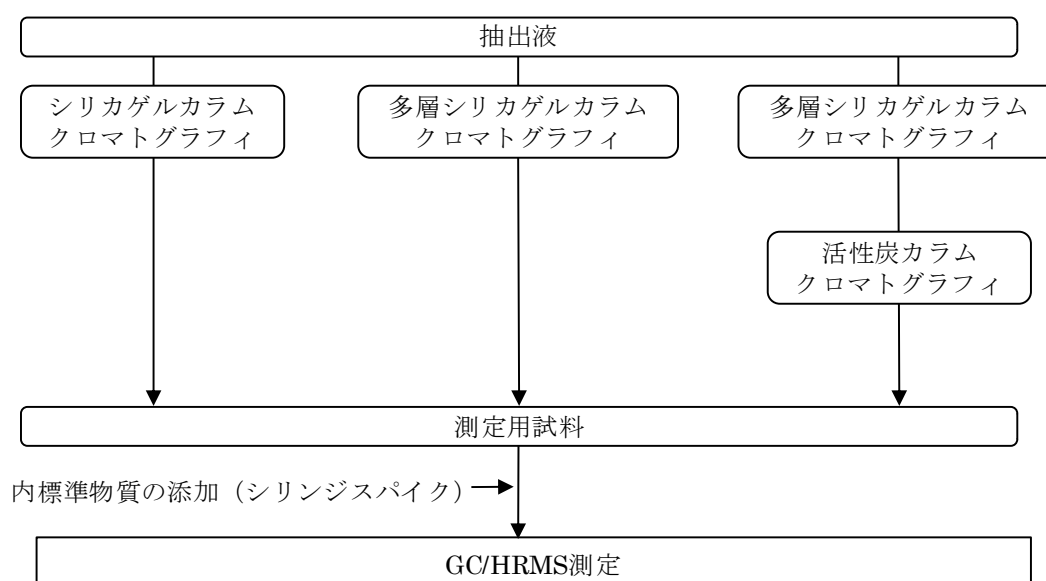


図-5 前処理から測定までのフローの例

4.2 試薬

測定に用いる試薬は、次による。

- (1) **質量校正用標準物質**：ペルフルオロケロセン (PFK)、ペルフルオロトリブチルアミン (PFTBA)等の質量分析用高沸点成分を使用する。質量校正用標準物質は使用する質量分析計に適切なものを用いる。
- (2) **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を表-2に示す。
- (3) **内標準物質**：クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクに用いる内標準物質。炭素又は塩素原子が¹³C 又は³⁷Cl でラベルされたPCDDs、PCDFs 及びCo-PCBs のうち適正な種類及び濃度のものを用いる。表-3に内標準物質の一例を示す。
- (4) **検量線作成用標準液**：GC/MS の定量範囲内で、4 段階以上（範囲は機器の感度、測定対象の濃度範囲によるが、概ね0.2ng/mL～1,000ng/mL 程度）を調製する。検量線作成用標準液には、「7 試料からの抽出・クリーンアップ」で用いたクリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの内標準物質（TeCDDs～HpCDDs、TeCDFs～HpCDFs 及びCo-PCBs を50～100ng/mL、OCDD 及びOCDF では100～200ng/mL の濃度程度になるように）を混合する。

表-2. ダイオキシン類の同定及び定量に使用する標準物質

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

注 *：ノンオルト体を示す。**：モノオルト体を示す。

表-3. 測定に用いる内標準物質の例

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

注 *: ノンオルト体を示す。 **: モノオルト体を示す。

4.3 器具及び装置

測定に用いる器具及び装置は、以下による。

(1) ガスクロマトグラフ (GC)

a) 試料導入部

スプリットレス方式、オンカラム方式又は大量注入方式（温度プログラム気化注入方式、カラムスイッチング-クライオフォーカス方式等）で、注入口温度が250～280℃で使用可能なもの。採用する装置と注入法の組合せから支障なく測定できることをあらかじめ確認しておくこと。

b) カラム^{注(3)}

内径0.10～0.30mm、長さ30m 以上の熔融シリカ製のキャピラリーカラムを使用する。

GC カラムは次の要件を満足すること。

- ① PCDDs 及びPCDFs の測定では、使用する温度条件において、2,3,7,8-位塩素置換体が可能な限り単離でき、かつ、すべての化合物についてクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムであること。
- ② Co-PCBs の測定では、使用する温度条件において、12 種類のCo-PCBs が他のPCBs と可

能な限り単離でき、かつ、4 塩化物から10 塩化物のすべてのPCBs についてクロマトグラム上における溶出順位の判明しているカラムであること。

③ 無極性の液相でないこと。

注(3) PCDDs 及びPCDFs の測定において、すべての2,3,7,8-位塩素置換体を他の異性体と完全に分離できるカラムは報告されていないので、JIS K0311及び告示法では溶出順位の異なる2 種以上のカラムを併用することとしているが、簡易測定法では①～③の要件を満たす1種類のカラムを用いても良い。なお、測定対象となっているダイオキシン類のピークに重なる成分については、測定結果を表示する際に、その成分名を明示すること。

c) キャリヤーガス

純度99.999%(v/v)以上の高純度ヘリウム。

d) カラム恒温槽

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

(2) 質量分析計 (MS)

a) 方式：二重収束方式

b) 分解能：10,000 以上（10%谷）

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

d) イオン化方法：電子衝撃イオン化 (EI) 法

e) イオン源温度：250～340℃

f) イオン化電流：500～1000μA

g) 電子加速電圧：30～70V

h) イオン加速電圧：5～10kV

4.4 測定操作

(1)分析条件の設定

a) ガスクロマトグラフ (GC)

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

① PCDDs 及びPCDFs

PCDDs 及びPCDFs の測定においては、クロマトグラム上における2,3,7,8-位塩素置換体のピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況を飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

② Co-PCBs

Co-PCBs においては、Co-PCBs のクロマトグラム上でのピークが他の化合物のものと良好な分離が得られ、各塩化物の保持時間が適切な範囲にあり、安定した応答が得られるようにガスクロマトグラフの条件を設定する。設定した条件における各化合物の分離状況を飛灰等の抽出液の試料を測定して確認しておく。

なお、PCDDs 及びPCDFs とCo-PCBs の混合測定試料を測定する場合には、①と②を満足する条件とする。

b) 質量分析計 (MS)

質量分析計は、次のことを満足する条件に設定する。

① 分解能

分解能は10,000 以上とする。

② 検出方法

選択イオン検出(SIM) 法を用いる。

③ 設定質量／電荷数 (m/z)

試料及び内標準物質の塩化物ごとに、2 つ以上の選択イオンの質量／電荷数とロックマス用の選択イオンの質量／電荷数を設定する注(4)。PCDDs 及びPCDFs とCo-PCBs の設定質量／電荷数の例を表-4に示す。

注(4) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5~10 秒間程度であるが、1 つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分のピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7 点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

(2) 質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質 (PFK 等) を導入し、質量校正用プログラムにより行う。質量目盛、分解能等を測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定する全試料が測定質量範囲全域で所定の条件以上となるように調整しなければならない。通常、一連の測定に先立って行う。

(3) SIM 測定操作

GC/HRMS を「4.3(1)分析条件の設定」の条件に設定し、「4.3(2)質量分析計の調整」の調整を行う。

質量校正用標準物質を導入し、そのロックマスの応答を確認する。ロックマスは、ロックマスチャンネルとロックマスモニターチャンネル (精度確認チャンネル) を設定する注(5)。

