

# 分析精度管理 -微量分析(ダイオキシン類)等-

(公財) 東京都環境公社東京都環境科学研究所

環境リスク研究科

東野 和雄

# 研究所における分析精度管理業務

環境科学研究所は、研究、技術的な支援及び施設の管理・運営に関して、東京都から包括的に委託されており、技術的な支援の一環として「分析の精度管理等」が含まれている。

分析の精度管理等の目的・・・

委託者（都）の行政権限の行使に当たって必要な**分析精度の信頼性確保に資する**ため、技術支援を行う。

# (精度管理等に関連する)環境局の業務

法令等に基づく対象事業場の規制指導及び大気・水質・土壌等の環境監視

対象が水質の場合は、水質規制と水質監視に分かれる

## ○水質規制

事業場等から、公共用水域（河川や海域等）に**基準に適合しない水**を排出させない

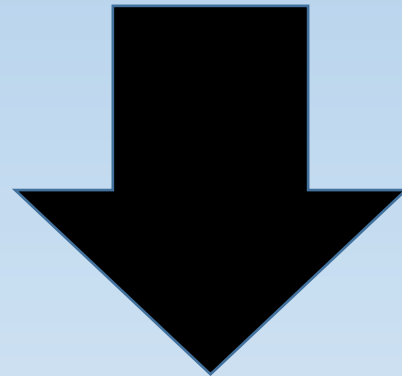
環境局立入の元で、採水した水質試料の分析測定が必要

## ○水質監視

公共用水域の測定計画を作成し、**水質状況を把握**する  
定期的に河川・海域等で分析測定が必要

# 分析精度管理の目的

環境局では必要な分析測定業務を、毎年**競争入札**に基づき、**民間分析機関**に委託（**分析機関の変更有**）



行政から環境科学研究所  
への要請（精度管理）

研究所は、継続して精度管理業務を行っているため、同一事業場の排水試料や同一地点水質試料に関する**知見**及び多くの民間分析機関との**比較経験**を有する  
⇒民間分析機関の分析精度管理に有効

# 分析精度管理の内容

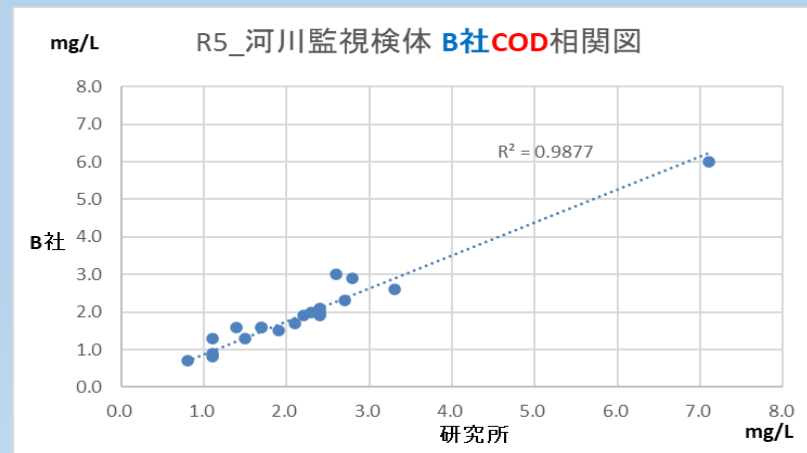
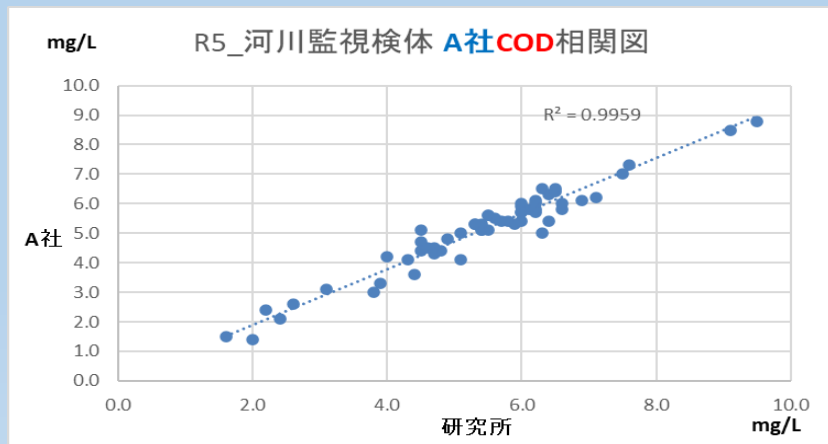
民間分析機関に委託された**分析の精度を管理する**

