

精度管理機構によるブラインドテストの方法第2案

⑥ 事業主或いは分析機関の精度管理に関する相談・指導・教育訓練

精度管理を監督指導する第三者機関ではブラインドテストやクロスチェックの計画、立案、実行及び評価を行い、技術評価に関する専門委員と連絡を取りつつ、各分析機関の外部精度管理業務の維持向上を図る必要がある。そのために、事業主には分析機関から提出された精度管理計画書や報告書を理解できるよう、また、分析機関には指導・助言等を行い、一定レベル以上の精度管理システム及び測定分析技術の向上を目指すよう精度管理に関する相談・指導・教育訓練を実施することが必要となる。

3-5 ダイオキシン類の測定分析を外部機関に委託する場合の現状の問題点等

ダイオキシン類濃度が精度管理されたデータであるかが問題になっている現状において、ダイオキシン類濃度を事業主が外部の測定分析機関に委託する場合の問題点として以下の点がある。今後これらについては、内部精度管理マニュアルや外部精度管理システムを構築する上で検討が必要である。

- 1) 調査目的を明確にすること
- 2) 仕様書内容の実施に関する詳細な打ち合せ（特に採取スケジュール、報告日、費用）
- 3) 全体的にバランスのとれた仕様書であること（特に精度管理項目に関して）
- 4) 委託側で専門家が比較的少ない場合の対処方法
- 5) 調査結果の解析評価等を行うか否かは仕様書に盛り込む
- 6) 外部委託機関の選定においては、必要事項、要求事項を明確にする必要がある
- 7) 精度管理項目に関しても仕様書で必要事項、要求事項を明確にする必要がある。特に内容如何では追加費用が発生する
- 8) 精度管理を徹底しても対処できない個々のデータの扱い方
- 9) ある程度の測定誤差を承知の上で、多試料のデータを蓄積する方向性と厳密な精度管理を要求する方向性のバランス

第4章 標準試薬の品質管理

4-1 目的

分析精度の管理の上で、標準物質の信頼性確保の重要性が指摘される。このため共通の標準物質を用いて、昨年引き続きクロスチェックの一部として分析機関間での相互比較を行なった。また、標準品の品質管理について実施した項目としては以下の通りである。

- ① 標準品を配布し分析機関（協力委員）で常用している標準試薬を使用した場合の分析値の違いを把握する。
- ② 各社標準品のばらつき具合を把握する。
- ③ 標準品の検定方法について検討する。
- ④ 標準品のトレーサビリティの確保の調査を行なう。（昨年度実施）
- ⑤ 統一標準品の供給システムのあり方について検討する。

4-2 実施方法

- (1) ダイオキシン類標準品の主たる供給メーカーである Cambridge Isotope Laboratories 社(米国)及び Wellington 社(カナダ)から各標準品を入手し、協力分析機関1社で溶解、希釈作業を実施し、1ml アンプルに封入して他の2社に配布した。
- (2) 分析は協力分析機関3機関にて行った。第5章に示す標準溶液の調査は19機関である。
- (3) 分析対象成分は基本的に17種の2378系ダイオキシン類とした。
- (4) 測定方法は各分析機関の条件に一任する事とした。配布した試料溶液の一定量（例えば20 μ l）を分析用バイアル^{注1)}にとり各社の内標準を既知量添加して、各機関の標準品により定量し、配布した試料溶液中の濃度として表示する。測定回数は特に規定しない。
- (5) プライマリースタANDARDとワーキングスタンダードのチェックが必要であるので、評価段階ではNIST^{注2)}の標準品による補正を加えた評価も併せて実施した。

注1) バイアル：分析用の試料溶液を入れる容器(ここでは容量約200 μ l)

注2) NIST: National Institute of Standards and Technology(米国国立標準技術研究所)

4-3 結果と考察

4-3-1 標準物質（溶液）の信頼性確保

分析精度の管理の上で、標準物質（溶液）の信頼性確保の重要性が指摘される。

現在ダイオキシン類に関して濃度が検定されている標準溶液はNIST (USA NBS) のSRM1614 Dioxin(2, 3, 7, 8-TCDD 及び $^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8-TCDD)のみである。

ダイオキシン標準品の製造販売には主たるメーカーとして、Cambridge Isotope Laboratories(CIL) (米国)、Wellington Laboratories (カナダ) の2社がある。供給メーカーのヒヤリングでは、このNIST標準品と自社製品の濃度確認をしていた(Wellington)。しかし、他の異性体についてはNISTに対応するものが無いため、必ずしも十分なトレーサビリティが保証されているとはいえない。また、日本国内では日本独自のダイオキシン類の標準品が標準試料あるいは濃度検定品としては存在していない。今後、これらの標準品の供給体制としては、海外のメーカーのみに頼らず国内で安価に供給出来る体制も必要であろう。現在標準試料（フライアッシュ、土壌等）を国内の機関で作成中である。

標準試薬の品質管理とトレーサビリティとしての必要事項は以下の通りである。

- 1) 異性体の純度保証は概ね99%。不純物、他の異性体が存在しないこと
- 2) $^{13}\text{C}_{12}$ -体の純度99%。特にNative成分が存在しないこと
- 3) 国家標準(NIST SRM 1614)とのトレーサビリティがあること
- 4) 天秤の精度
- 5) 調整方法の記録
- 6) 溶液の場合には希釈調整誤差要因も考慮する必要がある
- 7) 混合溶液の場合には個々の異性体以上に希釈調整誤差が複雑になる
- 8) 分析機関で独自に調整する場合にも希釈調整誤差が複雑になる
- 9) 供給メーカー側で上記トレーサビリティ関連の資料を提出する必要がある
- 10) 試験所間・内の標準品の管理方法及び調整方法を統一し、さらに統一標準品の供給システムのあり方についても検討する必要がある

4-3-2 標準品の調査結果と考察

「有害廃棄物の総合化・簡素化に関する研究 分析制度管理部会 H10年度報告書」より主な点を抜粋

1) 分析値の変動係数

それぞれの実施した結果を以降に示す。変動係数(CV%)^{注3)}は概ね10数%以内であった(図1, 2)。標準品の表示上の誤差は±10%の誤差を含むことが表示されている。分析を含む誤差として10数%以内であれば良好であると判断される。特に良好であったものは2378-TCDDであった。

