

平成16年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

土壌試料

(ダイオキシン類及びコプラナー PCBの分析)

平成17年 7月 5日	広島
平成17年 7月 12日	福岡
平成17年 7月 21日	仙台
平成17年 7月 26日	大阪
平成17年 8月 1日	東京

土壌試料

• 高等精度管理調査

• 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)

PCDD7項目

PCDF10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 (土壌試料)

土壌 (関東ローム土)

乾燥→100メッシュのふるいを通過した部分

→混合・均質化→100mlのガラス瓶に分注

分析方法 推奨方法)

- ・「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁、水底の底質汚染を含む。」及び「土壌汚染に係る環境基準について」
平成10年環境庁告示第68号)

詳細は、

「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」
平成12年環境庁水質保全局土壌農薬課)

・操作

前処理 溶媒抽出及びクリーンアップ)ーガスクロマトグラフ質量分析法

分析方法 推奨方法)

追跡調査の内容

試料の量り取り量 : 10g程度を推奨

抽出方法 :

公定法による抽出は必ず行う

「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」に規定するソックスレー抽出
(16時間以上のトルエンソックスレー抽出)

可能であれば、他の抽出方法 (ASE等)を行う

公定法と他の抽出法は、別々の報告書に記入する

分析方法 推奨方法)

＜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

<分析操作に関わった人>

(公定法による抽出)

操作			回答数		備考 (関わった人数／関わり方)	
抽出	クリーンアップ°	GC/MS				
A	A	A	53		1人	すべての操作が同じ人
A	A	B	76	78	2人	ふたつの操作が同じ人
A	B	A	1			
A	B	B	1			
A	A	A B	1	2		同じ操作が複数人
A B	A B	A B	1			
A	B	C	44		3人	すべての操作が異なる人
A B	A B	C D	1		4人	同じ操作が複数人
計			178			

分析方法

＜前処理 抽出)例＞

試料の分取 適量

↓ ←トルエン

ソックレー抽出 16時間

↓

粗抽出液

↓

分 取

↓ ←内標準 (グリーンアップ[®]スパイク)

濃縮液 約500 μ l

分析方法

＜抽出方法と溶媒の種類＞

抽出溶媒	回答数					
	ソックスレー	ASE	自動抽出	迅速ソックスレー	還流抽出	計
トルエン	178	6	3	2	1	190
ジクロロメタン	0	0	0	0	0	0
その他 アセトン	0	1	0	0	0	1
計	178	7	3	2	1	191

(注) ソックスレー : 公定法による抽出

(16時間以上のトルエンによるソックスレー抽出)

ASE : ASE-200、ASE-300

自動抽出 : 柴田科学 (B-811) 等

迅速ソックスレー : Gerhardt (S306A)

還流抽出 : 丸底フラスコと冷却器

分析方法

＜抽出方法と抽出時間＞

抽出時間	回答数					
	ソックス ー *	ASE	自動抽 出	迅速ソッ クスレー	還流抽 出	計
1未満	0	5	0	0	0	5
1～ 4	0	2	2	2	0	6
4～ 8	0	0	1	0	1	2
8～12	0	0	0	0	0	0
12～16	0	0	0	0	0	0
16～20	117	0	0	0	0	117
20～24	32	0	0	0	0	32
24以上	29	0	0	0	0	29
計	178	7	3	2	1	191

(注) *：公定法による抽出

分析方法

＜抽出方法と溶媒の使用量＞

溶媒量(ml)	回答数					
	ソックスレー *	ASE	自動抽出	迅速ソックスレー	還流抽出	計
50以下	1	2	0	0	0	3
50～100	2	2	0	0	0	4
100～200	44	3	2	1	1	51
200～300	65	0	1	1	0	67
300～400	33	0	0	0	0	33
400～500	26	0	0	0	0	26
500を超える	5	0	0	0	0	5
計	176	7	3	2	1	189

(注) *：公定法による抽出

分析方法

＜ソックレー抽出に使用したろ紙の種類＞

（公定法による抽出）

ろ紙の種類	回答数
セルロース	10
ガラス繊維	140
石英	26
その他 ろ過筒他	2
計	178

分析方法

＜濃縮器の種類＞

(公定法による抽出)

濃縮器の種類	回答数
KD	4
ロータリーエバポレーター	168
その他 なし(使用しない)	1
SIBATA製ANALIST	1
ターボハット	3
冷却器付還流	1
計	178

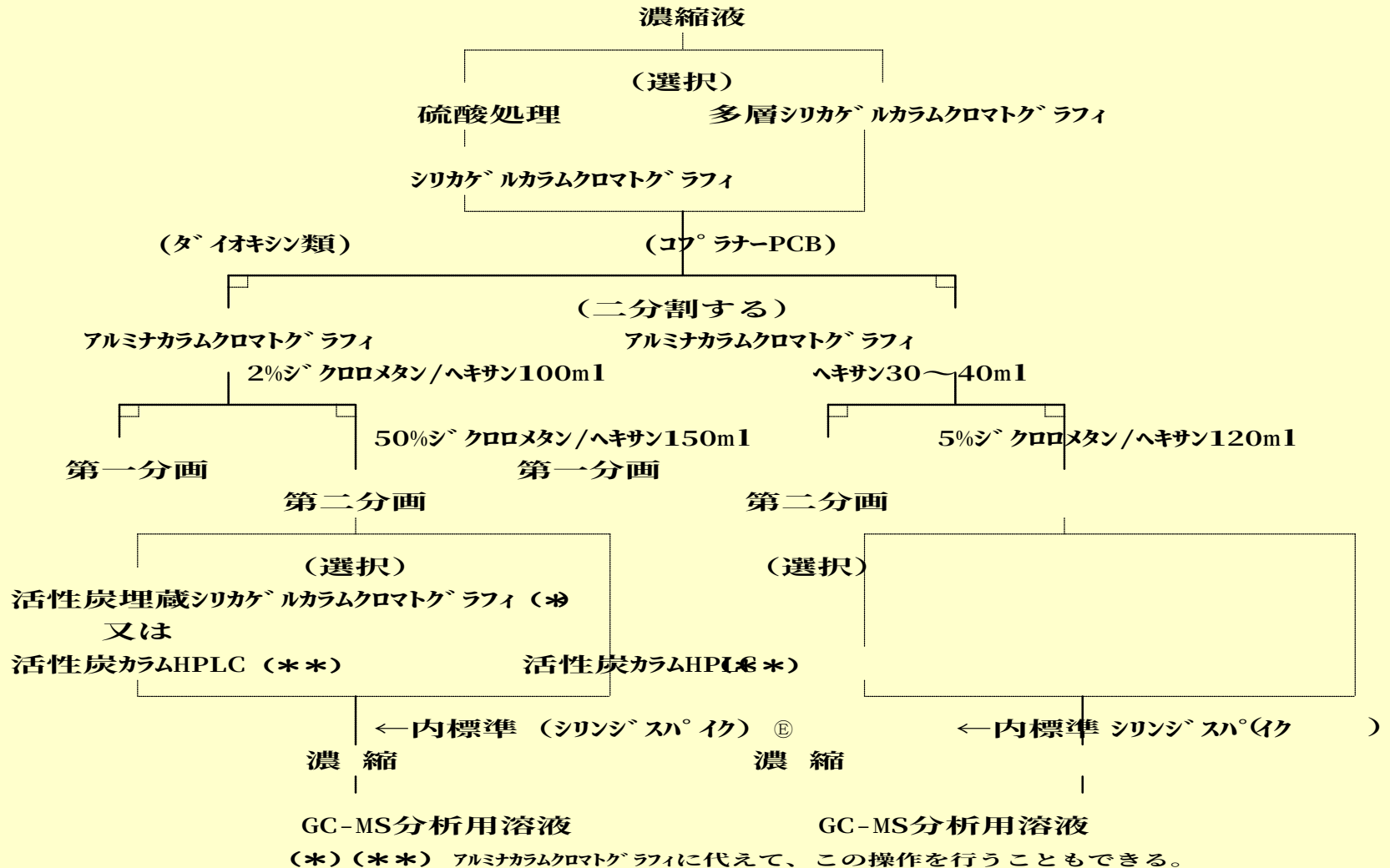
分析方法

＜内標準（クリーンアップスパイク）の添加＞

添加位置	回答数
抽出前（試料に添加）	3 3
抽出後（抽出液に添加）	1 4 2
その他（前後に添加等）	2

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）>

（公定法による抽出）

分析方法（クリーンアップ操作）			回答数
シカゲルクロマトの処理方法：硫酸処理、シカゲルクロマト、多層シカゲルクロマトの組み合わせ			
硫酸処理	シカゲルクロマト	多層シカゲルクロマト	
○	○	○	2
○	○	×	2 3
○	×	○	4 7
○	×	×	1
×	○	○	2
×	×	○	1 0 3
計			1 7 8

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）＞

（公定法による抽出）

分析方法（クリーンアップ操作）	回答数
シリカゲルクロマト後の処理方法：「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」の試料溶液の調製方法とその後の処理等	
1. 「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」に液を2分割後、アルミナクロマトによる	3 4
2. HPLCによる「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」溶液の調製	1 4
3. 活性炭カラムクロマトによる「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」溶液を調製	9 9
4. アルミナカラムクロマトによる「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」溶液の調製	9
5. 活性炭カラムクロマト及びアルミナカラムクロマトによる「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」溶液の調製	1 7
6. その他	5
「ダイオキシン類用」と「コフラー-PCB用」に液を2分割後、活性炭クロマトによる抽出液から2分割	(1)
2分割後フロリジルクロマト及びアルミナクロマトで調整	(1)
多層シリカゲルカラム・リバーズカーボンカラム連結による	(1)
不明	(1)
計	1 7 8

分析方法

＜前処理（クリーンアップ）＞

（公定法による抽出）

分析方法（クリーンアップ操作）	回答数	
硫黄分除去の処理方法		
1. 多層シリカゲルカラムによる処理 （2つ前の表の「多層シリカゲルクロマト」と重複）	5 7	
2. 硝酸銀シリカゲルカラムによる処理	9	
3. 銅（チップ又は粒状）カラムによる処理	6	
4. 銅線（コイル状）を浸す方法	8	
5. その他（3、4以外）の銅による処理 （ソックスレー抽出時に銅チップを添加等）	1	
6. 上記1～5の組み合わせ	9 7	
1、2の組み合わせ	（ 4 4 ）	
1、3の組み合わせ	（ 2 3 ）	
1、4の組み合わせ	（ 1 1 ）	
1、5の組み合わせ	（ 1 7 ）	
1、2、3の組み合わせ	（ 2 ）	
7. 行わない	0	
計	1 7 8	