研究所で分析精度管理を行うにあたっては、主として  
3つの観点から協力を実施

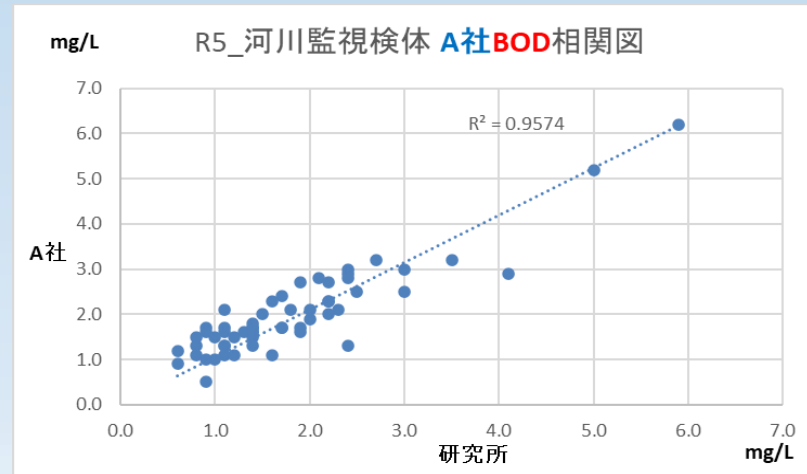
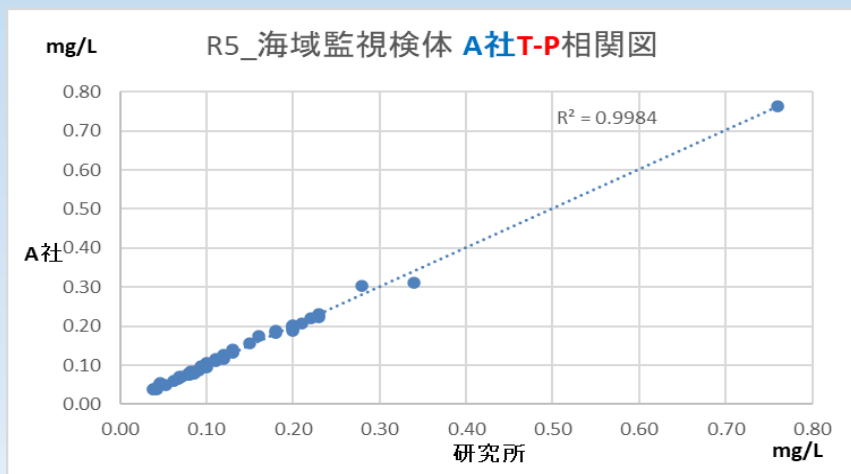
## ① 分析結果の確認

民間分析機関に持ち込まれる検体と**同じ検体を研究所で分析し、測定結果を比較**（クロスチェック）  
結果に疑義が生じた際には、データ確認や再分析を検討

# 令和5年度水質監視検体における分析機関と研究所の相関図



**COD : A社、B社とも研究所の結果と良好な相関**



**T-P : 極めて良好な相関、BOD : CODやT-Pよりややばらつき有**

## ② SOP（標準作業手順書）の確認

分析機関が実施する**具体的な作業手順（マニュアル）**が記載されたもの。

JIS等のコピーではなく、事業者の設備・実情に応じた記載がなされている必要がある。

## ③ 事業所への立入確認

該当する業務担当の環境局職員と共に**分析機関に試験施設の立入り確認**

- ・ SOPは守られているか？
- ・ 機器管理状況は適切か？ 等の技術的な観点からサポート

# 精度管理業務を行う上で経験した 民間分析機関における問題事例

- 試料量や測定結果の野帳、報告書への**写し間違い**・**確認が不十分**
- **人手不足**や**熟練担当者の交代**等により、ノウハウの引継ぎがなされていない。
- **適正な分析作業**が行われていない

