

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24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、下記の結果等のうち、主なものを紹介しています。

1. 要因別の解析結果 (外れ値等を棄却後の分析結果が対象)
2. 外れ値等の原因 (外れ値等が対象)
3. 参加機関からのコメント
等

試料順に「 . 排水試料、 . 水質試料、 . 土壌試料」となっています。

例えば、「排水試料(一般項目の分析)」では、「1. COD、2. BOD、3. ふっ素、4. TOC」の分析項目順となっています。

目次

- ・排水試料
(一般項目の分析)
- ・水質試料
(農薬等の分析)
- ・土壌試料
(ダイオキシン類の分析)

・排水試料 (一般項目の分析)

- 1 . C O D
- 2 . B O D
- 3 . ふっ素
- 4 . T O C

1 . C O D

1.1 要因別の解析(COD)

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)

・**試料量**

・**試料の滴定量**

・**銀の種類**

試料量に関する解析(COD)

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)

試料量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 2未満	1	219	-	-
2. 2~3	6	240	26.9	11.2
3. 3~4	68	238	14.4	6.0
4. 4~5	246	225	9.28	4.1
5. 5~6	85	213	9.42	4.4
6. 6を超える	15	225	24.1	10.7

(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(危険率5%)。

平均値:2と4、2と5、3と4、3と5、3と6、4と5、5と6

精度:2と4、2と5、3と4、3と5、3と6、4と6、5と6

試料の滴定量に関する解析(COD)

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)

滴定量 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 3.0未満	2	221	-	-
2. 3.0以上4.5未満	61	235	18.0	7.6
3. 4.5以上6.5未満	355	223	11.8	5.3
4. 6.5以上8.0未満	0	-	-	-
5. 8.0以上	1	215	-	-

(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 (危険率 5%)。

平均値 : 2と3

精度 : 2と3

銀の種類に関する解析(COD)

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)

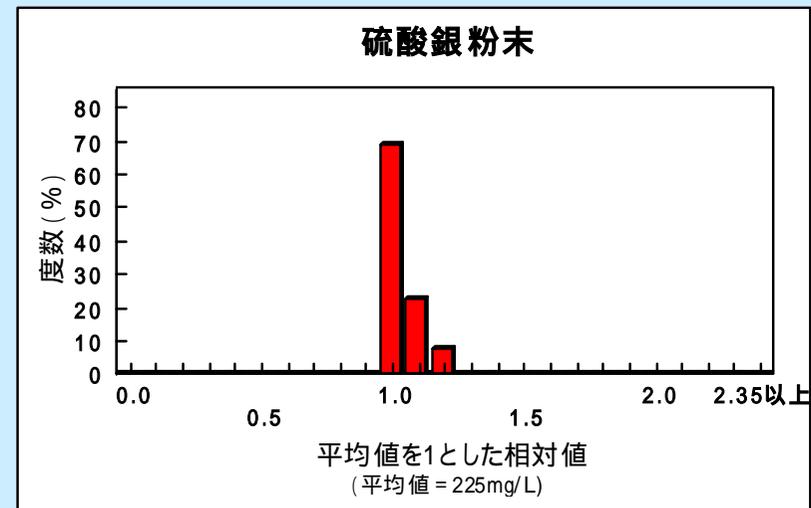
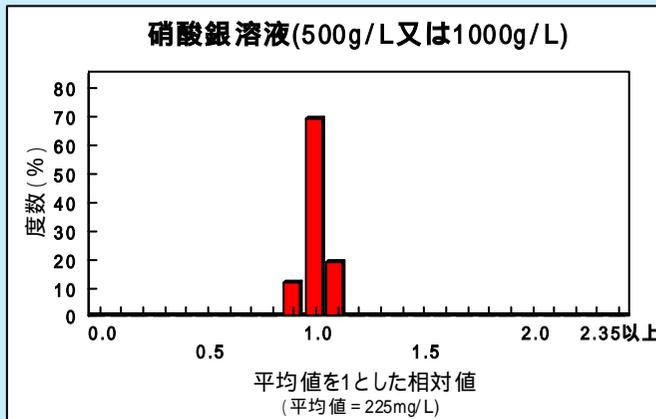
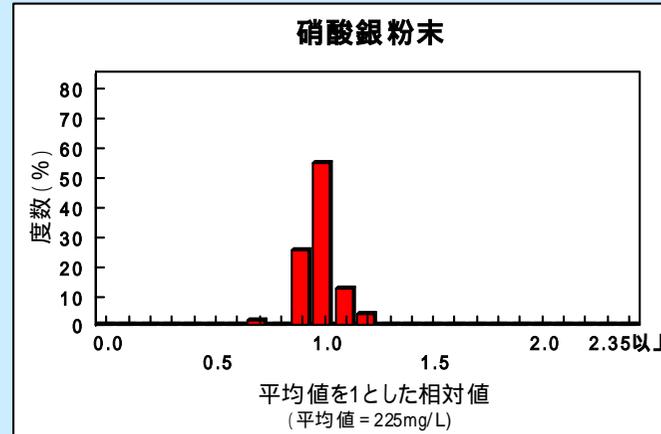
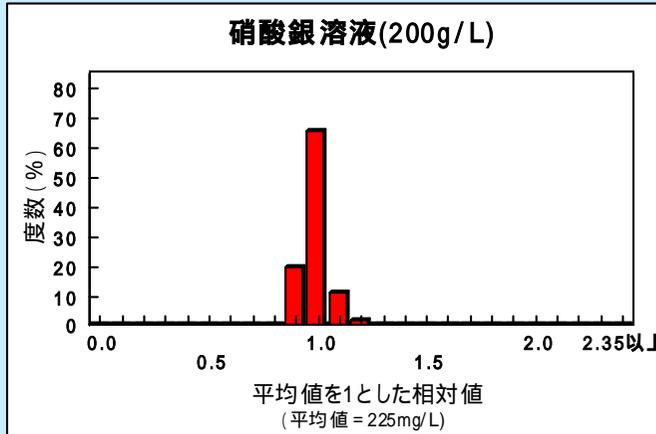
銀の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	323	224	13.4	6.0
2. 硝酸銀	46	224	16.6	7.4
3. 硫酸銀	26	233	12.0	5.1
4. その他	26	227	10.1	4.5

(注1)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(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(COD)



1.2 外れ値の原因(COD)

外れ値 3回答

すべて試料量が不適

1回答

試料量が10mLと多い : 小さい値

2回答

試料量が2mLと少ない : 大きい値

* 参加機関の平均値が225mg/L

……試料の分取量としては4mL程度が適切と考えられる

滴定値4.5mLとして、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 225 = 4(\text{mL})$

外れ値の原因 (COD)

機関	外れ値	試料量 mL	銀の使用		滴定量 mL	
			種類	添加量 mL	試料	空試験
A	小さい値	10	硝酸銀	-	7.90	0.2
B	大きい値	2	200g/L硝酸銀	5	3.59	0.765
C	大きい値	2	溶液	5	3.63	0.45

参加機関の平均値 225mg/L

適切な試料量 4mL程度

(5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の残留量が4.5 ~ 6.5mLとなる試料量)

適切な残留量が4.5 ~ 6.5mL

1.3 参加機関からの主なコメント等 (COD)

汚染

例：使用器具、水からの汚染に留意した。

試料

(試料の分取)

例：試料の分取は試料の温度が室温になってから行った。

(試料量)

例：過マンガン酸カリウムの残留量(4.5～6.5mL)になるようにした。
滴定量を4.5mLに近づけるよう留意した。

(希釈)

例：試料の希釈に留意した。

(予備試験)

例：予備試験により試料量を決定する。

塩化物イオンのマスキング

例：硝酸銀の添加量に留意した。

塩化物イオンを測定して硝酸銀溶液の添加量を決めた。

塩化物イオンのマスキングに留意した。

試料中の塩化物イオン濃度を把握した。

参加機関からの主なコメント等(COD)

加熱

(温度、時間)

例：加熱温度、加熱時間に留意した。

水浴の温度を100 に保ち、30分の加熱時間に留意した。

(温度)

例：水浴中の温度に留意した。水浴中の温度を100 に保った。

沸騰水浴中の温度が下がらないように気を付けた。

(時間)

例：加熱時間に留意した。

30分間正確に加熱した。

滴定

例：終点の見極めに留意した。終点の色調の統一に留意した。

滴定する時の温度に注意した。

2 . B O D

2.1 要因別の解析 (BOD)

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)

- ・植種の有無
- ・植種液の種類
- ・溶存酸素(DO)の測定方法
- ・室内測定精度 ……結果表等は省略
- ・水の種類 ……結果表等は省略

植種の有無に関する解析(BOD)

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)

植種	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. あり(植種希釈水を使用)	377	261	42.8	16.4
2. なし(希釈水を使用)	30	238	53.5	22.5
3. その他	0	-	-	-

(注1)精度の違いは水準間にみられなく、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値:1と2

(注2)「あり」には「植種希釈水を使用」の他に「植種液を試料に直接添加」も含む。

植種液の種類に関する解析(BOD)

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)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 下水(下水、処理水等)	78	269	34.7	12.9
2. 排水処理水(ばっ気槽水等)	21	262	38.9	14.9
3. 河川水	81	281	42.2	15.0
4. 湖沼水	8	276	28.3	10.3
5. 土壌抽出液	7	270	70.0	25.9
6. その他 市販品	168	248	42.5	17.1
7. 上記1~6以外の水	12	251	32.2	12.8

(注1)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(危険率5%)。

平均値: 1と6、3と6

(注2)「その他(市販品)」については、次の表を参照する。

「その他(上記1~6以外の水)」については、「1~5の混合した液」、「自社調製した水」等を示す。

植種液の種類に関する解析(BOD)

外れ値等を棄却後の解析

(市販品間では分析結果に影響はみられない)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
6. その他 市販品				
6.1 BOD seed	97	250	40.5	16.2
6.2 polyseed	27	243	47.9	19.7
6.3 不明 (市販品、植種菌剤等)	44	247	44.0	17.8

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)

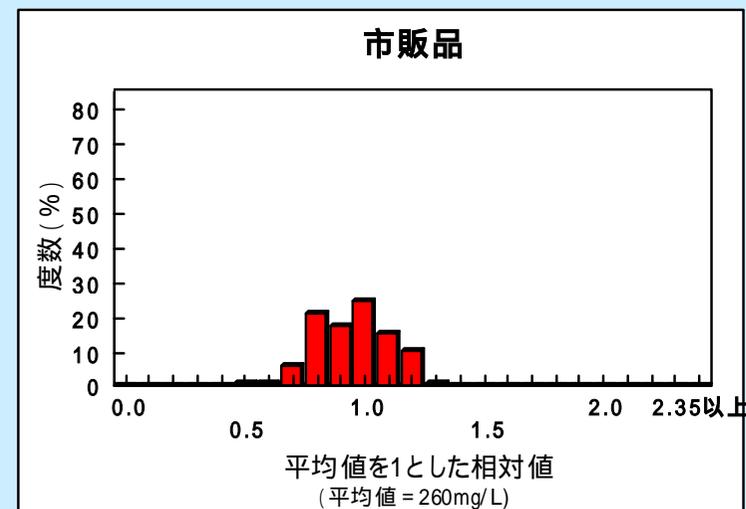
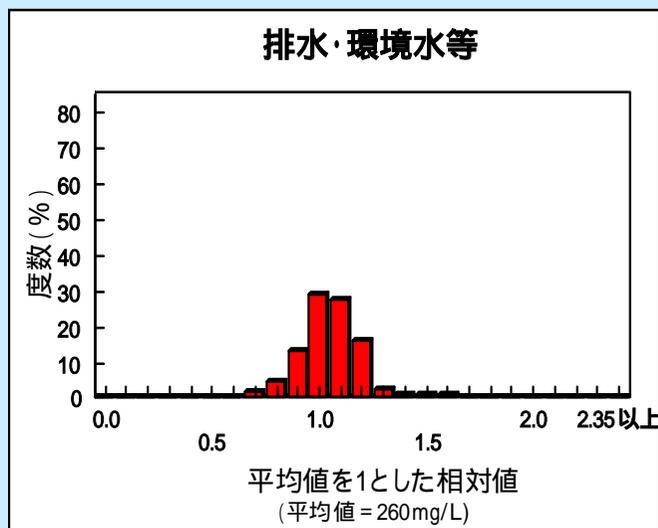
植種液の種類に関する解析(BOD)

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)

植種液の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. ~ 5. 排水、環境水等	195	274	40.0	14.7
6. 市販品	168	248	42.5	17.1

(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

平均値: 1と2



DOの測定方法に関する解析(BOD)

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)

DOの測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. よう素滴定法	91	250	51.0	20.4
2. ミラー変法	0	-	-	-
3. 隔膜電極法	316	262	41.5	15.8
4. その他 自動測定電極法	1	286	-	-

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

平均値:1と3

精度:1と3

2.2 外れ値の原因 (BOD)

外れ値 2回答

計算間違い

いずれも、希釈倍率の間違い

JIS K0102:2008 21項 注(19)の計算式

$$\text{BOD} = (D_1 - D_2) \times n_1 - (B_1 - B_2) \times n_2 \times V(n_1 - 1) / 100$$

n_1 : 試料の希釈倍数の間違い

n_1 に希釈倍率の数値をそのまま記載するのではなく、例えば、

$n_1 = \text{希釈試料溶液量 mL} / \text{分取試料量 mL}$
の形で細かく記載するようにすればミスが減らせる

その他として、室内測定回数が1又は2回の結果

4回答

試料量の不足のためか ?

2.3 参加機関からの主なコメント等 (BOD)

汚染

例: 器具の汚染に注意して測定を実施した。
汚染に留意した。

室内及び水温度の管理

例: 試料温度が約20 となるように留意した。

試料

(試料量)

例: 試料量が少ない。

(試料の分取、希釈)

例: 希釈に留意した。

消費率が40～70%に入るように細かく希釈倍率を設定した。
試料を10倍希釈したものをを用いて試験した。

BODの予測

例: CODの分析結果から希釈段階の決定を行った。
COD, TOCの結果を目安に希釈倍率を設定した。

参加機関からの主なコメント等 (B O D)

前処理

(pH)

例: pHを確認した。

試料のpHを中性にした。

pHが中性であることを確認した。

試料のpHは酸性であったが、希釈した段階で約7になったことを確認した。

(残留塩素)

例: 残留塩素を確認した。

残留塩素がないことを確認した。

残留塩素は検出せず。

参加機関からの主なコメント等 (BOD)

植種液

例: 植種希釈水の調製に留意した。

植種希釈水中のBODが0.6 ~ 1mg/Lとなるように調整した。

試料中に微生物が存在しない可能性があったため、植種を行った。

培養瓶、培養

例: 培養中の温度管理について留意した。

DO測定

例: DO測定時に温度条件を一定にするために恒温水槽を用いた。

DO計の安定を確認後使用した。

BOD算出

例: 溶存酸素の消費率が40 ~ 70%までの希釈段階のデータを採用した。

標準液による確認

例: グルコース グルタミン酸混合標準液による試験操作確認を実施した。

3 . ふっ素

(F)

3.1 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)

・分析方法

・蒸留の有無

・室内測定精度 ……結果表等は省略

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比 ……結果表等は省略

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)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. ラタン-アザリ ニブレンノ吸光光度法	162	9.27	0.561	6.0
2. 休電極法	11	9.39	0.490	5.2
3. 休カトグラフ法	141	9.57	0.601	6.3
4. その他 オートアライザ-及びVFC法	50	9.51	0.449	4.7
5. その他(詳細は不明)	1	9.86	-	-

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

平均値:1と3、1と4

蒸留の有無に関する解析(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)

(1) ラタン-アリザ リンゴフ レキツ吸光光度法

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1.実施する	144	9.23	0.574	6.2
2.実施しない	17	9.58	0.290	3.0

(2) イオン電極法

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1.実施する	8	9.29	0.544	5.9
2.実施しない	2	9.70	-	-

(3) イオンクロマトグラフ法

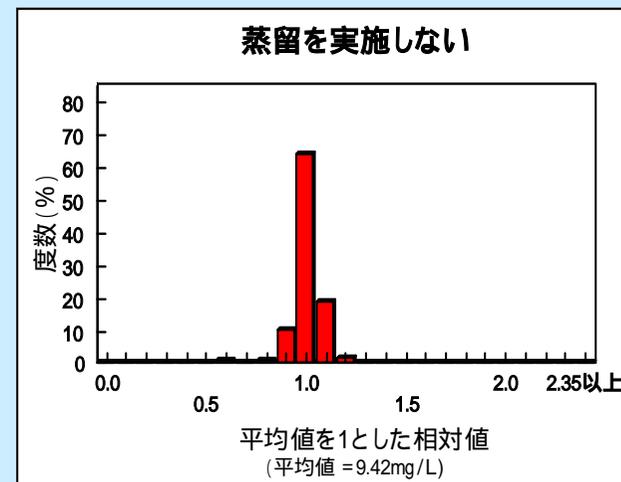
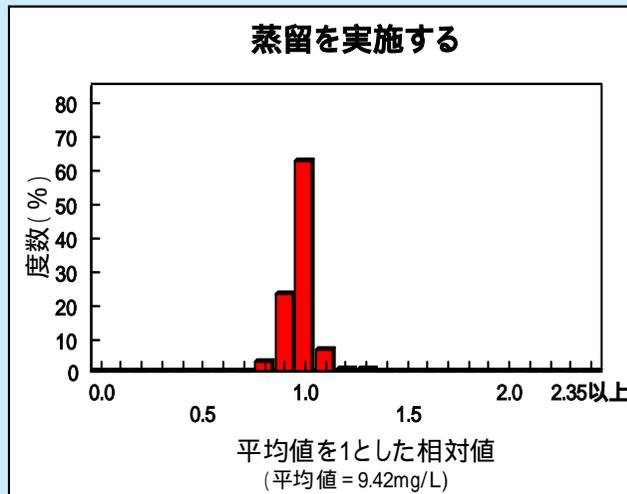
蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1.実施する	9	9.25	0.745	8.0
2.実施しない	132	9.59	0.588	6.1

蒸留の有無に関する解析(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)

(吸光光度法、イオン電極法及びイオンクロマトグラフ法)全体

蒸留の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
実施する	161	9.23	0.579	6.3
実施しない	152	9.59	0.556	5.8



3.2 外れ値の原因(F)

外れ値 14回答のうち主なもの

計算間違い
希釈倍率の間違いなど

水蒸気蒸留でのばらつき、回収不足と想定

その他 回答全体の精度がよいため、原因不明が多い

3.3 参加機関からの主なコメント等 (F)

ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

汚染

例：蒸留フラスコ等の器具の洗浄に留意した。
使用する器具からの汚染がないよう留意した。

試料

例：検量線濃度の中央になるように分取量（希釈倍率）を決定した。

参加機関からの主なコメント等(F)

ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

前処理

(蒸留時の温度、速度等)

例：蒸留操作時の温度管理(145 ± 5)に注意した。
145 (140)に達してから水蒸気の導入を行った。
蒸留時の温度に留意した。
留出速度を4mL/min程度を保持しながら蒸留した。

(留出液pH等)

例：留出液pH調整に注意した。留出液の中和操作に留意した。
微アルカリ性を保持しながら蒸留した。
留出液が酸性にならないように注意した。
中和の際に酸(硫酸)を入れすぎないようにした。

測定

例：検量線とpHを合わせるため、留出液を中和後、発色操作を行った。

他の方法による確認

例：イオンクロマトグラフ法によるクロスチェックを実施した。

参加機関からの主なコメント等(F)

イオンクロマトグラフ法

汚染

例：汚染しないように使用器具の洗浄を行った。

試料(希釈)

例：希釈倍率に留意した。

希釈の操作の正確さに留意した。

希釈倍数が高いため、希釈操作に留意した。

塩化物イオンが高かったなので、希釈をして測定を実施した。

検量線範囲内に入るように試料を希釈した。

前処理

(蒸留)

例：蒸留操作を行うかどうか。

蒸留も行ったが、回収率が良くなかったため、蒸留操作を行った値は採用しなかった。

(カラム)

例：前処理カートリッジで塩化物イオンの除去を行った。

測定

例：有機酸との分離が悪いので、ピークのとり方が難しい。

ベースラインの引き方等に留意した。

4 . T O C

4.1 要因別の解析(TOC)

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)

・分析方法

分析方法に関する解析(TOC)

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)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 燃焼酸化-赤外線分析法	91	159	5.60	3.5
2. 燃焼酸化-赤外線自動計測法	159	158	5.58	3.5
3. その他	9	165	9.58	5.8

(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

(危険率5%)

精度: 1と3、2と3

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S.D. (mg/L)	CV %
1. 燃焼酸化-赤外線分析法	250	158	5.58	3.5
2. 高温湿式酸化-赤外線分析法	3	159	9.29	5.9
3. 紫外線酸化-ガス透過膜式電気伝導率測定法	4	172	7.43	4.4
4. 光触媒酸化-赤外線分析法	2	160	-	-

(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

(危険率5%)。

平均値: 1と3、2と3

4.2 外れ値の原因(TOC)

外れ値 16回答のうち主なもの(想定を含む)

計算間違い
希釈倍率の間違いなど

検量線の範囲外で定量
検量線の直線領域でないところで定量

標準液濃度の間違い

その他
検量線作成時と試料測定時で注入量が異なる
など

4.3 参加機関からの主なコメント等 (TOC)

汚染

例：使用する超純水（空試験のバラツキ）に留意した。
ブランクレベルの低減に努めた。
二酸化炭素の溶解等により値が変動するので、容器を密栓した。
希釈水に留意した。
TOCを含まない（TOC濃度の低い）水を用いた。
試料の希釈には超純水を使用した。
汚染に留意した。
器具の汚染に留意した。
使用器具をよく洗浄し汚染しないよう注意を払った。

参加機関からの主なコメント等(TOC)

試料（希釈）

例：希釈倍率に留意した。
正確な希釈に留意した。
希釈による誤差に留意した。
希釈操作に留意した。

測定

例：試料の濃度に適した測定濃度範囲に留意した。
検量線濃度（範囲）について注意した。
分析をできるだけ速やかに行うようにした。

・水質試料 (農薬等の分析)

1. 農薬(要監視項目)
(ジクロロボス及びフェノブカルブ)
2. 要調査項目等
(PFOS及びPFOA)

1. 農薬(要監視項目)

(ジクロルボス及び
フェノブカルブ)

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)
- ・標準原液の調製(購入メーカー別のロット)
(分析結果に影響はみられていない)
- ・室内測定精度 ……結果表等は省略

参考(分析結果に影響はみられていない)

- ・分析方法
- ・固相の脱水方法
- ・内標準物質の使用

標準原液の調製(購入メーカー)(農薬)

(購入メーカー:回答数の多いA社とE社のみを示す)

