

5-5-2 飛灰試料の分析結果

由来及び濃度レベルの異なる3種類の飛灰を協力機関に3グループに分けて配布し、抽出を含む再現性、粗抽出液以降の再現性、について調査した。それぞれ7機関程度の結果を集約した。

毒性等量 (TEQ) で比較すると3種類の飛灰ともに8~12.4%程度の分析機関間のばらつきであった。この程度のばらつきは過去の国際クロスチェックも含めた報告事例と比較すると良好であると判断される。詳細な異性体についてみると、PCDD, PCDFよりもコプラナーPCBの方がばらつきは大きかった。標準溶液では大きな差ではなかったことから、前処理操作による妨害成分除去の差やGCカラムによる異性体分離能による差が現われていると思われる。なお、今回の調査ではクロマトグラムの提出を要求していないため、実際のクロマトグラムの分離状況は確認できていない。

各分析機関内でのばらつきは標準溶液よりも大きくなったが、概ね平均で10%以内であった。コプラナーPCBについては一部異性体で大きくばらつくものがあった。特に大きくばらつく成分は異性体分離や妨害成分の影響の差、さらに、使用した内標準の種類の違いと考えられる。また、ばらつきの大きい結果は一部の分析機関のみであった。抽出を含む再現性として評価すると良好な結果であった。

飛灰試料についても用いた内標準物質の種類の違いで定量値が異なる可能性があり、少なくともTEQへの寄与率の高い異性体についてはできるだけ内標準物質を使用すること、特に初期段階に使用することが望ましいと言える。

内標準物質については、その種類のみならず、添加量や方法も分析結果に影響する可能性が有る。添加量はアンケートからPCDD, PCDFで0.2~10ng、コプラナーPCBで1~2ng程度の添加量であった。また、クリーンアップスパイクの回収率についてはほぼ良好であった。

飛灰①は、他の飛灰と異なり活性炭噴霧を実施した飛灰であり、活性炭の影響による抽出効率の差が結果に現われている可能性について詳細に調べた。その結果、分析機関No.2では低塩素化成分の異性体は平均値に近いが、高塩素化成分では定量値が低い傾向がある。なお、標準溶液の定量値には問題ないことから、活性炭の影響による高塩素化成分の抽出効率の低下の可能性がうかがえる。今後、このような活性炭噴霧した飛灰試料が多くなることから、真の抽出効率についても検討する必要がある。このような場合には、原則として抽出前に内標準を添加することが望ましいと考えられる。

さらに、同一分析機関No.7により3種の飛灰を分析した結果と比較評価した。その結果飛灰①と②は、ほぼ平均値と一致していたが、飛灰③では平均値の方の高塩素化成分が比較的lowになっていた。これは5機関のみの分析機関の平均であることも影響していると思われるが、低塩素化成分が比較的一致している点から判断し、高塩素化成分の抽出効率が悪かったことが予想された。

