

## 第3編

### 排出ガス中のPOPs

(ポリ塩素化ビフェニル、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ポリ塩化ナフタレン、ヘキサクロロブタジエン)

### 測定方法マニュアル

第1章 測定方法の総論	1
第1節 測定方法の概要	1
1 測定対象物質	1
2 用語の定義と参照資料	1
3 試料採取方法の分類と適用	4
4 分析方法の分類と適用	5
5 表示方法	6
6 測定方法の精度管理の概要	10
第2節 分析精度の管理	11
1 事前評価	11
2 標準作業手順（SOPs）	11
3 器具、装置の性能の評価と維持管理	11
4 測定の信頼性の評価	13
5 測定操作の記録	19
6 精度管理に関する報告	19

## 第1章 測定方法の総論

### はじめに

本マニュアルは、残留性有機汚染物質（「以下 POPs」という）に関するストックホルム条約において非意図的生成物とされている POPs のうち、ポリ塩素化ビフェニル（以下「PCBs」という）、ヘキサクロロベンゼン（以下「HxCBz」という）、ペンタクロロベンゼン（以下「PeCBz」という）、ポリ塩化ナフタレン（以下「PCNs」という）、ヘキサクロロブタジエン（以下「HCBd」という）についての標準的測定方法である。ここに示す方法は、類似する媒体及び物質についてこれまでに開発されている測定方法を基に検討し、検証試験によってその基本的性能を確認した測定方法である。

今後本マニュアルに示されている測定方法以外の測定方法で、検証試験の結果本マニュアルと同等又は以上の性能を有すると認められるものについては、必要に応じて本マニュアルに追加することとする。

### 第1節 測定方法の概要

第2章に示す POPs の測定方法は、排出ガス中の POPs を、円筒ろ紙などによる“ろ過捕集”、吸収瓶（インピンジャー）による“吸収捕集”や吸着剤カラムによる“吸着捕集”で捕集し、捕集部から抽出後、クリーンアップして、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型高分解能質量分析計（HRMS）を用いる GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。

第3章に示す HCBd の測定方法は、第1節の「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」は、第2章に示す POPs の測定方法と同様の方法である。第2節に示す「固相捕集法」は、排出ガス中の HCBd を、固相吸着剤（スチレンジビニルベンゼン共重合体等）を充填した捕集カートリッジによる吸着捕集で捕集し、捕集された HCBd をジクロロメタン等で溶出した後、GC-HRMS 法により分離・定量する方法である。機器測定以降の操作（5 機器測定、6 検出下限値、定量下限値の測定、7 結果の報告）の部分については、共通である。

#### 1. 測定対象物質

本マニュアルでは、排出ガス試料中の PCBs、HxCBz、PeCBz、PCNs、HCBd を測定対象物質としている。

#### 2. 用語の定義と参照資料

##### (1) 用語の定義

本測定方法を利用するに当たって使用されている用語の定義を示す。

**POPs** : 残留性有機汚染物質 Persistent Organic Pollutants ここでは PCBs、HxCBz、PeCBz を指す。

**PCBs** : ポリ塩素化ビフェニル Polychlorinated biphenyls

**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 (Isomer 又は Congener)

**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 (Homologue)

**MoCBs** : 一塩素化ビフェニル Monochlorobiphenyls (モノクロロビフェニル)

**DiCBs** : 二塩素化ビフェニル Dichlorobiphenyls (ジクロロビフェニル)

**TrCBs** : 三塩素化ビフェニル Trichlorobiphenyls (トリクロロビフェニル)

**TeCBs** : 四塩素化ビフェニル Tetrachlorobiphenyls (テトラクロロビフェニル)

**PeCBs** : 五塩素化ビフェニル Pentachlorobiphenyls (ペンタクロロビフェニル)

**HxCBs** : 六塩素化ビフェニル Hexachlorobiphenyls (ヘキサクロロビフェニル)

**HpCBs** : 七塩素化ビフェニル Heptachlorobiphenyls (ヘプタクロロビフェニル)

**OcCBs** : 八塩素化ビフェニル Octachlorobiphenyls (オクタクロロビフェニル)

**NoCBs** : 九塩素化ビフェニル Nonachlorobiphenyls (ノナクロロビフェニル)

**DeCB** : 十塩素化ビフェニル Decachlorobiphenyl (デカクロロビフェニル)

**ダイオキシン様 PCBs (DL-PCBs)** ポリ塩素化ビフェニル (PCBs) のうち、オルト位 (2, 2', 6 及び 6') に置換塩素をもたない化合物 (ノンオルト体) 及びオルト位に置換塩素が 1 個ある化合物 (モノオルト体) の中で次に示すもの。コプラナーPCBs と呼ばれる。

#### 1) ノンオルト体

3, 4, 4', 5'-テトラクロロビフェニル [3, 4, 4', 5'-TeCB (IUPAC\* No.81)]

注\* International Union of Pure and Applied Chemistry の略。

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

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)]

#### 2) モノオルト体

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)]

**Indicator PCBs** : PCB 工業製品の指標異性体として、EU 諸国等で測定対象とされている異性体で次に示す 7 種。

2, 4, 4'-トリクロロビフェニル [2, 4, 4'-TrCB (IUPAC No.28)]

2, 2', 5, 5'-テトラクロロビフェニル [2, 2', 5, 5'-TeCB (IUPAC No.52)]

2, 2', 4, 5, 5'-ペンタクロロビフェニル [2, 2', 4, 5, 5'-PeCB (IUPAC No.101)]

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, 2', 3, 4, 4', 5'-ヘキサクロロビフェニル [2, 2', 3, 4, 4', 5'-HxCB (IUPAC No.138)]

2, 2', 4, 4', 5, 5'-ヘキサクロロビフェニル [2, 2', 4, 4', 5, 5'-HxCB (IUPAC No.153)]

2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-ヘプタクロロビフェニル [2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-HpCB (IUPAC No.180)]

