

分析装置やその条件は下記の通りである。

分析装置: Plasma Quad 2 Plus(VG社製)

測定条件: RF Power 1.2Kw

: Gas flow rate ; Coolant 14.0 L/min, Auxiliant 1.2 L/min, Nebulizer 0.5L/min

: Sampling cone Nickel

測定同位体: 208 Pb, 89 Y

測定方法: ピークジャンプモード

試料は飛灰を用い、環境庁告示第13号法により溶出試験を行なった。

前処理として硝酸で加熱分解を行ない、測定した。分析結果を表-2に示す。

表-2 試料中の鉛分析結果(mg/L;n=5)

| 結果 \ 試料 | 飛灰1 | 飛灰2 |
|---------|-----|-----|
| 平均値 | 30 | 28 |
| 標準偏差 | 1.5 | 1.2 |

濃縮操作なしで高感度で測定できた。

検量線法でも内標準法でも精度、正確度に差がなく定量できた。

3. 飛灰中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)分析法確立のための基礎検討(平成10年度)

飛灰中の環境ホルモン物質としてフェノール類、芳香族炭化水素類、PCBs(ポリ塩化ビフェニル) 17β-エスオラジオールをターゲット物質として分析を行なった。

試料に用いた飛灰は塩酸処理を行ない、ろ過しろ液と残さに分別した。ろ液、残さはそれぞれ溶媒抽出を行ない合量して分析に供した。分析方法は環境庁マニュアルに準じて行なった。

PCBsのみ検出された。分析結果を表-3に示す。

表-3 PCBs分析結果 単位: μg/kg

| PCBs | 分析結果 |
|------------|------|
| 塩化ビフェニル | 0.25 |
| 二塩化ビフェニル | 0.38 |
| 三塩化ビフェニル | 0.96 |
| 四塩化ビフェニル | 1.0 |
| 五塩化ビフェニル | 1.7 |
| 六塩化ビフェニル | 0.6 |
| 七塩化ビフェニル | 0.31 |
| 八塩化ビフェニル | 0.2 |
| 九塩化ビフェニル | 0.22 |
| 十塩化ビフェニル | 0.33 |
| Total PCBs | 5.95 |

4. 廃棄物中の難分解性有機化合物及び内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)の分析方法確立に向けての技術的検討(平成11年度)

1) PCBs(ポリ塩化ビフェニル)の分析方法の検討

難分解性化合物としてPCBsをターゲット物質として、超微量分析におけるブランクレベルの調査を行なった。

また、廃油中PCBs分析において油分の除去方法にGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)の適応を検討した。

(1)ブランクレベルの確認

試薬、ガラス器具だけのブランク低減対策では、1, 7, 8, 9, 10塩素化物以外は検出下限値をクリアできなかった。フタル酸エステル分析用クリーンドラフト内で前処理を行なった結果、2塩素化以外はブランク値が大きく低減し、検出下限値をクリアできるようになった。これらからの、結果より雰囲気からの汚染を受けていることが判明した。

2塩化体のブランク値由来のピークは1本でありCB # 12(3,4-)あるいはCB # 13(3,4'-)と推測され、汚染源は不明である。この異性体はカネクロール標準品にはほとんど存在しないが、廃棄物焼却の試料には検出されることから、分析精度を高めるには、ブランク値を管理する必要がある。

(2) GPC分画による油分除去方法

GPCカラムを用いて、64ml~72mlを分取する(PCBs分画)ことで、大部分の油状物質と硫黄成分を効率よく除去することができた(図-1)。

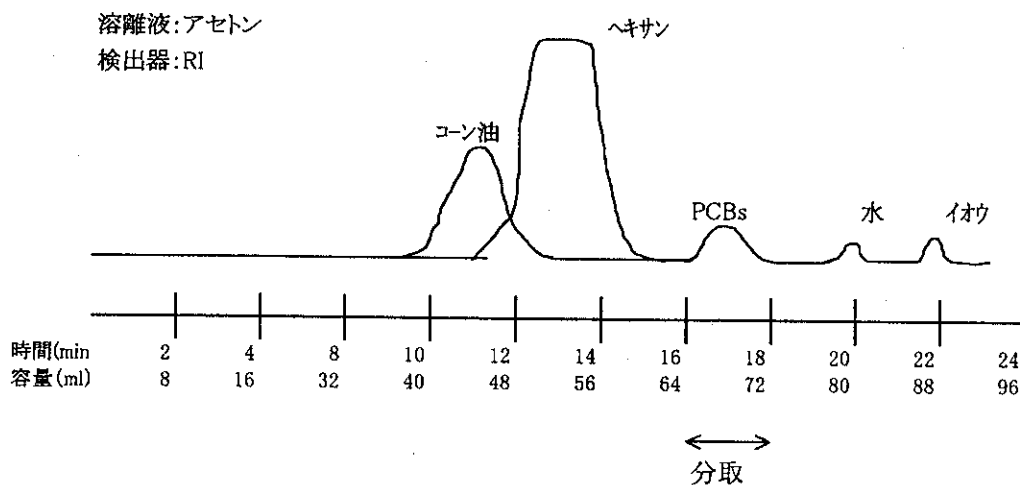


図-1 GPCによるクロマトグラム

GPCの分離条件

カラム:Shodex CLNPak PAE-2000(ポリビニルアルコール系ハードゲル)

サイズ:20 mm(内径)×300mm(長さ)

溶離液:アセトン及びアセトン/シクロヘキサン(8/2)

流速:4 ml/ml

検出器:示差屈折(RI)及びUV(254 nm)

GPCによるPCBs分画には、ナフタレンやビフェニルにアルキル基がついた成分が多量に含まれており、これらの成分を除去する前処理法の検討が必要であることがわかった。(図-2)

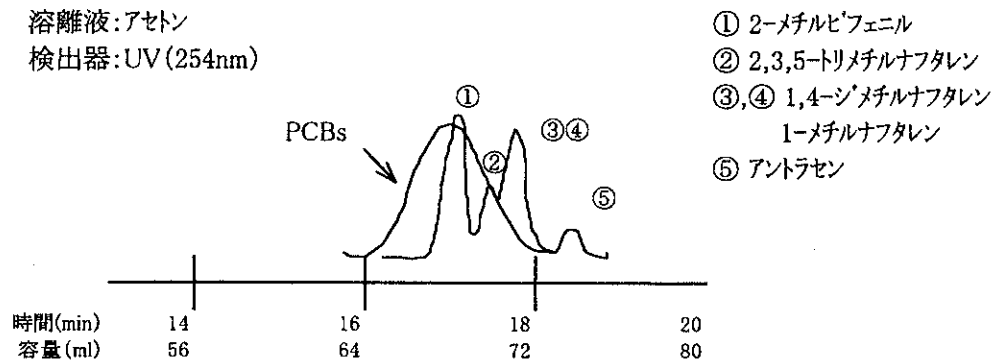


図-2 PCBsと2環芳香族のGPC分離クロマトグラム

試案ではHPLCによる分取を行なった。

HPLCカラムにODSカラム、移動相に水:アセトニトリル系を用いることで、GPCでは分離が難しいメチルビフェニルとPCBsの分離に良好な結果が得られた。

HPLCには、100 μ l注入し、PCBs溶出フラクション(19.5ml ~ 26.5ml)を分取した。

HPLCの分離条件

カラム:ODS(STR-ODS II)

サイズ:4.6 mm(内径)×150mm(長さ)

移動相:アセトニトリル(40):水(60)→グラジエント(20min)→アセトニトリル(100)

流速:1ml/min

検出器:UV(254 nm)

2) ジンクピリチオン分析方法の検討

環境ホルモン分析の主要測定機器はGC/MSであるが、新しい分析手法としてLC/MS法が注目されている。そこで、ジンクピリチオンをターゲット物質として、分析技術のノウハウを蓄積する。ジンクピリチオンは、有機スズの代替品とした船底塗料やふけ防止剤として広く使用されている。分析方法は要調査項目等調査マニュアル(環境庁 平成11年)記載の試案法を参考とした。

廃棄物処分場の浸出水を試料として、分析方法の基礎的条件を確立した。

(1) 移動相の効果

試案法は、ジンクピリチオンを銅ピリチオンに変換し、LC/MSで定量する方法である。

試案法では、移動相にアセトニトリル/酢酸アンモニウム水溶液が用いられているが、アセトニトリルの代わりにメタノールを用いると10倍以上の感度が得られた。アセトニトリル系では(M+H)イオンが形成されにくくなっているためと考えられる。

