

<p>c) 試料における検出下限及び定量下限 試料における検出下限及び定量下限は、試料の採取量などによって異なってくるため、測定方法の検出下限及び定量下限を用いて試料ごとに求める。<u>得られた試料における検出下限は、評価しなければならない濃度の 1/30 以下でなければならない。</u></p> <p>d) 試料測定時の検出下限の確認 実際の試料の測定において、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び DL-PCB の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅から、試料測定時の検出下限を推定し、その値から算出された試料における濃度が試料における検出下限以下でなければならない。</p> <p>その値が試料における検出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、<u>その原因を除いて再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限から算出される試料中の濃度が、評価しなければならない濃度の 1/30 以下になるようにする。</u></p> <p>9.1.3 空試験 空試験は、測定用試料の調製又は GC/MS への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料の前処理に用いるのと同じ試薬を同じ量用いて前処理操作及び測定操作を試料と同様に行う</p> <p><u>この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染などに対して十分に管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなる</u></p>	<p>試料における検出下限及び定量下限は、試料の採取量などによって異なってくるため、各試料ごとに求める。</p> <p>c) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認 実際の試料の測定において、少なくとも 2,3,7,8-位塩素置換異性体の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅と標準液のクロマトグラムから、<u>試料測定時の検出下限及び定量下限を算出し、算出されたそれぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。</u></p> <p>それぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるようにする。</p> <p>9.1.3 空試験 空試験は、試料の前処理及び GC/MS への導入操作などに起因する汚染を確認し、測定に支障のない測定環境を設定するために行うもので、</p> <p>試料の前処理に用いるのと同じ試薬を同じ量用いて前処理操作及び測定操作を試料と同様に行う。</p> <p><u>この試験は、前処理操作などの際の汚染に対して十分に管理がなされていれば毎回行わなくてもよいが、</u></p> <p>次の場合には試料の測定に先立って行い、空試験値を十分低くなるようにしておく</p>	<p>●K0312:1999 9.1.2 b)下線部に対応。</p> <p>●定量下限は検出下限から算出されるため、定量下限の記述を削除。</p> <p>●定量下限の確認を削除。</p> <p>●K0312:1999 9.1.2 b)下線部に対応。</p> <p>●空試験実施の基準の変更</p>
---	---	--

<p>ようにしておくことが望ましい。</p> <p><u>(削除)</u></p> <p>a) 新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなどの前処理操作に大きな変更があった場合。</p> <p>b) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。</p> <p>9.1.4 二重測定 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、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び <u>DL-PCB</u> で定量下限以上の検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。</p> <p>差が大きい場合には、測定操作を細かく確認して原因を究明し、改善した後、再度測定を行う。</p> <p>二重測定は、特に断わらない限り10試料数に1回の頻度で行う。</p> <p>9.1.5 標準物質 測定値の信頼性を確保するため、<u>国家計量標準にトレーサブル又は国家計量標準機関が認めた標準物質を用いて計測機器を定期的に校正する。</u></p> <p>また、これらの標準液は、溶媒の揮散などによって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所にて保管し、厳重な管理下で保管する。</p> <p>9.2 測定操作における留意事項</p>	<p>ことが望ましい。</p> <p>a) <u>連続して10試料処理した後に測定する場合。</u></p> <p>b) 新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなどの前処理操作に大きな変更があった場合。</p> <p>c) 試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。</p> <p>9.1.4 二重測定 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、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位塩素置換の各異性体 (<u>17異性体</u>) 及び<u>コプラナー-PCB</u> の検出下限の3倍以上の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30%以内であることを確認する。</p> <p>差が大きい場合には、測定操作を細かく確認して原因を究明し、改善した後、再度測定を行う。</p> <p>二重測定は、特に断わらない限り一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行わなければならない。しかし、<u>二重測定用の試料採取が不可能な場合には、十分な検討をしておき、必要があればそのデータが提示できるようにしてあれば省略してもよい。</u></p> <p>9.1.5 標準物質 測定値は、採取試料と標準物質の測定結果を比較することによって得られるため、<u>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。</u>また、これらの標準液は、溶媒の揮散などによって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所にて保管し、厳重な管理下で保管する。</p> <p>9.2 測定操作における留意事項</p>	<p>●「検出下限の3倍以上」を「定量下限以上」に字句を変更（内容は変更なし）。</p> <p>●二重測定の省略を禁止。</p> <p>●「可能な限りトレーサブル」から「国家計量標準にトレーサブル又は国家計量標準機関が認めた標準物質を用いて計測機器を定期的に校正する。」とより具体的に測定の信頼性を確保する方法を記載した。</p>
--	--	---