ジクロルボス

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	102	1.12	0.219	19.5
	1.5. E	65	1.00	0.214	21.4
	1. 全体	168	1.08	0.224	20.8
2. 自作	2.1. A	8	1.15	0.301	26.1
	2.5. E	10	1.12	0.236	21.2
	2. 全体	19	1.14	0.253	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)は以下の水準間に認められる
(危険率5%)

平均値: 1.1と1.5

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	97	3.31	0.427	12.9
	1.5. E	70	3.34	0.571	17.1
	1. 全体	169	3.33	0.504	15.1
2. 自作	2.1. A	7	3.28	0.820	25.0 -
	2.5. E	8	3.75	0.674	18.0
	2. 全体	19	3.59	0.728	20.3

(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
(危険率5%)

精度: 1と2、1.1と1.5

標準原液の調製 (購入メーカー、ロット) (農薬)

(ロット: 回答数の少ないロットは省略)

ジクロロボス

標準原液			回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室内精度	
メーカー	ロットNb,	S.D. ($\mu\text{g/L}$)			CV %	
1. 購入	1. A	2	9	1.14	0.177	15.5
		10	29	1.05	0.243	23.1
		12	35	1.13	0.197	17.5
	2. E	24	29	1.02	0.182	17.9

分析結果に影響はみられない

分析方法(農薬)

例 : ジクロルボス

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 溶媒抽出-GC/MS	22	1.14	0.219	19.3
2. 固相抽出-GC/MS	165	1.08	0.227	21.1
3. その他 固相抽出-GC/MS/MS	1	0.928	-	-

(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 (危険率 5%)

分析結果に影響はみられない
(多くは固相抽出である)

固相の脱水方法 (農薬)

ジクロロボス

脱水	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引	82	1.07	0.205	19.1
2. 遠心分離	13	1.02	0.261	25.6
3. 窒素の通気	25	1.11	0.174	15.7
4. 上記 1 & 2	18	1.10	0.375	34.0
5. 1 & 3	14	1.03	0.254	24.6
6. 2 & 3	11	1.09	0.146	13.5
7. 1、2 & 3	2	1.12	-	-

(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

(危険率 5%)

精度: 1と4、3と4

分析結果に影響はみられない
(各種の脱水方法が使用されている)

フェノバルブ

脱水	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引	82	3.28	0.475	14.5
2. 遠心分離	12	3.42	0.481	14.1
3. 窒素の通気	27	3.32	0.471	14.2
4. 上記 1 & 2	18	3.36	0.617	18.4
5. 1 & 3	14	3.23	0.481	14.9
6. 2 & 3	11	3.46	0.530	15.3
7. 1、2 & 3	2	3.47	-	-

(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 (危険率 5%)

固相の脱水方法 (農薬)

分析結果に影響はみられない
(各種の脱水時間となっている)

シクロルボス

脱水方法と脱水時間	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 吸引				
1.1 10分未満	11	1.12	0.325	29.1
1.2 10~30分	46	1.09	0.253	23.1
1.3 30~60分	40	1.07	0.232	21.7
1.4 60分以上 (最大180分)	16	1.01	0.171	16.9
2. 遠心分離				
2.1 10分未満	6	1.11	0.445	40.1
2.2 10~30分	35	1.07	0.264	24.7
2.3 30~60分	1	1.34	-	-
2.4 60分以上 (最大30分)	0	-	-	-

(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 (危険率5%)

(注2) 検定は同じ脱水方法間で行っている。

内標準物質の使用(農薬)

例示：ジクロロボス

シリンジスパイク	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 使用	112	1.09	0.219	20.2
2. 使用しない	75	1.08	0.239	22.1

(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(危険率5%)

サロゲート	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 使用	6	1.20	0.118	9.8
2. 使用しない	176	1.08	0.230	21.2

(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(危険率5%)

分析結果に影響はみられない

- ・シリンジスパイクは多くの機関で使用されている。
- ・サロゲート(サンプルスパイク)の使用は少ない。
- ・JIS K 0128「用水・排水中の農薬試験方法」の「ガスクロマトグラフ質量分析法による多成分分析」では内標準物質(シリンジスパイク)が例示されている。

1.2 外れ値の原因(農薬)

ジクロロボス

・外れ値等 5回答

ND

2回答

外れ値(大きい値)

3回答

・ND

指針値 $8\mu\text{g/L}$ 、試料濃度(平均値) $1.08\mu\text{g/L}$ であり、
下限値は指針値より低い、試料濃度程度($1\mu\text{g/L}$ 又は $2\mu\text{g/L}$)としている。

・外れ値(大きい値)

いずれもケアレスミス

標準液濃度の間違い

濃縮率を計算に反映していない

単位間違い

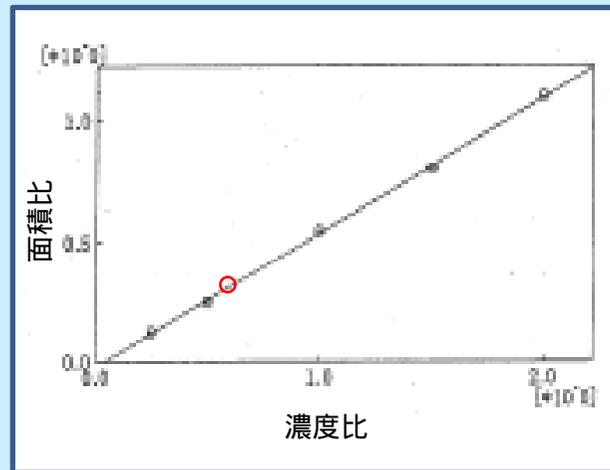
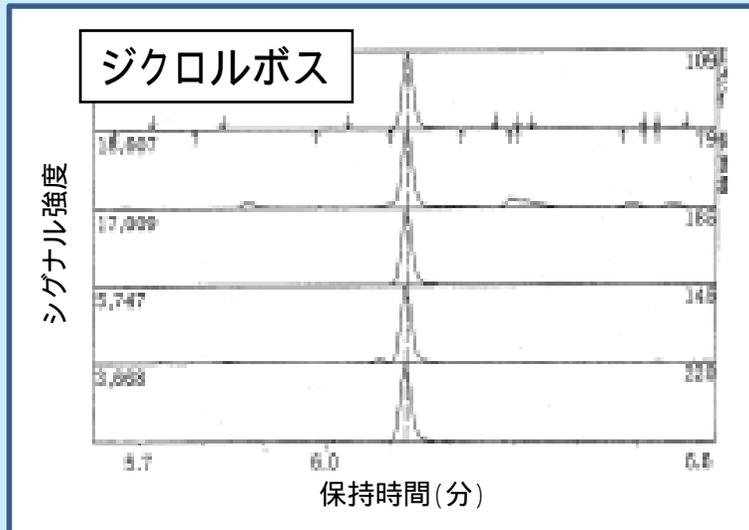
外れ値の原因(農薬)

フェノカルブ

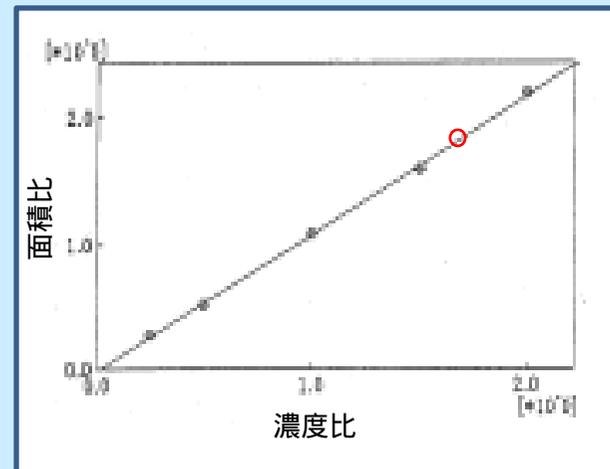
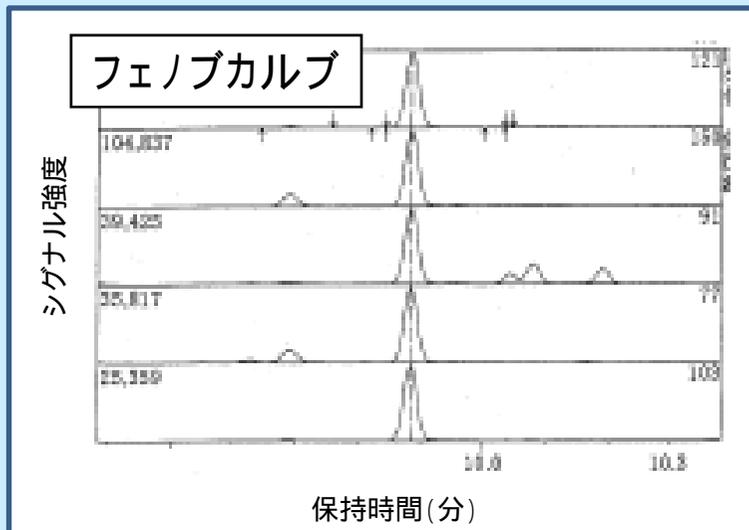
- ・外れ値等 7回答
 - 外れ値(大きい値) 6回答
 - 外れ値(小さい値) 1回答
- ・外れ値(大きい値)
 - 3回答はケアレスミス
 - 標準液濃度の間違い
 - 濃縮率を計算に反映していない
 - 単位間違い
 - 2回答は検量線の濃度設定が不適切と想定
- ・外れ値(小さい値)
 - 複数回測定でのばらつきが大きい(測定装置か、前処理によるかは不明)

クロマトグラム等の例1(農薬)

良い例



カラム: Rtx5 (MS)
(0.25mm × 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1 min)-
25 /min-125 (0 min) -
10 /min- 300 (10 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250



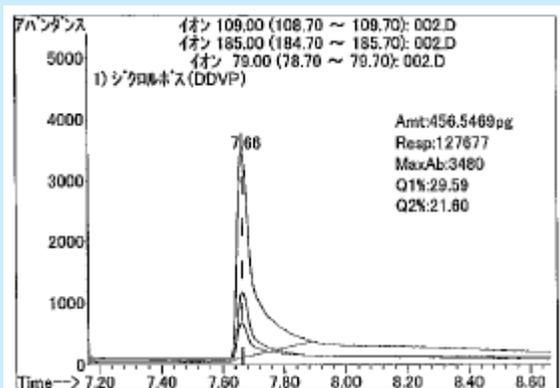
固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け45分
ジクロロメタン溶出
無水硫酸ナトリウムに
よる脱水

精度管理試料

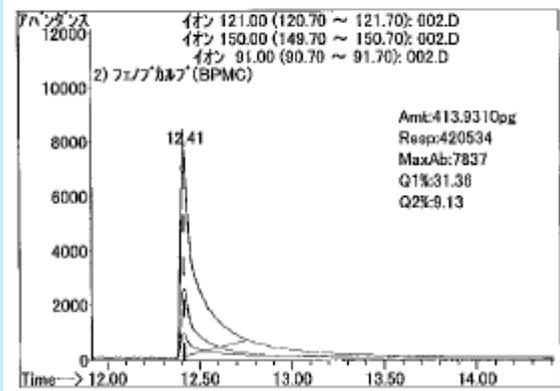
標準液も良好なピーク形状

クロマトグラム等の例2(農薬)

テーリング1



ジクロロボス

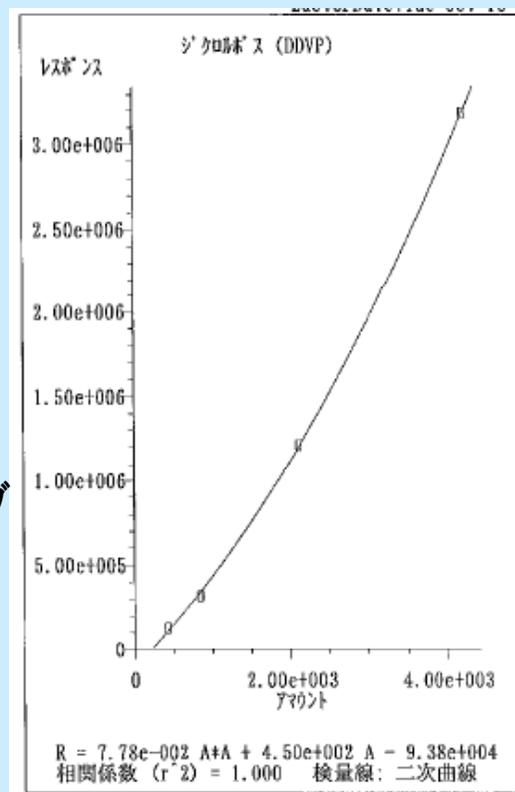


フェノブカルブ

標準液(400 ng/mL)
精度管理試料も同様に
テーリング

外れ値 G 高 ただし、計算間違い

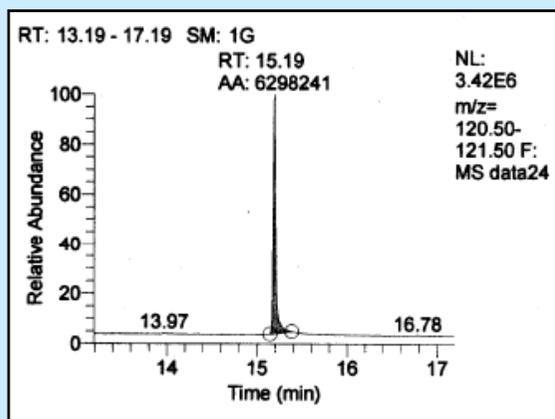
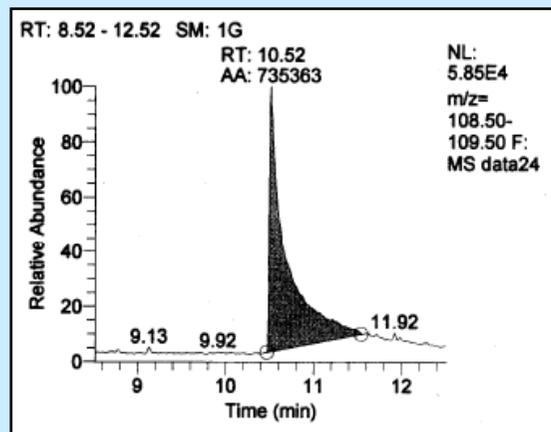
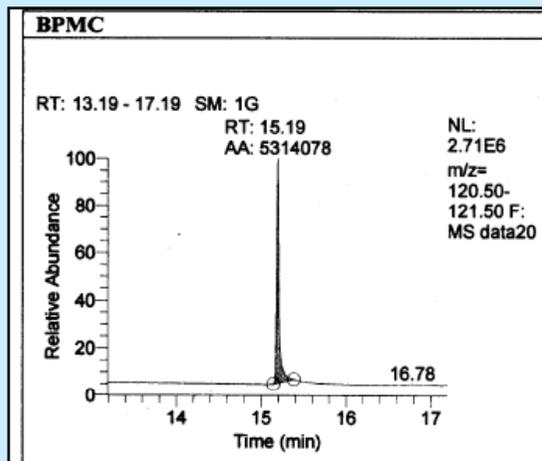
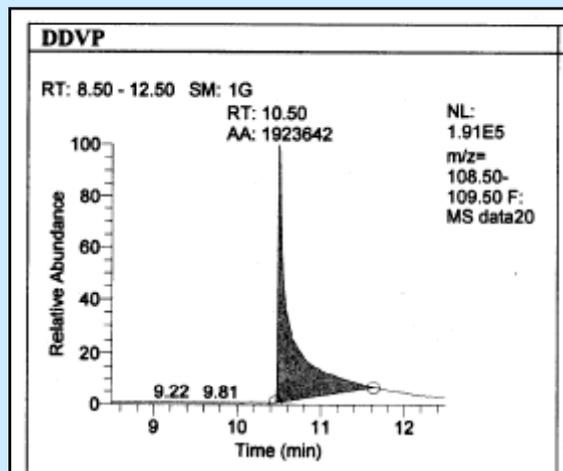
カラム: HP5 (MS)
(0.32mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 60 (1 min)-
10 /min-280 (0 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250



検量線は二次曲線
となる

クロマトグラム等の例3 (農薬)

テーリング2



ジクロルボス

フェノブカルブ

外れ値ではない

カラム: ZB5MS
(0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (2 min)-
10 /min-250 (0 min)
注入量: 2 μL
注入口温度: 220

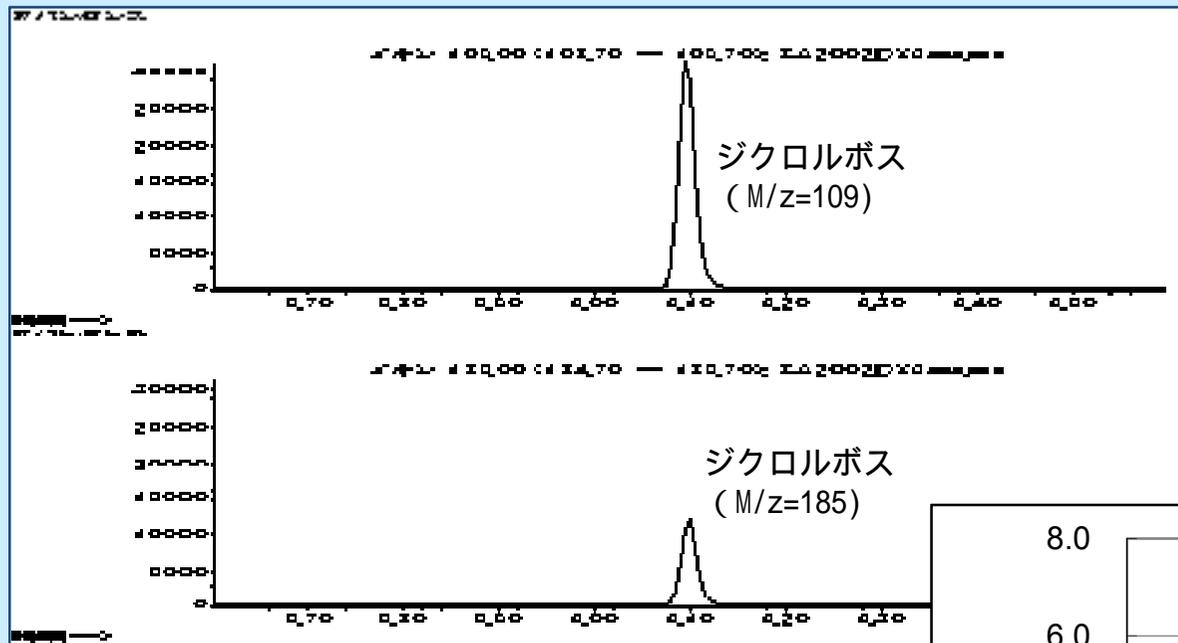
標準液 (300 ng/mL)

固相カートリッジ脱水
窒素ガス通気
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例4(農薬)

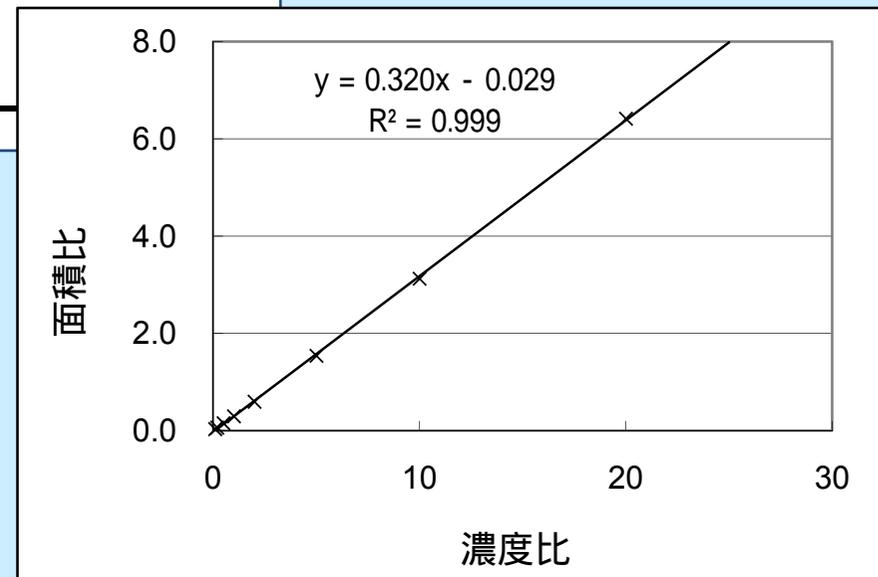
テーリングの対応策(ポリエチレングリコール(PEG)を入れた例)



カラム: DB5 (MS)
(0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1.5 min)-
30 /min-150 (0 min) -
6 /min- 270 (3 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

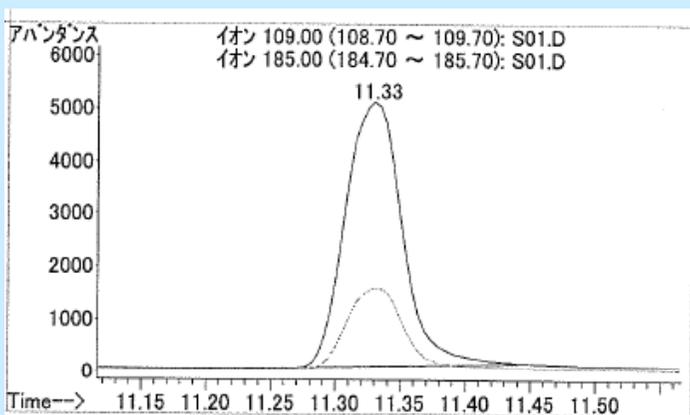
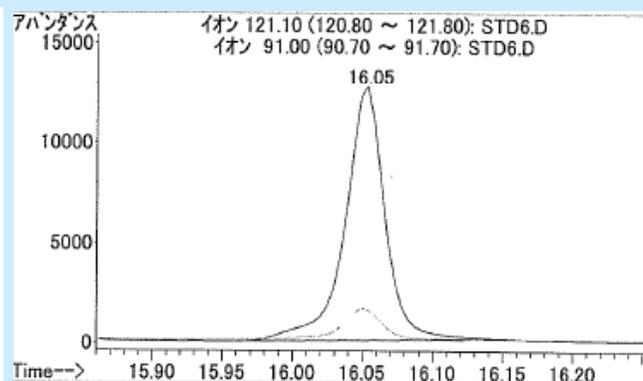
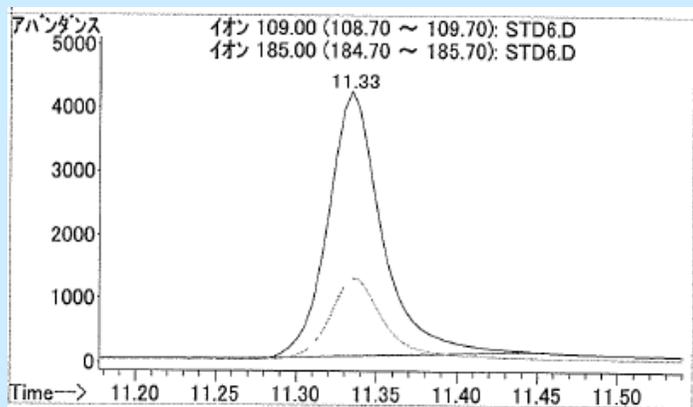
精度管理試料

