ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル

令和４年３月

環境省　水・大気環境局
総　務　課
大気環境課

目　　次

はじめに 1
1 用語・略語の定義 1
1.1 分析に係る用語、略語の定義 1
2 対象物質 4
3 調査・測定方法 4
3.1 調査・測定方法の概要 4
3.2 試料における検出下限・定量下限 4
4 試料採取 5
4.1 試料採取の概要 5
4.2 試薬及び材料 5
4.3 試料採取装置 6
4.4 試料採取操作 8
5 測定分析方法 8
5.1 測定分析方法の概要 8
5.2 試薬 10
5.3 器具及び装置 14
5.4 抽出 15
5.5 クリーンアップ 16
5.6 GC-MS 測定用試料の調製 22
5.7 測定 22
5.8 同定及び定量 29
5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認 32
5.10 結果の報告 35
6 測定精度の管理 40
6.1 標準作業手順（SOP） 40
6.2 測定データの信頼性の確保 40
6.3 測定操作における留意事項 46
6.4 精度管理に関する記録保管・報告 49
6.5 特定の前処理方法を採用するための評価（妥当性評価）について 49
7 安全管理 50
7.1 施設（分析室） 50
7.2 分析室等の立ち入り規制 50
7.3 換気システム 50
7.4 分析室内での業務について 51
7.5 標準物質の取扱い 51
7.6 試料の取扱い 51
7.7 分析中の事故の場合 51
7.8 廃棄物の保管処分等 51
7.9 作業記録 51
7.10 健康診断 51

ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル

はじめに

有害大気汚染物質とは、大気汚染防止法第 2 条第 16 項において、継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある物質で大気の汚染の原因となるものと定義されている。排ガス及び環境大気中のダイオキシン類は、平成 9 年 10 月に有害大気汚染物質測定方法マニュアルの測定対象物質として追加された。その後、ダイオキシン類問題が社会問題となり、平成 11 年 7 月にダイオキシン類対策特別措置法が成立し、ダイオキシン類排出抑制対策として、排出基準及び環境基準が設定された。

本マニュアルは、「ダイオキシン類による大気の汚染、水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準について」（平成 11 年環境庁告示第 68 号）により大気の汚染に係る環境基準（基準値：0.6 pg-TEQ/m^3 以下）及びその測定方法が示されたことを踏まえ、大気中のダイオキシン類について調査測定を実施する場合に活用されるよう、平成 13 年 8 月に制定された。その後、新たな知見等を踏まえ、平成 20 年 3 月に改定された。

今般、令和 2 年（2020 年）3 月に JIS K 0311 及び JIS K 0312 が改正されたことから、当該 JIS 改正の内容を反映させるとともに、マニュアル運用の中で得られた知見や課題を踏まえ、本マニュアルの改定を行った。また今回の改定に際しては、他のダイオキシン類のマニュアルを参考に目次構成を再構築した。

なお、今回の改定において、二重収束形高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計以外の他の質量分析計による分析についても記載することを検討したが、様々な質量分析計それぞれの性能に対する要求事項を検討するのに十分な知見がないことから、今回の改定マニュアルには記載しないこととした。

1 用語・略語の定義

1.1 分析に係る用語、略語の定義

(1) ダイオキシン類　狭義にはテトラからオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシンとテトラからオクタクロロジベンゾフランを指すが、本マニュアルでは、更にコプラナーポリクロロビフェニル（Co-PCBs）をも合わせた総称とする。

(2) 異性体　塩素の置換数が同じで置換位置だけを異にする個々の化合物

(3) 同族体　塩素の置換数が同じで置換位置だけを異にする化合物の一群

(4) PCDDs　ポリクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins）。本マニュアルでは、テトラからオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシンとする。

(5) PCDFs　ポリクロロジベンゾフラン（Polychlorinated dibenzofurans）。本マニュアルでは、テトラからオクタクロロジベンゾフランとする。

(6) TeCDDs テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins）

(7) PeCDDs ペンタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Pentachlorodibenzo-*p*-dioxins）

(8) HxCDDs ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Hexachlorodibenzo-*p*-dioxins）

(9) HpCDDs ヘプタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Heptachlorodibenzo-*p*-dioxins）

(10) OCDD オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（Octachlorodibenzo-*p*-dioxin）

(11) TeCDFs テトラクロロジベンゾフラン（Tetrachlorodibenzofurans）

(12) PeCDFs ペンタクロロジベンゾフラン（Pentachlorodibenzofurans）

(13) HxCDFs ヘキサクロロジベンゾフラン（Hexachlorodibenzofurans）

(14) HpCDFs ヘプタクロロジベンゾフラン（Heptachlorodibenzofurans）

(15) OCDF オクタクロロジベンゾフラン（Octachlorodibenzofuran）

(16) 2,3,7,8-位塩素置換異性体 2,3,7,8-位に置換塩素をもつ PCDDs 7 種と PCDFs 10 種の計 17 化合物で、次に示すもの。

a) テトラからオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン

2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（2,3,7,8-TeCDD）

1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,7,8-PeCDD）

1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,4,7,8-HxCDD）

1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,6,7,8-HxCDD）

1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,7,8,9-HxCDD）

1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（1,2,3,4,6,7,8-HpCDD）

オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン（OCDD）

b) テトラからオクタクロロジベンゾフラン

2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン（2,3,7,8-TeCDF）

1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン（1,2,3,7,8-PeCDF）

2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン（2,3,4,7,8-PeCDF）

1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,7,8-HxCDF）

1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,6,7,8-HxCDF）

1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン（1,2,3,7,8,9-HxCDF）

2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン（2,3,4,6,7,8-HxCDF）

1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,6,7,8-HpCDF）

1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン（1,2,3,4,7,8,9-HpCDF）

オクタクロロジベンゾフラン（OCDF）

(17) PCBs ポリクロロビフェニル（Polychlorinated biphenyls）

(18) TeCBs テトラクロロビフェニル（Tetrachlorobiphenyls）

(19) PeCBs ペンタクロロビフェニル（Pentachlorobiphenyls）

(20) HxCBs ヘキサクロロビフェニル（Hexachlorobiphenyls）

(21) HpCBs　ヘプタクロロビフェニル（Heptachlorobiphenyls）

(22) IUPAC　国際純正・応用化学連合（International Union of Pure and Applied Chemistry）

(23) Co-PCBs　コプラナーPCBs。ダイオキシン様ポリクロロビフェニル（DL-PCBs）とも呼ばれる。共平面構造型クロロビフェニルで、オルト位（2,2',6 及び 6'）に塩素が配位していないもの、及び一つ配位している化合物のうち、次に示すもの。

a) ノンオルト体（Non-ortho PCBs）　オルト位非塩素置換型クロロビフェニルのうち 4 種

3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル〔3,3',4,4'-TeCB（IUPAC No.77）〕

3,4,4',5-テトラクロロビフェニル〔3,4,4',5-TeCB（IUPAC No.81）〕

3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル〔3,3',4 4',5-PeCB（IUPAC No.126）〕

3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル〔3,3',4,4',5,5'-HxCB（IUPAC No.169）〕

b) モノオルト体（Mono-ortho PCBs）　オルト位 1 塩素置換型クロロビフェニルのうち 8 種

2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル〔2,3,3',4,4'-PeCB（IUPAC No.105）〕

2,3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル〔2,3,4,4',5-PeCB（IUPAC No.114）〕

2,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル〔2,3',4,4',5-PeCB（IUPAC No.118）〕

2',3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル〔2',3,4,4',5-PeCB（IUPAC No.123）〕

2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル〔2,3,3',4,4',5-HxCB（IUPAC No.156）〕

2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル〔2,3,3',4,4',5'-HxCB（IUPAC No.157）〕

2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル〔2,3',4,4',5,5'-HxCB（IUPAC No.167）〕

2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル〔2,3,3',4,4',5,5'-HpCB（IUPAC No.189）〕

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

(25) TEQ　2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity、毒性等量又は毒性当量ともいう。ダイオキシン類の量をダイオキシン類の中で最強の毒性を有する 2,3,7,8-TeCDD の量に換算した量として表していることを示す記号。

(26) PFK　ペルフルオロケロセン（Perfluorokerosene）

(27) GC　ガスクロマトグラフィー（Gas Chromatography）又はガスクロマトグラフ（Gas Chromatograph）

(28) MS　質量分析法（Mass Spectrometry）又は質量分析計（Mass Spectrometer）

(29) GC-MS　ガスクロマトグラフ質量分析計。本マニュアルでは、GC のカラムにキャピラリーカラムを用い、分解能が 10,000 以上の二重収束形質量分析計の装置とする。

(30) SIM　選択イオンモニタリング（Selected Ion Monitoring）

(31) RR　相対感度（Relative Response）

(32) m^3　20 ℃、101.32 kPa（760 mmHg）における気体の体積（立方メートル）

(33) ng　ナノグラム（Nanogram; 10 億分の 1 g; 10^{-9} g）

(34) pg　ピコグラム（Picogram; 1 兆分の 1 g; 10^{-12} g）

(35) SS　サンプリングスパイク（Sampling Spike）

(36) CS　クリーンアップスパイク（Clean-up Spike）

(37) RS　シリンジスパイク（Syringe Spike）

2 対象物質

本マニュアルでは、環境大気中の PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs を対象物質としている。

3 調査・測定方法

3.1 調査・測定方法の概要

環境大気中のダイオキシン類を石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームに捕集し、適切な抽出、前処理を行った後、GC-MS を用いて定量する。

3.2 試料における検出下限・定量下限

本マニュアルにおいては、検出下限、定量下限及び操作ブランク値等の許容性を判断する基準として、「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」及び「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」を採用する。ダイオキシン類の「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」として、環境基準（0.6 pg-TEQ/m^3）の 1/30 の濃度が検出できることとし、「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」として環境基準の 1/10 の濃度が定量できることとする。

表 1　環境大気におけるダイオキシン類の毒性等量の目標値

環境基準	各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値	各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値
0.6 pg-TEQ/m^3	0.02 pg-TEQ/m^3	0.06 pg-TEQ/m^3

表 2 に示すように、5.9（3）で求めた試料における検出下限及び定量下限から算出した総和の毒性等量が、いずれもそれぞれの目標値以下となるように、内標準物質の添加量、抽出液量、分取量、測定用試料の液量及び注入量を設定したデザインで分析を行わなければならない。ただし、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs の全てが試料における定量下限以上で定量された場合には、必ずしも試料における検出下限及び試料における定量下限から算出した総和の毒性等量が、「各化合物の検出下限から算出される総和の毒性等量の目標値」及び「各化合物の定量下限から算出される総和の毒性等量の目標値」を満足する必要はない。

表 2　試料における検出下限及び試料における定量下限と毒性等量の計算例

同族体	毒性等価係数* (TEF)	試料における検出下限		試料における定量下限	
		濃度 (pg/m^3)	毒性等量 ($pg\text{-}TEQ/m^3$)	濃度 (pg/m^3)	毒性等量 ($pg\text{-}TEQ/m^3$)
TeCDDs	1	0.003	0.003	0.010	0.010
PeCDDs	1	0.003	0.003	0.010	0.010
HxCDDs	0.1 (3)	0.006	0.0018	0.020	0.0060
HpCDDs	0.01	0.006	0.00006	0.020	0.00020
OCDD	0.0003	0.02	0.000006	0.07	0.000021
TeCDFs	0.1	0.003	0.0003	0.010	0.0010
PeCDFs	0.03	0.003	0.00009	0.010	0.00030
	0.3	0.003	0.0009	0.010	0.0030
HxCDFs	0.1 (4)	0.006	0.0024	0.020	0.0080
HpCDFs	0.01 (2)	0.006	0.00012	0.020	0.00040
OCDF	0.0003	0.02	0.000006	0.07	0.000021
Co-PCBs	0.1	0.006	0.00078384	0.020	0.0026128
	0.03				
	0.0001				
	0.0003				
	0.00003 (8)				
総和		－	0.01246584	－	0.0415548

（　）内は異性体数、*WHO-TEF（2006）

備考）一例として、5.9（2）において測定方法の下限を求めるための測定値の標準偏差について、四塩素化物及び五塩素化物：六塩素化物及び七塩素化物：八塩素化物：Co-PCBs の比を 1：2：5：2 として算出した。分析のデザインによっては、試料における検出下限から算出される総和の毒性等量が 0.02 $pg\text{-}TEQ/m^3$ 以下であっても、試料における定量下限から算出される総和の毒性等量が 0.06 $pg\text{-}TEQ/m^3$ を超える可能性があるため注意が必要である。

4 試料採取

4.1 試料採取の概要

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

4.2 試薬及び材料

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

(1) 水　JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水。

(2) アセトン　JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(3) トルエン　JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(4) ノナン　測定に支障のない品質のもの。

(5) デカン　測定に支障のない品質のもの。

(6) 2,2,4-トリメチルペンタン　JIS K 9703 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(7) 石英繊維ろ紙　あらかじめ 600 ℃で 6 時間程度加熱処理等をしたもの。

(8) ポリウレタンフォーム　ポリエーテルタイプで、密度 0.016 g/cm^3、直径 9 cm～10 cm、厚さ 5 cm のもの。あらかじめ（1）の水及び（2）のアセトンで洗浄し、更に（2）のアセトンで、16 時間～24 時間のソックスレー抽出による洗浄を行うか、又は 30 分間超音波洗浄を 3 回行い、十分に乾燥したもの（注 1）。洗浄後は密閉して保存する。

（注1）　減圧乾燥法を用いてもよい。溶媒が残っているとポリウレタンフォームが柔らかくなり、ホルダに入れて吸引するとき、圧力損失が起こり、所定の吸引流量が得られなくなる恐れがある。

(9) サンプリングスパイク用内標準物質　試料採取から抽出までの操作の結果を確認するために添加する内標準物質で、全ての炭素又は塩素原子が ^{13}C 又は ^{37}Cl で標識した PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs のうち、適正な種類を 1 種類以上、（4）のノナン（注 2）で適正な濃度に調製したものを用いる。

内標準物質にはこのほかに、クリーンアップスパイク用及びシリンジスパイク用（5.2 参照）がある。添加する内標準物質は、サンプリングスパイク、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクでそれぞれ別の化合物を用いる。内標準物質によっては、GC-MS の測定条件によって測定に妨害を与える場合があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をする。表 4 に内標準物質の例を示す（注 3）。