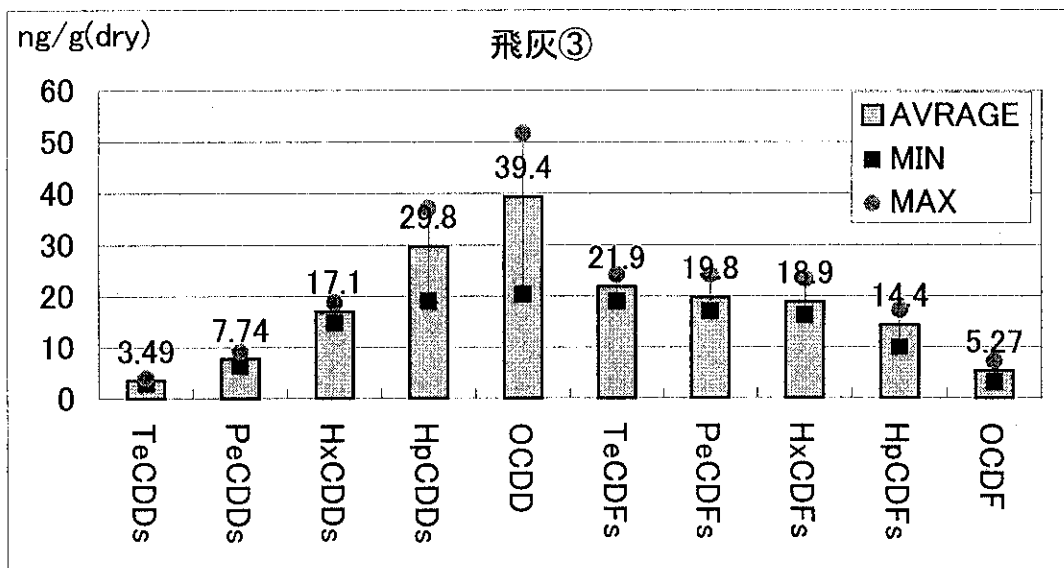
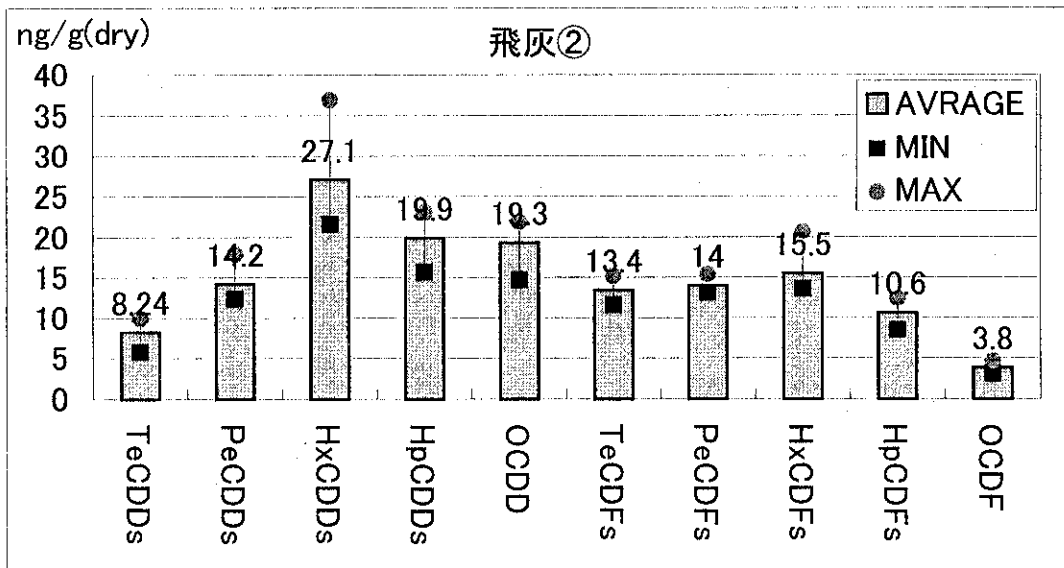
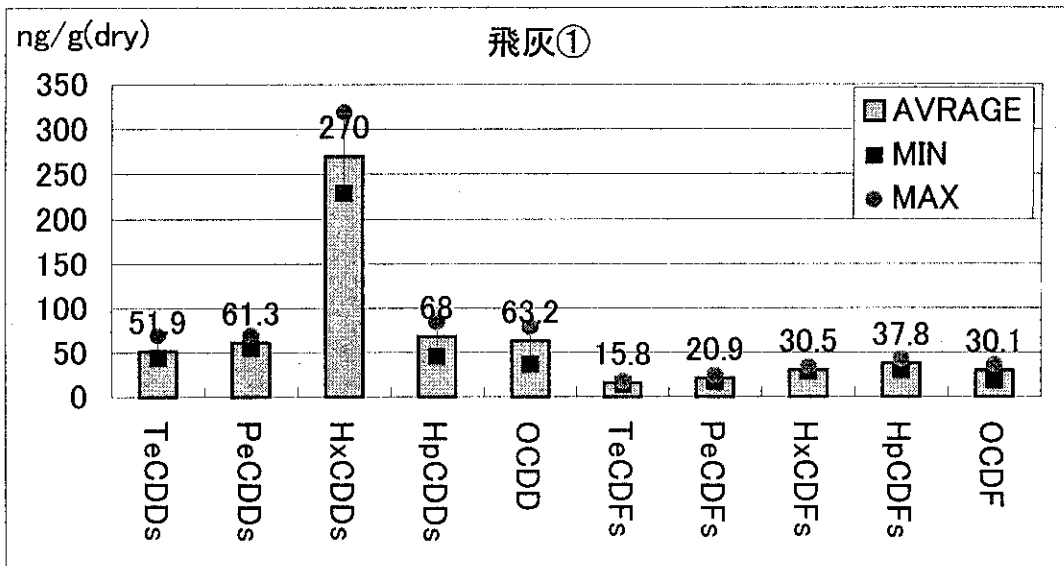
分析機関No. 飛灰種類	飛灰①試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	1,2,3,4,5,6,7 (n=7)					
	① AVRAGE	① MEDIAN	① MIN	① MAX	① STDEV	① CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.0408	0.0398	0.0337	0.0471	0.004742	11.62
1,2,3,7,8-PeCDD	0.212	0.217	0.17	0.272	0.035836	16.90
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.27	0.288	0.219	0.306	0.034693	12.85
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.53	2.61	2.24	2.74	0.206213	8.15
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.69	1.7	1.36	1.98	0.217179	12.85
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	33.1	34.3	22.1	39.4	5.759878	17.40
OCDD	63.2	59.2	36.7	79.1	14.75056	23.34
2,3,7,8-TeCDF	0.216	0.192	0.15	0.332	0.068561	31.74
1,2,3,7,8-PeCDF	0.814	0.884	0.52	1.01	0.180213	22.14
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	1.09	0.924	1.2	0.096888	9.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.03	2.04	1.65	2.28	0.236714	11.66
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.26	2.29	1.85	2.76	0.31874	14.10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.391	0.36	0.338	0.524	0.065122	16.66
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.7	5.52	4.66	7.42	0.925071	16.23
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15.4	15.9	10.9	19.4	2.933712	19.05
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.83	4.8	3.77	5.83	0.660894	13.68
OCDF	29.7	30.5	18.4	36.2	5.850885	19.70
TeCDDs	51.9	47.2	44.3	69.4	9.613161	18.52
PeCDDs	61.3	57.9	55.1	69.8	5.99027	9.77
HxCDDs	270	273	229	319	33.52043	12.41
HpCDDs	68	68.3	45.7	85.2	12.53684	18.44
OCDD	63.2	59.2	36.7	79.1	14.75056	23.34
PCDDs	514	539	425	587	60.57502	11.79
TeCDFs	15.8	16.3	13.9	17.5	1.275222	8.07
PeCDFs	20.9	20.9	17.1	24.1	2.301449	11.01
HxCDFs	30.5	29.6	28.2	34.3	2.172447	7.12
HpCDFs	37.8	38.3	29.8	42.6	4.9655	13.14
OCDF	30.1	30.9	18.4	36.2	5.930711	19.70
PCDFs	135	134	112	148	13.33809	9.88
PCDDs+PCDFs	649	687	538	734	69.66553	10.73
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.173	0.175	0.13	0.197	0.021267	12.29
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.269	0.262	0.2	0.367	0.051384	19.10
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.467	0.479	0.407	0.532	0.043829	9.39
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.312	0.316	0.278	0.333	0.020646	6.62
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0584	0.0609	0.0359	0.0796	0.013326	22.82
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.51	0.498	0.426	0.591	0.056028	10.99
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.468	0.468	0.378	0.526	0.047475	10.14
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0929	0.0937	0.0352	0.135	0.031869	34.30
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.344	0.174	0.122	1.03	0.341486	99.27
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.56	0.547	0.293	0.75	0.147082	26.26
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.371	0.398	0.12	0.461	0.118208	31.86
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.638	0.639	0.548	0.729	0.071526	11.21
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.319	0.303	0.221	0.485	0.082835	25.97
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB(#170)	1.84	1.83	1.48	2.2	0.267261	14.53
PCDD+PCDF I-TEQ	2.86	2.83	2.49	3.1	0.217398	7.60
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.86	2.83	2.49	3.1	0.217398	7.60
COPCB WHO-TEQ	0.0505	0.0515	0.0439	0.0571	0.004524	8.96
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.9	2.9	2.5	3.2	0.23094	7.96

