

底質のダイオキシン類
簡易測定法マニュアル

平成 21 年 3 月

環境省水・大気環境局水環境課

目 次

はじめに	1
1 用語・略語の定義	2
1.1 調査の分類	2
1.2 分析に係る用語、略語の定義	2
2 対象物質	2
3 簡易測定法の適用範囲	3
4 底質の調査方法	4
4.1 調査の進め方	4
4.2 簡易測定法による底質調査の進め方	5
5 ダイオキシン類簡易測定法の概要	7
5.1 調査・測定方法の概要	7
5.2 目標定量下限	8
6 試料採取及び分析試料の調製	8
7 試料からの抽出・クリーンアップ	8
7.1 高圧流体抽出	10
7.2 クリーンアップ	11
8 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/HRMS）法	12
8.1 試薬	12
8.2 器具及び装置	14
8.3 測定操作	14
8.4 検量線の作成	18
8.5 試料の測定	19
9 ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計（GC/QMS）法	20
9.1 試薬	20
9.2 器具及び装置	20
9.3 測定操作	20
9.4 検量線の作成	22
9.5 試料の測定	22
10 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	23
10.1 試薬	23
10.2 器具及び装置	23
10.3 測定操作	23
10.4 検量線の作成	26
10.5 試料の測定	26
11 同定及び定量	27
11.1 ピークの検出	27
11.2 ピーク面積の算出	27
11.3 ダイオキシン類の同定	27
11.4 ダイオキシン類の定量	28
11.5 濃度の算出	28
11.6 定量下限	29
11.7 回収率の確認	29
12 結果の報告及び評価	30
13 測定精度の管理	33
13.1 標準作業手順（SOP）	33
13.2 測定データの信頼性の確保	33
13.3 測定操作における留意事項	34
13.4 精度管理に関する記録保管・報告	36
14 安全管理	38

はじめに

底質中のダイオキシン類の測定は、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む）及び土壌汚染に係わる環境基準について」（平成14年7月22日付け環境省告示第46号）（以下、「告示」という。）により公定分析法を規定し、その具体的な方法として、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成21年3月 環境省水・大気環境局水環境課）（以下「底質公定分析法マニュアル」という。）により行われてきたところである。しかしながら、測定に多大な時間と費用を要することから、測定の効率化・簡素化が課題となっており、このため、様々な簡易測定方法が開発されている。これらの簡易測定方法により、迅速かつ安価に測定することが可能となったが、分析精度の信頼性に課題がみられる。

環境省では、これらの簡易測定方法の中から、低廉・迅速に測定ができ、かつ分析精度もある程度確保できる測定方法の検討・評価を行ってきた。本マニュアルは「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について」（平成14年7月22日付け環水企第117号・環水管第170号環境省環境管理局水環境部長通知）（以下「通知」という。）の「第4 基準値超過時の措置について」で定めている簡易な測定方法に対し、その検討の結果として選定された簡易測定方法の具体的な測定手法等を定めたものである。よって、本マニュアルに従って測定することが望ましいが、その他の簡易測定方法で測定することを妨げるものではない。

ダイオキシン類に係る底質の調査に当たっては、底質公定分析法マニュアルを基本としつつ、必要に応じて本マニュアルを参考とされたい。

また、今後、科学的知見の集積等によって、必要に応じ本マニュアルの改定があり得るものである。

1 用語・略語の定義

1.1 調査の分類

本マニュアルでは通知、「底質の処理・処分等に関する指針について」（平成 14 年 8 月 30 日付け環水管第 211 号環境省環境管理局水環境部長通知）（以下「指針」という。）ならびに底質公定分析法マニュアルに基づき、底質中のダイオキシン類の調査を目的に応じて、次のように分類する。

- (1) **常時監視**：一般環境における底質中のダイオキシン類濃度の推移を把握するため、水質調査と同地点を原則としつつ、水域を代表する地点等において実施する調査。
- (2) **汚染範囲確定のための詳細調査範囲を絞り込む場合（以下「概略範囲調査」という。）**：(1)の調査の結果、告示に定める水底の底質の環境基準 150pg-TEQ/g を超える底質の汚染が判明した場合、汚染の面的広がり及び垂直分布を把握する汚染範囲確定のための詳細調査で、汚染範囲を絞り込むために実施する調査。
- (3) **汚染範囲確定のための詳細調査（以下「詳細範囲調査」という。）**：告示に定める水底の底質の環境基準 150pg-TEQ/g を超える底質の汚染が判明した場合、(2)の調査結果を踏まえて、汚染の面的広がり及び垂直分布を把握する汚染範囲確定のための詳細調査で、環境基準を超える水底の底質の範囲及び深度を確定するため実施する調査。
- (4) **工事完了後の調査**：除去工事を完了した後にダイオキシン類の含有量等の状況を把握して、除去の成果を確認するため実施する調査。

1.2 分析に係る用語、略語の定義

以下の用語、略語以外は、底質公定分析法マニュアルと同じである。

- (1) **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。
- (2) **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。
- (3) **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、そのイオンを不活性ガスと衝突させ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。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。

なお、本マニュアルにおいて、底質公定分析法マニュアルを参照している箇所、底質公定分析法マニュアル中の「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

本マニュアルの対象物質は底質中のダイオキシン類（2,3,7,8-位塩素置換体及び Co-PCBs に限る。）とする。

3 簡易測定法の適用範囲

通知に定めているとおり、簡易測定法を適用できる調査の範囲は表-1に示す。調査の具体的な進め方は「4.2簡易測定法による底質調査の進め方」に示す。

表-1. ダイオキシン類簡易測定法を適用する底質調査

調査の名称	調査内容・目的等
概略範囲調査	環境基準 150pg-TEQ/g を超える底質の汚染が判明した場合、汚染の面的広がり及び垂直分布を把握する汚染範囲確定のための詳細調査で、汚染範囲を絞り込むために実施する調査。

