

平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

**模擬水質試料
(揮発性有機化合物の分析)**

平成29年2月22日 福岡
平成29年3月 1日 大阪
平成29年3月 9日 東京

概要

調査対象

- ・高等精度管理調査
測定回数1～5回

- ・分析対象項目
ジクロロメタン
トリクロロエチレン
1,4-ジオキサン

- ・共通試料2
模擬水質試料

試料

○模擬水質試料(共通試料2)

- ・ジクロロメタン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)
トリクロロエチレン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)
1,4-ジオキサン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)
1,2-ジクロロプロパン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)
trans-1,2-ジクロロエチレン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)
塩化ナトリウム (特級)
をミネラルウォーターに溶かして調製
- ・200 mL容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率98%、
容量270 mL程度を充填
- ・参加機関へは瓶を1個送付

濃度等は次ページ

試料

分析試料中の濃度（調製濃度）

分析対象項目等	共通試料濃度	備考
ジクロロメタン	0.012 mg/L	(分析対象)
トリクロロエチレン	0.0060 mg/L	
1,4-ジオキサン	0.026 mg/L	
1,2-ジクロロプロパン	0.015 mg/L	(共存物質)
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.015 mg/L	
塩化ナトリウム		
		塩化ナトリウム15 mg/L (ミネラルウォーター)

分析方法(推奨方法)

・「水質汚濁に係る環境基準について」
(昭和46年環境庁告示第59号)に定める方法)

分析方法	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	1,4-ジオキサン
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	○	○	○
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	○	○	○
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)		○	
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/FID)	○		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)		○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC/ECD)		○	
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)			○

(注)○：水質環境基準告示に規定する方法

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（模擬水質試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ジクロロメタン	322	0	19	19	5.9
トリクロロエチレン	329	0	16	16	4.9
1,4-ジオキサン	274	1	10	11	4.0

（注）棄却率＝（棄却数÷回答数）×100。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値等棄却後の 平均値 (mg/L)
ジクロロメタン	0.00503	0.0192	0.0121
トリクロロエチレン	0.00259	0.00944	0.00602
1,4-ジオキサン	0.0145	0.0357	0.0251