（注2）　トルエン、デカン又は 2,2,4-トリメチルペンタンを用いてもよい。

（注3）　PCBs は化審法の第 1 種特定化学物質に指定されており、購入に当たって経済産業大臣の許可が必要になる。

4.3 試料採取装置

各試料採取装置に使用する器具・部品等は洗浄し、器具等からの汚染を十分に低減する。

ハイボリウムエアサンプラは、図 1 に例示するように、石英繊維ろ紙 1 枚を装着したフィルタホルダ、ポリウレタンフォーム 2 個を装着したポリウレタンフォーム用ホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースよりなる。

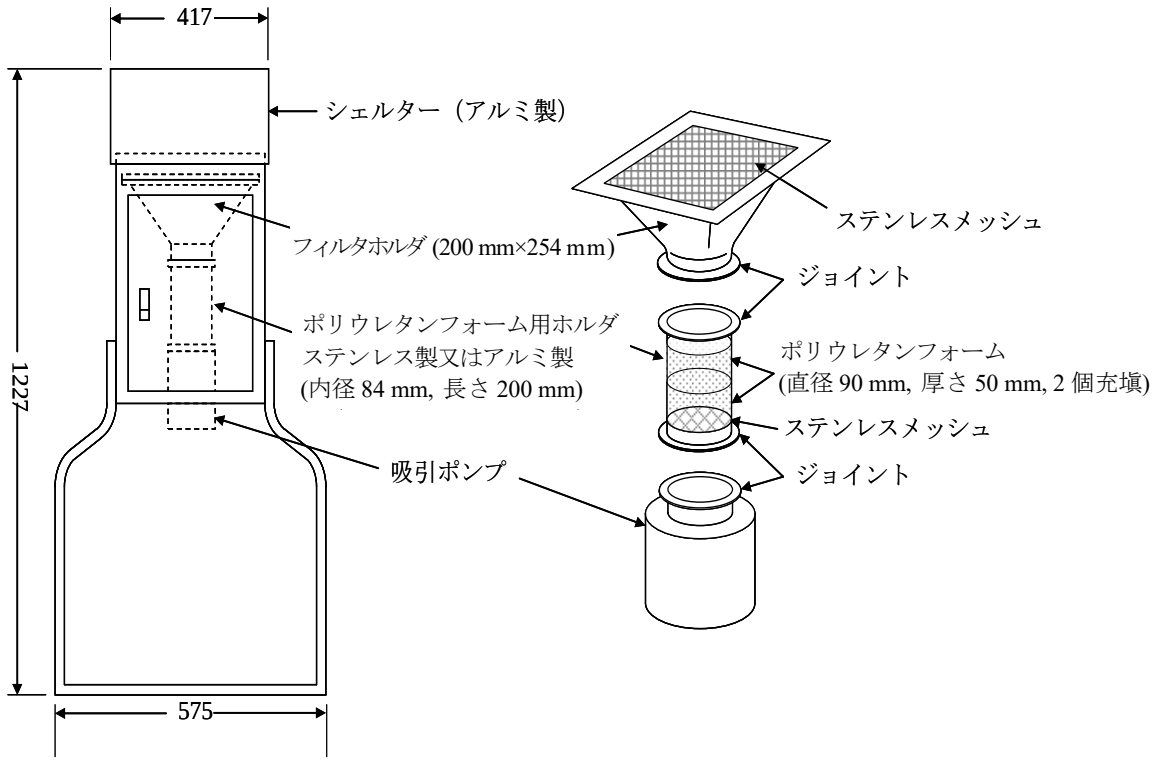


図 1　試料採取装置の例

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

(2) ポリウレタンフォーム用ホルダ　内径 8.4 cm、長さ 20 cm の寸法の採取筒で、ポリウレタンフォーム 2 個を充填できるガラス製内筒を装着したステンレス製又はアルミ製のもの。

(3) ポンプ　高流量で 24 時間のサンプリングを行う場合には、ろ紙及びポリウレタンフォームを装着時に、700 L/min 程度の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、24 時間以上連続的に使用できるもの。中流量で 7 日間の連続サンプリングを行う場合には、ろ紙及びポリウレタンフォームを装着時に、100 L/min 程度の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能あるいは定流量装置を有し、7 日間以上連続的に使用できるもの。

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

(5) 保護ケース　ハイボリウムエアサンプラの捕集面を上にして水平に固定でき、風雨により捕集用ろ紙が破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

4.4 試料採取操作

試料採取に当たっては、採取装置各部を固定し、気密性を点検し、装置の漏れが無いことを確認する。試料捕集部は遮光する。

(1) 試料採取前に、ろ紙にサンプリングスパイク用内標準物質を添加する（注 4）。

(2) 試料採取は、4.3 で定められた装置により行う。24 時間平均値を求める場合は、700 L/min 程度の高流量で 24 時間採取し、1,000 m^3 程度を採取する。週平均値を求める場合は、100 L/min 程度の中流量で 7 日間の連続採取を行い、1,000 m^3 程度を採取する。

捕集開始 5 分後に再度流量（F_s）を調節して記録し、終了直前に流量（F_e）を読み取る。積算流量計が付属している場合は、その読みから捕集量（m^3）を求める。

(3) 採取した試料は、周辺空気からの汚染や、周囲への漏洩を防ぐために密閉して保存する。また、試料の保管・運搬時も遮光する。

（注4） サンプリングスパイク用内標準物質の添加量は、GC-MS 測定用試料中の濃度が検量線作成用標準液と大体同濃度になるように 0.1 ng～4 ng を添加するが、分取操作を行う場合には、その割合だけ多く添加する必要がある。また、試料中の PCDDs、PCDFs 又は Co-PCBs の濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超え、希釈を行うことが予想される場合には、この範囲を超えて添加してもよい。サンプリングスパイク用内標準物質の揮散が懸念される場合は、試料採取開始の直前に添加する。

5 測定分析方法

5.1 測定分析方法の概要

(1) 前処理方法

採取した試料は、それぞれにクリーンアップスパイク用内標準物質を添加した後、石英繊維ろ紙は、16 時間以上（還流回数 100 回程度）トルエンを溶媒としてソックスレー抽出を行う。ポリウレタンフォームは 16 時間以上（還流回数 100 回程度）アセトン又はトルエンを溶媒としてソックスレー抽出を行う。

抽出液の 1/2 量程度を分取し、（1）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で妨害物質を取り除いた後、（2）アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組み合わせた精製操作を行う。図 2 に試料の前処理から測定までのフローの例を示す。

なお、本マニュアルに記載のある手法以外の前処理方法を活用する場合には、当該手法の妥当性評価（6.5 参照）を実施のうえ活用することとする。

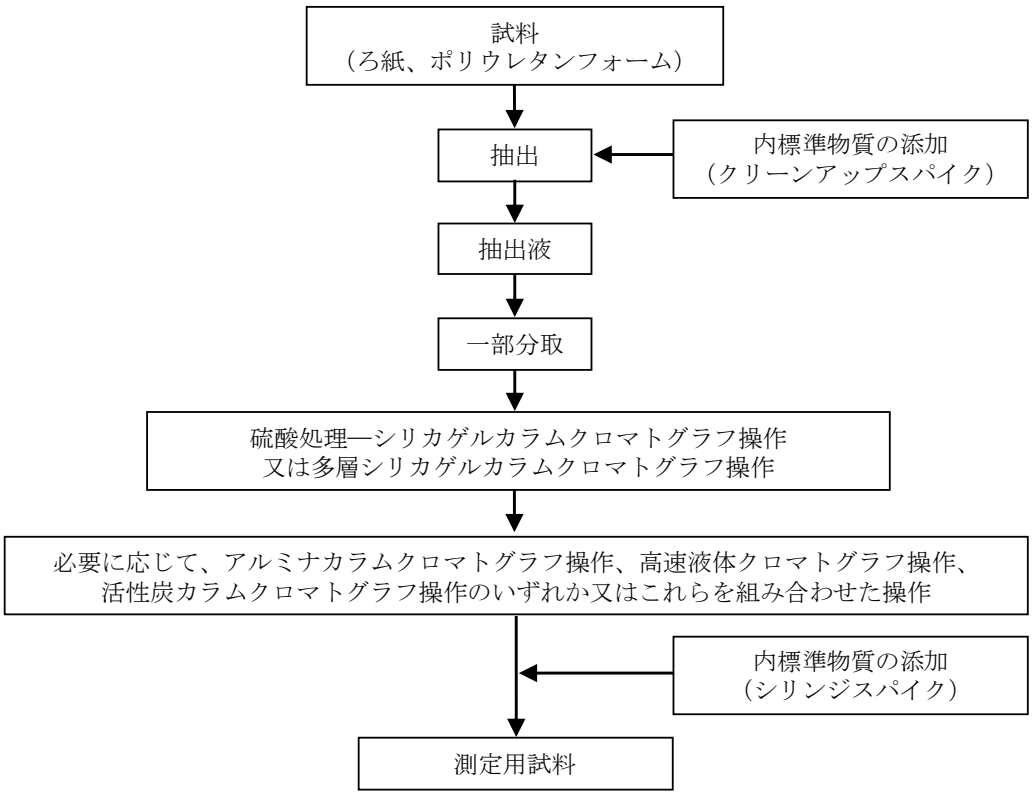


図 2　a）試料の前処理から測定までのフローの例 1

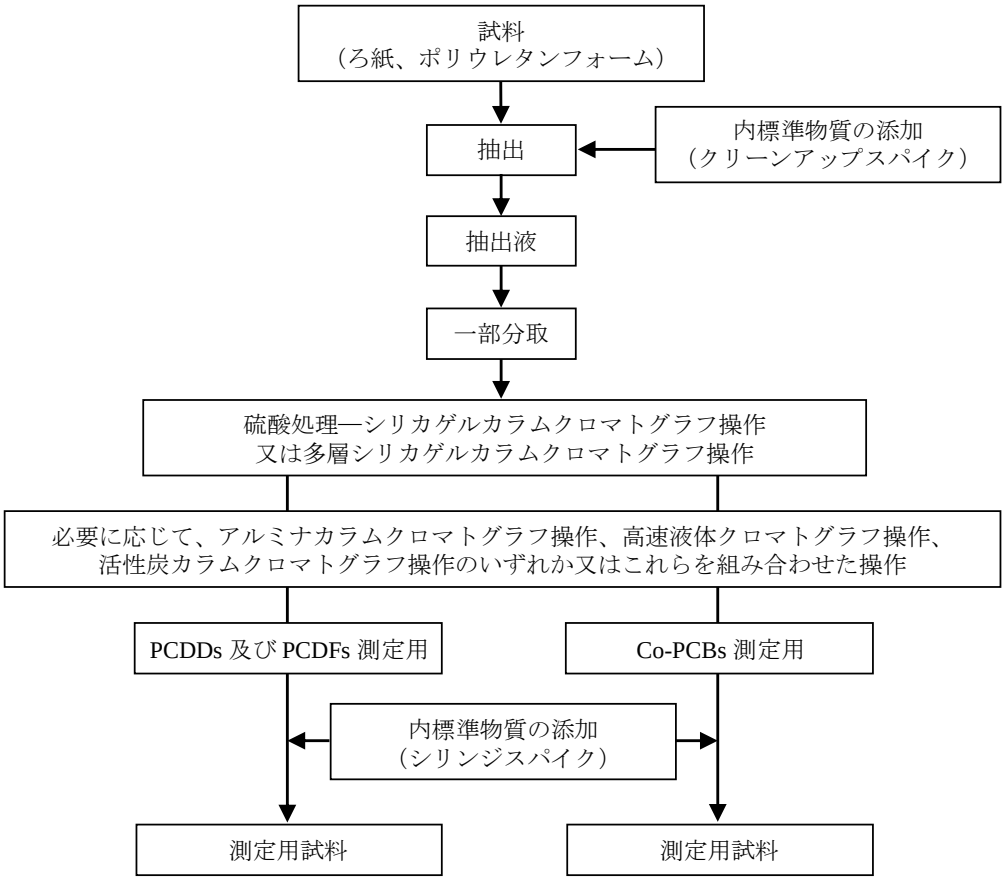


図 2　b）試料の前処理から測定までのフローの例 2

(2) 同定及び定量の概要

ダイオキシン類の同定と定量は、キャピラリーカラムを用いる GC と二重収束形の MS を用いるガスクロマトグラフィー質量分析法によって行う。MS の分解能は 10,000 以上が要求されるが、使用するキャピラリーカラムあるいは内標準物質によっては 12,000 程度が必要である。検出法としては各同族体を区分するため、ロックマス方式による選択イオンモニタリング（SIM）又はそれと同等以上と確認された方法により行う。

測定感度として TeCDDs、PeCDDs、TeCDFs 又は PeCDFs で 0.1 pg、HxCDDs、HpCDDs、HxCDFs 又は HpCDFs で 0.2 pg、OCDD 又は OCDF で 0.5 pg、Co-PCBs で 0.2 pg の測定が可能であることが要求される。

5.2 試薬

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

(1) 水　JIS K 0557 に規定する A4（又は A3）の水。

(2) ヘキサン　JIS K 8825 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(3) メタノール　JIS K 8891 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(4) アセトン　JIS K 8040 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(5) トルエン　JIS K 8680 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(6) ジクロロメタン　JIS K 8117 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(7) ノナン　測定に支障のない品質のもの。

(8) デカン　測定に支障のない品質のもの。

(9) 2,2,4-トリメチルペンタン　JIS K 9703 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(10) ヘキサン洗浄水　（1）の水を（2）のヘキサンで十分洗浄したもの。

(11) 硫酸　JIS K 8951 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(12) 塩酸　JIS K 8180 に規定する特級、又は同等の品質のもの。

(13) 硫酸ナトリウム　JIS K 8987 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(14) 水酸化カリウム　JIS K 8574 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(15) 硝酸銀　JIS K 8550 に規定するもの、又は同等の品質のもの。

(16) シリカゲル　カラムクロマトグラフ用シリカゲル（粒径 63 μm～212 μm）をビーカーに入れて（3）のメタノールで洗浄し、メタノールを十分揮発させる。これを層の厚さを 10 mm 以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、130 ℃で約 18 時間加熱して活性化した後、デシケーター内で 30 分間放冷させる。調製後、密閉できる試薬瓶に入れ、デシケーター中に保存する。

(17) 水酸化カリウム（質量分率 2 %）シリカゲル　（16）のシリカゲル 100 g に対して（14）の水酸化カリウムで調製した水酸化カリウム溶液（50 g/L）40 mL を加えた後、ロータリエバポレータを用いて約 50 ℃で減圧脱水し、水分のほとんどを除去した後、温度を 50 ℃から

