

環境測定分析における留意点 及び精度管理について

(平成23年度ブロック会議資料)

はじめに

分析結果に影響する要因(分析条件等)、分析実施上の問題点等について、下記の結果等を主に紹介しています。

1. 要因別の解析結果
2. 外れ値等の原因
3. 参加機関からのコメント等(調査結果説明会における事前質問を含む)

試料順に「 . 土壌試料、 . 大気試料、 . 水質試料、 . 底質試料」となっています。

例えば、「土壌試料(重金属類の分析)」では、「1. 鉛及び銅、2. ふっ素、3. カルシウム」の分析項目順となっています。

目次

- ・ 土壌試料 (重金属類の分析)
- ・ 大気試料
(揮発性有機化合物の分析)
- ・ 水質試料 (農薬等の分析)
- ・ 底質試料 (PCBの分析)

・ 土壌試料 (重金屬類の分析)

- 1 . 鉛及び銅
- 2 . ふっ素
- 3 . カルシウム

1 . 鉛及び銅

(Pb & Cu)

1.1 要因別の解析 (Pb & Cu)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

- ・室内測定精度 (CV%)

検液 (1mol/L塩酸による溶出液)の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

- ・分析方法
- ・溶媒抽出の実施 (Pbのみ影響)
(ICP発光分光分析法)
- ・定量方法 (Pbのみ影響)
(ICP発光分光分析法)

室内測定精度に関する解析(例:Pb)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

・室内測定精度(CV%)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	311	226	16.6	7.3
2. 2以上 5未満	78	224	16.1	7.2
3. 5以上10未満	3	213	41.2	19.3
4. 10以上	0	-	-	-

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

精度: 1と3、2と3

検液の作成方法に関する解析(Pb,Cu,F,Ca)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

検液(1mol/L塩酸による溶出液)の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

ただし、不適な操作(下記参照)が若干はみられたが、結果への影響はわからなかった(ないと考えられた)。

(Pbでの例)

・試料が6g以上となっていない(3例)

試料1 g	溶媒 33mL
4.5	150
5.9698	200

・容器と溶媒の容量比が1.5以上となっていない(43例)

代表例 比1.0	(溶媒500mL	容器500mL)
1.25	(200mL	250mL)
1.43	(700	1000)

検液の作成方法に関する解析 (Pb, Cu, F, Ca)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)
検液 (1mol/L塩酸による溶出液)の作成

(Pbでの例)

- ・試料(土壌)と溶媒(1mol/LのHCl)の比が0.03となっていない(16例)
比0.001 (試料6g 溶媒6000mL)
0.006 (6g 1000mL)
0.0075 (15 2000)
- ・振とう後の放置時間が0.17~0.5時間(10~30分)となっていない
(10分未満81例、30を超える52例)
0分、1時間、1.5時間、2時間が多い
- ・ろ過でメンブランフィルター(孔径0.45 μ m)を使用していない
(少なくとも、セルロースのろ紙1例、GFP2例あり)

分析方法に関する解析(Pb)

検定の方法(検液中の鉛及び銅の分析方法)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	140	232	15.3	6.6
2. 電気加熱原子吸光法	12	222	25.2	11.4
3. ICP発光分光分析法	183	220	16.6	7.6
4. ICP質量分析法	57	231	9.18	4.0
5. その他	0	-	-	-

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違い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、2と4、3と4

精度: 1と2、1と4、2と3、2と4、3と4

分析方法に関する解析(Cu)

検定の方法(検液中の鉛及び銅の分析方法)

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. フルム原子吸光法	136	110	8.66	7.9
2. 電気加熱原子吸光法	7	101	11.9	11.8
3. ICP発光分光分析法	194	109	8.46	7.8
4. ICP質量分析法	48	106	10.0	9.4
5. ジェルゲルチカバミド酸吸光光度法	0	-	-	-
6. その他	0	-	-	-

注) 精度の違いは認められませんが、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4、2と3

溶媒抽出に関する解析 (Pb:上、Cu:下)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 溶媒抽出	57	231	12.1	5.2
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	0	-	-	-
3. その他 (除鉄操作)	1	226	-	-
4. 実施しない	334	225	17.2	7.7

注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率5%)。

平均値: 1と4

精度: 1と4

注2) *: 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

溶媒抽出等の方法 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 溶媒抽出	43	109	8.78	8.1
2. イオン交換樹脂カラムによる分離	0	-	-	-
3. その他 (除鉄操作)	1	102	-	-
4. 実施しない	341	109	8.93	8.2

注1) 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%)。

注2) *: 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

溶媒抽出に関する解析(Pb)

検定の方法(検液中の鉛及び銅の分析方法)

溶媒抽出 *	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
フレイム原子吸光法				
1 実施する	36	232	13.8	5.9
2 実施しない	104	232	15.8	6.8
電気加熱原子吸光法				
1 実施する	1	224	-	-
2 実施しない	11	221	26.4	11.9
ICP発光分光分析法				
1 実施する	19	230	8.89	3.9
2 実施しない	164	218	16.9	7.7
ICP質量分析法				
1 実施する	1	234	-	-
2 実施しない	56	231	9.25	4.0

注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(両側危険率5%)。

平均値: ICP発光分光分析法1と2

精度: ICP発光分光分析法1と2

注2) 検定は同じ方法間で行っている。

注3) *: 不明の場合には、「実施しない」に区分している。

定量方法に関する解析(Pb)

定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.(mg/kg)	CV %
フレム原子吸光法				
1. 絶対検量線	134	232	14.5	6.2
2. 標準添加	5	229	32.8	14.4
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	9	214	21.8	10.2
2. 標準添加	3	245	23.0	9.4
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	86	217	18.3	8.4
2. 標準添加	16	231	10.4	4.5
3. 内標準	79	221	14.0	6.3
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	3	226	15.3	6.8
2. 標準添加	1	245	-	-
3. 内標準	53	231	8.7	3.8

注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率5%)。

平均値: ICP発光分光分析法1と2、ICP発光分光分析法2と3

精度: フレム原子吸光法1と2、ICP発光分光分析法1と2、ICP発光分光分析法1と3

注2) 検定については、同じ分析方法中の定量方法間で行っている。

1.2 外れ値の原因 (Pb & Cu)

計算間違いが多い

測定・検量線作成時の希釈倍率の間違い
溶出液の濃度をそのまま報告した例

鉛と銅、両方とも外れ値になった例は
すべて計算間違い

その他

溶出液の作成ミス
大きな室内精度で棄却された例は (次ページ参照)
ほとんど不明
不明

など

大きい室内精度による棄却例

	Pb	Cu	Pb/Cu
A	238	119	2.00
	207	98.9	2.09
	210	105	2.00
B	221	107	2.07
	248	119	2.08
	214	101	2.12
C	246	150	1.64
	247	110	2.25
	211	104	2.03
D	211	102	2.07
	181	115	1.57
	193	97.2	1.99
E	175	120	1.46
	195	116	1.68
	205	116	1.77
F	220	103	2.14
	257	101	2.54
	237	108	2.19

A~F 分析・定量方法は各機関で異なるが、各機関内ではPbとCuは同じ方法(溶媒抽出は全て無し)

A~D Pb・Cuとも大きな室内精度
3回の測定のうち、1回が他2回と大きく異なる

A・B Pb/Cu比は各回ともほぼ同じ
C・D Pb/Cu比は回ごとに異なる

E・F Pbのみ大きな室内精度
(Eは硫酸使用)

Cuは精度良く測定されており、Pbのみばらつく

1.3 参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検液 (1mol/L塩酸による溶出液)の作成

- ・溶出操作からろ過における過程を迅速に行うように心がける。
- ・ろ過終了まではなるべく時間を置かないよう留意する。

振とう後、ろ過開始までの放置時間はほとんどの機関が1時間未満
(推奨方法は、10～30分)

明確にはならなかったが、1時間以上の場合に、やや大きな値になる傾向があるため、要注意。振とう後は、(溶液が落ち着いたら)できるだけ速やかにろ過することが望ましい。

Pbの例

1時間未満	226mg/kg	(375機関)
1～2時間	230mg/kg	(8機関)
2時間以上	234mg/kg	(6機関)

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「汚染」

- ・汚染の防止に注意する。
- ・器具を酸洗浄 (希硝酸等) する。
 - ・試験室 (実験室) の環境に注意
 - ・新品・長期間使用していなかった器具 → 必ず洗浄して使用
 - ・前回、どういった試料に、どういった方法で使ったか確認し
今回、どういった試料を、どういった方法で行うかを考える
 - ・今回のような酸での溶出の場合
試料と同様の溶出操作を酸のみを用いて行い**ブランクを確認**
 - ・使用後は、**速やかに洗浄**して保管
 - ・浸け置きする場合、**浸け置きする溶液の汚染**にも注意
 - ・容器の、特に**口の部分**に注意 (洗い残しが多い)

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「前処理」

- ・分解時の突沸及び乾固に留意する。

塩濃度が高い試料での注意事項

- ・分解温度に留意し、突沸を防ぐ
- ・濃縮による塩の析出に注意 → 析出した場合は、酸で確実に溶解 (析出した塩に、目的成分が吸着・含有されないか注意)
- ・乾固させない
- ・有機物の分解にこだわりすぎない (ICP、原子吸光を用いる場合)

濃縮の必要性に注意！

単純な濃縮はマトリックスの影響が大きくなる

↓ (測定溶液中濃度が低いため、どうしても濃縮が必要)

溶媒抽出等の、マトリックスからの分離操作を伴う濃縮を行う

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「測定」

- ・マトリックスの影響に注意する。
標準添加法とする、溶媒抽出する、
- ・予備試験で検液濃度の概算を求めてから、検量線の濃度範囲を設定する。

試料の状態をよく把握することが重要

- ・まず試料をみて、想定される妨害成分・マトリックス成分等を検討
土壌の場合の一例
カルシウム、ナトリウム、カリウム等のマトリックス
鉄等の重金属類の存在による妨害の可能性
内標準で使われるイットリウムが含まれる可能性 など
- ・予備分析を行い、目的成分濃度、マトリックスの濃度を大まかに把握
- ・妨害成分の影響、内標準として検討する元素の含有量の把握
- ・溶媒抽出等による、分離・濃縮操作の必要性の検討
- ・必要に応じ、目的成分以外についても測定して、影響を検討

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「測定」

- ・マトリックスの影響に注意する。
標準添加法とする、溶媒抽出する、
- ・予備試験で検液濃度の概算を求めてから、検量線の濃度範囲を設定する。

マトリックスマッチングの検討

調整可能か否かの見極め

酸濃度の調整 → 調整可能

- ・どの方法を用いる場合でも、最低限、酸濃度の調整は行う
- ・特に、過塩素酸、硫酸を使用した場合は注意が必要

カルシウム等の共存成分 → 個々に異なり調整が難しい

- ・影響が大きい場合は、分離を検討
- ・主な成分について大まかな量が把握できる場合は、検量線作製用溶液に添加

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

「内標準法」(ICP発光分光分析法等)

- ・内標準元素及び波長の選定に留意する。
- ・検液中にイットリウムが含まれていたため、その影響がないようにインジウムを内標準元素とする。)

今回の土壌試料中に、8.5mg/kgのイットリウムが含まれていたとの報告有り



イットリウムが全て検液中に含まれているとすると **0.255mg/L** に相当
希釈せずに測定すると、測定溶液中には **25.5µg/100ml**

JIS K0102 の内標準元素添加量は、100ml あたり、50µg/ml 溶液を 10ml で、
測定溶液中の内標準元素の量は **500µg/100ml**

希釈倍率が小さい場合、負の誤差を与える可能性が大きい

参加機関からの主なコメント等 (Pb & Cu)

内標準元素の違いによる結果の比較

鉛	機関数	平均値 mg/kg	室間精度 %	銅	機関数	平均値 mg/kg	室間精度 %
ICP-AES				ICP-AES			
Y	53	219	6.6	Y	62	108	7.8
(抽出有)	4	233	2.9	(抽出有)	5	109	6.0
(抽出無)	49	218	6.6	(抽出無)	57	108	7.9
Yb	12	222	6.0	Yb	7	111	2.6
In	8	230	4.4	In	12	109	7.4
ICP-MS				ICP-MS			
Tl	37	231	3.7	In	12	110	7.4
Bi	7	238	2.5	Ga	10	106	9.4
In	4	227	6.3	Ge	6	105	6.9
Y	2	236, 236		Rh	6	111	6.2
				Y	6	104	10.8

ICP-AESによるPb測定値について(1)

FAASやICP-MSでは、230強の測定値が得られている。

ICP-AESでは溶媒抽出法では同程度の値であるの対して、溶媒抽出をしない『普通』の方法では、220弱の値が得られている。これは、検定によっても有意な差とされているが、何に起因するのだろうか？

分析実施上のコメントにもあったとおり、今回の試料はCaを始めとして塩類濃度が高い。そのため、種々の対処をされているが、それが有効に働いているのであろうか？

ICP-AESによるPb測定値について(2)

内標準

試料中に元来含有される元素を内標準に使う際の注意

Y: 500のつもりが525存在 → 測定値を5%低く評価

230 → 220は、ほぼ対応。原因はこれか？

ICP-AESではCuも測定。内標準の効果はCuの測定にも同様に効くはず → チェック! ほぼ110程度で5%のズレはない。原因ではない可能性が高い。

内標準で評価できる影響とは？

プラズマ到達試料量変動 (ICP-AES, ICP-MS, AAS)

ネブライザー効率 (試料導入量)

感度変動

質量依存感度変動 (ICP-MS)

複数核種

質量分離・検出器の変動

ICP-AESによるPb測定値について(3)

他の干渉

- ・分光干渉： 重要だが今回は省く
- ・イオン化干渉(ICP-AES, FAAS)
 - ICPは電子密度があまり高くないプラズマ
 - ・フレイムに比べれば高い
 - 原子のイオン化温度は高い
 - ・分析線として1価陽イオンの発光線が有用
 - ・フレイム発光法では、殆ど中性原子線が使われる
 - プラズマに試料を導入した時に電子が大量に発生すると、プラズマ中電子密度が上昇し、中性原子と1価陽イオンの平衡がずれて、1価陽イオンの量が減少
 - ICP-AESで、アルカリ金属やアルカリ土類金属などのイオン化しやすい元素を多量に含む試料を導入すると、1価陽イオンの発光線の強度は減少 → 感度減少 → 濃度減少

ICP-AESによるPb測定値について(4)

高塩類濃度溶液のICP-AES(ICP-MS)測定

・イオン化干渉対策

イオン化干渉はプラズマ中で起こる現象で複雑であり、種々の操作条件による変動影響が大きいいため補正が難しい

プラズマ中の電子密度に影響を与えない試料導入が望ましい

➤ 希釈

✓ 微量元素に対しては感度上の問題が生ずる

➤ 溶媒抽出等による高濃度元素(アルカリ、アルカリ土類等)の除去

✓ Pbに限らず多くの元素でイオン化干渉がある(統一精度管理事業では一昨年度のCdなど)

✓ 微量元素の濃縮もできるので感度的に有利

✓ ICPの多元素同時測定という利点はある程度失われる

➤ 内標準は有効か

✓ 内標準による補正は容易ではない

測定対象元素と同様なイオン化干渉を受ける元素である必要

✓ 複数の内標準を使い、イオン化干渉の程度を評価

イオン化干渉を受ける程度が異なる複数の内標準元素から推定

➤ 標準添加は有効か

✓ 同一元素の同一発光線:同じイオン化干渉を受けるので効果有り

✓ 測定対象元素全てに対し標準添加する必要がある

2. ふっ素

(F)

2.1 要因別の解析(F)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

・室内測定精度(CV%)

検液(1mol/L塩酸による溶出液)の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

検定の方法(検液中の鉛及び銅の分析方法)

・分析方法

室内測定精度に関する解析(F)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

・室内測定精度(CV%)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	94	44.1	7.42	16.8
2. 2以上 5未満	108	44.5	7.47	16.8
3. 5以上10未満	44	41.0	10.8	26.3
4. 10以上	13	35.3	12.1	34.3

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率5%)。

平均値: 1と4、2と3、2と4

精度: 1と3、1と4、2と3、2と4

分析方法に関する解析(F)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

検定の方法(検液中のふっ素の分析方法)

・分析方法

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1.ランタン-アザリノプロレキソ吸光光度法	222	43.3	8.19	18.9
2.イオノメトリ法	11	37.8	10.0	26.5
3.その他 オートアナライザ-及びCFC法	21	48.2	6.15	12.8
4. イオン電極法	3	25.5	17.6	68.8
5. アルファソックス吸光光度計	2	49.3	-	-

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違い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、2と3、3と4

精度: 1と4、3と4

2.2 外れ値の原因(F)

ND等が多い

土壌試料中のF濃度は、土壌汚染対策法の含有量基準値(4000mg/kg)に比較すると2桁低い濃度(平均値43.3mg/kg)ではあったが、吸光光度法やイオンクロマトグラフ法の感度を考えると、定量可能である。

各機関では基準値を考慮した定量下限値・報告下限値を用意しているものと考えられ、それに達しない場合は、検出・定量できていても値を報告しない、という取り決めを持つ機関があるようである。

そのような機関は、たとえ定量できていてもNDと回答しているため、NDとして棄却された回答数が多かったものと考えられる。

実際に、ND等として棄却された13回答のうち、少なくとも6回答はこのようなものであった。

2.3 参加機関からの主なコメント等 (F)

検定の方法(検液中のふっ素の分析方法)

「汚染」

- ・汚染の防止に注意する。
- ・器具からの汚染に注意する。

「前処理(濃縮)」

- ・濃縮時に突沸しないように注意する。

「前処理(蒸留)」

- ・検液が酸性のため中和して蒸留する。
- ・受器(留出液pH)がアルカリ性に保たれるように留意する(蒸留中に適宜、中和する)。
- ・蒸留温度を 145 ± 5 保持に注意する。
- ・留出速度に留意する。
- ・硫酸銀又は硝酸銀を添加して蒸留する。

参加機関からの主なコメント等(F)

検定の方法(検液中のふっ素の分析方法)

「測定」

- ・測定の際の中和作業に留意する。(吸光光度法)

3 . カルシウム

(C a)

3.1 要因別の解析 (Ca)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

・室内測定精度 (CV%)

検液 (1mol/L塩酸による溶出液) の作成

分析結果に影響のあった要因はみられなかった。

検定の方法 (検液中の鉛及び銅の分析方法)

・分析方法

室内測定精度に関する解析(Ca)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析全般

・室内測定精度(CV%)

CV (%)	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. 2未満	249	24400	1120	4.6
2. 2以上 5未満	64	24500	1650	6.7
3. 5以上10未満	1	24300	-	-
4. 10以上	0	-	-	-

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

精度: 1と2

分析方法に関する解析 (Ca)

外れ値等を棄却後の解析 (分析結果に影響のあった要因の例)

検定の方法 (検液中のカルシウムの分析方法)

・分析方法

分析方法	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
1. EDT滴定法	6	23800	2230	9.3
2. フルム原子吸光法	115	24400	1540	6.3
3. ICP発光分光分析法	166	24400	1000	4.1
4. 休クマトグラフ法	23	24600	927	3.8
5. その他 ICP質量分析法	3	24300	624	2.6
6. しゅう酸アンモニウム法	1	23200	-	-

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

精度 : 1と3、1と4、2と3、2と4

3.2 外れ値の原因 (Ca)

フレイム原子吸光法

- ・高値:1件 原因不明(1)
- ・低値:10件
 - ・干渉抑制剤(ランタン)を添加していない(6) 土壤中濃度に換算していない(1)
 - ・希釈倍率の間違い(1) 桁数を3桁間違える(1) ホロカソードランプの不備(1)
- ・室内精度が大きい:2件
 - ・希釈倍率が高すぎ(1) 汚染の影響(1)