(2) 検量線

ジンクピリチオン(ZnPT)を銅ピリチオン(CuPT)に変換した検量線は、10~500ng/mlの範囲では上凸型の曲線になった。直線性の範囲はメタノール系、アセトニトリル系共に~100ng/ml程度であった。

また、両者の検量線をCuPTの標準品で作成した検量線と比較すると、メタノール系では(図-3 △印)と比較的一致しているのに対して、アセトニトリル系移動相ではCuPT標準品プロットよりも下方に位置しレスポンスに違いが生じた。アセトニトリル系の移動相では、CuPTの[M+H]の擬分子イオンが形成されにくくなっているためと考えられる。

(3) 添加回収試験

試案法通りに濃硝酸に一昼夜以上浸せきしなければ満足な回収率は得られなかった。(表-4) 目標検出下限値 0.02 $\mu\text{g/L}$ が達成できることを確認した。

表4. ZnPTの添加回収実験*

| | ガラス器具処理方法 | 回収率(%、N=3) |
|---|-----------|------------|
| 1 | 未処理 | 18.7 |
| 2 | 濃硝酸で洗浄のみ | 15.5 |
| 3 | 濃硝酸に浸漬** | 72.5 |

* ミリQ水250mlにZnPT250ngを添加

** 6日間浸漬

(4) ZnPT分析の実施例

ごみ集積場の浸出水についてZnPTの分析を行なった。
ZnPTと思われるピークは検出されなかった。

(5) 試案法と本検討におけるLC/MS分析条件の比較

表5. 試案と本検討におけるLC/MS分析条件の比較

| | | 試案 | 本検討 |
|------|------------------|---|---|
| 装置 | | HP1100 Series LC/MSD | LC: alliance 2690 (Waters) MS: ZMD (Micromass) |
| HPLC | カラム | Inertsil C4 (4.6 x 150 mm, 5 μm) | Inertsil C4 (4.6 x 150 mm, 5 μm) |
| | 移動相 | A: アセトニトリル B: 2mM AcONH ₄ | A: メタノール B: 2mM AcONH ₄ |
| | 溶離条件 | 0~10分 A液(20→95%) 10~15分 A液(95~100%) | 0~10分 A液(20→95%) 10~15分 A液(95~100%) 15~20分 A液(100%) |
| MS | カラム温度 | 40°C | 40°C |
| | 注入量 | 20 μL | 20 μL |
| | イオン化法 | ESI+ | ESI+ |
| | モニタイオン (CuPT) | 316(定量用) 318(確認用) | 316(定量用) 318(確認用) |

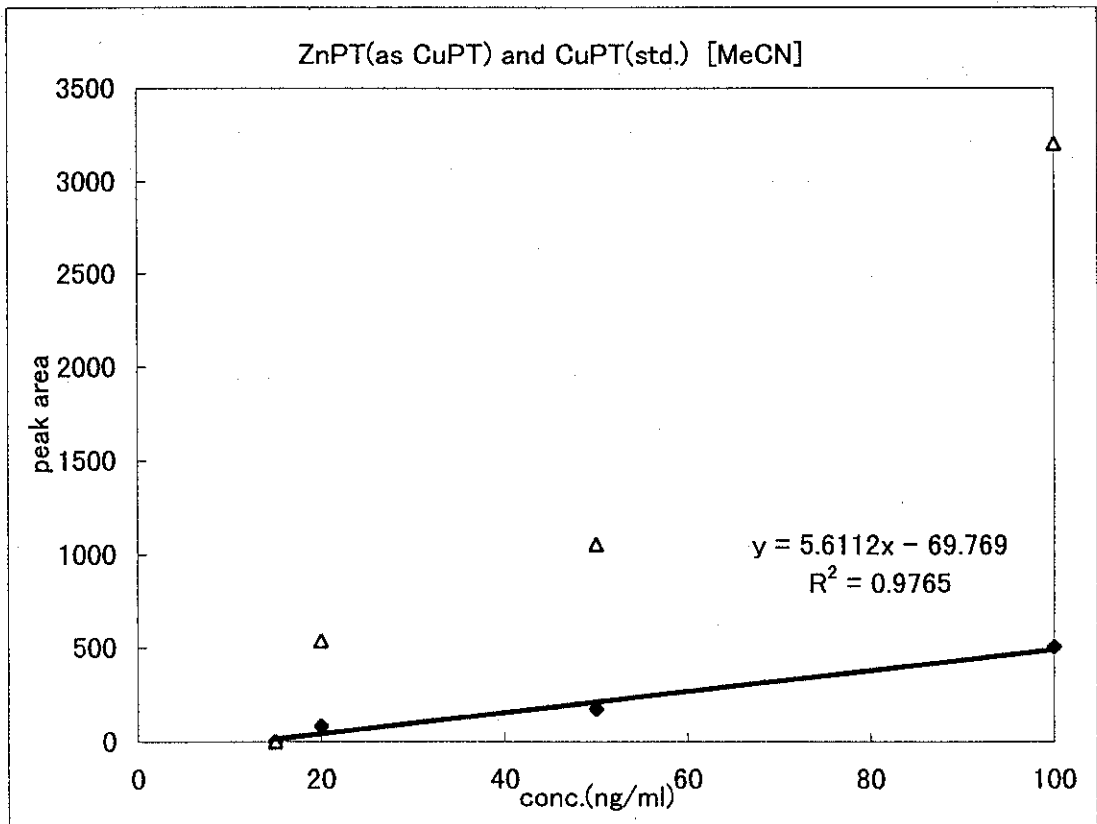
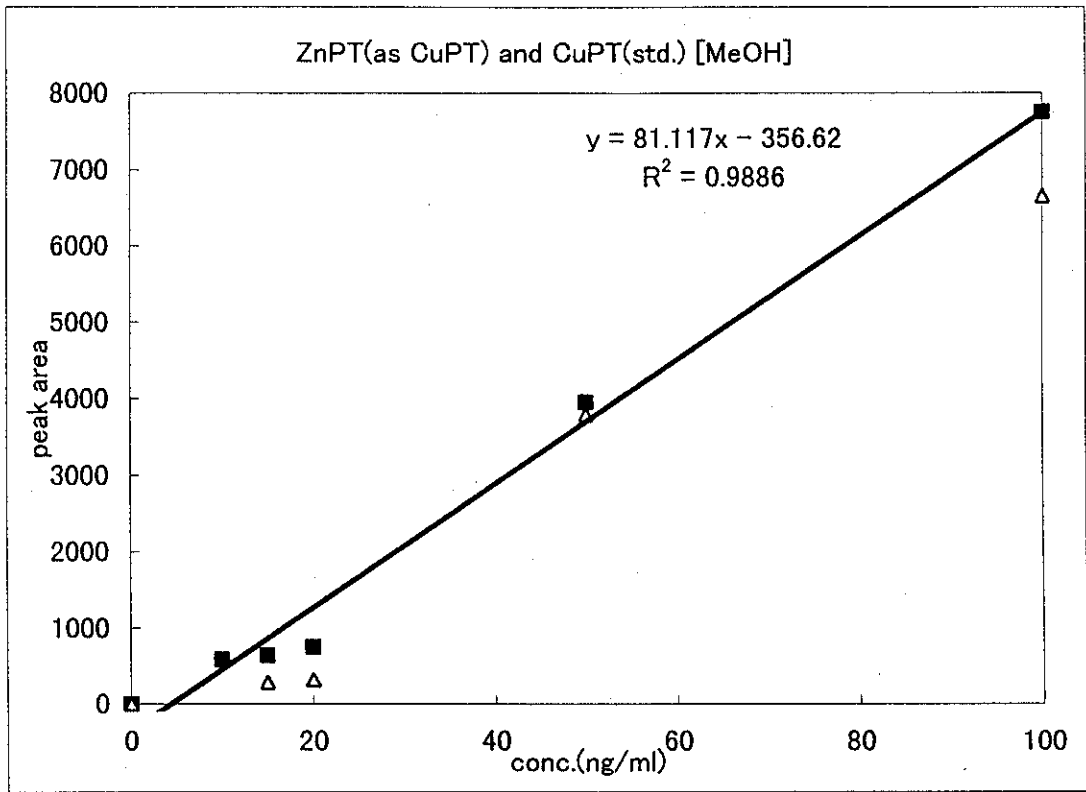


