

# 平成14年度環境測定分析統一精度 管理調査結果説明会

ばいじん試料

(ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分析)

平成15年7月18日 福岡

平成15年7月23日 東京

平成15年7月29日 大阪

# ばいじん試料 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)

- ・ 高等精度管理調査

原則として1回の測定

- ・ 分析対象項目

ダイオキシン類異性体：2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）

PCDD 7項目

PCDF 10項目

ダイオキシン類同族体：四塩素化物～八塩素化物の各同族体、それらの総和

コプラナーPCB異性体：ノンオルト及びモノオルト異性体（12異性体）

ノンオルト 4項目

モノオルト 8項目

TEQ（毒性当量）

異性体の分析結果にTEF（毒性等価係数）を乗じて算出

TEFは、WHO/IPCS（1997）

- ・ 共通試料4、5（ばいじん試料A～Dの4種類）

焼却施設より排出されたばいじん

乾燥 100メッシュのふるいを通過した部分

混合・均質化 50mlのガラス瓶に分注

## 分析方法（推奨方法）

- ・特別管理廃棄物の検定方法告示に定める方法

「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」

（平成4年厚生省告示第192号別表第1）

操作

前処理（溶媒抽出及びクリーンアップ） - ガスクロマトグラフ質量分析法

- ・昨年度に調査した項目

昨年度の調査結果を踏まえた追跡調査

## 分析方法（推奨方法）

### 追跡調査の概要

昨年度実施した項目	追跡調査の概要
ダイオキシン類及びコプラナーPCB	<ul style="list-style-type: none"><li>・クロマトグラムのピークの同定を間違わないように注意する。特に、コプラナーPCBに注意する。</li><li>・共通試料4、5とも低濃度である。</li><li>・試料の配布方法を変える。 (濃度の異なる試料4種類からランダムに参加機関へ2種類配布した)</li></ul>

(注) 昨年度の結果では、同定の間違いと想定されるコプラナーPCB異性体の結果が多かった。

昨年度のばいじん試料は、高濃度であり、結果は良好であった。

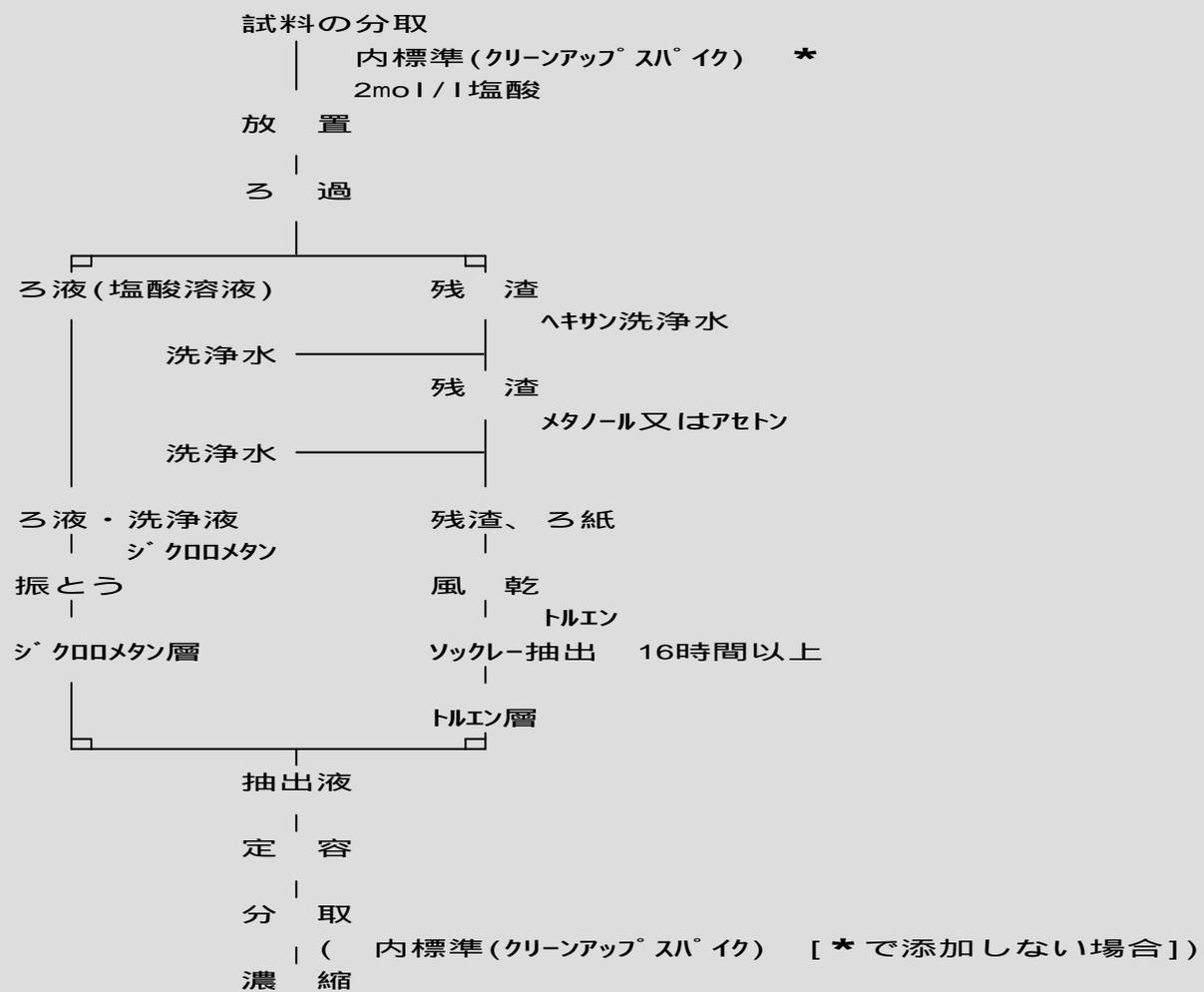
# 分析方法

< 前処理 (抽出) >

< 前処理 (クリーンアップ) >

< 分析 (同定及び定量) >

## 分析方法 < 前処理（抽出）例 >



## 分析方法 < 前処理（抽出） >

分析方法（塩酸処理、抽出操作）

分析方法（塩酸処理、抽出操作）	回答 %
塩酸処理 行う 行わない	100 0
ろ液の抽出操作 液・液抽出 その他	100 0
残渣の抽出操作 ソックスレー抽出 その他	100 0

## 分析方法 < 前処理 (抽出) >

内標準 (クリーンアップスパイク) の添加

添加位置	回答 %
抽出前 (試料に添加)	23.2
抽出後 (抽出液に添加)	76.8

## 分析方法 < 前処理（抽出） >

塩酸処理での2mol/l塩酸の使用量

2mol/l塩酸量(ml)	回答 %
10以下	0.6
10～50以下	17.5
50～100以下	41.8
100～500以下	40.1
500を超える	0

## 分析方法 < 前処理（抽出） >

溶媒の種類

溶媒	回答%	
	液・液抽出	ソックスレー抽出
ジクロロメタン	91.6	0.6
トルエン	8.4	98.8
トルエン+イタノール（9+1）	0.0	0.6

## 分析方法 < 前処理（抽出） >

ろ過に使用したろ紙の種類

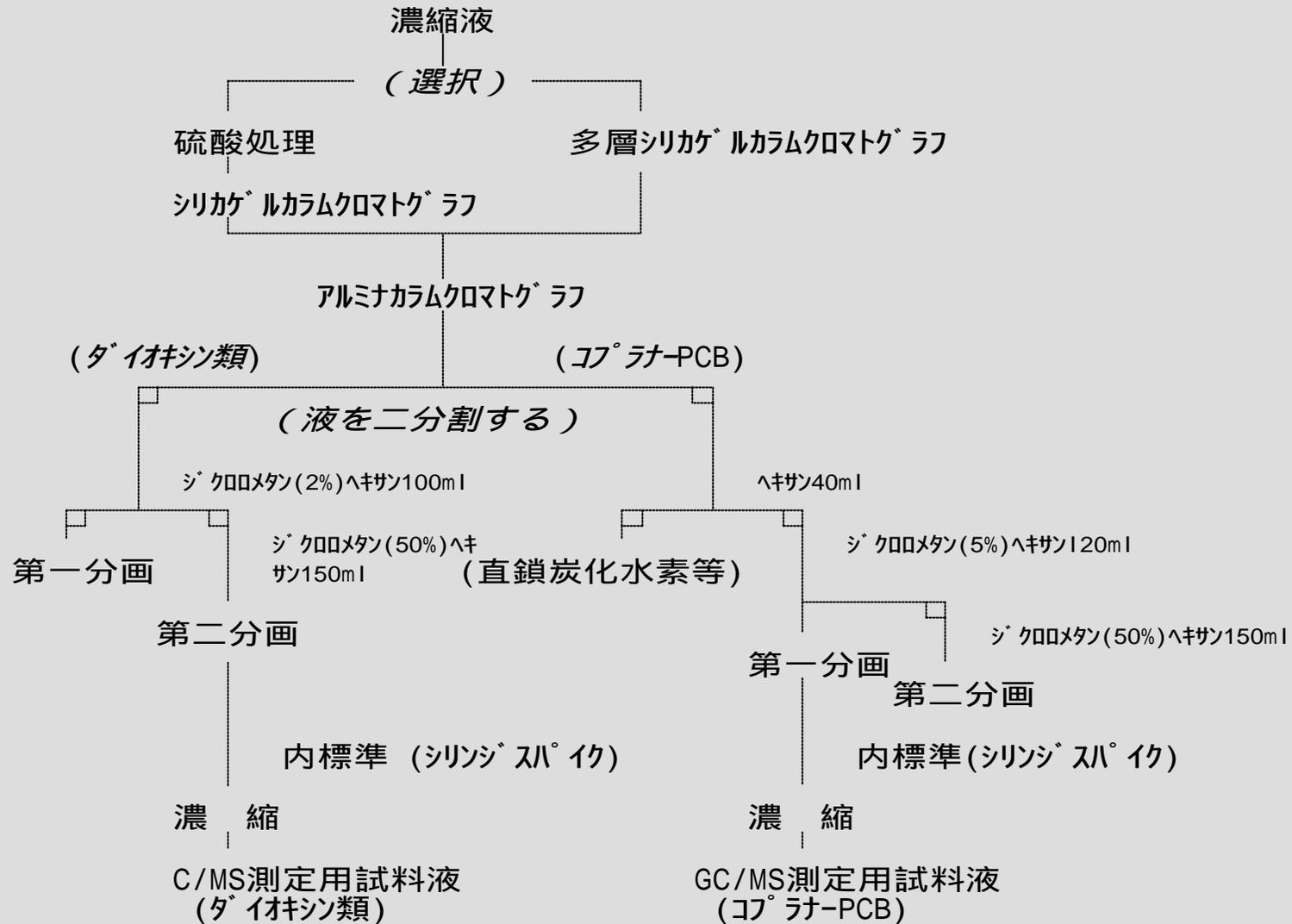
ろ紙の種類	回答%	
	塩酸処理	ソックスレー抽出
ガラス繊維	93.0	74.4
セルロース	3.8	12.5
石英	3.2	11.1
その他	0.0	2.0

## 分析方法 < 前処理（抽出） >

### 濃縮器の種類

濃縮器の種類	回答 %
KD	6.5
ロータリーエバポレーター	90.0
KD + ロータリーエバポレーター	0.6
その他	2.9

# 分析方法 < 前処理 (クリーンアップ) 例 >



## 分析方法 < 前処理（クリーンアップ） >

分析方法（クリーンアップ操作）

シカゲルコマトの処理方法： 硫酸処理、シカゲルコマト、多層シカゲルコマトの組み合わせ			回答 %
硫酸処理	シカゲルコマト	多層シカゲルコマト	
			1.3
		×	21.7
	×		19.7
	×	×	0
×			1.9
×	×		55.4

