

平成22年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

底質試料
(P C Bの分析)

平成23年7月12日 東京
平成23年7月21日 大阪

試料

・**高等精度管理調査**
測定回数1～5回

・**分析対象項目**
PCB

ただし、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) を適用する場合には、一塩素化ビフェニル～十塩素化ビフェニルの各塩素化ビフェニル濃度を分析する。

ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) を適用する場合にも、一塩素化ビフェニル～十塩素化ビフェニルの各塩素化ビフェニル濃度を分析することも可。

試料

- ・共通試料4 : 底質試料

- ・海域において底質を採取

50℃において乾燥後、夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通過した部分

混合・均質化

100mlのガラス製の瓶に約50g

- ・参加機関へは瓶を1個送付

分析方法 (推奨方法)

- 「底質調査方法」 (昭和 6 3 年 9 月)
- 「底質調査方法」 (平成 1 3 年 3 月)

又は

- 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質、底質、水生生物)」 (平成 1 0 年 1 0 月、環境庁水質保全局水質管理課)

分析方法 (推奨方法)

分析方法	前処理		測定方法（複数の場合にはいずれかを選択）	
	抽出操作	クリーンアップ [°] 操作		
底質調査方法 (昭和63年)	アルカリ分解 ヘキサン抽出	シリカゲルカラムによる処理 (アセトニトリル・ヘキサン分配処理)	パケットカラム-GC/ECD	係数法
底質調査方法 (平成13年)	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (硫黄処理)	パケットカラム-GC/ECD	いずれも
			キャピラリーカラム-GC/ECD	係数法
			キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	
			キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	
外因性内分泌 攪乱化学物質 調査暫定マニ ュアル	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (HPLCによる処理) (硫黄処理)	キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	
			キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	

(注)前処理の()内の操作は、必要に応じて行う。

分析方法

<全体>

操作		回答数	備考	
前処理 (アルカリ分解、クレンジング等)	GC/ECD GC/MS		(関わった人数／関わり方)	
A	A	130	1人	同じ人
A	B	28	2人	異なる人
計		158		

分析方法

<前処理 (抽出)>

試料量 (g)	回答数
1未満	4
1 ~ 2.5	36
2.5 ~ 5	43
5 ~ 10	51
10 ~ 25	21
25以上	0

分析方法

<前処理 (抽出)>

分析方法（抽出操作）	回答数
アルカリ分解-ヘキサソ抽出	146
(「推奨方法」以外)	12
その他 トルエン(ソックスレー)抽出	(9)
トルエン(ASE)抽出	(1)
ヘキサソ(ソックスレー)抽出	(1)
アルカリ-エタノール抽出	(1)
合計	158

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)	回答数
硫酸処理	3
硫酸処理、シリカゲルによる処理	100
硫酸処理、アセトリル・ヘキサン分配処理、シリカゲルによる処理	2
硫酸処理、シリカゲルによる処理、硫黄処理	9
シリカゲルによる処理	10
シリカゲルによる処理、硫黄処理	2
(「推奨方法」以外)	31
硫酸処理、フッ化カルシウムによる処理	(3)
硫酸処理、多層シリカゲルによる処理	(6)
硫黄処理、多層シリカゲルによる処理	(9)
その他(各種の組み合わせ、方法がある)	(13)
合計	157

分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

GC又はGC/MS測定用試料液の調製方法（溶媒の種類）

溶媒の種類	回答数				
	パックト ⁺	キャピラリー			全体
	ECD	ECD	MS(四重極)	MS(高分解能)	
ヘキサン	93	47	2	3	145
その他 トルエン	0	1	0	1	2
ノナン	0	0	0	8	8
デカン	0	0	0	2	2
不明	0	0	0	1	1
計	93	48	2	15	158

分析方法

<前処理 (クリーンアップ)>

GC又はGC/MS測定用試料液の調製方法（試料液の量）

区分		回答数				
		パケット	キャピラリー			全体
		ECD	ECD	MS(四重極)	MS(高分解能)	
回答数		90	47	2	14	153
試料液の量 (mL)	平均値	2.4	2.5	1.0	3.6	2.5
	最小値	0.5	0.3	1	0.02	0.02
	最大値	10	20	1	50	50
	中央値	2.0	1.0	1.0	0.050	1.0

分析方法

<測定>

分析方法（測定操作）	回答数
パケットカラム-GC/ECD	93
キャピラリーカラム-GC/ECD	48
キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)	2
キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)	15
(「推奨方法」以外)	0
その他	(0)
合計	158

回答数

分析方法 (測定操作)	回答 数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1.パッドガム-GC/ECD	93	0	0	1	1
2.キャピラーガム-GC/ECD	48	1	0	1	2
3.キャピラーガム-GC/MS(四重型)	2	0	0	0	0
4.キャピラーガム-GC/MS(高分解型)	15	0	0	0	0
5.その他	0	-	-	-	-
合計	158	1	0	2	3

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値	上限値	外れ値等棄却後の平均値
	μg/kg	μg/kg	μg/kg
PCB	0	324	140

回答数

<全体の回答数>

158回答

<外れ値等>

3回答

ND等 1回答

Grubbs(大きい値) 2回答

<極端に小さい値 (平均値の0.113倍以下) >

2回答

室間精度等

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

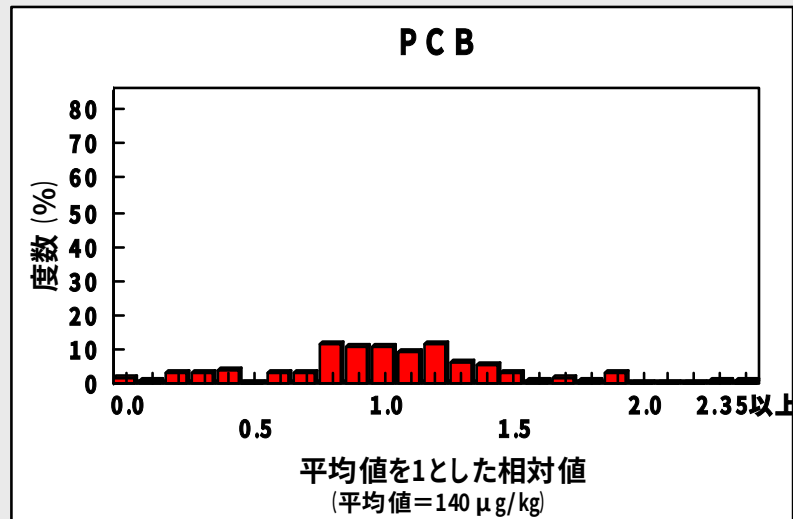
注) 偏り（平均値の差）はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる

（両側危険率5％）。

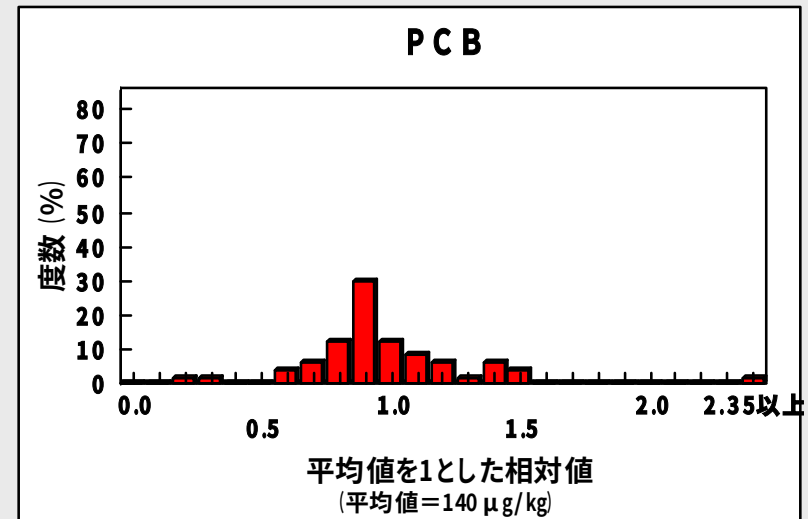
精度：1と2、1と4

ヒストグラムの例 (P C B)

パケット・カラム-GC/ECD

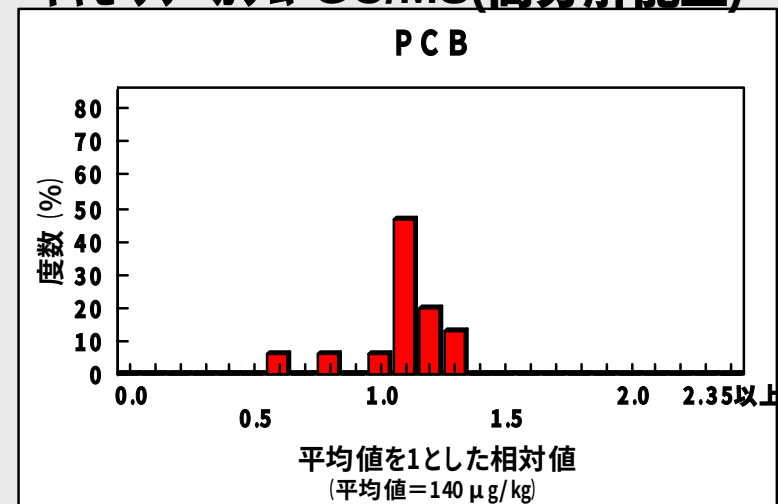


キャピラリーカラム-GC/ECD



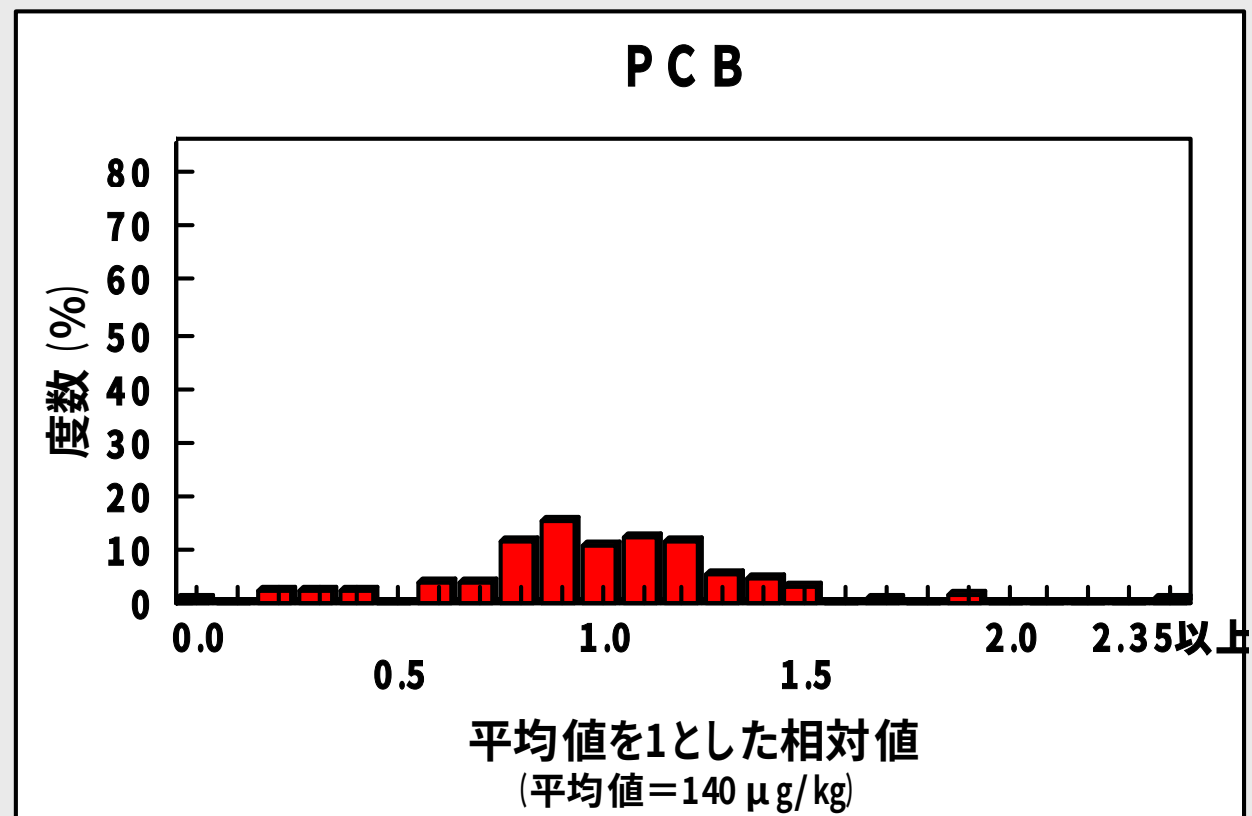
キャピラリーカラム-GC/MS(四重極型)
回答数が少ない (2回答) ため、
ヒストグラムは省略

キャピラリーカラム-GC/MS(高分解能型)



ヒストグラム

全体 (すべての方法を含む)



空間精度の例 (同族体)