ICP発光分光分析法

- ・高値:4件
 - ・検量線の直線範囲を越え(2点検量線)で定量する(1)
 - ・希釈操作に不適切な器具を用いる(2)
 - ・検量線の中程度で測定を行っていない(1)
- ・低値:5件
 - ・汚染が考えられる(1) 土壤中濃度に換算していない(1)
 - ・溶出に使用した塩酸濃度が低い(1) 希釈倍率の間違い(1)
 - ・原因不明(1)
- ・室内精度が大きい:2件
 - ・適切な発光ピーク位置で測定されていない可能性(1)
 - ・ろ過時の粒子混入又は容器の汚染と思われる(1)

3.3 参加機関からの主なコメント等 (Ca)

検定の方法(検液中のカルシウムの分析方法)

「汚染」

- ・器具を酸洗浄する。
- ・器具からの汚染に注意する。

「試料の希釈」

- ・希釈倍率が高い(高濃度)ため試料の希釈の正確性に留意する。

参加機関からの主なコメント等 (Ca)

検定の方法(検液中のカルシウムの分析方法)

「測定(フレイム原子吸光法)」

- ・ 干渉抑制剤のランタン()を添加する。
- ・ 測定時、標準液の酸濃度を合わせる。
- ・ 予備試験を行い、試料の指示値がおおよそ真中になるように検量線を作成する。

「測定(ICP発光分光分析法)」

- ・ 検液中にイットリウムが含まれていたため、十分希釈(1000倍希釈)して分析する。

. 大気試料

(揮発性有機化合物の分析)

1. 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の例)

- 標準ガス（原ガス購入又は調製後の月数）
ベンゼン、トリメチルベンゼン類、四塩化炭素に影響
- 試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比
ベンゼン、トリメチルベンゼン類に影響
(ただし、トリメチルベンゼン類は統計的に有意となっていない)

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(ベンゼン)

月	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 3以内	14	1.08	0.112	10.3
2. 3~6	17	1.10	0.138	12.6
3. 6~9	18	1.16	0.151	13.0
4. 9~12	14	1.15	0.128	11.1
5. 12~24	6	1.18	0.222	18.8
6. 24を超える (最大45)	2	0.93	-	-

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

精度: 1と5

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(トリメチルベンゼン類)

月	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 3以内	8	1.74	0.397	22.8
2. 3~6	11	1.50	0.279	18.6
3. 6~9	11	1.25	0.394	31.5
4. 9~12	7	1.67	0.407	24.4
5. 12~24	4	1.17	0.438	37.4
6. 24超える (最大45)	1	2.61	-	-

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3、1と5、3と4

標準ガス(原ガス購入又は調製後の月数)に関する解析

(四塩化炭素)

月	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. 3以内	9	0.294	0.117	39.9
2. 3~6	12	0.291	0.0535	18.4
3. 6~9	13	0.321	0.0391	12.2
4. 9~12	8	0.332	0.0368	11.1
5. 12~24	4	0.380	0.127	33.3
6. 24を超える (最大45)	1	0.396	-	-

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

精度: 1と2、1と3、1と4、2と5、3と5、4と5

試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析

(ベンゼン)

指示値の比 (試料/標準ガスの最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	25	1.04	0.151	14.5
2. 0.25以上0.50未満	32	1.16	0.147	12.7
3. 0.50以上0.75未満	13	1.15	0.135	11.8
4. 0.75以上1.0 未満	3	1.23	0.134	10.8
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

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

精度: 1と2、1と3

試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析

(1,3,5-トリメチルベンゼン類)

指示値の比 (試料/標準ガスの最高濃度)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	35	1.50	0.389	25.9
2. 0.25以上0.50未満	4	1.59	0.165	10.4
3. 0.50以上0.75未満	2	2.24	-	-
4. 0.75以上1.0 未満	0	-	-	-
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

注) 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%)。

2. 外れ値の原因例(詳細項目)

機関	外れ値の項目 (分析している 詳細項目の数)	外れ値	アンケートの回答	添付資料からの推定
A	四塩化炭素 (4項目)	Grubbs (大きい値)	不適切な検量線(物質により検量線の作成範囲をかえ、低濃度物質に注意する)。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、平均値に近い値となった。空試験と試料の指示値の比が0.36と高く、 試料の指示値から空試験の値を差し引かずに計算したことが棄却原因と推定される。
B	1,2-ジクロロエタン (4項目)	Grubbs (大きい値)	使用した標準物質が購入から一年半経過している。	報告書や添付書類から濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。クロマトグラム等分析上に問題となる操作等はなく、棄却原因は不明である。
C	ベンゼン、 1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素 (3項目)	ND	(回答なし)	検出下限値が高い。 試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなったと推定される。

外れ値の原因例(参照項目、優先取組物質)

機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか	機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロホルム	Grubbs(小さい値)	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。 試料濃縮時のロス が考えられるが、原因は不明である。	G	ジクロロメタン クロロホルム	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。汚染や検量線の問題が考えられるが、原因は不明である。クロロホルムに関しては設定値の10倍の高値となっており、添付資料を確認したところ 計算間違い であると推定した。
B	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	H	テトラクロロエチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染や検量線の不具合 が考えられるが、原因は不明である。
C	塩化ビニルモノマー	Grubbs(大きい値)	塩化ビニルモノマーのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	I	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
D	アクリロニトリル	Grubbs(大きい値)	アクリロニトリルのみ高い値となっている。 汚染や測定上の妨害 が考えられるが、原因は不明である。	J	1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	1,3-ブタジエンのみ高値となっている。クロマトグラムや検量線に大きな問題は無く、原因は不明である。
E	ジクロロメタン 1,3-ブタジエン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。	K	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン	ND等	検出下限値が高く、 試料の濃縮を行わずに測定したため検出下限値が高くなった と推定した。詳細項目も同様の理由で棄却されている。
F	ジクロロメタン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。				

外れ値の原因例(参照項目、優先取組物質以外)

機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか	機 関	棄却された 物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	クロロエタ ン 1,2-ジクロ ロプロパン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値とな っている。 試料濃縮時のロス によってND となったと考えられるが、原因は不明であ る。	F	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	塩化メチルのみ高値となっている。 汚染 や測定上の妨害 が考えられるが、原因は 不明である。
B	1,2-ジクロ ロプロパン p-ジクロロ ベンゼン	Grubbs(大きい値) ND等	いずれも検量線の原点付近の領域で定 量されており、 検量線の濃度設定が不適 切であった ため、Grubbsの方法で棄却さ れたか、NDとなったと推定した。四塩化 炭素でもGrubbsの棄却上限値より大き い値で棄却されている。	G	塩化メチル	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっ ている。 汚染や検量線の問題 が考えられ るが、原因は不明である。
C	トルエン	Grubbs(大きい値)	トルエンのみ高値となっている。 汚染や測 定上の妨害 が考えられるが、原因は不明 である。	H	キシレン類 スチレン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染 や検量線の不具合 が考えられるが、原因 は不明である。
D	p-ジクロロ ベンゼン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっ ている。 汚染や検量線の問題 が考えられ るが、原因は不明である。	I	1,2-ジクロ ロプロパン	ND等	添付資料では定量値が記載されており、 試料中濃度の計算間違いか転記間違い と推定した。
E	キシレン類 トルエン	Grubbs(大きい値)	一部の化合物で高値となっている。 汚染 や検量線の不具合 が考えられるが、原因 は不明である。				

外れ値の原因例

(参照項目、優先取組物質以外のPRTR第一種指定化学物質)

機関	棄却された物質	棄却理由	推測される原因・理由ほか
A	1,3-ジクロロプロペン ブロモメタン	ND等	他の化合物も含めて全体的に低値となっている。 試料濃縮時のロス によってNDとなったと考えられるが、原因は不明である
B	1,3-ジクロロプロペン	ND等	他の化合物では概ね設定値に近い値を報告しており、1,3-ジクロロプロペンがNDとなった原因は不明である。
C	CFC12 CFC113 CFC11	Grubbs(小さい値)	これらの化合物のみ低値となっており、 試料濃縮時のロスか検量線の問題 と考えられるが、原因は不明である。
D	HCFC22 1,3-ジクロロプロペン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。 汚染や検量線の問題 が考えられるが、原因は不明である。
E	HCFC142b	Grubbs(大きい値)	この化合物のみ設定値の約12倍の高値であり、 計算間違いか設定間違い である可能性がある。
F	ブロモメタン	Grubbs(大きい値)	他の化合物も含めて全体的に高値となっている。検量線の下限に近い領域で定量されており、 検量線の濃度設定が不適切であった ために、棄却原因である可能性がある。
G	CFC11 ブロモメタン	Grubbs(小さい値) Grubbs(大きい値)	添付資料を確認したところ、CFC11とブロモメタンの定量結果が逆になっており、 報告書に転記する際に取り違えたもの と推定した。

3. 参加機関からの主なコメント(1)

[汚染]

- 測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理など、汚染防止に留意する。

[試料]

- 分析機器汚染防止のため、試料圧力と大体の濃度(最大の濃度)を事前に教えていただきたい。
- 模擬大気試料が返送されたらすぐ分析したいので、いつ返送されてくるかがわかると分析スケジュールが立てやすい。

参加機関からの主なコメント(2)

[測定] (検量線)

- 検量線の直線性を考慮して、標準ガスの濃度範囲を設定する。
- 検量線を低濃度用と高濃度用の2種類作成し、各分析対象成分の測定結果により使い分けた。
- 高沸点のVOCsにおける検量線の直線性不良であった。
- 高沸点の化合物で低温濃縮管のトラップ温度が低い(- 120)と検量線が2次曲線になってしまう傾向が顕著であったため、トラップ温度を上げて(- 100)検量線を作成した。

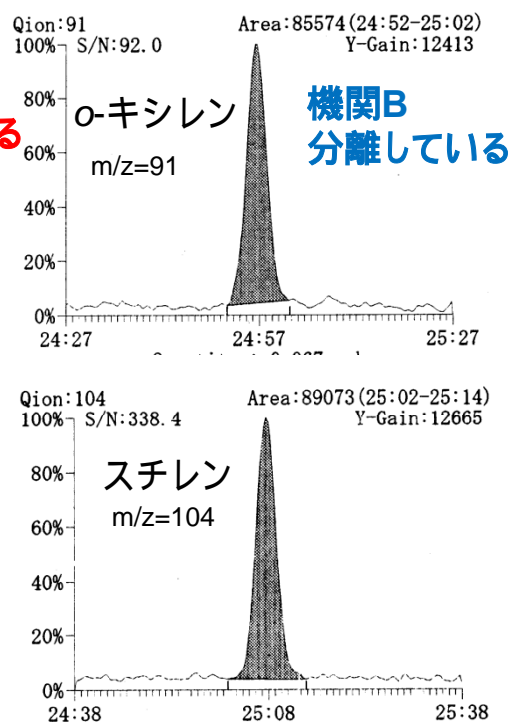
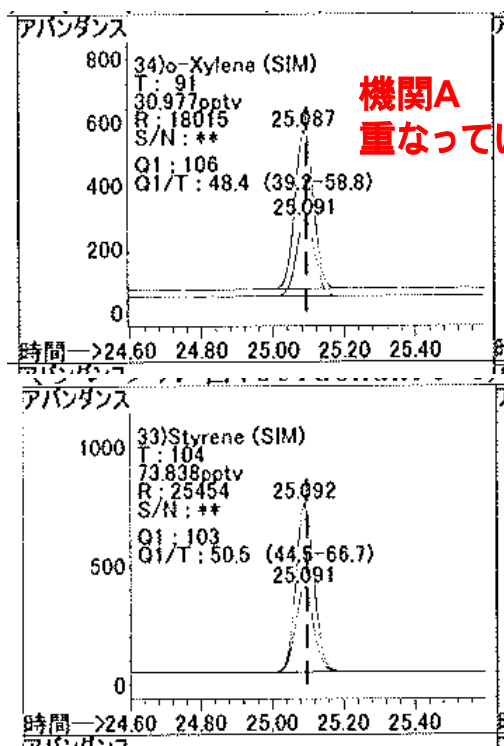
[測定] (内標準物質)

- 内標準物質(トルエン- d_8)を加えたが、不安定なので定量には使用しなかった。
- 内標準物質(トルエン- d_8)の感度変動が大きいため、絶対検量線法で計算をした。
- 本測定法では、内標準物質のレスポンスが、必ずしも他の物質と連動していない変動を起こしやすく、内標準法を用いることで、むしろ誤差を増やす要因となる場合があるため、内標準のレスポンスが安定していることに留意した。
- 内標準物質はトルエン- d_8 、フルオロベンゼン、クロロベンゼン- d_5 の3物質をリテンションタイムによって使い分けて定量した。

参加機関からの主なコメント(3)

[測定] (同定、ピーク分離等)

- ピークの同定に留意した。
- 試料のTICにおいて、シリカに由来すると思われる大きなピークが認められた。測定物質のピークとは重ならなかったが、同時に分析したブランクや標準では認められず、試料ガス充填による何らかの影響があるのではないか。
- 問題と感じた点は、**スチレンとo-キシレンのピークが完全に重なっている。**



機関A

カラム: Inertcap 624 (0.25mm × 60m, 1.4μm)
昇温条件: 40 (4min)-5 /min-140 -
10 /min-220 (3min)

機関B

カラム: Aquatic (0.25mm × 60m, 1μm)
昇温条件: 40 -3.5 /min-80 (4min)-
6 /min-120 -15 /min-200 (10min)

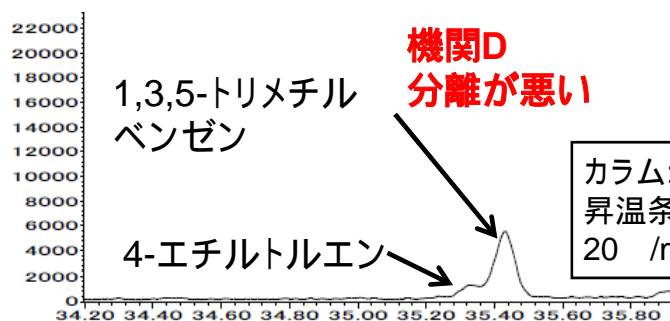
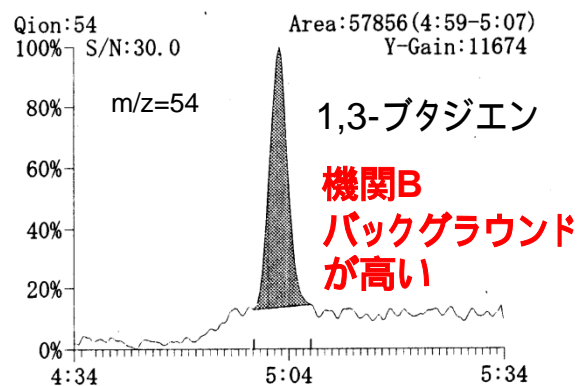


カラムの液相(種類、膜厚)や昇温
条件を適切に選べば分離可能

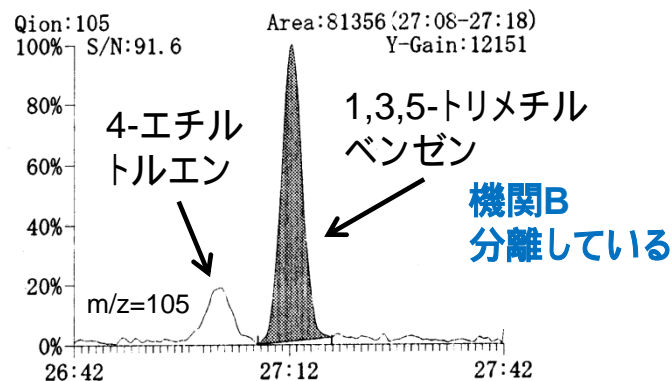
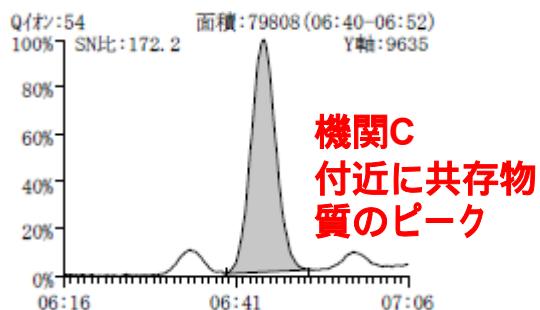
参加機関からの主なコメント(4)

[測定] (同定、ピーク分離等)

- 1,3-ブタジエンのピーク保持時間の付近に共存物質があり、その分離が十分ではなく、実際よりも濃度がやや高めになると考えられる。
- 1,3,5-トリメチルベンゼンが4-エチルトルエンと分離が悪かった。



カラム: Rtx502.2 (0.25mm x 60m, 1.4 μ m)
昇温条件: 30 (7min)-5 /min-140 -
20 /min-200 -15 /min-250 (5min)



・水質試料 (農薬等の分析)

1. 農薬

(ジクロロボス及びフェノプカルブ)

2. その他

(PFOS及びPFOA)

1. 農薬

(ジクロルボス及び
フェノピカルブ)

1.1 要因別の解析(農薬)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・ 標準原液の調製 (購入メーカー)
- ・ 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

標準原液の調製(購入メーカー)

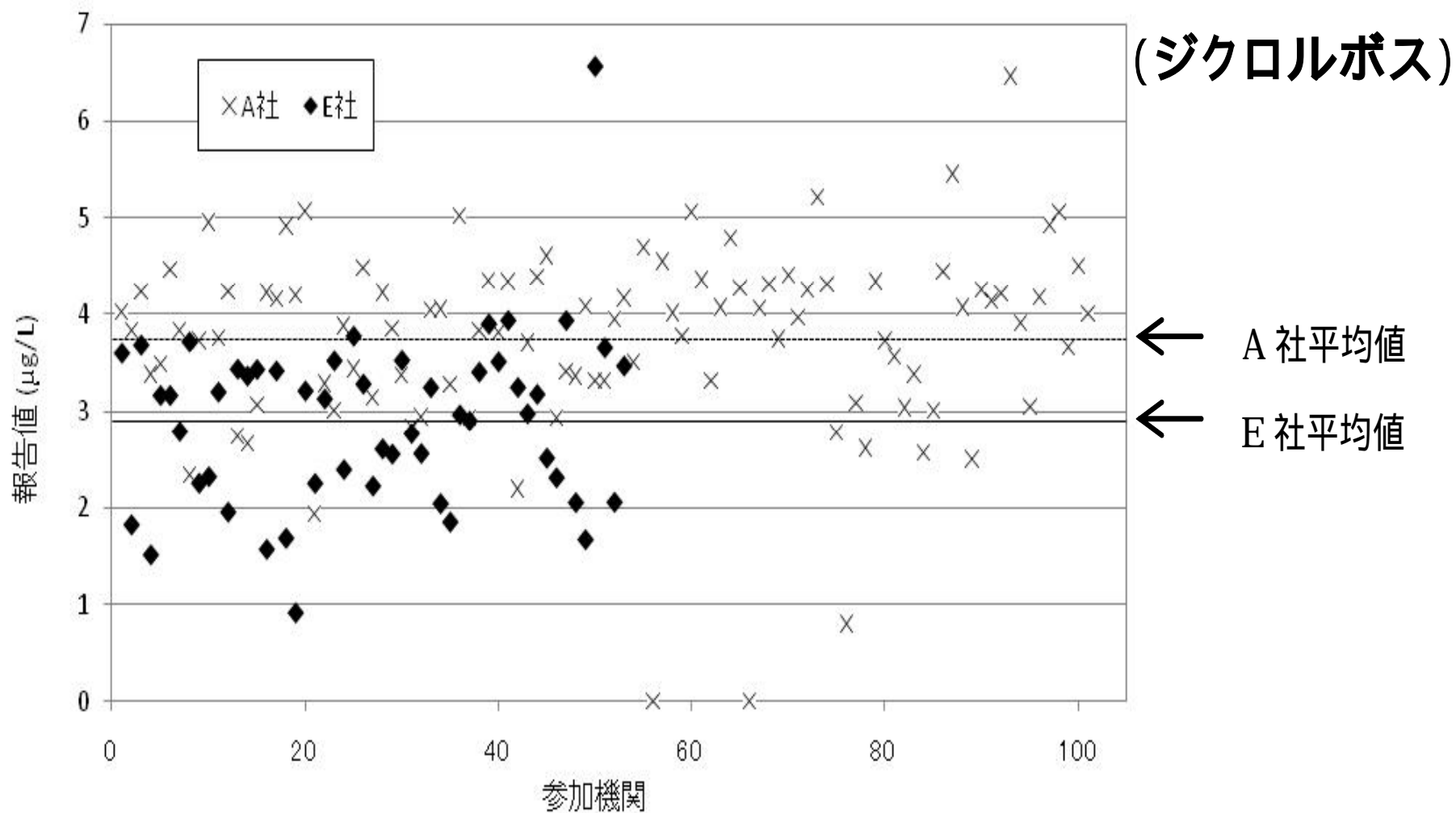
(ジクロロボス)