- HxCBz** : ヘキサクロロベンゼン Hexachlorobenzene  
**PeCBz** : ペンタクロロベンゼン Pentachlorobenzene  
**HCBD** : ヘキサクロロブタジエン Hexachlobutadiene  
**TEF** : 2,3,7,8-TeCDD 毒性等価係数 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor)  
**TEQ** : 2,3,7,8-TeCDD 毒性当量 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity)。等量と書かれる場合もある。  
**PCNs** : ポリ塩化ナフタレン Polychlorinated naphthalenes  
**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 (Isomer 又は Congener)  
**同族体** : 基本骨格が同じで、塩素の置換数だけを異にする一群の化合物 (Homologue)  
**MoCNs** : 一塩素化ナフタレン Monochloronaphthalenes (モノクロロナフタレン)  
**DiCNs** : 二塩素化ナフタレン Dichloronaphthalenes (ジクロロナフタレン)  
**TrCNs** : 三塩素化ナフタレン Trichloronaphthalenes (トリクロロナフタレン)  
**TeCNs** : 四塩素化ナフタレン Tetrachloronaphthalenes (テトラクロロナフタレン)  
**PeCNs** : 五塩素化ナフタレン Pentachloronaphthalenes (ペンタクロロナフタレン)  
**HxCNs** : 六塩素化ナフタレン Hexachloronaphthalenes (ヘキサクロロナフタレン)  
**HpCNs** : 七塩素化ナフタレン Heptachloronaphthalenes (ヘプタクロロナフタレン)  
**OcCN** : 八塩素化ナフタレン Octachloronaphthalene (オクタクロロナフタレン)

**装置の検出下限** : 測定に使用する GC-HRMS で検出できる最小量

**測定方法の検出下限** : 前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において検出できる最小量

**装置の定量下限** : 測定に使用する GC-HRMS で定量が可能な最小量

**測定方法の定量下限** : 前処理から GC-HRMS による測定までの一連の操作において定量が可能な最小量

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

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

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

**GC-HRMS** : ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析法又はガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計

**SIM** : 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)。機器によっては SIR (Selected Ion Recording)、あるいは SID (Selected Ion Detection) という呼称が用いられることがある。

**SOP** : 標準作業手順 (Standard Operation Procedure)

**µg** : マイクログラム (100 万分の 1g ;  $10^{-6}$  g) (microgram)

**ng** : ナノグラム (10 億分の 1g ;  $10^{-9}$  g) (nanogram)

**pg** : ピコグラム (1 兆分の 1g ;  $10^{-12}$  g) (picogram)

**RRF** : 相対感度係数 (Relative Response Factor)

## (2) 参照資料

(1)に示した以外で、このマニュアルに定めのない事項、測定装置等の構成及び測定方法の原理等については、次の規格等による。

- JIS K 0050 (化学分析方法通則)
- JIS K 0095 (排出ガス試料採取方法)
- JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)
- JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則)
- JIS K 0211 (分析化学用語 (基礎部門))
- JIS K 0214 (分析化学用語 (ガスクロマトグラフィー部門))
- JIS K 0215 (分析化学用語 (分析機器部門))
- JIS Z 8401 (数値のまるめ方)
- JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則)
- JIS Z 8808 (排出ガス中のダスト濃度の測定方法)
- JIS K 0311 (排出ガス中のダイオキシン類の測定方法)
- 平成4年厚生省告示第192号別表第二  
大気汚染物質測定法指針環境庁 (昭和62年)
- 学術用語集化学編 (文部省編)
- 分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)

本マニュアルに記載されている商品名等は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアルの検証試験に使用し、かつ、一般に入手できるものを例示したものであり、これを推奨するわけではない。同等の性能を持つ別のものを用いて良い。

## 3. 試料採取方法の分類と適用

### 3.1. 試料採取の基本的な考え方

第2章に示す POPs の試料採取は、排出ガス中の PCBs、HxCBz、PeCBz、PCNs をフィルタによるろ過捕集、吸収瓶による液体捕集及び吸着剤カラムによる吸着捕集で捕集する。

第3章に示す HCBd の試料採取は、「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」、「固相捕集法」の2種類を採用する。通常は「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」を用いる。この捕集法は、第2章と同様の捕集法となっており、他の POPs 等の捕集も同時に行うことが可能である。「固相捕集法」については、試料採取や前処理の操作が容易なため、「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」ではブランクが高くなる場合などに有用である。高温で水分が多く含まれる排出ガスや溶剤等が多量に含まれる排出ガス、ダスト濃度が高い排ガスについては、「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」と同等の結果が得られることが確認できていないため、確認した上で適用することとする。

一般に、連続運転の焼却炉などにおける排ガスの測定においては、「フィルタ/吸収液/捕集剤捕

集法」で、等速吸引で4時間の採取を基準とする。「固相捕集法」では、破過容量等も考慮して、使用するカートリッジの種類等に応じた適切な採取流量（通常2～5L/min）で1～4時間の採取を基準とする。

### 3.2. 様々な排出形態における試料採取

本マニュアルにおいては、各種排出形態における個々の事例における試料採取方法については踏み込まないが、排出ガス中の水分の多い場合や、高温の場合等個別の対応については、JIS K 0311（排出ガス中のダイオキシン類の測定方法）に準拠し、現地において、排出形態に応じ実状に合った採取方法を選択する。

なお、基本的には、試料採取器材はJIS K 0095（排出ガス試料採取方法）に記載されているものを用いることとする。

### 3.3. 排出ガス量の測定

排出ガス量は必要に応じ、原則としてJIS Z 8808（排出ガス中のダスト濃度の測定方法）に記載されている方法により測定する。

### 3.4. 試料採取方法

「フィルタ/吸収液/捕集剤捕集法」は、フィルタ（ろ紙）などによる「ろ過捕集」、吸収液（インピンジャー）による「吸収捕集」及び吸着剤カラムによる「吸着捕集」で試料を捕集する方法である。

