

I 測定マニュアル

1 はじめに

水道原水及び浄水中のダイオキシン類の濃度は、通常低濃度であり、20～30L程度の試料容量を分析に供した場合、特に浄水の場合、現在の科学技術レベル（前処理技術や測定装置感度レベル）において、通常では検出下限値未満あるいは定量下限値未満の化合物を検出することが多い。また、検出下限値未満あるいは定量下限値未満の測定値を含む結果を利用して最大見積毒性当量を算出した場合、毒性当量を過大評価することも考えられる。

しかし、現在の所、検出下限値あるいは定量下限値を低くするためには試料水容量を大きくすることが唯一の手段である。そこで、大容量の試料を現場で採取・濃縮する方法により、水道原水及び浄水中のダイオキシン類の濃度を決定するための技術的内容をまとめた。水道水質に係るダイオキシン類は要検討項目に分類されており、平成11年9月に策定された水道原水および浄水中のダイオキシン類調査マニュアルが測定方法として示されていた。策定後、時間的に経過したことから、最近の科学的知見と技術の進歩に基づき、分析方法について見直しを行った。調査を行うに当たっては、本マニュアルに示す内容を参考に、最終的に得ようとする目的に応じて方法を策定することが望ましいが、他の科学的知見あるいは科学技術の進歩によって、本マニュアルに記載する以外の適当な方法が確認されれば、その方法を用いることは差し支えない。

2 用語の定義

本マニュアル中で記載する用語の定義を、次のように定める。

2.1 ダイオキシン類

ジベンゾーパラジオキシンとジベンゾフランで表される化合物の総称であるがここではこれに『2.3』で定義するダイオキシン様PCBsを含める。ジベンゾーパラジオキシンとジベンゾフランに関しては、本マニュアルではテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾーパラジオキシン及びテトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフランを示す。

2.2 ダイオキシン類 2,3,7,8-位塩素置換異性体

ダイオキシン類のうち、化学構造上2,3,7及び8で表記される位置全てに塩素が配位している化合物の総称。テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾーパラジオキシンで7化合物、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ及びオクタクロロジベンゾフランで10化合物、合計17化合物が存在する。

2.3 ダイオキシン様 (DL-) PCBs¹

ポリクロロビフェニル²で表される化合物であって、化学構造上2,2',6及び6'で表記されるオルト位³に配位する塩素数が2以下である化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物のうち、『表-1.定量する化合物の名称等 (p.32)』のDL-PCBsの欄に示す12種類の化合物を示す。コプラナー-PCBとも呼称される。

2.4 ノンオルトDL-PCBs

ポリクロロビフェニルで表される化合物であって、化学構造上2,2',6及び6'で表記されるオルト位に塩素が配位しない化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物のうち、『表-1.定量する化合物の名称等 (p.32)』の中でDL-PCBsのnon-orthoの欄に示す4種類の化合物を示す。

2.5 モノオルトDL-PCBs

¹ Dioxin-like(DL-)-PCBs

² polychlorobiphenyl または polychlorinatedbiphenyl

³ ortho-position

ポリクロロビフェニルで表される化合物であって、化学構造上 2,2', 6及び 6' で表記されるオルト位に塩素が1つ配位する化合物の総称。ただし、本マニュアルではこの化合物のうち、『表-1.定量する化合物の名称等 (p.32)』の中で DL-PCBs の mono-orthoの欄に示す8種類の化合物を示す。

2.6 異性体⁴

同一の化学式を持ち、塩素の置換位置が異なる化合物を指す。

2.7 同族体⁵

塩素の配位数が同じであって置換位置を異にする一群の化合物。

2.8 目標定量下限値

本マニュアルで提示する『目標とする定量する下限値』。分析化学的な見地における定量下限値とは関係ない。

2.9 定量下限値

分析化学的な見地における定量下限値。標準物質を測定したときのクロマトグラムピーク高さがS/N=10に相当⁶する標準物質濃度を装置 (GC-MS) の定量下限値とする。また、測定試料中の目的化合物クロマトグラムピーク高さがS/N=10に相当する標準物質濃度と採取試料量等⁷から計算した値を、測定分析方法の定量下限とする。

2.10 検出下限値⁸

分析化学的な見地における検出下限値。標準物質を測定したときのクロマトグラムピーク高さがS/N=3に相当する標準物質濃度を装置 (GC-MS) の検出下限値とする。また測定試料中の目的化合物クロマトグラムピーク高さがS/N=3に相当する標準物質濃度と採取試料量等から計算した値を、測定分析方法の検出下限とする。

3 略語の定義

本マニュアル中で記載する用語の定義を次のように定める。

3.1 PCDDs : ポリクロロジベンゾーパラージオキシン⁹

3.2 PCDFs : ポリクロロジベンゾフラン¹⁰

3.3 DL-PCBs : ダイオキシン様PCBs

3.4 non-ortho PCBs : ノンオルトPCBs

3.5 mono-ortho PCBs : モノオルトPCBs

3.6 TeCDDs : テトラクロロジベンゾーパラージオキシン¹¹または4塩化ジベンゾーパラージオキシン

3.7 PeCDDs : ペンタクロロジベンゾーパラージオキシン¹²または5塩化ジベンゾーパラージオキシン

⁴ isomer

⁵ congener または homologue

⁶ signal/noise. 検出器 (本マニュアルでは MS) によっては検出信号をスムージング等の方法で処理している場合がある。この場合、S/N を正確に求めることができないので注意すること。

⁷ 試料採取量の他に例えば抽出液を分割した場合等を考慮する。

⁸ GC-MS で検出できる低濃度の標準溶液を 5 回以上繰り返し測定し、その標準偏差の 3 倍を検出下限値、10 倍を定量下限値としても良い。注釈 6 に示すような装置の場合有効な手段である。測定するレベルは絶対量でおおよそ TeCDD, TeCDF, PeCDD, PeCDF で 0.1pg, HxCDD, HxCDF, HpCDD, HpCDF で 0.2pg, OCDD, OCDF で 0.5pg, DL-PCBs で 0.2pg 程度となる。

⁹ polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins

¹⁰ polychlorinated dibenzofurans

¹¹ tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins

¹² pentachlorodibenzo-*p*-dioxins

- 3.8 HxCDDs : ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン¹³または6塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.9 HpCDDs : ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン¹⁴または7塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.10 OCDD : オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン¹⁵または8塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.11 TeCDFs : テトラクロロジベンゾフラン¹⁶または4塩化ジベンゾフラン
- 3.12 PeCDFs : ペンタクロロジベンゾフラン¹⁷または5塩化ジベンゾフラン
- 3.13 HxCDFs : ヘキサクロロジベンゾフラン¹⁸または6塩化ジベンゾフラン
- 3.14 HpCDFs : ヘプタクロロジベンゾフラン¹⁹または7塩化ジベンゾフラン
- 3.15 OCDF : オクタクロロジベンゾフラン²⁰または8塩化ジベンゾフラン
- 3.16 TeCBs : テトラクロロビフェニル²¹または4塩化ビフェニル
- 3.17 PeCBs : ペンタクロロビフェニル²²または5塩化ビフェニル
- 3.18 HxCBs : ヘキサクロロビフェニル²³または6塩化ビフェニル
- 3.19 HpCBs : ヘプタクロロビフェニル²⁴または7塩化ビフェニル
- 3.20 1,3,6,8-TeCDD : 1,3,6,8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.21 1,3,7,9-TeCDD : 1,3,7,9-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.22 2,3,7,8-TeCDD : 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.23 1,2,3,7,8-PeCDD : 1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.24 1,2,3,4,7,8-HxCDD : 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.25 1,2,3,6,7,8-HxCDD : 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.26 1,2,3,7,8,9-HxCDD : 1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.27 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD : 1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
- 3.28 2,3,7,8-TeCDF : 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン
- 3.29 1,2,7,8-TeCDF : 1,2,7,8-テトラクロロジベンゾフラン
- 3.30 1,2,3,7,8-PeCDF : 1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン
- 3.31 2,3,4,7,8-PeCDF : 2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン
- 3.32 1,2,3,4,7,8-HxCDF : 1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.33 1,2,3,6,7,8-HxCDF : 1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.34 1,2,3,7,8,9-HxCDF : 1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.35 2,3,4,6,7,8-HxCDF : 2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン
- 3.36 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF : 1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3.37 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF : 1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン
- 3.38 3,3',4,4'-TeCB : 3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル
- 3.39 3,4,4',5-TeCB : 3,4,4',5-テトラクロロビフェニル
- 3.40 3,3',4,4',5-PeCB : 3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル

¹³ hexachlorodibenzo-*p*-dioxins

¹⁴ heptachlorodibenzo-*p*-dioxins

¹⁵ octachlorodibenzo-*p*-dioxin

¹⁶ tetrachlorodibenzofurans

¹⁷ pentachlorodibenzofurans

¹⁸ hexachlorodibenzofurans

¹⁹ heptachlorodibenzofurans

²⁰ octachlorodibenzofuran

²¹ tetrachlorobiphenyls

²² pentachlorobiphenyls

²³ hexachlorobiphenyls

²⁴ heptachlorobiphenyls

- 3.41 3,3',4,4',5,5'-HxCB : 3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
- 3.42 2,3,3',4,4'-PeCB : 2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル
- 3.43 2,3,4,4',5-PeCB : 2,3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル
- 3.44 2,3',4,4',5-PeCB : 2,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル
- 3.45 2',3,4,4',5-PeCB : 2',3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル
- 3.46 2,3,3',4,4',5-HxCB : 2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル
- 3.47 2,3,3',4,4',5'-HxCB : 2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル
- 3.48 2,3',4,4',5,5'-HxCB : 2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
- 3.49 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB : 2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル
- 3.50 TEF : 毒性等価係数²⁵
- 3.51 TEQ : 毒性当量²⁶
- 3.52 IDMS : 同位体希釈質量分析法²⁷
- 3.53 GC-MS : ガスクロマトグラフ質量分析法²⁸またはガスクロマトグラフ質量分析計²⁹
- 3.54 HRGC : 高分解能ガスクロマトグラフィー³⁰または高分解能ガスクロマトグラフ³¹
- 3.55 HRMS : 高分解能質量分析法³²または高分解能質量分析計³³
- 3.56 HRGC-HRMS : 高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析法³⁴または高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計³⁵
- 3.57 SIM : 選択イオン検出法³⁶.
- 3.58 RRF : 相対感度係数³⁷
- 3.59 N.D. : 検出下限値未満³⁸
- 3.60 SOPs : 標準作業手順³⁹
- 3.61 QA/QC : 品質保証/品質管理⁴⁰
- 3.62 PUFPP : ポリウレタンフォームプラグ⁴¹

²⁵ 2,3,7,8-TeCDD toxic equivalency factor

²⁶ 2,3,7,8-TeCDD toxic equivalency quantity

²⁷ isotope dilution mass spectrometry. 定量する目的物質と同一の化学構造を持ち、特定の元素が天然の元素同位体組成と異なっている濃縮同位体スパイクを試料に添加し、最終的に試料中の同位体組成のずれから目的物質の濃度を定量する方法。PCDDs, PCDFs, DL-PCBs の場合、構成する炭素あるいは塩素の一部または全部を ¹³C あるいは ³⁷Cl に置き換えた安定同位体スパイクを用いる。¹³C の天然存在比は無視できるほど小さいので定量計算は単純である。この方法は分析途中に同位体分離が起こらないことが条件となる。同位体スパイク（クリーンアップスパイク）を用いた化合物に関しては（本マニュアルでは TEF を持つ PCDDs, PCDFs, DL-PCBs）結果は回収率に影響されない。ただし、同位体スパイクを用いない化合物（本マニュアルでは PCDDs 及び PCDFs の内 2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の化合物）の定量に関しては分析途中の挙動が目的物質と添加した同位体スパイクとで異なることが考えられるので、真の意味での同位体希釈法とはならない。