図-3 ZnPTとCuPTの応答性(上:メタノール系、下:アセトリル系移動相)

7-1-6 まとめ

有害廃棄物の体系的な試験方法の確立のため、廃棄物の管理に容易に用いることができる迅速簡便な分析方法の確立を目指して検討を行なった。廃棄物の有害性・危険性の評価方法、事故事例の調査、分析法の調査により体系的に抽出した研究検討項目である廃棄物中の重金属、揮発性有機化合物、残留性有機化合物、及び中毒事故例が多い硫化水素ガスに関連する硫黄と混触反応性硫化物の迅速分析法について技術検討を行ない、各々について実用に適する、及び実現性高い有用な分析フローを設定する事が出来た。

- 1) 廃棄物取り扱いにて事故例が多い事が判った硫化水素についてその発生源となる廃棄物中の硫黄の含有量及び、混触反応性硫化物の迅速分析法を検討し、多様な試料に対して汎用性ある硫黄の迅速分析法として、ポンベ式質量法で前処理を行い、ICP/AES法にてカルシウムの分光干渉を補正して硫黄を定量する方法を設定出来た。又、混触反応性硫化物については米国 EPA SW846 試験法の改良法が適すると確認できた。
- 2) 廃油・固形廃棄物中の重金属類の簡易迅速分析方法について検討し、廃油中の金属類についてICP/AES法とICP/MS法の2種類の迅速分析法を設定出来た。前者は試料をアルカリ融解前処理後、検体当たり40元素を約5分で迅速な半定量分析が出来る。後者は試料の簡単なキシレン直接希釈処理で7元素を約5分で定量下限1~5ppbで迅速に定量出来る。固体廃棄物については、灰試料による試験にてマイクロウェーブ加熱分解・還元気化-原子吸光法による水銀の迅速分析法と硝酸加熱分解・ICP/MS法による鉛の迅速分析法を設定出来た。

又、ファンタメタル°ラメター法蛍光X線分析による金属類の簡便迅速な分析が期待され、現場分析を目的とした試料の簡易粉碎成型法を確立した。粉碎可能な試料については小型のエネルギー分散型蛍光X線分析装置で濃度約0.01%以上の金属元素は化学分析値(ICP/AES、原子吸光法)と良く合い、又分析時間も15分と短時間に出来る、現場での簡易迅速分析法として実現の可能性高い方法とする事が出来た。さらにロール紙化可能なポリフロンろ紙による大気吸引試料の捕集及びニススプレー試料固化法にて金属成分0.001mg以上で作業環境管理に必要なレベルの定量性が確認出来、定性分析としては問題がなく環境大気中重金属の短時間間欠定性分析モニタリングが基本的には可能な事を確認出来た。

- 3) 廃棄物中の揮発性有機化合物の簡易迅速分析法について検討し、TOX計は未規制物質を含む全有機ハロゲン化合物の包括的な調査分析法として有効な方法である事。又、廃棄物処分場等の揮発性有機化合物分布状況を把握するサンプリング・分析手法としてフィンガープリント法が調査の有効なスクリーニング手法である事が確認出来た。さらに現場での迅速分析について、各種産廃汚泥中の揮発性有機化合物を簡便迅速に測定する新しい手法としてヘッドスペース法と長光路赤外分光分析法(Open air long path FT-IR)の組み合わせによる方法についてベンゼン、トリクロロエチレン、テト

ラククロエチレンを対象に基礎的条件を検討した結果、化合物濃度と極大吸収部吸光度の相関も良好で数分以内での測定が可能な事が判った。今後、共存物質の影響及び条件検討がさらに必要であるが、基本的には現場での簡易迅速な定量分析の可能性が高い方法であると確認できた。

- 4) 廃棄物中の残留性有機化合物の分析方法に関し、飛灰中の環境ホルモン物質の分析を環境庁マニュアルに準じて検討したが、PCBsのみ検出された。一方、廃油試料中PCBsの分析方法に関し、GPCとHPLCによるクリンアップ法を検討した結果、GPC法で大半の油状物質と硫黄の効率的な除去が可能と判った。多環芳香族炭化水素類の分離についてはHPLC法が有効と判ったが、さらに前処理法の検討が必要である。又、ブランク低減にクリーンドラフトの使用が効果が大きいと確認出来た。

さらに環境ホルモン物質についての新しい分析手法として、ジंकピリチオン(ZnPT)のLC/MS法による分析を検討し、メタノール系移動相使用による分析法の基礎的条件を確立出来た。ごみ集積場浸出水の分析ではZnPTは検出されなかったが、さらに分離条件、感度向上の検討が今後必要である。

7-2 ダイオキシン類測定新マニュアルの検討

1. 目的

ダイオキシン類の測定については、平成9年2月に「ダイオキシン類測定標準法」が改訂され、その後、環境庁からも有害大気汚染物質調査マニュアルをはじめ種々の媒体の調査マニュアルが出されている。ダイオキシン類と共にコプラナーPCBについても国際的にダイオキシン類と同様に扱われはじめ、排出実態の調査及び対策が必要となり、本委員会においても、平成9年度にコプラナーPCBを含む標準測定分析マニュアル(案)を提出した。これをもとに後の環境庁有害大気汚染物質マニュアル等各種マニュアル及び平成11年9月制定のJIS0311[排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法]等に採用されている。現在各種マニュアルとの整合性についても検討評価が必要となってきている。一方、調査対象としては、焼却施設のみならずその周辺環境影響実態調査も含め各種試料の調査方法の確立が必要である。

本研究ではこの新マニュアルの検討に関して、ダイオキシン類測定分析の新たな知見を得るための検証を行うことを主眼としている。

ダイオキシン類の調査、測定分析結果に関しては、極めて低いレベルの数値を扱うため、分析データには客観性が求められ、方法論的な検討や、要求事項について十分に検討し押さえておくことが必要である。また、そのデータの精度管理や品質管理には十分に注意を払う必要がある。今後もダイオキシン類の分析技術の進歩や分析機器の高度化により、一定期間ごとに本マニュアルが見直されることが望ましいのは言うまでもない。

2. 実施経過と調査結果

1) 平成9年度報告内容

一昨年度の報告においては、欧米および国内の分析方法の文献調査並びに参画各社の分析方法を比較検討した。米国ではEPAがMethodとして排ガス、大気、水、土壌等中のダイオキシン類の分析方法を、分析操作の詳細に至るまで規定しており、ほとんどの分析機関がその方法に従って分析している。カナダでは、米国のような詳細に至る規定はなく、要求事項のみを規定している。従って分析機関ではその要求事項が満足される方法であればどのような方法でもよいが、多くは米国の方法と同じ方法であった。ヨーロッパでは、どの国についてもヨーロッパ規格(CEN)で行われているが、その中でもサンプリングではCooled Probe

Methodが多く使用されている。その他試料形態についてはカナダと同様に要求事項が満足される方法であればどのような方法でもよく、各分析機関で様々な方法を採用しているようである。

標準法において米国とヨーロッパ、カナダとで違いがみられたが、ヨーロッパ、カナダのように詳細を規定せず要求事項が満足される方法であればどのような方法でもよいといったものは、ここ数年来分析機関の認定システムが整備され分析におけるQA/QCのシステムが確立してきたため、標準法を詳細に規定しなくても分析値の信頼性を確保することが可能になったことと関連がある。改良法や新しい方法を受け入れやすくする方向性、およびその方法の妥当性が認められれば採用される方向性がみられる。

マニュアルに関する測定法の検証として、まずGC-MS分析の精度評価として、ダイオキシン類標準溶液を調製し、その中の低濃度標準溶液をGC-MSで5回分析し、得られた結果から標準偏差を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値として示した。その結果、定量下限値は四～五塩化物で0.05～0.54ng/ml、六～七塩化物で0.14～.37ng/ml、八塩化物で0.16～0.73ng/mlであった。

6機関による飛灰試料の分析所間精度の評価を行ったが、結果は良好で分析所間精度評価の結果、各異性体濃度に関しては変動係数で4.1～22.9%、同族体濃度で5.3～22.9%、TEQ濃度では5.1%であり、良好な結果であり、概ね20%以内であった。

