

**平成30年度環境測定分析統一精度管理調査
結果説明会
環境測定分析における留意点及び精度管理について
(底質試料)**

- 1. PCB(詳細項目)**
- 2. 総水銀(参照項目)**
- 3. アルキル水銀(参照項目)**

平成31年3月 4日 東京
平成31年3月14日 大阪
平成31年3月19日 福岡

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

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、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、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

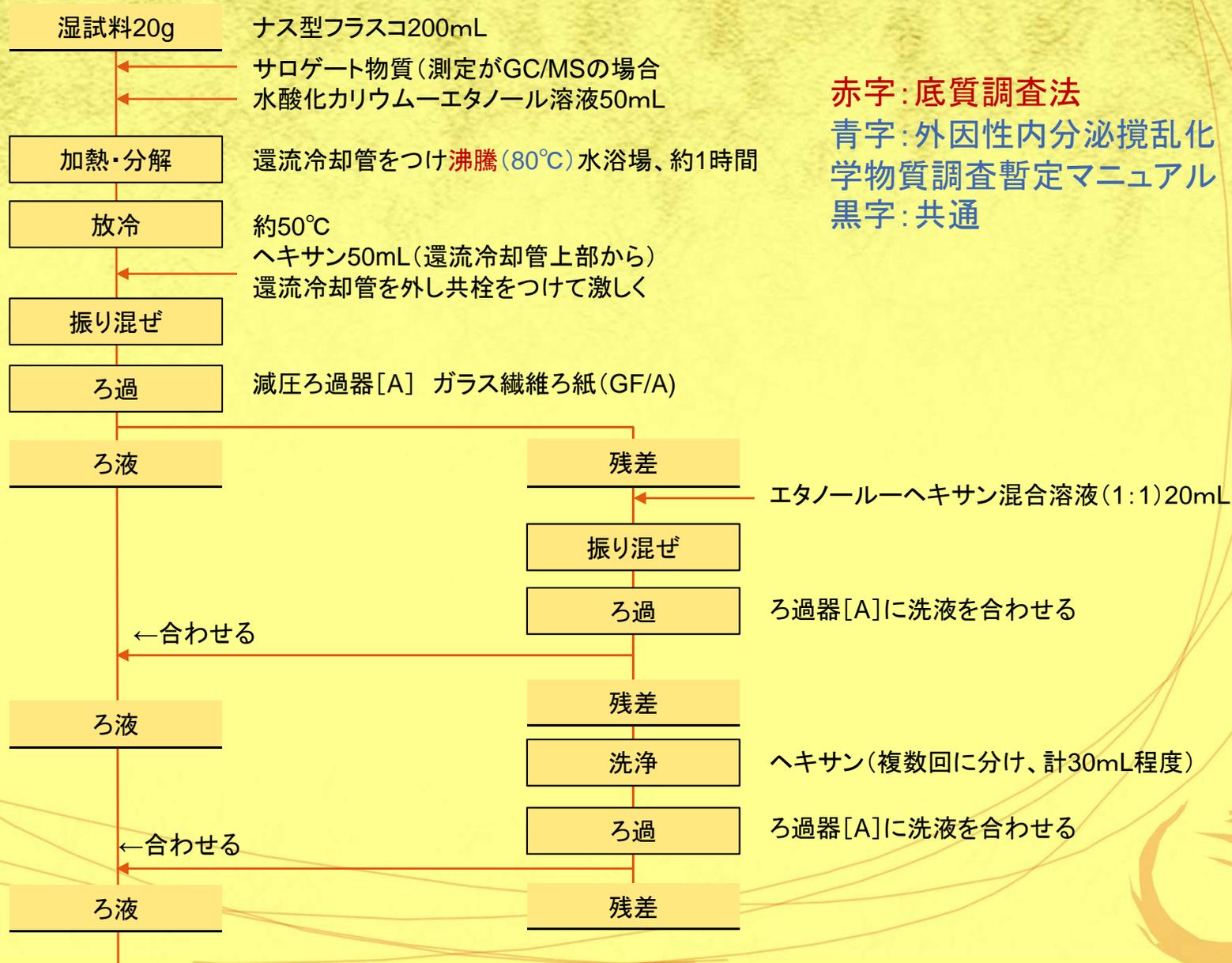
- 共通試料 3 : 底質試料

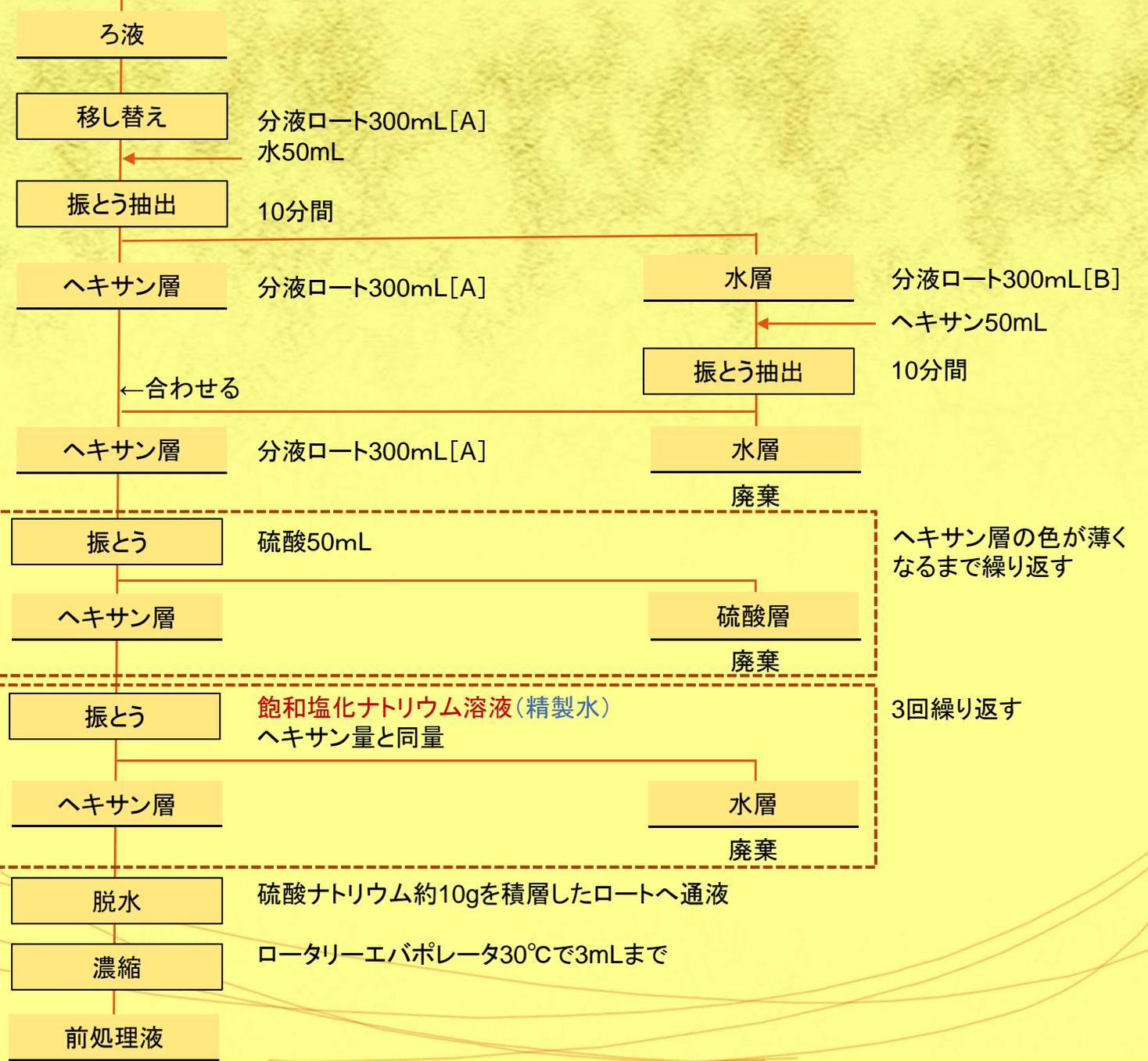
分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約50°Cで乾燥後、夾雑物を除去した。その後、ふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mLのガラス製の褐色瓶に約60 gを入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所より入手

1.1 PCBの分析方法

分析方法	前処理		測定方法	
	抽出操作	クリーンアップ操作 ()内は必要に応じて行う	いずれかを選択する	
底質調査方法	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) (アセトニトリル・ヘキサン分配)	パックドカラム-GC/ECD	係数法
			キャピラリーカラム-GC/ECD	
			キャピラリーカラム-GC/QMS	
			キャピラリーカラム-GC/HRMS	
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/QMS	
			キャピラリーカラム-GC/HRMS	

底質調査方法と外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに規定されているPCB分析法(前処理)





1.2 分析方法別棄却数（抽出操作）

分析方法(抽出操作)	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さな値	大きな値	
1. アルカリ分解-ヘキサン抽出	121	9	0	1	10
2. ソックスレー抽出	7	0	0	1	1
3. 高速溶媒抽出	3	0	0	0	0
4. アセトン・ヘキサン振とう抽出	2	0	0	0	0
5. その他	1	0	0	1	1
合計	134	9	0	3	12

1.3 分析方法別棄却数 (クリーンアップ操作)

分析方法(クリーンアップ操作)	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 硫酸処理	112	9	0	1	10
2. シリカゲルカラム	96	5	0	0	5
4. 硫黄除去処理(多層シリカゲルカラム含む)	33	1	0	1	2
3. 多層カラム(硫酸シリカゲルカラム含む)	25	2	0	1	3
5. フロリジルカラム	10	2	0	0	2
6. アルミナカラム	6	0	0	0	0
7. アセトニトリル・ヘキサン分配	2	0	0	0	0
9. KOH水溶液洗浄	2	1	0	0	1
10. 固相抽出	2	0	0	0	0
11. GPC	1	0	0	0	0
12. 不明	1	0	0	1	1

(注)クリーンアップ操作は表中の操作単独もしくは複数の操作の組み合わせによって行われる。

1.4 分析方法別棄却数（測定操作）

分析方法(測定操作)	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. パックドカラム-GC/ECD	83	6	0	1	7
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	43	3	0	1	4
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6	0	0	1	1
合計	134	9	0	3	12

1.5 分析方法

(クリーンアップ操作/試験液の溶媒)

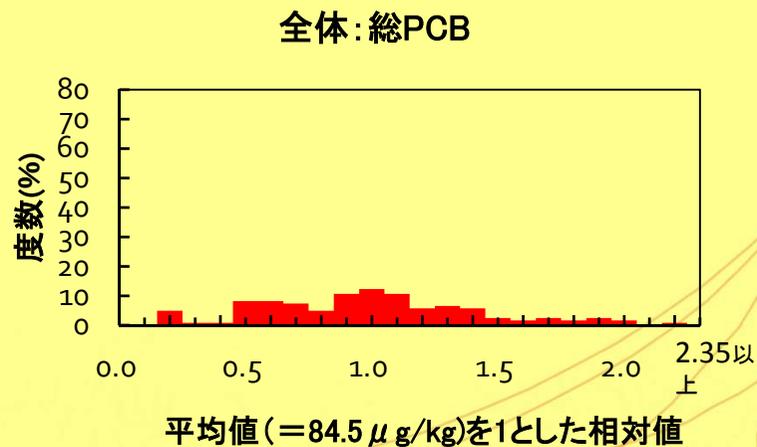
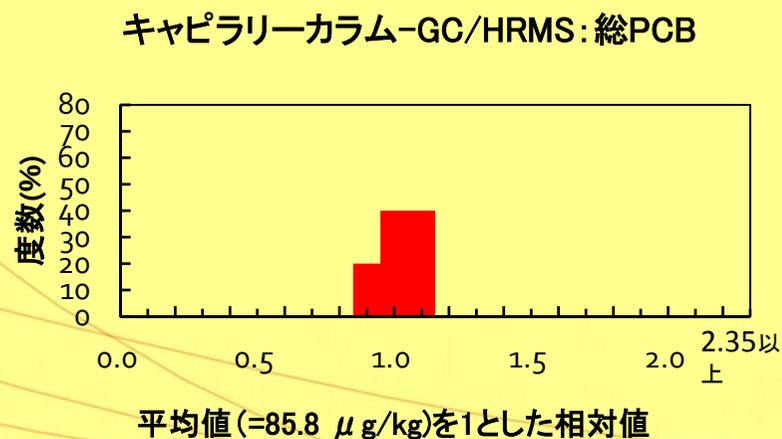
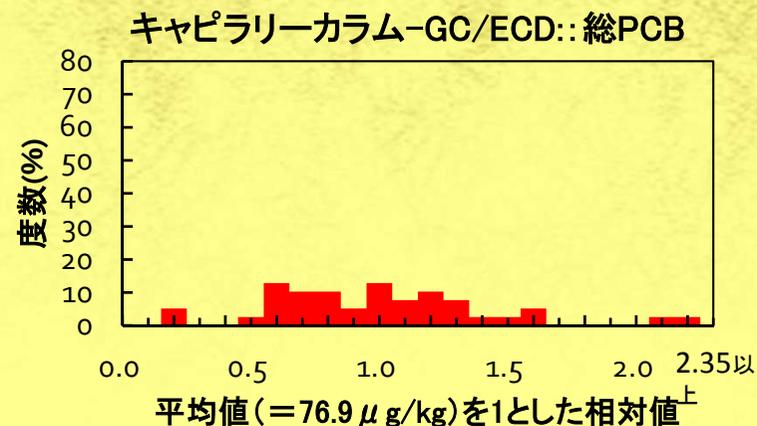
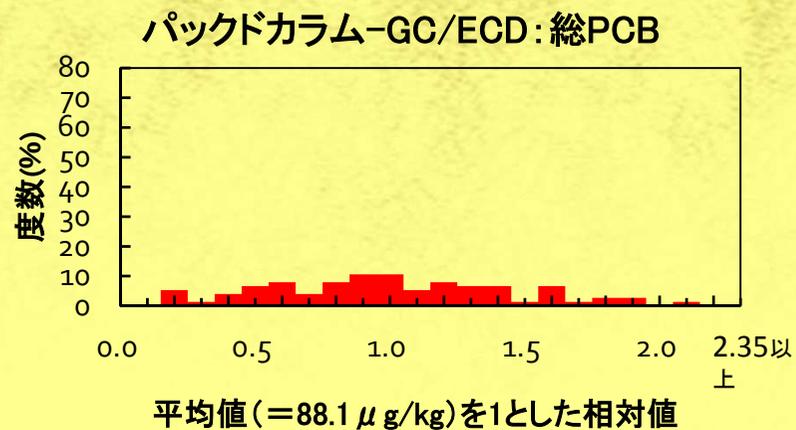
試験液の溶媒	回答数				
	パッキングカラム -GC/ECD	キャピラリーカラム -GC/ECD	キャピラリーカラム -GC/QMS	キャピラリーカラム -GC/HRMS	全体
ヘキサン	73	33	2	0	108
トルエン	1	6	0	0	7
ノナン	0	0	0	3	3
デカン	0	0	0	1	1
合計	74	39	2	4	119

1.6 分析方法 (クリーンアップ操作 /試験液最終液量)

試験液量(mL)	回答数				
	パッドカラム -GC/ECD	キャピラリーカラム -GC/ECD	キャピラリーカラム -GC/QMS	キャピラリーカラム -GC/HRMS	全体
回答数	72	36	2	5	115
平均値	2.5	1.3	0.60	0.096	2.0
最大値	25	5.0	1.0	0.20	25
最小値	0.070	0.10	0.20	0.030	0.030
中央値	1.0	1.0	0.60	0.10	1.0

1.7 ヒストグラム

(キャピラリーカラム-GC/QMSは回答数が少ない(2)のため割愛)



1.8 同族体別室間精度 (全体)

分析項目	棄却*1	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度		最小値 (μ g/kg)	最大値 (μ g/kg)	中央値 (μ g/kg)
				SD(μ g/kg)	CV %			
塩化ビフェニル	前	7	66.5	175	263	0.18	463	0.403
	後	6	0.373	0.159	42.6	0.18	0.577	0.347
二塩化ビフェニル	前	23	118	486	413	0.609	2330	3.39
	後	21	4.23	3.19	75.6	0.609	12.4	3.12
三塩化ビフェニル	前	26	420	2000	467	2.89	10000	15.6
	後	24	18.6	11.7	62.9	2.89	48.2	13.7
四塩化ビフェニル	前	26	2060	10200	494	6.38	51900	29.7
	後	24	25.9	11.7	45.4	6.38	47.8	29.2
五塩化ビフェニル	前	26	749	3480	464	2.51	17800	17.8
	後	22	16.8	5.91	35.3	2.51	26.1	17.2
六塩化ビフェニル	前	26	498	2300	463	1.19	11800	10.3
	後	24	9.73	3.79	38.9	1.19	16.8	9.8
七塩化ビフェニル	前	26	356	1680	472	0.917	8580	7.94
	後	23	7.04	2.74	38.9	0.917	11.2	7.68
八塩化ビフェニル	前	22	127	549	434	0.377	2580	1.73
	後	20	1.62	0.729	45.1	0.377	2.77	1.69
九塩化ビフェニル	前	14	18	62.1	346	0.0148	233	0.185
	後	11	0.157	0.0639	40.7	0.0554	0.23	0.171
十塩化ビフェニル	前	7	27.1	71.3	263	0.126	189	0.162
	後	6	0.156	0.0222	14.2	0.126	0.184	0.158
総PCB	前	134	899	9090	1010	0.0432	105000	81.7
	後	122	84.5	36.5	43.2	12.8	185	81.9

1.9 外れ値の原因-1

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当該機関の回答（対応策）	添付資料などから推測された外れ値等の原因
A	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 ・パッキドカラム－GC/ECD	標準液「高さ」の入力欄に面積値を入力した。「高さ」を入力し再計算した。	計算間違い・入力間違い。 アンケートのとおり。
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 ・パッキドカラム－GC/ECD	共存物質の影響と予測。 抽出作業及び精製工程が原因と考えている。	共存物質の影響は、試料チャートに2つの大きなピークが見られるが、これは外れ値が小の原因ではない。不明。
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 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム－GC/ECD	単位の間違い（mg/kgの値で報告）。地震による混乱で確認作業を省いた。	計算間違い・入力間違い。 アンケートのとおり。
D	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 ・パッキドカラム－GC/ECD	不注意、通常と異なる単位による。余裕を持って他の人も入れて確認する。	計算間違い・入力間違い。 アンケートのとおり。
E	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 ・パッキドカラム－GC/ECD	（回答なし）	計算間違い・入力間違い。
F	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 ・パッキドカラム－GC/ECD	単位の間違い（mg/kgの値で報告）。受け入れから報告までのチェック体制の見直し。	計算間違い・入力間違い。 アンケートのとおり。
G	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 ・キャピラリーカラム－GC/ECD	単位の間違い（mg/kgの値で報告）。チェック体制強化。	計算間違い・入力間違い。 アンケートのとおり。

1.10 外れ値の原因-2

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当該機関の回答（対応策）	添付資料などから推測された外れ値等の原因
H	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 ・キャピラリーカラム－GC/ECD	（回答なし）	不明。
I	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 ・パックドカラム－GC/ECD	（回答なし）	チャートのピークが小さいより適正な高さのピークで測定して欲しい。
J	Grubbs （大きい値）	・アルカリ分解－ヘキサン抽出 ・硫酸処理、 ・キャピラリーカラム－GC/ECD	（回答なし）	硫酸処理のあとのカラムクロマトを行っていないのでクリーンアップ処理不足と考えられるが、mg/kgで報告していた。
K	Grubbs （大きい値）	・トルエンによるソックスレー抽出 ・シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム－GC/HRMS	（回答なし）	硫酸処理を行っていないがGC/HRMS使用のため大きく外れることはないと思われる。原因不明。
L	Grubbs （大きい値）	・パックドカラム－GC/ECD	GC/ECDの感度不足、直前に産廃試料を多く測定し、ECD洗浄前に本試料を測定したため。ECD洗浄、交換を行う。	分析機器の調整不良、感度不足。 アンケートのとおりと考えられるが、抽出、クリーンアップの情報がないので、判断できない。

クロマトグラム（チャート） からの提言

報告内容からのまとめ

クロマトグラム（チャート）添付なし
クロマトグラムのいずれか（標準液、空試験、試料）の
添付なし
クロマトグラム
 ベースラインなし
 不適切なベースライン
 ピークNoなし
レポート表なし
 計算式なし
 ガスクロマトグラフ注入量等、必要事項不足

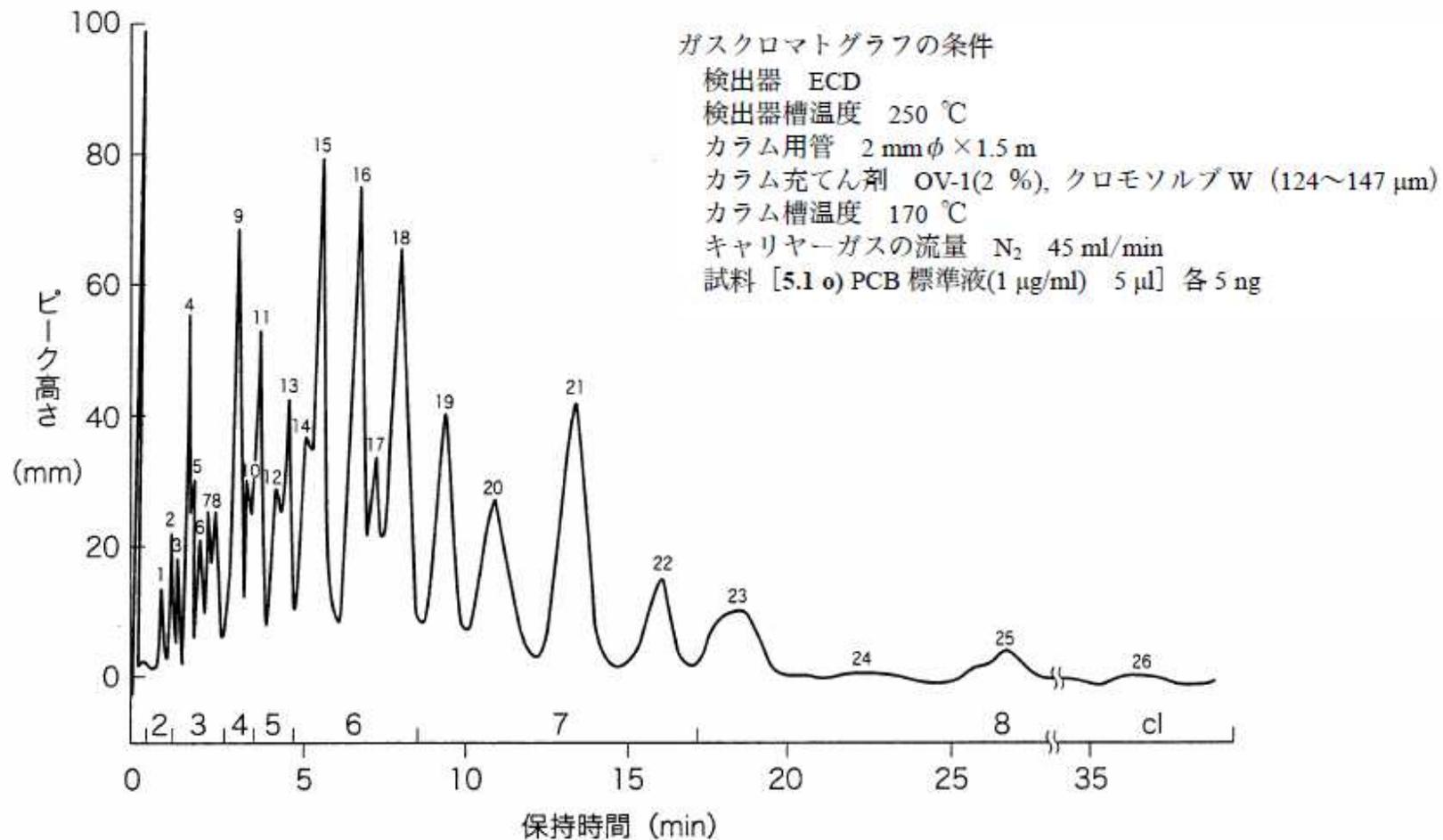
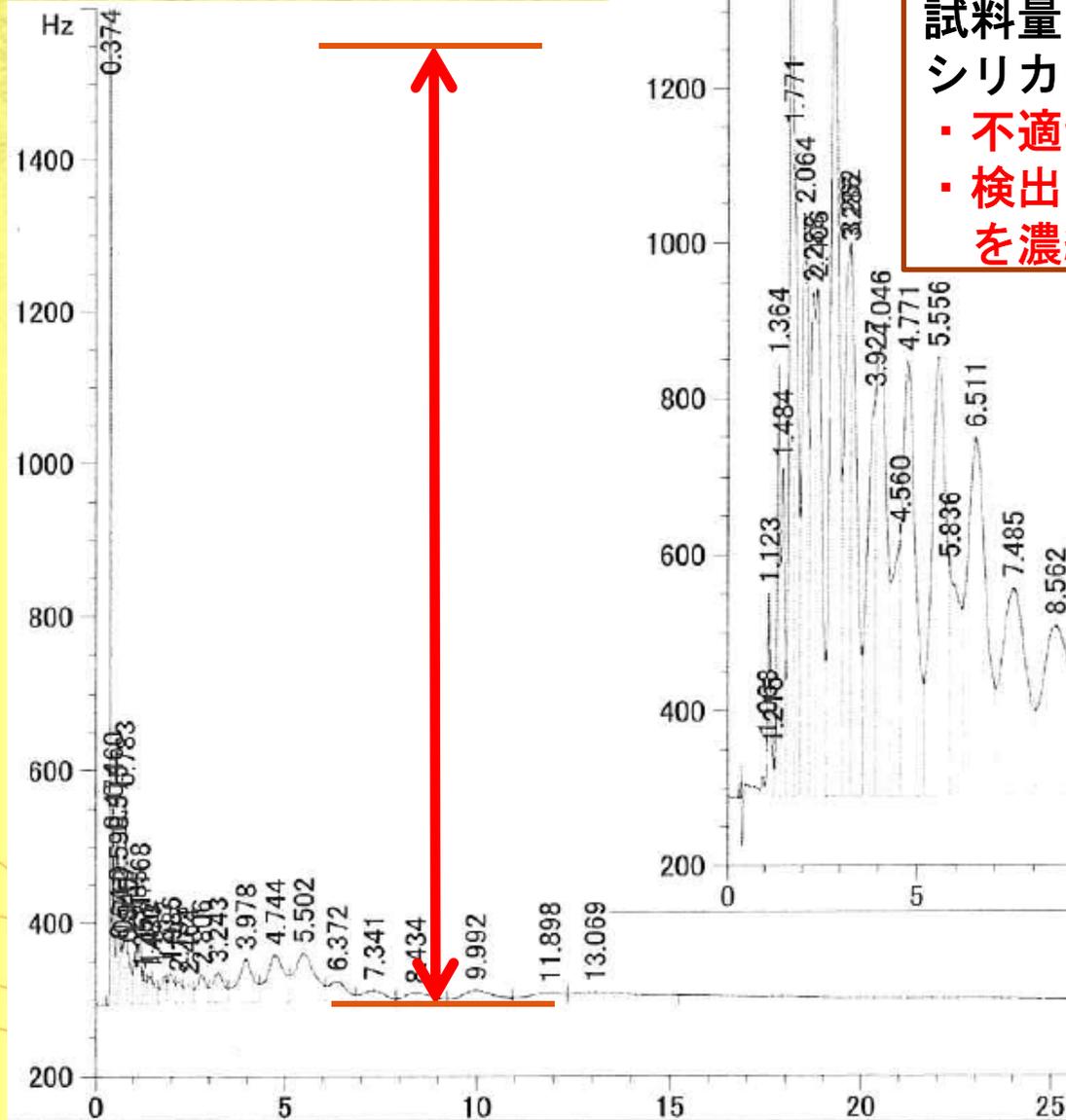