4 底質の調査方法

4.1 調査の進め方

底質中のダイオキシン類の調査方法は通知、指針ならびに底質公定分析法マニュアルに従うものとする。

底質中のダイオキシン類の調査の進め方を図-1に示す。

ダイオキシン類対策特別措置法に基づく常時監視として、水域を代表する地点（原則として水質の常時監視と同地点）等において調査が実施されている。

常時監視において環境基準を超過している地点が確認された場合、対策内容を検討するために、汚染の広がりを把握する必要がある。まず、汚染範囲の絞り込みを行い、汚染範囲を確定させる調査を実施する。汚染された底質の除去等の対策が行われた後、対策工事の効果を確認するため、工事完了後の調査を行うこととなっている。

本マニュアルで示す簡易測定方法は、図-1に示す調査のうち、「概略範囲調査」に適用できるものとし、それ以外の調査については、従来通り公定分析法により値を確定することとする。

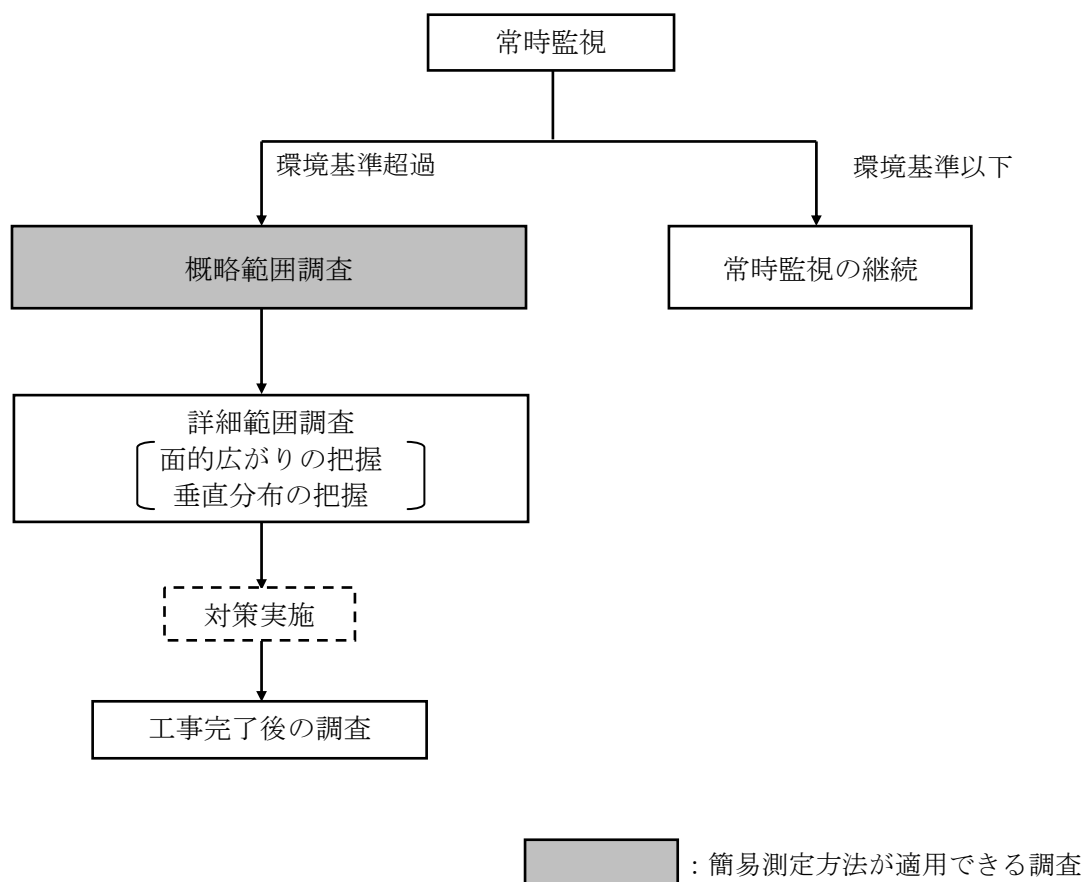


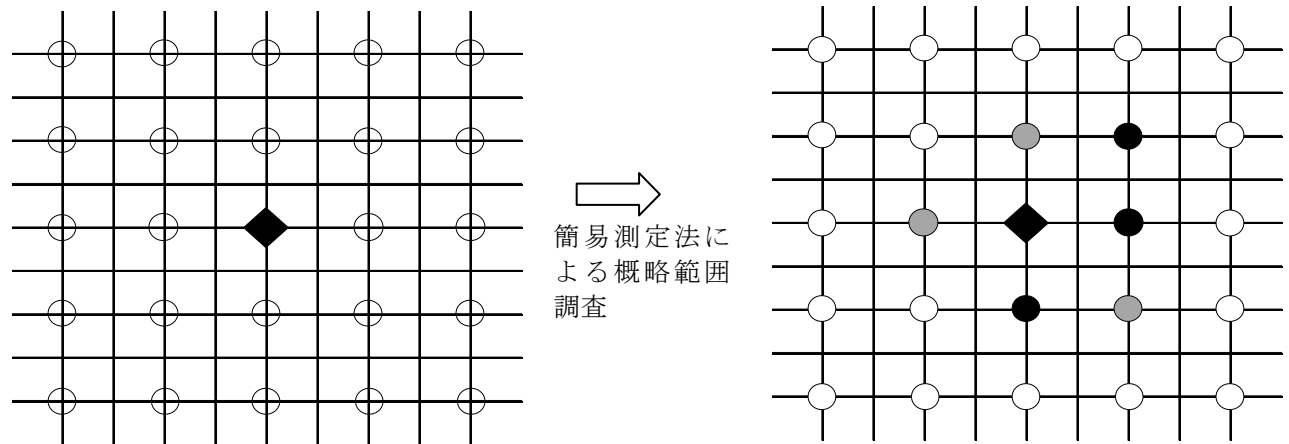
図-1. 底質中のダイオキシン類の調査の進め方

4.2 簡易測定法による底質調査の進め方

簡易測定法による底質調査の進め方の例を図-2と図-3に示す。なお、簡易測定法による測定結果の評価は、「12 結果の報告及び評価 (5)結果の評価」に示す。