80 ℃に上げて更に約 1 時間減圧脱水を続けて粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中に保存する。

(18) 硫酸（質量分率 22 %）シリカゲル　(16) のシリカゲル 100 g に対して (11) の硫酸 28.2 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中に保存する。

(19) 硫酸（質量分率 44 %）シリカゲル　(16) のシリカゲル 100 g に対して (11) の硫酸 78.6 g を添加後、十分振とうし粉末状にしたもの。調製後、密閉できる試薬瓶に入れデシケーター中に保存する。

(20) 硝酸銀（質量分率 10 %）シリカゲル　(16) のシリカゲル 100 g に対して (15) の硝酸銀で調製した硝酸銀溶液（400 g/L）28 mL を加えた後、ロータリエバポレータで水分を完全に除去したもの。調製中は褐色フラスコを使用し、極力遮光すること。調製後、密閉できる褐色瓶に入れデシケーター中に保存する。

(21) アルミナ　カラムクロマトグラフ用アルミナ（塩基性、活性度Ⅰ、70 mesh～230 mesh）、あらかじめ活性化したものが入手できる場合は、そのまま使用してもよいが、保存期間や保存状態により活性度が著しく異なるので、活性化した方がよい（注 5）。活性化する場合には、ビーカーに層の厚さを 10 mm 以下にして入れ 130 ℃で約 18 時間乾燥、又はシャーレに層の厚さを約 5 mm 程度にして入れ 500 ℃で約 8 時間加熱処理した後、デシケーター内で室温まで放冷する。調製後、密閉できる試薬瓶中に保存する。

（注5）　アルミナの活性は製造ロット又は開封後の保存期間によって､かなり変化が認められる。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TeCDD、1,3,6,8-TeCDF などが第 1 画分に溶出する。また、OCDD、OCDF などがジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン溶液の規定量では第 2 画分に溶出しない場合もある。

(22) 高速液体クロマトグラフ用カーボンカラム　高速液体クロマトグラフ用の多孔質グラファイトカーボン（Porous Graphitized Carbon）カラム､又はこれと同等の分離性能をもつもの（注 6）。

（注6）　高速液体クロマトグラフ用のグラファイトカーボンカラムには、Hypercarb®（内径 4.6 mm、長さ 100 mm）（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）などがある。この情報は、本マニュアルの利用者の便宜を図って記載するもので、この製品を推奨するものではない。

(23) 活性炭カラム充填剤　活性炭を含浸又は分散させたシリカゲル、又はこれと同等の分離性能をもつもの（注 7）。

（注7）　活性炭カラム充填剤には、活性炭埋蔵シリカゲル（富士フイルム和光純薬株式会社）、活性炭分散シリカゲル（関東化学株式会社）などがある。この情報は、本マニュアルの利用者の便宜を図って記載するもので、この製品を推奨するものではない。

(24) 校正用標準試料　ペルフルオロケロセン(PFK)などの質量分析用高沸点成分を使用する。

(25) 標準物質　内標準法によるダイオキシン類の同定及び定量に使用する標準物質は表3による。

(26) クリーンアップスパイク用内標準物質　抽出からクリーンアップまでの前処理操作全体の結果を確認し､ダイオキシン類を定量するための基準とするために添加する内標準物質で、全ての炭素又は塩素原子が ^{13}C 又は ^{37}Cl で標識したダイオキシン類のうち、適正な種類を（7）のノナン（注 2）で適正な濃度に調製したものを用いる。

PCDDs 及び PCDFs については、2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種類、Co-PCBs についてはノンオルト体及びモノオルト体の 12 種類をそれぞれ添加する（4.2（9）及び表 4 参照）。

(27) シリンジスパイク用内標準物質　GC-MS への測定用試料液の注入を確認するために添加する内標準物質で、全ての炭素又は塩素原子が ^{13}C 又は ^{37}Cl で標識した PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs のうち、適正な種類を（7）のノナン（注 2）の測定用試料と同じ溶媒を用いて適正な濃度に調製したものを用いる（4.2（9）及び表 4 参照）。

(28) 検量線作成用標準液　（25）の標準物質と（26）のクリーンアップスパイク用内標準物質、（27）のシリンジスパイク用内標準物質及び 4.2（9）のサンプリングスパイク用内標準物質（TeCDDs～HpCDDs、TeCDFs～HpCDFs 及び Co-PCBs を 5 ng/mL～100 ng/mL、OCDD 及び OCDF では 10 ng/mL～200 ng/mL 程度の濃度になるように）を混合して、GC-MS の定量範囲内で、装置の定量下限程度となるような低濃度から 5 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 0.2 ng/mL～1,000 ng/mL 程度）を（7）のノナン（注 2）で希釈して調製する。

表 3　ダイオキシン類の標準物質

同族体	PCDDs	PCDFs	Co-PCBs	IUPAC No.
四塩素化物	2,3,7,8-TeCDD	2,3,7,8-TeCDF	3,3',4,4'-TeCB 3,4,4',5-TeCB	#77 #81
五塩素化物	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,3',4,4'-PeCB 2,3,4,4',5-PeCB 2,3',4,4',5-PeCB 2',3,4,4',5-PeCB 3,3',4,4',5-PeCB	#105 #114 #118 #123 #126
六塩素化物	1,2,3,4,7,8-HxCDD 1,2,3,6,7,8-HxCDD 1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2,3,7,8,9-HxCDF 2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3,3',4,4',5-HxCB 2,3,3',4,4',5'-HxCB 2,3',4,4',5,5'-HxCB 3,3',4,4',5,5'-HxCB	#156 #157 #167 #169
七塩素化物	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189
八塩素化物	OCDD	OCDF		

表 4　ダイオキシン類の内標準物質の例

内標準物質	例 1			例 2		
	サンプリングスパイク	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク	サンプリングスパイク	クリーンアップスパイク	シリンジスパイク
$^{13}C_{12}$-1,2,7,8-TeCDF			○			
$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDF						
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDD	○			○		
$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDD		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,3,7,8-TeCDD						○
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD		○			○	
$^{37}Cl_4$-2,3,7,8-TeCDD						
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6-PeCDF			○			
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,4,7,8-PeCDD						○
$^{13}C_{12}$-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-HxCDD			○			
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8-HxCDD						○
$^{13}C_{12}$-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		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF			○			
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,9-HpCDD						○
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF		○			○	
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,3',4',5-TeCB (#70)			○			○
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-TeCB (#77)		○			○	
$^{13}C_{12}$-3,3',4,5'-TeCB (#79)	○			○		
$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TeCB (#81)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4'-PeCB (#105)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',5,5'-PeCB (#111)			○			○
$^{13}C_{12}$-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)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,2',3,4,4',5'-HxCB (#138)			○			○
$^{13}C_{12}$-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)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,2',3,3',4,4',5-HpCB (#170)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,2',3,3',5,5',6-HpCB (#178)			○			○
$^{13}C_{12}$-2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)		○			○	
$^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)		○			○	

（ ）内の番号は、IUPAC No.

5.3 器具及び装置

(1) 前処理用器具

a) ガラス器具　JIS R 3503 及び JIS R 3505 に規定するもの。コックの部分がふっ素樹脂製のものを用いてもよい。

b) ソックスレー抽出器　JIS R 3503 に規定するもの又はこれと同等の性質のもの。接続部にグリースを使用してはならない。

c) カラムクロマトグラフ管　内径が 10 mm 又は 15 mm で、長さが 100 mm～300 mm のダイオキシン類の吸着や混入、妨害物質の溶出などがないガラス製又はこれと同等の材質のカラムクロマトグラフ管。

d) 濃縮器　クデルナ―ダニッシュ（KD）濃縮器又はロータリエバポレータ。接続部にグリースを使用してはならない。

e) 高速液体クロマトグラフ　流路切替えバルブを装着し、検出器には吸光光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるもの。

(2) ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）

a) ガスクロマトグラフ（GC）

① 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など）で 250 ℃～300 ℃で使用可能なもの（注 8）。

（注8）　大量注入方式の場合、ダイオキシン類の脱塩素によって定量に影響を与える可能性がある。例えば、OCDD が HpCDDs の濃度に比較して高濃度な場合、HpCDDs の定量が正確でなくなることが考えられるので注意する。

② カラム　内径 0.1 mm～0.52 mm、長さ 25 m～60 m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。PCDDs 及び PCDFs の測定では、2,3,7,8-位塩素置換異性体が可能な限り単離でき、全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を使用する。全ての 2,3,7,8-位塩素置換異性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、溶出順位の異なる 2 種以上のカラムを併用して 2,3,7,8-位塩素置換異性体全てを単独に定量できるようにすることが望ましい。単独に定量できない 2,3,7,8-位塩素置換異性体がある場合、重なっている異性体の影響が無視できず、測定結果に大きく影響することがあるので注意する。Co-PCBs の測定では、12 種類の Co-PCBs が他の PCB 化合物と可能な限り単離でき、四塩素化物～十塩素化物の PCB 化合物全て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を使用する （注 9）。

（注9）　PCDDs 及び PCDFs の溶出順位が報告されているカラムとしては、BPX-DXN、CP-Sil 88、DB-5ms、DB-17、DB-210、DB-225、DB-Dioxin、OV-17、RH-12ms、SP-2331 などがあり、PCBs の溶出順位が報告されているカラムとしては、DB-5ms、HT8-PCB、RH-12ms などがある。この情報は、本マニュアルの利用者の便宜を図って記載するもので、この製品を推奨するものではない。

③ キャリヤーガス　高純度ヘリウム（純度 99.999 %（体積分率）以上）

④ カラム恒温槽　恒温槽の温度制御範囲が 50 ℃～350 ℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度に調節できるような昇温プログラムの可能なもの。

b) 質量分析計（MS）

① 方式　二重収束方式

② 分解能　10,000 以上。ただし、内標準物質として $^{13}C_{12}$-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては 12,000 程度が必要となる。

③ イオン検出方法　校正用標準試料を用いたロックマス方式による SIM

④ イオン化法　電子イオン化（EI）法

⑤ イオン源温度　250 ℃～320 ℃

⑥ イオン化電流　500 μA～1000 μA

⑦ 電子加速電圧　30 V～70 V

5.4 抽出

(1) 内標準物質の添加（クリーンアップスパイク）

採取した試料のポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙それぞれに、クリーンアップスパイク用内標準物質を一定量添加する。クリーンアップスパイク用内標準物質の添加量は、各部に添加した合計量の GC-MS 測定用試料の濃度が検量線作成用標準液と大体同濃度になるように、TeCDDs～HpCDDs 及び TeCDFs～HpCDFs では 0.1 ng～2 ng、OCDD 及び OCDF では 0.2 ng～4 ng、Co-PCBs では 0.1 ng～2 ng を添加するが、分取操作を行う場合には、その割合だけ多く添加する必要がある。また、試料中の PCDDs 及び PCDFs や Co-PCBs の濃度が非常に高く、通常の内標準物質の添加量では定量範囲を超え、希釈することが予想される場合には、この範囲を超えて添加してもよい。

(2) 抽出

ポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙は、次に示す手順で別々に抽出した後に合わせて抽出液とする（注 10）。ただし、あらかじめポリウレタンフォームとろ紙で抽出率に差がないことを確認しておく。なお、ポリウレタンフォームとろ紙は内標準物質を添加した後、一緒にトルエンでソックスレー抽出を行うことも可能であるが、この場合も同様にして確認しておく（注 11）。

a) 5.4 (1) のポリウレタンフォームをソックスレー抽出器に入れ、アセトン又はトルエン（例えば 300 mL）で 16 時間以上（還流回数 100 回程度）ソックスレー抽出を行う。高流量で 24 時間の採取を繰り返して行い、試料が複数個存在する場合は、試料を合わせて抽出してもよい。

b) 5.4（1）の石英繊維ろ紙も同様に、ソックスレー抽出器に入れ、トルエン（例えば 300 mL）で 16 時間以上（還流回数 100 回程度）ソックスレー抽出を行う。高流量で 24 時間の採取を繰り返して行い、試料が複数個存在する場合は、試料を合わせて抽出してもよい。

c) 各試料から得られた抽出液を濃縮器で濃縮して混合後、定容し、抽出液とする。

（注10）ろ紙あるいはポリウレタンフォームが非常に湿っている場合には､抽出効率が悪くなる恐れがあるので、十分に風乾する、ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を使う、アセトンで水分除去、といった方法により水分の影響を除去して、抽出を行う。

（注11）代表的な実試料(3 試料以上)で捕集媒体別に抽出を行い､両捕集媒体の抽出率の差が 10 %以内であることを確認する。ただし、クリーンアップ操作等の抽出工程以外の要因による影響のため、結果としてその差が 10 %を超える場合もあり得ることから、以下の方法で確認してもよい。

両捕集媒体にクリーンアップスパイク用内標準物質を添加後､実際に行う方法でそれぞれを抽出し、シリンジスパイク用内標準物質を基準として別々に定量(それぞれ 3 試料以上)する。なお､シリンジスパイク用内標準物質は前処理する前の抽出液に添加すること。また、抽出後の前処理は、測定への影響がないと判断できる場合は省略し、抽出後に直ちに測定してもよい。

5.5 クリーンアップ

抽出液の 1/2 量程度を分取し、(1) 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で妨害物質を取り除いた後、(2) アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作のいずれか又はこれらを組み合わせた精製操作を行う。表 5 にクリーンアップ法と期待される効果を示す。

なお、再測定の必要な場合があるため、抽出液の一部を保存しておくことが望ましい。

以下に示す手順は標準的なものであり、精製の効果を十分得ることが確認された方法であれば、必ずしもこのとおりでなくてもよい。

表 5　クリーンアップの概要

クリーンアップ法	主な効果
硫酸処理－シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	大部分のマトリックスの分解除去 着色物質、多環芳香族炭化水素、強極性物質の除去
多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作	フェノール類、酸性物質、脂質、タンパク質、 含硫黄化合物、脂肪族炭化水素類、強極性物質、 着色物質、多環芳香族炭化水素の除去
アルミナカラムクロマトグラフ操作	低極性物質、有機塩素化合物の除去
高速液体クロマトグラフ操作	PCDDs 及び PCDFs 並びに Co-PCBs の分離精製
活性炭カラムクロマトグラフ操作	PCDDs 及び PCDFs 並びに Co-PCBs の分離精製