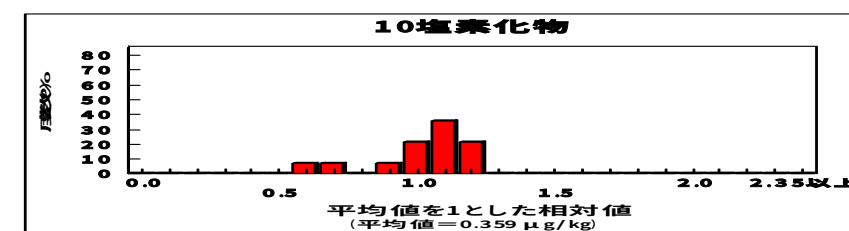
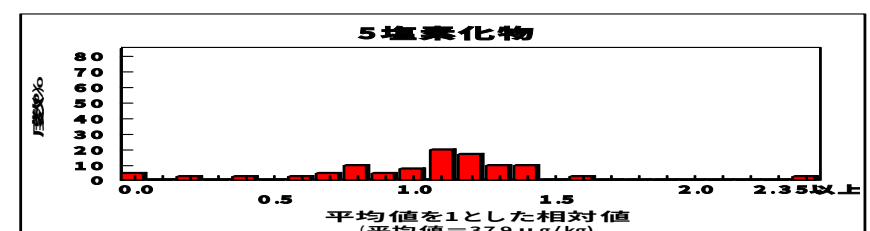
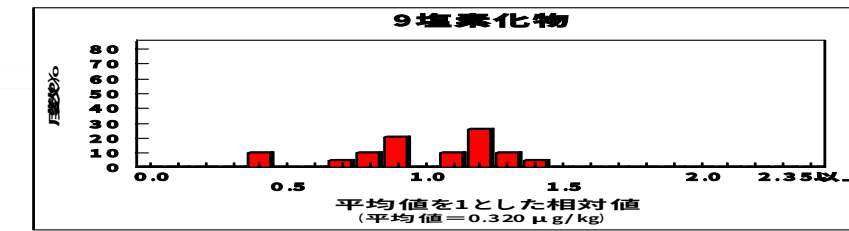
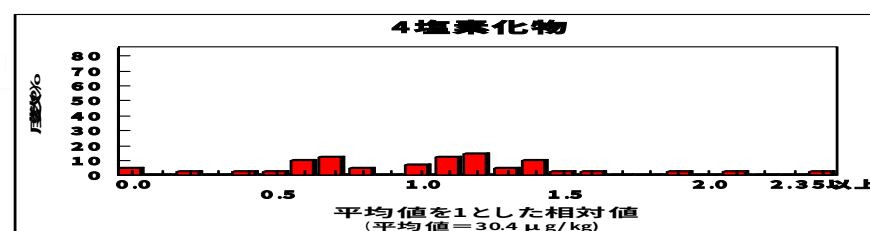
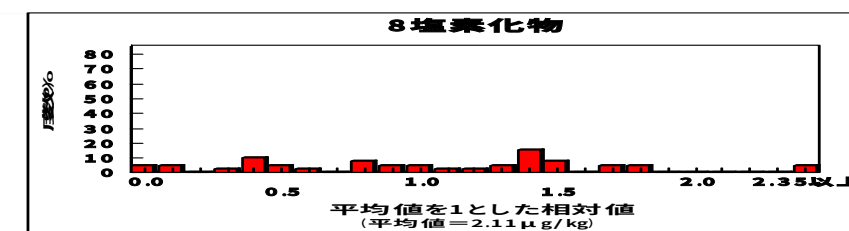
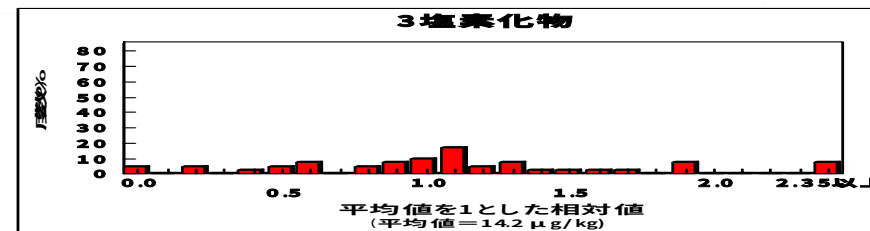
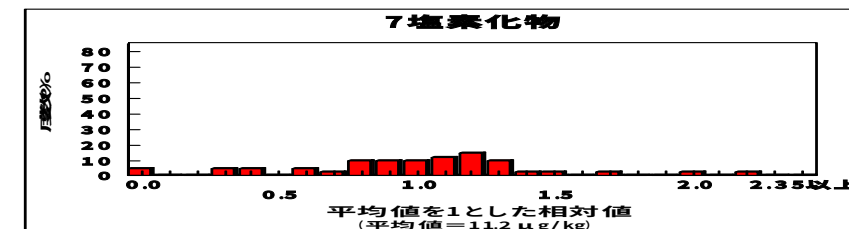
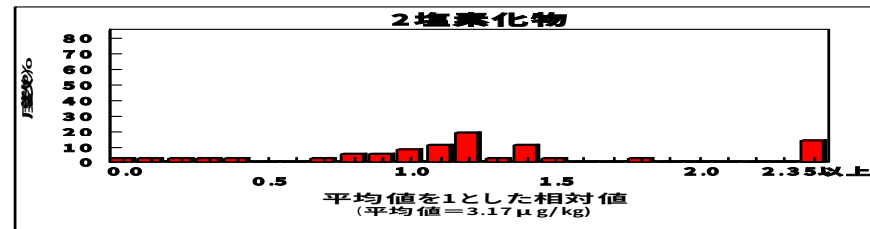
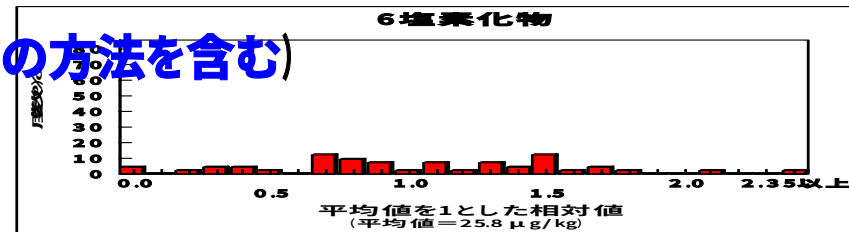
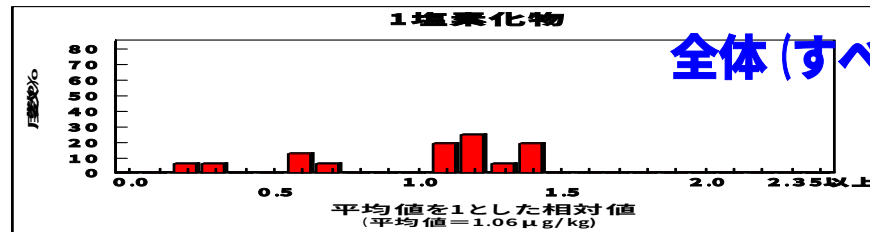
全体 (すべての方法を含む)

分析項目 (PCB)	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g/kg}$)	最大値 ($\mu\text{g/kg}$)	中央値 ($\mu\text{g/kg}$)
				S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %			
1塩素化物	前	16	1.06	0.412	38.9	0.233	1.50	1.21
	後	16	1.06	0.412	38.9	0.233	1.50	1.21
2塩素化物	前	36	17.5	79.9	455	0.00994	483	3.69
	後	31	3.17	1.32	41.7	0.00994	5.61	3.55
3塩素化物	前	41	18.9	21.2	112	0.0250	133	15.3
	後	38	14.2	6.93	48.9	0.0250	27.2	15.0
4塩素化物	前	41	38.5	53.4	139	0.0262	361	32.6
	後	40	30.4	13.9	45.8	0.0262	64.4	32.5
5塩素化物	前	41	45.2	48.4	107	0.0305	335	42.1
	後	40	37.9	13.9	36.7	0.0305	61.0	42.0
6塩素化物	前	41	28.7	22.4	78.2	0.0117	143	26.4
	後	40	25.8	13.1	50.9	0.0117	53.4	25.4
7塩素化物	前	41	11.2	5.10	45.4	0.0102	24.9	11.6
	後	41	11.2	5.10	45.4	0.0102	24.9	11.6
8塩素化物	前	38	2.23	1.42	63.5	0.000915	6.55	2.21
	後	37	2.11	1.23	58.4	0.000915	5.14	2.21
9塩素化物	前	19	0.320	0.0932	29.2	0.117	0.462	0.337
	後	19	0.320	0.0932	29.2	0.117	0.462	0.337
10塩素化物	前	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382
	後	14	0.359	0.0645	17.9	0.209	0.425	0.382

(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。

ヒストグラムの例 (同族体)

全体 (すべての方法を含む)



外れ値の原因

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

外れ値の原因

機 関	分析結果	分析方法 ・抽出 ・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での回答	添付資料などの推測
D	Grubbs (大きい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パケットカラム-GC/ECD	クリーンアップに用いたシリカゲルが古くなっていた。封は切ってなかったが、調べてみると3年ぐらい前のものであり、PCBを保持できず、妨害と一緒に溶出していた可能性がある（カラムクリーンアップによるPCBの溶出時間が早い）。	アンケートの原因も考えられるが、確証はない。一般的には、クリーンアップではロスによる小さい値となることが考えられるが、分析結果は大きい値であり、他に原因があることも考えられる。
E	ND	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	アルカリ分解後のヘキサン転溶の際、抽出液の温度が保てなかったため、抽出効率が低下した可能性がある。	アンケートの原因に関連して、ヘキサン転溶の回数も考えられるが、NDとなっており、他の原因も考えられる（原因は不明である）。

クロマトグラムの例1-1

(JIS K 0093:2006) より引用

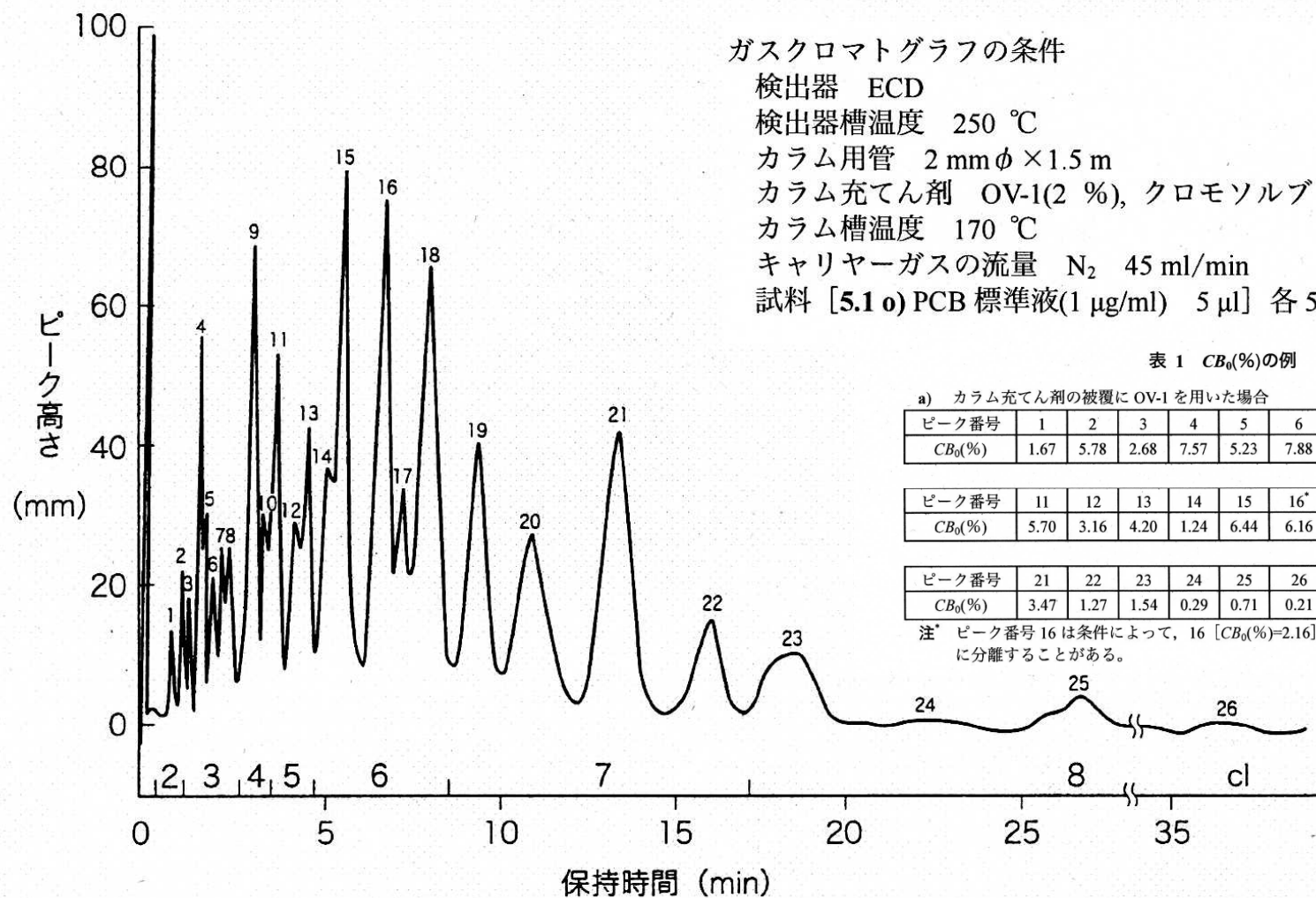


表 1 $CB_0(\%)$ の例

a) カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いた場合

ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CB_0(\%)$	1.67	5.78	2.68	7.57	5.23	7.88	4.83	3.30	10.68	2.37