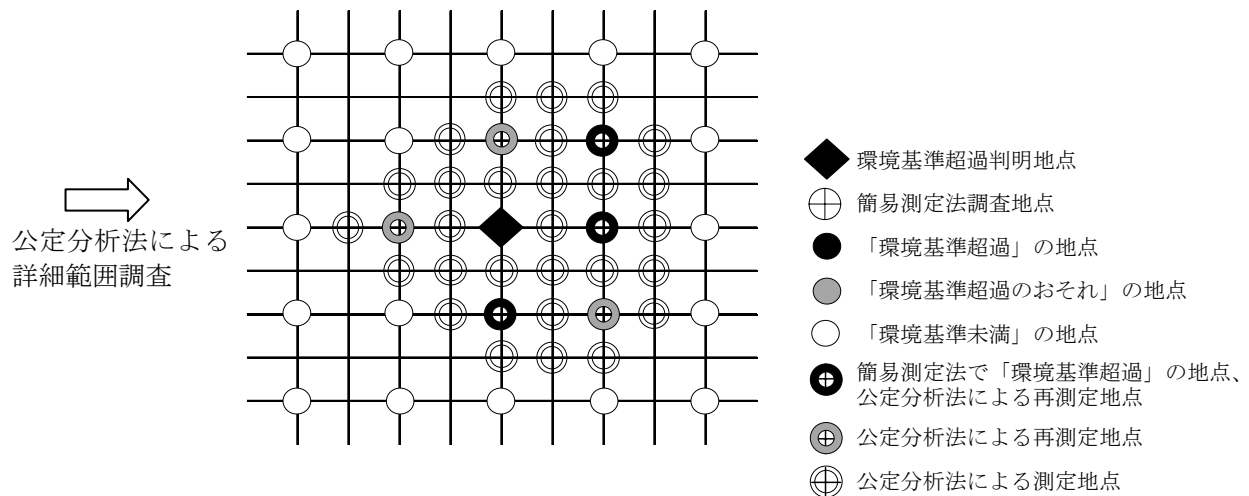
面的広がり の把握をする場合は、図-2のように環境基準を超過した地点の周辺を等間隔で調査し、詳細調査範囲を絞り込み、公定分析法による詳細範囲調査を実施する。

概略範囲調査で、さらに、汚染の広がりが認められた場合には、その状況等により適宜概略範囲調査地点を増加して調査する。



概略の範囲確定調査の調査地点設定 (簡易測定法)

調査結果 (簡易測定法)



公定分析法による
詳細範囲調査

詳細な範囲確定調査の地点設定 (公定分析法)

図-2. 面的広がりを把握する調査の進め方の例

表層底質で環境基準を超過していることが判明し、垂直分布を把握する場合には、図-3のように環境基準を超過した地点の深さ方向に調査する。さらに下層に汚染のおそれがある場合には、環境基準を満たすまで、適当な間隔をおいて深さ方向の調査を実施する。

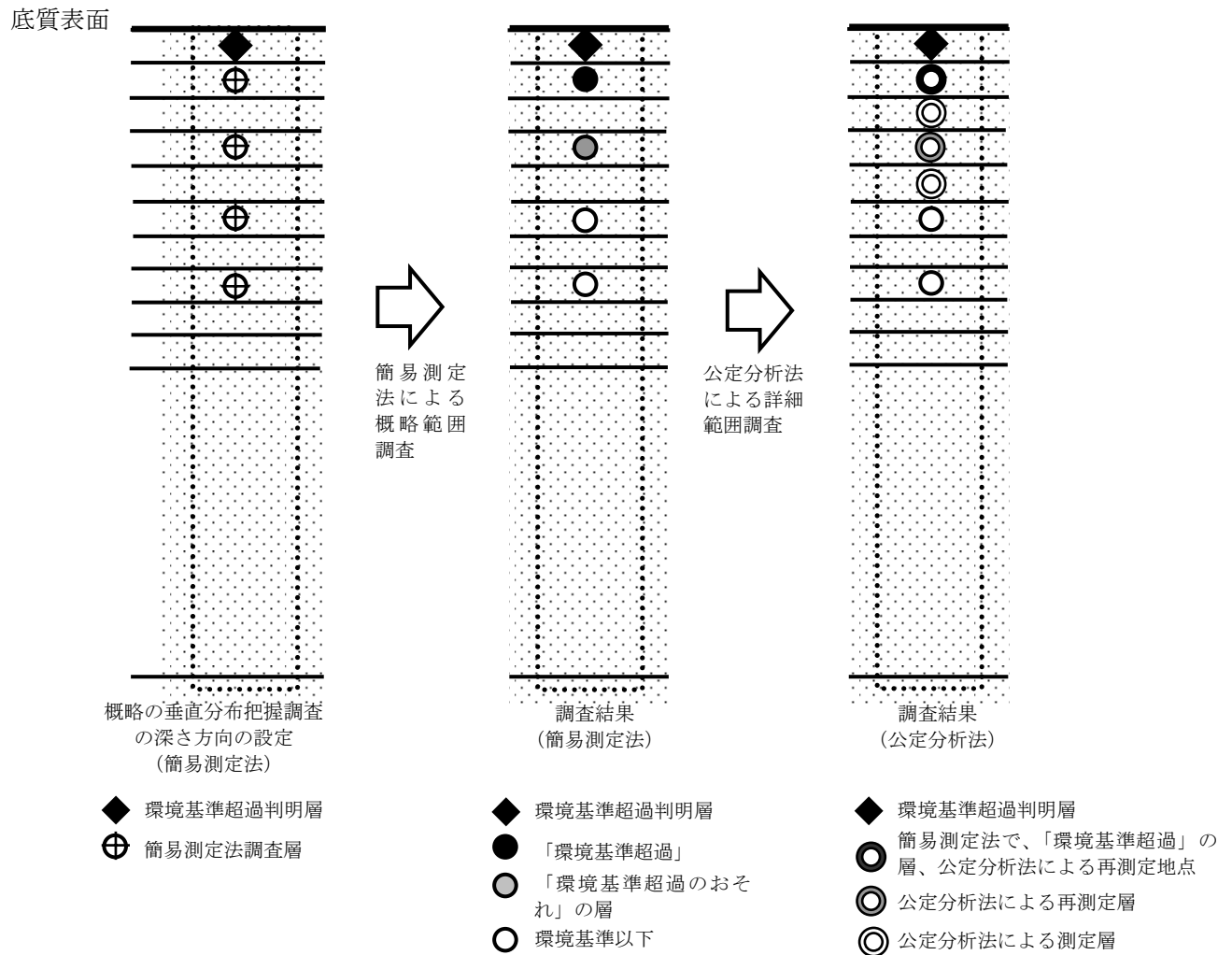


図-3. 垂直分布の調査の進め方の例

具体的な調査に当たっては、通知や「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル(案)」(平成20年4月 国土交通省河川局)及び「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針(改訂版)」(平成20年4月 国土交通省港湾局)を参考とすること。