図1 カラム充てん剤の被覆に OV-1 を用いたときのクロマトグラム例

JIS K0093(2006)工業用水・工場排水中の
 ポリクロロビフェニル(PCB)試験方法

試料①~⑤



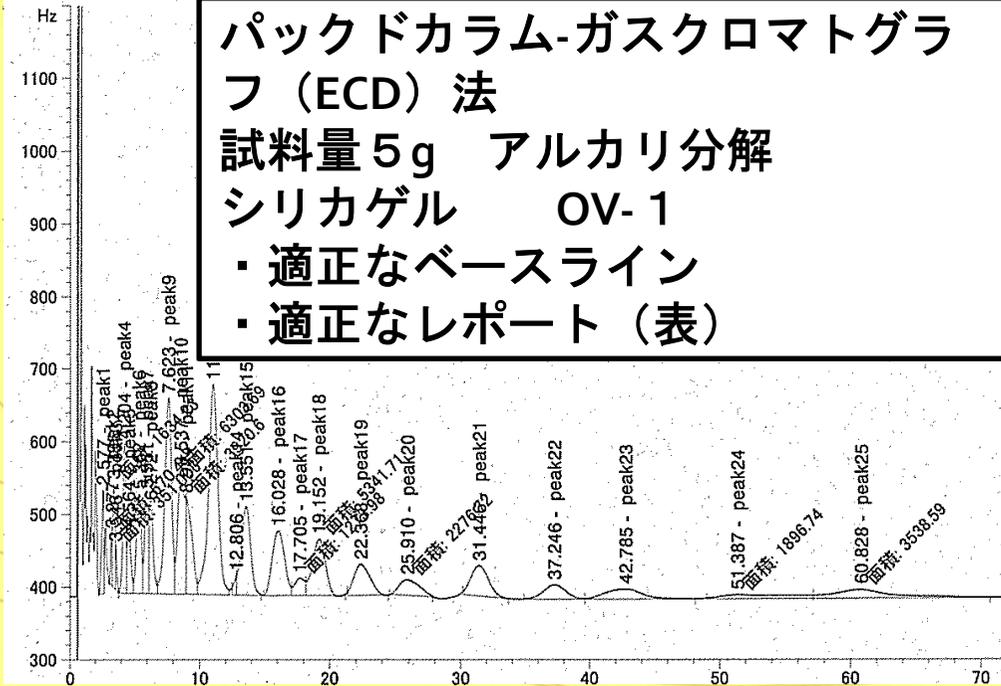
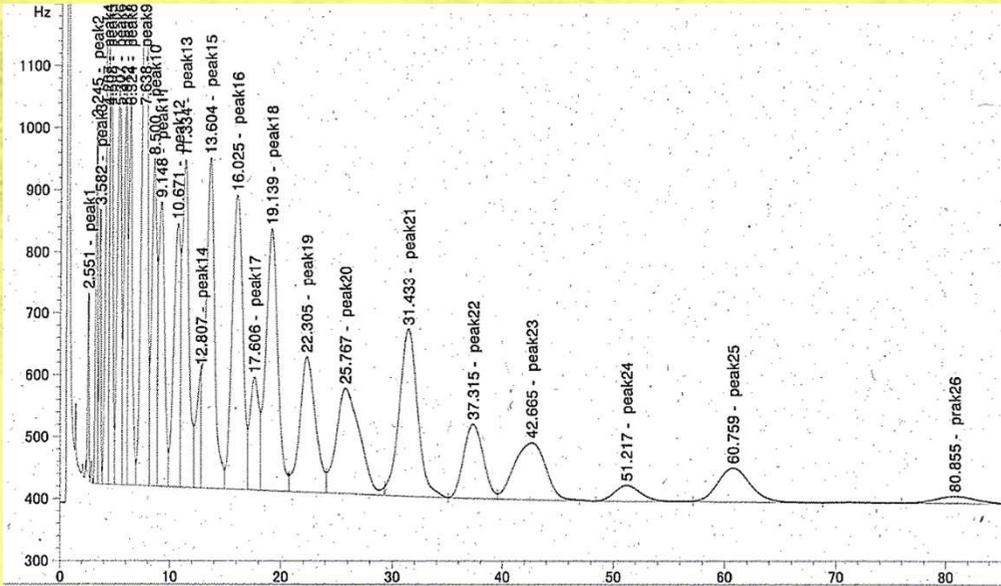
外れ値小

パックドカラム-ガスクロマトグラフ
(ECD) 法

試料量 : 5g アルカリ分解

シリカゲル OV-1

- ・ 不適切なベースライン
- ・ 検出レンジを有効に使うように試料を濃縮するか注入量を増やすか？



パックドカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法
試料量 5g アルカリ分解
シリカゲル OV-1
 ・ 適正なベースライン
 ・ 適正なレポート (表)

PCB濃度計算表
試料名: 精度管理③

ピーク番号	RT(min)	CB0(%)	標準液 100ppb ピーク高さ(H1)	K=CB0(%) / H1	試料ピーク高さ H2	CB2(%) =K × H2
1	2.577	1.67	291.78635	0.005723	142.06055	0.8131
2	3.277	5.78	585.96863	0.009864	72.51470	0.7153
3	3.546	2.68	444.36661	0.006031	59.46030	0.3586
4	4.204	7.57	1507.23071	0.005022	204.64105	1.0278
5	4.564	5.23	656.53558	0.007966	83.17679	0.6626
6	5.362	7.88	643.35736	0.012248	136.37422	1.6703
7	5.951	4.83	647.77142	0.007456	137.79294	1.0274
8	6.272	3.30	615.05536	0.005365	121.39931	0.6514
9	7.623	10.68	1089.56494	0.009802	269.02417	2.6370
10	8.537	2.37	528.69330	0.004483	168.58557	0.7557
11	8.944	5.70	460.31305	0.012383	131.83302	1.6325
12		3.16	426.59460	0.007408		0.0000
13		4.20	529.05670	0.007939		0.0000
14	12.806	1.24	191.27666	0.006483	26.43659	0.1714
15	13.551	6.44	534.14099	0.012057	121.68729	1.4672
16	16.028	6.16	475.76926	0.012947	88.50202	1.1459
17	17.705	1.68	181.23730	0.009270	24.05053	0.2229
18	19.152	4.45	423.78085	0.010501	77.57018	0.8145
19	22.368	3.45	218.08078	0.015820	42.36627	0.6702
20	25.910	3.15	169.95728	0.018534	21.77416	0.4036
21	31.446	3.47	269.24457	0.012888	41.68908	0.5373
22	37.246	1.27	119.72324	0.010608	19.58821	0.2078
23	42.785	1.54	91.67332	0.016799	13.71146	0.2303
24	51.387	0.29	25.64176	0.011310	5.56355	0.0629
25	60.828	0.71	54.75727	0.012966	12.39692	0.1607
26		0.21	10.76019	0.019516		0.0000

Σ CB0(%) 99.11 Σ CB2(%) 18.0464

Σ CB2(%) / Σ CB0(%) = 0.182085

GC/ECD注入液のPCB濃度 0.018208 mg/L 湿試料採取重量 5.00 g
 (Σ CB2(%) / Σ CB0(%) × (標準液濃度0.1mg/L))

高さパーセント レポート

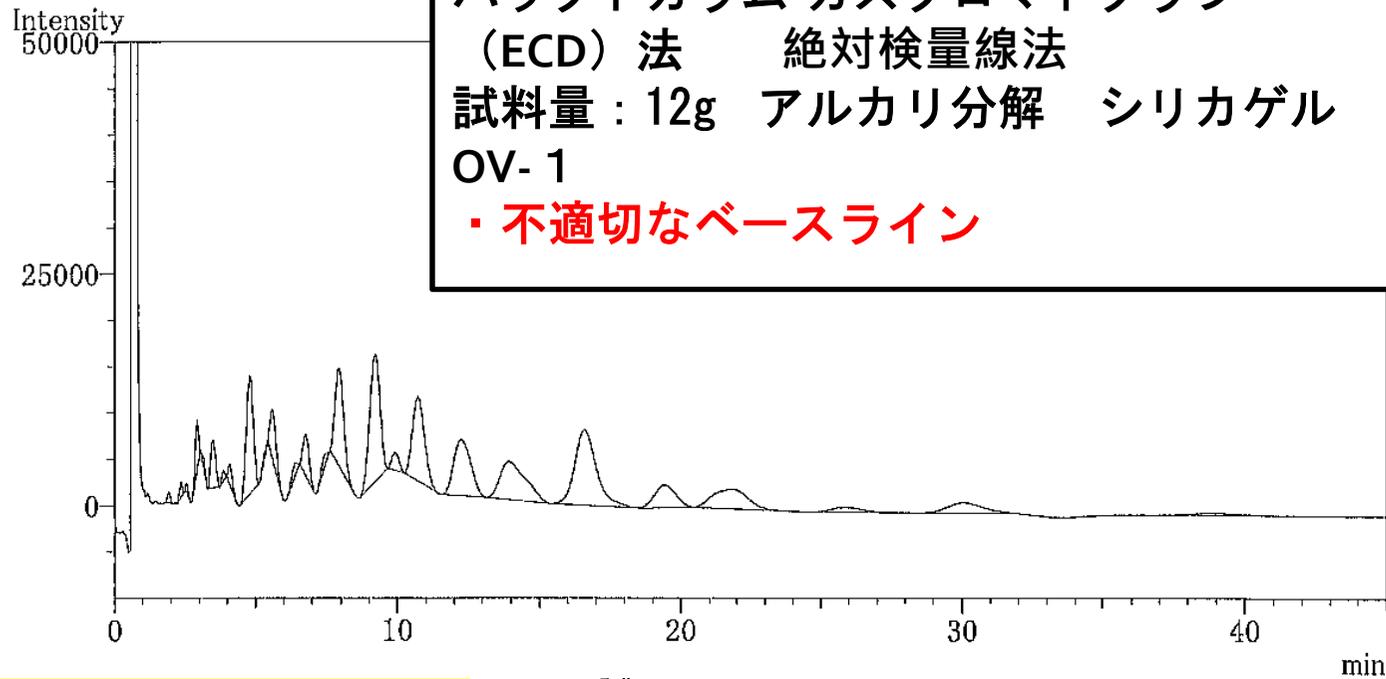
表示順 : リテンション タイム
 キャリブレーション 更新日時: 2017年8月18日 03:31:59 PM
 倍率: 1.0000
 希釈率: 1.0000
 ISTD に対し倍率と希釈率ファクタを使用

シグナル 1: ECD2 B, バックシグナル

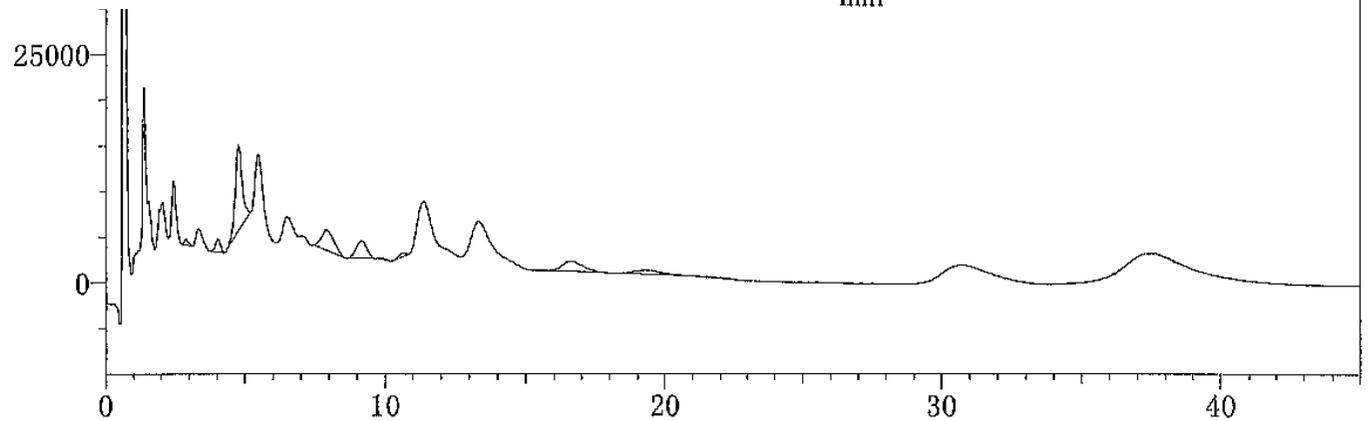
ピーク #	RT [min]	Sig	タイプ	高さ [Hz]	高さ %	化合物名
1	2.577	1	BV	142.06055	5.79231	peak1
2	3.277	1	MF	72.51470	2.95668	peak2
3	3.395	1	MF	142.15857	5.79631	?
4	3.546	1	FM	59.46030	2.42441	peak3
5	4.204	1	VV	204.64105	8.34394	peak4
6	4.564	1	VV	83.17679	3.39141	peak5
7	5.362	1	VV	136.37422	5.56046	peak6
8	5.951	1	VV	137.79294	5.61830	peak7
9	6.272	1	VV	121.39931	4.94988	peak8
10	7.623	1	VV	269.02417	10.96906	peak9

サンプル名 : PCB標準
データファイル : D:\パックドPCB\2018\2018.8\2018.08.14\2018.08.14-04.gcd
メソッドファイル : D:\パックドPCB\2018\2018.8\2018.08.14\PCB 解析2018.08.14.gcm

パックドカラム-ガスクロマトグラフ
(ECD) 法 絶対検量線法
試料量 : 12g アルカリ分解 シリカゲル
OV-1
・不適切なベースライン



18.08.14-05-2.gcd
B 解析2018.08.14.gcm



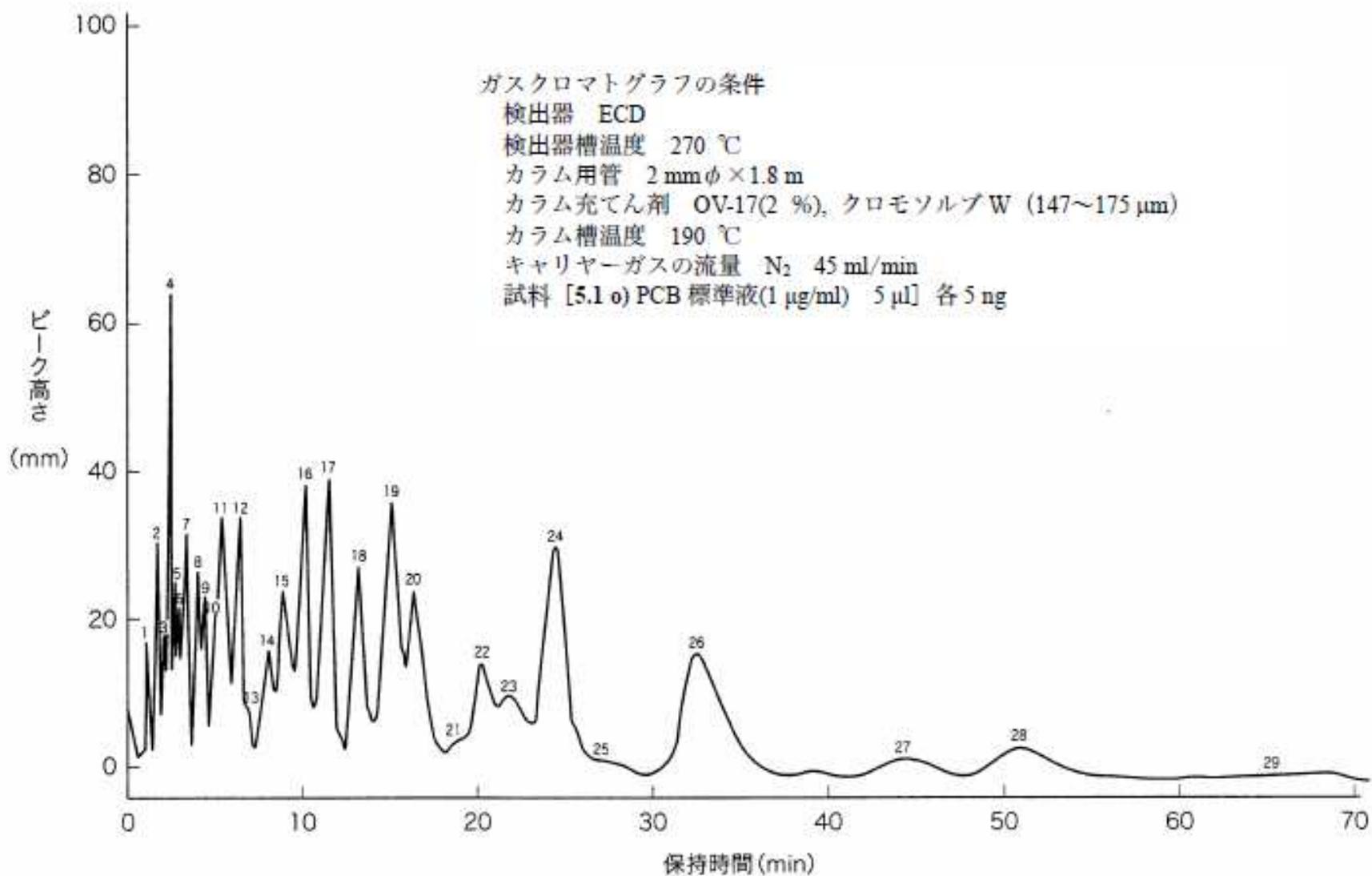


図 2 カラム充てん剤の被覆に OV-17 を用いたときのクロマトグラム の例

JIS K0093(2006)工業用水・工場排水中の
ポリクロロビフェニル(PCB)試験方法

分析データシート

分析項目: PCB(含有) 受付番号: G2017-10729

顧客名: 環境省 分析日時: 2018年9月3日
 設備・機器名: Shimadzu GC-17A 分析者: 栄
 管理番号: D7A-074-010
 分析方法: 平成24年 底質調査方法 II-6.4

使用試薬は有効期限内である 否
 使用設備・機器は日常点検をしている 否

試料名	試料量 (g)	含水率 (%)	最終液量 (mL)	希釈率	注入量 (μL)	検出量 (%)	濃度(計算値) (mg/kg)	濃度(報告値) (mg/kg)
底質試料(PCB) (含有) n=1	5.4	0.0	1.0	1	4.0	85.033	0.07944	0.08
								ウェットヘース表示

計算式: 濃度(mg/kg) = 検出量(%) / 99.11% × 標準濃度(mg/L) × 標準注入量(μL) / (試料注入量(μL) × 最終液量(mL) / 試料量(g) / (1 - 含水率(%)) / 100) × 希釈率

標準: 調整液管理番号: PCB混合-83 有効期限: 2019年2月2日

分析条件: Detector: ECD Range: 10⁻⁸ Temperature: 300 °C
 Column: Glass 2.62mm × 2.0m Detection: 300 °C
 Liquid Phase: Silicone OV-1 10% Injection: 240 °C
 Support: Uniport HPS 60/80mesh Column: 175 °C
 Carrier Gas: N2 75kpa PCB Std.
 Make up Gas: N2 50kpa 濃度: 1.0(mg/L)
 注入量: 2.0(μL)

塩基数:

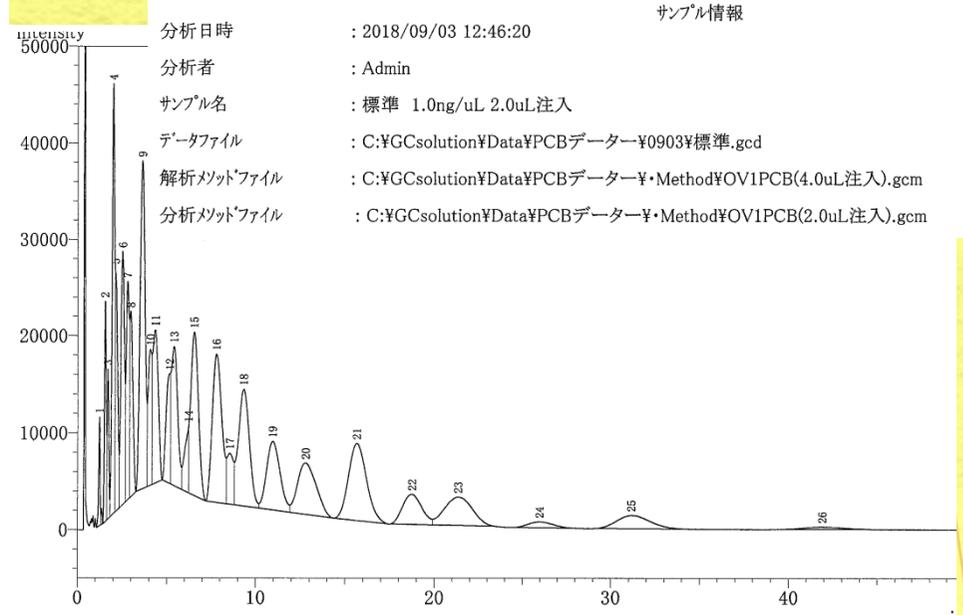
ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CB0(%)	1.67	5.78	2.68	7.57	5.23	7.88	4.83	3.30	10.68	2.37

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
5.70	3.16	4.20	1.24	6.44	6.16	1.68	4.45	3.45	3.15	3.47	1.27

23	24	25	26
1.54	0.29	0.71	0.21

ΣCB0(%) = 99.11

セルフチェック データシートチェック データシート検査



ピークテーブル - チャンネル 1

ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度
1	1.229	59743	11224	1.6
2	1.356	7193	1644	0.0
3	1.547	152956	22715	5.7
4	1.701	103899	15448	2.6
5	1.996	433490	44476	7.5
6	2.106	234795	25143	5.2
7	2.516	363810	26169	7.8
8	2.807	277323	22526	4.8
9	2.981	220294	19130	3.3
10	3.635	659958	33942	10.6
11	4.082	207448	13984	2.3
12	4.356	328909	15760	5.7
13	5.170	187247	11309	3.1
14	5.418	361048	14344	4.2
15	6.226	102201	6732	1.2
16	6.552	500718	16826	6.4
17	7.799	575264	15276	6.1
18	8.551	135431	5262	1.6
19	9.343	522876	12041	4.4
20	10.952	373685	7082	3.4
21	12.799	384216	5306	3.1
22	15.659	557574	7969	3.4
23	18.750	234438	3110	1.2
24	21.344	321851	2924	1.8
25	25.983	58320	603	0.2
26	31.168	176187	1369	0.7
27	41.899	35460	245	0.2
合計		7576334	362559	99.1