さらに排ガスについてもサンプリングの再現性(二重測定)の精度が確認された。測定した排ガスの濃度範囲は0.2～4.1ng-TEQ/m³Nであったが、2重測定の平均値を100として評価し、標準偏差を求めた。標準偏差は異性体で2.2～21.3%であり、同族体では2.7～13.5%であった。またTotal TEQでは4～6.5%であった。異性体濃度の低い成分でばらつきが大きくなる傾向が見られるが、その一成分を除き15%以内に入っている。いずれも分析所間のクロスチェック結果よりも良好な結果であった。従って2重測定においてはほとんどの場合、採取方法を規定すれば平均値から±15%以内に入ると考えられる。なお、この結果は一例であり、今後参画分析機関等からのデータの収集が必要である。

排ガスもダイオキシンの二重測定結果

排ガス中のダイオキシンの二重測定結果例(A)

| サンプル名 | BF入口 | | BF出口 | | BF入口 | | BF出口 | | BF入口 | | BF出口 | | STDEV % | STDEV (BF出口) | STDEV (BF入口) |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------------|--------------|
| | N=1 | N=2 | N=1 | N=2 | N=1 | N=2 | N=1 | N=2 | N=1 | N=2 | N=1 | N=2 | | | |
| 2378-T4CDD | 102.80 | 97.20 | 105.88 | 94.12 | 89.83 | 110.17 | 79.65 | 120.35 | 94.55 | 105.45 | 126.32 | 73.68 | 15.27 | 21.37 | 7.51 |
| 12378-P5CDD | 100.00 | 100.00 | 87.18 | 112.82 | 104.26 | 93.94 | 93.94 | 106.06 | 98.70 | 101.30 | 107.37 | 92.63 | 7.07 | 10.11 | 2.81 |
| 123478-H6CDD | 97.83 | 102.17 | 109.09 | 90.91 | 97.52 | 102.48 | 110.09 | 89.91 | 95.35 | 104.65 | 110.69 | 89.31 | 7.76 | 10.93 | 3.61 |
| 123678-H6CDD | 95.65 | 104.35 | 106.25 | 93.75 | 90.91 | 109.09 | 101.69 | 98.31 | 91.67 | 108.33 | 91.67 | 91.67 | 6.67 | 6.67 | 8.27 |
| 123789-H6CDD | 96.45 | 103.55 | 103.41 | 96.59 | 93.62 | 106.38 | 100.00 | 100.00 | 94.44 | 105.56 | 104.35 | 95.65 | 4.57 | 3.49 | 5.80 |
| 1234678-H7CDD | 94.74 | 105.26 | 104.35 | 95.65 | 81.28 | 118.72 | 96.77 | 103.23 | 98.36 | 101.64 | 103.45 | 96.55 | 8.76 | 4.06 | 12.34 |
| O8CDD | 105.26 | 94.74 | 104.35 | 95.44 | 80.00 | 120.00 | 93.33 | 106.67 | 94.44 | 105.56 | 110.64 | 89.36 | 10.76 | 8.44 | 13.54 |
| 2378-T4CDF | 94.12 | 105.88 | 126.09 | 73.91 | 106.38 | 93.62 | 97.03 | 102.97 | 100.00 | 100.00 | 111.90 | 88.10 | 12.84 | 18.23 | 5.49 |
| 12378-P5CDF | 98.11 | 101.89 | 93.72 | 106.28 | 105.66 | 94.34 | 110.77 | 89.23 | 93.88 | 106.12 | 106.98 | 93.02 | 7.10 | 9.04 | 5.41 |
| 123478-H6CDF | 98.11 | 101.89 | 100.00 | 100.00 | 103.45 | 96.55 | 106.33 | 93.67 | 93.88 | 106.12 | 111.11 | 88.89 | 6.27 | 8.09 | 4.60 |
| 123678-H6CDF | 100.00 | 100.00 | 95.45 | 104.55 | 95.77 | 104.23 | 103.94 | 96.06 | 97.96 | 102.04 | 106.49 | 93.51 | 4.27 | 5.60 | 2.97 |
| 123678-H6CDF | 97.50 | 102.50 | 94.12 | 105.88 | 98.85 | 101.15 | 105.59 | 94.41 | 92.54 | 102.04 | 110.28 | 89.72 | 6.53 | 8.28 | 5.03 |
| 123789-H6CDF | 98.92 | 101.08 | 100.74 | 99.26 | 97.39 | 102.61 | 96.77 | 103.23 | 90.41 | 109.59 | 98.70 | 101.30 | 4.52 | 2.25 | 6.32 |
| 234678-H6CDF | 98.28 | 101.72 | 96.36 | 103.64 | 100.00 | 100.00 | 110.34 | 89.66 | 91.49 | 108.51 | 110.06 | 89.94 | 7.35 | 9.41 | 5.49 |
| 1234678-H7CDF | 97.14 | 102.86 | 100.00 | 100.00 | 86.49 | 113.51 | 103.13 | 96.88 | 96.00 | 104.00 | 104.00 | 95.00 | 6.50 | 3.21 | 9.09 |
| 1234789-H7CDF | 97.83 | 102.17 | 101.35 | 98.65 | 86.36 | 113.64 | 100.00 | 100.00 | 92.59 | 107.41 | 103.70 | 96.30 | 6.89 | 2.49 | 9.91 |
| O8CDF | 102.04 | 97.96 | 105.38 | 94.62 | 80.00 | 120.00 | 95.05 | 104.95 | 104.35 | 95.65 | 110.26 | 89.74 | 10.28 | 7.97 | 13.01 |
| T4CDDs | 100.84 | 99.16 | 113.16 | 86.84 | 103.23 | 96.77 | 104.55 | 95.45 | 94.12 | 105.88 | 107.04 | 92.96 | 7.25 | 9.87 | 4.28 |
| P5CDDs | 109.09 | 90.91 | 106.94 | 93.06 | 108.33 | 91.67 | 109.68 | 90.32 | 90.91 | 109.09 | 107.89 | 95.31 | 8.90 | 9.69 | 9.69 |
| H6CDDs | 100.00 | 100.00 | 97.14 | 102.86 | 97.44 | 102.56 | 107.46 | 92.54 | 90.91 | 109.09 | 104.92 | 95.08 | 5.68 | 5.93 | 5.97 |
| H7CDDs | 96.77 | 103.23 | 104.76 | 95.24 | 82.05 | 117.95 | 98.18 | 101.82 | 96.97 | 103.03 | 105.08 | 84.92 | 8.46 | 4.55 | 11.69 |
| O8CDD | 105.26 | 94.74 | 104.55 | 95.45 | 80.00 | 120.00 | 93.33 | 106.67 | 94.44 | 105.56 | 110.64 | 89.36 | 10.76 | 8.44 | 13.54 |
| Total PCDDs | 102.26 | 97.74 | 103.50 | 96.50 | 91.28 | 108.72 | 104.76 | 95.24 | 93.43 | 106.57 | 106.28 | 93.72 | 6.01 | 5.45 | 7.03 |
| T4CDFs | 98.31 | 101.69 | 104.35 | 95.65 | 106.45 | 93.55 | 105.45 | 94.55 | 96.67 | 103.33 | 106.98 | 93.02 | 5.27 | 6.24 | 4.72 |
| P5CDFs | 98.67 | 101.33 | 100.00 | 100.00 | 106.67 | 93.33 | 109.28 | 90.72 | 93.94 | 106.06 | 106.45 | 93.55 | 6.19 | 7.15 | 5.76 |
| H6CDFs | 96.20 | 103.80 | 98.25 | 101.75 | 101.20 | 98.80 | 107.19 | 92.81 | 101.69 | 98.31 | 112.64 | 87.36 | 6.51 | 9.27 | 2.74 |
| H7CDFs | 95.89 | 104.11 | 101.08 | 98.92 | 86.49 | 113.51 | 100.65 | 99.35 | 95.83 | 104.17 | 105.56 | 94.44 | 6.73 | 3.60 | 9.31 |
| O8CDF | 102.04 | 97.96 | 105.38 | 94.62 | 80.00 | 120.00 | 95.05 | 104.95 | 104.35 | 95.65 | 110.26 | 89.74 | 10.28 | 7.97 | 13.01 |
| Total PCDFs | 96.97 | 103.03 | 100.00 | 96.97 | 103.03 | 103.57 | 96.43 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 110.53 | 89.47 | 5.08 | 7.03 | 2.71 |
| Total PCDD/DFs | 97.87 | 102.13 | 100.00 | 100.00 | 95.83 | 104.17 | 103.90 | 96.10 | 97.44 | 102.56 | 108.47 | 91.53 | 4.58 | 5.90 | 3.37 |
| TEQ | 98.63 | 101.37 | 98.18 | 101.82 | 98.80 | 101.20 | 105.11 | 94.89 | 93.75 | 106.25 | 108.70 | 91.30 | 5.18 | 6.48 | 4.12 |