(1) 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

硫酸処理ーシリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりに、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作又は硫酸処理ー多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ってもよい。なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば、本マニュアルの溶出条件通りにしなくてもよい。

a) 硫酸処理（注 12）

① 5.4 で得られた抽出液の 1/2 量程度を分取して、濃縮器で約 2 mL 以下程度に濃縮する。この溶液を分液ロート（300 mL）にヘキサン 50 mL～150 mL で洗い込みながら移し入れ、硫酸を適量加え、穏やかに振とうし、静置後、硫酸層を除去する。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで 3 回～4 回繰り返す（注 13）。

② ヘキサン層をヘキサン洗浄水 50 mL で 3 回～4 回洗浄し、ほぼ中性になったら、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器で約 2 mL に濃縮する（注 14）。なお、硫酸処理の操作を行った後、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作による精製を行ってもよい。

（注12）硫酸処理と同様な効果は硫酸シリカゲルのみを用いた処理で得られるため､試料によっては硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を用いてもよい。

（注13）硫酸の添加作業は硫酸と有機物の反応による溶媒の突沸に十分注意し､数 mL 程度から始め、着色の度合いにより徐々に添加する。また、必ず手袋やマスク等の保護具を使用すること。

（注14）濃縮液にトルエンが多く残留しているとカラムクロマトグラフ操作による精製に影響を及ぼす可能性があるため、濃縮時に、ヘキサンを加えて濃縮する操作を繰り返すことで、共沸によりトルエンを除去する。

b) シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

① 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。シリカゲル 3 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかりとり、ガラス棒で緩やかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充填する。ヘキサンを流下させ、シリカゲル層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるように積層し、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

なお、ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充填剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充填剤のロットごとに行う。

② ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

③ 5.5（1）a）の濃縮液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

④ 濃縮器をヘキサン 1 mL で数回洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れ、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。

⑤ ヘキサン 150 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させる。

⑥ ⑤で得られた溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮する。充塡部の着色がひどい場合は、再度、シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を繰り返す。

c) 多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作（注 12）

① 5.4 で得られた抽出液の 1/2 量程度を分取して、濃縮器で約 2 mL 以下程度に濃縮する。次いでヘキサンを適量加えて、窒素気流（注 15）又は濃縮器により濃縮する。この操作を数回行い、約 2 mL に濃縮する（注 14）。

② 図 3 のように内径 15 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 0.9 g、水酸化カリウム（質量分率 2 %）シリカゲル 3 g、シリカゲル 0.9 g、硫酸（質量分率 44 %）シリカゲル 4.5 g、硫酸（質量分率 22 %）シリカゲル 6 g、シリカゲル 0.9 g、硝酸銀（質量分率 10 %）シリカゲル 3 g 及び硫酸ナトリウム 6 g を順次充塡する。これと同等あるいはそれ以上の能力を有する市販品を用いてもよい。

なお、ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充塡剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充塡剤のロットごとに行う。

③ ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

④ ①あるいは 5.5（1）a）の濃縮液をパスツールピペット等でカラムに静かに注ぎ入れ、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

⑤ 濃縮器をヘキサン 1 mL で数回洗浄し、洗液はカラム内壁を洗いながら入れ、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。この洗浄操作をもう一度繰り返す。

⑥ ヘキサン 120 mL の入った滴下用分液ロートをカラムクロマトグラフ管の上部に装着し、ヘキサンを約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させる。

⑦ ⑥で得られた溶出液を濃縮器で約 2 mL に濃縮する（注 15）。充塡部の着色がひどい場合は、再度、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を繰り返す。

（注15）窒素気流による濃縮操作によって目的物質の損失を招かないように、溶液の表面が動いているのがようやく見える程度に窒素気流を調節して溶液が飛散しないように注意し、また、完全に乾固させてはならない。

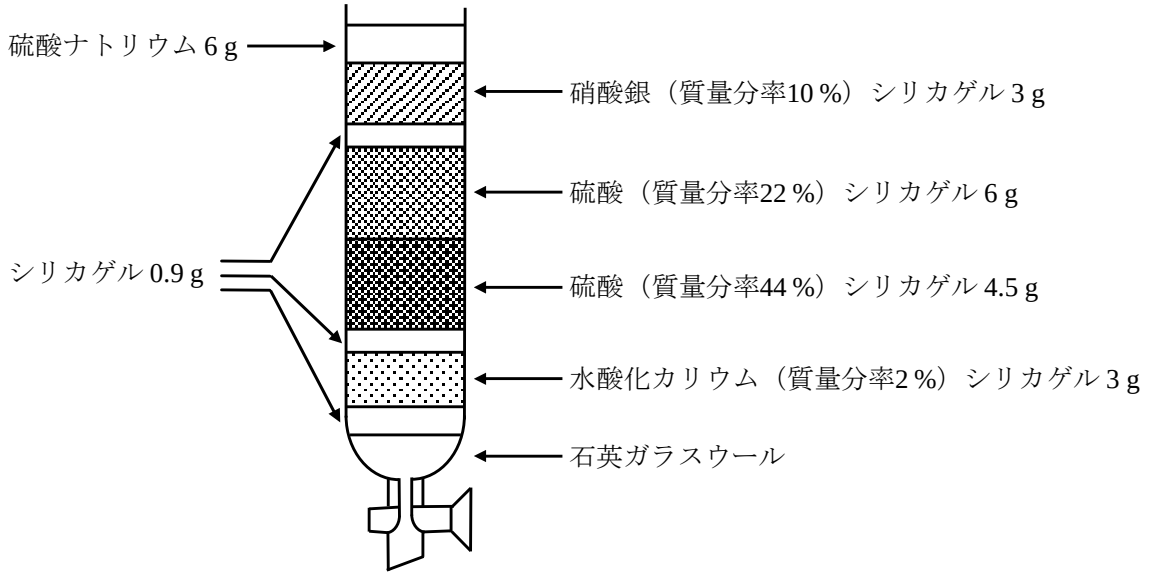


図 3　多層シリカゲルカラムクロマトグラフ管の例

(2) アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作又は活性炭カラムクロマトグラフ操作

5.5（1）で得られた濃縮液に対して、アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作又は活性炭カラムクロマトグラフ操作のいずれか又はそれらの組み合わで精製を行い、PCDDs 及び PCDFs 測定用並びに Co-PCBs 測定用の濃縮液を調製する。

なお、ここに示す手順は標準的なものを記載しており、カラムクロマトグラフ操作で十分な精製効果を得ることが可能であれば､本マニュアルの溶出条件通りにしなくてもよい。

a) アルミナカラムクロマトグラフ操作

アルミナカラムクロマトグラフ操作は、PCDDs 及び PCDFs 測定用と Co-PCBs 測定用とに濃縮液を分けて行う（注 16）。

① PCDDs 及び PCDFs 測定用アルミナカラムクロマトグラフ操作

i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。活性化済みアルミナ 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかりとり､ガラス棒で緩やかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充塡する。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるように積層し、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

なお、ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充塡剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充塡剤のロットごとに行う。

ii) ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

iii) 濃縮液を正確に二分した後､その一つを静かに移し入れ､少量のヘキサンで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げた後、ジクロロメタン（体積分率 2 %）を含むヘキサン溶液 100 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させ、第 1 画分を得る。この画分には PCBs が含まれる。この画分は分析が終了するまで保管する。

iv) 次にジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン溶液 150 mL を約 2.5 mL/min の流量で流下させ、第 2 画分を得る。この画分に PCDDs 及び PCDFs が含まれる。

v) 第 2 画分を濃縮器で約 2 mL に濃縮する（注 15）。

（注16）同定及び定量の操作条件によっては､濃縮液を分けないで行ってもよい｡その場合の手順はこの限りではない。ただし、飛灰等の抽出液を用いて分画試験を行って確認する。

② Co-PCBs 測定用アルミナカラムクロマトグラフ操作

i) 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、ヘキサン 10 mL で管内を洗浄し、石英ガラスウール上部までヘキサンを残す。活性化済みアルミナ 10 g をヘキサン 10 mL を入れたビーカーにはかりとり､ガラス棒で緩やかにかき混ぜて気泡を除き、カラムクロマトグラフ管に充填する。ヘキサンを流下させ、アルミナ層を安定させた後、その上に硫酸ナトリウムを約 10 mm の厚さになるように積層し、ヘキサン数 mL で管壁に付着している硫酸ナトリウムを洗い落とす。

なお、ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充填剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充填剤のロットごとに行う。

ii) ヘキサン 50 mL を流下させた後、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げる。

iii) 濃縮液を正確に二分した後､その一つを静かに移し入れ､少量のヘキサンで数回洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層の上端まで下げた後、ヘキサン 40 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させ、第 1 画分を得る。この画分には鎖状炭化水素等が含まれる。

iv) 次いで、ジクロロメタン（体積分率 5 %）を含むヘキサン溶液 120 mL を約 2.5 mL/min の流量で流下させ、第 2 画分を得る。この画分には PCBs が含まれる。

v) 第 2 画分を濃縮器で約 2 mL に濃縮する（注 15）。

vi) さらに、ジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン溶液 160 mL を約 2.5 mL/min の流量で流下させ、第 3 画分を得る。この画分に PCDDs 及び PCDFs が含まれる。原則としてこの画分は測定しないが、分析が終了するまで保管する。

b) 高速液体クロマトグラフ操作

ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充填剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充填剤のロットごとに行う。

① 高速液体クロマトグラフにカーボンカラムを移動相の流れの向きが切り替えられるように装着し、溶離液流量は 2 mL/min に設定する。検出器として吸光光度検出器を接続し、検出器出口から溶出液を分取できるようにしておく。

② 溶離液をトルエンとして通常の流れの向きで流し、十分にカラムを洗浄した後、溶離液をヘキサンに代えてカラム及び装置の流路内をヘキサンで置換する。検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したかどうかを判断するのがよい。

③ 濃縮液を更に窒素気流により 0.1 mL 程度まで濃縮する。この液を高速液体クロマトグラフに注入し、ヘキサンのままで 4 分間流し、溶出液 8 mL を分取して第 1 画分とする。ここには、Co-PCBs 以外の PCBs が含まれている。

④ 溶離液をジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン溶液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 2 画分とする。この画分には Co-PCBs のモノオルト体が含まれている。

⑤ 溶離液をトルエン（体積分率 30 %）を含むヘキサン溶液として 20 分間流し、溶出液 40 mL を分取して第 3 画分とする。この画分には Co-PCBs のノンオルト体が含まれている。

⑥ オーブンを 50 ℃に加熱し、カラムでの移動相の流れの向きを逆にしてトルエンを 15 分間流し、溶出液 30 mL を分取して第 4 画分とする。この画分には PCDDs 及び PCDFs が含まれている。

⑦ 第 2 画分と第 3 画分とを一つにし、Co-PCBs 測定用として濃縮器で約 2 mL に濃縮し、第 4 画分を PCDDs 及び PCDFs 測定用として同様に濃縮する。

c) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

① 内径 10 mm、長さ 300 mm のカラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、その上に硫酸ナトリウムを厚さ約 10 mm、活性炭カラム充塡剤 1 g（注 17）、硫酸ナトリウムを厚さ約 10 mm に積層して充塡する。これと同等あるいはそれ以上の能力を有する市販品を用いてもよい。

なお、ダイオキシン類の溶出条件は、使用する充塡剤の種類又はロットによって異なってくるので、あらかじめ飛灰の抽出液など全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って確認する。分画試験は、少なくとも充塡剤のロットごとに行う。

② 濃縮液を更に窒素気流により 0.1 mL 程度まで濃縮する。この液をカラムに負荷し、ヘキサン 50 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させる。

③ ジクロロメタン（体積分率 25 %）を含むヘキサン溶液 150 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させ、第 1 画分を得る。この画分には Co-PCBs のモノオルト体が含まれている。

④ トルエン 200 mL を約 2.5 mL/min（毎秒 1 滴程度）の流量で流下させ、第 2 画分を得る。この画分には PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs のノンオルト体が含まれている。

⑤ この第 1 画分と第 2 画分とを濃縮器で約 2 mL にそれぞれ濃縮する（注 15）。

（注17）活性炭カラム充塡剤には、ブランクが含まれる場合があるため、使用前にブランクを確認し、必要に応じて使用前又はカラム充塡後に活性炭をトルエンで洗浄することが望ましい。しかし、試料及び充塡剤にトルエンが残留していると#114等が活性炭に保持されず第1画分に流下してしまい、回収率が低下することがあるので、トルエンを十分除去する必要がある。

5.6 GC-MS 測定用試料の調製

5.5 の精製操作によって得られた PCDDs 及び PCDFs 測定用並びに Co-PCBs 測定用の各濃縮液に、シリンジスパイク用内標準物質を検量線作成用標準液と同程度の濃度になるように添加し、ノナン（注 2）0.5 mL を加え、窒素気流により一定量（20 μL～100 μL）にしたものをそれぞれ PCDDs 及び PCDFs 測定用並びに Co-PCBs 測定用の GC-MS 測定用試料とする（注 15）（注 18）。

（注18）シリンジスパイク用内標準物質の添加量は通常 TeCDDs～HpCDDs 及び TeCDFs～HpCDFs では 0.05 ng～1 ng、OCDD 及び OCDF では 0.1 ng～2 ng、Co-PCBs では 0.05 ng～1 ng である。

5.7 測定

(1) GC-MS の測定条件の設定と機器の調整

GC-MS の測定条件の設定は次による。

a) GC の設定条件

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-位塩素置換異性体のピークが他の異性体のものと良好な分離が得られ、各塩素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 GC 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の抽出液などの試料を測定して確認しておく。

② Co-PCBs

Co-PCBs の測定においては、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、各塩素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 GC 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の抽出液などの試料を測定して確認しておく。

b) MS の設定条件

① 分解能

分解能は 10,000 以上とする。ただし、内標準物質として $^{13}C_{12}$-OCDF を使用する場合、キャピラリーカラムの選択によっては 12,000 程度が必要になる。

② 検出方法

校正用標準試料を用いたロックマス方式による SIM を用いる。

③ *m/z*

標準物質及び内標準物質の塩素化物ごとに、二つ以上の選択イオンの *m/z* 及びロックマス用の選択イオンの *m/z* を設定する。ダイオキシン類の設定 *m/z* の例を表 6 に示す。

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は 5 秒～10 秒間程度であり、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 SIM 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イオンの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討したうえで設定する。