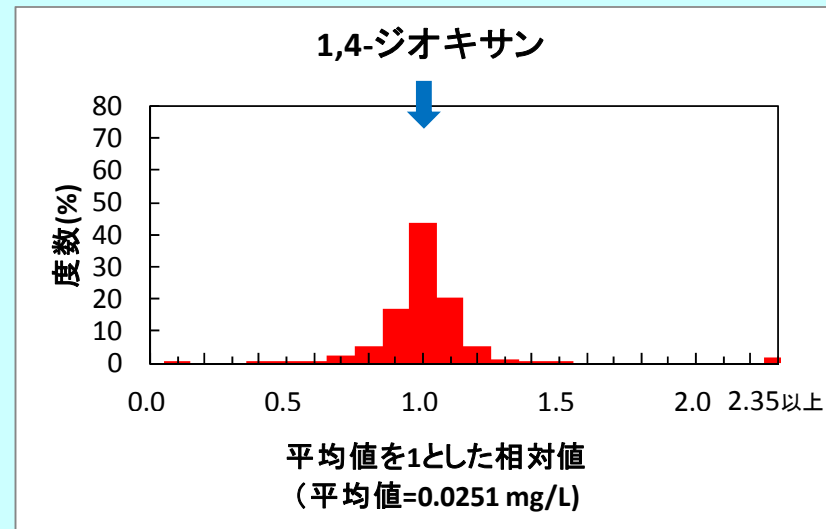
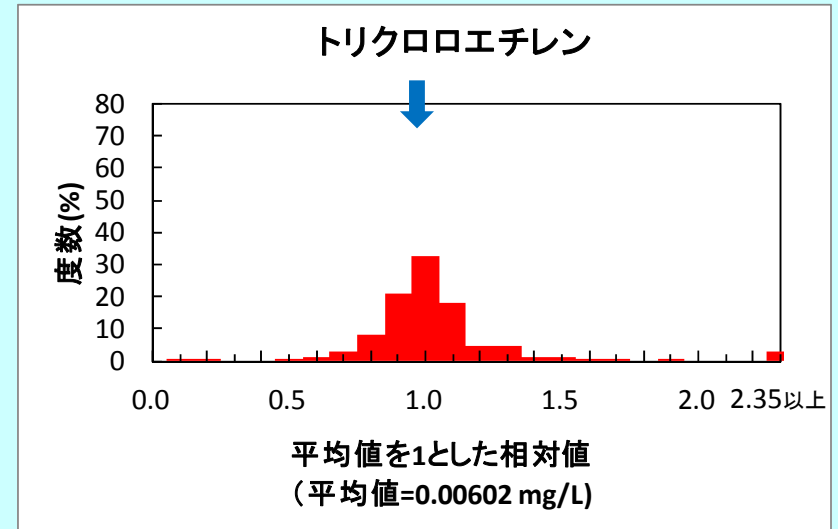
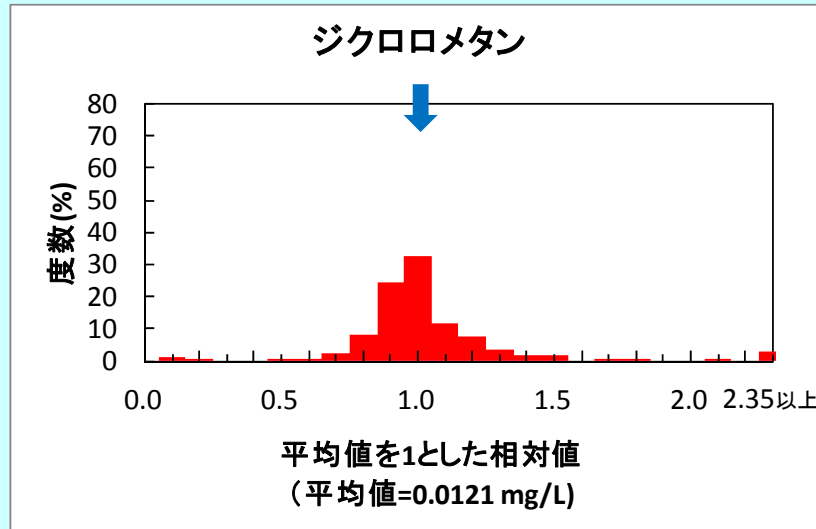
室間精度等

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定値) (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
ジクロロメタン	前	322	0.205	1.54	753.7	0.00118	15.2	0.0120	0.012
	後	303	0.0121	0.00190	15.7	0.00575	0.0185	0.0119	
トリクロエチレン	前	329	0.100	0.768	766.8	0.000579	8.14	0.00599	0.0060
	後	313	0.00602	0.000918	15.3	0.00288	0.00923	0.00596	
1,4-ジクロロベンゼン	前	273	0.378	2.90	769.2	0.00264	26.0	0.0251	0.026
	後	263	0.0251	0.00289	11.5	0.0162	0.0353	0.0251	

(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

↓ は設定値(調製濃度)



分析方法(推奨方法)

(パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法(PT-GC/MS))

又は

パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法(PT-GC/FID又はPT-GC/ECD))

試料の分取 ハーシ瓶

↓ (← サロゲート溶液)

↓ (← 内標準液 (例えば 1 μ L))

トラップ管に接続

↓ ← ハーシガス

トラップ管に捕集

↓

トラップ管の加熱 (再吸着・再脱着)

↓

GC/MS (シクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-シオキサン)

又は

GC/FID (シクロロメタン)

GC/ECD (トリクロロエチレン)

分析方法(推奨方法)

(ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS)
又は
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法(HS-GC/ECD))

試料の分取 バイアル

↓ ← 塩化ナトリウム 試料量の30%

↓ (← サロゲート溶液)