標準原液	メーカー	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1. A	101	3.76	0.977	26.0
	1.2. B	0	-	-	-
	1.3. C	1	0.6805	-	-
	1.4. D	0	-	-	-
	1.5. E	53	2.92	0.897	30.8
	1.6. F	1	4.376	-	-
	1. 全体	156	3.46	1.05	30.4
2. 自作	2. 全体	22	3.40	0.753	22.2

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

平均値: 1.1と1.5

標準原液の調製(購入メーカー)



標準原液の調製 (購入メーカー)

(フェノブカルブ)

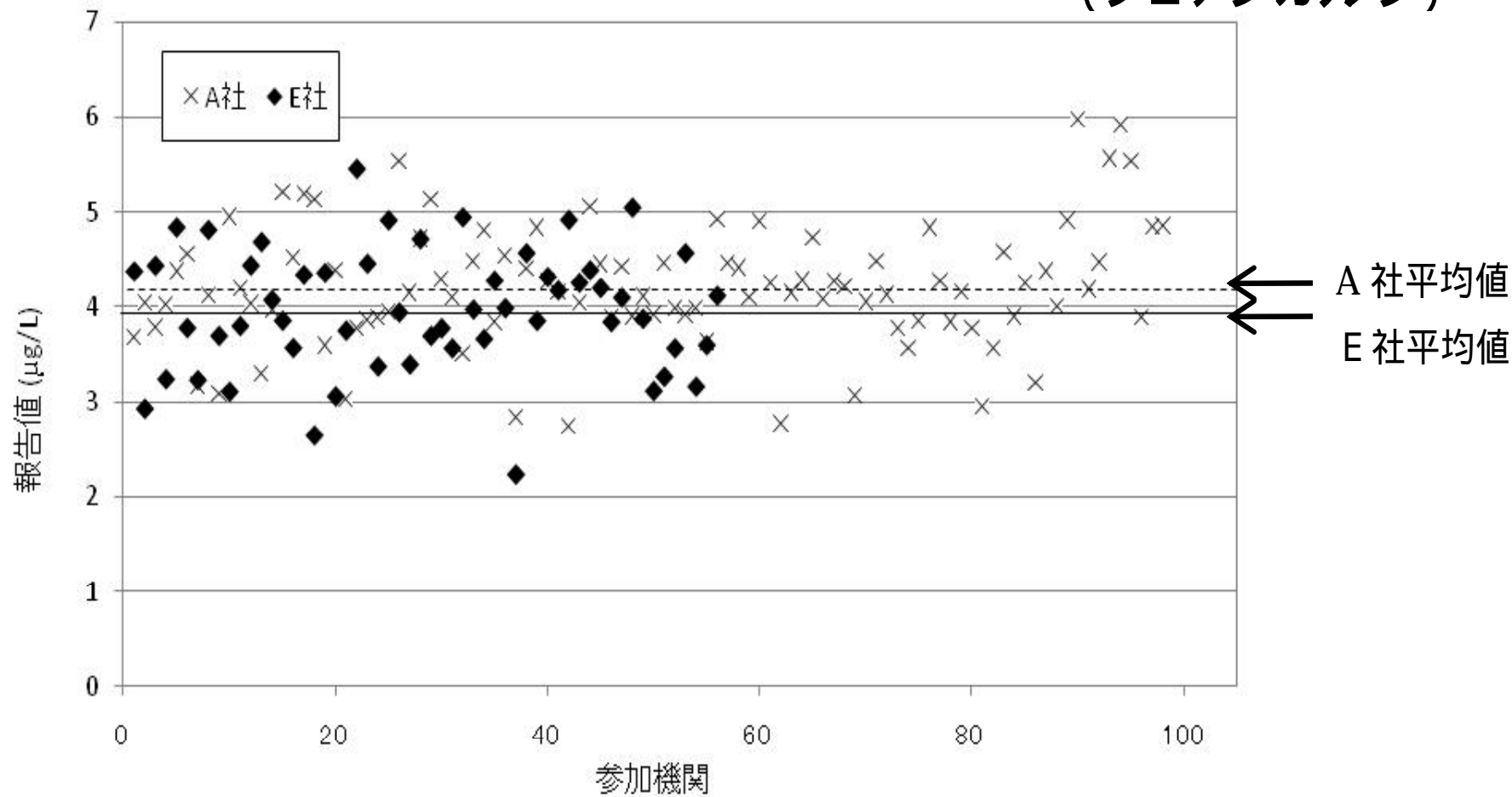
標準原液	メーカー	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
				S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1. A	98	4.21	0.649	15.4
	1.2. B	0	-	-	-
	1.3. C	1	4.03	-	-
	1.4. D	0	-	-	-
	1.5. E	56	3.98	0.651	16.4
	1.6. F	1	2.41	-	-
	1. 全体	156	4.11	0.667	16.2
2. 自作	2. 全体	21	4.31	0.588	13.6

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

平均値 : 1.1と1.5、1.5と2

標準原液の調製(購入メーカー)

(フェノブカルブ)



試料と標準液の最高濃度の指示値の比

(ジクロロボス)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	24	3.05	0.875	28.7
2. 0.25以上0.50未満	90	3.40	1.11	32.7
3. 0.50以上0.75未満	49	3.58	0.939	26.2
4. 0.75以上1.0 未満	14	4.02	0.476	11.8
5. 1.0 以上1.25未満	1	2.80	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	0	-	-	-

注) 偏り (平均値の差) は及び精度の違い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、1と4、2と4

精度 : 1と4、2と4、3と4

試料と標準液の最高濃度の指示値の比

(フェノカルブ)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/l}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/l}$)	CV %
1. 0.25未満	17	4.22	0.593	14.1
2. 0.25以上0.50未満	86	4.06	0.629	15.5
3. 0.50以上0.75未満	36	4.16	0.844	20.3
4. 0.75以上1.0 未満	36	4.31	0.529	12.3
5. 1.0 以上1.25未満	1	3.24	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	3.70	-	-

注) 偏り (平均値の差) は及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率5%)。

平均値 : 2と4

精度 : 2と3、3と4

1.2 外れ値の原因(農薬)

ジクロルボス

- ・外れ値等6回答

外れ値(大きい値) 4回答

平均値の0.113以下の値 2回答

- ・単位間違いや計算ミス 3回答

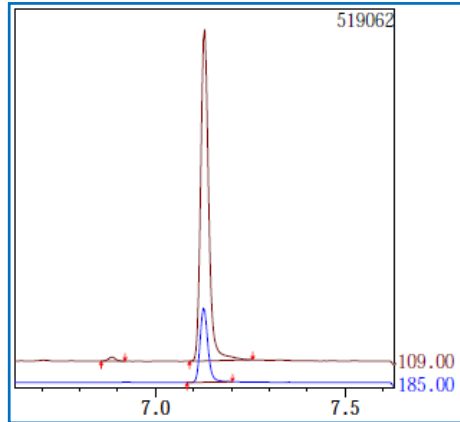
例 GC/MS測定で得られた定量値($\mu\text{g/L}$)に定容量(5mL)は乗じたが、試料量(1000mL)で除さなかったため、1000倍高い値となる。

- ・その他(原因不明) 3回答

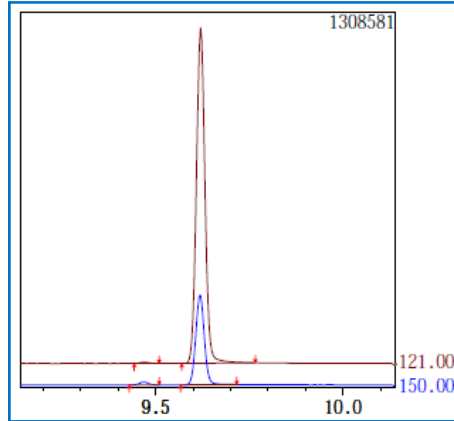
標準液の作成ミス、標準液が分解をしていた可能性(ジクロルボスは比較的分解をしやすい)

クロマトグラム等の例1(農薬)

良い例

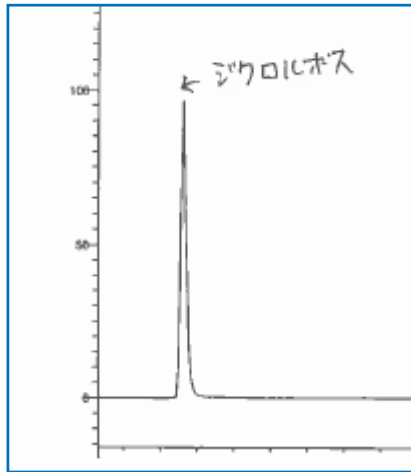


ジクロルボス

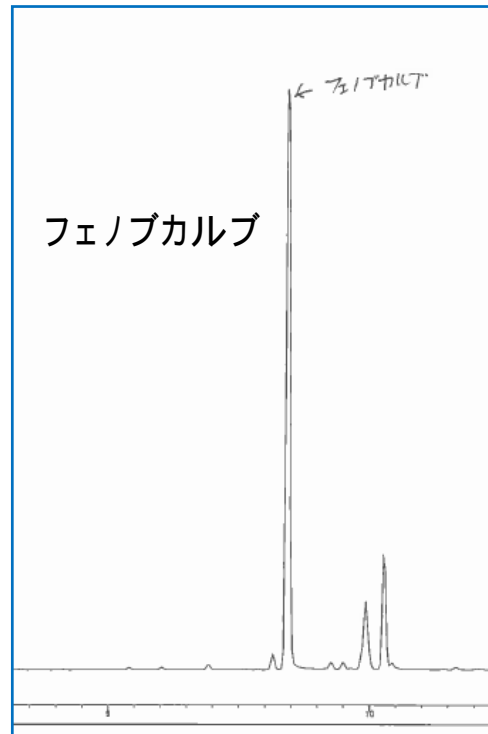


フェノブカルブ

カラム: DB-5(MS)
(0.32mm × 60m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1min)-
30 /min- 200 (0min))-
5 /min- 230 (0min))-
20 /min- 270 (8min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250



ジクロルボス



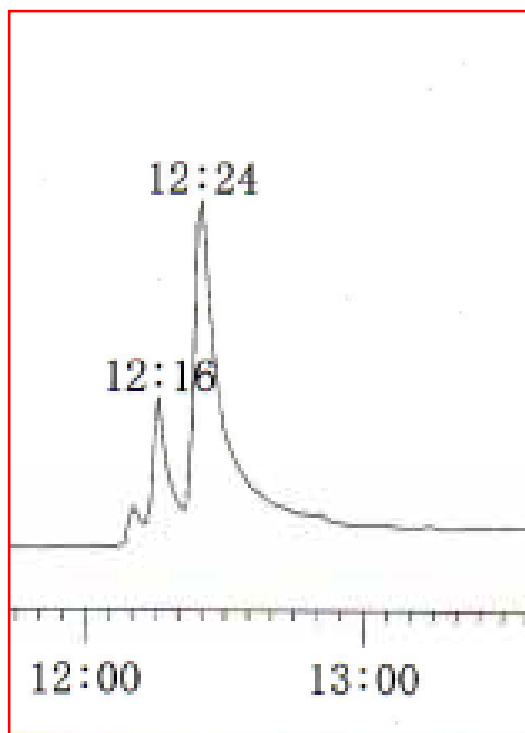
フェノブカルブ

カラム: VF-5ms
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (2min)-
20 /min- 260 (5min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 250

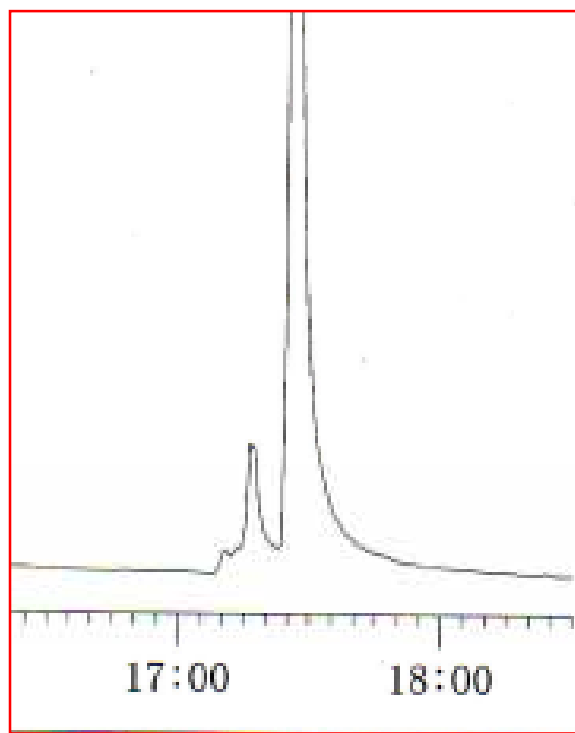
精度管理試料

クロマトグラム等の例2(農薬)

ジクロルボス



フェノブカルブ



外れ値

フェノブカルブ: G 小

テーリング

ピークが割れている

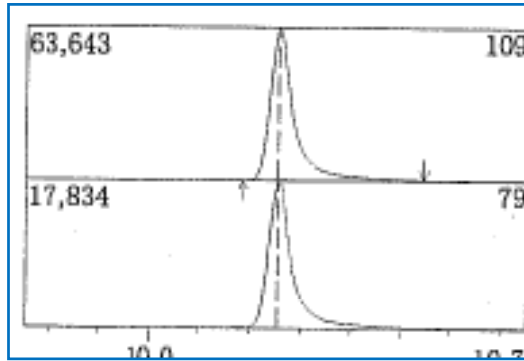
精度管理試料

カラム: ZB-5MS (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 40 (2min)-10 /min-280 (0min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

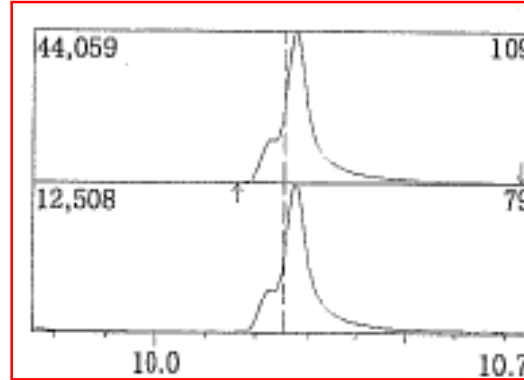
アセトン溶出 脱水なし

クロマトグラム等の例3(農薬)

精度管理試料のみピーク割れ



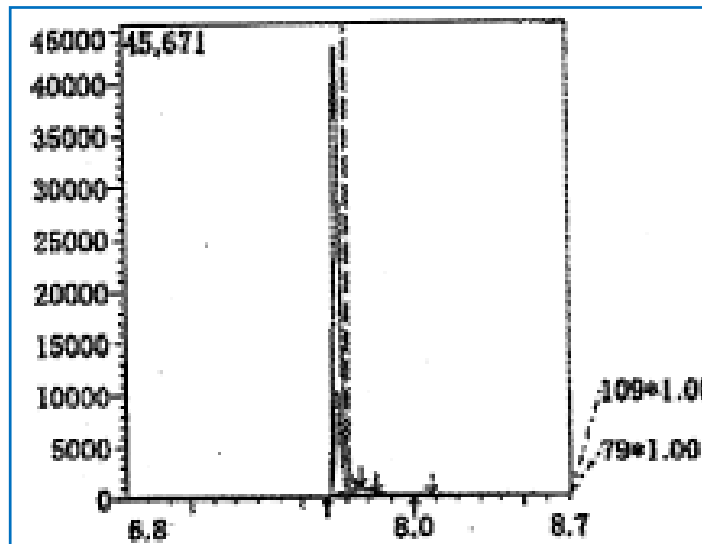
STD 0.3ppm



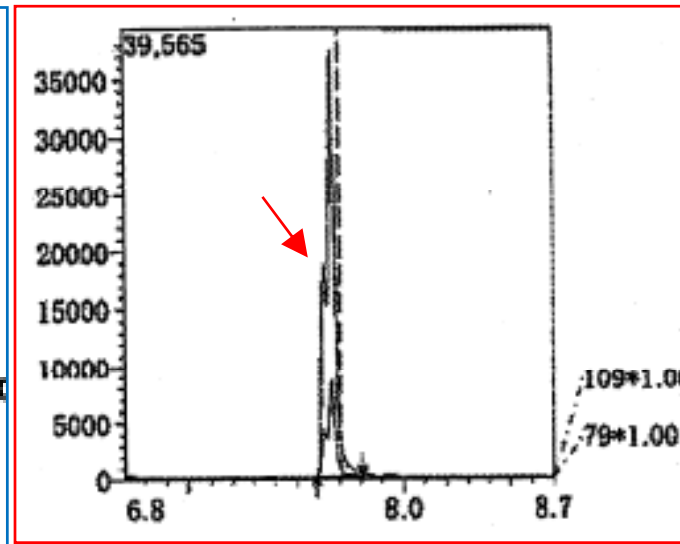
精度管理試料

カラム: Rtx-1 (0.25mm × 30m, 1 μm)
 昇温条件: 50 (2min)-
 20 /min-180 (0min)-
 2 /min-210 (0min)-
 10 /min-280 (4.5min)-
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 200

N₂ガスによる乾燥
 アセトン溶出 脱水なし



STD



精度管理試料

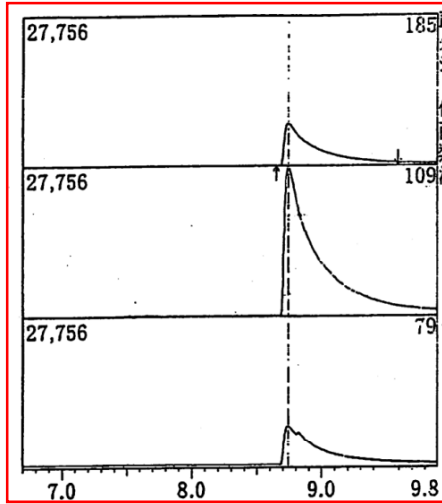
カラム: Rtx-5 MS
 (0.25mm × 30m, 0.25μm)
 昇温条件: 50 (1min)-
 20 /min- 120 (0min)-
 5 /min- 280 (3min)
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 250

N₂ガスによる乾燥
 アセトン溶出 脱水なし

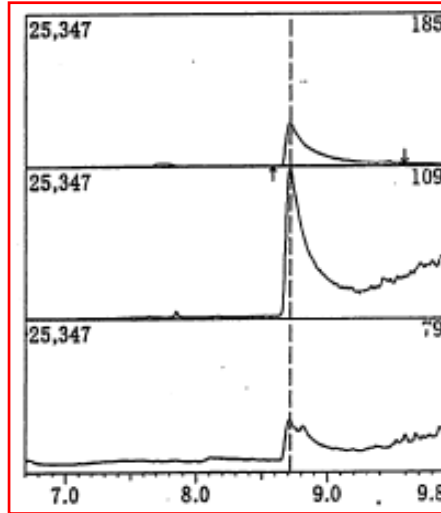
ジクロルボス

クロマトグラム等の例4(農薬)