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を設定する。

表 6　ダイオキシン類の設定 *m/z*（モニターイオン）の例

a）　PCDDs 及び PCDFs

	塩素置換異性体	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
測定対象物質	TeCDDs	319.896 5	321.893 6	
	PeCDDs	353.857 6	355.854 6	357.851 7*
	HxCDDs	387.818 6	389.815 6	391.812 7*
	HpCDDs		423.776 7	425.773 7
	OCDD		457.737 7	459.734 8
	TeCDFs	303.901 6	305.898 7	
	PeCDFs		339.859 7	341.856 8
	HxCDFs		373.820 7	375.817 8
	HpCDFs		407.781 8	409.778 8
	OCDF	439.745 7	441.742 8	443.739 8
内標準物質	$^{13}C_{12}$-TeCDDs	331.936 8	333.933 9	
	$^{37}Cl_4$-TeCDDs	327.884 7		
	$^{13}C_{12}$-PeCDDs	365.897 8	367.894 9	369.891 9
	$^{13}C_{12}$-HxCDDs	399.858 9	401.855 9	403.853 0
	$^{13}C_{12}$-HpCDDs		435.816 9	437.814 0
	$^{13}C_{12}$-OCDD		469.778 0	471.775 0
	$^{13}C_{12}$-TeCDFs	315.941 9	317.938 9	
	$^{13}C_{12}$-PeCDFs		351.900 0	353.897 0
	$^{13}C_{12}$-HxCDFs		385.861 0	387.858 0
	$^{13}C_{12}$-HpCDFs		419.822 0	421.819 1
	$^{13}C_{12}$-OCDF	451.786 0	453.783 0	455.780 1
校正用標準試料 (PFK)	330.979 2（TeCDDs, PeCDDs, TeCDFs, PeCDFs 測定用） 380.976 0（PeCDDs, HxCDDs, PeCDFs, HxCDFs 測定用） 430.972 9（HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF 測定用） 442.972 9（HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF 測定用）			

・ *m/z* は、IUPAC, Element by element review of their atomic weights, *Pure Appl. Chem.*, 56 (6), 695-768 (1984) を基にして算出した。

・「*」の *m/z* は、PCB による妨害を受ける。試料中の PCBs 濃度が高い場合で、カラムクロマトグラフ操作による GC-MS 測定用試料の調製方法及びキャピラリーカラムの選択の組合せによっては、この *m/z* を用いてはならない。

b） Co-PCBs

	塩素置換異性体	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
測定対象物質	TeCBs	289.922 4	291.919 4	293.916 5
	PeCBs	323.883 4	325.880 4	327.877 5
	HxCBs	357.844 4	359.841 5	361.838 5
	HpCBs	391.805 4	393.802 5	395.799 5
内標準物質	$^{13}C_{12}$-TeCBs	301.962 6	303.959 7	305.956 7
	$^{13}C_{12}$-PeCBs	335.923 7	337.920 7	339.917 8
	$^{13}C_{12}$-HxCBs	369.884 7	371.881 7	373.878 8
	$^{13}C_{12}$-HpCBs	403.845 7	405.842 8	407.839 8
校正用標準試料 (PFK)	292.982 4（TeCBs 測定用） 304.982 4（TeCBs 測定用） 330.979 2（PeCBs 測定用） 380.976 0（HxCBs, HpCBs 測定用）			

・ *m/z* は、IUPAC, Element by element review of their atomic weights, *Pure Appl. Chem.*, 56 (6), 695-768 (1984) を基にして算出した。

c) GC-MS の測定条件

GC-MS の測定条件の一例を参考として示す。これを参考にして適宜設定する（注 9）。

① PCDDs 及び PCDFs の GC-MS の測定条件の例 1

GC	i） 測定対象物質 TeCDDs、TeCDFs 及び PeCDFs の同族体並びに 2,3,7,8-位塩素置換異性体 使用カラム ：SP-2331（内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.2 μm） カラム温度 ：100 □（1.5 min）→（20 □/min）→ 180 □ →（3 □/min）→ 260□（25 min） 注入口温度 ：260 □ 試料導入法 ：スプリットレス方式（スプリット保持時間：90 s） 試料注入量 ：1 μL □） 測定対象物質 PeCDDs、HxCDDs 及び HxCDFs の同族体並びに 2,3,7,8-位塩素置換異性体 使用カラム ：SP-2331（内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.2 μm） カラム温度 ：100 □（1.5 min）→（20 □/min）→ 210 □ →（3 □/min）→ 260 □（25 min） 注入口温度 ：260 □ 試料導入法 ：スプリットレス方式（スプリット保持時間：90 s） 試料注入量 ：1 μL □）測定対象物質 HpCDDs、OCDD、HpCDFs 及び OCDF の同族体並びに 2,3,7,8-位塩素置換異性体 使用カラム ：DB-17（内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.15 μm） カラム温度 ：100 □（1.5 min）→（20 □/min）→ 200 □ →（10 □/min）→ 280 □（5 min） 注入口温度 ：280 □ 試料導入法 ：スプリットレス方式（スプリット保持時間：90 s） 試料注入量 ：1 μL
MS	分解能 ：10,000 以上 電子加速電圧：30 V～70 V イオン化電流：500 μA～1000 μA イオン源温度：280 □～300 □ 検出方法 ：ロックマス方式による SIM

② PCDDs 及び PCDFs の GC-MS の測定条件の例 2

GC	i） 測定対象物質 TeCDDs～OCDD 及び TeCDFs～OCDF の同族体並びに 2,3,7,8-位塩素置換異性体 使用カラム　：BPX-DXN（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 非公開） カラム温度　：130 □（1 min）→（15 □/min）→ 210 □ →（3 □/min）→ 310 □ →（5 □/min）→ 320 □ 注入口温度　：300 □ 試料導入法　：スプリットレス方式（スプリット保持時間：60 s） 試料注入量　：1 μL □）　測定対象物質 TeCDDs～OCDD 及び TeCDFs～OCDF の同族体並びに 2,3,7,8-位塩素置換異性体 使用カラム　：RH-12ms（内径 0.25 mm，長さ 60 m、、膜厚 非公開） カラム温度　：130 □（1 min）→（15 □/min）→ 210 □→（3 □/min）→ 310 □ →（5 □/min）→ 320 □ 注入口温度　：300 □ 試料導入法　：スプリットレス方式（スプリット保持時間：60 s） 試料注入量　：1 μL
MS	分解能　　：10,000 以上 電子加速電圧：40 V～50 V イオン化電流：500 μA イオン源温度：320 □ 検出方法　　：ロックマス方式による SIM

③ Co-PCBs の GC-MS の測定条件の例 1

GC	測定対象物質 Co-PCBs 使用カラム　：RH-12ms（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 非公開） カラム温度　：130 □（1 min）→（15 □/min）→ 210 □ →（3 □/min）→ 310 □ →（5 □/min）→320 □ 注入口温度　：300 □ 試料導入法　：スプリットレス方式（スプリット保持時間：60 s） 試料注入量　：1 μL
MS	分解能　　：10,000 以上 電子加速電圧：40 V～50 V イオン化電流：500 μA イオン源温度：320 □ 検出方法　　：ロックマス方式による SIM

④ Co-PCBs の GC-MS の測定条件の例 2

GC	測定対象物質 Co-PCBs 使用カラム　：DB-5ms（内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μm） カラム温度　：150 □（1 min）→（20 □/min）→ 180 □ →（2 □/min）→ 245 □（3 min） →（6 □/min）→ 290 □（3 min） 注入口温度　：290 □ 試料導入法　：スプリットレス方式（スプリット保持時間：60 s） 試料注入量　：1 μL
MS	分解能　　：10,000 以上 電子加速電圧：35 V～40 V イオン化電流：600 μA イオン源温度：290 □ 検出方法　　：ロックマス方式による SIM

⑤ Co-PCBs の GC-MS の測定条件の例 3

GC	測定対象物質 Co-PCBs 使用カラム　：HT8-PCB（内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚　非公開） カラム温度　：120 □（1 min）→（20 □/min）→ 180 □ →（2 □/min）→ 260 □ →（5 □/min）→ 300 □（4 min） 注入口温度　：280 □ 試料導入法　：スプリットレス方式（スプリット保持時間：60 s） 試料注入量　：1 μL
MS	分解能　　：10,000 以上 電子加速電圧：70 V イオン化電流：1000 μA イオン源温度：260 □ 検出方法　　：ロックマス方式による SIM

d) MS の調整

MS の調整は、MS に校正用標準試料を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能（10,000 以上、10 %Valley）等を測定目的に応じて所定の値に校正する。特に、分解能は測定質量範囲の全域で 10,000 以上に調節しなければならない。質量校正結果は保存する必要がある。なお、$^{13}C_{12}$-OCDF をクリーンアップスパイク用内標準物質として使用している場合は、キャピラリーカラムの選択によっては OCDD との分離が十分であるか、あるいは分解能を 12,000 程度に設定し、$^{13}C_{12}$-OCDF の $(M+4)^+$ のイオンが OCDD のピークに影響を与えないようにしなければならない。

(2) SIM 測定

a) GC-MS を所定の条件に設定する。

b) 測定対象物質と内標準物質の塩素化物ごとのモニターイオン及びロックマス用のモニターイオンを設定する（表 6 参照）。

c) 校正用標準試料を導入しながらそのロックマスのモニターイオンの応答が安定したら、GC-MS 測定用試料の測定を行う。

d) b）で設定した PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs 並びに内標準物質の各塩素化物のモニターイオンについてクロマトグラムを記録する。

e) 分析終了後、定量作業に入る前に個々の試料ごとに校正用標準試料のロックマスのモニターイオンの変動の有無、妨害成分の有無、2,3,7,8-位塩素置換異性体や Co-PCBs の分離を確認する。

ロックマスのモニターイオンのクロマトグラムで、測定対象化合物の出現時間においてシグナルに±20 %を超えた変動が認められた場合には、その化合物について定量してはならない。主な要因として、試料の前処理が不十分であることが考えられるので、試料の前処理を再度十分に行い、ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある。

(3) 検量線の作成

a) 検量線作成用標準液の測定

各検量線作成用標準液を 1 濃度に対して最低 3 回 GC-MS に注入し、5.7 (2) の SIM 測定操作を行って、全濃度領域で合計 15 点以上のデータをとる。

b) ノイズ幅に対するピーク高さの確認

最も濃度の低い検量線作成用標準液のクロマトグラムにおいて、ベースラインのノイズ幅（N）に対する標準物質のピーク高さ（S）の比（S/N）が 10 以上であることを確認する（5.8（1）a）参照）。

c) ピーク面積の強度比の確認

得られた各塩素化物のクロマトグラムから、各標準物質の対応する二つ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±15 %で一致することを確認する（表 7 参照）。

d) 相対感度の算出

相対感度の算出は、次による。なお、ここで用いるピーク面積は、一方のモニターイオンのピーク面積、両モニターイオンのピーク面積の合計値、又は両モニターイオンのピーク面積の平均値のいずれかとし、試料の測定までの全ての測定において同じものを用いなければならない。

① 各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め、各標準物質とそれに対応するクリーンアップスパイク用内標準物質とのピーク面積の比、及び注入した標準液中のその標準物質と内標準物質との濃度の比を用いて検量線（最小二乗法による一次直線回帰式）を作成し、検量線の切片が限りなくゼロ（0）に近いことを確認する。

相対感度（RR_{CS}）は、式（1）によって測定ごとに求め、得られた全濃度域合計 15 点以上のデータを平均する。この場合、データの変動係数が 5 %を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 10 %を超える化合物があってはならない。変動係数が 10 %を超える場合は、GC-MS の状態を確認して、必要な場合、調整し直すか、直線性のある範囲に定量範囲を狭めるなどの処置を行って検量線を作成し直す。

② 同様にして、クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度（RR_{RS}）を式（2）によって、サンプリングスパイク用内標準物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度（RR_{SS}）を式（3）によってそれぞれ測定ごとに求め、得られたそれぞれの全データを平均する。この場合、データの変動係数が 10 %を目安に可能な限り小さくなるようにし、変動係数が 20 %を超える化合物があってはならない。変動係数が 20 %を超える場合は、GC-MS の状態を確認して、必要な場合、調整し直して検量線を作成し直す。

$$RR_{CS} = \frac{Q_{CS}}{Q_S} \times \frac{A_S}{A_{CS}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（1）}$$

RR_{CS}： 測定対象物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度

Q_{CS} ： 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量（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用内標準物質のピーク面積

$$RR_{RS} = \frac{Q_{RS}}{Q_{CS}} \times \frac{A_{CS}}{A_{RS}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（2）}$$

RR_{RS}： クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度

Q_{RS} ： 標準液中のシリンジスパイク用内標準物質の量（pg）

Q_{CS} ： 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量（pg）

A_{CS} ： 標準液中のクリーンアップスパイク用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用内標準物質のピーク面積

$$RR_{SS} = \frac{Q_{CS}}{Q_{SS}} \times \frac{A_{SS}}{A_{CS}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（3）}$$

RR_{SS}： サンプリングスパイク用内標準物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度

Q_{CS} ： 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質の量（pg）

Q_{SS} ： 標準液中のサンプリングスパイク用内標準物質の量（pg）

A_{SS} ： 標準液中のサンプリングスパイク用内標準物質のピーク面積

A_{CS} ： 標準液中のクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積

(4) 試料の測定

a) 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一つ以上選び、5.7（2）の SIM 測定操作に従って測定し、5.7（3）と同様にして各化合物のそれに対応したクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度（RR_{CS}）を求める。さらに、クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度（RR_{RS}）及びサンプリングスパイク用内標準物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度（RR_{SS}）を求める。

これらの相対感度が、5.7（3）で求めた検量線作成時の相対感度（RR_{CS}、RR_{RS}及びRR_{SS}）に対して、RR_{CS}については±10 %以内、RR_{RS}及びRR_{SS}については±20 %以内であれば、5.7（3）で求めた相対感度を用いて測定を行う。これを超えて相対感度が変動する場合は、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、その変動を調べ、保持時間が 1 日に±5 %、内標準物質との保持時間の比が±2 %を超えて変動する場合には、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。

b) 試料の測定

5.6 で調製した GC-MS 測定用試料を 5.7（2）の SIM 測定操作に従って測定し、各塩素化物のモニターイオンについてクロマトグラムを得る。

表 7　塩素原子の同位体存在比から推定されるイオン強度比

a）　PCDDs 及び PCDFs

	M	*M*＋2	*M*＋4	*M*＋6	*M*＋8	*M*＋10	*M*＋12	*M*＋14
TeCDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	－	－	－
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

b）　Co-PCBs

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

※*M* は、最低質量数の同位体

※ イオン強度比は、塩素数ごとにそれぞれ最大強度を示すイオンを 100 %とした値

5.8 同定及び定量

(1) ピークの検出

a) 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）となるピーク、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、同定及び定量の操作を行う。