5 ダイオキシン類簡易測定法の概要

5.1 調査・測定方法の概要

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、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (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-4に示す。

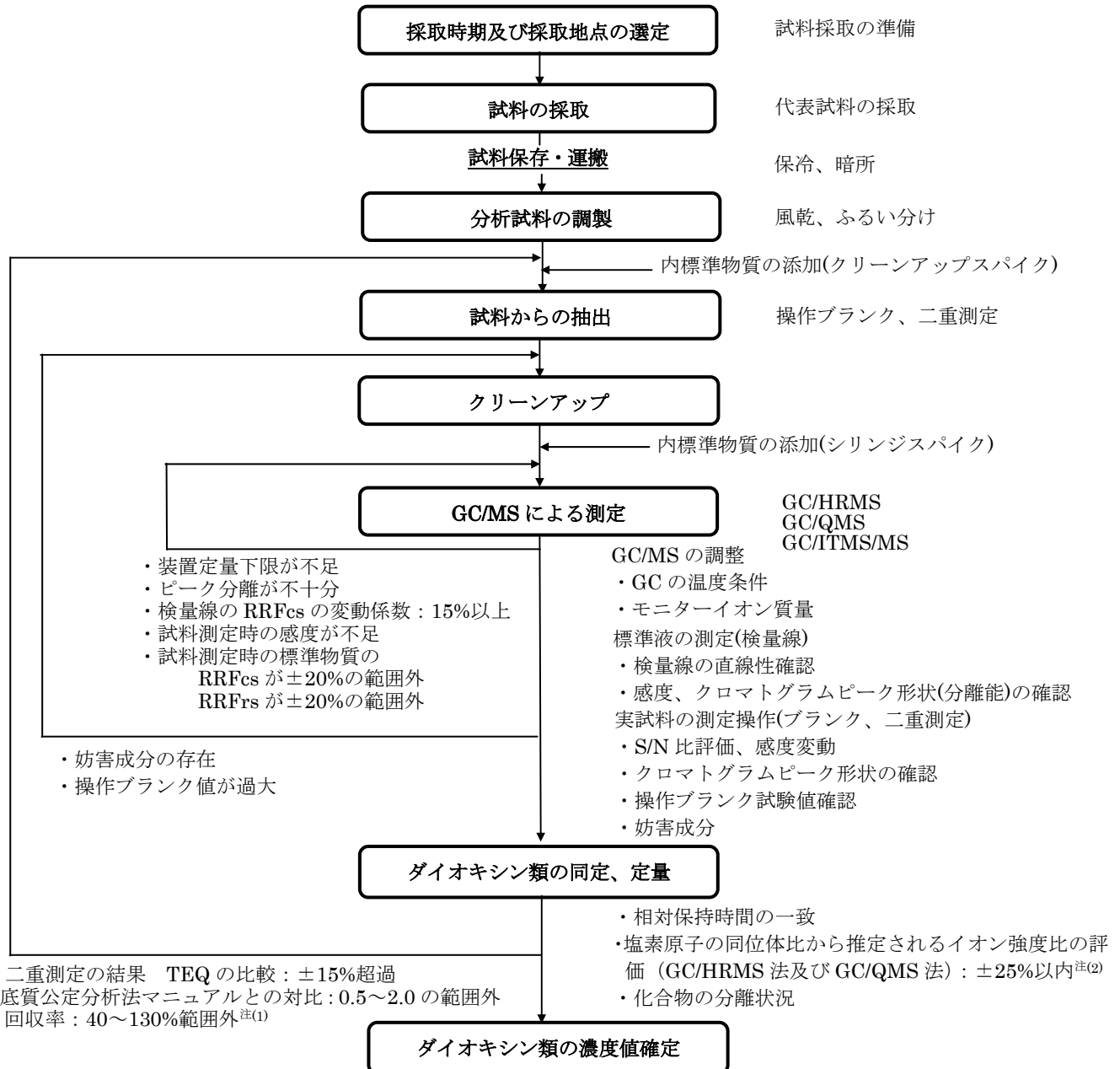


図-4. 試料の採取から測定の流れ

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基本であるが、回収率の平均が40～130%の範囲外の場合、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。

5.2 目標定量下限

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

表-2. ダイオキシン類の目標定量下限

	TeCDDs,PeCDDs TeCDFs,PeCDFs	HxCDDs,HpCDDs HxCDFs,HpCDFs	OCDD OCDF	Co-PCBs
目標定量下限	5 pg/g	10 pg/g	25 pg/g	10 pg/g

6 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底質公定分析法マニュアルと同様の操作を行うものとする。

7 試料からの抽出・クリーンアップ

試料からの抽出及びクリーンアップは底質公定分析法マニュアルに準じて行う。抽出は底質公定分析法マニュアル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。

分析試料をはかり取り、内標準物質を添加した後、有機溶媒により抽出を行う。

抽出後、必要に応じて分取し、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を行い、その後、活性炭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のいずれか又はこれらを組合せたクリーンアップを行う。試料中に鉱物油等の油分が多いとき等は、必要に応じてゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 又はヘキサン・ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配を加えてもよい。

これらの操作によってクリーンアップされた試料を高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/HRMS) 法、ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS) 法又はガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計 (GC/ITMS/MS) 法によって測定する。