分析方法

＜前処理（クリーンアップ）＞

（公定法による抽出）

分析方法（クリーンアップ操作） その他の処理方法	回答数
1.行わない	1 6 0
2.行う （活性炭カラム、アルカリ処理、DMSO分配、 フロリジルカラム、シリカゲルカラム等）	1 8
計	1 7 8

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

（公定法による抽出）

分析方法（ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作）	回答数
高分解能のガスクロマトグラフ質量分析による測定	1 7 8
その他	0
計	1 7 8

回答数

<回答数>

公定法による抽出 1 7 8

その他の抽出 1 3

<外れ値の回答数>

(公定法による抽出)

T E Q

ダイオキシン類	Co-PCB	ダイオキシン類 + Co-PCB
1	2	1

＜外れ値の回答数＞
(公定法による抽出)
異性体別

回答数

異性体数	ダイキシン類			Co-PCB			ダイキシン類 & Co-PCB
	PCDD	PCDF	PCDD &PCDF	ノンオルト	モノオルト	ノンオルト &モノオルト	
1	8	9	10	9	4	10	18
2	1	4	5	0	5	4	7
3	0	1	3	0	0	2	4
4	0	1	0	1	1	1	1
5	1	0	1	-	0	0	1
6	0	1	0	-	0	0	0
7	0	0	0	-	0	0	0
8	-	0	0	-	1	0	0
9	-	0	0	-	-	0	1
10以上	-	0	1	-	-	1	1
計	10	16	20	10	11	18	33

室間精度等の例 (PCDD& PCDF)

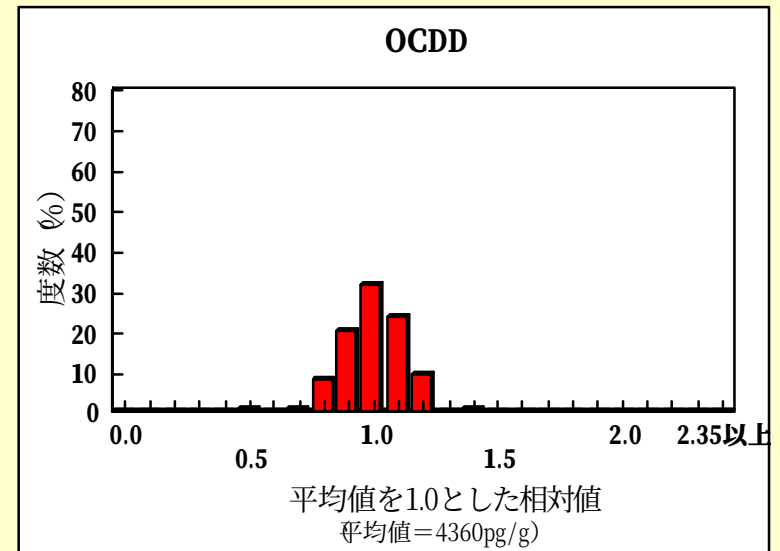
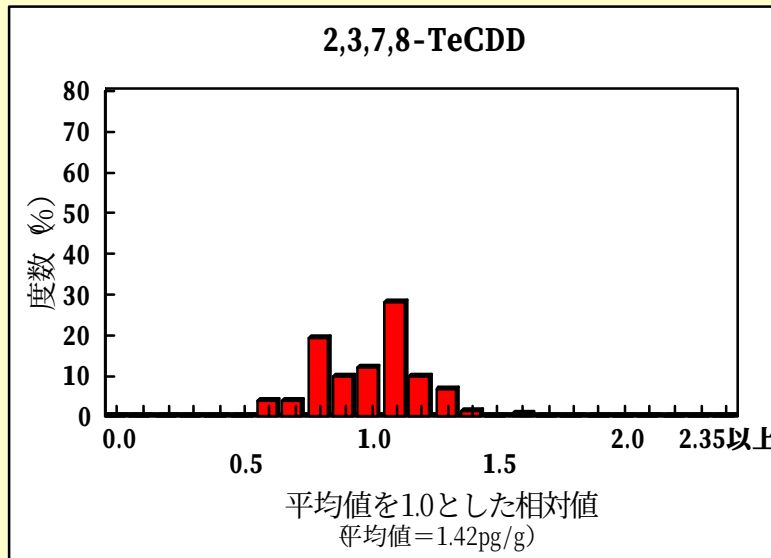
公定法による抽出

<外れ値棄却前後の平均値及び精度等>

区分	分析項目	棄却回数	平均値 答	室間精度		最小値		最大値		中央値	
				S.D. (pg/g)	CV % (pg/g)	(pg/g)		(pg/g)			
PCDD	2,3,7,8-TeCDD	前 175 後 174	1.43 1.42	0.311 0.288	21.8 20.3	0.52 0.52	3.0 2.2	1.4 1.4			
	1,2,3,7,8-PeCDD	前 178 後 177	13.0 13.1	2.57 2.49	19.8 19.1	4.0 7.3	20 20	13 13			
	OCDD	前 178 後 171	4390 4360	710 487	16.2 11.2	2100 3000	8900 5500	4400 4400			
PCDF	2,3,7,8-TeCDF	前 178 後 177	8.23 8.19	1.72 1.64	20.9 20.1	2.7 2.7	15 13	8.4 8.4			
	1,2,3,7,8-PeCDF	前 178 後 178	15.2 15.2	3.18 3.18	20.9 20.9	6.0 6.0	23 23	16 16			
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前 177 後 170	2.11 1.85	1.79 0.576	84.8 31.1	0.2 0.2	22 3.8	1.7 1.7			
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	前 178 後 173	16.3 16.0	4.98 2.24	30.6 14.1	5.2 9.6	72 22	16 16			
	OCDF	前 178 後 170	226 222	72.1 22.6	31.9 10.2	100 160	1100 290	220 220			

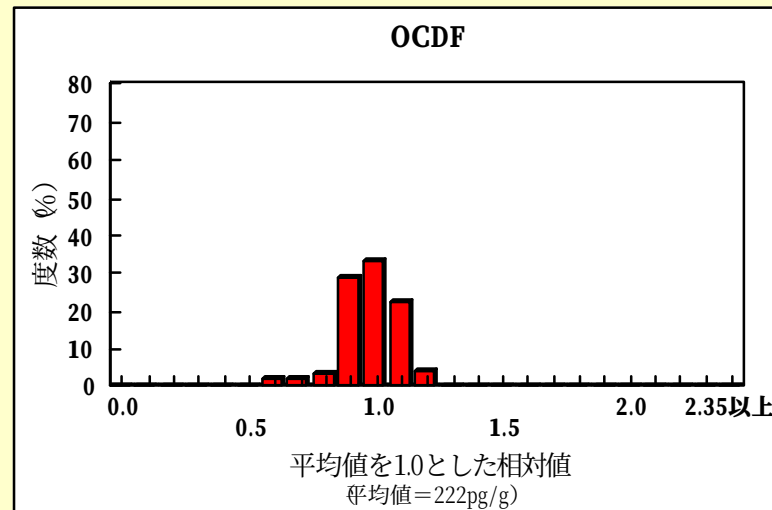
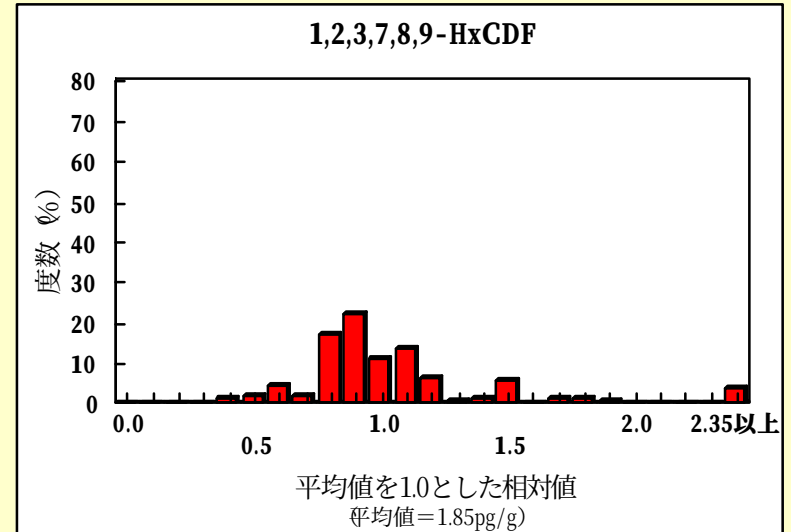
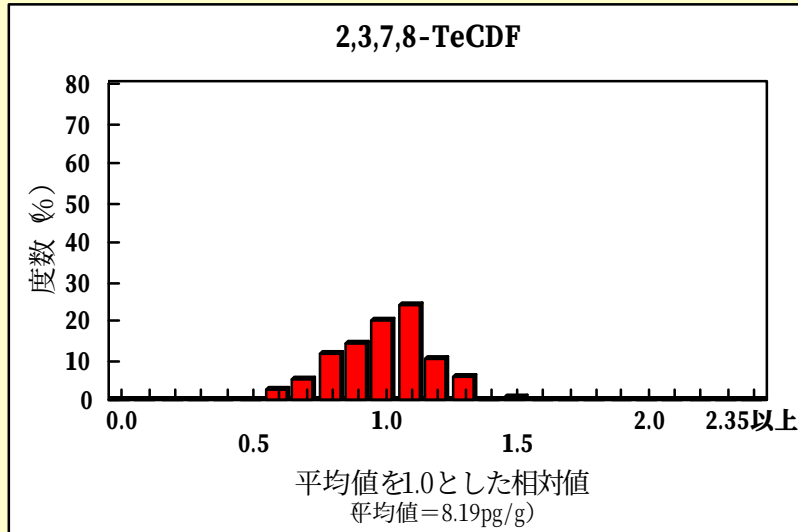
ヒストグラムの例 (PCDD)

公定法による抽出



ヒストグラムの例 (PCDF)

公定法による抽出



室間精度の例 (PCDDs& PCDFs)

