

第4節 測定データの品質管理

PBDDs 及び PBDFs の測定は、極めて低濃度の測定であるため、測定精度の管理を十分に行う必要がある。測定データの品質管理は、次による。

1. 測定データの信頼性の確保

1.1 内部標準物質の回収率の確認

クリーンアップスパイク内標準物質の回収率を確認し、各クリーンアップスパイク内標準物質の回収率が 50～120%の範囲内でない場合には、再度、抽出液からクリーンアップをやり直す。

1.2 検出下限及び定量下限の確認

(1) 装置の検出下限及び定量下限

最低濃度(各標準物質をそれぞれ四臭素化物で 0.1～0.5pg, 五臭素化物で 0.2～1pg, 六臭素化物で 1～5pg, 七臭素化物で 1～5pg, 八臭素化物で 2～10pg を含む)の検量線作成用標準液を GC/MS で測定し、各 2,3,7,8-位臭素置換異性体を定量する。この操作を 5 回以上繰り返し、得られた測定値から標準偏差を求め、その 3 倍を装置の検出下限、10 倍を装置の定量下限とする。

ここで得られた装置の検出下限が、四臭素化物で 0.1pg, 五臭素化物で 0.2pg, 六臭素化物で 1pg, 七臭素化物で 1pg, 八臭素化物で 2pg より大きい時には、器具、機器などを確認して、これらの値以下になるように調節する。

この装置の検出下限及び定量下限は、使用する GC/MS の状態などによって変動するため、ある一定の周期で確認し、常に十分な値が得られるように管理する。また、使用する GC/MS 及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

(2) 測定方法の検出下限及び定量下限

測定に用いるのと同量の抽出溶媒を濃縮した液に GC/MS 注入量が装置の定量下限と同じ量になるように標準物質を添加し、前処理、測定、同定及び定量を行う。これを 5 回以上行い、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を測定方法の検出下限、10 倍を測定方法の定量下限とする。

さらに、得られた結果より試料における検出下限及び定量下限を算出する。

この測定方法の検出下限及び定量下限は、前処理操作及び測定条件を変更した場合などには必ず確認する。

試料における検出下限及び定量下限は、試料採取量などにより異なってくるため、各試料ごとに求める。

(3) 試料測定時の検出下限及び定量下限の確認

実際の試料の測定において、少なくとも 2,3,7,8-位臭素置換異性体の中でピークが検出されなかったものについては、そのクロマトグラム上において、ピーク近傍のベースラインのノイズ幅と標準液のクロマトグラムから、試料測定時の検出下限及び定量下限を算出し、算出されたそれぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限以下でなければならない。

それぞれの値が測定方法の検出下限及び定量下限を超える場合は、前処理操作、測定操作に問題がなかったかどうかを確認し、再測定し、少なくとも試料測定時の検出下限及び定量下限から算出される試料における検出下限及び定量下限が、最初に設定した値以下になるよ

うにする。

1.3 空試験

空試験は、試料採取、前処理時に使用する試薬などの汚染のレベルを確認する空試験(以下、操作ブランク試験という。)と、試料採取及び試料運搬における汚染を確認するための空試験(以下、トラベルブランク試験という。)の2種類とする。

参考 空試験値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、測定値の信頼性が低下するため、空試験値は極力低減を図らなければならない。そのため、必要に応じてクリーンドラフト内で前処理操作などを行うことが望ましい。

(1) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、測定用試料の調製又は GC/MS への導入操作などに起因する汚染を確認し、試料の測定に支障のない測定環境を設定するために行うものである。試料の採取用と同一ロットの捕集剤など及び前処理に用いるのと同じ試薬などを用いて第2節及び第3節の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試薬のロットが変わるときなど一定の周期で定期的に行い、操作時の汚染に対して十分な管理をしなければならない。さらに、次の場合には測定に先立って行い、操作ブランク試験の結果が十分低くなるようにしておくことが望ましい。

新しい試薬や機器を使用したり、修理した機器を使用するなどの前処理操作に大きな変更があった場合。

試料間汚染が予想されるような高い濃度の試料を測定した場合。

(2) トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、排ガス及び環境大気試料について、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものについて、第2節及び第3節の操作を試料と同様に行う。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合(電気集塵機で集められた灰などによる汚染)には必ず測定しなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。しかし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

トラベルブランク試験を行う場合は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行い、その結果の平均値(e)を求めて以下のように測定値の補正を行う。