標準試料、精度管理試料共にテーリング



STD

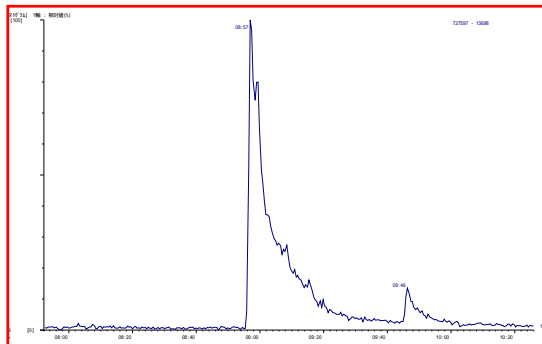


精度管理試料

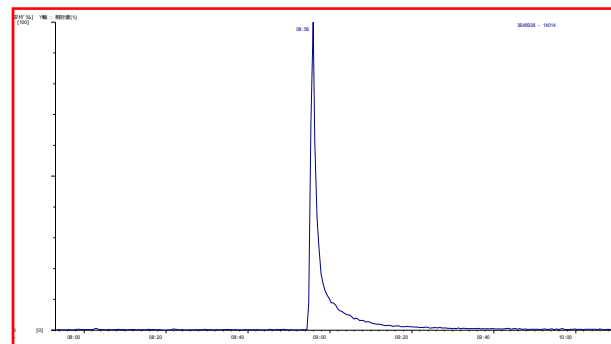
カラム: Rtx-5MS
(0.25mm × 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1min)-
20 /min-300 (10min)-
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

フェノブカルブも同様にテーリング

N₂ガスによる乾燥
アセトン溶出 脱水なし



STD



精度管理試料

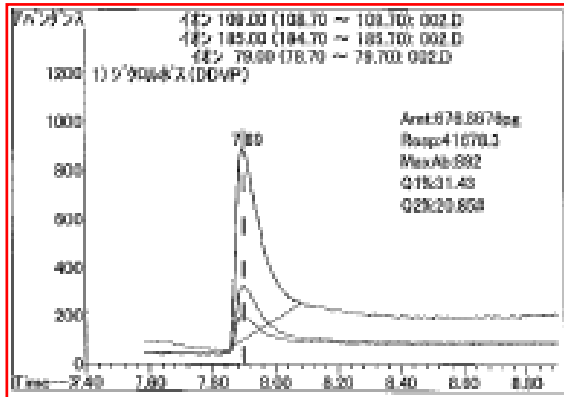
カラム: HP-5(MS) (0.25mm × 30m,
0.25 μ m)
昇温条件: 60 (4min)-20 /min-
160 (0min) 7 /min-
310 (8min)
注入量: 2 μ L
注入口温度: 270

アセトン溶出 ヘキサン転溶
ボウショウ脱水

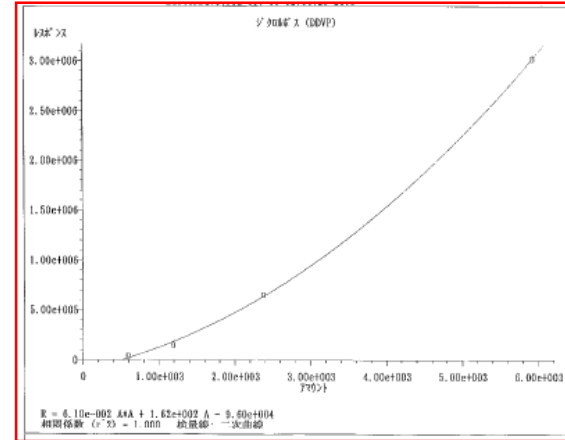
ジクロルボス

クロマトグラム等の例5 (農薬)

テーリングが検量線に与える影響

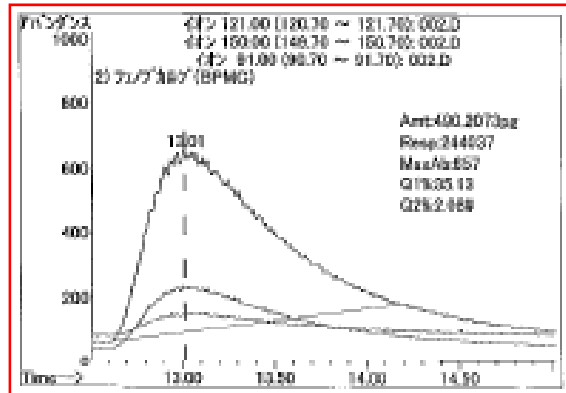


ジクロロポス

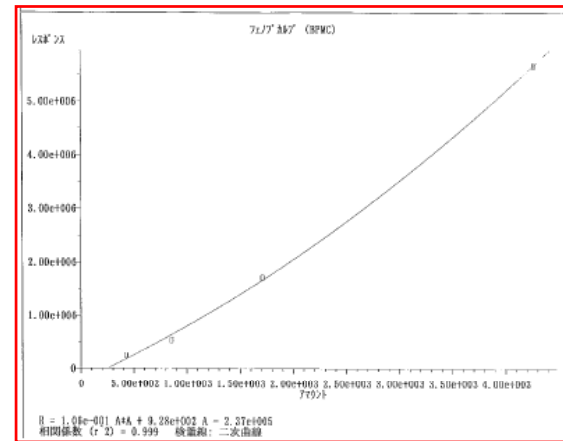


下に凸の二次曲線

Y切片の値が大きな負の値



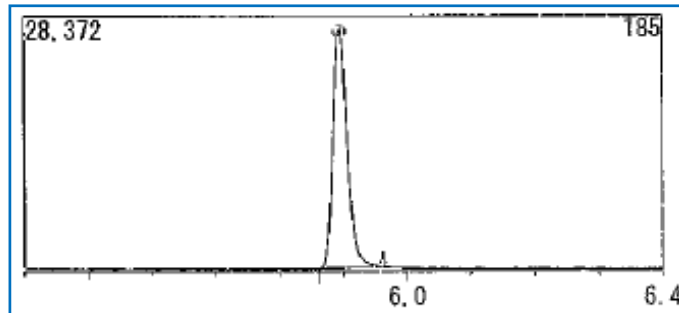
フェンプロポス



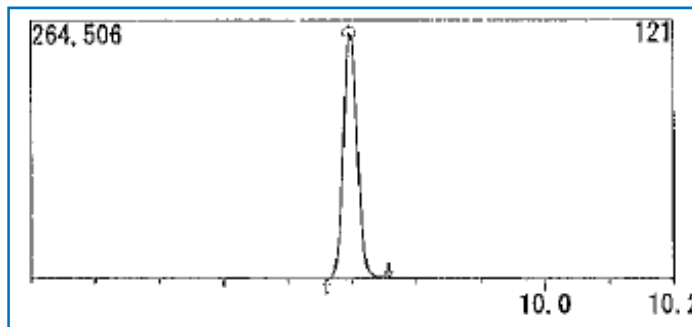
カラム: HP-5 (MS) (0.32mm × 30m, 0.25μm)
 昇温条件: 60 (1min)-10 /min- 280
 注入量: 1 μL
 注入温度: 250

クロマトグラム等の例6(農薬)

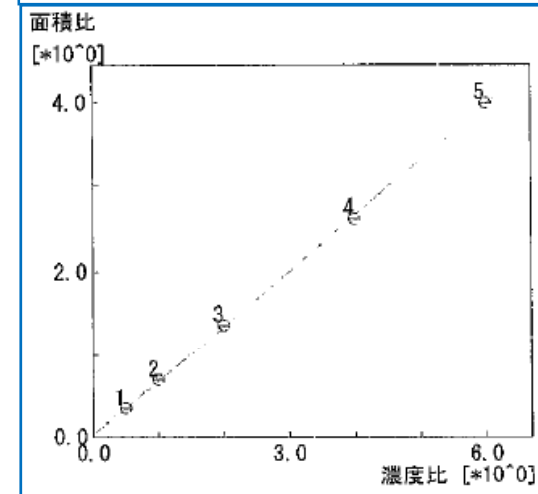
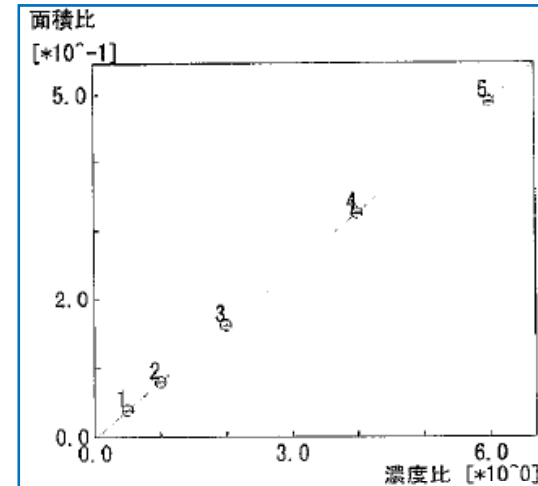
良い例



ジクロールポス



フェノブカルブ

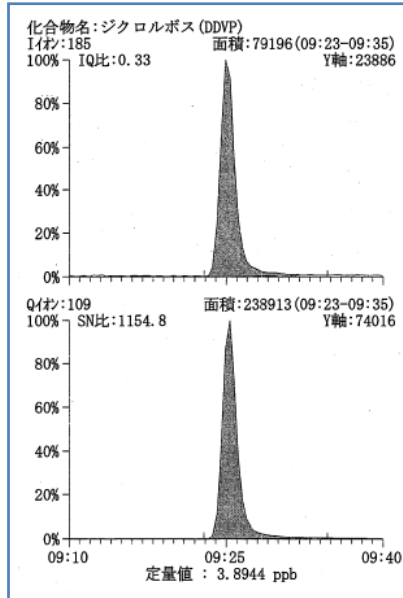


カラム: Rtx-5 MS (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 80 (2min)-20 /min- 140 (0min)-
10 /min- 240 (0min)- 20 /min- 280 (5min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

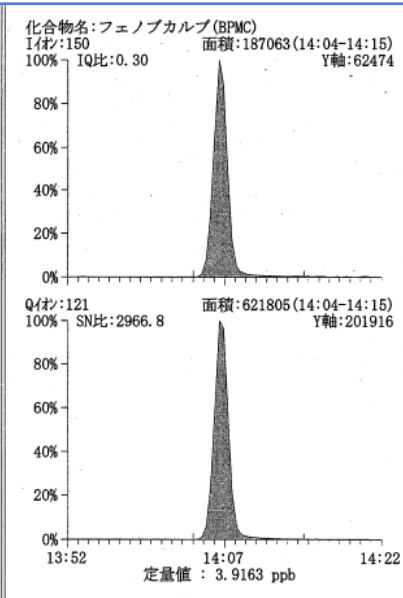
クロマトグラム等の例7(農薬)

精度管理試料のみリーディング(フロンティング)

ジクロロボス

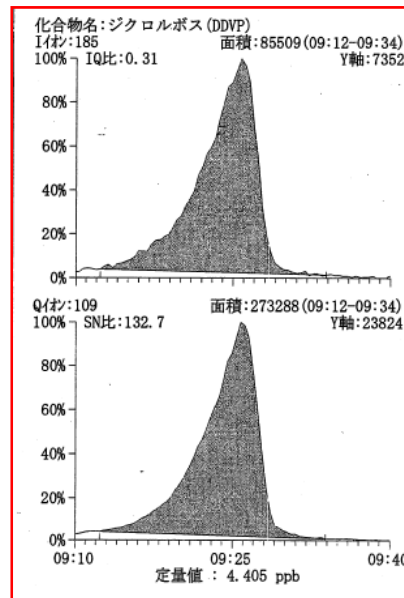


フェノブカルブ

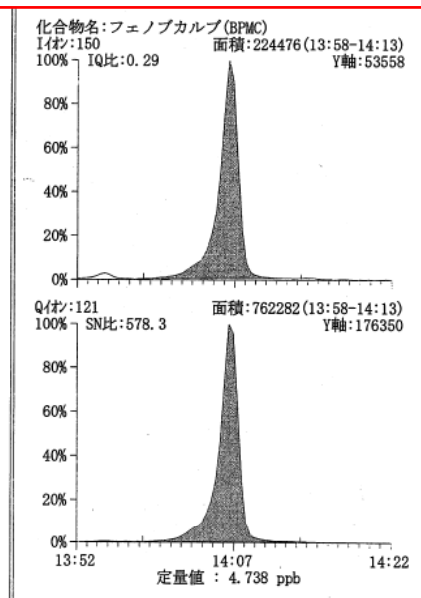


STD

ジクロロボス



フェノブカルブ

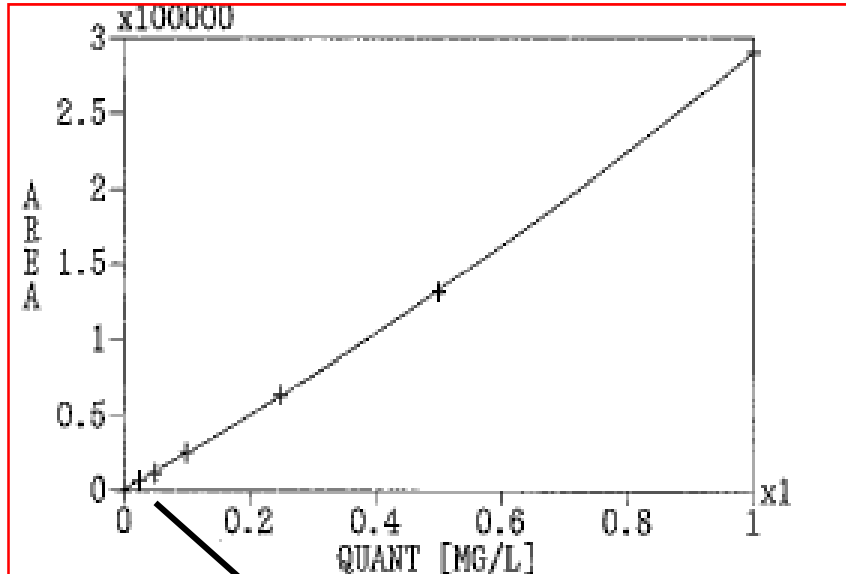


精度管理試料

アセトン溶出 脱水なし

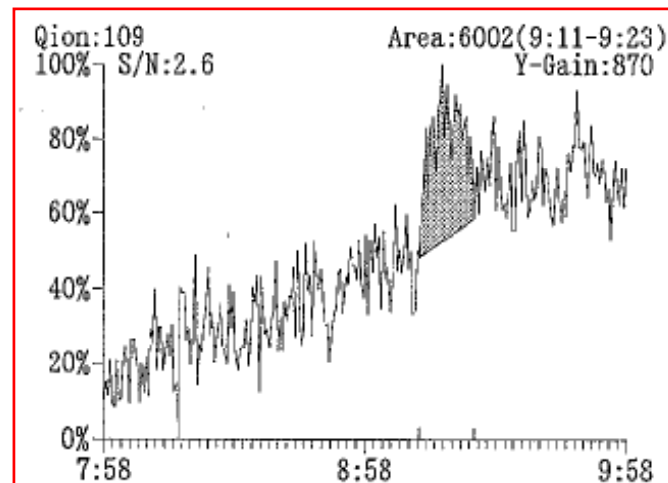
カラム: DB-5(MS) (0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (2min)-10 /min- 200 (0min)-
10 /min- 270 (5min)
注入量: 2 μ L
注入口温度: 210

クロマトグラム等の例8(農薬)



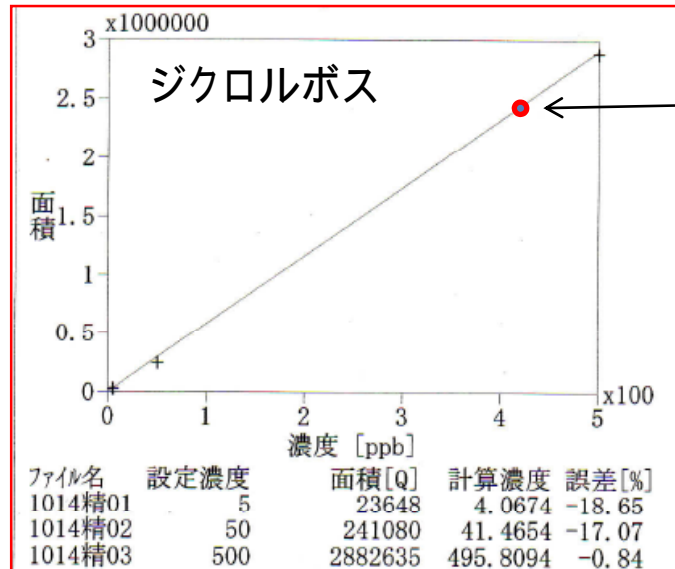
カラム: DB-XLB (0.25mm \times 30m, 0.1 μ m)
昇温条件: 50 (2min)-12 /min-
194 (0min) 30 /min- 254 (0min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

ジクロロボス



このピークの濃度を検量線範囲として採用していいのか？

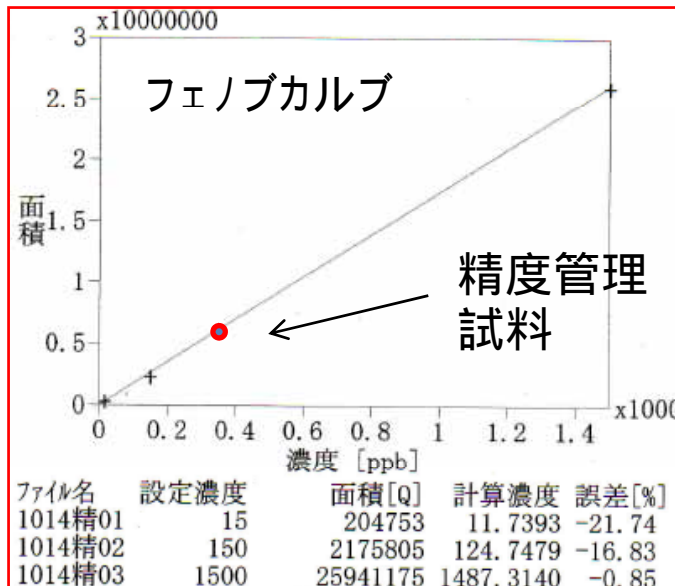
クロマトグラム等の例9 (農薬)



精度管理試料

外れ値
フェノブカルブ: G 小

- 検量線の点数が少ない
- 間隔が均一でない
- 低濃度において検量線からの乖離が大きい



精度管理試料

カラム: ZB-5MS (0.25mm × 30m, 0.25μm)
 昇温条件: 40 (2min)-10 /min-
 280 (0min)
 注入量: 1 μL
 注入口温度: 250

1.3 参加機関からの主なコメント等 (農薬)

[GC/MSの性能チェック]

- 標準溶液の測定で感度及びピーク形状が良好でない場合は、原因を究明して改善する
 - カラムの劣化
 - インサート(ライナー) などの汚れ
 - カラムの接続
 - 測定条件の確認

[汚染への配慮]

- 汚染のないように器具をアセトンで洗ってから使用する (参加機関のコメント)

[固相抽出での注意]

- 固相カートリッジのコンディショニングを確実に行う
- 溶出前の乾燥を十分に行う (参加機関のコメント)
 - 水分が試料液に残存しているとジクロロボスのピーク形状が悪化
 - アセトン溶液での無水硫酸ナトリウム(ポウショウ)による乾燥は効果なし

参加機関からの主なコメント等(農薬)

[濃縮]

- 乾固させないように注意する (参加機関のコメント)

[前処理全般]

- 分解、揮散、吸着等为了避免のために、すみやかに測定を行う (参加機関のコメント)
 - 特に、ジクロルボスは分解しやすい

[GC/MS測定]

