

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28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. 代表的な分析実施上の留意点等

○試料・項目順に

- I. 廃棄物(ばいじん)試料(重金属類分析:溶出試験)
- II. 模擬水質試料(揮発性有機化合物分析)
- III. 底質試料(ダイオキシン類分析)

となっています。

目次

I. 廃棄物(ばいじん)試料
(重金属類分析:溶出試験)

II. 模擬水質試料
(揮発性有機化合物分析)

III. 底質試料
(ダイオキシン類分析)

I. 廃棄物(ばいじん)試料 (重金属類分析:溶出試験)

1. 鉛、銅、亜鉛

2. 六価クロム

1. 鉛、銅、亜鉛 (溶出試験による)

分析方法別回答数(鉛)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. フレーム原子吸光法	71	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	4	0	0	1	0	0	1
3. ICP発光分光分析法	151	0	0	3	0	2	5
4. ICP質量分析法	118	0	0	1	0	1	2
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	344	0	0	5	0	3	8

分析方法別回答数(銅)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ジエチルジチオカルバミド酸 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
2. フレーム原子吸光法	30	0	6	0	0	0	6
3. 電気加熱原子吸光法	17	0	0	0	1	0	1
4. ICP発光分光分析法	133	0	6	0	8	1	15
5. ICP質量分析法	112	0	4	0	1	0	5
6. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	293	0	16	0	10	1	27

分析方法別回答数(亜鉛)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. フレーム原子吸光法	66	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	158	0	0	0	1	1	2
4. ICP質量分析法	104	0	0	0	0	0	0
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	329	0	0	0	1	1	2

外れ値の原因(鉛)

○Grubbsで小さい値 6回答

検液(溶出液)の作成

- ・不適切なる紙の使用 1回答

検液の分析方法

- ・共存物質の影響を取り除く操作を行わなかったことによるもの 1回答
- ・定量操作時の誤り 2回答

その他

- ・単位の取り違い 1回答 など

○室内変動が大きい 3回答

検液(溶出液)の作成

- ・容器の置き方が統一しておらず溶出不足の可能性 1回答

検液の分析方法

- ・計量ミス等の可能性 1回答

その他

- ・不明 1回答

外れ値の原因(銅)

○ND等 37回答

・フレーム原子吸光法 6回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)
溶媒抽出など濃縮操作を行わない

・ICP発光分光分析法 6回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)
高い倍率で希釈操作を行い定量下限が上がったため

・ICP質量分析法 4回答

過去のデータ等から設定した高い下限値の使用(実際の定量下限は低い可能性あり)
汚染により空試験値の値が高いため

○Grubbsで大きい値 10回答

・電気加熱原子吸光法 1回答

不明

・ICP発光分光分析法 8回答

共存物質による測定影響が大きい(定量下限値が高いため)

・ICP質量分析法 1回答

検量線(標準液及び検量線範囲)の不備の可能性

外れ値の原因(亜鉛)

○Grubbsで大きい値 1回答

- ・標準液の調製ミス或いは濃度の入力ミス

○室内変動が大きい 1回答

- ・溶出条件を統一していなかったこと

溶出操作(容器の置き方/振とう方法) に関する解析(鉛)

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)

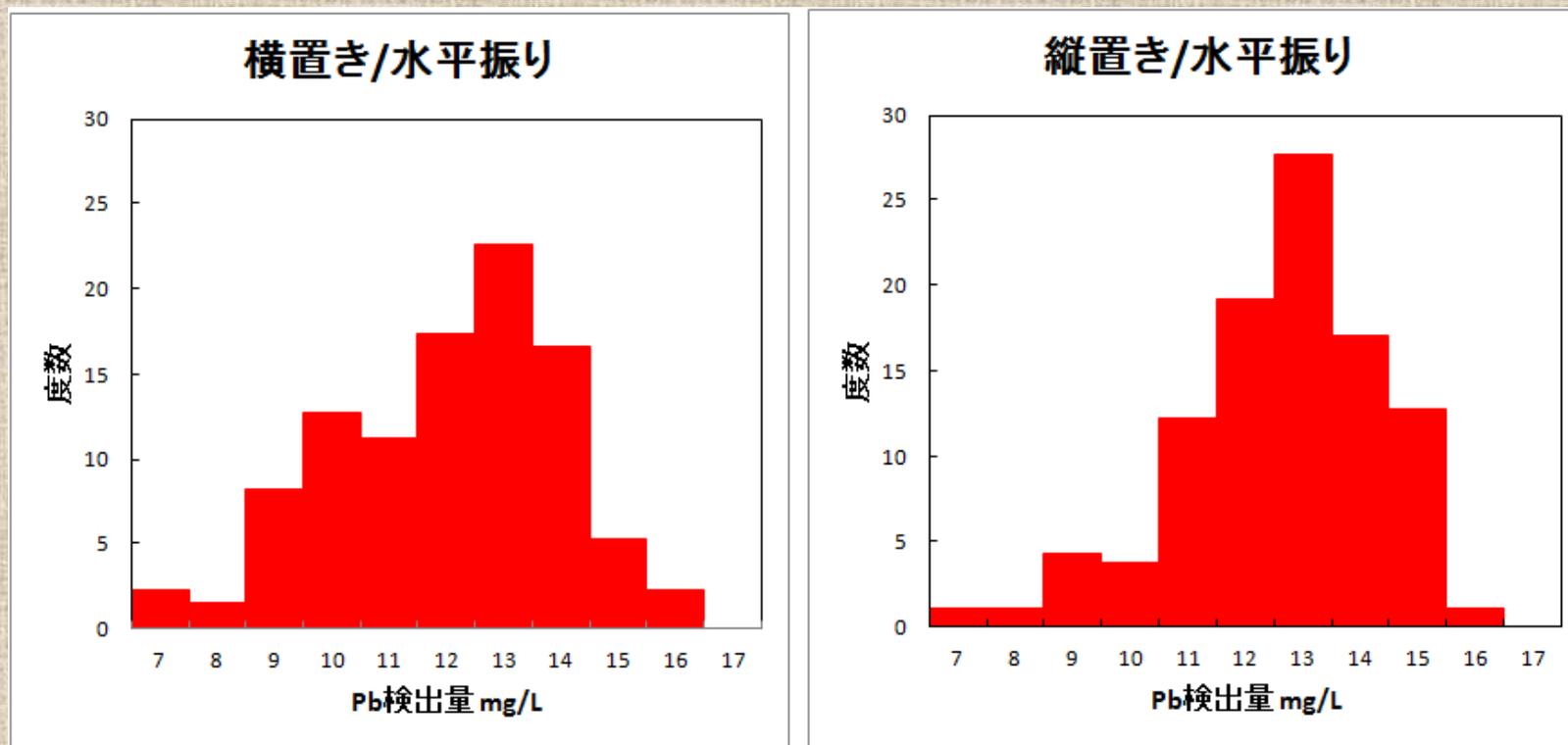
例：鉛

容器の置き方/振とう方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 横置き／水平	137	11.5	1.96	16.9
2. 縦置き／水平	191	12.1	1.73	14.3
3. その他(垂直)	3	12.5	2.77	22.1
4. その他(斜め)	2	11.6	-	-
5. その他(不明)	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2

溶出操作（振とう）時の容器の置き方別の ヒストグラム（鉛）



※メンブランフィルター使用の回答に限る

溶出操作(方法(遠心分離とろ過)) に関する解析(銅)

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)

例：銅

ろ過等の方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 遠心分離とろ過	241	0.0329	0.00910	27.7
2. ろ過	23	0.0274	0.00736	26.9
3. 遠心分離	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2

溶出操作(ろ過等(遠心分離の回転)) に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

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)

例：鉛

遠心分離の回転 (G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 2500 未満	44	11.2	1.86	16.6
2. 2500 以上 3500 未満	240	12.0	1.89	15.8
3. 3500 以上 (最大30000)	7	12.7	0.93	7.3

(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2

例：銅

遠心分離の回転 (G)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 2500 未満	35	0.0295	0.00753	25.5
2. 2500 以上 3500 未満	190	0.0334	0.00921	27.6
3. 3500 以上 (最大30000)	7	0.0383	0.00935	24.4

(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2、1と3

亜鉛についても同様の傾向が見られた

溶出操作(試料液調製後の放置時間) に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

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)

例：鉛

試料液調製後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに振とう)	261	12.2	1.67	13.7
2. 0 以上 6 未満	35	10.9	2.16	19.9
3. 6 以上 12 未満	36	10.5	1.78	16.9
4. 12 以上 (最大16)	2	10.0	-	-

(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2、1と3

例：亜鉛

試料液調製後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに振とう)	255	3.88	0.881	22.7
2. 0 以上 6 未満	34	3.35	0.870	26.0
3. 6 以上 12 未満	34	2.75	0.950	34.5
4. 12 以上 (最大57)	3	2.82	0.712	25.2

(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と2、1と3、2と3

銅についても同様の傾向が見られた

溶出操作(振とう後の放置時間) に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

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)

例：鉛

振とう後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちにろ過等)	154	12.0	1.72	14.3
2. 0 以上 6 未満	157	12.0	1.77	14.7
3. 6 以上 12 未満	21	9.5	1.90	19.9
4. 12 以上 (最大16)	4	12.7	1.34	10.6

(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、3と4

例：亜鉛

振とう後の放置時間 (時間)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちにろ過等)	150	3.88	0.809	20.8
2. 0 以上 6 未満	147	3.72	0.940	25.3
3. 6 以上 12 未満	21	2.64	0.872	33.0
4. 12 以上 (最大40)	7	2.35	1.56	66.3

(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(危険率5%)

平均値：1と3、1と4、2と3、2と4

精度：1と4

銅についても同様の傾向が見られた

溶出操作(溶出液の作成から検定までの時間)に関する解析(鉛、銅、亜鉛)

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)

例：銅

溶出液の作成から検定までの時間(時間)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに分析)	57	0.0346	0.00661	19.1
2. 0 以上 6 未満	29	0.0328	0.00992	30.2
3. 6 以上 12 未満	0	-	-	-
4. 12 以上 (最大576)	177	0.0316	0.00957	30.3

(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と4

例：亜鉛

溶出液の作成から検定までの時間(時間)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 0 (直ちに分析)	77	3.79	0.824	21.7
2. 0 以上 6 未満	34	3.48	1.35	38.8
3. 6 以上 12 未満	0	-	-	-
4. 12 以上 (最大576)	211	3.70	0.927	25.1

(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、2と4

鉛についても同様の傾向が見られた

分析操作(分析方法)に関する解析(鉛)

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)

例：鉛

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	71	11.8	1.98	16.8
2. 電気加熱原子吸光法	3	14.5	0.69	4.8
3. ICP発光分光分析法	146	11.6	1.83	15.7
4. ICP質量分析法	116	12.2	1.72	14.2
5. その他	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：2と3

分析操作(分析方法別の準備操作 (溶媒抽出等))に関する解析(鉛)

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)

例：鉛

準備操作(溶媒抽出等)の実施	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
フレイム原子吸光法				
1. 溶媒抽出	27	12.3	1.65	13.5
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	4	13.6	0.775	5.7
3. 実施しない	26	11.0	2.13	19.2
電気加熱原子吸光法				
1. 溶媒抽出	0	-	-	-
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	0	-	-	-
3. 実施しない	2	14.3	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 溶媒抽出	22	11.9	1.99	16.7
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	7	11.1	1.63	14.6
3. 実施しない	66	11.7	1.69	14.4
ICP質量分析法				
1. 溶媒抽出	3	12.0	2.06	17.2
2. キレート樹脂を用いた固相抽出	2	12.5	-	-
3. 実施しない	53	11.9	0.88	15.7

(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：フレイム原子吸光法の2と3

(注2)検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析操作(分析方法別の試験溶液 の希釈)に関する解析(鉛)

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)

例：鉛

希釈	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
フレイム原子吸光法				
1. 1 (希釈なし)	20	12.2	2.01	16.4
2. 1 ~ 5 未満	8	10.9	1.33	12.2
3. 5 以上	43	11.7	2.04	17.4
電気加熱原子吸光法				
1. 1 (希釈なし)	0	-	-	-
2. 1 ~ 5 未満	1	14.9	-	-
3. 5 以上	2	14.3	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 1 (希釈なし)	28	10.8	2.32	21.5
2. 1 ~ 5 未満	4	11.0	1.55	14.1
3. 5 以上	114	11.9	1.64	13.8
ICP質量分析法				
1. 1 (希釈なし)	4	11.1	3.13	28.2
2. 1 ~ 5 未満	0	-	-	-
3. 5 以上	111	12.2	1.67	13.7

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

平均値：ICP発光分光分析法の1と3

精度：ICP発光分光分析法の1と3、ICP質量分析法の1と3

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析操作(定量方法)に関する解析(鉛)

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)

例：鉛

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
フレイム原子吸光法				
1. 絶対検量線	69	11.7	1.97	16.8
2. 標準添加	2	13.9	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
電気加熱原子吸光法				
1. 絶対検量線	1	14.9	-	-
2. 標準添加	2	14.3	-	-
3. 内標準	0	-	-	-
ICP発光分光分析法				
1. 絶対検量線	36	10.6	2.00	18.8
2. 標準添加	11	12.4	1.96	15.8
3. 内標準	96	11.9	1.59	13.3
ICP質量分析法				
1. 絶対検量線	2	12.9	-	-
2. 標準添加	0	-	-	-
3. 内標準	114	12.2	1.74	14.3

(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：ICP発光分光分析法の1と2

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(鉛)

例：鉛

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV %	
8年度	ばいじん	445	7.78	2.96	38.1	mg/L、純水溶出
		425	18.9	10.8	57.0	mg/L、酸抽出(1 mol/L硝酸)
20年度	ばいじん溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L、純水で溶出した溶液に硝酸を加えてpH1.0に調整
21年度	ばいじん	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、純水溶出
28年度	ばいじん	336	11.9	1.85	15.5	mg/L、純水溶出

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(銅)

例：銅

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度等)
				S. D.	CV%	
8年度	ばいじん	311	2.13	1.21	56.7	mg/L 0.1N硝酸による溶出試験
		321	0.0821	0.0436	53.1	mg/L、溶出試験
21年度	ばいじん	313	0.0506	0.0188	37.1	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法(棄却前)) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 0回答 フレイム原子吸光法 63回答 電気加熱原子吸光法 49回答 ICP発光分光分析法 162回答 ICP質量分析法 55回答
28年度	ばいじん	266	0.0324	0.00905	27.9	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法(棄却前)) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 1回答 フレイム原子吸光法 30回答 電気加熱原子吸光法 17回答 ICP発光分光分析法 133回答 ICP質量分析法 112回答

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(亜鉛)

例：亜鉛

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、 調製濃度等)
				S. D.	CV%	
7年度	工場跡地土壌	288	4.62	1.37	29.7	mg/L、溶出試験
8年度	ばいじん	301	4.43	1.65	37.2	mg/L、溶出試験
28年度	ばいじん	327	3.69	0.958	25.9	mg/L、溶出試験

報告書からの留意点等(鉛、銅、亜鉛)

○溶出操作時の留意点

* 規定(下記等)を順守する

・試料液の調製

試料gと水mLとを重量体積比10%の割合で混合、混合液は500 mL以上

・振とう

回数約200回/分、幅4~5cm、6時間連続、水平に振とう

・ろ過等

3000Gで20分間遠心分離後、孔径1 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過

* 操作をなるべく速やかに行う

・特に放置時間を短く

試料液の調製から振とうまで

振とう後からろ過等まで

溶出液の調製から分析まで

報告書からの留意点等(鉛、銅、亜鉛)

○分析操作時の留意点

・高塩濃度試料に対しての留意点

(鉛、亜鉛などのそれ自体が比較的濃度の高い場合)

* フレーム原子吸光法

- ・共存物質からの分離操作(希釈、前処理等)を行う。

* ICP発光分光分析法

- ・共存物質からの分離操作(希釈、前処理等)を行う。
- ・共存成分の影響を考慮して、内標準法、或いは標準添加法を用いる。

(銅のようにそれ自体が比較的濃度の低い場合)