注) は該当する処理操作であり、×は該当しない操作である。

## 分析方法 < 前処理 (クリーンアップ) >

分析方法 (クリーンアップ操作)

分析方法	回答 %
シリゲルクロマト後の処理方法： 「ダイオキシン類用」と「コプラ-PCB用」の試料溶液の調製方法	
1. 「ダイオキシン類用」と「コプラ-PCB用」に2分割、アルミナクロマト	26.4
2. HPLC	7.6
3. 活性炭カラムクロマト	46.3
その他 (下記4~10)	19.7
4. アルミナカラムクロマト	5.1
5. 活性炭カラムクロマト及びアルミナカラムクロマト	8.9
6. HPLC及び活性炭カラムクロマト	0.6
7. 「ダイオキシン類用」と「コプラ-PCB用」に2分割、活性炭カラムクロマト	0.6
8. フロシールカラムクロマト	0.6
9. アルミナカラムクロマト後に活性炭カラムクロマト	1.3
10. シリゲルクロマト処理の前に試料を2分割	2.5

## 分析方法 < 前処理 (クリーンアップ) >

分析方法 (クリーンアップ操作)

その他の処理方法	回答 %
1. なし	77.7
2. 銅による処理	13.4
3. 硝酸銀シリカゲルによる処理	3.2
4. その他の処理 (活性炭、DMSO、シリカゲル等)	5.7

## 分析方法＜分析（同定及び定量）例＞

GC/MS測定用試料液

同 定  
|  
定 量

分析方法（ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作）

分析方法（ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作）	回答 %
高分解能のガスクロマトグラフ質量分析による測定	100.0
その他	0

## 分析方法 < 分析（同定及び定量） >

検量線の作成：濃度範囲

区分	検量線の範囲	回答数	平均値 (ng/ml)	最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
ダイオキシン類	下限	304	0.93	0.040	5	0.20
	上限	302	330	10	3000	200
コプラ-PCB	下限	304	0.42	0.020	5	0.40
	上限	304	210	10	1000	200

注) 下限「0」の回答は、除いている。また、極端に小さい値である1機関の回答は単位間違いと想定して、除いている。

# 回答数

回答数 (ばいじん試料)

試料 A		試料 B		試料 C		試料 D		計	
参加数	回答数	参加数	回答数	参加数	回答数	参加数	回答数	参加数	回答数
88	77	88	81	88	83	88	73	352	314

# 回答数

外れ値の回答数 (ばいじん試料)  
試料 A ~ D 全体

TEQ

ダイキソ類	コプラ-PCB	ダイキソ類 + コプラ-PCB
5	19	5

全体の回答数: 314

# 回答数

外れ値の回答数（ばいじん試料）  
 試料A～D全体  
 異性体（異性体数別）

異性体数	ダイオキシン類			コブレン-PCB			ダイオキシン類 + コブレン-PCB
	PCDD	PCDF	計	ノオルト	モノオルト	計	
1	9	20	25	20	12	19	31
2	2	4	3	8	13	13	13
3	0	1	2	3	11	4	7
4	1	0	1	6	5	9	5
5	1	2	0	-	4	2	2
6	1	1	0	-	2	6	5
7	1	2	2	-	4	4	6
8	-	0	0	-	3	2	0
9	-	1	0	-	-	3	5
10以上	-	0	4	-	-	3	7
計	15	31	37	37	54	65	81

全体の回答数:314

# 回答数

外れ値の回答数 (ばいじん試料)  
試料 A ~ D 全体  
T E Q 及び異性体を含む外れ値

T E Q 及び異性体
82 ( 57機関 )

全体の回答数: 314 ( 157機関 )

## 室間精度等（ダイオキシン類異性体）

外れ値棄却前後の平均値及び精度（ばいじん試料）

ダイオキシン類異性体

試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 C V %
ばいじん 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00153 (0.0014) 0.00136 (0.0014)	66.6 47.0
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.2 ~ 146.0 22.4 ~ 68.0
ばいじん 試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	63 60	0.00159 (0.00095) 0.000916 (0.00093)	234.7 41.9
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	29.3 ~ 132.4 22.0 ~ 57.1
ばいじん 試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	52 49	0.000938 (0.00081) 0.000783 (0.00080)	76.6 39.7
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	24.8 ~ 63.0 18.1 ~ 57.7
ばいじん 試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前後	54 52	0.000962 (0.00091) 0.000882 (0.00090)	52.5 33.4
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前後	- -	- -	28.1 ~ 64.8 17.7 ~ 50.1

## 室間精度等（ダイオキシン類異性体）

外れ値棄却前後の平均値及び精度（ばいじん試料）

ダイオキシン類異性体 試料 A

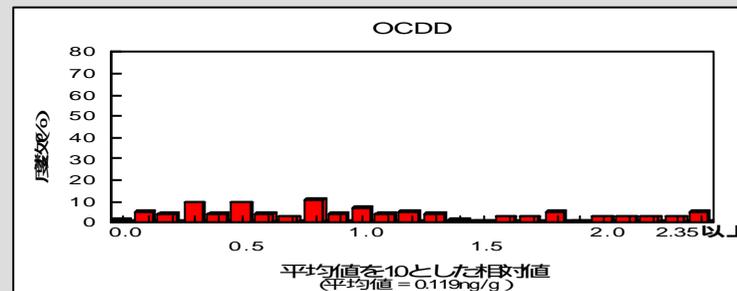
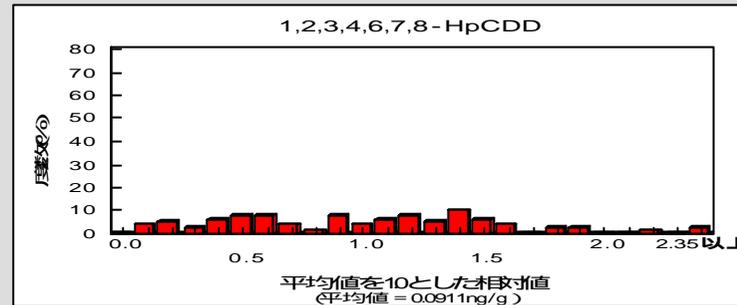
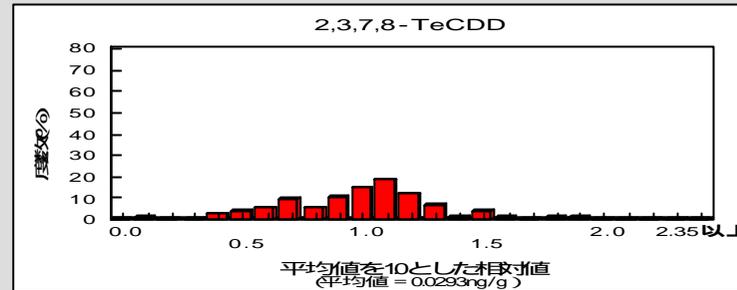
区分	分析項目	棄却 *	回答 数	平均値 (ng/g)	室間精度		最小値 (ng/g)	最大値 (ng/g)	中央値 (ng/g)
					S.D. (ng/g)	CV %			
PCDD 異性体	2,3,7,8 -TeCDD	前後	75	0.00293	0.000925	31.6	0.00028	0.055	0.0030
			75	0.00293	0.000925	31.6	0.00028	0.055	0.0030
	1,2,3,7,8 -PeCDD	前後	76	0.00583	0.00234	40.1	0.00070	0.018	0.0061
			75	0.00567	0.00188	33.1	0.00070	0.0093	0.0060
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前後	77	0.0963	0.0671	69.7	0.0076	0.49	0.093	
		76	0.0911	0.0497	54.6	0.0076	0.25	0.093	
OCDD	前後	77	0.131	0.109	83.3	0.0017	0.70	0.11	
		75	0.119	0.0811	68.0	0.0017	0.32	0.10	
PCDF 異性体	2,3,7,8 -TeCDF	前後	77	0.0267	0.00780	29.2	0.00081	0.037	0.029
			74	0.0277	0.00619	22.4	0.012	0.037	0.029
	1,2,3,7,8 -PeCDF	前後	76	0.0198	0.00711	36.0	0.0015	0.037	0.021
			76	0.0198	0.00711	36.0	0.0015	0.037	0.021
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前後	75	0.00409	0.00239	58.3	0.00056	0.015	0.0041	
		73	0.00383	0.00181	47.2	0.00056	0.0080	0.0041	
OCDF	前後	73	0.00844	0.0123	146.0	0.00070	0.099	0.0063	
		70	0.00642	0.00363	56.5	0.00070	0.015	0.0061	

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

# ヒストグラム (ダイオキシン類異性体例)

ダイオキシン類異性体例 (PCDD)

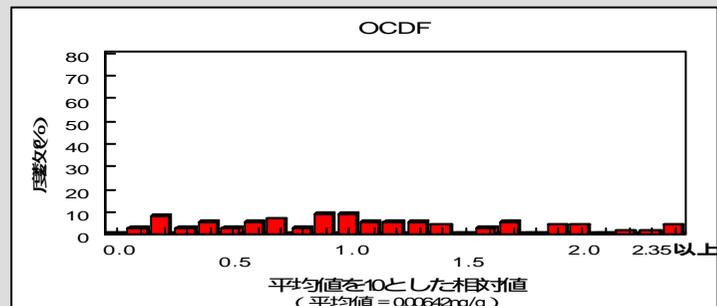
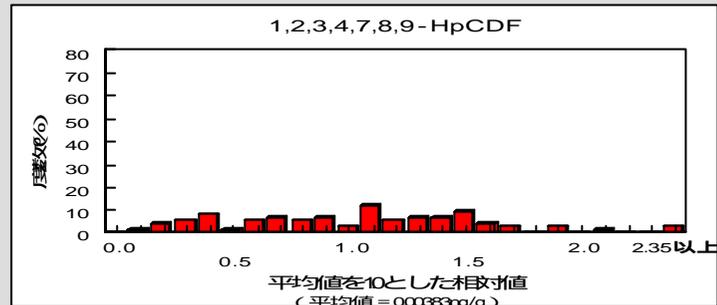
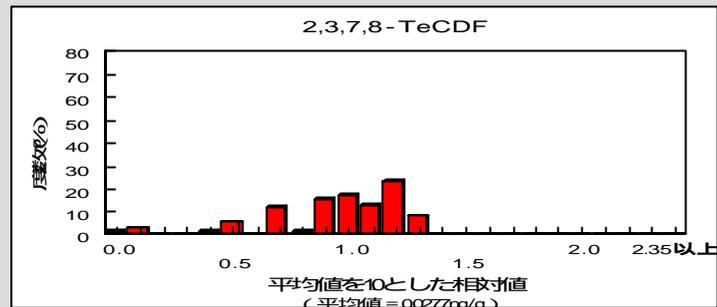
ばいじん試料A



# ヒストグラム (ダイオキシン類異性体例)

ダイオキシン類異性体例 (PCDF)

ばいじん試料A



## 室間精度（ダイキシン類同族体）

外れ値棄却前後の精度（ばいじん試料）

ダイオキシン類同族体：精度（範囲）

試料	棄却	室間精度 C V %
ばいじん 試料A	前	27.4 ~ 168.8
	後	22.6 ~ 68.0
ばいじん 試料B	前	28.9 ~ 146.2
	後	15.6 ~ 58.0
ばいじん 試料C	前	20.6 ~ 62.8
	後	20.1 ~ 57.7
ばいじん 試料D	前	20.7 ~ 61.3
	後	18.7 ~ 50.7