トラベルブランク試験の結果の平均値(e)(以下、トラベルブランク値という。)が操作ブランク試験の結果(a)(以下、操作ブランク値という。)と同等(等しいか、小さい)とみなせる($e < a$)ときには、移送中の汚染は無視できるものとする。

トラベルブランク値(e)が操作ブランク値(a)より大きい($e > a$)場合には、以下のようにする。

トラベルブランク値(e)が試料の測定値(d)以下であり、 $(d - e) / d$ 、測定値(d)がトラベルブランク試験のときの測定値の標準偏差の10倍の値から算出した濃度値(f)以上($d > f$)の場合には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

測定値(d)がトラベルブランク試験のときの測定値の標準偏差の10倍から算出した濃度値(f)より小さい($d < f$)、又はトラベルブランク値(e)が試料の測定値(d)より大きい($e > d$)場合に

は、測定値の信頼性に問題があるため、通常、欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料採取を行う。

1.4 二重測定

(1) 排ガス・環境大気

二重測定用として、同一の試料を同時に 2 台の装置で採取する。この採取は一連の試料採取において 10%程度の頻度で行い、2,3,7,8-位臭素置換異性体の定量下限以上検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の $\pm 30\%$ 以内であることを確認する。

ただし、二重測定用の試料採取が不可能な場合には、省略しても良い。また、試料採取の操作について十分な管理が行われれば、上記の頻度で二重測定用の試料採取を行わなくてもよいが、試料採取における信頼性について十分検討しておき、必要時にそのデータが提示できるようにしておく。

(2) 水質・土壌・底質・水生生物

試料採取、前処理操作及び測定操作における総合的な信頼性を確保するために、同一試料から二つ以上の測定試料について同様に測定し、2,3,7,8-位臭素置換異性体の定量下限以上検出された化合物の測定値について、その平均値を求め、個々の測定値が平均値の $\pm 30\%$ 以内であることを確認する。差が大きいときには、測定操作を細かく確認して原因を究明し、改善した後、再度測定を行う。

二重測定は、特に断らない限り一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行わなければならない。しかし、二重測定用の試料採取が不可能な場合および試料採取の操作について十分な管理が行われれば、上記の頻度で二重測定用の試料採取を行わなくてもよいが、十分な検討をしておき、必要があればそのデータが提示できるようにしておく。

1.5 標準物質

測定値の信頼性を確保するため、国家計量標準にトレーサブル又は、国家計量標準機関が認めた標準物質を用いて計量機器を定期的に校正する。また、これらの標準は、光分解や溶媒の帰散などによって濃度変化がないようにガラス製の密閉容器に入れて冷暗所に保管し、厳重な管理下で保管する。

2. 測定操作における留意事項

2.1 試料採取

試料採取方法は試料の形態によっても異なるため、試料採取に必要な器具類、材料及び試薬なども変わってくるが、いずれの場合にも、あらかじめ測定に妨害を及ぼすことがないことを確認するとともに、空試験値を可能な限り低減する。

(1) 排ガス

試料ガス採取用機材の準備と保管

使用する円筒ろ紙，吸着剤及び吸収液は，十分に洗浄して空試験値のないものを用いる。特に吸着剤は洗浄後から試料採取までの保管において，周辺空気からの汚染などがないように密閉して保管する。

試料ガスの採取装置

各試料ガスの採取装置に使用する器具及び部品などは洗浄し，器具などからの汚染を十分に低減する。試料ガスの採取に当たっては，採取装置の各部を固定し，機密性を点検し，装置の漏れがないことを確認する。液体捕集部は，5～6 以下にする。採取装置の遮光には十分注意する。

ガスメーター

ガスメーターの目盛は，試料ガス採取量の正確さに大きく影響することから，目盛の正確さについてトレーサビリティを取り，定期的に校正する。製造者などに依頼すれば，トレーサビリティの取れた検査が可能であるため，定期的にガスメーターを検査して目盛を校正しておく。

代表試料の採取

試料ガスの採取においては，目的とする試料に対して代表試料の採取が適切に行われるものでなければならない。一般に，連続運転の焼却炉などにおける排ガスの測定においては，4 時間平均を基準とし，炉の燃焼状態が安定した時点から，最低 1 時間以上経過した後に試料ガス採取を開始する。

間欠運転炉については，定常運転時の排ガスが代表試料と考えられる場合は，炉の立上げ及び停止時を除いた定常運転時に試料ガスを採取し，立上げ及び停止時が大きく影響すると考えられるような場合は，それらを含むように採取するなど，その運転状況に応じて試料ガスを採取する。