* フレーム原子吸光法

- ・溶媒抽出又は固相抽出などによる共存物質からの分離操作を行うとともに、銅それ自体を濃縮する。

* ICP発光分光分析法

- ・溶媒抽出又は固相抽出などによる共存物質からの分離操作を行うとともに、銅それ自体を濃縮する。
- ・共存成分の影響を考慮して、内標準法を用いる。

・その他

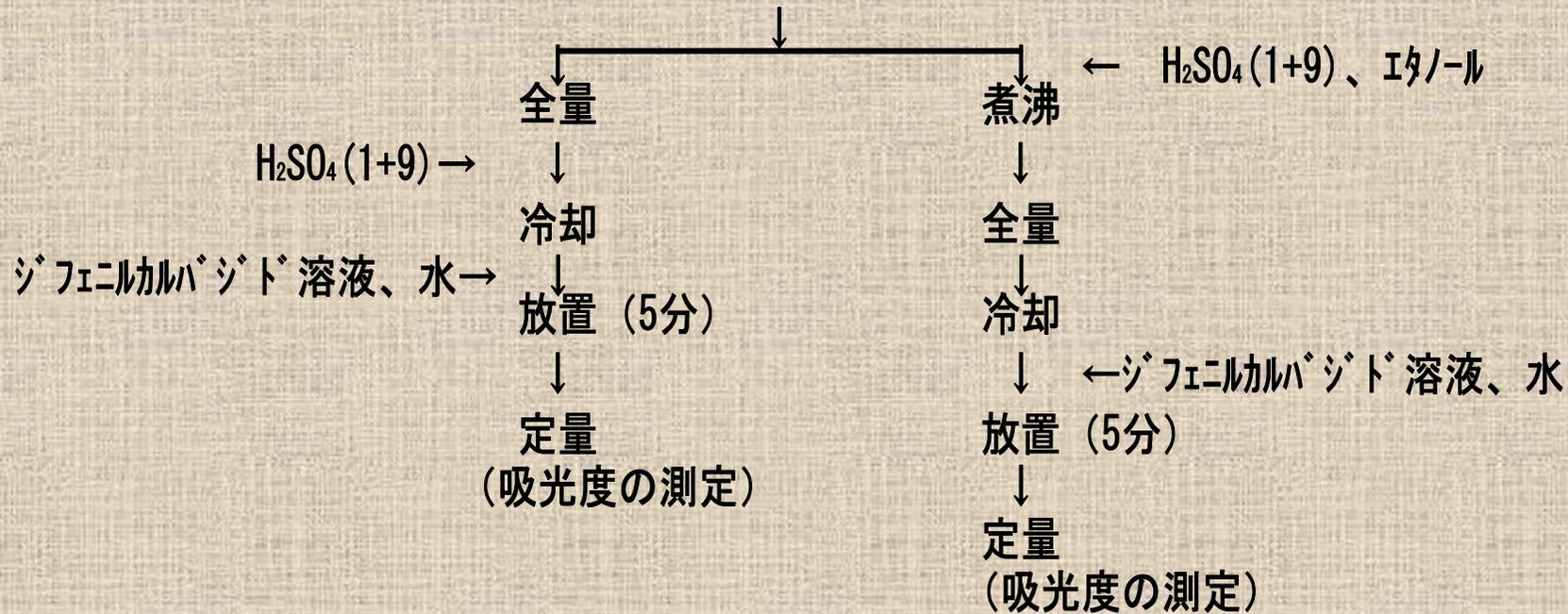
- ・汚染に留意
- ・pHに留意(酸による前処理時の突沸に留意)

2. 六価クロム (溶出試験による)

検液の分析方法(六価クロム)

ジフェニルカルバジド吸光光度法

検液 (溶出液) の適量



流れ分析法

検液 (溶出液) の適量

ジフェニルカルバジド吸光光度法と同様の操作 (FIA法又はCFA法)

定量
(吸光度測定)

検液の分析方法(六価クロム)

フレイム原子吸光法

電気加熱原子吸光法

ICP発光分光分析法

ICP質量分析法

検液（溶出液）の適量



Cr(III)の共沈除去（煮沸）



←硫酸アンモニウム鉄溶液、アンモニア水（1+4）

ろ過



沈殿の洗浄



←温硝酸アンモニウム溶液



（準備操作（前処理等））

1. 塩酸酸性で煮沸

2. 硝酸酸性で煮沸

3. 塩酸による分解

4. 硝酸による分解

5. 塩酸と硝酸による分解

6. 硝酸と過塩素酸による分解

7. 硝酸と硫酸による分解

8. 前処理を行わない



定容とする（試験溶液）



定量（試験溶液を直接測定、試験溶液を希釈して測定）

（絶対検量線法、標準添加法、内標準法）

（原子吸光法（フレイム、電気加熱）、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）

分析方法別回答数(六価クロム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1.ジフェニルカルバジド吸光光度法	67	0	24	0	0	1	25
2.フレイム原子吸光法	9	0	2	0	0	0	2
3.電気加熱原子吸光法	13	0	3	0	0	0	3
4. ICP発光分光分析法	70	0	7	0	0	0	7
5. ICP質量分析法	51	0	1	0	0	0	1
6. 流れ分析法	0	0	0	0	0	0	0
合計	210	0	37	0	0	1	38

外れ値の原因 (六価クロム)

○OND等 37回答

・ジフェニルカルバジド吸光光度法 24回答

共存物質による発色時の問題
計算間違い

・フレイム原子吸光法 2回答

測定時の問題
(濃縮による共存物質の影響、トリオクチルアミンによる溶媒抽出のロス)

・電気加熱原子吸光法 3回答

空試験値が試料と同程度の指示値 2回答
不明 1回答

・ICP発光分光分析法 7回答

共存物質の影響(絶対検量線法による定量)
不明

・ICP質量分析法 1回答

不明(ただし検出下限が大きい値としたため)

○室内変動が大きい 1回答

不明

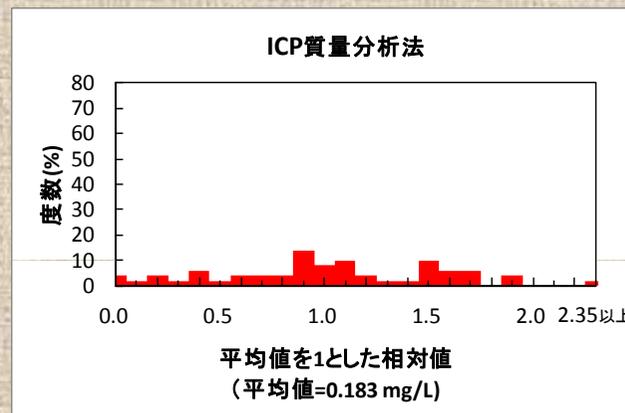
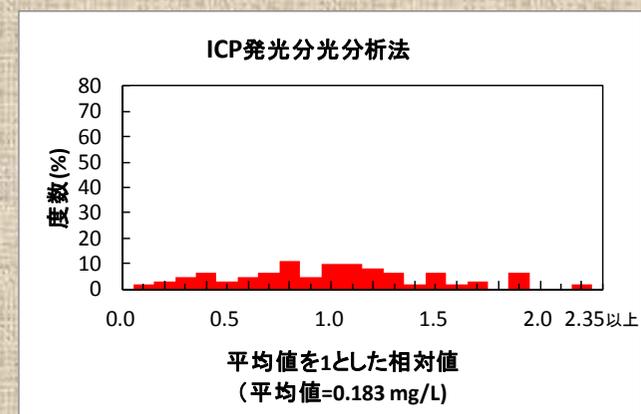
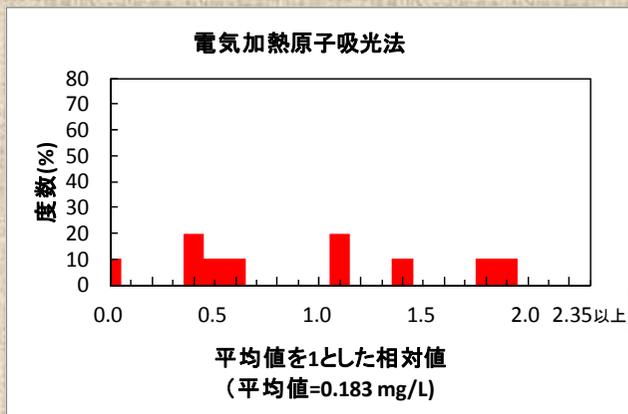
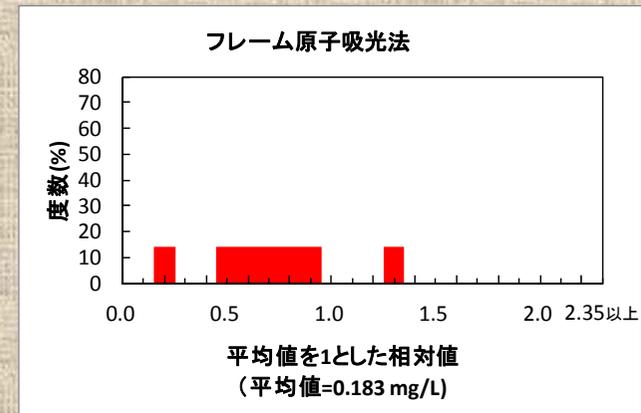
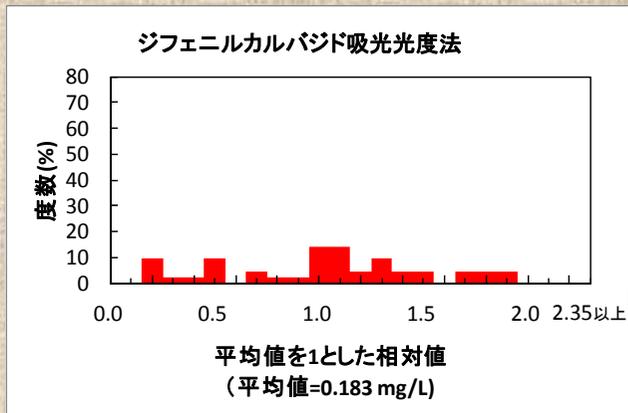
分析方法に関する解析(六価クロム)

外れ値等を棄却後の解析(方法による違いはみられない)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ジフェニルカルバジド吸光光度法	42	0.189	0.0884	46.7
2. フレーム原子吸光法	7	0.136	0.0624	45.8
3. 電気加熱原子吸光法	10	0.170	0.117	68.6
4. ICP発光分光分析法	63	0.183	0.0888	48.6
5. ICP質量分析法	50	0.189	0.100	53.2
6. 流れ分析法	0	-	-	-
7. その他	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 (危険率5%)

分析方法別のヒストグラム(六価クロム)



分析操作(ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分対処法)に関する解析(六価クロム)

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)

妨害成分対処法	(全体)	(外れ値等を除く)			
	回答数	回答数	平均値 mg/L	室間精度	
				S. D. mg/L	CV %
1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する	13	7	0.189	0.0645	29.0
2. 試薬の添加順を変更する	4	4	0.291	0.0691	23.8
3. 次亜塩素酸ナトリウムで酸化処理する	2	2	0.271	—	—
4. 試料量を少なくする	5	4	0.177	0.0606	34.3
5. 燐化合物(二燐酸ナトリウム等)を添加する	4	3	0.142	0.0863	60.8
6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる	5	3	0.128	0.0629	49.3
7. ろ過又は遠心分離する	5	0	—	—	—
8. 上記1~7を組み合わせる	8	8	0.212	0.0917	43.2
9. なにも記入なし(なにもしない等)	20	11	0.156	0.0995	63.6

(注1) 妨害物質対処法については、対処した方法として記載されていたもの(自由記載)を示している。

したがって、対処しても記載していなかった回答や他の方法等もあると考えられる。

(注2) 「1. 燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する」には「硫酸アルミニウムを添加しpH9で処理する」を含む。

「6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる」には「硝酸を添加する」を含む。

「8. 上記1~7を組み合わせる」には「JIS K 0102 65.2.1備考9による」を含む。全体として1.、2.を含む組み合わせが多い。

(注3) 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：2と9

溶出液中の成分例(六価クロム)

区分	濃度	分析方法	備考
鉄	0.1 mg/L未満	ICP発光分光分析法	妨害成分
カルシウム	6330 mg/L	フレイム原子吸光法	
クロム	0.202 mg/L	ICP発光分光分析法	(参考)
六価クロム	0.183 mg/L	(各種の方法)	(調査結果の平均値)

(注)本調査結果(資料編):事務局分析による結果を示す(六価クロムをのぞく)。

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(六価クロム)

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV (%)	
9年度	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	mg/L、調製濃度0.07 mg/L(Crとして) 水質環境基準0.05 mg/L
28年度	ばいじん	172	0.183	0.0927	50.5	mg/L、溶出試験 産業廃棄物の埋立処分基準1.5 mg/L

報告書からの留意点等(六価クロム)

○溶出操作時の留意点

* 規定(下記等)を順守する

・試料液の調製

試料gと水mLとを重量体積比10%の割合で混合、混合液は500 mL以上

・振とう

回数約200回/分、幅4~5cm、6時間連続、水平に振とう

・ろ過等

3000Gで20分間遠心分離後、孔径1 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過

* 操作をなるべく速やかに行う

・特に放置時間を短く

試料液の調製から振とうまで

振とう後からろ過等まで

溶出液の調製から分析まで

報告書からの留意点等(六価クロム)

○分析操作時の留意点

*ジフェニルカルバジド吸光光度法

- ・妨害成分に関しては、妨害成分対処法(前記の表)を参考として対処する。
- ・今回のように、多量のカルシウムを含む(硫酸添加により白色沈殿を生じる)場合には、妨害成分対処の適切な処理を行う。その際には、その効果を確認するために、添加回収試験を併行すること等が重要と考えられる。

*原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法

- ・鉄共沈による三価クロムの分離した後、クロムの分析を行う。
- ・分析方法に合わせて、溶出液試料の希釈、濃縮等を行う。
- ・今回では分離濃縮(溶媒抽出や固相抽出等)の適用がなかったため、下記に留意する。

フレーム原子吸光法は濃縮が必要な濃度レベルであり、共存成分の影響を考慮する(適用が難しいと考えられる)。

ICP発光分光分析法も濃度的には希釈が難しく、共存成分の影響を考慮して(内標準法等)測定する。

電気加熱原子吸光法は適宜希釈し、共存成分の影響を考慮して(バックグラウンドに注意等)測定する。

ICP質量分析法も適宜希釈し、共存成分の影響を考慮して(内標準法、コリジョン・リアクションセルの使用等)測定する。

Ⅱ. 模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析)

ジクロロメタン
トリクロロエチレン
1,4-ジオキサン

分析方法別回答数(ジクロロメタン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. PT-GC/MS	57	0	0	3	3
2. HS-GC/MS	264	0	4	12	16
3. PT-GC/FID	0	0	0	0	0
4. その他 (HS-GC/ECD)	1	0	0	0	0
合計	322	0	4	15	19

分析方法別回答数(トリクロロエチレン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. PT-GC/MS	59	0	0	3	3
2. HS-GC/MS	269	0	2	11	13
3. PT-GC/ECD	0	0	0	0	0
4. HS-GC/ECD	1	0	0	0	0
5. 溶媒抽出-GC/ECD	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	329	0	2	14	16

分析方法別回答数(1,4-ジオキサン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. PT-GC/MS	52	0	0	2	2
2. HS-GC/MS	197	1	4	4	9
3. 固相抽出-GC/MS	25	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	274	1	4	6	11

外れ値の原因

ジクロロメタン

- ・外れ値等 19回答
 - 単位間違い 5回答
 - 濃度計算用の
スプレッドシートによる間違い 1回答
 - 希釈倍率の間違い 1回答
 - 不明 12回答

1,4-ジオキサン

- ・外れ値等 10回答
 - 単位間違い 4回答
 - 計算間違い 2回答
 - 定量操作上の間違い 1回答
 - 標準溶液の調製ミス 1回答
 - 装置の不具合 1回答
 - 不明 2回答

トリクロロエチレン

- ・外れ値等 16回答
 - 単位間違い 5回答
 - 計算間違い 2回答
 - 結果を取り間違えて報告 1回答
 - 標準溶液の濃度変化によるもの 1回答
 - 装置の不具合 1回答
 - 誤入力 1回答
 - 不明 5回答

分析方法別の解析(ジクロロメタン)

(方法による違いはみられない)

(ジクロロメタン)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	54	0.0120	0.00179	15.0
2. ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	248	0.0122	0.00193	15.9
3. パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID)	0	-	-	-
4. その他 (HS-GC/ECD)	1	0.0113	-	-

(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%)

分析方法別の解析(トリクロロエチレン)

(方法による違いはみられない)

(トリクロロエチレン)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	56	0.00611	0.000929	15.2
2. ヘットスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	256	0.00600	0.000918	15.3
3. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)	0	-	-	-
4. ヘットスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)	1	0.00562	-	-
5. 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC/ECD)	0	-	-	-
6. その他	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 (危険率5%)

分析方法別の解析(1,4-ジオキサン)

(方法による違いはみられない)