さらに結晶と溶液の差も同様に分析誤差の範囲内であり、大きな差は見られなかった。

注3) 変動係数(CV%)：標準偏差を平均で割った値。通常%で表す。変動を表す指標。

分析機関独自で保有する内標準を添加して、独自の標準品を用いて定量したことで、誤差が大きくなった可能性もあるが、基本的にはこれらが本来の分析のばらつきの現状であるといえる。

2) 濃度検定された標準品の必要性

現段階で濃度検定された標準品としては NIST の 2378-TCDD のみである。供給メーカーのヒヤリングでは、この NIST 標準品と自社製品の濃度確認をしていた。しかし、他の塩化物の異性体については NIST に対応するものが無いため、必ずしもトレーサビリティが保証されているとはいえない。また、日本国内では日本独自のダイオキシン類の標準品及び標準試料が濃度検定品としては存在していない。今後、これらの標準品の供給体制としては、海外のメーカーのみに頼らず国内で安価に供給出来る体制も必要であろう。

上記の分析結果を NIST の 2378-TCDD の検定値をもとに補正してみた結果、相対的に変動係数 (CV%) は小さくなった (図 3)。

また、分析機関では一般に標準品は異性体の混合物 (たとえば USEPA method 1613 用の混合物) を使用している例がほとんどであり、これら混合物標準品における個々の異性体の濃度のばらつきについては、供給メーカー側においてさらに希釈及び調整の誤差を含んでいる可能性がある。特に供給メーカー側で混合物の標準品についてはどのように調整されたか詳細が不明の部分もある。しかしながらこれらを加味しても定量値のばらつきは概ね最大で 20% 程度以内であった。

なお今後、分析機関に定量用の共通標準品を提供してこのような調査研究を実施する場合には、さらに良好な結果が得られるものと期待される。

3) 同一溶液 (同一バイアル) の再現性の検討

USEPA1613mix の定量値の A 機関において C I L 社の 1613B 溶液について他の分析機関の定量値と比較し低かった原因を調査するため、同一溶液 (同一バイアル) の再分析により再現性を調査した結果、同じ溶液での再現性は良好であった。このことから判断して、低値の原因は検液を調整する際の分取誤差と内標準の添加の誤差の方が大きかった可能性が考えられる。また、C 機関においても同一溶液同一バイアルの再分析により再現性を調査した結果、同じ溶液での再現性は良好であった。

4) 変動要因

変動要因として考えられるものを列挙すると以下の通りである。

① 各分析機関が使用している標準品のばらつき。

これはほとんどの分析機関が標準品の混合溶液を使用しており、これらの混合物の個々の異性体の濃度のばらつきについては供給メーカー側による調整誤差によるものと、さらに分析機関で独自に希釈調整した場合の希釈誤差も含まれる。

② 標準品の希釈調整作業時の誤差 (2378-TCDD, 23478-PeCDF, OCDD の各溶液と結晶)

表示濃度に対して3段階の希釈誤差が含まれるが、同一溶液を分析機関に配布して調査したため、対応する溶液の結果の違いは、分析機関独自の標準品の違いと、分析のための分取等の取り扱い作業の誤差によると考えられる。

③ 供給メーカー側のロット間のばらつき。

希釈せず直接分取して分析した USEPA method1613 用の混合物について、各2ロットについて同一分析機関内での分析結果で評価すると良好であり、17異性体の中で、変動係数が10%を超えたものは4異性体であった。したがって表示上の誤差±10%の範囲内であった。A機関にてCIL社の1613Bの低かった原因については前述の通りであり、分取操作の誤差によると考えられる。

④ 標準品混合溶液の場合、個々の異性体の濃度のばらつき。

供給メーカー側での希釈調整の誤差を含んでいる可能性がある。

⑤ 分析機関の検量線溶液のばらつき。

直接使用できる溶液を購入する場合と、独自に希釈調整した場合の調整誤差が含まれる。

⑥ 分析機関の分析装置の調整不良又は不安定性。

再現性の調査で確認可能と思われる。

⑦ 分析機関で試料溶液の一部を分取し、内標準を添加する場合の試料調整誤差。

⑧ 標準品の室温の変化による誤差。

この点に関しては、主にノナン溶液であり、大きな変化はないと思われる。

5) 今後の検討課題

今後の検討課題として、さらに複数回の試料調整と分析の再現性を確認し、問題点を明確にする必要がある。今年度調査のコプラナーPCBも追加した標準溶液によるクロスチェック結果を参照されたい。

