

1. 排水試料（COD、全窒素及び硝酸性窒素の分析）

1.1 COD

（1）マスキング剤について

質問 マスキングに硝酸銀と硫酸銀が使われているが、測定結果に有意差があるようである。マスキング剤は硝酸銀のみにすべきではないか。
マスキング剤に硝酸銀を使用したグループと硫酸銀を使用したグループのヒストグラムを示して欲しい。

（2）空試験の滴定量について

質問 「詳解 工場排水試験方法」（（財）日本規格協会 発行）では、空試験の「滴定量は0.5～1.5mL程度」が適当とされていますが、今回の調査結果では滴定量0.5mL未満が多い結果でした。使用しているビュレットにもよりますが、滴定量が少なすぎても誤差が生じるのではないのでしょうか。
空試験の滴定量の少なさは、5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液及び12.5mmol/Lシュウ酸ナトリウム溶液の両方とも市販のものをそのまま用いているところが多いためではないのでしょうか。

（3）銀の添加量について

質問 塩化物イオンが多い試料の場合、目視では当量の判断が難しく、事前に塩化物イオンを定量するのも実務上適用しにくい。
どのくらい過剰に加えても影響がないか等、過剰の銀イオンの量とCOD値の関係の知見があれば、紹介してほしい。また、当量の判断について分析上のノウハウがあれば教えてほしい。

（4）5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の標定について

質問 標定済みの溶液を使用しているが、どの程度で標定し直す（ファクターを測定する）とよいですか。

（5）銀の使用後の放置時間について

質問 銀を当量点以降として添加後、何分程度待つとよいですか。

（6）硫酸銀の使用における光の影響について

質問 マスキング剤として硫酸銀を使用した場合、光の影響はありませんか。

1.2 全窒素

（1）空試験値について

質問

全窒素分析における空試験値がかなり高くなる（0.01mg/L程度）。高圧蒸気滅菌器による加熱分解時の空気中窒素分混入等が原因と推察される。

参加機関からの報告値にはブランク（指示値）を記入していると思うが、どの程度であったか。解析結果などがあれば示してほしい。

1.3 硝酸性窒素

なし

1.4 その他

（１）試料中の全燐の濃度について

質問

共通試料 1 中の全燐濃度については、報告書では（7.5mg/L）とカッコ付きで示されていますが、正しい濃度ですか。

2. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験による重金属類の分析）

2.1 鉛

（１）廃棄物試料の分析（ICP/MS法）について

質問

試料液（溶出液）を分析すると、内標準の安定性が著しく乱れた。特に、銅については低濃度であったため、試料を希釈せず分析したが、内標準が著しく乱れた。

なにか対策法はありませんか。

（２）ICP/MSを使用した鉛測定における妨害について

質問

高濃度のマトリックス（特にNaCl）が試料中に存在する場合、鉛の測定に影響を与えるものなのでしょうか？

分析条件は、内標にタリウムを使用し、リアクションガスとしてH₂を流しています。試料は10倍以上の希釈を行って測定しています。他の条件でも測定に影響するとは思いますが。

2.2 銅

（１）廃棄物試料の分析（ICP/MS法）について

質問

鉛（１）と同じ。

（２）電気加熱原子吸光法測定における注意点について

質問

電気加熱原子吸光法による銅の測定で原子化時に白煙が発生したのですが、どのような影響があると考えられますか。

今回の測定では低い値を示しました。

銅の定量には、マトリックスモデファイヤーの添加が規定されていないので、添加していません。

（３）銅の結果（マトリックスの影響等）について

質問

(a)溶媒抽出を行わないICP発光分光分析法について分析結果を再検討したところ、内部標準元素の違いによりイッテルビウム補正0.0757mg/L、イットリウム補正0.0719mg/L、インジウム補正0.0635mg/Lとなりました。なお、参考法の絶対検量線法では0.0471mg/Lでした。分析装置の違いでこの傾向に差があるのでしょうか。

また、ICP質量分析法についても、反応ガスの種類、補正式の違いでマトリックスの影響に差があると考えられますので、その知見があれば教えてください。

(b)資料編の「溶出液の作成」の報告ではろ紙の違いなど統計処理の結果が記載されていますが、分析機器、分析操作、分析ミス等の変動要因の多いデータをひとまとめに統計処理する手法では評価できないと思います。分析は同じで溶出液作成方法のみ変えて調査した結果があれば教えてください。

(c)溶出操作の誤差要因をなくした条件でないと分析の問題点が明らかにならないので、今回は今回と同様のマトリックスの溶出液試料を配布し、内部標準物質を複数指定して、その結果の報告を求める等を実施してはどうでしょうか。また、内部標準元素の選択や溶媒抽出操作の注意点など分析精度向上に役立つ種々の情報を提供してください。

2.3 カルシウム

質問なし

2.4 その他

(1) 環境省告示第13号について

質問

環境省告示第13号（昭和48）については、最近、改正がされていないが、改正の動きはあるのでしょうか。あるとすれば、いつ頃の予定でしょうか。

3. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類の分析）

(1) ダイオキシン類のヒストグラムについて

質問

ダイオキシン類のヒストグラムの中には、正規分布の型ではなく、ピークから左右どちらかになだらかな分布を示す異性体がみられます。

1,2,3,7,8,9-HxCDFは、唯一プラス方向への偏りがみられ、これはフラグメントイオンとの分離不十分による影響と考えられます。

それでは、1,2,3,7,8-PeCDD、OCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDFなど、マイナス方向への偏りは、どのような原因が考えられますか。

(2) 試料の分取量について

質問

「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」で試料のはかり取り量や抽出液の分取量を変えて行った例があれば、どういう内容であったか教えてください。

また、資料編の表1-3-1-10に「試料のはかり取り量に関する解析」がありますが、GC/MSで定量に使用した試料量での解析があれば教えてください。

(3) DL-PCB（#77）で高い結果となった理由について

質問 今回の報告値が乙スコアで6.56の結果となったため、再分析でアルミナによる処理を追加して分析したが、夾雑物の除去ができていないような結果となりました。そのため、分析条件を変更し、RH-12msカラムからBPX-DXNカラムにして分析したところ、乙スコアで-0.04と、平均値に近い結果が得られました。

今回の結果で、使用したカラムにより差が生じた知見は得られたのでしょうか。特に、RH-12msカラムを使用した場合に、このような現象が生じた機関は他になかったでしょうか。

(4) クリーンアブスパイクの添加箇所での結果の違いについて

質問 クリーンアブスパイクの添加箇所での結果の違いはどうでしたか。

(5) GCカラム（S P 2 3 3 1）の使用について

質問 S P 2 3 3 1の使用は減る傾向ですか。

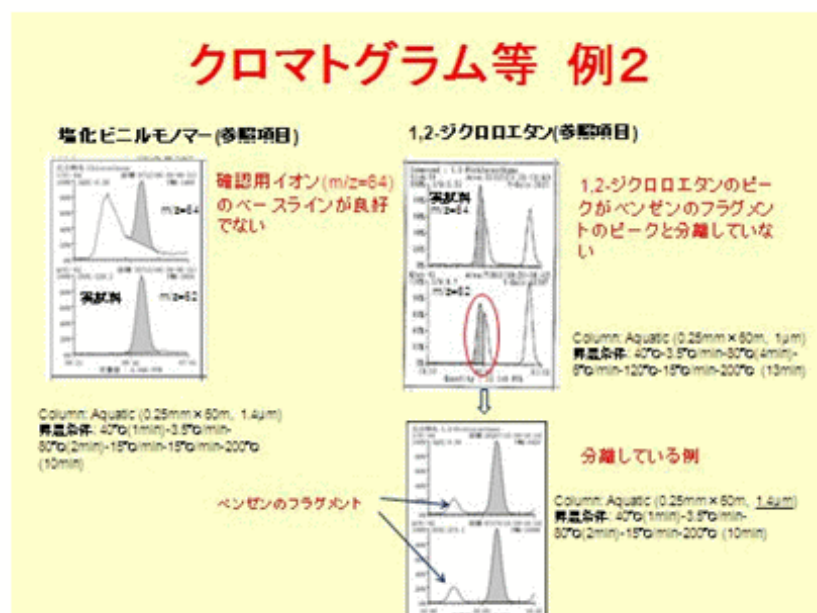
(6) 参加機関数について

質問 最近、ダイオキシン類への参加機関は減っていますが、なぜですか。

4. 大気試料（揮発性有機化合物の分析）

(1) 1,2-ジクロロエタンのピーク分離について

質問 1,2-ジクロロエタンのピークがベンゼンのフラグメントと分離していない例（例2）を示されていましたが、このような例はどの程度ありましたか。また、1,2-ジクロロエタンの他にも分離していない例があれば、教えてほしい。