(1,4-ジオキサン)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	50	0.0251	0.00276	11.0
2. ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	188	0.0251	0.00297	11.8
3. 活性炭抽出・ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	25	0.0250	0.00256	10.3
4. その他	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 (危険率5%)

分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質に関する解析(ジクロロメタン)

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)
(ジクロロメタン)

内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)				
1.1 使用する	52	0.0120	0.00181	15.1
1.2 使用しない	2	0.0110	-	-
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	24	0.0116	0.00114	9.8
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	26	0.0124	0.00225	18.1
3.3 その他 (トルエン-d ₆)	2	0.0107	-	-
ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)				
1.1 使用する	222	0.0122	0.00199	16.3
1.2 使用しない	25	0.0118	0.00136	11.5
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	128	0.0119	0.00177	14.9
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	94	0.0126	0.00221	17.6
3.3 その他 (フルオロベンゼン-d ₆)	1	0.0118	-	-

(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(危険率5%)。

平均値: ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2

精度: パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法の添加物質の2.1と2.2、

ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質 に関する解析(トリクロロエチレン)

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)
(トリクロロエチレン)

内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)				
1.1 使用する	54	0.00613	0.000944	15.4
1.2 使用しない	2	0.00572	-	-
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	24	0.00575	0.000625	10.9
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	28	0.00651	0.00104	16.0
3.3 その他 (トルエン-d ₈)	2	0.00526	-	-
ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)				
1.1 使用する	227	0.00603	0.000903	15.0
1.2 使用しない	24	0.00590	0.00104	17.5
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	120	0.00595	0.000790	13.3
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	105	0.00612	0.00102	16.7
3.3 その他 (フルオロベンゼン-d ₈)	2	0.00597	-	-

(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(危険率5%)。

平均値: パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2

精度: パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2、

ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質 に関する解析(1,4-ジオキサン)

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)
(1,4-ジオキサン)

内標準物質	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ-ガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS)				
1.1 使用する	46	0.0251	0.00281	11.2
1.2 使用しない	4	0.0253	0.00237	9.4
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	2	0.0255	-	-
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	5	0.0254	0.00318	12.5
2.3 1,4-ジオキサン-d ₈	38	0.0251	0.00285	11.3
2.4 その他 (トルエン-d ₈)	1	0.0213	-	-
ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS)				
1.1 使用する	173	0.0252	0.00296	11.8
1.2 使用しない	14	0.0243	0.00309	12.7
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	8	0.0231	0.00378	16.4
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	16	0.0264	0.00341	12.9
2.3 1,4-ジオキサン-d ₈	149	0.0251	0.00282	11.2
2.4 その他	0	-	-	-
活性炭抽出-ガス chromatography 質量分析法 (固相抽出-GC/MS)				
1.1 使用する	23	0.0247	0.00243	9.9
1.2 使用しない	1	0.0293	-	-
添加物質について				
2.1 フルオロベンゼン	0	-	-	-
2.2 4-ブロモフルオロベンゼン	16	0.0247	0.00270	11.0
2.3 1,4-ジオキサン-d ₈	6	0.0245	0.00201	8.2
2.4 その他 (ビフェニル-d ₁₀)	1	0.0251	-	-

(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: ヘッドスペース-ガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS) の添加物質の2.1と2.2

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析(トリクロロエチレン)

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)
(トリクロロエチレン)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)				
1. 0.25 未満	16	0.00559	0.000784	14.0
2. 0.25以上0.50未満	22	0.00615	0.00104	16.8
3. 0.50以上0.75未満	15	0.00655	0.000671	10.3
4. 0.75以上1.0 未満	2	0.00642	-	-
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25 以上	0	-	-	-
ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)				
1. 0.25 未満	99	0.00595	0.000939	15.8
2. 0.25以上0.50未満	95	0.00602	0.000974	16.2
3. 0.50以上0.75未満	51	0.00596	0.000570	9.6
4. 0.75以上1.0 未満	5	0.00741	0.00134	18.1
5. 1.0 以上1.25未満	1	0.00465	-	-
6. 1.25 以上	2	0.00666	-	-

(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(危険率5%)。

平均値: パージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) の1と3、

ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の1と4、2と4、3と4

精度: ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の1と3、2と3、3と4

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析(1,4-ジオキサン)

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)

(1,4-ジオキサン)

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)				
1. 0.25 未満	12	0.0256	0.00328	12.8
2. 0.25以上0.50未満	14	0.0242	0.00333	13.7
3. 0.50以上0.75未満	18	0.0256	0.00153	6.0
4. 0.75以上1.0 未満	5	0.0255	0.000667	2.6
5. 1.0 以上1.25未満	1	0.0181	-	-
6. 1.25 以上	0	-	-	-
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)				
1. 0.25 未満	47	0.0249	0.00386	15.5
2. 0.25以上0.50未満	53	0.0247	0.00302	12.2
3. 0.50以上0.75未満	71	0.0256	0.00225	8.8
4. 0.75以上1.0 未満	10	0.0244	0.00246	10.1
5. 1.0 以上1.25未満	1	0.0259	-	-
6. 1.25 以上	4	0.0252	0.00303	12.0
活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(固相抽出-GC/MS)				
1. 0.25 未満	13	0.0246	0.00260	10.6
2. 0.25以上0.50未満	9	0.0255	0.00281	11.0
3. 0.50以上0.75未満	3	0.0249	0.00212	8.5
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	0	-	-	-

(注1) 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: パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) の1と3、1と4、2と3、2と4

ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) の1と3

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

過去の結果との比較(揮発性有機化合物)

(ジクロロメタン)

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	設定値 (mg/L)
6年度	模擬河川水	299	0.0105	29.4	0.011
7年度	模擬排水	372	0.112	29.0	0.12
28年度	模擬水質	303	0.0121	15.7	0.012

(トリクロロエチレン)

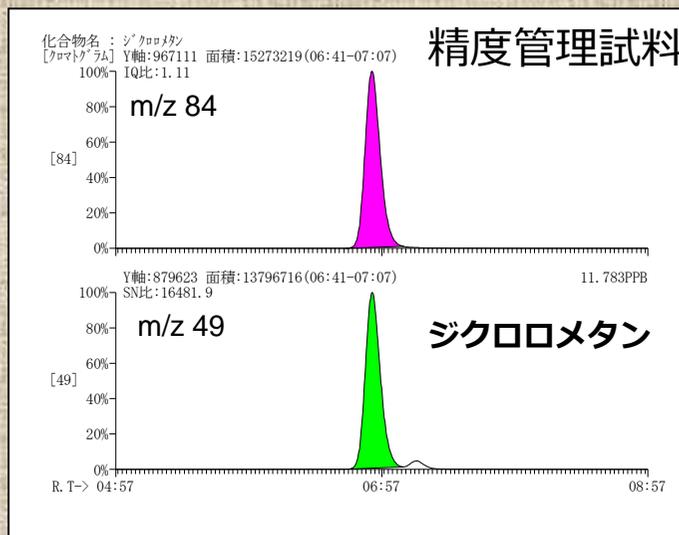
区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	設定値 (mg/L)
2年度	模擬排水	283	0.745	15.8	0.813
6年度	模擬河川水	365	0.0132	28.9	0.015
28年度	模擬水質試料	313	0.00602	15.3	0.0060

(1,4-ジオキサンについては、過去に調査例がない)

クロマトグラム等の例1

良い例(HS-GC/MS)

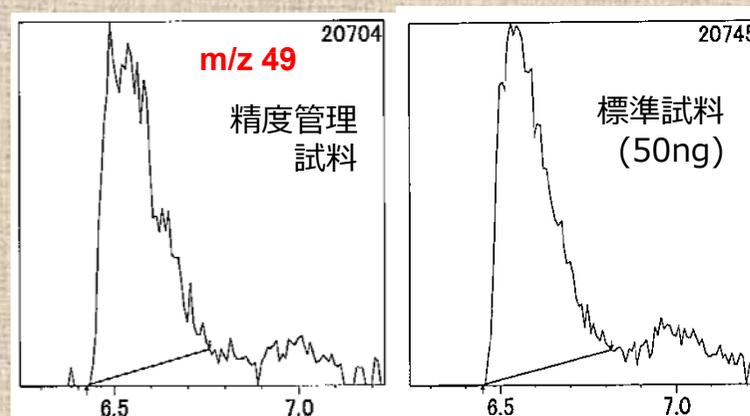
- ピークの形状が良いこと(テーリングやリーディングがない、幅が狭い)
- ピークの分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと



平衡化温度: 68°C、平衡化時間: 17分
カラム: Aquatic (0.32mm×60m, 1.4µm)
昇温条件: 40°C(3分) - 10°C/分 - 170°C(0分) -
20°C/分 - 200°C(5分)
注入法: ダイレクト(注入口温度150°C)

ノイズが多い(HS-GC/MS)

- ✓ 十分な感度が得られるよう機器を調整する
- ✓ 質量数の設定を見直す



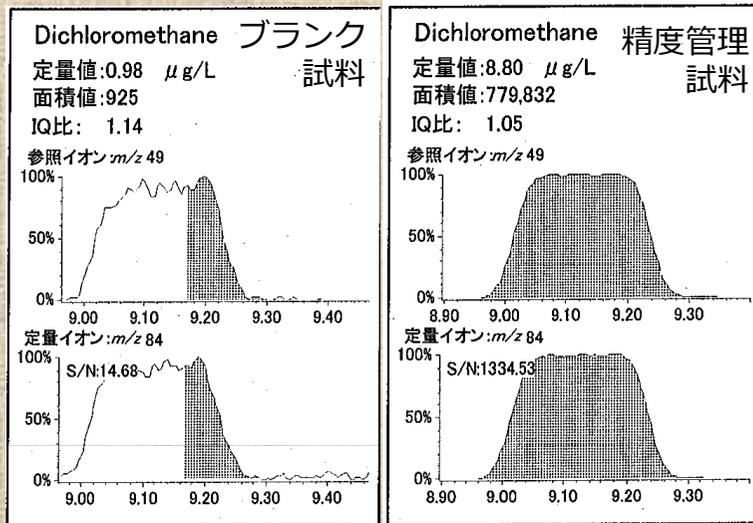
ジクロロメタン外れ値(Grubbs小)

平衡化温度: 55°C、平衡化時間: 60分
カラム: DB624 (0.32mm×60m, 1.8µm)
昇温条件: 40°C(2分) - 8°C/分 - 100°C(2分) -
20°C/分 - 220°C(5.5分)
注入法: スプリットレス(注入口温度 230°C)

クロマトグラム等の例2

ピーク幅が広い、不適切な積分 (HS-GC/MS)

- ✓ 注入法やカラムが適切か検討する
- ✓ 自動積分任せにせず、目視で確認する

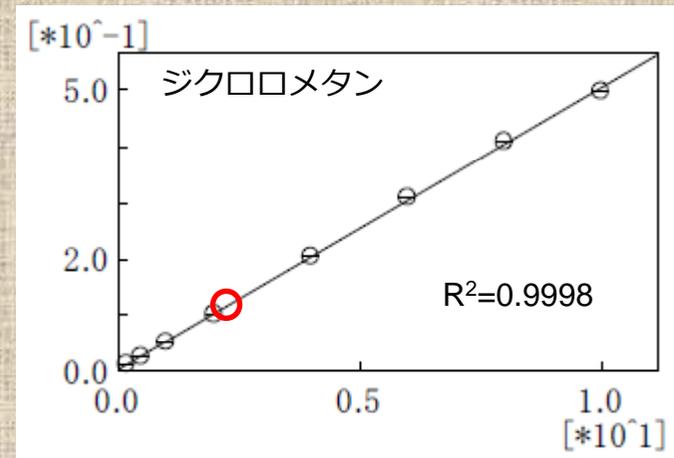


ジクロロメタン(外れ値ではない)

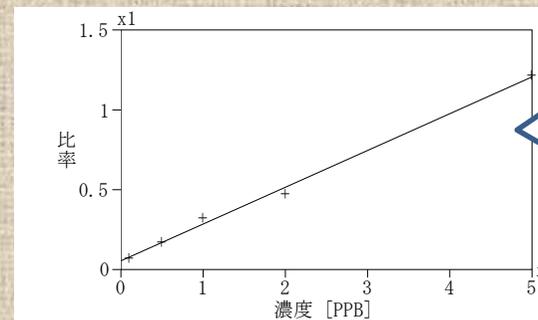
平衡化温度: 60°C、平衡化時間: 20分
 カラム: VOCOL (0.25mm×60m, 1.5 μm)
 昇温条件: 40°C(4分) - 10°C/分 - 120°C(0分) -
 5°C/分 - 200°C(5分)
 注入法: **スプリットレス**(注入口温度不明)

検量線の例

濃度点数、間隔、直線性が適当



外挿して定量している



精度管理試料のジクロロメタンと内標準の面積比は**2.77**で検量線の範囲外

※当該機関は試料を希釈して定量

検量線は適切な濃度間隔で点数を多く作成し、設定範囲内で定量する(外挿はしない)

参加機関の具体的な留意点等(揮発性有機化合物)

○分析全般について

- ・直ちに分析(汚染防止、揮発消失防止)
- ・汚染防止(直ちに分析、器具の加熱乾燥、換気、試験室の区分けによる雰囲気汚染防止など)
- ・揮発消失防止(直ちに分析、試験室内及び試料等の温度管理、手早い操作(泡立てない、静かになど)、容器の移し替え(空隙なしで密栓)、冷暗保存など)
- ・検量線(試験液濃度が検量線濃度範囲に入るように予備試験を行い試験液濃度を希釈する、直線性に留意するなど)

○妨害ピークへの対処方法

(今回は、特に共存物質の1, 2-ジクロロプロパンが、1,4-ジオキサンの内標準物質の妨害となるケースが多かった)

- ・試料の希釈による影響低減、内標準添加量を増やす
- ・別の内標準物質を用いる
- ・測定質量を変える
- ・内標準液に対して質量干渉を受けないカラムを用いる

○1,4-ジオキサン分析について

- ・HS-GC/MS、PT-GC/MSの場合: 感度を上げるため、個別で分析を行う
- ・活性炭抽出-GC/MSの場合: 固相通水速度をゆっくり行う、水分除去をしっかりと行う

Ⅲ. 底質試料 (ダイオキシン類分析)

外れ値等の原因

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

(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)

・前処理等 7回答

分析に供した試料量の過少、或いは過多
精製が不十分なことによる妨害成分の影響

・測定 8回答

機器の感度不足
GCカラムによって分離できない化合物の影響
妨害成分の影響
ピークの同定間違い
測定機器における汚染の可能性

・計算・記載間違い 3回答

濃度の算出
結果の報告

・その他 3回答

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)

(TEQに関する解析)

…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

…次ページ以降に例示

(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

結果

2,3,7,8-PCDDs(7異性体)、2,3,7,8-PCDFs(10異性体)及びDL-PCBs(12異性体)の合計29異性体のうち、「重なっている異性体あり」の回答は12異性体

異性体濃度に関する解析

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

分析項目		回答数		
		単独で 定量	重なっている 異性体あり	不明
PCDDs	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	66	1	4
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	66	1	4
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	66	1	4
PCDFs	2, 3, 7, 8-TeCDF	66	1	4
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	48	20	3
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	66	1	4
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	50	17	4
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	67	1	3
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	49	20	2
DL-PCBs	ノンオルト	不明以外の回答はすべて 「単独で定量」		
DL-PCBs モノオルト	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	66	1	4
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	65	2	4
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	57	11	3

異性体濃度に関する解析

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

「重なっている異性体あり」が複数回答あった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
①1, 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
②1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDF	今回の調査結果では、結果に違いはみられなかった
③2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	1, 2, 3, 6, 8, 9-HxCDF	
④2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	3, 3', 4, 5, 5'-PeCB (#127)	今回の調査結果では、結果に違いはみられなかった
⑤2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	3, 3', 4, 5, 5'-PeCB (#127)	

異性体濃度に関する解析

①1,2,3,7,8-PeCDF

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

ピークの変離・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	47	3.72	0.722	19.4	1
2. 重なっている異性体あり	20	5.18	0.643	12.4	0
3. 不明	2	3.90	-	-	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2

異性体濃度に関する解析

①1,2,3,7,8-PeCDF

＜底質調査方法マニュアルによる方法＞

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	38	3.68	0.734	19.9	1
	2. BPX-DXN I	1	4.80	-	-	0
	3. RH12 (MS)	6	3.50	0.310	8.9	0
	4. SP2331	2	4.60	-	-	0
重なっている 異性体あり	5. BPX-DXN	2	4.40	-	-	0
	6. CP-Sil88	5	5.58	0.860	15.4	0
	7. SP2331	14	5.09	0.509	10.0	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