分析機関No. 飛灰種類	飛灰②試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	8,9,10,11,12,13,14 (n=7)					
	②	②	②	②	②	②
	AVRAGE	MEDIAN	MIN	MAX	STDEV	CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.051	0.0525	0.0342	0.0609	0.009113	17.87
1,2,3,7,8-PeCDD	0.294	0.295	0.245	0.339	0.033979	11.56
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.403	0.412	0.293	0.476	0.057339	14.23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.56	1.51	1.15	1.93	0.261716	16.78
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.843	0.846	0.647	0.979	0.101946	12.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10.1	9.72	7.56	11.9	1.441983	14.28
OCDD	19.3	20.4	14.7	21.9	2.536308	13.14
2,3,7,8-TeCDF	0.371	0.368	0.318	0.442	0.037836	10.20
1,2,3,7,8-PeCDF	1.14	1.18	0.678	1.34	0.212965	18.68
2,3,4,7,8-PeCDF	1.16	1.09	1.08	1.29	0.093884	8.09
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.63	1.51	1.18	2.36	0.385116	23.63
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.82	1.61	1.53	2.59	0.395589	21.74
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.142	0.132	0.0697	0.229	0.053857	37.93
2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.35	2.18	1.97	2.93	0.374776	15.95
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	6.97	7.49	5.71	8.01	0.957126	13.73
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.95	0.934	0.715	1.26	0.197086	20.75
OCDF	3.8	3.95	3.07	4.63	0.562634	14.81
TeCDDs	8.24	8.31	5.84	9.95	1.304527	15.83
PeCDDs	14.2	13.8	12.4	17.9	1.791514	12.62
HxCDDs	27.1	25	21.6	36.9	4.938961	18.22
HpCDDs	19.9	20.2	15.7	23.1	2.381476	11.97
OCDD	19.3	20.4	14.7	21.9	2.536308	13.14
PCDDs	88.4	87.5	74.8	102	8.938067	10.11
TeCDFs	13.4	13.5	11.6	15.2	1.409154	10.52
PeCDFs	14	13.8	13.1	15.4	0.869318	6.21
HxCDFs	15.5	13.9	13.6	20.7	2.583833	16.67
HpCDFs	10.6	9.92	8.51	12.4	1.555385	14.67
OCDF	3.8	3.95	3.07	4.63	0.562634	14.81
PCDFs	57.3	54.6	51.9	64.4	5.000333	8.73
PCDDs+PCDFs	146	148	129	167	12.32496	8.44
3,4,4',5-TeCB (# 81)	0.312	0.303	0.263	0.386	0.042692	13.68
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.457	0.49	0.382	0.512	0.0542	11.86
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.801	0.78	0.612	1.09	0.165609	20.68
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.573	0.542	0.488	0.888	0.14248	24.87
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.146	0.142	0.111	0.181	0.025218	17.27
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.322	0.281	0.259	0.454	0.075611	23.48
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.455	0.493	0.303	0.607	0.12074	26.54
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.128	0.118	0.109	0.193	0.029111	22.74
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.25	0.242	0.172	0.361	0.07503	30.01
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.498	0.45	0.418	0.756	0.117477	23.59
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.467	0.422	0.379	0.672	0.104894	22.46
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.598	0.574	0.449	0.838	0.128651	21.51
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.155	0.162	0.015	0.286	0.090804	58.58
2,2',3,3',4,4',5-HpCB(#170)	0.473	0.4795	0.104	0.818	0.233198	49.30
PCDD+PCDF I-TEQ	1.95	1.93	1.76	2.21	0.169804	8.71
PCDD+PCDF WHO-TEQ	1.95	1.93	1.76	2.21	0.169804	8.71
COPCB WHO-TEQ	0.0866	0.0843	0.0673	0.115	0.017278	19.95
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2	2	1.8	2.3	0.179947	9.00

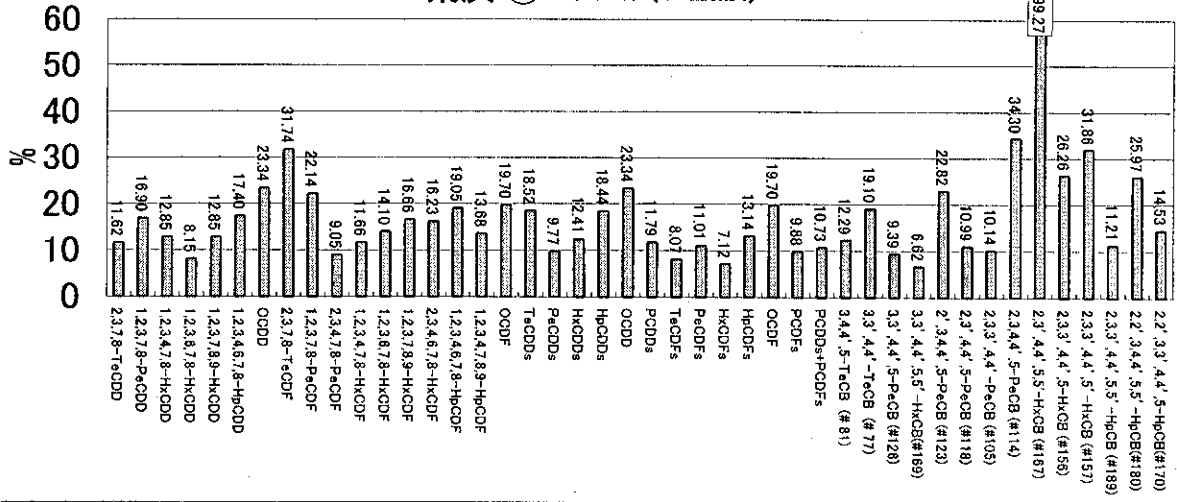
分析機関No. 飛灰種類	飛灰3試料 各分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))					
	16,17,18,19,20 (n=5)					
	③ AVRAGE	③ MEDIAN	③ MIN	③ MAX	③ STDEV	③ CV %
2,3,7,8-TeCDD	0.192	0.186	0.168	0.221	0.021007	10.94
1,2,3,7,8-PeCDD	0.605	0.62	0.504	0.729	0.086095	14.23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.814	0.894	0.66	0.937	0.130967	16.09
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.51	1.5	1.26	1.72	0.199173	13.19
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.03	1.08	0.719	1.23	0.209963	20.38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	15.8	17.6	9.55	19.7	4.104022	25.97
OCDD	39.4	39.9	20.4	51.8	11.86832	30.12
2,3,7,8-TeCDF	0.845	0.851	0.752	0.901	0.056396	6.67
1,2,3,7,8-PeCDF	1.63	1.47	1.39	2.06	0.290568	17.83
2,3,4,7,8-PeCDF	1.38	1.31	1.25	1.62	0.161028	11.67
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.79	1.66	1.32	2.23	0.363772	20.32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.95	1.92	1.47	2.33	0.340176	17.44
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.154	0.155	0.0926	0.234	0.053516	34.75
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.85	2.85	2.28	3.52	0.527968	18.53
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	9.29	10.2	6.23	10.7	1.840435	19.81
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.14	1.05	0.772	1.56	0.312349	27.40
OCDF	5.27	5.43	3.12	7.17	1.441725	27.36
TeCDDs	3.49	3.45	2.99	3.96	0.436772	12.51
PeCDDs	7.74	8.15	6.36	9.19	1.184681	15.31
HxCDDs	17.1	18.4	14.8	18.9	2.125324	12.43
HpCDDs	29.8	33.1	19.1	37.2	7.397162	24.82
OCDD	39.4	39.9	20.4	51.8	11.86832	30.12
PCDDs	97.4	103	63.3	120	22.08352	22.67
TeCDFs	21.9	22.7	19	24.2	2.051341	9.37
PeCDFs	19.8	19	17.1	24.2	2.938537	14.84
HxCDFs	18.9	17.5	16.3	23.4	3.151508	16.67
HpCDFs	14.4	15.1	9.94	17.3	2.729014	18.95
OCDF	5.27	5.43	3.12	7.17	1.441725	27.36
PCDFs	80.2	76.7	69.1	96.2	10.68209	13.32
PCDDs+PCDFs	178	188	133	216	31.28418	17.58
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.135	0.134	0.121	0.148	0.009659	7.15
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.379	0.365	0.316	0.476	0.062015	16.36
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.474	0.481	0.413	0.54	0.046966	9.91
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.259	0.257	0.207	0.319	0.039994	15.44
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0317	0.0365	0.005	0.0471	0.017812	56.19
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.193	0.193	0.13	0.251	0.044444	23.03
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.235	0.267	0.174	0.282	0.055306	23.53
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0361	0.0382	0.03	0.0416	0.005485	15.19
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0902	0.0905	0.0816	0.099	0.007876	8.73
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.262	0.243	0.166	0.443	0.108198	41.30
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.131	0.133	0.107	0.157	0.018229	13.92
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.194	0.227	0.0767	0.241	0.067485	34.79
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.132	0.0909	0.0819	0.29	0.088925	67.37
2,2',3,3',4,4',5-HpCB(#170)	0.334	0.335	0.246	0.399	0.06273	18.78
PCDD+PCDF I-TEQ	2.67	2.64	2.22	3.07	0.345065	12.92
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.67	2.64	2.22	3.07	0.345065	12.92
COPCB WHO-TEQ	0.0503	0.0505	0.0449	0.057	0.004514	8.97
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.7	2.7	2.3	3.1	0.334664	12.39