²⁸ gas chromatograph/mass spectrometry

²⁹ gas chromatograph/mass spectrometer

³⁰ high resolution gas chromatography

³¹ high resolution gas chromatograph

³² high resolution mass spectrometry

³³ high resolution mass spectrometer

³⁴ high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometry

³⁵ high resolution gas chromatograph/high resolution mass spectrometer

³⁶ selected ion monitoring. 磁場を固定し、加速電圧を変化させることによって指定した質量数のイオンをモニターする方法。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。

³⁷ relative response factor

³⁸ not determined

³⁹ standard operation procedures

⁴⁰ quality assurance / quality control

⁴¹ polyurethane form plug

- 3.63 GFF：ガラス繊維濾紙⁴²
- 3.64 EI法：電子衝撃イオン化⁴³法
- 3.65 IUPAC：国際純正及び応用化学連合⁴⁴
- 3.66 WHO：世界保健機構⁴⁵
- 3.67 QCCS：品質管理確認試料⁴⁶

4 調査対象物質

本マニュアルでは PCDDs, PCDFs及びDL-PCBsの内、『表-1.定量する化合物の名称等 (p.32)』に示す化合物を調査対象とする。なお、必要に応じて水温、濁度、懸濁物質 (SS)、残留塩素、pH等を測定する。

5 目標とする定量する下限値

本マニュアルでは目標とする定量する下限値を示す『表-2.本マニュアルで規定する PCDDs, PCDFs 及びDL-PCBs各化合物の目標とする定量する下限値 (p.33)』。ただし、試料採取量、採用するGC分離カラム等の測定分析条件によって検出下限値及び定量下限値は異なるので、必ずしも表-2に示す値を満足する必要はない。

6 調査に必要な施設・装置・機器・器材・試薬等

ここでは、調査を遂行するに当たって必要な施設・装置・機器・器材・試薬等のハードウェアに関してその要求事項を示す。

6.1 分析室

器材の準備・洗浄、抽出・濃縮・精製等の最終試料調整までの各作業を行う分析室は例えば出入口に前室を含む2重扉構造とし、分析室内への給気・排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPAフィルターを通じた後行う構造とする⁴⁷。この分析室内で排ガス、灰、排水、土壌、堆積物等の試料を扱ってはならない。GC-MSを設置する部屋はこれとは別とし、分析室内空気の屋外への排気はプレフィルター、活性炭フィルター、HEPAフィルターを通じた後行う構造とする。

分析室の清浄度を1日1回測定する (QA/QC参照：p.25, 11.4.5) 等して、実験室内空気が正常に管理されていることを確認する。実験室雰囲気がPCDDs, PCDFs及びDL-PCBsの測定分析に影響を及ぼさないレベルであることを確認する (QA/QC参照：p.27, 11.6.1)。

6.2 各種部材の洗浄方法

本マニュアル中で使用する各種器具・機材素材毎に次の方法で洗浄する。洗浄後、保管が必要な場合は汚染を受けないように保管する。使用する各種器具の各種部材がPCDDs,

⁴² glass fiber filter

⁴³ electron impact ionization

⁴⁴ International Union of Pure and Applied Chemistry

⁴⁵ World Health Organization

⁴⁶ quality control check sample

⁴⁷ 例えば目安としては米国連邦規格 (Federal Standard) FS 209Eクラス10,000未満、あるいはJIS B 9920クラス7未満。分析室の給気側に活性炭フィルター及びHEPAフィルターを設置するとPCBsのブランク値低減に特に有効である。分析室は加圧型、陰圧型どちらでも良いが、クリーン度の観点から考えれば加圧型の分析室の方が有利である。加圧型、陰圧型共に分析室外に空気が漏洩しないような構造が必要であり、また、分析室内作業者の安全の観点から十分な空気供給量 (回転率) を確保することも必要である。

PCDFs 及び DL-PCBs の測定分析に影響を及ぼさないレベルであることを確認する (QA/QC参照 : p.27, 11.6.1参照) .

6.2.1 ガラス製品

洗剤で通常の洗浄を行った後、超音波洗浄を行い、水洗した後、アセトン⁴⁸で洗浄し、更にジクロロメタン⁴⁹で洗浄する。その後約450℃で4hrs以上加熱処理する。

6.2.2 ステンレス鋼製品

洗剤で通常の洗浄を行った後、超音波洗浄を行い、水洗した後、アセトン⁵⁰で洗浄し、更にジクロロメタン⁵¹で洗浄する⁵²。

6.2.3 フッ素樹脂製品

水洗した後、アセトン⁵³で超音波洗浄を行い、更にジクロロメタン⁵⁴で超音波洗浄を行う。その後乾燥させる。

6.2.4 セラミック製品

汚れを落とす必要があるときは番手の細かいダイヤモンドシートかアルミナシートで研磨し、マッフル炉により1,000℃以上で4hrs以上加熱処理する。

6.2.5 シリコン製品

洗剤で通常の洗浄を行った後、超音波洗浄し、水洗した後、アセトン⁵⁵で洗浄し乾燥させる。

6.3 試薬類⁵⁶ (QA/QC参照 : p.25, 11.4.2)

試薬類は、可能なものは蒸留、加熱処理、洗浄等の精製操作⁵⁷を行い、本方法によって使用する量が、PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs の定量に影響を及ぼさないことを確認したものをを用いる。

6.3.1 アセトン

市販の試薬を蒸留によって精製する。

6.3.2 n-ヘキサン

市販の試薬を蒸留によって精製する。

6.3.3 トルエン

市販の試薬を蒸留によって精製する。

6.3.4 ジクロロメタン

市販の試薬を蒸留によって精製する。

6.3.5 デカン

市販の試薬を蒸留によって精製する。

6.3.6 純水

純水製造器で得られるもの。

6.3.7 硫酸

市販の特級試薬を約10%量の『6.3.2』の n-ヘキサンで2回以上液/液抽出を行う

⁴⁸ アセトンの代わりにメタノールでも良い。

⁴⁹ ジクロロメタンの代わりにトルエンでも良い。

⁵⁰ アセトンの代わりにメタノールでも良い。

⁵¹ ジクロロメタンの代わりにトルエンでも良い。

⁵² 洗浄後加熱処理を行うのも効果的であるが、ステンレス鋼は約 420℃以上で長時間加熱すると表面にピッチング (微細な穴) が発生するので注意する必要がある。

⁵³ アセトンの代わりにメタノールでも良い。

⁵⁴ ジクロロメタンの代わりにトルエンでも良い。

⁵⁵ アセトンの代わりにメタノールでも良い。

⁵⁶ 試薬類の管理を行うこと。例えば有機溶媒に関しては購入した量と廃棄した量の記録を取り収支を把握すること。分析室内では有機溶媒を回収するような装置、例えばロータリーエバポレーターの減圧用ポンプの排気先にはガス冷却管等の回収装置 (参照 : 参考資料-3, 参考図-5, p.47) 等を設けること。

⁵⁷ 精製の操作は十分清浄な実験室内で行わなければ逆効果となるので注意すること。

ことにより洗浄する。

6.3.8 塩化ナトリウム

市販の試薬を450℃で4hrs以上加熱処理し密閉容器に入れ保管する。加熱中あるいは放冷中に周辺空気から有機物を吸着しないよう注意が必要である。

6.3.9 無水硫酸ナトリウム

市販の試薬を450℃で4hrs以上加熱処理し密閉容器に入れ保管する。加熱中あるいは放冷中に周辺空気から有機物を吸着しないよう注意が必要である。

6.3.10 水酸化カリウム

市販の特級試薬を用いる。

6.3.11 1mol/L水酸化カリウム水溶液

水酸化カリウム適当量を純水適当量に溶かす。調整した水酸化カリウム水溶液を約10%量の『6.3.2』の n-ヘキサンで2回以上液/液抽出を行うことにより洗浄する。

6.3.12 硝酸銀

市販の特級試薬を用いる。

6.3.13 40%(w/w)硝酸銀水溶液

硝酸銀適当量を純水適当量に溶かす。調整した硝酸銀水溶液を約10%量の『6.3.2』の n-ヘキサンで2回以上液/液抽出を行うことにより洗浄する。

6.3.14 シリカゲル

カラムクロマトグラフィー用シリカゲルをメタノールにて超音波洗浄を行った後、減圧乾燥し、約30分間放冷してガラス製容器に入れ、層の厚さを10mm以下にして130℃で約18hrs乾燥した後、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保管する。精製のために加熱処理しても良い。この場合400℃程度で数時間加熱処理する⁵⁸。加熱中あるいは放冷中に周辺空気から有機物を吸着しないよう注意が必要である。

6.3.15 2%水酸化カリウム含有シリカゲル

1mol/L水酸化カリウム溶液をシリカゲルに、水酸化カリウムがシリカゲルに対して2%(w/w)となるように加え、攪拌混合した後、ロータリーエバポレーターにて50℃以下で減圧乾燥させ、水分をほとんど除去した後、さらに温度を50～80℃にあげて約1時間減圧乾燥する。密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保管する。

6.3.16 22%硫酸含有シリカゲル

硫酸をシリカゲルに、硫酸がシリカゲルに対して22%(w/w)となるように加え、攪拌混合し、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保管する⁵⁹。

6.3.17 44%硫酸含有シリカゲル

硫酸をシリカゲルに、硫酸がシリカゲルに対して44%(w/w)となるように加え、攪拌混合し、密閉可能な容器に入れ、デシケーター内で保管する⁶⁰。

6.3.18 10%硝酸銀含有シリカゲル

硝酸銀溶液を、シリカゲルに硝酸銀がシリカゲルに対して10%(w/w)となるように加え、攪拌混合した後ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させ、水分を完全に除去して、密閉可能な遮光できる容器に入れ、デシケーター内で保存する。調製及び保管は極力遮光した状態で行う。

6.3.19 アルミナ⁶¹

⁵⁸ 420～430℃程度以上の温度ではシリカゲルが変質する場合がありますので注意が必要である。

⁵⁹ ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない。

⁶⁰ ロータリーエバポレーター等で減圧乾燥させてはならない。

⁶¹ 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。

塩基性または中性のカラムクロマトグラフィー用アルミナをガラス製ビーカー等に入れ、層の厚さを10mm以下にして130℃で約18hrs乾燥した後、又は、層の厚さを約5mm程度にして500℃で約8時間加熱処理した後、デシケータ内で放冷しデシケータ内で約30分間保存する^{62,63}。

6.3.20 活性炭シリカゲル

活性炭シリカゲルをアセトンで超音波洗浄し濾過した後、トルエンで72hrs以上ソックスレー抽出器により抽出し⁶⁴、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥させ、密閉可能な容器に入れ、デシケータ内で保存する。精製のために加熱処理しても良い。この場合400℃程度で数時間加熱処理する⁶⁵。加熱中あるいは放冷中に周辺空気から有機物を吸着しないよう注意が必要である。

6.3.21 標準物質

『表-3.測定に用いる標準物質 (p.34)』を用いる。

6.3.22 標準溶液

市販の標準溶液をデカン⁶⁶で希釈、混合して調製する (QA/QC参照 : p.25, 11.4.4)。

6.3.23 同位体スパイク

『表-4.測定に用いる同位体スパイク (p.35)』を用いる。

6.3.24 同位体スパイク溶液

市販の溶液をデカン⁶⁷で希釈、混合して調製する (QA/QC参照 : p.25, 11.4.4)。

6.3.25 GFF

直径300mm φ、捕捉粒子径0.5 μ mで有機バインダーを含まないもの。450℃で4hrs以上加熱処理し、温度が下がった後ポリエチレン製の袋に入れ、熔融密封する。