## 室間精度（コプラナー-PCB異性体）

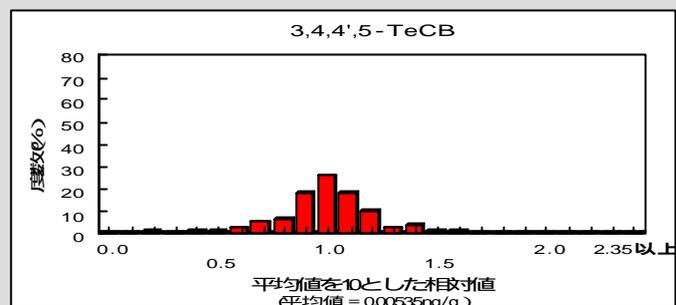
外れ値棄却前後の精度（ばいじん試料）

コプラナーPCB異性体：精度（範囲）

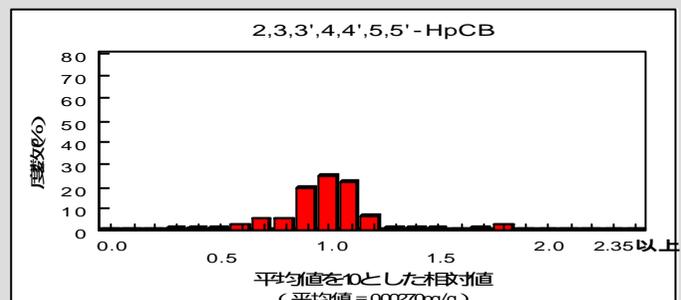
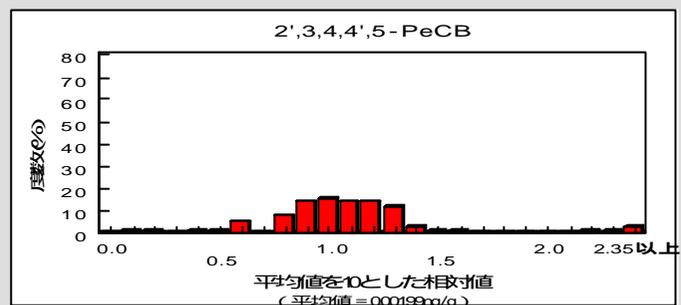
試料	棄却	室間精度 CV%
ばいじん 試料A	前	23.1 ~ 115.0
	後	19.8 ~ 32.3
ばいじん 試料B	前	47.5 ~ 679.1
	後	13.1 ~ 43.9
ばいじん 試料C	前	23.8 ~ 712.4
	後	17.5 ~ 40.2
ばいじん 試料D	前	38.1 ~ 179.8
	後	15.8 ~ 50.3

# ヒストグラム (コプラナー PCB 異性体例)

ばいじん試料 A



ノンオルト体



モノオルト体

## 室間精度等 ( T E Q )

外れ値棄却前後の平均値及び精度 ( ばいじん試料 )

試料	項目	棄却	回答数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 C V %
ばいじん 試料 A	ダイキシン類	前	77	0.0278 (0.031)	32.4
		後	77	0.0278 (0.031)	32.4
	コプラ-PCB	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
		後	74	0.000758(0.00079)	19.6
	ダイキシン類 + コプラ-PCB	前	77	0.0288(0.031)	32.3
		後	77	0.0288(0.031)	32.3
ばいじん 試料 B	ダイキシン類	前	81	0.0207 (0.021)	31.9
		後	79	0.0200 (0.021)	24.1
	コプラ-PCB	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
		後	75	0.000486(0.00048)	12.9
	ダイキシン類 + コプラ-PCB	前	81	0.0214(0.022)	32.2
		後	79	0.0206(0.021)	23.8

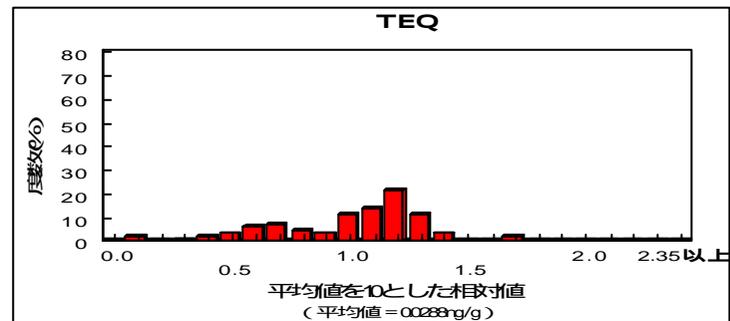
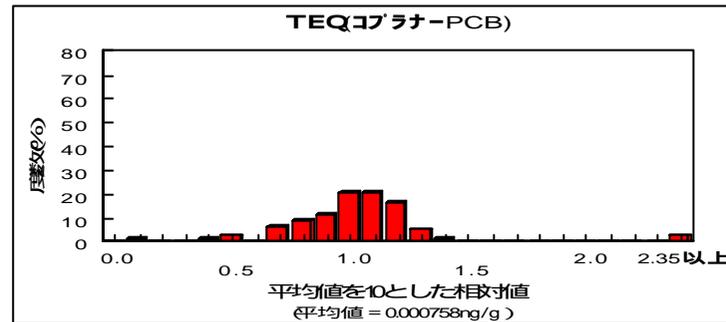
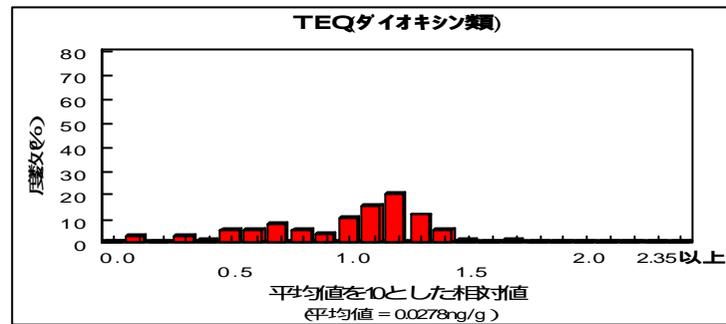
## 室間精度等 ( T E Q )

外れ値棄却前後の平均値及び精度 ( ばいじん試料 )

試料	項目	棄却	回答数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 C V %
ばいじん 試料 C	ダイキシン類	前	83	0.0144 (0.015)	28.5
		後	83	0.0144 (0.015)	28.5
	コプラ-PCB	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
		後	80	0.000347(0.00034)	20.3
	ダイキシン類 + コプラ-PCB	前	83	0.0147(0.015)	28.0
		後	83	0.0147(0.015)	28.0
ばいじん 試料 D	ダイキシン類	前	73	0.0137 (0.013)	33.4
		後	70	0.0129 (0.013)	20.2
	コプラ-PCB	前	73	0.000348(0.00028)	118.7
		後	66	0.000284(0.00028)	18.0
	ダイキシン類 + コプラ-PCB	前	73	0.0140(0.013)	33.3
		後	70	0.0133(0.013)	20.2

# ヒストグラム (TEQ例)

ばいじん試料A



## 外れ値の原因

アンケート等（大きくは7つに区分）

### A：分析方法が不適切

「2つのピークの重なり」、「妨害物質のピークが重なっている」、「ピーク分離が悪く、他のピークと合わせて同定」など、適切なピーク分離が得られないため適正に解析できず、外れ値となったと判断する。その原因はクリーンアップ方法やGC/MS測定に問題があり、分析方法の改善が必要であると考察している。

### B：不適切な操作が原因

「オートサンプラーの設定ミス」、「SP-2331が消耗しているためDB-5MSを使用」など、通常の分析操作を正確に行うことができず、外れ値が発生したことを確認している。

### C：抽出操作の違い

「ソックスレーを改良している」、「ASEを用いている」など、平均値がソックスレー抽出で求められていることを前提にして、抽出効率の違いによるものと考えている。

### D：低濃度試料で試料量が不足

試料中のダイオキシン濃度が低く、分析に必要な試料量が足りなかったため、分析精度に影響を与えたと判断している。

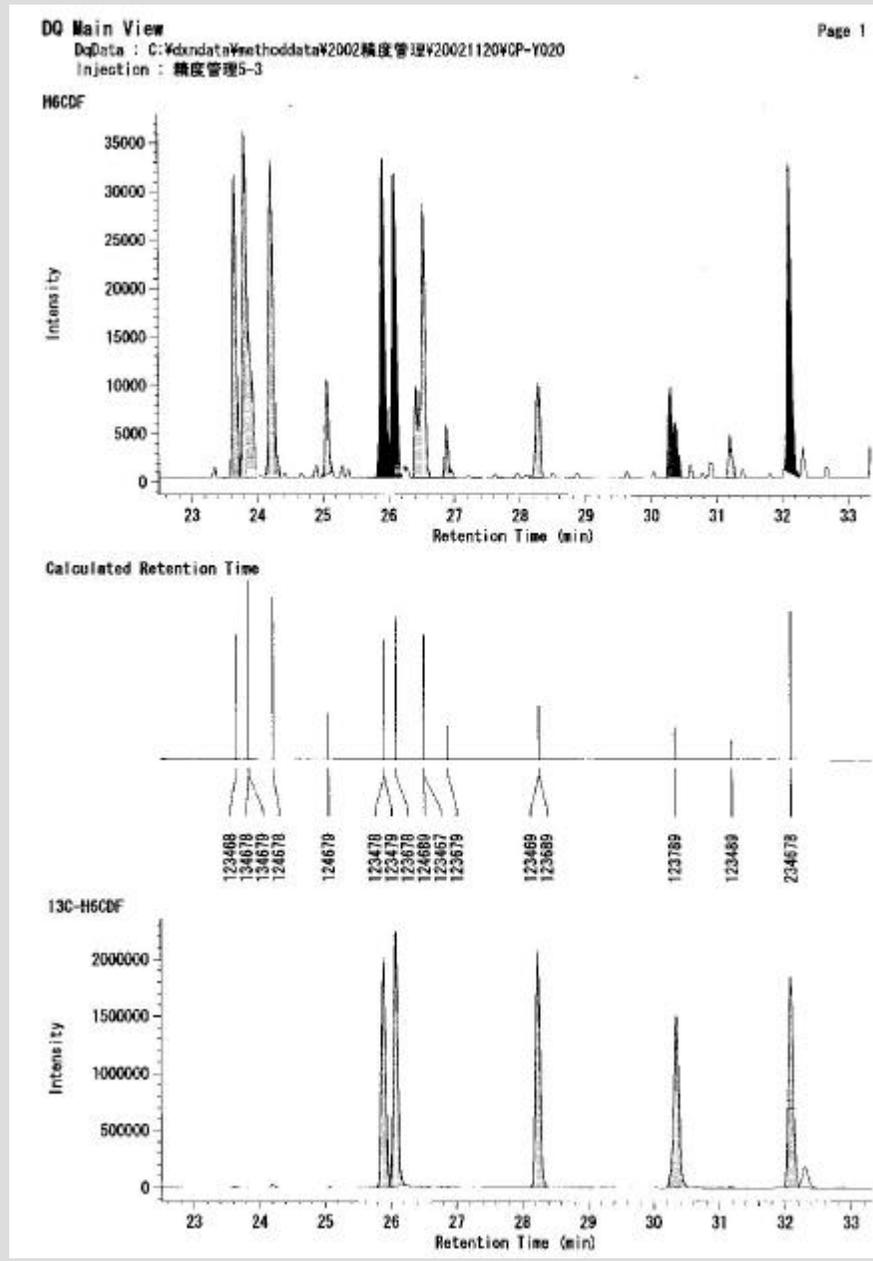
### E：低濃度試料のために汚染が影響

低濃度試料のために操作ブランクの影響を受けたと考察。主な対応としては器具及び機器の洗浄強化であるが、低濃度実験施設の必要性を考慮している回答もある。

### F：転記ミス等

転記ミス、入力ミス及び計算間違い等である。一桁大きい、すなわち10倍高い分析値を報告しているケースもあり、重大な問題に発展する可能性もあるが、このようなミスは5年前の初年度調査から、なくなることはない。