公定法による抽出

<外れ値棄却前後の平均値及び精度等(公定法による抽出)>

区分	分析項目	棄却回数	平均値 回答	室間 S.D. (pg/g)	精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)	
					CV % (pg/g)					
PCDD	TeCDDs	前 後	178 177	124 124	21.6 20.8	17.5 16.8	43 62	190 190	130 130	
	OCDD	前 後	178 171	4380 4360	762 486	17.4 11.2	250 3000	8900 5500	4400 4400	
	PCDDs	前 後	178 173	5470 5470	845 635	15.4 11.6	2500 3800	11000 7600	5500 5500	
PCDF	TeCDFs	前 後	178 177	203 202	38.8 36.8	19.1 18.2	82 82	370 290	200 200	
	OCDF	前 後	178 170	226 222	72.1 22.8	31.9 10.3	100 150	1100 290	220 220	
	PCDFs	前 後	178 174	1250 1240	231 153	18.4 12.3	520 760	3200 1600	1300 1300	
同族体の合計 (PCDDs+PCDFs)		前 後	178 176	6730 6720	963 836	14.3 12.4	3000 3900	12000 9300	6750 6750	

室間精度の例 (ロプラナー PCB)

公定法による抽出

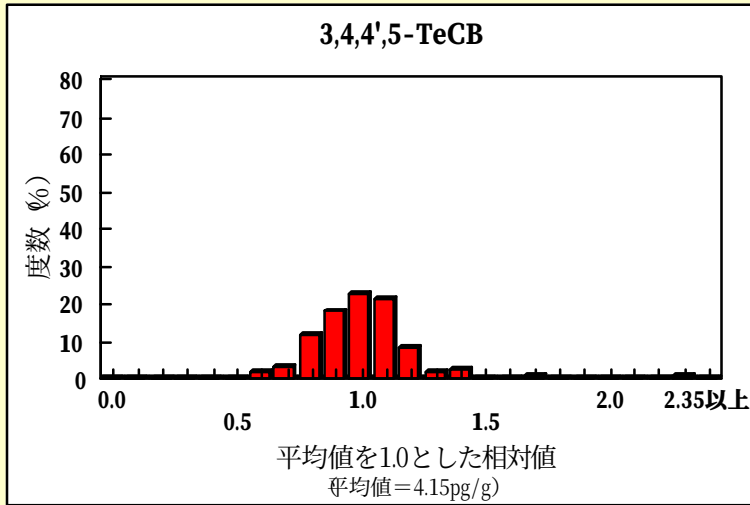
<外れ値棄却前後の平均値及び精度等(公定法による抽出)>

区分	分析項目	棄回数	回答	平均値 S.D.	室間精度 CV % (pg/g)	最小値		最大値	中央値 (pg/g)		
						(pg/g)	(pg/g)				
ノンオルト	3,4,4',5-TeCB	前	178	4.33	1.30	30.0	1.3	15	4.2		
		後 170	4.15	0.681	16.4	2.4	6.1	4.2			
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	177	6.51	1.09	16.7	2.2	10	6.4		
		後 176	6.53	1.04	15.9	4.2	10	6.5			
モノオルト	2',3,4,4',5-PeCB	前	178	14.6	3.03	20.7	6.5	37	15		
		後 175	14.5	2.20	15.2	8.1	22	14			
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	178	13.7	6.79	49.4	5.5	100	13		
		後 174	13.3	1.72	12.9	7.6		19	13		
その他	ノンオルト **	前	178	90.4	12.9	14.3	29.4	132	90.5		
		後 177	90.8	12.1	13.4	57.2	131	90.6			
	モノオルト **	前	178	650	85.5	13.1	254	946	651		
		後 175	652	74.8	11.5	416		874	651		
	計 **	前	178	741	95.8	12.9	283	1080	742		
	(コプラナーPCB)	後 176	741	86.3	11.6	453		1000	742		

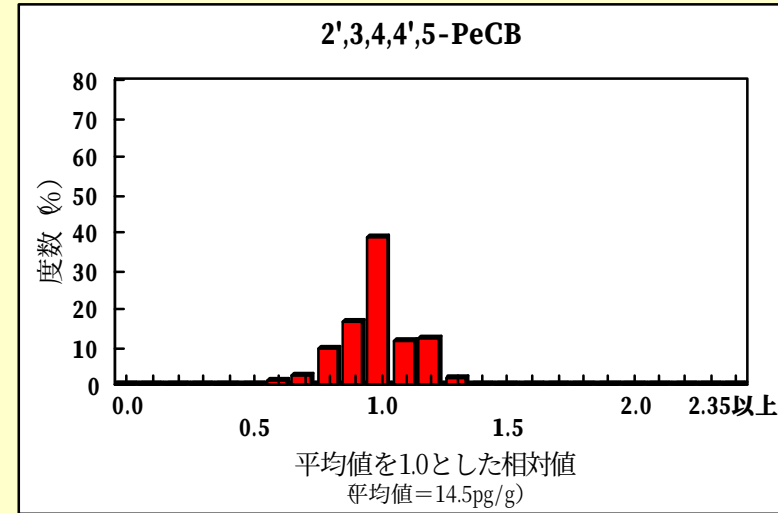
注**：「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「コプラナーPCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

ヒストグラムの例 (ロプラナー PCB)

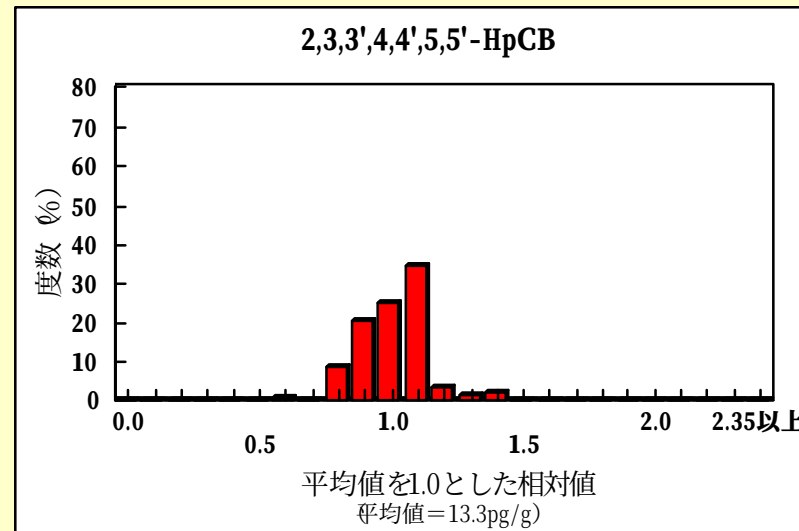
公定法による抽出



↑
ノンホルト体



↑
モノホルト体
←



室間精度等の例 (TEQ)

公定法による抽出

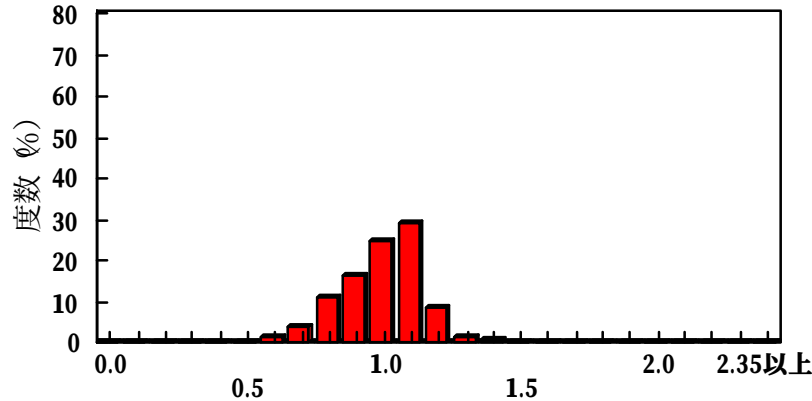
＜外れ値棄却前後の平均値及び精度等(公定法による抽出)＞

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S.D. (pg/g)	CV %			
TEQ	ダイオキシン類 (PCDD+PCDF)	前	178	44.1	6.87	15.6	15.6	64.5	44.9
		後	177	44.2	6.55	14.8	27.1	64.5	44.9
	コプラナーPCB (CoPCB)	前	178	2.35	0.366	15.5	0.757	3.66	2.38
		後	176	2.36	0.333	14.2	1.52	3.35	2.38
	(PCDD+PCDF)+ (CoPCB)	前	178	46.4	7.15	15.4	16.4	67.3	47.2
		後	177	46.6	6.80	14.6	28.6	67.3	47.2

ヒストグラムの例 (TEQ)

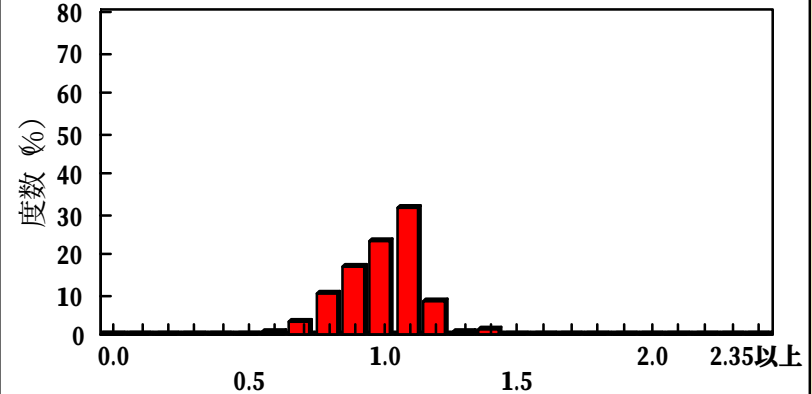
公定法による抽出

TEQ(ダイオキシン類)



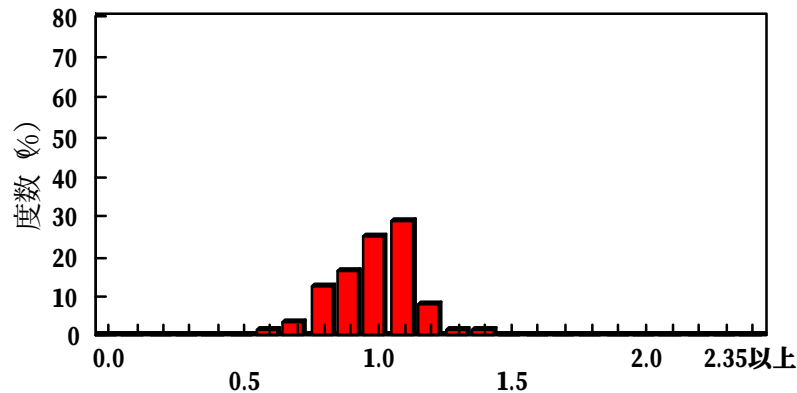
平均値を1.0とした相対値
平均値=44.2pg/g)