パックドカラム-ガス
 クロマトグラフ
 (ECD) 法
 試料量: 5.4 g
 アルカリ分解
 カラムクロマトなし
 OV-17

- 適正なベースライン
- 適正なレポート

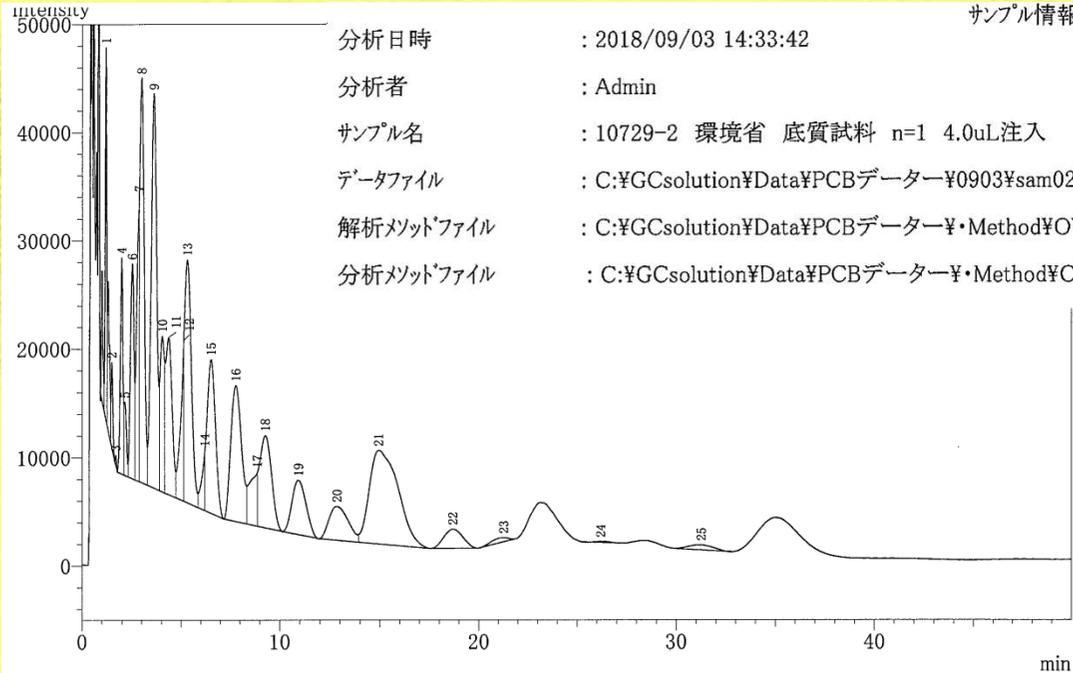
その1

サンプル情報

分析日時: 2018/09/03 12:46:20
 分析者: Admin
 サンプル名: 標準 1.0ng/uL 2.0uL注入
 データファイル: C:\YGCsolution\Data\PCBデータ\Y0903\標準.gcd
 解析メソッドファイル: C:\YGCsolution\Data\PCBデータ\Y0903\Method\OV1PCB(4.0uL注入).gcm
 分析メソッドファイル: C:\YGCsolution\Data\PCBデータ\Y0903\Method\OV1PCB(2.0uL注入).gcm

サンプル情報

分析日時 : 2018/09/03 14:33:42
 分析者 : Admin
 サンプル名 : 10729-2 環境省 底質試料 n=1 4.0uL注入
 データファイル : C:\¥GCsolution¥Data¥PCBデータ¥0903¥sam02.gcd
 解析メソッドファイル : C:\¥GCsolution¥Data¥PCBデータ¥Method¥OV1PCB(4.0uL注入).gcm
 分析メソッドファイル : C:\¥GCsolution¥Data¥PCBデータ¥Method¥OV1PCB(4.0uL注入).gcm



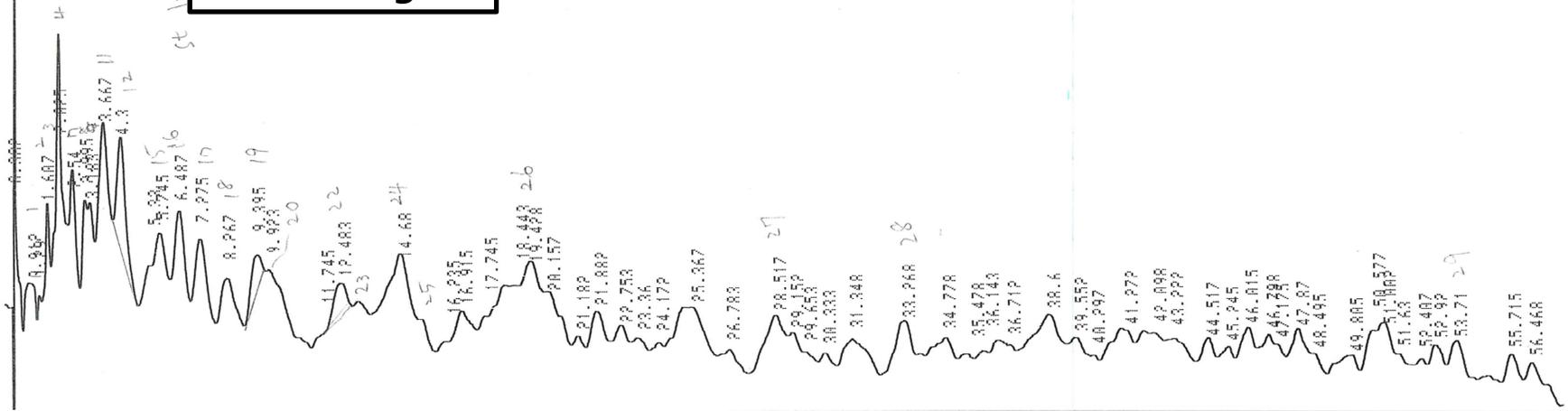
ピークテーブル - チャンネル 1

ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	マーク	化合物名
1	0.993	62295	11886	0.000		
2	1.193	170927	34290	5.102	V	1
3	1.299	102051	13622	0.000	V	
4	1.499	44953	7904	2.011	V	2
5	1.691	3560	928	0.161		3
6	1.981	181129	19892	3.386		4
7	2.146	55277	6743	1.403	V	5
8	2.514	250831	19796	5.961	V	6
9	2.861	225976	25717	5.514	V	7
10	2.991	575573	37330	6.440	V	8
11	3.616	727811	36369	11.444	V	9
12	4.042	208162	14305	2.424	V	10
13	4.367	333551	14445	5.224	V	11
14	5.131	161943	14283	3.991	V	12
15	5.313	543729	22345	6.543	V	13
16	6.206	58973	5332	0.982	V	14
17	6.527	418001	14152	5.416	V	15
18	7.797	481399	12519	5.048		16
19	8.881	132779	4948	1.580	V	17
20	9.277	352353	8499	3.141	V	18
21	10.944	242326	5018	2.445		19
22	12.853	211599	3134	1.861		20
23	14.930	868916	8630	3.758	V	21
24	18.679	118221	1773	0.724		22
25	21.271	24060	364	0.191		23
26	26.192	4395	99	0.048		24
27	31.256	36684	454	0.235		25
合計		6597474	344777	85.033		

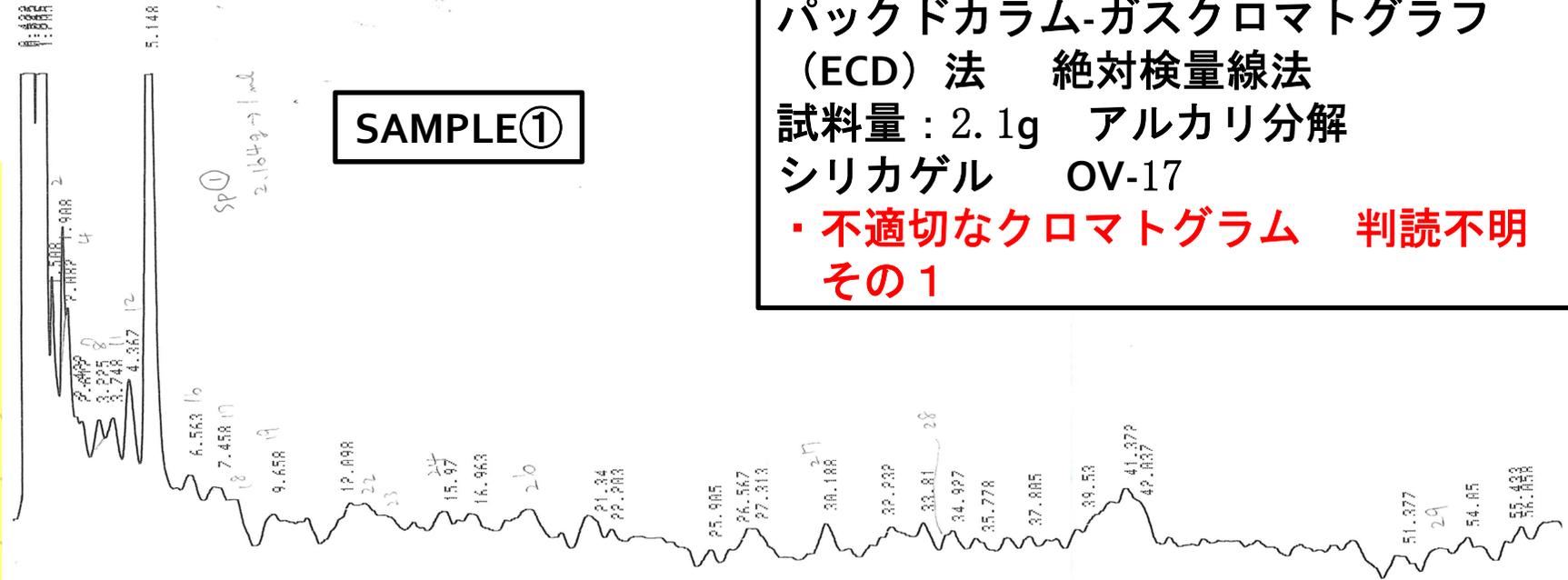
パックドカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法
 試料量 : 5.4 g
 アルカリ分解
 カラムクロマトなし
 OV-17

- ・ 適正なベースライン
 - ・ 適正なレポート
- その2

STD 1 mg/L



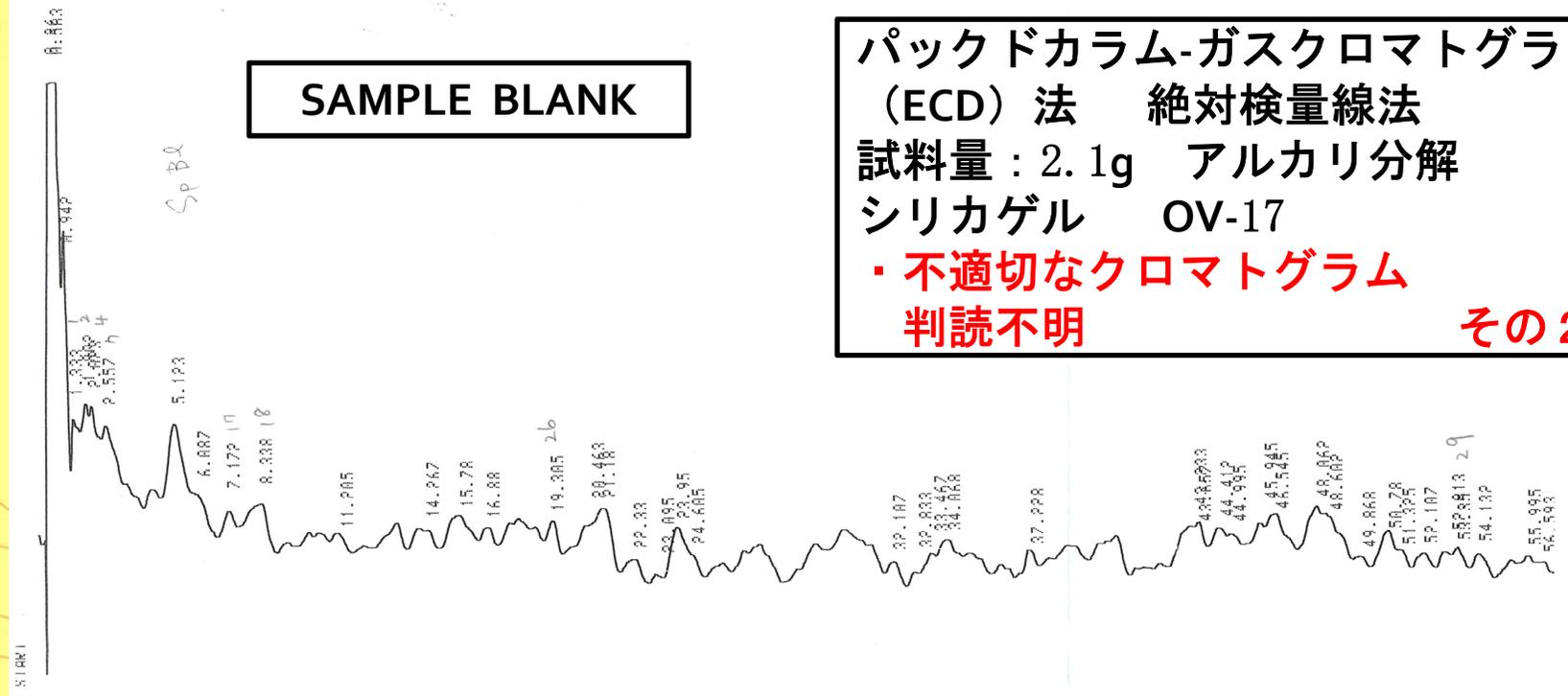
SAMPLE①



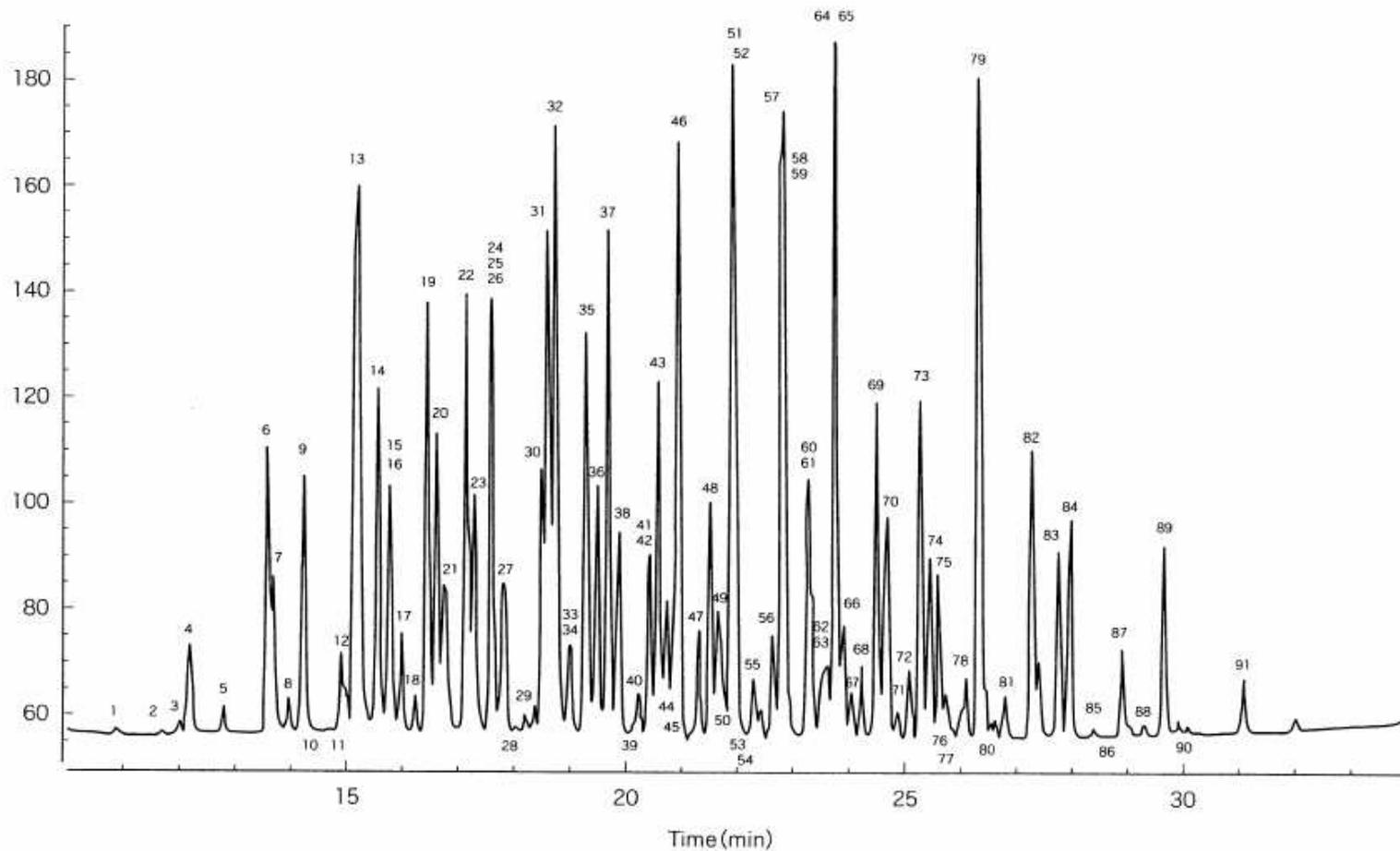
パックドカラム-ガスクロマトグラフ
 (ECD) 法 絶対検量線法
 試料量 : 2.1g アルカリ分解
 シリカゲル OV-17
 ・ 不適切なクロマトグラム 判読不明
 その1

PCB濃度算定表

		測定日 18.09.04															測定者 成瀬															最終定容液 濃度(mg/L)	試料濃度 (μ g/kg)	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
OV-17		peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Σ		
		DBo(%)	1.69	6	3.17	6.6	2.74	1.35	8.62	4.86	2.54	2.09	8.65	7.05	0.99	3.18	5.42	6.35	4.28	4	4.75	2.82	0.23	2.26	1.57	3.3	0.08	2.95	0.28	0.71	0.15	98.68		
標準液	1 mg/L	peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Σ		
		H1(mm)	3	20	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	9			
試料名 分取量 最終定容 希釈倍率	BI - 1 ml 1 倍	peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Σ	0.000	
		H2(mm)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	
		DB2(%)	0.00	1.20	0.00	0.52	0.00	0.00	2.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	2.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.06	8.21			
試料名 分取量 最終定容 希釈倍率	SP① 2.164 (g) 1 ml 1 倍	peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Σ	0.290	134
		H2(mm)	22.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	3	
		DB2(%)	0.00	6.72	0.00	3.42	0.00	0.00	0.45	3.24	0.00	0.00	2.24	5.54	0.00	0.00	0.00	0.00	1.4	0.2	3	0.00	0.00	0.57	0.79	0.83	0.00	0.53	0.15	0.28	0.03	28.64		
試料名 分取量 最終定容 希釈倍率	SP② 5.020 (g) 1 ml 1 倍	peak No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Σ	0.543	108
		H2(mm)	3.8	38.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	3	
		DB2(%)	2.14	11.52	0.00	0.70	0.00	0.00	1.09	7.02	0.00	0.00	5.13	9.57	0.00	0.00	0.00	0.00	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	1.8		
		DB2(%)	1.34	0.57	0.80	0.00	8.46	0.00	3.11	0.79	1.03	0.00	0.18	0.06	0.07	0.03	53.60	1.34	0.57	0.80	0.00	8.46	0.00	3.11	0.79	1.03	0.00	0.18	0.06	0.07	0.03	53.60		



パックドカラム-ガスクロマトグラフ
(ECD) 法 絶対検量線法
試料量 : 2.1g アルカリ分解
シリカゲル OV-17
・不適切なクロマトグラム
判読不明 **その2**



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

JIS K0093(2006)工業用水・工場排水中の
 ポリクロロビフェニル(PCB)試験方法

測定条件

注入口: 250°C、スプリットレス(1min)

カラム: DB-5 (長さ:30 m, 内径:0.25 mm, 膜厚:0.25 μm)

キャリアガス: ヘリウム、1.6ml/min (定流速モード)

昇温条件: 120°C (1 min) → 20°C/min → 160 °C (0min) → 2°C/min → 220°C → 5°C/min → 280°C

検出器: ECD 320°C (メイキャップガス: 窒素 30ml/min)