ここで、ノイズ幅及びピーク高さは、一般に次のようにして求める。まず、ピークの近傍（ピークの半値幅の 10 倍程度の範囲）のノイズを計測し、その標準偏差の 2 倍をノイズ幅（N）とするか、経験的にノイズの最大値と最小値との幅はおよそ標準偏差の 5 倍となるため、その幅の 2/5 をノイズ幅（N）とする。一方、ノイズの中央値をベースラインとし、ベースラインのノイズを基にピークトップを決めてこの幅をピーク高さ（S）とする。

なお、得られたクロマトグラムのベースラインが装置のゼロ点より高くない場合、ノイズを計測することはできないので、測定に先立ってベースラインを確認、必要に応じてオフセットなどを適切に調節しなければならない。

b) ピーク面積の算出

a) で検出されたピークについて、そのピーク面積を算出する。GC-MS 測定用試料中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積が標準液中のシリンジスパイク用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。この範囲から外れた場合は、原因を調査し、その原因を取り除いて再測定する。

(2) PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の同定

PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の各塩素化物の同定を次のようにして行う。モニターした二つ以上のモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものとほぼ同じであり、表 7 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±15 %（検出下限の 3 倍以下の濃度では±25 %）以内であれば、そのピークは PCDDs、PCDFs 及び PCBs と同定し、標準物質のない化合物の同定については、文献などを参照して同定する。同定された PCDDs、PCDFs 及び PCBs の中で、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs は、保持時間が標準物質とほぼ同じであり、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で同定を行う（注 19）。

（注19）Co-PCBs では、異性体の保持時間に高塩素化 PCBs の有意に高いピークがないこと、フラグメントイオン M-Cl、M-2Cl が影響していないこと等を確認する。また、ノンオルト体はカラムやイオン源が汚れてくるとテーリングや吸着現象を起こすので、ガードカラムの使用・交換やイオン源の洗浄を行う。

(3) PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs の定量

a) 検量線範囲の確認

同定されたダイオキシン類のピーク面積（A_i）の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積（A_{CSi}）に対する比（A_i/A_{CSi}）が、検量線範囲の最も高い濃度比におけるピーク面積比の平均値以下であることを確認する。2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 以外の化合物の場合で、各塩素化物に用いているクリーンアップスパイク用内標準物質が複数ある場合は、それらのピーク面積比の平均値と比較する。これを超える場合は、再度、試料の採取を行う。

b) 各化合物の定量

PCDDs 及び PCDFs 又は Co-PCBs の各塩素化物のモニターイオンとそれに対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のモニターイオンのピーク面積の比を計算し、5.7(3)で求めた対応する相対感度（RR_{CS}）を用いて式（4）により抽出液全量中の化合物の量（Q_i）を算出する。

2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 以外の化合物の定量には、各塩素化物に用いている標準物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度の平均値を用いる。各塩素化物に用いているクリーンアップスパイク用内標準物質が複数ある場合は、それらのピーク面積の平均値を用いる。

$$Q_{\mathrm{i}} = \frac{A_{\mathrm{i}}}{A_{\mathrm{CSi}}} \times \frac{Q_{\mathrm{CSi}}}{RR_{\mathrm{CS}}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（4）}$$

Q_i ：抽出液全量中の化合物の量（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用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用内標準物質の添加量（pg）

RR_{CS} ：対応するクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度

c) 濃度の算出

得られた各化合物の量から式（5）を用いて大気中の濃度を算出する。

$$C_{\mathrm{i}} = \frac{(Q_{\mathrm{i}} - Q_{\mathrm{t}})}{V \times 293.15/(273.15+\mathrm{t}) \times P/101.32} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（5）}$$

C_i ：20 ℃における大気中の化合物の濃度（pg/m^3）

Q_i ：抽出液全量中の化合物の量（pg）

Q_t ：トラベルブランク試験用抽出液全量中の化合物の量（pg）（6.2（4）参照）
操作ブランク値と同等と見なせる時は操作ブランク値を用いる。

V ：試料採取量（m^3）（注 20）、即ち、（F_s+F_e）× S_t /2
ここで、 F_s ：開始時の流量（m^3/min）
F_e ：終了時の流量（m^3/min）
S_t ：捕集時間（min）
積算流量計を使用した時は、その読みを採取量とする。

t ：試料採取時の平均気温（℃）（注 21）
湿式型積算流量計を使用している時には、積算流量計の平均水温（℃）

P　：試料採取時の平均大気圧（kPa）（注 21）

湿式型積算流量計の場合には（$P-P_w$）を用いる。

ここで P_w は試料採取時の平均気温 t ℃における飽和水蒸気圧（kPa）

（注20）この場合の m^3 は、1.1（32）で定義した 20 ℃、101.32 kPa（760 mmHg）における気体の体積ではない。なお、市販のハイボリウムエアサンプラは、流量補正方法について 20 ℃1 気圧補正、25 ℃1 気圧補正、0 ℃1 気圧補正、実流量といった設定の切り替えが可能なものがある。20 ℃1 気圧に自動で流量補正を行って試料を採取した場合は、試料採取量の補正を行わなくてよい。

（注21）最寄りの気象台等、適切な観測機関のデータを用いてもよい。

5.9 検出下限及び定量下限、回収率の確認

(1) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質をそれぞれ TeCDDs、PeCDDs、TeCDFs 及び PeCDFs で 0.1 pg～0.5 pg、HxCDDs、HpCDDs、HxCDFs 及び HpCDFs で 0.2 pg～1.0 pg、OCDD 及び OCDF で 0.5 pg～2.5 pg 並びに Co-PCBs で 0.2 pg～1.0 pg を含む。）の検量線作成用標準液を GC-MS で測定し、各化合物を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から式（6）によって標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

ここで得られた装置の検出下限が、TeCDDs、PeCDDs、TeCDFs 又は PeCDFs で 0.1 pg、HxCDDs、HpCDDs、HxCDFs 又は HpCDFs で 0.2 pg、OCDD 又は OCDF で 0.5 pg 若しくは Co-PCBs で 0.2 pg より大きいときには、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、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（注 22）。

$$s=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} \quad \cdots\cdots\cdots\

（注22）検出下限以下の測定値は検出下限の 1/2 として毒性等量の計算が行われるため、これらの値の精度を低下させる。したがって、検出下限はできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望ましい。

(2) 測定方法の検出下限及び定量下限

試料測定に用いるのと同量のろ紙及びポリウレタンフォームからの抽出液に、式（7）によって算出した量の標準物質を添加し、クリーンアップ後、GC-MS 測定を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を式（6）によって求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。ここでは、測定値の丸めを行わずに標準偏差を算出し、得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した時には必ず確認する（注 22）。

$$Q = QL' \times \frac{v}{v_i} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（7）}$$

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（μL）
v_i　：GC-MS への注入量（μL）

(3) 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、試料量などによって異なってくるため、式（8）及び式（9）によって試料ごとに求める（注 22）。ここでは、得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。得られた試料における検出下限及び定量下限は、表 1 の毒性等量の目標値を満たすようにする。

2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 以外の化合物の試料における検出下限及び定量下限は、各塩素化物に用いている標準物質の丸める前の試料における検出下限及び定量下限を平均して求める。得られた検出下限は有効数字を 1 桁とし、定量下限は検出下限と同じ桁までで丸める。

$$C_{DL} = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式（8）}$$

$$C_{QL} = QL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V'_E} \times \frac{1}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\

$$R_C = \frac{A_{CSi}}{A_{RSi}} \times \frac{Q_{RSi}}{RR_{RS}} \times \frac{100}{Q_{CSi}} \quad \cdots\cdots\cdots\

各化合物の濃度は、試料における定量下限以上の値はそのまま記載し、定量下限未満の値については以下のようにする。試料における定量下限未満で検出下限以上の値は定量下限以上の値と同等の精度が保証できない値であることが分かるような表示方法（例えば、括弧付きにする等）、検出下限未満の値は（＜検出下限（数値））のように記載する（注 23）。

単独で定量できなかった 2,3,7,8-位塩素置換異性体については、単独で定量できていないことがわかるように結果表の 2,3,7,8-位塩素置換異性体の欄に重なっている異性体の名称を明記する。例えば、1,2,3,7,8-PeCDF に 1,2,3,4,8-PeCDF が重なっている場合、1,2,3,7,8-PeCDF の欄に「1,2,3,7,8+1,2,3,4,8-PeCDF」と記載する。

これらの表示方法は表 8 のとおりとし、試料における検出下限及び定量下限も明記する。また、5.10（3）の毒性等量（TEQ）を求めて結果をまとめる場合には、表 9 を参考にするとよい。

（注23）ただし、調査の目的に応じて、検出下限未満のものは検出下限未満であったことが分かるように記載してもよい。

(2) 濃度の単位

ダイオキシン類の実測濃度は、試料中の濃度（pg/m^3）で表示する。

(3) 毒性等量（TEQ）

定量された濃度は毒性等価係数（TEF）を乗じて毒性等量（$pg\text{-}TEQ/m^3$）として表す。ダイオキシン類の TEF は表 10 のとおりである。

毒性等量の算出は、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が、各化合物の毒性等量の算出方法として、以下の 3 種類を示す。

a) 定量下限以上の値はそのままその値を用い、定量下限未満で検出下限以上のもの及び検出下限未満のものはゼロ（0）として各化合物の毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。

b) 定量下限以上の値及び定量下限未満で検出下限以上の濃度はそのままその値を用いて毒性等量を算出、検出下限未満のものは試料における検出下限を用いて各化合物の毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。

c) 定量下限以上の値及び定量下限未満で検出下限以上の濃度はそのままその値を用いて毒性等量を算出、検出下限未満のものは試料における検出下限の 1/2 を用いて各化合物の毒性等量を算出し、それらの合計を全毒性等量とする。

本マニュアルでは、c）の定量下限以上及び定量下限未満で検出下限以上の測定濃度に TEF を乗じて毒性等量を算出し、検出下限未満の場合には試料における検出下限の 1/2 に TEF を乗じて毒性等量を計算し、それらを合計した全毒性等量を算出する。

(4) 数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定のない場合には次による。

a) 5.10（1）の濃度が試料における検出下限以上か未満か、及び定量下限以上か未満かの判断は、5.8（3）c）で算出された丸めていない濃度と 5.9（3）で求めた丸めた試料における検出下限及び定量下限とを比較して行う。

b) 各化合物の濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。

c) 各同族体の濃度及び総和については、検出された化合物の丸めていない濃度を合計し、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として、ただし、合計対象の検出された化合物の中で最も高い試料における検出下限の桁までで丸めて表示する。

d) 5.10（3）で TEF に乗じる濃度は、b）で丸めて表示された濃度とする。各化合物の毒性等量は、丸めの操作を行わずに表示する。合計の毒性等量は、各化合物の丸めていない毒性等量を合計して算出し、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表示する。

表 8　ダイオキシン類の表示方法

a）PCDDs 及び PCDFs

	PCDDs		PCDFs	
	同族体	化合物	同族体	化合物
四塩素化物	TeCDDs	1,3,6,8-	TeCDFs	1,2,7,8-
		1,3,7,9-		2,3,7,8-
		2,3,7,8-		
五塩素化物	PeCDDs	1,2,3,7,8-	PeCDFs	1,2,3,7,8-
				2,3,4,7,8-
六塩素化物	HxCDDs	1,2,3,4,7,8-	HxCDFs	1,2,3,4,7,8-
		1,2,3,6,7,8-		1,2,3,6,7,8-
		1,2,3,7,8,9-		1,2,3,7,8,9-
				2,3,4,6,7,8-
七塩素化物	HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8-
				1,2,3,4,7,8,9-
八塩素化物	OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-	OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-
	PCDDs		PCDFs	
	PCDDs + PCDFs			

b）Co-PCBs

	ノンオルト体	モノオルト体
四塩素化物 (TeCBs)	3,3',4,4'- (#77)	
	3,4,4',5- (#81)	
五塩素化物 (PeCBs)	3,3',4,4',5- (#126)	2,3,3',4,4'- (#105)
		2,3,4,4',5- (#114)
		2,3',4,4',5- (#118)
		2',3,4,4',5- (#123)
六塩素化物 (HxCBs)	3,3',4,4',5,5'- (#169)	2,3,3',4,4',5- (#156)
		2,3,3',4,4',5'- (#157)
		2,3',4,4',5,5'- (#167)
七塩素化物 (HpCBs)		2,3,3',4,4',5,5'- (#189)
	ノンオルト体	モノオルト体
	Co-PCBs	

（ ）内の番号は、IUPAC No.