↓ ← 内標準液 (例えば 1 μ L)

密栓

↓

振とう・放置 一定温度、20～120分間

↓

GC/MS (ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン)

又は

GC/ECD (トリクロロエチレン)

分析方法(推奨方法)

(溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(溶媒抽出-GC/MS))

試料の分取



溶媒抽出



GC/ECD

(トリクロロエチレン)

(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))

試料の分取



← サロケート溶液

固相抽出

抽出後、窒素通気で乾燥



溶出



← アセトン (例えば 5 mL)

濃縮・定容



← 内標準液

GC/MS (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(トリクロエチレン)

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	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			
		ND等	Grubbs		計
			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

外れ値等の原因 (ジクロロメタン、トリクロロエチレン)

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

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

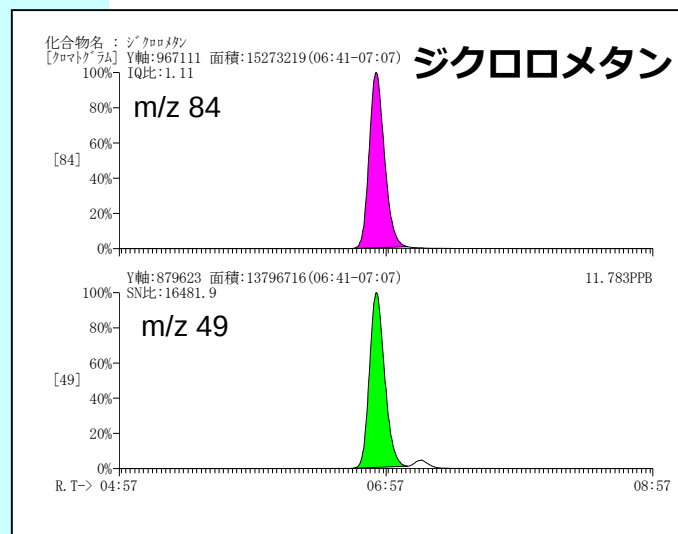
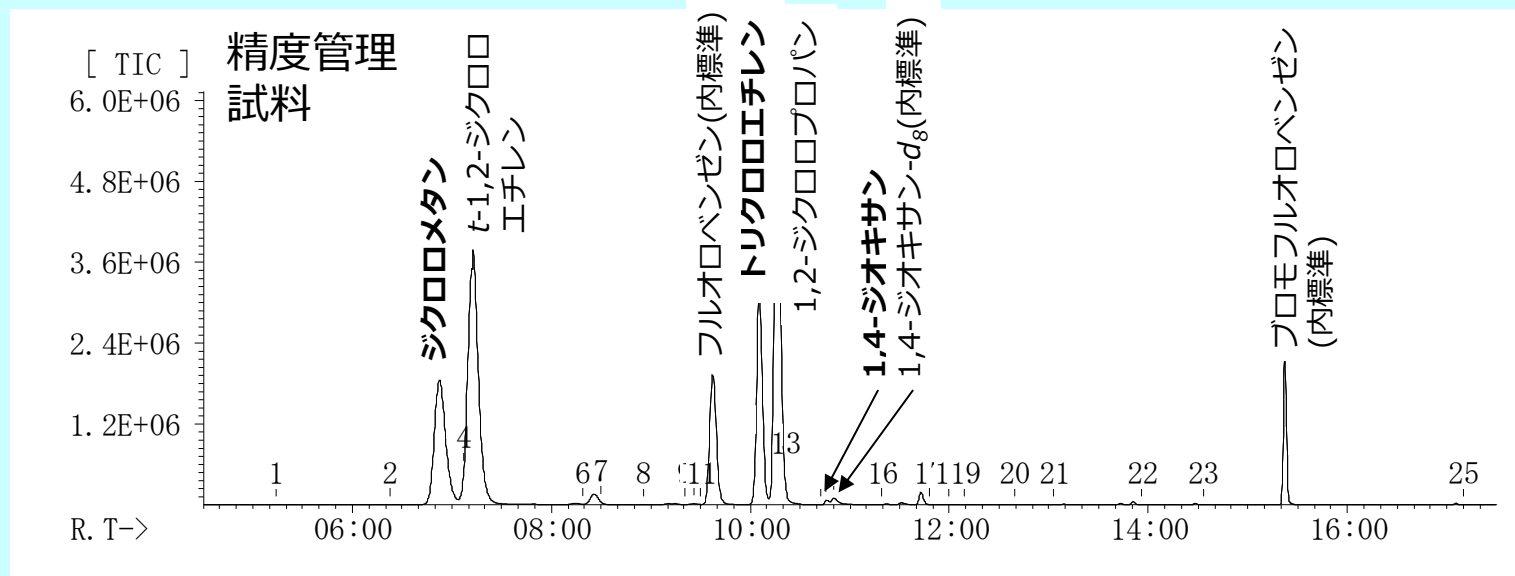
外れ値等の原因 (1,4-ジオキサン)