「固相捕集法」はスチレンジビニルベンゼン共重合体等などの固相吸着剤を充填した捕集カートリッジによる「吸着捕集」で試料を捕集する方法である。

## 4. 分析方法の分類と適用

### 4.1. 前処理方法の基本的な考え方

採取した試料は、内標準物質を添加した（クリーンアップスパイク）後、ろ紙、吸収液、吸着剤などの形態ごとに抽出する。これらの抽出液を合わせた後、必要に応じて分取し、精製操作を行った後、試料をガスクロマトグラフ質量分析法によって測定する。

### 4.2. 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、キャピラリーカラムを用いるガスクロマトグラフ（GC）と二重収束型高分解能質量分析計（HRMS）を用いるGC-HRMS法によって行う。分解能は10 000以上が必要である。10 000以上の高分解能での測定を維持するため、質量校正用標準物質を測定用試料と同時にイオン源に導いて測定イオンに近い質量のイオンをモニタして質量の微小な変動を補正するロックマス方式による選択イオン検出法（SIM法）で検出し、保持時間及びイオン強度比から測定対象物質であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量

を行う。PCBsについては全209異性体を定量対象とする。209異性体を表1-1に示す。PCNsについては、全75異性体を定量対象とする。75異性体を表1-2に示す。

分析に当たっては、あらかじめ収集した発生源に関する情報や調査時の状況等、利用可能な情報に基づき、測定対象物質の分析条件を検討しておく必要がある。

本法の測定範囲は、試料採取量や前処理方法、装置、測定条件によって異なる。装置の検出下限は、変動はあるが0.2pg程度である。

## 5. 表示方法

### (1) 濃度の表示

PCBs濃度は一塩素化物から十塩素化物の各同族体濃度とその総和を表示する。各同族体濃度は、異性体濃度の総和で表示する。

異性体濃度は、表1-1に示す209異性体の中から、DL-PCBs異性体(12異性体)やIndicator PCBs異性体(7異性体)など、必要とする異性体の各濃度について表示する。

PCNs濃度は、原則として一塩素化物から八塩素化物の各同族体濃度とその総和を表示する。なお、PCNs濃度は目的に応じて二塩素化物からの各同族体濃度の総和も別途表示する(※POPs条約附属書C(非意図的生成による放出の削減)の対象とされているのは、二塩素化物から八塩素化物である。一塩素化物を測定対象とする場合は、揮発性が高いため、採取時や前処理時に注意が必要である。)

PCNsの異性体濃度は、原則として表1-2に示す75異性体の各濃度について表示する。

測定結果(濃度)は、定量下限値以上の値はそのまま記載し、定量下限値未満の値は定量下限値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、括弧付きにするなど)で記載する。検出下限値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する。



表 1-1 PCBs 209 異性体-1 (Mono~Penta)

IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer
MoCBs	1 2-Chlorobiphenyl	TcCBs	40 22'33'-Tetrachlorobiphenyl	PeCBs	82 22'33'4'-Pentachlorobiphenyl
	2 3-Chlorobiphenyl		41 22'34'-Tetrachlorobiphenyl		83 22'33'5'-Pentachlorobiphenyl
	3 4-Chlorobiphenyl		42 22'34'-Tetrachlorobiphenyl		84 22'33'6'-Pentachlorobiphenyl
DiCBs	4 22'-Dichlorobiphenyl		43 22'35'-Tetrachlorobiphenyl		85 22'344'-Pentachlorobiphenyl
	5 23'-Dichlorobiphenyl		44 22'35'-Tetrachlorobiphenyl		86 22'345'-Pentachlorobiphenyl
	6 23'-Dichlorobiphenyl		45 22'36'-Tetrachlorobiphenyl		87 22'345'-Pentachlorobiphenyl
	7 24'-Dichlorobiphenyl		46 22'36'-Tetrachlorobiphenyl		88 22'346'-Pentachlorobiphenyl
	8 24'-Dichlorobiphenyl		47 22'44'-Tetrachlorobiphenyl		89 22'346'-Pentachlorobiphenyl
	9 25'-Dichlorobiphenyl		48 22'45'-Tetrachlorobiphenyl		90 22'34'5'-Pentachlorobiphenyl
	10 26'-Dichlorobiphenyl		49 22'45'-Tetrachlorobiphenyl		91 22'34'6'-Pentachlorobiphenyl
	11 33'-Dichlorobiphenyl		50 22'46'-Tetrachlorobiphenyl		92 22'355'-Pentachlorobiphenyl
	12 34'-Dichlorobiphenyl		51 22'46'-Tetrachlorobiphenyl		93 22'356'-Pentachlorobiphenyl
	13 34'-Dichlorobiphenyl		52 22'55'-Tetrachlorobiphenyl※		94 22'356'-Pentachlorobiphenyl
	14 35'-Dichlorobiphenyl		53 22'56'-Tetrachlorobiphenyl		95 22'35'6'-Pentachlorobiphenyl
	15 44'-Dichlorobiphenyl		54 22'66'-Tetrachlorobiphenyl		96 22'366'-Pentachlorobiphenyl
TriCBs	16 22'3'-Trichlorobiphenyl		55 233'4'-Tetrachlorobiphenyl		97 22'3'45'-Pentachlorobiphenyl
	17 22'4'-Trichlorobiphenyl		56 233'4'-Tetrachlorobiphenyl		98 22'3'46'-Pentachlorobiphenyl
	18 22'5'-Trichlorobiphenyl		57 233'5'-Tetrachlorobiphenyl		99 22'44'5'-Pentachlorobiphenyl
	19 22'6'-Trichlorobiphenyl		58 233'5'-Tetrachlorobiphenyl		100 22'44'6'-Pentachlorobiphenyl
	20 233'-Trichlorobiphenyl		59 233'6'-Tetrachlorobiphenyl		101 22'455'-Pentachlorobiphenyl※
	21 234'-Trichlorobiphenyl		60 2344'-Tetrachlorobiphenyl		102 22'456'-Pentachlorobiphenyl
	22 234'-Trichlorobiphenyl		61 2345'-Tetrachlorobiphenyl		103 22'45'6'-Pentachlorobiphenyl
	23 235'-Trichlorobiphenyl		62 2346'-Tetrachlorobiphenyl		104 22'466'-Pentachlorobiphenyl
	24 236'-Trichlorobiphenyl		63 234'5'-Tetrachlorobiphenyl		105 233'44'-Pentachlorobiphenyl★★
	25 23'4'-Trichlorobiphenyl		64 234'6'-Tetrachlorobiphenyl		106 233'45'-Pentachlorobiphenyl
	26 23'5'-Trichlorobiphenyl		65 2356'-Tetrachlorobiphenyl		109 233'4'5'-Pentachlorobiphenyl
	27 23'6'-Trichlorobiphenyl		66 23'44'-Tetrachlorobiphenyl		107 233'45'-Pentachlorobiphenyl
	28 244'-Trichlorobiphenyl※		67 23'45'-Tetrachlorobiphenyl		108 233'46'-Pentachlorobiphenyl
	29 245'-Trichlorobiphenyl		68 23'45'-Tetrachlorobiphenyl		110 233'4'6'-Pentachlorobiphenyl
	30 246'-Trichlorobiphenyl		69 23'46'-Tetrachlorobiphenyl		111 233'55'-Pentachlorobiphenyl
	31 24'5'-Trichlorobiphenyl		70 23'4'5'-Tetrachlorobiphenyl		112 233'56'-Pentachlorobiphenyl
	32 24'6'-Trichlorobiphenyl		71 23'4'6'-Tetrachlorobiphenyl		113 233'5'6'-Pentachlorobiphenyl
	33 (23'4')2'34'-Trichlorobiphenyl		72 23'55'-Tetrachlorobiphenyl		114 2344'5'-Pentachlorobiphenyl★★
	34 (23'5')2'35'-Trichlorobiphenyl		73 23'5'6'-Tetrachlorobiphenyl		115 2344'6'-Pentachlorobiphenyl
	35 33'4'-Trichlorobiphenyl		74 244'5'-Tetrachlorobiphenyl		116 23456'-Pentachlorobiphenyl
	36 33'5'-Trichlorobiphenyl		75 244'6'-Tetrachlorobiphenyl		117 234'56'-Pentachlorobiphenyl
	37 344'-Trichlorobiphenyl		76 23'4'5'-Tetrachlorobiphenyl		118 23'44'5'-Pentachlorobiphenyl※★★
	38 345'-Trichlorobiphenyl		77 33'44'-Tetrachlorobiphenyl★		119 23'44'6'-Pentachlorobiphenyl
	39 34'5'-Trichlorobiphenyl		78 33'45'-Tetrachlorobiphenyl		120 23'455' -Pentachlorobiphenyl
	79 33'45'-Tetrachlorobiphenyl	121 23'45'6'-Pentachlorobiphenyl			
	80 33'55'-Tetrachlorobiphenyl	122 233'4'5'-Pentachlorobiphenyl			
	81 344'5'-Tetrachlorobiphenyl★	123 23'44'5'-Pentachlorobiphenyl★★			
		124 23'4'55'-Pentachlorobiphenyl			
		125 23'4'5'6'-Pentachlorobiphenyl			
		126 33'44'5'-Pentachlorobiphenyl★			
		127 33'455'-Pentachlorobiphenyl			

表 1-1 PCBs 209 異性体-2(Hexa~Deca)(続き)

IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer			
HxCBs	128	22'33'44'-Hexachlorobiphenyl	HpCBs	170	22'33'44'5'-Heptachlorobiphenyl	
	129	22'33'45'-Hexachlorobiphenyl		171	22'33'44'6'-Heptachlorobiphenyl	
	130	22'33'45'-Hexachlorobiphenyl		172	22'33'45'5'-Heptachlorobiphenyl	
	131	22'33'46'-Hexachlorobiphenyl		173	22'33'45'6'-Heptachlorobiphenyl	
	132	22'33'46'-Hexachlorobiphenyl		174	22'33'45'6'-Heptachlorobiphenyl	
	133	22'33'55'-Hexachlorobiphenyl		175	22'33'45'6'-Heptachlorobiphenyl	
	134	22'33'56'-Hexachlorobiphenyl		176	22'33'46'6'-Heptachlorobiphenyl	
	135	22'33'56'-Hexachlorobiphenyl		177	22'33'4'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	136	22'33'66'-Hexachlorobiphenyl		178	22'33'55'6'-Heptachlorobiphenyl	
	137	22'344'5'-Hexachlorobiphenyl		179	22'33'56'6'-Heptachlorobiphenyl	
	138	22'344'5'-Hexachlorobiphenyl※		180	22'344'5'5'-Heptachlorobiphenyl※	
	139	22'344'6'-Hexachlorobiphenyl		181	22'344'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	140	22'344'6'-Hexachlorobiphenyl		182	22'344'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	141	22'345'5'-Hexachlorobiphenyl		183	22'344'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	142	22'345'6'-Hexachlorobiphenyl		184	22'344'6'6'-Heptachlorobiphenyl	
	143	22'345'6'-Hexachlorobiphenyl		185	22'345'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	144	22'345'6'-Hexachlorobiphenyl		186	22'345'6'6'-Heptachlorobiphenyl	
	145	22'346'6'-Hexachlorobiphenyl		187	22'34'5'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	146	22'34'5'5'-Hexachlorobiphenyl		188	22'34'5'6'6'-Heptachlorobiphenyl	
	147	22'34'5'6'-Hexachlorobiphenyl		189	233'44'5'5'-Heptachlorobiphenyl★★	
	148	22'34'5'6'-Hexachlorobiphenyl		190	233'44'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	149	22'34'5'6'-Hexachlorobiphenyl		191	233'44'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	150	22'34'6'6'-Hexachlorobiphenyl		192	233'45'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	151	22'35'5'6'-Hexachlorobiphenyl		193	233'4'5'5'6'-Heptachlorobiphenyl	
	152	22'35'6'6'-Hexachlorobiphenyl		OcCBs	194	22'33'44'5'5'-Octachlorobiphenyl
	153	22'44'5'5'-Hexachlorobiphenyl※			195	22'33'44'5'6'-Octachlorobiphenyl
	154	22'44'5'6'-Hexachlorobiphenyl			196	22'33'44'5'6'-Octachlorobiphenyl
	155	22'44'6'6'-Hexachlorobiphenyl			197	22'33'44'6'6'-Octachlorobiphenyl
	156	233'44'5'-Hexachlorobiphenyl★★			198	22'33'45'5'6'-Octachlorobiphenyl
	157	233'44'5'-Hexachlorobiphenyl★★			199	22'33'45'5'6'-Octachlorobiphenyl
	158	233'44'6'-Hexachlorobiphenyl			200	22'33'45'6'6'-Octachlorobiphenyl
	159	233'45'5'-Hexachlorobiphenyl			201	22'33'45'6'6'-Octachlorobiphenyl
	160	233'45'6'-Hexachlorobiphenyl			202	22'33'5'5'6'6'-Octachlorobiphenyl
161	233'45'6'-Hexachlorobiphenyl	203	22'344'5'5'6'-Octachlorobiphenyl			
162	233'4'5'5'-Hexachlorobiphenyl	204	22'344'5'6'6'-Octachlorobiphenyl			
163	233'4'5'6'-Hexachlorobiphenyl	205	233'44'5'5'6'-Octachlorobiphenyl			
164	233'4'5'6'-Hexachlorobiphenyl	NoCBs	206		22'33'44'5'5'6'-Nonachlorobiphenyl	
165	233'5'5'6'-Hexachlorobiphenyl		207	22'33'44'5'6'6'-Nonachlorobiphenyl		
166	2344'5'6'-Hexachlorobiphenyl		208	22'33'45'5'6'6'-Nonachlorobiphenyl		
167	23'44'5'5'-Hexachlorobiphenyl★★	DeCB	209	22'33'44'5'5'6'6'-Decachlorobiphenyl		
168	23'44'5'6'-Hexachlorobiphenyl					
169	33'44'5'5'-Hexachlorobiphenyl★					