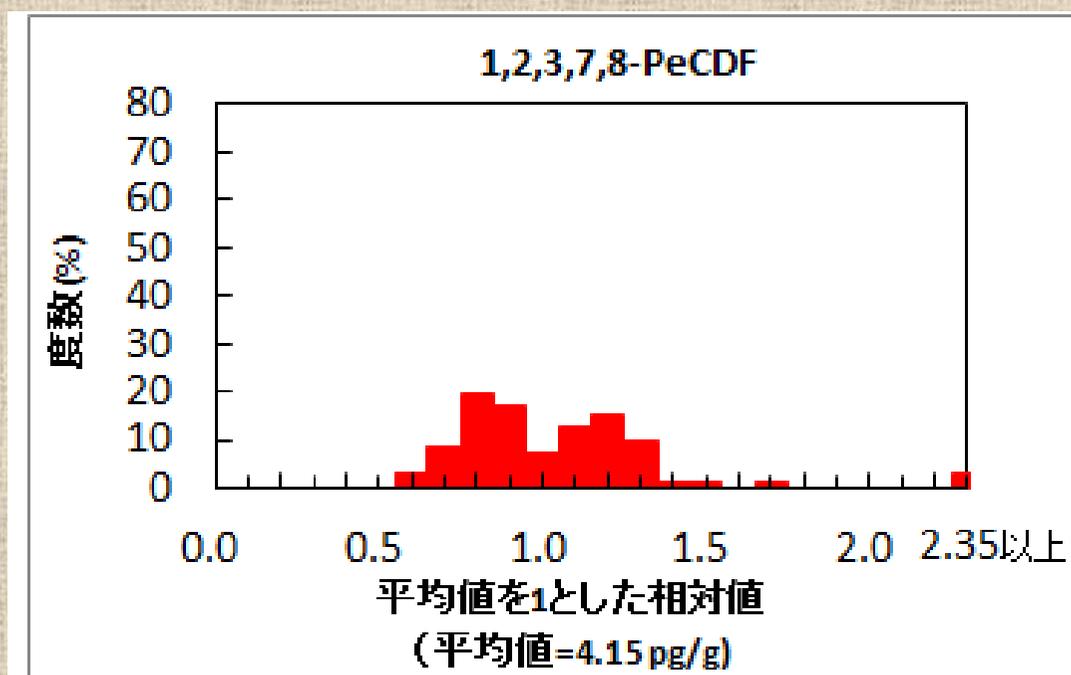
(危険率5%)

平均値: 1と6、1と7、3と6、3と7

異性体濃度に関する解析 (ヒストグラム)

①1,2,3,7,8-PeCDF

<底質調査方法マニュアルによる方法>



過去の結果との比較(機関数)

年度	試料	回答機関数	参加機関数	備考
10	ばいじん試料	61	75	
	底質試料(海域)	59		
11	ノン溶液調製試料	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	96		
12	標準液試料A	62	140	A、Bのうち1試料を配布(ノン溶液)
	標準液試料B	64		
	底質試料(湖沼)	126		
13	ばいじん試料	153	165	
14	ばいじん試料A	77	176	A~Dのうち2試料を配布
	ばいじん試料B	81		
	ばいじん試料C	83		
	ばいじん試料D	73		
15	土壌試料A	87	175	A~Dのうち2試料を配布
	土壌試料B	88		
	土壌試料C	88		
	土壌試料D	87		
16	土壌試料	180	182	公定法による抽出が178回答、その他
17	ばいじん抽出液試料	160	167	トルエン抽出液
18	底質試料(海域)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7
19	底質試料(海域)	148	153	公定法による抽出が145回答、その他4
20	ばいじん試料	133	140	公定法による抽出が127回答、その他7
21	ばいじん試料	124	129	公定法による抽出が123回答、その他2
23	土壌試料	106	111	簡易測定法5回答、土壌マニュアル103回答、その他2(注1)
28	底質試料	72	76	底質調査測定マニュアル71回答(注2)、簡易測定法マニュアル1回答

(注1) 土壌マニュアルの方法は、ソックスレー抽出を行う方法である。

(注2) 底質調査測定マニュアルの方法は、ソックスレー抽出を行う方法である。

過去の結果との比較 (TEQ)

TEQの結果 <底質試料>

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 (中央値) ng/g	室間精度 CV%
10	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前	61	25.9 (26)	22.7
			後	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料 (海域)	PCDDs & PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946 (0.095)	19.2
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs & PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCBs	前	123	0.000636 (0.00047)	264
			後	116	0.000474 (0.00047)	18.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	123	0.0102 (0.0089)	107
			後	118	0.00887 (0.0088)	14.9
18	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	147	0.584 (0.12)	944
			後	144	0.123 (0.12)	9.4
		DL-PCBs	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	147	1.47 (0.16)	1070
			後	144	0.164 (0.16)	8.6
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	145	0.0388 (0.038)	21.7
			後	143	0.0380 (0.038)	8.4
		DL-PCBs	前	145	0.0144 (0.014)	8.4
			後	145	0.0144 (0.014)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	145	0.0532 (0.053)	15.6
			後	143	0.0524 (0.052)	7.1
28	底質試料 (海域) (底質調査測 定マニュアル)	PCDDs & PCDFs	前	71	0.0302 (0.029)	21.2
			後	69	0.0302 (0.029)	16.0
		DL-PCBs	前	71	0.00134 (0.0013)	13.2
			後	69	0.00132 (0.0013)	8.8
		PCDDs & PCDFs + DL-PCBs	前	71	0.0316 (0.031)	20.5
			後	69	0.0316 (0.031)	15.7
	底質試料 (海域) (簡易 測定法マニュアル)	PCDDs & PCDFs	前	1	0.038	-
		DL-PCBs	前	1	0.0014	-
PCDDs & PCDFs + DL-PCBs		前	1	0.040	-	

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

過去の結果との比較 (PCDDs&PCDFs異性体)

PCDDs+PCDFs異性体の結果 <底質試料>

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 (中央値) ng/g	室 間 精 度 CV%
10	ばいじん 試料	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	61	3.39 (2.3)	97.7
			後	59	2.89 (2.3)	66.5
	底質試料 (海域)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	23.4~84.3
			後	-	-	20.8~33.6
12	底質試料 (湖沼)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.3~246.3
			後	-	-	18.9~38.2
18	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	2, 3, 7, 8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3
			後	86	0.000989 (0.00080)	60.3
		上記の2項目以外の1 5異性体	前	-	-	24.9~247.4
			後	-	-	10.2~26.2
19	底質試料 (海域) (公定法に よる抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	52.5~107
			後	-	-	10.1~16.7
28	底質試料 (底質調査 測定マニ ュアル)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	145	0.00493 (0.0045)	31.0
			後	135	0.00459 (0.0045)	18.2
	底質試料 (簡易測 定法マニ ュアル)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	-	-	10.2~416
			後	-	-	9.6~16.4
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	68	0.00136 (0.0010)	80.6
			後	58	0.000981 (0.00090)	23.8
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	16.2~75.5
			後	-	-	13.4~26.9
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	1	0.0157 (0.018)	1回答のみのため 算出していない
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	1回答のみのため 算出していない

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

過去の結果との比較 (DL-PCBs異性体)

DL-PCBs異性体の結果 <底質試料>

年度	試料	棄却	空間精度 CV%
10	底質試料 (海域)	前後	調査対象と せず
12	底質試料 (湖沼)	前後	19.7~509.9 13.6~29.9
18	底質試料 (海域)	前後	57.7~419 9.0~14.4
19	底質試料 (海域)	前後	9.8~41.3 6.9~12.9
28	底質試料(海域) (簡易測定法マニュアル)	前	1回答のみのため 算出していない
	底質試料(海域) (底質調査測定マニュアル)	前後	6.2~41.2 5.6~14.4

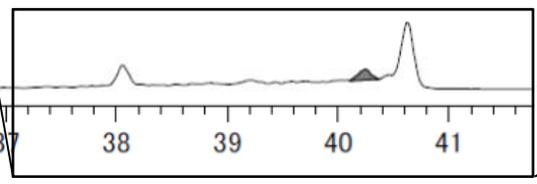
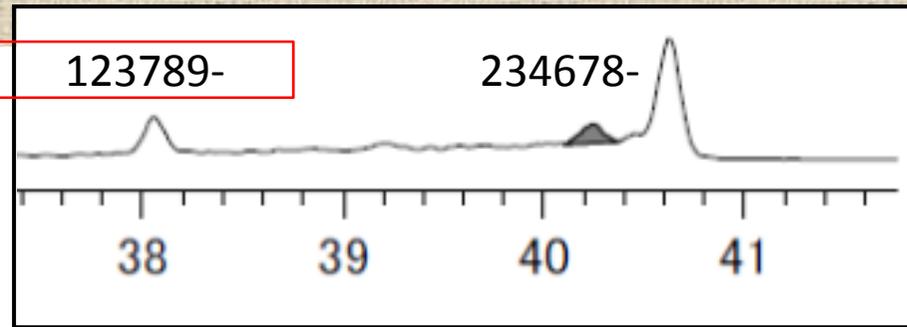
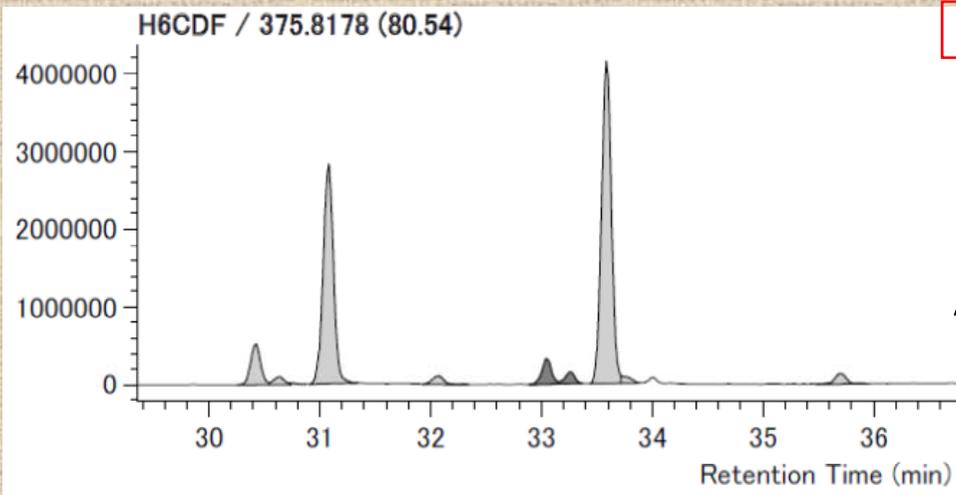
(注)「簡易測定法マニュアル」による方法については、
棄却検定を行っていない。