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

クロマトグラム等の例1

良い例(HS-GC/MS)



平衡化温度 : 68℃、平衡化時間 : 17分

カラム : Aquatic (0.32mm×60m, 1.4μm)

昇温条件 : 40℃(3分) - 10℃/分 - 170℃(0分) -
20℃/分 - 200℃(5分)

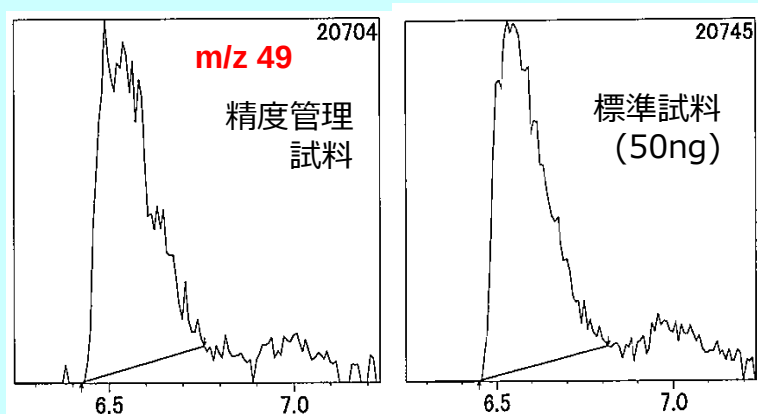
注入法 : ダイレクト(注入口温度150℃)

- 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

クロマトグラム等の例2

ノイズが多い(HS-GC/MS)

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

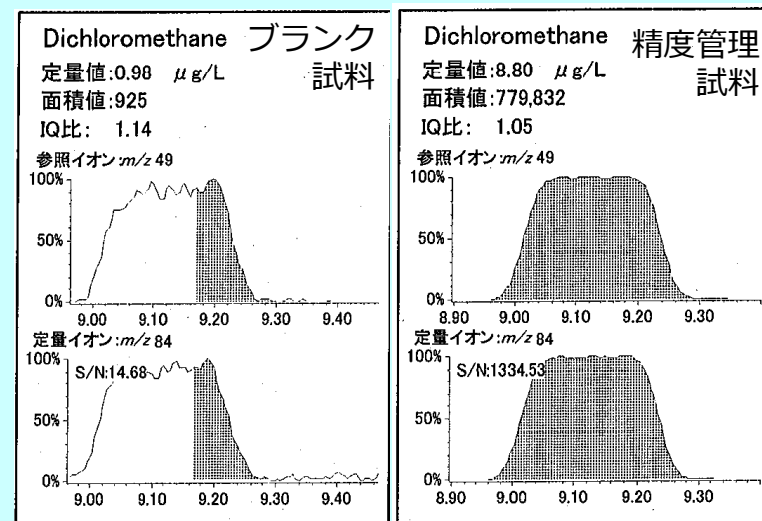


ジクロロメタン外れ値(Grubbs小)