ロックマスの応答が安定したら、標準物質を測定し、装置の感度、保持時間の範囲、測定対象物質の分離及びピーク形状等の基本的な確認を行う。確認条件に問題がなければ、試料の測定を行う。設定した各塩化物の質量／電荷数についてクロマトグラムを記録する。

測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに質量校正用標準物質のモニターチャンネル、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs及びCo-PCBs の分離の確認を行う注(6)。

注(5) 質量校正用標準物質は導入量が多いとノイズの原因になる。

注(6) 質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラム上で、定量対象化合物の出現時間において応答に±20%以上の変動が認められた場合には、その化合物については定量してはならない。原因としては、試料の精製が不十分であったり、質量校正用標準物質のモニターチャンネルの質量／電荷数の選択が適切でないこと等が考えられる。試料の精製を再度行う、あるいは質量校正用標準物質のモニターチャンネルの質量／電荷数を変更する等して、質量校正用標準物質のモニターチャンネルのクロマトグラムの応答の変動を範囲内に抑える必要がある。

4.5 検量線の作成

(1) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を1濃度に対して最低3回GC/HRMS に注入し、「4.3(3)SIM 測定操作」の測定操作を行って、全濃度領域で合計12点以上のデータを得る。

(2) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する2つの質量/電荷数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と±25%以内で一致することを確認する。

(3) 相対感度係数の算出

a) 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質の対応するクリーンアップスパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し、検量線が原点付近を通る直線になっていることを確認する。相対感度係数 (RRFcs) は、式(A)によって測定ごとに求め、得られたデータを平均する。

この場合、データの変動係数が15%を超える化合物があってはならない。変動係数が15%を超える場合は、GC/MS の状態を確認して必要ならば再調整したり、直線性のある範囲に定量範囲を狭める等の処置を行って検量線を作成し直す。

ここで用いるピーク面積は、一方の測定チャンネルのピーク面積、両測定チャンネルのピーク面積の合計値又は両測定チャンネルのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までのすべての測定において同じものを用いなければならない。

$$RRFcs = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}} \quad (A)$$

ここで、

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

Qcs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Qs : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)

As : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

Acs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

表-4. GC/HRMS 測定における設定質量/電荷数 (モニターイオン) *の例

塩素置換体	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
TeCDDs	319.8965	321.8936	—
PeCDDs	353.8576	355.8546	357.8517**
HxCDDs	387.8186	389.8156	391.8127**
HpCDDs	—	423.7767	425.7737
OCDD	—	457.7377	459.7348
TeCDFs	303.9016	305.8987	—
PeCDFs	—	339.8597	341.8568
HxCDFs	—	373.8207	375.8178
HpCDFs	—	407.7818	409.7788
OCDF	439.7457	441.7428	443.7398
¹³ C ₁₂ -TeCDDs	331.9368	333.9339	—
³⁷ Cl ₄ -PeCDDs	327.8847	—	—
¹³ C ₁₂ -PeCDDs	365.8978	367.8949	369.8919
¹³ C ₁₂ -HxCDDs	399.8589	401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -HpCDDs	—	435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -OCDD	—	469.7780	471.7750
¹³ C ₁₂ -TeCDFs	315.9419	317.9389	—
¹³ C ₁₂ -PeCDFs	—	351.9000	353.8970
¹³ C ₁₂ -HxCDFs	—	385.8610	387.8580
¹³ C ₁₂ -HpCDFs	—	419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -OCDF	451.7860	453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194	293.9165
PeCBs	323.8834	325.8804	327.8775
HxCBs	357.8444	359.8415	361.8385
HpCBs	391.8054	393.8025	395.7995
¹³ C ₁₂ -TeCBs	301.9626	303.9597	305.9567
¹³ C ₁₂ -PeCBs	335.9237	337.9207	339.9178
¹³ C ₁₂ -HxCBs	369.8847	371.8817	373.8788
¹³ C ₁₂ -HpCBs	403.8457	405.8428	407.8398
質量校正用 標準物質(PFK)	PCDDs 及びPCDFs 330.9792 (TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs 測定用) 380.9760 (PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs 測定用) 430.9729 (HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF 測定用) 442.9729 (HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF 測定用) Co-PCBs 292.9824 (TeCBs 測定用) 304.9824 (TeCBs 測定用) 330.9792 (PeCBs 測定用) 380.9760 (HxCBs 測定用, HpCBs 測定用)		

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

注** この設定質量/電荷数はPCB による質量妨害を受ける。

b) 同様にして、クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数 (RRFrs) を式(B)によって算出する。クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応を表-5に示す。

$$RRFrs = \frac{Q_{rs}}{Q_s} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \quad (B)$$

ここで、

RRFrs : クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質との相対感度係数

Qrs : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)

Qcs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Acs : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Ars : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

表-5. クリーンアップスパイク内標準物質とシリンジスパイク内標準物質との対応の例

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

注*:ノンオルト体を示す。**:モノオルト体を示す。

4.6 試料の測定

(1) 検量線の確認

ある一定の周期（1日に1回以上）で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、「4.3(3) SIM 測定操作」に従って測定し、各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度係数（RRFcs）を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数（RRFrs）を求める。

これらの相対感度係数が、「4.4(3)相対感度係数の算出」で求めた検量線作成時の相対感度係数（RRFcs 及びRRFrs）に対して±20%以内であれば、「4.4(3)相対感度係数の算出」で求めた相対感度係数を用いて測定を行う。これを超えて相対感度係数が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

(2) 試料測定

調製したGC/MS 測定用試料を「4.3(3) SIM 測定操作」に従って測定し、各塩化物の質量／電荷数についてクロマトグラムを得る。

5 ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計（GC/QMS）法

5.1 クリーンアップ

クリーンアップは、以下に示したカラムクロマトグラフ操作をJIS K0311及び告示法に記載されている方法に準じ、以下の通りとする。なお、JIS K0311及び告示法をそのまま用いても良い。

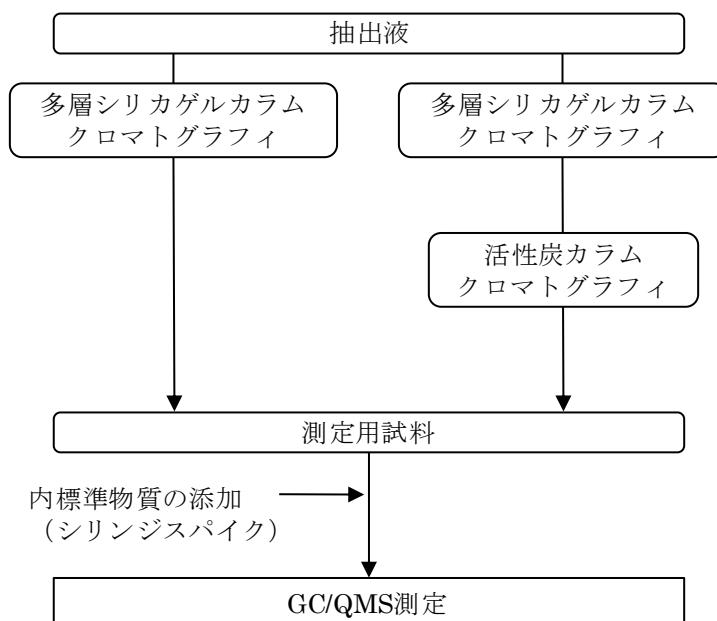
カラムクロマトグラフの溶出液量は分画試験によって予め確認しておく。図一6に前処理から測定までのフローの例を示す。