注:各データは、各測定値を平均値で割り、100を乗じたものである。

2) 平成10年度報告内容

昨年度は実際の運用面で生じた問題点の列挙とその対策案と評価を行い、以下の点を挙げた。試料採取時における問題として①ろ紙捕集部の温度コントロール、②配管材質に関する比較検討、③低濃度レベルのダイオキシン類採取に置ける注意事項、④採取方法や吸着剤の比較検討。その他、分析全般に渡る要求事項と許容範囲の具体的な詳細な明文化。分析の最終結果確定に至る二重チェックシステム案。特に低濃度試料の測定精度実質的な限界として排ガスでは現行のマニュアルで扱える TEQ レベルは概ね 0.01ng-TEQ/m³N 程度までであり、さらに最新の施設や実験施設ではさらに定量下限値を下げる必要があること。試料採取ガス量に限界がある場合には、濃縮倍率を上げることである程度対応可能であること。また長期間の連続モニタリング法の開発も必要であることをあげた。

(1) 試料採取

- ①ろ紙捕集部の温度コントロール；実際には排ガス温度と吸引速度、雰囲気温度等により 120℃程度の保温が困難となる可能性がある。したがって可能な限り二次生成を避けるためには冷却捕集が望ましい。別紙採取方法の検討（ろ紙部の温度制御について）参照
- ②ダイオキシン類が低濃度で且つ低ダスト状況下であるバグフィルター出口の採取では、配管にテフロンを多く使用した場合には、ガラス配管と比較し、相対的に低くなる（テフロン部に吸着）傾向及びその可能性があった。したがってテフロンは可能な限り使用範囲を小さくする必要がある。
- ③低濃度レベルのダイオキシン類採取においては、定量下限値との関係で試料採取量を十分確保する必要がある。
- ④低濃度レベルのダイオキシン類採取においては、トラベルブランクの管理と、試料採取時および試料採取後の保管と輸送時における注意事項を追加する必要がある。特に飛灰やダストからの汚染を避ける対策が必要がある。また、採取器具類の使用履歴で高濃度試料に使用したものや履歴が不明なものからの汚染を防止する対策として、器具類の使用履歴に関する記録の保管も重要である。
- ⑤二重測定の実施：試料採取の確実性と同時に再現性を確保する目的で必ず実施し、ばらつきの程度を把握する必要がある。
- ⑥採取方法や吸着剤の比較データ；XAD-2 と他社同等品を比較した結果、大部分がドレン部に捕集される冷却採取法を採用していれば、ほぼ大差のない結果が得られた。

ろ紙部の温度制御調査

実験内容 (1)

条件

施設 全連 EP 出口

採取管の長さ（煙道壁面からダスト捕集部までの距離）900mm、700mm

吸引ガス量を変化させて調査

ダスト捕集部は保温のみで加温しない条件

測定結果

採取管の長さが 900mm の時

| | 吸引ガス量 l/min | ろ紙ホルダー 内部温度 | ろ紙ホルダー 壁面温度 | 排ガス温度 ℃ | 気温 ℃ |
|--|----------------|----------------|----------------|------------|---------|
| | 7.8 | 100 | 93 | 288 | 45.0 |
| | 10.7 | 123 | 112 | 289 | 43.5 |
| | 15.4 | 149 | 132 | 289 | 42.5 |
| | 20.0 | 167 | 147 | 288 | 45.0 |

太字は 120℃ を超えたもの

採取管の長さが 700mm の時

| | 吸引速度 l/min | ろ紙ホルダー 内部温度 | ろ紙ホルダー 壁面温度 | 排ガス温度 ℃ | 気温 ℃ |
|--|---------------|----------------|----------------|------------|---------|
| | 7.8 | 100 | 98 | 285 | 44.5 |
| | 10.8 | 140 | 119 | 285 | 44.0 |
| | 15.0 | 165 | 141 | 285 | 44.0 |
| | 24.0 | 192 | 168 | 285 | 44.0 |

太字は 120℃ を超えたもの

考察

ろ紙ホルダー壁面と内部では EP 出口のような排ガス温度域では差があり、内部は外部よりも概ね 10～20℃ 高い。また吸引速度が大きければマニュアルに示しているダスト捕集部を 120℃ 程度に保温することは、実質的に制御も困難となり内部温度はさらに高くなる可能性がある。この事は高温、高ダスト存在下における、試料採取時の二次生成の要因を増大させる可能性がある。

ダスト捕集部については可能な限り冷却捕集をすべきである。

実験内容 (2)

条件

試料採取時の吸引プローブ内部温度を詳細に調査した

排ガス温度: 291℃

気温: 43℃

排ガス流速: 6.8m/sec 程度

測定結果

| 吸引速度 l/min | フランジからの距離 cm | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| | 内部温度(℃) | | | | | | | | | | |
| 2 | 72.2 | 67.4 | 66.5 | 65.8 | 64.9 | 63.0 | 61.7 | 61.4 | 58.7 | 58.0 | 54.0 |
| 4 | 148 | | 113 | | 110 | | 78.5 | | 72 | | |
| 7.5 | 200 | | 153 | | 148 | | 110 | | 88 | | 75 |
| 10 | 215 | | 185 | | 180 | | 150 | | 138 | | 105 |
| 14 | 220 | | 210 | | 200 | | 170 | | 173 | | 130 |
| 17.5 | 230 | | 225 | | 216 | | 193 | | 188 | | 145 |
| 20 | 250- 220 | | | | 230 | | 220 | | 179 | | 150 |

太字は 120℃を超えたもの

実験内容 (3)

条件

試料採取時の吸引プローブ内部温度を詳細に調査した

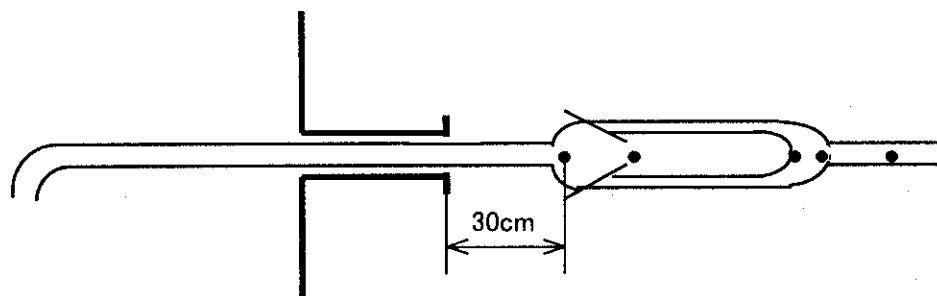
排ガス温度：233-237℃

気温：30℃

測定結果

| 吸引速度 l/min | 円筒ろ紙部外部保温温度 | | | |
|---------------|--------------|------------|------------|------------|
| | 保温なし | 80℃保温 | 120℃保温 | 150℃保温 |
| | 円筒ろ紙出口内部ガス温度 | | | |
| 5 | 84 | 108 | 132 | 149 |
| 10 | 118 | 136 | | |
| 13 | 137 | 153 | | |