6.3.26 PUF_P

本装置に組み込んだ時、試料水を必要な流量、必要な流速で流すことが物理的に可能で、且つその条件で調査対象とする物質が吸着し、且つ回収可能なもの (例えばJIS K6401の2種でポリエーテルポリオールとポリイソシアネートを主原料とし発泡させたもの等)。純水中で洗浄し、更にアセトン中で洗浄した後、ジクロロメタンあるいはトルエンで24hrs以上ソックスレー抽出器を用いて洗浄を行い、減圧乾燥⁶⁸させる。乾燥が終了した後速やかにステンレス鋼製の容器に入れ、これをポリエチレン製の袋で包み熔融密封する。

6.4 器具・機材

6.4.1 試料採取装置

6.4.1.1 試料採取の原理と概略

試料水中に含まれる懸濁態画分を濾過により捕捉した後、溶存態画分をPUF_Pへ吸着させる。本作業は現場で行う⁶⁹。図-1 (p.30) に採取装置の構造概

⁶² アルミナは製造ロットや保存状態により活性度が著しく異なるので溶出条件を十分確認する。

⁶³ 活性化後は速やかに使用する。

⁶⁴ 活性炭シリカゲルは十分洗浄しないと測定に影響を与える場合が多い。

⁶⁵ 420~430℃程度以上の温度ではシリカゲルが変質する場合がありますので注意が必要である。

⁶⁶ デカンの代わりにノナンあるいはイソオクタン等でも良い。溶媒の種類によってGC注入可能量が異なるので注意すること。

⁶⁷ デカンの代わりにノナンあるいはイソオクタンでも良い。

⁶⁸ 真空チャンバーを用いると良い。真空チャンバーの大気開放バルブには活性炭カラム、エアフィルターを装着し、乾燥後、大気開放したときにPUF_Pが汚染されないようにする。

⁶⁹ 本マニュアルで要求する目標とする定量する下限値を満足するためには大量の試料が必要である。試料を採取容器に入れ分析室まで持ち込むこと、あるいは分析室内で処理することは現実的に不可能である。したがって現場で捕集を行う。

略を示すと共に写真-1 (p.31) に採取装置の例を示す。水試料の吐出管（蛇口等）を装置の吸入側に接続し、試料を流し始めれば、一定の流速で試料が装置内を流れ（濾紙の圧力損失が大きくなれば自動的にニードルバルブが開く）、規定時間あるいは規定量の試料が採取された時点でニードルバルブは閉じ⁷⁰、同時に系入口側と出口側に装着した遮断バルブが閉じ、試料採取は終了する。

6.4.1.2 試料採取装置の仕様

参考のため試料採取装置の仕様を示す。試料水はGFF⁷¹（捕捉粒子：0.5 μm、濾紙直径⁷²：300mm φ）を装着した濾紙ホルダー⁷³を通過し、続いてPUFPを装着したPUFPホルダー（内径約100mm、高さ約100mm⁷⁴）を通過する構造とする。PUFPホルダーの後ろにバックアップとして更にもう一つのPUFPホルダーを設置する構造とする。系出口側に流速流量センサー⁷⁵を設置し、流速を一定（2mL/min/bed volume cm³以下）に調節可能なように、流速の情報によりニードルバルブを自動制御可能な構造とする⁷⁶。また、濾過部前に気泡を除去する装置を装着する⁷⁷。試料接液部はステンレス鋼製⁷⁸とし、接液部は技術的に可能な部位に関しては電解研磨仕上げ⁷⁹とする。各接続部はヘルール⁸⁰接続とする⁸¹。ヘルール接続及びGFF押さえ等の各部パッキンはシリコン製のものを使用する。装置はステンレス鋼製の密閉容器に入れる⁸²。系入口側と系出口ウレタンホルダー後部にステンレス鋼製の遮断バルブを装着する。漏水センサー⁸³を設置し、漏水を感知した場合、装置は停止する構造とする。また、

70 ニードルバルブは多少の液漏れが生じるので、ニードルバルブの直前にストップバルブを装着する。

71 科学的に溶存態と懸濁態を正確に分画することはできない。現在の技術レベルから考えてGFFを用いる。

72 単位面積あたりの濾過速度を一定とするため、濾過面積（濾紙直径）を規定する。実際にはシリコンパッキンで濾紙端が押さえ込まれるので有効濾過面積は若干小さくなる。

73 場合によってはガラス繊維製のプレフィルターを装着してもよい。

74 PUFPのサイズは一例を示してある。（参照：参考資料-2、参考図-2、p.43）

75 流量・流速センサーの形式（カルマン渦式、ギア式、パドル式、プロペラ式、電磁式等）は規定しないが、設計仕様制御精度3%以内のもの。またPUFP部以降の試料水は不要なので、流量・流速計の接液部はステンレス鋼製でなくても良い。

76 濾紙の目詰まりにより流速が遅くなった場合、流量・流速計の情報をパルスまたはアナログ信号でフィードバックし、ニードルバルブを開けることにより常に一定流速を保つようにする。

77 気泡が系内に入ると、PUFP内に水道（みずみち、バイパス）が生じたり、また瞬時流量・流速計によって測定される流速及び流量に誤差を生じるため、空気抜きのための装置を設置する。

78 例えばJISのオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L等）等。ステンレス鋼が最も適している素材であるか否かは不明であるが、現実的な選択肢としてはステンレス鋼以外に良いものが存在しないのでステンレス鋼を採用する。なお、異なった材質（異種金属）のものを組み合わせると電池が形成されるので注意が必要である。

79 電解研磨を行うと鉄が優先的に溶出し、表面がニッケル・クロムリッチとなり耐食性が向上する。また電解研磨を行えばステンレス鋼の油分が除去される。バフ研磨では研磨時に油分がステンレス鋼中に残り、洗浄が困難となったり、加熱処理すると油分の焼き付きが生じるので十分注意する必要がある。各種不動態化処理も有効と思われる。

80 接続部の洗浄を容易にするため、ヘルール接続を採用する。接液部でも試料に影響のない部分（例えば系出口側のセンサーやニードルバルブ等）はこの限りでない。表面に傷が付いたり錆が生じたりした場合は再度電解研磨を行うなど何らかの方法で不動態化処理を行うと良い。

81 テーパーあるいはストレートネジ等の接続方式は流路には可能な限り用いない。

82 密閉ケースに入れることにより、搬送時、試料採取時における装置の汚染を防ぐ。密閉ケースが無くともGFF及びPUFPは密閉系にあるが、GFFホルダーやPUFPホルダー外部が汚染されるとGFF及びPUFPを回収するときに汚染される可能性があるため、分析室外でケースを極力開けないこととする。

83 電気伝導度型、光型、静電容量型等種類は問わない。万一装置の組立に不備があり、系の途中で液漏れが発生した場合、試料採取量は正確でなくなるので、系からの漏水を感知した場合、試料採取が自動的に止まる構造としておく。

10min程度毎に流速を記録する装置を装着⁸⁴することとする。給水口において適当な流量や圧力が得られない場合、また給水口が存在しない場合、ステンレス鋼製の加圧型ポンプ⁸⁵等によって装置に試料水を供給する方法が可能となるような構造とする。装置は必ずしも屋内に設置できるとは限らないのでコントローラーをも含めて防水仕様（IEC（International Electrotechnical Commission：国際電気標準会議）529 IP-65以上が望ましい）とする。装置流路部の各ジョイント、GFFホルダー、PUFPホルダー、ストップバルブ、ニードルバルブ、流速計の耐圧は4kg/cm²程度とする。

6.4.1.3 試料採取装置の評価

設計・製作した装置を評価する為、PUFPに適当な同位体スパイクを添加し、回収試験を行う。この操作は管理された実験室内で行う（現場では行ってはならない）。

6.4.1.4 試料採取装置の準備

分析室内で試料採取装置にGFF及びPUFPを装着する。輸送中に系入り口と出口は汚染されないようビニール袋等でシールする。現場でGFFあるいはPUFPを装着あるいは交換する必要がある場合、GFFあるいはPUFPを準備する。

6.4.2 分析前処理器具・機材

使用する全ての器具及び装置にはPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsの測定分析に影響を及ぼさないレベルであることを確認する。分析途中の試料の2次汚染を防ぐ観点から土壌、底質、排ガス、灰、排水等の試料の分析に用いるものとは別の前処理器具及び装置を準備し用いる（QA/QC参照：p.25, 11.4.1）。

6.4.2.1 乾燥機

ガラス製品（ガラス器具、GFF）及び試薬類を加熱処理する。450℃程度で連続使用可能なものが良い。これ以外の用途⁸⁶に使用しないこと。

6.4.2.2 マッフル炉

セラミック製品（主にGC-MSのイオン源部品等）を加熱処理する。1,000℃程度で連続使用可能なものが良い。これ以外の用途に使用しないこと。

6.4.2.3 デシケーター

試料を捕集したGFF及びPUFPを乾燥させるために使用する。専用のものを用意する。

6.4.2.4 ロータリーエバポレーター

大気開放コックの先に活性炭カラム、エアフィルターを装着する。また、トラップ球（参照：参考資料-3, 参考図-3, p.45）を使用する⁸⁷。

6.4.2.5 ソックスレー抽出器

用いるPUFPと濾紙が入るもの⁸⁸。（参照：参考資料-3, 参考図-4, p.46）

6.4.2.6 ロータリーエバポレーター用真空ポンプ

有機溶媒の排気に内部が耐えられるもの。

⁸⁴ 採取途中で濾紙が破損したり、供給される試料水の圧力が低下する等の現象が生じると、積算流量、流速、時間の関係が成り立たなくなるので、流速を記録するデータロガーを装着する。

⁸⁵ 接液部がステンレス鋼、フッ素樹脂製であって、試料採取に必要な流速、圧力が得られるもの。流速はコントローラー等で調整可能であること。また、24hrsに亘る試料連続採取が可能なこと。

⁸⁶ 他の媒体試料の乾燥等を行ってはならない。

⁸⁷ トラップ球を使用することによりロータリーエバポレーター内での還流による接続部からの汚染を防ぐことができる。

⁸⁸ 有機溶媒の種類によってはPUFPは膨潤する。ソックスレー抽出器の内容積が十分でないと、気泡が生じたり十分な抽出がなされない場合がある。抽出部内径124mm以上、抽出部高さ150mm以上が必要である。

- 6.4.2.7 ガス冷却管（溶媒トラップ装置）（参照：参考資料-3，参考図-5，p.47）
ロータリーエバポレーターの排気等に接続し有機溶媒の回収を行う。
- 6.4.2.8 冷却水循環装置
ソックスレー抽出器，ロータリーエバポレーターの冷却管（コンデンサー）に使用する。
- 6.4.2.9 真空チャンバー
洗浄したPUFPの乾燥等に使用する。
- 6.4.2.10 ガス吹き付け装置
抽出精製試料を濃縮するために使用する。ガス流量を調整可能な機構のついているもの。
- 6.4.2.11 シリカゲルカラムクロマト管
内径約10mm，長さ約300mmのガラス製カラムクロマト管の底部に石英ガラスウールを詰め，ヘキサン10ml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3.0gをヘキサン10mlに緩やかに懸濁させて空気を除き，カラムクロマト管に充填する。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，無水硫酸ナトリウム6.0gをn-ヘキサンで湿式充填する。n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し，充填物を洗浄する⁸⁹。
- 6.4.2.12 多層シリカゲルカラムクロマト管
内径約10mm，長さ約300mmのガラス製カラムクロマト管の底部に石英ガラスウールを詰め，ヘキサン10ml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0.9g，2%水酸化カリウム-シリカゲル3.0g，シリカゲル0.9g，44%硫酸シリカゲル4.5g，22%硫酸シリカゲル6.0gシリカゲル0.9g，10%硝酸銀-シリカゲル3.0g，無水硫酸ナトリウム6.0gを順次n-ヘキサンで湿式充填する。n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し，充填物を洗浄する。
- 6.4.2.13 活性炭シリカゲルカラムクロマト管
内径約10mm，長さ約100mmのガラス製カラムクロマト管の底部に石英ガラスウールを詰め，ヘキサン10ml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。無水硫酸ナトリウム3.0g，次いで活性炭シリカゲル1.0g，最後に無水硫酸ナトリウム3.0gを乾式充填する。トルエンで十分に洗浄した後，カラム内をヘキサンに置換する。
- 6.4.2.14 アルミナカラムクロマト管
内径10mm，長さ300mmのガラス製カラムクロマト管の底部に石英ガラスウールを詰め，ヘキサン10ml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。アルミナ10.0gをヘキサン10mlに緩やかに懸濁させて空気を除き，カラムクロマト管に充填する。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，無水硫酸ナトリウム6.0gをn-ヘキサンで湿式充填する。n-ヘキサン200mLを流速2.5mL/minで流し，充填物を洗浄する。
- 6.4.2.15 液体クロマトグラフ用活性炭カラム
液体クロマトグラフ用のグラフアイトローボンカラム又はそれと同等の分離性能をもつもの⁹⁰。