TEQ(コフラーナ-PCB)



平均値を1.0とした相対値
平均値=2.36pg/g)

TEQ



平均値を1.0とした相対値
平均値=46.6pg/g)

外れ値の原因

アンケートの結果から) 23回答のうち主なもの

a 抽出操作 :1件

抽出による回収率が低いと考える→全体的に低値
(抽出後にクリーンアップスパイクを添加したため、気づかなかった)

b クリーンアップ操作 :2件

- 活性炭カラムの分画不良→TeCB高値
- 多層シリカゲルカラム、活性炭カラム処理に変更→TeCB高値
(この手法ではPCB分析時に共有物質の影響受けやすい)

c GC/MS測定操作 :7件

- 機器の調整不足、不安定 3件
- 使用したカラムが不適切 2件
- GC注入部におけるメモリー効果 1件
- 検量線の上限濃度を超えて定量 1件

外れ値の原因

アンケートの結果から) 23回答のうち主なもの

d 同定 計算 :7件

- ・ピーク処理の間違い 5件

 - ピークが小さく、ノイズを定量 1件

 - ピークアサインの間違い 1件→TeCB

 - 他のピークとの分離が不十分 2件→1.2.3.7.8.9-HxCDF

 - ピークが小さく、他のピークと間違ふ 1件→1.2.3.7.8.9-HxCDF

- ・計算間違い 2件

 - 試料量を間違えて計算 1件

 - スパイクの添加量を間違えて計算 1件

e その他 :3件、原因不明 :3件

- ・スパイクの添加量の誤差

- ・スパイクが汚染していた

- ・他の試料による汚染

外れ値の原因

分析条件、クロマトグラム等から)
代表的な例 外れ値の原因 :推定を含む)

- ・コプラナー PCBのブランク値が高い →本編の表 2— 2— 4— 1— 7のNo. 2
- ・1,2,3,6,7,8-HxCDFと1,2,3,7,8,9-HxCDFの記載間違い → 5
- ・1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークの分割が不適切 → 5、 14、 15
- ・1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークアサインの間違い → 6
- ・コプラナー PCBでの妨害ピーク、ロックマスの乱れ (落ち込み)等 → 6
- ・感度不足 (ピークが小さい) → 11
- ・2,3,7,8-TeCDFのピークに共存物質のピークが重なる → 13

外れ値の原因

分析条件、クロマトグラム等から)
代表的な例 外れ値の原因 :推定を含む)

- ・# 167のピーク分離が不十分 →本編の表 2- 2- 4- 1- 7のNo. 21、 28
- ・試料量を間違えて計算 →12
- ・スパイクの添加量を間違えて計算 →16

代表的な例 外れ値の原因として、可能性あるもの)

- ・昇温条件の最初の温度が240℃と高い (HT8) →18
- ・注入量が10 μ lと多く、昇温条件も他機関と異なっている →19
- ・カラム1本で分析している →25
- ・コプラナーPCBでのスパイク量が多く、回収率が低く(60%のオーダー)、ロックマスの落ち込み等 →29

クロマトグラム例 1

Method: C:\MassLyra4Default\PT04\Mat\0845\PO41017-0002.mz 20 11 2004 21:02:25
Cellversion: 20 11 2004 21:03:11

Descriptive: Htbaas4-2 Fr3 Instrument: Autotape

[illegible][illegible]

→ 拡大図

↓

[illegible]

2,3,7,8-TeCDF
ピーク分離悪い
大きな値

カラム :SP2331
 内径 :0.25mm
 長さ :60m
 膜厚 :0.20 μm

昇温 :120→260℃
昇温回数 :3回)

注入量 $2\mu\text{l}$

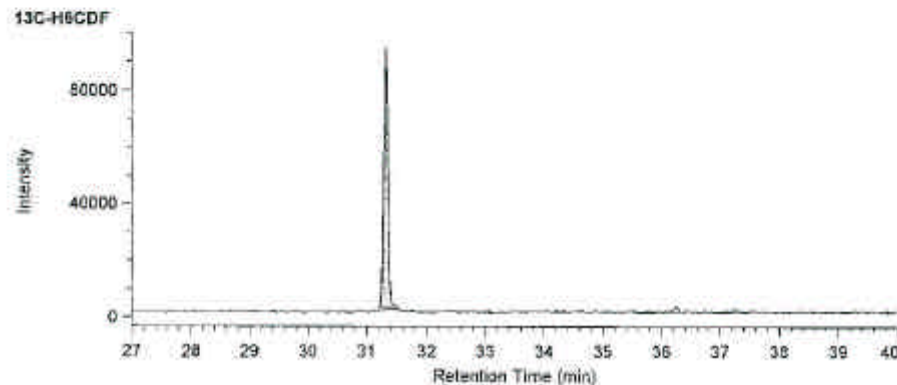
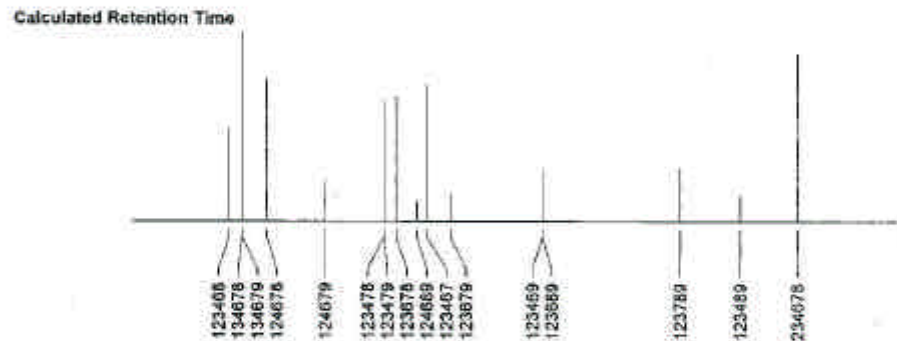
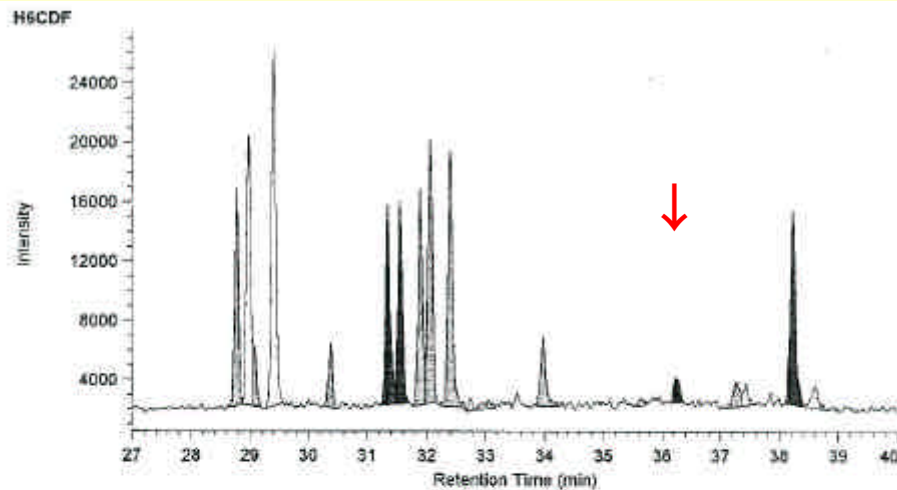
クロマトグラム例 2

1.2.3.7.8.9-HxCDF
ピーク分離悪い
大きい値

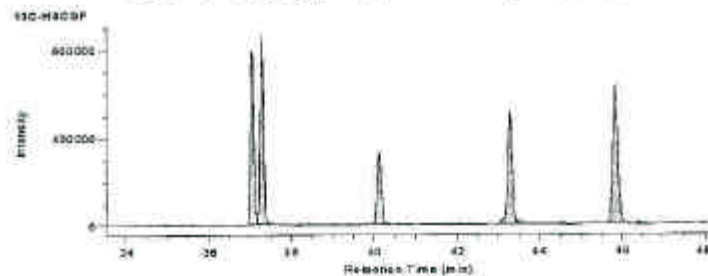
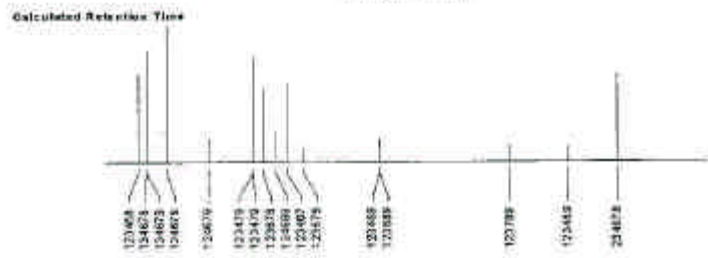
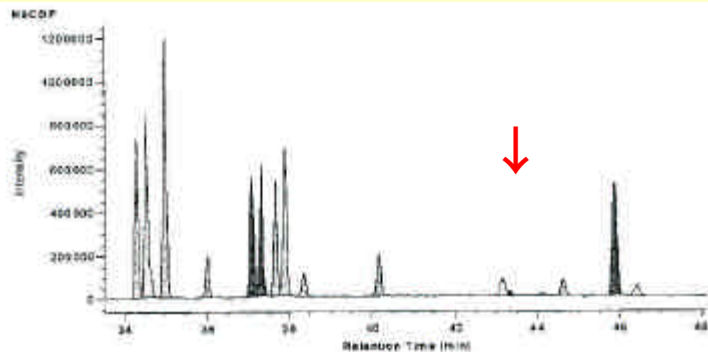
カラム : SP2331
内径 : 0.32mm
長さ : 60m
膜厚 : 0.20 μ m

昇温 : 200 $\rightarrow$ 260 $^{\circ}$ C
昇温回数 : 2回)