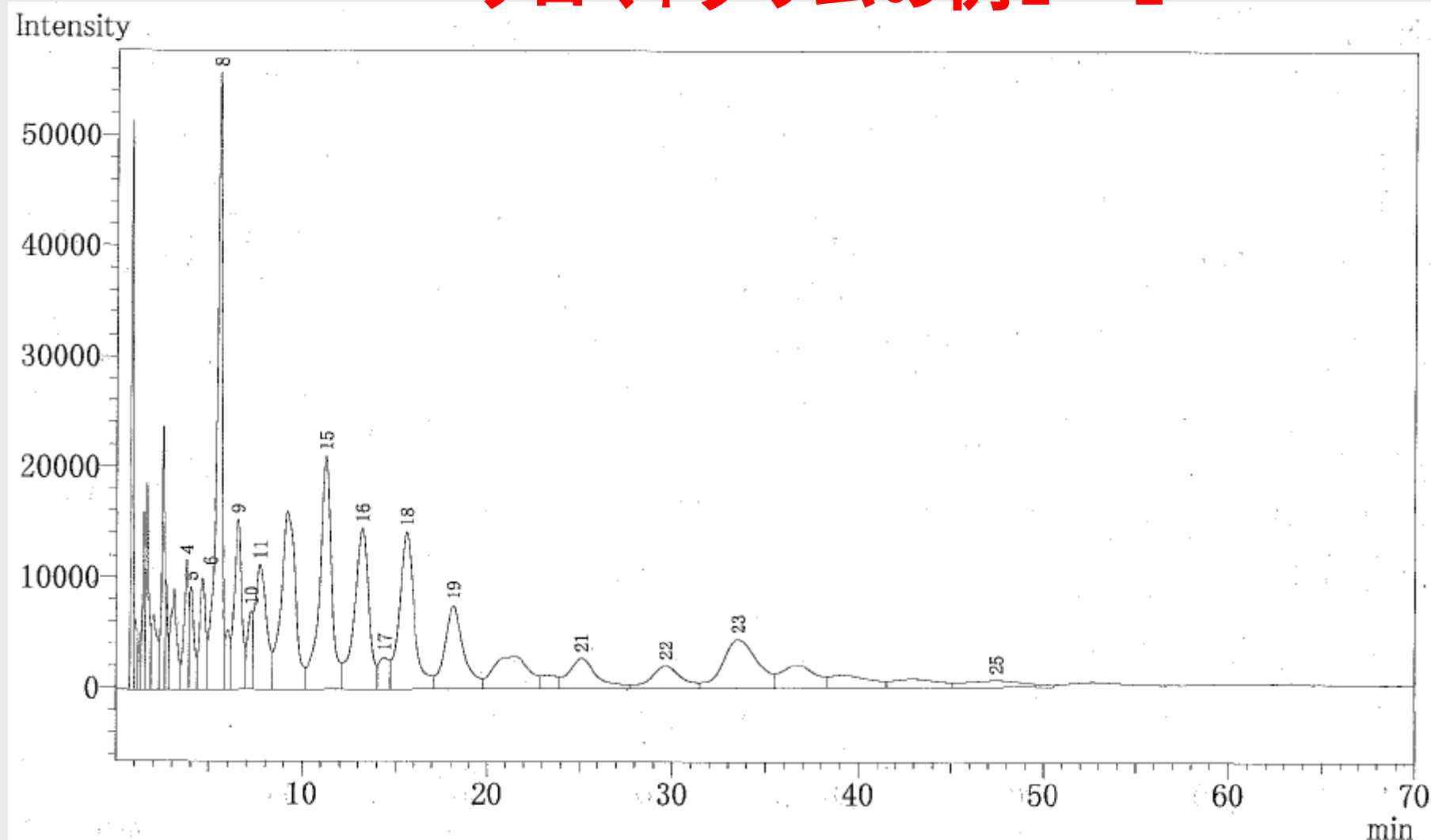
ピーク番号	11	12	13	14	15	16*	17	18	19	20
$CB_0(\%)$	5.70	3.16	4.20	1.24	6.44	6.16	1.68	4.45	3.45	3.15

ピーク番号	21	22	23	24	25	26	Σ
$CB_0(\%)$	3.47	1.27	1.54	0.29	0.71	0.21	99.11

注* ピーク番号 16 は条件によって、16 [$CB_0(\%)=2.16$] 及び 16' [$CB_0(\%)=4.00$] に分離することがある。

図 1 カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いたときのクロマトグラムの例

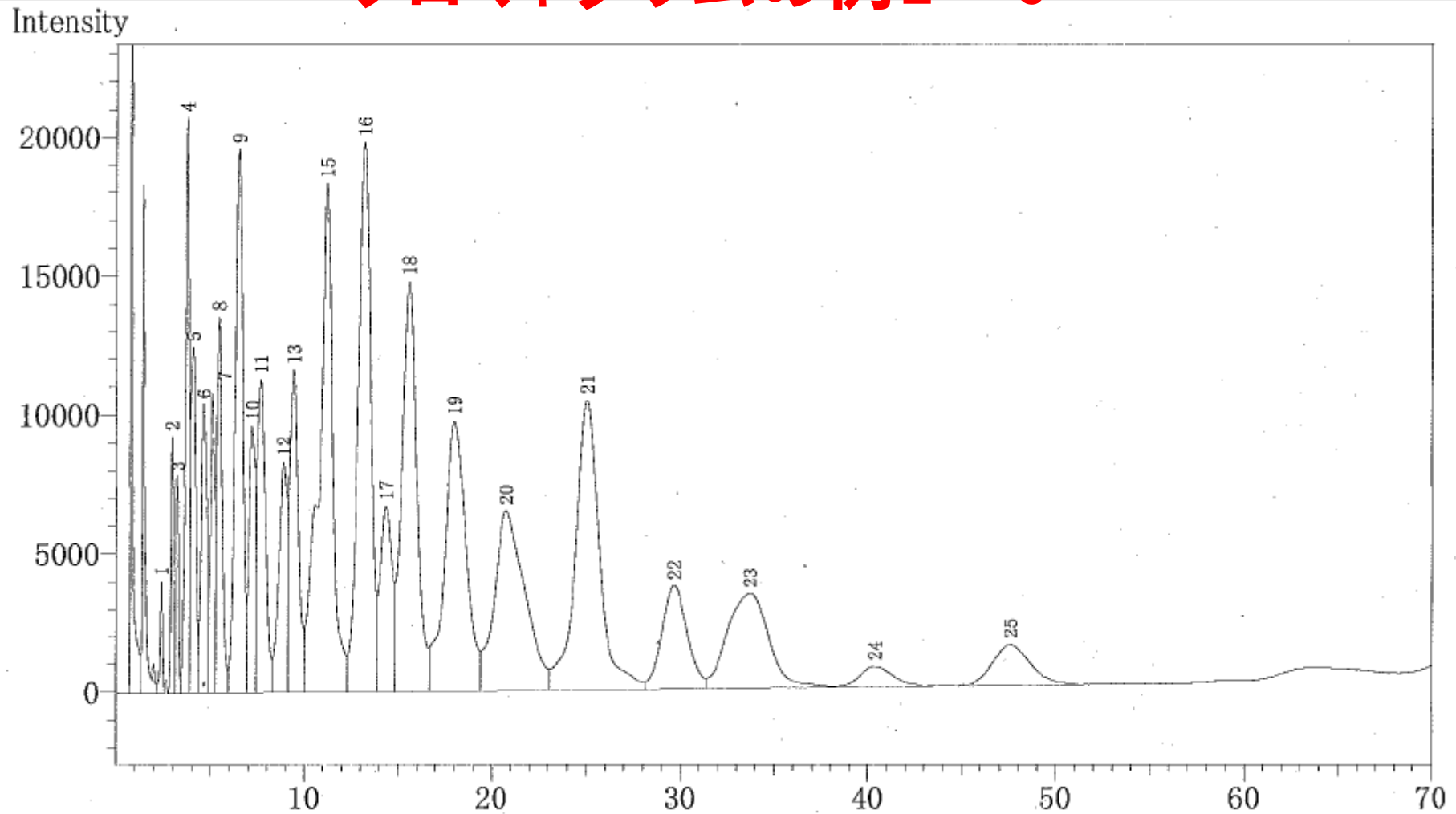
クロマトグラムの例1-2



底質試料 測定値: 143 $\mu\text{g/kg}$

パックドカラム (OV-1) - GC/ECD

クロマトグラムの例1-3



標準液 PCB

パックドカラム (OV-1) - GC/ECD

クロマトグラムの例2-1

(JIS K 0093:2006) より引用

ガスクロマトグラフの条件

検出器 ECD

検出器槽温度 270 °C

カラム用管 2 mmφ×1.8 m

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

カラム槽温度 190 °C

キャリアーガスの流量 N₂ 45 ml/min

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

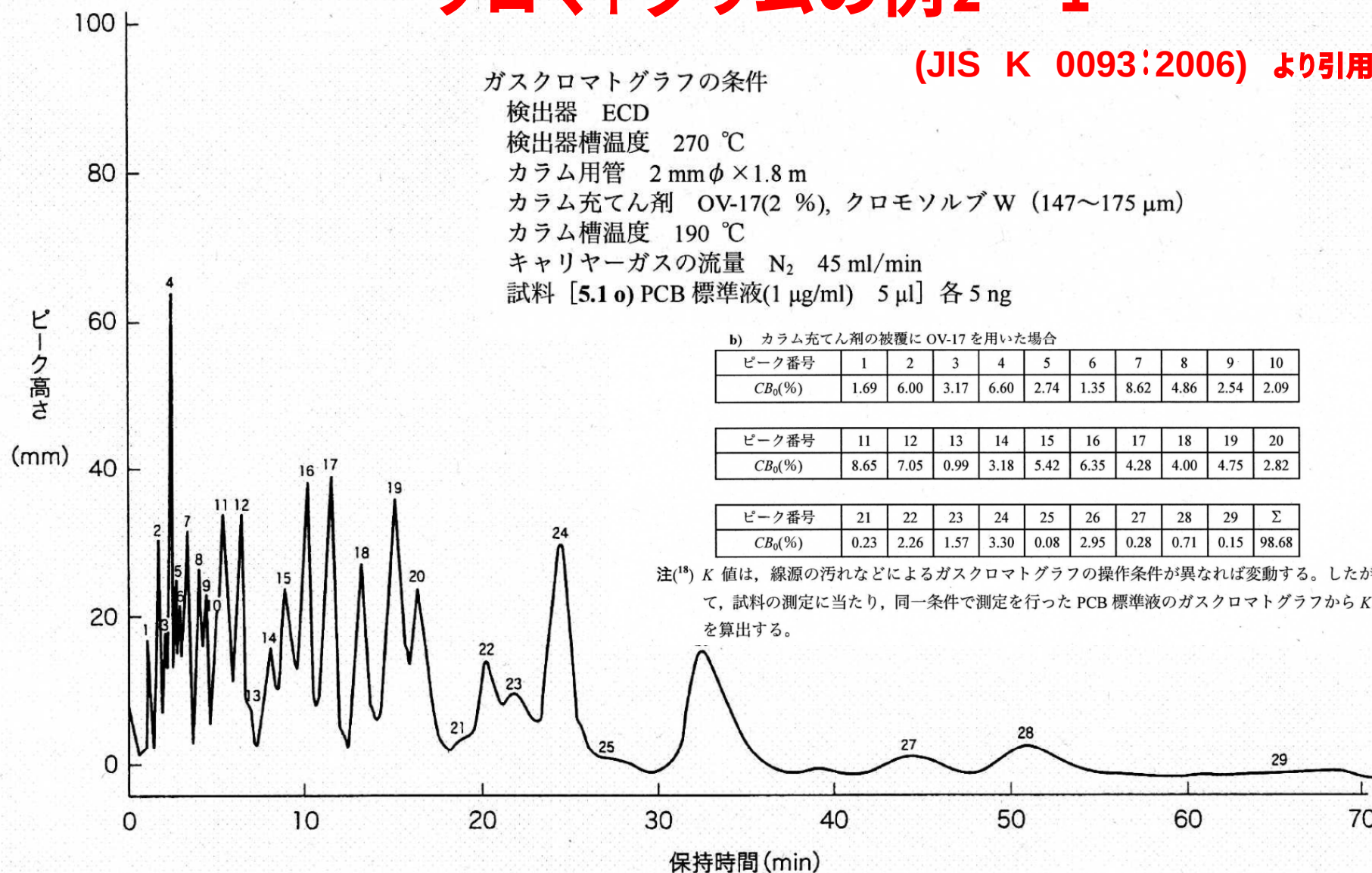
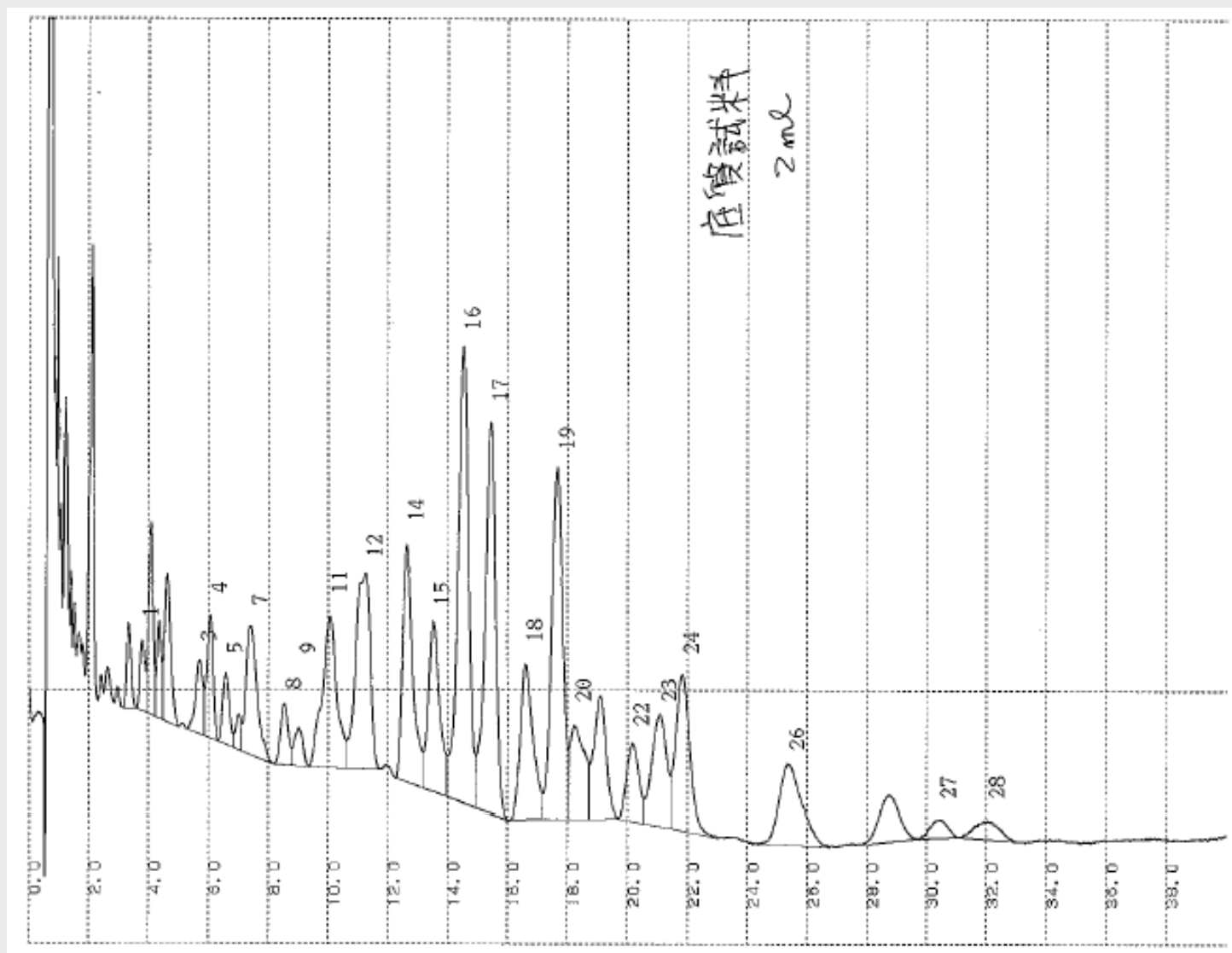