表 9-1　ダイオキシン類測定結果の記載例 1

調査開始年月日	○○年○○月○○日	実施主体	○○県
調査終了年月日	○○年○○月○○日	媒体名	大気
都道府県	○○県	Total (PCDDs+PCDFs)	0.047 (pg-TEQ/m^3)
市町村名	○○市	Total Co-PCBs	0.19 (pg-TEQ/m^3)
測定地点名	○○公民館	Total (PCDDs+PCDFs+ Co-PCBs)	0.24 (pg-TEQ/m^3)

		実測濃度 (pg/m^3)	定量下限値 (pg/m^3)	検出下限値 (pg/m^3)	回収率 (%)	重なって定量されている異性体名称	毒性等価係数 TEF	毒性等量 (TEQ) (pg-TEQ/m^3)
PCDDs	1,3,6,8-TeCDD	0.080	0.010	0.003	－		－	－
	1,3,7,9-TeCDD	0.040	0.010	0.003	－		－	－
	2,3,7,8-TeCDD	<0.003	0.010	0.003	88		1	0.0015
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.010	0.010	0.003	87		1	0.010
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	(0.010)	0.023	0.007	89		0.1	0.0010
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	(0.020)	0.023	0.007	85		0.1	0.0020
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	(0.020)	0.023	0.007	87		0.1	0.0020
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.14	0.023	0.007	88		0.01	0.0014
	OCDD	0.60	0.04	0.01	91		0.0003	0.000180
PCDFs	1,2,7,8-TeCDF	0.040	0.010	0.003	－		－	－
	2,3,7,8-TeCDF	0.010	0.010	0.003	88		0.1	0.0010
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.040	0.010	0.003	87	1,2,3,4,8-PeCDF	0.03	0.00120
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.040	0.010	0.003	92		0.3	0.0120
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.040	0.023	0.007	90	1,2,3,4,7,9-HxCDF	0.1	0.0040
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.040	0.023	0.007	89		0.1	0.0040
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.007	0.023	0.007	92		0.1	0.00035
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.050	0.023	0.007	89		0.1	0.0050
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.13	0.023	0.007	88		0.01	0.0013
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	(0.020)	0.023	0.007	89		0.01	0.00020
	OCDF	0.10	0.04	0.01	87		0.0003	0.000030
コプラナーPCBs ノンオルト	3,4,4',5-TeCB (#81)	1.4	0.023	0.007	88		0.0003	0.00042
	3,3',4,4'-TeCB (#77)	1.2	0.023	0.007	89		0.0001	0.00012
	3,3',4,4',5-PeCB (#126)	1.4	0.023	0.007	87		0.1	0.14
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	1.6	0.023	0.007	89		0.03	0.048
モノオルト	2',3,4,4',5-PeCB (#123)	<0.007	0.023	0.007	91		0.00003	0.000000105
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)	2.5	0.023	0.007	90		0.00003	0.000075
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	1.2	0.023	0.007	92		0.00003	0.000036
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)	1.5	0.023	0.007	88		0.00003	0.000045
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	<0.007	0.023	0.007	89		0.00003	0.000000105
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.36	0.023	0.007	88		0.00003	0.0000108
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.36	0.023	0.007	91		0.00003	0.0000108
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.98	0.023	0.007	90		0.00003	0.0000294
PCDDs	TeCDDs	0.19	－	－	－	4-6 塩素化物カラム SP-2331	－	－
	PeCDDs	0.20	－	－	－		－	－
	HxCDDs	0.33	－	－	－		－	－
	HpCDDs	0.26	－	－	－		－	－
	OCDD	0.60	－	－	－	7-8 塩素化物カラム DB-17	－	－
	Total PCDDs	1.6	－	－	－		－	0.018*1
PCDFs	TeCDFs	0.76	－	－	－		－	－
	PeCDFs	0.51	－	－	－		－	－
	HxCDFs	0.41	－	－	－	Co-PCBs カラム HT8-PCB	－	－
	HpCDFs	0.23	－	－	－		－	－
	OCDF	0.10	－	－	－		－	－
	Total PCDFs	2.0	－	－	－		－	0.029*2
Total (PCDDs＋PCDFs)		3.6	－	－	－	－	－	0.047*3
Total Co-PCBs		13	－	－	－	－	－	0.19*4
Total (PCDDs＋PCDFs＋Co-PCBs)		－	－	－	－	－	－	0.24

*1　Total PCDDs において、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について JIS Z 8401 により数値を有効数字 2 桁で丸めて算出している。

*2　Total PCDFs において、各異性体の毒性等量を計算し、その合計について JIS Z 8401 により数値を有効数字 2 桁で丸めて算出している。

*3　Total（PCDDs+PCDFs）において、各異性体の毒性等量を計算し、その全ての合計について JIS Z 8401 により数値を有効数字 2 桁で丸めて算出している。

*4　Total Co-PCBs において、各異性体の毒性等量を計算し、その全ての合計について JIS Z 8401 により数値を有効数字 2 桁で丸めて算出している。

※ 実測濃度欄の括弧付の数値は、定量下限未満で検出下限以上の濃度であることを示す。

表 9-2　ダイオキシン類測定結果の記載例 2

		実測濃度 (pg/m^3)	試料における定量下限 (pg/m^3)	試料における検出下限 (pg/m^3)	毒性等価係数 (TEF)	毒性等量 ($pg\text{-}TEQ/m^3$)
PCDDs	1,3,6,8-TeCDD				―	―
	1,3,7,9-TeCDD				―	―
	2,3,7,8-TeCDD				1	
	TeCDDs				―	―
	1,2,3,7,8-PeCDD				1	
	PeCDDs				―	―
	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	
	HxCDDs				―	―
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD				0.01	
	HpCDDs				―	―
	OCDD				0.0003	
	Total PCDDs		―	―	―	―
PCDFs	1,2,7,8-TeCDF				―	―
	2,3,7,8-TeCDF				0.1	
	TeCDFs				―	―
	1,2,3,7,8-PeCDF				0.03	
	2,3,4,7,8-PeCDF				0.3	
	PeCDFs				―	―
	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	
	HxCDFs				―	―
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF				0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF				0.01	
	HpCDFs				―	―
	OCDF				0.0003	
	Total PCDFs		―	―	―	
Total (PCDDs＋PCDFs)			―	―	―	
Co-PCBs	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	
	Total non-orthoPCBs		―	―	―	
	2',3,4,4',5-PeCB (#123)				0.00003	
	2,3',4,4',5-PeCB (#118)				0.00003	
	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)				0.00003	
	2,3,4,4',5-PeCB (#114)				0.00003	
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)				0.00003	
	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)				0.00003	
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)				0.00003	
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)				0.00003	
	Total mono-orthoPCBs		―	―	―	
	Total Co-PCBs		―	―	―	
Total (PCDDs＋PCDFs＋Co-PCBs)			―	―	―	

備考　1. 実測濃度欄の括弧付の数値は、定量下限未満で検出下限以上の濃度であることを示す。
2. 実測濃度欄の"< 検出下限"は、検出下限未満であることを示す。
3. 毒性等価係数は、WHO/IPCS（2006）の TEF を適用した。
4. 毒性等量は、検出下限以上の値はそのまま用い、検出下限未満の数値は検出下限の 1/2 の値を用いて算出したものである。

表 10　ダイオキシン類の毒性等価係数（TEF）

PCDDs 及び PCDFs 異性体	WHO-TEF (2006)	Co-PCBs 異性体	IUPAC No.	WHO-TEF (2006)
PCDDs		ノンオルト体		
2,3,7,8-TeCDD	1	3,4,4',5-TeCB	#81	0.0003
1,2,3,7,8-PeCDD	1	3,3',4,4'-TeCB	#77	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5-PeCB	#126	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	0.03
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01			
OCDD	0.0003			
PCDFs		モノオルト体		
2,3,7,8-TeCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB	#123	0.00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	2,3',4,4',5-PeCB	#118	0.00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB	#114	0.00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	0.00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	0.00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	0.00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	0.00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01			
OCDF	0.0003			
他の PCDDs 及び PCDFs	0	他の Co-PCBs		0

※この TEF は 2005 年に WHO/IPCS から提案され、2006 年に専門誌（Toxicological Sciences, Oxford Journal 社, Volume 93, Number 2）に掲載されたものを表す。

6 測定精度の管理

6.1 標準作業手順（SOP）

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

(1) 試料採取及び前処理用試薬類の準備、精製、保管及び取扱い方法。

(2) 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。

(3) 試料採取装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法。

(4) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順。

(5) 測定方法全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）。

6.2 測定データの信頼性の確保

測定値の信頼性を確保するためには、適切な精度管理を行う必要がある。精度管理の詳細について以下に記す。図 4 に精度管理の概要のフローを示す。

(1) 内標準物質の回収率

GC-MS分析の直前に回収率測定のためのシリンジスパイク用内標準物質を既知量添加し、これをもとに内標準法で使用したクリーンアップスパイク用内標準物質を定量し回収率を

求める。このクリーンアップスパイク用内標準物質の回収率が 50 %以上 120 %以下の範囲から外れるときは、その原因を取り除き、再度、抽出液からクリーンアップをやり直す、又は、必要な場合には再度、試料の採取を行う。

また、クリーンアップスパイク用内標準物質を基にサンプリングスパイク用内標準物質を定量し回収率を求める。このサンプリングスパイク用内標準物質の回収率が 70 %以上 130 %以下の範囲から外れるときは、その原因を取り除き、再度、試料の採取を行う。

(2) 検出下限及び定量下限の確認

検出下限及び定量下限については、以下の 4 種類について測定する。試料における検出下限及び定量下限は、表 1 の毒性等量の目標値を満たす必要がある。試料測定時の検出下限及び定量下限は、試料における検出下限及び定量下限を満たす必要がある。なお、検出下限以下の測定値は検出下限の 1/2 として毒性等量の計算が行われるため、これらの値の精度を低下させる。したがって、検出下限はできるだけ小さくして低濃度まで測定することが望ましい。

a) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質をそれぞれ TeCDDs、PeCDDs、TeCDFs 及び PeCDFs で 0.1 pg～0.5 pg、HxCDDs、HpCDDs、HxCDFs 及び HpCDFs で 0.2 pg～1.0 pg、OCDD 及び OCDF で 0.5 pg～2.5 pg 並びに Co-PCBs で 0.2 pg～1.0 pg を含む。）の検量線作成用標準液を GC-MS で測定し、各化合物を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。

ここで得られた装置の検出下限が、TeCDDs、PeCDDs、TeCDFs 又は PeCDFs で 0.1 pg、HxCDDs、HpCDDs、HxCDFs 又は HpCDFs で 0.2 pg、OCDD 又は OCDF で 0.5 pg 若しくは Co-PCBs で 0.2 pg より大きいときには、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、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。

b) 測定方法の検出下限及び定量下限

試料測定に用いるのと同量のろ紙及びポリウレタンフォームからの抽出液に、GC-MS への注入量が装置の定量下限と同じ量になるように標準物質を添加し、クリーンアップ後、GC-MS 測定を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作や測定条件によって変動するため、

ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作や測定条件を変更した時には必ず確認する。

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。得られた試料における検出下限及び定量下限は、表 1 の毒性等量の目標値を満たすようにする。

d) 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、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs 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及び定量下限を推定し、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及び定量下限以下でなければならない。

その値が試料における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、その原因を取り除いて再測定する。

(3) 操作ブランク試験（注 24）

操作ブランク試験は、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。試料測定用と同一ロットの石英繊維ろ紙、ポリウレタンフォーム及び試薬類を用意し、5.4 から 5.9 の操作を試料と同様に行う。

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（以下、操作ブランク値という。）が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

なお、操作ブランク値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、操作ブランク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内で前処理操作などを行うことが望ましい。

a) 新しい試薬や機器を使用するとき、修理した機器を使用するときなどの前処理操作に大きな変更があった場合。

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。

（注24）極微量の PCBs が環境中、分析室内雰囲気、試薬・器具類等に存在する。極微量の Co-PCBs 測定に際し、バックグランドレベルで存在する PCBs 製品由来の一部の Co-PCBs（特に 2,3',4,4',5-PeCB（#118）、2,3,3',4,4'-PeCB（#105）、3,3',4,4'-TeCB（#77））が測定結果に

影響することがある。試薬、器具・装置、採取試料の汚染の防止及び除去にかかる厳密な管理が必要である。汚染の除去が困難な場合には、ブランクレベルを確実に評価し、管理することが重要である。

(4) トラベルブランク試験（注 24）

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から採取試料の運搬までの汚染の有無を確認するためのものである。トラベルブランク確認用に、試料採取用と同一ロットの石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを入れた試料容器を用意し、試料採取用と同様にトラベルブランク確認用の試料容器についても開封を行う。また、試料の分析に関する工程（5.4 から 5.9 の操作）についても、試料採取用と同様に行う。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、そのデータが提示できるようにしておく（注 25）。

トラベルブランク試験を行う場合には、少なくとも 3 試料以上行い（注 26）、その結果の平均値（e）を求めて、次のように測定値の補正を行う。

a) トラベルブランク試験の結果の平均値（e）（以下、トラベルブランク値という。）が操作ブランク値（a）と同等とみなせる（e≒a）ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。

b) トラベルブランク値（e）が操作ブランク値（a）より大きい（e＞a）場合には、次のようにする。

① トラベルブランク値（e）が、試料の測定値（d）以下であり（d≧e）、測定値（d）からトラベルブランク値（e）を差し引いた値がトラベルブランク試験結果の標準偏差の 10 倍から算出した濃度値（f）以上（d-e≧f）の場合には、測定値（d）からトラベルブランク値（e）を差し引いて濃度を計算する。

② 測定値（d）からトラベルブランク値（e）を差し引いた値がトラベルブランク試験結果の標準偏差の 10 倍から算出した濃度値（f）より小さい（d-e＜f）、又はトラベルブランク値（e）が試料の測定値（d）より大きい（e＞d）場合には、測定値の信頼性に問題があるため、通常、欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度、試料の採取を行う。

（注25）例えば、トラベルブランク試験の実施方法は、調査地域が一度に 10 地点以上の場合、1 地点に 1 試料のトラベルブランク試験を実施し、3 地点以上年 1 回以上実施する。調査地域が一度に 10 地点未満の場合、又は、総試料数が 1 年間に 10 未満の場合、少なくとも 1 地点において 3 試料以上のトラベルブランク試験を年 1 回以上実施する。

（注26）トラベルブランク値の測定は、少なくとも 3 試料行うこととしているが、この 3 試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって、測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(5) 二重測定