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

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当か検討する
- ✓ 自動積分任せにせず、目視で確認する



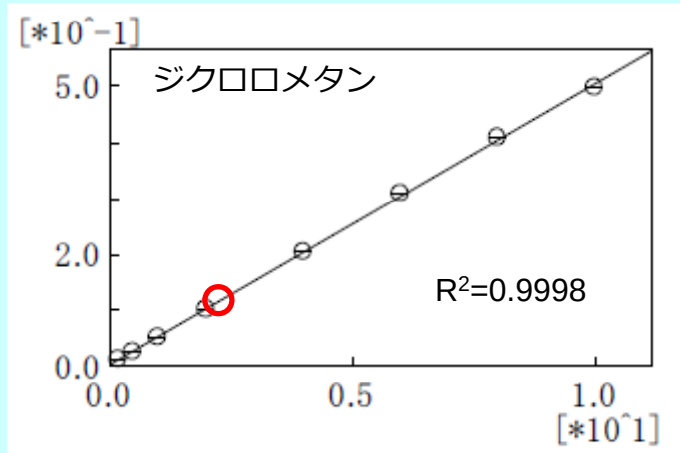
ジクロロメタン(外れ値ではない)

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

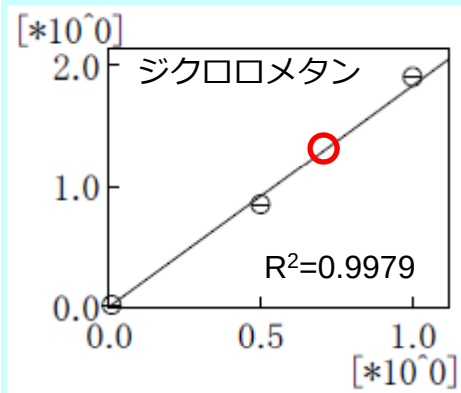
クロマトグラム等の例3

検量線の例

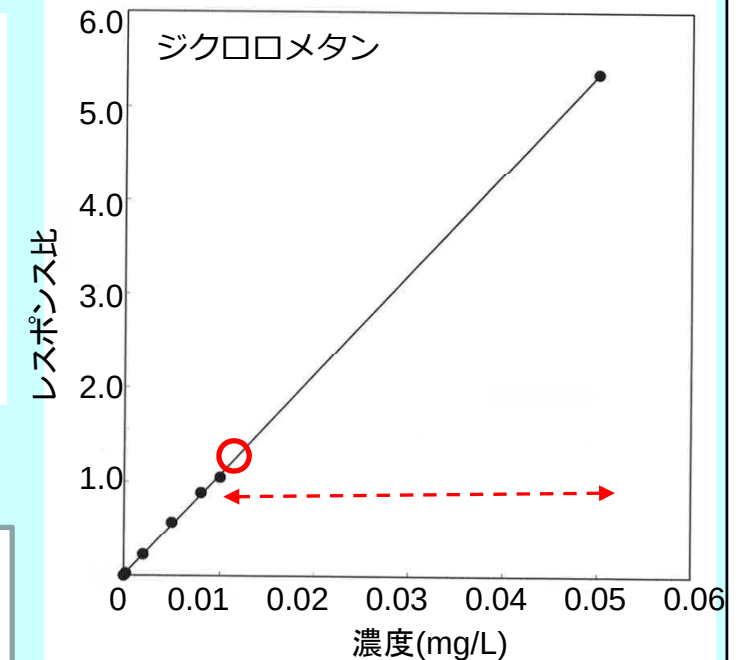
濃度点数、間隔、直線性が適当



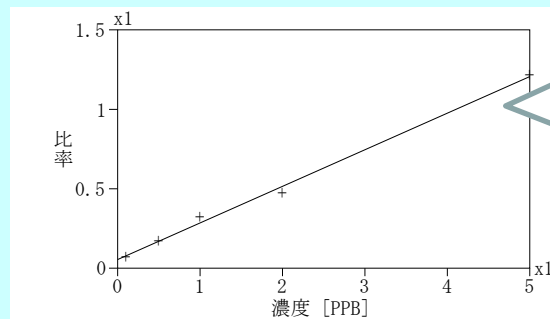
濃度点数が3点と少ない



最高濃度点の設定が高い



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)