太字は 120℃を超えたもの



考察

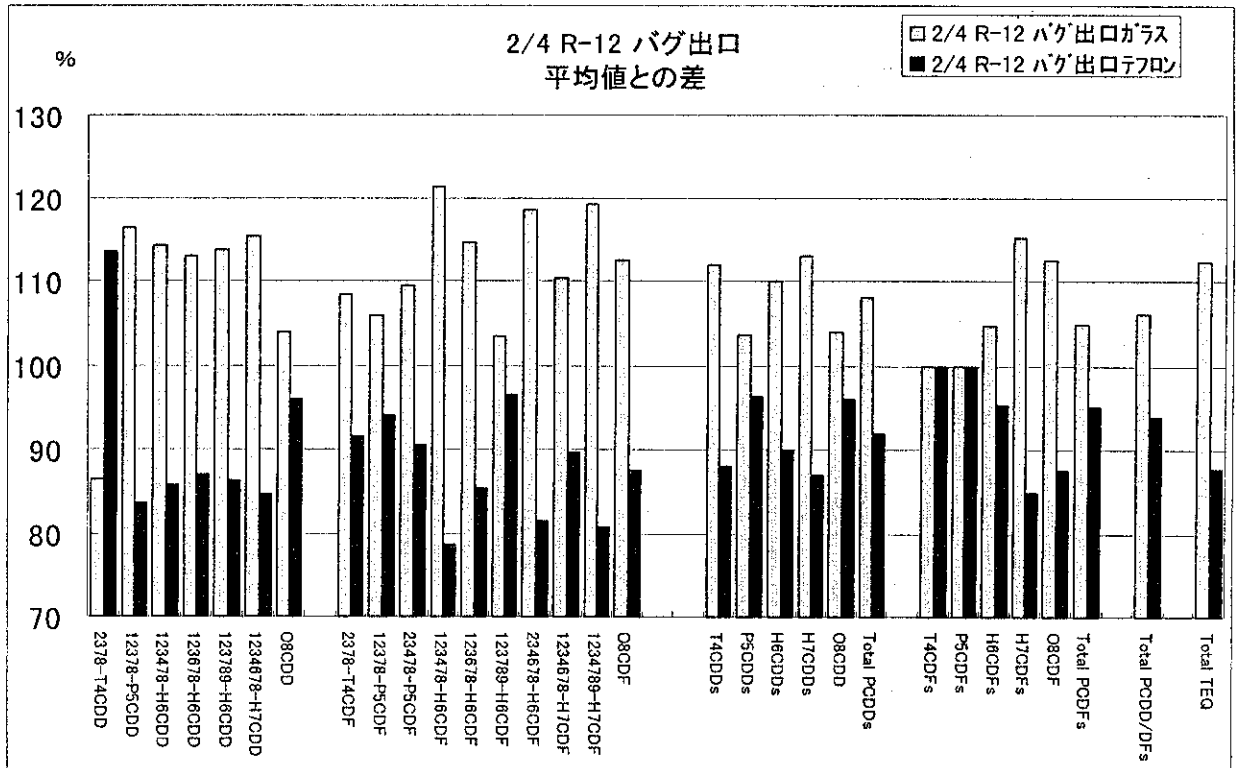
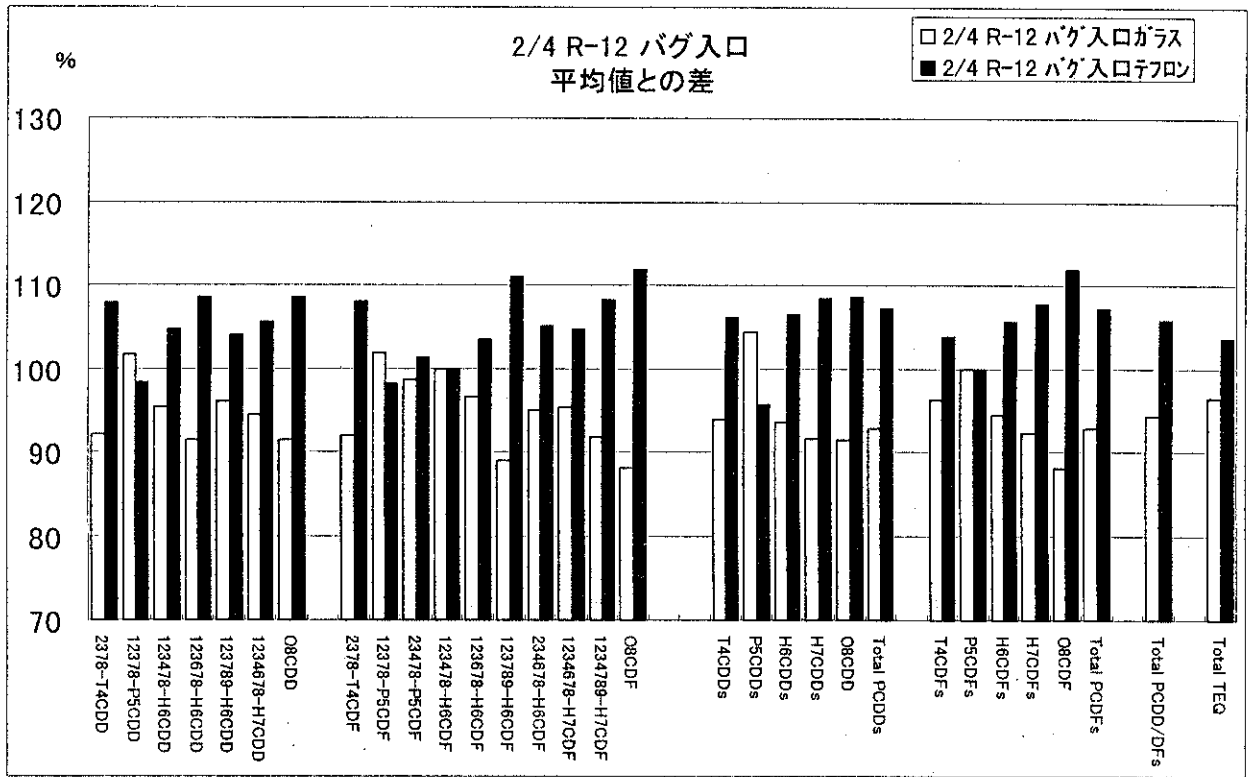
ろ紙ホルダー内部では吸引速度が大きければ、またフランジからの距離が短ければマニュアルに示しているダスト捕集部を 120℃程度に保温することは、実質的に制御も困難となり、内部温度はさらに高くなる可能性がある。この事は高温、高ダスト存在下における試料採取時の二次生成の要因を増大させる可能性がある。

ダスト捕集部については可能な限り冷却捕集をすべきである。

また、ダストをろ過捕集のみでなく、直接ドレンにトラップする方法も可能である。

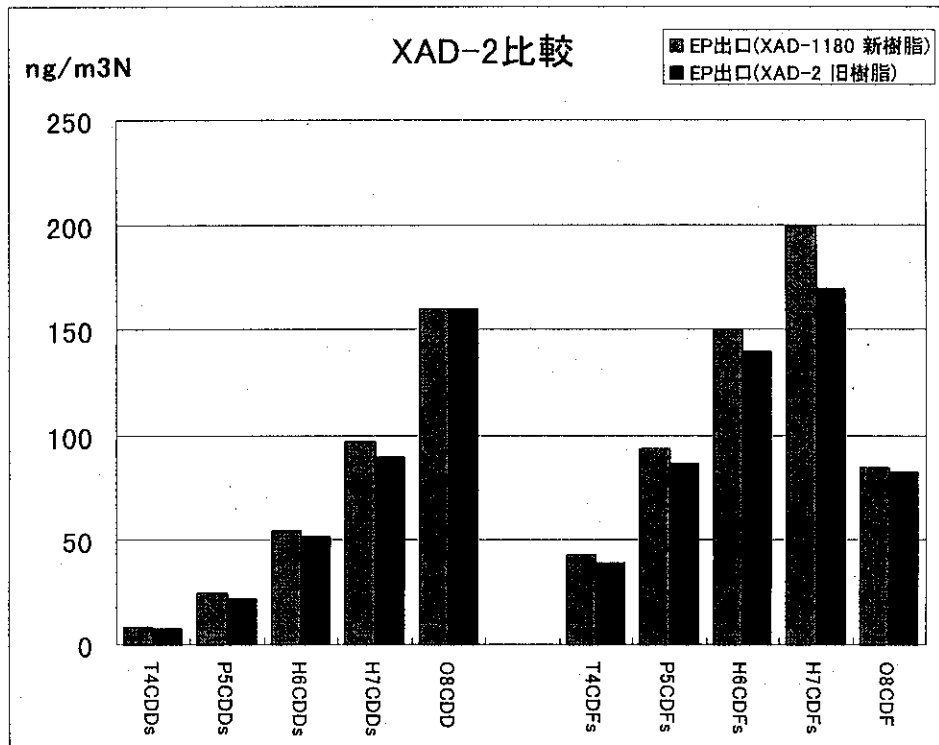
バグフィルター入口と出口試料で配管材質を全ガラス製で行ったものと、テフロン配管を用いた比較結果、ダイオキシン類が低濃度で且つ低ダスト状況下であるバグフィルター出口の採取では、配管にテフロンを多く使用した場合には、ガラス配管と比較し、相対的に低くなる可能性があった。すべてがこのようになるわけではないが、テフロン部にダイオキシン類が吸着された可能性がある。テフロンは可能な限り使用範囲を小さくする必要はある。