注入量 : 1 μ l

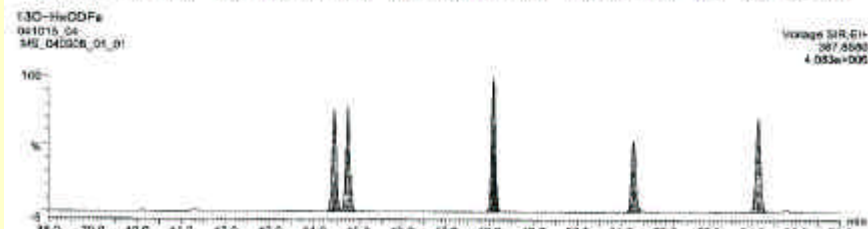
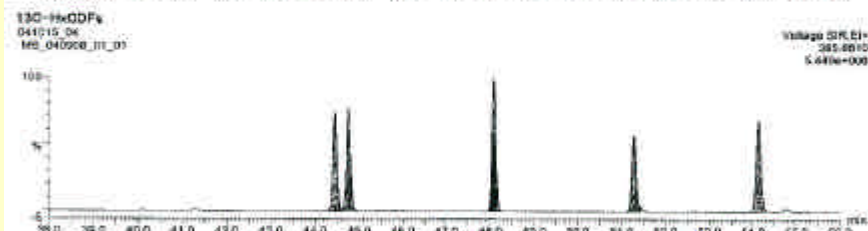
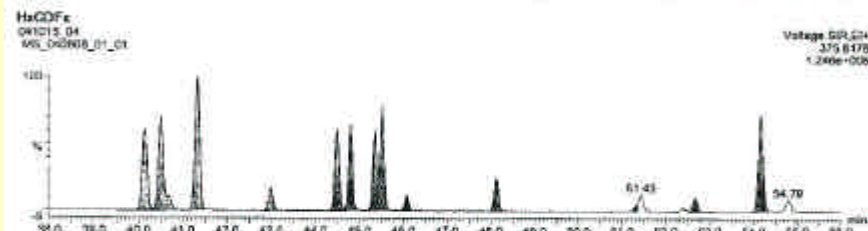
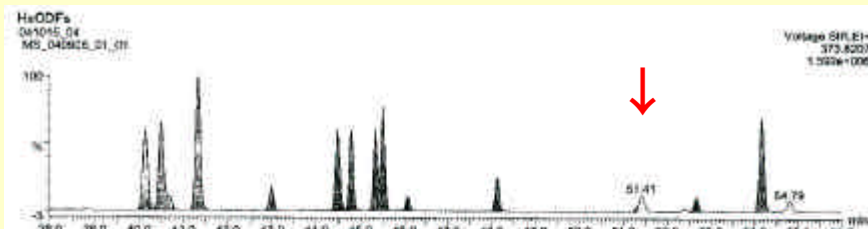


1.2.3.7.8.9-HxCDF ピーク分離の参考例



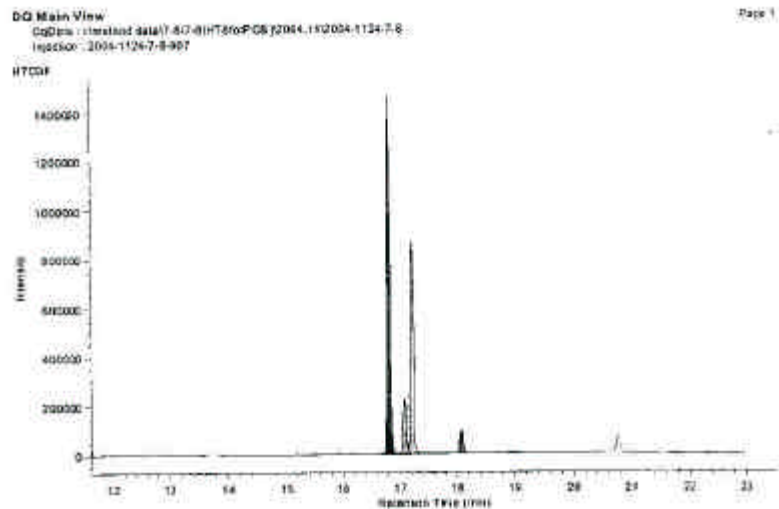
HxCDFs のクロマトグラム

カラム :SP2331 昇温 :210→260℃
 内径 :0.32mm 昇温回数 :1回)
 長さ :60m
 膜厚 :0.20 μm 注入量 :1 μl



カラム : SP2331 昇温 :140→250℃
 内径 :0.32mm 昇温回数 :2回)
 長さ :60m
 膜厚 :0.25 μm 注入量 :2 μl

クロマトグラム例 4



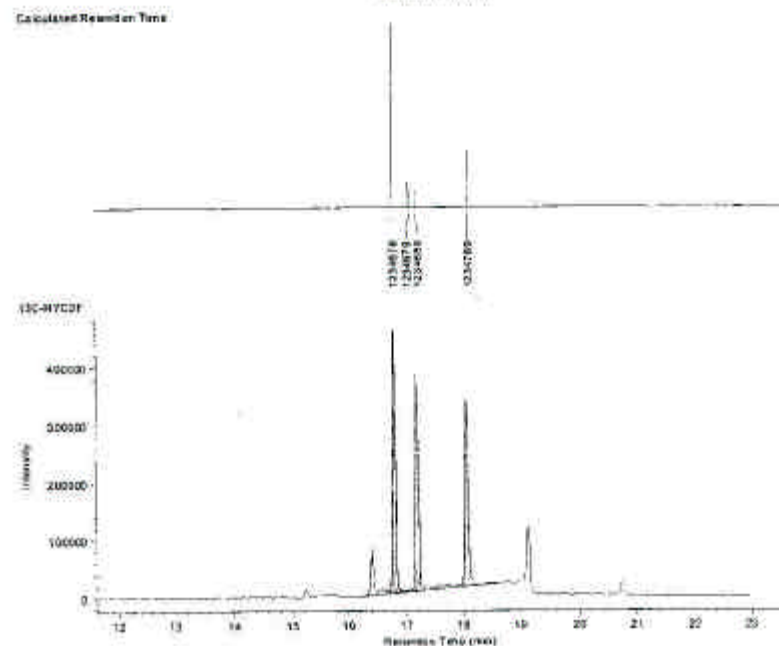
HpCDF

ベースラインの上昇
汚染ピーク
外れ値でない

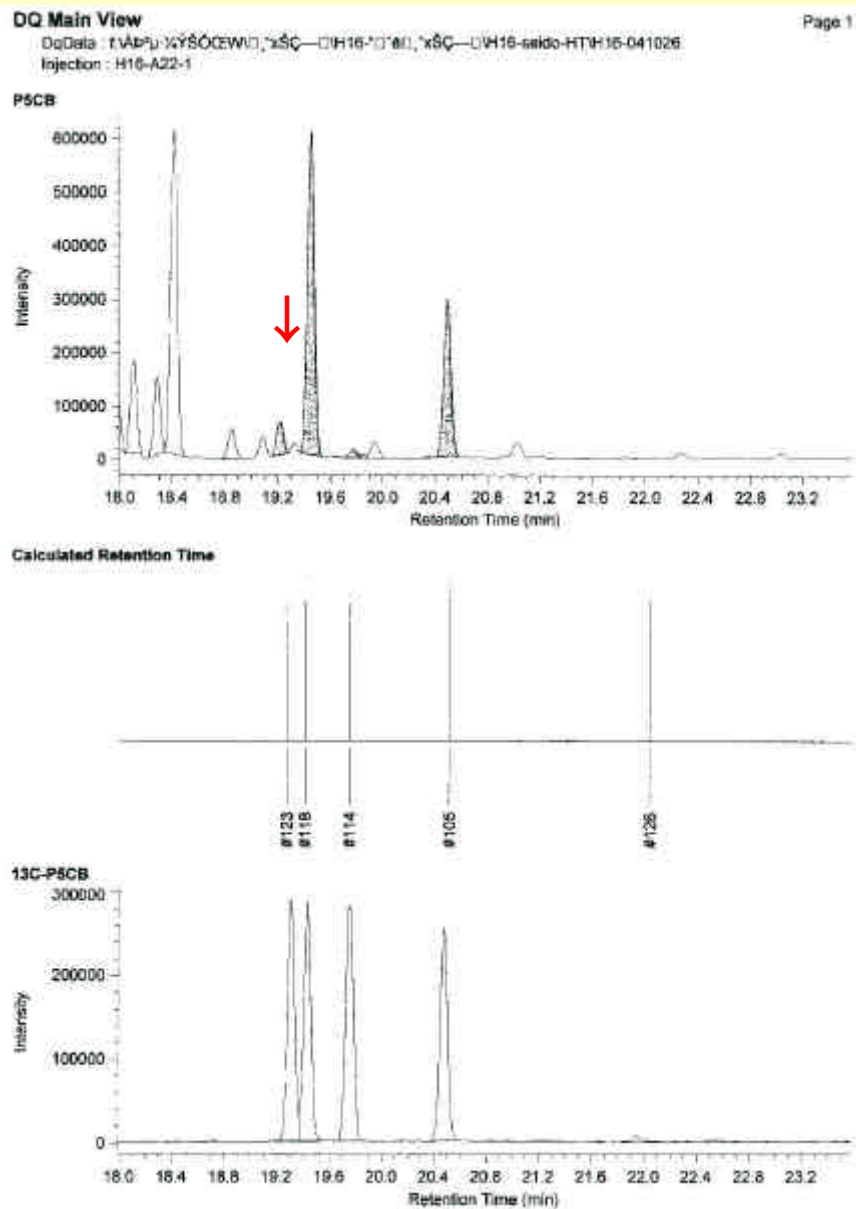
カラム :HT8-PCB
 内径 :0.25mm
 長さ :60m
 膜厚 :0.15 μm

昇温 :130→320℃
昇温回数 :2回)

注入量 : 1 μ l



クロマトグラム例 5



2',3,4,4',5-PeCB (#123)
ピークアサイン間違い
大きな値

カラム :HT8
 内径 :0.22mm
 長さ :50m
 膜厚 :0.25 μ m

昇温 :180→280℃
昇温回数 :2回)