さらに分析機関が使用している、標準品及び内標準品の供給メーカー、ロットNo.及び希釈調整方法、定量方法などについても調査し、誤差要因を検討する必要がある。

分析機関独自の標準品の調整方法、保管、管理方法についても今後、精度管理マニュアルに盛り込む必要がある。

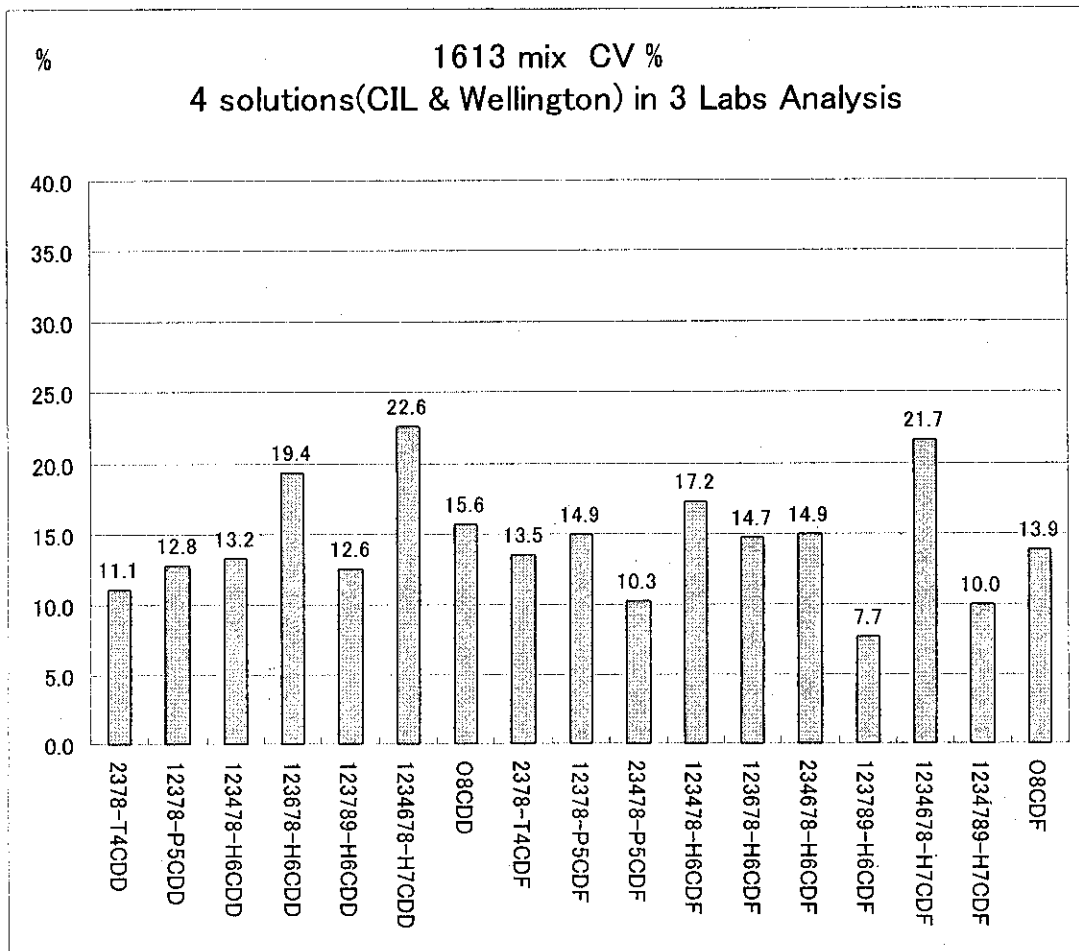


図 1 USEPA method1613 mix 4 溶液(CIL & Wellington) 3 分析機関の CV%

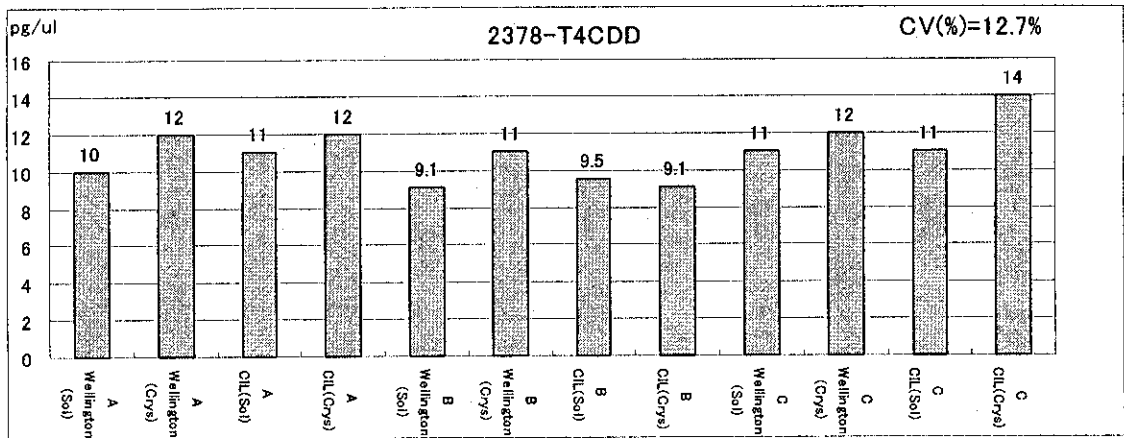


図2 2378-TCDD 希釈溶液(CIL & Wellington) 各試料、分析機関の濃度
 基準濃度 10pg/ul、Wellington(Crys)の2378TCDDは11.52pg/ulが基準。

結晶はこちらで重量測定したわけではない。CIL社の結晶(CIL Crys)については表示通りの1mgとみなして全量を用いて希釈調整した。

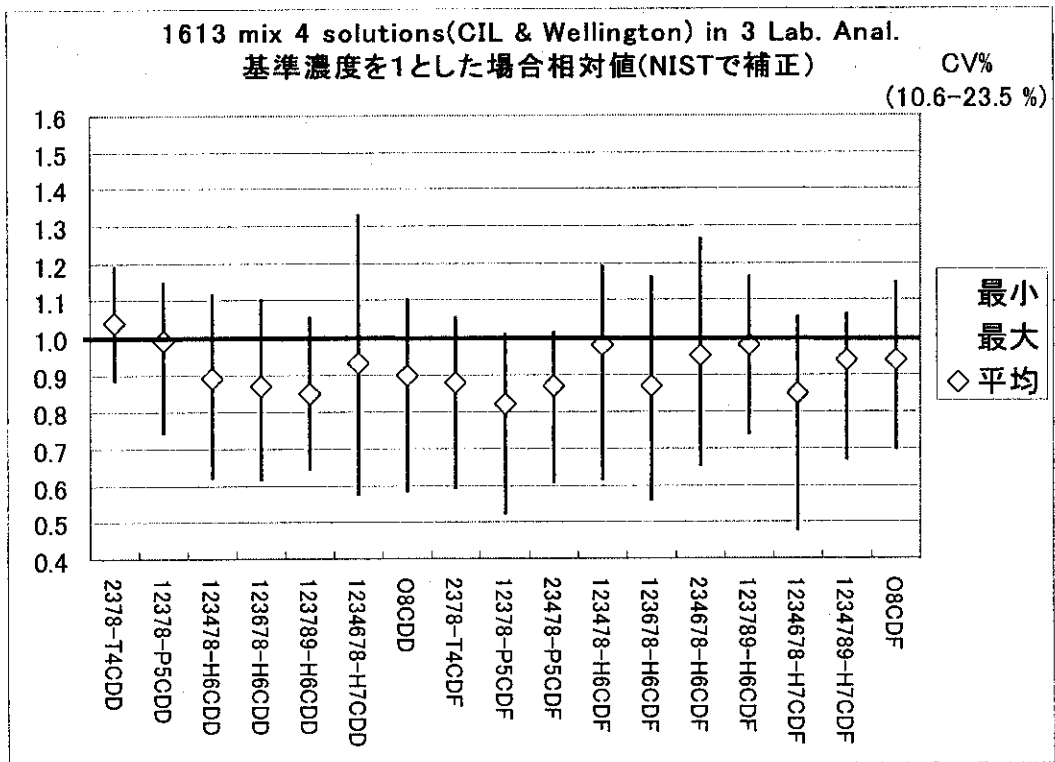


図3 USEPA method1613 mix 4 溶液(CIL & Wellington) 3 分析機関の分布。
 基準濃度を1とした場合相対値(NISTで補正)