図2 カラム充てん剤の被覆に OV-17 を用いたときのクロマトグラムの例

クロマトグラムの例2-2

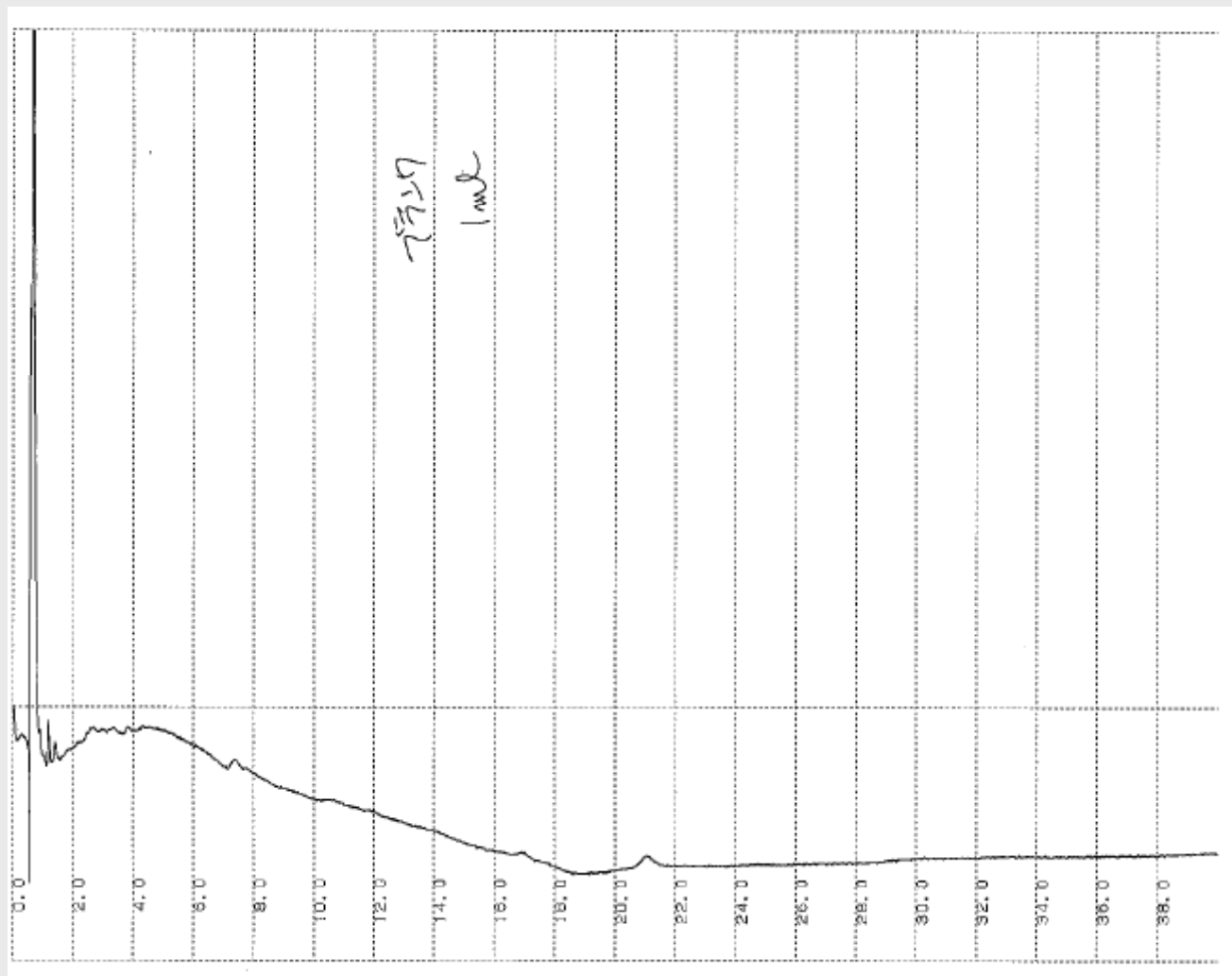


底質試料

測定値: 141 $\mu\text{g/kg}$

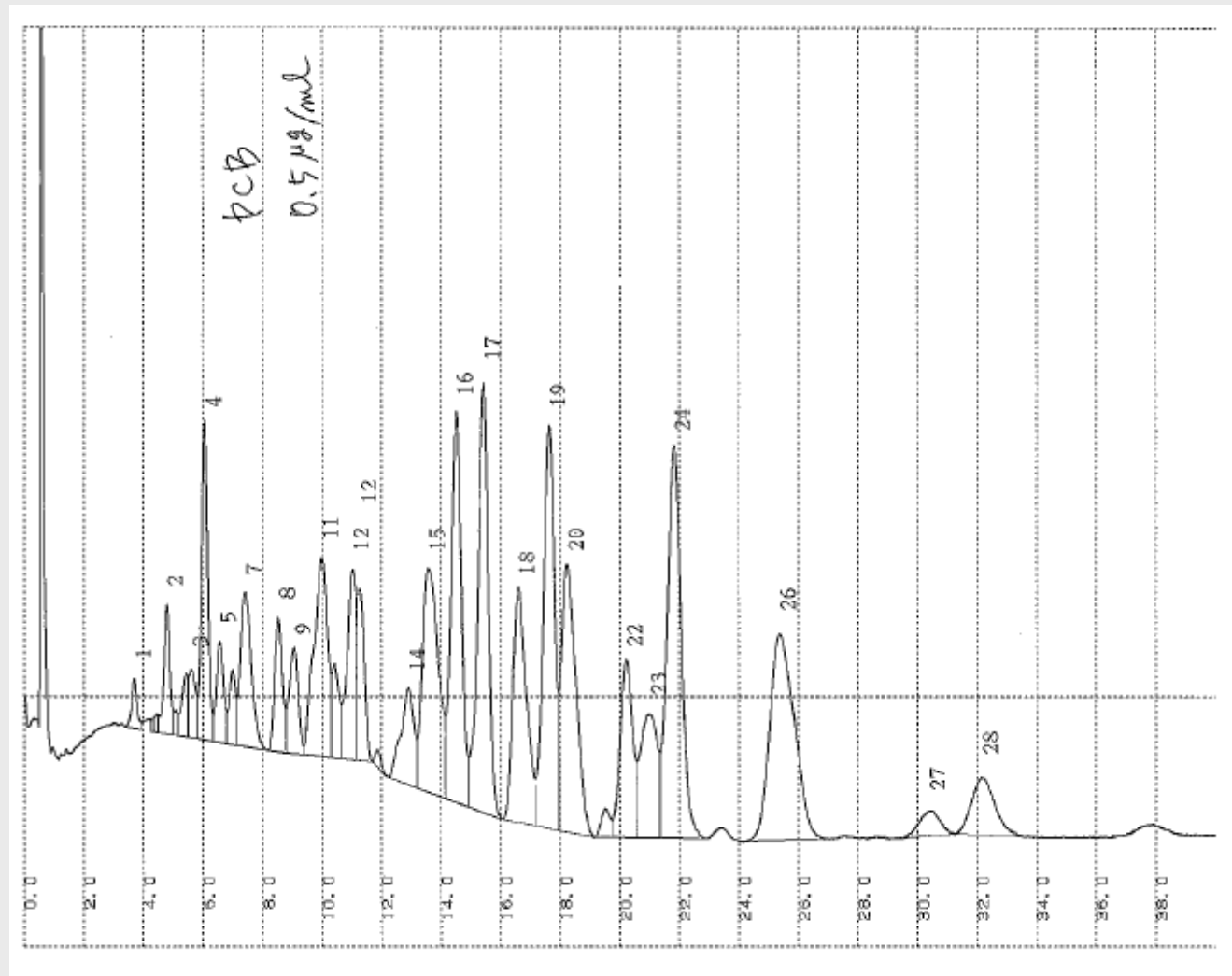
パックドカラム (OV-17) - GC/ECD

クロマトグラムの例 2-3



ブランク
パックドカラム (OV-17) - GC/ECD

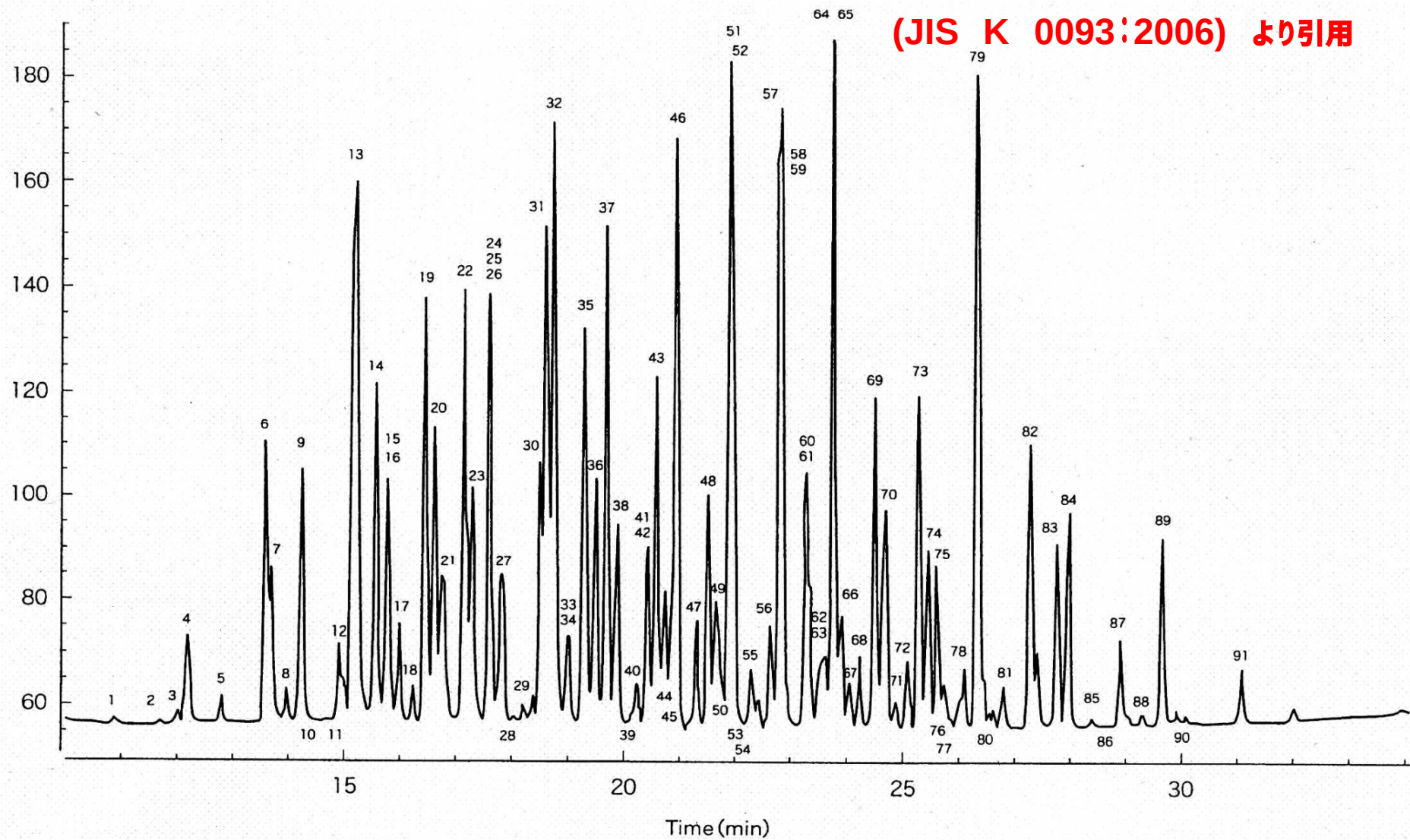
クロマトグラムの例2-4



標準液 PCB 0.5mg/L

パックドカラム (OV-17) - GC/ECD

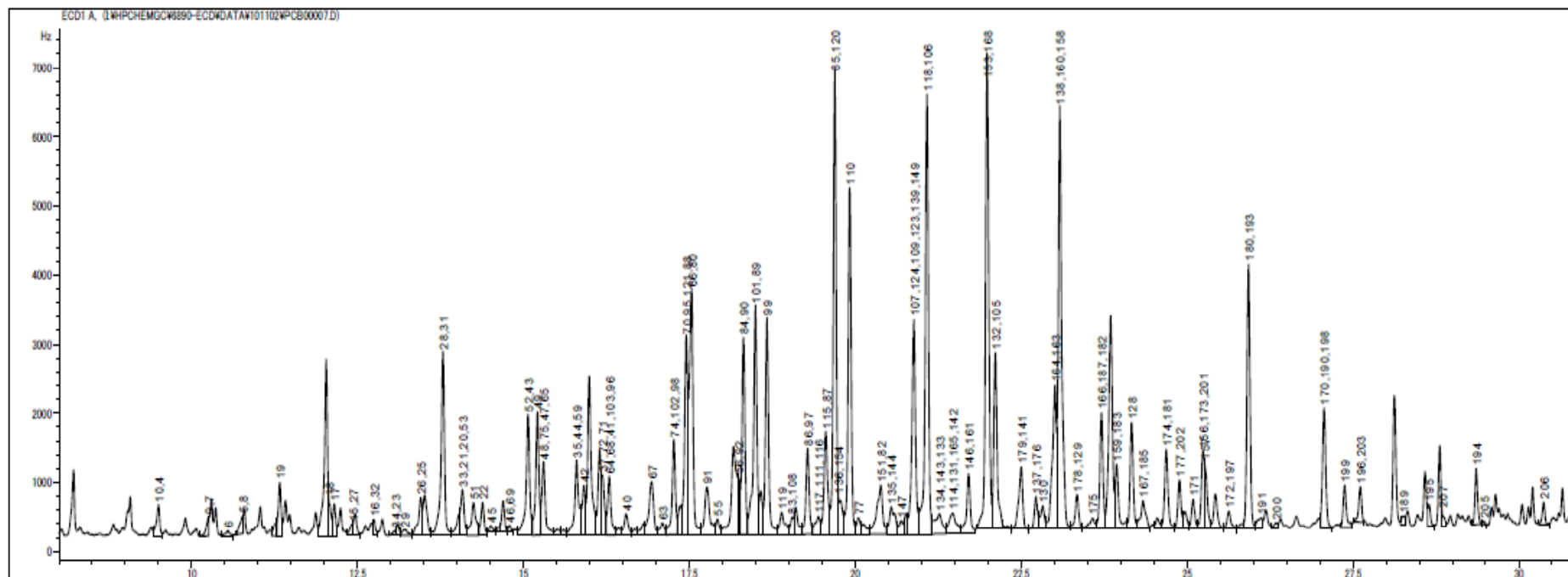
