

**平成15年度環境測定分析
統一精度管理調査
結果の概要**

調査対象

基本精度管理調査

- ・模擬排ガス吸収液試料(SO_x分析用)・・・共通試料1 - 1
SO_x
- ・模擬排ガス吸収液試料(NO_x分析用)・・・共通試料1 - 2
NO_x

調査対象

高等精度管理調査

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)・・・**共通試料2**
揮発性有機化合物:ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン
- ・底質試料(内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用)・・・**共通試料3**
フタル酸ジエチルヘキシル
- ・土壌試料1(重金属類分析用)・・・**共通試料4 - 1**
鉛

調査対象

- ・ 土壌試料2 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用) …… 共通試料4-2
 - ダイオキシン類及びコプラナーPCB
 - ダイオキシン類異性体: 2,3,7,8-位塩素置換異性体 (17異性体)
 - PCDD7項目、PCDF10項目
 - ダイオキシン類同族体: 四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和
 - コプラナーPCB異性体
 - ノンオルト4項目、モノオルト8項目
 - TEQ (毒性当量): 異性体の分析結果にTEF (毒性等価係数) を乗じて算出
 - TEFはWHO/IPCS (1997) による
- ・ 土壌試料3 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用) …… 共通試料4-3
 - 項目は、土壌試料2と同様

追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査
分析方法の限定等を行って調査する

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)
揮発性有機化合物
：ベンゼン、トリクロロエチレン、
テトラクロロエチレン、ジクロロメタン

基本精度管理調査
高等精度管理調査

試料

共通試料（模擬試料）の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料中の濃度等
共通試料1-1	模擬排ガス吸収液試料1	SO _x : Na ₂ SO ₄	77mg-SO ₄ /l	SO ₂ としては51.4mg/l
		(KNO ₃) (NaNO ₂) (NaCl) (H ₂ O ₂)	10mg-N/l 2mg-N/l 50mg-Cl/l (1+25)	
共通試料1-2 *	模擬排ガス吸収液試料2	NO _x : KNO ₃ NaNO ₂	2.2mg-N/l 0.8mg-N/l	NO ₂ としては0.985mg/l * Nとしては0.30mgN/l * (共通試料中では、NO ₂ としては9.85mg/l、Nとしては3.0mg/l)
		(NaCl) (H ₂ SO ₄)	14mg-Cl/l 0.01mol/l	
共通試料2	模擬大気試料	揮発性有機化合物 ベンゼン	0.308 ppb	1.00 μg/m ³ に相当
		トリクロロエチレン	0.220 ppb	1.20 μg/m ³ に相当
		テトラクロロエチレン	0.272 ppb	1.88 μg/m ³ に相当
		ジクロロメタン	0.435 ppb	1.54 μg/m ³ に相当
		(塩化ビニル)	0.201 ppb	0.523 μg/m ³ に相当
		(1,3-ブタジエン)	0.203 ppb	0.457 μg/m ³ に相当
		(アクリロニトリル)	0.201 ppb	0.444 μg/m ³ に相当
		(クロホルム)	0.200 ppb	0.993 μg/m ³ に相当
		(1,2-ジクロロエタン)	0.203 ppb	0.836 μg/m ³ に相当
		(酸素) **	21 %	
		(窒素) **		

注1) * : 共通試料1-2については、分析試料は参加機関が共通試料を水で10倍希釈して調製する。

注2) **: 共通試料2については、酸素と窒素を用いた人工空気ベースのガスである。

試料

高等精度管理調査

- ・底質試料(内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用)

海域から採取した底質より調製
(100メッシュのふるいの通過部分)

試料中の水分： 4.2%

強熱減量：15.0%

試料

高等精度管理調査

土壤試料1 (重金属類分析用)

鉛

採取した土壤より調製

(100メッシュのふるいの通過部分)

試料中の水分: 9.4%

強熱減量: 21.2%

試料

高等精度管理調査(つづき)

- ・ 土壌試料2 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)
- ・ 土壌試料3 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)

採取した土壌より調製

(100メッシュのふるいの通過部分)

A～Dの4種類を用意し、参加機関へはランダムに2種類を配布

試料中の水分及び強熱減量

試料	水分(%)	強熱減量(%)
試料A	7.4	24.2
試料B	7.6	23.7
試料C	7.8	22.7
試料D	7.6	22.5

測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

基本精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関する調査
測定回数3回(同量の試料を3個採り併行測定)

高等精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が確立されていない(または規定されて間もない)または高度な分析技術を要する等測定項目に関する調査
原則として測定回数1回(2回以上の測定を行った場合には平均値。3回以上の測定を行った場合には標準偏差(室内測定精度)も併記)

結果として参加機関数は、基本精度管理調査 > 高等精度管理調査

分析結果の回答方法

ホームページに記入して作成

ホームページに記入が難しい場合
記入用紙に記入して作成

参加機関数と回答機関数

調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	53	53	100.0
	市	45	44	97.8
民間機関		395	387 (388)	98.0 (98.2)
合計		493	484 (485)	98.2 (98.4)

(注) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。

ただし、()内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。

参加機関数と回答機関数

試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1-1 (排ガス吸収液試料)		共通試料1-2		共通試料2 (大気試料)		共通試料3 (底質試料)	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	24	23 (8)	24	20 (8)	35	34 (1)	16	14 (1)
	市	18	15 (5)	18	15 (5)	15	15 (3)	12	8 (3)
民間機関		279	261 (52)	279	254 (53)	73	62 (11)	116	66 (13)
合計		321	299 (65)	321	289 (66)	123	111 (15)	144	88 (17)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

参加機関数と回答機関数

試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料4-1 (土壌試料:鉛)		共通試料4-2 (土壌試料:ダ イオキシソ類及びコ ーラ-PCB)		共通試料4-3		備考
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	
公的機関	都道府県	4 4	4 3 (8)	2 5	2 5 (2)	2 5	2 5 (2)	共通試料4-2、4-3には、A～Dの4種類の土壌試料がある。種類別の回収状況(内訳)は、次の表に示す。
	市	3 7	3 6 (9)	7	7 (2)	7	7 (2)	
民間機関		3 5 1	3 3 1 (6 5)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	
合計		4 3 2	4 1 0 (8 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

参加機関数と回答機関数

試料別の調査結果の回収状況（共通試料4、5の内訳）

区分		土壌試料：ダイキソ類及びポリナ-PCB							
		試料A		試料B		試料C		試料D	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	12	12	12	12	14	14	12	12
	市	3	3	2	2	4	4	5	5
民間機関		72	72	74	74	70	70	70	70
合計		87	87	88	88	88	88	87	87