6.4.3 GC-MS

HRGC-HRMSを用いる。質量分析計の質量分離方式は二重収束型とする。

⁸⁹ カラムクロマトグラフィーにおいて使用する充填剤や溶媒の種類及び量は標準物質や実試料を用いた分画試験を行って決めること。

⁹⁰ 例えば，Hypersil 社製 Hypercarb (内径 4.6mm，長さ 100mm) などがある。

6.4.3.1 GCカラムオープン

カラムオープンの温度制御範囲が50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。マルチディメンジョン方式等を採用しても良い。

6.4.3.2 GCキャピラリーカラム

内径0.22～0.32mm、長さ30～60mの溶融シリカ製のものであって、内面に液相を塗布したもの⁹¹。

6.4.3.3 MS

二重収束型のもので、ロックマス方式⁹²により分解能10,000以上で測定可能なもの。イオン源は、温度を160～300℃に保つことができ、EI法が可能で、イオン化電圧を25～70eV程度に制御可能なもの。検出法としてSIM法が可能であり、磁場スイッチング使用時の必要な測定質量数のチャンネル数、感度、安定性の関係からSIM法における周期を最大でも1 sec未満にできるもの⁹³。実際の測定条件において2,3,7,8-TeCDD 0.1pgでS/N=10、OCDD 0.5pgでS/N=10の検出感度を得られるもの。

6.4.3.4 試料導入部

本マニュアルで要求する定量を満足する方式のもの。感度を稼ぐ観点から大量注入方式やマルチディメンジョン方式等を採用しても良い。スプリットレス方式、オンカラム注入方式、又は大量注入方式（温度プログラム気化注入方式など）で、250～280℃で使用可能なもの⁹⁴。

6.4.3.5 キャリアーガス

本マニュアルで要求する定量を満足することが可能なもの⁹⁵。

6.4.3.6 カラム恒温槽

温度制御範囲が50～350℃であり、本マニュアルで要求する定量を満足する最適分離条件の温度に調節できる昇温プログラムの可能なもの。

7 調査計画

調査の目的を明らかにし、調査計画を作成する（QA/QC参照：p.25, 11.2.1, p.25, 11.2.2, p.25, 11.2.3, p.25, 11.2.4）。

8 試料採取

8.1 試料採取方法

試料採取場所付近を十分清掃した後、試料採取装置を設置する。調査対象施設の試料採取口は試料水で十分洗浄した後、試料採取装置の採取口と接続し、目標としては原水では

⁹¹ すべての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。溶出順位の異なる2種類以上のカラムを併用して2,3,7,8-位塩素置換異性体すべてを定量できるようにすることが望ましい。

DL-PCBの測定では、12種のDL-PCBが他のPCB化合物と可能な限り単離でき、4塩素化から10塩素化のPCB化合物すべてについて溶出順位が明らかなカラムを使用する。

⁹² 目的化合物の測定時に質量数の判明している化合物（例えばPFK, PFPなど）を同時に測定し、1 scan毎に質量校正を行う方法。ロックマス、質量校正に使用する化合物は規定しない。

⁹³ 例えば内標準物質、ロックマスモニターの測定質量数のデータ取込時間を短くする等し、極力1ピークあたりのデータポイント数が多くなるようにする。

⁹⁴ 大量注入方式ではダイオキシン類の脱塩素化が起こる場合があるので注意する必要がある。

⁹⁵ 例えば、純度99.999%（体積分率）以上の高純度ヘリウム。集中配管等でキャリアーガスのボンベがGCと離れている場合、GC入口にガス精製装置を装着すると良い。

200L以上⁹⁶、浄水では24hrs⁹⁷、2,000L以上⁹⁸の水試料を処理する。やむをえない場合、例えば施設に適当な試料採取口がなかったり、採取口において試料採取に必要な流量や圧力が得られない場合等は、適当な貯水部からステンレス鋼製水中ポンプ等を用いて試料を導き、試料採取装置の採取口に接続して試料採取を行っても良い。試料採取口における流量は十分あるが、圧力が不足しているような場合、ステンレス鋼製の容器に試料を連続的に流しながら⁹⁹ステンレス鋼製水中ポンプ等を用いて試料を導き、試料採取装置の採取口に接続して試料採取を行っても良い。止むを得ず試料採取場所の近傍に試料採取装置を設置できない場合、樹脂製¹⁰⁰のチューブで試料採取口（あるいはポンプ出口）と試料採取装置を接続する。

試料は、一定流速（ $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{bed volume cm}^{-3}$ 以下）で行い、必要試料量を採取し終われば、装置毎分析室内まで搬送する。なお、調査現場で装置を分解し、GFF及びPUFPを回収したり、別の試料採取に使い回しすることは可能な限り行わないようにする¹⁰¹。

試料採取に当たっては例えば次に示すような試料採取に関わる情報を記録する（QA/QC参照：p.25, 11.3.1 及び p.25, 11.3.2）。

- 8.1.1 試料採取した責任者の所属氏名等の識別
- 8.1.2 試料採取場所
- 8.1.3 試料採取日時
- 8.1.4 試料採取場所付近の情報（室内か屋外か、清浄な室内外雰囲気であるか等）
- 8.1.5 試料採取装置の装置番号
- 8.1.6 試料採取の方法（装置との接続方法等）
- 8.1.7 試料の状態（濁り等）
- 8.1.8 GFFあるいはPUFPを交換したときはそれに伴う情報
- 8.1.9 試料採取時の天候（必要であれば気温等）
- 8.1.10 試料採取速度、試料採取量等

9 測定分析

9.1 測定方法の概要

IDMSによる。すなわち、試料に内部標準物質として定量する目的化合物の¹³C同位体をスパイクし、有機溶媒によってPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsを抽出し、精製し、GC-MSを用いて同位体比を測定する。測定分析の概略一例を示す（参照：参考資料-1、参考図-1、

⁹⁶ 原水では試料採取量のみを規定し、試料採取時間は規定しない。試料の性状によって、あるいは調査工程によって、200Lの試料を採取することが不可能な場合、試料採取量は変更しても良い。この場合、定量下限値、検出下限値は試料採取量によって変更される。

⁹⁷ 浄水の場合、塩素投入量が時間によって変動することが考えられるので試料採取時間を24hrsとし、試料採取は可能な限り一定の流速でおこなうこととする。浄水の場合でも試料の性状によって、あるいは調査工程によって、2,000Lの試料を採取することが不可能な場合、試料採取量は変更しても良い。この場合、定量下限値、検出下限値は試料採取量によって変更される。

⁹⁸ PUFPホルダー内径を100mm、高さを100mmとすれば、計算上24hrsで2,262Lを処理可能である。

⁹⁹ 十分オーバーフローさせながら試料を採取する。

¹⁰⁰ 樹脂製のチューブはできれば使用しない方がよいと考えられるが、現実的な観点から採用する。試料採取前にチューブ内に30分以上試料を通し洗浄すること。

¹⁰¹ 試料採取後、高温の状態（例えば30℃以上）あるいは長時間搬送（例えば1日以上）しなければならないような場合は装置外側を清浄な水で洗浄し、清浄な室内でGFF及びPUFPを回収する。回収時はクリーン手袋等を装着し、試料の汚染に注意する。回収したGFF及びPUFPはステンレス鋼製のケースに入れ、ポリエチレン製袋で密封し、分析室まで搬送する。調査の日程上、装置を洗浄せずに次の試料を採取しなければならない場合でも原水の試料採取に用いた装置を浄水の試料採取に使用してはならない。

p.41) .

9.2 抽出操作

9.2.1 試料

分析室に持ち帰った試料採取装置の外側を洗浄した後、分析室内に装置を持ち込み、試料（GFF及びPUFP）¹⁰²が汚染を受けないように取り出し¹⁰³試料の確認を行う（QA/QC参照：p.25, 11.3.3）。この段階で試料に対して分析機関の管理番号を決定しラベリングする。以降分析作業に関しては必要な情報を記録する（QA/QC参照：p.26, 11.4.6）。GFF及びPUFPはデシケーター内で常温で乾燥させる¹⁰⁴。乾燥後、PUFPに表-4に示す内標準物質を添加し、ジクロロメタン¹⁰⁵で24hrs以上ソックスレー抽出¹⁰⁶またはそれと同等の方法¹⁰⁷を行う。なお、内部標準物質の添加量は各化合物100pg程度とする¹⁰⁸。抽出液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、n-ヘキサンに転溶する。

9.2.2 精製

9.2.2.1 硫酸処理

本操作とシリカゲルカラムクロマトグラフィーの組み合わせの代わりに多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行っても良い。硫酸処理を行った後多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行っても良い¹⁰⁹。

9.2.2.1.1 得られたn-ヘキサン試料溶液に濃硫酸を適量加え、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繰り返す¹¹⁰。

9.2.2.1.2 硫酸洗浄が終了したn-ヘキサン溶液に水または飽和塩化ナトリウム溶液を加え、振とう後静置し、水層を除去する。この操作を3回繰り返す。

¹⁰² 目的によってはGFFとPUFPを別々に分析する。この場合定量下限値、検出下限値は変更される。

¹⁰³ 試料の汚染を防ぐため、クリーン手袋等を装着して作業を行う。

¹⁰⁴ 乾燥の操作においては、専用のデシケータを用意し、外部からの汚染を最小限に抑えるよう行う。

¹⁰⁵ ジクロロメタンの代わりにトルエンでも良い。使用するPUFPが抽出溶媒に耐えるかどうかを確認すること。また、PUFPのソックスレー洗浄に使用する溶媒と抽出に使用する溶媒は同じ種類とする。

¹⁰⁶ ソックスレー抽出の際には、抽出を行う固相及びガラス繊維ろ紙は十分に乾燥していることを確認する。また、操作中はできる限り遮光する。

¹⁰⁷ ここに挙げた抽出操作以外の操作であっても、次の条件を満たすことが確認できれば用いてもよい。この確認には、独立した5回以上の繰り返し測定を行ったデータが必要である。

a) 対象とするダイオキシン類の回収率が90%以上である。

b) ここで規定されている抽出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を、四重極型などの低分解能のGC-MSを用いて測定質量数が500~450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ここで示した抽出操作以上の効果が得られることを確認する。

c) 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、分析対象成分のピークが出現する付近において質量校正用標準物質のモニターチャンネルに変動がないことを確認する。