採取後、直ちに行う(できない場合は冷蔵保管)必要のある項目の試料を長時間常温で放置した 等。



# 検量線の濃度範囲による誤差発生の可能性

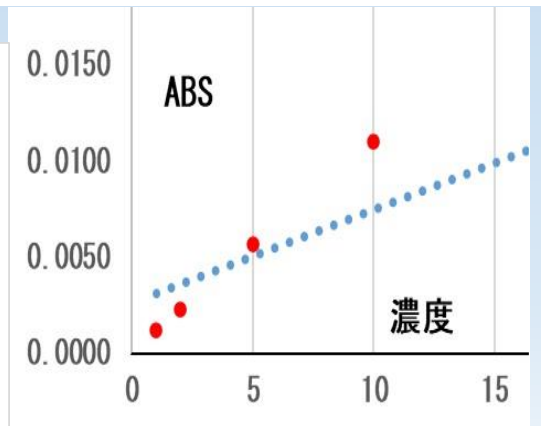
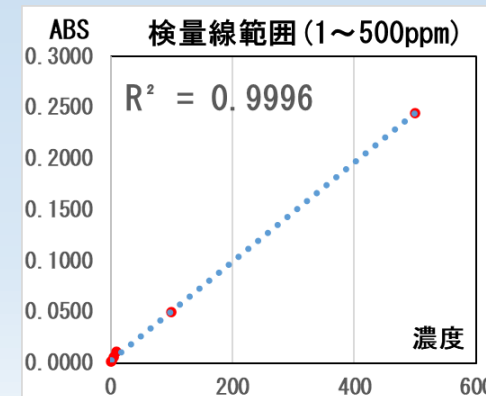
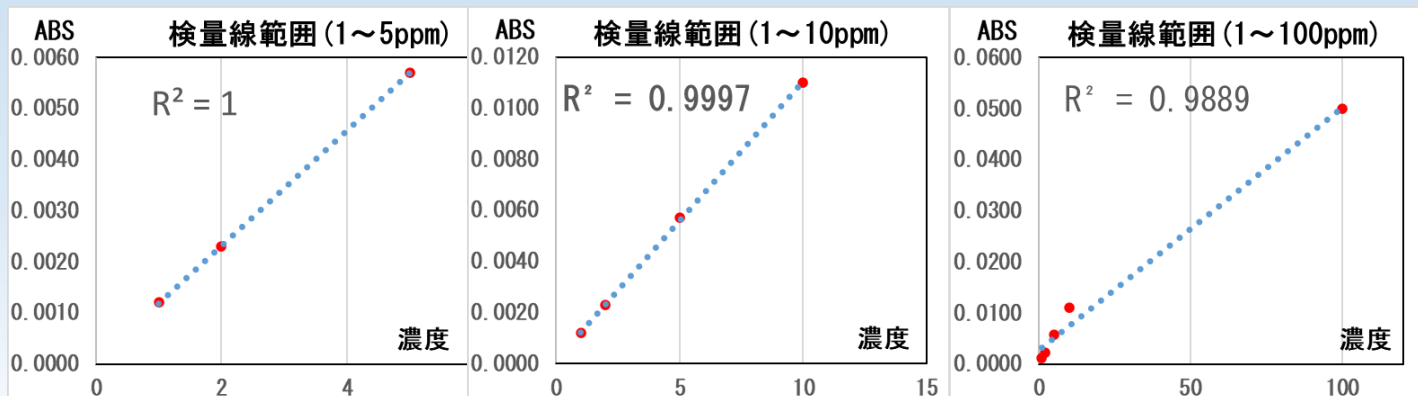
濃度 (ppm)	ABS (吸光度)
1	0.0012
2	0.0023
5	0.0057
10	0.0110
100	0.050
500	0.245

検量線範囲	傾き	切片	ABS 0.0057 (5ppm吸光度相当) 各検量線で算出
1-5	0.001127	0.0000615	5.003
1-10	0.001090	0.0001459	5.096
1-100	0.000475	0.0028345	6.035
1-500	0.000484	0.0026371	6.323

いずれの検量線でも相関係数的には良好に見えるが、低濃度 (5ppm) の測定結果は、検量線の範囲を広くすると誤差は大きくなる。

精度の高いデータを出すためには、**検量線の最終濃度を、測定対象からできるだけ近いところにとどめることが望ましい。**

検量線範囲 (1~500ppm)  
の検量線の濃度範囲1~10ppm



**低濃度域で相関が取れない**

# 微量分析

試料中の微量成分について行う化学分析で、今回取り上げるダイオキシン類はその代表例である。

微量分析では、ppb（10億分の1）やppt（1兆分の1）レベルでの結果が求められる場合も多い。

適正な結果を出すためには、通常の項目以上に**熟練した分析経験（あるいは十分な教育訓練）、高性能な分析機器や手間のかかる前処理操作**が求められる。

測定対象が微量のため、コンタミ（分析中の試料汚染）の影響を防ぐには**清浄な分析施設（クリーンルーム）等**が必要。

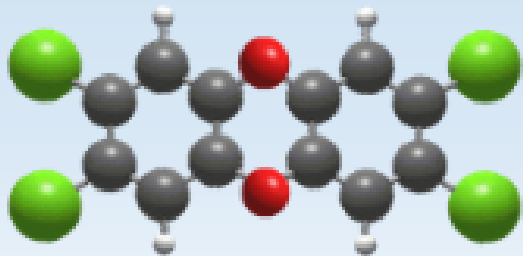
# ダイオキシン類

3種類と同族体(グループ)に分類される計222種類の化合物の総称

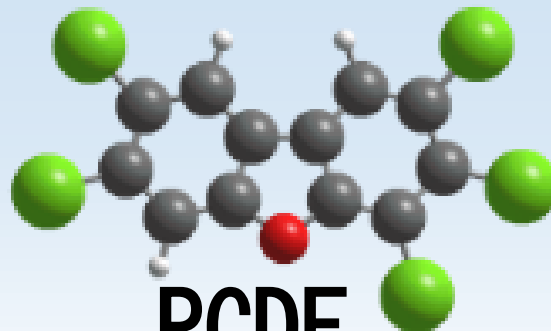
毒性の強さが異なる29種類の化合物を含むため、これらの化合物は特に正確に濃度を測定する必要がある。