分析結果の解析方法

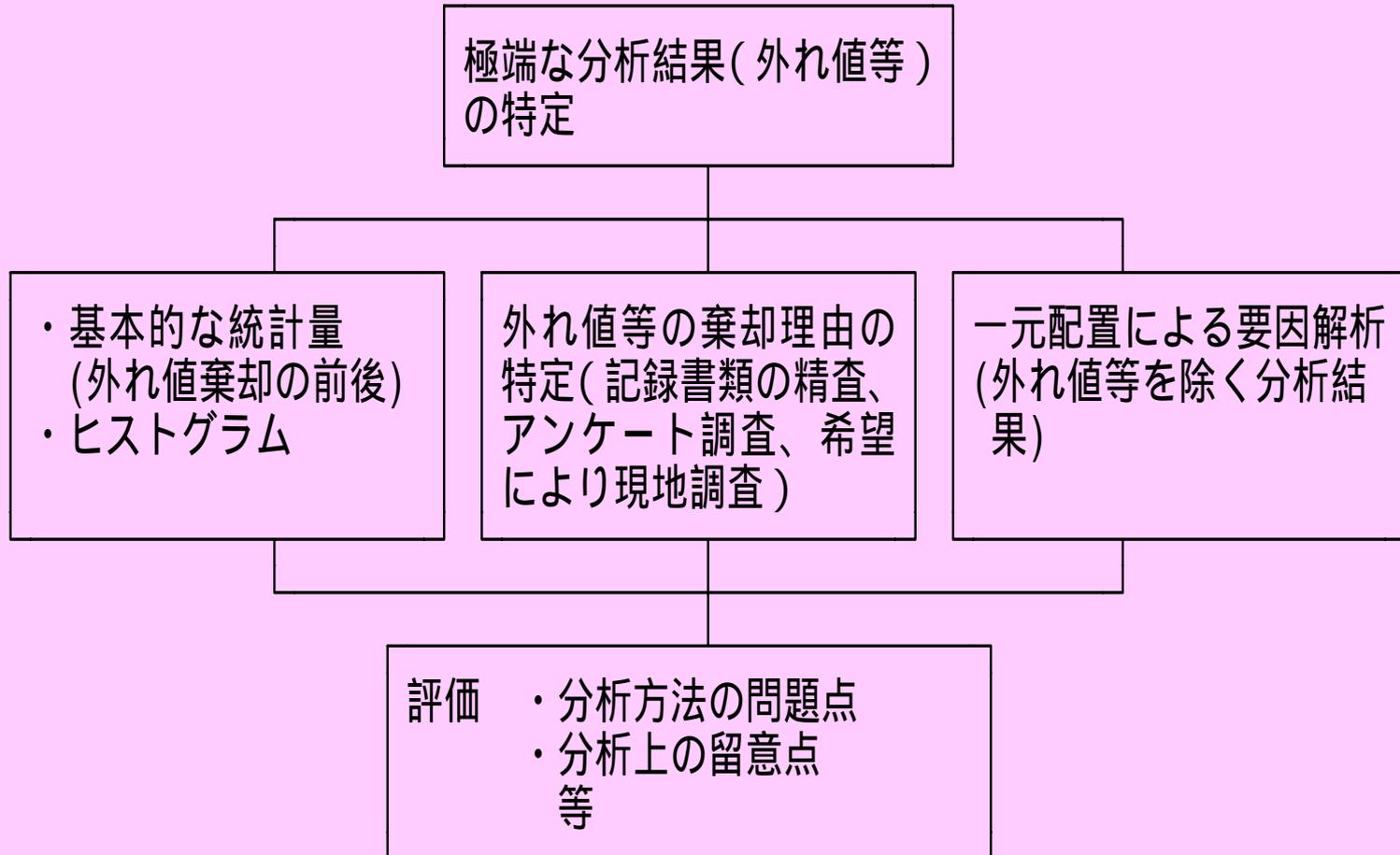
共通解析:すべての分析項目に対する解析

詳細解析(高度解析)

要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及するために高度解析

大気試料中の4項目について解析

分析結果の解析方法：共通解析



分析結果の解析方法：共通解析

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査

クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答数

報告書	分析項目	回答数
[1]排ガス吸収液試料	SO _x	55
[2]排ガス吸収液試料	NO _x	59
[3]大気試料	揮発性有機化合物	16
[4]底質試料	フタル酸ジ ^シ エチルヘキシル	7
[5]土壌試料	鉛	63
[6]土壌試料	ダイオキシン類及びコ ^ラ ナ-PCB	10
[7]土壌試料	ダイオキシン類及びコ ^ラ ナ-PCB	10

分析結果の解析方法：共通解析

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析
アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数	回収数(回収率)
排ガス吸 収液試料	SO _x	14	10
	NO _x	51	33
	計	65	43 (66.2)
大気試料	ベンゼン	1	0
	トリクロロエチレン	0	0
	テトラクロロエチレン	0	0
	ジクロロメタン	1	0
	計	2	0 (0.0)
底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	7	6 (85.7)
土壌試料	鉛	19	11 (57.9)
土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	67	50 (74.6)

分析結果の解析方法：共通解析

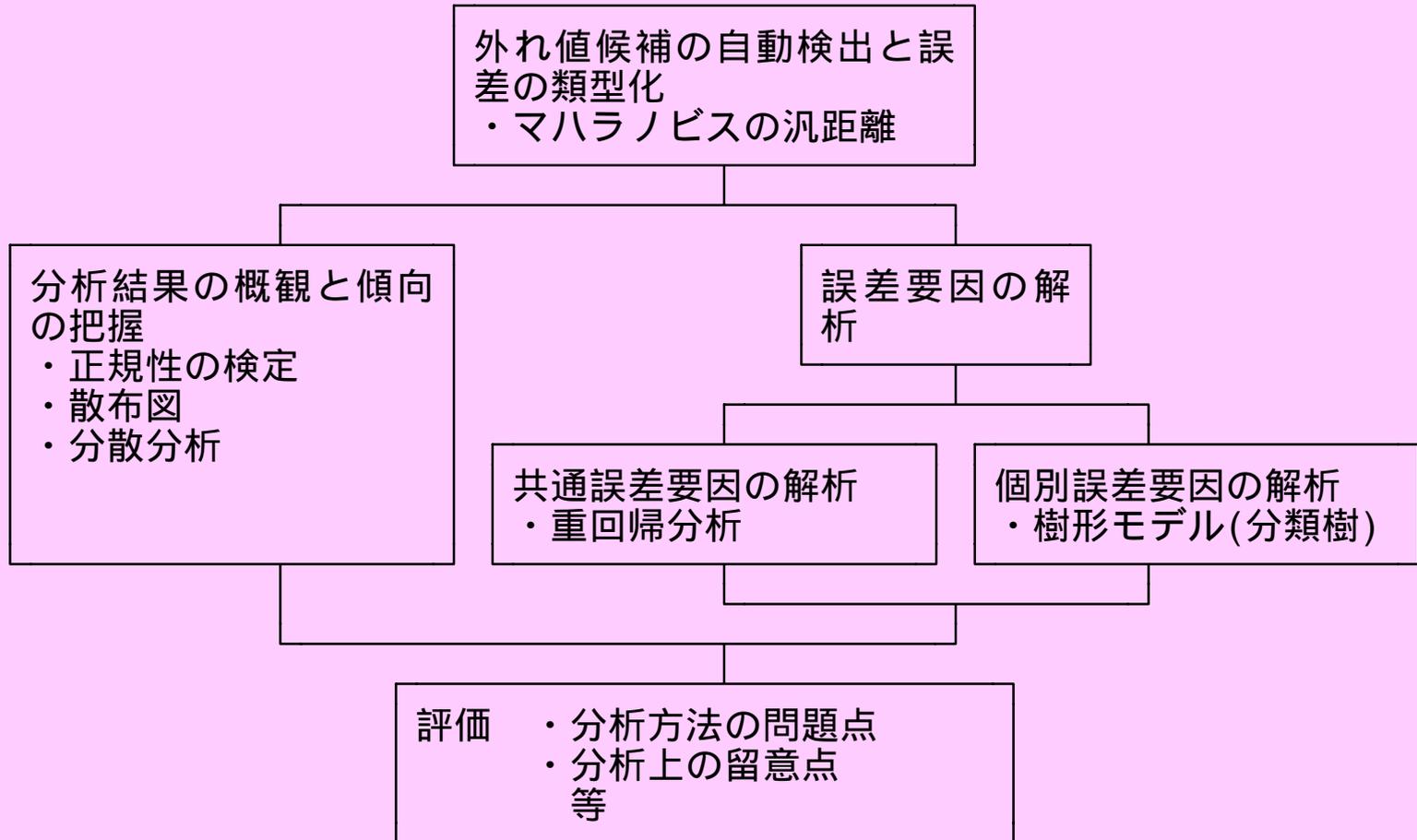
(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

アンケート調査により原因不明であり、希望により現地調査

聞き取り及び施設等の観察

希望機関なし

分析結果の解析方法: 詳細解析 (高度解析)



解析結果の評価等

共通解析の結果

- (1) 極端な分析結果(外れ値等)
- (2) 基本的な統計量の算出
- (3) ヒストグラムの作成
- (4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析(記録書類の精査、アンケート調査、現地調査)
- (5) 要因別の解析・評価結果の概要