図-5に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。

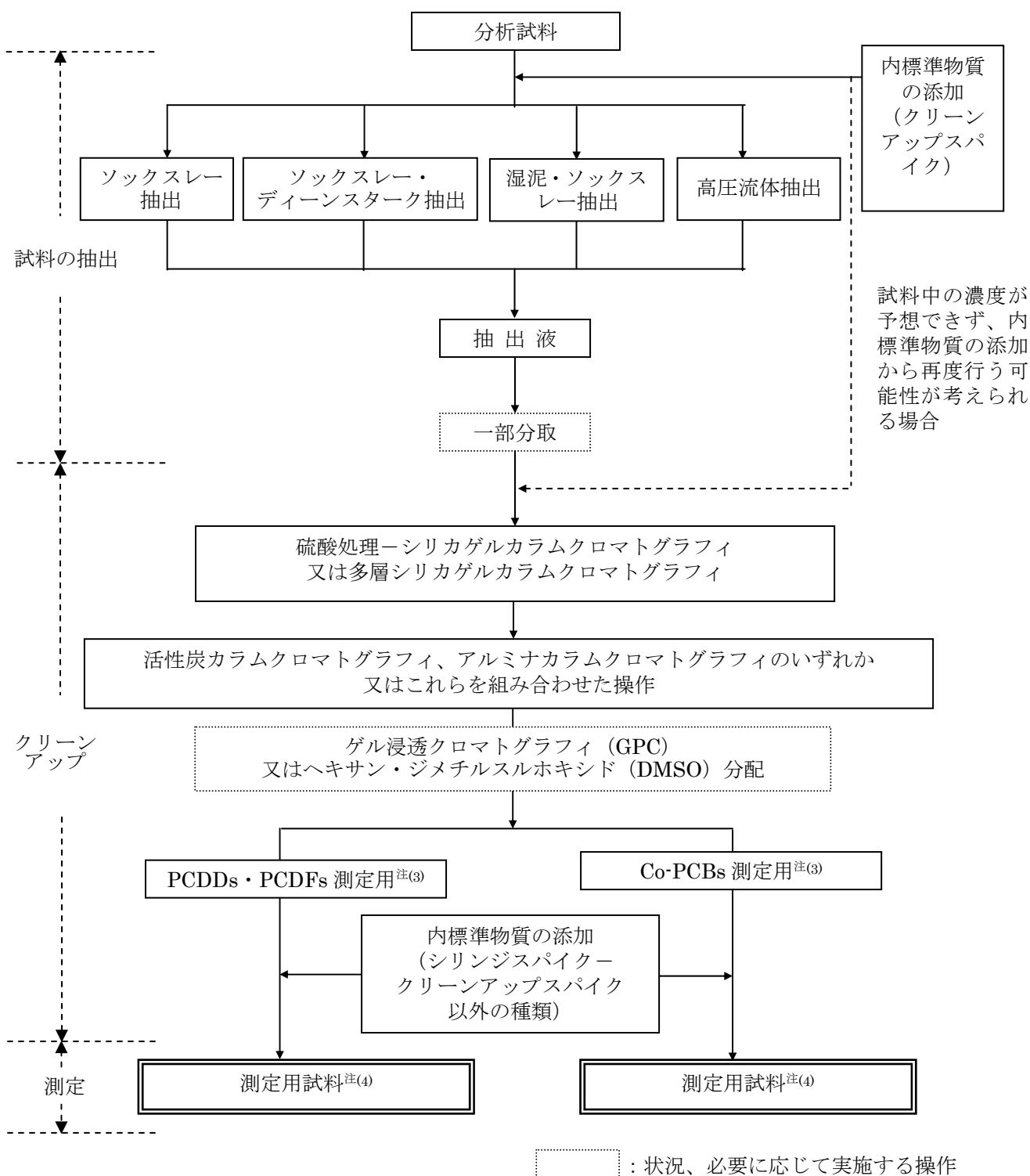


図-5. 試料の前処理から測定までのフローの例

注(3) GC/HRMS 測定の場合、PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分を同時に溶出する条件で溶出し、濃縮して PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製してもよい。

注(4) GC/HRMS 測定の場合、PCDDs・PCDFs 測定用と Co-PCBs 測定用の一定量から、その一部を正確に分取・混合・濃縮し、PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製してもよい。

7.1 高圧流体抽出

本マニュアルでは、底質公定分析法マニュアルで定められている抽出法のほか、高圧流体抽出法も抽出法として選択できる。

(1) 試薬

以下に示す試薬以外は、底質公定分析法マニュアルと同様のものを使用する。

- a) 珪藻土：測定に支障のない品質のもの。
- b) ガラスビーズ：測定に支障のない品質のもの。

(2) 器具及び装置

以下に示す装置以外は、底質公定分析法マニュアルと同様のものを使用する。

高圧流体抽出装置：高温、高圧下で溶媒による抽出ができる装置。

(3) 試料の抽出

a) 内標準物質の添加

内標準物質は底質公定分析法マニュアルと同様に添加する。

b) 高圧流体抽出^{注(5)}

試料^{注(6)} 10～50g をはかり取り、内標準物質を添加し、抽出容器に入れ^{注(7)}、高圧流体抽出装置に装着し、抽出を行う。高圧流体抽出装置の抽出条件を次に示す。

[高圧流体抽出装置の抽出条件]

容器	:	33mL 又は 99mL
溶媒 ^{注(8)}	:	アセトン及びトルエン
温度	:	アセトン 120℃、トルエン 160℃
加熱時間	:	アセトン 6min、トルエン 8min
圧力	:	10.3 MPa (1500psi)
静置時間	:	20min
抽出サイクル	:	アセトン 1 回及びトルエン 2 回
溶媒置換総量	:	抽出容器の 50%
窒素パーシ	:	0.9MPa for 150sec

注(5) 高速溶媒抽出、高圧液体抽出又は加圧流体抽出とも呼ばれている。

注(6) 湿試料の場合は、試料に約 3～10 倍量の珪藻土を加え、良く攪拌しながら、脱水、粉末状にする。珪藻土の量は試料の水分量に応じて調製する。また、珪藻土の代わりにシリカゲルを用いてもよい。