過去に社会的に大きく問題視されたため、ダイオキシン類対策特別措置法が制定されている。

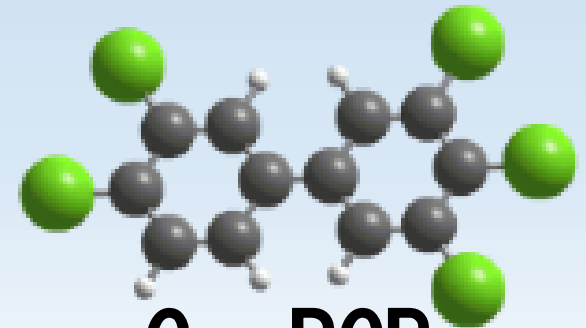
新たな発生量は大きく抑えられているが、極めて分解し難いため、過去の汚染が与える影響は依然として懸念されている。



PCDD



PCDF



Co-PCB

# ダイオキシン類の分類図

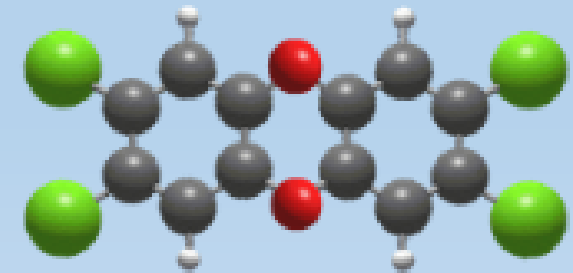
※1～3塩化のPCDD及びPCDFはダイオキシン類特別措置法上の測定対象ではない

【 】内の数字はそのグループに含まれる化合物の数

ダイオキシン類  
【222】

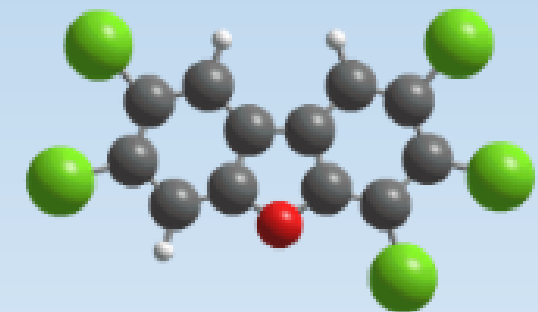
PCDD  
【75】

M1CDD (MCDD) 【2】 ※
D2CDD (DCDD) 【10】 ※
T3CDD (TrCDD) 【14】 ※
T4CDD (TeCDD) 【22】
P5CDD (PeCDD) 【14】
H6CDD (HxCDD) 【10】
H7CDD (HpCDD) 【2】
O8CDD (OCDD) 【1】



PCDF  
【135】

M1CDF (MCDF) 【4】 ※
D2CDF (DCDF) 【16】 ※
T3CDF (TrCDF) 【28】 ※
T4CDF (TeCDF) 【38】
P5CDF (PeCDF) 【28】
H6CDF (HxCDF) 【16】
H7CDF (HpCDF) 【4】
O8CDF (OCDF) 【1】



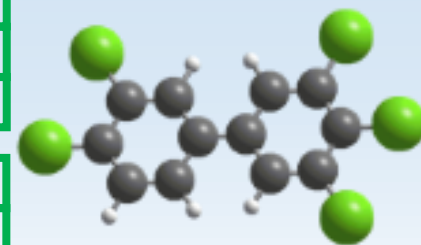
Co-PCB  
【12】

ノンオルト体  
【4】

T4CB (TeCB) 【2】
P5CB (PeCB) 【1】
H6CB (HxCB) 【1】

モノオルト体  
【8】

P5CB (PeCB) 【4】
H6CB (HxCB) 【3】
H7CB (HpCB) 【1】



Co-PCB (DL-PCB) は209種存在するPCBの一部

# ダイオキシン類分析する際の試料量と濃縮率

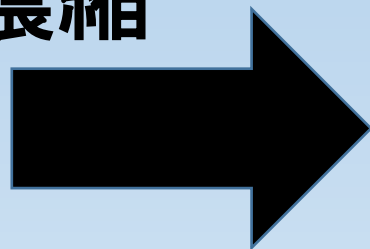
河川水では、20Lを20 $\mu$ Lの試験液に調製(←研究所)