(2) ピークの同定間違いについて

質問 トリメチルベンゼン類では、ピークの同定を間違えて定量していた例がありました。他の項目ではなかったですか。

(1) 分析結果が平均から外れた場合の対処について

質問 標準的な結果からの乖離が生じた場合、一般的にはどのように対処していくべきでしょうか。あるいは、どのように対処しているのでしょうか。

平成21年度環境測定分析統一精度管理調査結果説明会に係る参加者からの質問に対する回答

1. 排水試料（COD、全窒素及び硝酸性窒素の分析）

1.1 COD

(1) マスキング剤について

質問 マスキングに硝酸銀と硫酸銀が使われているが、測定結果に有意差があるようである。マスキング剤は硝酸銀のみにすべきではないか。
マスキング剤に硝酸銀を使用したグループと硫酸銀を使用したグループのヒストグラムを示して欲しい。

回答 塩化物イオンのマスキング剤には、硝酸銀溶液(200g/L)、硝酸銀粉末、硫酸銀粉末、その他（多くは200g/Lを超える濃度の硝酸銀溶液）が使われています。分析結果では硝酸銀溶液(200g/L)と硫酸銀粉末間に有意差がみられ、硫酸銀が大きい値となっています。

ヒストグラムが示すようにどのマスキング剤でも、全体の平均値（133mg/L）の0.95～1.05の結果が多いです。ただし、硫酸銀粉末及びその他では、平均値の1.05～1.15の結果の割合が若干多くなっています。この原因として、マスキング剤による空試験値の影響等を調べてみましたが、はっきりした傾向はみられず、原因は不明でした（全体の精度が良いため、マスキング剤による平均値の差は小さく、原因はわかりづらいと考えられます）。

銀の種類に関する解析（外れ値等を棄却後の解析） (H21)

銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	349	132	7.14	5.4
2. 硝酸銀粉末	48	133	8.40	6.3
3. 硫酸銀粉末	36	137	7.66	5.6
4. その他	19	135	6.02	4.5

注1) 精度の違いは水準圖にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準圖に認められる

（両側危険率5%）。

平均値：1と3

注2) 「その他」については、硝酸銀溶液(1000g/L)又は硝酸銀溶液(500g/L)である。

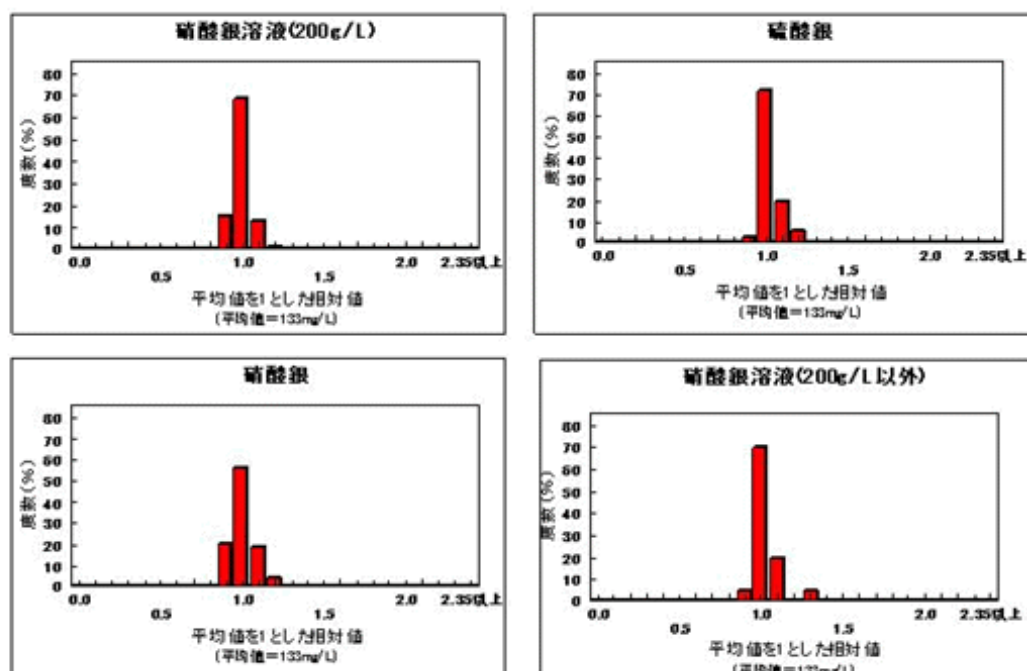
銀の種類に関する解析（外れ値等を棄却後の解析） (H13)

銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液	434	5.14	0.303	5.9
2. 硫酸銀粉末	67	5.42	0.257	4.8

注) 精度の違いは水準圖にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準圖に認められる

（両側危険率5%）。

平均値：1と2



銀の種類別のヒストグラム

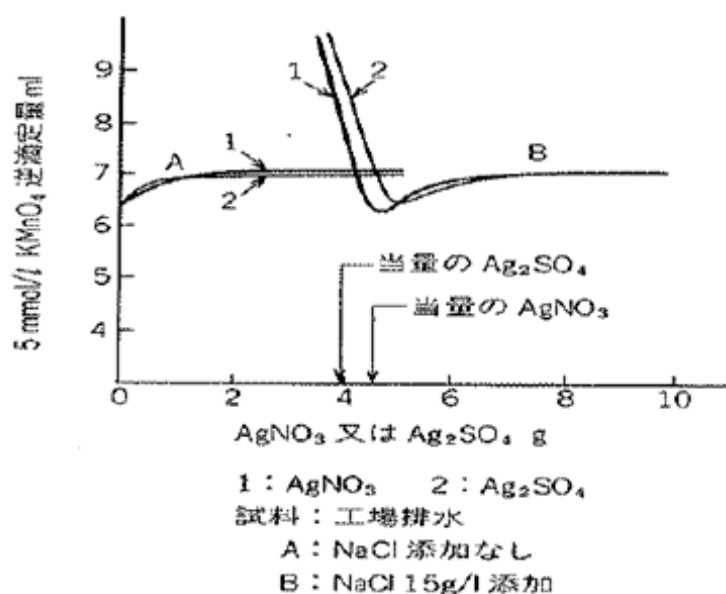
更に詳細な検討の結果、もし測定値の差が有意であった場合、どちらの手法を良しとすべきかは、非常に難しい問題です。

COD分析における銀塩の添加は、有機物を酸化分解するために用いられる過マンガン酸イオン、二クロム酸イオンやクロム酸イオンが、ふっ化物イオン以外のハライドイオンを酸化してし、CODに正の誤差を与えるのを防ぐためです。この観点、銀ハライド生成に関しては、銀塩として硝酸銀を使うか硫酸銀を使うかは差がないはずです。

期待した「主たる機能」以外の機能で差が出る可能性、「可能性が無い」ことを証明するのは論理的には不可能ですが、実態的には厳密なコントロールされた条件下で数多くの実験を行うことにより、相当程度の確かさで「同等である」ということが出来ます。ただし、「COD」という量は、厳密な意味で「特定の物質の量」では定義されておらず、「ある(実験)条件下で、過マンガン酸や二クロム酸が酸化分解できる(複数の)物を、酸素で酸化するとして必要な酸素量」として定義される「操作的定義」なので、硝酸銀や硫酸銀と共存して「物質の酸化されやすさを変動させる機能」を有するような特殊な物質を見いだすことは可能かもしれません。その時、その特殊な物質の機能が、それまでは分解できなかった物質を酸化分解できるように働く場合COD値は大きく、分解出来たものが出来なくなるとCOD値は小さくなります。