注入量: 1 μ l

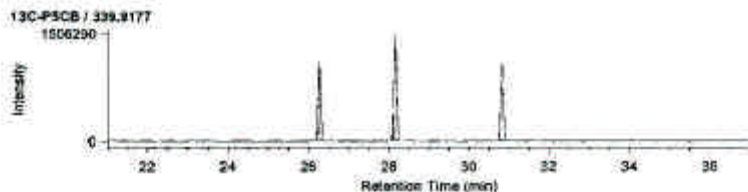
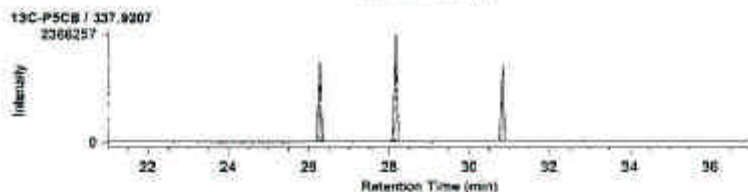
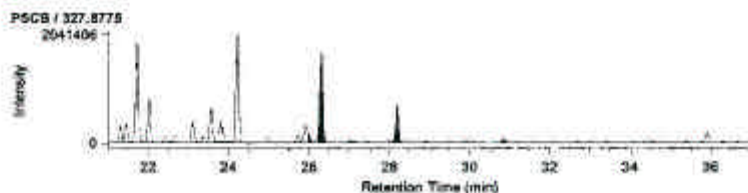
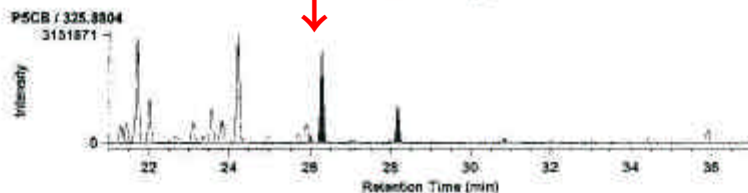
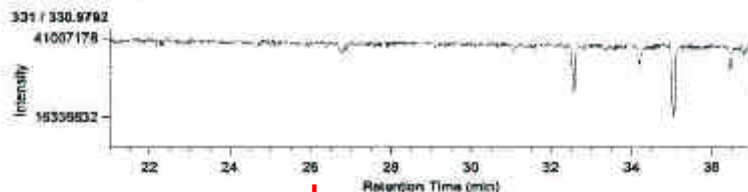
クロマトグラム例 6

(P5CB)

Compound View

DqData : C:\Program Files\DiodeKG-Label\MethodData\CoPCBH160929\CoPCBH160929
Injection : Skill-test deju-1

Page 1



2',3,4,4',5-PeCB (#123)

ピーク分離悪い

外れ値でない

後部でのロックマスの落ち込み
高分子のフタル酸エステルの影響)

カラム :DB5(MS)

内径 :0.32mm

長さ :60m

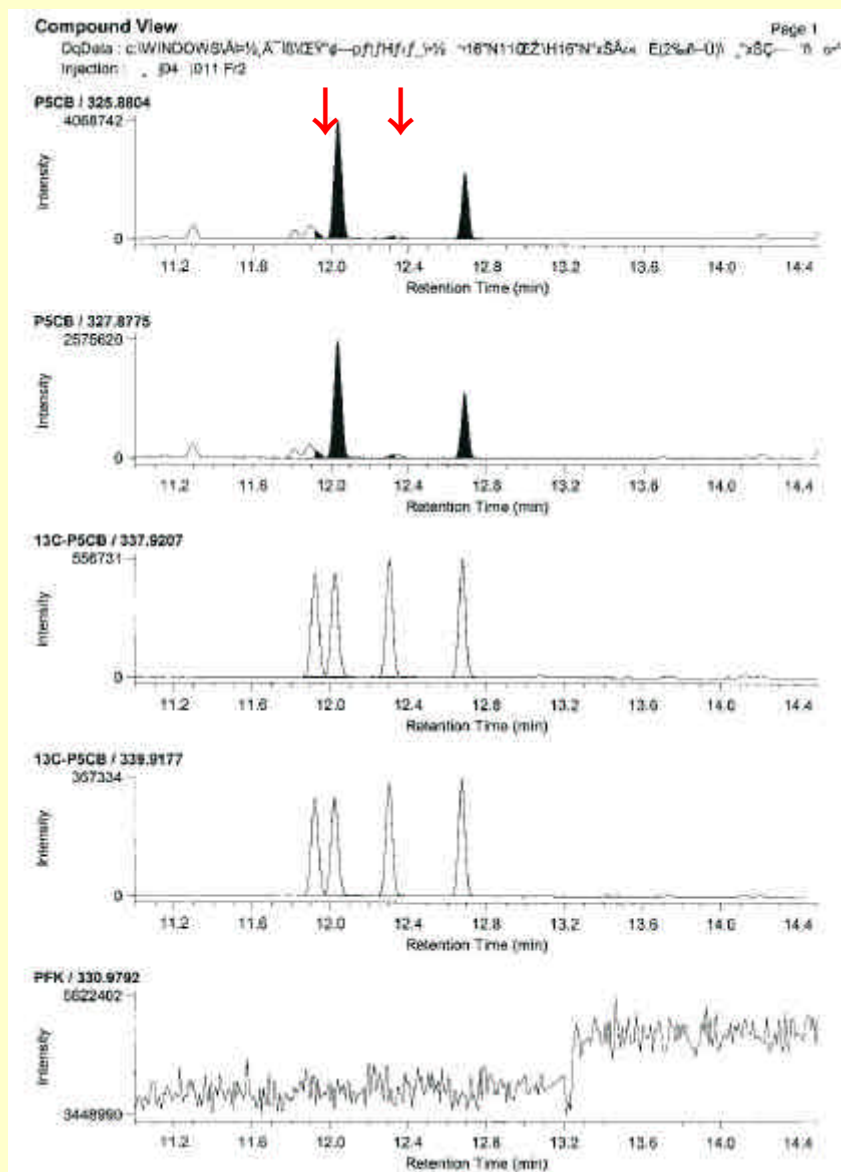
膜厚 :0.25 μ m

昇温 :140→290°C

昇温回数 :3回)

注入量 :1 μ l

クロマトグラム 7



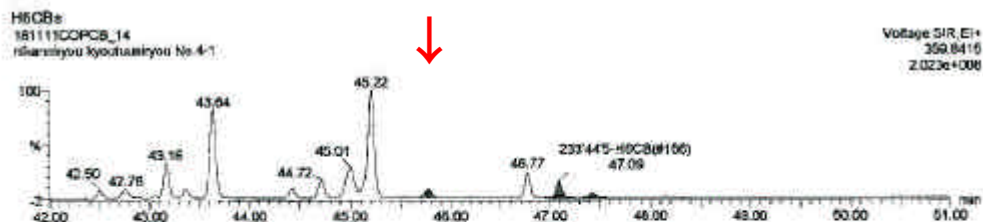
PeCB
ピーク分離悪い
外れ値でない

カラム :CP-sil-8CBMS
内径 0.25mm
長さ 30m
膜厚 0.25 μ m

昇温 :120→290℃
昇温回数 3回)

注入量 1 μ l

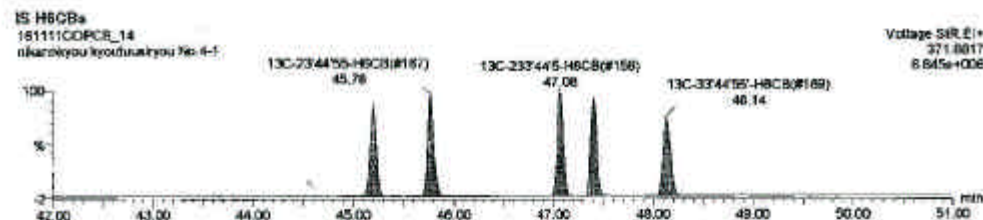
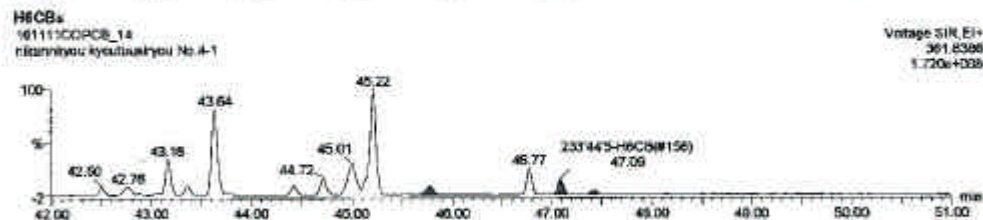
クロマトグラム例 8



2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)