JIS K0093(2006)工業用水・工場排水中の ポリクロロビフェニル(PCB)試験方法

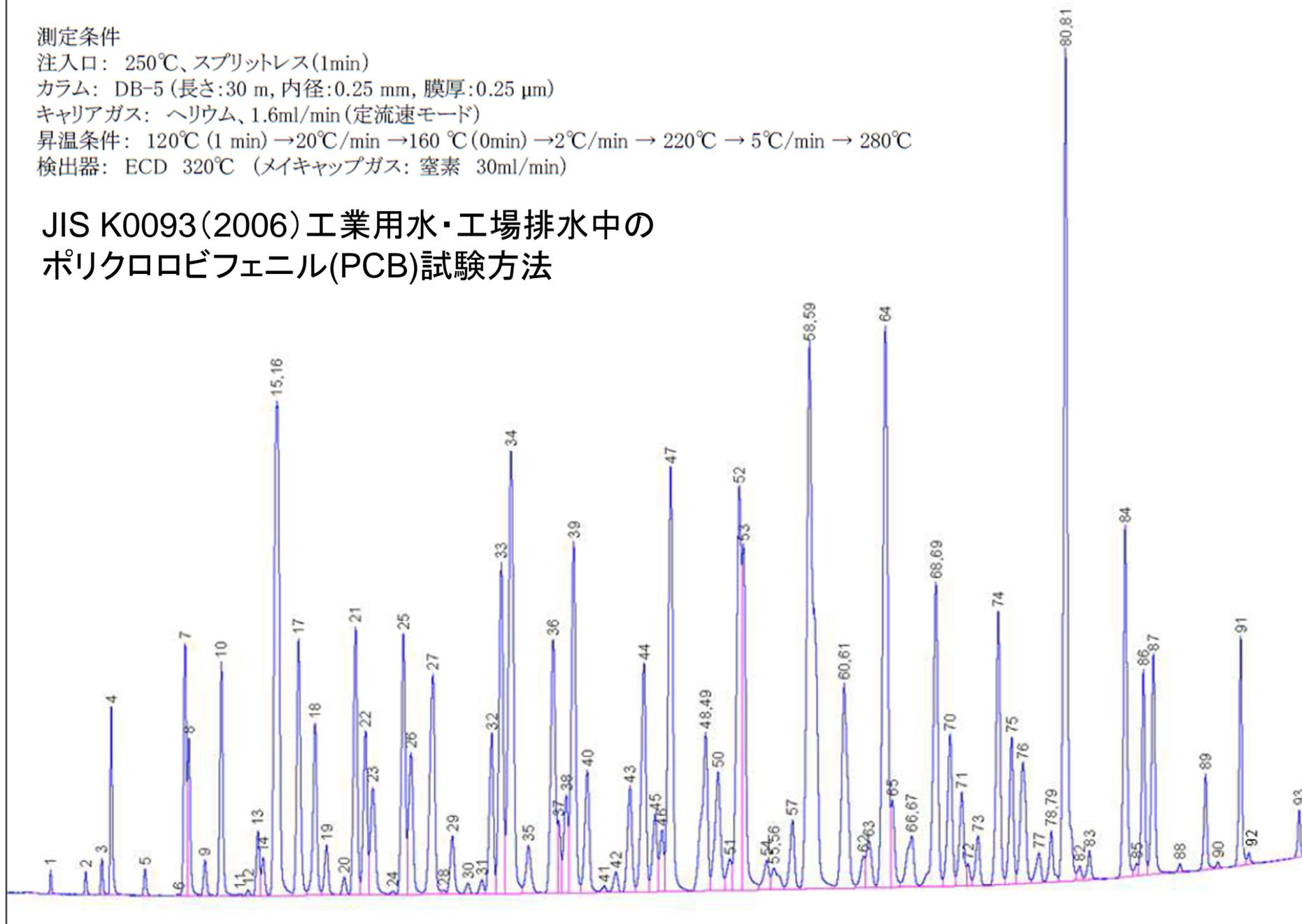


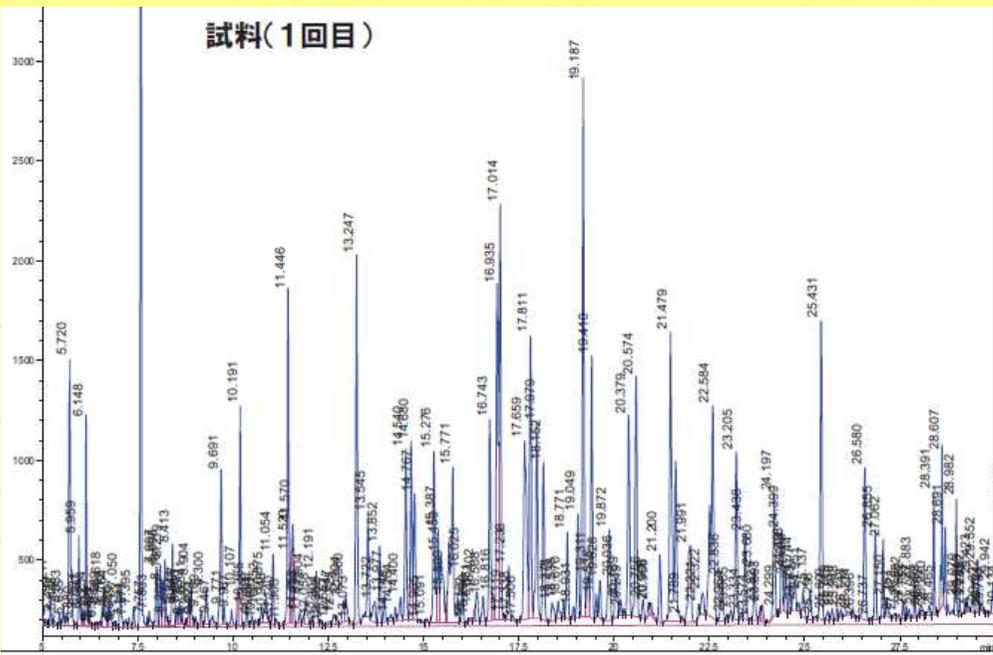
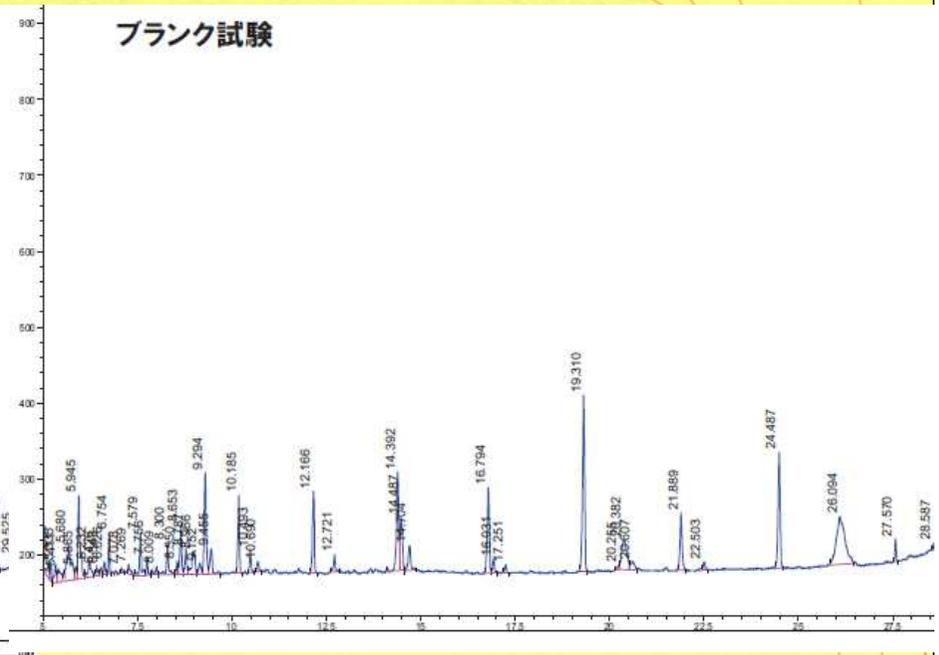
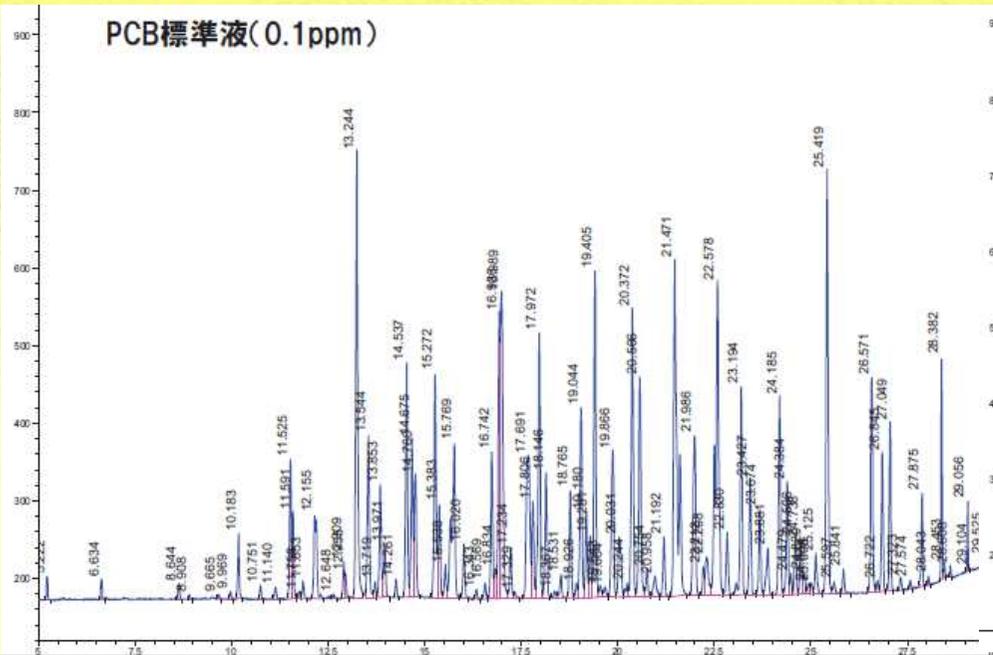
図 1.2.2 キャピラリーカラムを用いた場合の KC-mix のクロマトグラフの例

JIS K0093(2006)工業
用水・工場排水中のポ
リクロロビフェニル
(PCB)試験方法

表 1.2.4 キャピラリーカラムを用いた場合のKC-mixにおけるCB₀(%)の例*

ピークNo.	CB ₀ (%)	IUPAC番号	ピークNo.	CB ₀ (%)	IUPAC番号
1	0.928	#10, #4	48	0.338	#82
2	0.131	#7, #9	49	1.086	#151
3	0.371	#6	50	0.802	#135, #144, #124
4	2.145	#8, #5	51	0.195	#147, #107, #108
5	0.341	#19	52	3.409	#123, #139, #149
6	0.034	#12, #13	53	2.350	#118
7	3.597	#18	54	0.170	#134
8	1.762	#15, #17	55	0.091	#114
9	0.262	#24, #27	56	0.077	#131, #133, #122
10	2.160	#16, #32	57	0.437	#146
11	0.015	#34	58	3.786	#153
12	0.033	#29, #54	59	2.033	#105, #132
13	0.518	#26	60	0.847	#141
14	0.224	#25	61	0.848	#179
15	3.165	#31	62	0.129	#137
16	2.904	#28	63	0.408	#176, #130
17	2.710	#20, #33, #53	64	3.874	#164, #163, #138
18	1.306	#22, #51	65	0.430	#158
19	0.467	#45	66	0.135	#129
20	0.189	#46	67	0.275	#178
21	3.692	#52	68	0.066	#175, #166
22	1.948	#49	69	1.775	#187
23	1.330	#47, #48	70	0.848	#162, #183
24	0.030	#35	71	0.458	#128
25	2.604	#44	72	0.119	#167
26	1.738	#59, #37, #42	73	0.198	#185
27	2.521	#41, #64, #71	74	1.511	#174
28	0.029	#96	75	0.739	#177
29	0.442	#40, #103, #57	76	0.820	#156, #202, #171
30	0.089	#67	77	0.209	#173, #157, #201
31	0.110	#63	78	0.182	#172
32	1.535	#74, #94	79	0.033	#197
33	3.678	#70	80	2.952	#180
34	5.437	#102, #66, #95	81	0.153	#193
35	0.414	#91, #55	82	0.047	#191
36	2.189	#56, #60	83	0.122	#200
37	0.504	#92	84	1.271	#170, #190
38	0.809	#84	85	0.032	#198
39	3.490	#101, #90	86	0.656	#199
40	1.077	#99	87	0.790	#196, #203
41	0.037	#119	88	0.027	#189
42	0.142	#83, #78	89	0.276	#208, #195
43	0.887	#86, #97	90	0.020	#207
44	1.614	#87, #115, #117	91	0.546	#194
45	0.459	#85	92	0.024	#205
46	0.656	#136	93	0.111	#206
47	3.453	#77, #110, #154	合計	99.881	

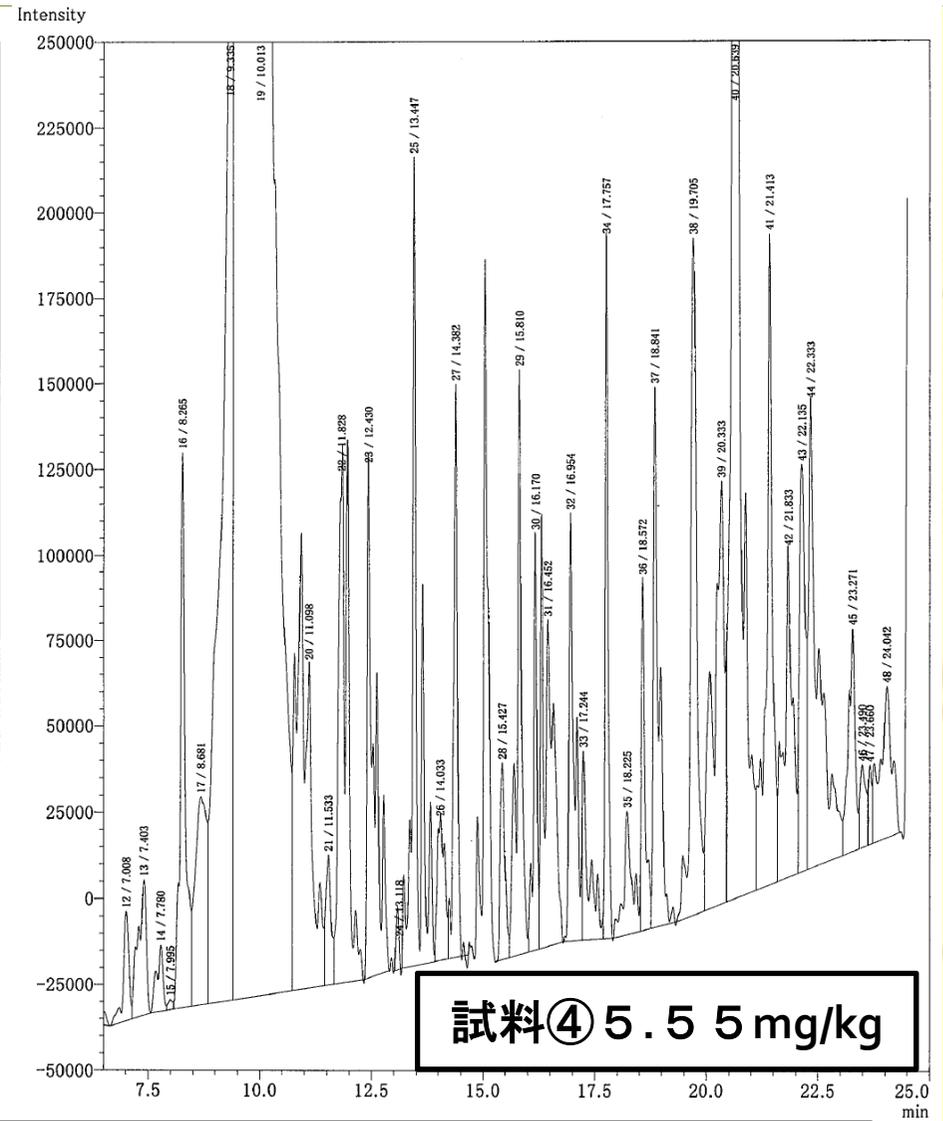
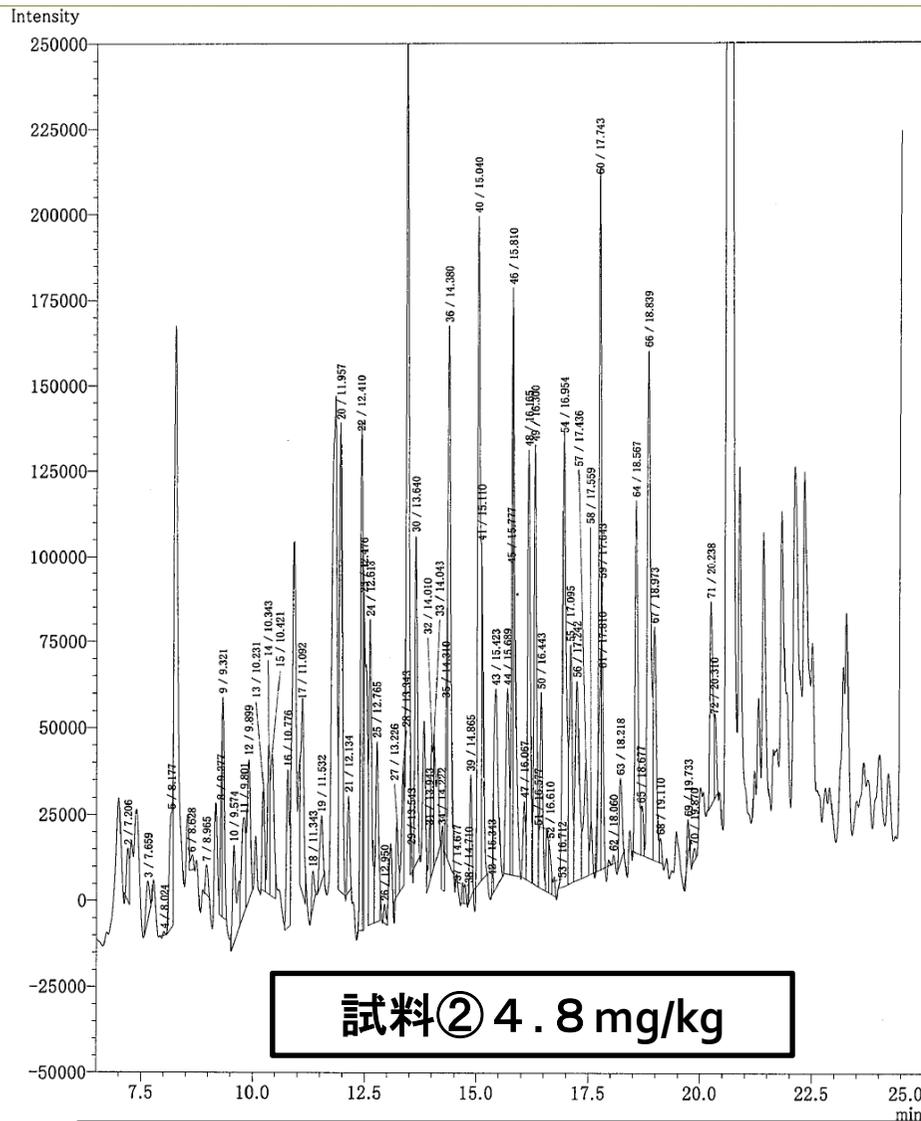
*: 図1.2.2における測定条件での分離状況



キャピラリーカラム-ガスクロマト
 グラフ (ECD) 法 DB5MS
 試料量 : 5g 絶対検量線法
 アルカリ分解 シリカゲル

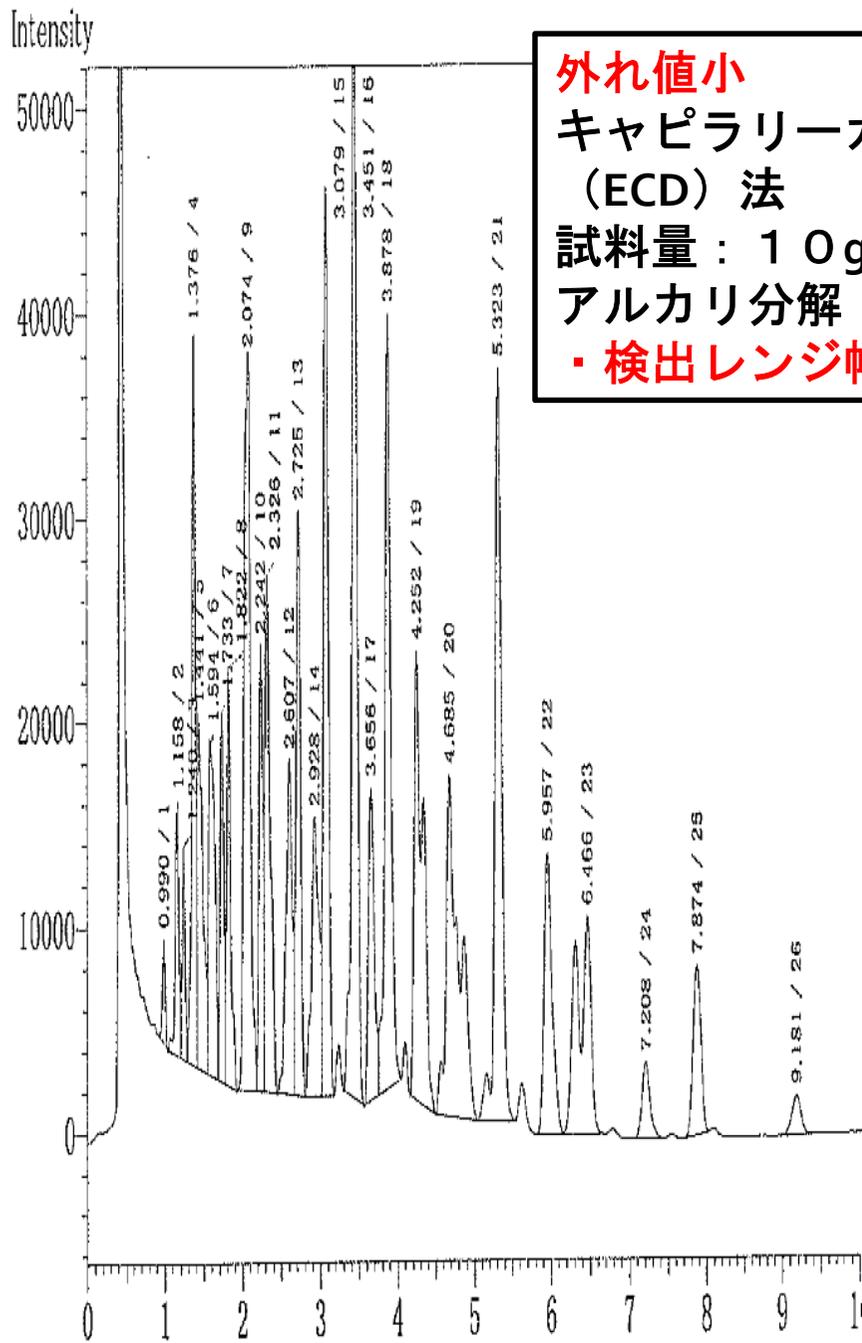
- ・ ブランクは可能な限り汚れがないように。





Grubbsで外れ値大 キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法
 試料量 : 10g 絶対検量線法 アルカリ分解 カラムクロマトなし
 5%フェニル-メチルポリシロキサン

・ 試料のクロマトパターンが違う ・ 不適切なベースライン ・ 単位間違い



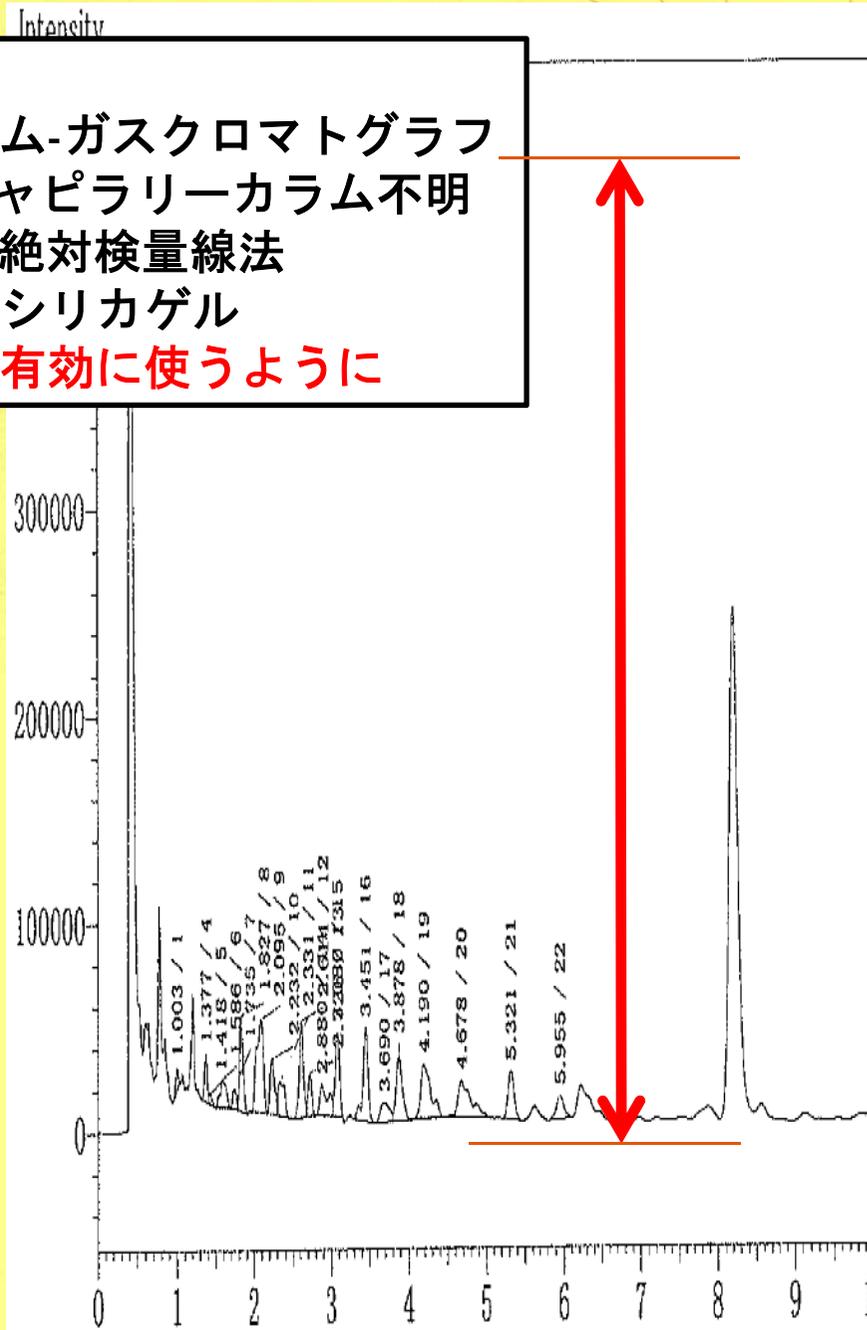
外れ値小

キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ (ECD) 法 キャピラリーカラム不明

試料量 : 10g 絶対検量線法

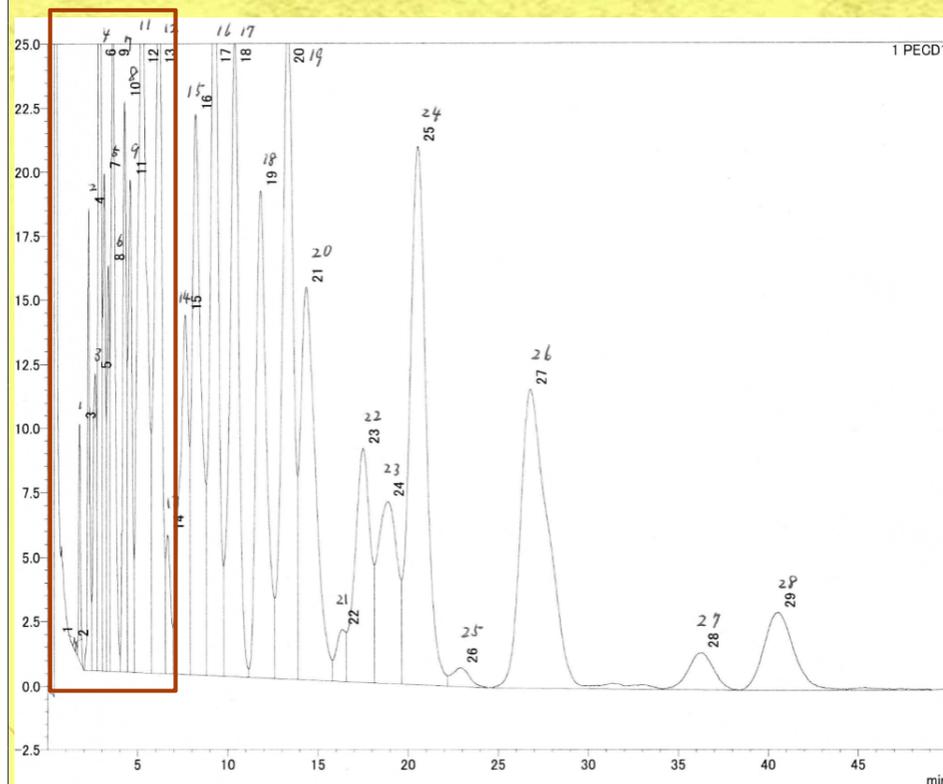
アルカリ分解 シリカゲル

- ・ 検出レンジ幅を有効に使うように

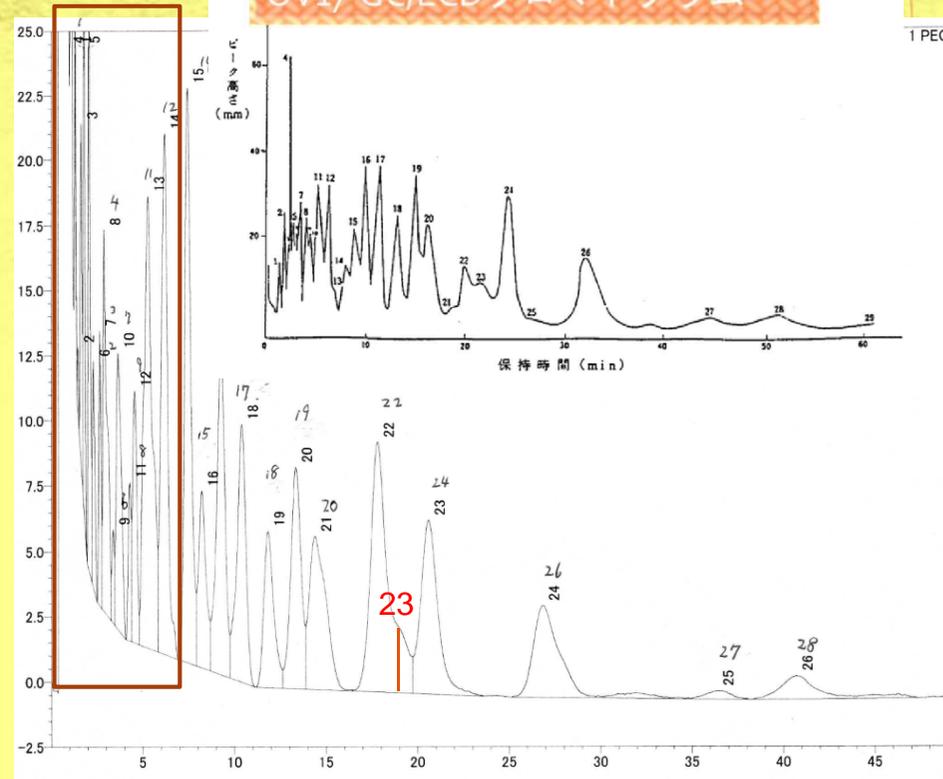


分析精度向上につながるヒント

(外れ値を報告した機関のピーク同定の問題点の解消方法)