3種飛灰試料(①,②,③)の分析機関間の比較 (単位:ng/g(dry))

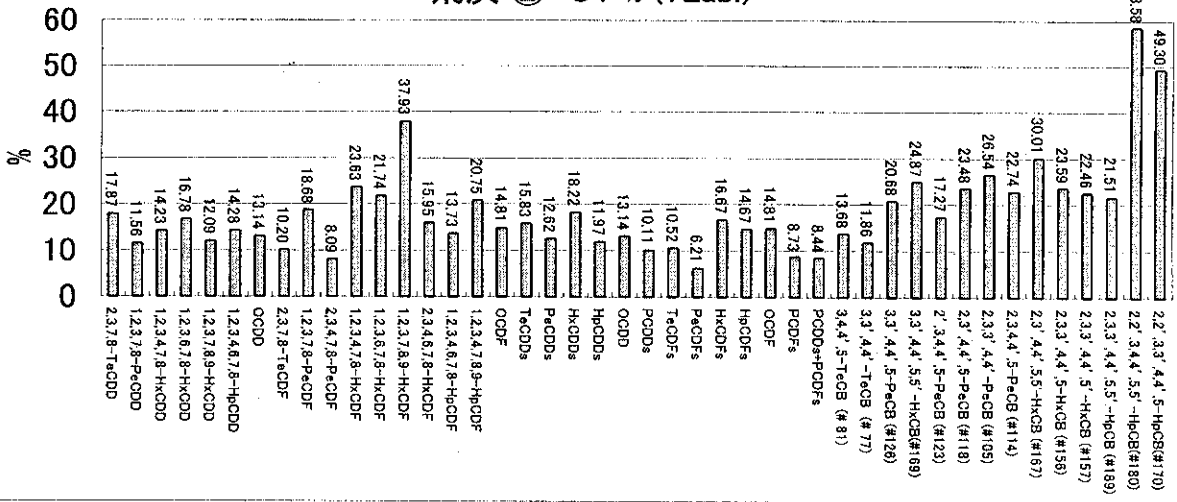
分析機関No. 飛灰種類	飛灰①試料 各分析 機関間の比較 (単 位:ng/g(dry))		飛灰②試料 各分析 機関間の比較 (単 位:ng/g(dry))		飛灰③試料 各分析機 関間の比較 (単位: ng/g(dry))		参考 分析機関No.7による3種 飛灰分析結果		
	1,2,3,4,5,6,7 (n=7)		8,9,10,11,12,13,14 (n=7)		16,17,18,19,20 (n=5)		7	7	7
	①	①	②	②	③	③	①	②	③
	AVRAGE	CV %	AVRAGE	CV %	AVRAGE	CV %	AVRAGE	ng/g	ng/g
2,3,7,8-TeCDD	0.0408	11.62	0.051	17.87	0.192	10.94	0.0414	0.044	0.207
1,2,3,7,8-PeCDD	0.212	16.90	0.294	11.56	0.605	14.23	0.233	0.27	0.71
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.27	12.85	0.403	14.23	0.814	16.09	0.306	0.33	0.94
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.53	8.15	1.56	16.78	1.51	13.19	2.7	1.28	1.74
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.69	12.85	0.843	12.09	1.03	20.38	1.73	0.75	1.27
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	33.1	17.40	10.1	14.28	15.8	25.97	34.3	9.8	18.9
OCDD	63.2	23.34	19.3	13.14	39.4	30.12	75.6	19.1	54.6
2,3,7,8-TeCDF	0.216	31.74	0.371	10.20	0.845	6.67	0.332	0.46	1.11
1,2,3,7,8-PeCDF	0.814	22.14	1.14	18.68	1.63	17.83	1.01	1.32	1.96
2,3,4,7,8-PeCDF	1.07	9.05	1.16	8.09	1.38	11.67	1.2	1.19	1.68
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.03	11.66	1.63	23.63	1.79	20.32	1.8	1.46	1.95
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.26	14.10	1.82	21.74	1.95	17.44	2.76	1.86	2.39
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.391	16.66	0.142	37.93	0.154	34.75	0.358	0.14	0.23
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.7	16.23	2.35	15.95	2.85	18.53	6.12	2.40	3.48
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15.4	19.05	6.97	13.73	9.29	19.81	17.8	7.1	11.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.83	13.68	0.95	20.75	1.14	27.40	5.41	0.97	1.46
OCDF	29.7	19.70	3.8	14.81	5.27	27.36	35	4.1	7.5
TeCDDs	51.9	18.52	8.24	15.83	3.49	12.51	47.2	7.61	3.85
PeCDDs	61.3	9.77	14.2	12.62	7.74	15.31	57.7	12.2	8.78
HxCDDs	270	12.41	27.1	18.22	17.1	12.43	290	23.9	21.4
HpCDDs	68	18.44	19.9	11.97	29.8	24.82	68.3	18.9	35.3
OCDD	63.2	23.34	19.3	13.14	39.4	30.12	75.6	19.1	54.6
PCDDs	514	11.79	88.4	10.11	97.4	22.67	539	81.7	124
TeCDFs	15.8	8.07	13.4	10.52	21.9	9.37	17.5	13.5	27.1