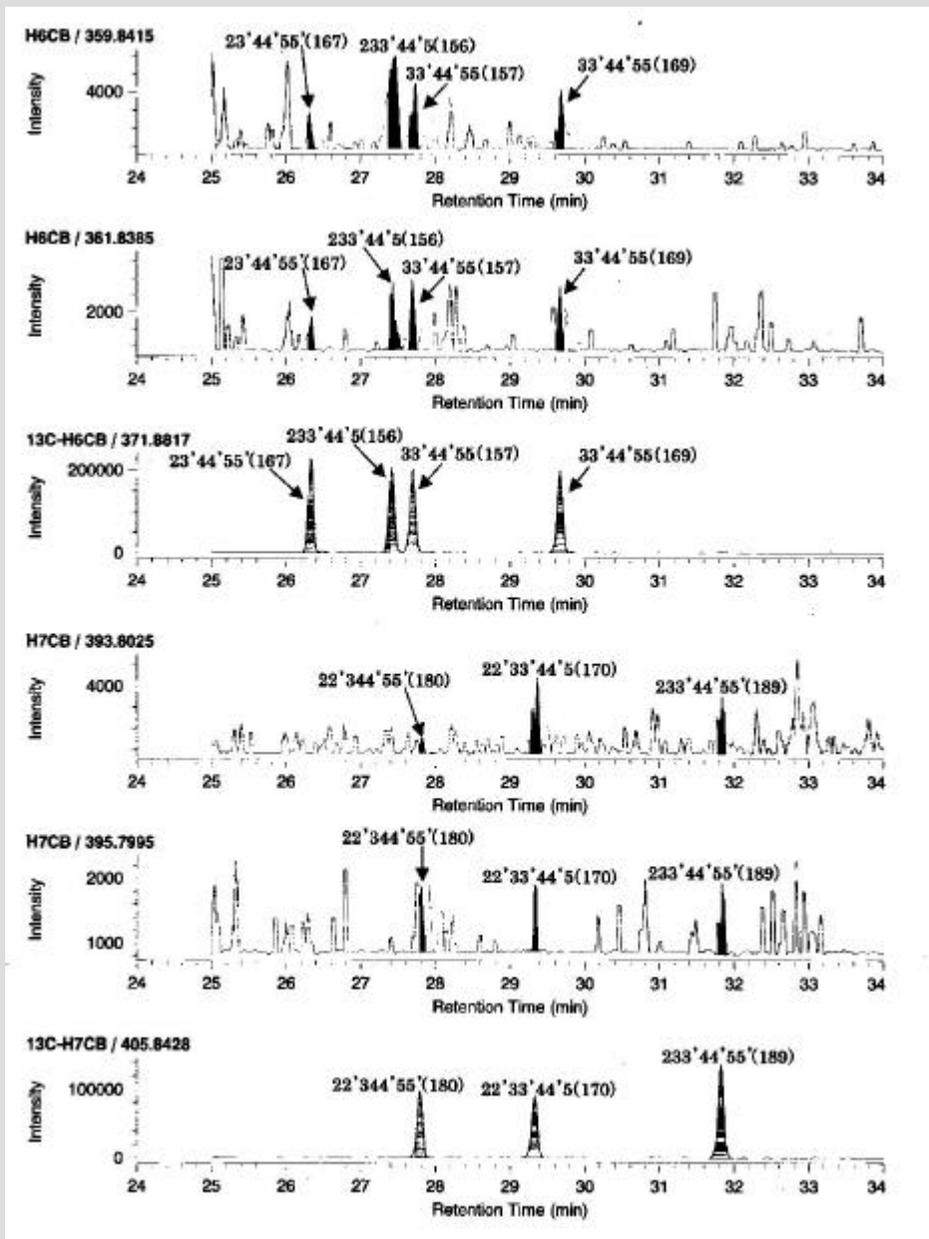
### G：PCB原因不明



(原因 Aに相当)

1,2,3,7,8,9-H x C D F  
とH p C D Fとの重なり

1,2,3,7,8,9-H x C D F  
外れ値 (大きな値)



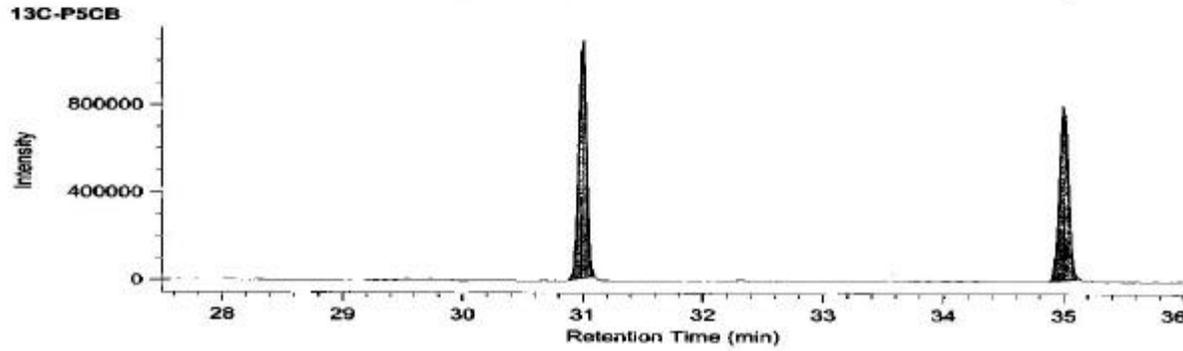
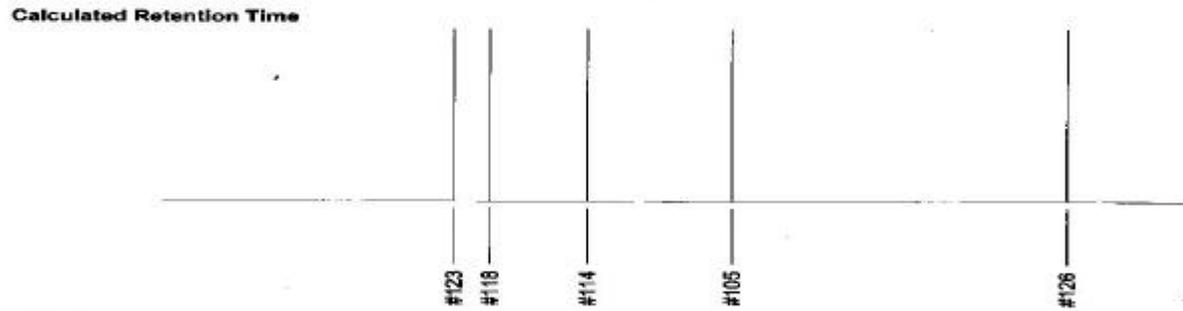
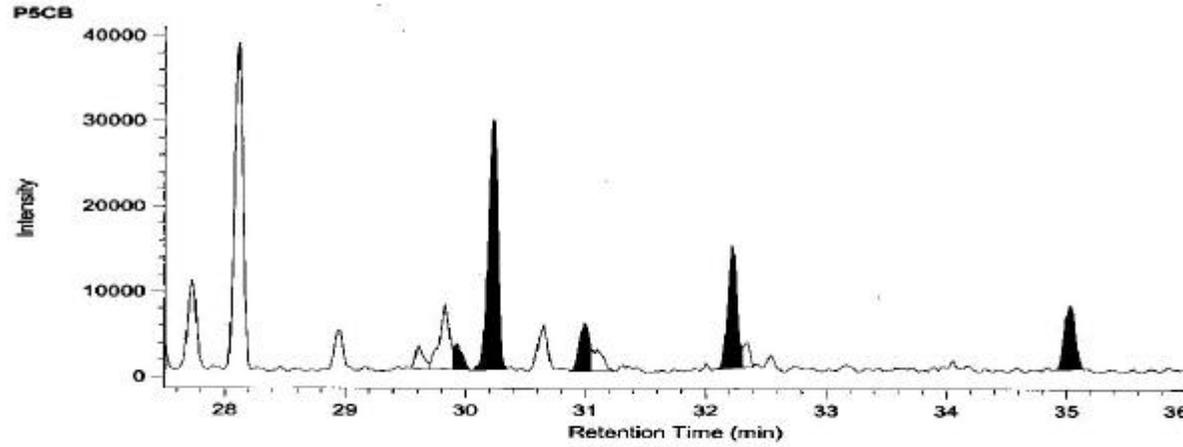
(原因 A に相当)

Co-PCB の妨害ピーク  
(HxCB、HpCB)

ただし、外れ値とはなっていない

DQ Main View

DqData : C:\DioK\_V2.02\Dioxin\MethodData\CO-PCB\TD-658001  
Injection : TEST2002-4-1



(原因 Aに相当)

Co-PCBの妨害ピーク  
(PeCB)

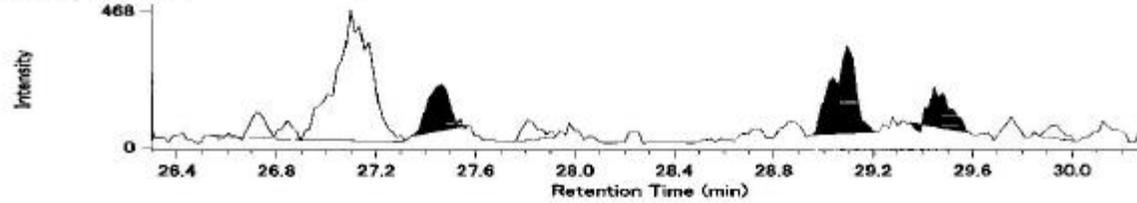
2,3,4,4',5-PeCBが外れ値  
(大きな値)

Compound View

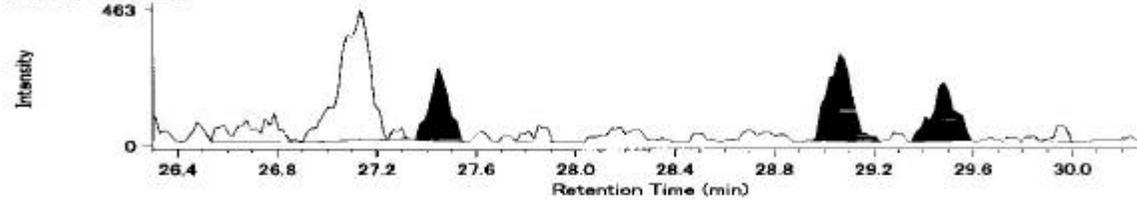
Page 1

DqData : f:\KDioxin\XH14上\MethodData\HT8-1Fr\HT-021003-1Fr\HT-021007-106  
Injection : 共通試料4 MMC-1