(1) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「b) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」による方法で得られた処理液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し、測定用試料液とする。なお、この多層シリカゲルカラムは、10%硝酸銀シリカゲル、44%硫酸シリカゲル及びシリカゲルの三層からなる簡略型のものを使用してもよい。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ—活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

必要に応じ、JIS K0311「6.4.5 その他の精製操作」「c) 活性炭カラムクロマトグラフ操作」により調製された活性炭カラムに上記(2)の処理をおこなった試料液を負荷し、ヘキサンで洗浄したのち、トルエンでPCDDs/PCDFs及びCo-PCBs画分を同時に溶出させる。この溶出液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し測定用試料液とする。



図一6 前処理から測定までのフローの例

5.2 試薬

測定に用いる試薬は、「4.1試薬」と同様のものを使用する。

5.3 器具及び装置

測定に用いる器具及び装置は、以下による。

(1) ガスクロマトグラフ (GC)

ガスクロマトグラフは、「4.2(1)ガスクロマトグラフ (GC)」と同様のものを使用する。

(2) 質量分析計 (MS)

- a) 方式：四重極方式
- b) イオン検出方法：選択イオン検出(SIM)法
- c) イオン化方法：電子衝撃イオン化 (EI) 法
- d) イオン源温度：機器の最適条件にする。
- e) 電子加速電圧：70V

5.4 測定操作

(1)分析条件の設定

a) ガスクロマトグラフ (GC)

PCDDs 及びPCDFs、Co-PCBs のガスクロマトグラフの操作条件は、「4.3(1)a)①」及び「4.3(1)a)②」と同じである。

b) 質量分析計 (MS)

質量分析計は、次のことを満足する条件に設定する。

① 検出方法

選択イオン検出 (SIM) 法を用いる。

② 測定質量／電荷数 (m/z)

試料及び内標準物質の塩化物ごとに、2 つ以上の選択イオンの質量／電荷数を設定する^{注(7)}。

PCDDs 及びPCDFs とCo-PCBs の設定質量／電荷数の例を表-6に示す。

注(7) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5~10 秒間程度であるが、1 つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分のピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7 点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

(2) 質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質を導入し、質量校正用プログラムにより行う。通常、一連の測定の最初に行う。

(3) SIM 測定操作

測定操作は、次による。

- a) GC/QMSを「5.3(1)分析条件の設定」の条件に設定し、「5.3(2)質量分析計の調整」の調整を行う。
- b) 設定した各塩化物に対応する質量／電荷数について、クロマトグラムを記録する。
- c) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs 及びCo-PCBsの分離状況の確認を行う。

表-6. GC/QMS 測定における設定質量/電荷数 (モニターイオン) *の例

塩素置換体	M+	(M+2)+	(M+4)+
TeCDDs	320	322	—
PeCDDs	354	356	358
HxCDDs	388	390	392
HpCDDs	—	424	426
OCDD	—	458	460
TeCDFs	304	306	—
PeCDFs	—	340	342
HxCDFs	—	374	376
HpCDFs	—	408	410
OCDF	440	442	444
¹³ C ₁₂ -TeCDDs	332	334	—
³⁷ Cl ₄ -PeCDDs	328	—	—
¹³ C ₁₂ -PeCDDs	366	368	370
¹³ C ₁₂ -HxCDDs	400	402	404
¹³ C ₁₂ -HpCDDs	—	436	438
¹³ C ₁₂ -OCDD	—	470	472
¹³ C ₁₂ -TeCDFs	316	318	—
¹³ C ₁₂ -PeCDFs	—	352	354
¹³ C ₁₂ -HxCDFs	—	386	388
¹³ C ₁₂ -HpCDFs	—	420	422
¹³ C ₁₂ -OCDF	452	454	456
TeCBs	290	292	294
PeCBs	324	326	328
HxCBs	358	360	362
HpCBs	392	394	396
¹³ C ₁₂ -TeCBs	302	304	306
¹³ C ₁₂ -PeCBs	336	338	340
¹³ C ₁₂ -HxCBs	370	372	374
¹³ C ₁₂ -HpCBs	404	406	408

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

5.5 検量線の作成

(1) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を1 濃度に対して最低3 回GC/QMS に注入し、「5.3(3) SIM 測定操作」の測定操作を行って、全濃度領域で合計12 点以上のデータを得る。

(2) ピーク面積の強度比の確認

得られたクロマトグラムから、各標準物質の対応する2 つの質量/電荷数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比と±25%以内で一致することを確認する。

(3) 相対感度係数の算出

相対感度係数は、「4.4(3)相対感度係数の算出」と同様に算出する。

5.6 試料の測定

(1) 検量線の確認

ある一定の周期（1日に1回以上）で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、「5.3(3) SIM 測定操作」に従って測定し、各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度係数（RRFcs）を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数（RRFrs）を求める。

これらの相対感度係数が、「5.4(3)相対感度係数の算出」で求めた検量線作成時の相対感度係数（RRFcs 及びRRFrs）に対して±20%以内であれば、「5.4(3)相対感度係数の算出」で求めた相対感度係数を用いて測定を行う。これを超えて相対感度係数が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

(2) 試料測定

調製したGC/MS 測定用試料を「5.3(3) SIM 測定操作」に従って測定し、各塩化物の質量／電荷数についてクロマトグラムを得る。

6 ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計（GC/ITMS/MS）法

6.1 クリーンアップ

クリーンアップは、以下に示したカラムクロマトグラフ操作をJIS K0311及び告示法に記載されている方法に準じ、以下の通りとする。なお、JIS K0311及び告示法をそのまま用いても良い。

カラムクロマトグラフの溶出液量は分画試験によって予め確認しておく。図-7に前処理から測定までのフローの例を示す。

(1) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフによる方法

JIS K0311「6.4.4 硫酸処理—シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」「b) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作」による方法で得られた処理液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し、測定用試料液とする。なお、この多層シリカゲルカラムは、10%硝酸銀シリカゲル、44%硫酸シリカゲル及びシリカゲルの三層からなる簡略型のものを使用してもよい。

(2) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ—活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

必要に応じ、JIS K0311「6.4.5 その他の精製操作」「c) 活性炭カラムクロマトグラフ操作」により調製された活性炭カラムに上記(2)の処理をおこなった試料液を負荷し、ヘキサンで洗浄したのち、トルエンでPCDDs/PCDFs及びCo-PCBs画分を同時に溶出させる。この溶出液を濃縮したのち、シリンジスパイクを添加し測定用試料液とする。