123789-HxCDF クロマトグラムの例

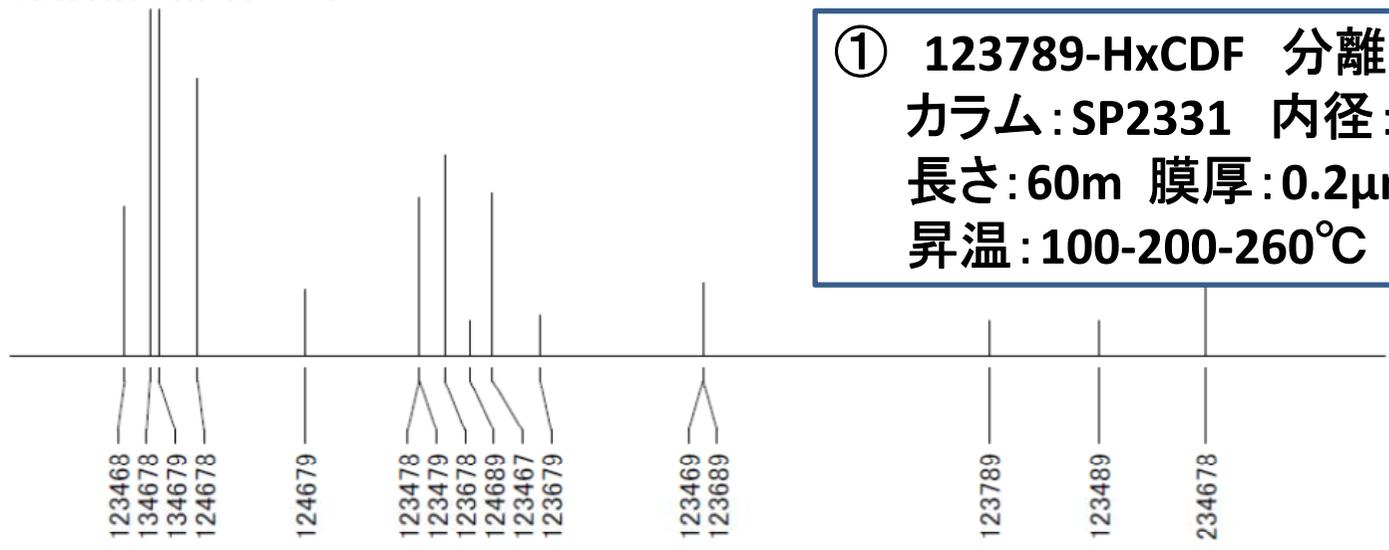
①分離の悪い例

②分離の良い例

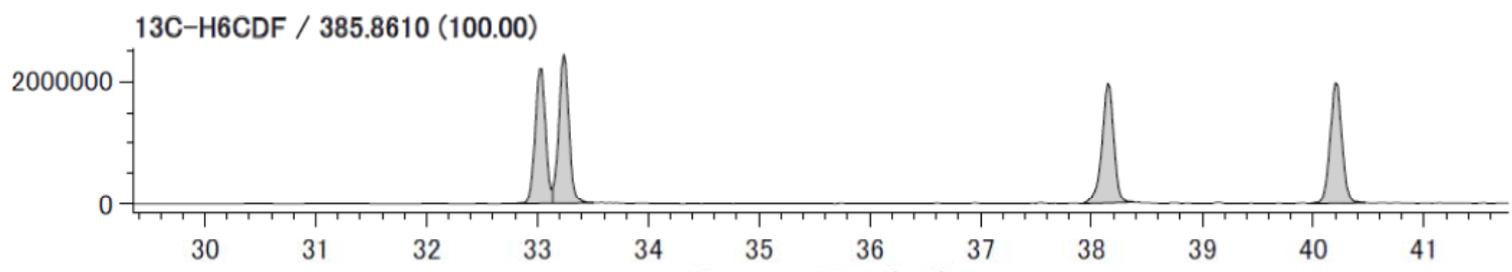
③ミスアサインの例

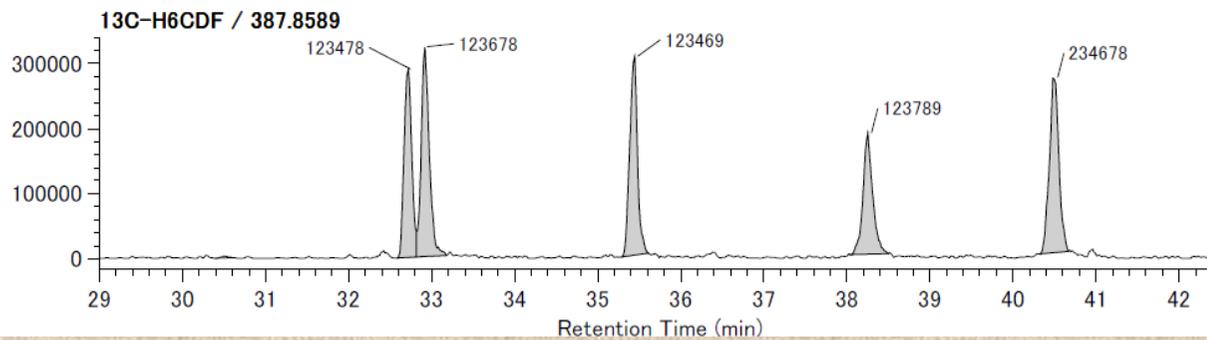
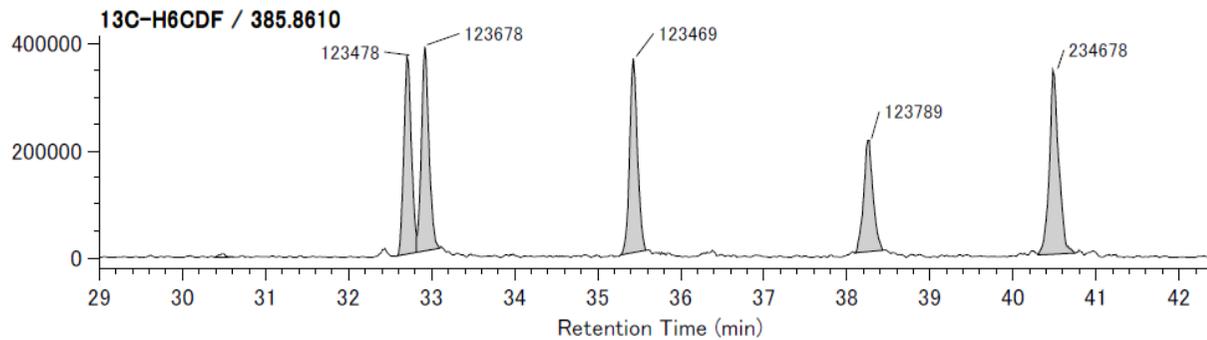
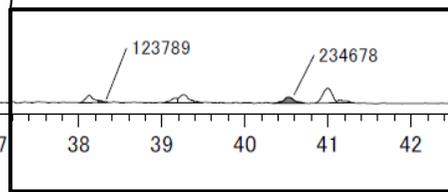
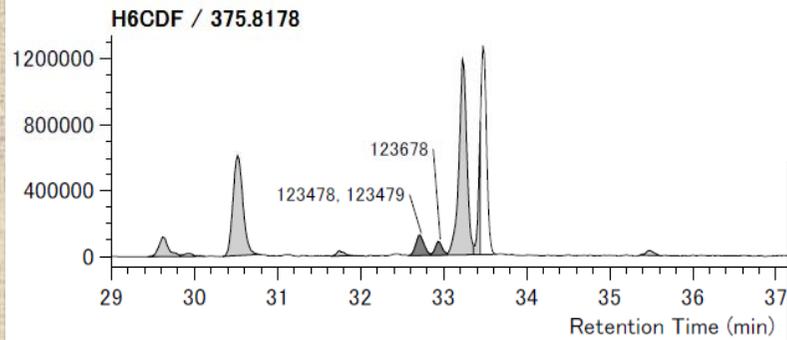
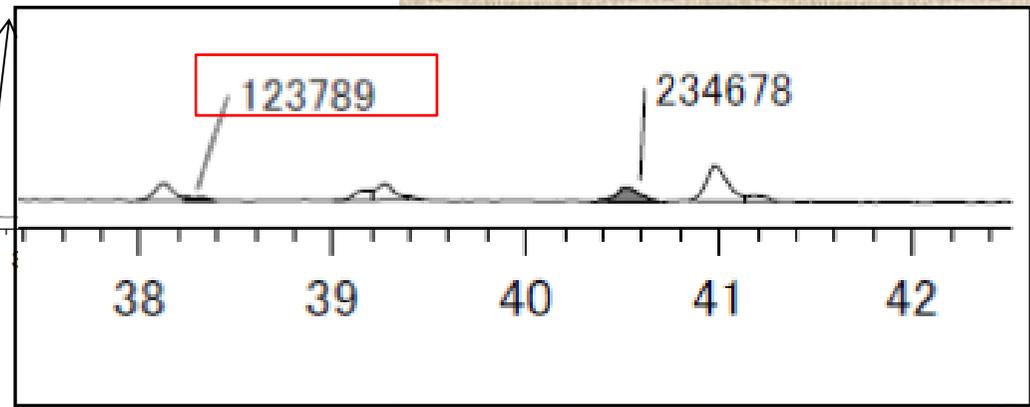
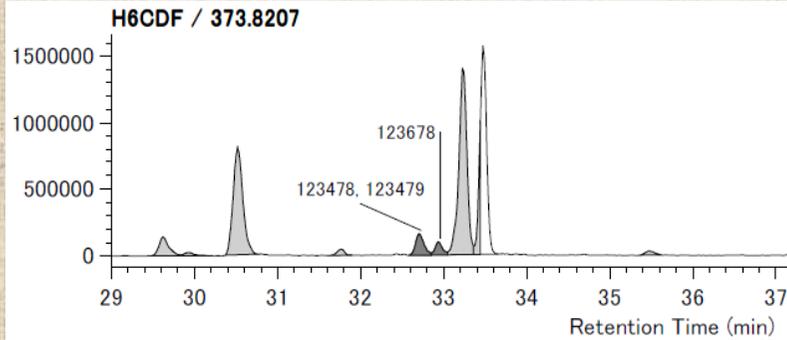


Calculated Retention Time

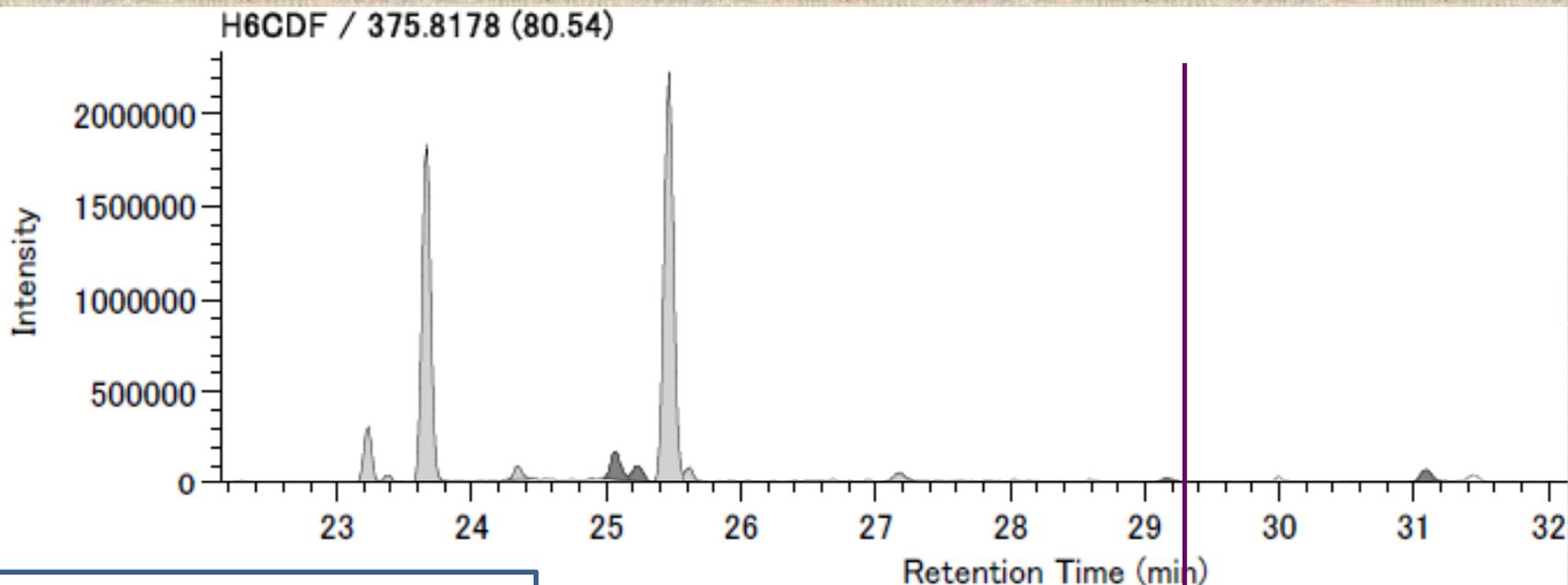


① 123789-HxCDF 分離の悪い例
 カラム: SP2331 内径: 0.32mm
 長さ: 60m 膜厚: 0.2 μ m
 昇温: 100-200-260 $^{\circ}$ C





②123789-HxCDF
 分離の良い例
 カラム: SP2331
 内径: 0.32mm
 長さ: 60m
 膜厚: 0.2 μm
 昇温:
 130-180-240-260°C



③123789-HxCDF

ミスアサイン

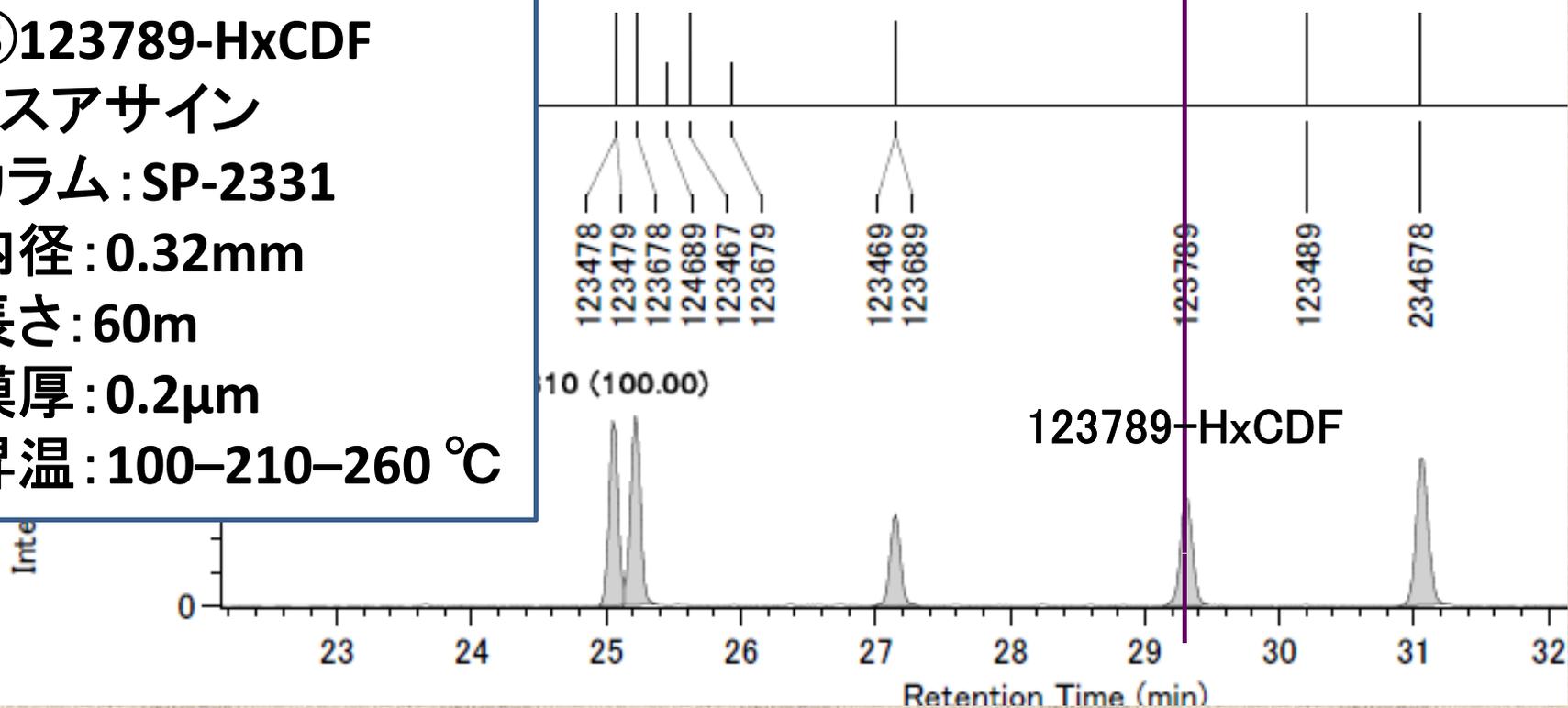
カラム: SP-2331

内径: 0.32mm

長さ: 60m

膜厚: 0.2 μ m

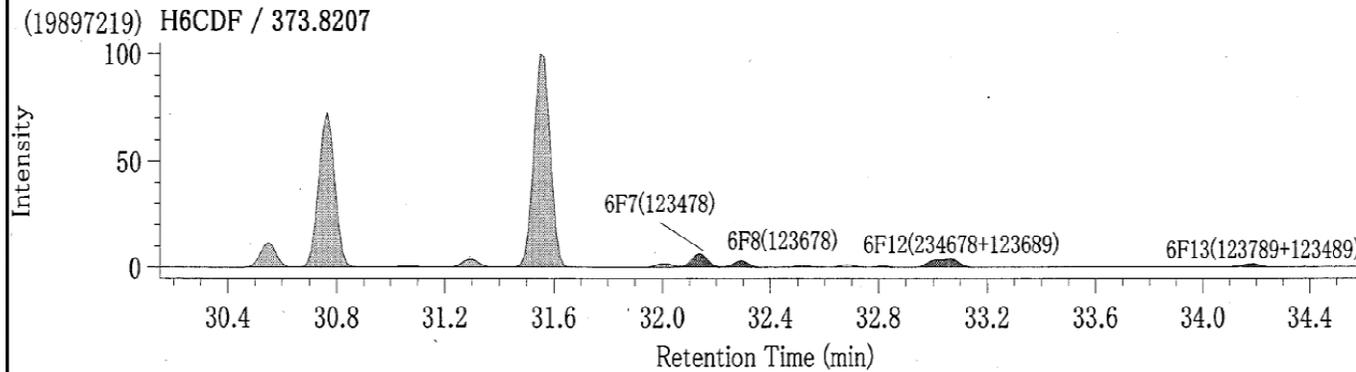
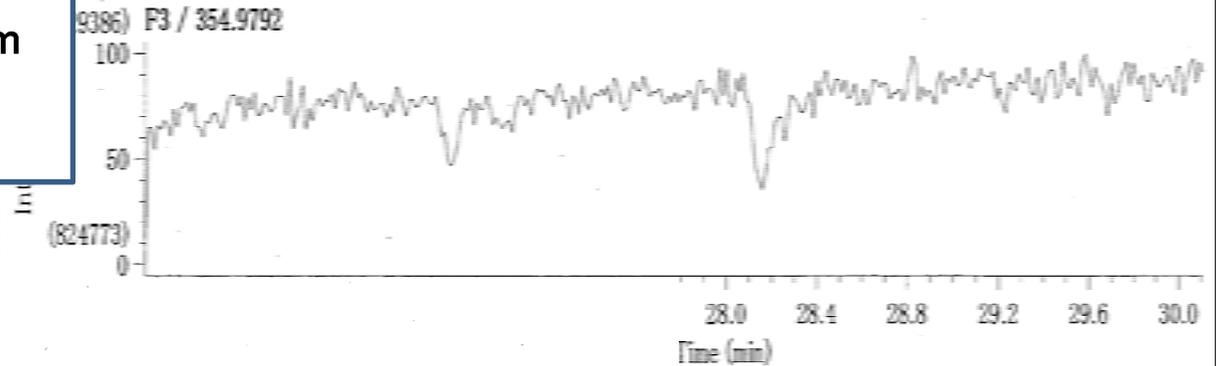
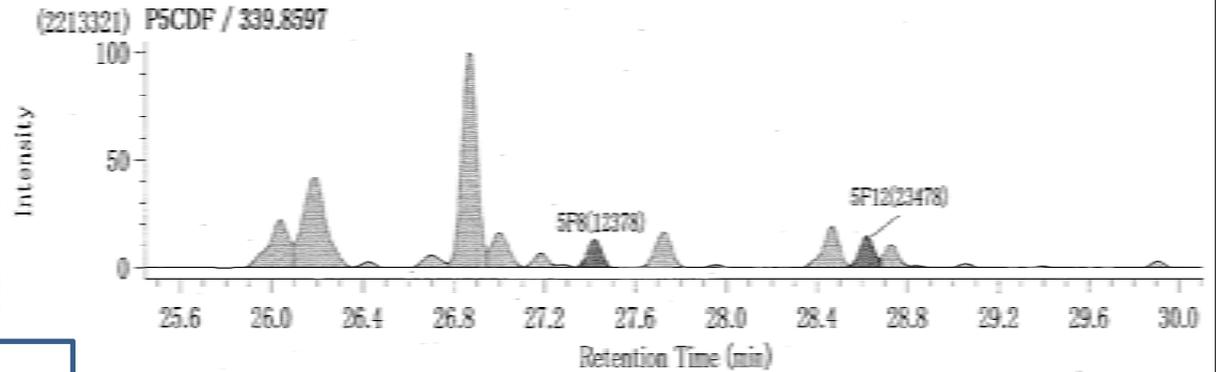
昇温: 100-210-260 $^{\circ}$ C