「正しそうに思える」操作は、「ハライドイオンを除去した後、余剰の銀塩も除去する。」が、一つの回答であろう。このような観点からは、硫酸銀の方が「理想に近い」と考えられます。もともと試料液は硫酸酸性であるので、硫酸銀として持ち込んだ硫酸イオンは影響を与えないほど微量であろう。対して、硝酸銀では、「系内に無かったかもしれない、酸化力を有する硝酸イオンを増やした」ことは、無視できないかもしれません。(残存して溶けている銀イオンの濃度上限は、硫酸銀の溶解度積で決まる。)

なお、サイト (<http://www.eic.or.jp/qa/?act=view&serial=16377>) に経緯が書かれており、「JISでは以前は硫酸塩を採っていたが、詳細な検討の結果、差がないとして硝酸塩も採用された」ということです。硝酸銀と硫酸銀で差がないという内容は、「詳解 工場排水試験方法」((財) 日本規格協会 発行) にも記載されています。



銀塩の影響(「詳解 工場排水試験方法」より)

(2) 空試験の滴定量について

質問

「詳解 工場排水試験方法」((財) 日本規格協会 発行) では、空試験の「滴定量は0.5~1.5mL程度」が適当とされていますが、今回の調査結果では滴定量0.5mL未満が多い結果でした。使用しているビュレットにもよりますが、滴定量が少なすぎても誤差が生じるのではないのでしょうか。

空試験の滴定量の少なさは、5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液及び12.5mmol/Lしゅう酸ナトリウム溶液の両方とも市販のものをそのまま用いているところが多いためではないのでしょうか。

回答

空試験としては、表のように滴定量0.1~0.5mLが多い結果でした。

実際には、5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の2.5倍よりも高いモル濃度のしゅう酸ナトリウム溶液(12.5mmol/Lよりも高い濃度のしゅう酸ナトリウム溶液)を用いるため、空試験の滴定量が測定され、「滴定量は0.5~1.5mL程度」が適当と例示されています。結果からでは、5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の2.5倍よりも高いが、2.5倍に近いしゅう酸ナトリウム溶液が使用されているため滴定量は0.1~0.5mLが多い結果となっていたと考えられます。

滴定では、ビュレット(25mLや50mL又はデジタルのもの)が使用されていると思われますが、容量としての滴定誤差(mL)は滴定の多少と関係せず、目盛りの読み等の誤差であり、その大きさは、例えば0.1mL程度ではないかと考えられます。したがって、空試験の

滴定量が少なすぎてもCODに対する誤差は変わらないと考えられます。これは、CODの値は、試料の滴定値から空試験の滴定値を引いて算出するためです。

なお、空試験の値そのものを求めるのであれば、相対的な滴定誤差(%)となり、その滴定値が小さいと誤差は大きくなると考えられます。

空試験の滴定量に関する解析(外れ値等を棄却後の解析)

滴定量 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	21	128	5.70	4.5
2. 0.1以上0.25未満	147	133	7.36	5.5
3. 0.25以上0.50未満	159	133	7.44	5.6
4. 0.50以上0.75未満	58	134	7.70	5.7
5. 0.75以上1.0 未満	36	134	6.36	4.8
6. 1.0以上	33	134	7.44	5.5

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: 1と2、1と3、1と4、1と5、1と6

(3) 銀の添加量について

質問

塩化物イオンが多い試料の場合、目視では当量の判断が難しく、事前に塩化物イオンを定量するのも実務上適用しにくい。

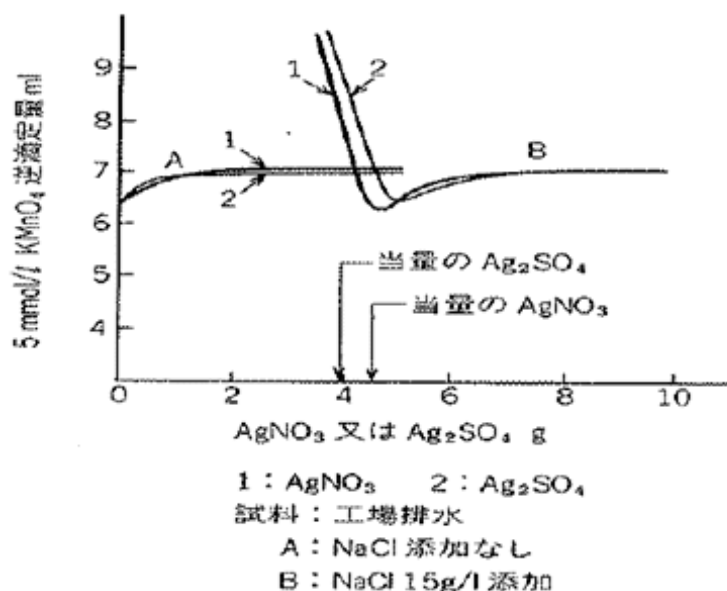
どのくらい過剰に加えても影響がないか等、過剰の銀イオンの量とCOD値の関係の知見があれば、紹介してほしい。また、当量の判断について分析上のノウハウがあれば教えてほしい。

回答

塩化物イオンが含まれている試料では、それが20~30mg程度であれば、硝酸銀1gの添加でよい(通常200g/L硝酸銀溶液5mL加える)。塩化物イオンを多く含む試料の場合は、塩化物イオンと当量の硝酸銀を添加し、さらに1g過剰に加えます(通常200g/L硝酸銀溶液5mLを過剰に加える)。なお、さらに過剰に加えても支障はないが(図を参照)、10mL以上に加えると溶液の体積が増える(過マンガン酸カリウムや硫酸濃度の低下等)ため、塩化物イオンが極端に多い場合は高濃度の硝酸銀溶液(例えば500g/L)や粉末を使用します。なお、硫酸銀を使用する場合には、添加した粉末の表面が塩化銀で覆われ、内部まで反応しにくくなるので、当量の10%多い量に対して、過剰に1g加えます。

当量の判断としては、攪拌しながらピペット又はビュレットで徐々に硝酸銀を滴加すると、当量点で塩化銀(白い沈殿)が凝縮するので、そのあたりが当量とわかります。これは、塩化物イオンが多い場合には特にわかりやすく、その後過剰に加えるとよい。

通常の海水(塩化物イオン18g/L)100mlの場合、当量の硝酸銀8.46g+1gで9.64gとなり、一般に10g程度添加されています。



銀塩の影響（「詳解 工場排水試験方法」より）

（4）5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の標定について

質問 標定済みの溶液を使用しているが、どの程度で標定し直す（ファクターを測定する）とよいですか。

回答 調製した過マンガン酸カリウム溶液は、徐々に濃度が減少する可能性があることから、一定期間ごとにファクターを測定します。一般的には1、2週間であり、「詳解 工場排水試験方法」では1週間程度の間隔でのファクター測定としています。

（5）銀の使用後の放置時間について

質問 銀を当量点以降として添加後、何分程度待つとよいですか。

回答 決まった時間はないため長くても5～10分程度以内と考えられますが、溶液を振り混ぜながら硝酸銀溶液の添加では長い時間を必要としないと考えられます。

（6）硫酸銀の使用における光の影響について

質問 マスキング剤として硫酸銀を使用した場合、光の影響はありませんか。

回答 この調査では、光の影響を検討しておらず（データ取得もしていないため）、不明です。なお、硫酸銀、塩化銀とも感光作用を有するので、COD測定は強光下では行わないこと、また短波長ほど光反応感度が高くなることにも注意を要すると考えられます。

1.2 全窒素

（1）空試験値について

質問 全窒素分析における空試験値がかなり高くなる（0.01mg/L程度）。高圧蒸気滅菌器による加熱分解時の空气中窒素分混入等が原因と推察される。
 参加機関からの報告値にはブランク（指示値）を記入していると思うが、どの程度であったか。解析結果などがあれば示してほしい。

回答 紫外吸光光度法による「空試験と試料の指示値の比に関する解析結果」の表、「分析結果と空試験値（吸光度）の関係」の図、「分析結果と空試験と試料の指示値の比の関係」の図を示します。