2L  $\times$  10

採取する試料量

100万倍  
濃縮



分析機器にかける  
状態の検体

このうち1~2 $\mu$ Lを測定機器に導入する。  
※ 通常の処理済みの試料液は無色透明  
(ここでは着色して見やすくしている)

多量の試料を濃縮することで感度向上が望める。しかし、試料量を増やすと測定の妨害になる**夾雑物も増加する**ため、除去するためのクリーンアップ処理が重要になる。

# ダイオキシン類分析の大まかな手順

試料採取 (サンプリング)

(試料調製: 篩分、  
風乾、吸着等)

抽出

多層シリカゲルカラム  
クロマトグラフィー

精製1 (クリーンアップ)

活性炭シリカゲルカラム  
クロマトグラフィー

精製2 (分画)

二重収束形高分解能  
GC/MS

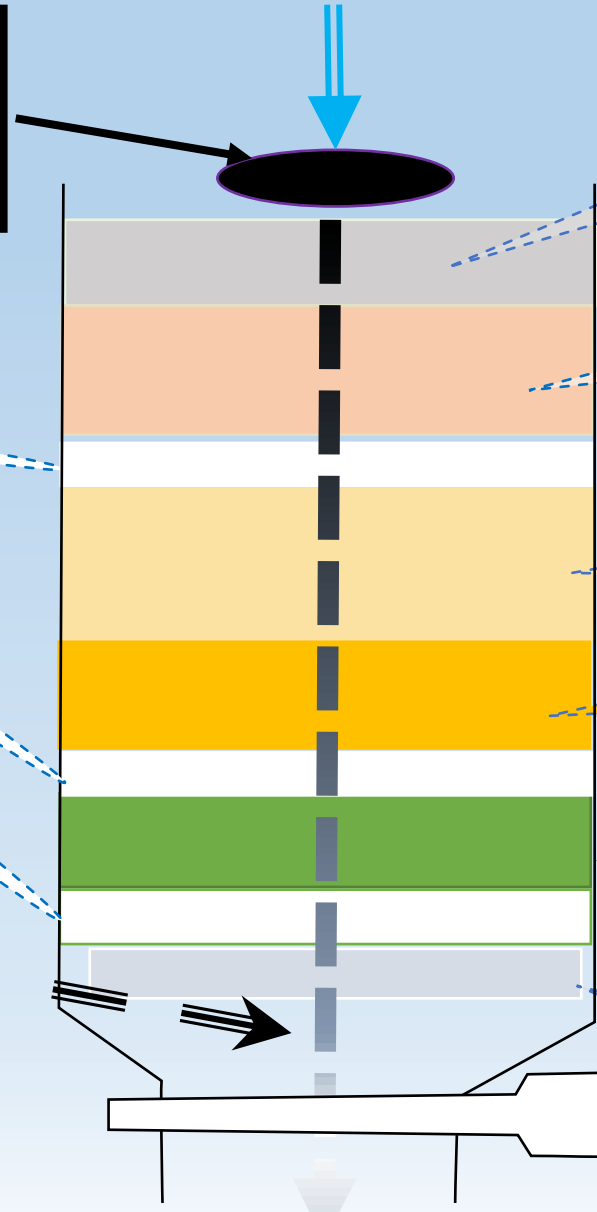
測定～解析…濃度の算出

# 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

測定妨害物質を含む  
試料

シリカゲル  
・色素分等除去  
・隔壁の役目)

試薬を含浸したシリカゲルを通過していく中で、不要なものが一度に分解・除去されていく



硫酸ナトリウム  
(水分の除去)

硝酸銀シリカゲル  
(硫黄分の除去)

22%硫酸シリカゲル  
(有機分等の除去)

44%硫酸シリカゲル  
(有機分等の除去)

2%水酸化カリウムシリカゲル  
(酸性成分の除去)

硫酸ナトリウム  
(水分の除去)

# 活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフィー



(処理の一例)

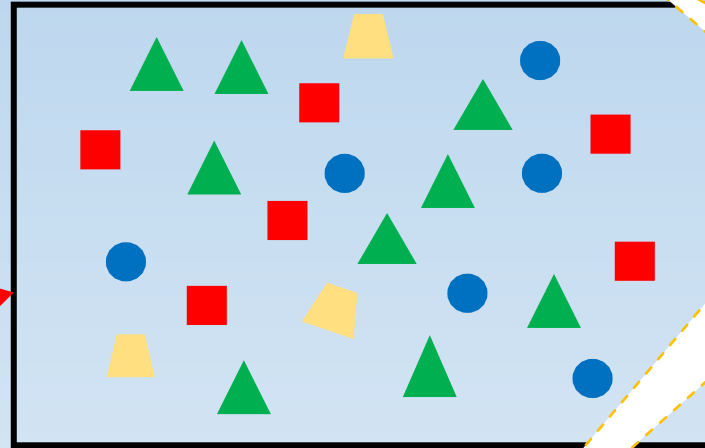
1 溶出力が小さい「A」溶媒を流す→活性炭カラムへの吸着力が弱いものが溶出する。