¹⁰⁸ 同位体スパイクとして使用する¹³C化合物中には不純物として¹²C化合物が存在する。内部標準物質の添加量が多いと¹²C化合物の定量に妨害を与えるので、使用する¹³C化合物中の¹²C化合物濃度を確認すること。最終的にGC-MSで定量する試料中の各化合物濃度レベルと同程度の濃度レベルとなるように内部標準物質を添加するが、極度に低濃度レベルであると正確な定量が行えないので注意する。PCDDs及びPCDFsについては、少なくとも塩素数ごとに塩素置換体を最低一種ずつ、PCBについては、ノンオルト体のDL-PCBを全種類、モノオルト体のDL-PCB又はその他のPCBを塩素化合物ごとに1種類ずつ添加する。できれば、毒性等価係数のある化合物は全て添加することが望ましい。回収率は70~130%の範囲でなければならない。

¹⁰⁹ 試料中の有機物濃度によっては多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーに含まれる硫酸シリカゲルのみではクリーンアップ効果が不足する場合がある。この場合、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーの前に硫酸処理を行うと効果的である。

¹¹⁰ 硫酸処理を行う際、ヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である。ガラス製遠沈管に試料を入れ、硫酸を加え、激しく振とうした後遠心分離（3,000rpm以上、10min以上）を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペット等で除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、硫酸層をポンプで吸引すると便利である。遠心分離中の2次汚染に注意する。

返す。ガラス製ロート下部にガラスウールを詰め、無水硫酸ナトリウムを積層したもので脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて約2mlまで濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。

9.2.2.2 カラムクロマトグラフィー

硫酸処理した試料をアルミナカラムクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、活性炭カラムクロマトグラフィー、ジメチルスルホキシド分配処理のいずれかを組み合わせて更に精製する。ここで示すカラムクロマトグラフィーの展開溶媒の量は参考のため示したものであり、確認試験を行って決定する。ここで示したカラムクロマトグラフィー以外でもカーボンセライトを用いる方法等、これ以外の精製操作についても、要件が満たされることを確認すれば¹¹¹使用してもよい。なお、目的化合物が本来の溶出画分に含まれていなかった場合の為に、クロマトグラフィーによる各溶出画分は測定が終了するまで保管しておく。

9.2.2.2.1 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のn-ヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。n-ヘキサン約150mLを流速 $2.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約2mLまで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーまたはアルミナカラムクロマトグラフィーに供する。

9.2.2.2.2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

多層シリカゲルクロマト管の液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のn-ヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。n-ヘキサン約120mlを流速 $5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ で流し展開溶出させる。得られた溶出液をロータリーエバポレーターにて約2mlまで濃縮し、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィーまたはアルミナカラムクロマトグラフィーに供する¹¹²。

9.2.2.2.3 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー

活性炭シリカゲルクロマト管に調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のn-ヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。これに25%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液約150mLを流速 $2.5\text{mL}/\text{min}$ で流し展開溶出させる。次いで、トルエン約200mLで溶出する¹¹³。25%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液及びトルエン溶離液をロータリーエバポレーターで1mL程度まで濃縮し¹¹⁴、更に緩やかに窒素を吹き付け濃縮し、最終的にデカン20~100 μL に転溶してGC-MS分析用溶液とする¹¹⁵。

9.2.2.2.4 アルミナカラムクロマトグラフィー

¹¹¹ 使用するGC分離カラムの種類によってはこの溶出展開液を濃縮し、GC-MS測定試料としても良い。

¹¹² 使用するGC分離カラムの種類によってはこの溶出展開液を濃縮し、GC-MS測定試料としても良い。

¹¹³ この画分にPCDDs, PCDFs, non-ortho PCBs 及び mono-ortho PCBsの一部の画分が溶出する。

¹¹⁴ ロータリーエバポレーターや窒素吹き付けによる各濃縮段階で試料を完全に乾固させてしまうと、目的物質が容器内壁面に吸着し、場合によっては、溶媒への再溶解が困難になり目的化合物の回収が悪くなったり、目的物質が揮散することがあるの注意する。

¹¹⁵ 必要に応じてシリンジスパイクを行う。シリンジスパイクには、PUFPに添加した同位体スパイクで使用した以外の同位体スパイクを用いる。シリンジスパイクはGC-MS測定における各測定毎に（GC1インジェクションに付）1種類以上使用する。シリンジスパイクの化合物種は規定しないが、添加濃度に関しては測定に影響を与えないよう注意する。

アルミナカラムクロマト管のn-ヘキサン液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、少量のn-ヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。これに2%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液約100mLを流速2.5 mL・min⁻¹で流し、第1画分を得る。この画分は測定が終了するまで保存する¹¹⁶。更に50%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液約150mLを流速2.5 mL・min⁻¹で流し、第2画分を得る。第2画分にPCDDs, PCDFsが含まれる。第2画分をロータリーエバポレーターで1mL程度まで濃縮し、更に緩やかに窒素を吹き付け濃縮し、デカン20~100 μ Lに転溶してGC-MS分析用溶液とする。

DL-PCBの分離のみを目的とするときは アルミナカラムクロマト管のn-ヘキサン液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、調製した試料を静かに移し入れ、少量のn-ヘキサンで洗い込み、液面を無水硫酸ナトリウム層まで下げる。これにn-ヘキサン約40mLを流速2.5 mL・min⁻¹で流し、鎖状炭化水素等を溶出させる。第1画分を得る。これに5%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液約120mLを流速2.5 mL・min⁻¹で流し、第1画分を得る。第1画分にDL-PCBsが含まれる。第1画分をロータリーエバポレーターで1mL程度まで濃縮し、更に緩やかに窒素を吹き付け濃縮し、デカン20~100 μ Lに転溶してGC-MS分析用溶液とする。

9.2.2.2.5 高速液体クロマトグラフィー

装置は、流路切替えバルブを装着した高速液体クロマトグラフに、高速液体クロマトグラフ用カーボンカラム¹¹⁷を移動相の流れの向きが切替えられるように装着したものをを用いる。移動相溶液の流量は、一定になるようにして、2ml/分に設定す。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設定する。

トルエンを通常方向と逆の向きから流し、カラムを十分に洗浄した後、移動相溶液をヘキサンに換えてカラムおよび装置の流路内をヘキサンで置換する¹¹⁸。

調製した試験溶液は、窒素気流下で100μl程度まで濃縮する。この溶液を高速液体クロマトグラフに導入、ヘキサンを4分間流す。溶出液8mlを分取して第1画分として保存する¹¹⁹。ついで、ジクロロメタン(50%, v/v)を含むヘキサン溶液を20分間流し、溶出液40mlを分取して第2画分とする¹²⁰。さらに、トルエン(30%, v/v)を含むヘキサン溶液を20分間流し、溶出液40mlを分取して第3画分とする¹²¹。次に、オープンで50℃に加熱し、カラムの移動相の流れの方向を逆にしてトルエンを15分間流し、溶出液30mlを分取して第4画分とする¹²²。第2画分と第3画分をあわせ、DL-PCB測定用試料溶液としてロータリーエバポレーターにより約2mlに濃縮する。第4画分をPCDDsおよびPCDFs測定用試料溶液としてロータリーエバポレーターにより約2mlに濃縮する。

¹¹⁶ アルミナの活性は製造ロット及び開封後の保存期間によって変化がある。活性の低下したものでは、1,3,6,8-TeCDD及び1,3,6,8-TeCDFが第一画分に溶出したり、八塩素化合物がジクロロメタン(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がある。DL-PCBは、一部はヘキサン画分に溶出することもある。

¹¹⁷ 高速液体クロマトグラフ用グラファイトカーボンカラム、またはそれと同等の分離性能を有するもの。

¹¹⁸ 検出器の指示値の変化でヘキサンに置換したことを確認する。

¹¹⁹ この画分にはDL-PCB以外のPCBが含まれている。

¹²⁰ この画分にはDL-PCBのモノオルト体が含まれる。

¹²¹ この画分にはDL-PCBのノンオルト体が含まれる。

¹²² この画分にはPCDDsおよびPCDFsが含まれる。

9.2.2.2.6 ジメチルスルホキシド分配処理¹²³

分液ロートにヘキサンを飽和したDMSO 25mlを入れ、調製した濃縮試験溶液を加え、振とう抽出を行なう。DMSO画分を分取した後、ヘキサンを飽和したDMSO 25mlを抽出残液に加えて同様の抽出操作を繰り返す。この抽出操作を合計4回繰り返し、全てのDMSO溶液をあわせる。得られた合計100mlのDMSO抽出液にヘキサン40mlを加えて振とうし、静置後、ヘキサン層を分取除去する。新しい分液ロートにヘキサン75mlおよびヘキサン洗浄水100mlを入れ、ヘキサン洗浄したDMSO抽出液約100mlを加え、振とう抽出を行う。静置後、ヘキサン層を回収する。同様の操作を2回繰り返し、ヘキサン層をそれぞれ回収し、すべてのヘキサン層をあわせる。得られた合計約225mlのヘキサン抽出液を分液ロートに入れ、2mol/l水酸化カリウム水溶液10mlを加えて振とうし、ヘキサン層を残して水層を除く。ヘキサン層に精製水25ml加え、振とうした後、水層を除く。得られたヘキサン層は硫酸ナトリウムで脱水した後、ロータリーエバポレーターで2mlに濃縮する。

9.3 測定

9.3.1 質量分析計の調整

質量校正用標準物質¹²⁴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（10000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と。

9.3.2 検量線の作成

標準溶液中のPCDDs, PCDFs及びDL-PCBs各化合物に対して、0～50pg/ μ L程度の濃度範囲で0を含めて6段階程度の標準濃度系列を調製し、1濃度について最低3回測定する。この標準濃度系列には測定時に試料と同レベルのレスポンスになるように同位体スパイクを添加しておく¹²⁵（QA/QC参照：p.25, 11.4.4）。

9.3.3 GC-MS状態の確認

GC-MSが適切な状態であることを確認する（QA/QC参照：p.26, 11.4.7.1, p.26, 11.4.7.2, p.26, 11.4.7.3）。

9.3.4 MSの調整とMS分解能及びMS透過率の確認

MSを調整し（QA/QC参照：p.26, 11.4.7.4），必要なMS分解能¹²⁶及びMS透過率

¹²³ この操作により、脂肪族炭化水素などの低極性物質の除去ができる。しかし、PCDDsおよびPCDFs測定用試料溶液とDL-PCB測定用試料溶液に分けることはできない。

¹²⁴ 例えば、ペルフルオロクロセンなどがある。

¹²⁵ 検量線用標準溶液の測定は毎回行う必要はない。検量線に使用する濃度範囲で1種類の標準溶液を試料と共に測定する。得られた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%以内で一致することを確認する。キャピラリーカラムにより得られるピーク幅は、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のピークの最も狭いピークであってもそのピークの測定点が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。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り測定してもよいが、グループ毎に適切な内部標準物質のピークが出現するように条件を設定する必要がある。

¹²⁶ MS分解能は10000以上に設定する。ただし分解能10000では¹³C₁₂-OCDFの質量数（例えばM+4=455.7801）と¹²C₁₂-OCDDの質量数（例えばM=455.7407）がお互いに干渉する（質量数に関しては表-5を参照）。本マニュアルでは同位体スパイク（クリーンアップスパイク）としてOCDFも使用することを規定しているため、OCDDとOCDFの溶出時間がお互いに干渉する程度の分離状況であるようなGC分離カラムを使用する場合、OCDDとOCDFの測定においてはMS分解能を12000以上に設定する。キャピラリーカラムにより得られるピーク幅は、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のピークの最も狭いピークであってもそのピークの測定点が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。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り測定してもよいが、グループ毎に適切な内部標準物質のピークが出現するよう

が得られていることを確認する (QA/QC参照 : p.26, 11.4.7.5 , p.26, 11.4.7.6) .

9.3.5 GC分離能及びGC-MS感度の確認

標準溶液あるいはラボワーキングスタンダード¹²⁷等を測定し, 必要なGC分離能及びGC-MS感度が得られていることを確認する (QA/QC参照 : p.26, 11.4.7.7, p.26, 11.4.7.8) .