なお，そのような試料ガスの採取にあたっては，温度，一酸化炭素の濃度などを連続測定するなどして試料ガスの採取開始から終了までの運転状態の変化を記録し，報告書に添付することが望ましい。

試料ガスの採取操作

試料ガスの採取においては，採取時におけるフィルター捕集部での PBDDs 及び PBDFs の二次生成及び損失がないこと，更に採取後の試料から PBDDs 及び PBDFs が十分に回収できることが大切である。また，試料ガスの採取は，JIS Z 8808 に準じ，等速吸引しなければならない。そのための流量，温度，圧力，水分量，組成などを事前に測定し，等速吸引流量を計算して，適切な吸引ノズル(内径 4mm 以上)を取り付ける。

(2) 水質(排水，環境水)

使用する採水器は，必要に応じてメタノール(又はアセトン)及びトルエン(又はジクロロメタン)を用いて前もって十分に洗浄を行ってから使用する。又洗浄後，外部からの汚染を受けないように保管する。

(3) 環境大気

使用する石英繊維ろ紙やポリウレタンフォームは、それぞれ空試験値を低減してから使用する。

(4) 土壌

採取器具などは前もって有機溶媒(残留農薬用試薬)、精製水などで十分洗浄すること。又、1ヶ所5地点混合方式で採取する場合は、同一器具を使用しても良いが、別の地点で採取する場合は、前の地点とのコンタミネーションに十分注意する必要がある、必要に応じて器具の交換や水などでの十分な洗浄を行うとともに、手や指についても十分に洗浄を行うこと。

(5) 底質

試料採取・調製用容器は原則としてガラス瓶を用い、使用前にメタノール及びジクロロメタンなどで十分洗浄したものを使用する。試料採取後、外部からの汚染を受けないような状態で保管・輸送する。

(6) 水生生物

試料採取・調製用容器は原則としてガラス瓶を用い、使用前にメタノール及びジクロロメタンなどで十分洗浄したものを使用する。試料採取後、外部からの汚染を受けないような状態で保管・輸送する。

2.2 試料の代表性の確保

目的とする調査対象に対して代表試料の採取が適切に行われなければならない。

2.3 試料の保管・運搬

各試料採取・調製用に使用する器具・部品などは洗浄し、器具などからの汚染を十分に低減する。又、試料の保管・運搬時も冷蔵・遮光する。

試料調製に当たっては、器具などによる汚染や吸着を十分に小さくする。

2.4 前処理操作

前処理操作においては、次の点に注意する。

(1) 試料からの抽出

試料からの抽出には、次の点に注意する。

固相抽出においては、共存有機物の多い試料について破過が起こらないようディスク形固相への通水量を確認する。

液-液抽出においては、目的の溶媒層への抽出が十分に行われるように溶媒の選択及び抽出条件を確認する。

ソックスレー抽出においては、抽出を行う試料は十分に乾いていることを確認する。

(2) 硫酸処理

硫酸処理においては、抽出液の着色が完全でないことを確認する。

(3) シリカゲルカラムクロマトグラフ及び多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作

カラムクロマトグラフ操作においては、分画条件は使用する充てん剤の種類及び活性度、又は溶媒の種類及び量によって異なるので、あらかじめ濃度既知の抽出液や PBDDs 及び PBDFs の標準液を添加した液などを用いて分画試験を行って確認しなければならない。なお、標準物質の全てを入手することが困難なため、分画範囲は塩素化ダイオキシン類の出始めから OBDD の出終わりとする。

(4) アルミナカラムクロマトグラフ操作

使用するアルミナの種類や活性度によって溶出が異なるので、定期的に、又ロットが変わった場合には、標準物質などで分画試験を行う。

又ジクロロメタン - ヘキサンによる妨害物質の除去及び PBDDs 及び PBDFs の溶離が確実に行われているか確認する。

(5) フロリジルカラムクロマトグラフ操作

使用するフロリジルの種類や活性度によって溶出が異なるので、定期的に、又ロットが変わった場合には、標準物質などで分画試験を行う。

(6) 活性炭カラムクロマトグラフ操作

ジクロロメタン - ヘキサンによる妨害物質の除去及びトルエンによる PBDDs 及び PBDFs の溶離が確実に行われているか確認する。

2.5 同定及び定量

(1) ガスクロマトグラフ質量分析計

使用するガスクロマトグラフ質量分析計は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能のように機器を調整する。この際、応答の直線性、安定性などの他、測定の誤差となる干渉の有無の大きさ、その補正法など、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