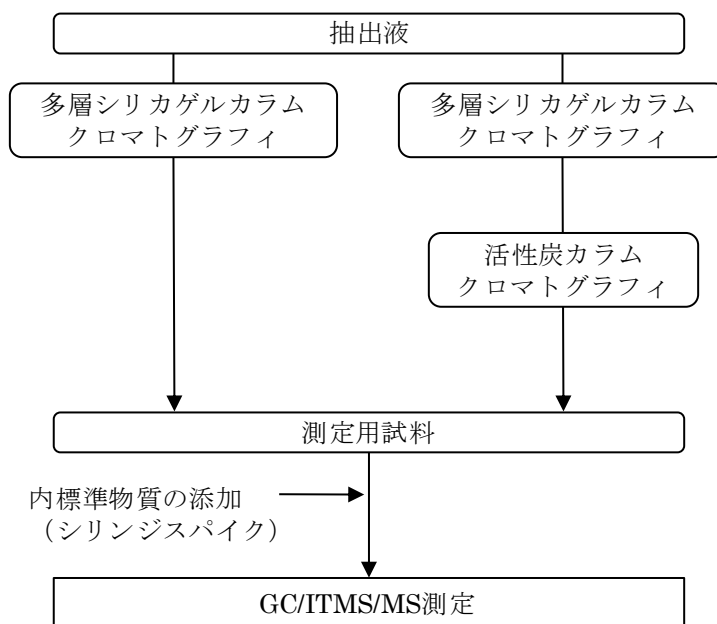


図-7 前処理から測定までのフローの例

6.2 試薬

測定に用いる試薬は、「4.1 試薬」と同様のものを使用する。

6.3 器具及び装置

測定に用いる器具及び装置は、以下による。

(1) ガスクロマトグラフ (GC)

ガスクロマトグラフは、「4.2(1)ガスクロマトグラフ (GC)」と同様のものを使用する。

(2) 質量分析計 (MS)

- a) 方式：三次元四重極形（イオントラップ形）質量分析計（ITMS/MS）
- b) イオン検出方法：選択反応検出（SRM）法
- c) イオン化方法：電子衝撃イオン化（EI）法を用い、前駆イオンの分解では、衝突誘起解離（CID）^{注(8)}を用いる。
- d) イオン源温度：機器の最適条件にする。
- e) 電子加速電圧：70V

注(8) 衝突誘起解離（CID）とは、運動エネルギーを持ったイオンがターゲットガスと衝突し、衝突エネルギーの一部が内部エネルギーに変換され励起することでイオンの解離が起こる現象。

6.4 測定操作

(1)分析条件の設定

- a) ガスクロマトグラフ (GC)
PCDDs 及び PCDFs、Co-PCBs のガスクロマトグラフの操作条件は、「4.3(1)a)①」及び「4.3(1)a)②」と同じである。

- b) 質量分析計 (MS)

質量分析計は、次のことを満足する条件に設定する。

- ① 検出方法

選択反応検出（SRM）法を用いる。

- ② 測定質量／電荷数（m/z）

定量対象化合物及び内標準物質の塩素化物ごとに、先駆イオンを選択し、先駆イオンに対応する2 つ以上の生成イオンを設定する^{注(9)}。PCDDs 及びPCDFs、Co-PCBsの設定質量／電荷数の例を表-7及び表-8に示す。

注(9) キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は5~10 秒間程度であるが、1 つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分のピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7 点以上となるように選択反応検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

(2) 質量分析計の調整

質量分析計の調整は、装置が作動している状態で必要な項目の条件を設定した後、質量校正用標準物質を導入し、質量校正用プログラムにより行う。通常、一連の測定の最初に行う。

(3) SRM 測定操作

測定操作は、次による。

- a) GC/ITMS/MSを「6.3(1)分析条件の設定」の条件に設定し、「6.3(2)質量分析計の調整」の調整を行う。
- b) 設定した各塩化物に対応する質量／電荷数について、クロマトグラムを記録する。

- c) 測定終了後、データ処理作業に入る前に個々の試料ごとに妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs、及びCo-PCBsの分離状況の確認を行う。

表-7 GC/ITMS/MS 測定における設定質量/電荷数 (モニターイオン) *の例

		プリカーサ	プロダクト	
PCDFs	TeCDFs	306	241	243
	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	318	252	254
	PeCDFs	340	275	277
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs	352	286	288
	HxCDFs	374	309	311
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs	386	320	322
	HpCDFs	408	343	345
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs	420	354	356
PCDDs	OCDF	444	379	381
	¹³ C ₁₂ -OCDF	456	390	392
	TeCDDs	322	257	259
	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	334	268	270
	PeCDDs	356	291	293
	¹³ C ₁₂ -PeCDD	368	302	304
	HxCDDs	390	325	327
	¹³ C ₁₂ -HxCDDs	402	336	338
Co-PCBs	HpCDDs	424	359	361
	¹³ C ₁₂ -HpCDD	436	370	372
	OCDD	460	395	397
	¹³ C ₁₂ -OCDD	472	406	408
	TeCBs	292	220	222
	¹³ C ₁₂ -TeCBs	304	232	234
	PeCBs	326	254	256
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	338	266	268
Co-PCBs	HxCBs	360	288	290
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	372	300	302
	HpCBs	394	322	324
	¹³ C ₁₂ -HpCBs	406	334	336

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

表-8 GC/ITMS/MS 測定における設定質量/電荷数 (モニターイオン) *の例

		プリカーサ	プロダクト 1 (MS/MS)	プロダクト 2 (MS/MS/MS)
PCDFs	TeCDFs	306	242	171 / 173
	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	318	254	182 / 184
	PeCDFs	340	276	205 / 207
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs	352	287	216 / 218
	HxCDFs	375	311	239 / 241
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs	387	322	250 / 252
	HpCDFs	409	345	273 / 275
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs	421	356	284 / 286
PCDDs	OCDF	443	379	307 / 309
	¹³ C ₁₂ -OCDF	455	390	318 / 320
	TeCDDs	322	258	194 / 196
	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	334	269	204 / 206
	PeCDDs	356	292	228 / 230
	¹³ C ₁₂ -PeCDD	368	303	238 / 240
	HxCDDs	391	327	262 / 264
	¹³ C ₁₂ -HxCDDs	403	338	272 / 274
Co-PCBs	HpCDDs	425	361	296 / 298
	¹³ C ₁₂ -HpCDD	437	372	306 / 308
	OCDD	459	395	330 / 332
	¹³ C ₁₂ -OCDD	471	406	340 / 342
	TeCBs	292	221	150 / 151
	¹³ C ₁₂ -TeCBs	304	233	161. / 162
	PeCBs	326	255	184 / 186
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	338	267	196 / 198
Co-PCBs	HxCBs	360	289	218 / 220
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	372	301	230 / 232
	HpCBs	394	323	252 / 254
	¹³ C ₁₂ -HpCBs	406	335	264 / 266

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

6.5 検量線の作成

(1) 標準液の測定

各検量線作成用標準液を 1 濃度に対して最低 3 回 GC/ITMS/MS に注入し、「6.3(3) SRM 測定操作」の測定操作を行って、全濃度領域で合計 12 点以上のデータを得る。

(2) 相対感度係数の算出

相対感度係数は、「4.4(3)相対感度係数の算出」と同様に算出する。

6.6 試料の測定

(1) 検量線の確認

ある一定の周期 (1 日に 1 回以上) で、検量線作成用標準液の中から中間程度の濃度のものを選び、「6.3(3) SRM 測定操作」に従って測定し、各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度係数 (RRFcs) を求める。さらに、クリーンアップスパイク内標準物質のそれに対応したシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度係数 (RRFrS) を求める。

これらの相対感度係数が、「6.4(2)相対感度係数の算出」で求めた検量線作成時の相対感度係数 (RRFcs 及び RRFrs) に対して±20%以内であれば、「6.4(2)相対感度係数の算出」で求めた相対