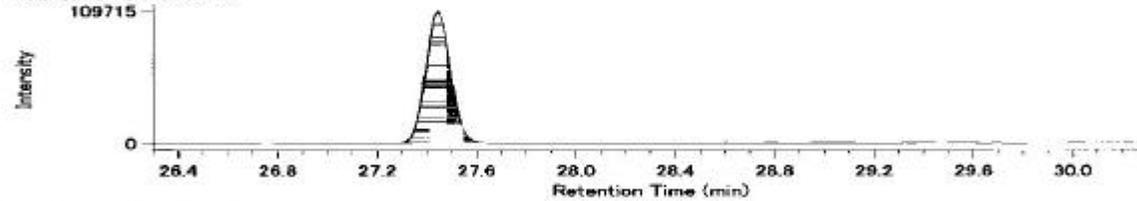
H6CB / 359.8415



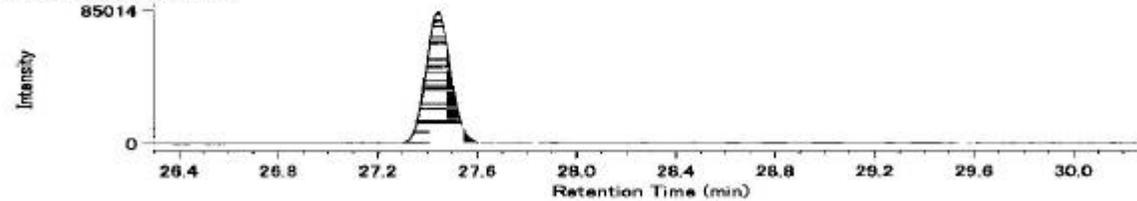
H6CB / 361.8385



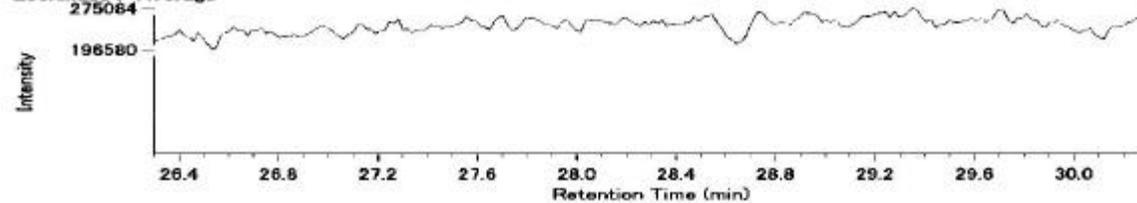
13C-H6CB / 371.8817



13C-H6CB / 373.8788



LockMass / Average



(原因 Aに相当)

Co-PCBのピーク形状悪い  
(HxCB)

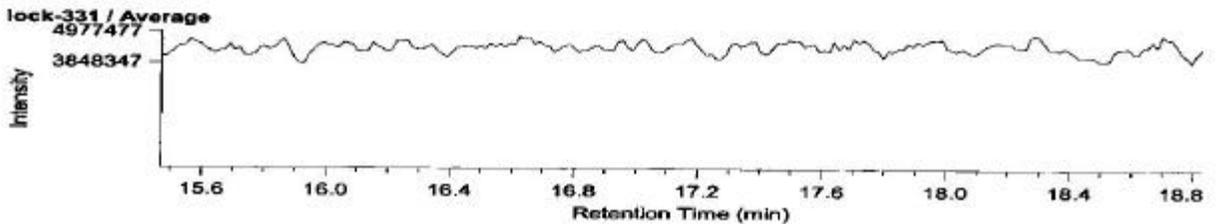
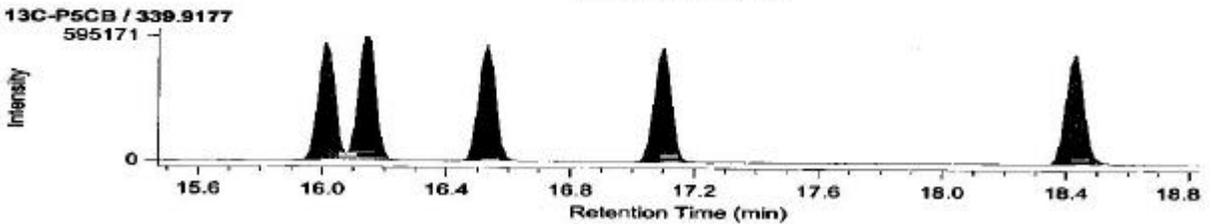
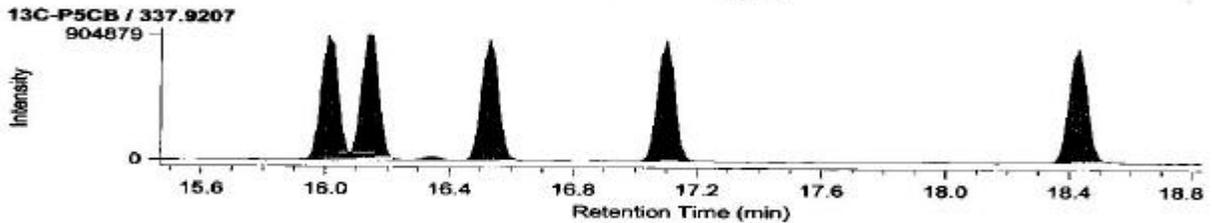
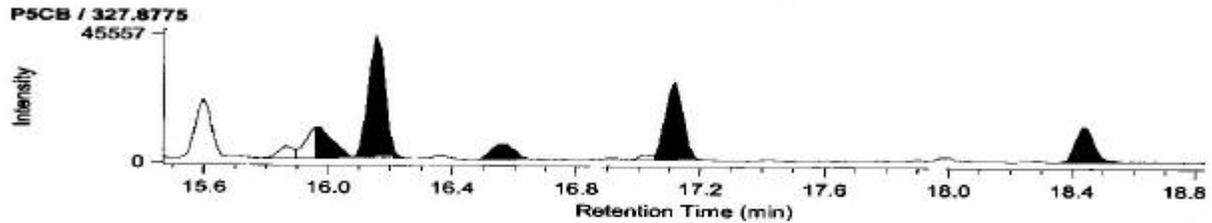
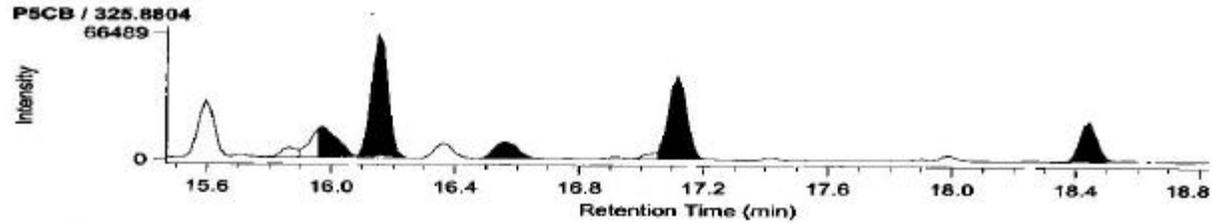
1 2 異性体のうち 4 異性体が外  
れ値 (大きな値)

5 異性体が検出下限未満

Compound View

DqData : C:\DXN-2002\2002-11\2002-11-PCB-002\2002-11-PCB-002  
Injection : sample 4 -1

Page 1



(原因 Aに相当)

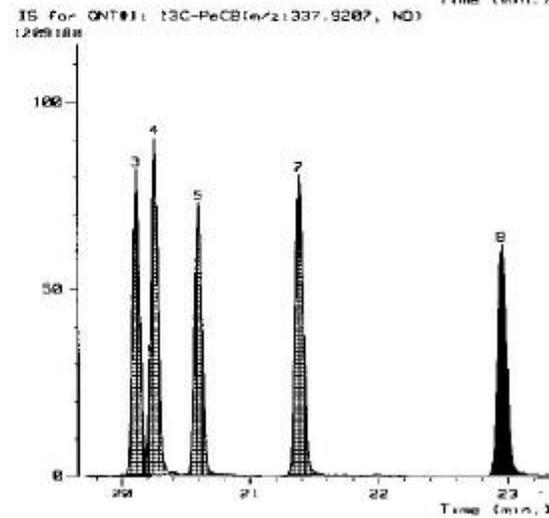
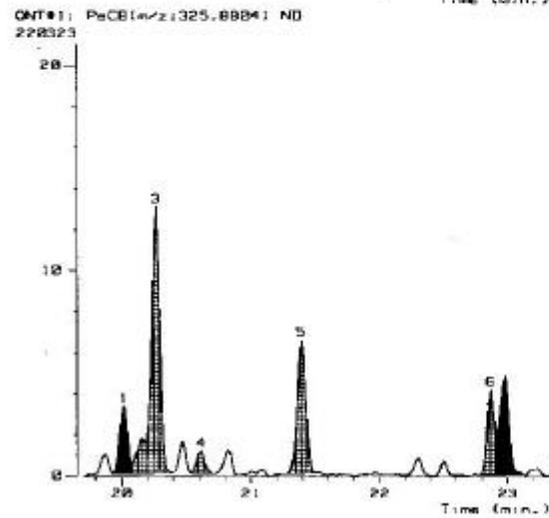
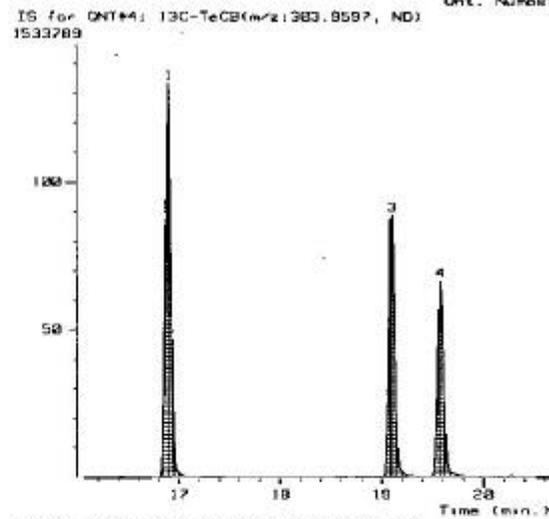
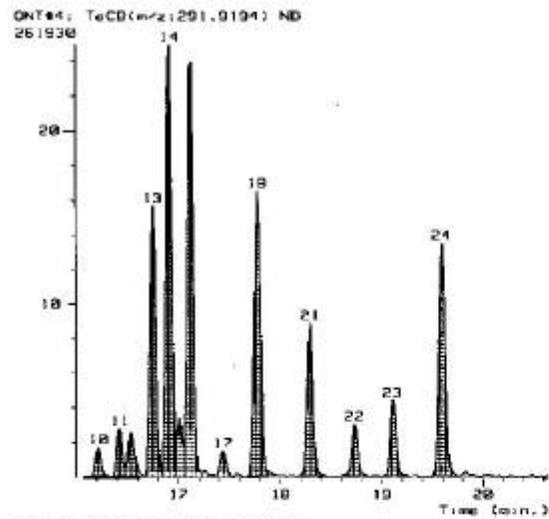
Co-PCBのピーク分離悪い  
(PeCB)

4異性体のうち

2',3,4,4',5-PeCB

2,3,4,4',5-PeCB

が外れ値(大きな値)



(原因 A 又は B に相当)

Co-PCB  
アサインミス  
(PeCB)

図: ばいじん試料-1におけるTeCB及びPeCBのSIMクロマトグラム

上段 \*#81(19.12min) \*#77(19.59min)