標準液も同様にPEGを添加
ピーク形状も良好

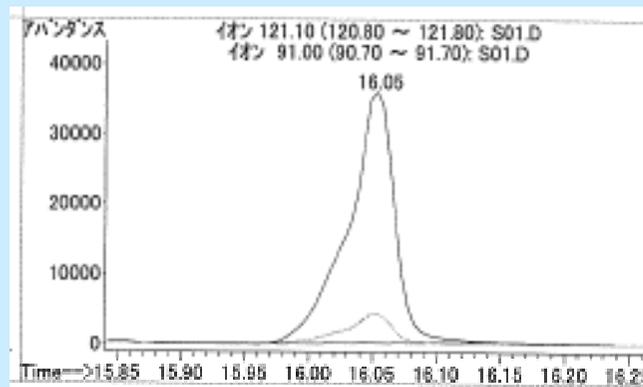


クロマトグラム等の例5 (農薬)

ピーク幅が広い&リーディング



ジクロルボス



フェノブカルブ

外れ値ではない

カラム: InertCap5 (MS)
(0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (2 min)-
10 /min-200 (0 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250
注入方式: パルスドスプリット

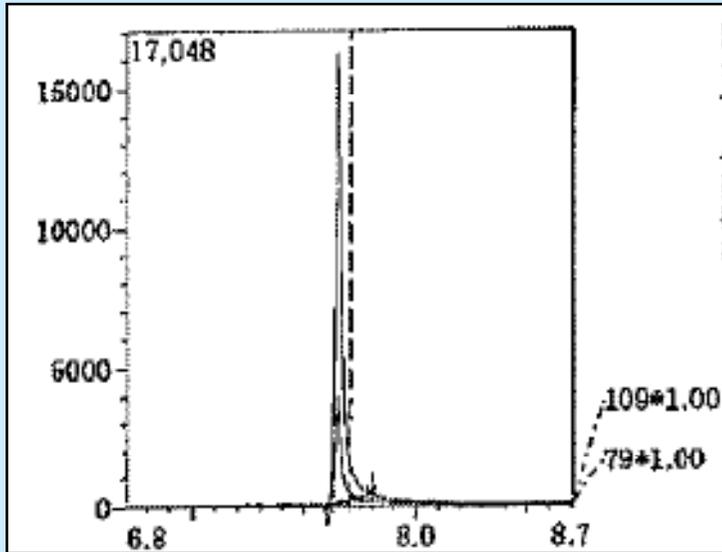
標準液 (100 ng/mL)

固相カートリッジ脱水
吸引20分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例6(農薬)

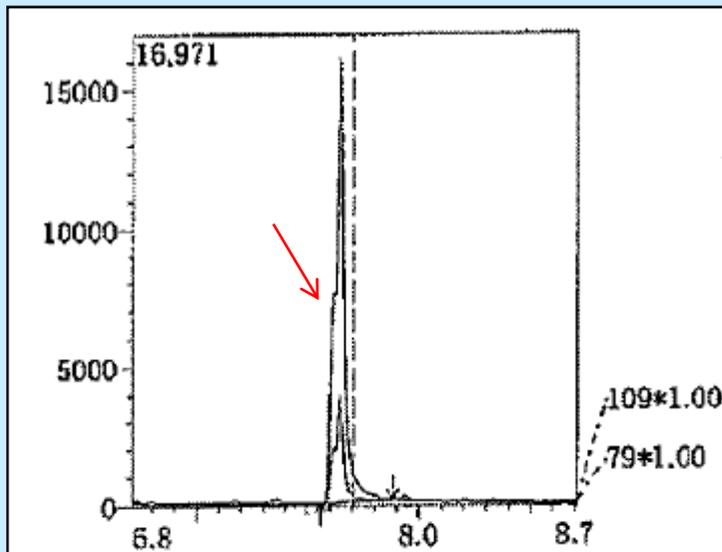
リーディング(フロンティング)1



外れ値ではない

カラム: Rtx5 (MS) (記載なし)
昇温条件: 50 (1 min)-
20 /min-120 (0 min) -
5 /min-280 (3 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

標準液 (200 ng/mL)



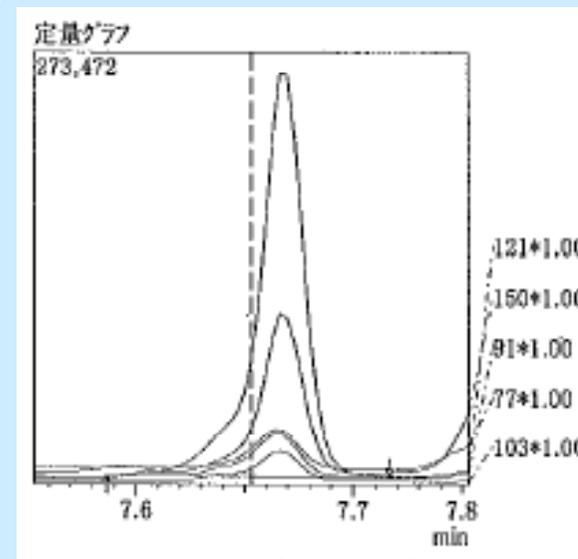
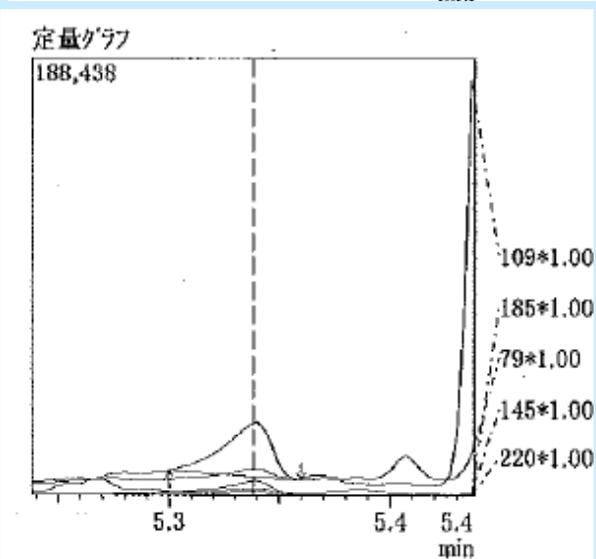
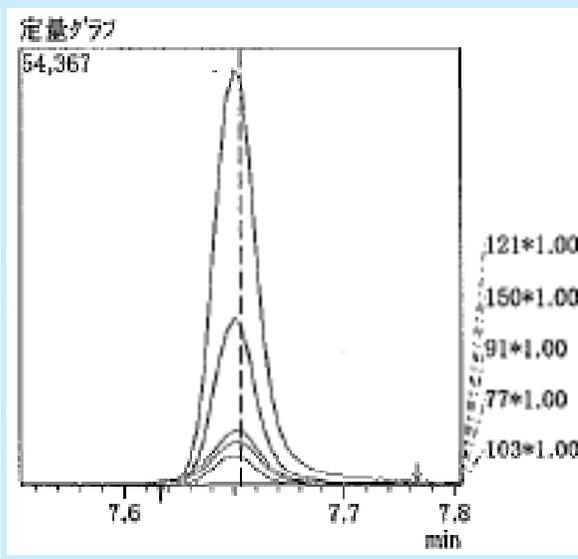
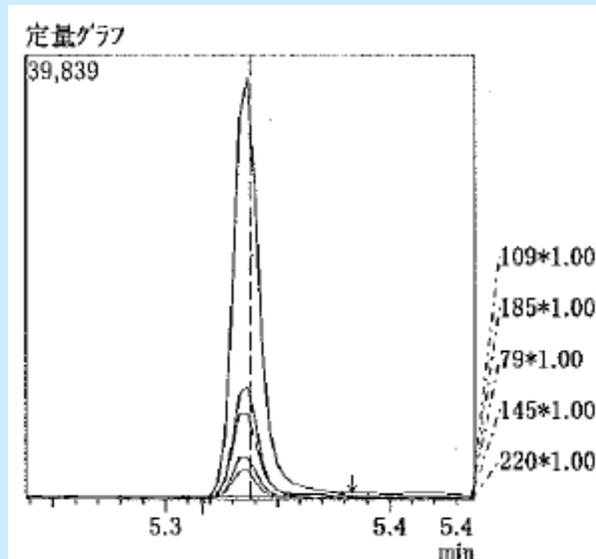
昨年度も同様のクロマトグラム
フェノカルブは問題なし

固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け40分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例7(農薬)

リーディング(フロンティング)2



ジクロールボス

フェノブカルブ

外れ値ではない

カラム: DB5 (MS)
(0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1 min)-
30 /min-180 (0 min) -
5 /min-200 (0 min) -
20 /min-270 (3 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 記載なし

標準液 (100 ng/mL)

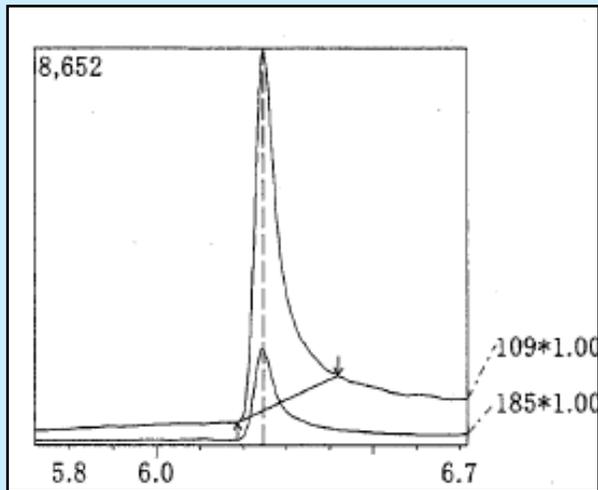
固相カートリッジ脱水
吸引20分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例8 (農薬)

ピーク割れ or 妨害成分?

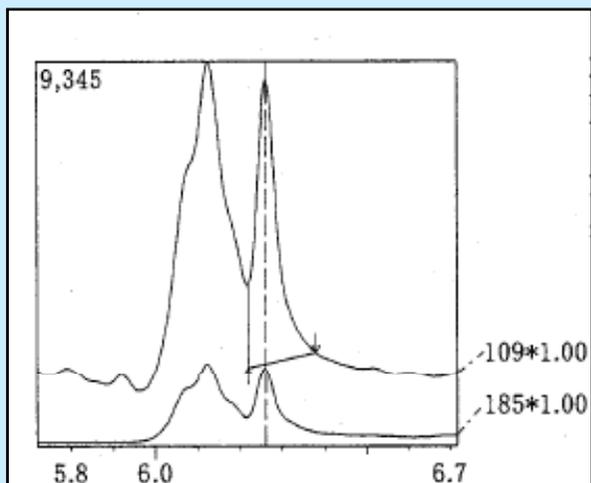
ジクロルボス



外れ値ではないが、平均値の0.60倍

カラム: DB5 (MS) (0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1 min)-20 /min-140 (0 min)-10 /min-250 (2 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

標準液
(50 ng/mL)



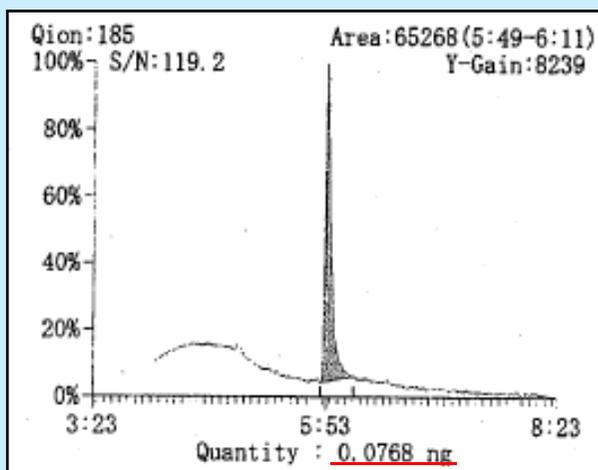
固相カートリッジ
脱水吸引30分
アセトン溶出

精度管理試料

クロマトグラム等の例9 (農薬)

ベースラインの乱れ& 妨害成分

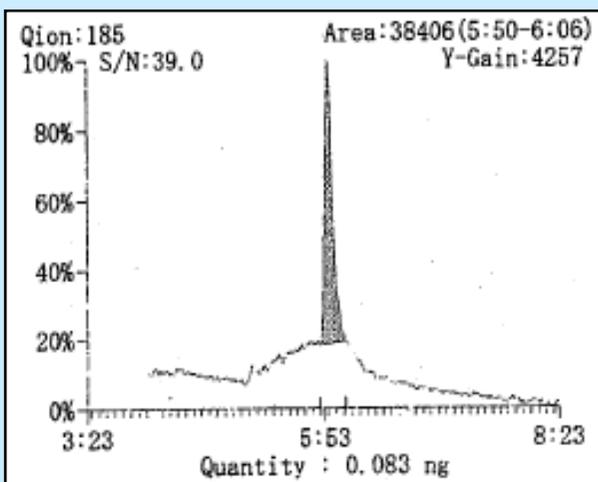
ジクロルボス



外れ値ではない

標準液
(100 ng/mL)

カラム: HP5 (MS) (0.32mm × 30m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (2 min)-20 /min-120 (0 min)-5 /min-265 (0 min)-20 /min-280 (3 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 210

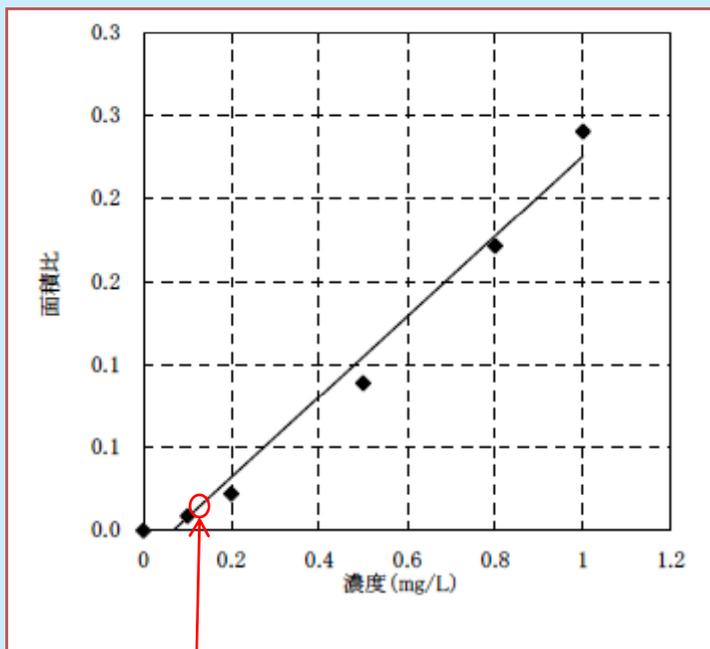


精度管理試料

固相カートリッジ脱水
窒素吹き付け
アセトン溶出

検量線等の例1(農薬)

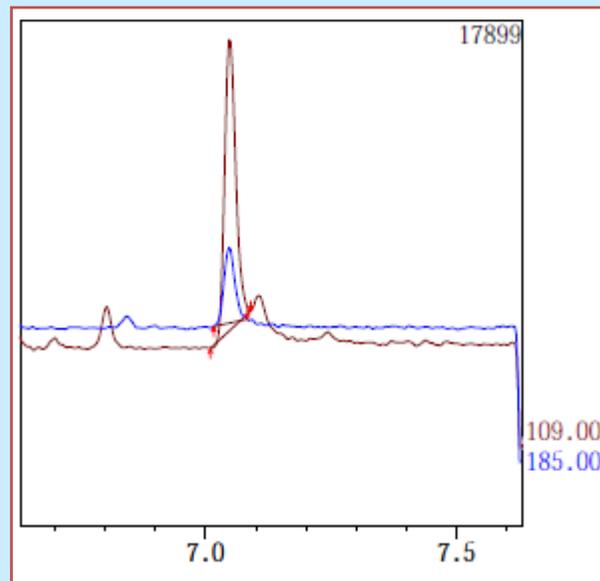
ジクロロボス



精度管理試料

原点を含む1次検量線を作成

外れ値ではないが、平均値の0.57倍



精度管理試料

ピーク分割は適切か？

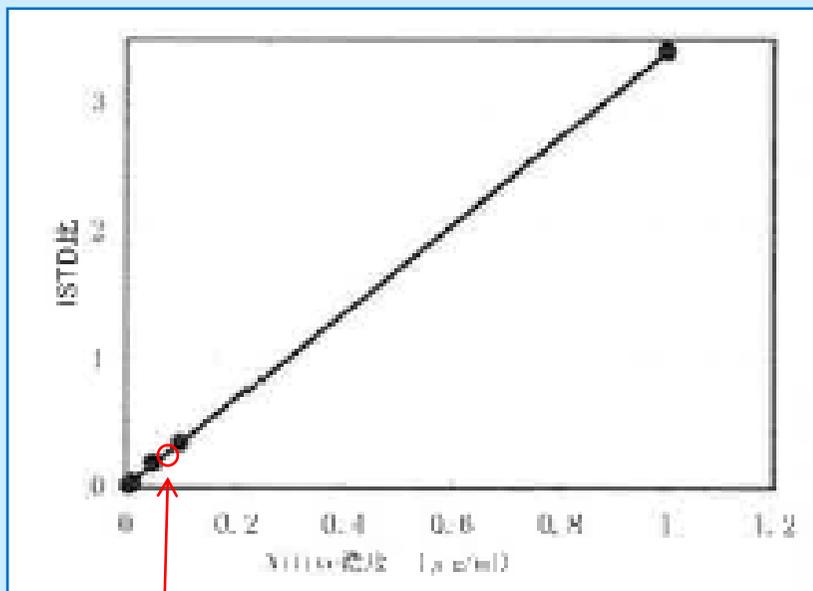
固相カートリッジ脱水
遠心分離15分
吸引30分
アセトン溶出

カラム: DB5 (MS) (0.32mm x 60m, 0.25 μ m)
昇温条件: 50 (1 min)-30 /min-200 (0 min) -5 /min-230 (0 min) -
20 /min-270 (8 min)
注入量: 1 μ L
注入口温度: 250

検量線等の例2 (農薬)

濃度間隔が均一ではない

ジクロロボス

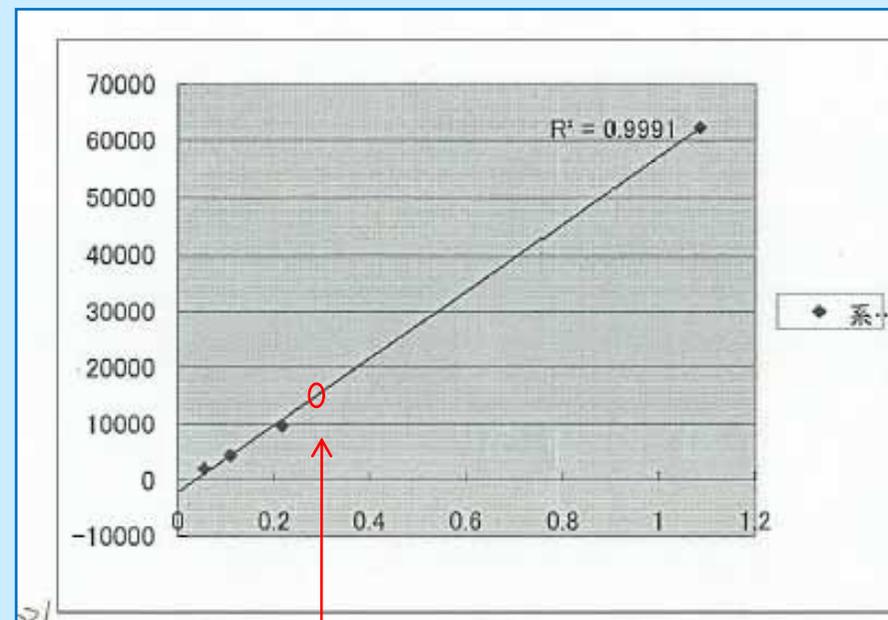


精度管理試料

カラム: InertCap 5 (MS) (0.25mm × 30m, 0.25μm)
昇温条件: 50 (1 min)-30 /min-180 (0 min)-5 /min-
200 (0 min)-20 /min-270 (4min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 260

ジクロロボス

外れ値ではない



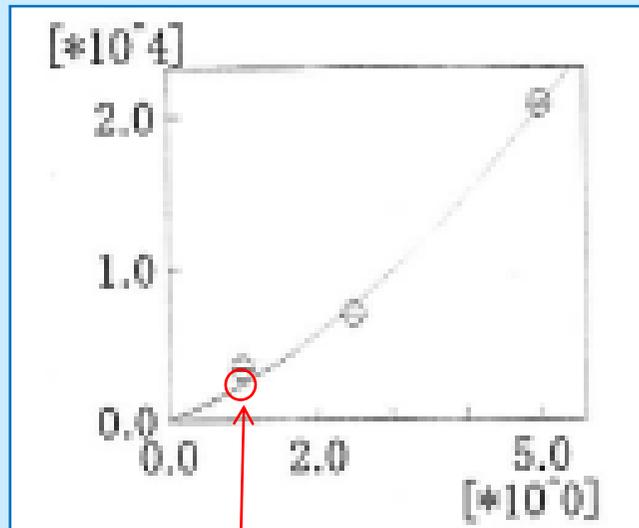
精度管理試料

カラム: HP5 (MS) (0.32mm × 30m, 1 μm)
昇温条件: 100 (5 min)-10 /min-250 (0 min)
注入量: 1 μL
注入口温度: 250

検量線等の例3 (農薬)

ジクロルボス

外れ値ではない



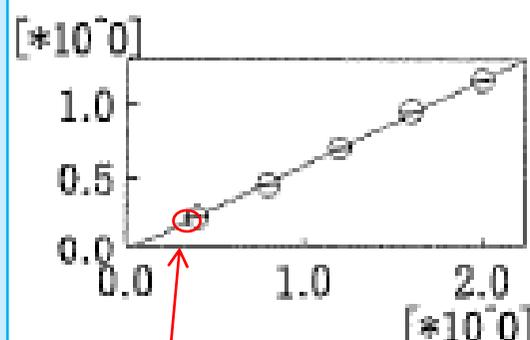
カラム: Rtx5 (MS) (0.25mm x 30m, 0.25 μ m)
 昇温条件: 80 (2 min)-20 /min-180 (0 min)-
 5 /min-280 (0 min)
 注入量: 2 μ L
 注入口温度: 250

2次曲線でありながら、3点検量線
 最低濃度付近での定量

精度管理試料

外れ値ではない

検量線: 直線 原点: 原点を通す 重み付け法: なし
 内部標準法



#	濃度比 (mg/l)
1	0.400
2	0.800
3	1.200
4	1.600
5	2.000

原点を通す検量線を作成

最低濃度 (0.1 μ g/mL) 未満で定量

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

精度管理試料

ジクロルボス

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确实に行う
- 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(ボウショウ)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、吸着等避けるために、すみやかに抽出を行う (参加機関のコメント)
 - 特に、ジクロロ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

[その他]

- 添加回収試験を行い、回収率を確認する (参加機関のコメント)

2. 要調査項目等

(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)

- ・標準物質の種類(化学的形態)

標準物質の種類(化学的形態)に関する解析 (PFOS & PFOA)

PFOS

種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 直鎖	29	1.37	0.283	20.6
2. 直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合	5	1.72	0.282	16.4
3. 側鎖(枝分かれ)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注1) 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(危険率5%)。

平均値: 1と2

検出対象は直鎖のみか?
側鎖も含んでいるのか?