- マトリックス効果低減のため、ポリエチレングリコール添加する (参加機関のコメント)
- 適切な検量線範囲と点数を選択する
- クロスコンタミネーションを避ける
 - シリンジの洗浄回数と溶媒の最適化

2. その他

(PFOS及びPFOA)

2.1 要因別の解析 (PFOS及びPFOA)

外れ値等を棄却後の解析
(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・ 室内測定精度
- ・ 標準原液の調製

室内測定精度 (PFOS & PFOA)

例: PFOS

(PFOS)

CV (%)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 2未満	7	5.93	0.575	9.7
2. 2以上 5未満	17	5.91	1.34	22.8
3. 5以上10未満	2	5.47	-	-
4. 10以上	3	6.48	3.26	50.4

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

精度 : 1と2、1と4、2と4

標準原液の調製 (PFOS & PFOA)

(PFOS)

標準原液	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 購入	28	5.78	1.15	19.8
2. 自作	7	6.62	2.09	31.6

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

精度 : 1と2

(PFOA)

標準原液	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 購入	28	9.17	0.852	9.29
2. 自作	6	9.47	1.68	17.8

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

精度 : 1と2

2.2 外れ値の原因 (PFOS & PFOA)

・外れ値は、PFOS、PFOA各1回答(いずれも大きい値)

機 関	該当項目 分析結果	分 析 方 法	アンケートでの理由(推測した理由)	添付資料などから推測した理由
A	PFOS Grubbs (大きい 値)	LC/MS	標準原液調製時の誤差 又は 装置の検出下限値(大きい)の影響	原因は不明 今後の対応として、 標準原液の再調製、PFOS検出下 限の低減
B	PFOA Grubbs (大きい 値)	LC/MS	LC/MSの感度変動の影響が大きい サロゲートのモニタリングイオン421 の強度のみが通常よりもかなり低かっ たが(検量線及び再現性がまずまずで あったので)、そのまま分析を継続し た。食品試料の分析の後に同じLC/MS を使用して本分析を行ったため、機器 内部の残留物質が影響して、イオン化 の際の開裂パターンが変化していた可 能性があり、サロゲートのマススペク トル確認を行わなかったことで、異常 に気がつかなかった。	原因は不明 今後の対応としては、 分析前に機器の洗浄(食品など マトリクス成分の多い試料の分 析後に環境試料のPFOA等を分析 する際)、分析前の機器の十分 な調整、標準物質のマススペク トルの確認、分析中の感度変動 チェック

外れ値等の原因(PFOS & PFOA)

機関AにおけるPFOSの検出下限は5ng/L (参加機関中で最大)
他の機関での検出下限値 平均値0.52ng/L (中央値0.16ng/L) 程度
ただし、LC/MSとLC/MS/MSで差はほとんどない

検出下限値

分析項目	回答数	平均値 (ng/L)	最小値 (ng/L)	最大値 (ng/L)	中央値 (ng/L)
PFOS	37	0.515	0.01	5	0.16
PFOA	38	0.453	0.02	2	0.20

2.3 参加機関からの主なコメント等 (PFOS & PFOA)

[汚染]

- ・PFOSはテフロンを材質としている器具や部品から溶出する可能性があるため、実験操作ではできるだけテフロンを使用していない装置・器具を使用するようにする。
- ・使用器具は、PFOSやPFOAが残存している可能性があるため、使用前にメタノールで十分に洗浄し、対象ピークが観察されないことを確認して使用する。
- ・試薬についても、対象ピークが観察されないことを確認して使用する。

参加機関からの主なコメント等 (PFOS & PFOA)

解析結果では、試料濃度が高いためか、空試験(空試験と試料の指示値の比)は大きくない

空試験と試料の指示値の比に関する解析 (PFOS)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 0.1未満	30	5.74	1.24	21.6
2. 0.1以上0.3未満	1	10.2	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

(PFOA)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (ng/L)	室間精度	
			S.D. (ng/L)	CV %
1. 0.1未満	31	9.19	1.06	11.6
2. 0.1以上0.3未満	1	9.63	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

参加機関からの主なコメント等 (PFOS & PFOA)

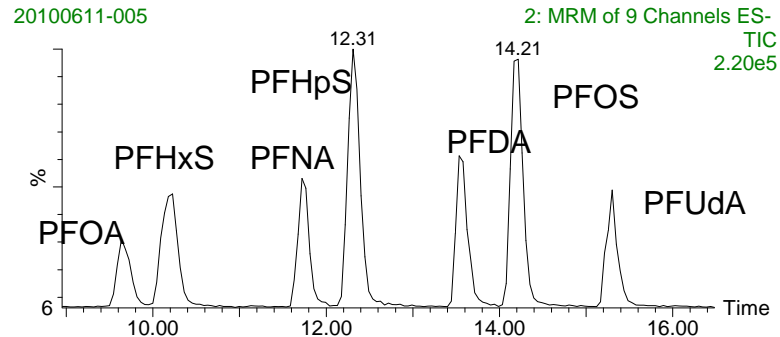
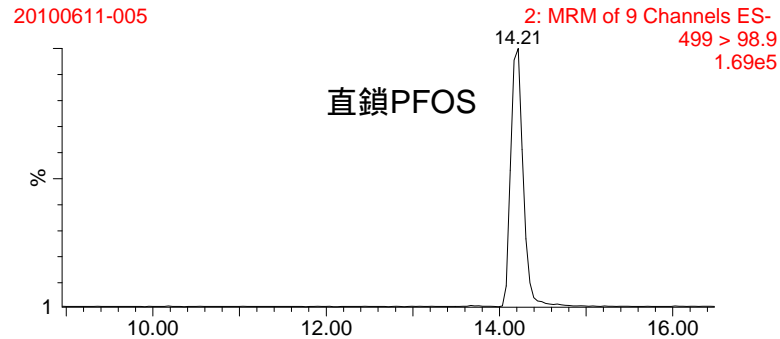
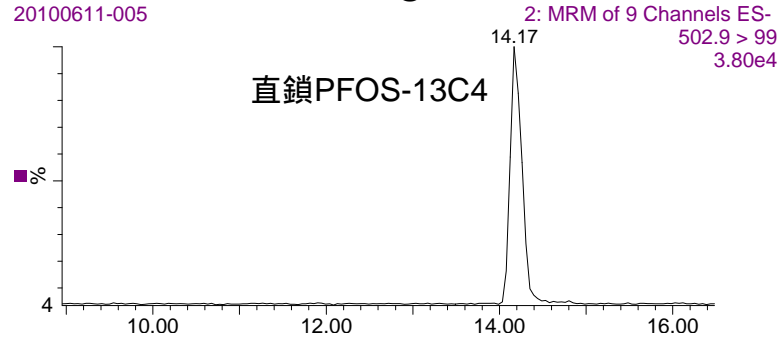
[測定]

- ・固相抽出法では、固相カートリッジのコンディショニングの条件、試料水の状態、固相カートリッジへの吸脱着の速度や乾燥状態、溶出溶媒の種類や量等によって回収率が異なるため、前もって添加回収試験を実施し、回収率を確認しておく。
- ・標準物質の中には、直鎖構造と分岐構造の異性体が混在している可能性があるため、標準物質(溶液)の濃度、純度を確認しておく。

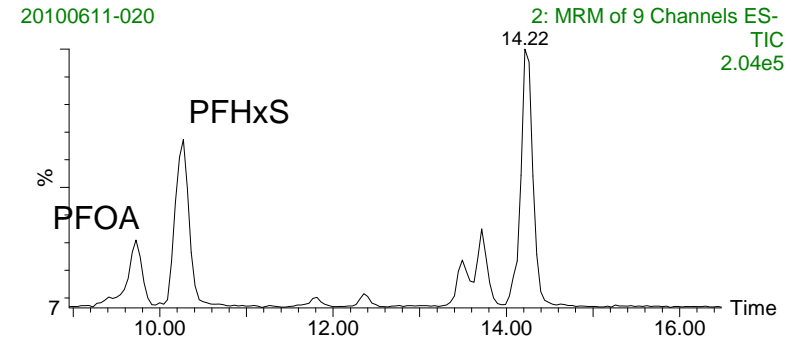
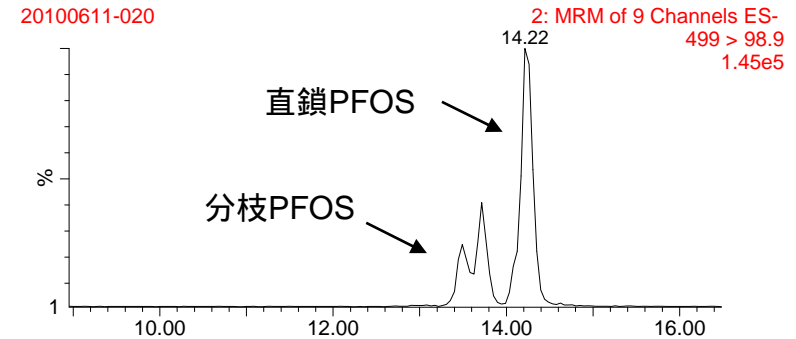
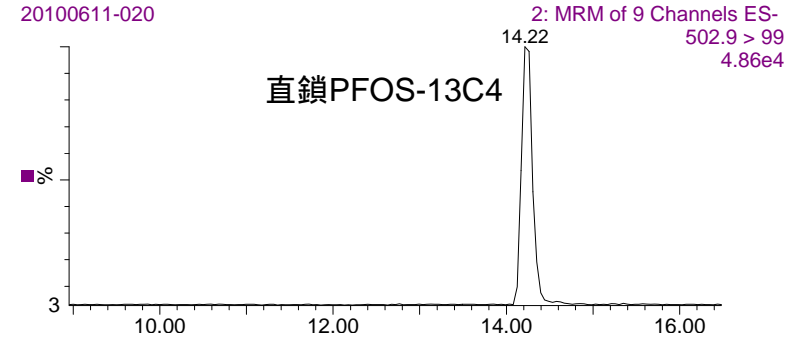
参加機関からの主なコメント等 (PFOS & PFOA)

PFCs混合標準液

Wellington Laboratories



実試料水の例



カラム: XBridge (2.1 mm x 150 mm, 5um, Waters)、移動相: アセトニトリル-10mM酢酸アンモニウム

東京都健康安全研究センター 鈴木俊也先生提供

**. 底質試料
(P C B の分析)**

1. 要因別の解析 (P C B)

外れ値等を棄却後の解析

(分析結果に影響のあった要因の例)

(操作順に記載)

- 試料量
- 分析方法 (抽出操作)
- 分析方法 (クリーンアップ操作)
- 分析方法 (測定操作)
- サロゲート及びシリンジスパイクの添加
- 標準物質の種類
- 定量方法
- 分析カラム

分析方法(測定操作)に関する解析

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.パット・カラム-GC/ECD	92	140	61.2	43.7
2.キャピラリー-カラム-GC/ECD	46	134	37.8	28.3
3.キャピラリー-カラム-GC/MS(四重極型)	2	136	-	-
4.キャピラリー-カラム-GC/MS(高分解能型)	15	154	26.6	17.3
5,その他	0	-	-	-
全体	155	140	52.4	37.5

注) 偏り(平均値の差)はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる

(両側危険率5%)。

精度: 1と2、1と4

分析方法(測定操作)別の要因解析の結果の概要1

分析方法(測定操作)	パッドカラム	キャピラリーカラム		
	ECD	ECD	MS(四重極)	MS(高分解能)
試料量	<p>試料量の増加とともに室間精度が悪くなる。 平均値は試料量の増加に従って小さな値となる傾向(有意差でない)。</p>			
分析方法(抽出操作)	アガ分解-ヘキサ抽出			トルエン(ソックスレー)抽出
	アガ分解-ヘキサ抽出の方が室間精度良くない。			
分析方法(クリーンアップ操作)	「硫酸処理-シカゲカラム」又は「シカゲカラム」			「硫酸処理-多層シカゲカラム」 又は「多層シカゲカラム」
	「硫酸処理-シカゲカラム」又は「シカゲカラム」の方が室間精度良くない。			

分析方法(測定操作)別の要因解析の結果の概要2

分析方法(測定操作)	パッドカラム		キャピラリーカラム	
	ECD	ECD	MS(四重極)	MS(高分解能)
サロゲートの添加	なし		あり	
	サロゲート添加なしの方が室間精度良くない。			
シリンジスパイクの添加	なし		あり	
	シリンジスパイク添加なしの方が室間精度良くない。			
標準物質の種類	KC-300 ~ KC-600の等量混合物		1 ~ 10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物	
	KC-300 ~ KC-600の等量混合物の方が室間精度良くない。			
定量方法	検量線法(係数法)		内標準法	
	検量線法(係数法)の方が室間精度良くない。			
分析カラム	OV-1、OV-17	DB1、DB5(MS)、Rtx5(MS)、Rtx-1	HT8(PCB)、RH12(MS)	
	OV-1、OV-17、DB1、Rtx-1の室間精度良くない。 DB5(MS)は平均値が小さい。			

試料量に関する解析

<全体>

試料量(g)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 1未満	4	161	8.7	5.4
2. 1 ~2.5	36	142	34.2	24.1
3. 2.5~5	43	143	31.0	21.7
4. 5 ~10	51	137	68.1	49.9
5. 10 ~25	21	131	72.2	55.1
6. 25以上	0	-	-	-

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

精度 : 1と2、1と4、1と5、2と4、2と5、3と4、3と5

分析方法(抽出操作)に関する解析

<全体>

分析方法(抽出操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 別分解- \wedge サ抽出	143	139	53.9	38.7
2. その他 H ₂ O(ソックス)抽出	9	150	24.4	16.2
3. H ₂ O(ASE)抽出	1	174	-	-
4. \wedge サ(ソックス)抽出	1	145	-	-
5. 別分解-イソ抽出	1	83	-	-

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

精度: 1と2

分析方法(主なクリーンアップ操作)に関する解析

<全体>

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1. 硫酸処理	3	123	18.7	15.2
2. 硫酸処理、シガール	98	138	55.2	40.1
4. 硫酸処理、シガール、硫黄処理	9	139	24.2	17.4
5. シガール	10	144	92.9	64.5
8. 硫酸処理、多層等	6	167	28.2	16.9
19. 硫黄処理、多層等	9	137	20.4	14.9

注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる

(両側危険率5%)。

平均値: 1と8、8と19

精度: 2と4、2と5、2と19、4と5、5と8、5と19

スパイクの添加に関する解析

<全体>

サロゲートの使用	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.あり	18	154	28.4	18.5
2.なし	137	138	54.5	39.6

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

精度 : 1と2

<全体>

シリンジスパイク の使用	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.あり	18	156	23.1	14.8
2.なし	137	137	54.7	39.8

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

精度 : 1と2

標準物質の種類に関する解析

<全体>

標準物質	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.KC-300 ~KC-600の等量混合物	138	138	54.5	39.5
2.1 ~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物	15	154	28.3	18.4
3.その他 (209混合物等)	2	135	-	-

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

精度: 1と2

定量方法の種類に関する解析

<全体>

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %
1.絶対検量線法	136	138	54.7	39.7
2.標準添加法	0	-	-	-
3.内標準法	6	144	19.9	13.8
4.サロゲートを用いた内標準法	13	156	31.0	19.9

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

精度: 1と3, 1と4

分析カラムに関する解析

< 全体 >

カラム	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. パット OV-1	61	139	63.9	46.0
2. OV-17	28	147	54.4	37.1
5. キャピラリー DB1	9	134	44.4	33.1
6. DB5(MS)	14	127	20.6	16.2
9. HT8(PCB)	10	152	30.8	20.3
11. RH12(MS)	4	159	20.4	12.8
12. Rtx5(MS)	9	134	28.6	21.3
13. Rtx-1	4	143	79.9	56.0

注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる
(両側危険率 5%)。

平均値 : 6と8、6と9、6と11

精度 : 1と6、1と9、1と12、2と6、5と6、6と13、9と13、12と13

2. 外れ値の原因 (PCB)

機 関	分析結果	分析方法 ・抽出 ・クリーンアップ ・測定	アンケートでの回答	添付資料などの推測
A	Grubbs (大きい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	2mL定容を20mL定容として計算した。	分析結果が平均値の約10倍であり、クリーンアップ後の定容が2mLとなっていることから、アンケートのとおりと考えられるが、確証はない。
B	平均値の 0.113倍 以下(小 さい値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パケットカラム-GC/ECD	通常業務で使用する単位と精度管理調査の単位が異なることに気がつかなかった。	アンケートのとおりと考えられる。実計算では、「mg/kg」とあり、「μg/kg」と報告しなければならなかった。
C	平均値の 0.113倍 以下(小 さい値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・パケットカラム-GC/ECD	記載間違い。	アンケートのとおりと考えられる

外れ値の原因

機 関	分析結果	分析方法 ・抽出 ・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での回答	添付資料などの推測
D	Grubbs (大きい 値)	<ul style="list-style-type: none"> ・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パケットカラム-GC/ECD 	<p>クリーンアップに用いたシリカゲルが古くなっていた。封は切ってなかったが、調べてみると3年ぐらい前のものであり、PCBを保持できず、妨害と一緒に溶出していた可能性がある（カラムクリーンアップによるPCBの溶出時間が早い）。</p>	<p>アンケートの原因も考えられるが、確証はない。一般的には、クリーンアップではロスによる小さい値となることが考えられるが、分析結果は大きい値であり、他に原因があることも考えられる。</p>
E	ND	<ul style="list-style-type: none"> ・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD 	<p>アルカリ分解後のヘキサン転溶の際、抽出液の温度が保てなかったため、抽出効率が低下した可能性がある。</p>	<p>アンケートの原因に関連して、ヘキサン転溶の回数も考えられるが、NDとなっており、他の原因も考えられる（原因は不明である）。</p>