9.2.2 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) 固相抽出においては、共存有機物の多い試料について破過が起らないよう固相への通水量を確認する。
- 3) ソックスレー抽出においては、抽出を行う固相及びガラス繊維ろ紙は十分に乾いていることを確認する。
- 4) 光による分解を防ぐため、試料に強い光の当たるところを避ける。特にソックスレー抽出などで光が長時間当たる場合には遮光して行う。

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

2) カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類及び活性度、又は溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめフライアッシュの抽出液のように全化合物が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

c) アルミナカラムクロマトグラフ操作 アルミナの極性は製造ロット及び開封後の保存状態若しくは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は、ダイオキシン類の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF などが第1画分に溶出したり、八塩素化物がジクロロメタン (50vol%) を含むヘキサン溶液の規定量では溶出しなかったりすることがあり、DL-PCB の場合、一部がヘキサン溶出画分に溶出することがあるので、あらかじめフライアッシュの抽出液のように全化

9.2.2 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) 固相抽出においては、共存有機物の多い試料について破過が起らないようディスク形固相への通水量を確認する。
- 3) ソックスレー抽出においては、抽出を行うディスク形固相及びガラス繊維ろ紙は十分に乾いていることを確認する。

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

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

c) アルミナカラムクロマトグラフ操作 アルミナの極性は製造ロット及び開封後の保存状態若しくは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は、ダイオキシン類の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF などが第1画分に溶出したり、八塩素化物がジクロロメタン (50vol%) を含むヘキサン溶液の規定量では溶出しなかったりすることがあり、コプラナーPCB の場合、一部がヘキサン溶出画分に溶出することがあるので、あらかじめフライアッシュの抽出液のように全異性

●抽出用固相をディスク形でなくともよいこととした。

●光分解に対する対策規定を追加。

物が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

9.2.3 同定及び定量 同定及び定量においては、次の点に注意する。

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

3) **ガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件** 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、一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ピークのもっと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、適切な内標準物質のピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

b) **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とき、分析条件が変更されたときなど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。

物が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

9.2.3 同定及び定量 同定及び定量においては、次の点に注意する。

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

3) **ガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件** 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、一つのピークあたりの測定点を十分確保するためには、選択イオン検出のサンプリングの周期は 1 秒以下にしなければならない。

1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

クロマトグラム上の各ピークの保持時間を考慮して、時間分割によるグルーピング方式によって測定してもよいが、この場合には各グループごとに、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。

●選択イオンサンプリング周期の設定の考え方を具体化。

●検量線を作成し直す必要がある場合や更新する場合について規定を追加。

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ことが望ましい。どの程度の周期で更新するかは、測定条件、装置の稼働状況などにより異なってくるので、感度変動などの状況から3ヵ月というような一定の期間か一定の測定試料数で決めておく。

c) 装置の感度変動 1日1回以上、定期的に1濃度以上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、ダイオキシン類の各化合物と

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±10%以内であることを確認し、この範囲を越えて変動した場合には、その原因を取り除き、検量線を再作成して試料の再測定を行う。

さらに、保持時間については、分離カラムの劣化などにより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取ればよいが、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%の範囲外、内標準物質との相対保持比が±2%の範囲外)した場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

b) 装置の感度変動 1日1回以上、定期的に検量線の中間程度の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、ダイオキシン類及びコプラナーPCBの各塩素置換体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±20%以内であることを確認し、この範囲を越えて変動した場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

さらに、保持時間については、分離カラムの劣化などの場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%の範囲外、内標準物質との相対保持比が±2%の範囲外)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

c) 検量線の検定 定常的な検量線の検定は、いくつかの標準液を測定して相対感度を求め、検定用の検量線作成時に得られた相対感度と比較して行うか、検量線作成時に実試料を同時に測定して得た試料を標準試料として常に同時に測定して行う。そのときの相対感度が検定用の相対感度の±20%以内でなかったり、その標準試料の測定結果に誤差を生じるときには、装置の調整に問題があるので、その原因を検討し、再度検量線の検定及び試料を測定する。