表図に示したように3/4以上の機関でブランク値は試験値の1/10以下でしたが、1/10～3/10の機関も少なくはなく、全窒素の測定ではブランクの混入を完全に防ぐことは困難なようです。ただし、測定値あるいは空間精度そのものには大きな影響はなかったようです。

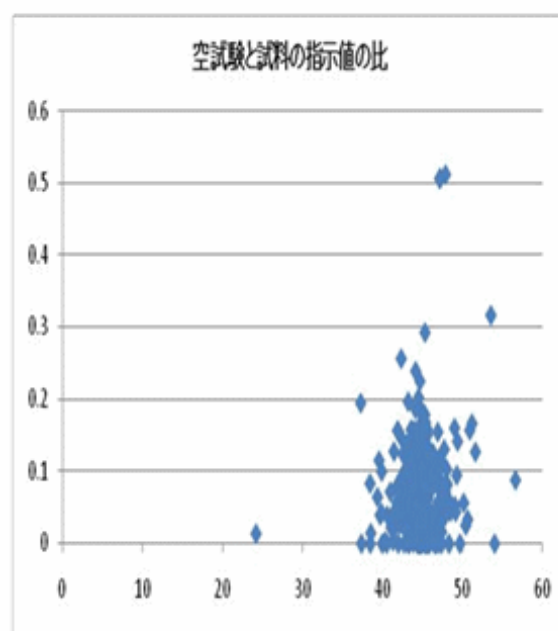
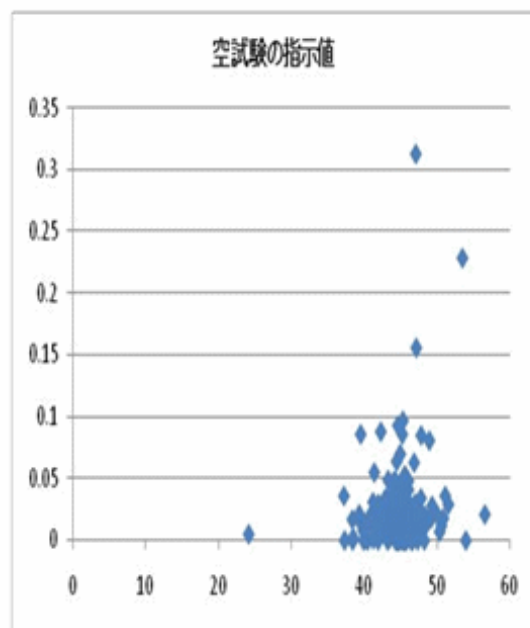
汚染源は、試薬の不純物、分解容器からの溶出、操作中の雰囲気からの混入など一般的なものはすべて考えられます。試薬は窒素分析用の純度の高いものを用いる、容器はよく洗浄しておく、実験室内で硝酸・アンモニアなど窒素源となる試薬の使用を時間的・空間的に分離する、などの一般的注意を徹底する必要があります。

空試験と試料の指示値の比に関する解析(紫外吸光光度法) (外れ値等を棄却後の解析)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/L)	空間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 0.1未満	253	44.7	2.00	4.5
2. 0.1以上0.3未満	75	44.9	2.33	5.2
3. 0.3以上 1 未満	3	47.4	0.407	0.9
4. 1 以上	0	-	-	-

注) 精度の違いは水準間に見られないが、偏り(平均値の差)は、以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: 1と3



↑
「分析結果(mg/L):横軸」と「空試験値(吸光度):縦軸」の関係

↑
「分析結果(mg/L):横軸」と「空試験と試料の指示値の比:縦軸」の関係

1.3 硝酸性窒素

なし

1.4 その他

(1) 試料中の全燐の濃度について

質問

共通試料1中の全燐濃度については、報告書では(7.5mg/L)とカッコ付きで示されていますが、正しい濃度ですか。

回答

対象項目である全窒素等と同程度に正しい濃度と考えてください。
なお、カッコ内に示しているのは、対象項目でないためです。

2. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験による重金属類の分析）

2.1 鉛

（1）廃棄物試料の分析（ICP/MS法）について

質問

試料液（溶出液）を分析すると、内標準の安定性が著しく乱れた。特に、銅については低濃度であったため、試料を希釈せず分析したが、内標準が著しく乱れた。
なにか対策法はありませんか。

回答

今回の試料液には、Ca等のマトリックスが高濃度に含まれています。内標準法は、物理干渉やイオン化干渉といったマトリックス成分からの影響を抑制するのに効果的ですが、今回のように高マトリックス濃度の場合は、検量線作成用の標準液と比べカウント数が大きく落ち、安定性も悪くなりますので、濃い溶液のまま測定すると十分な効果が得られません。また、濃い溶液をそのまま測定することは、装置に汚染等の悪影響を与えますので、避けるべきです。

マトリックスの影響を取り除く方法として最初に試みるのは、希釈で、マトリックスの濃度と、目的成分の含有量及び感度等を考慮して希釈します。今回の鉛は、主に50～2,000倍程度の希釈が行われていましたが、鉛の含有量が10mg/L程度あり、かなり高倍率に希釈しても定量可能であったため、適切に希釈すれば、希釈のみでマトリックスの影響をかなり取り除けていました。

銅は1～100倍程度の希釈で測定されていましたが、銅の含有量が少ないため、高塩濃度のマトリックスの影響を取り除けるような高倍率に希釈すると、（装置にもよりますが）十分なカウント数が得られず、定量を難しくしていました。こうした場合は、溶媒抽出等による、マトリックスからの分離・濃縮操作を行うことが必要になります。ひと手間がかかりますが、それだけの効果がありますので、試みていただければと思います。

（2）ICP/MSを使用した鉛測定における妨害について

質問

高濃度のマトリックス（特にNaCl）が試料中に存在する場合、鉛の測定に影響を与えるものなのでしょうか？

分析条件は、内標にタリウムを使用し、リアクションガスとしてH₂を流しています。試料は10倍以上の希釈を行って測定しています。他の条件でも測定に影響するとは思いますが。

回答 マトリックスからの影響は（１）の質問の答えで挙げたもの以外に、二価イオンや多原子イオンなどによるスペクトル干渉があり、昨年度の調査で行った⁷⁵Asに対する⁴⁰Ar³⁵Clによる影響などが良く知られています。NaClの存在は、主に塩素を含む多原子イオンによるスペクトル干渉がよく問題になりますが、鉛の場合は質量数が大きいこともあり、あまり問題になることはないと思います。今回は、（１）の質問でお答えしたとおり、主に50～2,000倍程度の希釈で問題なく測定されており（質問機関は1,000倍希釈）、内標準による違い（タリウムを使用した機関が6割強、ビスマスが2割程度）、コリジョンリアクションセルの使用の有無による違いは見られませんでした。

なお、質問機関の分析条件は一般的で、分析に関しては特に問題はないと思いますが、問題は溶出液の作成で、ろ過にセルロースのろ紙を使用したことにあります。推奨方法ではろ過にGFPを使うことになっていますが、セルロースのろ紙を使用した場合は、質問機関を除き全て小さい値として棄却されました。質問機関はNo.4の硬質ろ紙を使用しており（他は主にNo.5c）、セルロースのろ紙を使用した機関では最も大きい値でしたが、棄却されなかった値では最も小さい値になっており、推奨方法とおりGFPを使っていればと思います。

2.2 銅

（１）廃棄物試料の分析（ICP/MS法）について

質問 鉛（１）と同じ。

回答 鉛（１）と同じ。

（２）電気加熱原子吸光法測定における注意点について

質問 電気加熱原子吸光法による銅の測定で原子化時に白煙が発生したのですが、どのような影響があると考えられますか。
今回の測定では低い値を示しました。
銅の定量には、マトリックスモディファイヤーの添加が規定されていないので、添加していません。