感度係数を用いて測定を行う。これを超えて相対感度係数が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間についても、その変動を調べ、保持時間が一日に $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上変動する場合には、その原因を取り除き、その直前に行った一連の試料の再測定を行う。

(2) 試料測定

調製した GC/MS 測定用試料を「6.3(3) SRM 測定操作」に従って測定し、各塩化物の質量/電荷数についてクロマトグラムを得る。

7 同定及び定量

7.1 ピークの検出

(1) シリンジスパイク内標準物質の確認

測定用試料中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積が標準液におけるシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の 70%以上であることを確認する^{注(10)}。

注(10) GC/MS への注入が正常に行われていることを確認することが目的であるので、測定溶液を希釈した場合など、割合に応じて注入されていることが確認できればよい。

(2) ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅 (N) に対して 3 倍以上のピーク高さ (S) であるピーク、すなわち、ピーク高さで $S/N=3$ 以上となるピークについて、次の同定及び定量の操作を行う。

7.2 ピーク面積の算出

検出されたピークについて、そのピーク面積を算出する。

7.3 ダイオキシン類の同定

次の条件を満足することによって検出されたクロマトグラム上のピークをダイオキシン類と同定する。

(1) GC/HRMS 法の場合

- クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであること。
- 対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致すること。
- モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものと同様であり、表-9に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 15\%$ 以内（定量下限以下の濃度では $\pm 25\%$ ）であること。

(2) GC/QMS 法の場合

- クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであること。
- 対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致すること。
- モニターした2つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものと同様であり、表-9に示す塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比に対して $\pm 25\%$ 以内であることが望ましい。なお、GC/QMS 法においては $\pm 25\%$ を超過しても

実測濃度を算出するが、±25%超過した化合物の実測濃度に TEF を乗じて算出した毒性等量の合計がトータルの毒性等量に対し 50%を超えた場合には、クリーンアップをやり直す。

(3) GC/ITMS/MS 法の場合

- クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであること。
- 対応する内標準物質との相対保持時間が標準物質と一致すること。

表-9. 塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比*

	M**	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
TeCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
PeCDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
HxCDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
HpCDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
TeCDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
PeCDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
HxCDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
HpCDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11
TeCBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93			
PeCBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56			
HxCBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17		
HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43		

注*: 塩素数ごとに存在比が最も高い質量数のイオン強度比を 100 として示す。

** M は、最小質量数の同位体を示す。

7.4 ダイオキシン類の定量

全抽出液中の同定された 2,3,7,8-位塩素置換体 PCDDs/PCDFs 又は Co-PCBs の量 (Qi) は、その化合物に対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量を基準にして、内標準法で式(C)によって求める。

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

ここで、

Qi : 全抽出液中の化合物の量 (ng)

Ai : クロマトグラム上の化合物のピーク面積

Acsi : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

Qcsi : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量^{注(11)} (ng)

RRFcs : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度係数

注(11) 試料を抽出後、分取し、内標準物質を添加した場合はその補正をする。

7.5 濃度の算出

得られた各化合物の量から、試料中の濃度を式(D)及び(D')によって算出し、JIS Z 8401 の規定によって数値を丸め、有効数字を 2 桁とする。

(排出ガス)

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{V} \quad (D)$$

(ばいじん及び燃え殻)

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{W} \quad (D')$$

ここで、

C_i : 試料中の化合物の濃度 (ng/m³N又はng/g)

Q_i : 全抽出液中の化合物の量 (ng)

Q_t : ブランク試験での化合物の量 (ng)

V : 試料採取量 (0°C、1atmにおける体積) (m³N)

W : 試料採取量 (乾燥重量) (g)

(備考) 排出ガスの酸素濃度による補正は、次式による。

$$C = \frac{9}{21 - O_s} \times C_s$$

ここで、 C : 酸素の濃度 O_n における実測濃度(ng/m³N)

O_s : 排出ガス中の酸素の濃度(注 12)(%)

C_s : 排出ガス中の実測濃度(ng/m³N)

(注 12) 排出ガス中の酸素の濃度が 20%を超える場合は、 $O_s=20$ とする。

7.6 定量下限

(1) 装置の定量下限

最低濃度の検量線作成用標準液を GC/MS で測定し、各 2,3,7,8-位塩素置換体 PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式(E)によって標準偏差を求め、その 10 倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた定量下限は有効数字 1 桁とする。

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (E)$$

ここで、

s : 標準偏差

X_i : 個々の測定値(pg)

\bar{X} : 測定値の平均値(pg)

n : 測定回数

(2) 測定方法の定量下限

試料に用いるのと同量の抽出溶媒の濃縮液に式(F)により算出した量の標準物質を添加し、前処理、GC/MS 測定及び同定・定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式(E)によって求め、その 10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めは行わずに標準偏差を算出し、得られた定量下限は有効数字 1 桁とする。

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

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \quad (F)$$

ここで、

Q : 標準物質の添加量(pg)

QL' : 装置の定量下限(pg)

v : 測定用試料の液量(μ L)

v_i : GC/MS 注入量(μ L)

(3) 目標定量下限

本マニュアルでは目標定量下限という概念を用いる（「第 1 章 4.2 目標定量下限」参照）。試料量、GC/MS 測定溶液の最終溶媒液量、GC/MS への注入量などから、装置の定量下限の試料換算濃度を求め、目標定量下限を満足していることを確認する。

(4) 試料測定時の定量下限

実際の試料の測定において、2,3,7,8-位塩素置換体 PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs に対応するピークの近傍のベースラインのノイズを計測し、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定量下限を算出する。ここで算出された値は、目標定量下限以下でなければならない。目標定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定する。

7.7 回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積とシリンジスパイク内標準物質のピーク面積の比及び対応する相対感度係数 (RRF_{rs}) を用いて、式(F)によって回収率を計算し、クリーンアップの回収率を確認する。

クリーンアップの回収率が 40～130%の範囲内でない場合には、クリーンアップをやり直す^{注(13)}。

注(13) GC/QMS 法及び GC/ITMS/MS 法については、すべての化合物が 40～130%の範囲に入ることが基本であるが、回収率の平均が 40～130%の範囲外の場合に、クリーンアップをやり直す。

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

ここで、

R_c : クリーンアップの回収率 (%)

A_{csi} : クリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積

A_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質のピーク面積

Qrsi : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (ng)

RRFRs : 対応するシリンジスパイク内標準物質との相対感度係数

Qcsi : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量(ng)

8 結果の報告及び評価

8.1 実測濃度の表示方法

a) PCDDs及びPCDFs

2,3,7,8-位塩素置換体の各化合物の濃度を記載する。

単独で定量できなかった2,3,7,8-位塩素置換体については、単独で定量できていないことが分かるように結果表の2,3,7,8-位塩素置換体の欄に重なっている異性体の名称を明記する。

b) Co-PCBs

Co-PCBs 各化合物の濃度を記載する。

単独で定量できなかったCo-PCBs については、単独で定量できていないことが分かるように結果表のCo-PCBs の欄に重なっている異性体の名称を明記する。

8.2 濃度の単位

PCDDs及びPCDFs、Co-PCBs の実測値は、排出ガスについては $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ 、ばいじん及び燃え殻については乾燥重量当たりの pg/g で表示する。