| 全ガラス器具採取とテフロン配管を用いた採取法比較 2つの平均を100とした | | | | | | |
|--|---------------------|-----------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------|
| サンプル名 | 2/4 R-12 バグ 入口ガス | 2/4 R-12 バグ 入口テフロン | STDEV | 2/4 R-12 バグ 出口ガス | 2/4 R-12 バグ 出口テフロン | STDEV |
| サンプル量 | | | | | | |
| 単位 | | | | | | |
| 2378-T4CDD | 92.06 | 107.94 | 11.22 | 86.49 | 113.51 | 19.11 |
| 12378-P5CDD | 101.66 | 98.34 | 2.34 | 116.40 | 83.60 | 23.20 |
| 123478-H6CDD | 95.24 | 104.76 | 6.73 | 114.29 | 85.71 | 20.20 |
| 123678-H6CDD | 91.43 | 108.57 | 12.12 | 113.04 | 86.96 | 18.45 |
| 123789-H6CDD | 96.00 | 104.00 | 5.66 | 113.64 | 86.36 | 19.28 |
| 1234678-H7CDD | 94.44 | 105.56 | 7.86 | 115.38 | 84.62 | 21.76 |
| O8CDD | 91.47 | 108.53 | 12.06 | 104.00 | 96.00 | 5.66 |
| 2378-T4CDF | 91.89 | 108.11 | 11.47 | 108.33 | 91.67 | 11.79 |
| 12378-P5CDF | 101.82 | 98.18 | 2.57 | 105.88 | 94.12 | 8.32 |
| 23478-P5CDF | 98.63 | 101.37 | 1.94 | 109.40 | 90.60 | 13.30 |
| 123478-H6CDF | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 121.26 | 78.74 | 30.07 |
| 123678-H6CDF | 96.55 | 103.45 | 4.88 | 114.63 | 85.37 | 20.70 |
| 123789-H6CDF | 88.89 | 111.11 | 15.71 | 103.45 | 96.55 | 4.88 |
| 234678-H6CDF | 95.00 | 105.00 | 7.07 | 118.52 | 81.48 | 26.19 |
| 1234678-H7CDF | 95.24 | 104.76 | 6.73 | 110.34 | 89.66 | 14.63 |
| 1234789-H7CDF | 91.80 | 108.20 | 11.59 | 119.28 | 80.72 | 27.26 |
| O8CDF | 88.00 | 112.00 | 16.97 | 112.50 | 87.50 | 17.68 |
| T4CDDs | 93.88 | 106.12 | 8.66 | 112.00 | 88.00 | 16.97 |
| P5CDDs | 104.35 | 95.65 | 6.15 | 103.61 | 96.39 | 5.11 |
| H6CDDs | 93.62 | 106.38 | 9.03 | 110.00 | 90.00 | 14.14 |
| H7CDDs | 91.67 | 108.33 | 11.79 | 112.96 | 87.04 | 18.33 |
| O8CDD | 91.47 | 108.53 | 12.06 | 104.00 | 96.00 | 5.66 |
| Total PCDDs | 92.86 | 107.14 | 10.10 | 108.00 | 92.00 | 11.31 |
| T4CDFs | 96.26 | 103.74 | 5.29 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| P5CDFs | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| H6CDFs | 94.44 | 105.56 | 7.86 | 104.76 | 95.24 | 6.73 |
| H7CDFs | 92.31 | 107.69 | 10.88 | 115.11 | 84.89 | 21.37 |
| O8CDF | 88.00 | 112.00 | 16.97 | 112.50 | 87.50 | 17.68 |
| Total PCDFs | 92.90 | 107.10 | 10.05 | 104.88 | 95.12 | 6.90 |
| Total PCDD/DFs | 94.23 | 105.77 | 8.16 | 106.06 | 93.94 | 8.57 |
| Total TEQ | 96.30 | 103.70 | 5.24 | 112.28 | 87.72 | 17.37 |

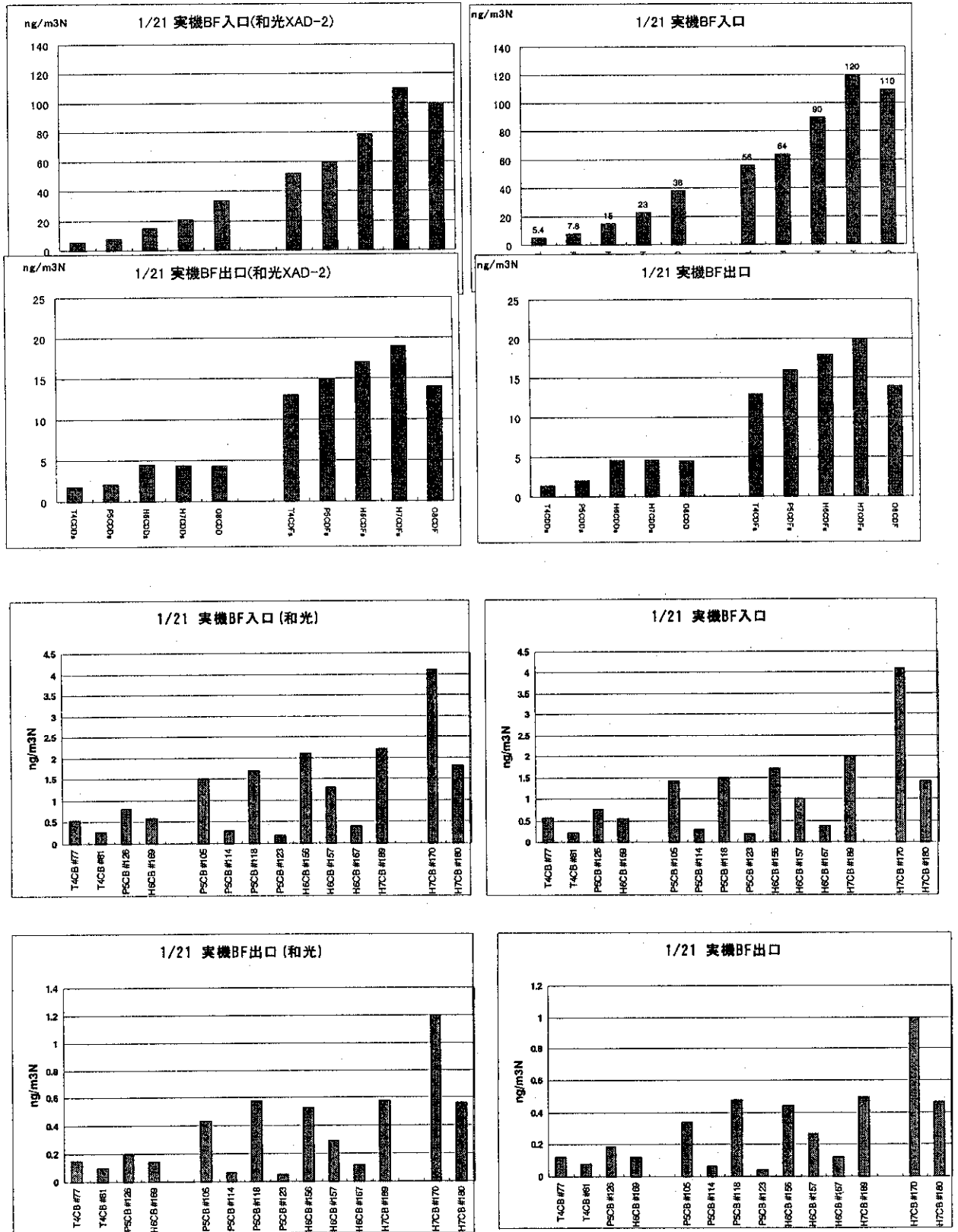


吸着剤の比較データ

XAD-2 と同等品(XAD-1180)を比較した結果、大部分がドレン部に捕集される冷却採取法を採用していれば、ほぼ大差のない結果が得られた。



また、和光純薬から試供品として提供された洗浄済みトラップビーズ(XAD-2 相当品)と従来使用しているものを比較した結果、ダイオキシン類及びポリナール PCB についても大差ない結果が得られた。以降に示す。