クロマトグラムの例3-1



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

クロマトグラムの例3-2

2. 試料(1回目)クロマトグラム



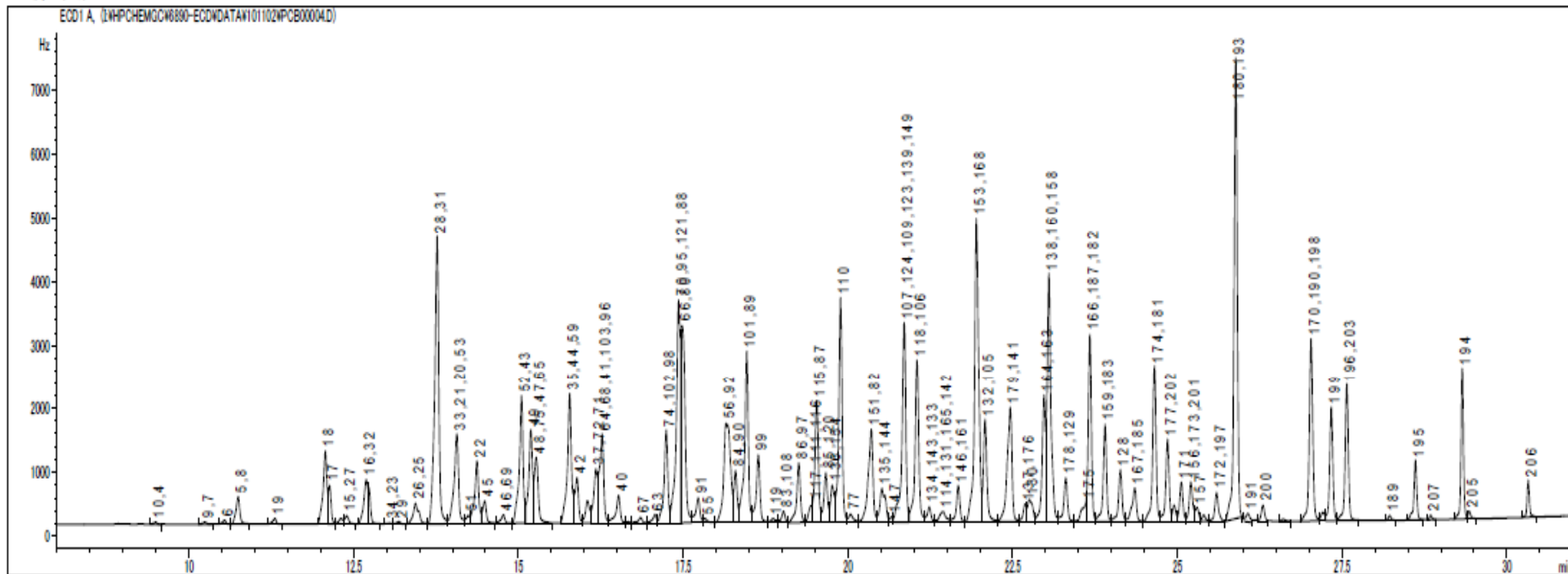
底質試料

測定値: 140 μg/kg

キャピラリーカラム (DB-5MS) - GC/ECD

クロマトグラムの例3－3

1. 標準液クロマトグラム



クロマトグラムの例4-1

測定値: (外れ値、大きい値)

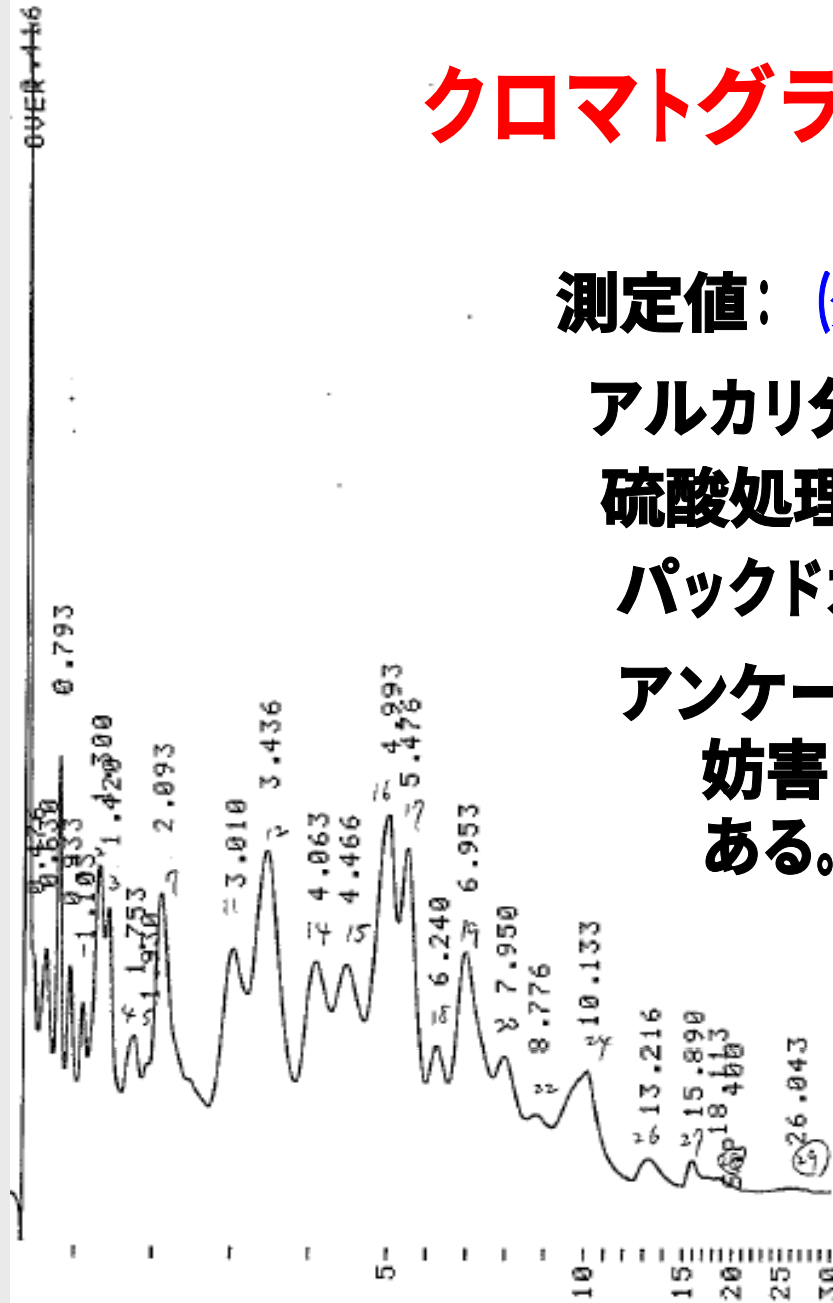
アルカリ分解-ヘキサン抽出

硫酸処理、シリカゲルカラム

パックドカラム (OV-17) - GC/ECD

アンケートの回答:

妨害と一緒に溶出していた可能性がある。



クロマトグラムの例4-2

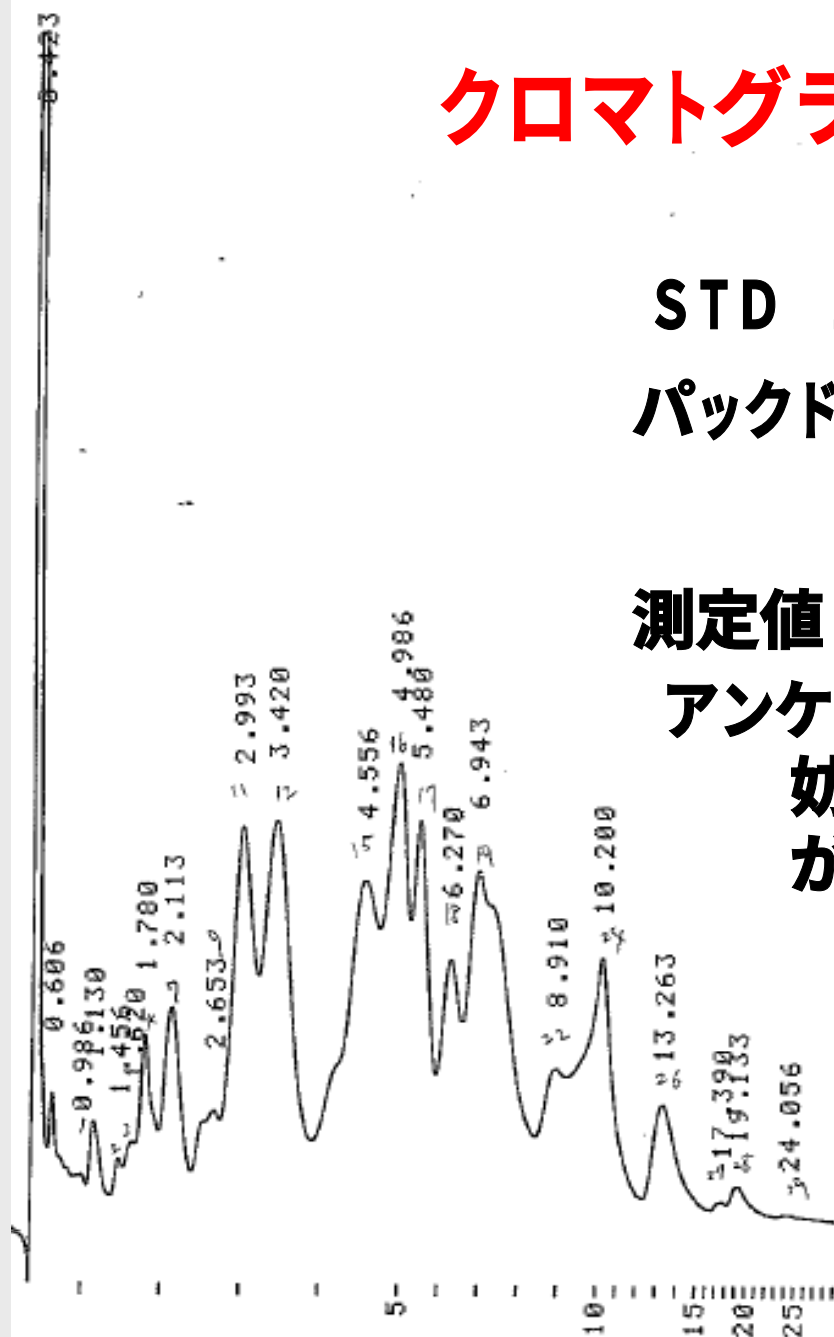
STD 1mg/L

パックドカラム (OV-17) - GC/ECD

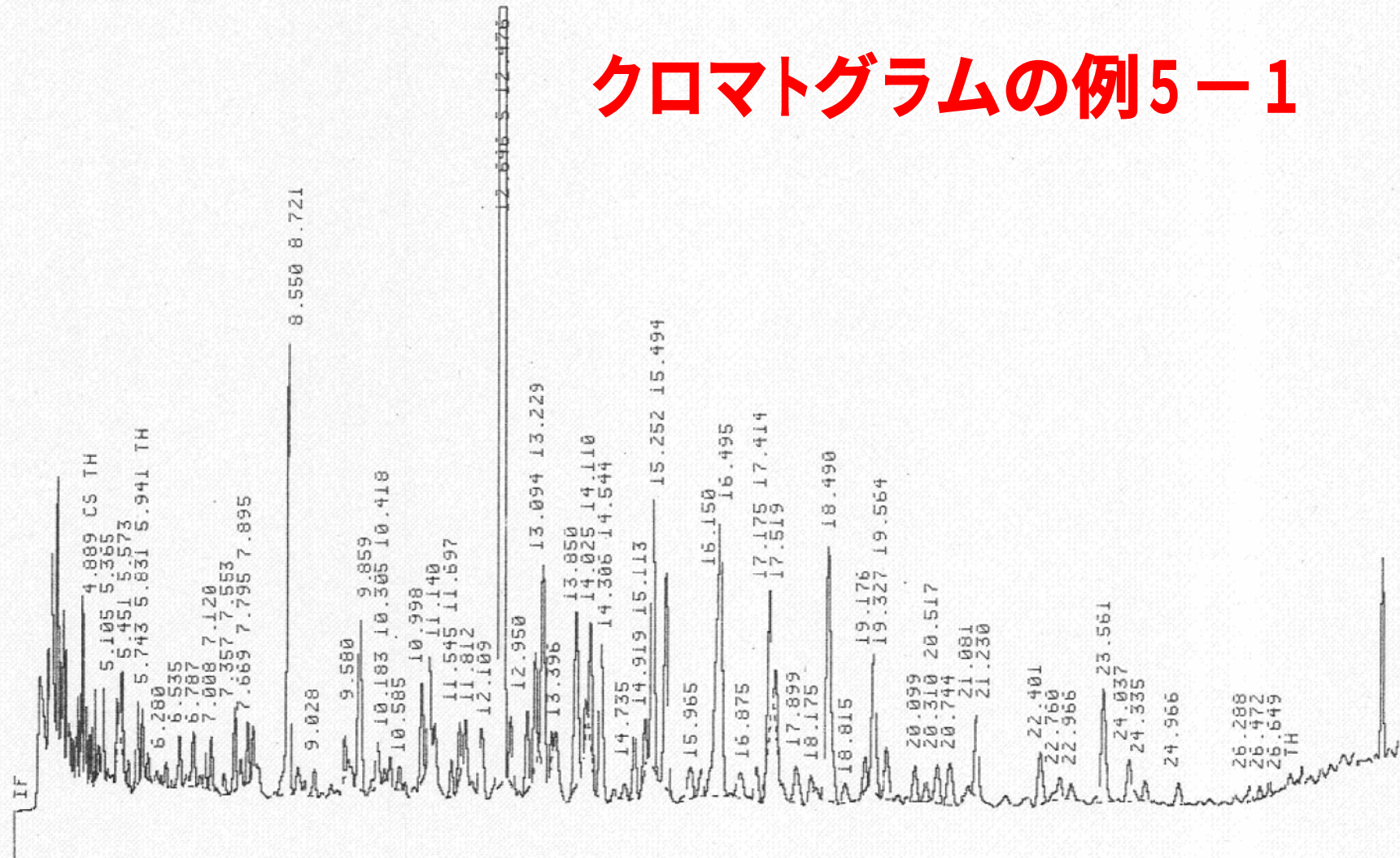
測定値: (外れ値、大きい値)

アンケートの回答:

妨害と一緒に溶出していた可能性
がある。



クロマトグラムの例5－1



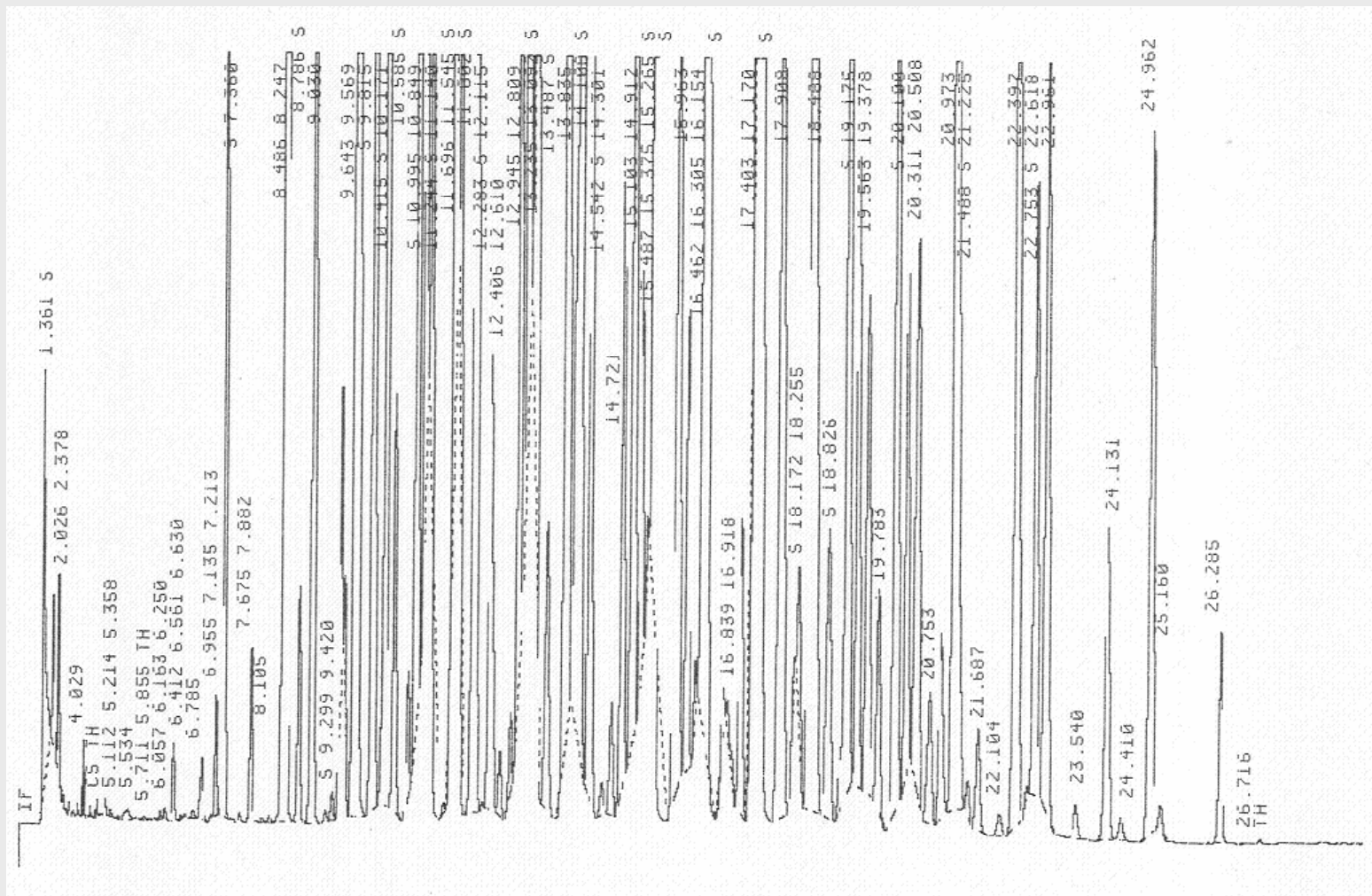
測定値: (外れ値、ND)

アルカリ分解－ヘキサン抽出 シリカゲルカラム

キャピラリーカラム (DB－5MS)－GC／ECD

アンケートの回答: 抽出効率が低下した可能性がある。

クロマトグラムの例5－2



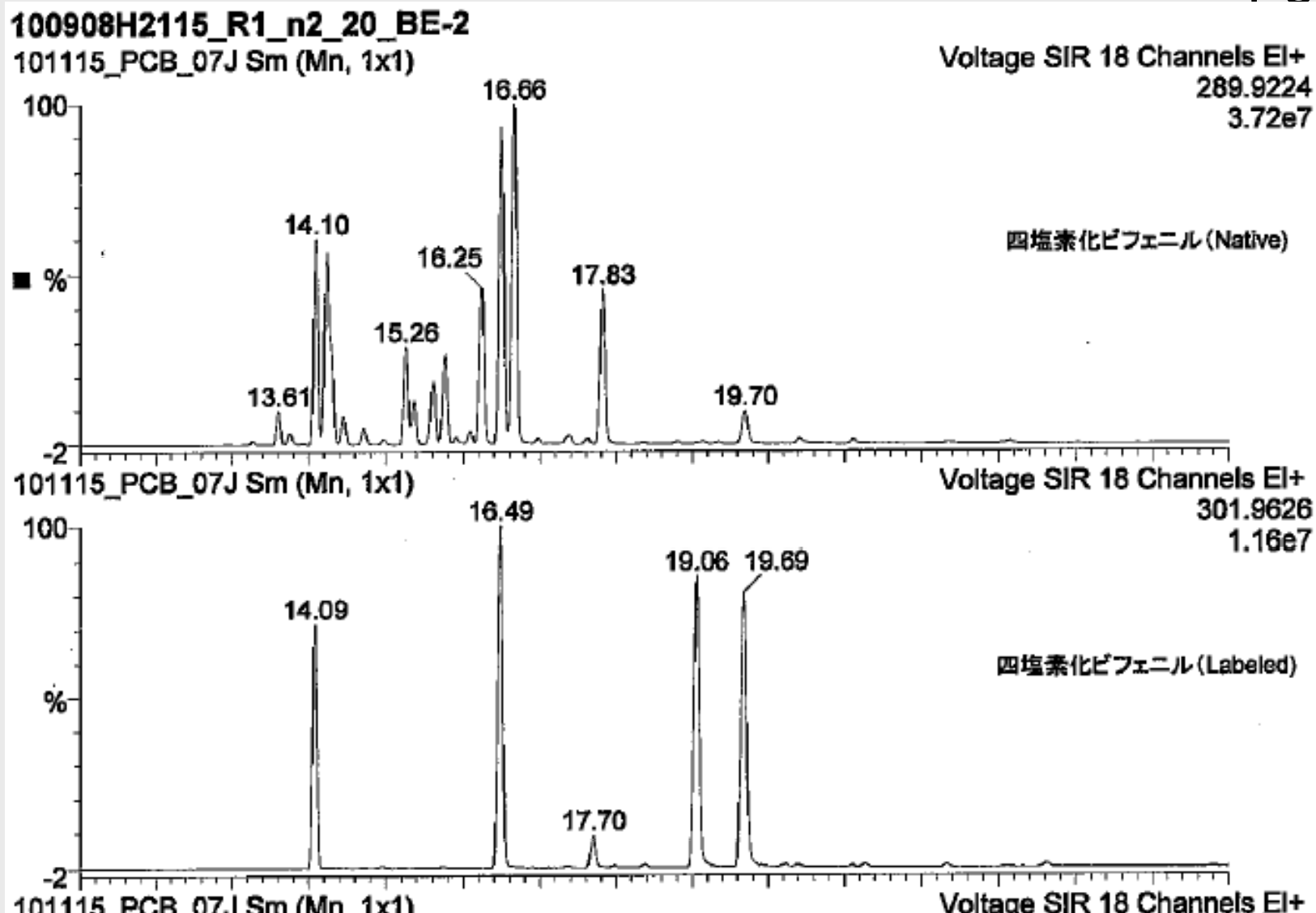
PCB混合標準液 (1mg/L) 測定値: (外れ値、ND)

キャピラリーカラム (DB-5MS) - GC/ECD

アンケートの回答: 抽出効率が低下した可能性がある。

クロマトグラムの例6-1 (底質試料)

測定値: 137 $\mu\text{g/kg}$



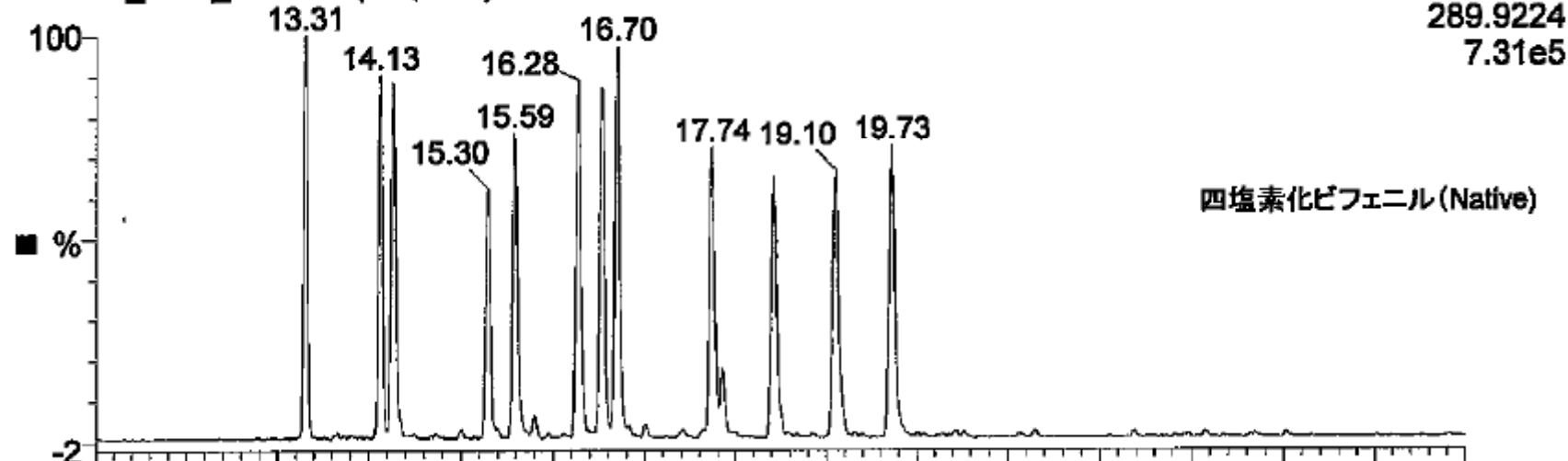
キャピラリーカラム (RH-12MS) - GC/MS (高分解能型)