8.3 毒性等量 (TEQ) への換算

2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs及びCo-PCBs の濃度を毒性等量に換算する場合は、測定濃度に毒性等価係数 (TEF) (表-10及び11)を乗じて $\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ 又は $\text{ng-TEQ}/\text{g}$ として表示する。

a) 毒性等価係数 (TEF)

2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFsについては表-9に、Co-PCBs については表-10に、それぞれ示すTEF を使用して毒性等量を求める (WHO-TEF (2006) を採用)。

b) 毒性等量(TEQ)の算出

各化合物の毒性等量を算出し、その合計を毒性等量とする。その算出方法は、次のとおりとする。定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満のものは0 (ゼロ) として各化合物の毒性等量を算出し、それらを合計して総TEQを算出する。

表-10 PCDDs及びPCDFs の毒性等価係数

化合物		WHO-TEF ₂₀₀₆
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0003
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0003

表-11 Co-PCBs の毒性等価係数

化合物		WHO-TEF ₂₀₀₆
ノンオルト体	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0003
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03
モノオルト体	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.00003
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.00003
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.00003
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

8.4 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、次による。

- a) 濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を2桁として表し、定量下限未満の場合には定量下限未満であったことを表示する。ただし、試料における定量下限の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- b) 定量下限については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を1桁として表示する。
- c) 毒性等量の算出に当たっては、各化合物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、個々の化合物の毒性等量については丸めの操作は行わない。

9 測定結果の報告

本マニュアルに定める方法により測定を行った結果は、規則様式第 6 (図-8) の表 1 又は表 3 の該当する事項及び別紙 1 (図-9) に記載する。このとき、規則様式第 6 の表 1 又は 3 の備考欄に簡易測定法による測定であることが分かるように「簡易測定法」と明記すること。

別紙 1 の備考欄に測定に用いた方法を記載するが、平成 17 年環境省告示第 92 号中の当該測定方法の番号(例：第 3 の 1) を記載しても差し支えない。

また、別紙 1 の備考欄には、基準値近傍の値である場合はその旨を、及び再測定を行った場合は当該再測定結果との対応をあわせて明記することとする。

様式第6（第8条関係）

ダイオキシン類測定結果報告書

年 月 日

都道府県知事 殿
市 長

報告者 氏名又は名称及び住所並び
に法人にあってはその代表者
の氏名 印

ダイオキシン類による汚染の状況について測定したので、ダイオキシン類対策特別措置法第28条第3項の規定により、次のとおり報告します。

表1 排出ガス

採取年月日及び時刻(開始時刻～終了時刻)	排出ガス量(m ³ N/日)	排出ガス中の酸素濃度(%)	測定箇所	特定施設の名称及び使用状況	分析年月日	測定結果(ng-TEQ/m ³ N)	試料採取者	分析者	備考

表2 排水

採取年月日及び時刻	測定場所		特定施設の名称及び使用状況	分析年月日	測定結果(ng-TEQ/L)	採水者	分析者	備考
	名称	排水量(m ³ /日)						

表3 ばいじん等

採取年月日及び時刻	試料の種類	採取箇所	特定施設の名称及び使用状況	分析年月日	測定結果(ng-TEQ/g)	試料採取者	分析者	備考

- 備考 1 報告書及び別紙の大きさは、日本工業規格A4とすること。
 2 ダイオキシン類対策特別措置法施行規則（以下「規則」という。）第3条第1項に基づき換算した測定結果については、別紙1を添付するものとする。
 3 規則第3条第2項に基づき換算した測定結果については、別紙2を添付するものとする。
 4 2以上の測定結果がある場合は、添付する別紙1又は2のそれぞれとの対応関係がわかるように備考欄に記載すること。
 5 排出ガスにあっては表1、排水にあっては表2、ばいじん及び焼却灰その他の燃え殻（以下「ばいじん等」という。）にあっては表3に記載すること。なお、同一届出者が大気基準適用施設及び水質基準対象施設をともに設置している場合には、併せて1葉の様式に記載すること。
 6 排出ガス量については、温度が零度であって圧力が1気圧の状態（以下「標準状態」という。）における量に、測定結果については、標準状態における排出ガス1立方メートル中の量に、それぞれ換算したものとする。
 7 2以上の水質基準対象施設を設置し、異なる排水系統を有する水質基準適用事業場にあつては、それぞれの排水系統の排水口ごとに測定を行い、結果を記載すること。
 8 表3の試料の種類として、ばいじん、焼却灰、混合灰又はこれらの処理物（処理方法）の別を記載すること。
 9 氏名（法人にあってはその代表者の氏名）を記載し、押印することに代えて、本人（法人にあってはその代表者）が署名することができる。

図-8 規則様式第6

別紙 1

規則第 3 条第 1 項に基づき換算したダイオキシン類の構成

整理番号		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限	毒性等価係数	毒性等量
ポリ塩化ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeCDF				0.1	
	1,2,3,7,8-PeCDF				0.03	
	2,3,4,7,8-PeCDF				0.3	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF				0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF				0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF				0.1	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF				0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF				0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF				0.01	
	OCDF				0.0003	
Total PCDFs		—	—	—	—	
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン	2,3,7,8-TeCDD				1	
	1,2,3,7,8-PeCDD				1	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD				0.1	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD				0.1	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD				0.1	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD				0.01	
	OCDD				0.0003	
	Total PCDDs		—	—	—	—
Total(PCDFs+PCDDs)		—	—	—	—	
コプラナーポリ塩化ビフェニル	3,4,4',5'-TeCB(# 81)				0.0003	
	3,3',4,4'-TeCB(# 77)				0.0001	
	3,3',4,4',5'-PeCB(# 126)				0.1	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(# 169)				0.03	
	2',3,4,4',5'-PeCB(# 123)				0.0003	
	2,3',4,4',5'-PeCB(# 118)				0.0003	
	2,3,3',4,4'-PeCB(# 105)				0.0003	
	2,3,4,4',5'-PeCB(# 114)				0.0003	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(# 167)				0.0003	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(# 156)				0.0003	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(# 157)				0.0003	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(# 189)				0.0003		
Total コプラナーPCB		—	—	—	—	
Total ダイオキシン類		—	—	—	—	
備考						

- 備考 1 排出ガスの測定結果を記入する場合には、単位を $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ (毒性等量にあっては、 $\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}$)、排水の測定結果を記入する場合には、単位を pg/L (毒性等量にあっては、 $\text{pg-TEQ}/\text{L}$)とし、ばいじん等の測定結果を記入する場合には、単位を ng/g (毒性等量にあっては、 $\text{ng-TEQ}/\text{g}$)とする。
- 2 実測濃度の項において、検出下限以上定量下限未満の濃度は括弧付きの数字で記載すること。
- 3 実測濃度の項において、検出下限未満のものは“ND”と記載すること。
- 4 毒性等量は、定量下限未満の実測濃度を零として算出すること。
- 5 規則第2条第1項第4号の規定に基づき環境大臣が定める方法により測定を行った場合は、備考欄に測定に用いた方法を記載すること。
- 6 用語の定義は、日本工業規格K0311、K0312又は規則第2条第1項第4号の規定に基づき環境大臣が定める方法によること。
- 7 整理番号は、測定結果が複数の場合に記入すること。

図-9 規則別紙 1

10 測定精度の管理

測定精度の管理は、次による。

10.1 標準作業手順 (SOP)