回答 原子化時の白煙という経験がなく、通常は灰化のあたりで発生すると思われます。

希釈倍率が2倍と小さく、前処理で硝酸と過塩素酸による分解を行っていることから、装置や設定温度（プログラム）にもよりますが、通常は、灰化時に、マトリックス成分や残留した過塩素酸の影響で白煙を生じることが考えられます。この場合、白煙そのものよりも、共存するマトリックス量が多いため（測定を絶対検量線法で行っていることもあり）、灰化～原子化時に低温での揮散やバックグラウンドの増加、原子化効率が不安定になるといった影響をうけることが考えられます。原子化時に白煙が発生ということであれば、（マトリックスの影響で）灰化が不十分なまま原子化が行われ、原子化効率やバックグラウンドにより大きな影響を与えることが考えられます。（この場合、状況により吸収ピークの形にもかなり影響する恐れがあると思いますが、チャート類が確認できないのでピークの形等は不明です）

今回、銅の含有量が少なかったため、試料溶液の希釈倍率は1～5倍程度が多く、電気加熱原子吸光法にしては、全体的に大きくありませんでした。この場合、マトリックスの影響を強く受けてしまいますので、できるだけ希釈した上で標準添加法を用いる、又は溶媒抽出等マトリックスからの分離操作を行うことを検討していただければと思います。また、モディファイヤーの使用については、銅では特に規定されてはいませんが、マトリックス

の影響除去に一定の効果は期待できます。ただし、今回の試料のように高濃度のマトリックスに対し、モディファイヤーの使用のみでは無理があると思いますので、他の方法と組み合わせて、使用を試みられても良いかと思います。

(3) 銅の結果（マトリックスの影響等）について

質問

(a)溶媒抽出を行わないICP発光分光分析法について分析結果を再検討したところ、内部標準元素の違いによりイッテルビウム補正0.0757mg/L、イットリウム補正0.0719mg/L、インジウム補正0.0635mg/Lとなりました。なお、参考法の絶対検量線法では0.0471mg/Lでした。分析装置の違いでこの傾向に差があるのでしょうか。

また、ICP質量分析法についても、反応ガスの種類、補正式の違いでマトリックスの影響に差があると考えられますので、その知見があれば教えてください。

(b)資料編の「溶出液の作成」の報告ではろ紙の違いなど統計処理の結果が記載されていますが、分析機器、分析操作、分析ミス等の変動要因の多いデータをひとまとめに統計処理する手法では評価できないと思います。分析は同じで溶出液作成方法のみ変えて調査した結果があれば教えてください。

(c)溶出操作の誤差要因をなくした条件でないと分析の問題点が明らかにならないので、今回は今回と同様のマトリックスの溶出液試料を配布し、内部標準物質を複数指定して、その結果の報告を求める等を実施してはどうでしょうか。また、内部標準元素の選択や溶媒抽出操作の注意点など分析精度向上に役立つ種々の情報を提供してください。

回答

(a)今回、内標準元素はほとんどYが使われていましたが、溶媒抽出を行わない場合、Ybは324.754nmで0.0892、0.0472（単位はいずれもmg/L、以下同様）、327.395nmで0.0757、0.0797、また、Inは327.395nmで0.0614、0.0735が報告されています（装置はいずれもマルチないしCCD）。Yについて、この2波長（いずれも原子線）で装置の形式別に見ると、シーケンシャルでは平均0.052（15機関、変動係数38%）、マルチ0.057（7機関、変動係数30%）、CCD0.057（16機関、変動係数20%）、CID0.060（8機関、変動係数15%）になり、シーケンシャルとその他で若干の違いがあるようにも見えますが、いずれも変動係数が大きいいため、はっきりとはしません（装置の形式から言えば、シーケンシャル以外の方が内標準法向きではあると思います）。また、絶対検量線法では、シーケンシャル0.049（23機関、変動係数40%）、マルチ0.051（6機関、変動係数58%）、CCD0.034（7機関、変動係数34%）でした（CIDは1機関のみで0.103）。ICP発光分光分析法で内標準法を使用する場合、マトリックスによるイオン化干渉（元素のイオン化効率の変化による発光強度の変化）の影響については、イオン化干渉の影響が元素及びその波長により異なるため、分析対象成分と内標準元素及びこれらの発光線の種類（原子線かイオン線か）によって効果が異なり、元素や波長の適切な組み合わせを使うことが必要です。ただし、今回の試料のように、マトリ

ックスと目的成分である銅の濃度差が非常に大きい場合、マトリックスからの影響が極めて大きいこと、また、希釈をした場合、検出限界に近くなり（ないし検出限界以下になり）、バックグラウンドの影響も大きくなることから、内標準法で補正できる限界を超える可能性が高く、内標準法のみでは問題があると思われます。

ICP質量分析法については、今回は補正式を用いたところはありませんでしたし、反応ガスの種類については調査項目に入れておりませんでしたので不明です。コリジョンリアクションセルの使用については、 $^{40}\text{Ar}^{20}\text{Ne}$ の影響を考慮してか、質量数63で測定した機関で多く使われており、セルを使用した場合（28機関）平均0.048と、使用しない場合（9機関）の平均0.055よりやや小さな値になっていますが、いずれの場合でも変動係数が30%程度ありますので評価は難しいところです。質量数65ではセルは2機関しか使用されておらず（0.0675、0.0594）、使用しない場合の平均は0.054（14機関、変動係数34%）でした。

(b)今回、全体のばらつきが大きかったため、個々の解析で要因がわかりにくくなっており、質問の趣旨はよく理解できますが、分析方法も溶媒抽出の有無や定量方法によって結果が変わってきますので、どこまで細かく区別した上で調べるのかは難しいところです。一例として、今回の溶出操作で最も違いが見られた振とう方法について、分析操作による違いを検討した結果を示します。

銅 溶媒抽出と振とう方法に関する解析									
	全体			溶媒抽出有り			溶媒抽出無し		
	機関数	平均 (mg/L)	CV (%)	機関数	平均	CV	機関数	平均	CV
横置き／横振り	86	0.0499	38.2	26	0.0445	30.3	60	0.0522	32.6
横置き／縦振り	22 (21)	0.0517 0.0486	45.7 39.0)	8 (7	0.0531 0.0439	59.2 43.5)	14	0.0509	37.7
縦置き／横振り	134	0.0497	36.5	51	0.0448	38.6	82	0.0528	34.4
縦置き／縦振り	69	0.0530	40.7	22	0.0506	42.5	46	0.0542	40.5
その他	2	0.0501		2	0.0501				
Total	313	0.0506	37.2	109	0.0466	39.9	202	0.0528	35.4
横置き／縦振りの()内は0.117除く									

上の表は、溶媒抽出の有無で分けて、振とう方法の違いを調べたものですが、基本的な傾向（縦振りでは変動係数が大きくなる、縦置き縦振りの値が大きくなる）は、少し強調される方向にはありますが、溶媒抽出の有無で区別しても変わっていません。また、今回は全体のばらつきが大きいため、全体の平均値の倍以上の値や一割未満の値でも棄却されていません。機関数が多い場合はわかりにくいのですが、少なくなると極端な値による影響も出てきます（例として、一番数の少ない横置き／縦振りでは、平均値の倍以上の値をはずしたものを（ ）付で示しました）。

次に、分析方法別で、正しい値が報告される可能性が高く、ある程度の数以上（40機関以上）の報告値がある方法で分けたものを示します。

銅 分析方法と振とう方法に関する解析												
	全体			フレームAAS 抽出有り			ICP-AES 抽出有り			ICP-MS 抽出無し内標準法		
	機関数	平均 (mg/L)	CV (%)	機関数	平均	CV	機関数	平均	CV	機関数	平均	CV
横置き／横振り	86	0.0499	38.2	8	0.0419	19.2	11	0.0482	26.6	12	0.0610	17.4
横置き／縦振り	22 (21)	0.0617 0.0486	45.7 39.0	5 (4)	0.0588 0.0442	58.5 27.8	2	0.0669		2	0.0384	
縦置き／横振り	134	0.0497	36.5	17	0.0426	38.0	30	0.0459	41.2	17	0.0612	28.9
縦置き／縦振り	69	0.0530	40.7	12	0.0531	48.9	7	0.0443	29.2	10	0.0610	47.0
その他	2	0.0501					2	0.0501				
Total	313	0.0506	37.2	42	0.0474	44.8	52	0.0468	35.8	41	0.0606	31.6
横置き／縦振りの()内は0.117除く												