(注2) 「直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合」では、直鎖67%が多いが、不明のものも含む。

PFOA

PFOAについては、分析結果に影響はみられない

種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 直鎖	30	2.64	0.306	11.6
2. 直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合	2	2.82	-	-
3. 側鎖(枝分かれ)	0	-	-	-
4. その他	0	-	-	-

(注) 「直鎖と側鎖(枝分かれ)の混合」では、その割合は不明である。

検量線に使用した標準物質の組成と、試料の定量方法から見た定量値変動の要因 (PFOS)

標準品	定量方法	機関数	平均値	CV(%)
直鎖	直鎖の検量線で直鎖 + 側鎖を定量	5	1.62	10.6
直鎖	直鎖の検量線で直鎖のみ定量	20	1.25	19.0
直鎖	不明	4	1.67	11.8
直鎖 + 側鎖	直鎖 + 側鎖の検量線で直鎖 + 側鎖を定量	3	1.76	22.0
直鎖 + 側鎖	直鎖の検量線で直鎖のみ定量	2	1.67	—

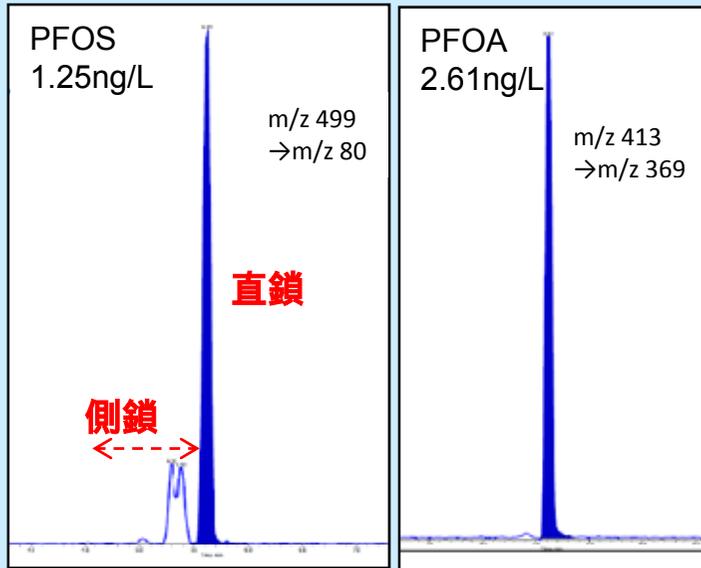
- 直鎖の検量線で直鎖のみを定量すると、側鎖型が欠測となって平均値が下がるが、全体としての設定値の67%よりは大きな値となった
- 側鎖を含めて定量した場合には、全体的に平均値が高めとなる
 - 直鎖型と側鎖型のピークの分離は適切か？
 - 側鎖型ピーク位置にコンタミの影響はないか？
 - **側鎖型の精度管理が重要**

外れ値等の原因(PFOS & PFOA)

機 関	項目 分析結果	アンケートでの理由	添付資料などから推測した理由	備考
A	PFOA Grubbs (大きい 値)	サンプルコーンの汚れ が主な原因と思われ る。	報告書や添付資料から濃度を求めた ところ約4.0ng/Lと報告値に近い値で あった。クロマトグラム等を確認し たところ若干感度が悪かったが、原 因は不明である。	外れ値ではな いが、 PFOS も 大きい値であ る
B	PFOA Grubbs (大きい 値)	直前まで、高濃度試料 を測定しており、その 影響により分析結果に プラスの誤差が出た。	報告書や添付資料から濃度を求めた ところ約5.3ng/Lと報告値に近い値で あった。クロマトグラム等に問題は なく原因は不明である。	

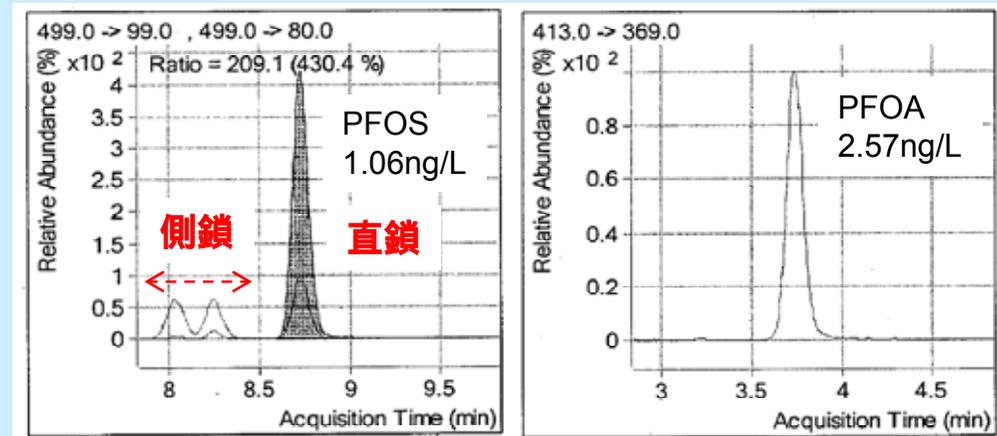
クロマトグラム等の例1 (PFOS & PFOA)

良いクロマトグラムの例



精度管理試料

カラム: 2mmx100mm, ODS
 移動相:A: 10mM NH₄OAc, B: AcCN
 グラジエント:B: 0→10min 40% , 10→15min 90%
 流速:0.2ml/min



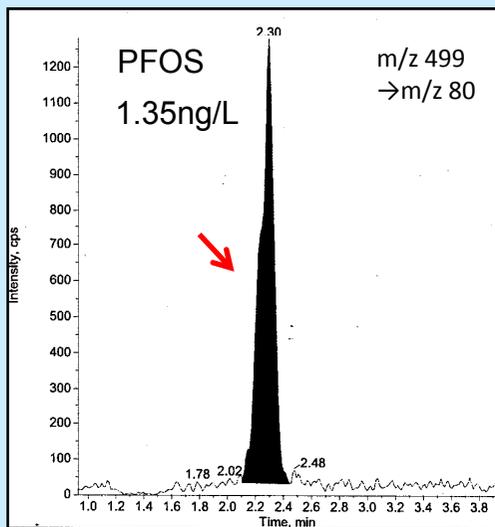
精度管理試料

カラム: 2.1mmx150mm, ODS
 移動相:A: 10mM NH₄OAc, B: AcCN
 グラジエント: B 45%(3min)-10min-80%(5min)
 流速:0.2ml/min

「要調査項目等調査マニュアル」の条件例に同じ

クロマトグラム等の例2 (PFOS & PFOA)

側鎖のある異性体が分離していない

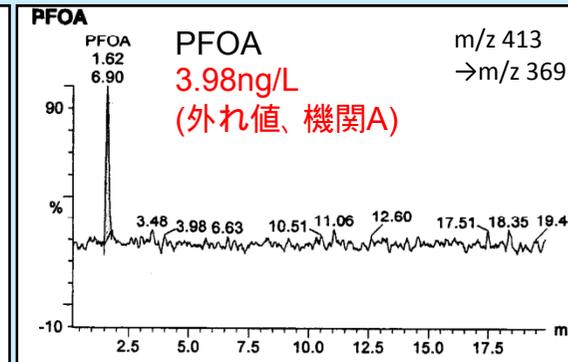
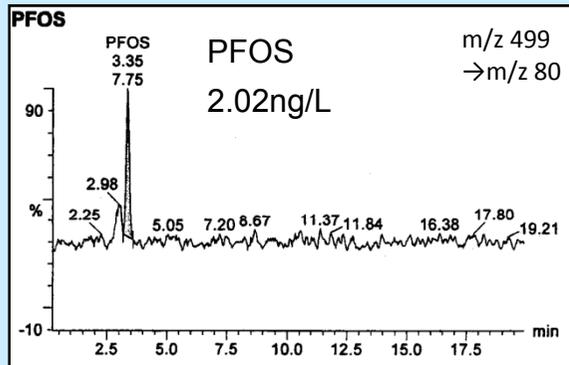


精度管理試料

カラム: 2.1mmx100mm, C₈
 移動相: A:10mM NH₄OAc, B:AcCN
 グラジエント: なし(A:B=1:4)
 流速: 0.2mL/min

カラムの固定相がODSでなく、グラジエント分析でないため分離しなかった可能性がある

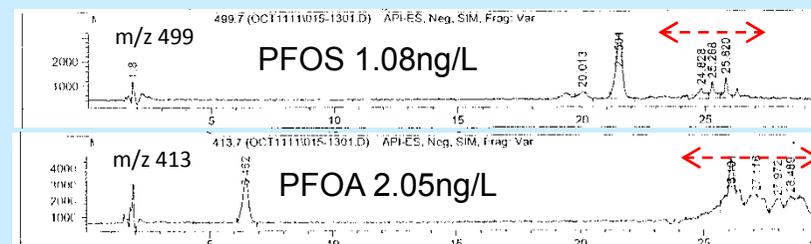
S/N比が良くない



精度管理試料

カラム: 2.1mmx50mm, ODS 移動相: A:10mM NH₄OAc, B:AcCN
 グラジエント: B:50→80%(1→10min) 流速: 0.2mL/min

対象物質以外のピークが検出されている

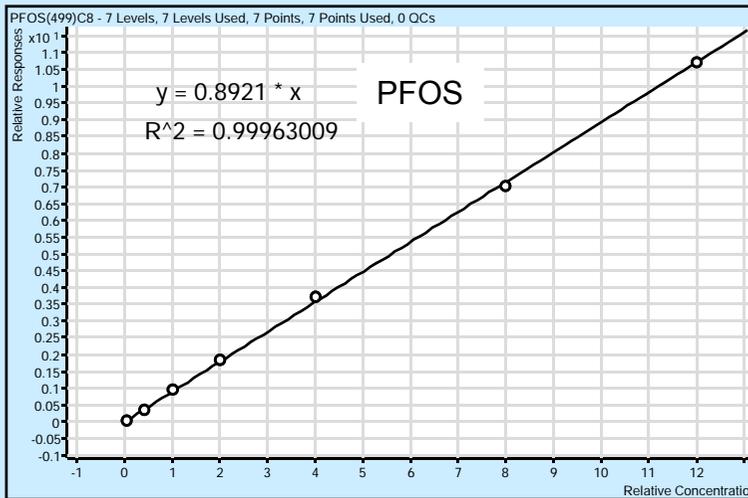


精度管理試料

LC/MS/MSでなくLC/MSで測定しているため妨害を受けた可能性がある

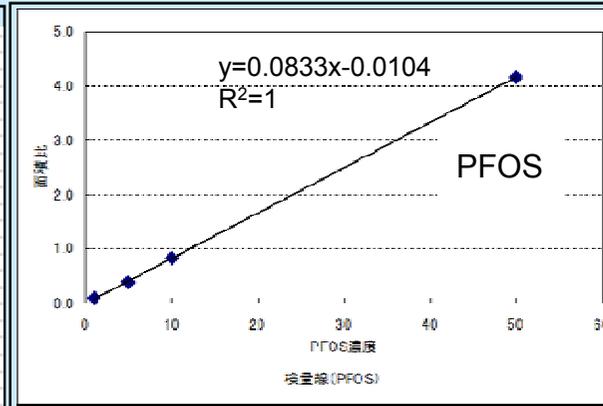
クロマトグラム等の例3 (PFOS & PFOA)

良い検量線の例

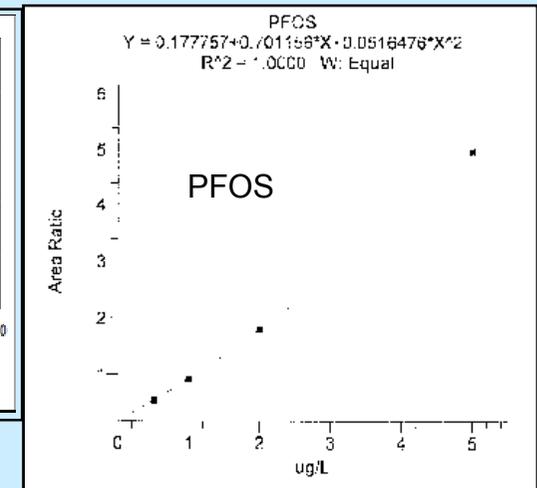


濃度点数が多く、間隔も適当

良くない検量線の例



濃度点数が少なく、最大濃度と次の濃度の間隔が適当でない



検量線が二次曲線

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

汚染

- 使用する器具はメタノール洗浄してから使用した。
- 器具・容器からの汚染に注意した。
 - * 特に、テフロン製の器具類の使用は避けて、テフロン製品に触れないように注意したという回答が複数あった。
- 市販超純水にブランクがあったので、固相カートリッジに通水してから使用した。

分析実施上の留意点等 (PFOS & PFOA)

参加機関の主なコメント等

抽出

- 通水速度に留意した。

感度が同等かどうかは
重要な因子

測定

- PFOSの側鎖については、直鎖と同等感度と仮定して、直鎖と側鎖のピーク面積を総和して定量した。
- 側鎖も含めたトータルのPFOS濃度と直鎖のみのPFOS濃度を表記した。
- 推奨方法にある目標検出下限値 (PFOS 0.04ng/L、PFOA 0.07ng/L) は、ブランク値と装置感度からみると困難であった。

その他

カラム長が短いと、C₈以外の同族体との分離に問題がある

・ 土壌試料 (ダイオキシン類の分析)

1. ダイオキシン類

「簡易測定法マニュアル」と「土壌マニュアル」の方法を対象として調査したが、簡易測定法での回答は少なかつたため、ここでは「土壌マニュアル」の結果を示す。

1.1 要因別の解析(ダイオキシン類)

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)

(TEQに関する解析)

- ・分析機関の国際的な認証等の取得 ……結果表等は省略

(異性体濃度に関する解析) (注)

- ・ピークの重なり
- ・使用しているGCカラムの種類

(注) 分析条件(GCカラム等)から、

「単独で定量できているか、または重なっている異性体があるか」

それはカラムの種類と関係するか」

これらを要因として、異性体濃度を対象として解析

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

「重なっている異性体あり」が4回答以上の異性体に関する解析結果の概要

対象項目	重なる異性体	使用GCカラムによる分析結果の違い
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,8-PeCDF	今回の調査結果では、単独定量できるカラムと比較して大きい値となる (この3例の詳細を以降示す)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,9-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,8,9-HxCDF	
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	今回の調査結果では、結果の違いはみられなかった
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

1,2,3,7,8-PeCDF

ピーク分離・定量	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S.D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定量	50	24.9	3.45	13.9	0
2. 重なっている異性体あり	49	34.7	4.18	12.0	0
3. 不明	3	29.8	4.65	15.6	1

(注1) 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(危険率5%)。

平均値: 1と2

(注2) 重なっている異性体は、すべての回答とも「1,2,3,4,8-PeCDF」である。

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

1,2,3,7,8-PeCDF

ピーク分離 ・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S.D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1.BPX-DXN	40	24.8	3.56	14.3	0
	2.BPX-DXN1	2	23.8	-	-	0
	3.DB5(MS)	1	27.0	-	-	0
	4.RH12(MS)	7	25.4	3.65	14.4	0
重なっている 異性体あり	5.CP-Si188	8	33.4	5.29	15.8	0
	6.RTX-2330	1	30.5	-	-	0
	7.SP2331	40	35.1	3.94	11.2	0

(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(危険率5%)。

平均値:1と5、1と7、4と5、4と7

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

1,2,3,4,7,8-HxCDF

ピークの変離・定置	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S.D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定置	51	55.7	5.56	10.0	0
2. 重なっている異性体あり	48	59.5	5.76	9.7	0
3. 不明	3	57.7	0.577	1.0	1

(注1)精度の違は水準間こみられなぬが、偏り(平均値の差)は以下の水準間こ認められる(危険率5%)。

平均値:1と2

(注2)重なっている異性体は、すべての回答とも「1,2,3,4,7,9-HxCDF」である。

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

1,2,3,4,7,8-HxCDF

ピークの分離 ・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S.D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1.BPX-DXN	45	55.9	5.71	10.2	0
	2.BPX-DXN1	2	55.8	-	-	0
	3.DB5(MS)	1	59.0	-	-	0
	4.RH12(MS)	2	52.3	-	-	0
	5.SP2331	1	53.3	-	-	0
重なっている 異性体あり	6.CP-Si 188	8	59.5	6.32	10.6	0
	7.Rtx2330	1	54.0	-	-	0
	8.SP2331	39	59.6	5.74	9.6	0

(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(危険率5%)。

平均値:1と8

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

2,3,4,6,7,8-HxCDF

ピークの分離・定量	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S.D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定量	83	67.8	7.04	10.4	1
2. 重なっている異性体あり	15	72.8	10.5	14.4	1
3. 不明	2	77.3	-	-	1

(注1)精度の違いは水準間にみられませんが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値:1と2

(注2)重なっている異性体は、すべての回答とも「1,2,3,6,8,9-HxCDF」である。

異性体濃度に関する解析(ダイオキシン類)

2,3,4,6,7,8-HxCDF

ピークの分離 ・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S.D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1.BPX-DXN	19	66.6	6.63	10.0	0
	2.BPX-DXN	2	66.0	-	-	0
	3.CP-Si188	8	65.5	8.54	13.0	0
	4.DB17(MS、HT)	3	68.8	8.58	12.5	0
	5.RH12(MS)	6	69.1	6.17	8.9	1
	6.Rt2330	1	62.5	-	-	0
	7.SP2331	44	68.7	6.99	10.2	1
重なっている 異性体あり	8.BPX-DXN	14	73.2	10.8	14.8	1
	9.RH12(MS)	1	68.0	-	-	0

(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(危険率5%)。

平均値:1と8

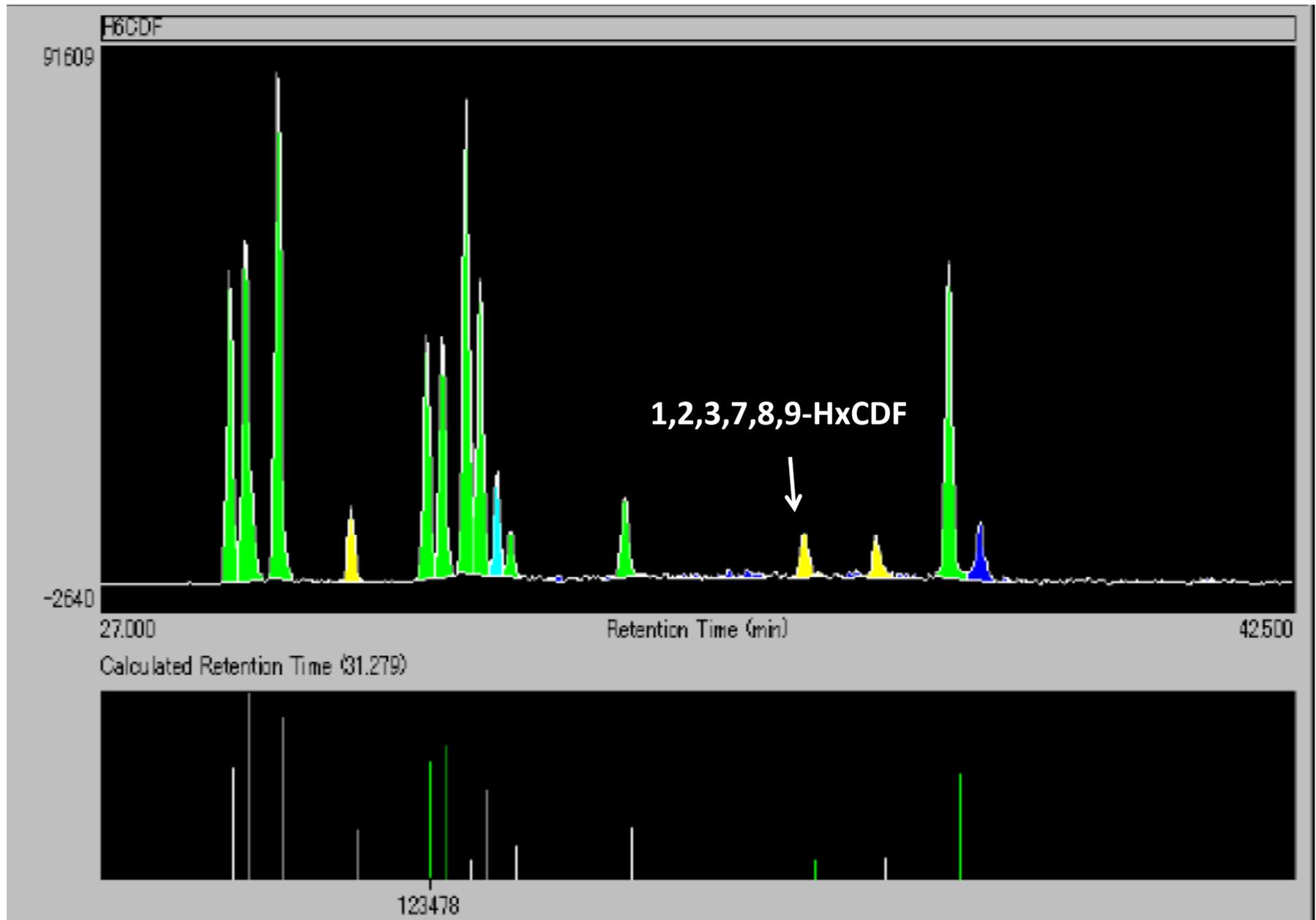
1.2 外れ値の原因(ダイオキシン類)