クロマトグラムの例6-2 (標準品)

1-2pg TPCB STD-2

101115_PCB_01J Sm (Mn, 1x1)

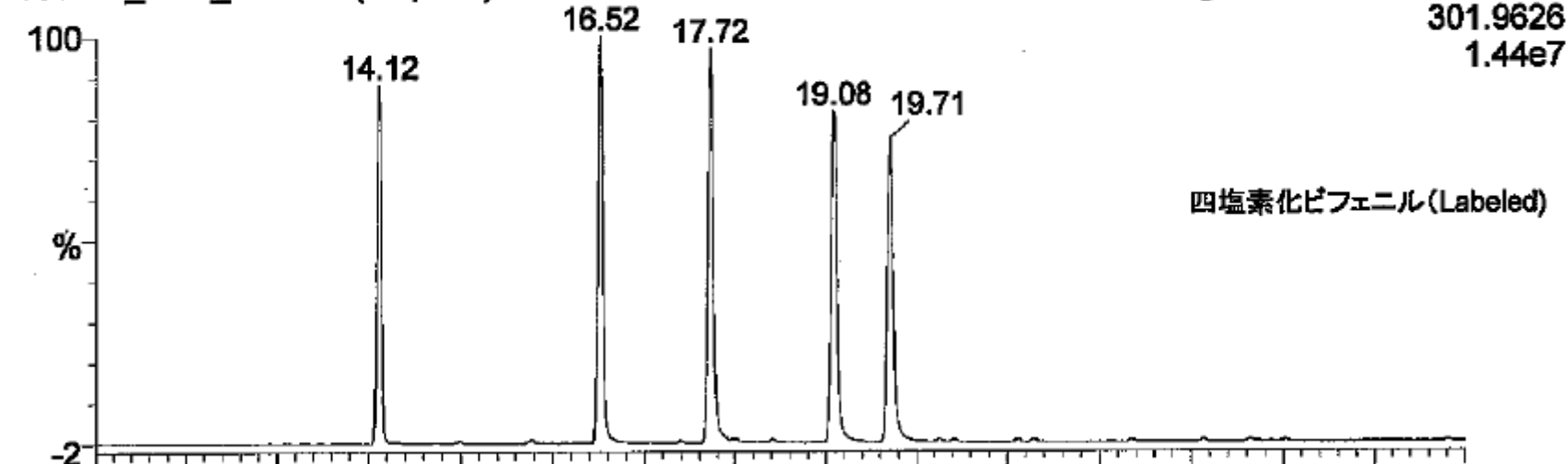
Voltage SIR 18 Channels EI+
289.9224
7.31e5



四塩素化ビフェニル (Native)

101115_PCB_01J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+
301.9626
1.44e7



四塩素化ビフェニル (Labeled)

101115 PCB 01J Sm (Mn, 1x1)

Voltage SIR 18 Channels EI+

キャピラリーカラム (RH-12MS) - GC/MS (高分解能型)

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)

(操作順に記載)

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

分析方法（測定操作）に関する解析 （再掲）

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

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

精度：1と2、1と4

分析方法(測定操作)別の要因解析の結果の概要1

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

分析方法(測定操作) 別の要因解析の結果の概要2

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

試料量に関する解析

<全体>

試料量(g)	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. 1未満	4	161	8.7	5.4
2. 1 ~2.5	36	142	34.2	24.1
3. 2.5~5	43	143	31.0	21.7
4. 5 ~10	51	137	68.1	49.9
5.10 ~25	21	131	72.2	55.1
6.25以上	0	-	-	-

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

精度: 1と2、1と4、1と5、2と4、2と5、3と4、3と5

分析方法(抽出操作)に関する解析

<全体>

分析方法 (抽出操作)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1. アルカリ分解-ヘキサン抽出	143	139	53.9	38.7
2. その他 トルエン(ソックスレー)抽出	9	150	24.4	16.2
3. トルエン(ASE)抽出	1	174	-	-
4. ヘキサン(ソックスレー)抽出	1	145	-	-
5. アルカリ-エタノール抽出	1	83	-	-

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

精度: 1と2

分析方法(主なクリーンアップ操作)に関する解析

<全体>

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

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

平均値：1と8、8と19

精度：2と4、2と5、2と19、4と5、5と8、5と19

スパイクの添加に関する解析

＜全体＞

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

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

精度：1と2

＜全体＞

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

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

精度：1と2

標準物質の種類に関する解析

＜全体＞

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

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

精度:1と2

定量方法の種類に関する解析

<全体>

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

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

精度:1と3、1と4

分析カラムに関する解析

＜全体＞

カラム	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g/kg}$)	CV %
1.パ ^o ット ^o 0V-1	61	139	63.9	46.0
2. 0V-17	28	147	54.4	37.1
5.キャピ ^o ラリ- DB1	9	134	44.4	33.1
6. DB5(MS)	14	127	20.6	16.2
9. HT8(PCB)	10	152	30.8	20.3
11. RH12(MS)	4	159	20.4	12.8
12. Rtx5(MS)	9	134	28.6	21.3
13. Rtx-1	4	143	79.9	56.0

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

平均値 : 6と8、6と9、6と11

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

過去との比較

(底質試料：海域底質の乾燥試料)

年 度	分析方法		測定	回答数 (外れ値 棄却後)	平均値 μ g/kg	室間 精度 CV%
	前処理					
	抽出	クリーンアップ ^o				
S59	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲ ^o ルクロマト	パ ^o ックト ^o カラム-GC/ECD (係数法)	43	101	52.2
		アセトニトリル・ヘキサン分配-シリカゲ ^o ルクロマト		4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲ ^o ルクロマト		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲ ^o ルクロマト	パ ^o ックト ^o カラム-GC/ECD (パ ^o ターン合わせ法)	1	98.7	-
H22	大部分は、 アルカリ分解- ヘキサン抽出	大部分は、「硫酸処理-シリカゲ ^o ルクロ マト」又は「シリカゲ ^o ルクロマト」	パ ^o ックト ^o カラム-GC/ECD (係数法)	92	140	43.7
			キャピ ^o ラリーカラム-GC/ECD (係数法)	46	134	28.3
			キャピ ^o ラリーカラム-GC/MS (四重極型)	2	136	-
	大部分は、 ソックスレー抽 出	大部分は、「硫酸処理-多層シリカ ゲ ^o ルクロマト」又は「多層シリカゲ ^o ルクロマト」	キャピ ^o ラリーカラム-GC/MS (高分解能型)	15	154	17.3
	全体			155	140	37.5

過去との比較

(模擬試料：有機溶媒の試料)

年 度	分析方法	回答数 (外れ値 棄却後)	平均値 A mg/L	室間 精度 CV%	平均値と調 製濃度の比 A/B	(参考) 調製濃度 B mg/L
S50	パケットカラム-GC/ECD(係数法)	33	0.87	17	0.87	1.0
	パケットカラム-GC/ECD(パターン合わせ法)	76	0.90	13	0.90	
S51	パケットカラム-GC/ECD(係数法)	67	0.577	12.0	0.96	0.60
	パケットカラム-GC/ECD(パターン合わせ法)	54	0.562	11.0	0.94	

過去との比較 (DL-PCB異性体)

キャピラーカラム-GC/MS(高分解能型)

DL-PCB異性体の結果 (底質試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：12異性体の範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
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

過去との比較 (DL-PCB異性体)

キャリ-ラム-GC/MS(高分解能型)

DL-PCB異性体の結果 (土壌試料)

(外れ値等を棄却前後の精度：12異性体の範囲)

年度	試料	棄却	室間精度 CV %
11	土壌試料	前後	45.7 ~ 152.7 21.1 ~ 64.8
15	土壌試料 A	前後	14.8 ~ 29.2 10.6 ~ 22.2
	土壌試料 B	前後	16.7 ~ 34.7 12.0 ~ 21.1
	土壌試料 C	前後	14.9 ~ 122.0 13.3 ~ 23.9
	土壌試料 D	前後	16.5 ~ 65.5 13.2 ~ 23.1
16	土壌試料	前後	13.1 ~ 49.4 10.9 ~ 16.4

分析実施上の留意点等

[抽出]

・アルカリ分解-ヘキサン抽出に比べて、トルエン-ソックスレー抽出の方が高い値となる傾向がある(統計的には有意となっていないが)。

下記に、各マニュアルの作業手順内容について列記する。

湿試料約10gを0.1gのけたまではかり取り、これを還流冷却器付フラスコに入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液50mlを加え約1時間沸騰水浴上で加熱分解を行い約50℃まで放冷する **(注4)** ・・**底質調査法**S63

湿試料約20gを0.1gの桁まではかり取り、200mLナス型フラスコに採取 **(6)**し、1mol/L水酸化カリウムのエタノール溶液50mLを加えて還流冷却管に装着し、水浴中(80℃)で1時間アルカリ分解を行う。・・**底質調査法**H13

試料20gを200mlのナス型フラスコに採取 **(注8)**し、サロゲート物質(10ng～100ng)を添加後、1M KOH／エタノール溶液50mlを加えて還流冷却管に装着し、水浴中(80℃)で1時間アルカリ分解する **(注9)** ・・**暫定マニュアル**H10

[抽出]

まずは、マニュアルにある注意点を守ったか？下線内容に注意。

注(4) 温度が高いときにヘキサンを加えると、沸騰するので危険である。
また、あまり冷却しすぎるとアルカリ分解によって生成したけん化物がヘキサンに溶けにくくなり、PCB抽出の低下の原因となる。…底質調査法S63

注(6) 1M KOH／エタノール溶液50mLを加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。

…底質調査法H13

注8: 1M KOH／エタノール溶液50mlを加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。

…暫定マニュアルH10

注9: アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

…暫定マニュアルH10

[抽出]

湿試料に注意。送付底質試料は乾燥試料であることに起因したかもしれない。

湿試料・底質調査法S63

湿試料・底質調査法H13

上記の2つのマニュアルによれば、試料を水で湿らせての作業を進める必要がある。
試料が乾いていると、アルカリアルコール溶液が染み透っていかない。

[抽出]

※ 増加する問題もある。

海域底質中のPCB分析において、湿泥状態の試料を用いると、加熱アルカリ分解の過程で、何らかの前駆体から、#11が生成される可能性があることがわかった。

#11の測定値比較

分析方法	#11(μg/kg)
加圧流体抽出法	0.13
ソックスレー抽出法	0.10
加熱アルカリ分解法(乾泥)	0.30
加熱アルカリ分解法(湿泥)	16

PCB分析方法の問題点について：
松木 司ら他、広島市衛生研究所年
報(平成16年度第24号) 80 - 85p

分析実施上の留意点等

[クリーンアップ]

・シリカゲルカラムの留意点

シリカゲルカラムをクロマト管の上に、分液漏斗300mlを付け、ヘキサン200mlを加え、下端のコックを開いて、**毎秒1滴の割合でヘキサンを流下させる**

・底質調査法S63

② シリカゲルクロマトグラフ管の液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、b)で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン200mLを**流速1mL/min で流し展開溶出させる**・底質調査法H13

少量のヘキサンで濃縮容器を洗浄し、カラムに負荷した後、予め求めていた量のヘキサンを**一滴／秒の速度で流し目的物質を溶出する**・暫定マニュアルH10

上記の**赤下線**の内容を、熟慮する必要がある。

毎秒1滴の量は、クロマト管の先端の切り口角度、径、ガラス厚み、破損などで大きく変化するので、可能な限り **流速〇mL/min** を守る。

分析実施上の留意点等

[クリーンアップ]

・シリカゲルカラムの留意点

シリカゲル PCB分析用シリカゲル粉末をビーカーに入れ、層の厚さを10mm 以下にして130℃で約18時間乾燥した後、デシケータ中で約30分間放冷し、**直ちに使用する。**・・・底質調査法S63

長期保存中には、湿気が入ったり、保存瓶内での粒度分布が変わることがある。

・多層シリカゲルカラムを用いる方法は良いか (通常のシリカゲルカラムとの違いは)

硫黄処理が硝酸銀シリカで行われたり、硫酸処理で除去できなかった有機物が、硫酸シリカでクリーンアップできる。

分析実施上の留意点等

[測定 (GC/ECD)]

- ・この方法はばらつきが大きい。特に、パッキドカラムでは大きい。その原因は。
- ・次の、JISK0093より引用した2つのクロマトグラム (OV-1, OV17) から説明
標準液や試料のクロマトグラムのベースラインの取り方で、変動してくるものと思われる。
- ・CB%は、ピーク高、もしくは面積により算定されるが、ベースラインの取り方やピーク幅の取り方で、変動する。