溶媒抽出有のフレーム原子吸光法では、数が少ないなりに各振とう方法がまんべんなく使われており、基本的な傾向は全体と変わりありませんが、溶媒抽出有のICP発光分光分析法では、縦置き／横振りにかなり集中しており、これだけでは振とう方法による違いが比較しにくくなっています。分析方法で分けて検討することは重要だと思いますが、細くなりすぎても、かえって解析を難しくしますので、資料としては全体的な傾向をお知らせし、個々の解析を行っていく中で、重要な違いがある場合等は、本編の報告やこうした説明会の場でお知らせできればと思います。

(c)今年度の調査は、溶出液を配布して行った昨年度の追跡調査で、溶出操作から行った場合にどうなるかを調べるものでした。鉛については、一定量が溶出するため問題なく分析できると思われましたが、カドミウムについては、昨年度の試料はカドミウムを添加して作成しており、今回の試料では溶出量が極めて少なく、分析できない可能性が考えられました。そのため、一定量の溶出が期待できる銅について行いましたが、溶出操作から行ったこともあり、全体的なばらつきが非常に大きくなり、分析操作による違いがあいまいな結果になってしまいました。分析操作では、ご指摘の通り、まず溶出操作を含まない調査（条件）で、マトリックスの影響を取り除くために必要な操作をよく検討し、それを適切に用いて試験を行うことが、精度を向上させる上で必要であると思います。今回、カドミウムを銅に変えて行いましたが、非常に濃いマトリックス中の、微量の目的元素を定量するという基本は同じですので、鉛や昨年度の結果も参考にして、分析操作の検討に役立てていただければと思います。

情報提供については、解析等を通じて得られた知見や、気になったところなどを、報告書やこの説明会等を通じてできるだけお知らせできればと思います。また、本調査の結果報告の際に、分析実施に当たって留意した点や問題と感じた点等をお知らせいただいており、毎年多くの有益なコメントが寄せられています。これらも参考にさせていただくとともに、実際に分析される際に感じられたこと等をお知らせいただき、情報共有ができればと思います。

2.3 カルシウム

質問なし

2.4 その他

(1) 環境省告示第13号について

質問

環境省告示第13号（昭和48）については、最近、改正がされていないが、改正の動きはあるのでしょうか。あるとすれば、いつ頃の予定でしょうか。

回答

本件について、担当課に確認したところ、現在、改正に向けて作業を行っているところ、とのことです。詳しくは、環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課にお尋ねください。

3. 廃棄物（ばいじん）試料（ダイオキシン類の分析）

（1）ダイオキシン類のヒストグラムについて

質問

ダイオキシン類のヒストグラムの中には、正規分布の型ではなく、ピークから左右どちらかになだらかな分布を示す異性体がみられます。

1,2,3,7,8-HxCDFは、唯一プラス方向への偏りがみられ、これはフラグメントイオンとの分離不十分による影響と考えられます。

それでは、1,2,3,7,8-PeCDD、OCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDFなど、マイナス方向への偏りは、どのような原因が考えられますか。

回答

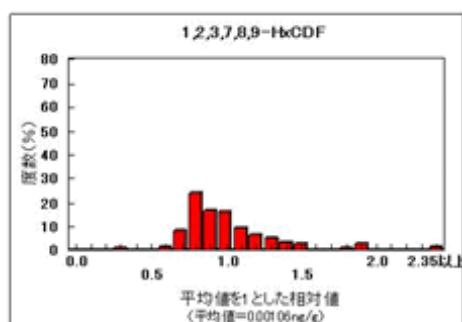
今年度（21年度）の調査では、27異性体のうち、1,2,3,7,8-PeCDD、OCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF及び1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの4異性体のヒストグラムにマイナス方向への偏りが見られる形になっています。

ただし、昨年度（20年度）に実施したばいじん試料では、これらの異性体のヒストグラムに同様の傾向は認められておらず、OCDD以外は、比較的正規分布に近い形になっています。また、昨年度の調査では、このような傾向は、1,2,3,7,8-HxCDD及び1,2,3,7,8-HpCDDの2異性体のヒストグラムに観察されていますが、今年度の調査結果では、現れておりません。

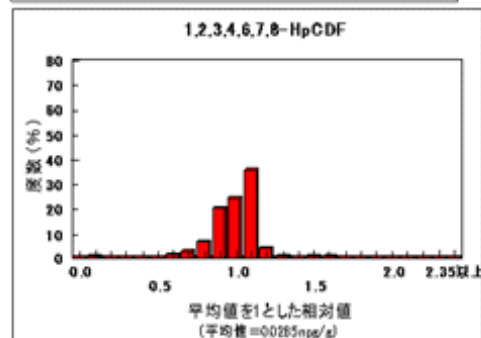
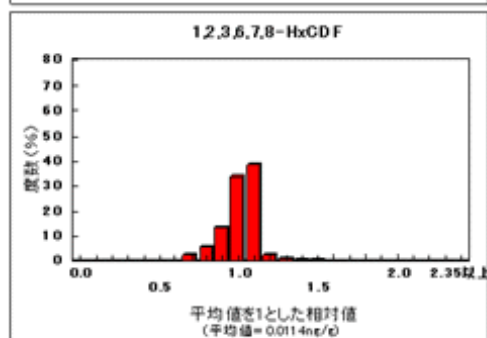
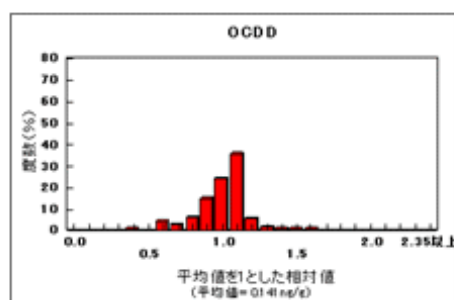
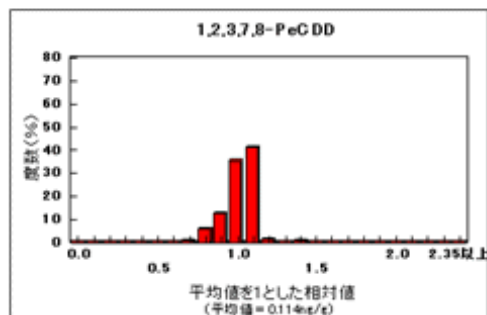
過去5年間（16～20年度）の調査では、16年度の土壌試料において、3,3,4,4,5-PeCB及び2,3,3,4,4,5,5-HpCBの2異性体で、極めて類似したヒストグラムが得られています。しかしながら、その後の調査では、現在に至るまで、この2異性体のヒストグラムは同様の傾向を示しておりません。

このように、過去の調査結果から、ヒストグラムにマイナス方向への偏りが見られる傾向は、特定の異性体や媒体に認められるものではないことが分かります。したがって、その原因は明確ではありませんが、前処理やGC-MS分析の影響による可能性は低いと考

えられます。



ヒストグラム（プラス方向へ偏りのある例）



ヒストグラム（マイナス方向へ偏りのある例）

（２）試料の分取量について

質問 「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」で試料のはかり取り量や抽出液の分取量を変えて行った例があれば、どのような内容であったか教えてください。

また、資料編の表1-3-1-10に「試料のはかり取り量に関する解析」がありますが、GC/MSで定量に使用した試料量での解析があれば教えてください。

回答 「試料のはかり取り量に関する解析」（調査結果報告書の資料編の表1-3-1-10）については、はかり取り量としては、代表的な値を用い、TEQを対象に解析しています。結果としては、はかり取り量は1～25g（特に5～25g）が多い状況でした。25g以上は4回答と

少ないが、平均値は小さい傾向でした。

試料のはかり取り量や抽出液の分取量を変えて行った例については、下記に示します。

なお、GC/MSで定量に使用した試料量（GC/MSへ注入した試料量）については、上記の「試料のはかり取り量」とともに、下記のように「抽出液の分取量」の例が多様であるために解析は難しく、実施していません。