PeCDFs	20.9	11.01	14	6.21	19.8	14.84	24.1	14.3	24.7
HxCDFs	30.5	7.12	15.5	16.67	18.9	16.67	29.3	13.1	19.1
HpCDFs	37.8	13.14	10.6	14.67	14.4	18.95	41.9	11.3	19.5
OCDF	30.1	19.70	3.8	14.81	5.27	27.36	35	4.14	7.5
PCDFs	135	9.88	57.3	8.73	80.2	13.32	148	56.3	97.9
PCDDs+PCDFs	649	10.73	146	8.44	178	17.58	687	138	222
3,4,4',5'-TeCB (# 81)	0.173	12.29	0.312	13.68	0.135	7.15	0.197	0.276	0.131
3,3',4,4'-TeCB (# 77)	0.269	19.10	0.457	11.86	0.379	16.36	0.241	0.376	0.401
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.467	9.39	0.801	20.68	0.474	9.91	0.481	0.716	0.506
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.312	6.62	0.573	24.87	0.259	15.44	0.312	0.482	0.285
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.0584	22.82	0.146	17.27	0.0317	56.19	0.0796	0.1342	0.057
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.51	10.99	0.322	23.48	0.193	23.03	0.591	0.246	0.194
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.468	10.14	0.455	26.54	0.235	23.53	0.45	0.322	0.166
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.0929	34.30	0.128	22.74	0.0361	15.19	0.135	0.1894	0.0438
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.344	99.27	0.25	30.01	0.0902	8.73	0.165	0.204	0.108
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.56	26.26	0.498	23.59	0.262	41.30	0.547	0.428	0.219
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.371	31.86	0.467	22.46	0.131	13.92	0.444	0.448	0.151
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.638	11.21	0.598	21.51	0.194	34.79	0.729	0.582	0.262
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)	0.319	25.97	0.155	58.58	0.132	67.37	0.485	0.284	0.139
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB(#170)	1.84	14.53	0.473	49.30	0.334	18.78	1.63	0.484	0.351
PCDD+PCDF I-TEQ	2.86	7.60	1.95	8.71	2.67	12.92	3.1	1.91	3.19
PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.86	7.60	1.95	8.71	2.67	12.92	3.1	1.91	3.19
COPCB WHO-TEQ	0.0505	8.96	0.0866	19.95	0.0503	8.97	0.052	0.0771	0.0538
PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.9	7.96	2	9.00	2.7	12.39	3.2	2	3.2



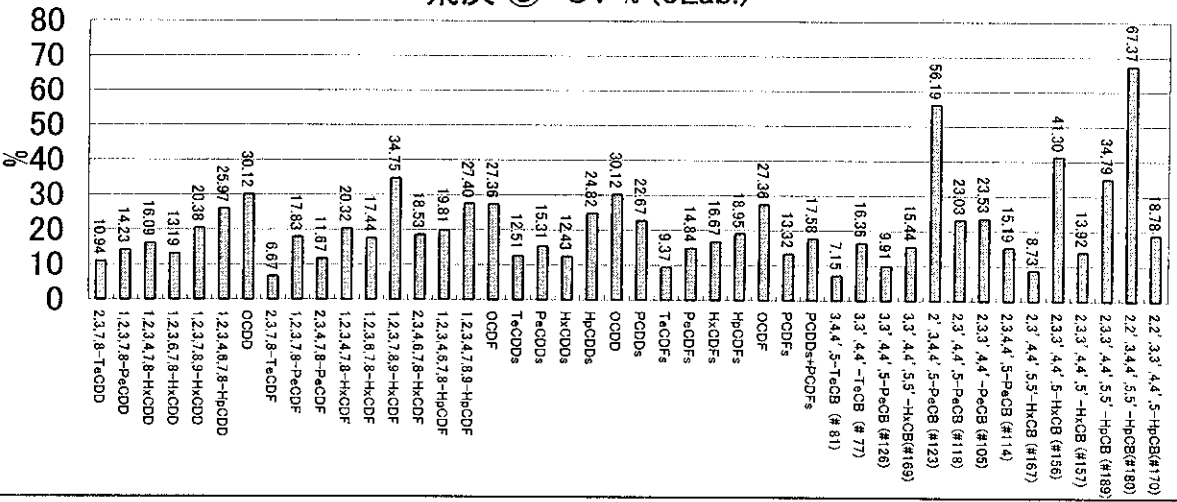
飛灰 ① CV % (7 Lab.)



飛灰 ② CV % (7Lab.)



飛灰 ③ CV % (5Lab.)