悪いクロマトグラム例
ロックマスクロマトグラム

ロックマスの不規則な
落込みは、検出ピーク
に影響する。

P5CDF
カラム:BPX-DXN 内径:0.25mm
長さ:60m 膜厚:非公開
昇温: 130-220-260-320 °C



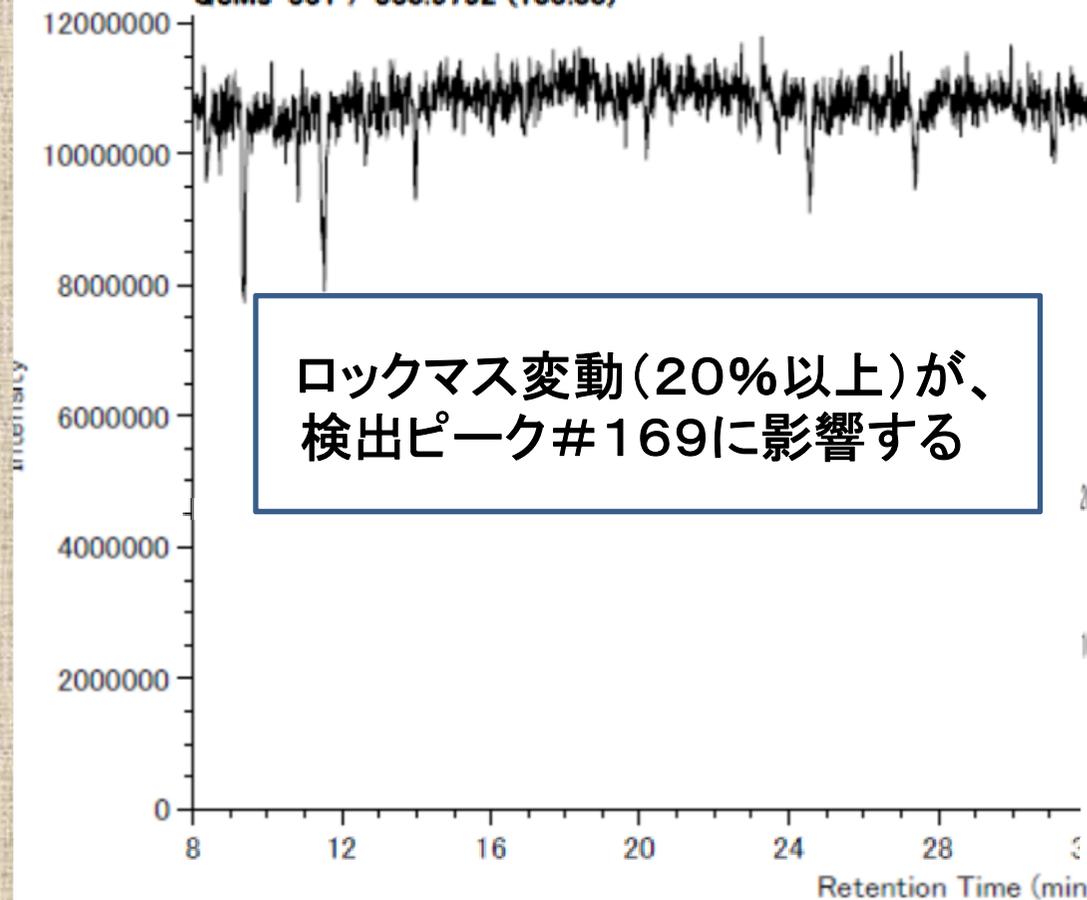
H6CDF
カラム:BPX-DXN 内径:0.25mm
長さ:60m 膜厚:非公開
昇温: 130-220-260-320 °C

ロックマスの不規則な落込みは、
検出ピークに影響する。

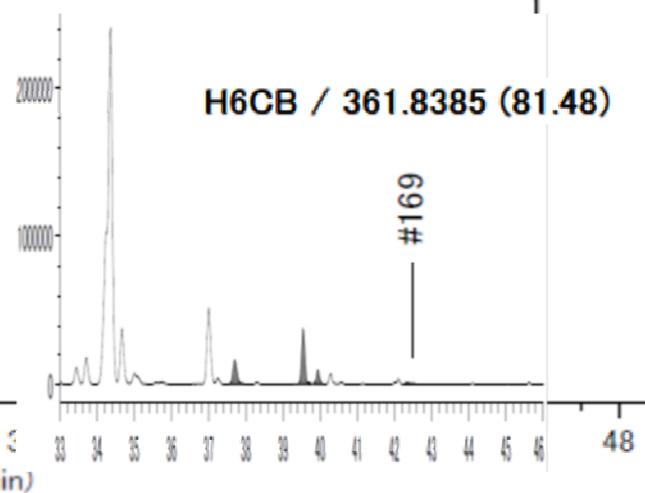
外れ値大: H6CB (#169)
カラム: HT8(PCB) 内径:
0.25mm
長さ: 60m 膜厚: 非公開
昇温: 150-200-300°C

DqData: 160909_PCB (JIS CoPCB, HT-8), Injection= E-Sample-1 (UNK
Original: DL-PCBs_160909001.mfl, InjectionNo= 6, Sample= E-Sample-

QcMs-331 / 330.9792 (100.00)



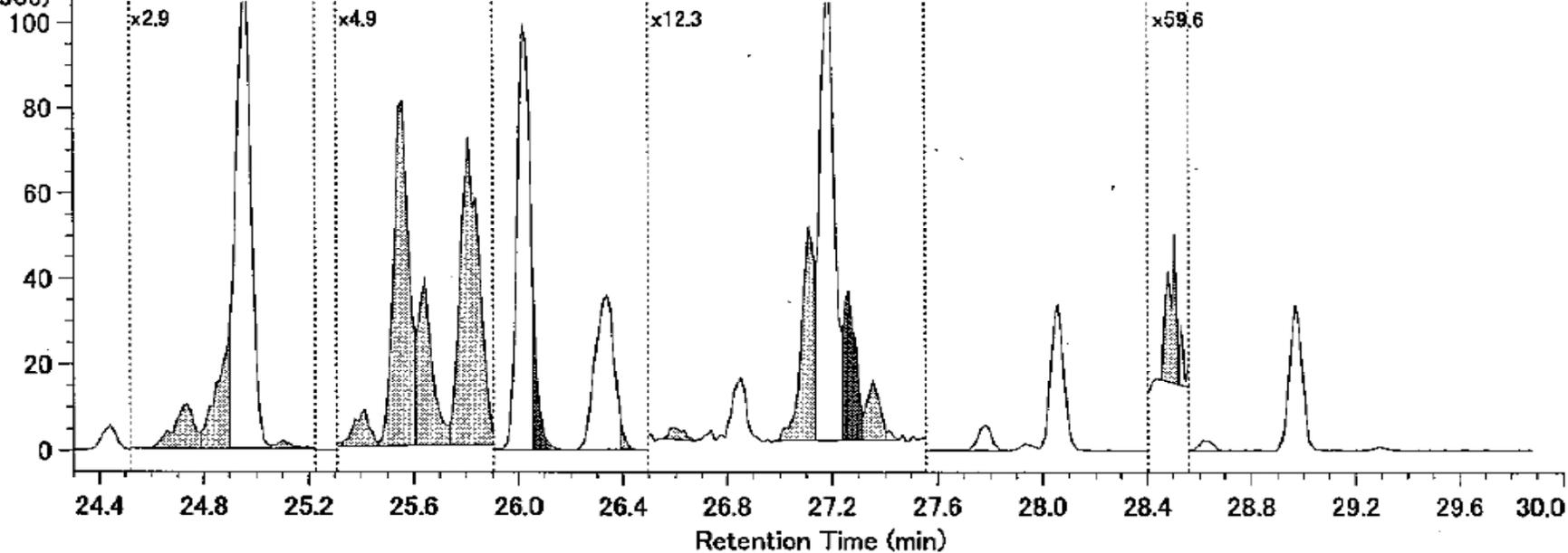
ロックマス変動(20%以上)が、
検出ピーク#169に影響する



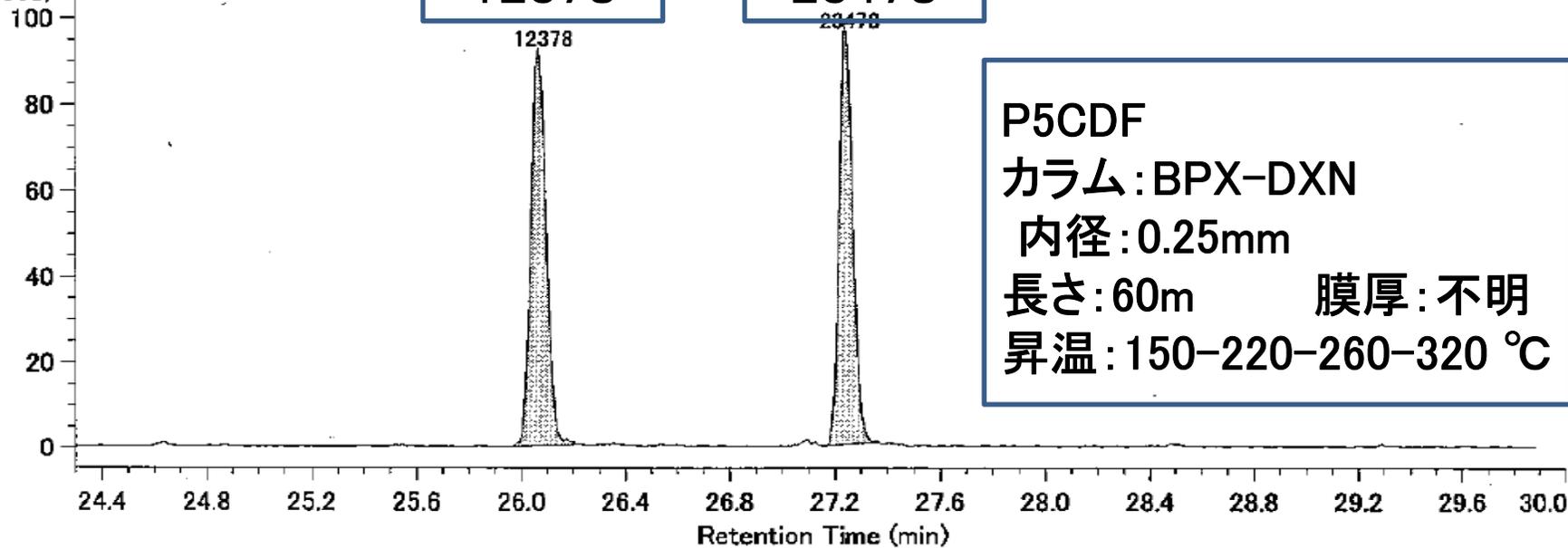
Calculated Retention Time

**悪いクロマトグラムの例
P5CDF、H6CDFの不適切な測定例**

(684906) P5CDF / Average



(348303) 13C-P5CDF / Average



P5CDF
カラム:BPX-DXN
内径:0.25mm
長さ:60m 膜厚:不明
昇温:150-220-260-320 °C

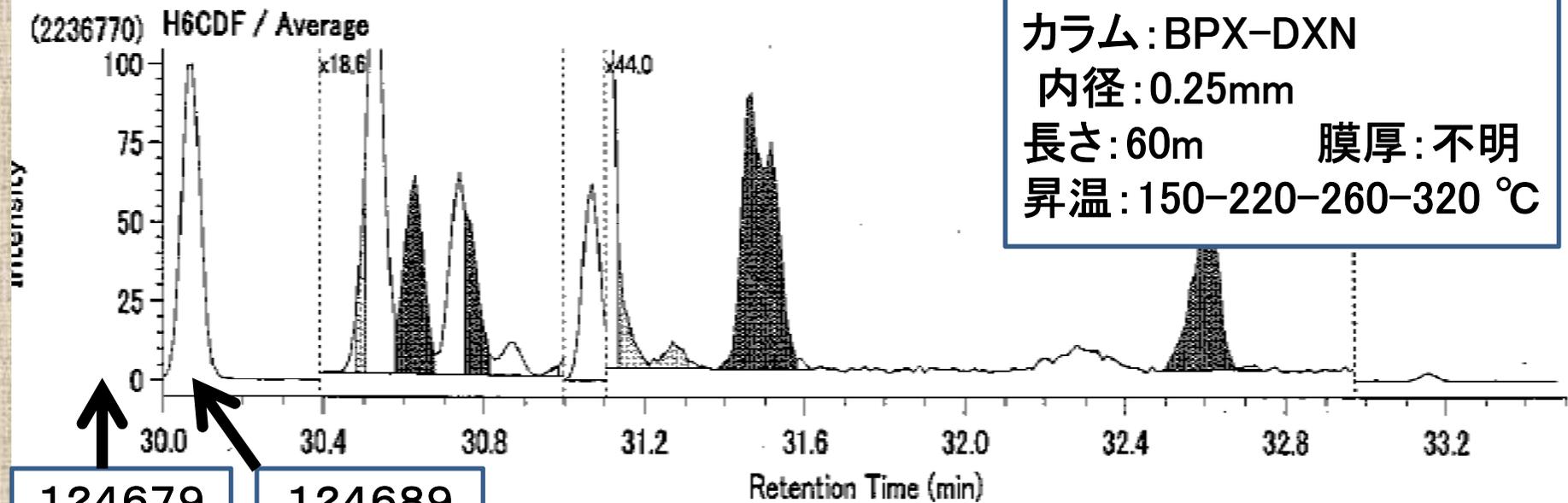
H6CDF

カラム:BPX-DXN

内径:0.25mm

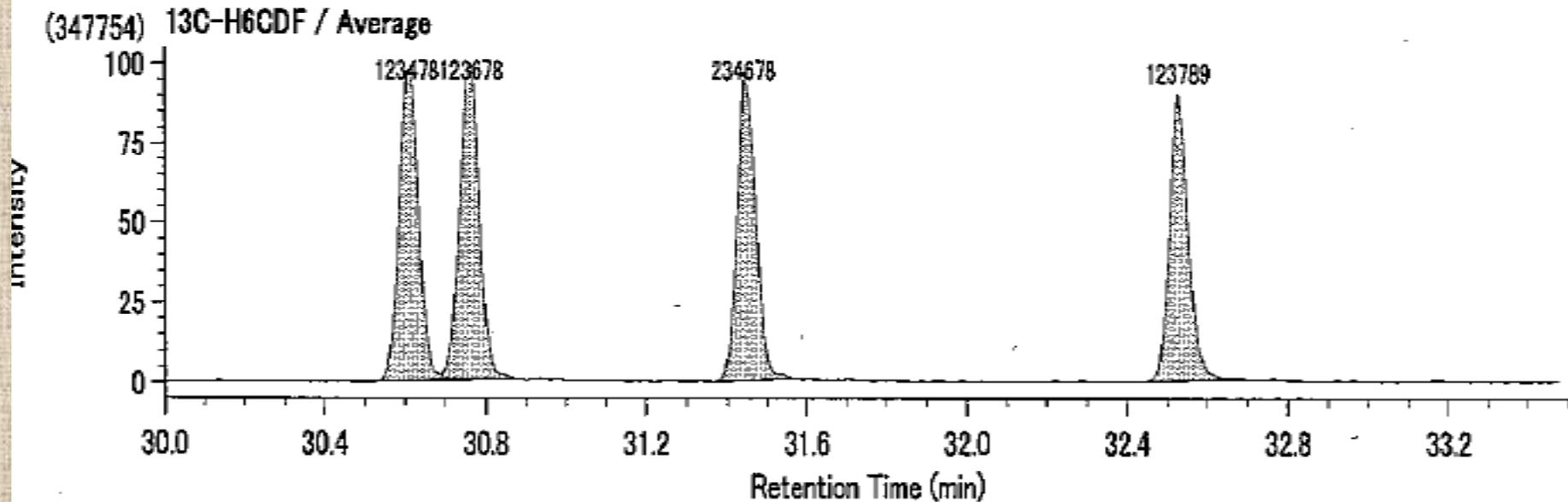
長さ:60m 膜厚:不明

昇温:150-220-260-320 °C



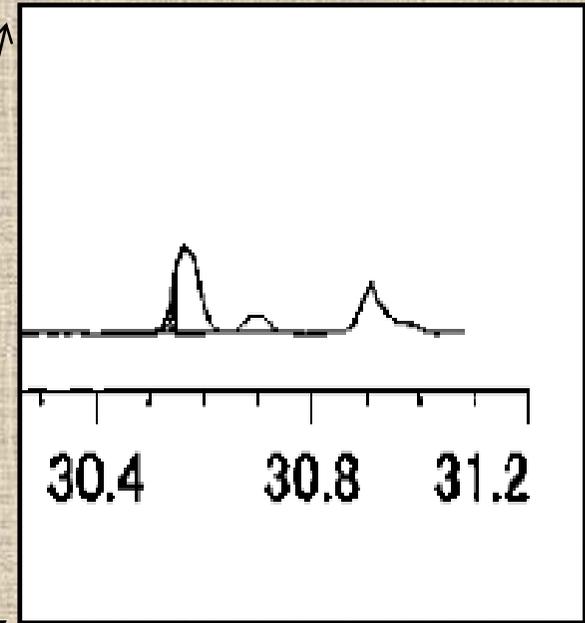
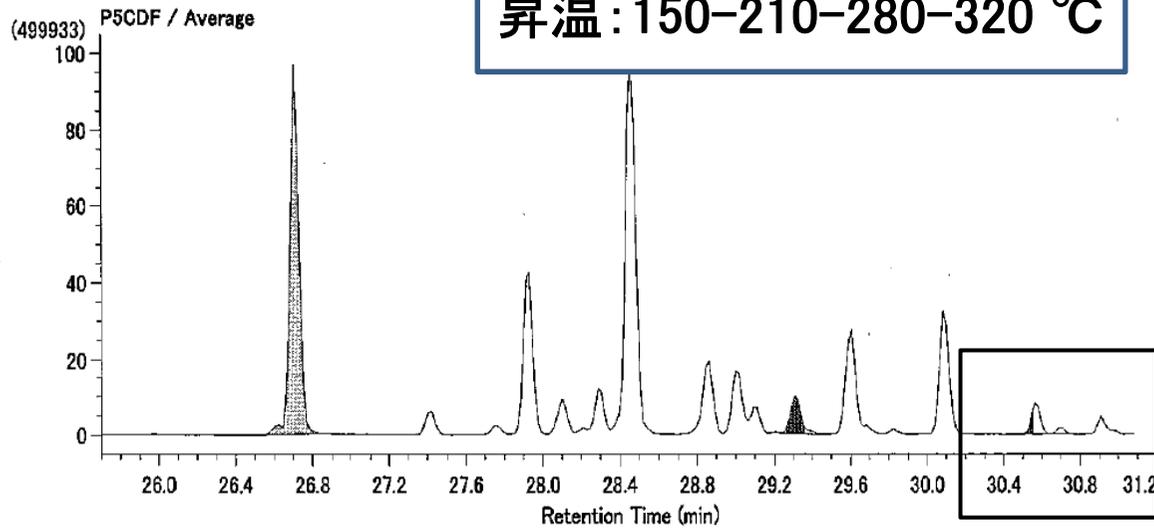
124679