STD 0.2 μ g/mL

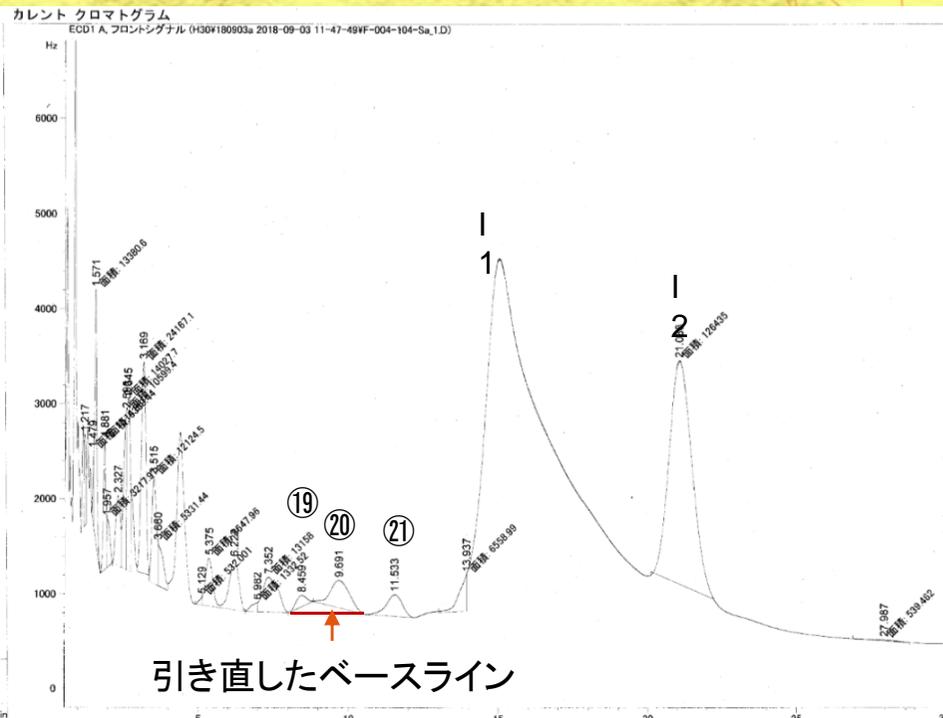
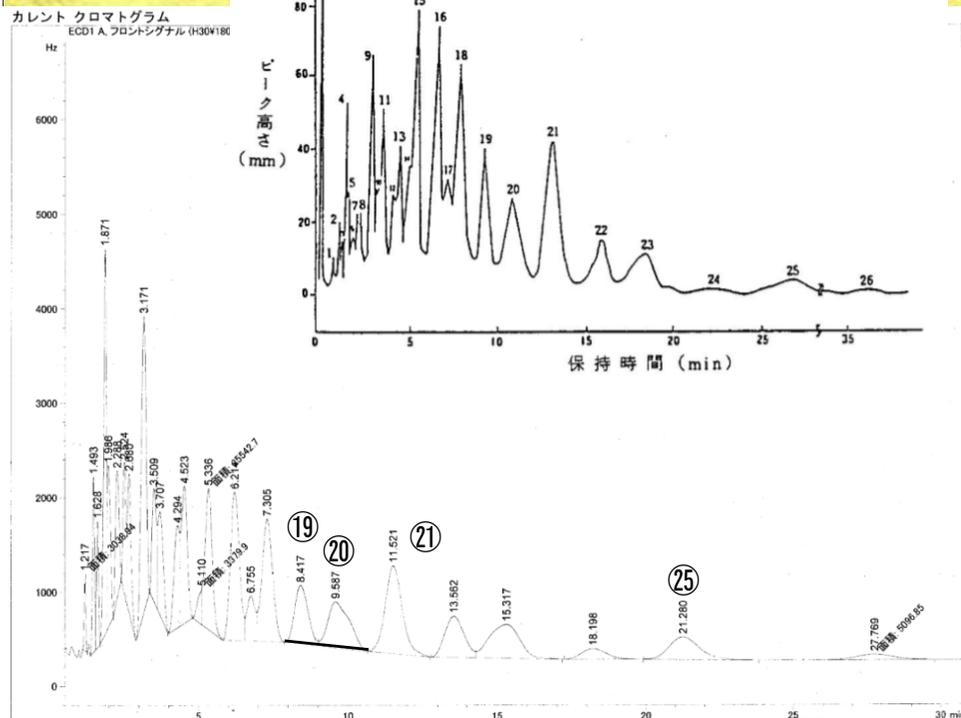
底質試料



- リファレンスのOV-17カラムGC/ECDクロマトグラム(底質調査法)に比べてピーク#12までが詰まりすぎて同定が難しい→GCオープン昇温プログラムの初期温度を低くする、初期温度での保持時間を長くするなどをして、溶出を遅らせる
- STDとGC-ECD供試試料検液のピーク強度が同じになるような濃度のSTDで定量することで、2つが比較しやすくなる→PCBピークの見逃しを避けやすく、STDと試料でベースラインを同じように引きやすくなる
- ピークトップが分離しないショルダーピークであっても定量する(試料ピーク#23)

STD ? μ g/底質調査法：KC等量混合標準
液OV₁-GC/ECDクロマトグラム

底質試料



- 原則として、底質に残留するPCプロファイルがKC等量混合STDのそれから大きく逸脱することはない
- 当該参加機関がピークI2をPCB#25として同定したかどうかを確認することはできなかったが、上記原則からI2は妨害ピークと判定すべきである。さらに、ピーク#21の保持時間の差(STD11.521、試料11.533)に比べてピーク#25とI2の保持時間の差(STD21.28、試料21.088)が大きいこともピークI2がPCBピークではないことを支持する
- STDと試料とでベースラインの引き方を可能な限り統一する。例えば、試料の①9と①20のベースラインをSTD に合わせる
- 存在すると推測されるピークが妨害ピークのために定量できない場合、Total CB0%から定量できないCB0%を減算する(次スライド参照)

PCB試験成績表（底質調査法から抜粋）

塩化物	ピーク 番号	K	標準液		試料		CB(%)
			CB0	H1	H2	CB1	
		CB0/H1				K×H2	
Cl2	1	0.084	1.67				
Cl3	2	0.231	5.78				
	3	0.122	2.68				
	4	0.085	7.57				
	5	0.122	5.23				
Cl4	6	0.239	7.88				
	7	0.107	4.83				
	8	0.063	3.3				
	9	0.098	10.68				
	10	0.049	2.37				
Cl5	11	0.068	5.7				
	12	0.077	3.16				
	13	0.063	4.2				
	14	0.023	1.24				
	15	0.046	6.44				
Cl6	16	0.048	6.16				
	17	0.029	1.68				
	18	0.04	4.45				
Cl7	19	0.051	3.45				
	20	0.072	3.15				
	21	0.046	3.47				
	22	0.049	1.27, 0	26	2, 0	0.1, 0	5.68
Cl8	23	0.091	1.54, 0	17	2, 0	0.18, 0	
	24	0.073	0.29, 0	4	0	0	
	25	0.079	0.71, 0	9	0	0	0.7
Cl9	26	0.105	0.21	2	0	0	0
Total			99.11			25.81	100
			95.3			25.53	

試料中のPCB濃度 = PCB混合標準液の濃度 × 標準液の注入量 / 試験溶液の注入量 × TotalCB1* / Total CB0 × 試験溶液量 / 試料乾燥重量 × 希釈倍率

$$= 1.0 \times 5/5 \times 25.81/99.11 \times 5/10 = 0.13$$

前スライドのように妨害ピークのためにピーク#⑳～㉓を検出できなかった時は次式で計算する

$$\text{試料中のPCB濃度} = 1.0 \times 5/5 \times 25.53 / 95.3 \times 5/10 = 0.134$$

ピークが存在しないとしてピーク高さ0を使って算出した濃度は0.129になる。

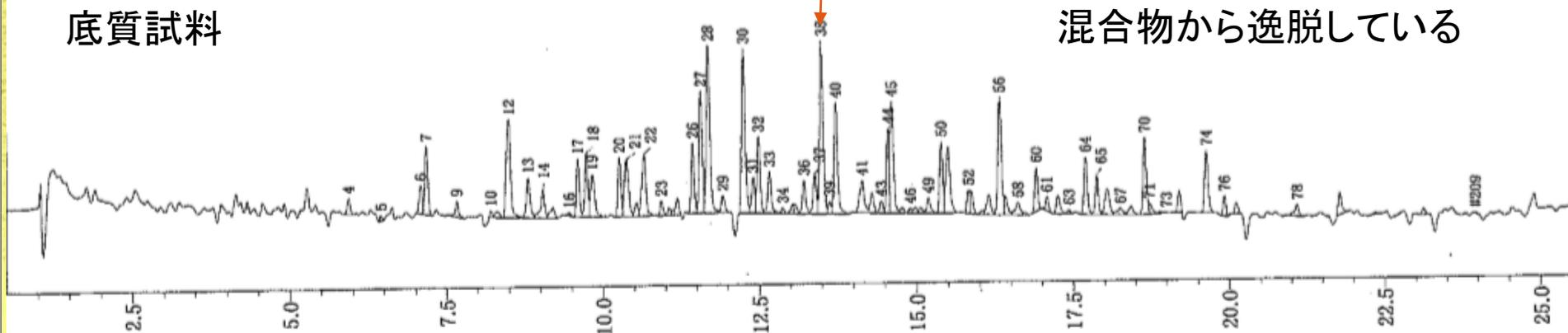
ただし、妨害ピークがたくさん存在したためにTotal CB0が80%未満になる場合は、クリーンアップ法を変更した方法で再分析する

*底質調査法 <https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/index.html>では表記CB2となっているがCB1の誤り

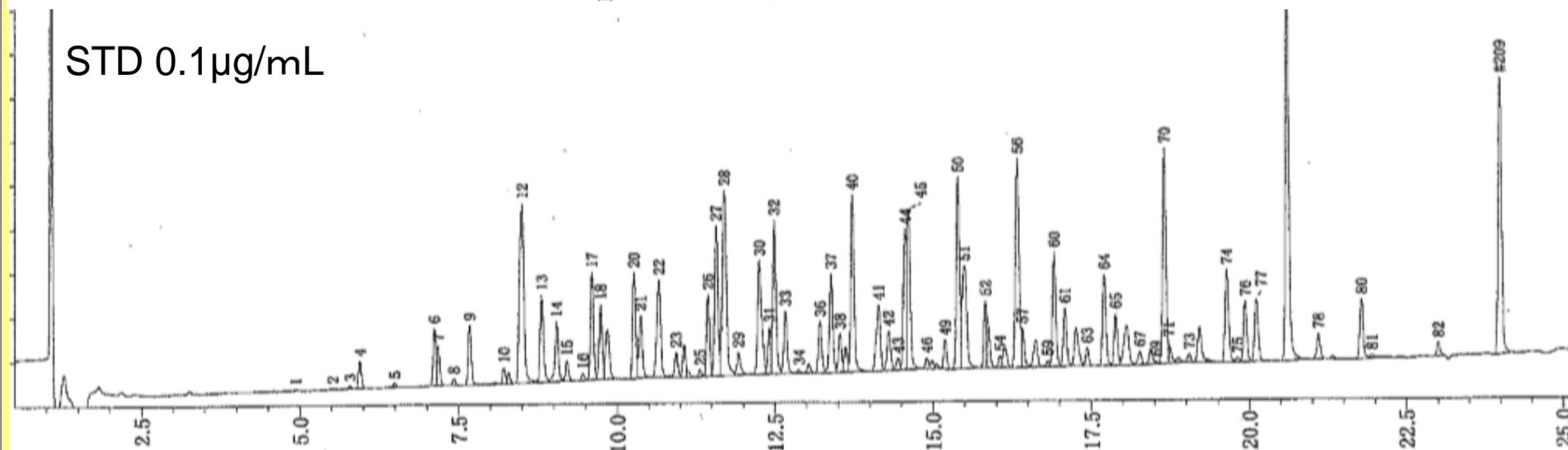
底質試料

p,p'-DDE

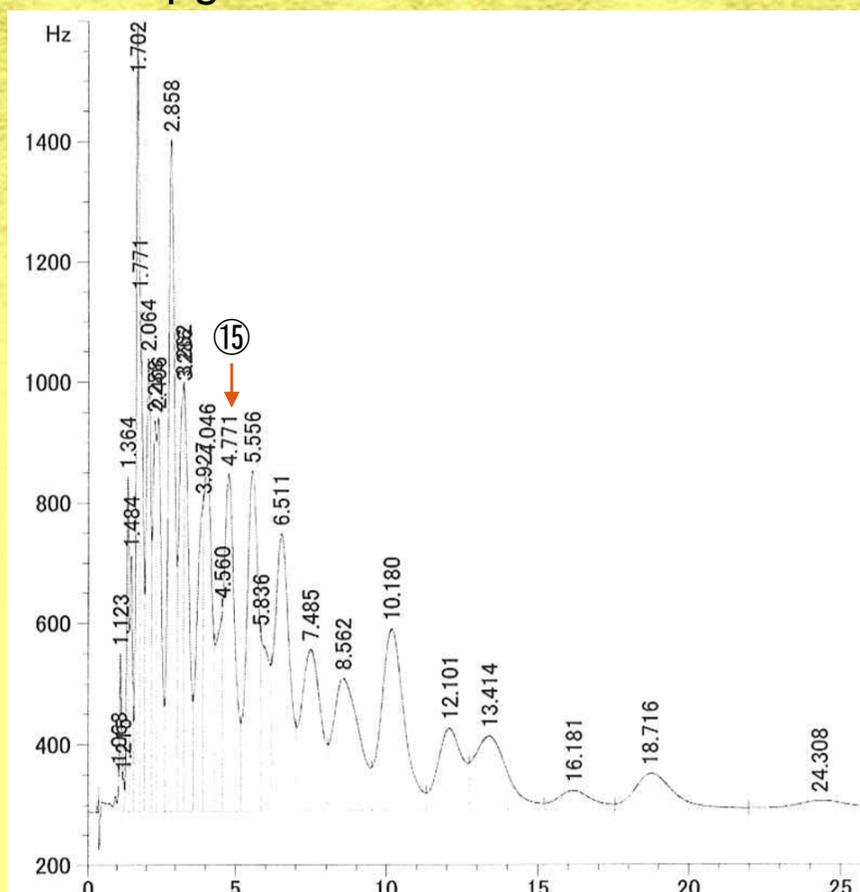
ピークパターンがKC等量
混合物から逸脱している



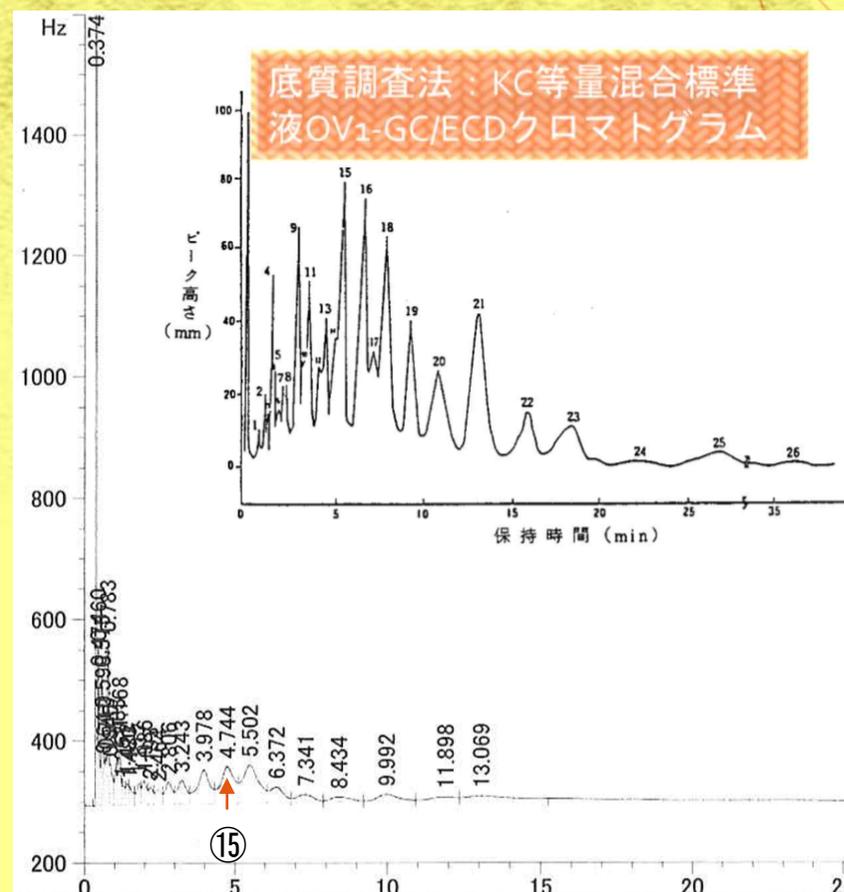
STD 0.1µg/mL



- *p,p'*-DDEは前処理(アルカリ分解+硫酸処理+シリカゲルカラムクロマトグラフクリーンアップ)操作においてPCBと同じ挙動をとり(共抽出される)、ECDに対して応答がある(置換塩素原子数=4)
- *p,p'*-DDEのGC保持時間は4塩化・5塩化ビフェニルと同じ(当然カラム液相の種類が違えばオーバーラップするPCB成分が違ってくる)
- *p,p'*-DDEの日本沿岸底質中の濃度は、総PCBの1/10程度である(環境省モニタリング調査結果(H22)底質中幾何平均濃度:総PCB=6300pg/dry-g, *p,p'*-DDE=600pg/dry-g) →必ず日本沿岸底質中から検出される
- 分析カラムにおける*p,p'*-DDEの保持時間を確認しておき、PCBピークとして定量しない

STD ? μ g/mL

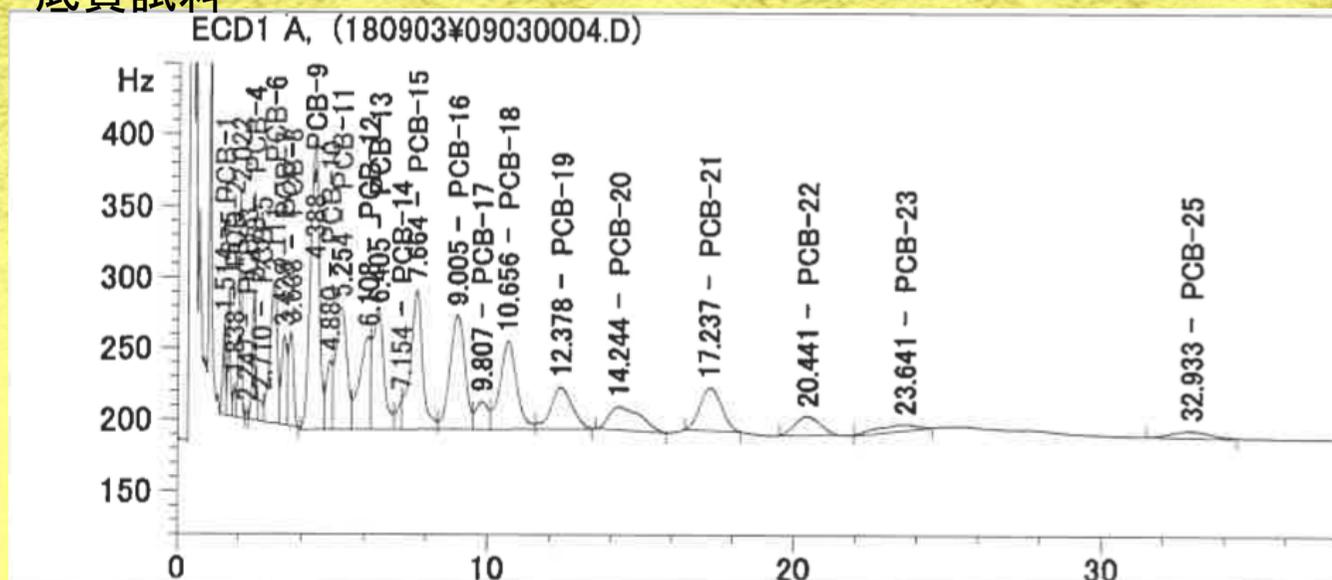
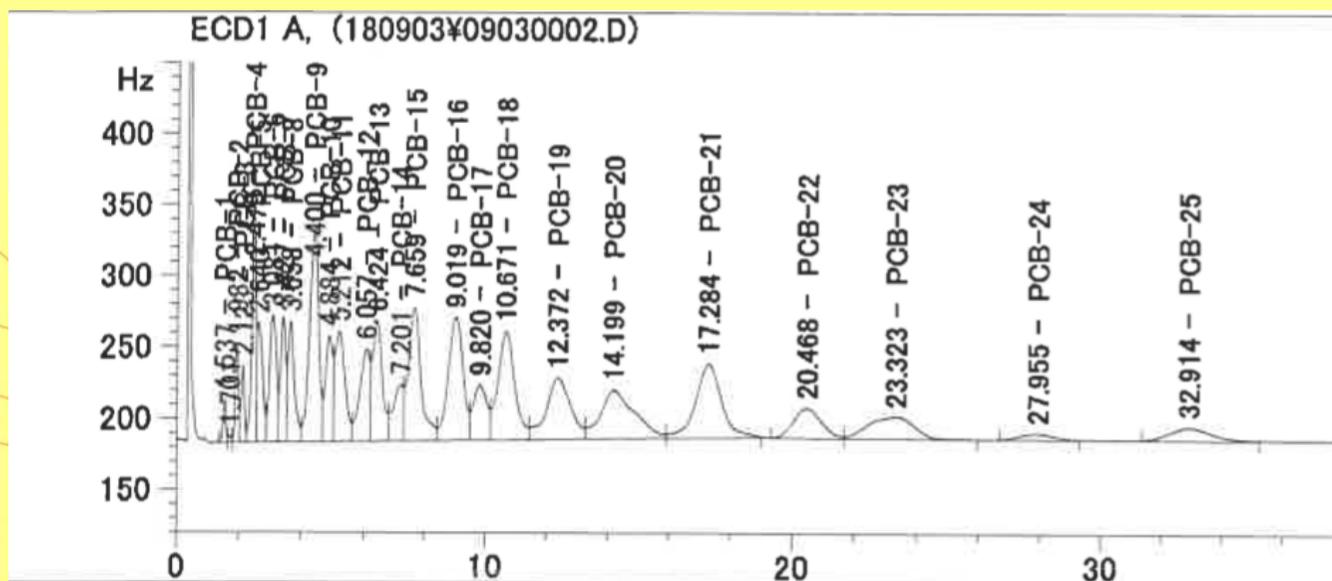
底質試料



- STDと試料のピーク強度が違いすぎるためにピーク同定が難しいが、両者を見比べると、試料のピーク⑮より前に溶出するピークの強度が低い←STDのピークプロファイルに類似の一般側
- この種のパターンの違いは、カラムクロマトグラフ操作において溶出溶媒量が不足したために低塩素化成分が回収されていないことによる可能性が疑われる(次スライド参照)
- カラムクロマトグラフの溶出試験と底質にPCB標準を添加した試料を使った回収試験を行い、この操作でロスがないことを確認する

前処理(妨害物質除去)とベースラインの引き方に問題がないECDクロマトグラム

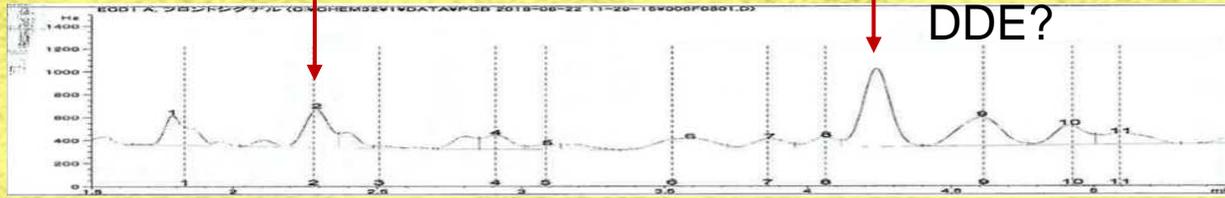
底質試料

STD ? μ g/mL

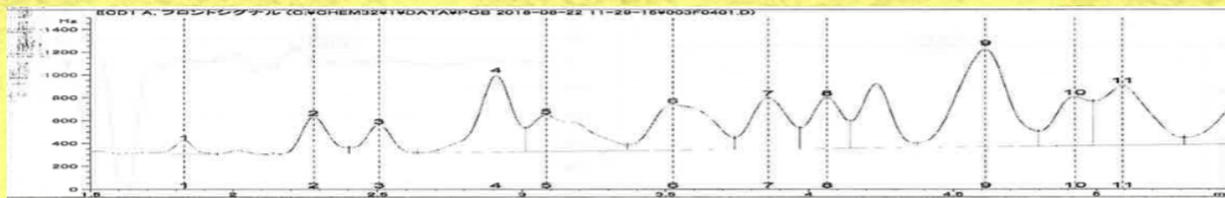
#776

↓ プロファイルが一致しないのでPCBピークではない
p,p'-DDE?