詳細解析(高度解析)の結果

- (1) 外れ値候補の自動検出と誤差の類型化
- (2) 分析結果の概観と傾向の把握
- (3) 誤差要因の解析

解析結果の要約、評価

本編第2章(調査結果の概要)に項目別に記載

詳細な解析結果

資料編第1部(調査結果)に項目別に記載

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（排ガス吸収液試料）
（室間精度等）

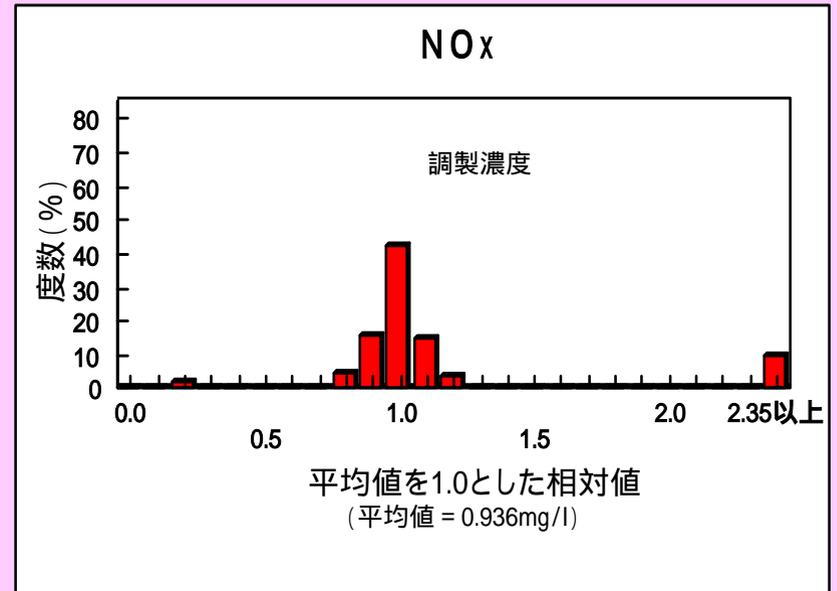
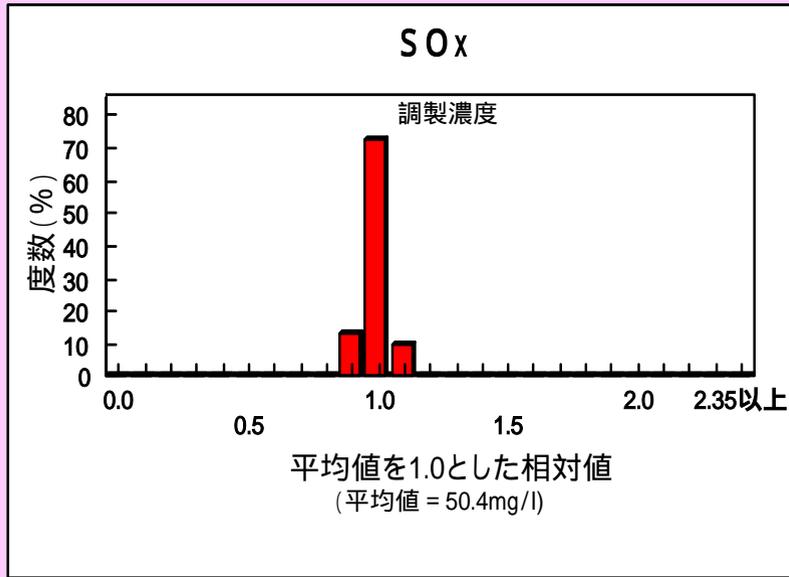
分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/l)	室間精度		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %			
S O x	前後	298	60.2	149	246.9	5.28	2610	51.4
		284	50.4	2.38	4.7	43.7	57.7	
N O x	前後	286	5.97	56.2	940.6	0.0990	931	0.985
		238	0.936	0.0857	9.2	0.668	1.23	

（室内精度）

分析項目	棄却 *	室内 測定 回数 n	回答 数	室内併行測定精度		室内併行測定精度		CV %
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
S O x	後	3	284	0.685	1.4	0	8.5	0.5
N O x	後	3	238	0.0274	2.9	0	14.0	1.2

注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n 3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

ヒストグラム



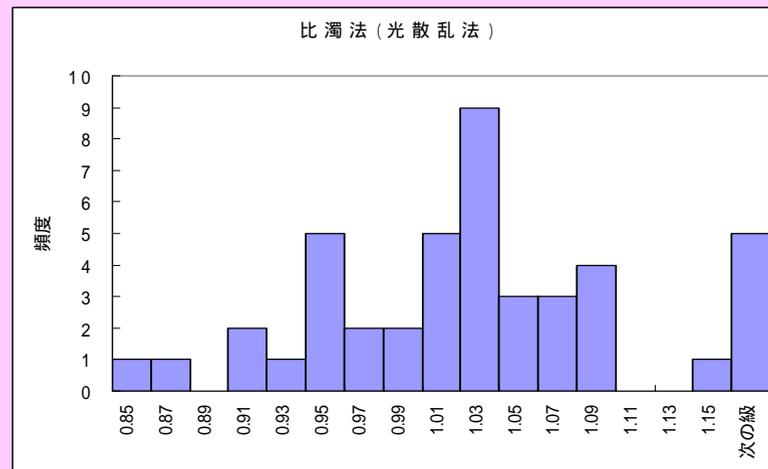
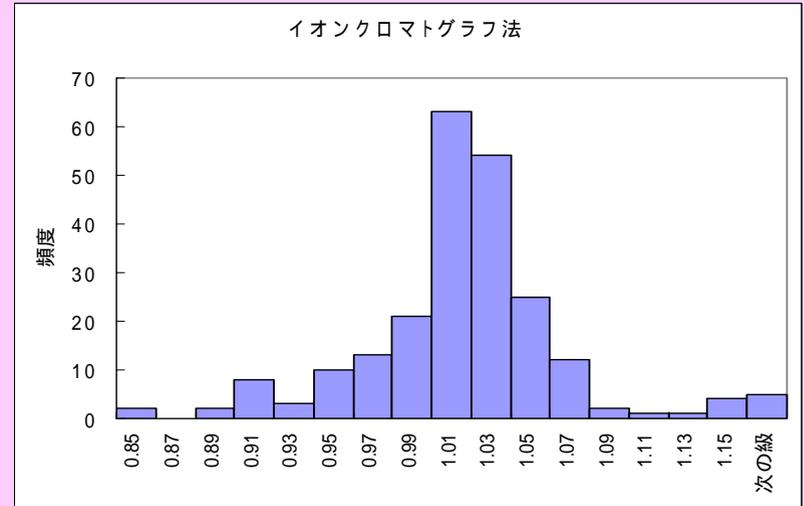
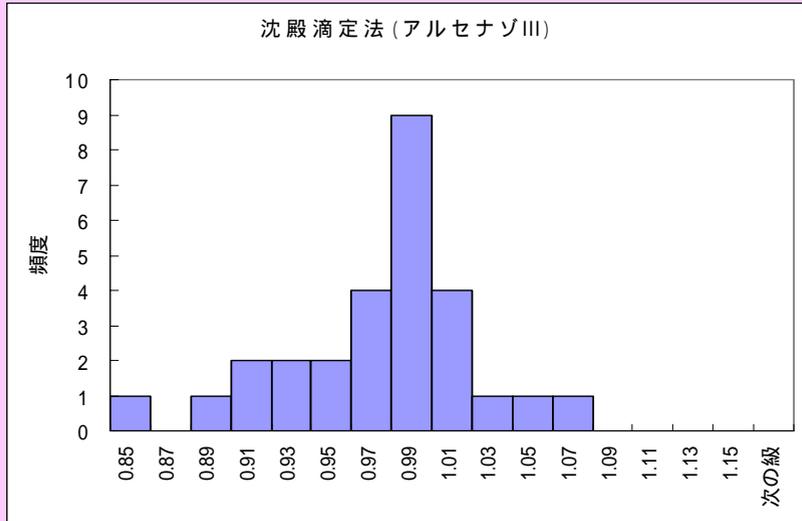
分析方法別の解析 (S O x)

外れ値等を棄却後の解析

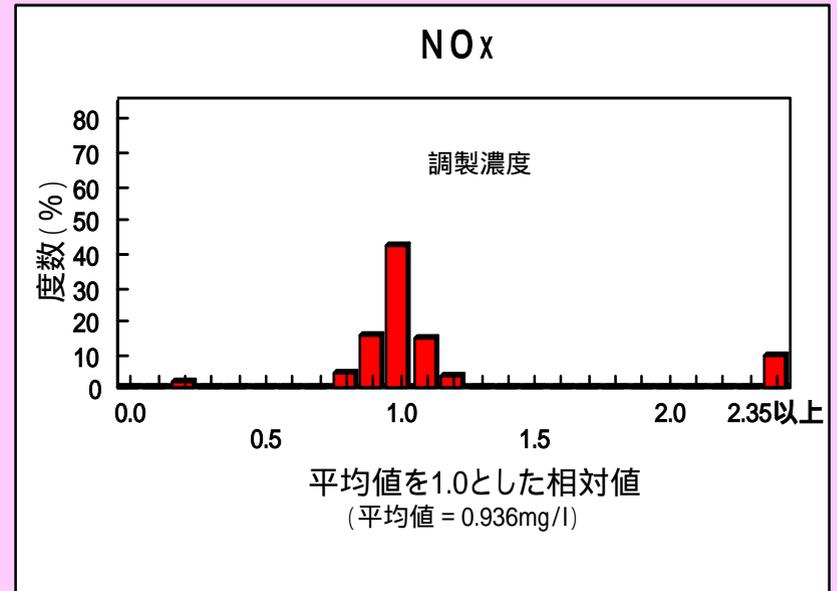
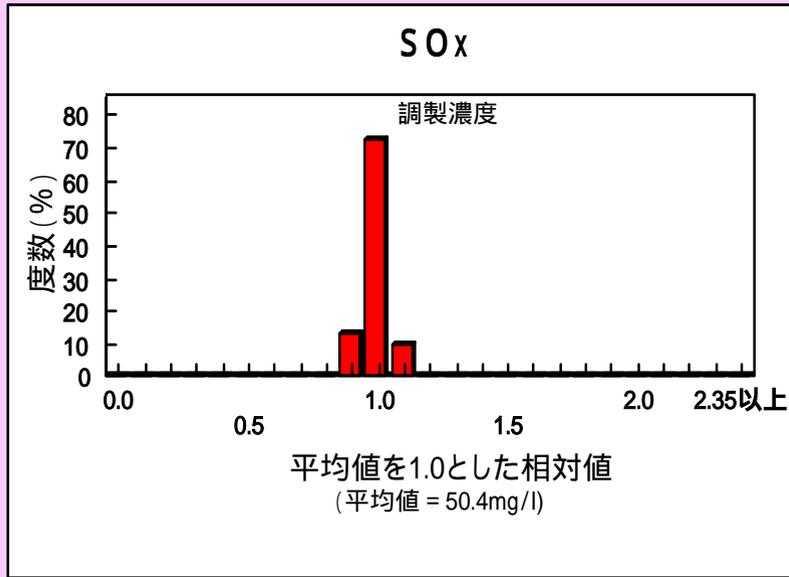
分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. 沈殿滴定法 (アルセナゾ 法)	27	48.8	2.14	4.4
2. イオンクロマトグラフ法	219	50.6	2.21	4.4
3. 沈殿滴定法 (トリン法)	0	-	-	-
4. 中和滴定法	0	-	-	-
5. 比濁法 (光散乱法)	38	50.6	3.04	6.0
6. その他	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差): 1と2、1と5
精度の違い : 2と5