注(7) 抽出容器の下部にろ紙を敷き、次に試料を入れ、空隙が生じる場合には、ガラスビーズを充てんする。

注(8) 風乾試料の場合、抽出溶媒はトルエンだけでもよい。この場合、抽出サイクルはトルエン 2 回でよい。

7.2 クリーンアップ

クリーンアップは、底質公定分析法マニュアルと同様の操作を行う。

ただし、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/HRMS）法の場合は、底質公定分析法マニュアルで定められている試料調製のほか、以下の操作により試料を調製してもよい。

- ・底質公定分析法マニュアルの活性炭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において、PCDDs・PCDFs 画分と Co-PCBs 画分をそれぞれ一定量とし、その一部を正確に分取・混合・濃縮し、PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製する。
- ・底質公定分析法マニュアルの活性炭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において、PCDDs・PCDFs 画分及び Co-PCBs 画分を同時に溶出する条件で溶出し、濃縮して PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を調製する。
- ・混合測定試料には、底質公定分析法マニュアルと同様にシリンジスパイクを添加する。

8 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/HRMS) 法

調製された PCDDs・PCDFs 測定試料、Co-PCBs 測定試料のそれぞれを GC/HRMS 法で測定、あるいは、PCDDs・PCDFs・Co-PCBs の混合測定試料を GC/HRMS 法で測定する。

8.1 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-3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 ^{13}C 又は ^{37}Cl 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-4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 ～ $1,000\text{ng/mL}$ 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 $50\sim 100\text{ng/mL}$ 、OCDD 及び OCDF では $100\sim 200\text{ng/mL}$ の濃度程度になるように)を混合する。

表-3. 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	3,3',4,4'-TeCB(#77)*			
		3,4,4',5'-TeCB(#81)*			
	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。

注** モノオルト体を示す。

表-4. 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 $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -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	TeCDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -2,3,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-TeCDF	
	PeCDDs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7-PeCDD	PeCDFs	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -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 $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -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	
	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 $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-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	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TeCB(#52)			
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB(#70)			
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB(#77)*			
		$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB(#81)*			
	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。

注** モノオルト体を示す。

8.2 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

内径 0.25～0.30mm、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 化合物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 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。
- ③ 無極性の液相でないこと。
- ④ 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、底質公定分析法マニュアル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と③の要件を満たす 1 種類のカラムを用いてもよい。また、PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の混合測定試料を GC/HRMS 法で測定する場合には、①～③の要件を満たすカラムを選択すること。なお、これらの場合には、重なる化合物の影響が小さいカラムを選択すること。

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：500～1000 μ A

g) 電子加速電圧：30～70V

h) イオン加速電圧：5～10kV

8.3 測定操作

(1) 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件の設定

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 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(9)}。PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の設定質量/電荷数の例を表-5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、一連の測定の最初に行う。

(3) SIM 測定操作

GC/HRMS を「8.3(1)高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件の設定」の条件に設定し、「8.3(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(10)}。

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-位塩素置換体及び Co-PCBs の分離の確認を行う^{注(11)}。

注(10) 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(11) 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

表-5. 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** この測定質量/電荷数は PCB による質量妨害を受ける。試料中の PCBs 濃度が高い場合で、カラムクロマトグラフィによる GC/HRMS 測定溶液の調製方法、測定時間分割による GC/HRMS 測定におけるグルーピング方式及びガスクロマトグラフのカラムの選択の組合せによってはこの質量/電荷数を用いてはならない。

8.4 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、「8.3(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 (RRF_{cs}) 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直したり、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。

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

ここで、

RRF_{cs} : 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

Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

Q_s : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)

A_s : 標準液中の測定対象物質のピーク面積

A_{cs} : 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

- 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 (RRF_{rs}) 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-6に示す。

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

ここで、

RRF_{rs} : 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

Q_{rs} : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)

Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)

A_{cs} : 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

A_{rs} : 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-6. 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
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -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	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDF 又は $^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-TeCDF
$^{13}\text{C}_{12}$ -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 $^{13}\text{C}_{12}$ -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 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7-HxCDD 又は $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB(#77)* $^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB(#81)* $^{13}\text{C}_{12}$ -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)* $^{13}\text{C}_{12}$ -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)* $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)**	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TeCB(#52) 又は $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5'-TeCB(#70)

注* ノンオルト体を示す。

注** モノオルト体を示す。

8.5 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、「8.3(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、「8.4(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、「8.4(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「8.3(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。

9 ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計 (GC/QMS) 法

底質公定分析法マニュアルと同様の操作を行い、調製した PCDDs・PCDFs 測定試料、Co-PCBs 測定試料のそれぞれを測定する。

9.1 試薬

測定に用いる試薬は、「8.1試薬」と同様のものを使用する。

9.2 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、「8.2(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

9.3 測定操作

(1) ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計の分析条件の設定

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、「8.3(1)a)①」及び「8.3(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(12)}。PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs の設定質量／電荷数の例を表-7に示す。

注(12) 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「9.3(1)ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計の分析条件の設定」の条件に設定し、「9.3(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-位塩素置換体及びCo-PCBsの分離状況の確認を行う。

表－7. GC/QMS の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。

9.4 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、「9.3(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、「8.4(3)相対感度係数の算出」と同様に算出する。

9.5 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、「9.3(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、「9.4(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、「9.4(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「9.3(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。

10 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

底質公定分析法マニュアルと同様の操作を行い、調製した PCDDs・PCDFs 測定試料、Co-PCBs 測定試料のそれぞれを測定する。

10.1 試薬

測定に用いる試薬は、「8.1試薬」と同様のものを使用する。

10.2 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、「8.2(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(13)}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(13) 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。

10.3 測定操作

(1) ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計の分析条件の設定

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、「8.3(1)a)①」及び「8.3(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(14)}。PCDDs 及び PCDFs の設定質量/電荷数の例を表-8に、Co-PCBs の設定質量/電荷数の例を表-9にそれぞれ示す。

注(14) 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「10.3(1)ガスクロマトグラフ三次元四重極形質量分析計の分析条件の設定」の条件に設定するし、「10.3(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-位塩素置換体及びCo-PCBsの分離状況の確認を行う。

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 (PCDDs/PCDFs)