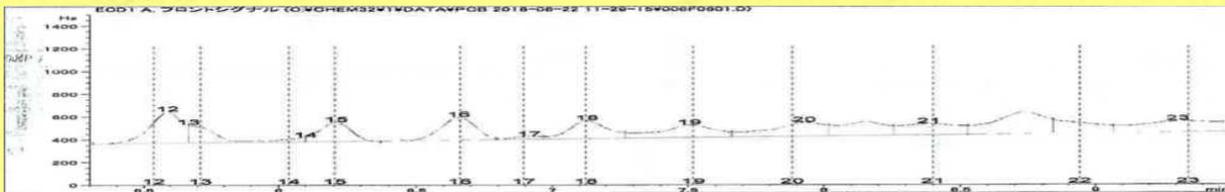
底質試料



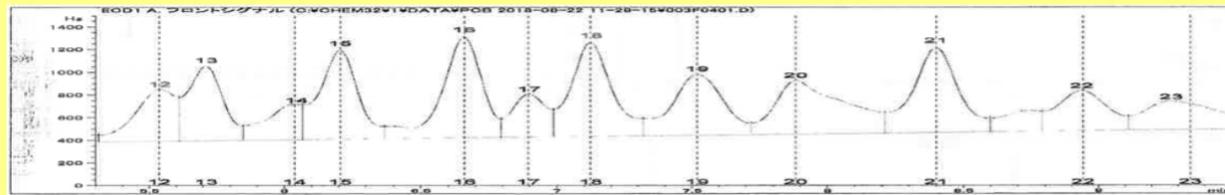
STD ? $\mu\text{g}/\text{mL}$



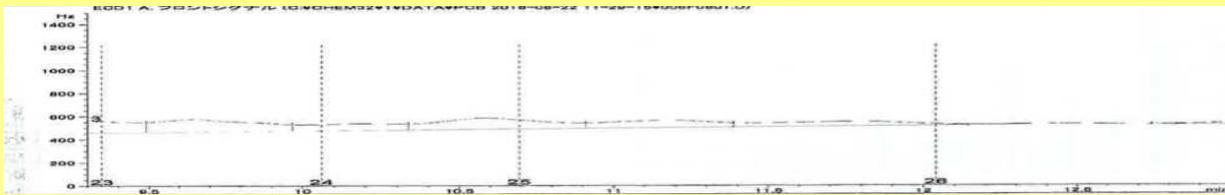
底質試料



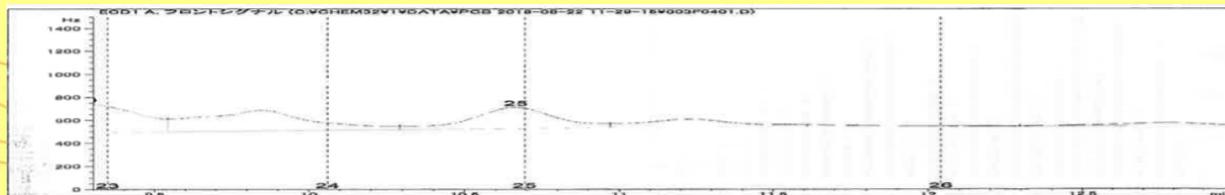
STD ? $\mu\text{g}/\text{mL}$



底質試料

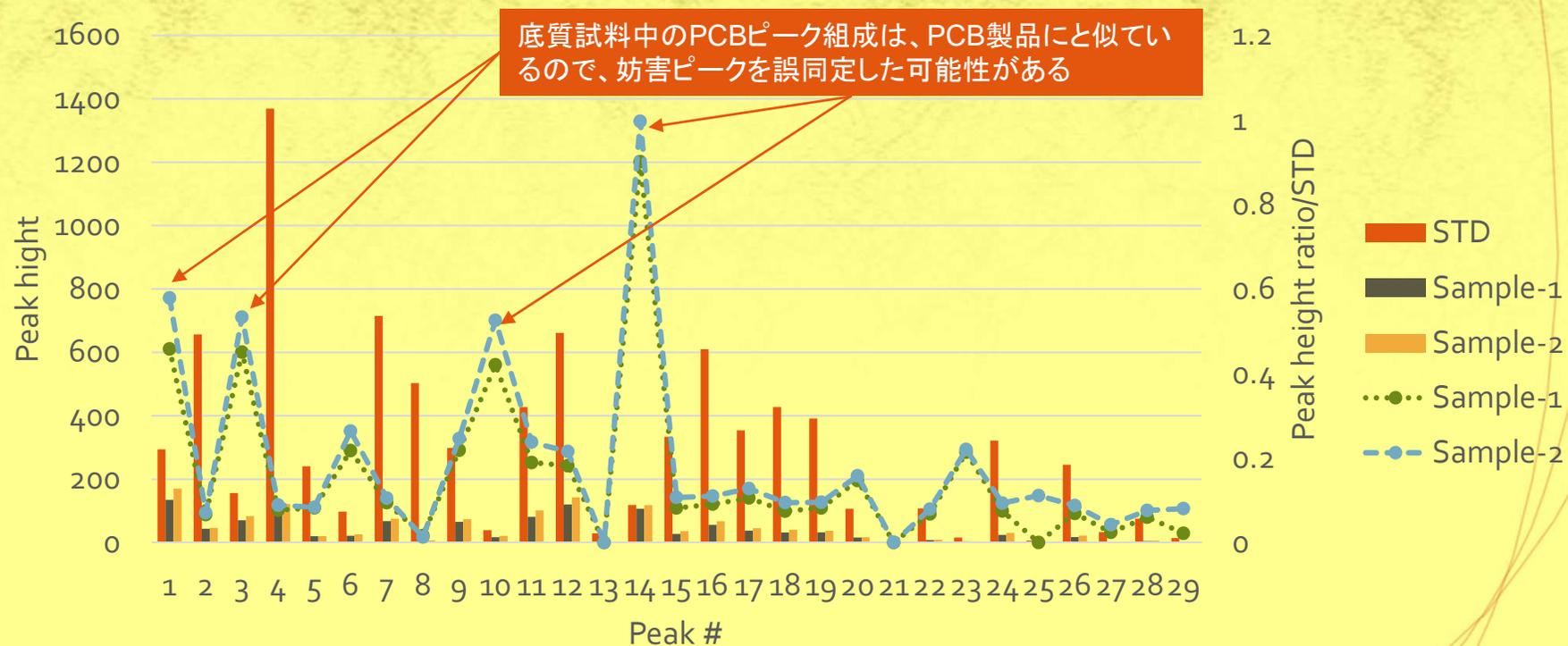


STD ? $\mu\text{g}/\text{mL}$



パックドカラムGC-ECD法においてアサイン間違い をチェックする方法

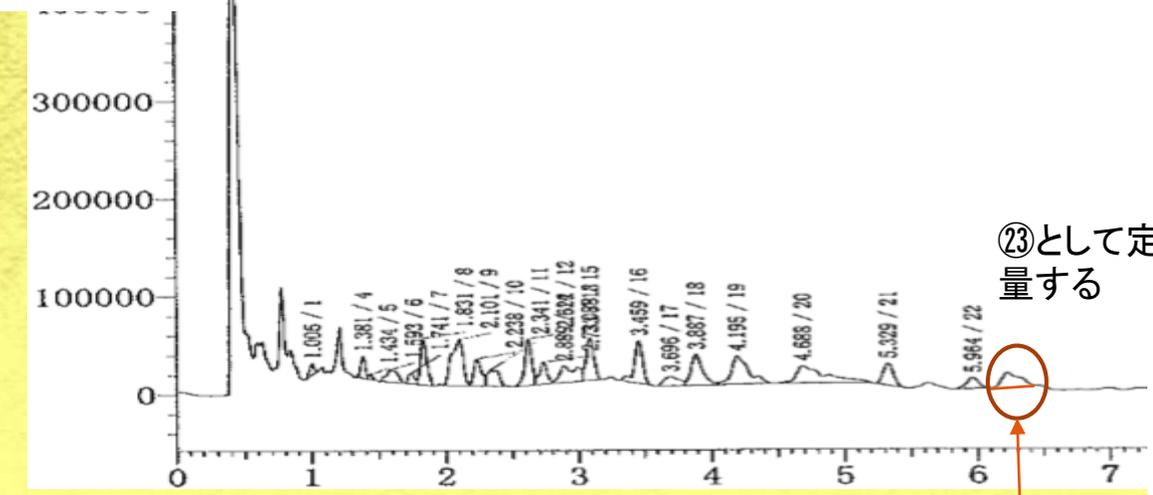
表で報告された標準及び試料ピーク高さとその比



Intensity

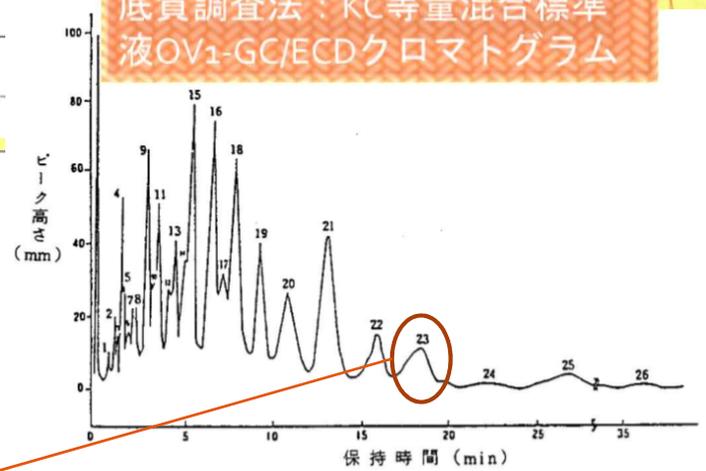
500000

底質試料

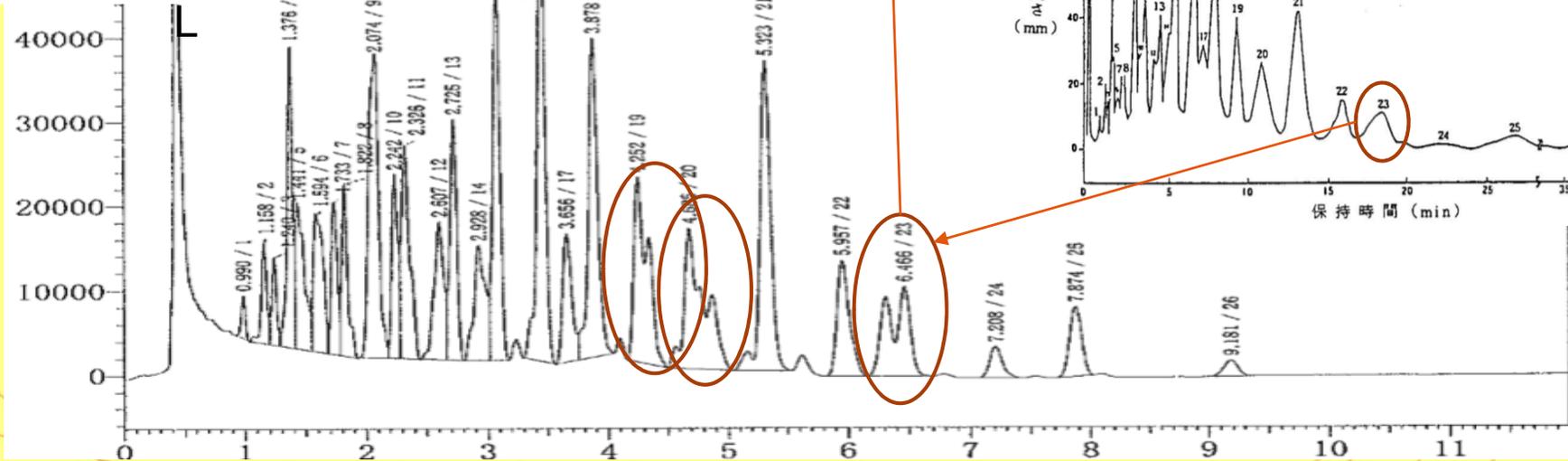


㉓として定量する

底質調査法：KC等量混合標準液OV₁-GC/ECDクロマトグラム

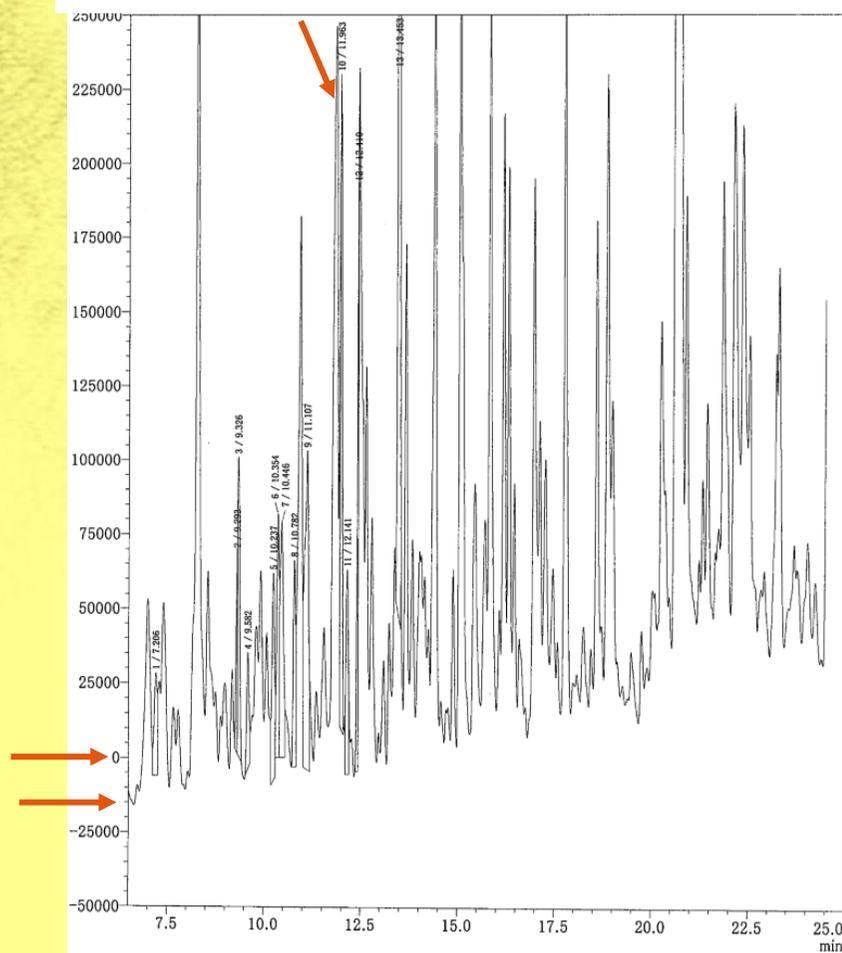


STD 0.1μg/m

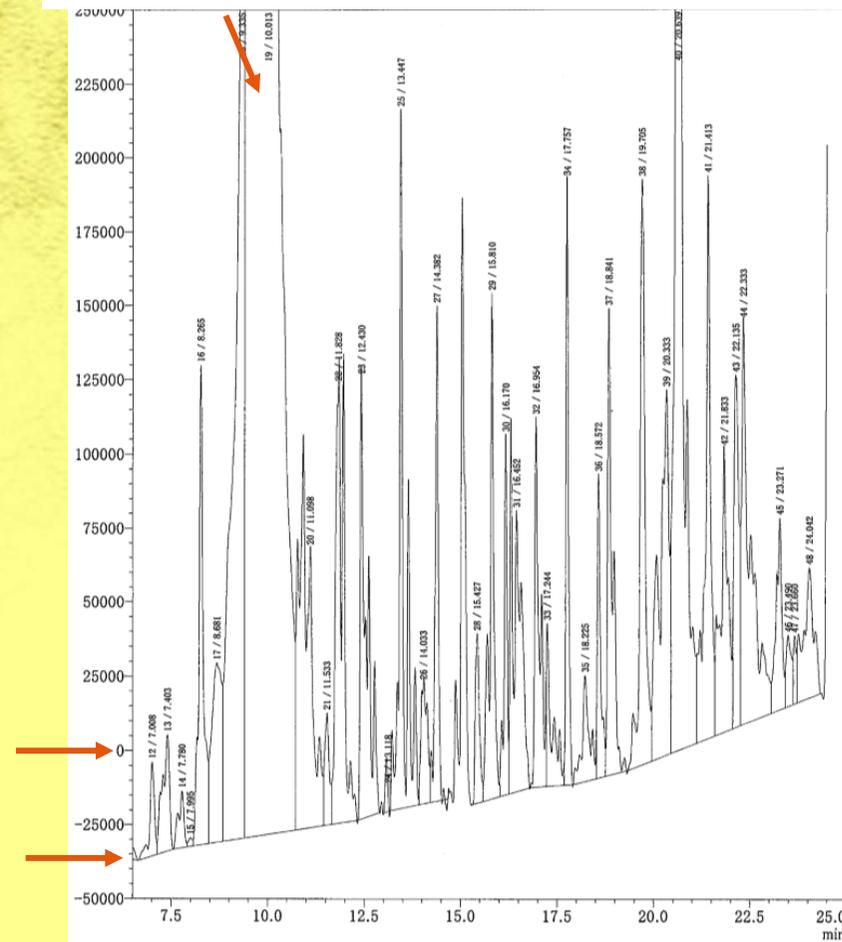


- ピーク同定用リファレンス以上にピーク分離した場合でベースラインが安定していれば、ピーク高さの代わりにピーク面積を使って定量することを検討する

底質試料を分割して5連で分析した時の1番目

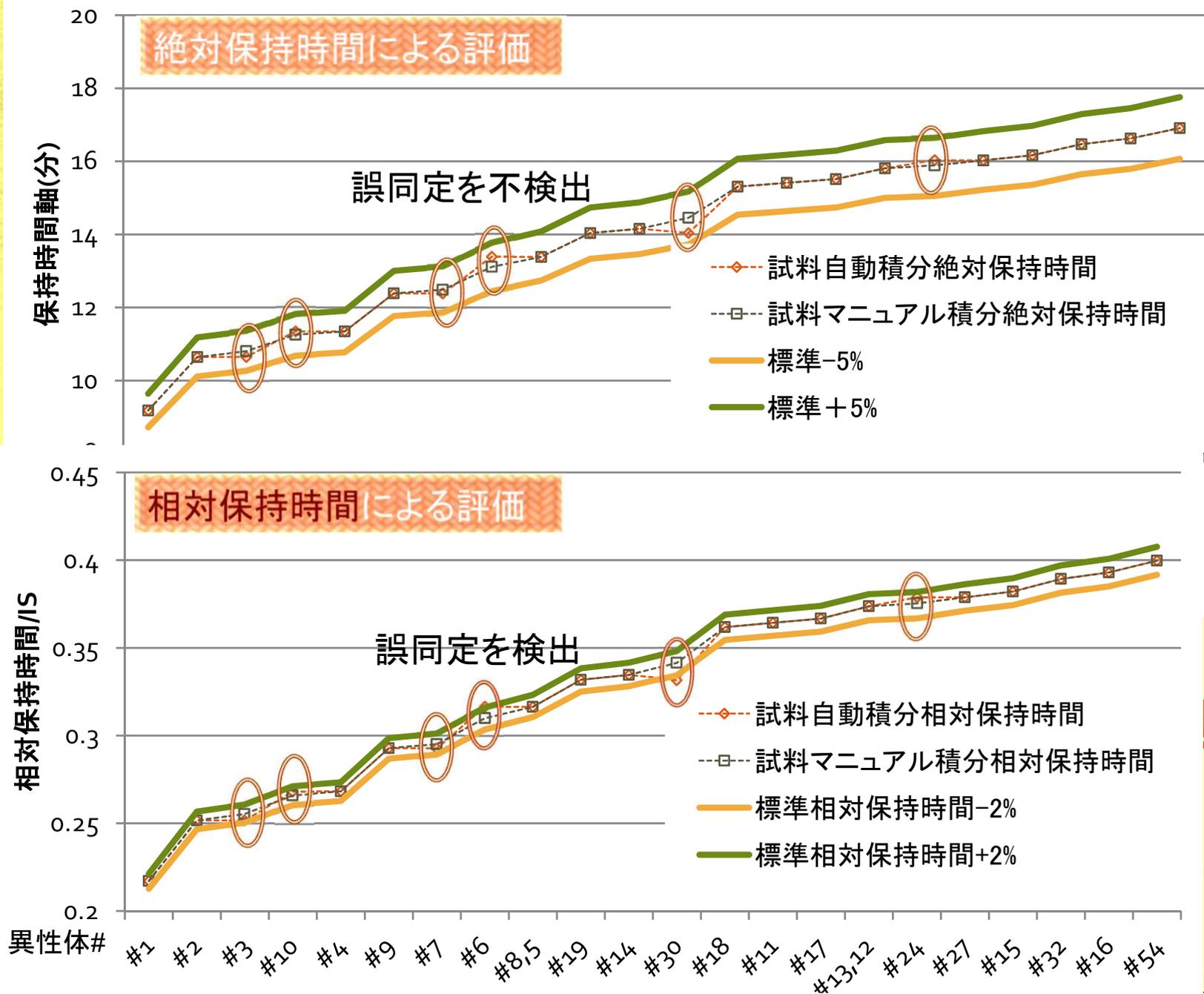


// 4番目



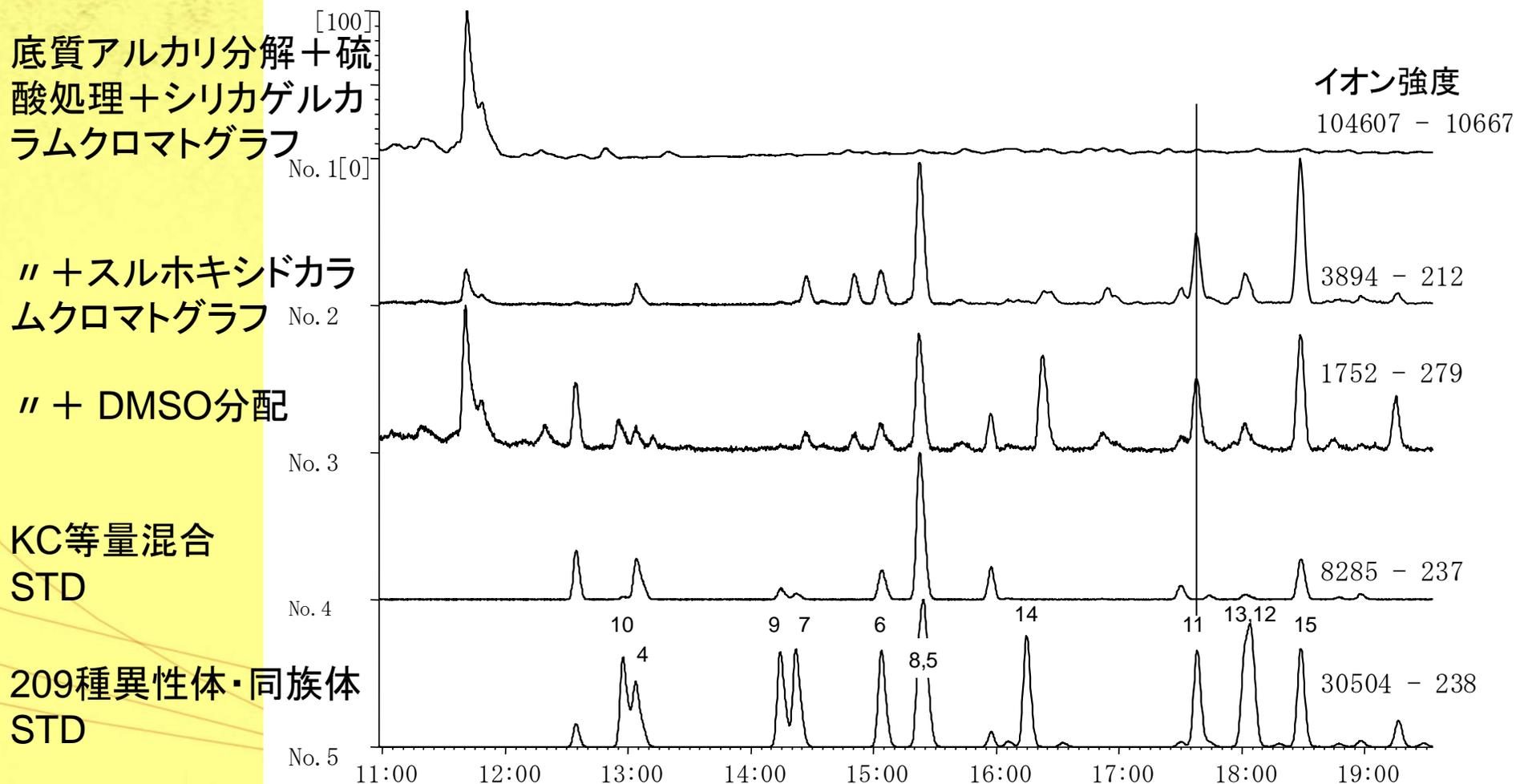
- 試料によってクロマトの起点のシグナルが異なる(シグナルが落ち込んだ位置から開始) + 妨害ピークの大きさが明らかに異なる → クリーンアップが不十分と判定
- 見やすい様式でクロマトグラムを表示させ、保持時間とピークパターンを確認しながらGCのデータ処理プログラムによるピークの自動同定結果を修正する(次スライドに自動積分の誤同定の事例を示す)