ピーク分離悪い？

大きい値

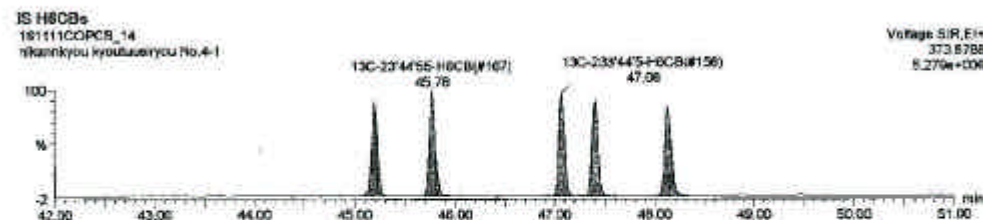


カラム :BPX-DXN2

内径 :0.15mm

長さ :30m

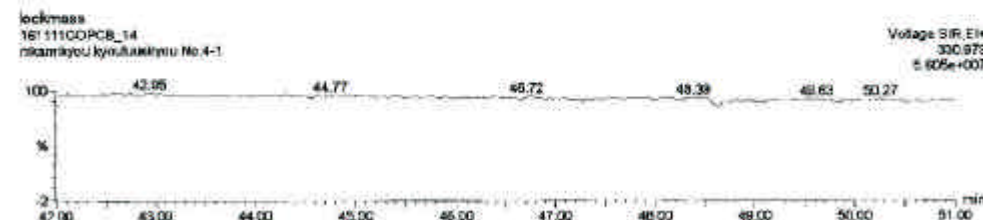
膜厚 :0.10 μ m



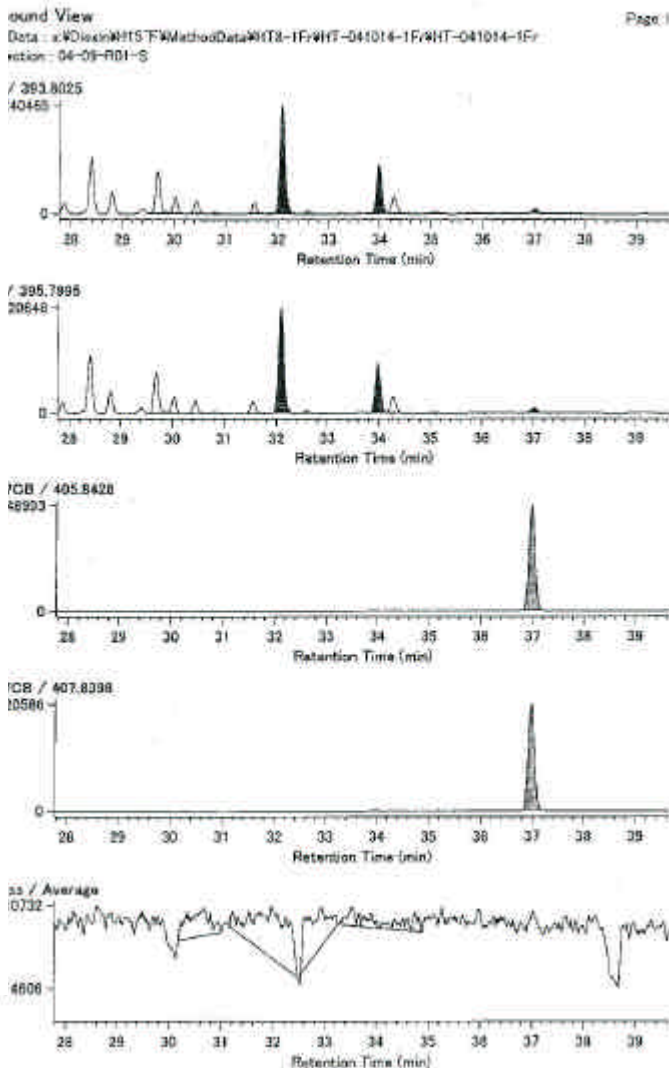
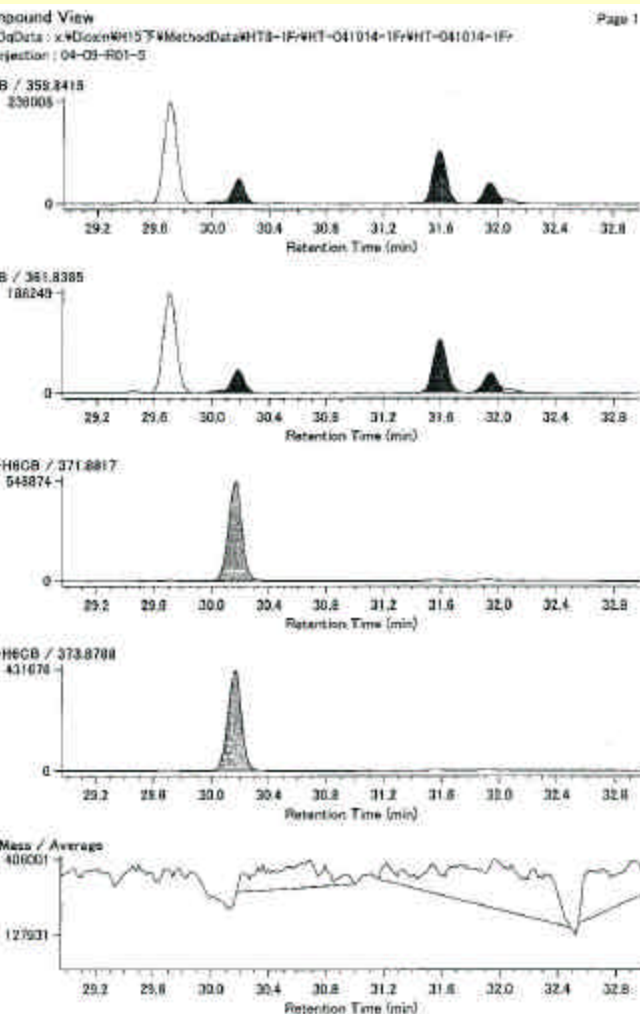
昇温 :160→320℃

昇温回数 :3回)

注入量 :10 μ l



クロマトグラム例 9



HxCB、HpCB

ロックマスの

落ち込み

HxCBに大きな値あり

カラム :DB17

内径 ϕ 0.32mm

長さ 30m

膜厚 ϕ 0.15 μ m

昇温 :130 $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C

(昇温回数 :2回)

注入量 :1 μ l

カラム :HT8PCB

内径 ϕ 0.22mm

長さ 60m

膜厚 ϕ 0.25 μ m

昇温 :130 $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C

(昇温回数 :2回)

注入量 :1 μ l

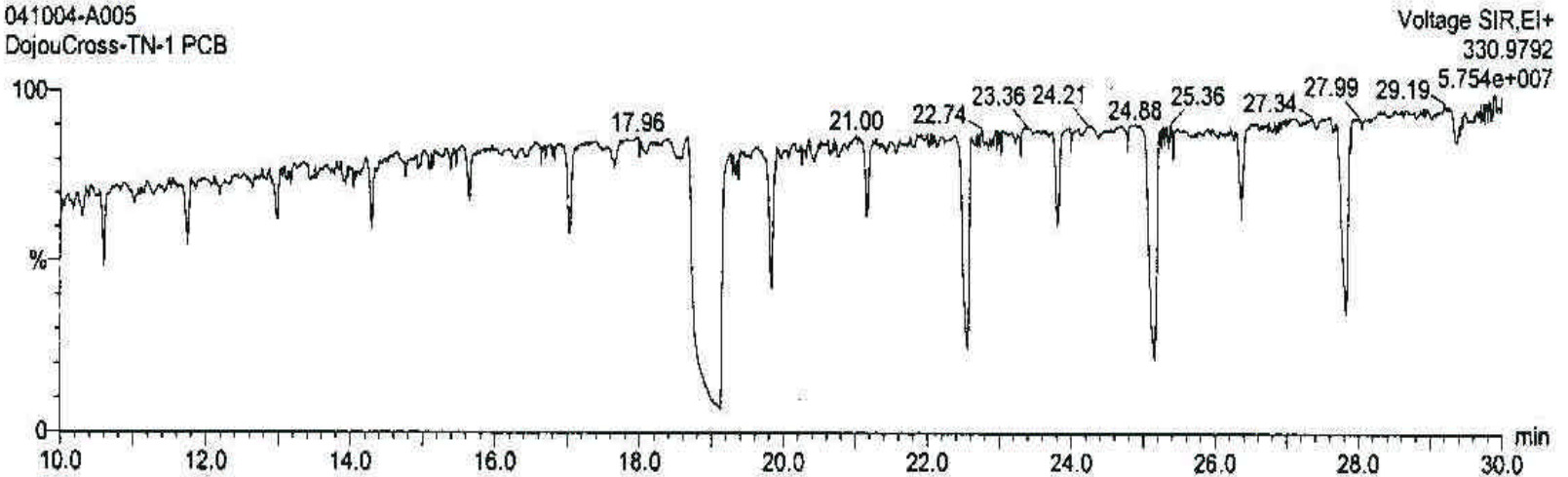
クロマトグラム例 10

Name: 041004-A005, Date: 05-Oct-2004, Time: 14:17:19, ID: PCB, Description: DojouCross-TN-1

PFK

041004-A005

DojouCross-TN-1 PCB



コプラナー PCB
ロックマスの落ち込み
一部の異性体に外れ値あり

カラム :HT8
内径 0.22mm
長さ 50m
膜厚 0.25 μ m

昇温 :130→320°C
昇温回数 :2回)

注入量 2 μ l

要因別の解析

外れ値等を棄却後の TEQに関する解析

分析結果に影響のあった要因

分析機関区分

分析機関の国際的な認証等の取得

分析者の経験度 抽出、クリーンアップ、GC/MSの操作別)に関する解析
試料数、経験年数

室内回数測定に関する解析

分析方法に関する解析

抽出操作

クリーンアップ操作

硫酸処理、シリカゲルクロマト、多層シリカゲルクロマト」の組み合わせ方法

「ダイオキシン類用」と「ロプラナー PCB用」の試料液の調製方法

硫黄に対する処理の方法

その他の処理の方法

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)

抽出時間

ガスクロマトグラフの分離カラム数

GCへの注入量

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

分析機関の国際的な認証等の取得 に関する解析

(公定法による抽出：外れ値の回答数)

国際的な認証等の取得	回答数	外れ値の回答数			
		ダイオキシン類		コプラナーPCB	
		異性体	T E Q	異性体	T E Q
1.1 ISO 9001～9003 有	59	7	0	3	1
1.2 無	119	13	1	15	1
2.1 ISO 14001 有	77	11	0	11	0
2.2 無	101	9	1	7	2
3.1 ISO 17025 有	31	1	0	3	0
3.2 無	147	19	1	15	2
4.1 MLAP 有	127	11	1	12	1
4.2 無	51	9	0	6	1
5.1 環境省受注資格 有	80	5	1	8	1
5.2 無	98	15	0	10	1
6.1 1～5のいずれかを取得	146	16	1	16	0
6.2 いずれもなし	32	4	0	2	2

分析方法に関する解析 公定法による抽出との比較 (2方法の抽出を行った回答)

<公定法による抽出による結果との比の例>

項目		A S E		自動ソックスレー		迅速ソックスレー		還流抽出	
		回答	比	回答	比	回答	比	回答	比
ダイキシン類 異性体	2,3,7,8-TeCDD	6	1.15	3	1.01	1	1.33	1	1.07
	OCDD	6	1.18	3	1.02	1	1.19	1	1.00
	2,3,7,8-TeCDF	6	1.13	3	0.95	1	1.24	1	1.25
	OCDF	6	1.07	3	1.03	1	1.10	1	0.95
	平均値	—	1.13	—	1.00	—	1.22	—	1.07
ダイキシン類 同族体	TeCDDs	6	1.19	3	0.98	1	1.35	1	1.27
	PCDDs	6	1.18	3	1.01	1	1.20	1	1.04
	TeCDFs	6	1.15	3	0.96	1	1.27	1	1.26
	PCDFs	6	1.09	3	1.00	1	1.20	1	1.08
	PCDDs+PCDFs	6	1.16	3	1.00	1	1.18	1	1.03
	平均値	—	1.16	—	0.99	—	1.24	—	1.14
7°ラナ-PCB 異性体	3,4,4',5-TeCB	6	1.17	3	0.93	1	1.31	1	1.22
	2',3,4,4',5-PeCB	6	1.11	3	1.00	1	1.15	1	1.25
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	6	1.12	3	1.02	1	1.08	1	1.00
	平均値	—	1.13	—	0.98	—	1.18	—	1.16
7°ラナ-PCB	ノオルト体	6	1.12	3	0.98	1	1.18	1	1.24
その他	モノオルト体	6	1.15	3	1.07	1	1.26	1	1.20
	7°ラナ-PCB	6	1.15	3	1.06	1	1.25	1	1.21
毒性当量	T E Q (ダイキシン類)	6	1.11	3	1.00	1	1.24	1	1.20
	T E Q (7°ラナ-PCB)	6	1.14	3	1.02	1	1.07	1	1.22
	T E Q	6	1.11	3	1.00	1	1.23	1	1.20