第5章 ブラインドテスト・クロスチェックについて

5-1 目的

ダイオキシン類の測定分析は超微量の分離定量分析であり、きわめて分析が難しいため分析値が誤差をもちやすい。一方、分析結果によっては、社会的な影響も大きく信頼性のあるデータをいかに出すかが重要である。このため各過程すべてにおいて一貫した厳密な精度管理が要求される。このようなダイオキシン類の分析に係る精度管理システムのあり方について、外部精度管理システムの一環として、本委員会に参画した分析機関(20 機関)を対象に標準溶液(PCDD, PCDF 及びコプラナーPCB)、飛灰試料を用いたクロスチェックを実施した。

さらに、廃棄物処理に係るダイオキシン類測定分析機関が、実際の日常業務の中でどの程度の精度管理を実施しているか、またその測定分析データが適切であるか、さらに技術レベルが十分であるかを把握するために、第三者機構により外部精度管理の維持向上をはかる必要がある。その一環として、ある自治体委託のごみ焼却等の廃棄物処理施設からのダイオキシン類排出実態調査に関連させて飛灰試料によるブラインドテストの試行を実施した。これはダイオキシン類の測定分析精度を、社会的に保証できるような体制を整えることを前提として実施したものである。

5-2 ブラインドテストの実施方法

ブラインドテストでは、通常の日常業務の一環として分析試料が流れるように実施する。具体的方法については自治体や関係機関との緊密な連絡が必要である。

- 1) 実際に日常業務としてどの程度の精度管理を行っているかを調査確認する。
- 2) 精度管理を監督指導する第三者機関の設置が必要である。
- 3) 委託者の仕様書の中にブラインドテストの実施について盛り込む事でも一定の注意喚起になると思われる。
- 4) 試料や粗抽出液の一定期間保存義務と、残りを提出する可能性があることを事前に伝える必要がある。
- 5) 報告書への精度管理関連の要求事項を明確に記載する必要がある。

精度管理を監督指導する第三者機関ではブラインドテストやクロスチェックの計画、立案、実行及び評価を行い、技術評価に関する専門委員と連絡を取りつつ、各分析機関の外部精度管理業務の維持向上を図る必要がある。そのため、分析機関への指導、助言等を行い、一定レベル以上の精度管理システム及び測定分析技術の向上を目指す事を目的とする。

ブラインドテストの試行例：(A 市にて試行実施)

実施結果は別紙に示した。

試行案：自治体の分析依頼業務の流れの中で、現場にて測定分析業者による灰試料(飛灰及び主灰)採取を行い、均一化し、試料の約半分を自治体に提出させる。今回の場合は、試料

を測定分析業者が持ち帰った後に、その一部を自治体に提出させた。

- ① まず、精度管理及びブラインドテストを実施する機構が設立されたことを分析業者及び委託者側に公示する。⇒今回は知らせていない。
- ② 委託者側は仕様書の中に、精度管理の徹底と、場合によりブラインドテストが実施される可能性があることを明記する。⇒今回は知らせていない。
- ③ 基本的に固体試料（特に飛灰）については分析機関が均一化した後、試料の約半分を委託者側に提出させる。この試料は委託者側で基礎調査保存試料として一定期間（6ヶ月以上1年以内）保存し、ブラインドテストが実施される可能性があることを告知する。⇒今回では知らせていない。
- ④ さらに、粗抽出液については、分析機関で一定期間（6ヶ月以上1年以内）の保存を義務付ける。必要に応じてその粗抽出液も分析機関から結果報告後、委託者側から提出の要求があれば分析機関は提出することを義務付ける。⇒今回は知らせていない。
- ⑤ 自治体側に提出された試料は、必要に応じて、精度管理機構を通じて分析機関（少なくとも3機関）で濃度検定を行い、測定分析業者のデータを解析評価する。⇒今回は2機関で濃度検定した。
- ⑥ 異常値と思われるデータを出している分析機関がある場合には、再度分析システム全体の確認を依頼し、再分析を求め再現性のある結果であるか等の精度管理全般を評価する。⇒今回においては実施していない。

その他：意図するところは日常業務としての分析の精度管理の確認である。

データの判定は非常に難しいので分析の専門家が中立的な立場から客観的評価を行う。

分析全般にわたる測定分析精度としての判定基準は、原則として検定済み濃度に対して測定分析機関における所間の標準偏差の変動係数で25%以内を基準とし、所内の再現性においては10%程度を目標とする。

異常値と思われるデータを出している分析機関には再度分析システム全体の確認を依頼し、再分析を求め再現性のある結果であるかどうか等の精度管理全般を評価する。

また、所内の精度管理システム手順書とその粗抽出液の残り液の提出を求め、必要に応じ別の分析機関で確認分析を行う。

排ガスのサンプリングが正しく行われているかどうかは、分析結果のみからでは解析が非常に困難であり、当面は行わないが、今後はクロスチェック及び2重測定等として調査実施する。

今後、測定分析機関への指導や教育支援体制も必要である。ブラインドテストは、基本的に外部精度管理の一環として今後にも日常的に実施する。

5-3 ブラインドテストの結果

A自治体へ報告書として記入された値と、ブラインドテストとして他の2機関で濃度検定を実施した結果を示す。結果は非常に良好でTEQで比較すると平均濃度に対して標準偏差の変動係数(CV%)は、1.8%であった。日常業務として比較的精度管理が実施されているケースであったと判断される。今後もこのようなブラインドテストの事例調査を含め、総合的な精度管理体制を構築する必要がある。