○試料のはかり取り量を変えている例

- ・「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」で変えている例
「PCDDs及びPCDFs用」が多い例
10.06 gと5.031 g、12.5844 gと10.8807 g、20.093 gとPCB(#81,77のみ) 2.0652 g
「DL-PCB用」が多い例
3.2897 gと10.7829 g、5.07 gと20.03 g、5.02 gと15.0 g、5.093 gと10.0416 g
- ・TeCDDを少なくする例
10.4975 gとTeCDDs:2.0799 g、20.32 gとTeCDDs:5.07 g、10.007 gとTeCDDs:0.220 g、
20.009 gとTeCDDs:2.001、10.0244 gとTeCDDs:1.2151 g、3.0498 gとTeCDDs:1.5171 g
- ・その他
3区分している例 TeDD&DF1.096 g、Pe~OcDF10.041、DL-PCB10.001 g
約10 gと約1 gで分析
10.01 gとTe+HxCDD2.02 g

○抽出液の分取量を変えている例

- ・「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」で変えている例
「DL-PCB用」が多い例
10mLと25mL、2.5mLと22.5mL、15mLと35mL
- ・TeCDDを少なくする例
25mLとTeCDD:5mL、25mLとTeCDD:10mL、25mLとTeCDD:1mL
- ・Te~HxCDDを少なくする例
10mLとTe~HxCDD/DF:1mL
10mLとTe~HxCDDDF:0.5mL
5mLとTe~HxCDD:0.3mL
- ・PCDD/PCDFを少なくする例
10mLとPCDDs、PCDFsで1mL分取した異性体がある
18mLとTe~PeCDD:0.5mL

(3) DL-PCB (#77) で高い結果となった理由について

質問

今回の報告値が乙スコアで6.56の結果となったため、再分析でアルミナによる処理を追加して分析したが、夾雑物の除去ができていないような結果となりました。そのため、分析条件を変更し、RH-12msカラムからBPX-DXNカラムにして分析したところ、乙スコアで-0.04と、平均値に近い結果が得られました。

今回の結果で、使用したカラムにより差が生じた知見は得られたのでしょうか。特に、RH-12msカラムを使用した場合に、このような現象が生じた機関は他になかったでしょうか。

回答 今回の結果では、3,3',4,4'-TeCB (#77) に関しては、すべての回答とも単独のピークで定量しており、ピークの重なりによる定量はありませんでした。

使用していたカラムは、下記の表のとおり7種類程度であり、HT8(PCB)、RH12(MS)、BPX-DXN、DB5(MS)の4種類が多く使用されていました。

カラムによる外れ値の回答数の偏りはなく、また平均値及び室間精度ともカラムによる統計的には違いはみられていません。

したがって、RH12(MS)とBPX-DXNのカラムによる結果の違いは、なかったといえます。

3,3',4,4'-TeCB (#77) 分析での使用カラム (使用されていたカラム)

カラム	
1. Aquatic	2. BPX5
3. BPX50	4. BPX-DXN
5. BPX-DXNI	6. BPX-DXNI
7. CP-S118	8. CP-S1188
9. DB1	10. DB5(MS)
11. DB17 (MS, HT)	12. ENV5 (MS)
13. ENV17 (MS)	14. HP1
15. HP5 (MS)	16. HT8(PCB)
17. InertCap1 (MS)	18. InertCap5 (MS)
19. InertCap25 (MS)	20. PTE5
21. RH12 (MS)	22. Rtx5 (MS)
23. Rtx50 (MS)	24. Rtx624 (MS)
25. Rtx2330	26. SPB1
27. SP2331	28. TC5
29. その他	

3,3',4,4'-TeCB (#77) 分析での使用カラムと分析結果

カラム	回答数	外れ値棄却後			
		回答数	平均値 ng/g	室間精度	
				S.D. ng/g	CV%
4. BPX-DXN	16	15	0.0336	0.00227	6.8
10. DB5(MS)	14	14	0.0330	0.00306	9.3
11. DB17 (MS, HT)	2	2	0.0320	-	-
15. HP5 (MS)	1	1	0.0320	-	-
16. HT8(PCB)	57	54	0.0332	0.00340	10.3
21. RH12 (MS)	27	26	0.0337	0.00322	9.5
29. その他	5	5	0.0344	0.00385	11.2

(注) 水準間に偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間にみられない

(両側危険率5%)

(4) クリーンアブスパイクの添加箇所での結果の違いについて

質問 クリーンアブスパイクの添加箇所での結果の違いはどうでしたか。

回答 解析した結果については、調査結果報告書（資料編）の112ページに表として記載しています。解析内容はTEQに関するものであり、その結果の概要は以下のとおりです。

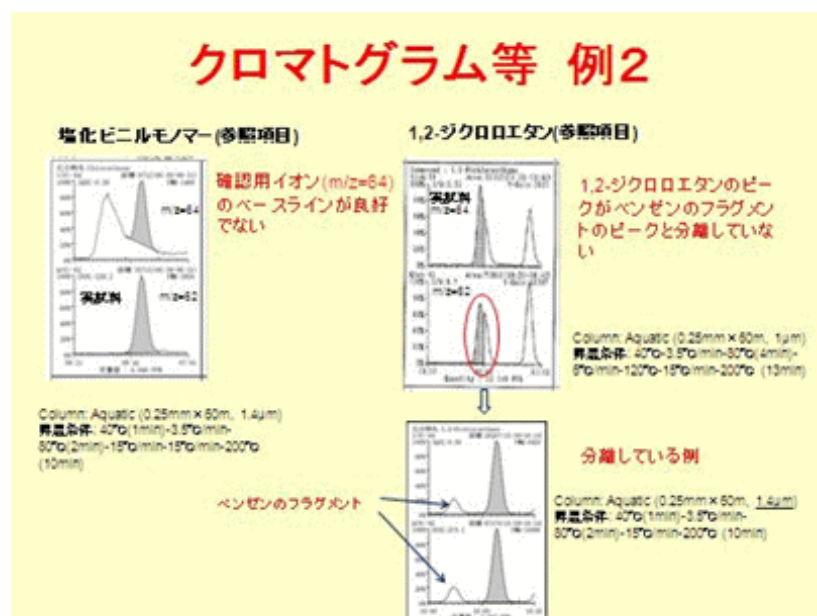
すべての回答ともクリーンアップスパイクを添加していました。添加箇所については、抽出前に添加（試料に添加）が94回答、抽出後に添加（抽出液に添加）が27回答であり、抽出前に添加が多かったです。添加箇所と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも明らかな傾向がみられていません。

クリーンアップスパイクの回収率については、抽出前の添加では大部分の回答は回収率70～100%、抽出後の添加では大部分の回答は回収率80～100%であり、抽出後の添加の方が回収率の良い傾向でした。全体的には70%未満は少なく、また110%以上も少なかったです。なお、PCDDs及びPCDFs、DL-PCBとも、クリーンアップスパイクの回収率と分析結果の関係には一定の傾向はみられていません。

クリーンアップスパイクに関する解析（ダイオキシン類）：公定法による抽出

スパイクの添加箇所 平均的な回収率 (%)	TEQ (PCDDs+PCDFs)				TEQ (DL-PCB)			
	回答数	平均値 (ng/g)	室間精度		回答数	平均値 (ng/g)	室間精度	
			S. D. (ng/g)	CV %			S. D. (ng/g)	CV %
1. 抽出前に添加（試料に添加）								
1-1. 70未満	1	0.370	-	-	7	0.00103	0.000160	15.4
1-2. 70以上80未満	18	0.325	0.0210	6.5	14	0.00108	0.000110	10.2
1-3. 80以上90未満	36	0.329	0.0204	6.2	28	0.00104	0.000128	12.2
1-4. 90以上100未満	33	0.323	0.0223	6.9	36	0.00105	0.000135	12.8
1-5. 100以上110未満	4	0.332	0.0297	9.0	6	0.00107	0.000133	12.4
1-6. 110以上	0	-	-	-	0	-	-	-
1 全体	93	0.336	0.0217	6.7	91	0.00105	0.000129	12.2
2. 抽出後に添加（抽出液に添加）								
2-1. 70未満	0	-	-	-	0	-	-	-
2-2. 70以上80未満	2	0.335	-	-	2	0.00102	-	-
2-3. 80以上90未満	7	0.328	0.0112	3.4	14	0.00110	0.000141	12.9
2-4. 90以上100未満	16	0.316	0.0283	9.0	6	0.00105	0.0000866	8.2
2-5. 100以上110未満	3	0.290	0.0265	9.1	5	0.000974	0.000123	12.6
2-6. 110以上	0	-	-	-	0	-	-	-
2 全体	27	0.318	0.0247	7.8	26	0.00105	0.000134	12.7
3. その他の添加	2	0.305	-	-	2	0.00101	-	-