分析方法別のヒストグラム (SOx)



ヒストグラム



分析方法別の解析 (NOx)

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	空間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
1. Zn-NEDA法	29	0.959	0.0933	9.7
2. イオンクロマトグラフ法	168	0.934	0.0718	7.7
3. PDS法	41	0.926	0.124	13.4
4. その他 - NEDA吸光光度法	0	-	-	-

注) 精度の違い: 2と3

室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（大気試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %			
ベンゼン	前	109	1.04	0.218	21.0	0.602	2.45	1.00
	後	108	1.02	0.171	16.7	0.602	1.50	
トリクロロエチレン	前	109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	1.20
	後	109	1.13	0.196	17.4	0.628	1.73	
テトラクロロエチレン	前	110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	1.88
	後	110	1.88	0.304	16.2	1.01	2.52	
ジクロロメタン	前	107	1.57	0.312	19.8	0.881	3.24	1.54
	後	106	1.56	0.267	17.1	0.881	2.35	

注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

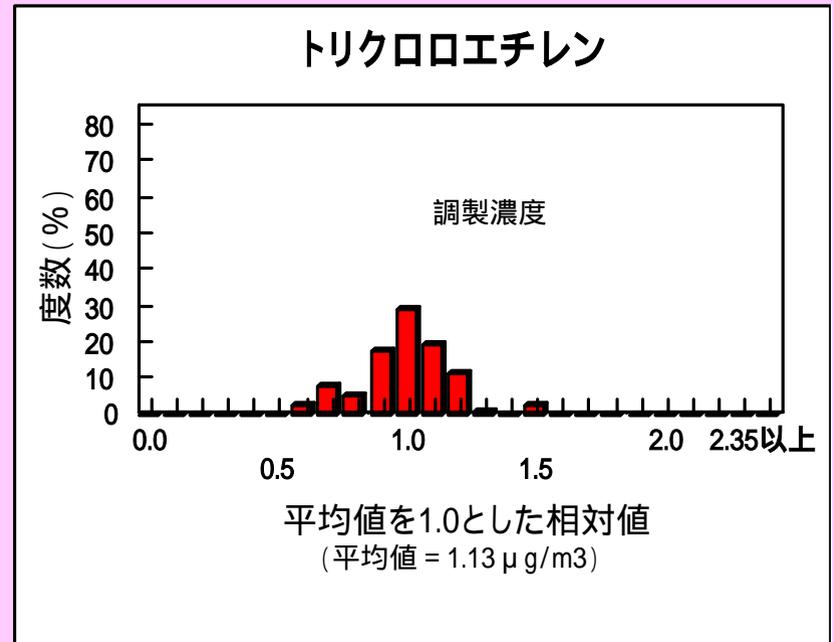
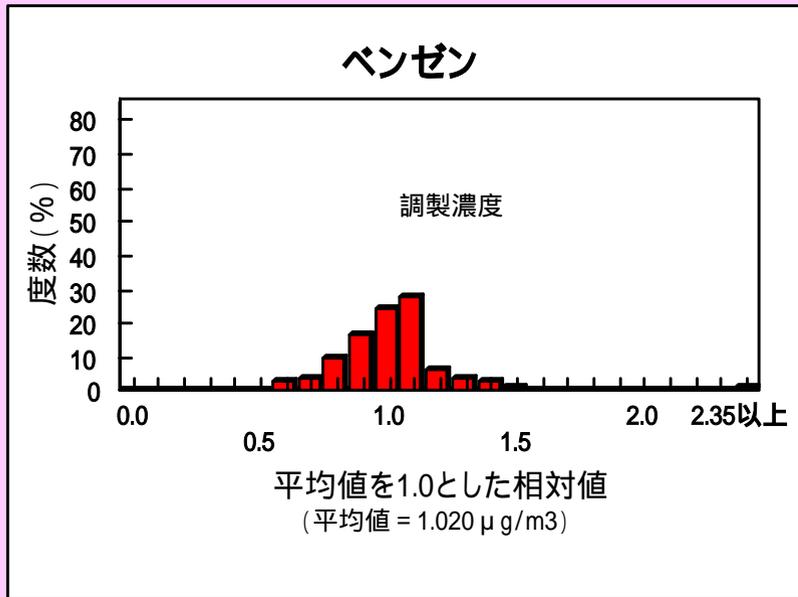
追跡調査

大気試料の比較

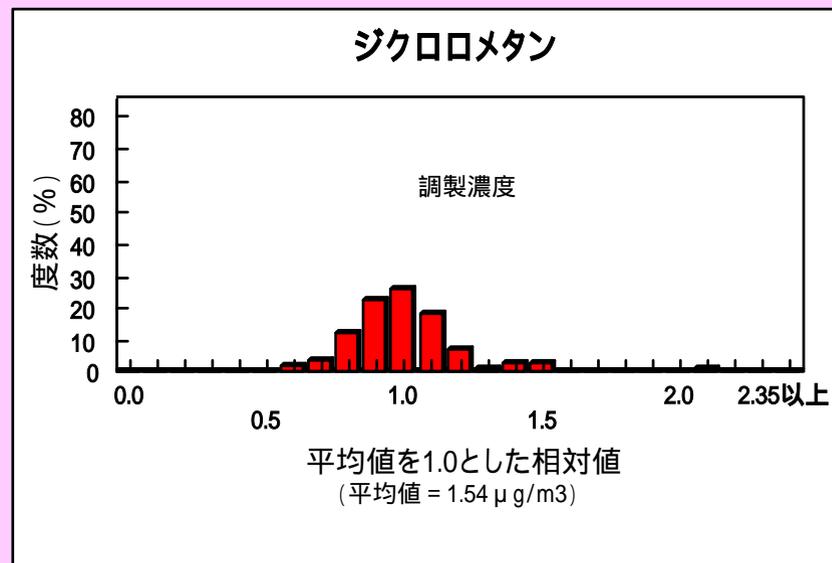
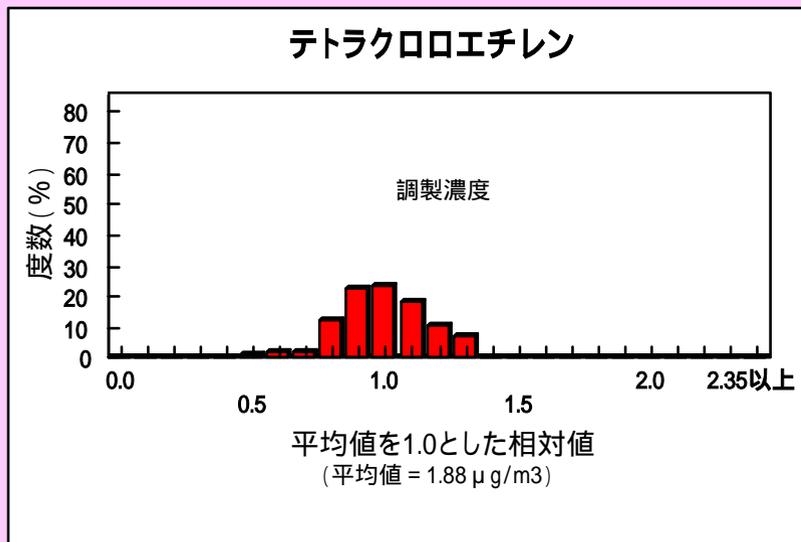
揮発性有機化合物	15年度調製濃度	14年度調製濃度	環境基準 *	目標定量下限値
ベンゼン	1.00 (μg/m ³)	44.6 (μg/m ³)	0.003(mg/m ³)	0.3 (μg/m ³)
トリクロロエチレン	1.20	130	0.2	20
テトラクロロエチレン	1.88	188	0.2	20
ジクロロメタン	1.54	67.9	0.15	2