ブラインドテストの試行結果の一例											
A自治体依頼案件の飛灰											
サンプル名	A自治体 へ報告さ れた値	機関1の 濃度検定 結果	機関2の 濃度検定 結果	A自治体 へ報告さ れた値	機関1の 濃度検定 結果	機関2の 濃度検定 結果	A自治体 へ報告さ れた値	機関1 の濃度 検定結 果	機関2 の濃度 検定結 果	単位	
	I-TEQ			WHO-TEQ							
	ng/g	ng/g	ng/g	I-TEF	ng-TEQ/g	ng-TEQ/g	ng-TEQ/g	WHO-TEF	ng-TEQ/g	ng-TEQ/g	ng-TEQ/g
2378-T4CDD	0.0052	0.01	0.0022	1	0.0052	0.01	0.0022	1	0.0052	0.01	0.0022
12378-P5CDD	0.079	0.07	0.056	0.5	0.0395	0.035	0.028	1	0.079	0.07	0.056
123478-H6CDD	0.18	0.16	0.16	0.1	0.018	0.016	0.016	0.1	0.018	0.016	0.016
123678-H6CDD	0.67	0.64	0.64	0.1	0.067	0.064	0.064	0.1	0.067	0.064	0.064
123789-H6CDD	0.34	0.33	0.34	0.1	0.034	0.033	0.034	0.1	0.034	0.033	0.034
1234678-H7CDD	6.8	6.4	6.1	0.01	0.068	0.064	0.061	0.01	0.068	0.064	0.061
O8CDD	13	15	15	0.001	0.013	0.015	0.015	0.0001	0.0013	0.0015	0.0015
					0.2447	0.237	0.2202		0.2725	0.2585	0.2347
2378-T4CDF	0.05	0.078	0.039	0.1	0.005	0.0078	0.0039	0.1	0.005	0.0078	0.0039
12378-P5CDF	0.18	0.2	0.22	0.05	0.009	0.01	0.011	0.05	0.009	0.01	0.011
23478-P5CDF	0.29	0.33	0.28	0.5	0.145	0.165	0.14	0.5	0.145	0.165	0.14
123478-H6CDF	0.69	0.46	0.72	0.1	0.069	0.046	0.072	0.1	0.069	0.046	0.072
123678-H6CDF	0.78	0.66	0.77	0.1	0.078	0.066	0.077	0.1	0.078	0.066	0.077
123789-H6CDF	0.07	0.14	0.13	0.1	0.007	0.014	0.013	0.1	0.007	0.014	0.013
234678-H6CDF	2	1.9	2.2	0.1	0.2	0.19	0.22	0.1	0.2	0.19	0.22
1234678-H7CDF	5.1	4.9	5.5	0.01	0.051	0.049	0.055	0.01	0.051	0.049	0.055
1234789-H7CDF	0.96	1.5	1.4	0.01	0.0096	0.015	0.014	0.01	0.0096	0.015	0.014
O8CDF	7	7.6	6.9	0.001	0.007	0.0076	0.0069	0.0001	0.0007	0.00076	0.00069
					0.5806	0.5704	0.6128		0.5743	0.56356	0.60659
					0.83	0.81	0.83		0.85	0.82	0.84
T4CDDs	2	2	1.5								
P5CDDs	4.3	3.8	3.8								
H6CDDs	11	11	11								
H7CDDs	13	12	11								
O8CDD	13	15	15								
Total PCDDs	43	44	42								
T4CDFs	2.6	2.9	2.8								
P5CDFs	4.1	5.2	5.1								
H6CDFs	11	8.8	11								
H7CDFs	10	12	11								
O8CDF	7	7.6	6.9								
Total PCDFs	35	37	37								
Total PCDD/DFs	78	81	79								

ブラインドテストの試行結果の一例				
A自治体依頼案件の飛灰				
サンプル名	A自治体への報告値			機関1
	試料における検出下限	試料における定量下限	内標準物質の回収率	内標準物質の回収率
単位	ng/g	ng/g	%	%
2378-T4CDD	0.0011	0.0036	51	104
12378-P5CDD	0.0013	0.0042	89	102
123478-H6CDD	0.002	0.0068		95
123678-H6CDD	0.0023	0.0077	83	98
123789-H6CDD	0.0022	0.0073		100
1234678-H7CDD	0.0018	0.0061	84	99
O8CDD	0.0039	0.013	82	100
2378-T4CDF	0.00076	0.0025	69	95
12378-P5CDF	0.0011	0.0035	82	94
23478-P5CDF	0.0012	0.004		102
123478-H6CDF	0.0017	0.0058	85	101
123678-H6CDF	0.0021	0.0069		97
123789-H6CDF	0.0022	0.0073		99
234678-H6CDF	0.0021	0.0072		98
1234678-H7CDF	0.0019	0.0063	98	97
1234789-H7CDF	0.0019	0.0064		98
O8CDF	0.0038	0.013	72	102

5-4 クロスチェックの実施方法

クロスチェック実施概要

- ◆ 標準品溶液（アンプル）と、飛灰試料を配布する。
- ◆ 分析項目はダイオキシン類及びコプラナーPCB（14 異性体）とする。
- ◆ 飛灰については別々に 2 回の抽出を行う。各粗抽出液で別々に 2 回の前処理を行い各 2 つの検液、つまり計 4 つの検液を作成する。各々の最終検液で 2 回以上の測定を行う。
- ◆ 標準品については一部を正確にバイアルに取り、内標準を添加して直接分析する（別々に 2 回作成し、各々の検液で 2 回以上の測定を行う）。
- ◆ 飛灰については種類、濃度レベルの異なる数種（3 種）を分けて協力機関に配布予定。
- ◆ 分析機関としては「有害廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究委員会」の協力分析機関すべて 20 社（可能な場合）を対象とする。
- ◆ 同じにアンケート調査も実施する。
- ◆ 試料の送付：10 月中旬
- ◆ 結果の提出：12 月中旬

これらの調査結果から、調査した分析機関の実態が把握可能と思われる。

1. 標準品溶液の結果から各分析機関が日常使用している標準品の濃度の検定確認ができ、第 4 章の標準試薬の品質管理に必要な情報が得られる。つまり、標準品のメーカー、ロット、作成、希釈等の調整誤差の把握。標準品の管理方法についても調査可能と思われる。また、機器分析部分の再現性についても確認可能である。
2. 実試料の結果からは、抽出を含む再現性、粗抽出液以降の再現性、機器分析部分の再現性について確認できる。また、測定方法全体の評価を行う。場合により、標準品の結果で補正した評価も実施する。

実施要領

①. 分析試料

- A: 飛灰（フライアッシュ）：3 種類のクロスチェック用飛灰のうち 1 種類を選び送付。
約 50g 透明ガラス瓶入り 1 本
- B: アンプル：2378 系 PCDDs, PCDFs 計 17 異性体の混合溶液（ノナン溶液）
90MSSD Lot020399 約 $>200\mu$ l 直接分析可能なレベル
- C: バイアル：コプラナーPCB 計 14 種異性体の混合溶液（デカン） 約 100μ l
直接分析可能なレベル