※：Indicator PCBs (PCB 工業製品の指標異性体として、EU 諸国等で測定対象とされている異性体)、★：ノンオルト体、★★：モノオルト体)

表 1-2 PCNs 75 異性体

IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer	IUPAC No.	Isomer
MoCNs	1° 1-chloronaphthalene	TECNs	27°* 1,2,3,4-tetrachloronaphthalene	PeCNs	49° 1,2,3,4,5-pentachloronaphthalene
	2°* 2-chloronaphthalene		28° 1,2,3,5-tetrachloronaphthalene		50° 1,2,3,4,6-pentachloronaphthalene
DiCNs	3° 1,2-dichloronaphthalene		29 1,2,3,6-tetrachloronaphthalene		51 1,2,3,5,6-pentachloronaphthalene
	4 1,3-dichloronaphthalene		30 1,2,3,7-tetrachloronaphthalene		52°* 1,2,3,5,7-pentachloronaphthalene
	5° 1,4-dichloronaphthalene		31° 1,2,3,8-tetrachloronaphthalene		53° 1,2,3,5,8-pentachloronaphthalene
	6°* 1,5-dichloronaphthalene		32 1,2,4,5-tetrachloronaphthalene		54° 1,2,3,6,7-pentachloronaphthalene
	7° 1,6-dichloronaphthalene		33 1,2,4,6-tetrachloronaphthalene		55 1,2,3,6,8-pentachloronaphthalene
	8 1,7-dichloronaphthalene		34 1,2,4,7-tetrachloronaphthalene		56 1,2,3,7,8-pentachloronaphthalene
	9° 1,8-dichloronaphthalene		35 1,2,4,8-tetrachloronaphthalene		57 1,2,4,5,6-pentachloronaphthalene
	10° 2,3-dichloronaphthalene		36° 1,2,5,6-tetrachloronaphthalene		58 1,2,4,5,7-pentachloronaphthalene
	11° 2,6-dichloronaphthalene		37 1,2,5,7-tetrachloronaphthalene		59° 1,2,4,5,8-pentachloronaphthalene
	12° 2,7-dichloronaphthalene		38 1,2,5,8-tetrachloronaphthalene		60° 1,2,4,6,7-pentachloronaphthalene
TriCNs	13° 1,2,3-trichloronaphthalene		39 1,2,6,7-tetrachloronaphthalene	HxCNs	61 1,2,4,6,8-pentachloronaphthalene
	14° 1,2,4-trichloronaphthalene		40 1,2,6,8-tetrachloronaphthalene		62 1,2,4,7,8-pentachloronaphthalene
	15 1,2,5-trichloronaphthalene		41 1,2,7,8-tetrachloronaphthalene		63° 1,2,3,4,5,6-hexachloronaphthalene
	16 1,2,6-trichloronaphthalene		42°* 1,3,5,7-tetrachloronaphthalene		64°* 1,2,3,4,5,7-hexachloronaphthalene
	17 1,2,7-trichloronaphthalene		43 1,3,5,8-tetrachloronaphthalene		65°* 1,2,3,4,5,8-hexachloronaphthalene
	18 1,2,8-trichloronaphthalene		44 1,3,6,7-tetrachloronaphthalene		66° 1,2,3,4,6,7-hexachloronaphthalene
	19 1,3,5-trichloronaphthalene		45 1,3,6,8-tetrachloronaphthalene		67°* 1,2,3,5,6,7-hexachloronaphthalene
	20 1,3,6-trichloronaphthalene		46° 1,4,5,8-tetrachloronaphthalene		68° 1,2,3,5,6,8-hexachloronaphthalene
	21 1,3,7-trichloronaphthalene		47 1,4,6,7-tetrachloronaphthalene		69° 1,2,3,5,7,8-hexachloronaphthalene
	22 1,3,8-trichloronaphthalene		48° 2,3,6,7-tetrachloronaphthalene		70° 1,2,3,6,7,8-hexachloronaphthalene
	23 1,4,5-trichloronaphthalene				71° 1,2,4,5,6,8-hexachloronaphthalene
	24° 1,4,6-trichloronaphthalene				72° 1,2,4,5,7,8-hexachloronaphthalene
	25 1,6,7-trichloronaphthalene			HpCNs	73°* 1,2,3,4,5,6,7-heptachloronaphthalene
	26 2,3,6-trichloronaphthalene				74° 1,2,3,4,5,6,8-heptachloronaphthalene
	20 1,3,6-trichloronaphthalene			OcCN	75°* 1,2,3,4,5,6,7,8-octachloronaphthalene