試験機関においては以下の項目等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) 試料採取用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法
- (2) 前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法
- (3) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準液の調製、保管及び取扱い方法
- (4) 分析機器の分析条件の設定、調整、操作手順
- (5) 分析方法の全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）

10.2 測定データの信頼性の確保

(1) 簡易測定法導入時等の確認試験

簡易測定法による測定を新たに導入する際や測定方法を変更する際には、あらかじめ、汚染原因の異なる複数のばいじん試料10試料程度を用いて本マニュアルに従い確認試験を実施し、全ての試料の毒性等量がJIS K0311及び告示法^{注(21)}との比で0.5～2.0 の範囲に入り、かつ、同一試料による5回以上の繰り返し試験を実施し、毒性等量の変動係数が30%以内であることを確認してから、実試料の測定を開始する。その範囲に入っていない場合には、測定操作を細かく確認して原因を究明し、確認試験結果が改善するまで、測定を実施してはならない。

また、採用したGC のカラムで単独定量できない2,3,7,8-位塩素置換体PCDDs/PCDFs及びCo-PCBs について、重なっている化合物の影響を大きく受けていないことを確認する。

(2) JIS K0311及び告示法との比較試験

同一試料によるJIS K0311及び告示法^{注(21)}と簡易測定法の比較試験を実施し、毒性等量がJIS K0311及び告示法との比で0.5～2.0 の範囲内であることを確認する。JIS K0311及び告示法との比較試験は特に断らない限り、試料数の5%程度の頻度で行う。

注(21) JIS K0311 及び告示法の測定は、外部機関で実施してもよい。

(3) 内標準物質の回収率

- a) サンプリングスパイク内標準物質の回収率が50～150%の範囲内でない場合には、試料採取系に漏れなどがなくどうかを確認し、再度試料採取を行う。
- b) GC/HRMS 法：クリーンアップスパイク内標準物質の回収率を確認し、各クリーンアップスパイク内標準物質の回収率が40～130%の範囲内でない場合には、クリーンアップをやり直す。
- c) GC/QMS 法及びGC/ITMS/MS 法：クリーンアップスパイク内標準物質の回収率を確認し、40～130%の範囲内であることを確認する。なお、原則としてすべての化合物が40～130%の範囲に入ることが望ましいが、回収率の平均が40～130%の範囲外のとくに、クリーンアップをやり直す。

(4) 定量下限の確認

試料測定時の定量下限は、目的成分が定量下限以下であった場合、試料採取量等により異なってくるため試料ごとに求める。ピークの近傍のベースラインのノイズを計測し、ノイズ幅の10倍

(S/N=10) のピークの高さに相当するピーク面積を推定し、そのピーク面積から定量下限を算出する。

(5) 操作ブランク試験

操作ブランク試験^{注(14)}は、試料の前処理及びGC/MS への導入操作等に起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うもので、試料の前処理に用いるのと同じ試薬を同じ量を用いて前処理操作及びGC/MS 測定を試料と同様に行う。

操作ブランク試験は、特に断らない限り試料数の10%程度の頻度で行う。

注(14) 操作ブランク試験値が大きいと定量下限が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、操作ブランク試験値は極力低減を図らなければならない。そのため、必要に応じてクリーンドラフトの中で前処理操作を行う等、操作ブランク値の低減に努める。

(6) 二重測定

二重測定用試料は、試料採取、前処理操作及び測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から2点以上採取し、測定に供する。

排出ガスについては、同一の試料を同時に2台以上の装置で採取する。ばいじん及び燃え殻については、試料採取、前処理操作及び測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から2つ以上の測定試料について採取する。

二重測定は、二重測定の実施が困難である場合を除き、測定試料数の10%程度の頻度で行い、同一の簡易測定法における定量下限以上の測定量（毒性等量）について、 $\pm 30\%$ 以内であることを確認する。なお、二重測定用の試料採取を行わない場合には、試料採取の操作について十分な管理を行うことが必要である。

二重測定を行わない場合には、試料採取における信頼性について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

(7) トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料について、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る。試料採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものについて、試料と同様の前処理操作を行う。

トラベルブランク試験は、吸着剤を使用する排出ガスの試料採取においては、その採取機材に対して移送中に汚染が考えられる場合(電気集じん機で集められた灰等による汚染)には必ず測定し、十分に低値であることを確認しなければならないが、それ以外の場合には、その管理を十分しておけば毎回測定しなくてもよい。

なお、ブランク試験の値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、ブランク試験値は極力低減を図らなければならない。

トラベルブランク試験を行わない場合には、試料採取における信頼性について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

(8) 標準物質、内標準物質

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

10.3 測定操作における留意事項

(1) 試料の採取：試料の採取においては、次の点に注意する。

- a) 試料採取器具、試料容器の準備と保管：使用する採取用器具、試料容器は、十分に洗浄を行ってから使用する。また、洗浄後、外部からの汚染を受けないよう保管する。
- b) 試料の代表性の確保：目的とする調査対象に対して代表試料の採取が適切に行われなければならない。
- c) 試料の保管・運搬：採取後の試料は、外部からの汚染や分解等を防ぐため、密封・遮光できる容器に入れ、保管・運搬する。また、測定に用いた試料の残りを長期間保存する場合は冷凍保存する。

(2) 前処理操作：前処理操作においては、次の点に注意する。

- a) 試料からの抽出：試料からの抽出には、次の点に注意する。
 - ① ソックスレー抽出においては、抽出を行う試料は十分に乾燥していることを確認する。
 - ② 光による分解を防ぐため、試料に強い光の当たることを避ける。特に、ソックスレー抽出等で光が長時間当たる場合には遮光して行う。
- b) 多層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は、分画条件は使用する充てん剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。
- c) 活性炭カラムクロマトグラフィ：あらかじめ飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

(3) 同定及び定量

- a) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)：使用するGC/MS は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性等のほか、測定の誤差となる干渉の有無及びその大きさ、その補正法等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。
 - ① MS の調整：MS に質量校正用標準物質（ペルフルオロケロセン (PFK)、ペルフルオロトリブチルアミン (PFTBA)等)を導入し、MS の質量校正用プログラム等によってマスパターン及び分解能等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的な確認を行う。
 - 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、ペ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、測定対象成分と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する^{注(15)}。
 - ③ GC/MS の操作条件：キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10 秒程度であるが、1つのピーク当たりの測定点を十分確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が7 点以上となるように選択イオン検出 (SIM) 又は選択反応検出法 (SRM) のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。
クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によ

って測定してもよいが、この場合にはグループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

- ④ 装置の維持管理:GC/MS の性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしてはならない。特に、GC とのインターフェイス及びイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、測定精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

- b) 装置の感度変動：1 日1 回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。

また、PCDDs、PCDFs 及びCo-PCBs の各塩素置換体と内標準物質の相対感度係数の変動が、検量線作成時の相対感度係数 (RRFcs) に対して、 $\pm 20\%$ 以内であれば、求めた相対感度係数を用いて測定を行う。これを超えて相対感度係数が変動する場合は、その原因を取り除き、試料の再測定を行うか、再度検量線を作成する。

さらに、保持時間については、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 $\pm 5\%$ の範囲外、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ の範囲外）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

- c) 検量線の作成：検量線は、測定をはじめて開始するときに作成し、その後、標準液が更新される時、分析条件が変更されたとき等測定上の変更があった場合又は感度が大きく変動した場合に作成し直す。