* 環告四 1年平均値が基準値以下

ヒストグラム



ヒストグラム



分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		N D等	Grubbs	計
(ベンゼン) 1. GC / MS 2. その他	109 0	0 0	1 0	1 0
(トリクロロエチレン) 1. GC / MS 2. その他	109 0	0 0	0 0	0 0
(テトラクロロエチレン) 1. GC / MS 2. その他	110 0	0 0	0 0	0 0
(ジクロロメタン) 1. GC / MS 2. その他	107 0	0 0	1 0	1 0

要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度: 昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定回数
- ・*試料量*
- ・濃縮部の種類
- ・GC / MS装置の型式
- ・GC / MSイオン検出法
- ・*分析方法別の定量方法*
- ・標準原ガスの調製
- ・測定質量数
- ・*空試験と試料の指示値の比*
- ・試料採取容器(キャニスター)の減圧状況
- ・*室内測定精度(CV%)*
- ・分析方法
- ・試料の希釈操作(希釈倍率)
- ・パージガスの種類

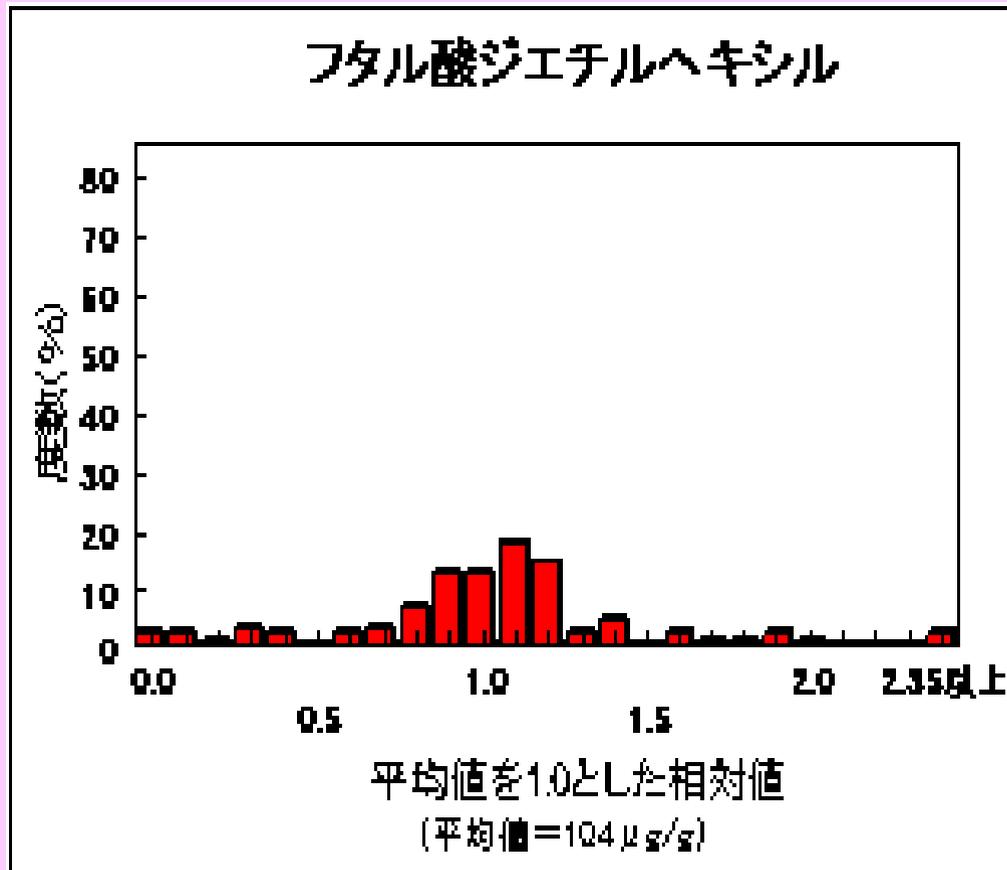
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/g}$)	最大値 ($\mu\text{g/g}$)	中央値 ($\mu\text{g/g}$)
				S.D. ($\mu\text{g/g}$)	CV %			
フタル酸ジ ¹ I	前	87	11.2	6.92	61.9	0.0624	57.3	11.0
ル ¹ ヘキシル	後	85	10.4	4.17	40.2	0.0624	21.3	10.9

注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム



分析方法別回答数

分析方法	回答数	棄却された回答数		
		ND等	Grubbs	計
1. 溶媒抽出-GC / MS	88	1	2	3
2. その他	0	0	0	0
合計	88	1	2	3

要因別の解析

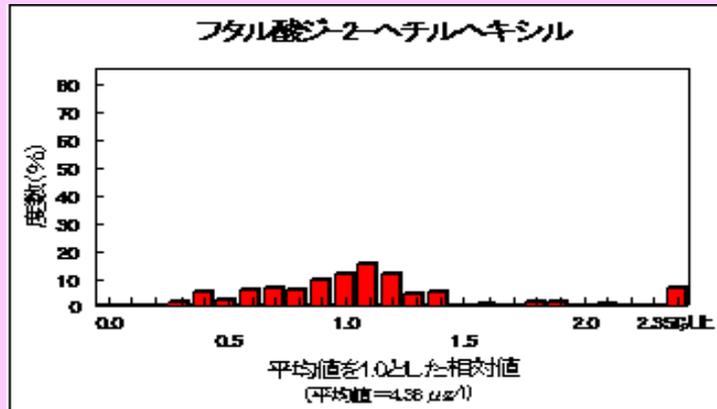
外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

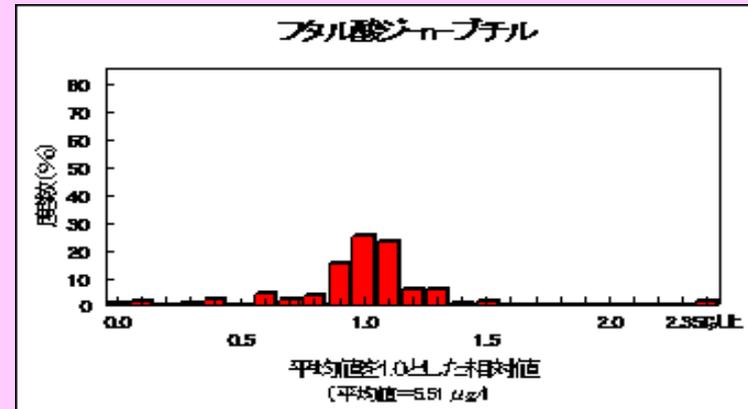
- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度：昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・*室内測定回数*
- ・*試料量*
- ・溶媒抽出の方法：抽出方法、溶媒の種類
- ・*クリーンアップの方法*
- ・*測定用試料液の調製方法*
- ・GC / MSイオン検出法
- ・*分析方法別の定量方法*
- ・測定質量数
- ・*サロゲート物質の使用*
- ・*室内測定精度 (CV%)*
- ・分析方法
- ・濃縮方法
- ・GC / MS装置の型式
- ・GC / MSへの注入量
- ・標準原液
- ・*空試験と試料の指示値の比*

過去の結果との比較

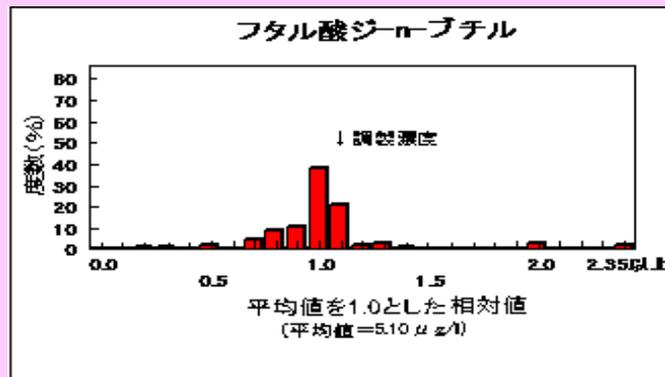
(フタル酸エステル類)