クロマトグラムの例 1 - 1

(JIS K 0093:2006) より引用

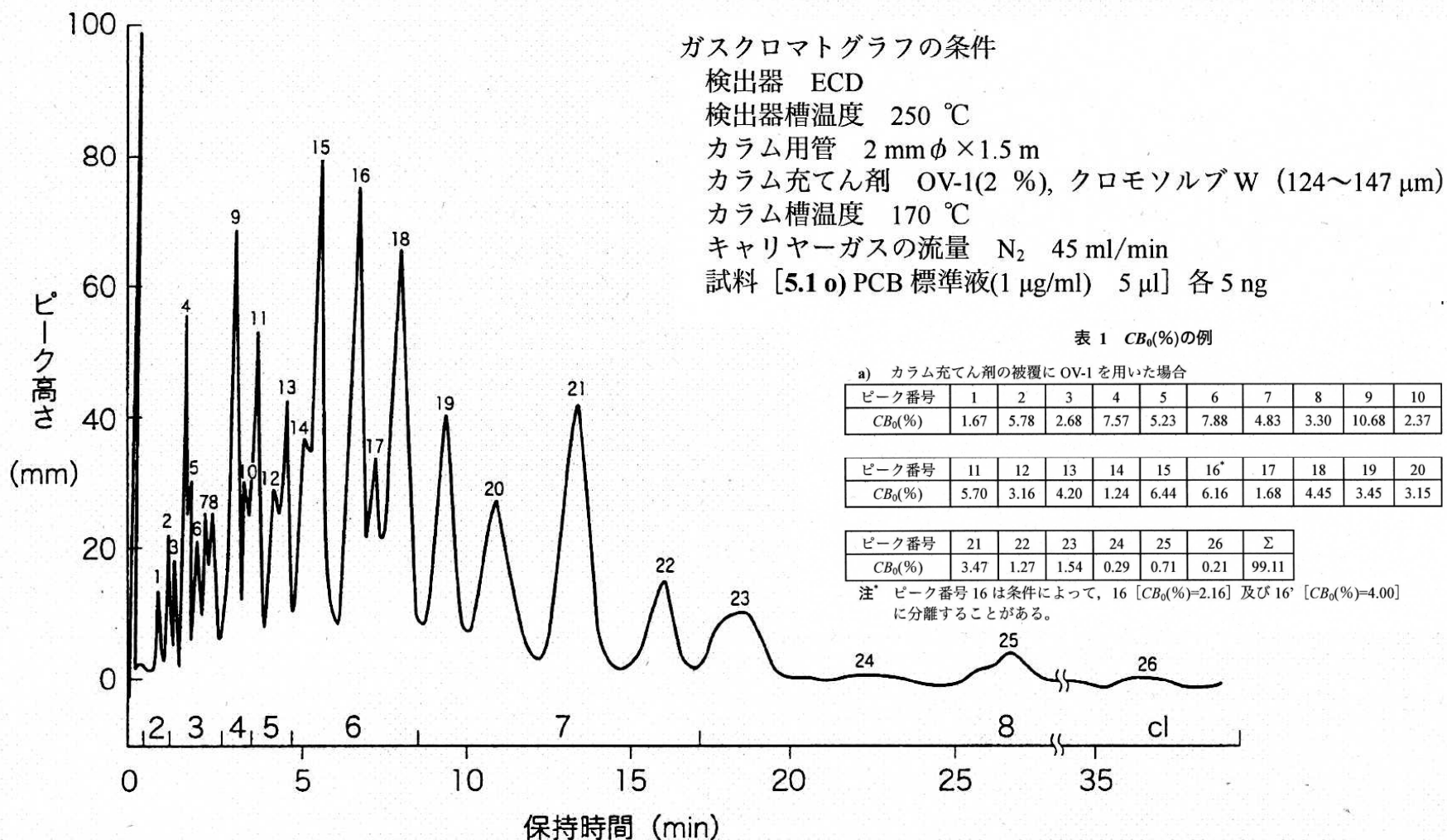
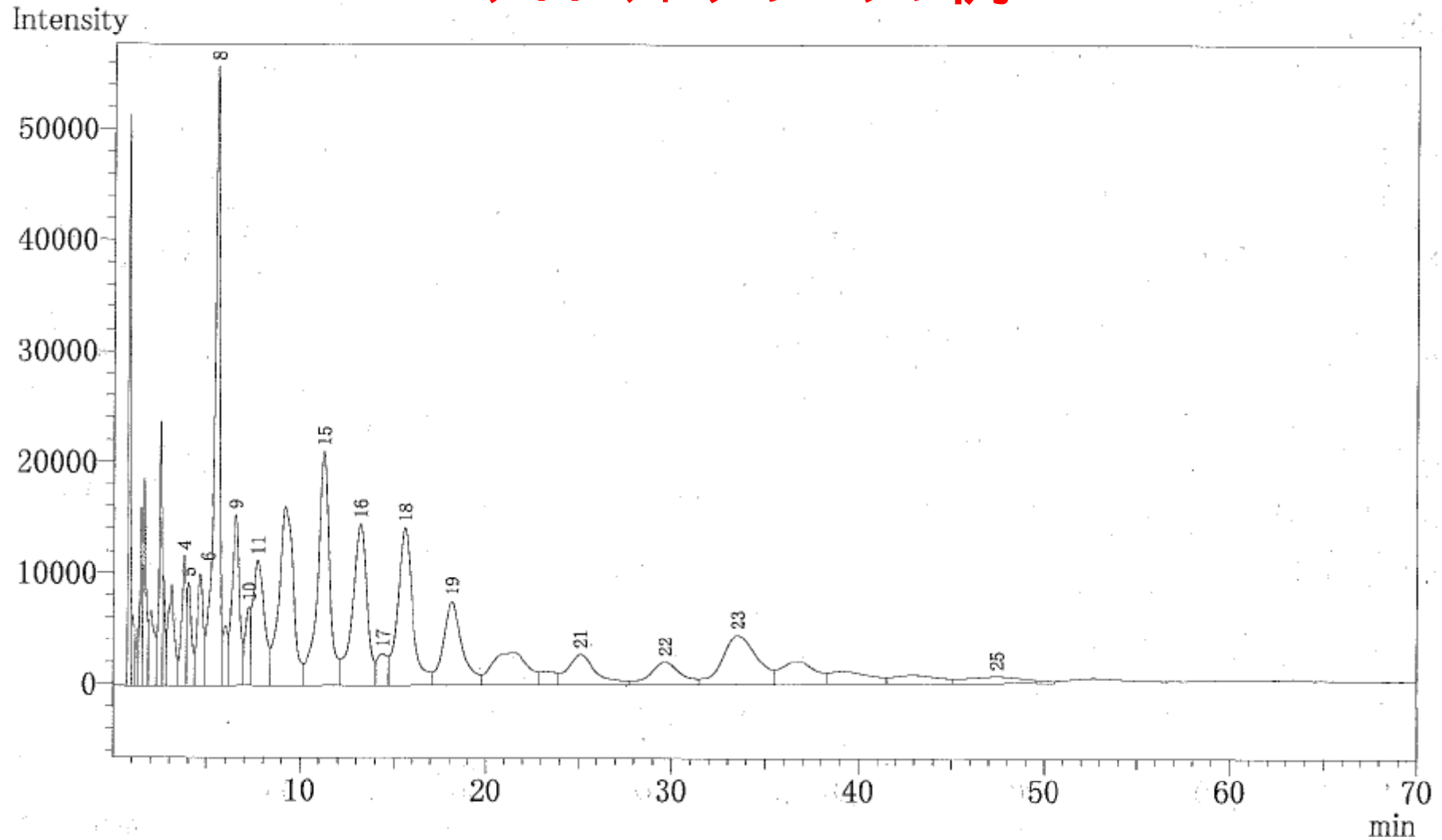


図 1 カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いたときのクロマトグラムの例

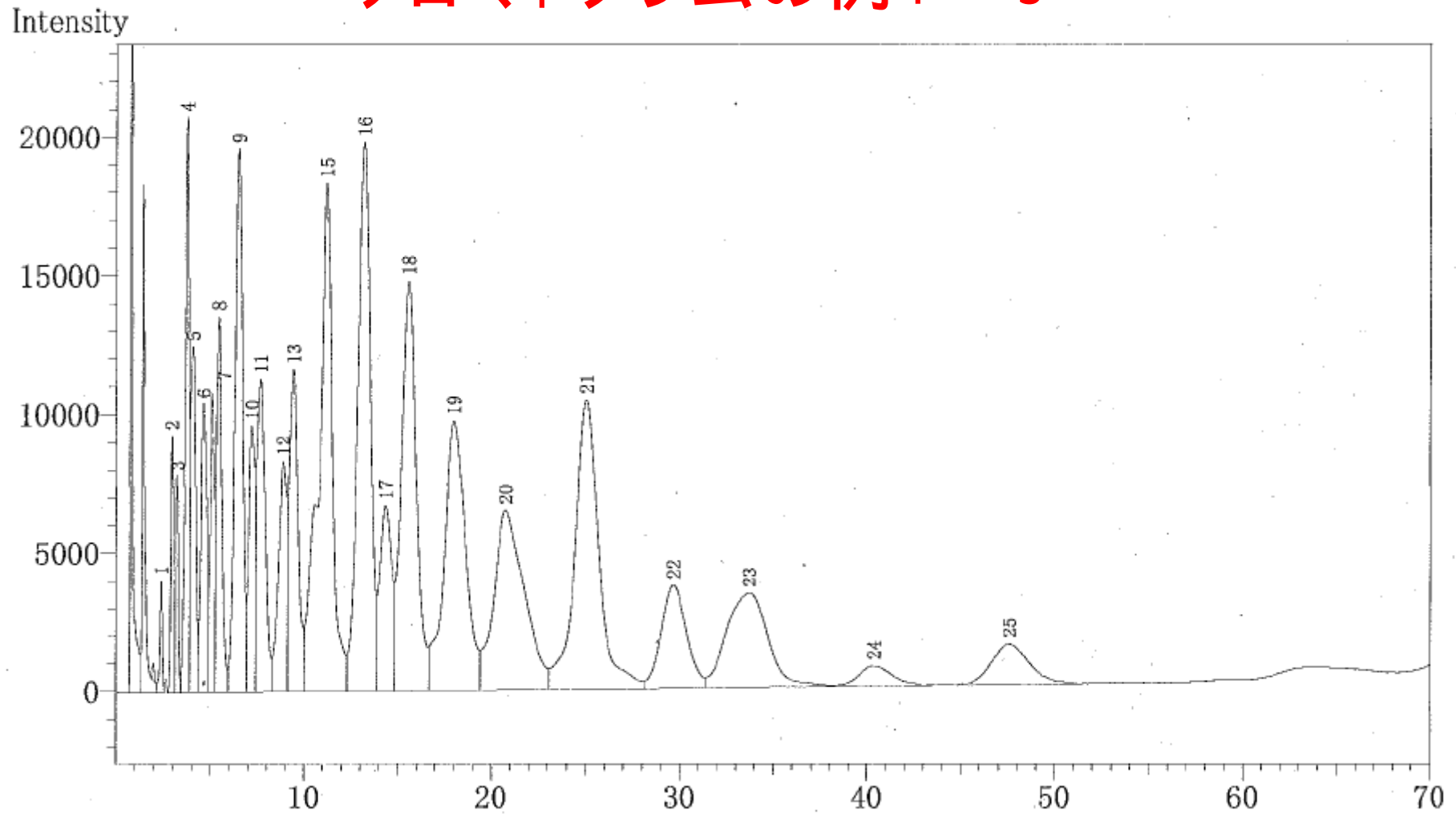
クロマトグラムの例1 - 2



底質試料 測定値: 143 $\mu\text{g}/\text{kg}$

パックドカラム (OV - 1) - GC / ECD

クロマトグラムの例 1 - 3



標準液 PCB

パックドカラム(OV - 1) - GC / ECD

クロマトグラムの例 2 - 1

(JIS K 0093:2006) より引用

ガスクロマトグラフの条件

検出器 ECD

検出器槽温度 270 °C

カラム用管 2 mmφ×1.8 m

カラム充てん剤 OV-17(2 %), クロモソルブ W (147~175 μm)

カラム槽温度 190 °C

キャリアーガスの流量 N₂ 45 ml/min

試料 [5.1 o) PCB 標準液(1 μg/ml) 5 μl] 各 5 ng

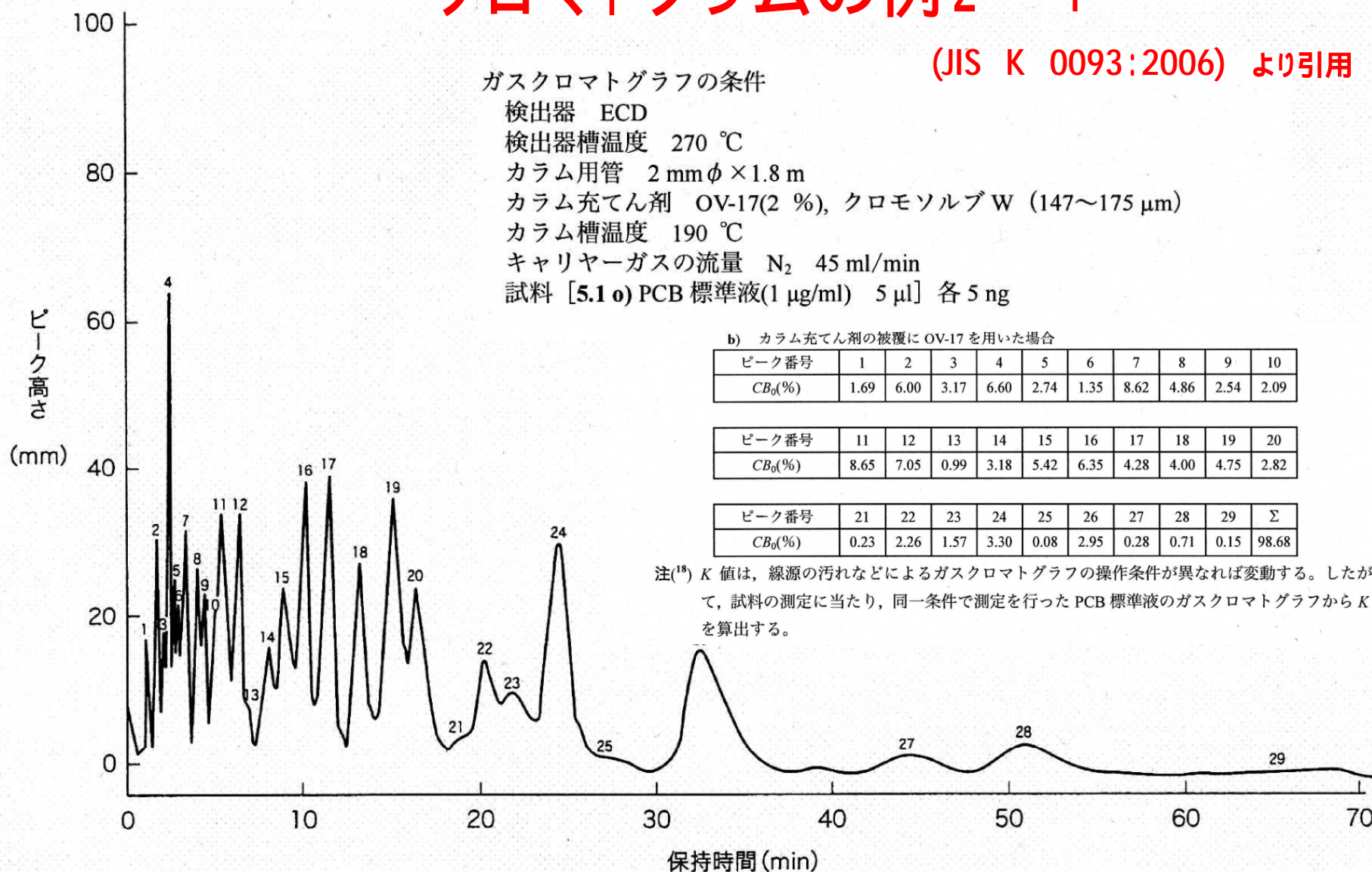
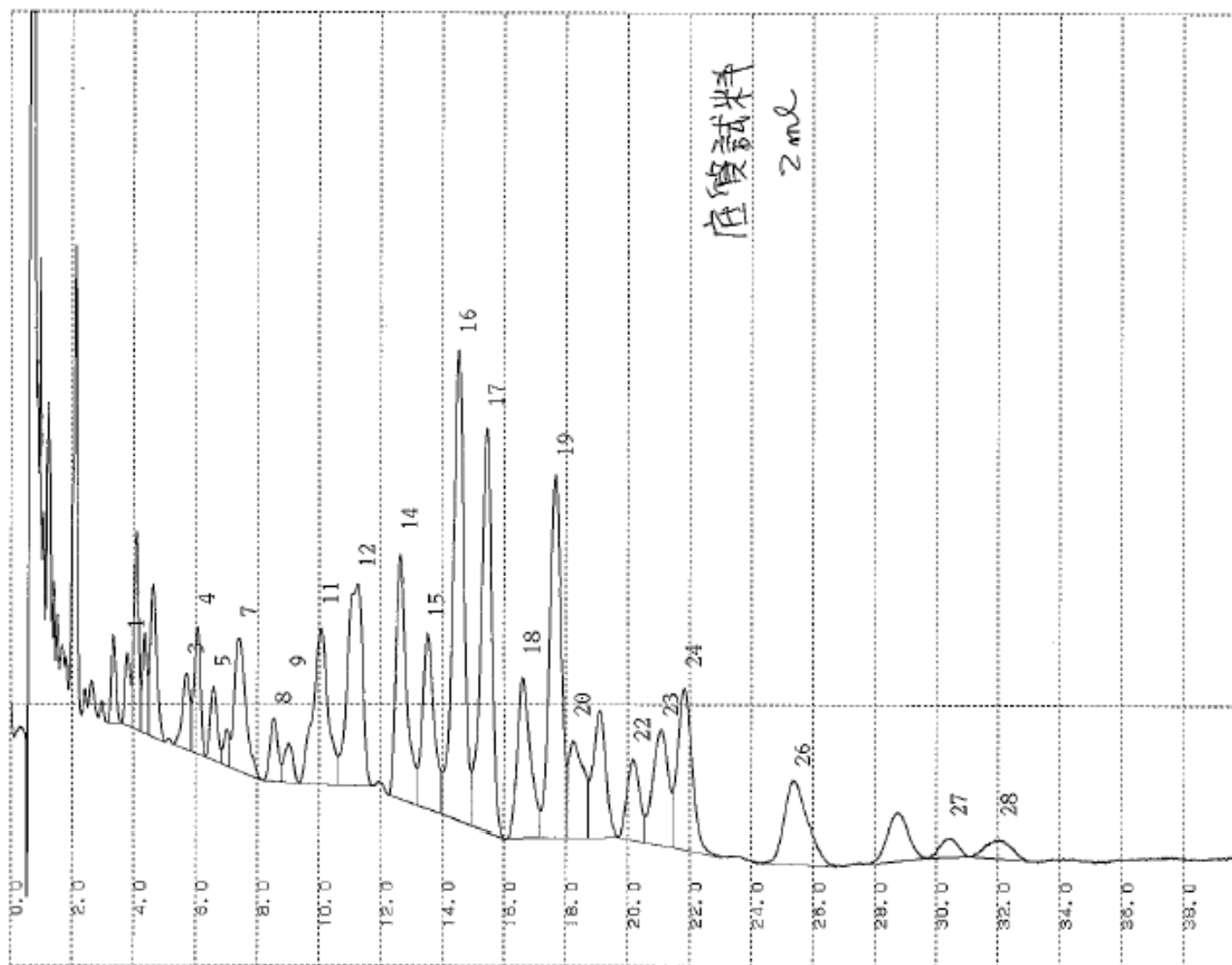