測定の精度を維持するためには、上記以外のときでも定期的に更新する。どの程度の周期で更新するかは、測定条件、装置の稼動状況等によって異なってくるので、感度変動等の状況から一定の期間又は一定の測定試料数で決めておく。

注(15) キャピラリーカラムを 30cm 程度切断（両端又は片端）することによって測定対象物質と他成分との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

(4) 異常値の取扱い

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

10.4 精度管理に関する記録保管・報告

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

(1) 現場調査

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

- ① 器材の名称
- ② メーカー名
- ③ 品名、型式、製造番号等の識別
- ④ 洗浄記録

- b) 現場調査の記録：現場調査に関する情報を記録する。

- ① 現場調査の担当責任者の所属及び氏名
 - ② 試料採取場所：試料を採取した場所の略図、緯度経度等
 - ③ 調査日時：現場調査を行った日時
 - ④ 試料採取日時：各試料に関して試料を採取した日時
 - ⑤ 採取した試料媒体
- c) 採取試料数：各媒体に関する試料数を記録する。
- d) 試料採取時の写真：印画紙の原本でなくてもよい（カラーコピーあるいはデジタル画像の印刷物でもよい）。

(2) 試料確認の記録

試料採取後、試験機関に試料が搬入される段階（試料の受付時）における試料の確認状況を記録する。これには次の内容が含まれていること。

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

(3) 測定分析

- a) 分析室の管理記録：どのような分析室環境で測定分析が行われたかが判明するように分析室の構造等を記載した書類を保管する。また、測定分析が行われた分析室環境を客観的に判断可能な管理状況（使用する分析室の清浄度や温度を、測定器を用い計測し記録したもの等）を記録する。
- b) 使用器具：測定分析に使用した器具（ガラス器具類等）に関して次の内容を記載する。
 - ① 器具の精度のトレーサビリティに係わる内容（証明書、校正記録等）
 - ② 洗浄方法等の準備方法
- c) 使用機器・装置：測定分析に使用した機器・装置（天秤、乾燥器、濃縮器、GC/MS 等）に関して以下を記録する。
 - ① メーカー名
 - ② 品名、型式、製造番号等の識別
 - ③ 仕様概略
- d) 使用試薬：使用した試薬類（各種試薬、円筒ろ紙等）に関して以下を記録する。
 - ① メーカー
 - ② 製品名
 - ③ 等級
 - ④ 精製・調製等を行った場合はその方法
- e) 標準物質及び内標準物質：使用した標準物質及び内標準物質に関して以下を記録する。

- ① メーカー名
- ② 製品名 (Product No.等)
- ③ 製造番号 (Lot No.等)
- ④ 希釈、混合の記録

f) 分析前処理の記録：行われた分析操作に関して以下を記録する。

- ① 試料の名称等の識別 (管理番号等)
- ② 各前処理工程における担当分析者の所属・氏名
- ③ 分析の各段階における操作日時
- ④ 分析に供した量とその状態 (湿重量か乾燥重量か)
- ⑤ 各使用試薬の量
- ⑥ 添加した内標準物質の種類、濃度及び量

g) GC/MS の記録

- ① GC/MS 日常点検記録：GC/MS の日常点検結果 (冷却水、真空ポンプ、真空度、水漏れ、オイル漏れ、振動、臭い等の基本的な事項) を記録する。
- ② GC/MS 保守管理記録：GC/MS に関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項 (修理、磁場調整等日常的には発生しない事柄) が存在すればその保守管理を記録する。
- ③ GC/MS 測定分析条件の記録：GC/MS の測定分析条件 (GC 昇温条件、モニターイオン質量、イオン源温度、イオン化電流、電子加速電圧等) を記録する。
- ④ 使用 GC カラムの記録：測定に使用したGC キャピラリーカラムのメーカー名、製品名、液相の種類、カラム長さ、カラム内径、液相膜厚を記録する。
- ⑤ GC/MS 使用状況記録：GC/MS の使用状態 (各種消耗品の交換、イオン源の交換、GCカラムの交換、GC カラムエージング、フライトチューブベーキング、イオン源ベーキング、測定検体数等、どのような状況で使用されたか) を記録する。
- ⑥ MS 分解能の記録：測定時に必要なMS 分解能が得られていることを記録する。
(GC/HRMS法に限る。)
- ⑦ GC 分離能の記録：測定時に必要なGC カラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録を使用したキャピラリーカラムごとに保管する。分離を確認する化合物の組合せ、分離能等に関しては測定機関内で基準を決め、この基準と共にクロマトグラムを保管する。
- ⑧ GC/MS 感度の記録：測定時に目標とする定量下限に対して必要な感度が得られていることを確認できる記録 (クロマトグラム等) を保管する。
装置の定量下限付近の濃度の標準液を5 回以上測定し、その面積値の標準偏差から感度を確認する。又は、クロマトグラムからS/N 比を確認できること。
- ⑨ 標準物質の塩素同位体比の確認：測定した標準物質中の各化合物に関して、各標準物質の対応する2 つの質量/電荷数のイオンのピーク面積の強度比を求め、塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比を比較・確認できる記録を保管する。
- ⑩ 測定順の記録 (Injection List) : GC/MS による測定の順番 (標準液、ブランク、操作ブランク、試料、二重測定 (試料採取からの二重測定) 等試料の測定順番) を記録する。同一の報告書に含まれない試料に関する測定が存在する場合、その測定に関しては示す必要はない。GC/MS に付属するソフトウェアから加工することなしに印刷したものでよい。

- ⑪クロマトグラムの記録：標準液、最終溶媒ブランク、操作ブランク、試料のクロマトグラムを保管する。測定したすべての質量／電荷数に関してクロマトグラムを保管する。
- ⑫ ロックマスモニターの記録：質量校正に用いるロックマスのモニタークロマトグラムを保管する。（GC/HRMS 法に限る。）
- ⑬ RRF の記録：検量線作成時の標準液濃度におけるRRF と試料測定時の標準液におけるRRF との比較結果を保管する。

(4) 計算

- a) 計算工程の記録：標準液の濃度、内標準物質の添加量、GC/MS 測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程をトレースできるように記録する。
- b) 塩素原子の同位体比の確認記録：塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比（あるいは同じ測定グループ内で測定された標準物質の2 つの質量／電荷数のイオンのピーク面積の強度比）との差が判明するように、試料中の各化合物に関して、2 つの質量／電荷数のイオンのピーク面積の強度比を計算し、記録する。（GC/HRMS 法及びGC/QMS 法に限る。）上記計算の工程に含まれていてもよい。
- c) 回収率の確認記録：シリンジスパイクを用いて補正したクリーンアップスパイク回収率の計算結果を確認できる記録。上記計算の工程に含まれていてもよい。

(5) ブランク試験

- a) 内標準物質に含まれるダイオキシン類ブランクレベルの検査記録：使用する内標準物質中に存在するダイオキシン類が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認するために、内標準物質に含まれるダイオキシン類のブランク試験の実施及びその結果を記録する。
- b) 操作ブランク試験の記録：操作ブランクを試験分析検体数の10%程度の頻度で行ったことを確認するため、操作ブランク試験の実施及びその結果を記録する。

(6) 簡易測定法導入時の確認試験

簡易測定法による測定を新たに導入する際に実施した確認試験の結果を記録する。

(7) JIS K0311及び告示法との比較試験

同一試料によるJIS K0311及び告示法との比較試験の結果を記録する。