分析方法に関する解析

公定法による抽出との比較 (TEQ)

＜抽出方法によるT E Qの比較＞

分析方法：抽出操作	T E Q (ダイキシン類)				T E Q (17°ラナーPCB)			
	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1.公定法による抽出	177	44.2	6.55	14.8	176	2.36	0.333	14.2
2.公定法以外の抽出	11	50.0	7.91	15.8	11	2.56	0.441	17.2
1 A S E	6	54.7	7.97	14.6	6	2.83	0.396	14.0
2 自動ソックスレー	3	43.4	1.54	3.5	3	2.19	0.282	12.9
3 迅速ソックスレー	1	44.1	-	-	1	2.19	-	-
4 還流抽出	1	47.3	-	-	1	2.40	-	-

注) 「公定法以外の抽出」では、棄却検定を行っていない。また、偏り及び精度に関する検定は行っていない。

注) 「公定法以外の抽出」では、「追跡調査」とおりでない2回答（公定法による抽出を行っていないもの）を含まない。

分析方法に関する解析

＜クリーンアップスパイクの添加位置と回収率＞

(公定法による抽出)

スパイクの添加箇所 平均的な回収率 (%)	T E Q (ダイキシン類)				T E Q (77°リナー-PCB)			
	回答 回数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答 回数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1. 抽出前 (試料に添加)								
1-1. 70未満	4	46.8	12.6	27.0	1	2.20	-	-
1-2. 70以上80未満	4	45.8	9.08	19.8	3	2.03	0.320	15.7
1-3. 80以上90未満	10	42.0	6.81	16.2	14	2.32	0.217	9.3
1-4. 90以上100未満	13	44.3	6.77	15.3	13	2.51	0.284	11.3
1-5. 100以上110未満	2	41.6	-	-	2	2.22	-	-
1-6. 110以上	0	-	-	-	0	-	-	-
1. 全体	33	43.9	7.49	17.1	33	2.36	0.286	12.1
2. 抽出後 (抽出液に添加)								
2-1. 70未満	4	41.2	9.55	23.2	5	1.91	0.292	15.3
2-2. 70以上80未満	19	42.6	5.71	13.4	9	2.22	0.312	14.1
2-3. 80以上90未満	60	44.7	5.91	13.2	55	2.37	0.317	13.4
2-4. 90以上100未満	50	44.6	6.75	15.2	50	2.40	0.312	13.0
2-5. 100以上110未満	5	42.9	6.00	14.0	18	2.35	0.423	18.0
2-6. 110以上	2	54.1	-	-	2	2.73	-	-
2-7. 不明	1	41.3	-	-	1	2.27	-	-
2. 全体	141	44.3	6.39	14.4	140	2.35	0.340	14.5
3. その他	2	46.3	-	-	2	2.78	-	-
4. 不明	1	37.7	-	-	1	1.74	-	-

試料量に関する解析

(公定法による抽出)

試料量 (g)	T E Q (タマシイ類)				T E Q (コウサ-PCB)			
	回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度		回答 数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S.D. (pg/g)	CV %			S.D. (pg/g)	CV %
1. 1未満	0	-	-	-	0	-	-	-
2. 1~ 2	0	-	-	-	0	-	-	-
3. 2~ 5	6	40.6	5.23	12.9	6	2.20	0.233	10.6
4. 5~10	29	44.4	5.90	13.3	29	2.41	0.287	11.9
5. 10~20	123	44.8	6.79	15.1	122	2.35	0.335	14.2
6. 20以上	19	41.3	5.49	13.3	19	2.35	0.409	17.4

GC分離カラム数に関する解析

(公定法による抽出：外れ値の回答数)

ダイオキシン類及びコフラーナーPCB全体のカラム数

使用した分離カラム数	回答数	外れ値の回答数			
		ダイオキシン類		コフラーナーPCB	
		異性体	T E Q	異性体	T E Q
1. 1	1	1	0	1	0
2. 2	18	2	0	2	0
3. 3	138	15	1	15	2
4. 4	19	2	0	0	0
5. 5以上	2	0	0	0	0

ダイオキシン類、コフラーナーPCB別のカラム数

使用した分離カラム数	ダイオキシン類			コフラーナーPCB		
	回答数	外れ値の回答数		回答数	外れ値の回答数	
		異性体	T E Q		異性体	T E Q
1. 1	2	2	0	156	17	2
2. 2	161	17	1	22	1	0
3. 3	15	1	0	0	-	-
4. 4	0	-	-	0	-	-
5. 5以上	0	-	-	0	-	-

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	ダイオキシン類	
	底質試料(海域)	59			
11	ナフン溶液調製試料	97	112	ダイオキシン類	
	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 ダイオキシン類	
	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13	

過去の結果との比較 (TEQ)

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)	室間 精度 ng/g	C V %
11	土壌試料	ダイオキシン類	93	0.0785	(0.081)	21.1
		コフラーPCB	74	0.00125	(0.0013)	27.3
		ダイオキシン類+コフラーPCB	76	0.0792	(0.082)	21.2
15	土壌試料 A	ダイオキシン類	87	0.0955	(0.094)	20.2
		コフラーPCB	85	0.00503	(0.00504)	16.9
		ダイオキシン類+コフラーPCB	87	0.101	(0.099)	19.8
	土壌試料 B	ダイオキシン類	88	0.0840	(0.083)	19.1
		コフラーPCB	87	0.00404	(0.0041)	17.1
		ダイオキシン類+コフラーPCB	88	0.0880	(0.087)	19.0
	土壌試料 C	ダイオキシン類	88	0.0661	(0.066)	21.3
		コフラーPCB	85	0.00239	(0.0024)	17.9
		ダイオキシン類+コフラーPCB	88	0.0685	(0.068)	21.0
	土壌試料 D	ダイオキシン類	84	0.0493	(0.050)	20.1
		コフラーPCB	86	0.00123	(0.0012)	19.6
		ダイオキシン類+コフラーPCB	84	0.0505	(0.051)	19.9
16	土壌試料	ダイオキシン類	177	0.0442	(0.045)	14.8
		コフラーPCB	176	0.00236	(0.0024)	14.2
		ダイオキシン類+コフラーPCB	177	0.0466	(0.047)	14.6

過去の結果との比較 (ダイオキシン類)

PCDD&PCDF（17異性体）に関する外れ値等を棄却後の平均値及び

年度	試料	項目	回答数	平均値 (中央値) ng/g	CV%	室間精度	
11	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	67	0.00870	(0.0060)	93.3	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		21.4～31.6	
15	土壌試料A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	83	0.00366	(0.0035)	25.0	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		12.9～25.9	
	土壌試料B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	84	0.00334	(0.0032)	26.2	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		10.8～24.2	
	土壌試料C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	81	0.00249	(0.0023)	34.4	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		10.6～26.3	
	土壌試料D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	76	0.00177	(0.0016)	32.2	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		13.8～29.5	
16	土壌試料*	1,2,3,7,8,9-HxCDF	170	0.00185	(0.0017)	31.1	
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	-	-		10.2～20.9	

*：公定法による抽出

過去の結果との比較 (ロプラナー PCB)

コプラナー PCB (12異性体) に関する外れ値等を棄却後の精度 (範囲)

年 度	試料 CV%	室間精度
11	土壌試料	21.1~64.8
15	土壌試料 A	10.6~22.2
	土壌試料 B	12.0~21.1
	土壌試料 C	13.3~23.9
	土壌試料 D	13.2~23.1
16	土壌試料	10.9~16.4

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	精度	室間	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		
	コブ ラナーPCB	74	0.00125 (0.0013)	27.3		
	ダイオキシン類+コブ ラナー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		
	コブ ラナーPCB	116	0.000474 (0.00047)	18.8		
	ダイオキシン類+コブ ラナー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		
	コブ ラナーPCB	151	0.467 (0.44)	12.9		
	ダイオキシン類+コブ ラナー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		
		コブ ラナーPCB	74	0.000758 (0.00079)	19.6	
		ダイオキシン類+コブ ラナー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		
		コブ ラナーPCB	75	0.000486 (0.00048)	12.9	
		ダイオキシン類+コブ ラナー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		
		コブ ラナーPCB	80	0.000347 (0.00034)	20.3	
		ダイオキシン類+コブ ラナー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		
		コブ ラナーPCB	66	0.000284 (0.00028)	18.0	
		ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	70	0.0133 (0.013)	20.2	
15	土壌試料 A ダイオキシン類	87	0.0955 (0.094)	20.2		
		コブ ラナーPCB	85	0.00503 (0.00504)	16.9	
		ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	87	0.101 (0.099)	19.8	
	土壌試料 B ダイオキシン類	88	0.0840 (0.083)	19.1		
		コブ ラナーPCB	87	0.00404 (0.0041)	17.1	
		ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	88	0.0880 (0.087)	19.0	
	土壌試料 C ダイオキシン類	88	0.0661 (0.066)	21.3		
		コブ ラナーPCB	85	0.00239 (0.0024)	17.9	
		ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	88	0.0685 (0.068)	21.0	
	土壌試料 D ダイオキシン類	84	0.0493 (0.050)	20.1		
		コブ ラナーPCB	86	0.00123 (0.0012)	19.6	
		ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	84	0.0505 (0.051)	19.9	
16	土壌試料 ダイオキシン類	177	0.0442 (0.045)	14.8		
	(公定法による コブ ラナーPCB	176	0.00236 (0.0024)	14.2		
	抽出) ダイオキシン類+コブ ラナーPCB	177	0.0466 (0.047)	14.6		