(JIS K 0093:2006) より引
用

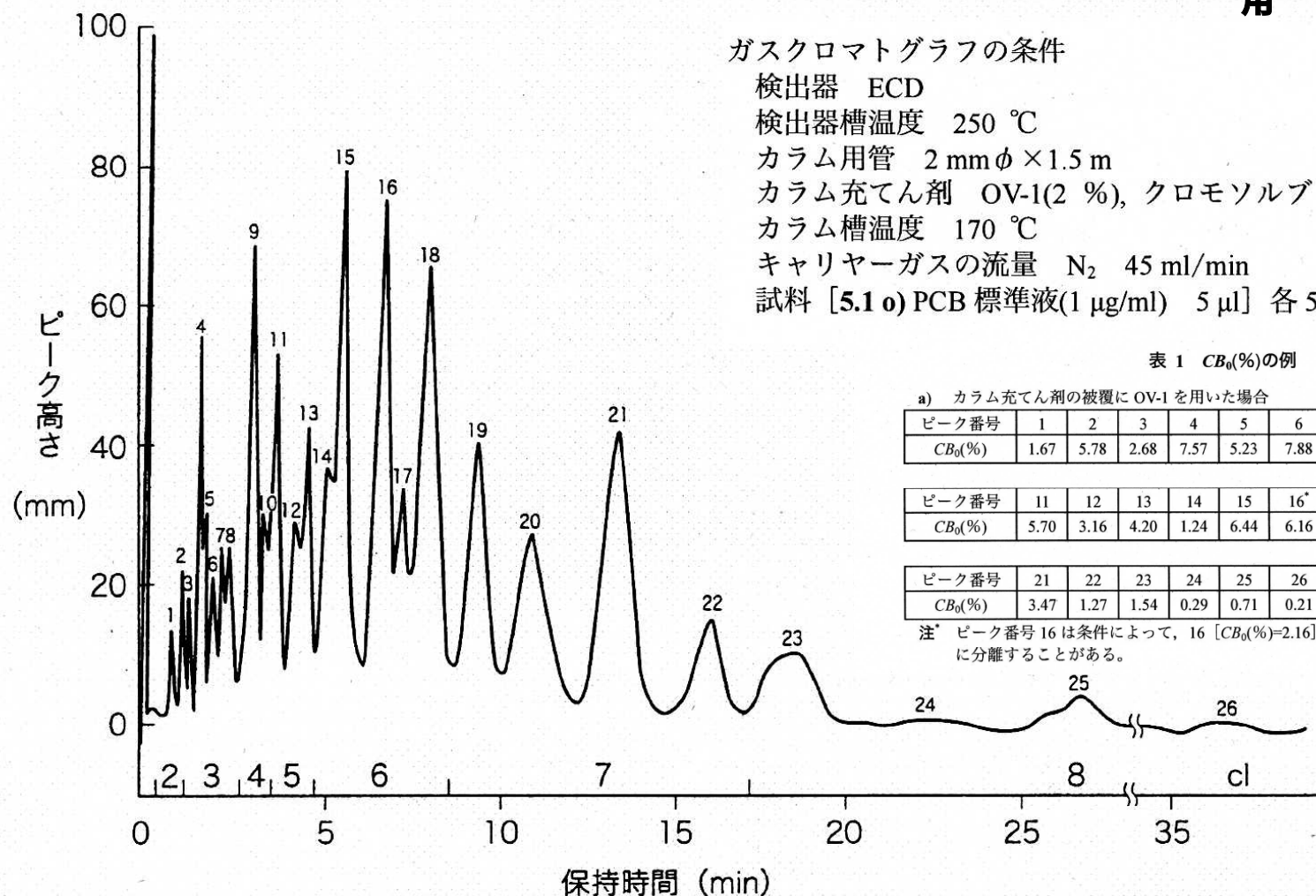


表 1 $CB_0(\%)$ の例

a) カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いた場合

ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CB_0(\%)$	1.67	5.78	2.68	7.57	5.23	7.88	4.83	3.30	10.68	2.37

ピーク番号	11	12	13	14	15	16*	17	18	19	20
$CB_0(\%)$	5.70	3.16	4.20	1.24	6.44	6.16	1.68	4.45	3.45	3.15

ピーク番号	21	22	23	24	25	26	Σ
$CB_0(\%)$	3.47	1.27	1.54	0.29	0.71	0.21	99.11

注* ピーク番号 16 は条件によって、16 [$CB_0(\%)=2.16$] 及び 16' [$CB_0(\%)=4.00$] に分離することがある。

図 1 カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いたときのクロマトグラム の例

(JIS K 0093:2006) より引用

ガスクロマトグラフの条件

検出器 ECD

検出器槽温度 270 °C

カラム用管 2 mmφ×1.8 m

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

カラム槽温度 190 °C

キャリアーガスの流量 N₂ 45 ml/min

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

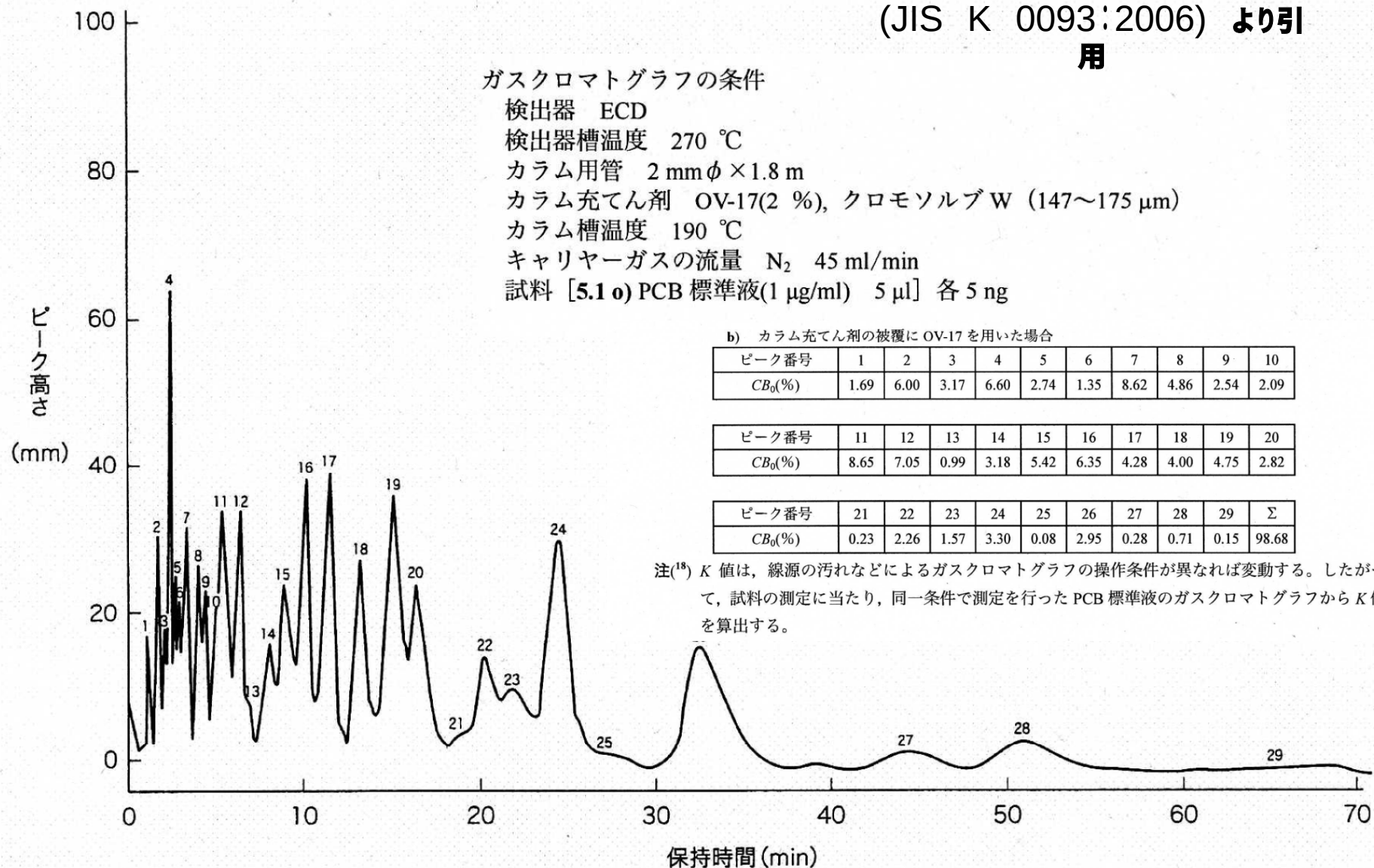


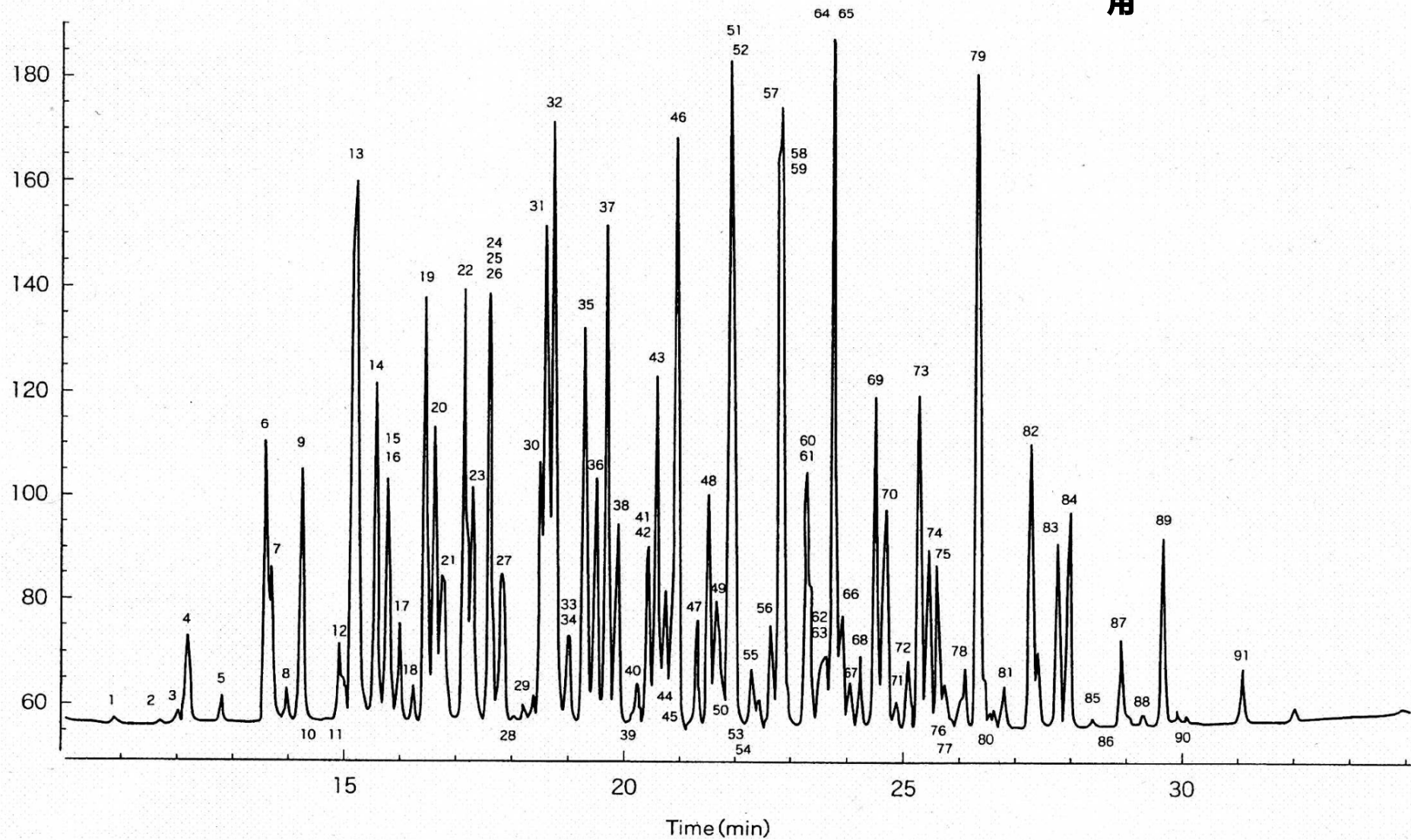
図2 カラム充てん剤の被覆に OV-17 を用いたときのクロマトグラム例

分析実施上の留意点等

[測定]

- ・キャピラリーカラムには、多種類がありますが、特徴等がありますか。
- ・次の、JISK0093より引用したクロマトグラム (5%フェニルメチルシリコン)から説明
パッキドカラムは、26、もしくは29のピーク数であるが、キャピラリーカラムは、これらを上回るピーク数で検出される。
一般にキャピラリーカラムは、無極性、微極性、中極性、強極性に大別され、極性が強くなるほど、ピーク分離は良い。(昇温条件等にも影響されるが。)
クロマトグラム (5%フェニルメチルシリコン)は、微極性カラムであり、91のピークの分離あり、HT8-PCB (液相内容不明) カラムは、190以上のピークが分離される。

(JIS K 0093:2006) より引
用



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

分析実施上の他の留意点等

[測定ブランク値]

エマルジョンを生ずる場合は、エタノール数mlを加え、穏やかに振り混ぜる。

・**底質調査法S63**

前処理途中に、予定していないで行われる操作で、使用される試薬ブランクに注意。

[窒素パージ処理における注意点]

環境中のPCB分析では存在量から考えると、最終濃縮液量は数10 μ lにすることが必要な場合もあり、窒素パージでの濃縮工程は必須のものである。この工程で特に1, 2塩素化体が極めて揮発し易く、問題無く作業を行っても回収率は約6割となることが判明した。また、この揮発性についてはほぼ塩素数に反比例していることも明らかとなった。

(全PCB分析法の検討宮城県保健環境センター年報第24号2006:165-166p)

[測定 (GC/MS)]

・**標準液**

標準物質のクロマトグラムのピークからCB%を算定して、測定値を計算していくので、可能なかぎり1ピークにつき1異性体(化合物)が理想である。