(アンケート調査、分析条件、クロマトグラム等から)
代表的な例(外れ値の原因:推定を含む)

- ・抽出操作
試料量の不足(クリーンアップスパイクとの相対誤差が大きくなる)
クリーンアップスパイクの揮発等による回収率不足 など
- ・クリーンアップ操作
すべて共存物質の影響(多くはクリーンアップ不足によるもの)
- ・GC/MS測定操作
機器の調整不足、汚染、分析カラムによる影響 など
- ・同定・計算
多くはピーク面積の取り方(共存物質のピークとともに読み取る)
(3,4,4',5-TeCB(#81)、2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)の例が多い)

以上の外れ値の原因うち、抽出操作を除き、ピーク分離に関するものが多い。
異性体としては、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、3,4,4',5-TeCB(#81)、
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) など

悪いクロマトグラム例
1,2,3,7,8,9-HxCDF

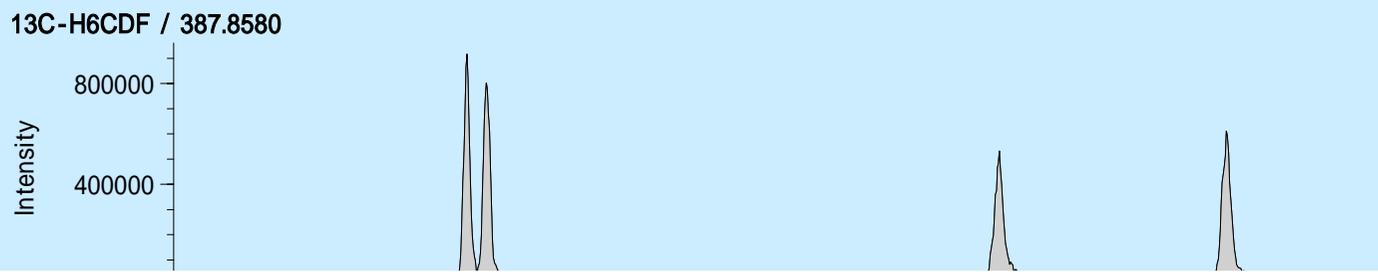
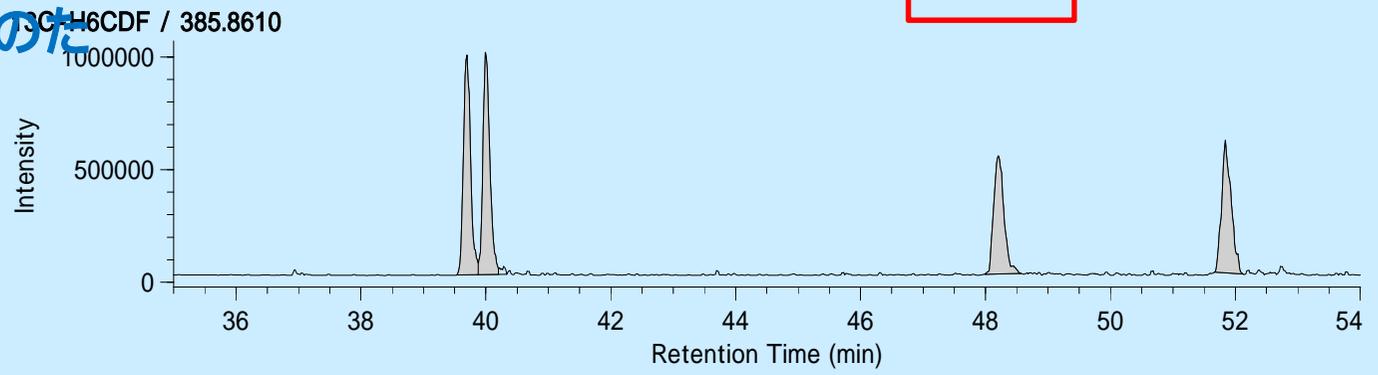
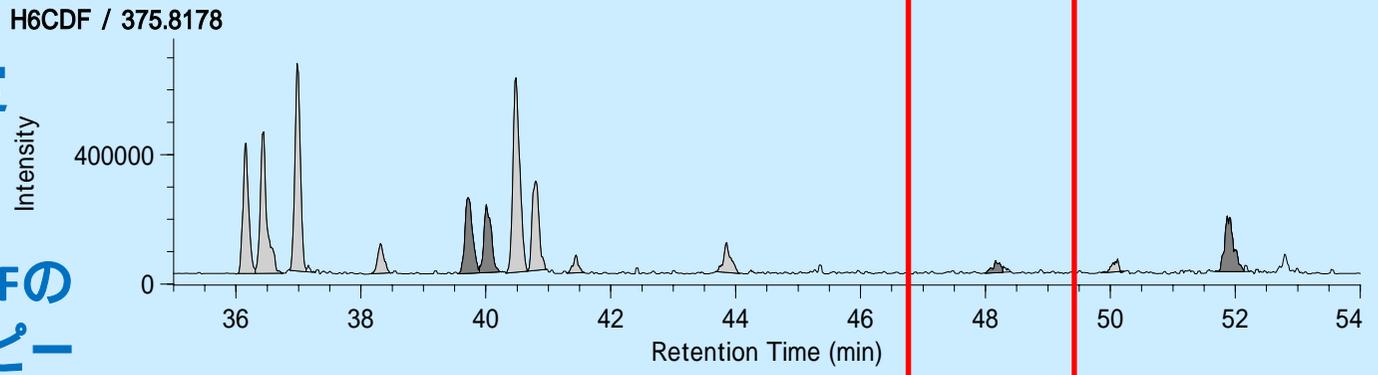
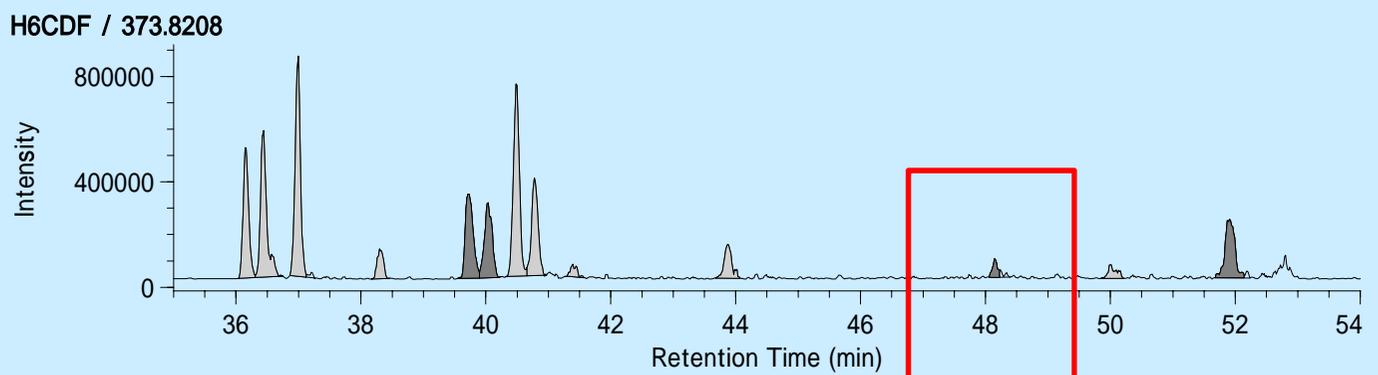


外れ値: 1,2,3,7,8,9-HxCDF 大
カラム: SP2331のみで測定、HpCDFの影響を受ける

1,2,3,7,8,9-HxCDF
外れ値 大

カラム：
SP2331のみで測定

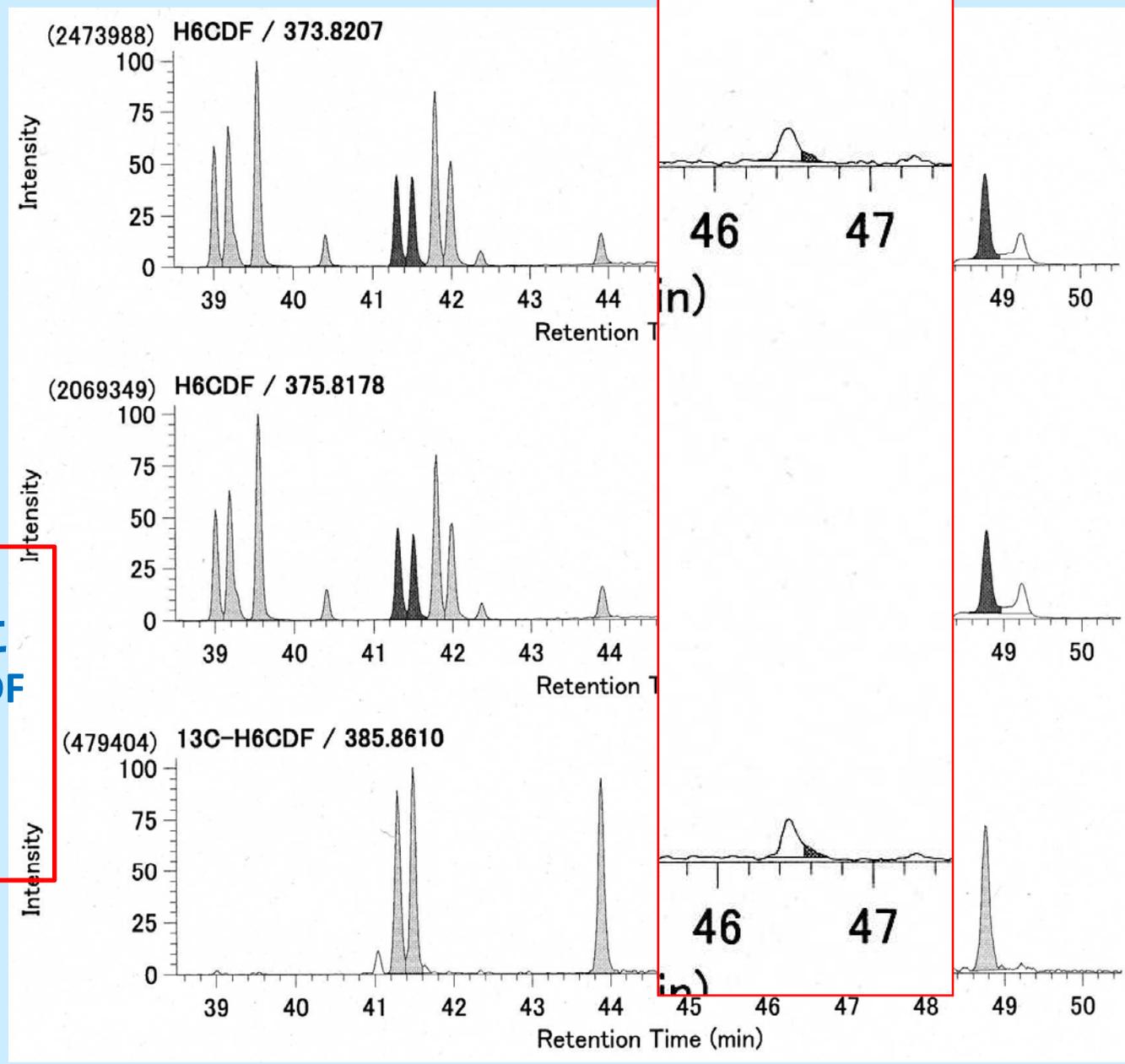
機関は認識。
1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの
フラグメントイオンピークとの分離不十分のため、影響を受けた。



1,2,3,7,8,9-HxCDF
外れ値ではないが
改善が望ましい

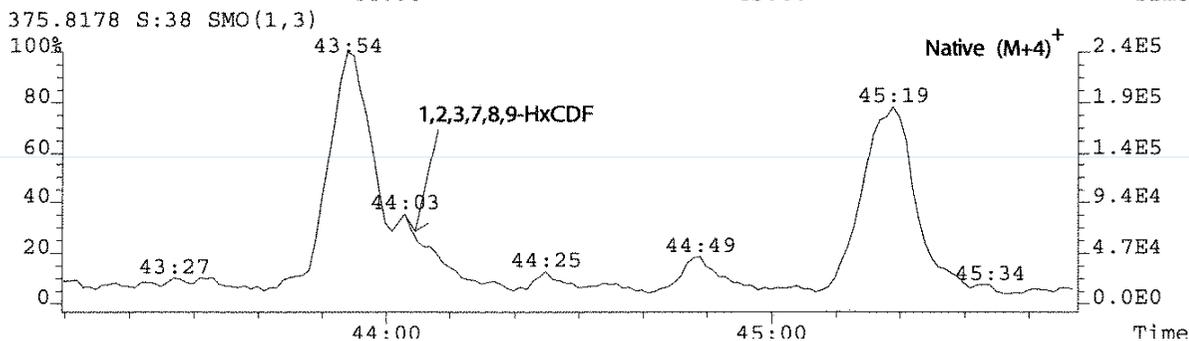
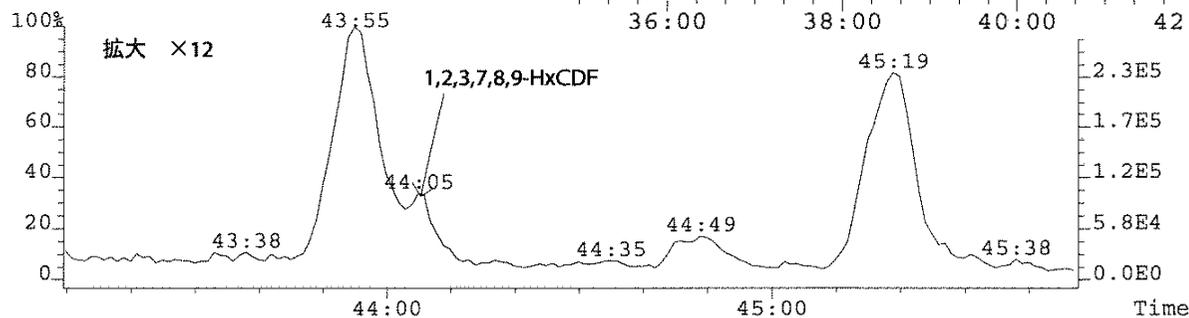
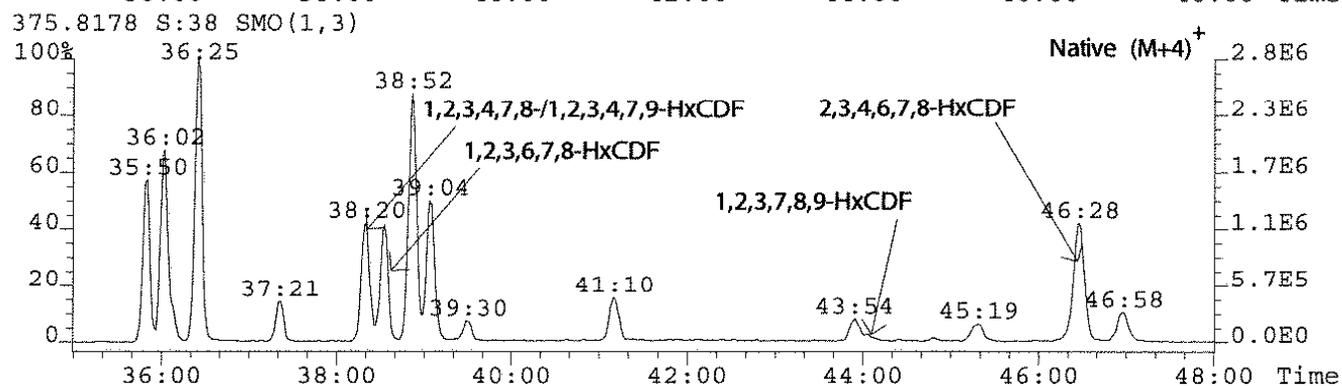
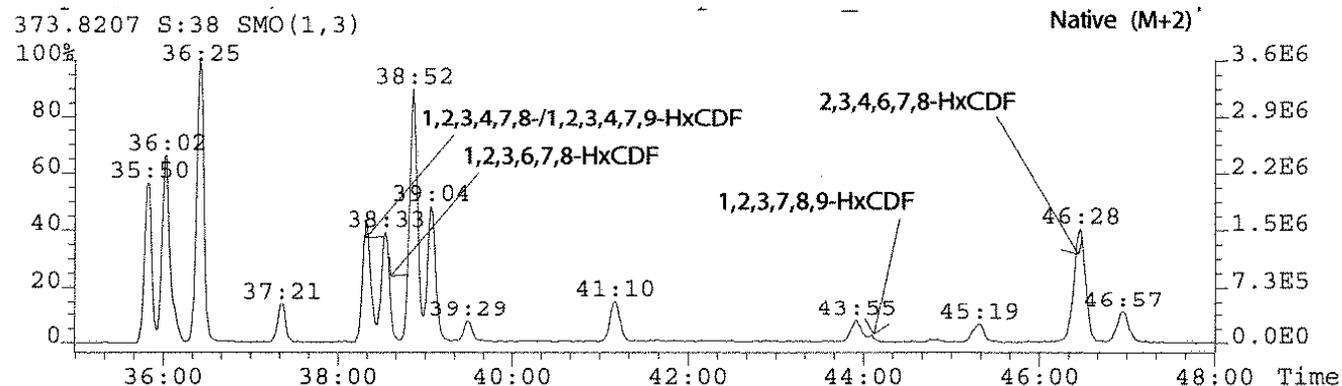
カラム: SP2331
のみで測定

カラムの種類、膜厚により、1,2,3,7,8,9-HxCDF
が前後に検出される。



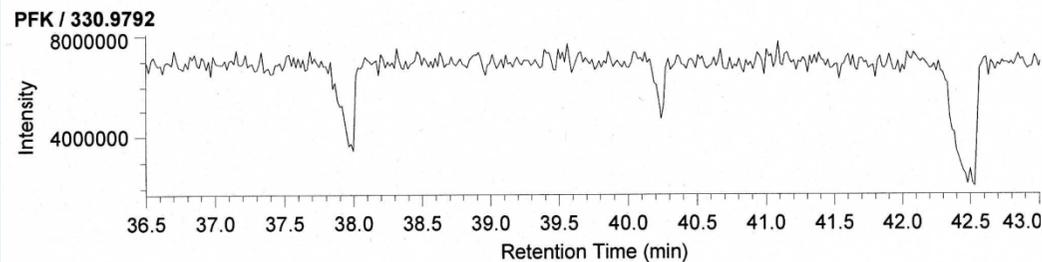
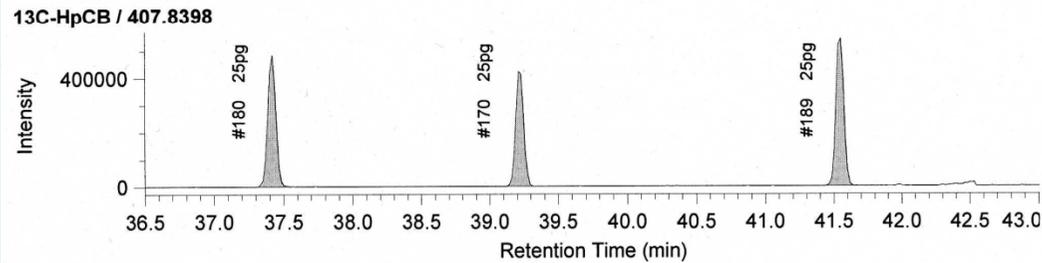
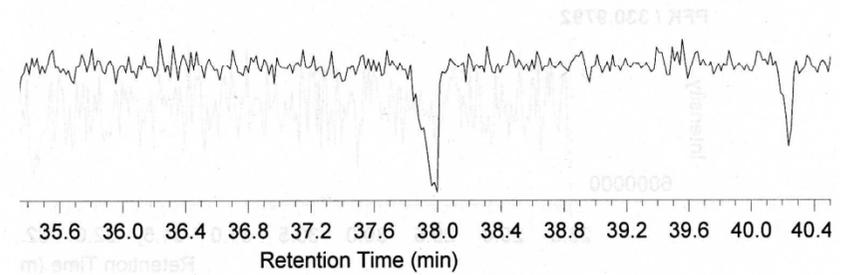
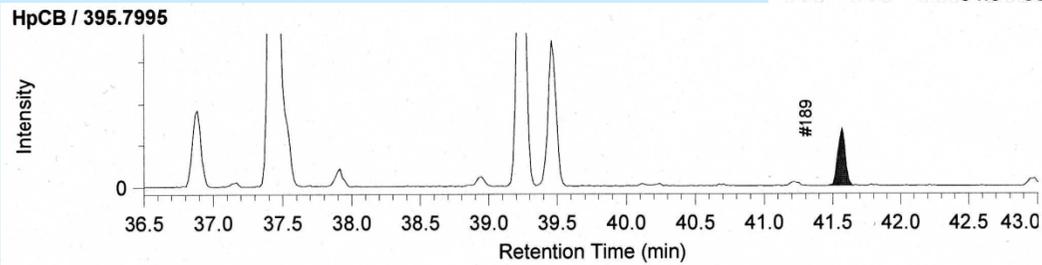
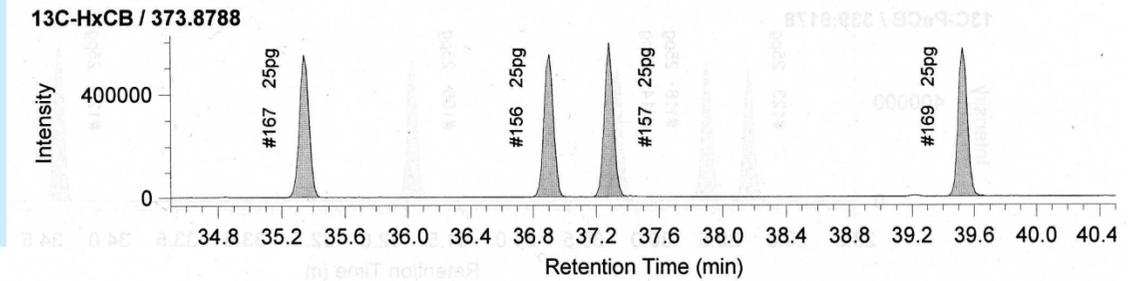
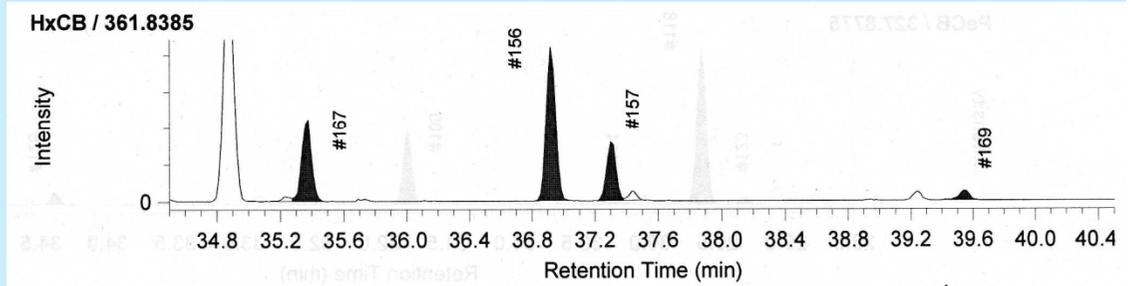
1,2,3,7,8,9 HxCDF SP2331のみで測定