国際クロロステック等の結果の変動係数-2 RSD %

Sample	1996 6 Lab. Japan (腐葉物 研究財団19年度報告)		第8回 環境化学討論会 1999 (25 Lab. 5ヶヶキ研究會)		平成10年度統一精 度管理調査 環境庁		Dioxin'99 (49 Lab./total 59) 大 第4回		Umea Dioxin 99 (49 Lab./total 59) 大 第4回		Umea	
	Flyash %	Standard %	ばいじん %	灰質 %	Flyash A %	Flyash B %	Extract C %	Sediment A %	Sludge B %	Extract C %	Sediment A %	Sludge B %
2378-T4CDD	9.0	12.6	26.6	34.8	212	149	30	218	104	15	104	15
12378-P5CDD	10.8	20.0	25.9	38.2	55	112	21	70	119	18	119	18
123478-H6CDD	18.2	14.4	28.7	30.4	50	222	18	62	62	20	62	20
123678-H6CDD	17.6	12.4	28.9	18.9	50	261	21	49	102	19	102	19
123789-H6CDD	11.8	15.6	31.9	27	55	241	29	61	117	22	117	22
1234678-H7CDD	14.6	21.5	22.7	23.5	48	339	21	37	69	113	69	113
O8CDD	22.9	22.1	26.3	30.4	47	395	23	52	51	286	51	286
2378-T4CDF	13.2	13.1	25	20.9	62	170	33	28	42	23	42	23
12378-P5CDF	12.3	14.7	28.2	33.8	56	144	62	30	42	37	42	37
23478-P5CDF	8.2	16.2	29.5	27.2	54	129	26	33	44	20	44	20
123478-H6CDF	11.7	14.6	26.2	21.8	56	177	40	37	34	20	34	20
123678-H6CDF	5.7	13.5	25.8	35.4	54	227	17	96	40	33	40	33
234678-H6CDF	15.4	74.9	66.5	116.7	141	393	161	161	128	112	128	112
123789-H6CDF	4.1	16.9	27.5	35.1	63	259	35	73	120	50	120	50
1234678-H7CDF	12.6	20.8	20.8	24.3	49	397	26	64	40	59	40	59
1234789-H7CDF	10.3	29.5	33.6	24.4	54	235	43	88	45	82	45	82
O8CDF	14.4	29.8	30.2	26.3	46	402	25	69	53	85	53	85
PCB#77	8.7				51	114	39	97	40	159	40	159
PCB#126	12.7				50	154	35	314	304	113	304	113
PCB#169	20.5				58	142	35	224	264	381	264	381
TEQ	5.1	12.8	22.7	19.2	42	122	13	58	30	16	30	16
PCB#81					47	114	52	140	136	83	136	83
PCB#105	14.5				110	193	49	50	48	49	48	49
PCB#114	38.6				94	196	95	84	41	41	41	41
PCB#118	29.8				184	153	47	38	42	183	42	183
PCB#123	31.4				198	190	123	93	219	127	219	127
PCB#156	26.9				66	221	37	32	83	86	83	86
PCB#157	26.6				59	154	27	46	48	101	48	101
PCB#167	78.0				60	173	67	59	126	93	126	93
PCB#189	36.3				54	134	36	37	44	64	44	64
TCDDs			23.5	24.7								
PeCDDs			25.2	25.2								
HxCDDs			30.7	18.2								
HbCDDs			25.5	23.7								
OCDD			26.3	30.4								
Total PCDDs			22.4	22.8								
TCDFs			23.7	28								
PeCDFs			27.1	29								
HxCDFs			27.8	24.4								
HbCDFs			25.2	23.7								
OCDF			30.2	26.3								
Total PCDFs			23.9	23.1								
PCDDs+PCDFs			21.2	21.7								

国際クロスチェック等の結果の変動係数-1 RSD %

Sample	Dioxin '94 (6 Lab) Umea 大第1回						Dioxin '96 (best 21 Lab./total 25) Umea 大第2回						Dioxin '98 (best 22-25 Umea 大第3回)						Dioxin '98 (30 Lab/total 30) Umea 大第3回						Dioxin '98 (30 Lab/total 30) Umea 大第3回						Dioxin '98 (28 or 29 Lab) Umea 大第3回					
	fly ash extract			fly ash extract			fly ash extract			fly ash			fly ash			fly ash			fly ash extract			fly ash extract			fly ash extract			fly ash extract			fly ash extract			fly ash extract		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	Ext. D	Ext. E	Ext. F	A	B	C	Ext. D	Ext. E	Ext. F	A	B	C	Ext. D	Ext. E	Ext. F	A	B	C
2378-T4CDD	38	31	44	39	35	27	36	35	30	278	182	98	27	25	37	37	30	174	56	51	132															
12378-P5CDD	26	18	24	22	34	18	40	40	41	51	58	56	30	27	30	30	27	30	25	25	26															
123478-H6CDD	37	28	38	23	40	32	39	38	28	51	45	45	23	25	26	23	25	26	62	62	161															
123678-H6CDD	32	31	35	19	21	14	34	34	37	49	51	50	21	25	23	25	23	35	65	183	66															
123789-H6CDD	40	42	39	31	35	18	31	39	36	46	54	46	36	35	35	35	35	35	186	163	96															
1234678-H7CDD	25	51	24	13	18	10	35	37	34	46	50	49	29	31	30	30	30	30	57	290																
O8CDD	30	34	34	23	28	22	38	41	33	48	52	52	30	32	30	32	30	29	41	349																
2378-T4CDF	27	25	27	39	34	33	73	73	70	106	101	67	37	43	33	37	43	33	22	22	77															
12378-P5CDF	46	36	30	28	32	19	47	47	47	57	70	47	41	38	42	41	38	42	34	32	54															
23478-P5CDF	23	15	25	16	25	19	42	41	33	51	49	40	30	30	30	30	30	28	21	16	50															
123478-H6CDF	49	39	38	29	27	17	43	56	41	54	65	53	62	57	57	62	57	57	12	15	57															
123678-H6CDF	41	34	28	18	18	17	34	36	43	48	52	46	23	25	22	25	22	22	16	16	84															
234678-H6CDF	77	55	54	66	100	14	121	121	126	145	146	157	140	138	134	134	138	134	107	146	138															
123789-H6CDF	36	35	35	21	35	14	54	56	79	85	88	88	54	59	55	39	47	120																		
1234678-H7CDF	25	29	27	16	27	17	33	34	26	43	46	45	22	25	22	25	25	21	21	131																
1234789-H7CDF	32	39	39	20	27	24	35	35	35	48	47	44	28	29	25	25	25	25	16	18	137															
O8CDF	18	23	20	23	34	25	38	39	34	47	50	52	42	35	37	42	35	37	34	19	119															
PCB#77				35	33	24	65	66	98	66	68	95	35	60	27	86	78	150																		
PCB#126				23	26	22	48	48	39	46	46	45	27	33	31	68	45	182																		
PCB#169				24	44	30	43	54	37	42	52	63	32	63	26	104	124	179																		
TEQ	23	20	23	11	15	12	33	31	23	46	40	40	24	25	22	16	14	63																		
PCB#81																																				
PCB#105																																				
PCB#114																																				
PCB#118																																				
PCB#123																																				
PCB#156																																				
PCB#157																																				
PCB#167																																				
PCB#189																																				
TCDDs				52	47	47	61	57	66	61	57	66	26	38	32	207																				
PeCDDs				46	45	89	57	55	63	63	64	64	23	28	34	183																				
HxCDDs				38	40	36	51	52	64	64	64	64	23	24	31	92																				
HpCDDs				33	36	35	48	48	52	52	52	52	25	28	26	45																				
OCDD				36	38	42	63	64	59	59	59	59	27	29	26	30																				
Total PCDDs				32	36	34	50	52	55	55	55	55	19	24	21	67																				
TCDFs				52	49	45	58	56	64	64	64	64	26	36	28	22																				
PeCDFs				42	38	41	55	50	54	54	54	54	25	26	25	23																				
HxCDFs				38	36	36	47	47	49	49	49	49	24	26	28	19																				
HpCDFs				33	36	31	47	47	47	47	47	47	26	28	21	22																				
OCDF				36	39	39	148	142	148	148	148	148	40	38	33	34																				
Total PCDFs				35	34	61	55	52	55	55	55	55	18	22	19	17																				
PCDDs+PCDFs				32	34	92	52	51	55	55	55	55	18	22	19	17																				