124689

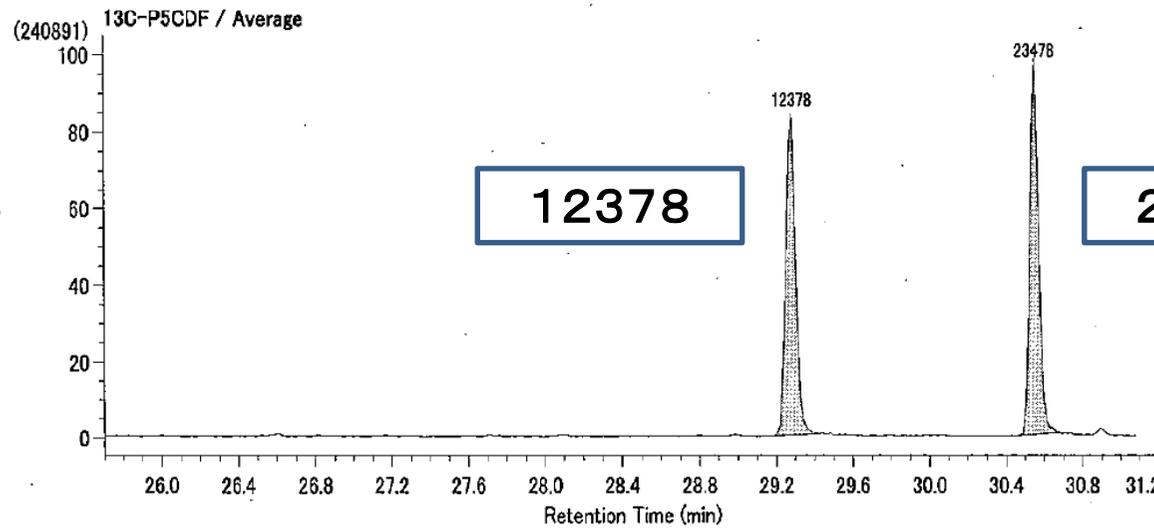


RH12msカラムで測定できないが、測定値が必要な異性体

P5CDF
カラム: RH12(MS)
内径: 0.25mm
長さ: 60m 膜厚: 不明
昇温: 150-210-280-320 °C

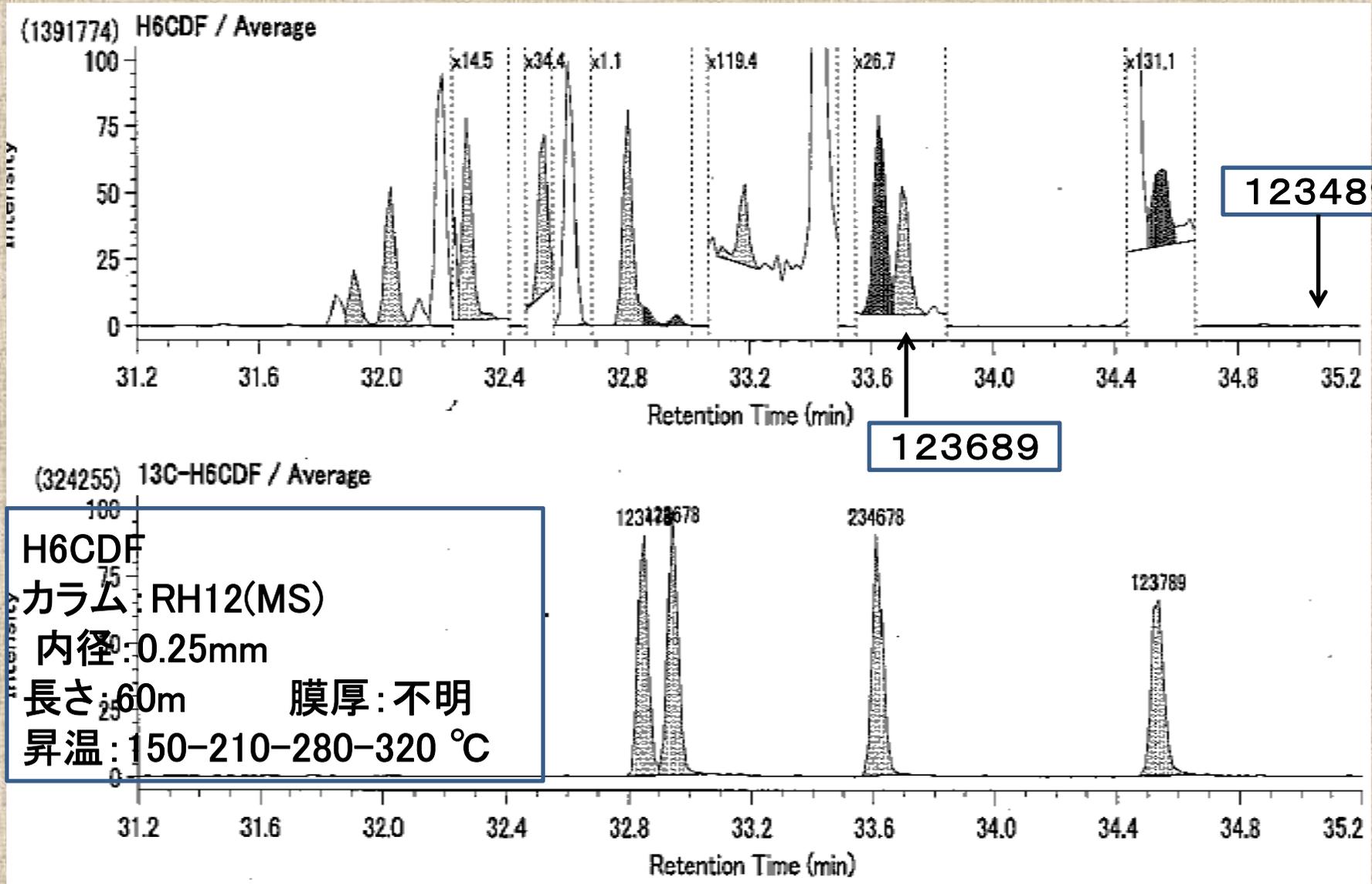


分割の意味不明



12378

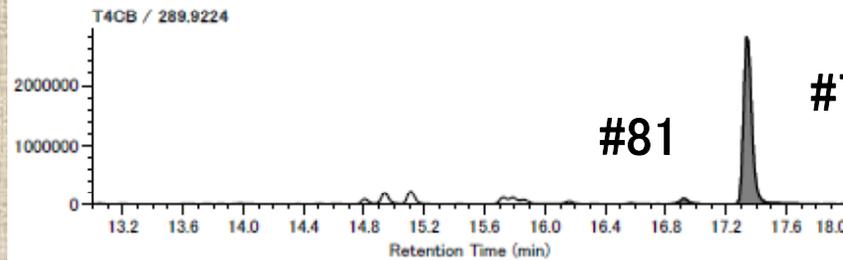
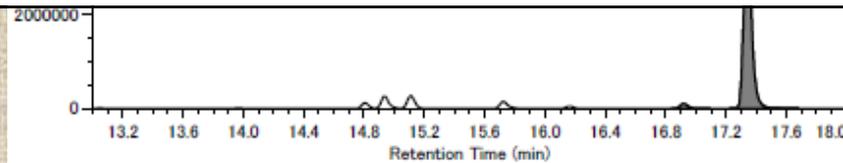
23478



H6CDF
 カラム: RH12(MS)
 内径: 0.25mm
 長さ: 60m 膜厚: 不明
 昇温: 150-210-280-320 °C

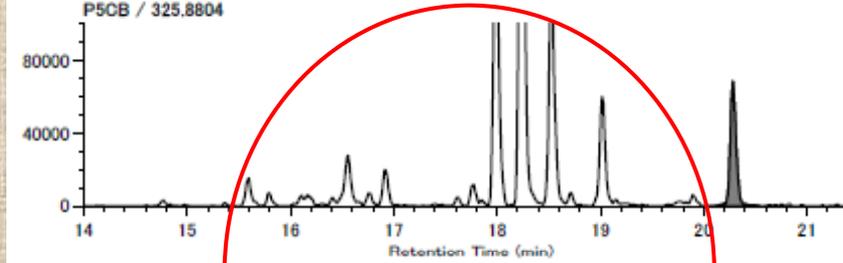
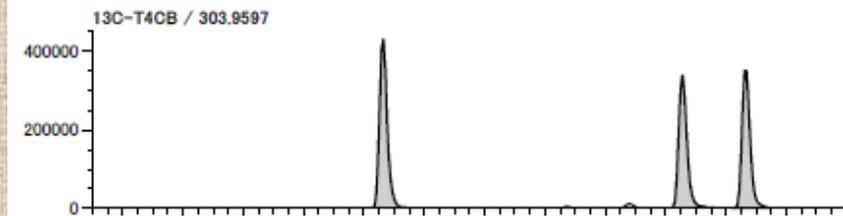
BPX-DXNカラムで測定できないが、測定値が必要な異性体

**悪いクロマトグラムの例
DL-PCBの分画不十分**

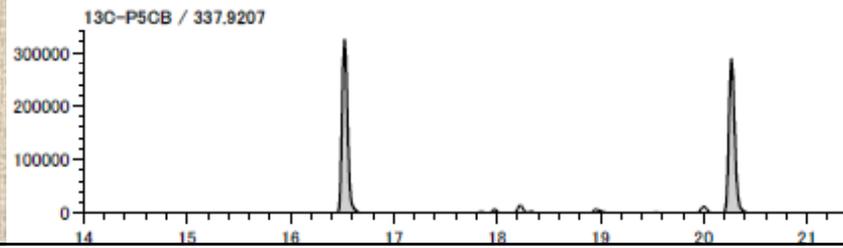
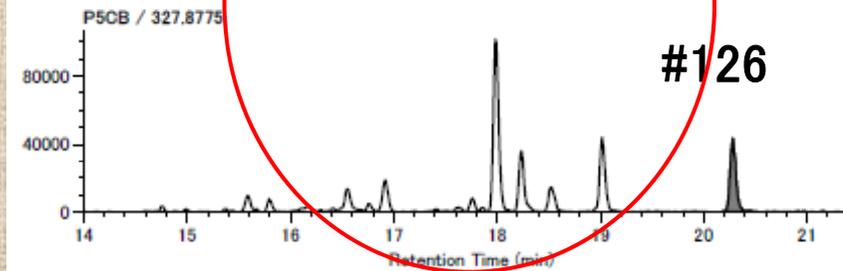


#81

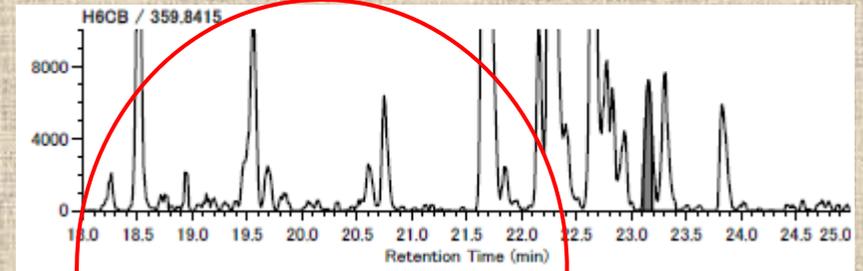
#77



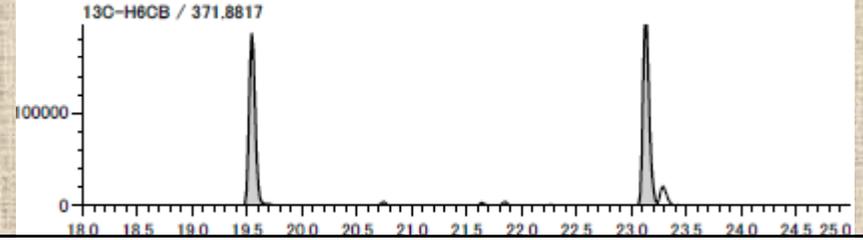
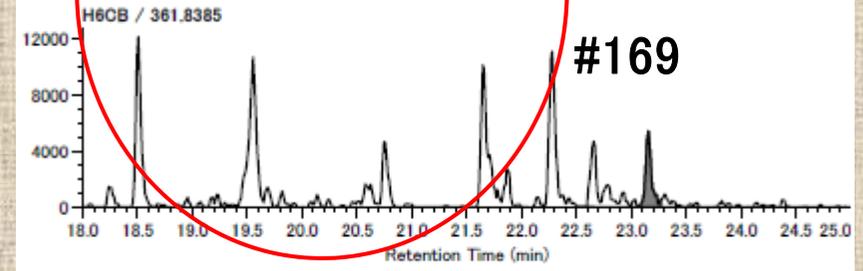
#126



DL-PCB (non-ortho)
カラム: HT8(PCB)
内径: 0.22mm
長さ: 50m 膜厚: 0.25 μ m
昇温: 130-220-320 $^{\circ}$ C



#169



DL-PCB (mono-ortho)