9.3.6 相対感度の算出

各標準物質及び内標準物質のピーク面積を求め, 各標準物質の対応する同位体スパイク内標準物質に対するピーク面積の比と注入した標準液中のその標準物質と内標準物質の濃度の比を用いて検量線を作成し, 検量線が原点を通る直線になっていることを確認する¹²⁸.

9.3.7 RRFの確認

測定に使用した標準溶液中のPCDDs, PCDFs及びDL-PCBs各化合物のRRFを確認する (QA/QC参照 : p.26, 11.4.7.10) .

に条件を設定する必要がある。

¹²⁷ ラボワーキングスタンダード : 現在, PCBs に関しては全ての化合物を入手することが可能であるが, PCDDs 及び PCDFs に関しては全ての化合物を入手することは不可能である。そこで, 各種環境試料から PCDDs 及び PCDF を抽出・精製・濃縮し, 場合によっては, これに標準物質を添加する等して, 種々の PCDDs, PCDFs 化合物の存在する溶液を準備しておく。GC カラムの分離確認, 溶出時間幅確認あるいは新規液相の GC カラムの溶出順位決定に有用である。含まれる PCDDs, PCDFs 化合物組成の異なったものを複数準備しておくと便利である。

¹²⁸ 例えば, 相対感度 (RRF_{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, 必要ならば, 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して検量線を作成し直す。

$$RRF_{cs} = \frac{Q_{cs}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{cs}} \dots \dots \dots (1)$$

ここに, RRF_{cs} : 測定対象物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度
Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)
Q_s : 標準液中の測定対象物質の量 (pg)
A_s : 標準液中の測定対象物質のピーク面積 (注)
A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積 (注)

同様に, クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質に対する相対感度 (RRF_{rs}) を式(2)によって, サンプリグスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準物質に対する相対感度 (RRF_{rs}) を式(3)によってそれぞれ算出する。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \dots \dots \dots (2)$$

ここに, RRF_{rs} : クリーンアップスパイク内標準物質のシリンジスパイク内標準物質との相対感度
Q_{rs} : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質の量 (pg)
Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)
A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積 (注)
A_{rs} : 標準液中のシリンジスパイク内標準物質のピーク面積 (注)

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{cs}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{cs}} \dots \dots \dots (3)$$

ここに, RRF_{ss} : サンプリグスパイク内標準物質のクリーンアップスパイク内標準物質との相対感度
Q_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質の量 (pg)
Q_{ss} : 標準液中のサンプリグスパイク内標準物質の量 (pg)
A_{ss} : 標準液中のサンプリグスパイク内標準物質のピーク面積 (注)
A_{cs} : 標準液中のクリーンアップスパイク内標準物質のピーク面積 (注)

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

9.3.8 標準物質GC-MS感度の確認

測定に使用した標準溶液中のPCDDs, PCDFs及びDL-PCBs各化合物のレスポンスが、過去の測定値と大幅に変動していないかを確認する。

9.3.9 RRF変動の確認

最後の検量線測定時からRRFの変動が、基準値(±20%)の範囲内に入っていることを確認する(QA/QC参照:p.26, 11.4.7.11)。

9.3.10 測定

標準溶液及び試料の適当量をGC-MSに注入¹²⁹し(QA/QC参照:p.27, 11.4.7.12), 各同族体につき『表-5.測定質量数の例(p.36)』から¹²C, ¹³C各々2つ以上の質量数のクロマトグラムを記録する。また、測定試料10検体につき全操作ブランク、標準物質、2重測定(GC-MS測定)(QA/QC参照:p.28, 11.8), 最終溶媒¹³⁰ブランクを測定する。磁場スイッチングや各質量数のデータ取り込み時間は必要とする感度や使用するGC分離カラムとの組み合わせによって様々な選択肢が存在するので規定しない。

9.3.10.1 同位体スパイク内標準物質の確認

6.3.24で調製した測定用試料中の同位体スパイク内標準物質のピーク面積が標準液における同位体スパイク内標準物質のピーク面積に対して一定の割合以上であることを確認する¹³¹。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度測定する。

9.3.10.2 ピークの検出

クロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅(N)に対して3倍以上のピーク高さ(S)であるピーク、すなわち、ピーク高さでS/N比=3以上となるピークについて、次の同定及び定量の操作を行う¹³²。

9.3.10.3 ダイオキシン類の同定

モニターした二つ以上のイオンにおけるクロマトグラム上のピーク面積の比が標準物質のものとはほぼ同じであり、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一定の幅以内であることとする¹³³。

9.3.10.4 検量線の確認

一定の期間ごともしくは測定時ごとに、検量線作成用標準液の中から一物質以上を選び、測定操作に従って測定し、各化合物のそれに対応した同位体スパイク内標準物質に対する相対感度を求める。さらに、同位体スパイク内標準物質のそれに対応した同位体スパイク内標準物質に対する相対感度を求め、これらの相対感度が、検量線作成時の相対感度に対して一定の範囲内¹³⁴にあるときには、検量線作成時に求めた相対感度を用いて測定を行

¹²⁹ GC注入量に関してはGCの注入ロライナーの内容積を考慮すること。使用する注入ロライナーと溶媒の種類によって注入可能な容量が異なる。

¹³⁰ 最終使用溶媒：ここではデカン(あるいはノナン, イソオクタン)を示す。

¹³¹ 70%以上であることが望ましい。

¹³² ノイズ幅(N)及びピーク高さ(S)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は必ず装置のゼロ点より高くなければノイズを測定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。

¹³³ ±15%以内、検出下限の3倍以下の濃度では±25%であることが望ましい。

¹³⁴ 例えば、検量線作成用標準液の中から選んだ一物質以上について、測定操作に従って測定し、各化合物のそれに対応した同位体スパイク内標準物質に対する相対感度(RRF_{cs})を求める。さらに、同位体スパイク内標準物質のそれに対応した同位体スパイク内標準物質に対する相対感度(RRF_{rs})を求める。これらの相対感度が、検量線作成時の相対感度(RRF_{cs} 及び RRF_{rs})に対して RRF_{cs} については±10%以内、 RRF_{rs} ±20%以内であることが望ましい。

う。この範囲を外れた場合には、その原因を取り除き、再測定を行うか、再度、検量線を作成する。さらに保持時間についても、その変動を調べ、一定以上変動する場合¹³⁵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。

9.3.11 ロックマスモニターの確認

ロックマスモニターの測定記録を確認する（QA/QC参照：p.27, 11.4.7.14）。

9.3.11.1 2,3,7,8-位塩素置換異性体及びDL-PCBの同定

クロマトグラム上でピークの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により同定する。PCBの中のDL-PCBは、クロマトグラム上のピークの保持時間が標準物質とほぼ同じであり、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により同定する。

9.3.12 標準物質同位体比の確認

各化合物に関して測定された2つのモニターイオンのレスポンス比が、『表-6.PCDDs, PCDFs及びDL-PCBsの塩素同位体の理論天然存在比（p.37）』に示す理論比とあっているかを確認する（QA/QC参照：p.27, 11.5.2）。

9.3.13 計算

次式によって濃度を算出する。

$$C_{\text{Sample}} = ((A_{\text{Sample}} \times C_{\text{Sample-IS}}) / (A_{\text{Sample-IS}} \times \text{RRF})) \times (1 / V)$$

C_{Sample} ：分析対象物質の濃度 (pg/L)

A_{Sample} ：分析試料中の各化合物のクロマトグラムピーク面積値

$A_{\text{Sample-IS}}$ ：分析試料中の各内標準物質のクロマトグラムピーク面積値

$C_{\text{Sample-IS}}$ ：分析試料への内標準物質の量 (pg)

V ：試料採取量 (L)

$\text{RRF} = (A_{\text{STD}} \times C_{\text{STD-IS}}) / (A_{\text{STD-IS}} \times C_{\text{STD}})$

A_{STD} ：標準溶液中の分析対象物質のクロマトグラムピーク面積値

$A_{\text{STD-IS}}$ ：標準溶液中の内標準物質のクロマトグラムピーク面積値

C_{STD} ：標準溶液中の各化合物の量 (pg)

$C_{\text{STD-IS}}$ ：標準溶液中の各内標準物質の量 (pg)

PCDDs及びPCDFs 2,3,7,8-位塩素置換異性体はそれぞれ対応する17種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体の標準物質及び内部標準物質の濃度、添加量、レスポンスを用いて濃度を算出する。2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の化合物に関しては、原則的に各同族体毎の2,3,7,8-位塩素置換異性体の標準物質、内部標準物質濃度、添加量、レスポンス及びその組み合わせの平均値を用いて濃度を算出する。例えばHxCDDsには3種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体が存在するが、2,3,7,8-位塩素置換異性体以外のHxCDDs化合物に関しては3種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体の平均に規格化¹³⁶し、濃度を算出する。2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の標準物質を用いている場合でも、その標準物質、内部標準物質濃度、添加量、レスポンスを用いて濃度を算出してはならない¹³⁷。

DL-PCBsに関してはそれぞれ対応する12種類のDL-PCBsの標準物質及び内部標準物質の濃度、添加量、レスポンスを用いて濃度を算出する。

¹³⁵ 変動幅について、保持時間が一日に±5%以内、内標準物質との相対保持比が±2%以内の変動であることが望ましい。

¹³⁶ 規格化：normalize

¹³⁷ 特別の目的で例えば1,3,6,8-TeCDDの濃度を1,3,6,8-TeCDDの標準品で定量する場合等は旨結果に記載する。

9.3.14 装置の検出下限

測定方法における検出下限のこと。測定に用いるものと同様の空試験を行い、その分析試料に標準物質の装置の定量下限と同じ量になるように加え、同様の操作を行う。

9.4 測定結果の表記方法

水道原水及び浄水中のPCDDs, PCDFs及びDL-PCBsは通常低濃度であると考えられ、本マニュアルの方法をもってしても定量下限値付近あるいは定量下限値未満の数値が出現する可能性が高い。数値の取り扱い方法が異なることにより、得られる最終結果に差異が生じることがないように数値の取り扱い方法を定める。なお、有効数字のまるめの方法はJIS Z 8401 にしたがう。

9.4.1 数値の採用

9.4.1.1 化合物（クロマトグラム各ピーク）に関しては、各試料毎に検出下限以上の化合物に関して濃度を計算する。すなわち、各試料の測定クロマトグラム上で $S/N \geq 3$ のピークに関しては定量を行う。また $S/N < 3$ のピークに関しては、その化合物の実測濃度は0（ゼロ）として扱う¹³⁸。

9.4.1.2 測定された2つのモニターイオンのレスポンス（通常は面積値¹³⁹）の比が、『表-6.PCDDs, PCDFs及びDL-PCBsの塩素同位体の理論天然存在比（p.37）』に示す理論塩素同位体存在比と15%以上（ $S/N \geq 10$ の場合）あるいは25%以上（ $10 > S/N \geq 3$ の場合）異なっていた場合、その化合物の実測濃度は数値上は0（ゼロ）として扱う¹⁴⁰。この場合、結果の表記に関して、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の場合は塩素同位対比が規定範囲内でなかった理由により棄却した旨を表記する。また、TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs, OCDF, Total PCDDs, Total PCDFs, Total (PCDDs+PCDFs), mono-ortho PCBs, non-ortho PCBs, Total DL-PCBs に関しては塩素同位対比が規定範囲内でなかったところにより棄却された化合物を含む場合はその旨表記すること。

9.4.2 実測濃度

9.4.2.1 2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の各実測濃度を有効数字2桁でまるめて表記する¹⁴¹。2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の各化合物の定量下限値と検出下限値を明記すること。

9.4.2.2 2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の各々の実測濃度が検出下限値未満であった場合、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の各々の実測濃度はN.D.と表記する。

9.4.2.3 PCDDs及びPCDFsに関しては、各同族体に含まれる異性体の総和濃度（TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs及びHpCDFs）を有効数字2桁で表記する。各同族体に含まれる異性体の総和濃度は含まれる異性体の内、検出下限値以上の化合物を積算する¹⁴²。