	塩素置換体	先駆イオン	生成イオン	
分析対象物質	TeCDDs	322	257	259
	PeCDDs	356	291	293
	HxCDDs	390	325	327
	HpCDDs	424	359	361
	OCDD	460	395	397
	TeCDFs	306	241	243
	PeCDFs	340	275	277
	HxCDFs	374	309	311
	HpCDFs	408	343	345
	OCDF	444	379	381
内標準物質	¹³ C ₁₂ -TeCDDs	334	268	270
	¹³ C ₁₂ -PeCDDs	368	302	304
	¹³ C ₁₂ -HxCDDs	402	336	338
	¹³ C ₁₂ -HpCDDs	436	370	372
	¹³ C ₁₂ -OCDD	472	406	408
	¹³ C ₁₂ -TeCDFs	318	252	254
	¹³ C ₁₂ -PeCDFs	352	286	288
	¹³ C ₁₂ -HxCDFs	386	320	322
	¹³ C ₁₂ -HpCDFs	420	354	356
	¹³ C ₁₂ -OCDF	456	390	392

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-9. 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 (Co-PCBs)

	塩素置換体	先駆イオン	生成イオン	
分析対象物質	TeCBs	292	220	222
	PeCBs	326	254	256
	HxCBs	360	288	290
	HpCBs	394	322	324
内標準物質	¹³ C ₁₂ -TeCBs	304	232	234
	¹³ C ₁₂ -PeCBs	338	266	268
	¹³ C ₁₂ -HxCBs	372	300	302
	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。

10.4 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、「10.3(3)SRM測定操作」の測定操作を、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、「8.4(3)相対感度係数の算出」と同様に算出する。

10.5 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、「10.3(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、「10.4(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、「10.4(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±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「10.3(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。

11 同定及び定量

11.1 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(15)}。

注(15) 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。

11.2 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。

11.3 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・GC/QMS 法の場合

- a) 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。
- b) 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。
- c) 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はほぼ同じであり、表-10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±25%以内^{注(16)}であること。

注(16) 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。

(2) GC/ITMS/MS 法の場合

- a) 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。
- b) 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-10. 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。

注** M は、最小質量数の同位体を示す。

11.4 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-位塩素置換体又は Co-PCB の量 (Q_i) 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、

Q_i : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

A_i : クロマトグラム上の化合物のピーク面積

A_{csi} : 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

Q_{csi} : 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(17)} (pg)

RRF_{cs} : 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(17) 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。

11.5 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)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。

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

ここで、

C_i : 試料中の化合物の濃度 (pg/g)

Q_i : 全抽出液中の化合物の量 (pg)

Q_t : ブランク試験での化合物の量 (pg)

W : 試料採取量 (乾燥重量) (g)

11.6 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) 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（「5.2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。

(3) 試料の定量下限

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。

11.7 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 (RRFRs) 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(18)}。

注(18) 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%の範囲外のとときに、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
Q_{rsi} : 対応するシリンジスパイク内標準物質の添加量 (pg)
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
Q_{csi} : 対応するクリーンアップスパイク内標準物質の添加量(pg)

12 結果の報告及び評価

(1) 実測濃度の表示方法

a) PCDDs・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。

(2) 濃度の単位

PCDDs・PCDFs 及び Co-PCBs の実測値は、乾燥重量当たりの pg/g で表示する。

(3) 毒性等量 (TEQ) への換算

2,3,7,8-位塩素置換体及び 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) を乗じて pg-TEQ/g として表示する。

a) 毒性等価係数 (TEF)

2,3,7,8-位塩素置換体については表-11に、Co-PCBs については表-12に、それぞれ示す TEF を使用して毒性等量を求める (WHO-TEF2006 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、それらを合計して毒性等量を算出する。

(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。

(5) 結果の評価

簡易測定法による測定値は公定分析法による測定値と差が生じる場合もある。このため、分析結果の評価は、次のとおりとする。

毒性等量に 2 を乗じた値を上限値、毒性等量に 0.5 を乗じた値を下限値として、分析結果を表-13のとおり評価する。上限値、下限値の数値は丸めない。

(6) 結果の表示例

簡易測定法による測定結果の表示等については(1)から(5)に示すとおりであり、分析結果の表記例を表-14 に示す。

表-11. PCDDs・PCDFsの毒性等価係数

化合物		WHO-TEF2006
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
PCDFs	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-12. Co-PCBsの毒性等価係数

化合物		WHO-TEF2006
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

表-13. 簡易測定法による分析結果の評価

分析結果	分析結果の評価
下限値が 150pg-TEQ/g を超過	環境基準超過
上限値が 150 pg-TEQ/g を超過、かつ下限値が 150 pg-TEQ/g 以下	環境基準超過のおそれ
上限値が 150 pg-TEQ/g 以下	環境基準以下

表-14. ダイオキシン類測定分析結果の表記例.

検体の識別(調査名, 地点名, 検体名等)	HA-2
試料採取日時	〇〇年〇〇月〇〇日 〇〇時
測定分析方法	底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル
前処理方法	抽出方法 <input type="checkbox"/> ソックスレー抽出 (<input type="checkbox"/> 乾泥, <input type="checkbox"/> 湿泥) <input type="checkbox"/> ソックスレー・ディーンスターク抽出 <input checked="" type="checkbox"/> 高圧流体抽出 (<input checked="" type="checkbox"/> 乾泥, <input type="checkbox"/> 湿泥)
	抽出溶媒 <input checked="" type="checkbox"/> トルエン <input type="checkbox"/> アセトン <input type="checkbox"/> その他 ()
	精製方法 <input checked="" type="checkbox"/> 硫酸処理 <input type="checkbox"/> シカゲル <input checked="" type="checkbox"/> 多層シカゲル <input type="checkbox"/> アルミナ <input checked="" type="checkbox"/> 活性炭シカゲル <input type="checkbox"/> DMSO <input type="checkbox"/> GPC
測定方法	質量分析計 <input checked="" type="checkbox"/> GC/HRMS <input type="checkbox"/> GC/QMS <input type="checkbox"/> GC/ITMS/MS
	カラム <input checked="" type="checkbox"/> BPX-DXN (PCDDs 及び PCDFs と Co-PCBs 測定)