ダイオキシン類についてのXAD2吸着剤の比較

| 2つの平均を100とした場合 | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|-------|-----------------------------|--------------------------|-------|
| サンプル名 | 1/21 実機 BF入口 (和光 XAD) | 1/21 実機 BF入口 (通 常) | STDEV | 1/21 実機 BF出口 (和光 XAD) | 1/21 実機 BF出口 (通 常) | STDEV |
| 単位 | % | % | | % | % | |
| 2378-T4CDD | 91.67 | 108.33 | 11.79 | 91.43 | 108.57 | 12.12 |
| 12378-P5CDD | 87.30 | 112.70 | 17.96 | 99.48 | 100.52 | 0.74 |
| 123478-H6CDD | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| 123678-H6CDD | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| 123789-H6CDD | 97.96 | 102.04 | 2.89 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| 1234678-H7CDD | 95.65 | 104.35 | 6.15 | 97.78 | 102.22 | 3.14 |
| O8CDD | 94.44 | 105.56 | 7.86 | 97.73 | 102.27 | 3.21 |
| 2378-T4CDF | 96.00 | 104.00 | 5.66 | 95.24 | 104.76 | 6.73 |
| 12378-P5CDF | 93.55 | 106.45 | 9.12 | 93.23 | 106.77 | 9.57 |
| 23478-P5CDF | 92.54 | 107.46 | 10.55 | 93.15 | 106.85 | 9.69 |
| 123478-H6CDF | 95.83 | 104.17 | 5.89 | 96.37 | 103.63 | 5.13 |
| 123678-H6CDF | 92.56 | 107.44 | 10.52 | 96.00 | 104.00 | 5.66 |
| 123789-H6CDF | 92.40 | 107.60 | 10.75 | 105.88 | 94.12 | 8.32 |
| 234678-H6CDF | 90.32 | 109.68 | 13.69 | 93.55 | 106.45 | 9.12 |
| 1234678-H7CDF | 94.74 | 105.26 | 7.44 | 97.87 | 102.13 | 3.01 |
| 1234789-H7CDF | 93.75 | 106.25 | 8.84 | 98.04 | 101.96 | 2.77 |
| O8CDF | 95.24 | 104.76 | 6.73 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| T4CDDs | 104.42 | 95.58 | 6.26 | 112.50 | 87.50 | 17.68 |
| P5CDDs | 101.27 | 98.73 | 1.79 | 102.44 | 97.56 | 3.45 |
| H6CDDs | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 98.90 | 101.10 | 1.55 |
| H7CDDs | 95.45 | 104.55 | 6.43 | 97.78 | 102.22 | 3.14 |
| O8CDD | 94.44 | 105.56 | 7.86 | 97.73 | 102.27 | 3.21 |
| Total PCDDs | 97.11 | 102.89 | 4.09 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| T4CDFs | 96.30 | 103.70 | 5.24 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| P5CDFs | 96.77 | 103.23 | 4.56 | 96.77 | 103.23 | 4.56 |
| H6CDFs | 93.49 | 106.51 | 9.20 | 97.14 | 102.86 | 4.04 |
| H7CDFs | 95.65 | 104.35 | 6.15 | 97.44 | 102.56 | 3.63 |
| O8CDF | 95.24 | 104.76 | 6.73 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| Total PCDFs | 95.24 | 104.76 | 6.73 | 98.11 | 101.89 | 2.67 |
| Total PCDD/DFs | 95.05 | 104.95 | 7.00 | 98.45 | 101.55 | 2.20 |
| Total TEQ | 92.16 | 107.84 | 11.09 | 95.65 | 104.35 | 6.15 |

Co-PCB についてのXAD2吸着剤比較

| 2つの平均を100とした場合 | | | | | | |
|----------------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|----------------------|-------|
| サンプル名 | 1/21 実機BF 入口 (和光) | 1/21 実機BF 入口 (通常) | STDEV | 1/21 実機BF 出口 (和光) | 1/21 実機BF 出口 (通常) | STDEV |
| 単位 | % | % | | % | % | |
| T4CB #77 | 97.30 | 102.70 | 3.82 | 111.11 | 88.89 | 15.71 |
| T4CB #81 | 108.00 | 92.00 | 11.31 | 112.99 | 87.01 | 18.38 |
| P5CB #126 | 103.80 | 96.20 | 5.37 | 102.56 | 97.44 | 3.63 |
| H6CB #169 | 103.57 | 96.43 | 5.05 | 107.69 | 92.31 | 10.88 |
| P5CB #105 | 103.45 | 96.55 | 4.88 | 112.82 | 87.18 | 18.13 |
| P5CB #114 | 101.69 | 98.31 | 2.40 | 96.18 | 103.82 | 5.40 |
| P5CB #118 | 106.25 | 93.75 | 8.84 | 109.43 | 90.57 | 13.34 |
| P5CB #123 | 97.30 | 102.70 | 3.82 | 109.89 | 90.11 | 13.99 |
| H6CB #156 | 110.53 | 89.47 | 14.89 | 109.28 | 90.72 | 13.12 |
| H6CB #157 | 113.04 | 86.96 | 18.45 | 103.57 | 96.43 | 5.05 |
| H6CB #167 | 103.80 | 96.20 | 5.37 | 100.00 | 100.00 | 0.00 |
| H7CB #189 | 104.76 | 95.24 | 6.73 | 108.41 | 91.59 | 11.90 |
| H7CB #170 | 100.00 | 100.00 | 0.00 | 109.09 | 90.91 | 12.86 |
| H7CB #180 | 112.50 | 87.50 | 17.68 | 109.80 | 90.20 | 13.86 |
| Total TEQ | 104.00 | 96.00 | 5.66 | 102.33 | 97.67 | 3.29 |

(2) 分析全般に渡る要求事項と許容範囲の具体的な明文化の必要性

マニュアルの検証・改訂をする上で、今後より要求事項と許容範囲の具体的詳細な明文化の必要性がある。

①前処理

クリーンアップ困難な試料では不十分なデータとなるため、対応策としてその他の精製方法も追加する必要がある。

②GC-MS 分析

分析に使用する GC カラムの 2 種以上の併用を基本とする；クロスチェック結果からばらつきの大い成分についての対処方法が分析機関により差が見られる。このような成分について注意点を明記する必要性がある。また、1 本の GC カラムの結果だけでは定量値にプラス側及びマイナス側に影響を与えるものがあり、この観点からも必ずしも 1 本の GC カラムの結果だけでは不十分で、複数カラムでの評価解析が最終結果を出す上で必要となる場合がある。

測定精度としては、内標準物質を多く使用の方が好ましい。しかし高価で、計算も複雑となるため分析機関により使用する内標準の種類や量が異なっている。

③特に低濃度試料の測定精度

実質的な限界を明確にする必要がある。排ガスでは現行のマニュアルで扱える TEQ レベルは概ね 0.01ng-TEQ/m³N 程度までであり、さらに最新の施設や特殊な実験施設ではさらに各塩化物の定量下限値を下げる必要がある。試料採取量に限界がある場合には、濃縮倍率を上げることである程度対応可能である。また長期間の連続モニタリング法の開発も必要である。

④毒性等量 (TEQ) の算出方法

まず定量下限値を下げる努力をした上で、TEQ を扱う必要がある。低濃度試料で N. D. が多ければ実質的に、TEQ がみかけ上低めになるケースについてはさらに検討する必要がある。定量下限値の S/N を基準とした見直しや、定量下限値から検出下限値までの値の扱い方等についての再検討が必要である。

精度管理の徹底について内容を充実したマニュアル化案の作成。なお、この項目は精度管理部会において進める。

今後、排ガスを対象としたクロスチェック等を行い、さらに新たな知見を得る必要がある。