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)

○分析全般

- ・ 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：揮発性有機化合物分析の経験
(有害大気 (ジクロロメタン、1,4-ジオキサン) 、
環境水・地下水等 (ジクロロメタン))
昨年度分析を行った試料数 (トリクロロエチレン)
分析業務経験年数 (ジクロロメタン)
- ・ 分析開始日
- ・ 分析に要した日数 (1,4-ジオキサン)
- ・ 室内測定回数
- ・ 分析方法
- ・ 使用した水 (1,4-ジオキサン)

次ページ以降に例示

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)

○パージ・トラップ条件

- ・パージ管の容積 (1, 4-ジオキサン)
- ・パージ条件 (ガスの種類) (ジクロロメタン、1, 4-ジオキサン)
- ・パージ条件 (サンプルヒーター)
(ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1, 4-ジオキサン)
- ・パージ条件 (流量) (1, 4-ジオキサン)
- ・パージ条件 (パージ時間)
- ・トラップ管の充てん剤
- ・クライオフォーカス
- ・脱着温度
- ・脱着時間
- ・ドライ条件 (ガス) (1, 4-ジオキサン)
- ・ドライ条件 (流量)
- ・ドライ条件 (時間) (トリクロロエチレン、1, 4-ジオキサン)

次ページ以降に例示

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)

○ヘッド・スペース条件

- ・ バイアル容量
- ・ 準備操作の実施 (ジクロロメタン、トリクロロエチレン)
- ・ 準備操作時の添加試薬
- ・ 平衡化条件 (温度)
- ・ 平衡化条件 (時間)
- ・ GCへの導入方法

○固相抽出 (1, 4-ジオキサンのみ)

- ・ 固相の種類
- ・ 固相の連結個数
- ・ 固相への通水速度
- ・ 固相の脱水方法
- ・ 溶出溶媒の種類
- ・ 固相の溶出速度

省略

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)

○定量

- ・ 標準原液の購入
- ・ 分析方法別の定量方法
- ・ 分析方法別の内標準物質の使用及び添加物質
(ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン)
- ・ 測定質量数
- ・ 装置の型式 (トリクロロエチレン) 省略
- ・ イオン検出法 (トリクロロエチレン) 省略
- ・ 分析方法別の空試験と試料の指示値の比
- ・ 分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比
(トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン)
- ・ 試料の保存状況
- ・ 試料の保存温度 (1,4-ジオキサン)
- ・ 試料の保存時間 (ジクロロメタン)

次ページ以降に例示

分析者の経験度に関する解析 (ジクロロメタン、1,4-ジオキサン)

外れ値等を棄却後の解析

- ・揮発性有機化合物分析の分析経験(有害大気、環境水・地下水等)
(ジクロロメタン)

分析の経験		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				S. D. (mg/L)	CV %
1.1 有害大気	有	59	0.0116	0.00156	13.4
1.2	無	243	0.0122	0.00197	16.1
2.1 環境水・地下水等	有	295	0.0121	0.00187	15.5
2.2	無	7	0.0126	0.00320	25.4

(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: 有害大気の実験1.1と1.2

精度: 有害大気の実験1.1と1.2、環境水・地下水等の実験2.1と2.2

(注2) 検定については、同じ試料内の水準間で行っている。

(1,4-ジオキサン)

分析の経験		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				S. D. (mg/L)	CV %
1.1 有害大気	有	52	0.0249	0.00349	14.0
1.2	無	210	0.0251	0.00274	10.9

(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: 有害大気の実験1.1と1.2

(注2) 検定については、同じ試料内の水準間で行っている。

分析者の経験度に関する解析 (ジクロロメタン、トリクロロエチレン)