この画分にはダイオキシン類は無い→不純物の除去

「A」ヘキサン

「B」25%ジクロロメタン/ヘキサン

「C」トルエン



2 次に溶出力が中位の「B」溶媒を流す→「A」では溶出しないが「B」なら溶出するものを分取する

一部のダイオキシン類が含まれる

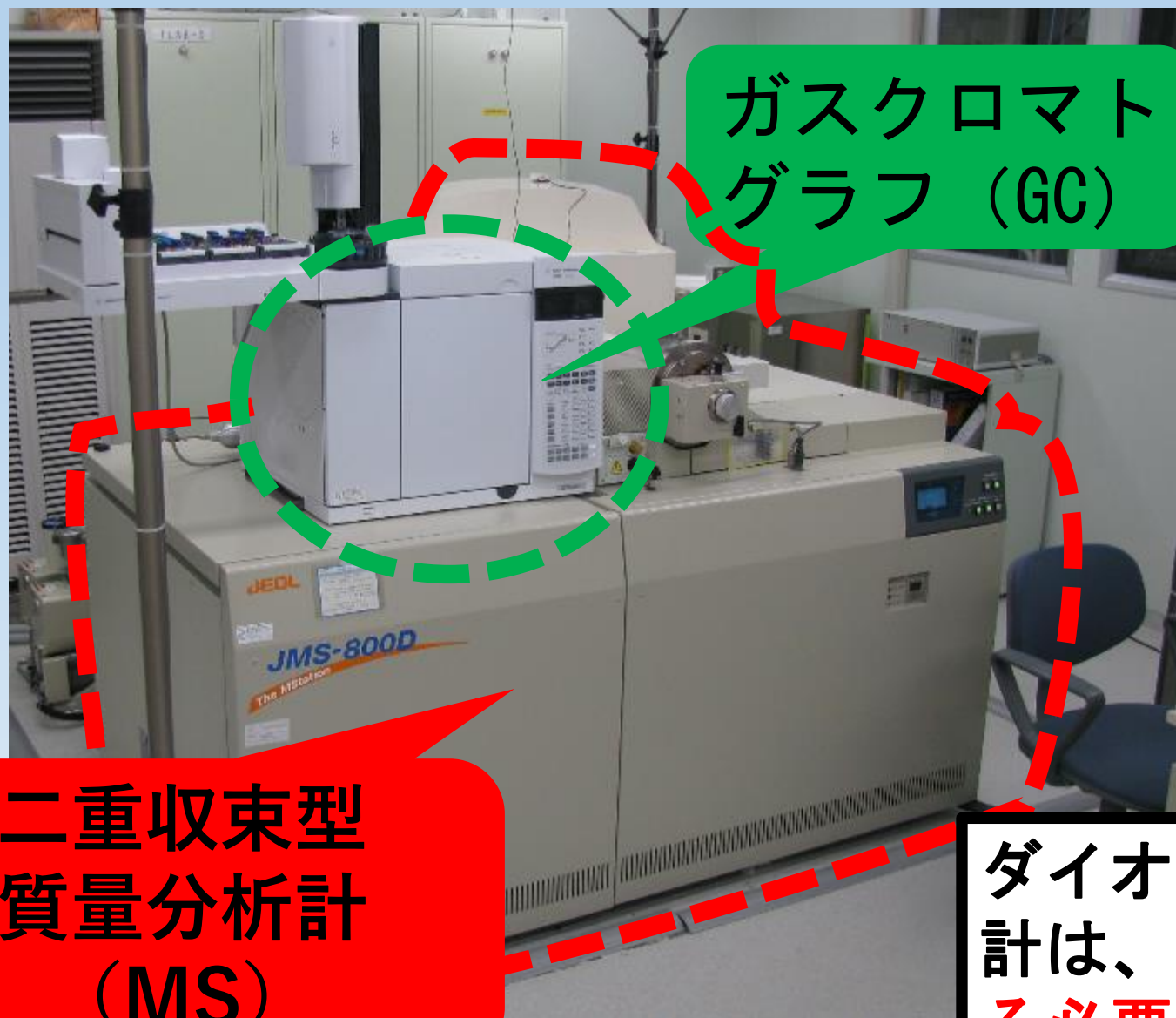
3 最後に溶出力の強い「C」溶媒を流す。→「B」では溶出しないが「C」なら溶出するものを分取する。