¹³⁸ 全操作ブランクも考慮すること

¹³⁹ クロマトグラムの分離が十分でない化合物の場合、面積値で判定するのが適切でない場合がある。この場合ピーク高さで判定しても良い。

¹⁴⁰ 塩素同位対比がここで示す理論値と規定範囲内で合致しない場合でも、何らかの理由で定量した方がより現実的であると考えられる場合は定量する。結果にはその旨表記すること。

¹⁴¹ ここで算出される濃度に関して信頼性の観点から有効数字を規定する。したがって有効数字以降の数値は意味のない0（ゼロ）とする。

¹⁴² 例えばTeCDDsの異性体で、検出下限値未満の化合物と検出下限値以上の化合物が出現した場合、TeCDDs濃度

- 9.4.2.4 TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs ,OCDDの濃度の総和をTotal PCDDsとして有効数字2桁で表記する。
- 9.4.2.5 TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs ,OCDFの濃度の総和をTotal PCDFs として有効数字2桁で表記する。
- 9.4.2.6 TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs ,OCDD, TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, HpCDFs ,OCDFの濃度の総和をTotal(PCDDs+PCDFs)として有効数字2桁で表記する¹⁴³。
- 9.4.2.7 各同族体に含まれる全ての異性体が検出下限値未満であった場合、その同族体の実測濃度はN.D.と表記する。
- 9.4.2.8 PCDDsに含まれる全ての化合物が検出下限値未満であった場合、PCDDsの実測濃度はN.D.と表記する。
- 9.4.2.9 PCDFsに含まれる全ての化合物が検出下限値未満であった場合、PCDFsの実測濃度はN.D.と表記する。
- 9.4.2.10 PCDDsとPCDFsが共にN.D.であった場合、Total (PCDDs+PCDFs)の実測濃度はN.D.と表記する。
- 9.4.2.11 IUPAC #77, # 81, #126, #169の実測濃度を積算し、non-ortho PCBs実測濃度として有効数字2桁で表す。
- 9.4.2.12 IUPAC#105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189の実測濃度を積算し、mono-ortho PCBs実測濃度として有効数字2桁で表す。
- 9.4.2.13 IUPAC #77, # 81, #126, #169, #105, #114, #118, #123, #156, #157, #167, #189の濃度を積算し、Total DL -PCBs実測濃度として有効数字2桁で表す¹⁴⁴。

9.4.3 TEQの算出

- 9.4.3.1 有効数字2桁でまるめた2,3,7,8-位塩素置換異性体（17化合物）及びDL-PCBs（12化合物）の各々の実測濃度に『表-7.TEQ算出のための TEF（p.38）』に示すTEF（WHO, 2005）を乗じ、TEQを算出する。各2,3,7,8-位塩素置換異性体及びDL-PCBsのTEQは3桁表記とする¹⁴⁵。なお、TEF（WHO, 2005）は、2005年、WHOが最新の知見から見直したものであり、以前のTEF（WHO,1997）により算出したTEQについても、当分の間、併記することが望ましい。
- 9.4.3.2 2,3,7,8-位塩素置換異性体及びDL-PCBs濃度を用い、次のいずれかの方法でTEQを算出する。どの方法でTEQを算出したかを明記すること。
- 9.4.3.2.1 定量下限値以上の濃度を示す各化合物に関してはその濃度を用いてTEQを算出する。定量下限値未満の濃度を示す各化合物のTEQは0（ゼロ）とする。
- 9.4.3.2.2 検出下限値以上の濃度を示す各化合物に関してはその濃度を用いて

としては検出下限値以上の化合物の濃度を積算し、検出下限値未満の化合物は 0（ゼロ）とする（加算しない）。検出下限値未満の化合物も最大見積濃度として加算することが実際には正しいと考えられるが、使用するGC分離カラムの種類によって個別分離定量可能な化合物が異なるため、最大見積もり濃度を統一した方法で算出することが事実上不可能であるのでこのように規定する。

¹⁴³ Total (PCDDs+PCDFs)実測濃度を、有効数字 2 桁でまるめた Total PCDDs 実測濃度と Total PCDFs 実測濃度の和で表してはならない。

¹⁴⁴ Total DL-PCBs 実測濃度を、有効数字 2 桁でまるめた non-ortho PCBs 実測濃度と mono-ortho PCBs 実測濃度の和で表してはならない。

¹⁴⁵ 実測濃度の有効数字は2桁であるが、各2,3,7,8-位塩素置換異性体の個別のTEQはあくまでも『Total TEQを算出するための途中の計算過程』を示しているという観点から、また、『表-8.PCDDs, PCDFs及びDL-PCBs測定分析結果の表記例（p.39）』に示す最終結果表の実測濃度からTEQ算出をトレース可能となるようにするという観点から3桁表示とする。TEFに含まれる数字は 0, 1 及び 5 のみであるので、4桁目は必ずゼロになり、最終結果表内での積算に矛盾が生じなくなる。

TEQを算出する。検出下限値未満の濃度を示す各化合物に関しては毒性当量は0（ゼロ）として標記し、その右横に最大見積TEQを記載する。最大見積TEQは各々の化合物の検出下限値の1/2にTEFを乗じたものとし、数値の左に不等号（<）を表示する。

9.4.3.2.3 検出下限値以上の濃度を示す各化合物に関してはその濃度を用いてTEQを算出する。検出下限値未満の濃度を示す各化合物に関しては毒性当量は0（ゼロ）として標記し、その右横に最大見積TEQを記載する。最大見積TEQは各々の化合物の検出下限値にTEFを乗じたものとし、数値の左に不等号（<）を表示する。

9.4.3.3 実測濃度にN.D.が表記された場合（最大見積TEQが表記された場合）、Total PCDDs, Total PCDFs, Total(PCDDs+PCDFs), non-ortho PCBs, mono-ortho PCBs, Total DL-PCBs, Total (PCDDs+PCDFs+DL-PCBs)にも最大見積TEQを記載する。この最大見積TEQは各々の化合物のTEQと最大見積TEQとの積算で表し、数値の左に不等号（<）を表示する。

9.4.3.4 Total PCDDs(TEQ) 及び Total PCDFs(TEQ)は3桁表記とする。

9.4.3.5 Total PCDDs(TEQ) + Total PCDFs(TEQ)は3桁表記とする。

9.4.3.6 non-ortho PCBsのTEQは3桁表記とする。

9.4.3.7 mono-ortho PCBsのTEQは3桁表記とする。

9.4.3.8 DL-PCBsのTotal TEQは3桁表記とする。

9.4.3.9 PCDDs, PCDFs, DL-PCBsのTotal TEQは2桁表記とする。

9.4.3.10 各実測濃度からPCDDs, PCDFs, DL-PCBsのTotal TEQを算出するまでの過程で数値のまるめは行わない。

9.4.4 測定結果の表記方法

測定結果の表記方法の例を『表-8.PCDDs, PCDFs及びDL-PCBs測定分析結果の表記例 (p.39)』に示す。

10 安全管理

ここでは、測定分析に関係する者の安全のため、また、区域外への化学物質の漏洩防御の観点から必要な事柄をまとめた。

10.1 実験室の構造

実験室の空気が室外に漏洩しないような構造とすること。実験室内の空気は少なくとも活性炭フィルターとHEPAフィルターを通じた後屋外へ排気する構造とすること。

10.2 分析室への出入り

PCDDs, PCDFs及びDL-PCBsの測定分析に関わる区域には、許可なしに関係者以外の者が立ち入ることを禁止すること、また、実験室あるいは区域入り口にはその旨表記すること。一時的に許可を与えられ、実験室あるいは区域内に入ることが許された者は氏名等を記録すること。区域内への入り口は施錠可能な構造でなければならない。

10.3 試薬の管理

測定分析に使用する有機溶媒の管理を行うこと。各有機溶媒毎に使用量と廃棄量を記録すること。有機溶媒の揮散を可能な限り防御するように工夫し、さらに実験室内の換気が十分になるように室内空気回転率を設定すること。

10.4 標準物質の管理

標準物質は施錠可能な冷蔵庫に保管し、購入、使用を記録すること。

10.5 分析者

区域内では専用の実験衣及び靴を着用すること。実験室内では常に耐溶剤性の不浸透手袋等及び安全眼鏡を装着すること。

10.6 測定分析機関の義務

実験室に立ち入り許可されている者に関しては、労働安全衛生法に定められた特定化学物質に関わる定期的健康診断を年2回実施すること。

10.7 GC-MS

GC-MSロータリーポンプの排気、GCのパージガスは、活性炭フィルターを通じた後排気されるようにすること。

10.8 その他の廃棄物の管理

実験室内で生じた各種廃棄物は種別に分類し、廃棄物処理業者までトレース可能なように管理すること。

11 QA/QC・内部精度管理¹⁴⁶

PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs に係る調査¹⁴⁷を行い、現在の科学技術レベルから考えて確からしい値を得るためには、調査を実際に行う機関においては一定水準以上の設備や現場調査・測定分析に関わる技術が要求される。有形の工業製品と異なり、PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs の測定データに関しては、最終測定値のみでは結果の確からしさを確認することは困難である場合も多い。そこで、品質保証(QA)/品質管理(QC)・精度管理¹⁴⁸について記述した。本記述は PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs に係る調査を行う機関が、一定水準以上の測定分析結果を報告することが可能となるように、調査に直接的に関わる事項に対して、記録として要求される項目について記述したものである。PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs に係る調査を行う全機関は、少なくともここで述べる項目に関する情報を記録・保管しなければならない。なお、本マニュアルでは PCDDs, PCDFs 及び DL-PCBs の測定分析結果の報告までを対象としており、得られたデータを用いた考察や解析等の部分に関しては含まない。

11.1 QA/QC・内部精度管理報告書

11.1.1 一般的な情報

QA/QC・内部精度管理報告書には、本報告書がQA/QC・内部精度管理報告書である旨の記載するとともに、調査あるいは測定分析の個々の標識（プロジェクト番号等）、調査あるいは測定分析実施機関の名称及び住所、依頼者の名称及び住所、報告書発行の日付を記載する。報告書にはページを記載し、報告書の最終ページが判明する表記を行うとともに、途中ページが脱落したり万一他の報告書と混同した場合識別可能な表記を行う。また本報告書の内容に責任を持つ職員の肩書きまたは同等の識別及び署名を行う。

11.1.2 QA/QC・内部精度管理報告書の説明

報告書には本冊子がどのようなものであるかを説明した文章、また、調査あるいは測定分析を行った機関（報告書を作成した機関）の承諾なしに一部の複製を作成してはならない旨の記述を記入する。

11.2 調査全体に関わる基本的な情報

¹⁴⁶ 調査から報告書作成までの QA/QC に直接あるいは間接的に関係する事項に関して、測定分析機関が機関内で自主的に行う管理事項であり、基本的には、『いつ』・『誰が』・『どこで』・『何のために』・『何を』・『どのように』に行ったかが判明し、保管した記録から関係する全ての情報をトレースできることが条件となる。

¹⁴⁷ ここで言う調査とは現場調査の意味ではなく、計画から測定分析結果の報告までの一連の内容を伴う行ためを示す。

¹⁴⁸ 精度管理には内部精度管理と外部精度管理がある。本マニュアルはこのうち、内部精度管理について示したものである。内部精度管理は調査から報告書作成までの QA/QC に直接あるいは間接的に関係する事項に関して、調査機関が機関内で自主的に行う管理事項であり、基本的には、『いつ』・『誰が』・『どこで』・『何のために』・『何を』・『どのように』行ったかが判明し、保管した記録から関係する全ての情報をトレースできることが条件となる。