外れ値ではないが、
別カラムも使用して
測定が望ましい。



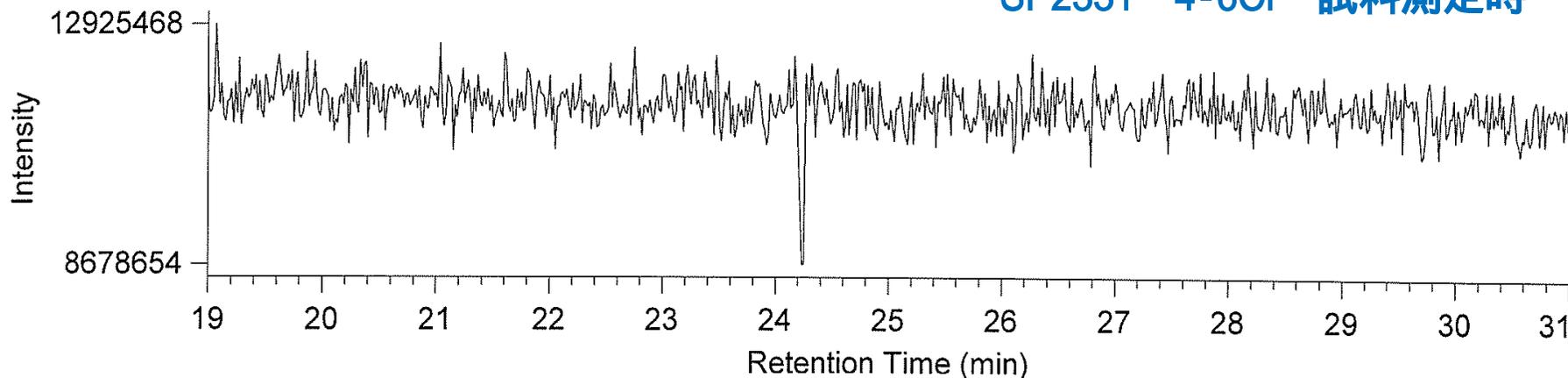
**悪いクロマトグラム例
ロックマスキングクロマトグラム**

Lockmass落ち込み
(カラム:HT8-PCB)
測定ピークRTと
ずれているが
原因を要確認



LockMass / 330.9792

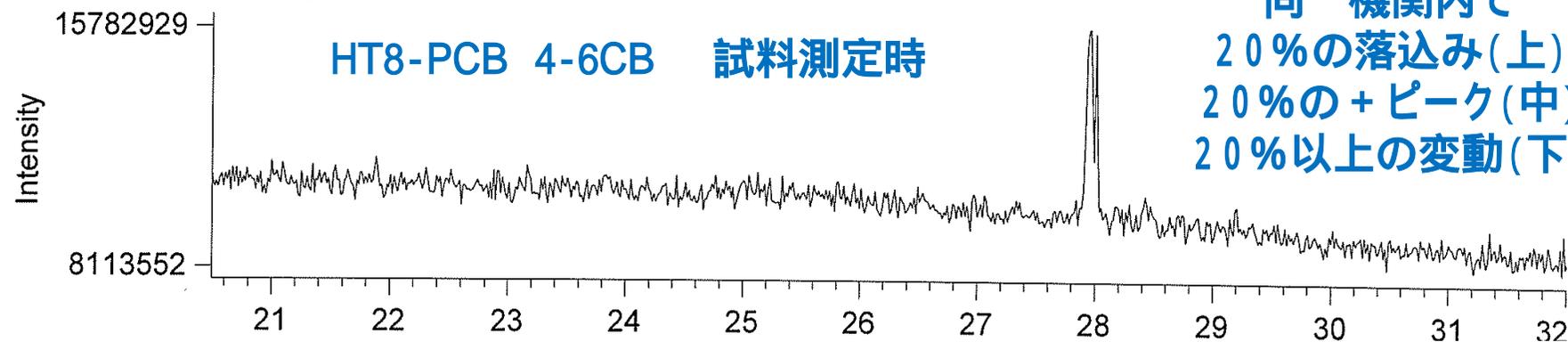
SP2331 4-6Cl 試料測定時



Lock Mass / 330.9792

HT8-PCB 4-6CB 試料測定時

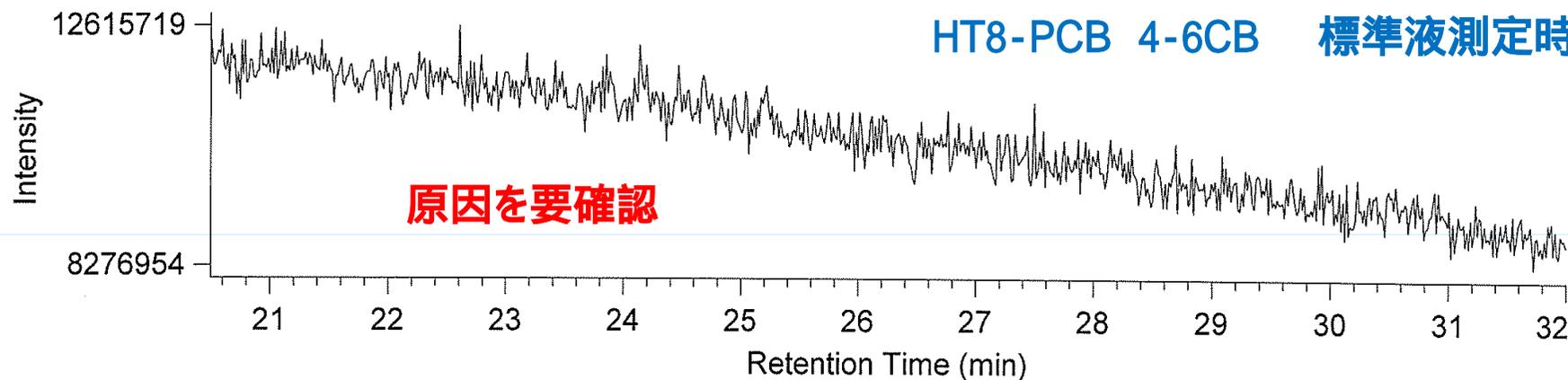
同一機関内で
20%の落込み(上)
20%の+ピーク(中)
20%以上の変動(下)



Lock Mass / 330.9792

HT8-PCB 4-6CB 標準液測定時

原因を要確認



悪いクロマトグラム例
その他

DqData: 化け字注意

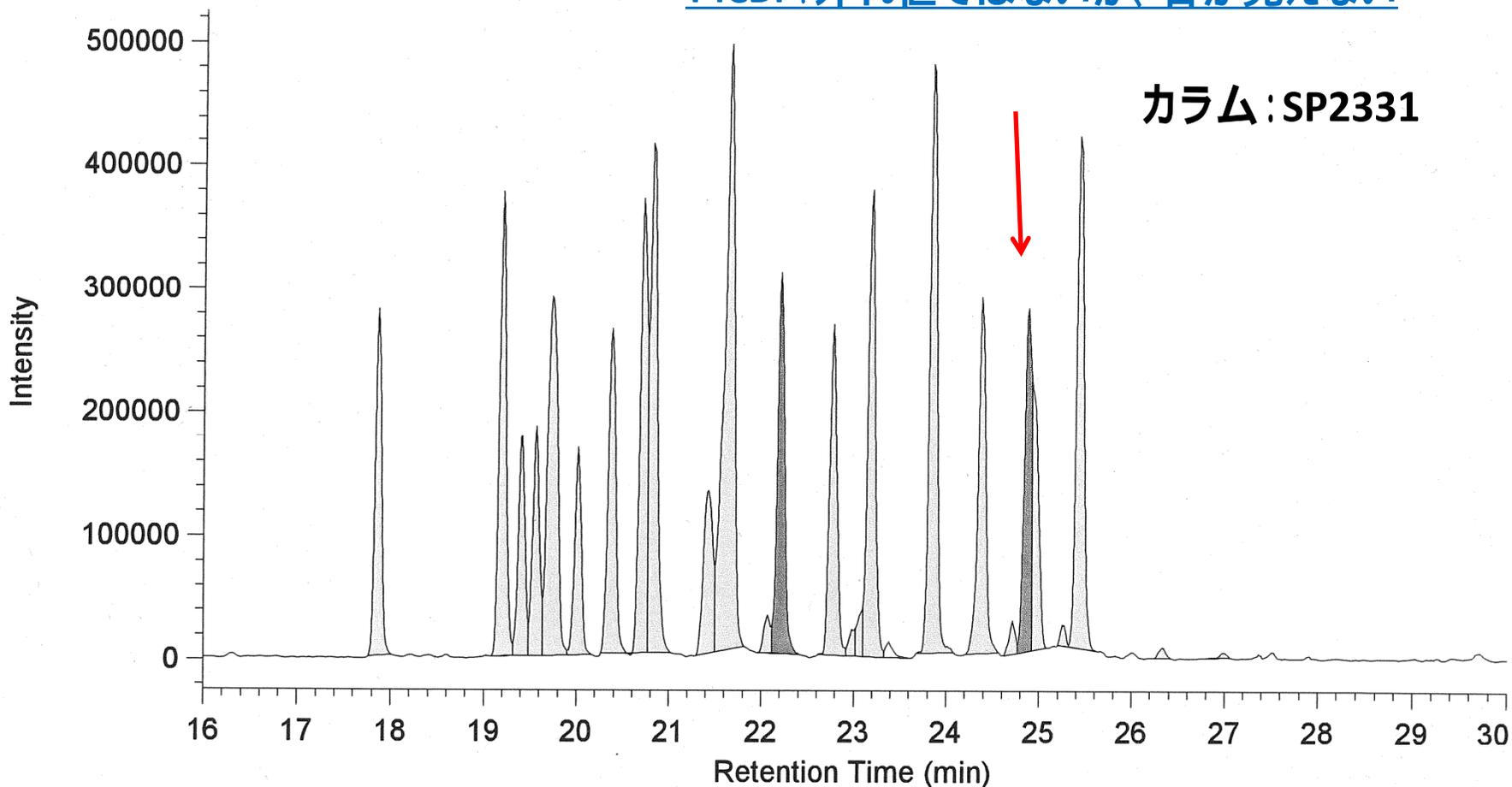
DQ Main View

DqData : k:\DXN\DXN2011\MethodData\, "xŠÇ—\456CL_T1,2,4,4-2\456CL

Injection : T1

T4CDF

T4CDF: 外れ値ではないが、谷が見えない



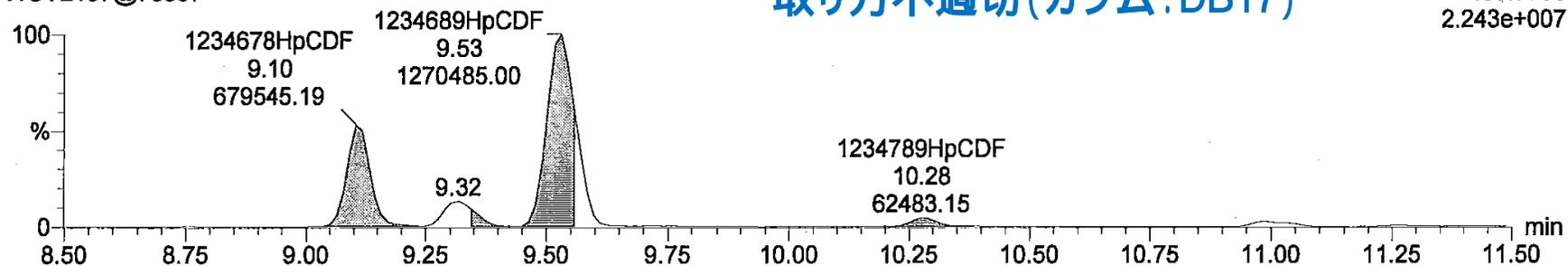
Calculated Retention Time

Totals HpCDF

WUY2137@76037 Smooth(Mn,1x1)
WUY2137@76037

HpCDF;TEQに影響しないが、ピークの
取り方不適切(カラム:DB17)

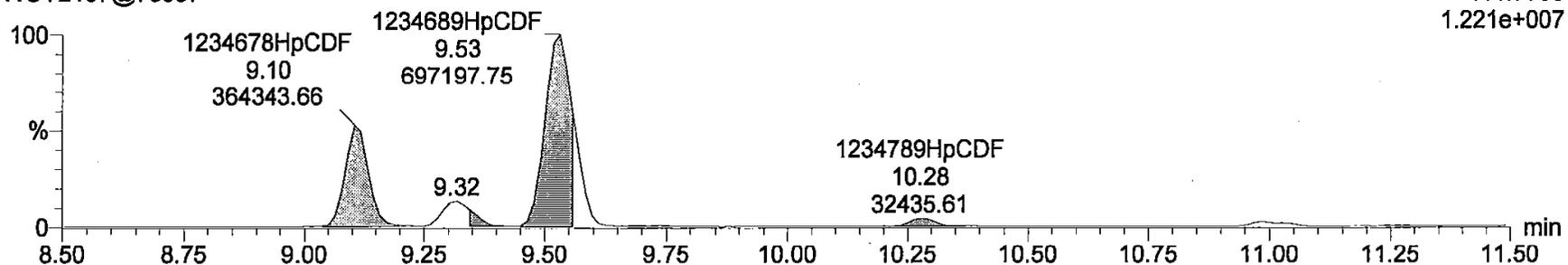
Voltage SIR,EI+
409.7788
2.243e+007



Totals HpCDF

WUY2137@76037 Smooth(Mn,1x1)
WUY2137@76037

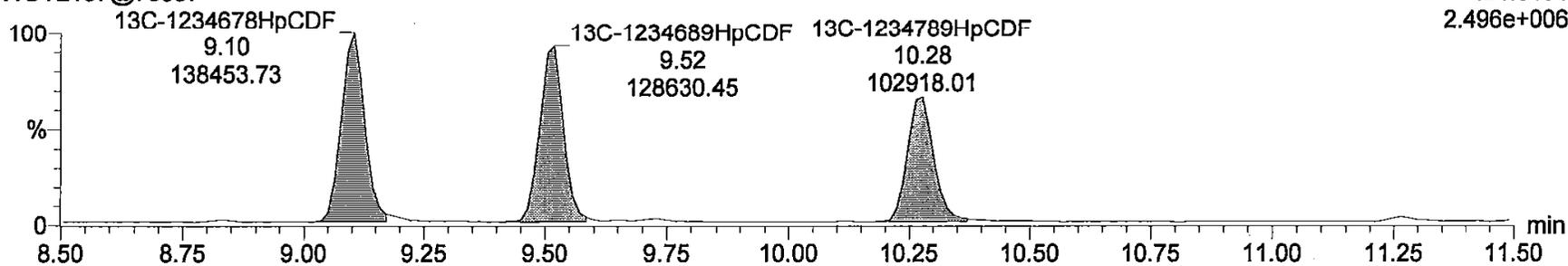
Voltage SIR,EI+
411.7759
1.221e+007



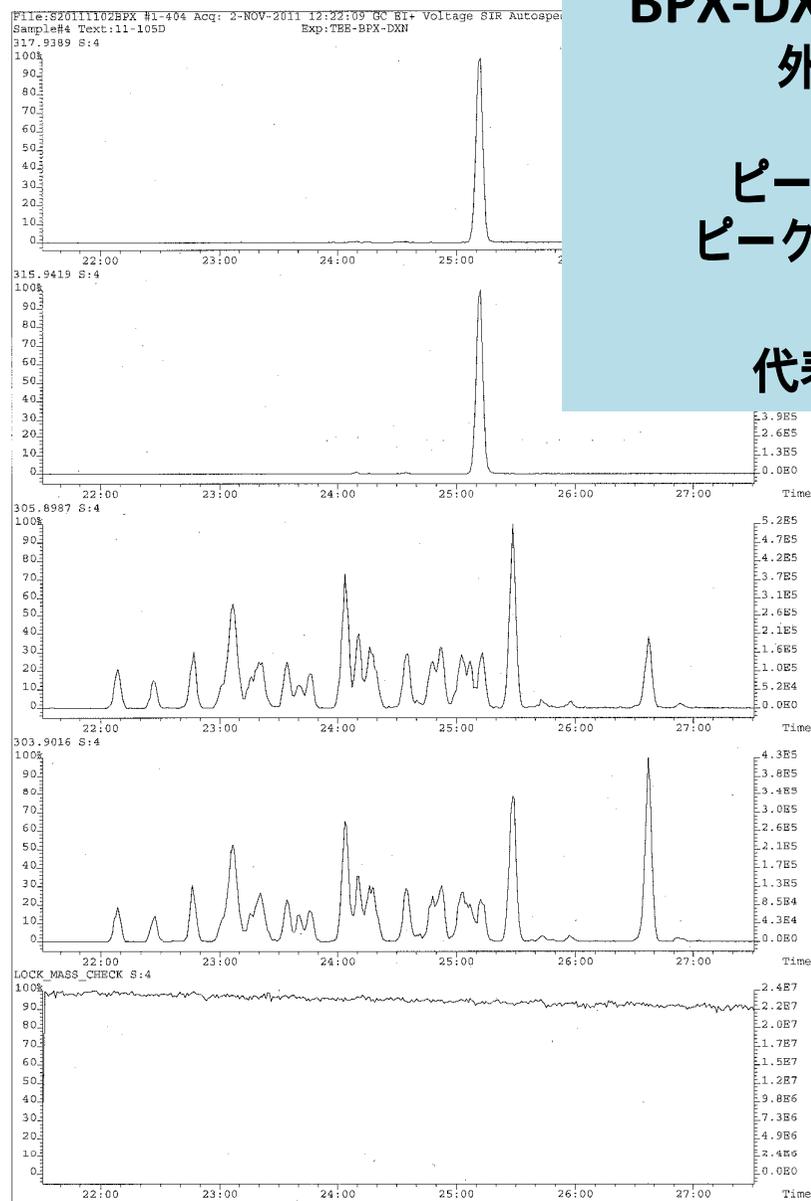
Totals 13C-HpCDF

WUY2137@76037 Smooth(Mn,1x1)
WUY2137@76037

Voltage SIR,EI+
421.8191
2.496e+006



TeCDFs



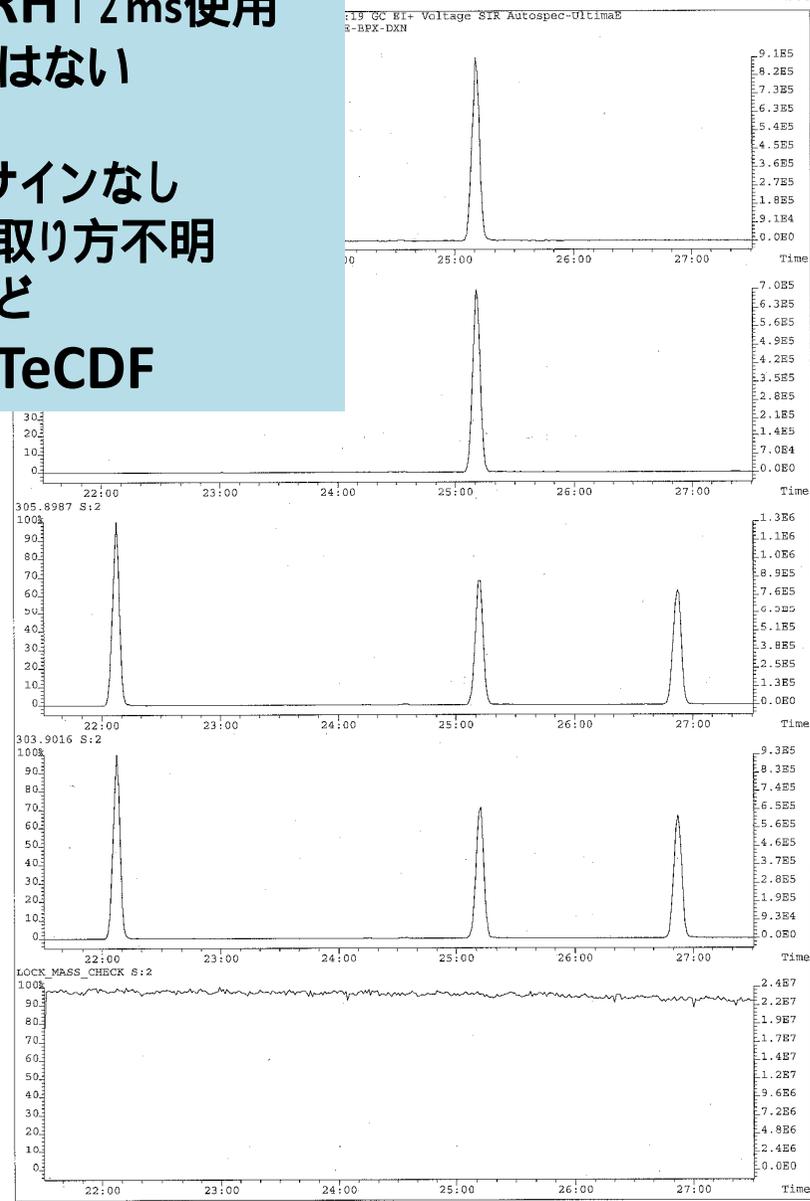
BPX-DXN、RH12ms使用

外れ値はない

**ピークアサインなし
ピーク判定取り方不明
など**

代表例: TeCDF

Column: BPX-DXN

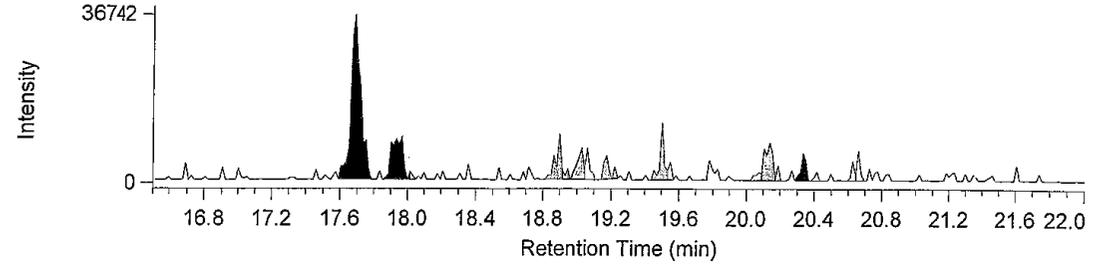


試料クロマトグラム

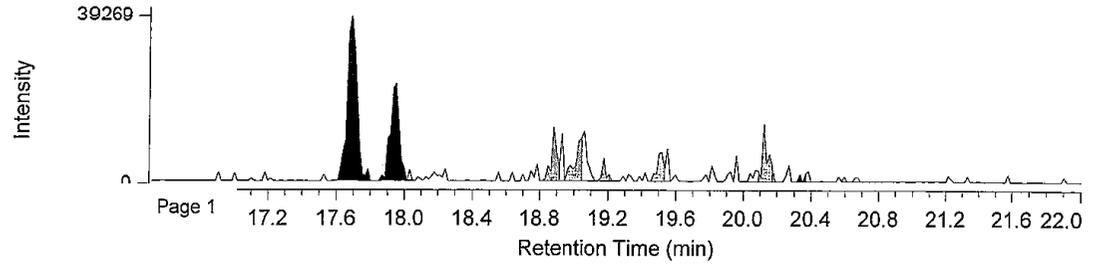
標準クロマトグラム

外れ値はなし TeCDD、TeCDF BPX-DXN 注入絶対量が不足

T4CDD / 319.8965



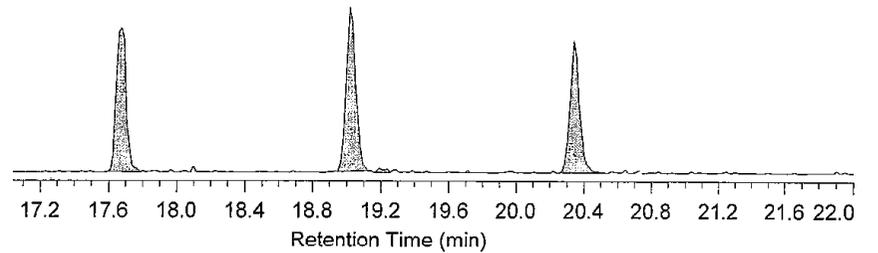
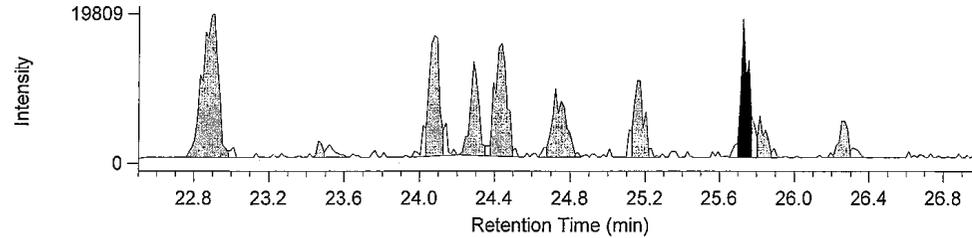
T4CDD / 321.8936