1) ガスクロマトグラフの調整

カラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量などの条件を設定し、応答が安定していること、各臭素化物の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピークが十分に分離されていることなどを確認する。スプリットレスの時間、パージガス流量などを適切な値に設定する。

キャピラリーカラムは、測定対象物質と他成分との分離が十分でない場合には新品と交換する。ただし、キャピラリーカラムを 300mm 程度切断(両端又は片端)することによって測定対象物質と他成分との分離に問題がなければ交換しなくてもよい。

2) 質量分析計のチューニング

質量分析計に質量校正用標準物質(ペルフルオロケロセン:PFK など)を導入し、質量分

析計の質量校正用プログラムなどによりマスパターン及び分解能(10,000 以上)⁽³¹⁾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。この調整の結果を記録して保管する。

注⁽³¹⁾は、第3節 3.1(2)の注参照。

3) ガスクロマトグラフ質量分析計の操作条件

キャピラリーカラムによって得られるピークの幅は、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ピークの最も幅の狭いピークであってもそのピークを構成する測定点が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。1 回の測定で設定可能なモニターチャンネルの数は、要求される感度との兼ね合いとなるので十分に検討し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った上で設定する必要がある。

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法によって測定してもよいが、この場合には各グループごとに、適切な内標準物質ピークが出現するように条件の設定を行う必要がある。

4) 装置の維持管理

ガスクロマトグラフ質量分析計の性能を維持するには、日常的な保守管理を欠かしてはならない。特に、ガスクロマトグラフとのインタフェースやイオン化室内の汚れは、感度及び分解能、定量精度の低下に大きく影響するので、適宜洗浄する必要がある。

(2) 検量線の作成

検量線は、測定をはじめて開始するときに作成し、その後、標準液が更新されるとき、分析条件が変更されたときなど測定上の変更があった場合又は感度が大きく変動した場合に作成し直す。

測定の精度を維持するためには、上記以外のときでも定期的に更新することが望ましい。どの程度で更新するかは、測定条件、装置の稼動状況などによってこととなるので、一定の期間又は、一定の測定試料数などで決めておく。

(3) 装置の感度変動

1日1回以上、定期的に1濃度以上の標準液を測定して、内標準物質の感度が検量線作成時に比べて大きく変動していないことを確認する。また、PBDDs及びPBDFsの各臭素置換体と内標準物質の相対感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±10%以内であることを確認し、この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再

測定を行う。さらに保持時間については、分離カラムの劣化などの場合など、徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(4) 検量線の検定

定常的な検量線の検定は、幾つかの標準溶液を測定して相対感度を求め、検定用の検量線作成時に得られた相対感度と比較して行うか、検量線作成時に実試料を同時に測定して得た試料を標準試料として常に同時に測定して行う。そのときの相対感度が検定用の相対感度の $\pm 10\%$ 以内でなかったり、その標準試料の測定結果に誤差が生じるときには、装置の調整に問題があるので、その原因を検討し、再度検量線の検定及び試料を測定する。

2.6 異常値、欠測値の取り扱い

測定機器の感度の変動が大きい、空試験値が大きい、二重測定の結果が大きく異なるなどの場合には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再度試料の採取を行わなければならない。このような問題が起こること、多大な労力、時間、経費がかかるだけでなく、調査結果全体の評価に影響するため、事前の確認などを十分に行い、異常値及び欠測値を出さないように注意しなければならない。また、異常値及び欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

3. 測定操作の記録

次の情報を記録し、整理、保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置及び器具の調節、校正及び操作
- (2) 試料容器、樹脂、吸収液、捕集用フィルターなどの準備、取り扱い及び保管の状況
- (3) 採取対象(又は地点)の条件及び状況
- (4) 試料採取方法
- (5) 試料の状況
- (6) 測定装置の校正及び操作
- (7) 前処理から測定に至るまでの操作の記録
- (8) 測定値を得るまでの各種の数値

4. 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1) 試料採取装置などのトレーサビリティ, 校正の記録。
- (2) ガスクロマトグラフ質量分析計の日常的点検, 調整の記録(装置の校正など)。
- (3) 測定機器の測定条件の設定と結果。
- (4) 標準物質などの製造者及びトレーサビリティ。
- (5) 検出下限及び定量下限の測定結果。
- (6) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果。
- (7) 試料採取, 前処理操作などの回収試験の検証結果。
- (8) 測定機器の感度の変動。
- (9) 測定操作の記録(試料採取から前処理及び測定に関する記録)。