11.2.1 計画書

調査から報告書作成までの計画書を添付する。調査から報告書作成までに関係する各工程において責任を持つ職員氏名、肩書きまたは同等の識別を含むこと。

11.2.2 仕様書、依頼書、指示書、契約書等

調査から報告書作成までの方法に関しての手法や付帯情報が記載されている文書の複製を添付する。

11.2.3 連絡調整情報の記録

調査機関内あるいは機関外との連絡事項（手紙等の書類、テレックス、ファックシミリ、電子的・電磁的媒体等の印刷物、電話での内容を記録したもの、会議・打ち合わせの内容を記録したもの）が存在すれば添付する。これらのものに関しては、依頼者と調査機関の双方の承認が署名によってなされていること。双方の署名が揃っていない場合、依頼者による報告書の受理をもって承認がなされたこととする。

11.2.4 SOPs

現場調査から報告書作成までに関して関係する標準作業手順(SOPs)を添付する。調査あるいは測定分析を行う機関あるいは関係する個人の所有する公開を希望しない知的所有権、ノウハウ、機密事項に関わることは記載する必要はない。

11.3 調査

11.3.1 使用調査機材の記録

使用した調査機材に関する情報、また、その機材が準備された方法の記録。検定やキャリブレーションの必要な機器に関しては、その結果の記録を添付する。

11.3.2 現場調査の記録

現場調査の内容に関する情報の記録。調査時の現場野帳の原本の複製を添付する。調査後、調査の記録をまとめたものが存在すればこれについても添付する。

11.3.3 試料確認の記録

試料採取後、試験機関に試料が入る段階（試料の受付）における試料の確認記録の複製を添付する。試料確認の日時、確認した人の所属・氏名、試料の分析室まで搬送された手段・状態、試料の媒体、試料の入っていた容器の種類・サイズ、保管する場合その保管場所、保管方法が記載されていること。運送業者を利用した場合、その配送伝票の複製を必要とする。試料の管理番号も記載されている必要がある。

11.4 測定分析

11.4.1 使用器具・機材・装置

使用した器具に関して、メーカー、準備方法（必要であれば洗浄方法）の記録を添付する。

11.4.2 使用試薬

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名、等級、精製方法等の記録を添付する。

11.4.3 標準物質・標準溶液

分析に用いた試薬のメーカー名、製品名等の記録を添付する。

11.4.4 標準溶液調整記録

標準溶液を調整した記録を添付する。

11.4.5 分析室の清浄度の記録

測定分析が行われた実験室環境を客観的に判断可能な記録を添付する。例えば使用する分析室の清浄度を、パーティクルモニター等を用い1日1回確認し記録したものを添付する。

11.4.6 分析前処理記録

分析者の所属氏名，試料の状態，分析の各段階における操作日時，試料量（分析に供した量），各試薬使用量，分析室雰囲気等一連の前処理において，必要な情報の記録を添付する。

11.4.7 GC-MSの記録

11.4.7.1 GC-MS日常点検記録

GC-MSの日常点検結果（冷却水，真空ポンプ，真空度等の基本的な事項）の記録。測定日を含んで過去10日間以上の記録を添付する。

11.4.7.2 GC-MSメンテナンス記録

GC-MSに関して日常点検の範疇を超える点検・調整事項（修理，磁場調整等日常的には発生しない事柄）の記録。記録が存在する場合，測定日を含んで過去30日間以上の記録を添付する。

11.4.7.3 GC-MS使用状況記録

GC-MSの使用状態（各種消耗品の交換，イオン源の交換，GCカラムの交換，GCカラムエージング，フライトチューブベーキング，イオン源ベーキング，測定検体数等，どのような状況で使用されたか）の記録。測定日を含んで過去10日間以上の記録を添付する。

11.4.7.4 MS調整の記録

GC-MS測定分析条件の記録を添付する。

11.4.7.5 MS分解能の記録

測定時に必要なMS分解能が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）を添付する。

11.4.7.6 透過率の記録

設定分解能時のイオン透過率の記録を添付する。

11.4.7.7 GC分離能の記録

測定時に必要なGCカラム分離能が得られていることを確認できるクロマトグラムの記録を添付する。

11.4.7.8 感度の記録

測定時に必要な感度が得られていることを確認できる記録（クロマトグラム等）を添付する。

11.4.7.9 標準物質の同位体比の確認

測定した標準物質中の各化合物に関して，2つのモニターイオンのレスポンス比が理論値とずれていないことを確認できる記録。理論塩素同位体存在比と実測同位体比の採用範囲は15%以内（ $S/N \geq 10$ ）あるいは25%以内（ $10 > S/N \geq 3$ ）とする。

11.4.7.10 標準溶液中各化合物のRRFの記録

標準溶液中のPCDDs，PCDFs及びDL-PCBs各化合物中のRRFを確認できる記録。RRFの範囲は規定しない¹⁴⁹。

11.4.7.11 標準溶液中各化合物のRRFの変動の記録

測定日を含んで過去10日間以上の記録を添付する。

¹⁴⁹ MSにおいて各測定質量数のデータ取り込み時間を変化させることによって感度を稼ぐ場合を考慮し，RRFの絶対値としての範囲は規定しない。また，本マニュアルで採用する同位体希釈法では同位体スパイクの絶対濃度の正確さは要求されないため，したがってRRFの絶対値としての要求範囲は根本的に不要である。ただし，使用する¹³C₁₂に関しては測定標準溶液と各種スパイクに関して同一のものを使用する必要がある。試料に添加する同位体スパイクと標準溶液中の同位体スパイクに異なった製品を使用する場合（例えば同位体スパイクをあらかじめ混入させた標準溶液製品を購入し使用する場合等），RRFの取り扱いには注意が必要である。

11.4.7.12 測定順の記録

GC-MSによる測定の順番の記録。標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料、2重測定（同一測定バイアルからのGC-MS測定）、2重測定（試料採取からの2重測定）等試料の測定順番の記録を保管する。同一の報告書に含まれない測定が存在する場合、その測定に関しては示す必要はない。

11.4.7.13 クロマトグラムの記録

標準溶液、最終溶媒ブランク、全操作ブランク、試料のクロマトグラムを添付する。ただし、添付するクロマトグラムから計算に必要な全ての情報を直接読みとれる必要はない。

11.4.7.14 ロックマスモニターの記録

質量校正に用いるロックマスのモニタークロマトグラムを添付する。ロックマスのクロマトグラムは定量するピークの出現する付近で大きな乱れがないこととする。

11.5 計算

11.5.1 計算工程の記録

標準溶液の濃度、内部標準の添加量、GC-MS測定面積値、試料採取量から最終濃度までの計算過程がトレース可能である記録を添付する。

11.5.2 同位体比の確認記録

測定に用いた同位体の理論比との差が判明する記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。

11.5.3 回収率の確認記録

シリンジスパイクを用いて計算した回収率の記録。上記計算の工程に含まれていれば良い。回収率は、17種類のPCDDs及びPCDFs各2,3,7,8-位塩素置換異性体及び12種類のDL-PCBsにおいて各々50-120%の範囲であること。（脚注115参照）

11.6 ブランク試験

11.6.1 全操作ブランクの記録

GFFとPUFPを用い、試料に対して行う分析方法と同一の方法で操作を行い全操作ブランク試験とし、全操作ブランクの試験の記録を添付する。全操作ブランクは試験分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。

11.6.2 トラベルブランク¹⁵⁰

可能であれば分析検体数10に対して1以上の頻度で、測定試料に対しトラベルブランク試験を実施する。分析室内で試料採取装置にGFFとPUFPを装着し、装置を現場まで搬送し、実際の試料採取に必要な時間放置し、そのまま分析室へ搬送する。

11.6.3 同位体スパイクの検査記録

内部標準物質中に存在する¹²C化合物が、用いる添加量で定量に影響を与えないことを確認した記録を添付する。

11.7 2重測定（試料採取から）¹⁵¹

可能であれば試料採取の段階で2つの試料を採取し個々に測定分析を行うことが望ましい。この操作は分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度と実測濃度の平均値との差で50%以内であることが要求される（実測濃度が定量下限値の10倍以下の化合物に関しては規定しない）。試料採取日時が異なっても同一のプロジェクト内で発生する分析検体数10に対して1以上の頻度で行えば良い。

¹⁵⁰ トラベルブランクの実施には、調査と同一のコストが発生するので依頼者の責任において判断し行う。

¹⁵¹ 2重測定の実施には、調査と同一のコストが発生するので依頼者の責任において判断し行う。

11.8 2重測定 (GC-MS測定)

GC-MSによる2重測定を測定試料に対し、分析検体数10に対して1以上の頻度で行う。この2重測定の結果は各2,3,7,8-位塩素置換異性体の実測濃度の差で30%以内であることが要求される(実測濃度が定量下限値の10倍以下の化合物に関しては規定しない)。同一のプロジェクト内における総検体数が10未満の場合、あるいはGC-MS測定のバッチが同一プロジェクトで10試料未満であるような場合、2重測定(GC-MS測定)の結果は他のプロジェクトの結果と共用でもよい。

11.9 QCCSの測定

1か月に一度以上の頻度でQCCSを測定し、その結果を添付する¹⁵²。

11.10 外部機関とのインターキャリブレーション

1年間に一度以上の頻度で外部機関とのインターキャリブレーションを実施し、その結果を添付する¹⁵³。

11.11 個々の記録の検査

記録する全ての情報が作成者以外の複数の者により検査され、承認されていなければならない。また検査に関する履歴が記録されていなければならない。これらの記録を添付する。

11.12 最終確認

内部精度管理に関わる添付資料が揃っていることを確認した書類を添付する。

12 参考文献

参考となるような文献を記す。

- 12.1 Gesser,H.D., Chow,A., Davis, F.C., Uthe, J.F. and Reinke,J. (1971) The extraction and recovery of polychlorinated biphenyls (PCB) using porous polyurethane form. *J.Chromatogr.*, **115**,383-390.
- 12.2 Musty,P.R., and Nickless, G. (1974)
- 12.3 Environmental Protection Series, Internal Quality Assurance Requirement for the Analysis of Dioxins in Environmental Samples (1992) *Report EPS 1/RM/23*, Environmental Canada.
- 12.4 Ryan,J.J., Conacher,B.S.C., Panopio,L.G., Lau,P.-Y., Hardy,J.A. and Masuda,Y. (1991) Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa- polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *J.Chromatogr.*, **541**,131-183.
- 12.5 松村徹, 伊藤裕康, 山本貴士, 森田昌敏(1993)環境水中のダイオキシン類の分析方法について -水試料からの抽出方法-, *環境化学*,**3**,683-697.
- 12.6 Matsumura,T., Tsubota,H., Ikeda.Y., Chisaki,Y., Ito,H. and Morita,M.(1997) Retention order of all 209 Chlorobiphenyl compounds on capillary column SGE HT8, *Organohalogen Compounds*, **31**,14-19.
- 12.7 Matsumura,T., Tsubota,H, Ikeda,Y., Chisaki,Y., Ito,H., and Morita,M.(1998) Response Factor of All 209 Chlorobiphenyl Compounds on Capillary Column SGE HT8, *Organohalogen Compounds*, **35**,141-144.
- 12.8 G.M.Frame (1997) A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns,1.Retention and coelution database, *Fresenius J Anal Chem*, **357**,701-713.
- 12.9 G.M.Frame (1997) A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different

¹⁵² 水試料に関してQCCSを準備することは現実的ではないので、土壌あるいは堆積物試料等を用いる。当然、水試料とは別の分析室、別の器具・装置、別のバッチ操作となるが、QCCSの測定分析は測定機関内のQCを確認するためのものであるので差し支えない。

¹⁵³ 水試料に関してインターキャリブレーションを準備することは現実的ではないので、土壌あるいは堆積物試料等を用いる。

HRGC columns,2.Semi-quantitative Aroclor congener distributions, *Fresenius J Anal Chem*, **357**,714-722.