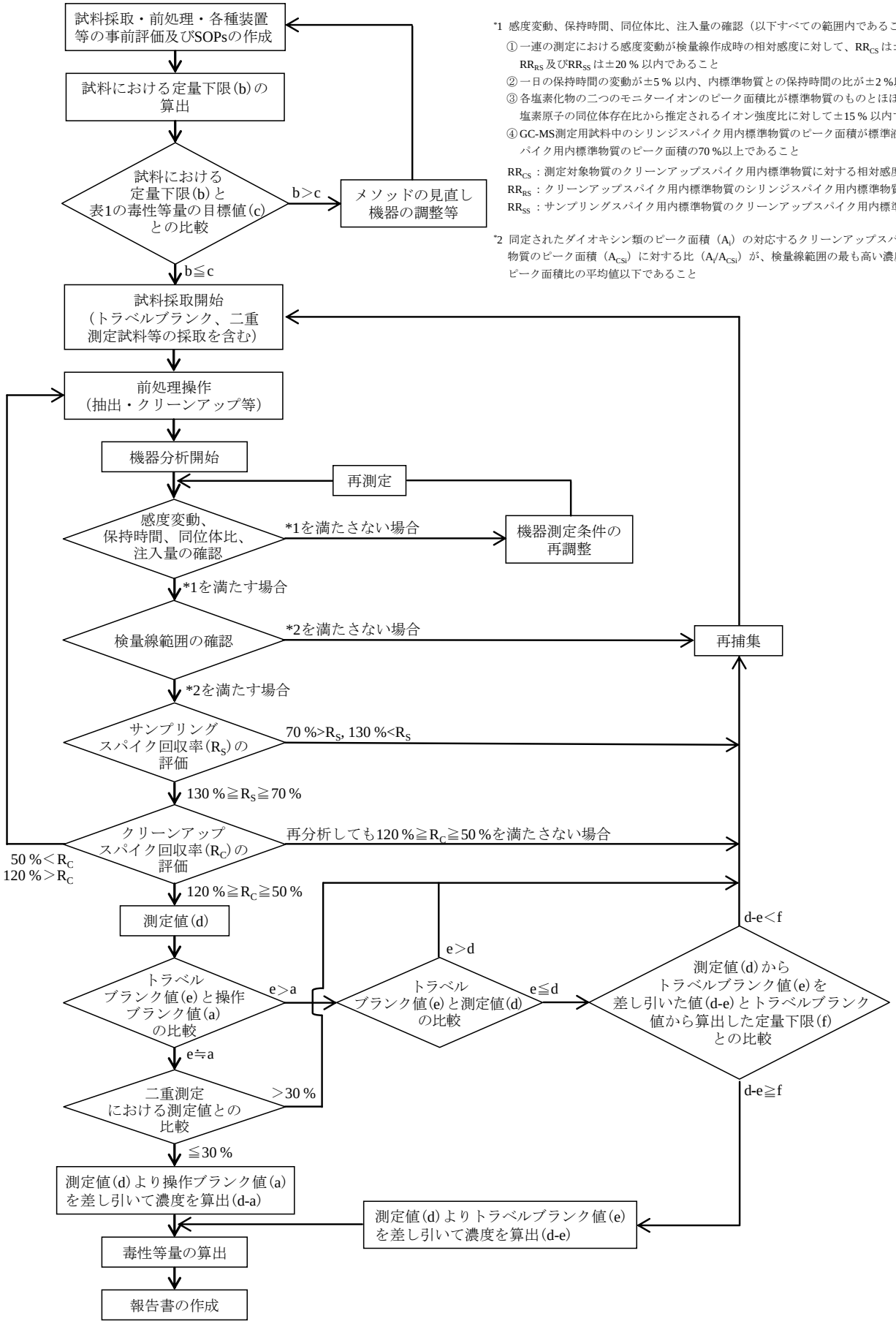
二重測定用として、同一の大気試料を同時に 2 台の装置で採取する。この採取は、可能であれば、一連の試料採取において試料数の 10 %程度の頻度で行い、2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs で定量下限以上検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の±30 %以内であることを確認する。

この判定基準を満たさない場合は、測定試料があれば前処理を含めて再測定を行い判定する。再測定の結果が判定基準値以内であればその値を使用する。しかし、再測定でも判定基準値を超過した場合は試料採取に問題があるので、原則として欠測扱いとし、その原因を究明し、改善した後、再度併行採取を行う。

大気試料の採取の操作について十分な検討がなされ、信頼性を十分確保できていることが確認できれば、上記の頻度で二重測定用の採取を行わなくてもよいが、大気試料の採取における信頼性について、必要時にそのデータが提示できるようにしておく。

(6) 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比較することによって得られるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保障された標準物質を用いる必要がある。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保管し、厳重な管理下で保管する。



*1 感度変動、保持時間、同位体比、注入量の確認（以下すべての範囲内であること）

①一連の測定における感度変動が検量線作成時の相対感度に対して、RR_{CS} は±10 % 以内、RR_{RS} 及びRR_{SS} は±20 % 以内であること

②一日の保持時間の変動が±5 % 以内、内標準物質との保持時間の比が±2 %以内であること

③各塩素化物の二つのモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものとほぼ同じであり、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±15 % 以内であること

④GC-MS測定用試料中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積が標準液中のシリンジスパイク用内標準物質のピーク面積の70 %以上であること

RR_{CS}：測定対象物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度

RR_{RS}：クリーンアップスパイク用内標準物質のシリンジスパイク用内標準物質に対する相対感度

RR_{SS}：サンプリングスパイク用内標準物質のクリーンアップスパイク用内標準物質に対する相対感度

*2 同定されたダイオキシン類のピーク面積（A_l）の対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積（A_{CSi}）に対する比（A_l/A_{CSi}）が、検量線範囲の最も高い濃度比におけるピーク面積比の平均値以下であること

図 4　精度管理の概要

6.3 測定操作における留意事項

(1) 試料採取

a) 試料採取用機材の準備と保管

使用する石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームは、それぞれ十分にブランク値を低減してから使用する。特に保管においては汚染等が無いよう密閉して保管する。

b) 流量計

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

c) 試料採取装置と試料の保管・運搬

各試料採取装置に使用する器具・部品等からの汚染を十分に低減する。採取装置は気密性を点検し、漏れが無いことを確認する。試料捕集部は遮光する。採取後の試料の保管は汚染や漏洩を防ぐために密閉して保管する。また、試料の保管・運搬時も遮光する。また、器具の組み立てにはグリースを使用してはならない。

d) 試料の代表性の確保

試料採取においては、目的とする試料に対して代表試料の採取が適切に行われるものでなければならない。

(2) 前処理操作

a) 前処理操作の信頼性の確保

前処理終了後、測定用試料に着色が無く、不溶性成分が目視で確認できない状態まで十分にクリーンアップを行い、ピーク分離能の低下や装置の感度変動等による精度の低下、校正用標準試料による正確な調整に対する妨害等を未然に防ぐ。

b) 試料からの抽出

① ろ紙あるいはポリウレタンフォームが非常に湿っている場合には、抽出効率が悪くなる恐れがあるので、十分に風乾する、ソックスレー・ディーンスターク形抽出器を使う、アセトンで水分除去、といった方法により水分の影響を除去して、抽出を行う。

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、ソックスレー抽出などで光が長時間当たる場合には遮光して行う。

c) 硫酸処理

抽出液の着色が完全に無くなることを確認する。

d) カラムクロマトグラフ操作の溶出条件

5.5におけるカラムクロマトグラフ操作において、分画条件は使用する充填剤の種類や活性度、あるいは溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ飛灰の抽出液のように全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って、溶出位置を確認しておく。分画試験は、少なくとも充填剤のロットごとに行う。

アルミナの活性は、製造ロット又は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では、ダイオキシン類の場合、1,3,6,8-TeCDD、1,3,6,8-TeCDF などが第 1 画分に溶出する。また、OCDD、OCDF などがジクロロメタン（体積分率 50 %）を含むヘキサン溶液の規定量では溶出しないことがあり、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、あらかじめ飛灰の抽出液のように全てのダイオキシン類を含む試料液を用いて分画試験を行って、溶出位置を確認しておく。

(3) 同定及び定量

a) GC-MS

使用する分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる干渉の有無、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 に校正用標準試料を導入し、MS の質量校正用プログラム等によりマスパターン及び分解能（10,000 以上、10 %Valley）等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的な確認を行う。この際、調整結果を記録して保管する。

② GC の調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリヤーガス流量等の条件を設定し、応答が安定していること、各塩素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。ただし、キャピラリーカラムを 300 mm 程度切断（両端又は片端）することにより測定対象成分と他成分との分離に問題がなくなれば交換しなくてもよい。

③ GC-MS 装置の操作条件

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は 5 秒～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 SIM 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イオンの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討したうえ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。

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 とのインターフェース及びイオン化室内の汚れは、感度、分解能及び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 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の内標準物質に対する相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度（RR_{CS}、RR_{RS} 及び RR_{SS}）に対して、RR_{CS} については±10 %以内、RR_{RS} 及び RR_{SS} では±20 %以内であれば求めた相対感度を用いて測定を行う。これを超えて相対感度が変動する場合は、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、分離カラムの劣化などによって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、内標準物質との保持時間の比が±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、測定を初めて開始するときに作成する。その後は、標準液の更新、分析条件の変更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する。

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、装置の稼動状況などによって異なってくるので、感度変動など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。

(4) 異常値の取扱い

測定機器の感度の変動が大きい場合、トラベルブランク値が大きく試料の汚染の問題がある場合、二重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、再度試料の採取を行うこと等を示した。このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、調査結果全体の評価に影響を及ぼすことになるため、事前の確認を十分に行う等、異常値を出さないように注意する。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。

6.4 精度管理に関する記録保管・報告

(1) 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

a) 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作。

b) 容器、捕集用ろ紙、ポリウレタンフォーム等の準備、取扱い及び保管の状況。

c) 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）。
温度、湿度、風向風速等調査地点に関する詳細な各種情報。

d) 試料採取条件。
採取流量、採取時間、採取空気量。

e) 分析装置の校正及び操作。

f) 測定値を得るまでの各種の数値。

(2) 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、必要な場合、データとともに報告する。

a) 流量計のトレーサビリティ、校正の記録

b) GC-MS の日常的点検、調整の記録（装置の校正など）

c) 測定機器の測定条件の設定及び結果

d) 標準物質などの製造業者及びトレーサビリティ

e) 検出下限及び定量下限の測定結果

f) 操作ブランク試験、トラベルブランク試験及び二重測定の結果

g) 試料採取、前処理操作などの回収試験の検証結果

h) 測定機器の感度の変動

i) 測定操作の記録（試料採取から前処理及び測定までに関する記録）

6.5 特定の前処理方法を採用するための評価（妥当性評価）について

本マニュアルには記載されていないが、本マニュアルに示した前処理方法と同等の性能を有する他の方法を活用する場合には、その妥当性評価を実施したうえで活用すること。

以下に妥当性評価を行うための確認試験方法の事例を整理しておく。

(1) 抽出方法について（洗浄方法も含む）

同一地点において採取された環境大気の実試料（注 27）を本文記載方法と適用しようとする新規の方法により測定する。2,3,7,8-位塩素置換異性体及び Co-PCBs で定量下限以上検出された化合物の測定結果において、両方の測定結果の平均値を求め、適用しようとする新規の方法を用いた測定結果が平均値の±15 %にあることを確認する。判定には、少なくとも独立した 3 つ以上のデータを用いる。

（注27）確認には、多くの異性体が検出される試料を用いること。

(2) ソックスレー抽出における還流回数について（100 回転程度を満たさない場合）

環境大気の実試料（注 27）を採取後、石英繊維ろ紙やポリウレタンフォームを当該条件（抽出時間は 16 時間以上とする）にて抽出を行い、1 回目の抽出液とする。さらに同様の条件により再度抽出を行い、2 回目の抽出液とする。各抽出液にクリーンアップスパイク用内標準物質を添加し、それぞれについて PCDDs、PCDFs 及び Co-PCBs を測定し、定量下限以上検出された化合物の測定結果において、2 回目の抽出液の測定値が 1 回目及び 2 回目の測定値の合計の 10 %以下であることを確認する。

(3) クリーンアップ法について

適用する試料媒体について、5 以上の採取地点の異なる試料を用いて、それぞれ 5 回以上の測定を繰り返し、計 25 点以上のデータを用いて以下の①～③について確認する。

① 対象とするダイオキシン類の回収率が 90 %以上である。

② 本マニュアルにおいて規定されている精製操作で得られた試料液と適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液とを、四重極形などの低分解能のガスクロマトグラフ質量分析計を用いて 5.7（1）a）の GC の条件で測定質量数が 50～450 の範囲の全イオン検出法により測定し、得られたそれぞれのクロマトグラムを比較して精製効果に差がないか、又は本マニュアルの精製操作と同等の効果が得られることを確認する。

③ 適用しようとする新規の操作方法により得られた試料液について 5.7（2）によって測定を行い、測定対象成分によるピークの出現する付近において校正用標準試料のモニターイオンの応答に変動がないことを確認する。

7 安全管理

ダイオキシン類は非常に有害であるので、全てその取扱いは下記に示す分析室を有する管理区域内で行い、吸引や直接皮膚への接触を避け、かつ前処理室や分析室の換気及び廃液や廃棄物の管理は十分に行う。ダイオキシン類の分析だけでなく、分析に使用する薬品、溶媒等は吸引や飲み込みにより分析者の健康を損なうものがあるので、取扱いは慎重に行う。

7.1 施設（分析室）

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

7.2 分析室等の立ち入り規制

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

7.3 換気システム

分析室の換気は、排気装置やドラフトチャンバー等により行い、排気された空気は活性炭フィルタ等の処理装置により処理した後、排出する。分析室からの排水は、活性炭処理槽等を通して有害物質を除去した後、排出する。

7.4 分析室内での業務について

分析室内では専用の実験衣を着用し、作業中は手袋や安全眼鏡等を用いる。

7.5 標準物質の取扱い

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

7.6 試料の取扱い

分析用試料は密封して保管し、濃縮した抽出液は密閉できる容器に入れて冷蔵保管する。不要になった試料液は、適切に処分する。

7.7 分析中の事故の場合

環境試料中のダイオキシン類の分析は、取扱量が微量であることから、特段危険が高いとは考えられないが、分析中の事故等の場合は、分析室を使用する者に連絡するとともに、以下に示す対処を行う。

(1) ダイオキシン類を含む抽出液等を分析中に浴びる等の皮膚接触が起きた時は、直ちに接触部位を石鹸で洗う。

(2) 分析室内でこぼし事故があった場合は、汚染した部位を、水で湿らせた紙タオルで拭き、ついでその部位をアルコール又はトルエン等の有機溶媒で拭き取る。

7.8 廃棄物の保管処分等

有害化学物質測定に伴い発生する廃棄物は、安全の確認されているものを除いて管理区域外に持ち出さない。有害固形廃棄物（手袋、マスク、紙タオル、活性炭フィルタ等）及び有害液体廃棄物(廃溶剤や真空ポンプの廃オイル等)は専用密閉容器等で適切に保管し、処分する。

7.9 作業記録

(1) 分析室立入者の記録

(2) 分析従事者の作業時間等の作業日報への記録

(3) 標準液について物質名、数量、濃度、入手先、供与先及び使用状況の記録

(4) 廃棄物の保管状況や処理状況の記録

(5) その他必要と考えられる事項の記録

7.10 健康診断

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

令和 3 年度ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル改訂検討会　委員名簿

（五十音順、敬称略）

	氏名	所属
	石井　善昭	株式会社環境管理センター　技術センター長
	岩切　良次	環境省　環境調査研修所　教官
	大髙　広明	独立行政法人　製品評価技術基盤機構 認定センター　計量認定課長
	大塚　宜寿	埼玉県環境科学国際センター　研究推進室 化学物質・環境放射能担当担当部長
	先山　孝則	大阪市立環境科学研究センター　研究主幹
	櫻井　健郎	国立研究開発法人　国立環境研究所 環境リスク・健康領域　リスク管理戦略研究室長
	髙菅　卓三	株式会社島津テクノリサーチ　常務執行役員　技術担当
	高橋　厚	いであ株式会社　環境創造研究所 環境化学部　グループ長
◎	橋本　俊次	国立研究開発法人　国立環境研究所 環境リスク・健康領域　計測化学研究室長

◎：検討会座長