° ... native (市販されている標準品、平成 28 年 11 月時点)

\* ... <sup>13</sup>C- (MoCN は d-もあり) Isotope labelled (市販されている内標準品、平成 28 年 11 月時点)

## (2) 濃度の補正

酸素濃度による補正が必要な場合には、実測濃度を次の式により所定の酸素濃度に換算したものを濃度とする。

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

ここに、  
 $C$  : 酸素の濃度  $O_n$  における濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)  
 $O_n$  : 換算する酸素の濃度 (%)  
 $O_s$  : 排出ガス中の酸素の濃度 (%)  
 $C_s$  : 排出ガス中の実測濃度 (0°C、101.32kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

## (3) 毒性当量 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Quantity ; TEQ)

定量された DL-PCBs 濃度は、毒性等価係数 (2,3,7,8-TeCDD Toxicity Equivalency Factor ; TEF) を乗じて毒性当量 (ng-TEQ/m<sup>3</sup>(乾きガス量)) として表す。

DL-PCBs の TEF は、現在のところ表 1-3 の通りである。

表 1-3 DL-PCBs の毒性等価係数 (TEF)

	化合物	TEF (2006) *
DL-PCBs ノンオルト体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.000 3
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0.000 1
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.1
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.03
DL-PCBs モノオルト体	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.000 03
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.000 03
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0.000 03
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.000 03
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0.000 03
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.000 03
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	0.000 03
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0.000 03

注\*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, Volume93, Number2) に掲載されたものを表す。

## 6. 測定方法の精度管理の概要

本マニュアルでは、品質の保証の観点から測定値の信頼性を確保するため、必要な精度管理を行う。精度管理の詳細については次節で述べる。

## 第2節 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする POPs の測定分析は、低濃度の測定であるだけでなく、塩素置換異性体の多数の同族体を分離・定量するので、高感度な精度・確度が要求されるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。

特に第3章に示す HCBd を測定対象とする場合はバックグラウンドレベルで環境中や実験室内環境、吸着剤、試薬・器具類等に存在するため、その大気由来の汚染を極力排除し、ブランクの除去が困難な場合には、ブランクを確実に評価し、測定精度の管理を十分に行う必要がある。

なお、以下に示す 1 事前評価、2 標準作業手順 (SOPs)、3 器具、装置の性能の評価と維持管理及び 4 測定の信頼性の評価等に含まれている大部分の事項は、測定分析に先立ってその妥当性等について検証し、かつ、定期的(通常、毎日)に実施することが望まれる。

### 1. 事前評価

試験機関においては本マニュアルに示された測定方法を用いるにあたり、以下の項目について十分な結果が得られていることを確認し、標準作業手順(SOPs)を作成する。この確認作業は測定方法を新規に採用する場合、測定機器の交換時、測定者の変更等の体制が変わった時、その他定期的に行う必要がある。

- (1) 試料採取、前処理系からの汚染及び回収率
- (2) 操作ブランク値、トラベルブランク値
- (3) 検出下限値及び定量下限値
- (4) 試料の濃度範囲と定量可能範囲(検量線)の対応性
- (5) 吸着捕集での捕集効率と破過容量及び回収率
- (6) 再現性
- (7) 採取試料、ブランク試料の保存安定性

### 2. 標準作業手順(SOPs)

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に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とされる。

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

### 3. 器具、装置の性能の評価と維持管理

#### 3.1. 試料採取

試料採取に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認

められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり排除する必要がある。試料採取に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

### 3.1.1. 試料採取用器材の準備と保管

試料採取に使用する器材等は十分に洗浄し、あらかじめ汚染のないことを確認する。汚染のないことが確認された器材は、密栓するか、または密閉容器等に保管する。

### 3.1.2. 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取に当たっては、装置を組み立てた後、装置の漏れが無いことを確認する。

### 3.1.3. 試料の保管・運搬

試料採取後は、フィルタ、吸収液、吸着剤カラム、捕集カートリッジは遮光し、密栓し保管する。出来るだけ速やかに吸着剤等から溶媒で測定対象物質を抽出して分析することが望ましい。

### 3.1.4. 試料採取の信頼性の管理

試料採取の信頼性を確保するために、あらかじめ試料中の測定対象物質の試料採取容器等での保存性、回収率、水分の影響等について確認しておく必要がある。これらは、使用する試料採取容器等の材質や吸着剤が変わった場合は、必ず確認する必要がある。

試料採取容器等を再使用する場合は、汚染がないことを確認する。

## 3.2. 機器測定

機器測定に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり低減する必要がある。

測定に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

### 3.2.1. 標準物質

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求める。このため、測定値の信頼性を確保するには、濃度の保証された標準溶液を用いる必要がある。

### 3.2.2. 分析機器の調整

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調整する。この際、必要とされる感度、検量線の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる妨害の有無等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

また、カラム槽温度、注入口温度、検出器温度、キャリアーガス流量等の条件を設定し、検出器の応答が安定して直線性が確保されていること、測定対象物質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ること等を確認する。