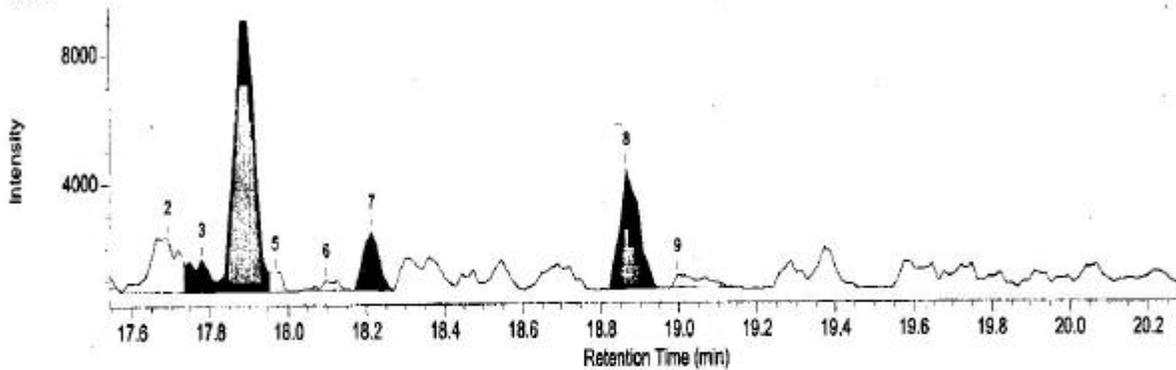
下段 \*#126(22.99min) \*#123(20.13min) \*#118(20.28min) \*#105(21.41min) \*#114(20.62min)

DQ Main View

DqData : C:\Tenizaki\MethodData\H14,\*xSC-1q4\q4  
Injection : QC2PCB

Page

P5CB



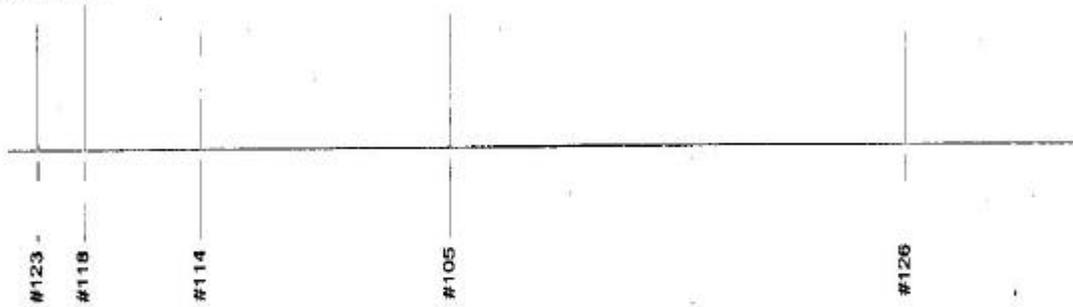
(原因 A又は Bに相当)

Co-PCB

アサインミス

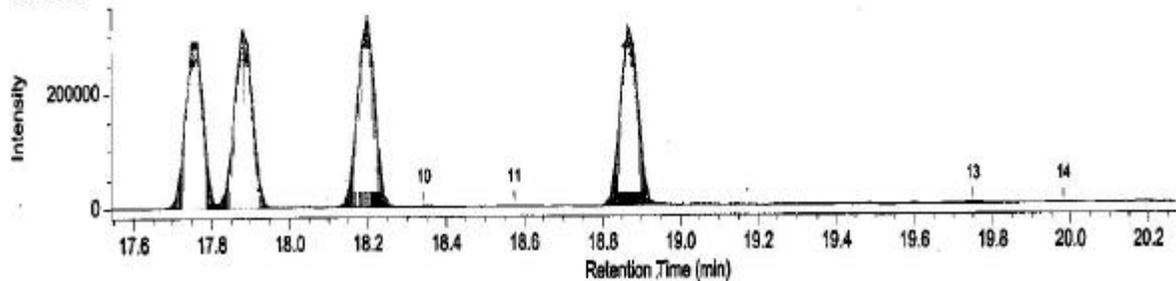
(PeCB、HxCB)

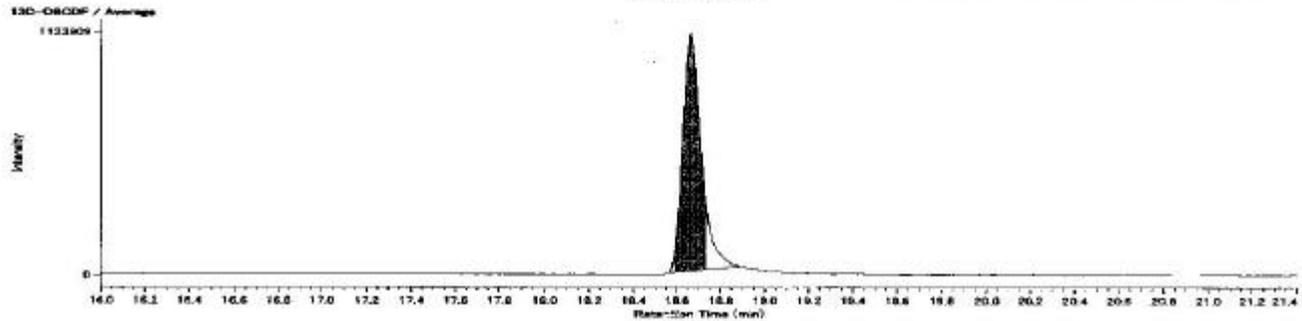
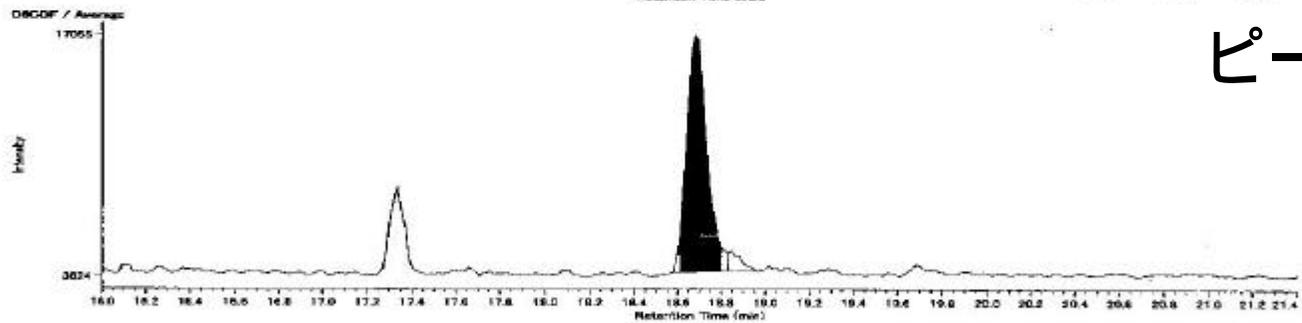
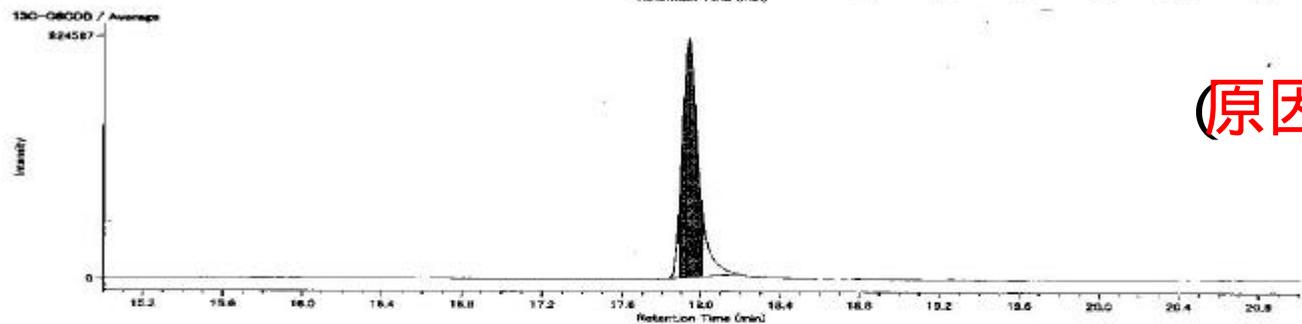
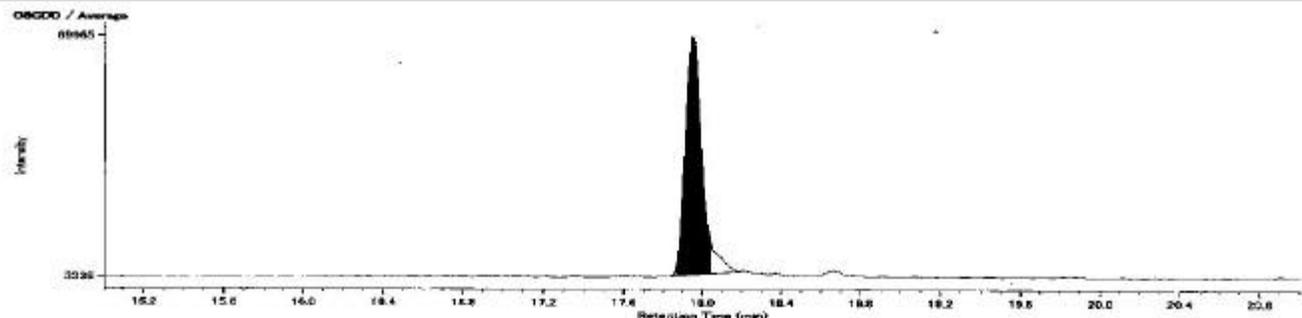
Calculated Retention Time