大半のダイオキシン類がここで溶出する

活性炭カラムに多層処理が終了した試料を吸着させ、溶出力の異なる溶媒を順に流していく



# ダイオキシン類分析用高分解能質量分析計



ガスクロマト  
グラフ (GC)

二重収束型  
質量分析計  
(MS)

(参考)

VOCや農薬等の測定用  
汎用型のMS (GC同じ)

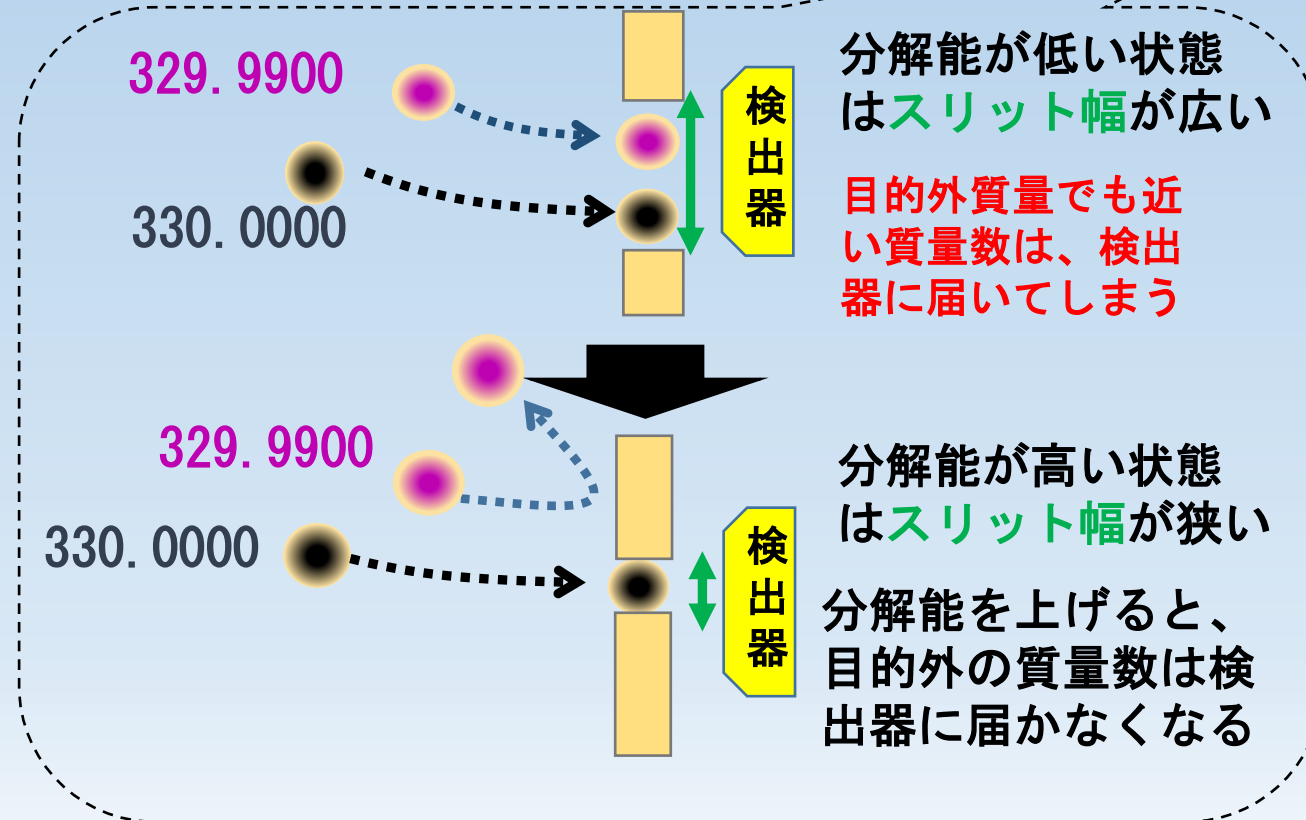
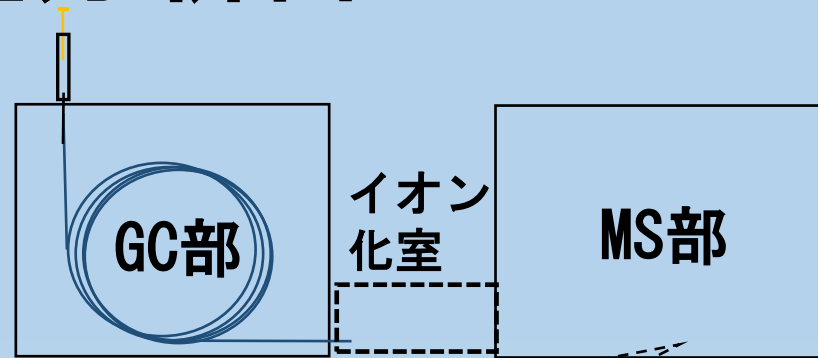
MS