## 4. 測定の信頼性の評価

POPs の測定は、低濃度の測定であるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。測定データの品質管理は、次による。

### 4.1. 測定データの信頼性の確保

#### 4.1.1. 内標準物質の回収率の確認

##### (1) サンプルングスパイク内標準物質の回収率

サンプルングスパイク内標準物質の回収率を確認し、各サンプルングスパイクの回収率が（原則として）70～130%の範囲内でない場合は、その原因を調査し、改善後、再度試料ガスの採取を行う。

##### (2) クリーンアップスパイク内標準物質の回収率

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（原則として）50～120%の範囲内（ただし MoCNs 及び HCBd については 30～120%の範囲内）でない場合には、再度抽出液からクリーンアップをやり直す。

#### 4.1.2. 検出下限及び定量下限の確認

##### (1) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度（各標準物質を 0.2～1.0pg を含む。）の検量線作成用標準液を GC-HRMS で測定し、測定対象物質を定量する。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、0.2pg 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-HRMS の状態など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-HRMS 及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

##### (2) 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の吸収液、吸着剤及びフィルタを抽出した抽出液に GC-HRMS への注用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、前処理、測定、同定及び定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、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、前処理操作及び測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

### (3) 試料ガスにおける検出下限及び定量下限

試料ガスにおける検出下限及び定量下限は、試料ガスの採取量などによって異なってくるため、測定方法の検出下限及び定量下限を用いて試料ごとに求める。

### (4) 試料測定時の検出下限の確認

実際の試料の測定において、測定対象物質の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅から、試料測定時の検出下限を推定し、その値から算出された試料ガスにおける濃度が試料ガスにおける検出下限以下でなければならない。

その値が試料ガスにおける検出下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、その原因を除いて再測定する。

#### 4.1.3. 空試験

空試験は、ろ過材、吸着剤、吸収液、前処理時に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験（以下「操作ブランク試験」という。）と、試料ガス採取及び試料の運搬における汚染を確認するための空試験（以下「トラベルブランク試験」という。）の2種類とする。

**備考** 試験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、空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内で前処理操作などを行うことが望ましい。

#### (1) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調製又はGC-HRMS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。試料採取用と同一ロットのろ過材、吸着剤及び吸収液を用意し、前処理及び測定の手続き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が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

- 1) 新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなどの前処理操作に大きな変更があった場合。
- 2) 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。

#### (2) トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料ガス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り、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、持ち運んだものについて、前処理及び同定・定量の操作を試料と同様に行う。

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。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

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、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。

- 1) 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。) が操作ブランク試験の結果 ( $a$ ) (以下、「操作ブランク値」という。) と同等 (等しいか、小さい) とみなせる ( $e \approx a$ ) ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。
- 2) 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。
  - 2.1) トラベルブランク値 ( $e$ ) が、試料の測定値 ( $d$ ) 以下であり ( $d \geq e$ )、測定値 ( $d$ ) 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 ( $d \geq f$ ) 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。
  - 2.2) 測定値 ( $d$ ) 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 ( $d < f$ )、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、再度試料ガスの採取を行う。

#### 4.1.4. 二重測定

二重測定用として、同一の試料ガスを同時に2台の装置で採取する。この採取は、可能であれば、10回の試料ガス採取につき1回程度の頻度で行い、測定対象物質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。

試料ガス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試料ガスの採取を行わなくてもよいが、試料ガス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。

#### 4.1.5. 標準物質

測定値の信頼性を確保するため、国家計量標準にトレーサブル又は国家計量標準機関が認めた標準物質を用いて計量機器を定期的に校正する。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て保管し、厳重な管理下で保管する。

### 4.2. 測定操作における留意事項

#### 4.2.1. 試料ガスの採取

試料ガスの採取においては、次の点に注意する。

##### (1) 試料ガス採取用機材の準備と保管

使用する円筒ろ紙、吸収液及び吸着剤は、十分に洗浄して空試験値のないものを用いる。特に

吸着剤は洗浄後から試料採取までの保管において、周辺空気からの汚染などがないように密閉して保管する。

#### (2) 試料ガスの採取装置

各試料ガスの採取装置に使用する器具及び部品などは洗浄し、器具などからの汚染を十分に低減する。試料ガスの採取に当たっては、採取装置の各部を固定し、気密性を点検し、装置の漏れがないことを確認する。測定対象物質が捕集されている部分は遮光する。

#### (3) ガスメータ

ガスメータの目盛は、試料ガス採取量の正確さに大きく影響することから、目盛の正確さについてトレーサビリティを取り、定期的に校正する。製造業者などに依頼すれば、トレーサビリティの取れた検査が可能であるため、定期的にガスメータを検査して目盛を校正しておく。

#### (4) 代表試料の採取

試料ガスの採取においては、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。一般に、連続運転の焼却炉などにおける排出ガスの測定においては、4時間の採取を基準とし、炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後に試料ガス採取を開始する。

間欠運転炉については、定常運転時の排出ガスが代表試料と考えられる場合は、炉の立上げ及び停止時を除いた定常運転時（炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後）に試料ガスを採取し、立上げ及び停止時が大きく影響すると考えられるような場合は、それらを含むように採取するなど、その運転状況に応じて試料ガスを採取する。

なお、このような試料ガスの採取に当たっては、温度、一酸化炭素の濃度などを連続測定するなどして試料ガスの採取開始から終了までの運転状態の変化を記録し、報告書に添付することが望ましい。

#### (5) 試料ガスの採取操作

試料ガスの採取操作においては、採取時におけるフィルタ捕集部での測定対象物質の二次生成及び損失がないこと、更に採取後の試料から測定対象物質が十分に回収できることが大切である。また、試料ガスの採取は、JIS Z 8808 に準じ、等速吸引しなければならない。そのための流量、温度、圧力、水分量、組成などを事前に測定し、等速吸引流量を計算して、適切な吸引ノズル（内径4mm以上）を取り付ける。