3,3',4,4',5-PeCB、  
3,3',4,4',5,5'-HxCB  
が大きな値

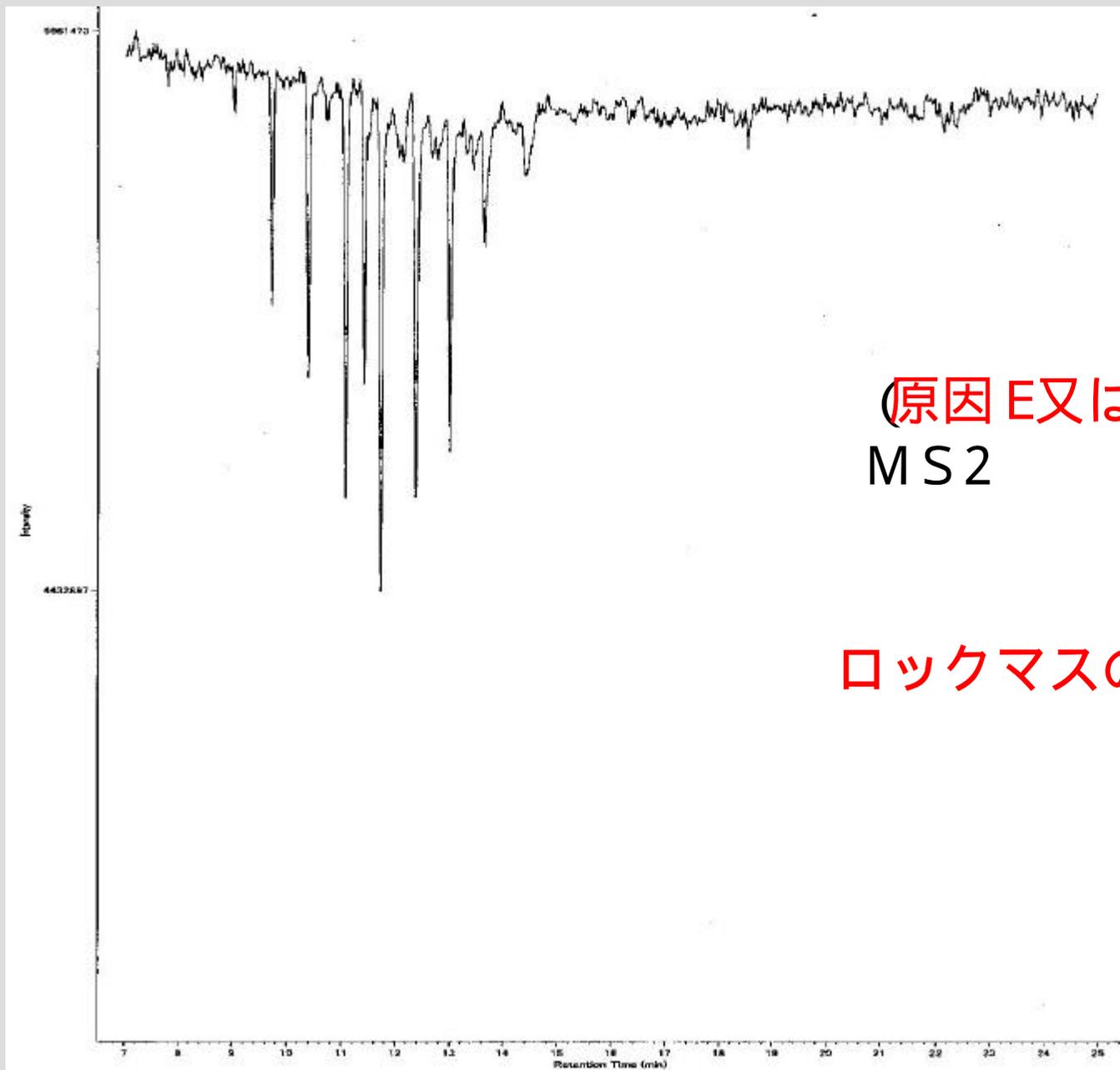
13C-P5CB





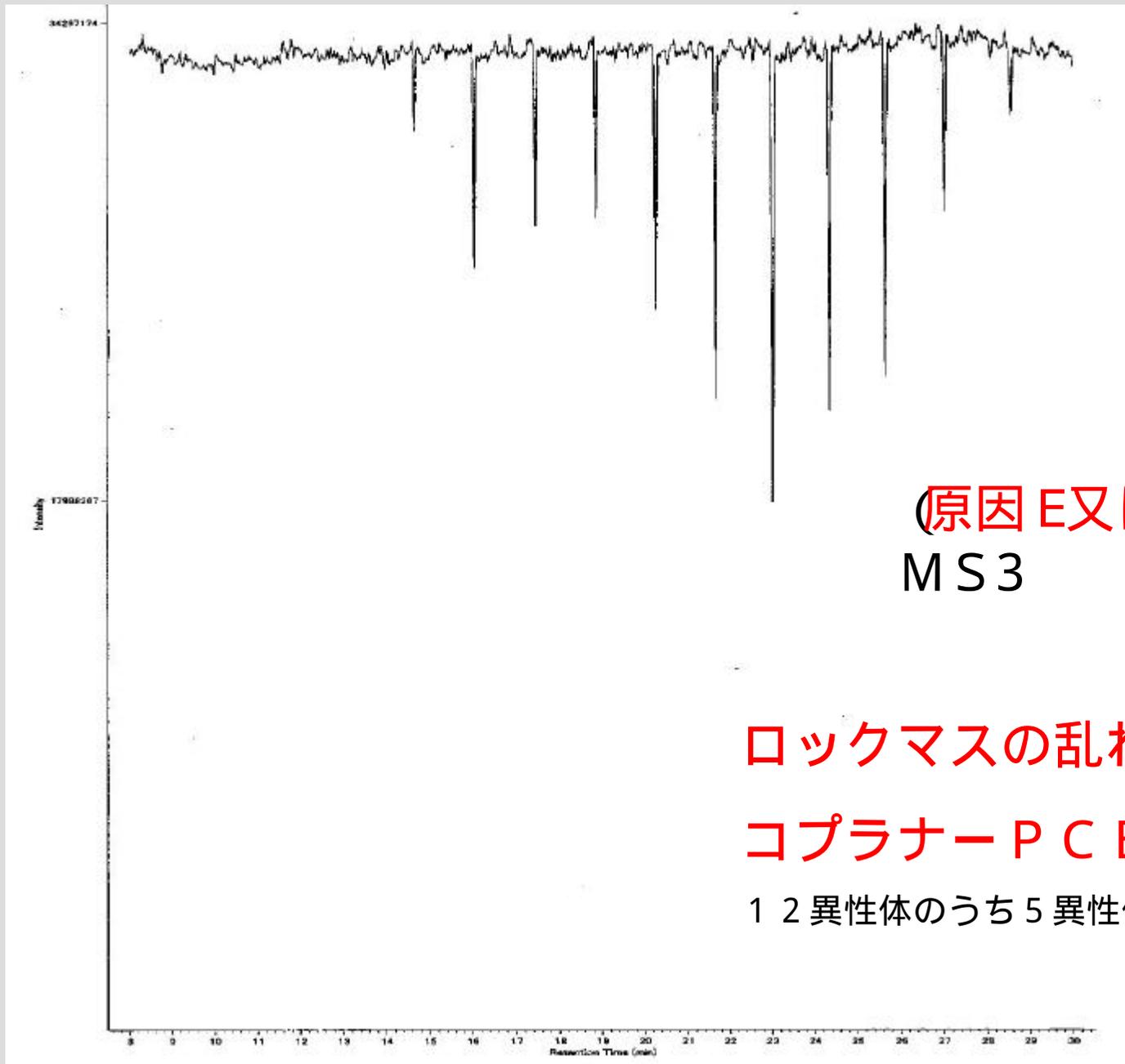
(原因A又はBに相当)

ピーク面積の取り方



(原因 E又は Gに相当)  
MS2

ロックマスの乱れ



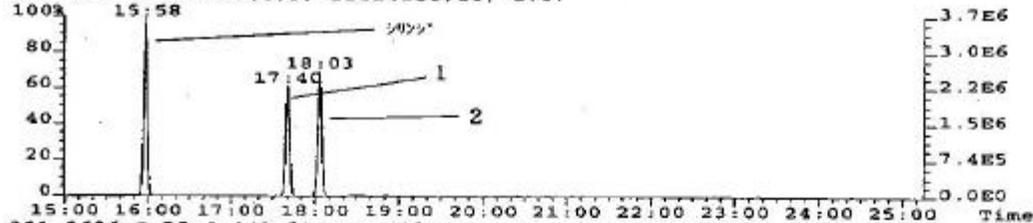
(原因 E又は Gに相当)  
MS3

ロックマスの乱れ

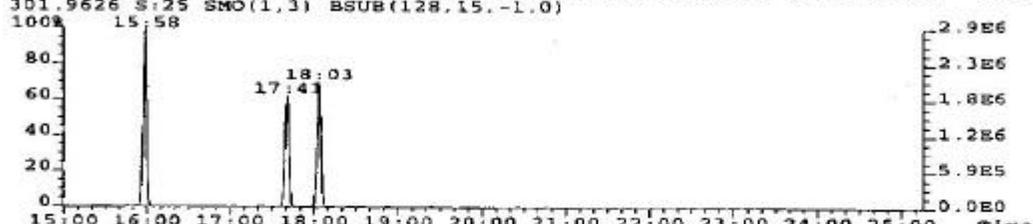
コプラナー PCB

1 2 異性体のうち 5 異性体が外れ値 (大きな値)

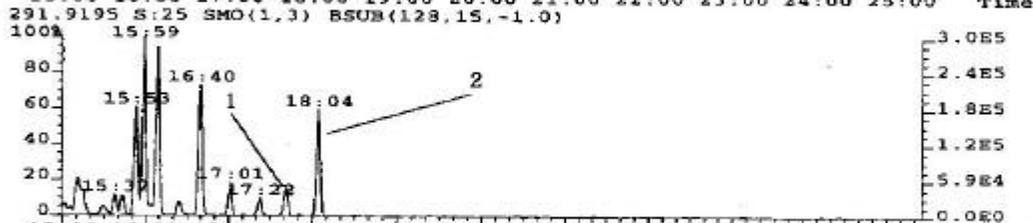
File:D3-021017-1 #1-1724 Acq:17-OCT-2002 23:40:16 GC EI+ Voltage SIR Aut+  
 Sample#25 Text:0380-2 (H14) Exp:CO-P  
 303.9597 S:25 SMO(1,3) BSUB(128,15,-1.0)



IS M+2  
 シロツク → #70 (13C)  
 1 → #81 (13C)  
 2 → #77 (13C)



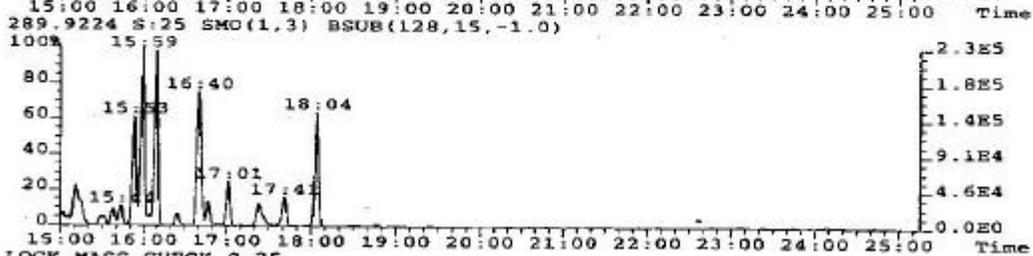
IS M



試料#2

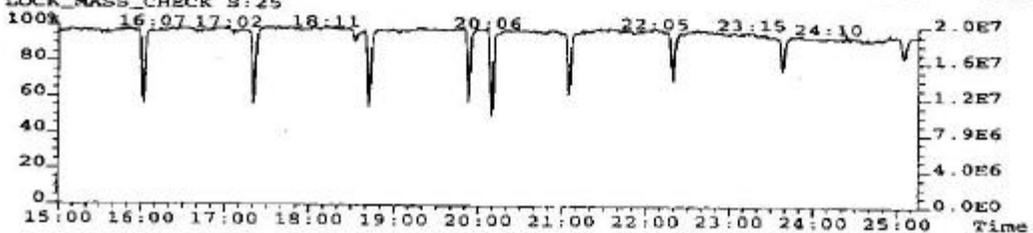
1 → #81  
 2 → #77

(原因 E に相当)



試料#

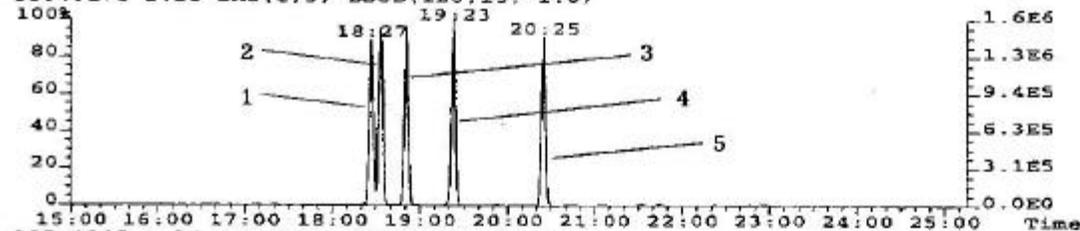
ロックマスの乱れ



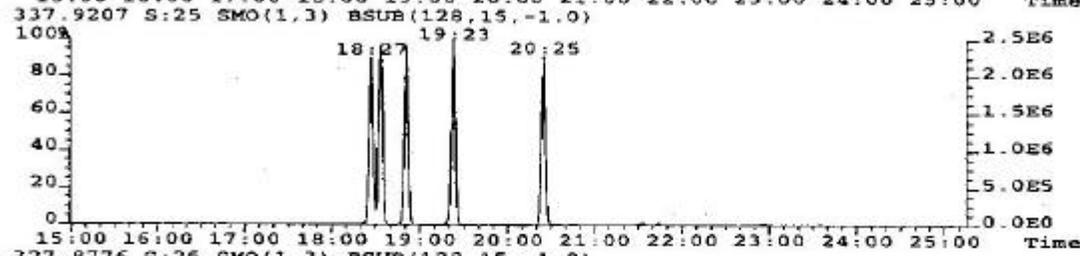
バック#1

Co-PCB  
 (TeCB)