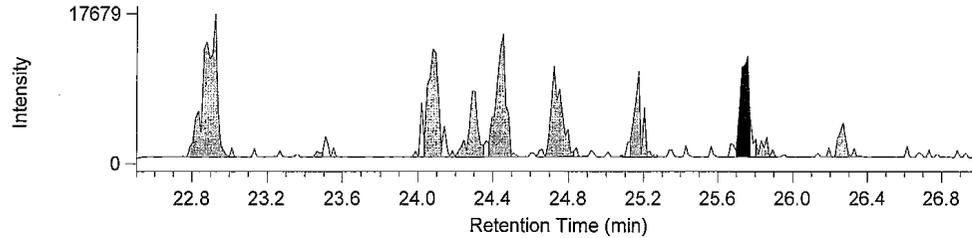
Compound View

DqData : x:\Program Files\Diok\IG-Labo\MethodData\BPH231108-1\BPH231108
Injection : G001-D134

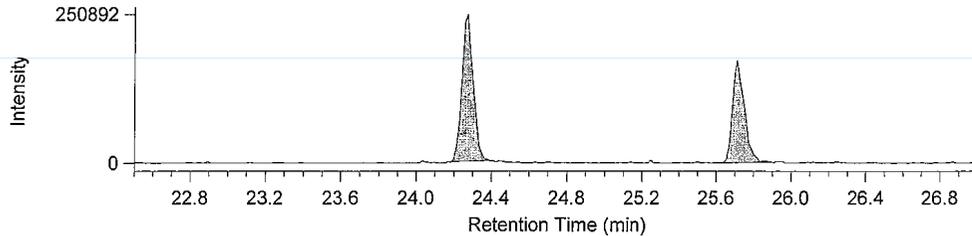
P5CDD / 355.8546



P5CDD / 353.8576

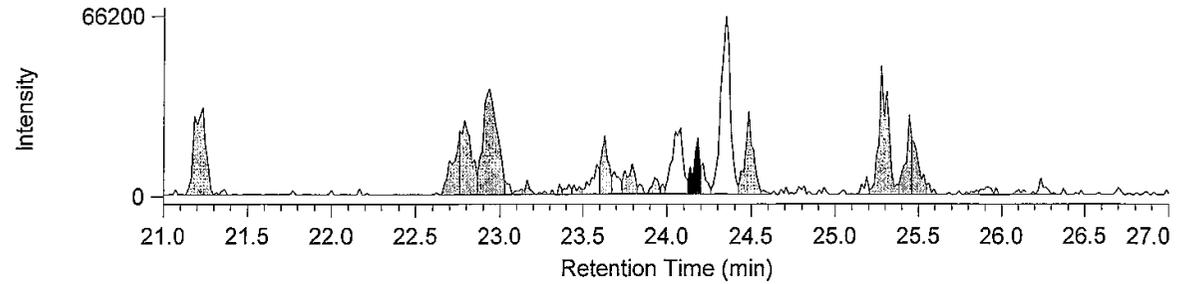


13C-P5CDD / 367.8949

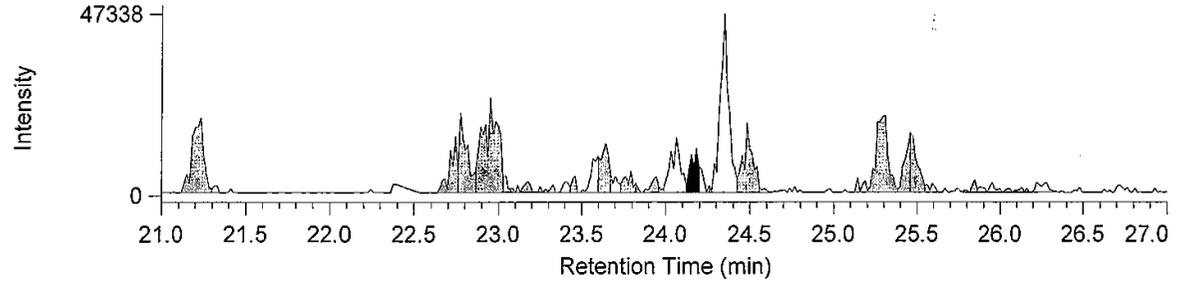


外れ値はなし
PeCDF
BPX-DXN、RH12ms
注入絶対量が不足

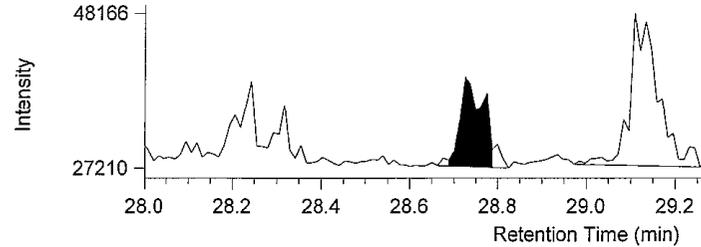
P5CDF / 339.8598



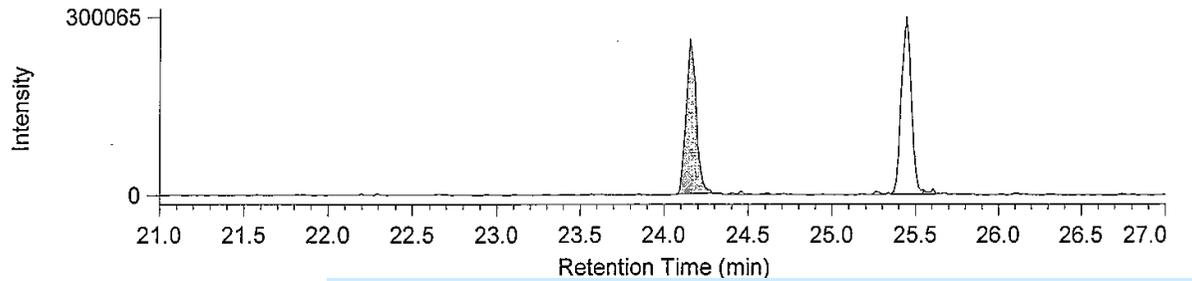
P5CDF / 341.8568



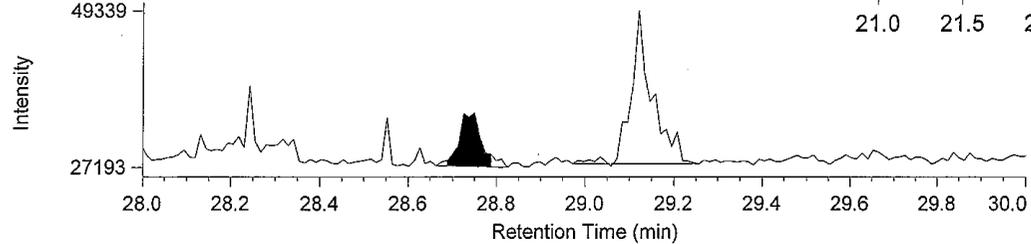
P5CDF / 339.8598



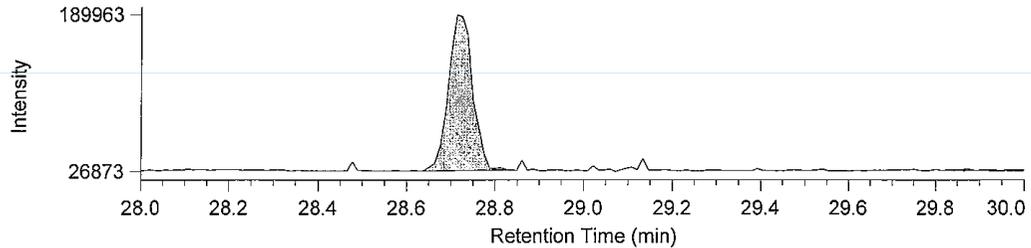
13C-P5CDF / 351.9000



P5CDF / 341.8568



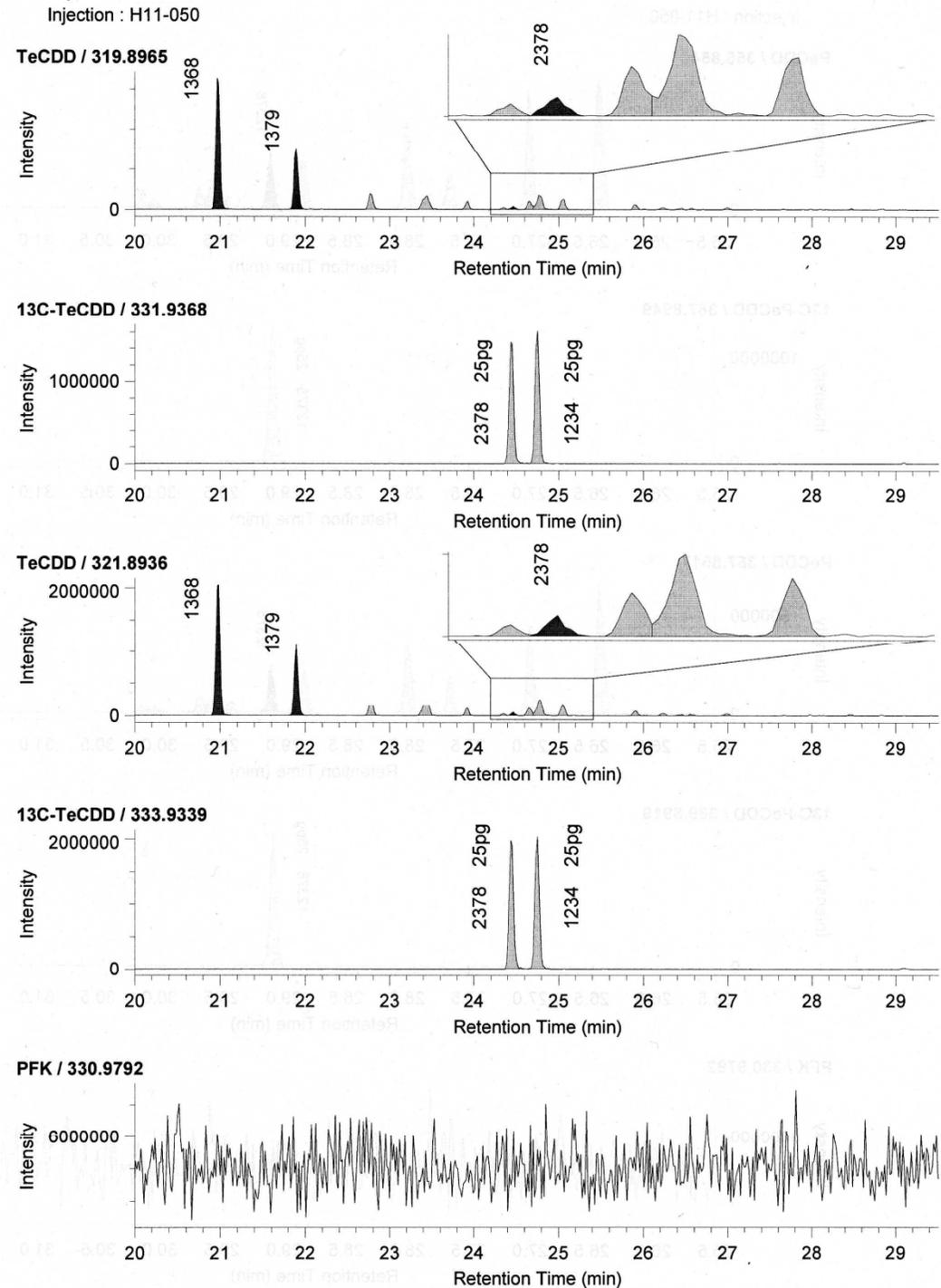
13C-P5CDF / 351.9000



模範的なクロマトグラム例

模範的クロマトグラム

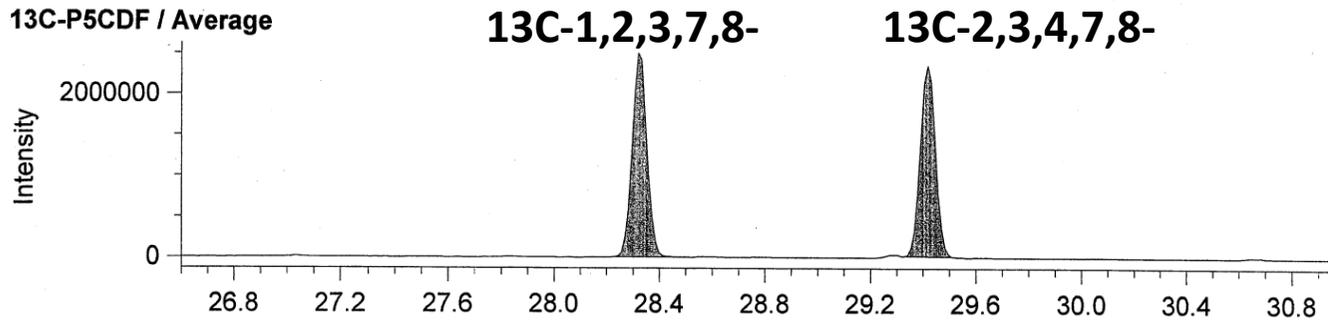
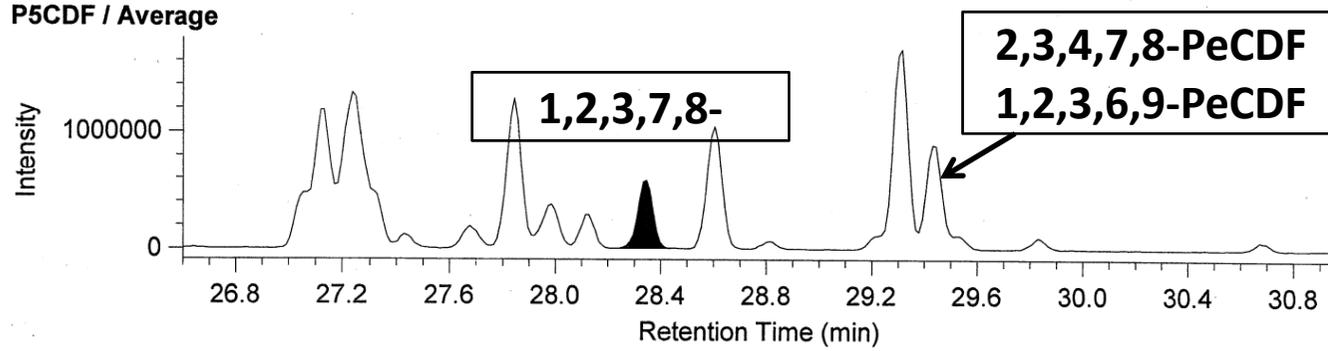
1. 主な異性体名称を明記
2. ^{13}C 化合物の量を明記
3. 同一頁にロックマス掲載
4. 必要なら拡大図を補足



2つのカラムを使った測定例 1
PeCDF, HxCDD, HxCDF

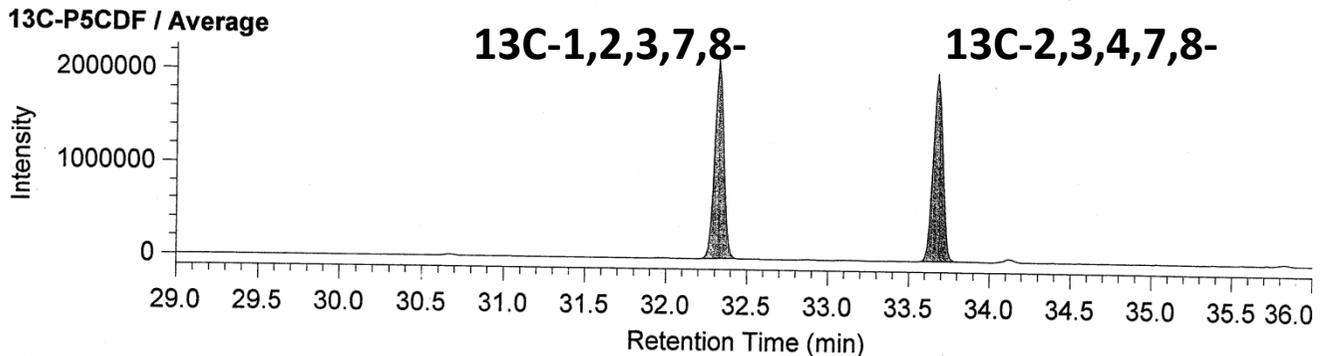
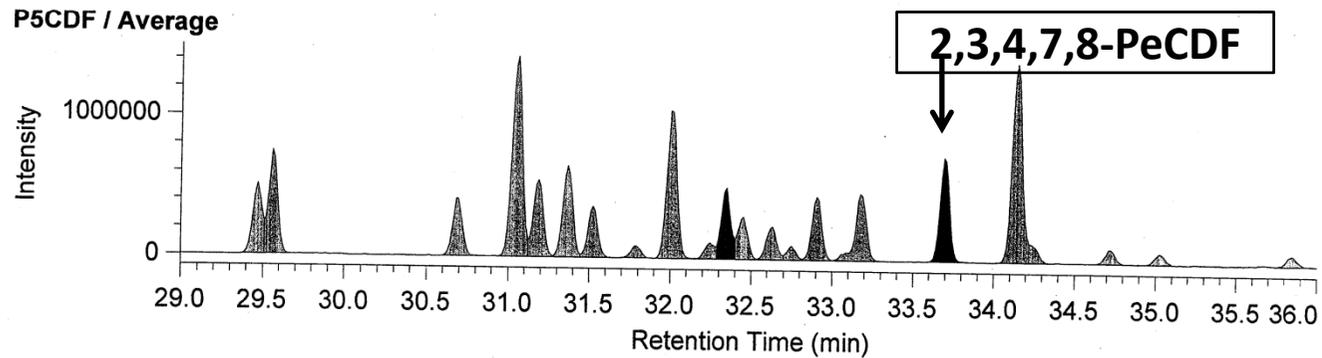
カラム：
BPX-DXN