②. 分析対象

試料中の下記のダイオキシン類及びコプラナーPCB の異性体、ダイオキシン類同族体濃度。

- (1) 2, 3, 7, 8 位塩素置換異性体（17 異性体） 試料 C については不要

- | | |
|--------------------------------------|-------------------|
| (2) PCDDs, PCDFs 同族体と総和 PCDDs, PCDFs | 試料 B 及び C については不要 |
| (3) コプラナー-PCB 異性体 | 試料 B については不要 |

③. 分析方法

前処理及び機器測定は、各分析機関で日常適用している方法で行う。少なくとも以下の 3 方法を逸脱しないこと。

- ◆ 「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」平成 9 年 2 月 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課 厚生省告示第 234 号(号外第 239 号 平成 9 年 12 月 1 日)
- ◆ 「有害大気汚染物質(ダイオキシン類及びコプラナー-PCB 測定方法マニュアル)平成 11 年 3 月 環境庁大気保全局大気規制課
- ◆ 「排ガス中のダイオキシン及びコプラナー-PCB の測定方法」JIS K0311 平成 11 年 9 月 別紙の分析条件等の記録用紙に方法の概要を記入する。

試料 A の飛灰試料については独立に 2 回の抽出液を作成し、さらに同じ抽出液から独立に 2 回のクリーンアップを実施し、最終的に 4 つの検液による分析結果を報告する。

試料 B 及び試料 C については直接分析可能なレベルである。従って分析用のバイアルに一定量(約 20~50 μ l)を分種し、内標準物質(クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク)を 0.2~2ng 程度添加して測定する。試料 B 及び試料 C についてもバイアルへの分取は独立に 2 回行い、同じ検液について 2 回分析し、最終的に 4 つの検液による分析結果を報告する。

③-1 内標準物質の添加

クリーンアップスパイク: 試料 A の飛灰試料についてはクリーンアップ直前に添加する。試料 B 及び試料 C については直接分析用のバイアルに内標準物質(クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク)を添加する。これらの内標準物質の種類, 添加量と回収率についても別紙の分析条件等の記録用紙に記入する。

シリンジスパイク: 直接分析用のバイアルにシリンジスパイクを添加し、これを基準にクリーンアップスパイクの回収率を算出する。やむを得ない理由によりシリンジスパイクを用いられない場合は絶対検量線法により回収率を算出する。

③-2 試料 A の飛灰試料の抽出・前処理方法

飛灰試料は 5 から 20g 程度を秤量する(##.###g)

別途含水率を測定し、分析結果は乾燥重量あたりの濃度で表示する。

抽出前に塩酸処理を実施し、抽出を行う。

硫酸処理+シリカゲルカラムクロ処理または多層シリカゲルカラム処理次いでアルミナカラム処理、その他必要に応じカラムクロマト処理を行う。

最終クリーンアップ溶液を濃縮し、さらに慎重に少量濃縮して、先にシリンジスパイクを添

加した分析用バイアルに移す。

③-3 GC-MS

マニュアル等に準拠

③-4 結果の報告

飛灰試料は乾燥重量あたりの濃度 (ng/g) で表示する。

B 及び試料 C については、溶液中の濃度 (pg/ μ L) で表示する。

有効数字は 3 ケタで表示する。

分析結果の表示方法は別紙の表に準拠する。

定量下限値は、少なくとも「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」平成 9 年 2 月 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課に示すものを満足すること。

なお、TEQ への計算は不要。

5-5 クロスチェックの結果及び考察

参画機関 20 機関の内、19 機関からデータを提出された。1 機関は装置トラブル等により提出不可能であった。

初期段階のデータ集約結果の精査過程において、明らかに計算ファクター等のミスの可能性がみられた分析機関が5 機関あったため、データの見直しを要求し、その修正結果を用いた。

さらに全機関のデータを一覧表で各分析機関に配布し、再度結果の見直しを要求した結果、新たに2 機関で数値の修正があった。

該当する分析機関はこのようなことが決して起こらないように、内部精度管理等に十分に重点を置く必要がある。

従ってこの報告ではすでに修正された結果を採用した。

5-5-1 標準溶液の分析結果

① PCDD, PCDF 混合標準溶液の結果

分析機関間のばらつきは概ね 10%前後で良好であった。このアンプルは Wellington 社にて EPA-8290MSS を希釈して、4 塩化物 2pg/ μ L、5~7 塩化物 5pg/ μ L、8 塩化物 10pg/ μ L に調整したものであり(別紙参照)、平均値は調整濃度にほぼ一致していた。

標準溶液の分析機関内での2 回分取による4 回分析結果の再現性は良好で平均で3%程度(PCDD, PCDF で0.4~11%)であり、主に分析機関内の機器分析部分の再現性について確認できた。なお、一部分分析機関では分析の再現性が10%を超えている異性体もあった。