File: D3-021017-1 #1-1724 Acq: 17-OCT-2002 23:40:16 GC EI+ Voltage SIR Aut  
Sample#25 Text: 0380-2 (H14) Exp: CO-P  
339.9178 S: 25 SMO(1.3) BSUB(128,15,-1.0)

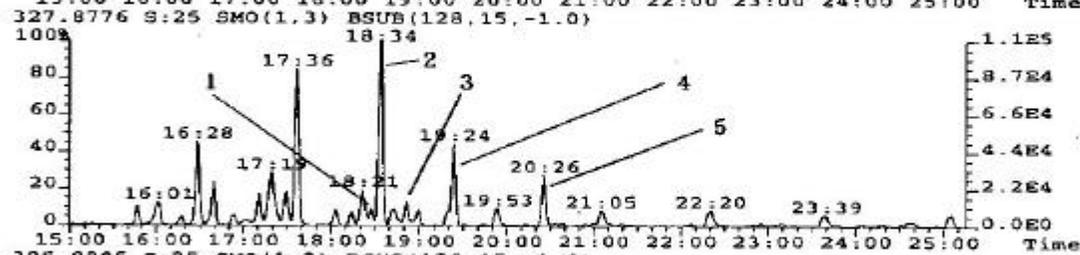


IS M+2  
1→#123(12C)  
2→#118(12C)  
3→#114(12C)  
4→#105(12C)  
5→#126(12C)

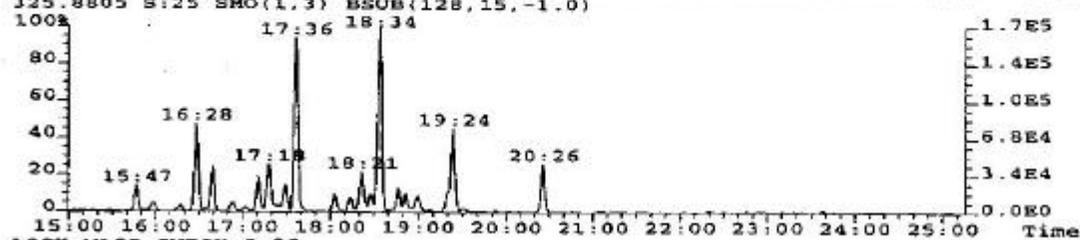


IS M

(原因 E に相当)

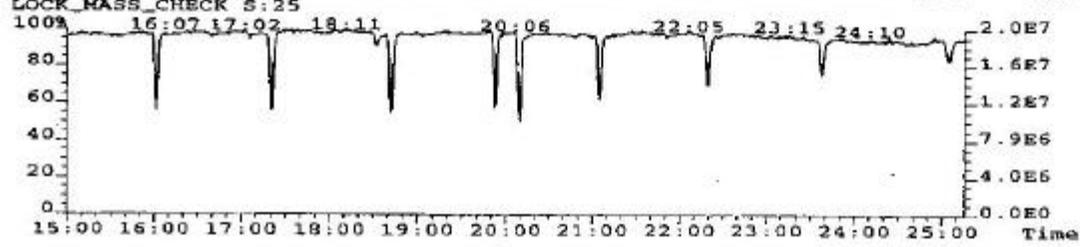


試料#2  
1→#123  
2→#118  
3→#114  
4→#105  
5→#126



試料#1

ロックマスの乱れ  
Co-PCB  
(PeCB)



ロックマス

## 外れ値の原因

### 外れ値の原因と対応・改善例（現地調査：例1）

外れ値の内容等	原因等	対応・改善例
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 3,3'4,4',5-PeCBが大きな値であったが、他の項目は外れ値となっていない</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ピークの分離が十分でない（一般のPCBと重なる）</li> </ul> <p>（原因Aに相当）</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ クリーンアップ アルミは不安定であり、必要に応じて活性炭カラムを行う（アルミのみでは、十分でないこともある） GC/MSの条件の最適化</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ダイキシン類、コプラ-PCBともほとんどの異性体が大きな値の外れ値</li> <li>・ 空試験値は、ほとんどの異性体で検出（通常は、ほとんどが検出下限値未満である）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ロックマスの変動が大きい 硫酸処理の不十分：分解しなかった油脂類 前処理時の汚染（シリコンゴムやプラスチックからのフタル酸エステル類等の汚染） 特に、溶媒類の採取等に用いるシリコンゴム等（特に着色のもの）からの汚染が大きいと想定</li> </ul> <p>（原因E、Gに相当）</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 汚染を少なくする シリコンゴム等なるべくテフロンに変更 シリコンゴムやプラスチックに溶媒が付着しないように注意 特に、着色したシリコンゴム等は使用しない ガス器具等は空焼き</li> </ul> <p>（新たに入手した試料の分析結果は、適正な値となる）</p>

## 外れ値の原因

### 外れ値の原因と対応・改善例（現地調査：例2）

外れ値の内容等	原因等	対応・改善例
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 2,3,7,8-TeCDFが小さな値である</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 1/10と転記した間違い （原因 F に相当）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 結果の確認</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ コプラ-PCB異性体は大きな値が多く、外れ値となっている</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ロックスの変動が大きい 例 1 と同様 他に、セルロース製のろ紙を使用しており、汚染の可能性 がある （例 1 の原因 E、G と同じ）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 汚染を少なくする 例 1 と同様 可能な限り低濃度と高濃度の部屋に分けて処理する</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 試料の全量をふるいにかけた後にはかり取り抽出液の1/4をクリーンアップ</li> <li>・ ピーク面積の取り方が不適：ピークの立ち上がりからとしていない</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 精度管理に関する文書化がされておらず、試料測定計画等も作成していない  （原因 B に類似）</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 分析の失敗したときの対応：試料の全量を使用しない</li> <li>・ 今回の試料は、細かくして均一：ふるいの操作は不要</li> <li>・ ピーク面積は、ピークの立ち上がりからとする</li> <li>・ 以上のことを含め、精度管理に関する文書化</li> </ul>

# 要因別の解析

外れ値等を棄却後の T E Q に関する解析

- ・ 分析機関区分
- ・ 分析機関の国際的な認証の取得
- ・ 分析者の経験度
- ・ 室内測定精度
- ・ **分析方法**
  - クリーンアップ操作
  - 硫酸処理、シリカゲルクロマトグラフィー、多層シリカゲルクロマトグラフィーの組み合わせ方法
  - 「ダイオキシン類用」と「コプラナー P C B 用」の試料液を調製方法（分画方法）
  - その他の処理：銅による処理、硝酸銀シリカゲルによる処理等
- ・ **スパイク**
  - クリーンアップスパイクの添加位置と回収率
- ・ 試料のはかり取り量（分取量）
- ・ ガスクロマトグラフの分離カラム数
- ・ ガスクロマトグラフ質量分析計の分解能及びイオン化電圧

# 分析方法に関する解析

## 結果の概要

液を2分割後アルミナクロマトグラフィーによって「ダイオキシン類用」と「コプラナーPCB用」の試料液を調製している方法は、活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行って調製等に比べて外れ値を含む回答が多い傾向

銅による硫黄処理を行っている場合、室間精度が良い傾向

# スパイクに関する解析

## 結果の概要

クリーンアップスパイクの添加箇所の多くは抽出後（抽出液に添加）、抽出前（試料に添加）は少ない。

室間精度に関しては、ダイオキシン類の場合「抽出前に添加」した方が良い傾向

クリーンアップスパイクの回収率は、添加箇所に関わらず多くは70～100%であり、70%未満は少ない。

コプラナーPCBの場合、回収率70%未満の回答数は少ないが、外れ値を含む回答数の割合が多い傾向

## 高度解析

### 高度解析の結果概要 ( T e C D D )

解析	ばらつきの要因	偏りの要因
1) 極端な分析結果 ( 異常値等 ) の原因解析	(ばらつきが大) ・「シリカゲルクロマトを行う」	(分析結果が大) ・「シリカゲルクロマトを行う」 & 「活性炭カラムクロマトを行う」
2) システムティックな誤差要因解析		(分析結果が大) ・「クリーンアップステップの回収率が67.4%以下」 (分析結果が小) ・「クリーンアップステップの回収率が100%以上」
3) ばらつきの発生原因解析	(ばらつきが大) ・「シリカゲルクロマトを行う」 ・「シリカゲルクロマトを行う」 & 「硫酸処理を行う」 ・「多層シリカゲルクロマトを行わない」 ・「GC/MS試料液量が50 $\mu$ l以上」 & 「RRFcsが1.1以上」	

# 高度解析

## 高度解析の結果概要（OCDD）

解析	ばらつきの要因	偏りの要因
1) 極端な分析結果（異常値等）の原因解析		(分析結果が大) ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」
2) システマティックな誤差要因解析		(分析結果が大) ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」 ・「クリーンアップスパイクの添加箇所が抽出前」 & 「シリカゲルクロマトを行わない」
3) ばらつきの発生原因解析	(ばらつきが大) ・「硫酸処理を行う」 ・「シリカゲルクロマトを行わない」 & 「RRFcsが1.0未満」 ・「その他の処理を行わない」 & 「転溶溶媒がデカン」	

## 過去の結果との比較

T E Qに関する外れ値等を棄却後の平均値及び精度

年度	試料	項目	回答数	平均値(中央値) ng/g	室間精度 C V %
10	ばいじん試料	ダイオキシン類	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料(海域)	ダイオキシン類	54	0.0946 (0.095)	19.2
11	土壌試料	ダイオキシン類	93	0.0785 (0.081)	21.1
		コプラナ-PCB	74	0.00125 (0.0013)	27.3
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	76	0.0792 (0.082)	21.2
12	底質試料(湖沼)	ダイオキシン類	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		コプラナ-PCB	116	0.000474(0.00047)	18.8
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	118	0.00887 (0.0088)	14.9
13	ばいじん試料	ダイオキシン類	148	74.1 (74)	9.0
		コプラナ-PCB	151	0.467 (0.44)	12.9
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	148	74.5 (75)	9.0
14	ばいじん試料 A	ダイオキシン類	77	0.0278 (0.031)	32.4
		コプラナ-PCB	74	0.000758(0.00079)	19.6
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	77	0.0288 (0.031)	32.3
	ばいじん試料 B	ダイオキシン類	79	0.0200 (0.021)	24.1
		コプラナ-PCB	75	0.000486(0.00048)	12.9
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	79	0.0206 (0.021)	23.8
	ばいじん試料 C	ダイオキシン類	83	0.0144 (0.015)	28.5
		コプラナ-PCB	80	0.000347(0.00034)	20.3
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	83	0.0147 (0.015)	28.0
	ばいじん試料 D	ダイオキシン類	70	0.0129 (0.013)	20.2
		コプラナ-PCB	66	0.000284(0.00028)	18.0
		ダイオキシン類 + コプラナ-PCB	70	0.0133 (0.013)	20.2