1,2-ジクロロエタンのピークがベンゼンのフラグメントと分離していない例（例2）を示されていましたが、このような例はどの程度ありましたか。また、1,2-ジクロロエタンの他にも分離していない例があれば、教えてほしい。



回答 1,2-ジクロロエタンは参照項目の物質であったため、残念ながら分析結果を提出された機関のうちの数機関しかクロマトグラムを添付していなかったので正確な数は不明です。しかし、例2に示したカラムと同一のものを使用していた機関は31あり、これらの機関はベンゼンのフラグメントと完全分離はしていなかったと考えられます。ただし、添付されたクロマトグラムを見ると、例2のようにピークを分割しており、他の妨害ピークが重なるということは理解されていたものと考えています。

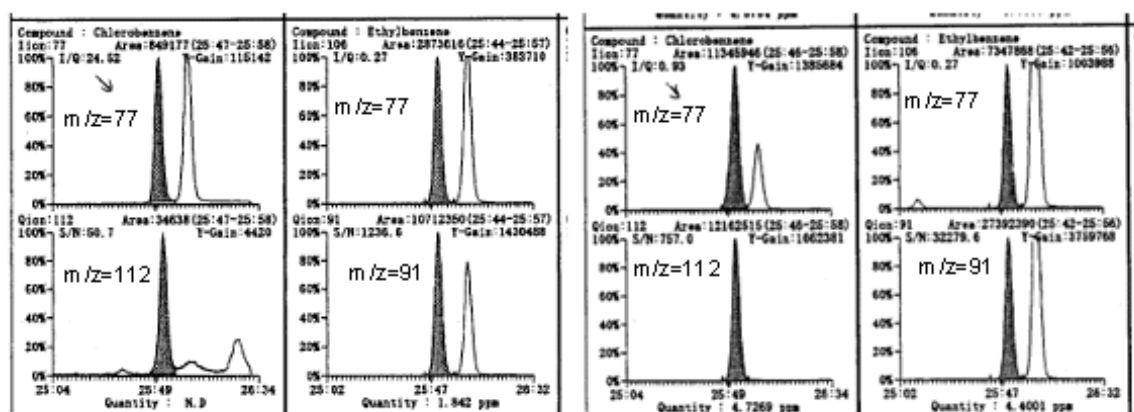
他の物質の例としては、スチレンの定量イオンに用いられる $m/z=104$ のピークに、*o*-キシレン由来のピークが重なることがあります。Rtx-624カラム(60m x 0.25mm, 1 μ m)などを使用した場合、分離できずに重なります。

(2) ピークの同定間違いについて

質問 トリメチルベンゼン類では、ピークの同定を間違えて定量していた例がありました。他の項目ではなかったですか。

回答 間違えて定量していた例とは言い難いのですが、Aquatic カラムで測定した場合に参照項目であるクロロベンゼンとエチルベンゼンは保持時間がほぼ同一であり(エチルベンゼンが若干早い)、両者共に確認イオンの質量数が 77 であるので、今回の模擬大気試料のようにエチルベンゼンのフラグメントイオンのピークが添加していないクロロベンゼンの保持時間

付近に出現するということがありました(下図参照)。この場合、クロロベンゼンの定量用イオン($m/z=112$)と確認用イオン($m/z=77$)のピーク強度比は標準試料のピーク強度比と異なるので、ピーク強度比を確認することでクロロベンゼンのピークなのかエチルベンゼンのフラグメントイオンによる妨害なのかを識別することができます。



模擬大気試料

(左)クロロベンゼン、(右)エチルベンゼン

標準試料

(左)クロロベンゼン、(右)エチルベンゼン

5. その他

(1) 分析結果が平均から外れた場合の対処について

質問

標準的な結果からの乖離が生じた場合、一般的にはどのように対処していくべきでしょうか。あるいは、どのように対処しているのでしょうか。

回答

本調査では、外れ値に対する書類（分析条件、クロマトグラム等）の精査と共にアンケート調査を行っています。アンケート調査時には、外れ値の原因を究明する参考として、「外れ値等の原因究明（手順例）」（<http://www.seidokanri.go.jp/outline/research2.html>）を示しています。この例は、試料、項目により異なることはありますが、これまでにあった例に基づき作成しています。

原因究明としては、単純な間違い（記載間違い、計算間違い）がないかの確認、分析手法上の問題がないかの確認に分けられ、分析手法上の問題には各種の内容（採用した分析方法、使用機器、汚染、標準液・検量線、共存物質等）があります。

原因がわかれば、それに対する対処方法を行うこととなります。対処方法（対処予定又は対処している方法）は、その原因により異なりますが、大きく次の内容となります。

- ・間違い等がないように内部での確認（複数人での確認等）を行う
- ・不適切な操作等がないように、該当操作時等には注意する
- ・他の方法（前処理、分析方法等）による確認を行う
- ・SOPを改訂し、今後では適切な操作となるようにする

外れ値等の原因究明（手順例）

1. 外れ値等の内容の確認

2. 単純な間違いがないかの確認

（1）記載間違い（転記間違い）の確認

例1：分析結果の記載を間違っていないか。

2：指示値の記載等を間違っていないか。

（2）計算間違いの確認

例1：単位が間違っていないか。

2：計算が間違っていないか。

- ・計算結果に桁数の間違いはないか
- ・掛け算と割り算の間違い、足し算と引き算の間違いはないか
- ・試料量、定容量、希釈倍率、濃縮倍率等が間違っていないか。
- ・間違った検量線を使用して計算していないか。
- ・指定された濃度表示となっているか。

3. 分析手法上の問題がないかの確認

（1）分析方法が不適当でないかの確認

例1：感度の良くない方法を選択し、「不検出」となっていないか。

2：分析対象の損失のある操作（抽出、クレンジング等）を行っていないか。

3：適切でない分析装置を使用していないか。

（2）分析機器の調整不足でないかの確認

例1：機器の安定性の良くない状態で測定していないか。

2：通常之感度程度となっていない状態で測定していないか。

3：感度の変動の大きい状態で測定していないか。

（3）汚染があり（空試験値が大きい）、分析結果に影響していないかの確認

ロックスに乱れがあり、分析結果に影響していないかの確認

例1：適切な器具の使用、器具の洗浄は十分であったか。

2：適切な試薬を使用していたか。

（4）標準液の濃度に間違いはないかの確認

例1：検量線用の標準液の調製方法から濃度の計算に間違いはないか。

2：内標準液の調製方法から濃度の計算に間違いはないか。

3：内標準物質（スパイク）の添加量は正しいか。

（5）同定（ファート（クマトグラム）等の読み）間違いはないかの確認

例1：間違った波長のピークを読んでいないか。

2：間違ったピークを読んでいないか（ピークのアイデンティティ間違いでないか）。

3：ピークの順番を間違えて読んでいないか。

（6）感度不足のため、分析結果に影響していないかの確認

ピークが小さすぎるため、分析結果に影響していないかの確認

例 1 : 希釈しすぎて感度不足となっていないか。

(7) 共存物質の影響はないかの確認

分離の良くないピークを読み、分析結果に影響していないかの確認

例 1 : 前処理が不十分でないか。

2 : クリーアップが不適切でなかったか。

3 : 分析条件 (カラムの種類等) が不適切でなかったか。

(8) 不適切な検量線となっていないかの確認

例 1 : 検量線の範囲内での定量となっているか。

2 : 検量線の直線性は適切となっているか。

3 : 検量線の点数は範囲内で適切となっているか。

(9) その他