1,2,3,7,8-
PeCDFを
測定



カラム：
RH12ms

2,3,4,7,8-
PeCDFを
測定



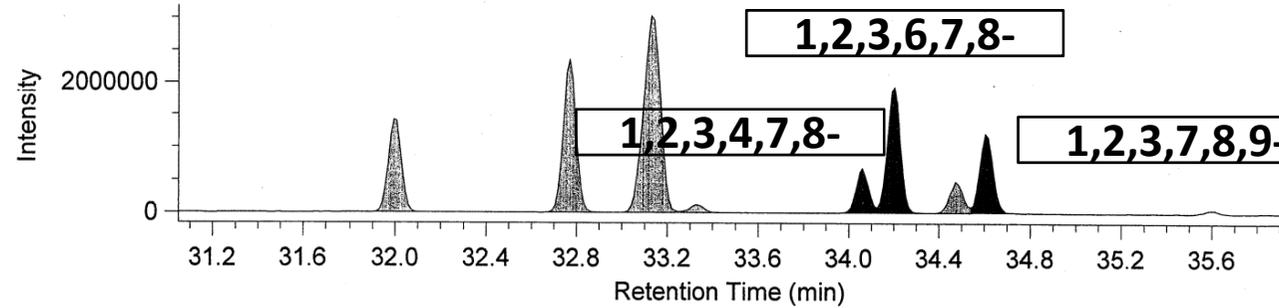
カラム:
BPX-DXN

1,2,3,4,7,8,
-HxCDDを
測定

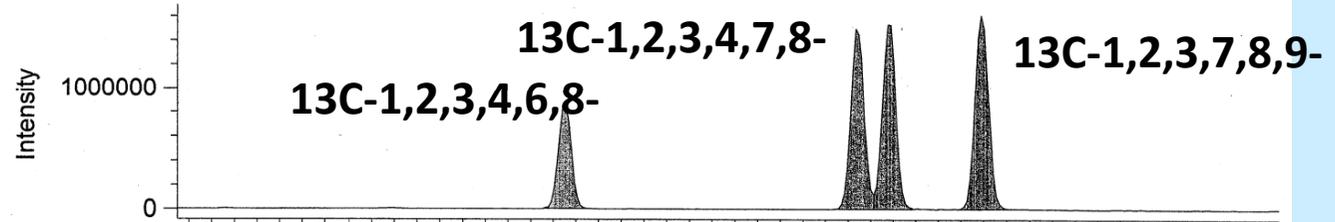
カラム:
RH12ms

1,2,3,6,7,8,-
HxCDD
1,2,3,7,8,9-
HxCDDを
測定

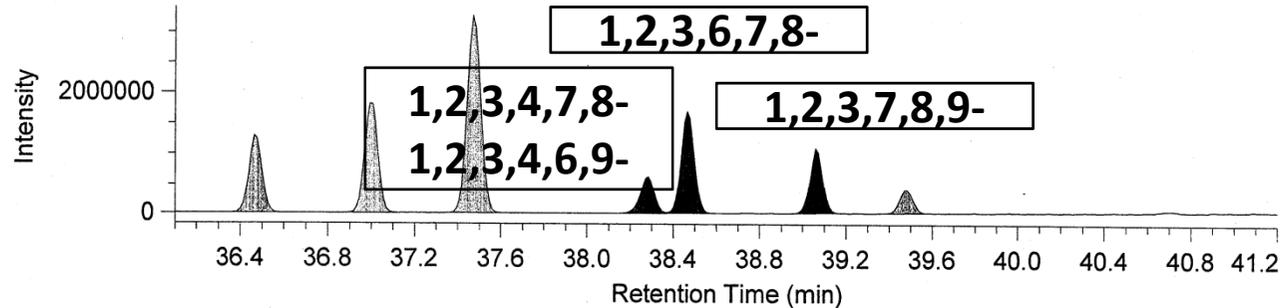
H6CDD / Average



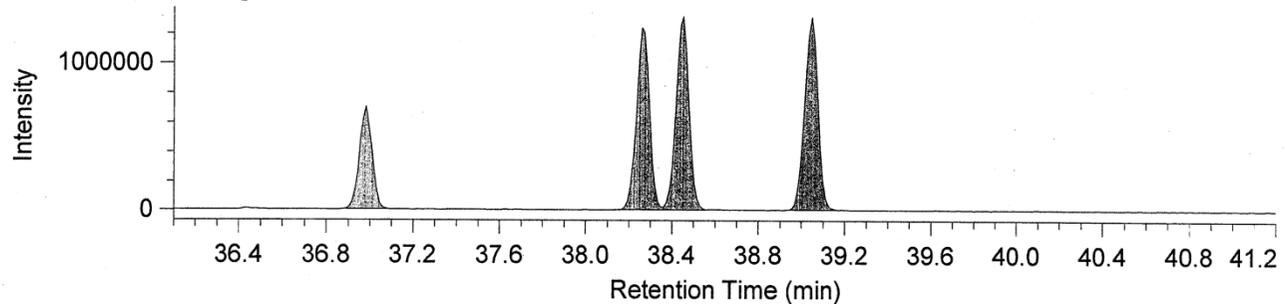
¹³C-H6CDD / Average



H6CDD / Average



¹³C-H6CDD / Average

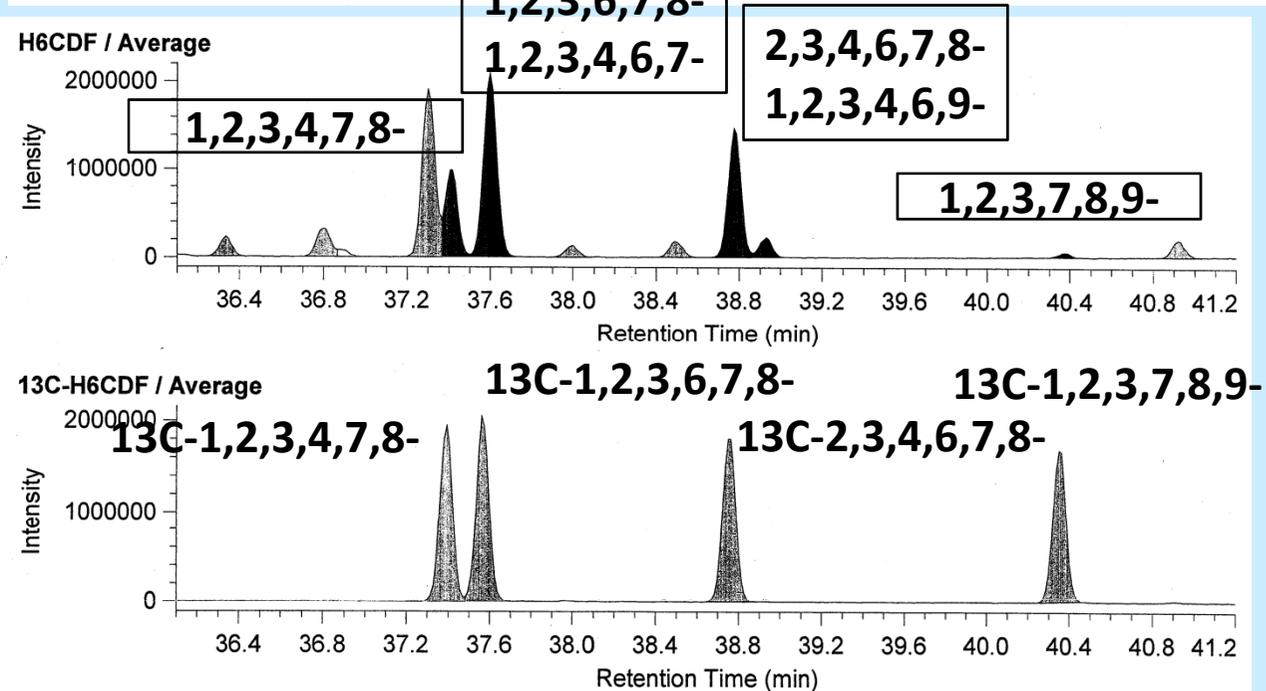
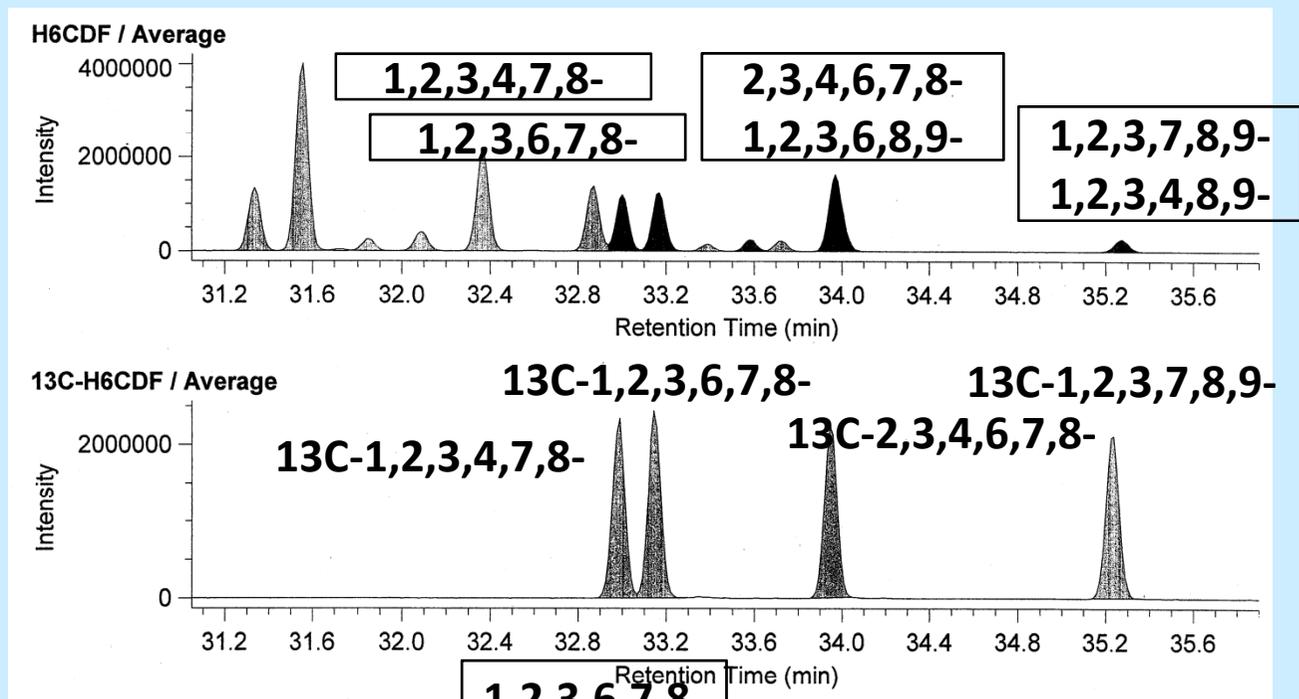


カラム：
BPX-DXN

1,2,3,4,7,8,
-HxCDF
1,2,3,6,7,8,
-HxCDF
を
測定

カラム：
RH12ms

2,3,4,6,7,8,-
HxCDF
1,2,3,7,8,9-
HxCDFを
測定

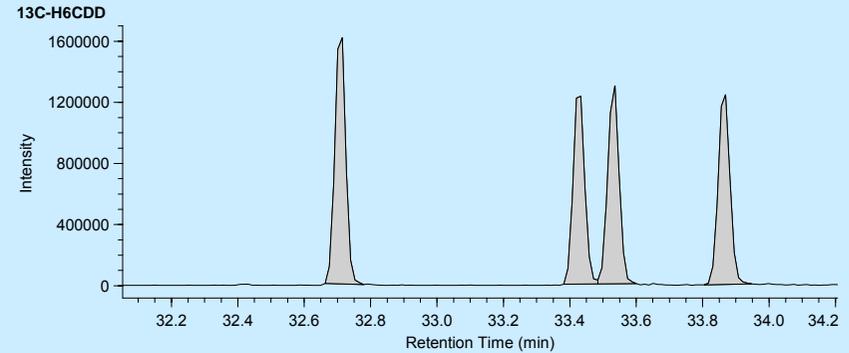
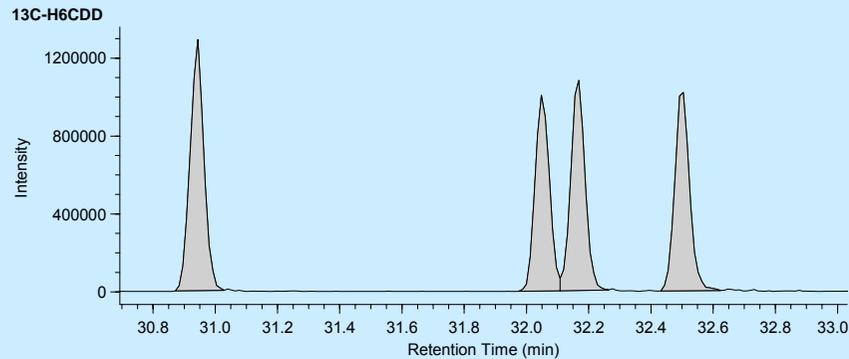
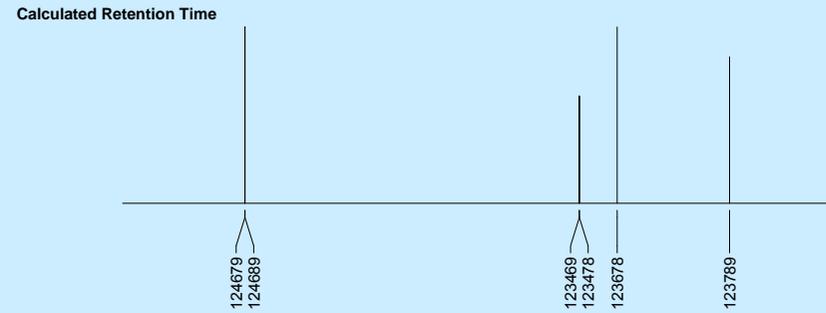
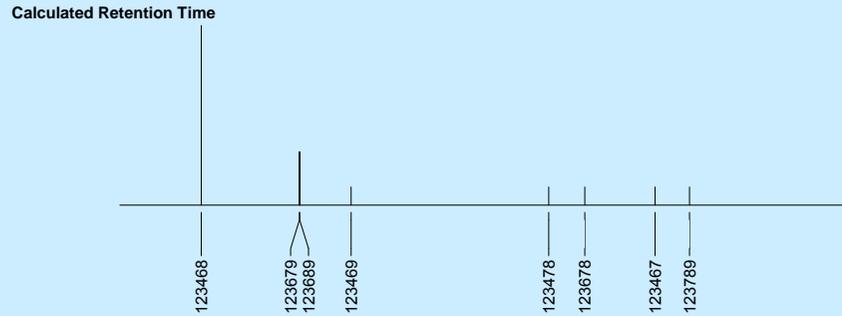
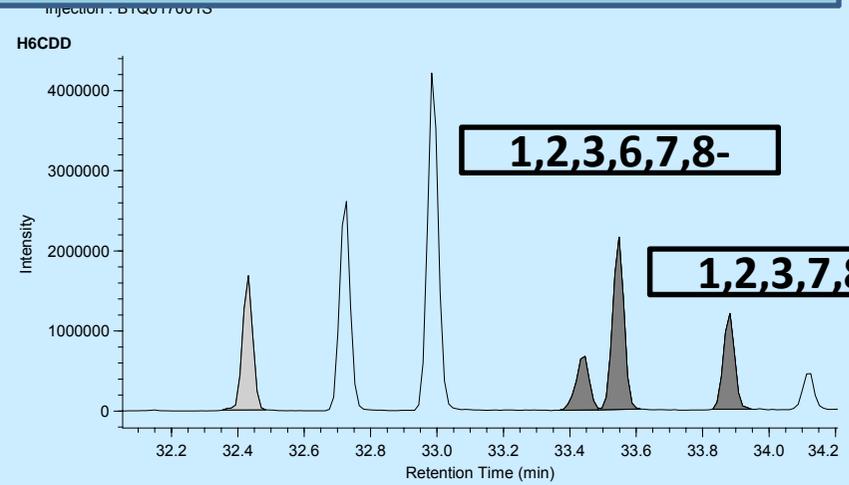
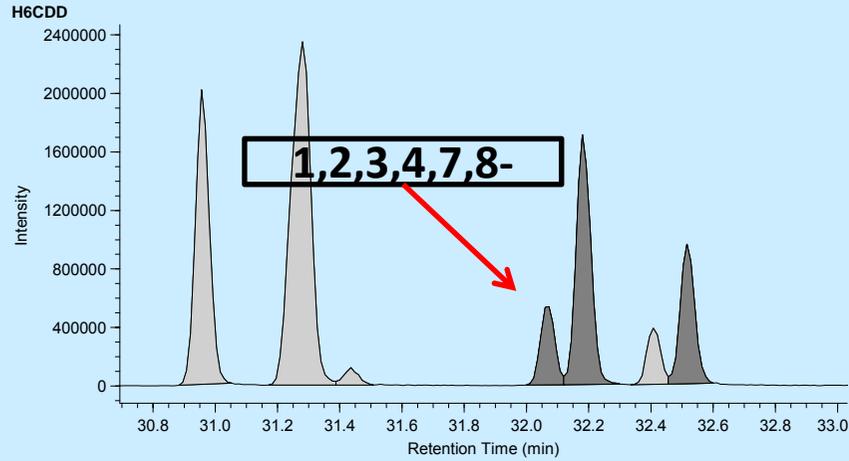


2つのカラムを使った測定例 2
PeCDF, HxCDD, HxCDF

カラム: BPX-DXN

PeCDD

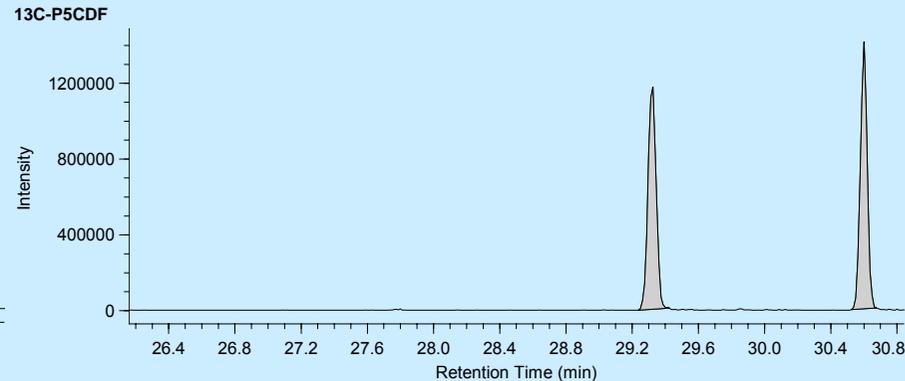
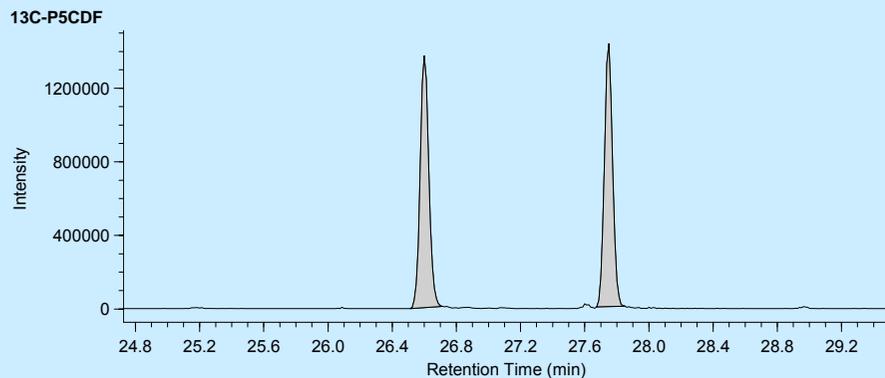
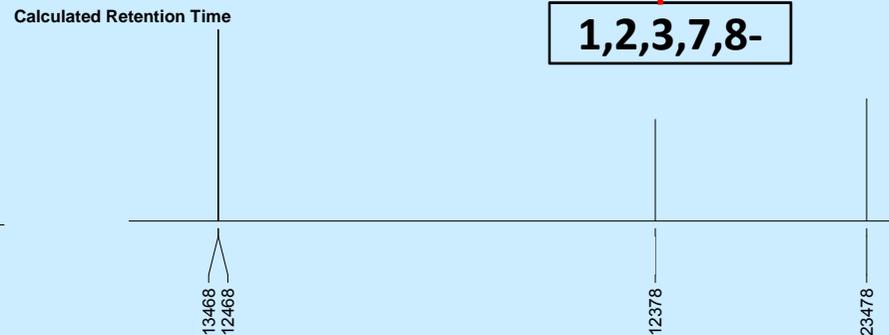
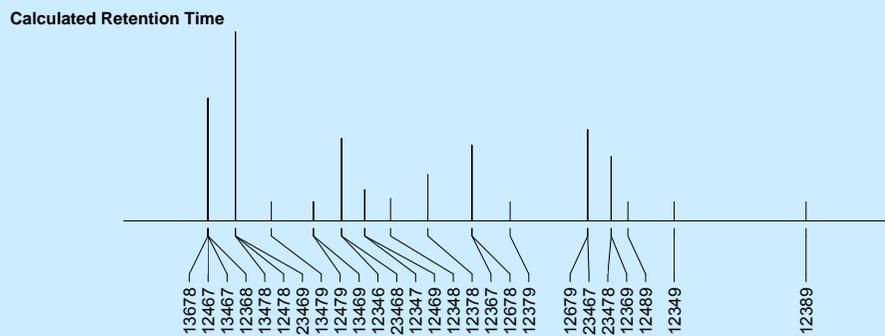
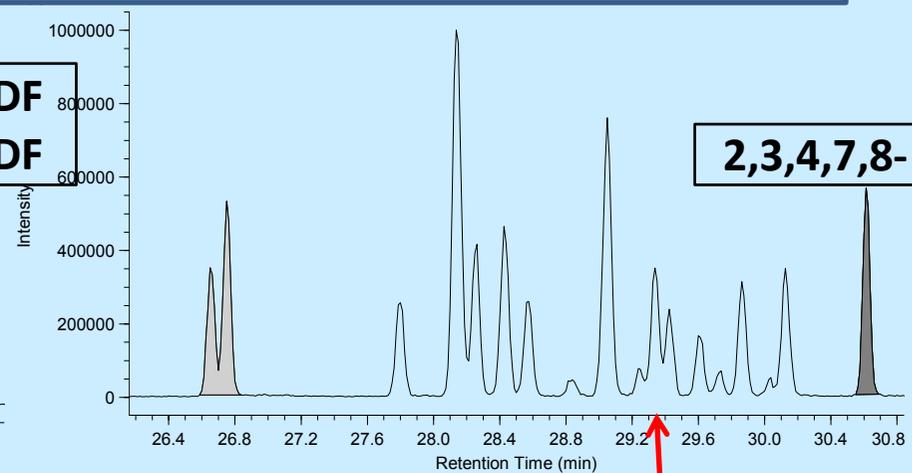
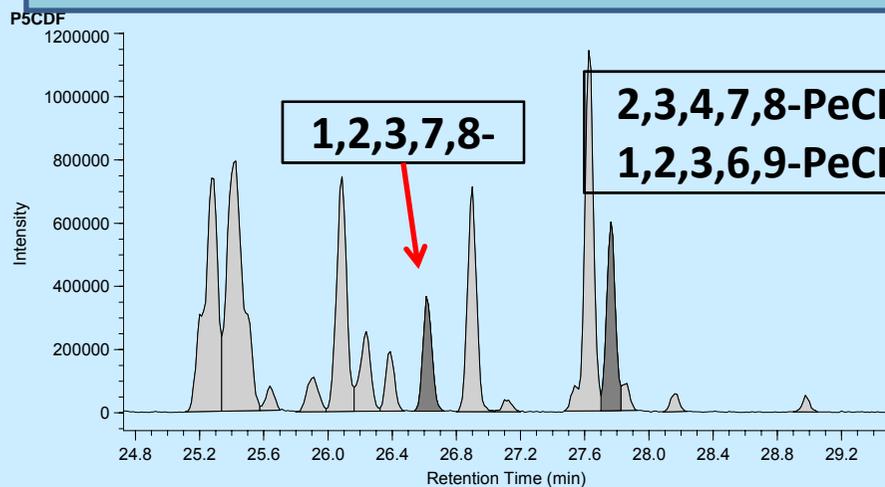
カラム: RH12ms



カラム:BPX-DXN

PeCDF

カラム:RH12ms



カラム:BPX-DXN

HxCDF

カラム:RH12ms