外れ値等を棄却後の解析

・昨年度分析した試料数 (トリクロロエチレン)

試料数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 50 未満	59	0.00594	0.00110	18.5
2. 50 以上 100 未満	24	0.00623	0.00112	18.0
3. 100 以上 500 未満	134	0.00604	0.000912	15.1
4. 500 以上	91	0.00598	0.000704	11.8

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

精度 : 1と4

・分析業務経験年数 (ジクロロメタン)

経験年数 (年)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 2 未満	72	0.0124	0.00200	16.1
2. 2 以上 5 未満	82	0.0120	0.00223	18.5
3. 5 以上 10 未満	70	0.0118	0.00172	14.6
4. 10 以上	79	0.0122	0.00154	12.6

(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
(危険率5%)

精度 : 2と4

分析に要した日数に関する解析 (1,4-ジオキサン)

外れ値等を棄却後の解析

・分析に要した日数

(1,4-ジオキサン)

日数	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 1 日	91	0.0251	0.00338	13.5
2. 2 ~ 5 日	148	0.0251	0.00259	10.3
3. 6 ~ 10 日	11	0.0248	0.00357	14.4
4. 10 日以上	13	0.0253	0.00194	7.7

(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

使用した水に関する解析(1,4-ジオキサン)

外れ値等を棄却後の解析

・使用した水

(1,4-ジオキサン)

使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ミネラルウォーター	166	0.0251	0.00287	11.4
2. 蒸留水	7	0.0250	0.00111	4.4
3. イオン交換水	6	0.0243	0.00233	9.6
4. 超純水	79	0.0253	0.00282	11.1
5. その他 (RO水、水道原水、地下水)	3	0.0181	0.00224	12.4

ミネラルウォーターのメーカー				
1. A	59	0.0251	0.00265	10.5
2. B	47	0.0242	0.00327	13.5
3. C	40	0.0259	0.00251	9.7
4. D	3	0.0256	0.00319	12.5
5. E	5	0.0260	0.00182	7.0
6. F	1	0.0218	—	—
7. その他 (その他8社)	9	0.0254	0.00252	9.9

(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 : 使用した水の1と5、2と5、3と5、4と5

分析方法に関する解析(ジクロロメタン)

外れ値等を棄却後の解析

- ・分析方法(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

・分析方法(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. パーシ・トラップー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. ヘッドスペースー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. パーシ・トラップーガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)	0	—	—	—
4. ヘッドスペースーガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)	1	0.00562	—	—
5. 溶媒抽出ー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

・分析方法(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%)

パージ管の容積に関する解析(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)

・パージ・トラップ条件(パージ管の容積)

(1,4-ジオキサン)

パージ管の容積 (mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 10 未満	29	0.0251	0.00308	12.3
2. 10 以上 25 未満	4	0.0229	0.00366	16.0
3. 25 以上 50 未満	15	0.0259	0.00142	5.5
4. 50 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

(危険率5%)

精度 : 1と3、2と3

パージ条件(ガスの種類)に関する解析 (ジクロロメタン、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)

・パージ・トラップ条件(パージ条件(ガスの種類))
(ジクロロメタン)

ガスの種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. H ₂	36	0.0121	0.00204	16.8
2. N ₂	18	0.0116	0.00111	9.6
3. その他	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
(危険率5%)

精度: 1と2

(1,4-ジオキサン)

ガスの種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. H ₂	34	0.0249	0.00325	13.1
2. N ₂	16	0.0255	0.00114	4.5
3. その他	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
(危険率5%)

精度: 1と2

パージ条件(サンプルヒーター)に関する解析 (ジクロロメタン、トリクロロエチレン、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) ・パージ・トラップ条件(パージ条件(サンプルヒーター))

(ジクロロメタン)

サンプルヒーター (°C)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. オフ (室温)	16	0.0116	0.00124	10.7
2. オン	38	0.0121	0.00197	16.3