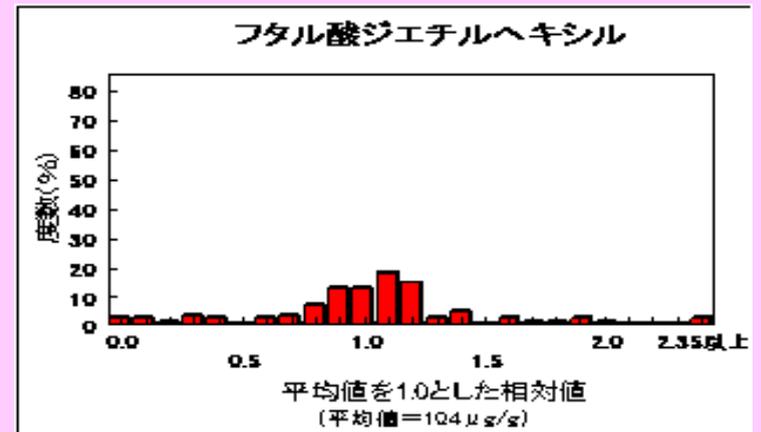
11年度水質



13年度水質



14年度水質



15年度底質

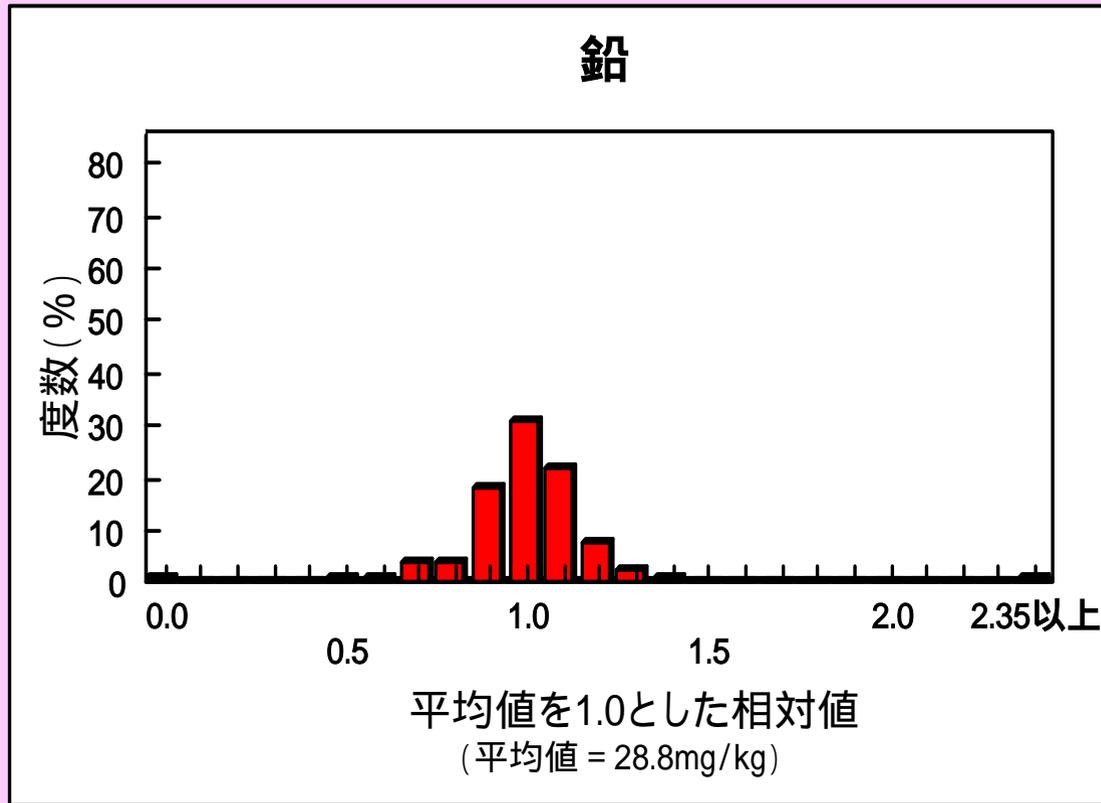
室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等（土壌試料：鉛）

分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				S.D. (mg/kg)	CV %			
鉛	前	414	30.1	23.0	76.4	0.0256	450	29.2
	後	396	28.8	4.94	17.1	10.3	45.8	29.2

注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラム



要因別の解析

外れ値等を棄却後の解析

分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度: 昨年度分析を行った試料数
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定精度 (CV%)
- ・**分析方法**
- ・**試験溶液の調製(溶出操作)方法** 溶媒量(ml) / 試料量(g)
容器の空隙率
振とう方向
- ・**溶媒抽出の実施**
- ・電気加熱原子吸光法における試料の注入方法
- ・電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの使用
- ・バックグラウンド補正
- ・**空試験と試料の指示値の比**
- ・**分析方法別の定量方法**

分析方法に関する解析

外れ値等を棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 炉-μ原子吸光法	177	29.1	4.08	14.0
2. 電気加熱原子吸光法	56	30.9	6.69	21.6
3. ICP発光分光分析法	114	27.1	5.40	19.9
4. ICP質量分析法	49	29.9	2.47	8.3
5. その他	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差): 1と3、2と3、3と4

精度の違い : 1と2、1と3、1と4、2と4、3と4

室間精度等の例 (PCDD & PCDF)

外れ値棄却前後の平均値及び精度

試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) pg/g	室間精度 C V %
土壌 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	87 83	4.03 (3.6) 3.66 (3.5)	57.6 25.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	16.0 ~ 25.9 12.9 ~ 25.9
土壌 試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	88 84	3.71 (3.2) 3.34 (3.2)	59.1 26.2
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	17.2 ~ 24.2 10.8 ~ 24.2
土壌 試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	86 81	2.80 (2.4) 2.49 (2.3)	60.5 34.4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	14.2 ~ 26.8 10.6 ~ 26.3
土壌 試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	86 76	2.31 (1.7) 1.77 (1.6)	72.5 32.2
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	14.6 ~ 29.5 13.8 ~ 29.5

室間精度等の例(PCDD & PCDF: 試料A)

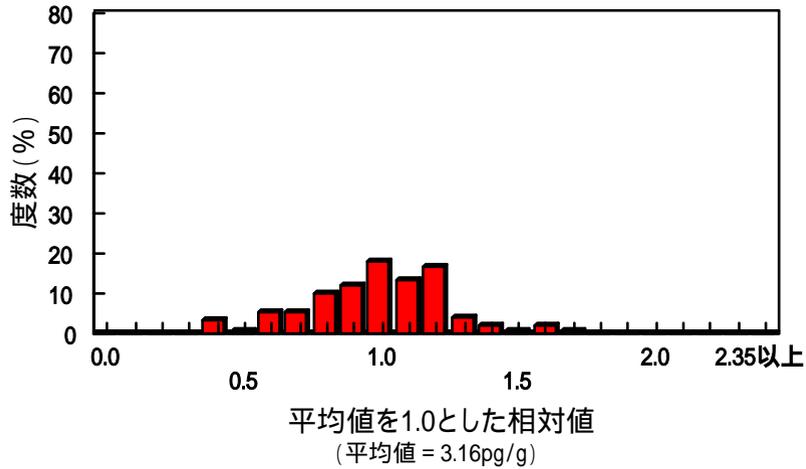
外れ値棄却前後の平均値及び精度

区分	分析項目	棄却 *	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8 -TeCDD	前後	87 87	3.16 3.16	0.818 0.818	25.9 25.9	1.2 1.2	5.5 5.5	3.2 3.2
	1,2,3,7,8 -PeCDD	前後	87 87	29.0 29.0	6.85 6.85	23.6 23.6	13 13	50 50	29 29
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前後	87 86	500 496	95.2 89.9	19.0 18.1	270 270	800 750	480 480
	OCDD	前後	87 81	7150 6770	1740 879	24.3 13.0	4200 4200	16000 9100	6800 6800
PCDF 異性体	2,3,7,8 -TeCDF	前後	87 86	17.7 17.4	3.86 3.44	21.8 19.8	7.8 7.8	30 25	17 17
	1,2,3,7,8 -PeCDF	前後	87 86	34.7 34.4	7.43 7.03	21.4 20.4	16 16	58 43	35 35
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前後	87 86	31.6 31.3	6.48 6.00	20.5 19.1	14 14	55 49	31 31
	OCDF	前後	87 84	310 309	49.5 40.0	16.0 12.9	120 210	460 410	310 310

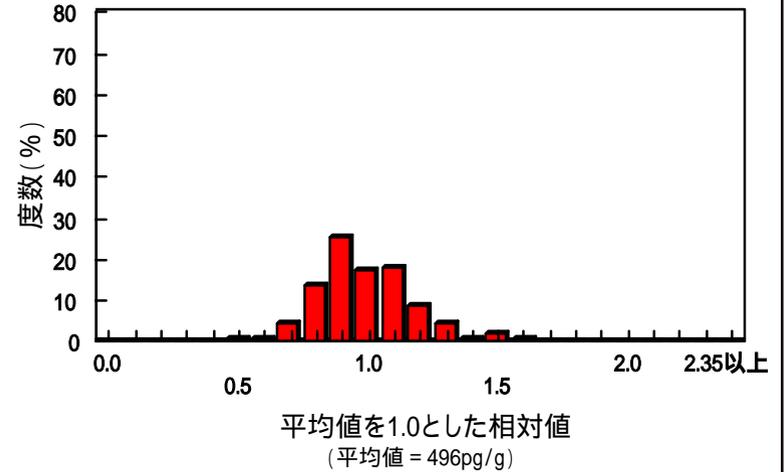
注) *: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

ヒストグラムの例 (PCDD: 試料A)