底質中4塩化ビフェニルの自動同定結果例⁴³

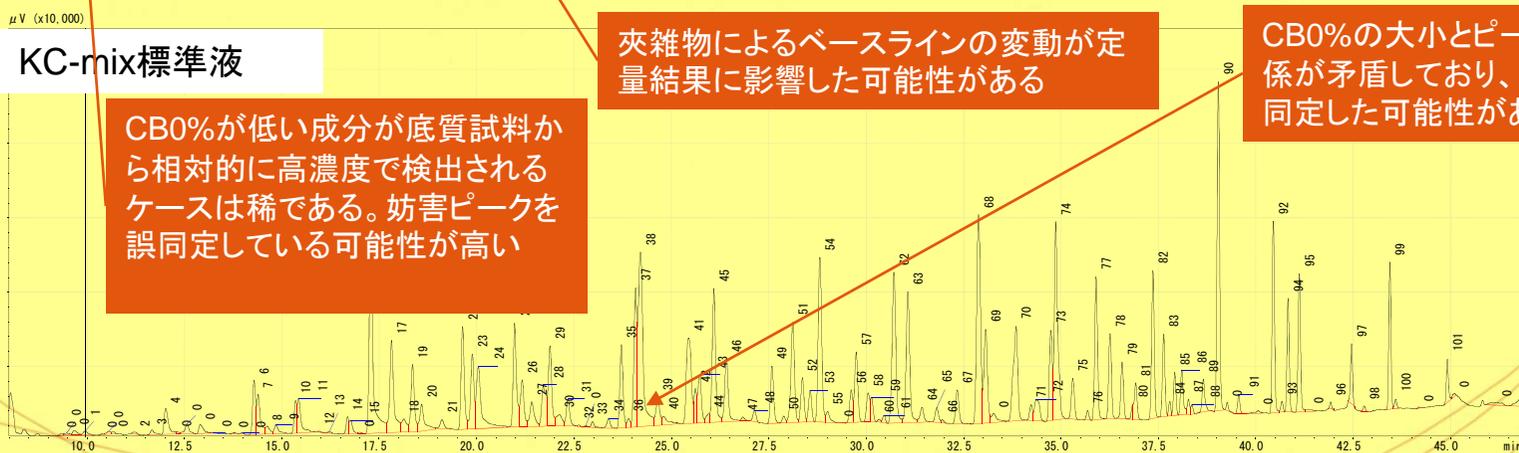
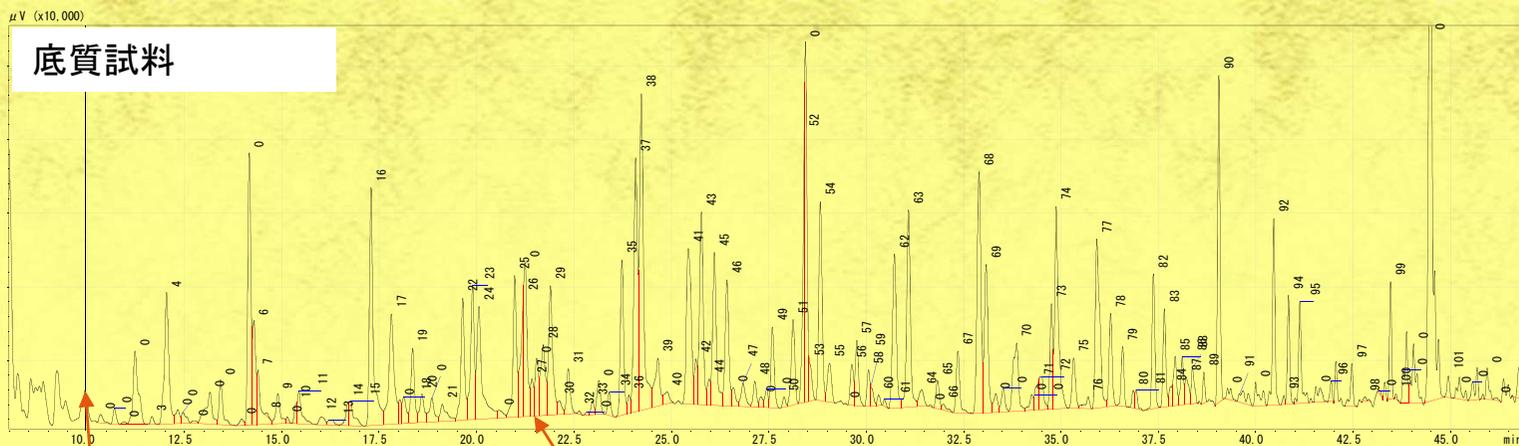


スルホキシドカラムクロマトのクリーンアップ効果 底質中の二塩化ビフェニルイオンクロマトグラム

[クロマトグラム] 222 Y軸：相対値(%)



キャピラリーGC-ECD法におけるアサイン例



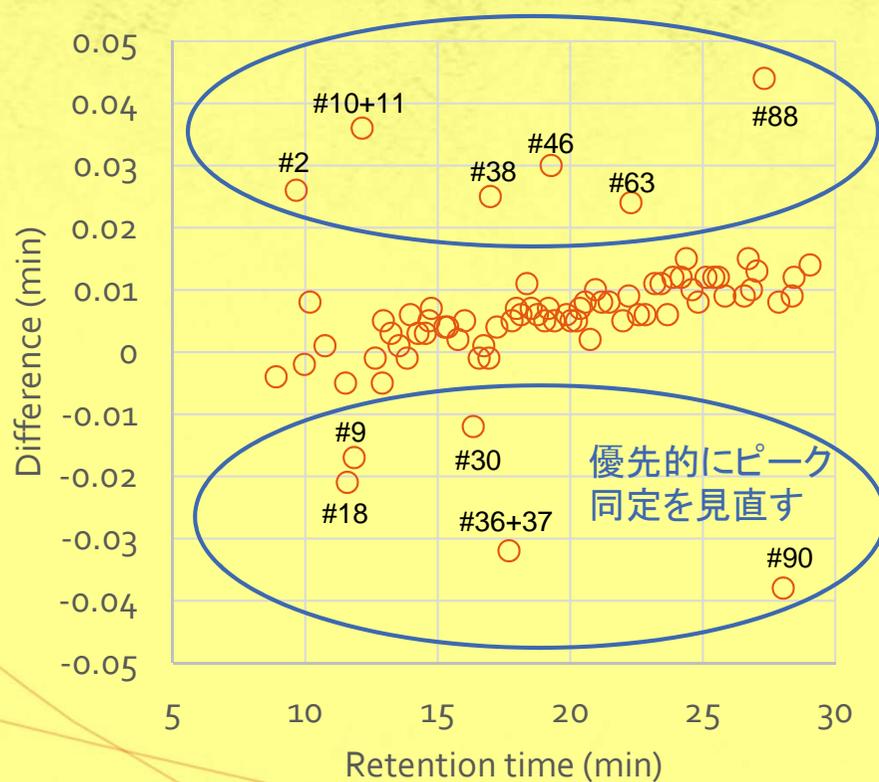
CB0%が低い成分が底質試料から相対的に高濃度で検出されるケースは稀である。妨害ピークを誤同定している可能性が高い

夾雑物によるベースラインの変動が定量結果に影響した可能性がある

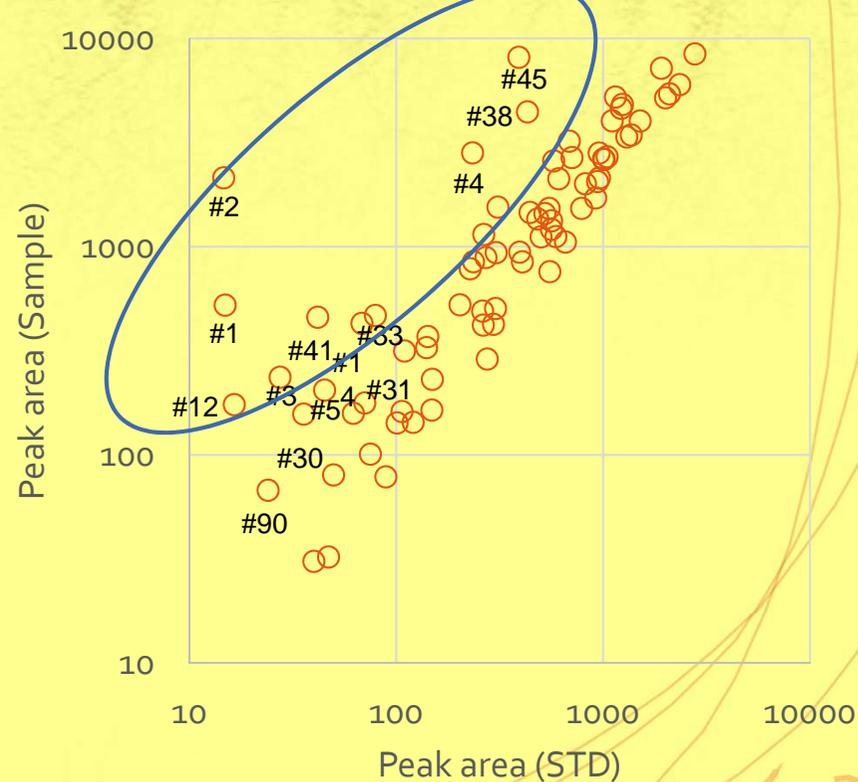
CB0%の大小とピーク強度の関係が矛盾しており、KC-mixをご同定した可能性がある

キャピラリーGC-ECD同定間違いを チェックする方法

保持時間から同定結果を検証



ピークプロファイルから同定結果を検証

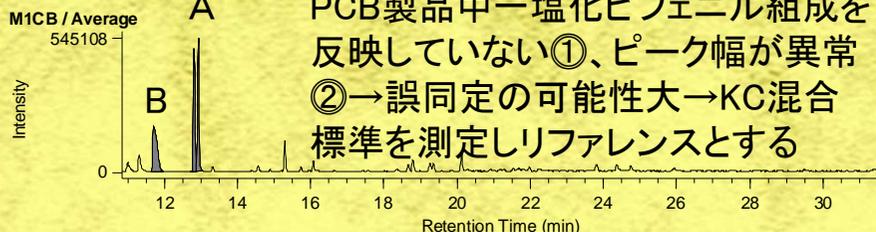


GC/HRMSイオンクロマトグラム

Compound View

DqData : n:\WorkFile\MethodData\2-1P180822\2-1P180822D
Injection : P05

Page 1

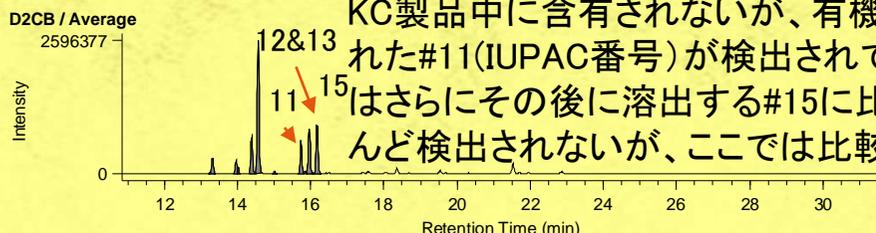
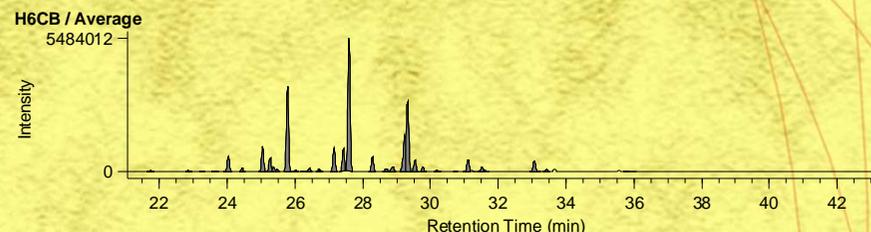


PCB製品中一塩化ビフェニル組成を反映していない①、ピーク幅が異常②→誤同定の可能性大→KC混合標準を測定しリファレンスとする

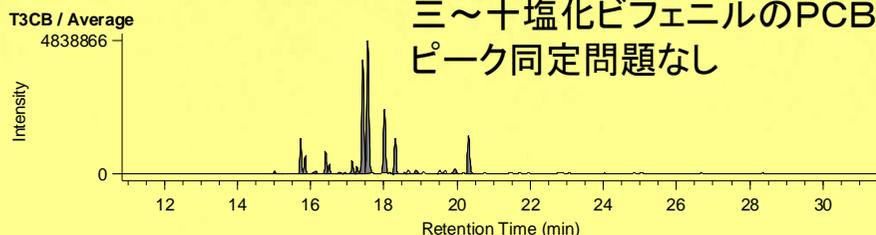
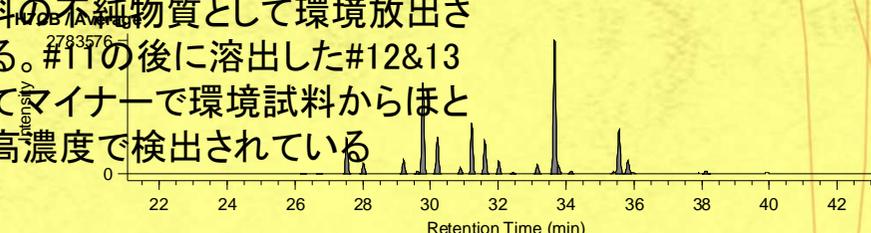
Compound View

DqData : n:\WorkFile\MethodData\2-5P180821\2-5P180821D
Injection : P05

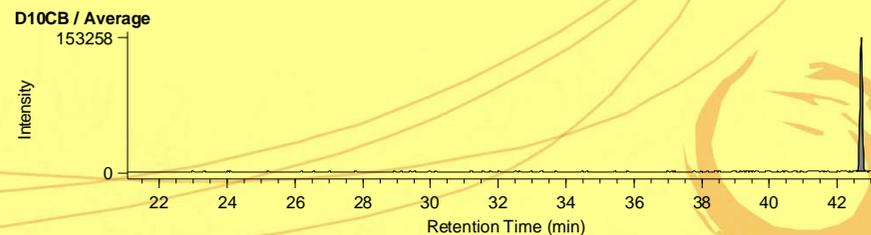
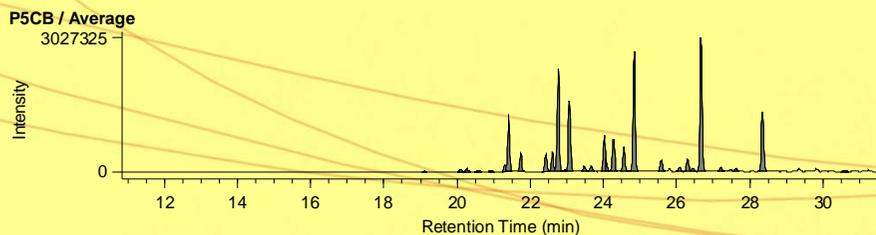
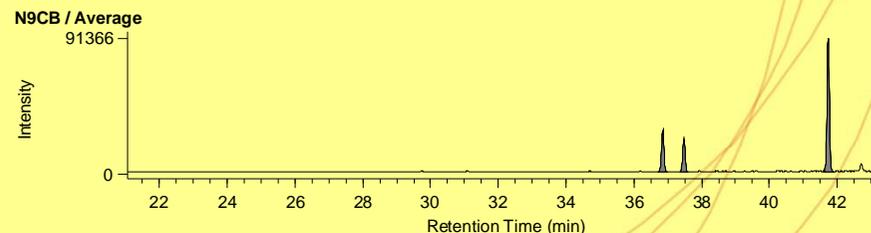
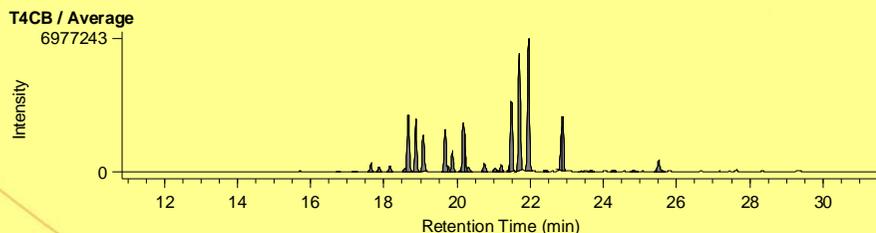
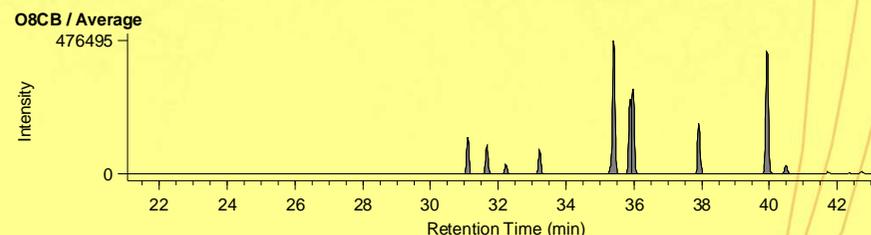
Page 1



KC製品中に含有されないが、有機顔料の不純物質として環境放出された#11(IUPAC番号)が検出されている。#11の後に溶出した#12&13はさらにその後に溶出する#15に比べてマイナーで環境試料からほとんど検出されないが、ここでは比較的高濃度で検出されている

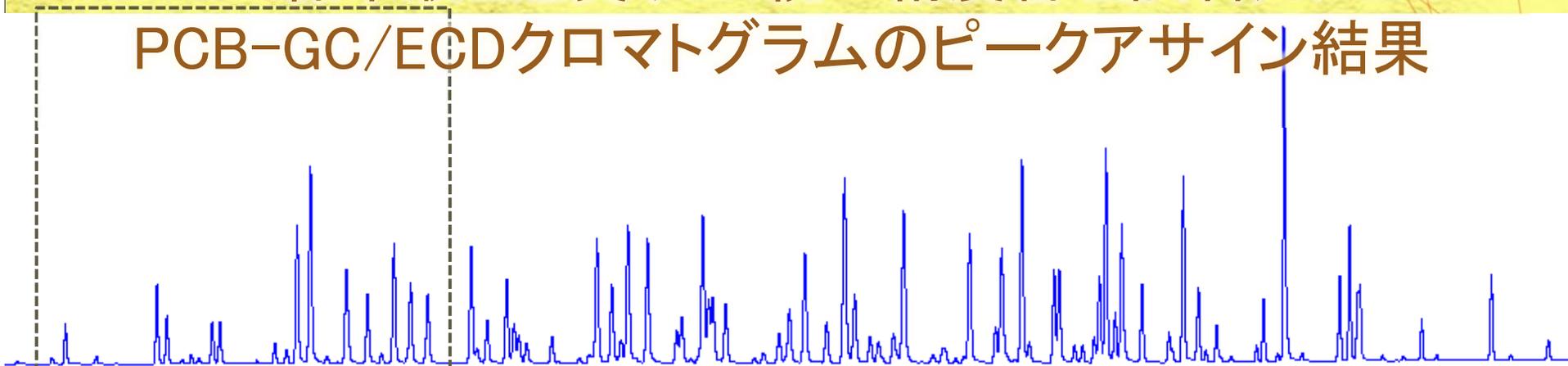


三～十塩化ビフェニルのPCB
ピーク同定問題なし

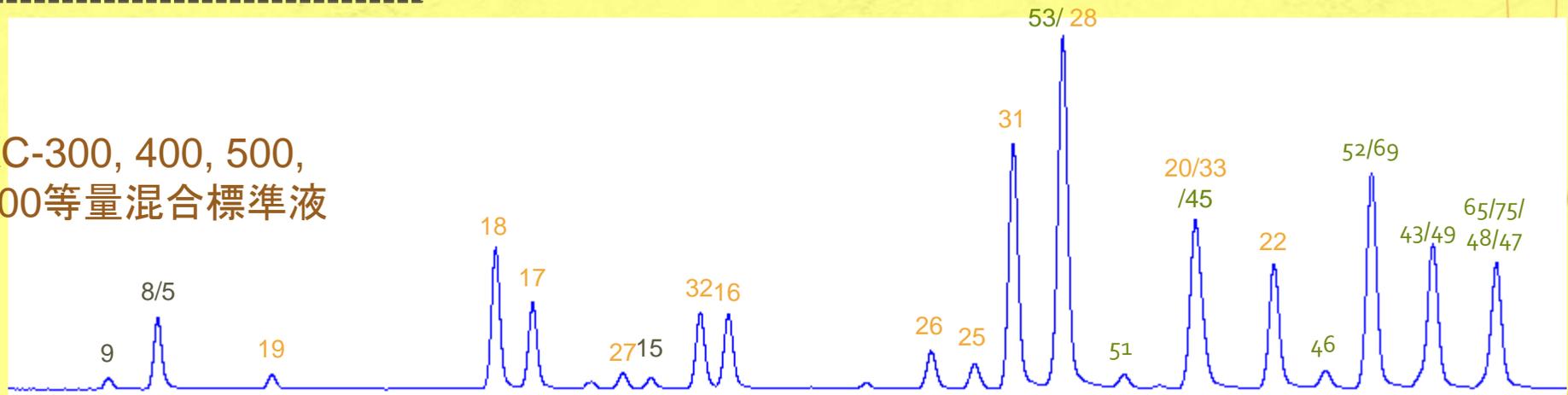


KC-mix標準液と底質(H24統一精度管理試料)のHT8⁴⁸-PCB-GC/ECDクロマトグラム

のピークアサイン結果



KC-300, 400, 500, 600等量混合標準液

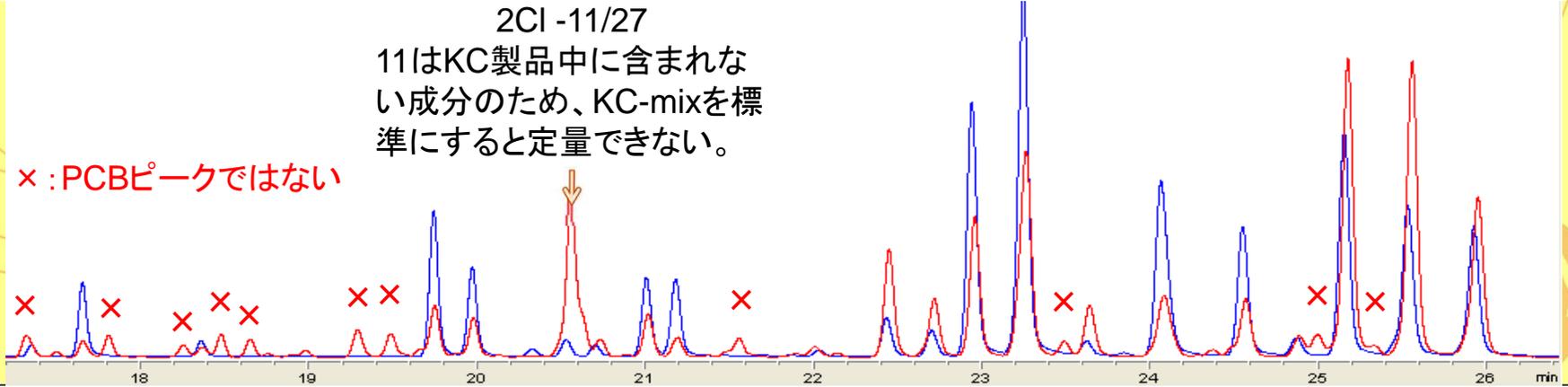


2Cl -11/27

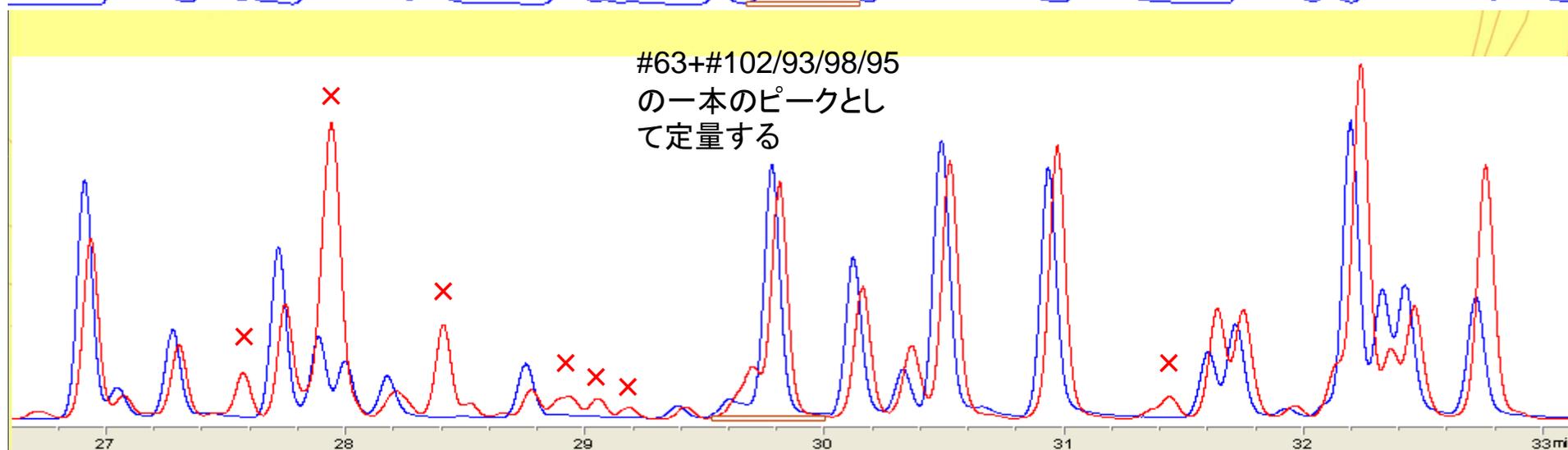
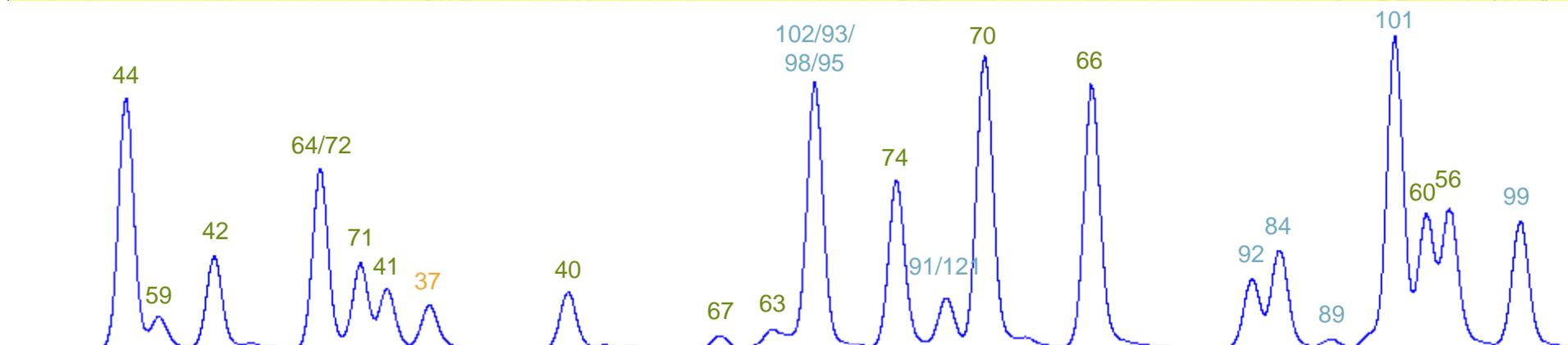
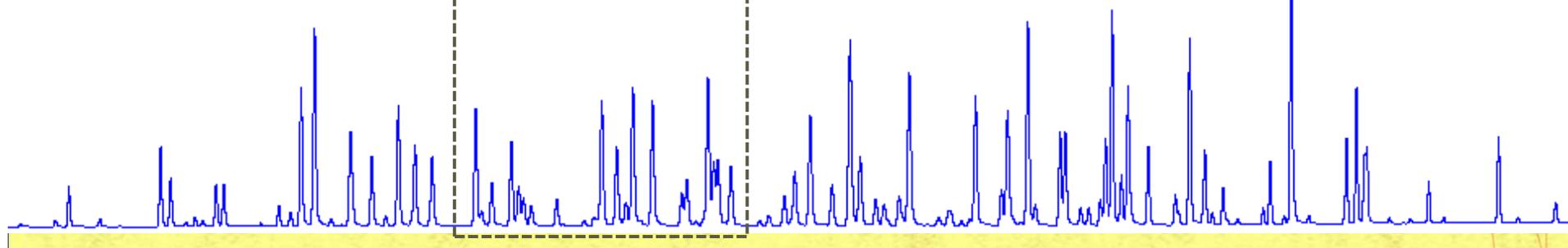
11はKC製品中に含まれない成分のため、KC-mixを標準にすると定量できない。