オンの場合の温度				
2.1 20 未満	1	0.0156	—	—
2.2 20 以上 40 未満	7	0.0122	0.00219	18.0
2.3 40 以上 60 未満	21	0.0117	0.00131	11.2
2.4 60 以上 (最大135)	9	0.0125	0.00282	22.6

(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
(危険率5%)

精度：オンの場合の温度の2.3と2.4

(トリクロロエチレン)

サンプルヒーター	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. オフ (室温)	18	0.00562	0.000722	12.9
2. オン	37	0.00634	0.000945	14.9

オンの場合の温度				
2.1 20 未満	2	0.00754	—	—
2.2 20 以上 40 未満	8	0.00616	0.000833	13.5
2.3 40 以上 60 未満	21	0.00618	0.000869	14.1
2.4 60 以上 (最大135)	7	0.00675	0.000861	12.8

(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

1,4-ジオキサンのサンプルヒーターオンの場合にも、精度の違いは水準間に認められたが、
3項目に同様の傾向は見られなかった。

パージ条件(流量)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)

・パージ・トラップ条件(パージ条件(流量))

(1, 4-ジオキサン)

流量 (mL/分)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 10 未満	1	0.0250	—	—
2. 10 以上 50 未満	34	0.0247	0.00319	12.9
3. 50 以上 100 未満	6	0.0264	0.00156	5.9
4. 100 以上 (最大100)	8	0.0257	0.000856	3.3

(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 : 2と4

ドライ条件(ガス)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)

・パージ・トラップ条件(ドライ条件(ガス))

(1,4-ジオキサン)

ドライパージガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. H ₂ O	33	0.0249	0.00330	13.3
2. N ₂	14	0.0255	0.00121	4.7
3. その他	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
(危険率5%)

精度: 1と2

ドライ条件(時間)に関する解析 (トリクロロエチレン、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)

・パージ・トラップ条件(ドライ条件(時間))

(トリクロロエチレン)

時間 (分)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 5 未満	38	0.00593	0.000865	14.6
2. 5 以上 10 未満	13	0.00673	0.00103	15.3
3. 10 以上 15 未満	1	0.00533	—	—
4. 15 以上 (最大15)	1	0.00591	—	—

(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

(1,4-ジオキサン)

時間 (分)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 5 未満	34	0.0248	0.00318	12.8
2. 5 以上 10 未満	11	0.0262	0.00129	4.9
3. 10 以上 15 未満	1	0.0234	—	—
4. 15 以上 (最大15)	1	0.0261	—	—

(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

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- <i>d</i> 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- <i>d</i> ₅)	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-ガスクロマトグラフ質量分析法 (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- <i>d</i> ₈	38	0.0251	0.00285	11.3
2. 4 その他 (トルエン- <i>d</i> ₈)	1	0.0213	—	
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	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- <i>d</i> ₈	149	0.0251	0.00282	11.2
2. 4 その他	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. 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- <i>d</i> ₈	6	0.0245	0.00201	8.2
2. 4 その他 (ビフェニル- <i>d</i> 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・トラップー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	－	－	－
ヘッドスペースー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
活性炭抽出ー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・トラップー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

ヘッドスペースー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。

試料の保存温度の比に関する解析(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)

試料の保存温度 (°C)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 3 未満	3	0.0328	0.00356	10.9
2. 3 以上 5 未満	134	0.0249	0.00270	10.8
3. 5 以上 10 未満	102	0.0250	0.00258	10.3
4. 10 以上 (最大17)	8	0.0276	0.00245	8.9

(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、1と4、2と4、3と4

試料の保存時間に関する解析(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)

保存時間 (時間)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 24 未満	31	0.0120	0.00124	10.3
2. 24 以上 48 未満	11	0.0118	0.00175	14.8
3. 48 以上 120 未満	91	0.0119	0.00184	15.4
4. 120 以上 240 未満	38	0.0121	0.00183	15.2
5. 240 以上 (最大888)	113	0.0123	0.00206	16.7

(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5

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)

参加機関の具体的な留意点等

○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