5-5-1 クロスチェックの結果のまとめ

クロスチェック結果から明らかになった誤差要因を列挙すると以下の通りである。

1. 単純な計算ファクター等の入力・転記ミス
2. 計算ミス及び確認等の内部精度管理等不十分
3. 分析用のバイアルに少量採取する時点の誤差（標準溶液試料及び内標準）
4. 標準溶液の混合物の個々の異性体の濃度のばらつき、供給メーカー側によるロット間のばらつきや調整誤差によるもの及び分析機関で独自に希釈調整した場合の希釈誤差
5. 用いた内標準溶液の種類之差、特に TEQ への寄与率の高い異性体についてはできるだけ内標準物質を使用することが望ましい
6. GC カラムの種類及び設置状態による異性体分離能之差
7. クリーンアップ不十分による妨害成分の影響の有無による差
8. 抽出効率之差。特に活性炭噴霧飛灰ではその影響が大きい可能性がある
9. GC-MS の装置調整不良又は不安定性
10. 検量線のばらつき及び直線性
 11. 分析全体の再現性
 12. ブランクの影響(前処理操作及び GC-MS 分析時等)
 13. 目的異性体の分離不十分
 14. 異性体の同定ミス

有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究

分析精度管理部会

総合報告書（平成9～11年度）

第6章 総合報告書（平成9年度～11年度）

6-1 研究成果の概要（和文・英文）

和文要旨

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出すことが重要である。このため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現状と問題点について内部（自主）精度管理システム、外部精度管理システムの両面から検討した。

標準試薬の検定、品質保証システム、統一標準品の供給体制のあり方について調査研究、検討を行なった。

内部分析精度管理システムについて詳細なマニュアル案を検討及び完成させた。また外部精度管理システムのあり方について現状と問題点を踏まえて検討及び作成を行った。一方、外部精度管理システムの一環として本委員会に参画の分析機関(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、ある自治体委託の飛灰試料によるブラインドテストの試行を実施した。

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。このため共通の標準物質（溶液）を用いて、分析機関間での相互比較を行なった。ダイオキシン標準品のメーカーは主たるメーカーとして2社があり、CIL（米国）、Wellington（カナダ）各社から異なるロットのNative標準溶液(共通品)、さらに結晶の標準品も入手した。また濃度が検定されている標準溶液であるNIST（USA NBS）SRM1614 Dioxin(2,3,7,8-TCDD)及び¹³C₁₂-2,3,7,8-TCDD)を入手した。ダイオキシン類混合標準品としてはUSEPA method1613用のNative 1613 mix 溶液（そのまま分析可能）を各2ロットを各社から入手した。希釈調整した標準溶液を配布し、協力委員側で常用している標準品を使用して定量値を出し分析値の違いを把握した。

実施した結果から概ね変動係数は10数%以内であった。標準品の表示上の誤差は±10%と表示されていることから、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。さらに結晶と溶液の差も同様であり、大きな差は見られなかった。さらに分析機関の数を増やしても分析機関間のばらつきは概ね10%前後であったが、一部異性体では20%を超えた。コプラナーPCB混合標準溶液の場合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11~18%程度の範囲であった。分析機関内での再現性は平均で3%程度であったことから、主に機器分析に関する部分の再現性は良好であることが確認できた。いずれにせよ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。

飛灰のクロスチェックでは試料の由来及び濃度レベルの異なる3種類を分けて協力機関に配布し、抽出を含む再現性、粗抽出液以降の再現性について調査した。毒性等量（TEQ）で比較すると3種類の飛灰ともに8~12.4%程度の分析機関間のばらつきであった。詳細な

異性体についてみると、PCDD, PCDF よりもコプラナーPCBの方がばらつきは大きかった。標準溶液では大きな差がなかったことから、GC カラムによる異性体分離や妨害成分の影響の有無等の差が結果に現われていると思われる。各分析機関内でのばらつきは標準溶液よりも大きくなったが、PCDD, PCDF 異性体では概ね 20%以内であった。飛灰試料については内標準を何種類用いているかの差が結果に影響すると考えられる。回収率はほぼ良好であった。

ある自治体委託の飛灰試料によるブラインドテストの試行を実施した結果からは、今回は比較的良好な結果が得られ、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。

英文要旨

Quality assurance (QA) and quality control (QC) of Dioxin analysis have been studied since analysis of dioxin requires not only ultra-high sensitive analysis but also extremely high accuracy. All the procedures from sampling, extraction, clean up, GC-MS analysis, identification, and quantification shall be conducted under strict quality control, which is outlined in the report.

QA/QC system and guidelines in dioxin analysis were reported in detail.

Interlaboratory calibrations of commercially available dioxin standards and flyash sample were conducted.

From the analytical result of standard solutions by several laboratories most of results are around 10% in relative standard deviation corresponding to same level of to the deviation of guaranteed concentration.

From the analytical result of flyash samples most of results are around 10% in relative standard deviation in TEQ, but some isomers especially for coplanar PCB were relatively high deviation.