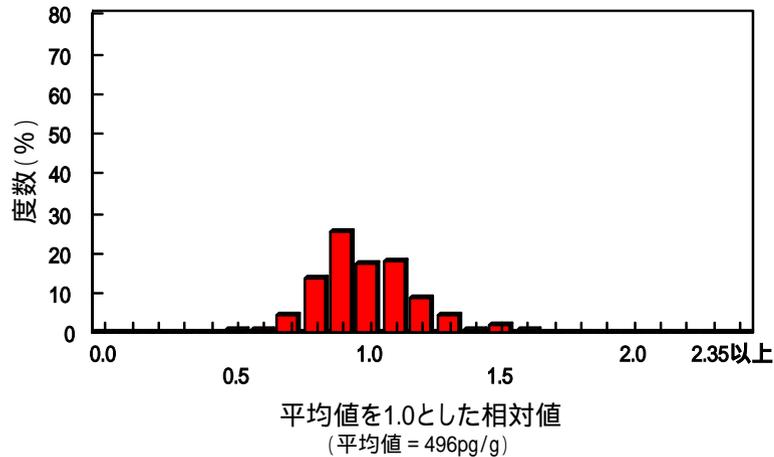
2,3,7,8-TeCDD



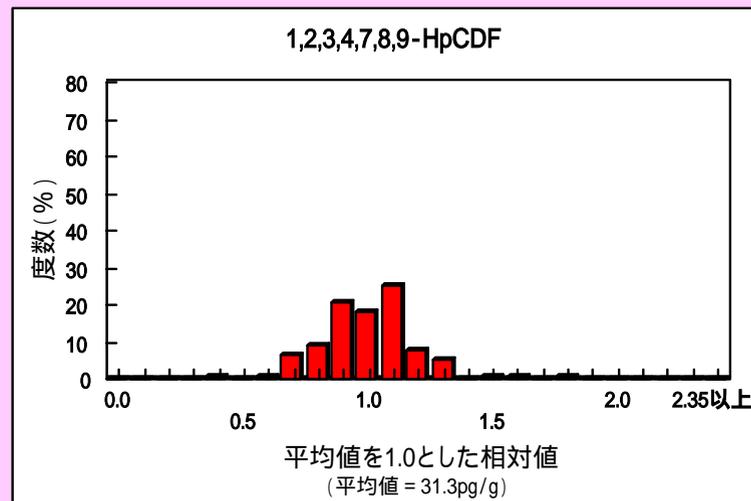
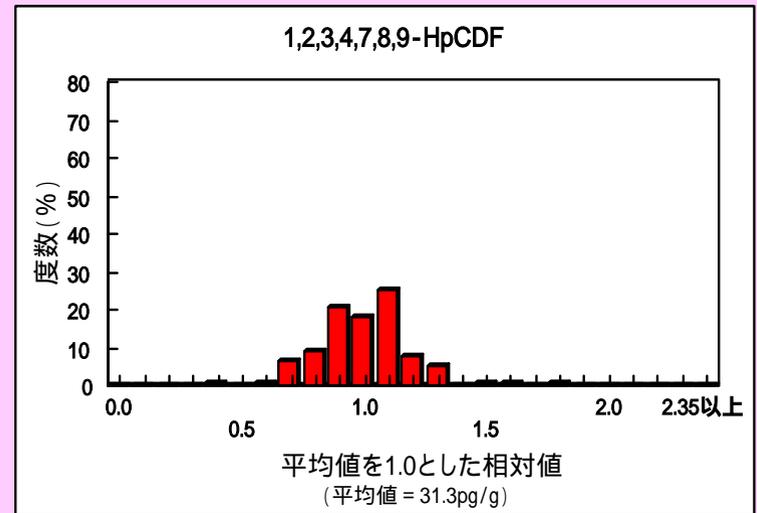
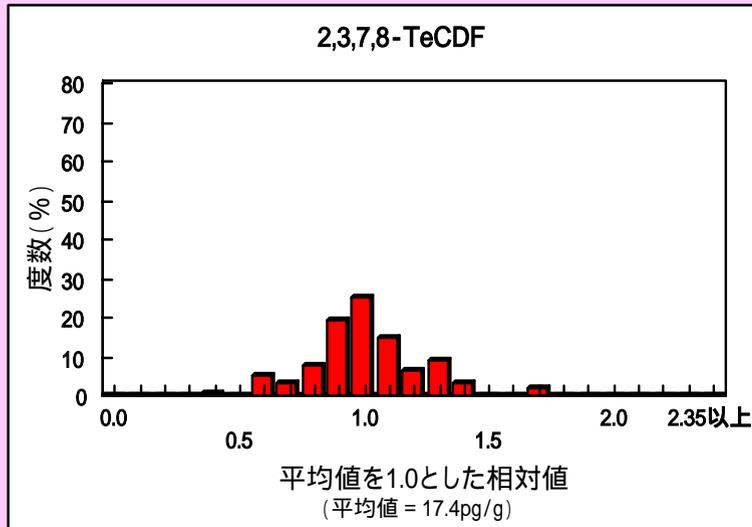
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD



1,2,3,4,6,7,8-HpCDD



ヒストグラムの例 (PCDF: 試料A)



室間精度の例 (PCDDs & PCDFs)

ダイオキシン類同族体

: 外れ値棄却前後の精度 (範囲)

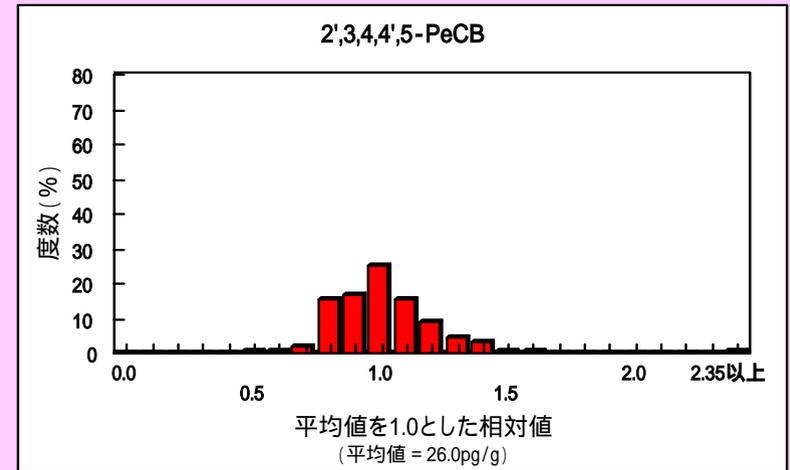
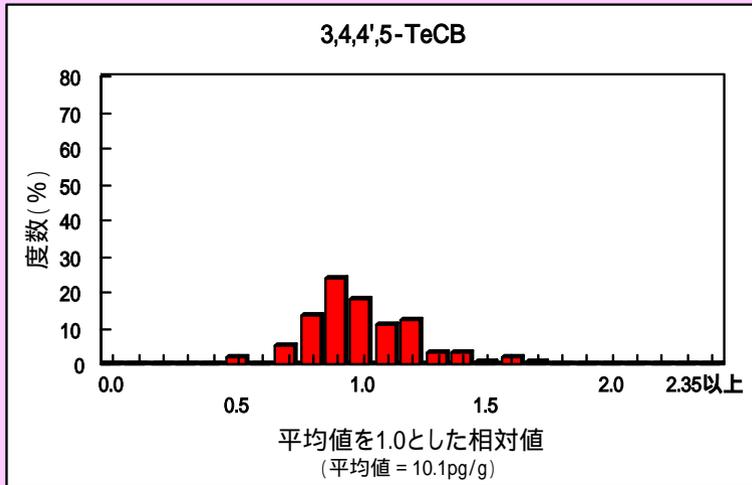
試料	棄却	室間精度 CV%
土壌 試料 A	前後	15.3 ~ 24.3 12.9 ~ 22.6
土壌 試料 B	前後	17.2 ~ 21.7 10.8 ~ 21.7
土壌 試料 C	前後	14.2 ~ 23.1 11.1 ~ 23.1
土壌 試料 D	前後	15.8 ~ 32.0 13.8 ~ 28.4

空間精度の例(コプラナーPCB)

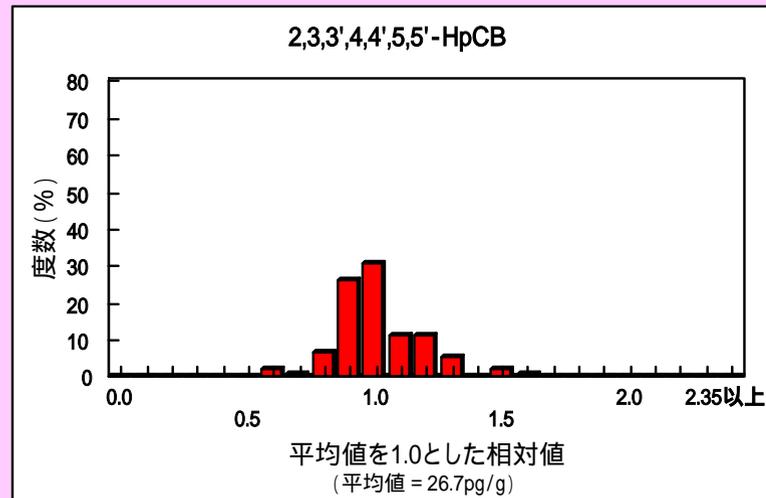
コプラナーPCB異性体
：外れ値棄却前後の精度(範囲)