図 2 カラム充てん剤の被覆に OV-17 を用いたときのクロマトグラムの例

クロマトグラムの例 2 - 2

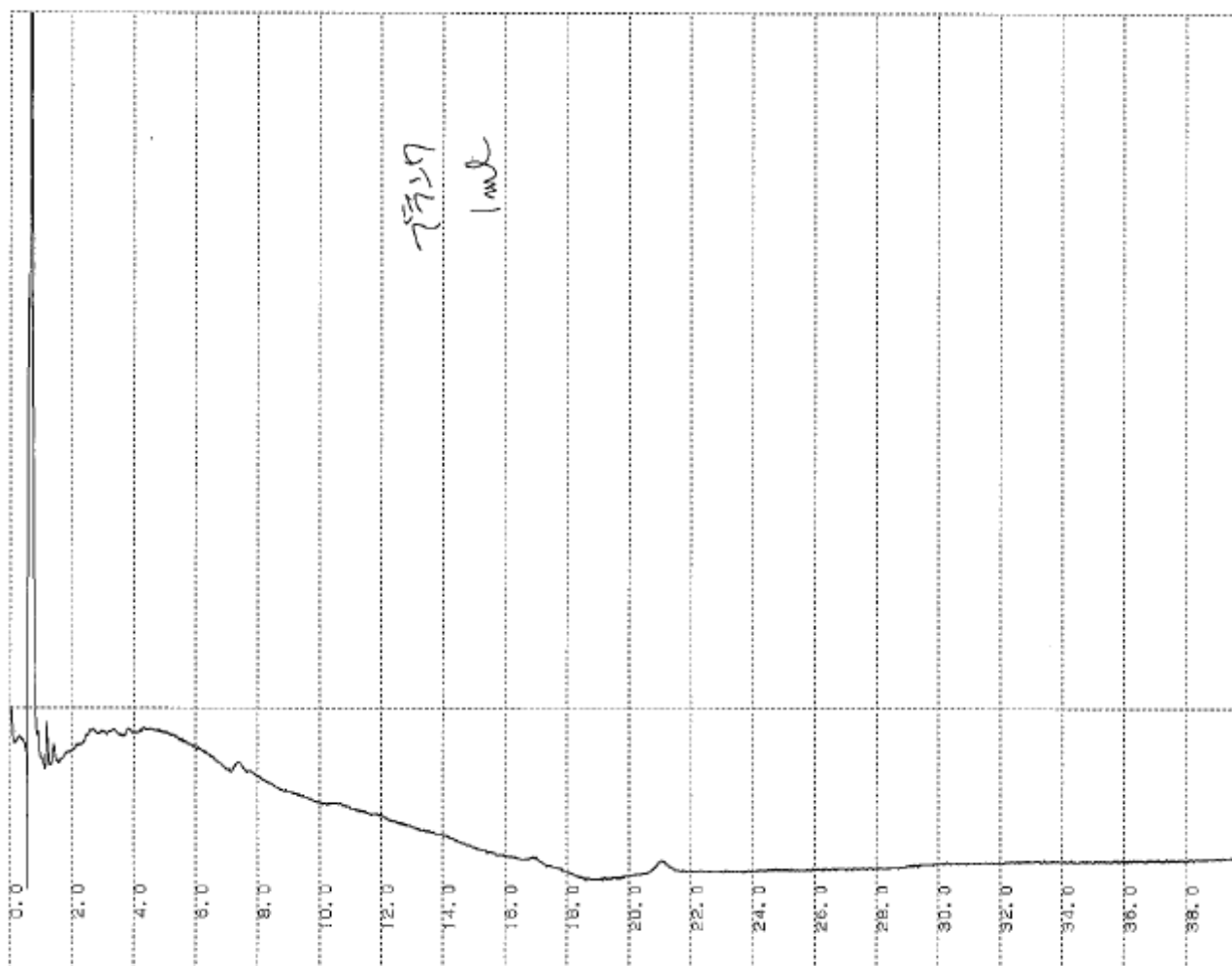


底質試料

測定値: 141 $\mu\text{g}/\text{kg}$

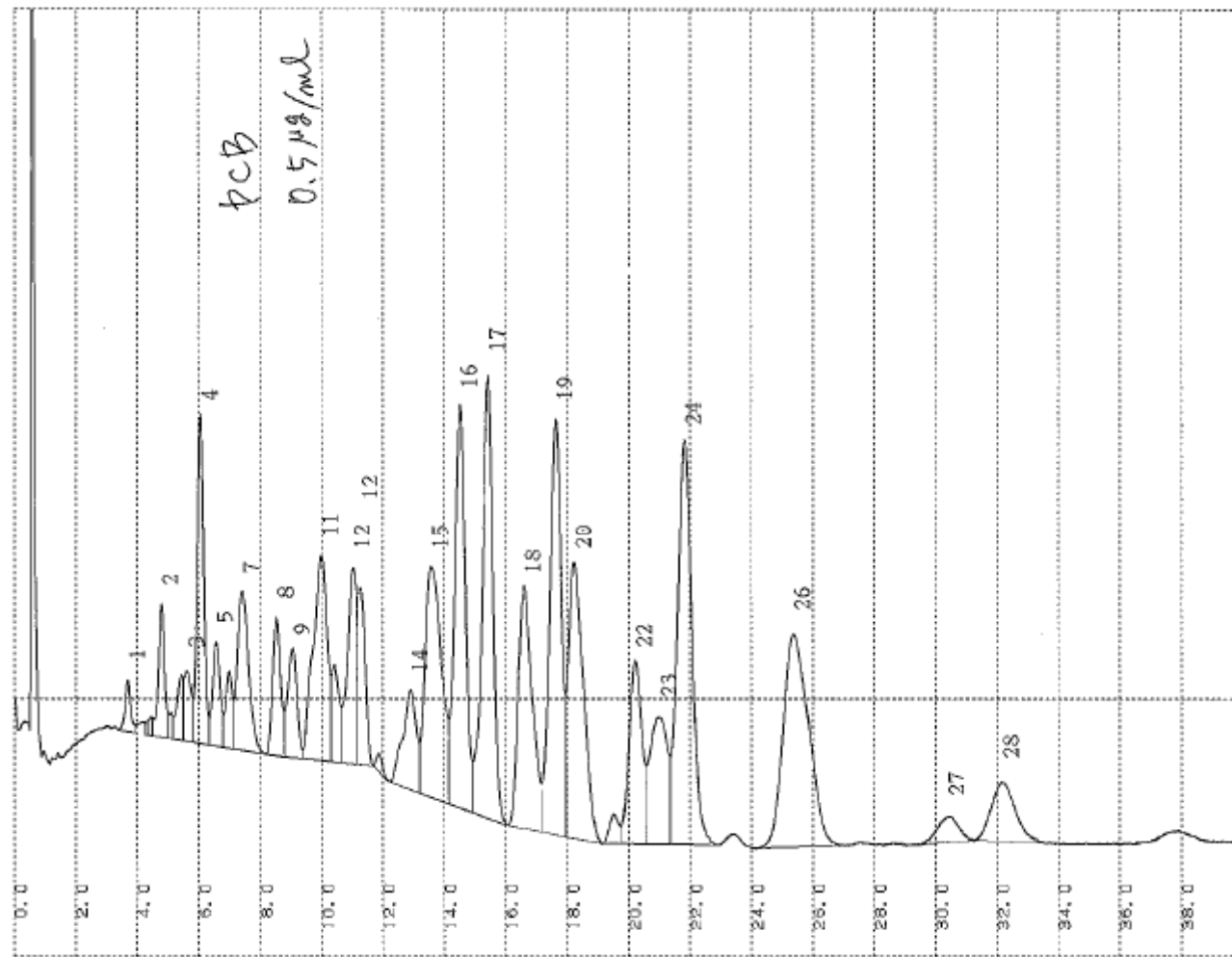
パックドカラム (OV - 17) - GC / ECD

クロマトグラムの例 2 - 3



ブランク
パックドカラム (OV - 17) - GC / ECD

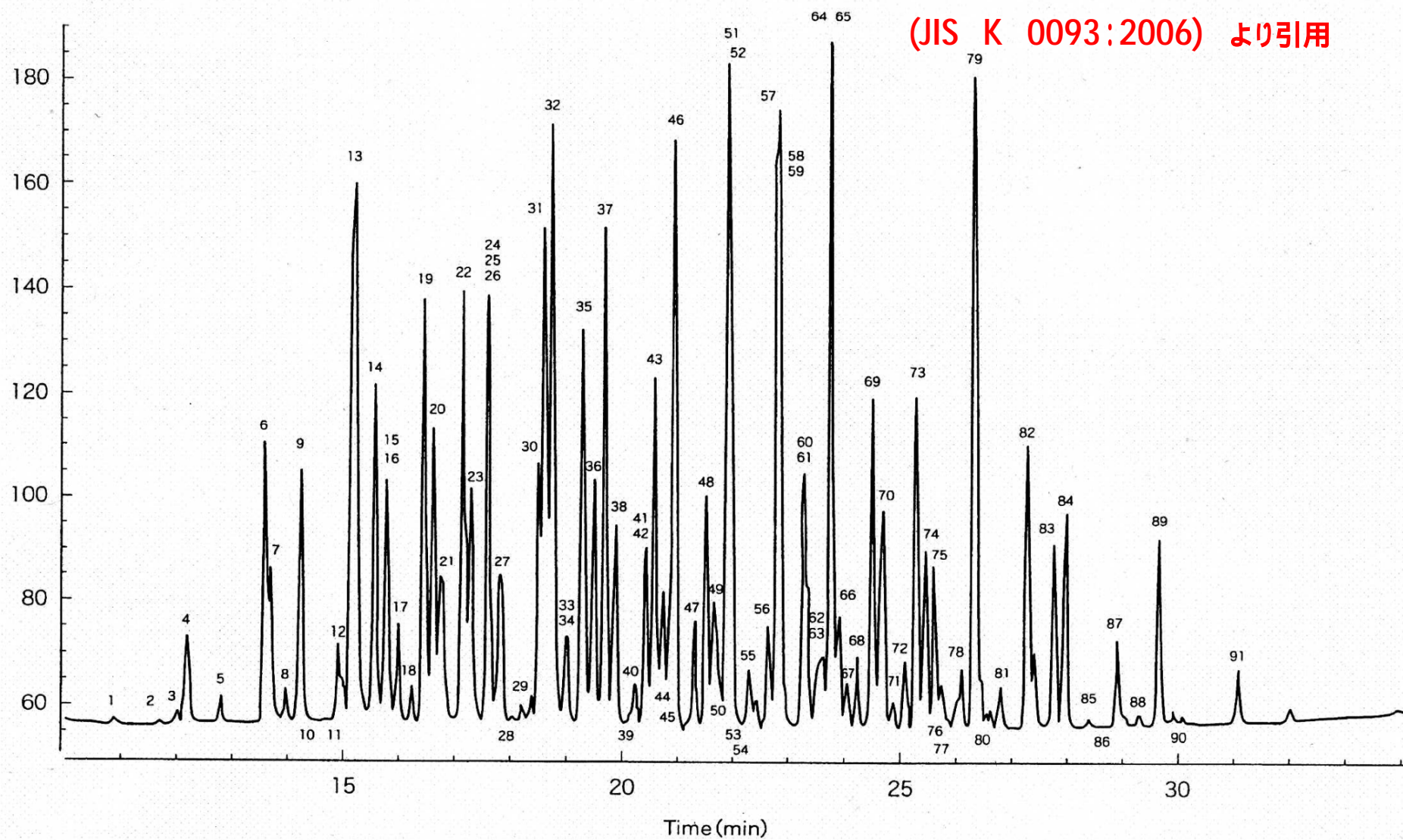
クロマトグラムの例 2 - 4



標準液 PCB 0.5mg/L

パックドカラム(OV - 17) - GC / ECD

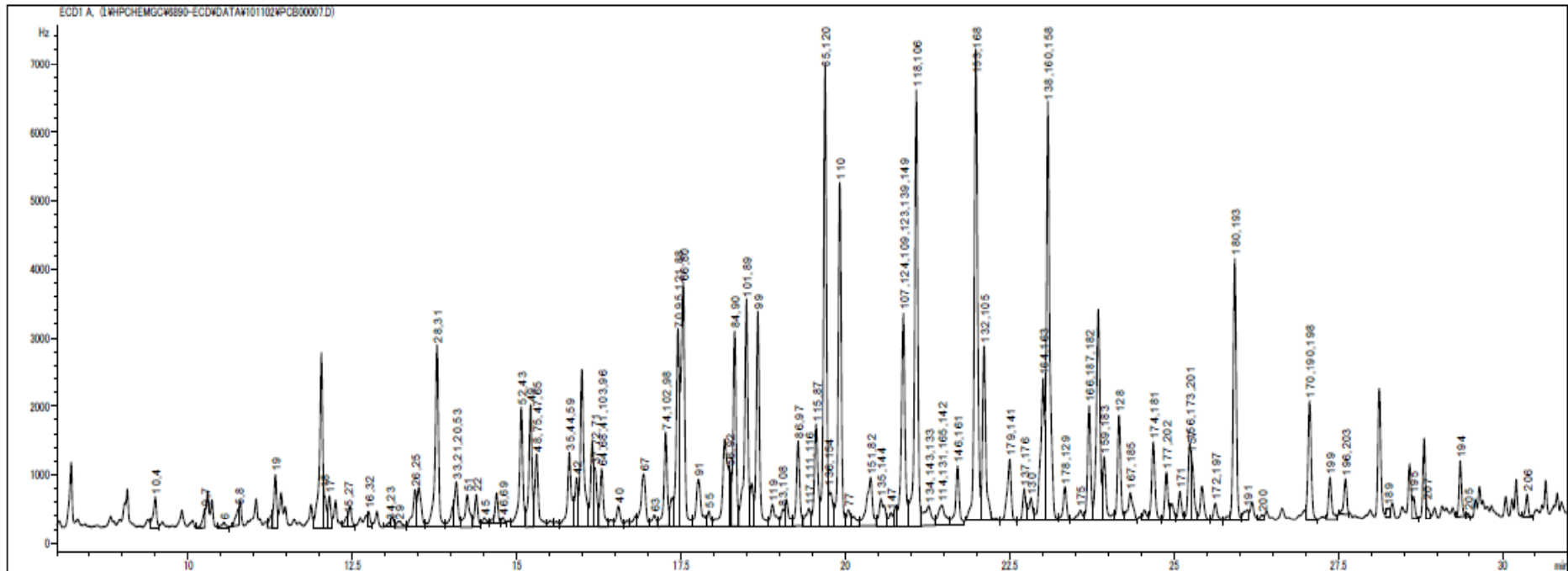
クロマトグラムの例3 - 1



附属書2 図1 キャピラリーカラム (5 %フェニルメチルシリコーン) を用いた場合のクロマトグラムの例

クロマトグラムの例3 - 2

2. 試料(1回目)クロマトグラム



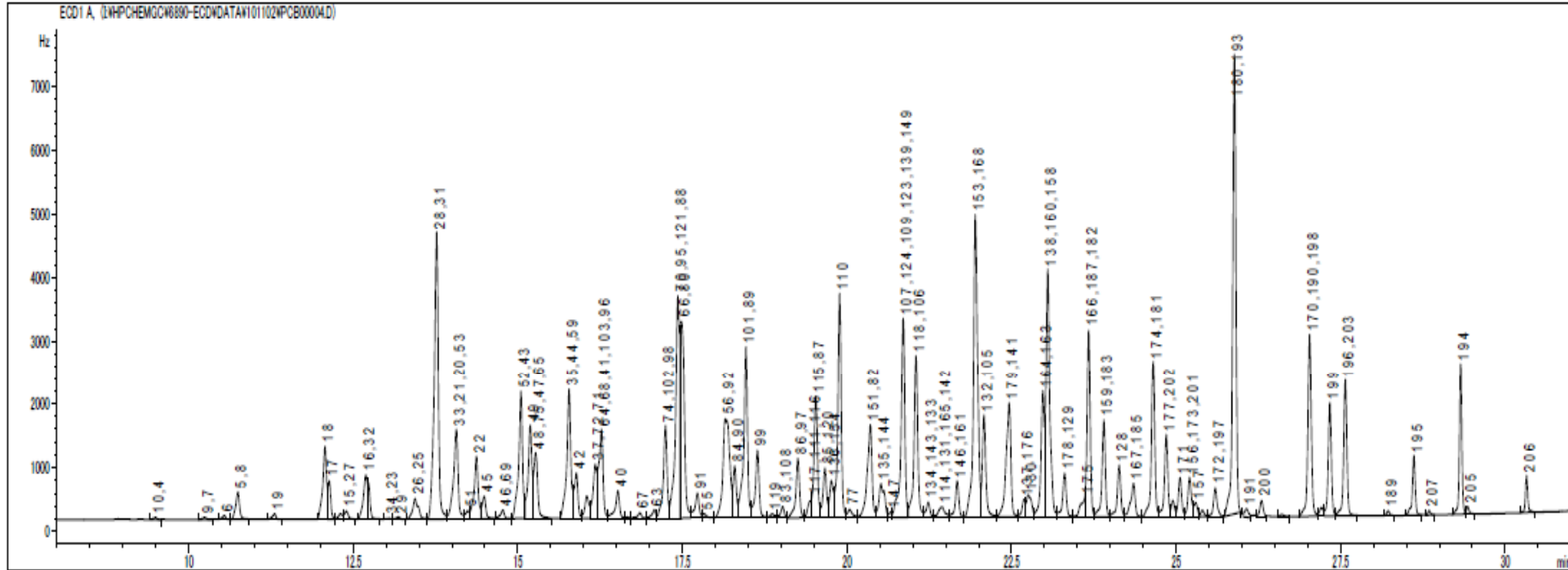
底質試料

測定値: 140 $\mu\text{g}/\text{kg}$

キャピラリーカラム (DB - 5 MS) - GC / ECD

クロマトグラムの例3 - 3

1. 標準液クロマトグラム



標準液 PCB

キャピラリーカラム (DB - 5MS) - GC / ECD

クロマトグラムの例4 - 1

測定値: (外れ値、大きい値)

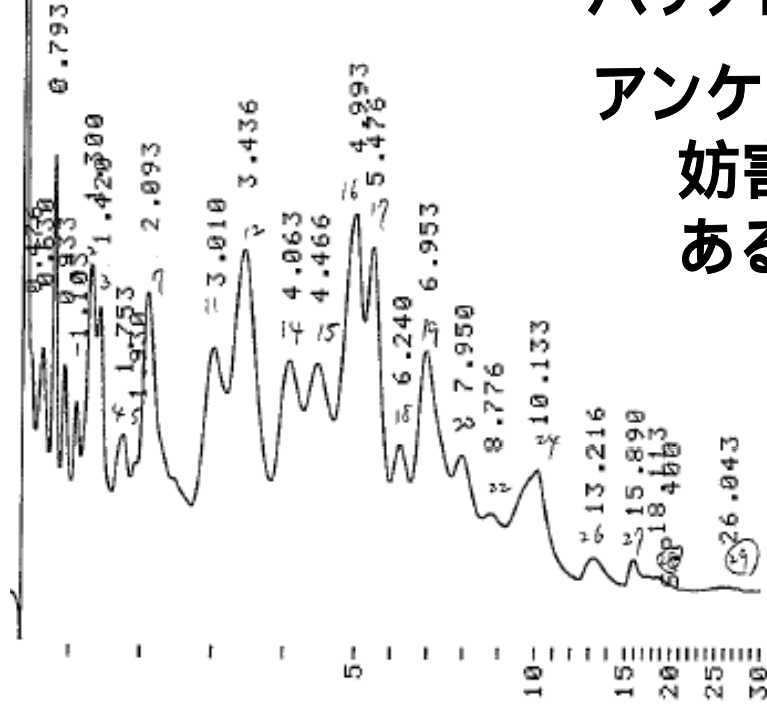
アルカリ分解 - ヘキサン抽出

硫酸処理、シリカゲルカラム

パックドカラム(OV - 17) - GC / ECD

アンケートの回答:

妨害と一緒に溶出していた可能性がある。



クロマトグラムの例4 - 2

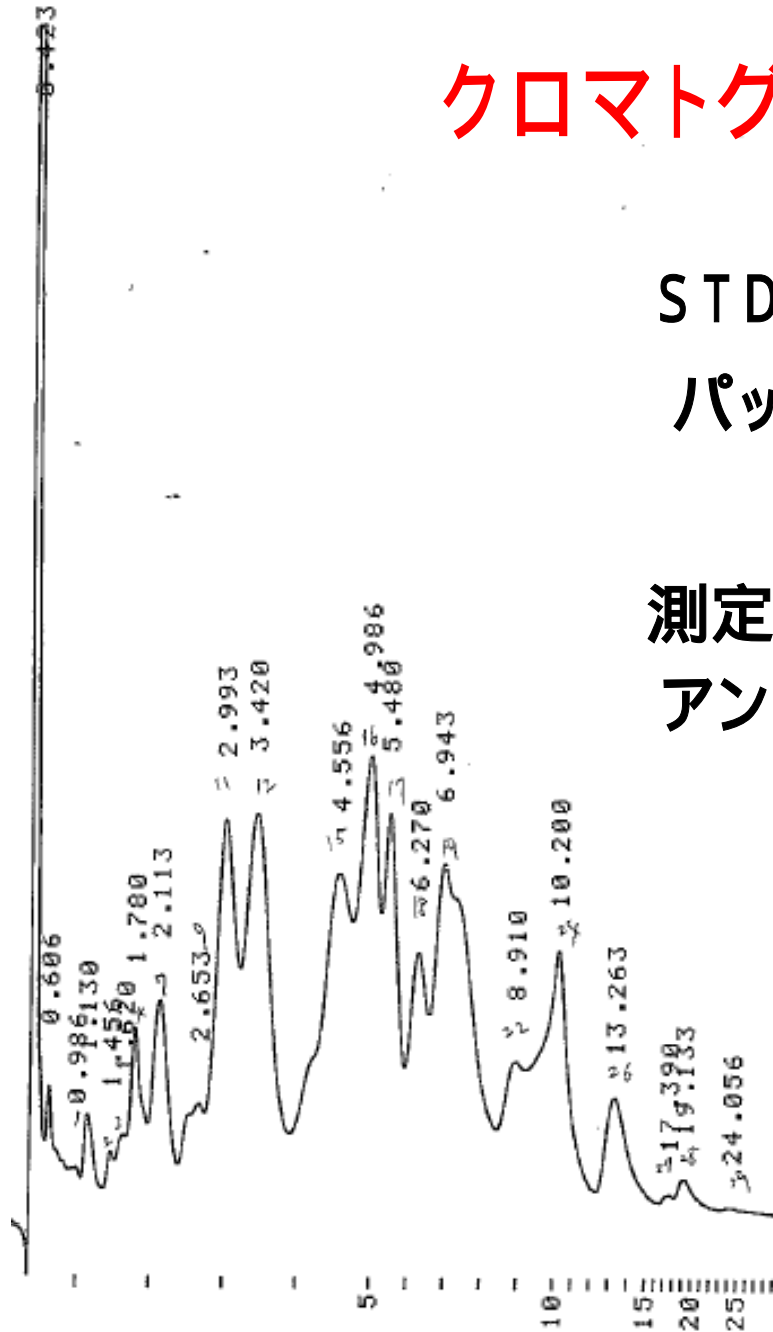
STD 1mg/L

パックドカラム(OV - 17) - GC / ECD

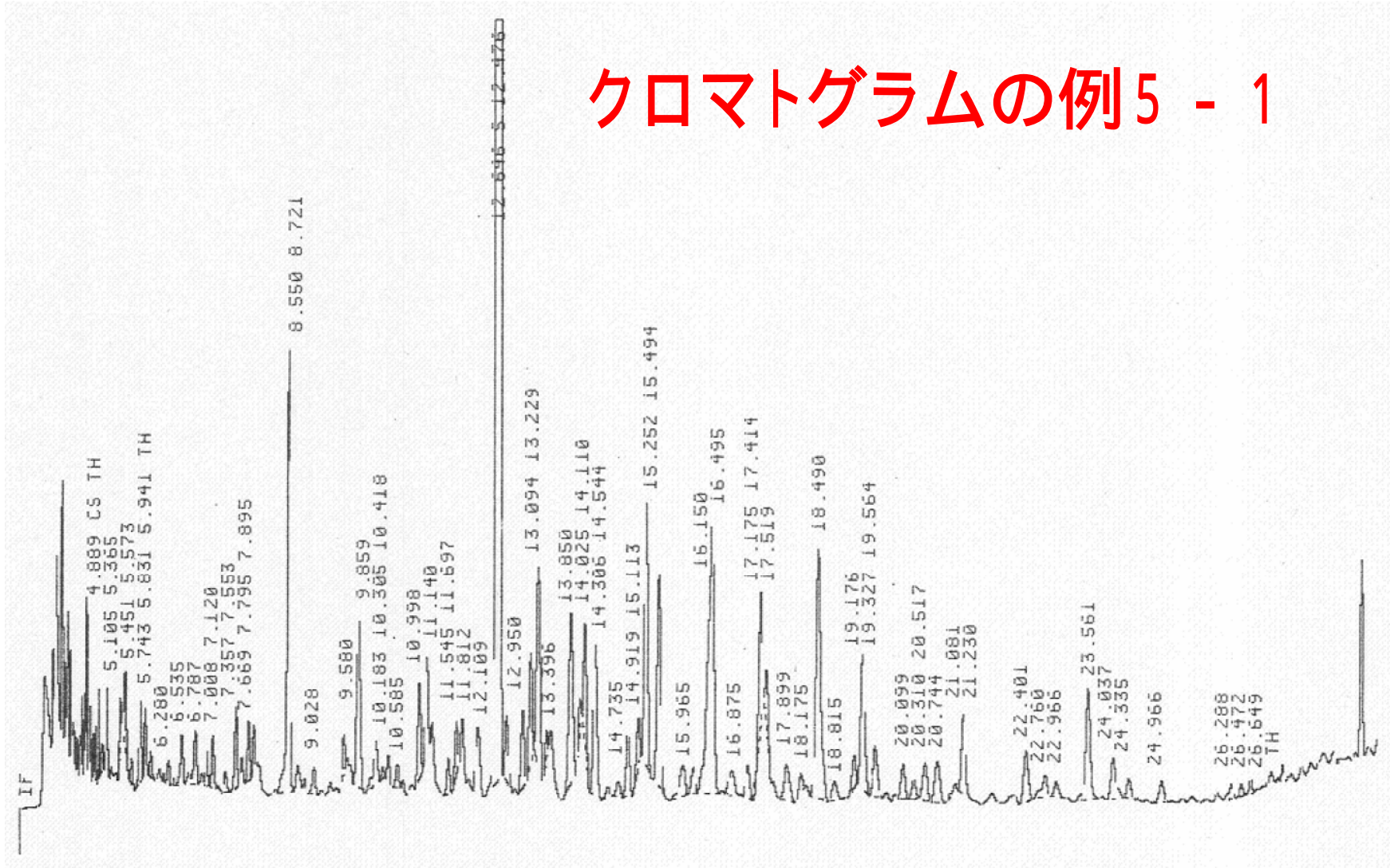
測定値: (外れ値、大きい値)

アンケートの回答:

妨害と一緒に溶出していた可能性
がある。



クロマトグラムの例5 - 1



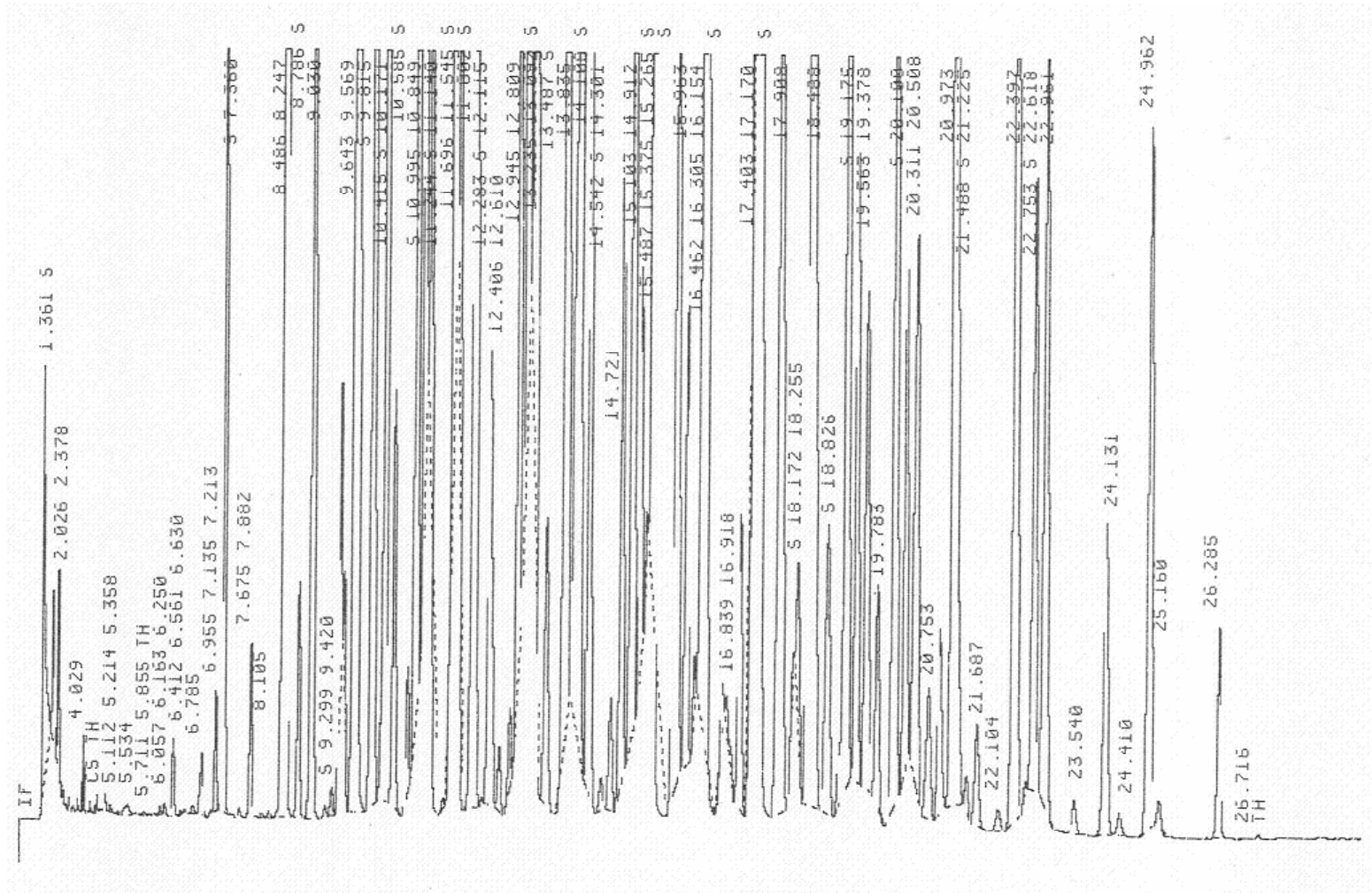
測定値: (外れ値、ND)

アルカリ分解 - ヘキサン抽出 シリカゲルカラム

キャピラリーカラム (DB - 5MS) - GC / ECD

アンケートの回答: 抽出効率が低下した可能性がある。

クロマトグラムの例5 - 2



PCB混合標準液 (1 ppm) 測定値: (外れ値、ND)

キャピラリーカラム(DB - 5MS) - GC / ECD

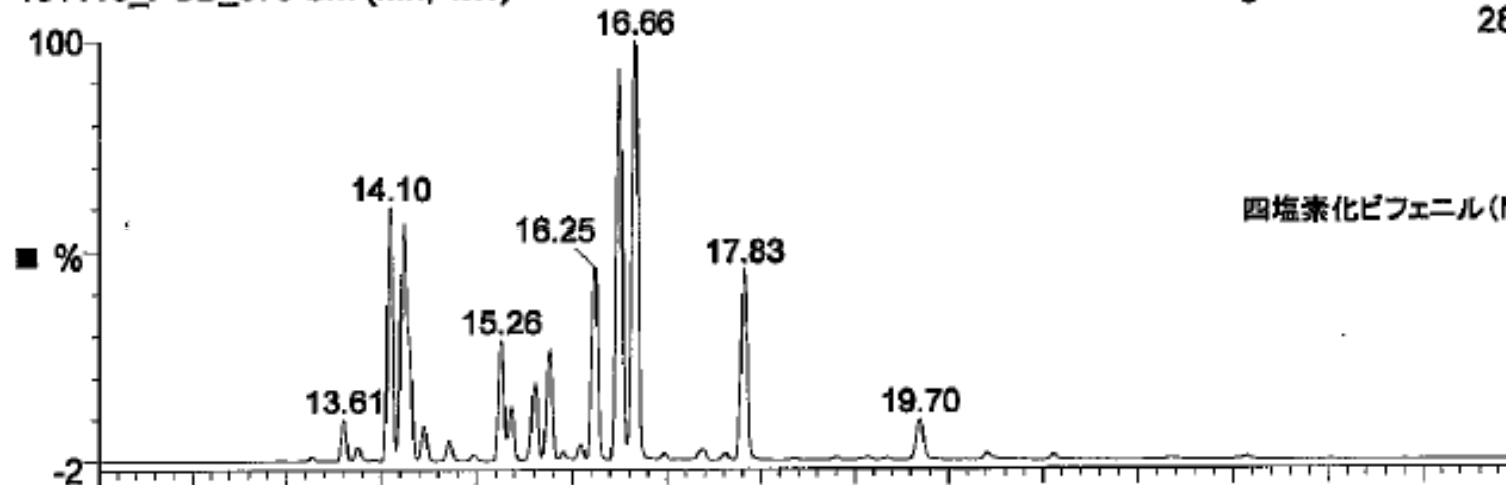
アンケートの回答: 抽出効率が低下した可能性がある。

クロマトグラムの例 6 - 1 (底質試料)

測定値: 137 $\mu\text{g}/\text{kg}$

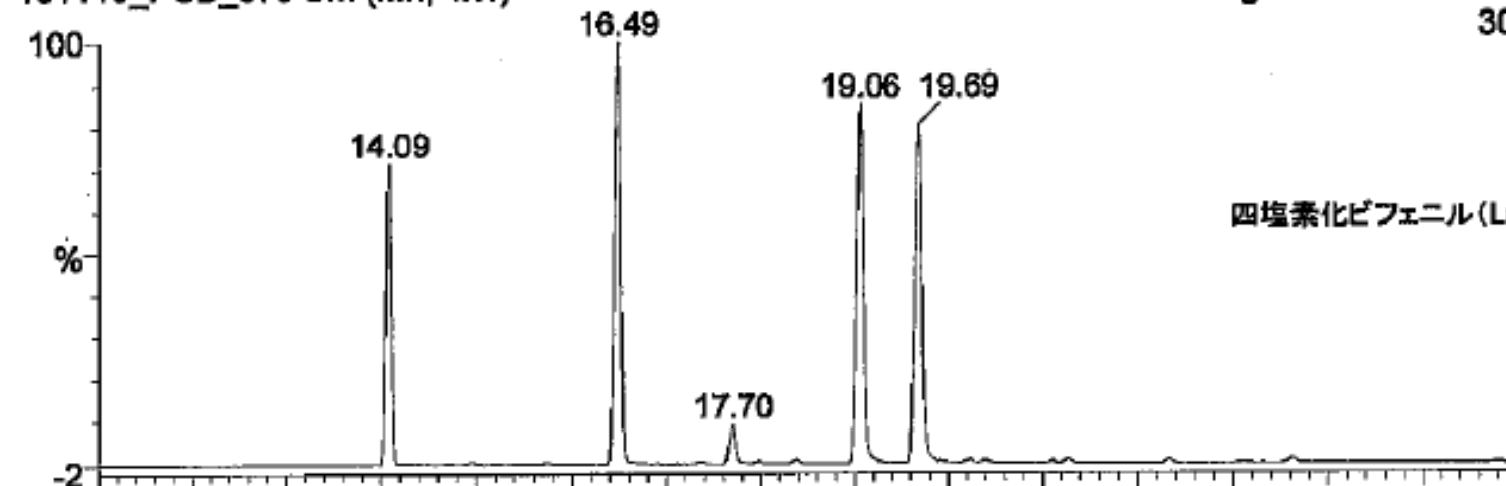
100908H2115_R1_n2_20_BE-2
101115_PCB_07J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+
289.9224
3.72e7



101115_PCB_07J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+
301.9626
1.16e7



101115_PCB_07J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+

キャピラリーカラム (RH - 12MS) - GC / MS (高分解能型)

クロマトグラムの例6 - 2 (標準品)

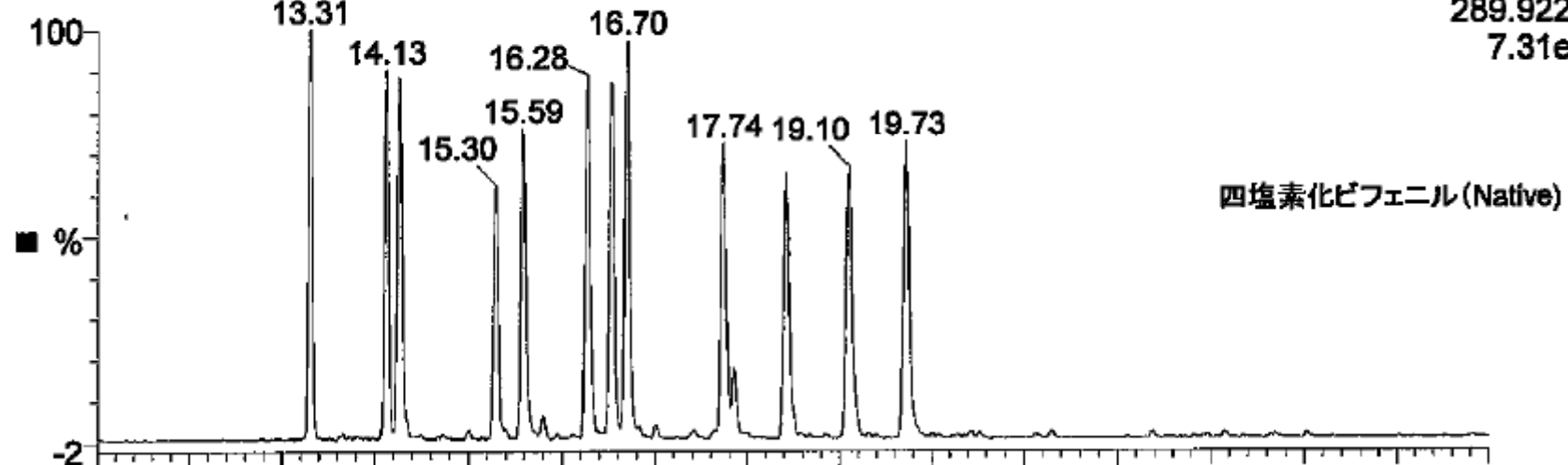
1-2pg TPCB STD-2

101115_PCB_01J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+

289.9224

7.31e5



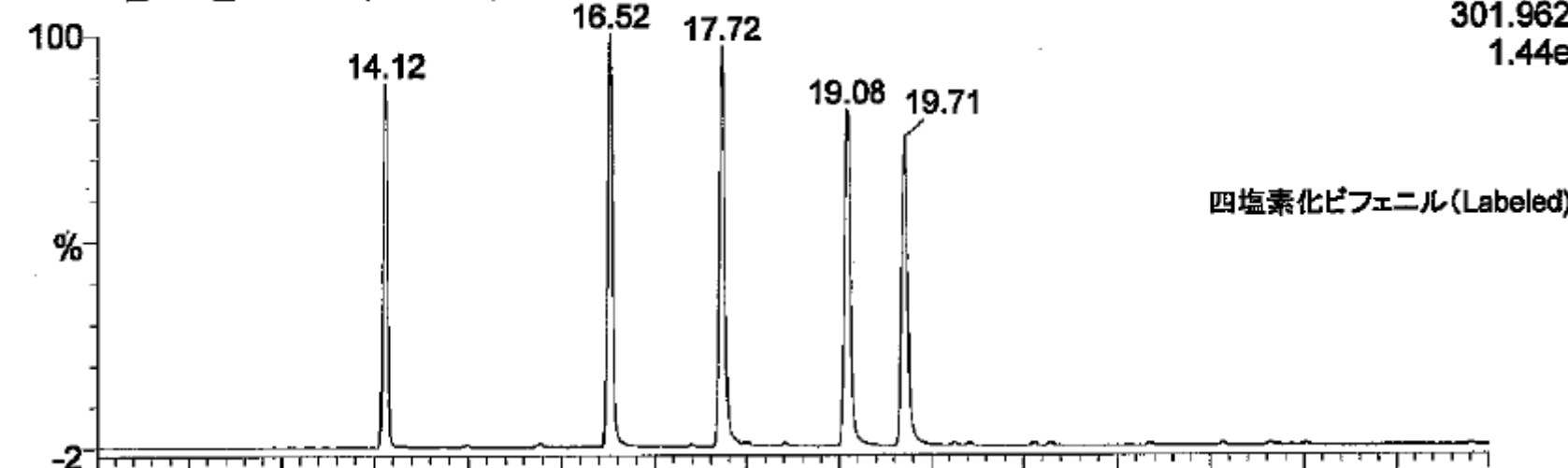
四塩素化ビフェニル (Native)

101115_PCB_01J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+

301.9626

1.44e7



四塩素化ビフェニル (Labeled)

101115 PCB 01J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+

キャピラリーカラム (RH - 12MS) - GC / MS (高分解能型)