The blind tests of flyash sample were tried that city office consigned for dioxin analysis in flyash sample. From the analytical result of flyash sample were relatively good in which case QA/QC system would be well conducted.

6-2 研究目的

ダイオキシン問題については、ダイオキシン類対策特別措置法が平成11年7月17日に公布、平成12年1月15日に施行され、ダイオキシン類にコプラナーPCBも含めて規制されることになり、排出削減に向けての対策が進んでいるところである。

ダイオキシン類の測定については、平成9年2月に「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」(厚生省告示第234号(号外第239号平9年12月1日))が制定され、その後、環境庁からも「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」をはじめ種類の媒体の調査マニュアルが出されている。平成11年9月には「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」JIS K0311及び「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」JIS K0312の2つのJISが制定された。今後の調査に係わる基本的な部分はこのJISを用いることで実施されることとなった。

測定方法の流れとしてはより精度管理に重点を置く方向がある。

ダイオキシン類の調査、測定分析結果に関しては、その存在レベルが低いことと同時にかきわめて微量で生体影響があることから、超微量の分析技術が要求される。また社会科学的な側面での特殊性があるため信頼性のあるデータをいかに出すかが重要であり、測定手法およびデータに関する精度管理の充実やデータの品質が重要である。一般に分析データには客観性が求められ、測定方法論的な検討や、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。

このようなダイオキシン類の分析に係る精度管理について、そのシステムのあり方について内部(自主)精度管理、外部精度管理システムの両面から現状と問題点を踏まえて検討する必要があり、これら精度管理マニュアルの検討及び作成を行った。同時に、標準試薬の品質管理に関して標準試薬の検定、統一標準品の供給体制のあり方についての検討や、標準試料及び飛灰を用いたクロスチェックを実施し、その現状について解析した。また外部精度管理システムの一環としてブラインドテストの試行を実施した。

6-3 研究方法

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。このため共通の標準物質（溶液）を用いて、研究室間での相互比較を行なった。ダイオキシン標準品のメーカーは主たるメーカーとして2社があり、CIL（米国）、Wellington（カナダ）各社から異なるロットのNative標準溶液（共通品）を購入した。さらに結晶の標準品も入手した。また濃度が検定されている標準溶液であるNIST（USA NBS）SRM1614 Dioxin(2,3,7,8-TCDD及び $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD)を入手した。ダイオキシン類混合標準品としてはUSEPA method1613用のNative 1613 mix 溶液（そのまま分析可能）を各2ロットを各社から入手した。希釈調整した標準溶液を配布し、協力委員側で常用している標準品を使用して定量値を出し分析値の違いを把握した。

内部分析精度管理システムについては、詳細な具体的事項に及ぶマニュアル案を審議検討及び完成させた。

また外部精度管理システムのあり方について現状と問題点を踏まえて、現在行われている、環境計量証明事業登録制度、環境庁の委託事業者への精度管理実施及びガイド25の試験所認定について調べ、外部精度管理システムのあり方について検討した。

一方、外部精度管理システムの一環として本委員会に参画の分析機関(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。標準溶液についてはWellington社製のPCDD, PCDF混合溶液及びコプラナーPCBの混合溶液を用いた。飛灰に関しては、3種の飛灰を3グループにわけて分析機関に配布し、2回抽出、各2回分析、計4データを提出させた。また同時に分析条件などの詳細記録を提出させた。

さらに、ある自治体委託の飛灰試料によるブラインドテストの試行を自治体の協力のもとに実施した。

6-4 研究結果と考察

6-4-1 標準試薬の品質管理

6-4-1-1 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及び他の異性体が存在しないこと
- 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今後検討する必要がある

6-4-1-2 標準品の調査結果と考察

1) 分析値の変動係数

それぞれの実施した結果から変動係数(CV%)は概ね10数%以内であった。

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で分析誤差の範囲内であり、大きな差は見られなかった。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値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(Wellington)。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。

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 method1613 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CIL社の USEPA 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場合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、主にノンラン溶液であり、大きな変化はないと思われる。

6-4-2 外部精度管理システムのあり方

外部精度管理として、現在行われている、環境計量証明事業登録制度、環境庁の委託事業者への精度管理実施及びガイド 25 の試験所認定について調べ、外部精度管理システムのあり方について検討した。

環境庁の委託事業者への精度管理では以下の点に着目して実施されている。

- ① 調査方法の統一
- ② 測定データの品質を保証・管理するための計画書の提出
- ③ 試料採取現場・分析現場への立ち入り検査(査察)
- ④ 外部精度管理調査の実施
- ⑤ 調査分析機関によるデータのチェック
- ⑥ 報告書等の提出及びデータの保管
- ⑦ サンプルの一部保管
- ⑧ 審査組織

ISO/IECガイド 25 の要求事項を示す。

・管理システムの要求事項

- ① 品質管理システム
- ② 組織及び経営
- ③ 文書及び情報の管理
- ④ 依頼入札及び契約の確認
- ⑤ 試験・校正の下請負契約
- ⑥ サービス及び供給品の調達
- ⑦ 依頼者へのサービス及び供給品の調達
- ⑧ 不適合業務の管理
- ⑨ 是正処置
- ⑩ 予防処置

・技術的要求事項

- 1. 職員
- 2. 施設及び環境状況
- 3. 試験・校正の方法
- 4. 設備
- 5. 測定のトレサビリティ
- 6. サンプルング
- 7. 試験・校正品目の取り扱い
- 8. 試験・校正結果の品質の保証
- 9. 結果の報告
- 10. 記録

- ⑪ 記録
- ⑫ 12. 内部監査
- ⑬ 13. マネージメント・レビュー

ダイオキシン類測定調査過程における外部精度管理機関のフロー図の作成

外部精度管理機関の位置づけ

外部制度管理機関の役割

- ① 「品質保証・精度管理計画書策定基準書」(仮称)の策定
- ② 「品質保証・精度管理計画書」の審査
- ③ 現地審査
- ④ 報告書及び精度管理報告書の審査
- ⑤ クロスチェック、ブラインドテスト試験の実施

全体のレベルアップのためにもクロスチェックの結果は公表されるべきである。さらに積極的にクロスチェックに参加する体制を構築する必要がある。

ブラインドテストは、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。

- A) 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確認する。
- B) 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。
- C) 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の喚起になると思われる。
- D) 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。
- E) 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。

6-4-3 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では、わずか 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。

6-4-4 クロスチェックの結果及び考察

初期段階のデータ集約結果の精査過程において、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