#### (6) 試料ガスの採取量

試料ガスの採取量は、次のような手順によって決定する。特に HCBd を測定対象とする場合はバックグラウンドレベルで環境中や実験室内環境、吸着剤、試薬・器具類等に存在するため、ブランクを加味して十分な採取量を確保する必要がある。

- 1) 測定の目的に応じた目標とする濃度を決定する。
- 2) 式(1)によって測定に必要な最小試料ガス量を算出する。

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

- ここに、
- V : 測定に必要な最小試料ガス量 (0 °C、101.32 kPa) (m<sup>3</sup>)
  - Q<sub>DL</sub> : 測定方法の検出下限 (pg) (ブランクを加味)
  - y : 測定用試料の液量 (μL)
  - x : GC-HRMS への注入量 (μL)
  - V<sub>E</sub> : 抽出液量 (mL)
  - V'<sub>E</sub> : 抽出液分取量 (mL)
  - C<sub>DL</sub> : 必要となる試料ガスにおける検出下限 (0°C、101.32 kPa) (ng/m<sup>3</sup>)

3) 算出された最小試料ガス量以上を試料ガス採取量とする。

#### (7) 試料の保管・運搬

採取後の試料の保管は周囲空気からの混入及び周囲への漏えいを防ぐために密閉して保管する。また、試料の保管及び運搬時も遮光する。

### 4.2.2. 前処理操作

前処理操作においては、次の点に注意する。

#### (1) 試料からの抽出

- 1) 液-液抽出においては、目的の溶媒層への抽出が十分に行われるように溶媒の選択及び抽出条件を確認する。
- 2) ソックスレー抽出においては、ソックスレー抽出を行うガラス繊維ろ紙は十分に乾いていることを確認する。
- 3) 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。
- 4) 揮発しやすい物質 (MoCN、DiCN、HCBd など) を測定対象とする場合は、損失を招かないように、抽出段階ではできるだけ濃縮を行わないことが望ましい。
- 5) HCBd を測定対象とする場合は、雰囲気からの汚染を受けやすい物質であるため、清浄な試薬、器具を用い抽出すると共に保存時には密栓を心がける。

#### (2) 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

- 1) 硫酸処理においては、抽出液の着色が完全でないことを確認する。
- 2) カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類及び活性度、又は溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ飛灰の抽出液、市販の PCN 工業製品 (Halowax) や標準品のように全化合物が含まれたものを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

#### (3) アルミナカラムクロマトグラフ操作

アルミナの極性は製造ロット及び開封後の保存状態若しくは保存期間によってかなり変化が認

められる。活性の低下したものでは、ノンオルト体 DL-PCBs の一部が前の画分に溶出することがある。また、あらかじめ飛灰の抽出液や標準品などを用いて分画試験を行って条件を確認しておく。

#### 4.2.3. 同定及び定量

同定及び定量においては、次の点に注意する。

##### (1) ガスクロマトグラフ質量分析計

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

##### 1) ガスクロマトグラフの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などの条件を設定し、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などを確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量など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 300mm 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。

##### 2) 質量分析計の調整

質量分析計に質量校正用標準物質（ペルフルオロケロセン；PFK など）を導入し、質量分析計の質量校正用プログラムなどによってマスパターン及び分解能（10 000 以上）などの校正を行うとともに、装置の感度などの基本的な確認を行う。この調整の結果を記録して保管する。

##### 3) ガスクロマトグラフ質量分析計の操作

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、5～10 秒程度であるが、一つのピークに対して十分な測定点を確保するため、クロマトグラムにおける単独成分ピークのもっとも幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が 7 点以上となるように選択イオン検出のサンプリングの周期を設定しなければならない。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので、十分に検討した上で設定する必要がある。

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

ガスクロマトグラフ質量分析計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、ガスクロマトグラフとのインタフェー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。

##### (2) 検量線の作成

検量線は、測定をはじめて開始するときに作成し、その後、標準液が更新されるとき、分析条件が変更されたときなど測定上の変更があった場合や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り異なってくるので、感度変動などの状況から3ヵ月というような一定の期間か一定の測定試料数で決めておく。

### (3) 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、測定対象物質の各異性体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に対して±10%以内にあることを確認し、この範囲を越えて変動した場合には、その原因を取り除き、検量線を再作成して試料の再測定を行う。

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

#### 4.2.4. 異常値、欠測値の取扱い

測定機器の感度の変動が大きい、空試験値が大きい、二重測定の結果が大きく異なるなどの場合には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再度試料の採取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、事前の確認などを十分に行い、異常値及び欠測値を出さないように注意しなければならない。また、異常値及び欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

## 5. 測定操作の記録

次の情報を記録し、整理、保管する。

- 1) 試料ガスの採取に使用する装置及び器具の調節、校正及び操作。
- 2) 容器、樹脂、吸収液、捕集用フィルタなどの準備、取扱い及び保管の状況。
- 3) 試料ガスの採取時の状況。  
採取方法、採取地点、採取日時、温度、水分量、静圧、流速、湿り及び乾きの流量、漏れ試験の結果、その他採取系の着色など。
- 4) 試料ガスの採取条件。  
吸引流量、採取時間、採取量、その他。
- 5) 測定装置の校正及び操作。
- 6) 前処理から測定に至るまでの操作の記録。
- 7) 測定値を得るまでの各種の数値。

## 6. 精度管理に関する報告

精度管理に関する次の情報を記録し、必要があればデータとともに報告する。

- 1) ガスメータのトレーサビリティ、校正の記録。

- 2) ガスクロマトグラフ質量分析計の日常的点検、調整の記録（装置の校正など）。
- 3) 測定機器の測定条件の設定と結果。
- 4) 標準物質などの製造業者及びトレーサビリティ。
- 5) 検出下限及び定量下限の測定結果。
- 6) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果。
- 7) 試料採取、前処理操作などの回収試験の検証結果。
- 8) 測定機器の感度の変動。
- 9) 測定操作の記録（試料採取から前処理及び測定に関する記録）。