GC

ダイオキシン分析で用いる質量分析計は、**高分解能の二重収束型を用いる必要がある**

# 高分解能質量分析計のイメージ

高分解能のイメージ  
(例) 330.0000の質量  
数測定の場合



スリット幅で例えているが、精度・感度が高い状態を二重収束構造により実現している。

# 精度管理問題事例 (DXN)

底質データにおいてクロスチェック分析を実施したところ、分析会社の測定結果と環境科学研究所の結果で大きな差が確認された(許容範囲30%以内を超過)

		分析会社 (速報値)	研究所	誤差(%) 許容範囲 30%以内
		pg/g-dry	pg/g-dry	
コプラナーPCB	PeCB (#118)	420, 000	82, 000	67.3
	PeCB (#105)	140, 000	29, 000	65.7
	HxCB (#156)	47, 000	7, 800	71.5
	HxCB (#157)	1, 800	1, 900	-2.7

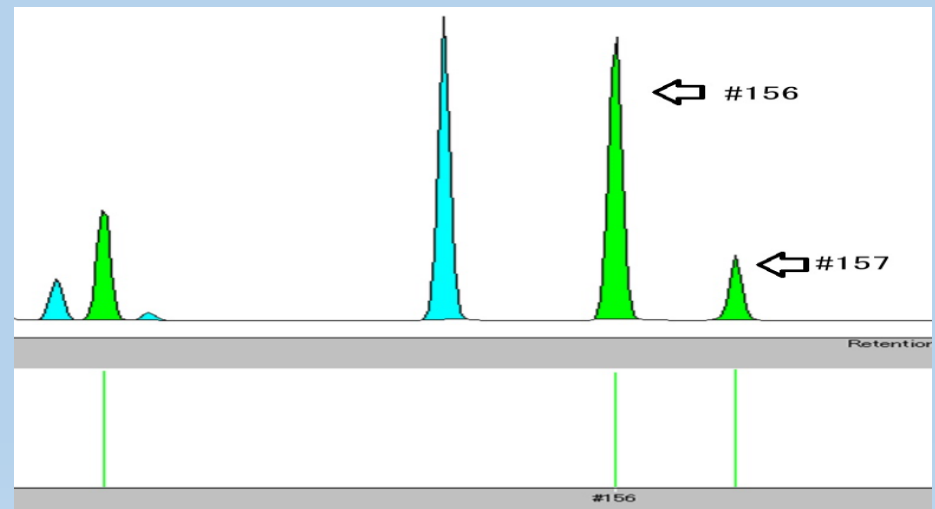
**ダイオキシン類は、発生原因により、各化合物の存在比率が推測される場合がある。**

本地点のコプラナーPCBにおいては過去に使用されていたPCB製品の影響が強いことが想定され、#156と#157の存在比率は、おおむね4~5倍程度#156の濃度が高いと想定される。

**分析会社 #156: #157 ⇒ 47,000:1800 ≒ 26:1**

**研究所 #156: #157 ⇒ 7800:1900 ≒ 4.1:1**

問題地点のクロマトグラムを確認した結果、分析会社の#156と#157で10倍以上の差が無いことを確認。



環境局担当者に問題点を説明し、分析機関に確認するようアドバイスした結果、再分析が行われ、修正されたデータでは環研の結果と許容範囲内に収まった。

		分析機関 (速報値)	研究所	誤差(%) 許容範囲 30%以内
		pg/g-dry	pg/g-dry	
コ ブ ラ ナ ー コ 品	PeCB (#118)	420,000	82,000	67.3
	PeCB (#105)	140,000	29,000	65.7
	HxCB (#156)	47,000	7,800	71.5
	HxCB (#157)	1,800	1,900	-2.7

再分  
析後

		分析機関 (再分析)	研究所	誤差(%) 許容範囲 30%以内
		pg/g-dry	pg/g-dry	
コ ブ ラ ナ ー コ 品	PeCB (#118)	65,000	82,000	-11.6
	PeCB (#105)	23,000	29,000	-11.5
	HxCB (#156)	7,600	7,800	-1.3
	HxCB (#157)	1,900	1,900	0.0

# 分析精度管理（微量分析）について

環境局が行う規制指導や環境監視業務の信頼性を担保するために、技術支援として実施

近年は、ダイオキシン類に代表される微量物質の調査が必要とされる事例も多く、適正に業務を行うためには行政担当者に分析に関する知見が必要とされる。

しかし、異動等の影響もあり、新しい部署での規制項目や監視項目に関する知見が十分でないことも多い。

分析精度管理の技術支援を活用することで、行政の適正な業務遂行のサポートの役割