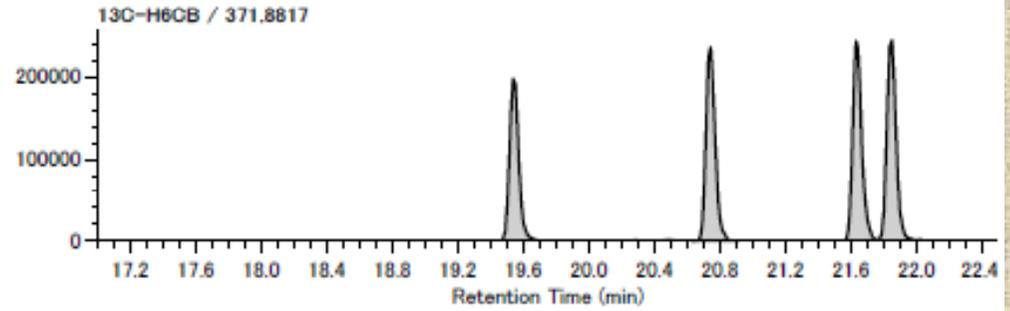
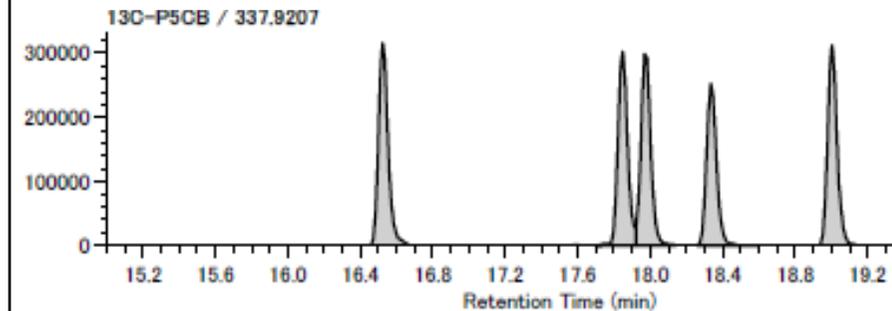
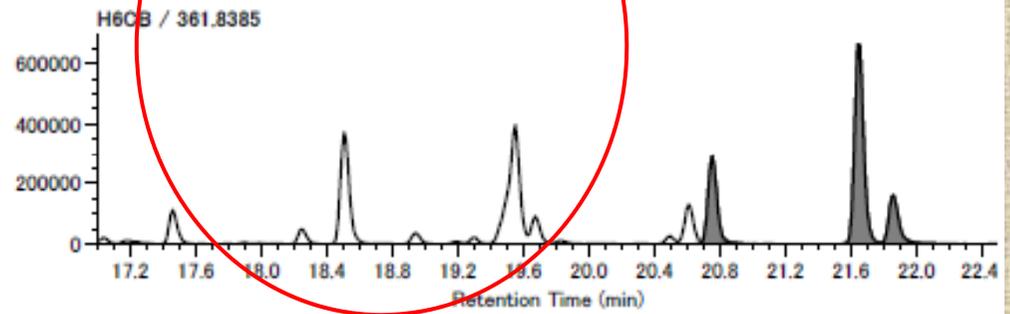
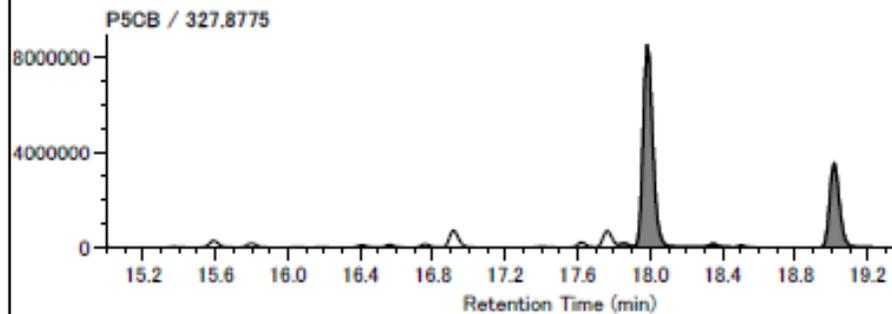
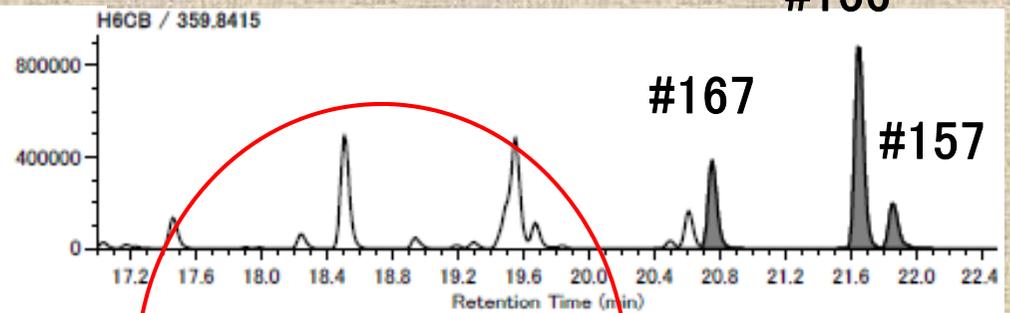
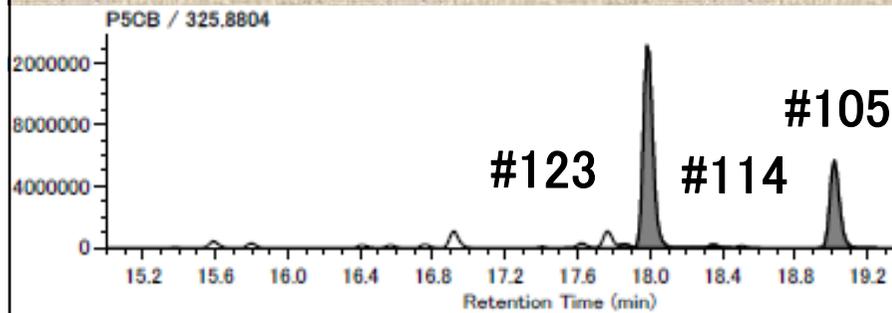
カラム: HT8(PCB) 内径: 0.22mm

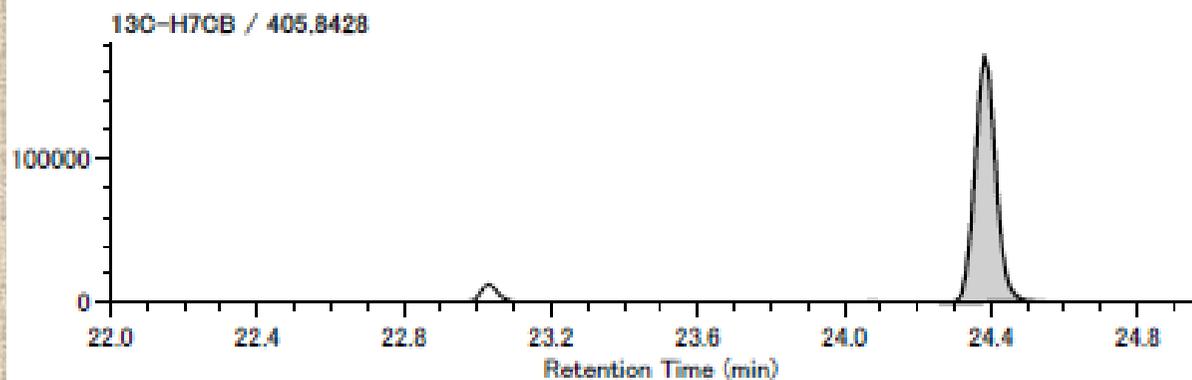
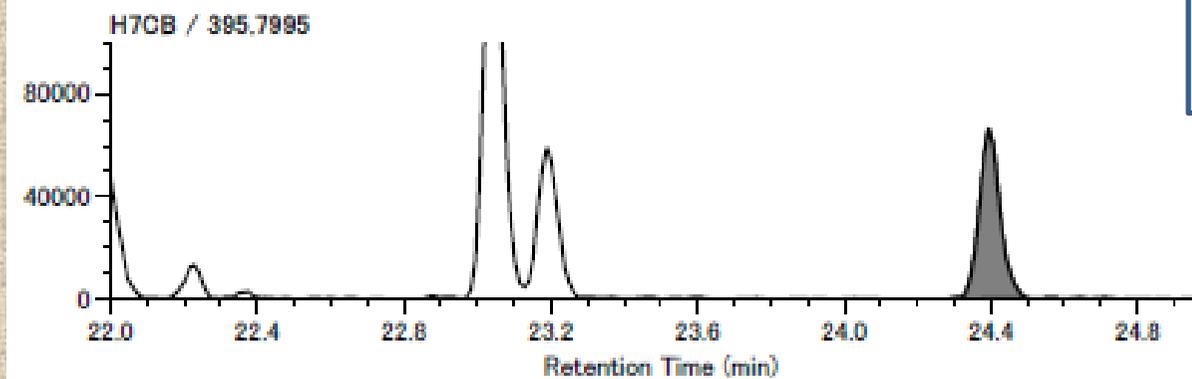
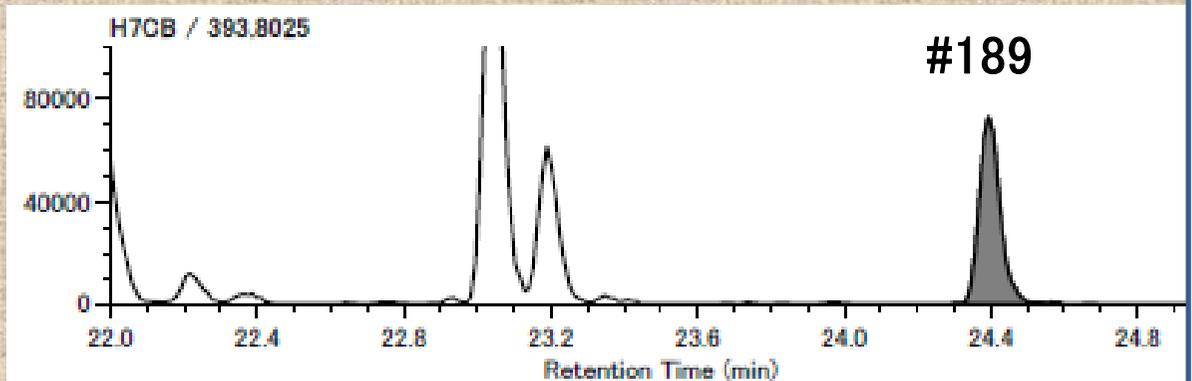
長さ: 50m 膜厚: 0.25 μ m

昇温: 130-220-320 $^{\circ}$ C

#118

#156





DL-PCB (mono-ortho)
カラム: HT8(PCB)
内径: 0.22mm
長さ: 50m
膜厚: 0.25 μ m
昇温: 130-220-320 $^{\circ}$ C

**良いクロマトグラムの例
DL-PCBの適切な分画例**

DL-PCBの適切な分画例①
分析フローの一部

多層シリカゲルカラム処理

活性炭埋蔵シリカゲルカラム処理

※Fr.1: n-ヘキサン(保管)

※Fr.2: 25%シクロヘキサン/n-ヘキサン(mono-ortho PCBsの測定へ)

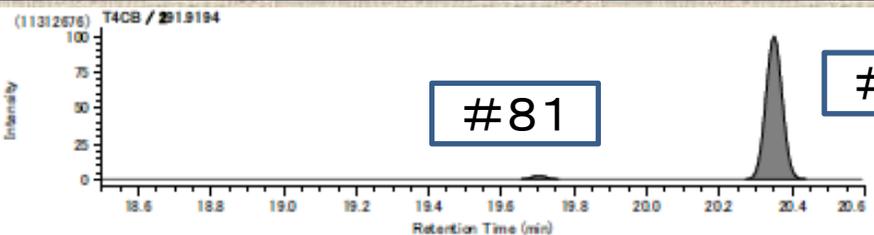
※Fr.3: トルエン(PCDDs+PCDFs+non-ortho PCBsの測定へ)

シリンジスライク添加

バイアル詰め

GC/MS測定
(BPX-DXNカラム)

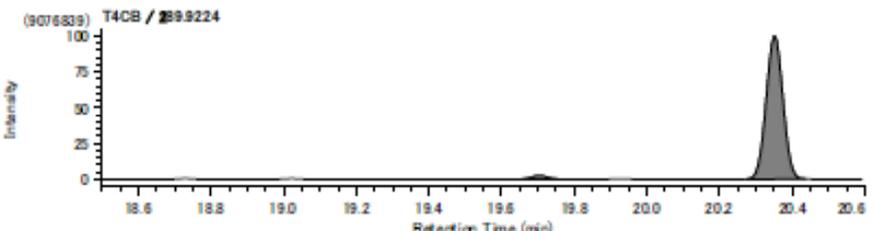
GC/MS測定
(RH-12msカラム)



#81

#77

DL-PCBの適切な分画例②



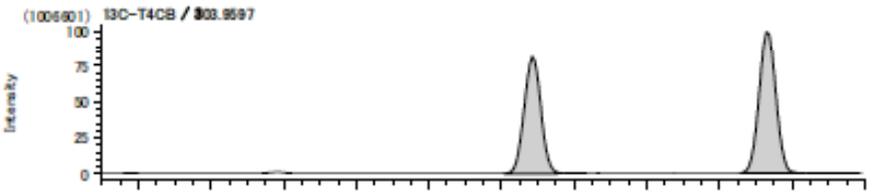
Fr3. (DL-PCB)

カラム: RH12(MS)

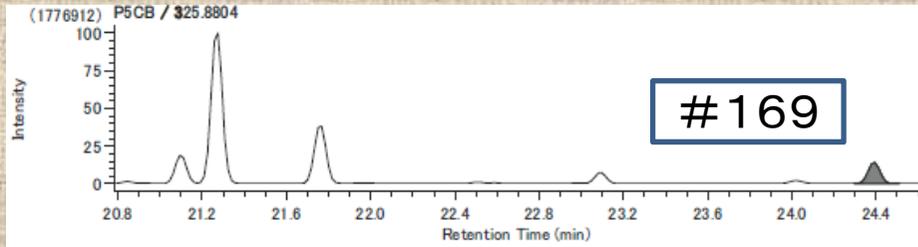
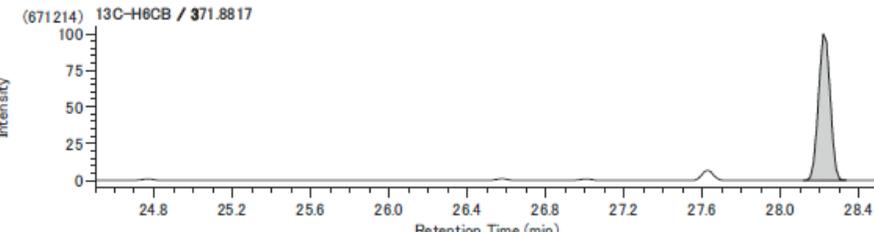
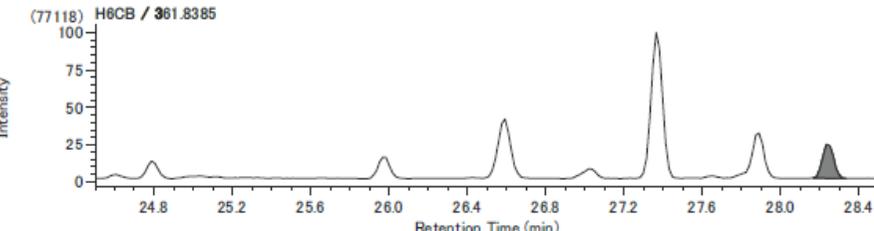
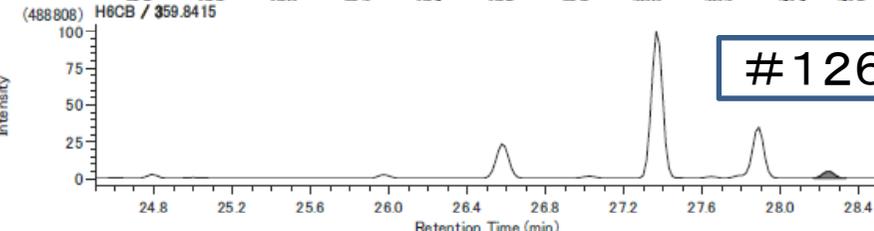
内径: 0.25mm

長さ: 60m 膜厚: 不明

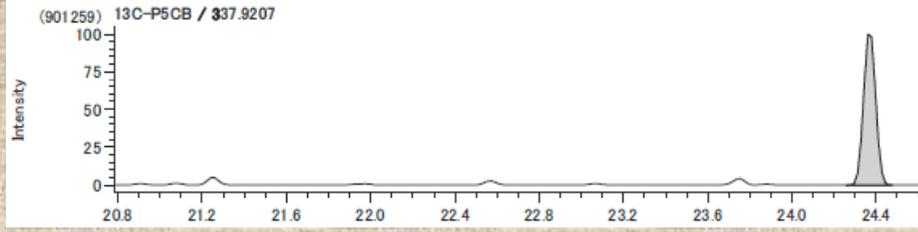
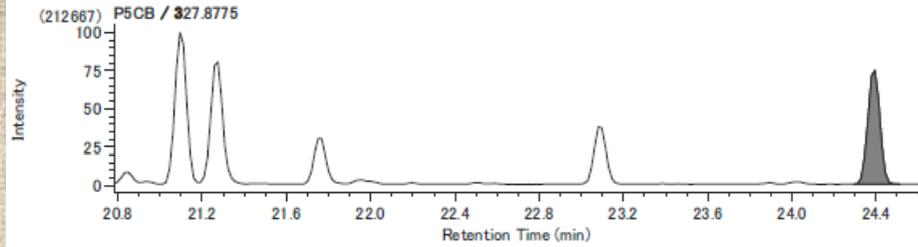
昇温: 150-210-280-320 °C



#126



#169



DL-PCBの適切な分画例③

Fr2. (DL-PCB)

カラム: RH12(MS)

内径: 0.25mm

長さ: 60m 膜厚: 不明

昇温: 150-210-280-320 °C