試料	棄却	空間精度 CV%
土壌 試料A	前後	14.8 ~ 29.2
		10.6 ~ 22.2
土壌 試料B	前後	16.7 ~ 34.7
		12.0 ~ 21.1
土壌 試料C	前後	14.9 ~ 122.0
		13.3 ~ 23.9
土壌 試料D	前後	16.5 ~ 65.5
		13.2 ~ 23.1

ヒストグラムの例 (コプラナーPCB: 試料A)



ノンオルト体



モノオルト体

室間精度等の例 (TEQ)

外れ値棄却前後の平均値及び精度

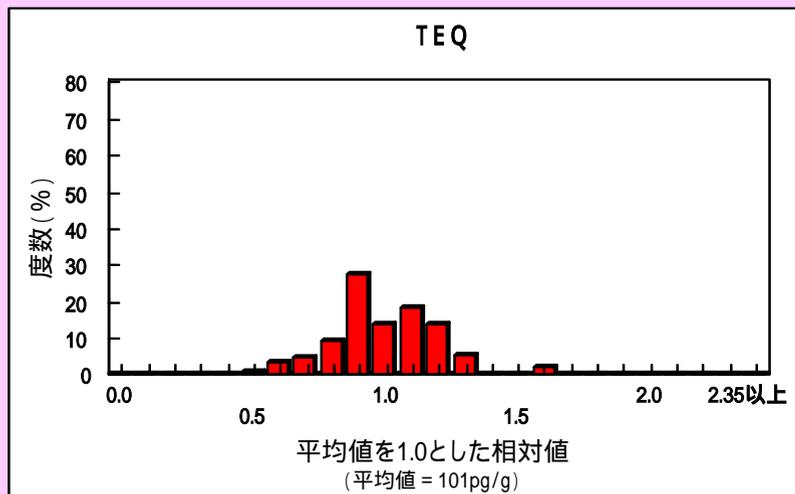
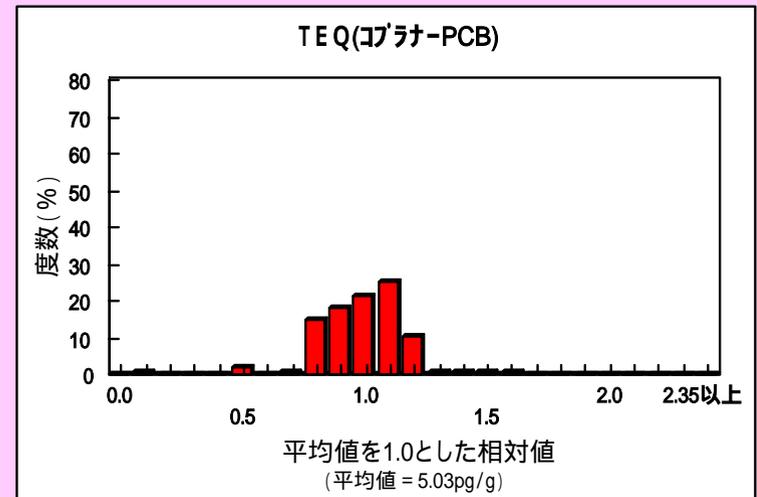
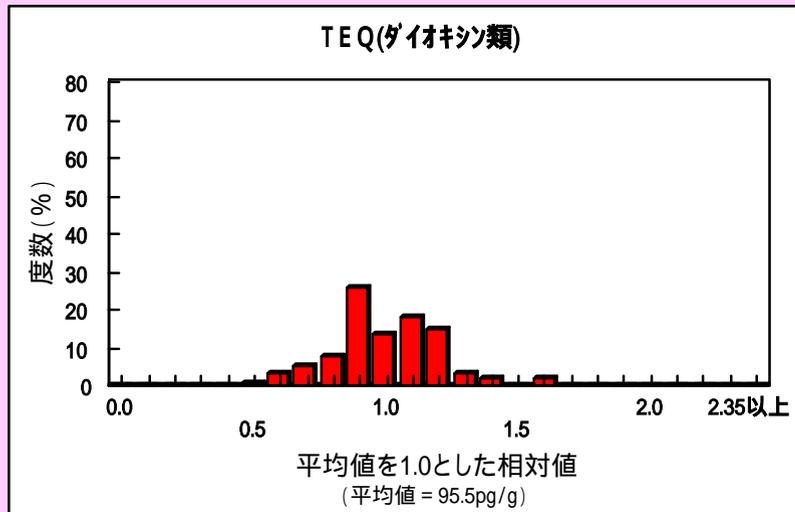
試料	項目	棄却	回数	平均値 (中央値) pg/g	室間精度 CV %
土壌 試料 A	ダイオキシン類	前後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		前後	87	0.0955 (0.094)	20.2
	コプラナー-PCB	前後	87 85	0.00502 (0.0050) 0.00503 (0.0050)	20.2 19.6
土壌 試料 B	ダイオキシン類	前後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		前後	88	0.0840 (0.083)	19.1
	コプラナー-PCB	前後	88 87	0.00399 (0.0041) 0.00404 (0.0041)	19.8 17.1
土壌 試料 B	ダイオキシン類 + コプラナー-PCB	前後	88	0.0880 (0.087)	19.0
		前後	88	0.0880 (0.087)	19.0

室間精度等の例 (TEQ)

外れ値棄却前後の平均値及び精度

試料	項目	棄却	回 答 数	平均値 (中央値) pg/g	室間精度 CV %
土壌 試料 C	ダ イオキシン類	前	88	0.0661 (0.066)	21.3
		後	88	0.0661 (0.066)	21.3
	コブ ラナ-PCB	前	88	0.00243 (0.0024)	25.7
	後	85	0.00239 (0.0024)	17.9	
	ダ イオキシン類 + コブ ラナ-PCB	前	88	0.0685 (0.068)	21.0
	後	88	0.0685 (0.068)	21.0	
土壌 試料 D	ダ イオキシン類	前	87	0.0505 (0.051)	23.4
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1
	コブ ラナ-PCB	前	87	0.00125 (0.0013)	23.0
	後	86	0.00123 (0.0012)	19.6	
	ダ イオキシン類 + コブ ラナ-PCB	前	87	0.0518 (0.052)	23.3
	後	84	0.0505 (0.051)	19.9	

ヒストグラムの例 (TEQ: 試料A)



外れ値の原因

(分析条件、クロマトグラム等から) 代表的な例

a. 抽出操作及び b. クリーンアップ操作

・高速溶媒抽出法 (ASE)

今回の土壌試料では抽出効率の上昇となり、高値の原因

(試料の種類等によってはソックスレー抽出よりも高値になる)

今後、本調査における抽出方法のとりまとめは慎重に対応する必要がある

・ロックマスの落ち込み (ピークの存在する付近)

シリコンゴム (球や栓) などからの炭化水素の影響

塩化ビニルを代表とする各種プラスチックからのフタル酸エステル類の影響

・クリーンアップスパイクの添加量が不正確

外れ値の原因

(分析条件、クロマトグラム等から) 代表的な例

c. GC / MS測定操作

- ・ S P 2331カラム (内径0.32mmのもの) で分離が良くない
(1,2,3,7,8,9-HxCDFと1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントとの分離不良)
- ・劣化したカラムの使用
- ・OCDDの値が大きいためGC / MSの測定レンジを越してピークが飽和
飽和を避けるために溶媒で希釈し過ぎて内部標準のピークが低くなすぎ
(ノイズも一緒に拾っている)
- ・GC / MSの整備状態が悪く、非常にノイズの大きい

d. 同定・計算

- ・ピークのアサイン間違い
(コプラナーPCBの#123(2',3,4,4',5-PeCB)の同定ミス)
- ・計算間違い
- ・記載ミス
(外れ値となっていない結果にも、計算間違い、記載ミスと想定されるものがある)

分析方法に関する解析

< 抽出方法 >

(試料 A)

分析方法：抽出操作	T E Q (ダ イキソソ類)				T E Q (コ ー ナ-PCB)			
	回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		回 答 数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1. ソックスレー抽出	81	93.8	17.7	18.9	80	4.96	0.788	15.9
2. A S E	4	125	30.7	24.5	3	6.65	1.19	17.9
3. その他	2	107	-	-	2	5.35	-	-

注) 偏り (平均値の差) : T E Q (ダ イキソソ類) : 1と2

T E Q (コ ー ナ-PCB) : 1と2