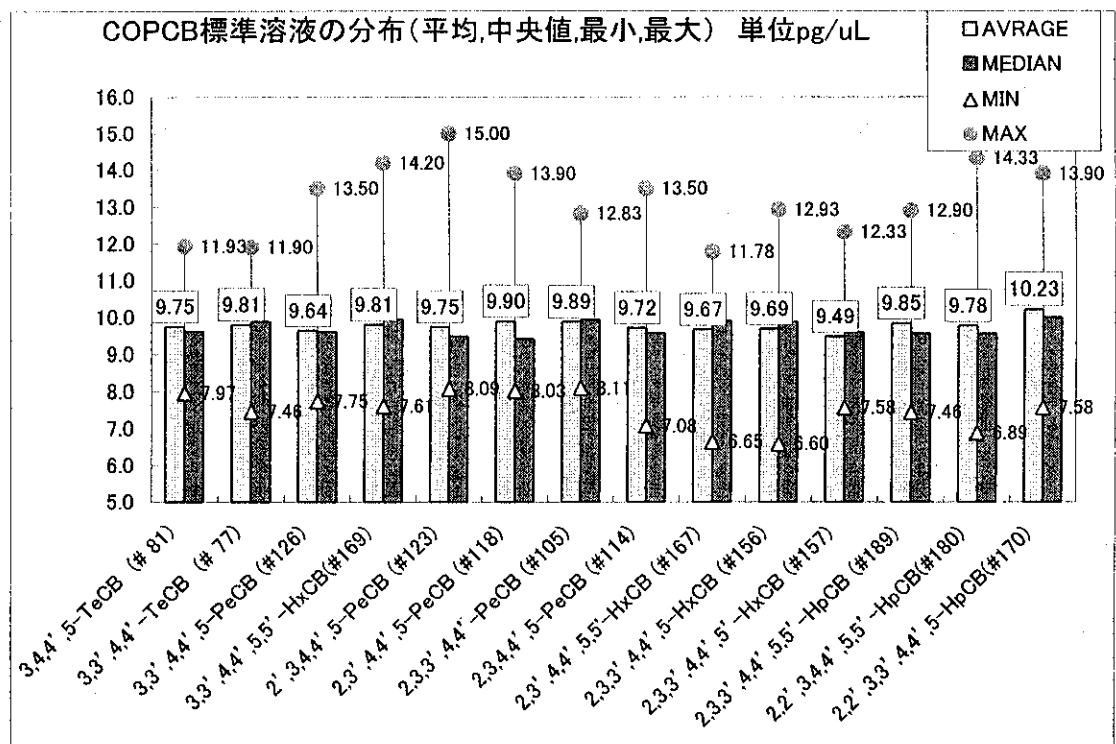
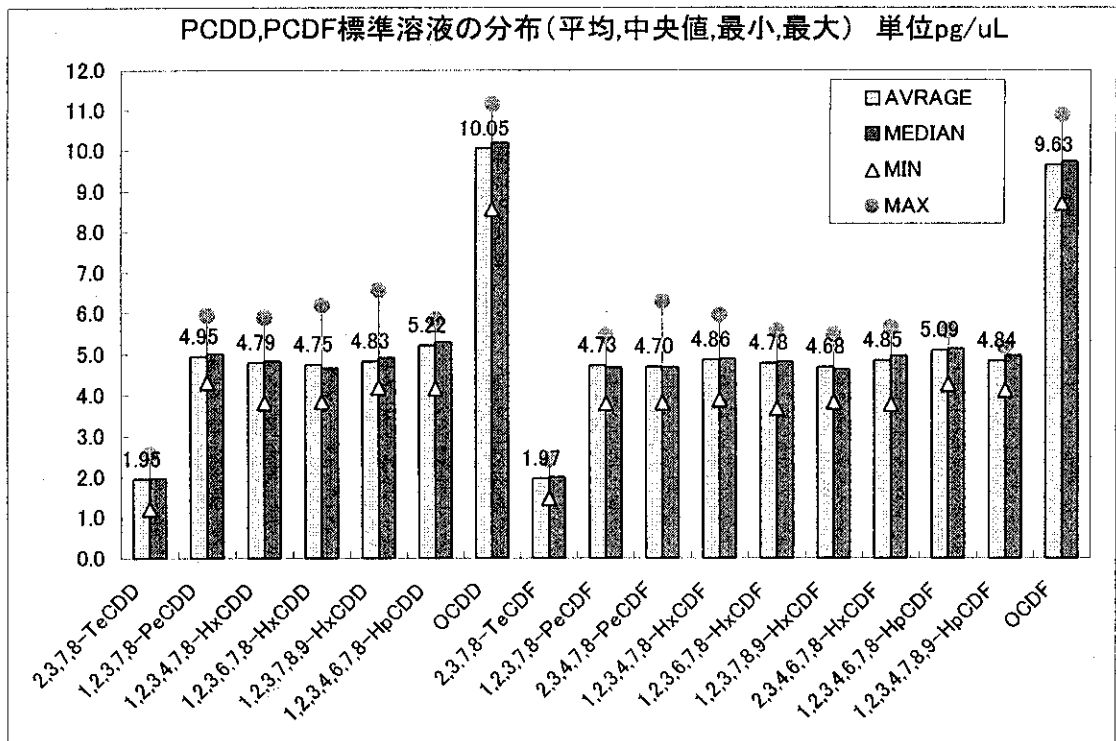
平均値との差が最も大きかった分析機関は、No. 9 が低値、No. 1 が高値であった。