●K0312:1999の9.2.3c) (検量線の検定) を統合し、チェックに使用する標準液を変更。

●内標準物質との相対感度の変動の許容範囲を変更。

●改正案9.2.3 c) (装置の感度変動) に統合。

<p>附属書 1 (規定) 大容量捕集装置による試料の採取</p>	<p>1. 適用範囲 この附属書は、大容量捕集装置による試料の採取について規定する。</p> <p>2. 大容量捕集装置の概要 本装置は、採取現場において試料水を通水してダイオキシン類を捕集する装置である。吸引した試料水をフィルタによつてろ過して懸濁物質を捕集し、吸着剤で溶存しているダイオキシン類を捕集する。装置を構成する主な部分は次のとおりである。また、装置の構成の例を附属書 1 図 1 に示す。</p> <p>a) フィルタ 保留粒子径 0.5 μm 程度のもの。</p> <p>b) 吸着剤 ポリウレタンフォーム、スチレンージビニルベンゼン共重合体など。</p> <p>c) 流量測定部 通水した流量を測定し、積算流量が測定できるもの。</p> <p>d) 吸引ポンプ 試料水を吸引し、捕集部に通水させるポンプ。</p> <p>3. 使用範囲 本装置は、工業用水に用いる河川水、地下水などダイオキシン類の濃度が低く、大量の試料を採取しなければならない試料について使用できる。</p> <p>4. 試料の採取</p> <p>4.1 準備</p> <p>a) フィルタ ガラス繊維製の保留粒子径 0.5 μm 程度のもの、有機バインダーを含まないもの。予め 450℃で 4 時間以上加熱し、冷却後容器に密閉して保存しておく。</p> <p>b) 吸着剤 試料水を所定の流量で通水することが物理的に可能で、ダイオキシン類を吸着捕集できるもの。ポリウレタンフォーム、スチレンージビニルベンゼン共重合体などがある。あらかじめ、JIS K 0557 に規定する A3 の水及びアセトンで洗浄し、ジクロロメタン又はトルエンを用いて 24 時間以上ソックスレー抽出器で洗浄し、滅</p>	<p>●大容量捕集装置に関する詳細を規定</p>
--	---	--------------------------

	<p>圧乾燥させて容器内に密封して保存しておく。</p> <p>4.2 試料採取操作 試料採取操作は次による。ただし、ここに示した操作は、標準的なものであり、捕集効率が十分確保でき、ダイオキシン類の損失、汚染などがない操作方法であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。</p> <p>a) 装置の流路を試料水で十分洗浄した後、フィルタ及び吸着剤を装着する。</p> <p>b) 試料水の吸引を開始し、吸引流量を所定の値に設定する。</p> <p>c) ダイオキシン類の測定に必要な試料量吸引したら、吸引を止め、正確な試料採取量を記録する。</p> <p>d) フィルタ及び吸着剤を汚染のないように密閉して試験室まで輸送する。</p> <p>5. 装置からの回収 試験室に持ち込まれたフィルタ及び吸着剤は、汚染のないように取り出し、本体 6.4.2 の内標準物質の添加をした後、ソックスレー抽出又はそれと同等の抽出方法で抽出する。</p>		
<p>附属書 2 (参考) 内標準物質の使用例</p>	<p>序文 この附属書(参考)は、内標準物質の使用例について記述するものであり、規定の一部ではない。</p> <p>内標準物質の使用は、GCMS の分析条件等により使用方法が異なる部分があるため、使用の詳細については特に規定せず、最低限の要求事項のみを規定した。ここでは、一般的な使用の例を示し、その際の検量線作成用標準液、定量の際の分析対象物質とそれに対応する内標準物質等を例として示した。これを参考にして各試験所において、その操作手順、GCMS の分析条件に照らし合わせて使用を検討する必要がある。</p> <p>1. 内標準物質の使用例</p> <p>2. 検量線作成用標準液の調製 (1.の例 1 の場合)</p>		<p>●内標準物質の使用例を記載。</p>

	<p>3. 測定対象物質，標準物質とクリーンアップスパイク内標準物質との対応（1.の例1の場合）</p> <p>4. 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（1.の例1の場合）</p>		
--	---	--	--