化合物の名称等		実測濃度 (pg/g)	定量下限 (pg/g)	毒性等価 係数 (TEF)	毒性等量 (pg-TEQ/g)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	N.D.	0.6	× 1	0
	1,2,3,7,8-PeCDD	8.3	0.8	× 1	8.30
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	16	0.5	× 0.1	1.60
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	66	0.5	× 0.1	6.60
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	30	0.5	× 0.1	3.00
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2500	1	× 0.01	25.0
	OCDD	53000	0.7	× 0.0003	15.9
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	10	0.5	× 0.1	1.00
	1,2,3,7,8-PeCDF	N.D.	0.4	× 0.03	0
	2,3,4,7,8-PeCDF (+1,2,3,6,9)	16	0.4	× 0.3	4.80
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	32	0.5	× 0.1	3.20
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	33	0.5	× 0.1	3.30
	1,2,3,7,8,9-HxCDF (+1,2,3,4,8,9)	3.4	0.6	× 0.1	0.340
	2,3,4,6,7,8-HxCDF (+1,2,3,6,8,9)	42	0.5	× 0.1	4.20
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1100	0.4	× 0.01	11.0
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	39	0.4	× 0.01	0.390
OCDF	3600	2	× 0.0003	1.08	
Co-PCBs	3,3',4,4'-TeCB #77	3000	2	× 0.0001	0.300
	3,4,4',5'-TeCB #81	78	1	× 0.0003	0.0234
	3,3',4,4',5'-PeCB #126	78	2	× 0.1	7.8
	3,3',4,4',5,5'-HxCB #169	5.2	0.5	× 0.03	0.156
	2,3,3',4,4'-PeCB #105(+ #127)	6700	1	× 0.00003	0.201
	2,3,4,4',5'-PeCB #114(+ #122)	600	0.9	× 0.00003	0.018
	2,3',4,4',5'-PeCB #118(+ #106)	20000	0.8	× 0.00003	0.600
	2',3,4,4',5'-PeCB #123	410	0.9	× 0.00003	0.0123
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #156	2200	0.5	× 0.00003	0.066
	2,3,3',4,4',5'-HxCB #157	470	0.6	× 0.00003	0.0141
	2,3',4,4',5,5'-HxCB #167(+ #128)	2400	0.5	× 0.00003	0.072
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB #189	93	1	× 0.00003	0.00279	
合計	—	—	—	99	
上限値	—	—	—	198	
下限値	—	—	—	49.5	
分析結果の評価					環境基準超過のおそれ

- 備考
1. 実測濃度中の "N.D."は、定量下限未達であることを示す。
 2. 毒性等価係数は、WHO-TEF2006 を適用した。
 3. 毒性等量は定量下限未達の場合は0(ゼロ)として算出した値である。
 4. 上限値は合計×2、下限値は合計×0.5の値。
 5. 表中の(+1,2,3,6,9)等は、重なっている異性体を示す。

13 測定精度の管理

測定精度の管理は、次による。

13.1 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）。

13.2 測定データの信頼性の確保

(1) 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や測定方法を変更した際には、あらかじめ、汚染原因の異なる複数の底質を用いて本マニュアルに従って 10 試料程度の確認試験を実施し、毒性等量が底質公定分析法マニュアル^{注(19)}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で実施し、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) 底質公定分析法マニュアルとの比較試験

同一試料による底質公定分析法マニュアル^{注(19)}と簡易測定法の比較試験を実施し、毒性等量が底質公定分析法マニュアルとの比で 0.5~2.0 の範囲内であることを確認する。底質公定分析法マニュアル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(19) 底質公定分析法マニュアルの測定は、外部機関で実施してもよい。

(3) 内標準物質の回収率

- a) 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。
- b) 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、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%の範囲外のときに、クリーンアップをやり直す。

(4) 定量下限の確認

試料における定量下限は、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) 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。

(5) 操作ブランク試験

操作ブランク試験^{注(20)}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(20) 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

試料採取後、風乾した分析用試料について前処理操作及び GC/MS 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同様に測定し、毒性等量を算出し、その平均値を求め、平均値の±15%以内であることを確認する。

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。二重測定は、特に断らない限り試料数の 10%程度の頻度で行う。

(7) 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。

13.3 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凍結保存する。
- d) 分析用試料の調製：採取した底質試料の風乾に当たっては、他試料からの汚染に十分に注意するとともに、2～3 日ごとに秤量して水分の減少がなくなることを確認する。また、ふるい分けに当たっては、土塊、団粒を十分に粗砕する。

(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、抽出を行う円筒ろ紙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) 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
 - ① 硫酸処理においては、抽出液の着色がうすくなったことを確認する。
 - ② 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) 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、PCDDs・PCDFs の場合、1,3,6,8-TeCDD や 1,3,6,8-TeCDF 等が第 1 画分に溶出したり、八塩化物が 50%(v/v)ジクロロメタン・ヘキサン混合液の規定量では溶出しなかつたりすることがある。また、Co-PCBs 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。

- d) 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、測定の実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、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、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(21)}。

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、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、±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±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(21) 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。

13.4 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
- ⑥ 採取箇所の水深
- ⑦ 採取深度及び回数
- ⑧ 底質の状態（堆積物、砂、泥の区別、色、臭気等）

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。
 - ⑦ **透過率の記録**：設定分解能時のイオン透過率を記録する。（GC/HRMS 法に限る。）
 - ⑧ **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。
 - ⑨ **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。ただし、各測定質

量／電荷数のレスポンスデータ取り込みに関してスムージング等の処理を行っている GC/MS の場合は、S/N 比を求めることができない。

- ⑩ **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。(GC/HRMS 法及び GC/QMS 法に限る。)
- ⑪ **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。
- ⑫ **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。
- ⑬ **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。)
- ⑭ **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) 二重測定

前処理操作及び GC/MS 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同様に測定し、記録する。

(7) 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。

(8) 底質公定分析法マニュアルとの比較試験

同一試料による底質公定分析法マニュアルとの比較試験の結果を記録する。

14 安全管理

底質公定分析法マニュアルと同様の安全管理を行う。