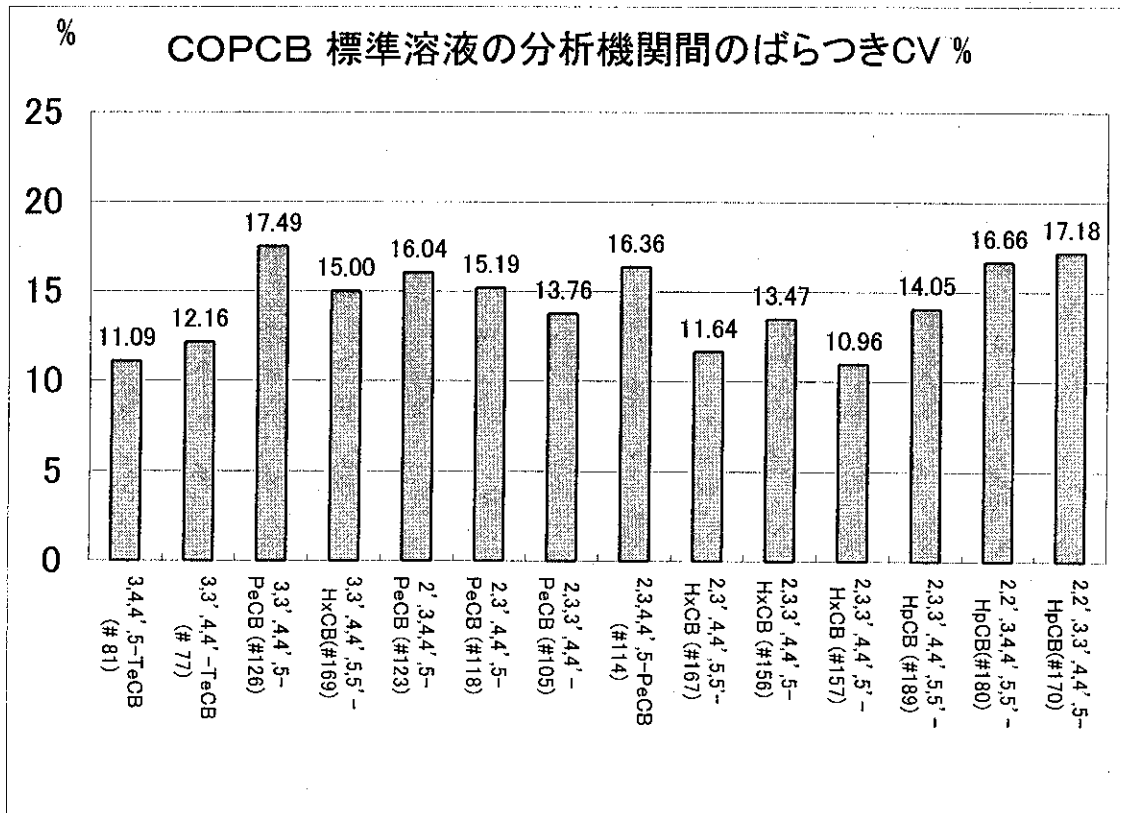
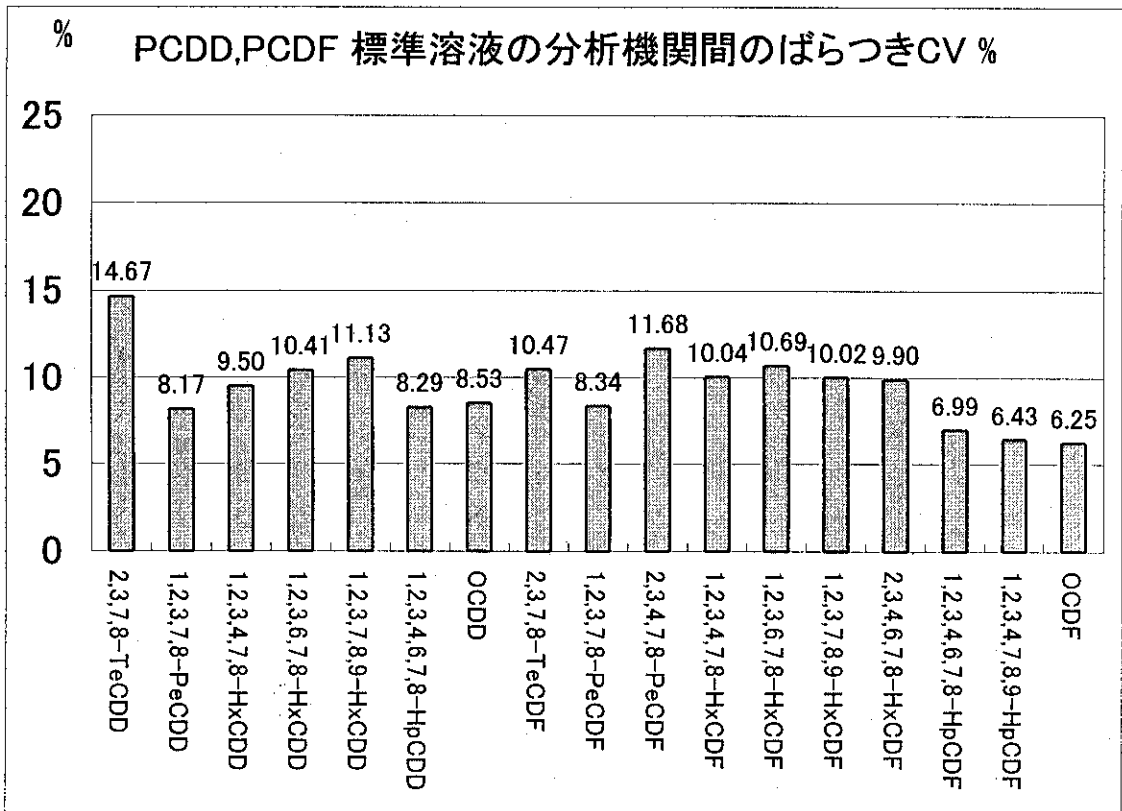
② コプラナー PCB 混合標準溶液の結果

PCDD, PCDF 標準溶液よりも分析機関間のばらつきが大きくなったが 11~17%程度の範囲であった。このバイアルは Wellington 社製の BP-MXJ 2 μ /ml を 10pg/ μ L になるよう希釈調整したものである。平均値はほぼ調整濃度に一致していた。

使用した内標準の種類としては、PCDD, PCDF では 10~18 種類であるのに対し、コプラナー PCB の内標準物質の種類については、すべて用いている機関からノンオルトコプラナー PCB の3 種のみ使用した分析機関まで様々であった。

誤差要因としては、分析用のバイアルに採取する時点の誤差と、標準溶液の濃度範囲が、飛灰に比べ低濃度測定であることも影響している可能性がある。いずれも①PCDD, PCDF 混合標準溶液、②コプラナー PCB 混合標準溶液の分析結果のばらつきからは、各分析機関が日常使用している標準品のメーカー、ロット、作成、希釈等の調整誤差の影響を考慮しても良好な結果であった。







WELLINGTON LABORATORIES

*Environmental Contaminant Analysis
Analytical Reference Standards*

**90MSSD
Dilution of EPA-8290MSS
PCDDs/PCDFs**

PRODUCT CODE: 90MSSD

DESCRIPTION: Solution/Mixture of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in nonane

LOT NUMBER: 020399

DATE PREPARED: 02/03/99

LAST TESTED: 02/04/99

DETAILS:

This solution contains those compounds listed below in Table A at the concentration given.

The concentrations of each compound are certified and are traceable to a 1992 interlaboratory study.

HRGC/HRMS data for this solution are attached.

The volume given in each ampoule is greater than 200 µl.

Table A: Composition of 90MSSD

PCDD/PCDF	Concentration (ng/ml; nonane)
2378-TCDD	2
2378-TCDF	2
12378-PeCDD	5
12378-PeCDF	5
23478-PeCDF	5
123478-HxCDD	5
123678-HxCDD	5
123789-HxCDD	5
123478-HxCDF	5
123678-HxCDF	5
123789-HxCDF	5
234678-HxCDF	5
1234678-HpCDD	5
1234678-HpCDF	5
1234789-HpCDF	5
OCDD	10
OCDF	10

398 Laird Road
Guelph, Ontario, Canada
N1G 3X7
(519) 822-2436
Fax (519) 822-2849