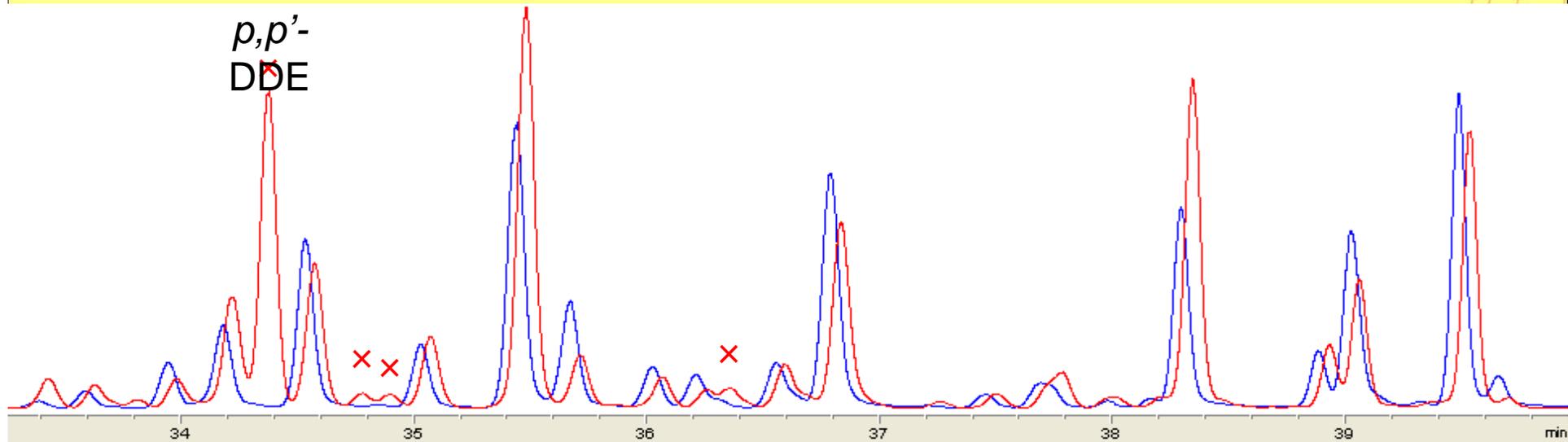
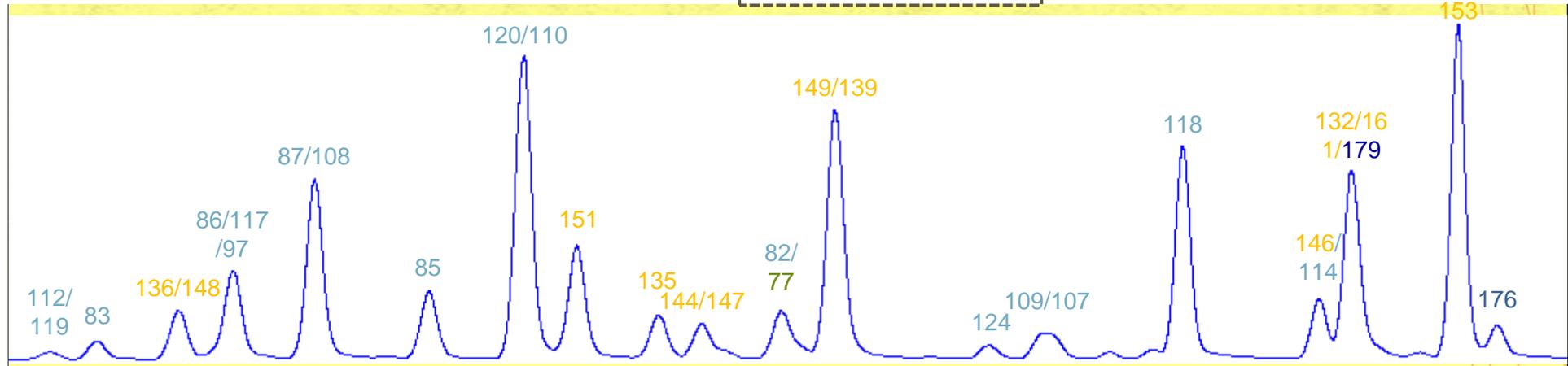
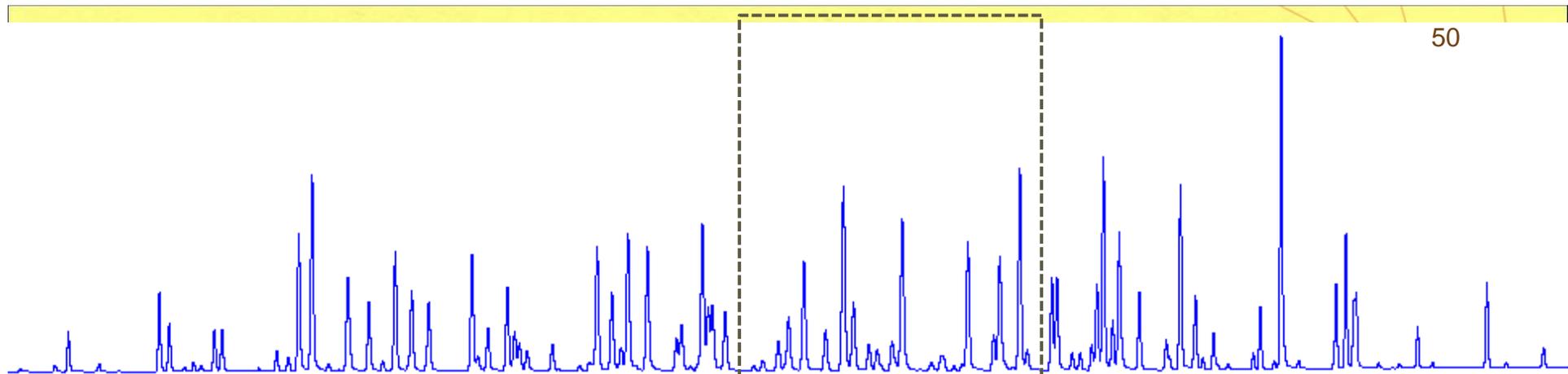
底質

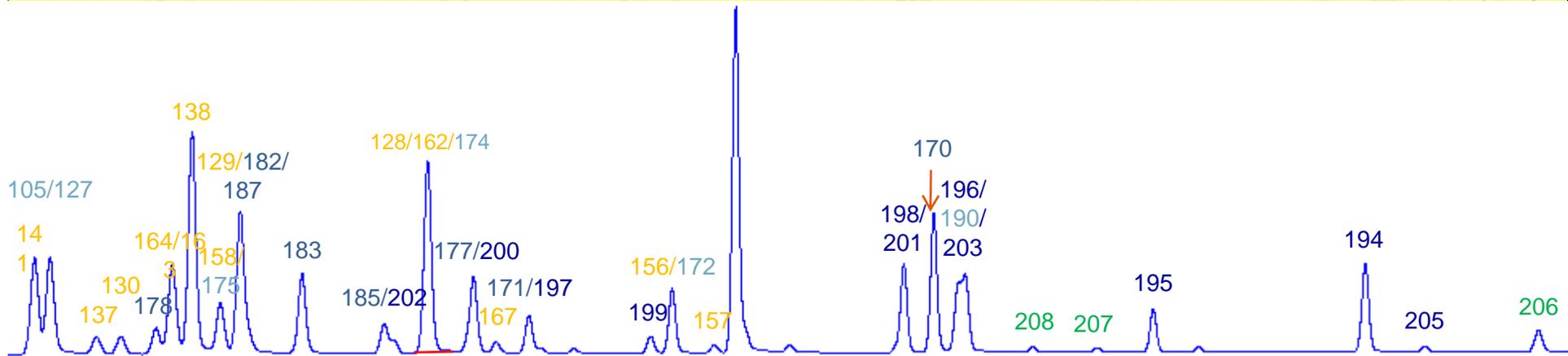
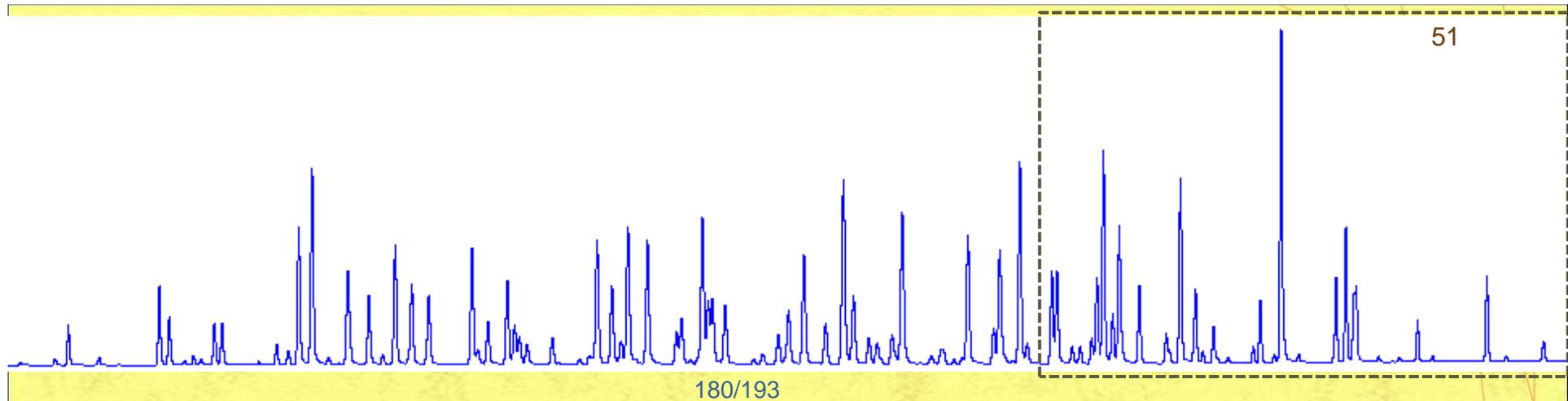
×: PCBピークではない



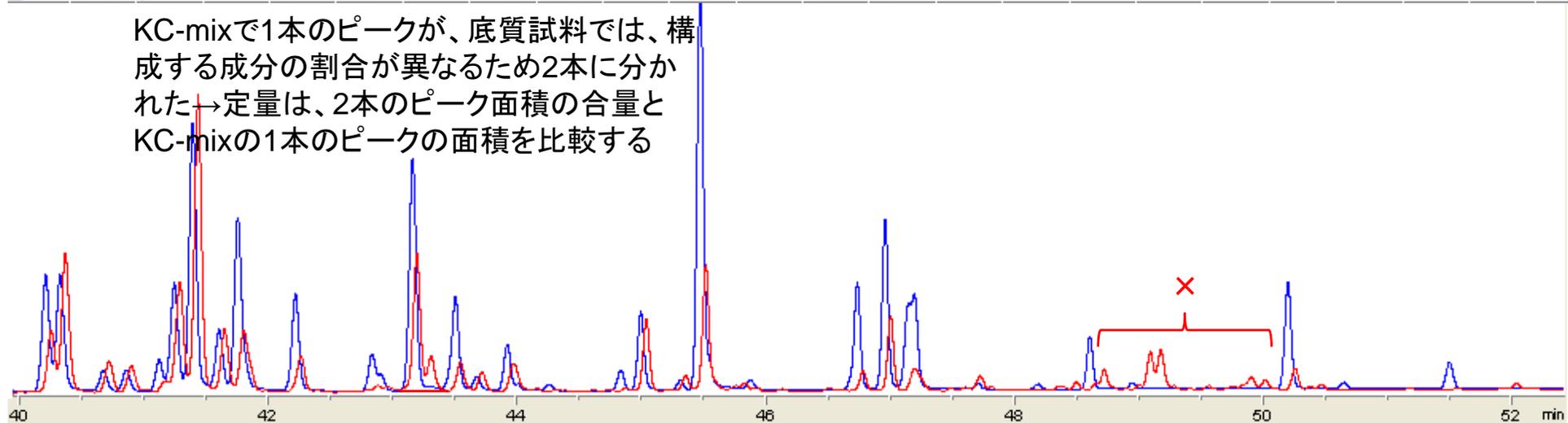
抽出液のクリーンアップが不十分だったため保持時間が遅れた
 保持時間のズレは、全てのピークが遅れる、または早くなるようにおきる。あるピークは早く、あるピークは遅くなるのは、複数の成分で構成されるピークで、成分の組成がSTDと試料とで違った場合のみ。







KC-mixで1本のピークが、底質試料では、構成する成分の割合が異なるため2本に分かれた→定量は、2本のピーク面積の合量とKC-mixの1本のピークの面積を比較する



2.2 要因別の解析1

分析方法(測定操作)

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			SD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. パックドカラム -GC/ECD	76	88.1	39.5	44.8
2. キャピラリーカラム -GC/ECD	39	76.9	32.7	42.5
3. キャピラリーカラム -GC/QMS	2	94.5	—	—
4. キャピラリーカラム -GC/HRMS	5	85.8	7.85	9.15

(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に認められる(危険率5%)。

精度: 1と4、2と4

各種検出器の安定性

検出器	検出下限値(試料量)	安定性/ 週	特徴
質量分析計(MS)	1pg/SIM法(100ml) 0.1ng/スキャン法(100ml)	± 20%	スキャン法では感度が劣る。選択性は高いが低分子量の炭化水素類は難しい。
水素炎イオン化検出器(FID)	0.1ng(100m)	± 2%	炭素数に比例して応答。非常に安定。定量性に優れている。
電子捕獲検出器(ECD)	1pg(CCl ₄)(1ml)	± 3%	塩素原子を3個以上含む分子に対して非常に高感度。非破壊分析。
熱イオン化検出器(FID)	50pg(FA, AAとして) (2,4-DNPH を測定)	± 5%	含窒素および含りん化合物に選択的かつ高感度に応答する。
電気伝導度検出器(ELCD:ハロゲンモード)	1ng(1000ml)	± 5%	応答は塩素、臭素の数に比例。安定性がある。
光イオン化検出器(PID)	0.1ng(ベンゼン)(100ml)	± 5%	芳香族、不飽和炭化水素類に選択に応答。アルカン化合物には応答せず。非破壊分析

2.3 要因別の解析2

分析方法(抽出操作)

分析方法(測定操作)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. アルカリ分解	111	84.4	38.0	45.0
2. ソックスレー抽出	6	85.4	20.6	24.1
3. アセトン振とう抽出	2	80.9	—	—
4. 高速溶媒抽出	3	91.3	10.1	11.1

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間に見られない (危険率5%)。

2.4 要因別の解析3

分析方法(クリーンアップ操作)

分析方法(クリーンアップ操作)	有無	回答数	平均値	室間精度	
			($\mu\text{g}/\text{kg}$)	SD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. 硫酸処理	有	102	85.8	36.5	42.6
	無	20	78.3	36.6	46.8
2. アセトニトリル/ヘキサン分配	有	2	62.8	—	—
	無	120	84.9	36.6	43.1
3. シリカゲルカラム	有	91	86.8	38.7	44.5
	無	31	77.8	28.8	37.0
4. フロリジルカラム	有	8	60.9	25.5	41.8
	無	114	86.2	36.7	42.6
5. 多層カラム (硫酸シリカゲルカラム含む)	有	22	86.1	19.3	22.5
	無	100	84.2	39.4	46.7
6. アルミナカラム	有	6	79.2	17.2	21.7
	無	116	84.8	37.3	43.9
7. 硫黄処理(多層カラム含む)	有	31	90.3	26.4	29.2
	無	91	82.6	39.3	47.6

(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に認められる(危険率5%)。

精度: 5. 多層カラム有と無、7.硫黄処理 有と無

2.4 要因別の解析4

サロゲート及びシリンジスパイクの使用

サロゲート及びシリンジスパイクの使用	有無	回答数	平均値	空間精度	
			($\mu\text{g}/\text{kg}$)	SD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. サロゲート	有	11	80.8	16.6	20.6
	無	107	84.7	38.1	45.0
2. シリンジスパイク	有	15	86.6	18.6	21.5
	無	103	83.1	38.4	46.2

(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に認められる(危険率5%)。

精度: 1. サロゲート有と無、2. シリンジスパイク 有と無

2.5 要因別の解析5

標準物質の種類

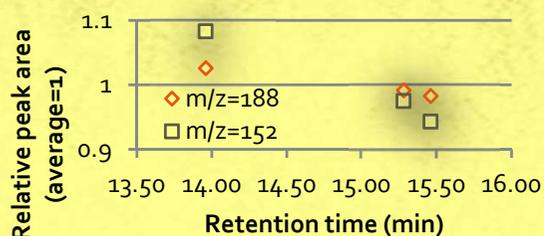
標準物質の種類	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	空間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. KC-300～KC-600の等量混合物	110	86.5	37.2	43.1
2. 1～10塩化物を各一つ以上含む混合物	7	81.7	11.5	14.1

(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に認められる(危険率5%)。

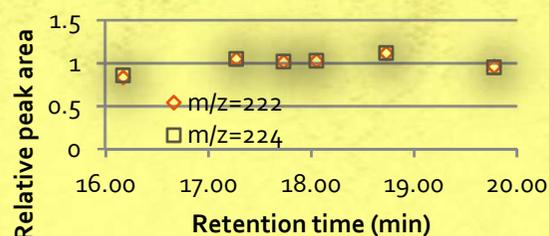
精度: 1と2

209種異性体・同族体等量混合標準 液中各成分の相対ピーク面積

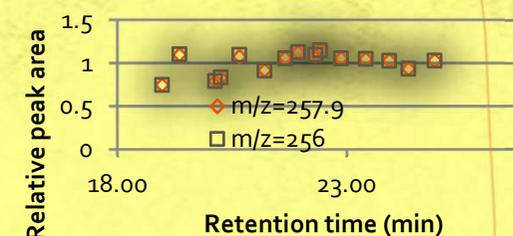
Monochlorobiphenyl



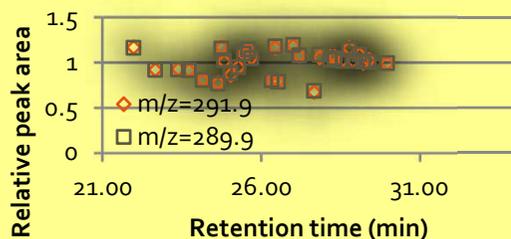
Dichlorobiphenyl



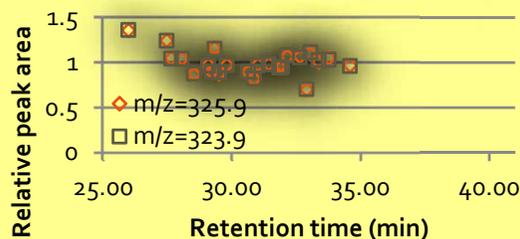
Trichlorobiphenyl



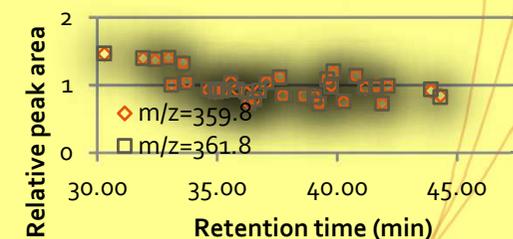
Tetrachlorobiphenyl



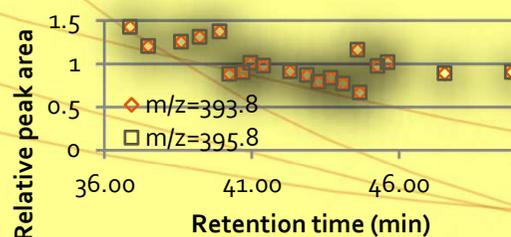
Pentachlorobiphenyl



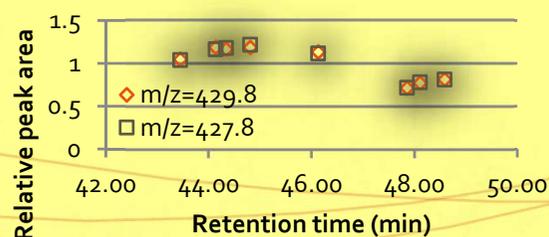
Hexachlorobiphenyl



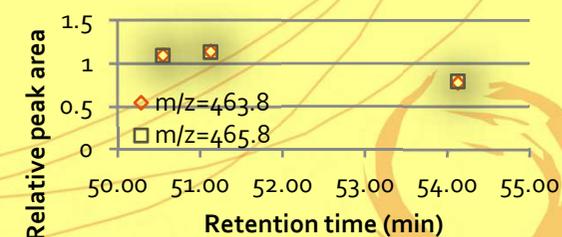
Heptachlorobiphenyl



Octachlorobiphenyl



Nonachlorobiphenyl



標準PCB異性体の平均RFを用いる定量法の問題点

同族体	計算に用いたピーク数	M+イオンの平均ピーク面積*/異性体	ピーク面積/異性体の最大値/最小値	平均ピーク面積/異性体の変動係数(%)
一塩化ビフェニル	3	77387	1.1	7.3
二塩化ビフェニル	8	75272	1.3	7.8
三塩化ビフェニル	15	75442	1.5	12.7
四塩化ビフェニル	29	51273	1.7	13.6
五塩化ビフェニル	23	33520	1.9	13.8
六塩化ビフェニル	34	35028	2.0	20.4
七塩化ビフェニル	20	33153	2.1	22.4
八塩化ビフェニル	8	29201	1.7	20.3
九塩化ビフェニル	3	21000	1.4	18.7
十塩化ビフェニル	1			

* +1及び+2高塩素化同族体と保持時間が近い(1塩素化脱離または2塩素化脱離イオンと分離しなかったピークは計算から除外した)

レスポンスが異性体によって異なることは、それらのマススペクトルパターンが異なることから推測することができる

定量用標準品として用いた場合の定量結果の精確度:リテンションウィンドウ異性体の平均RRF > PCB製品中のメジャー異性体ごとの平均RRF > KC製品のB0%(製品間で違いがない場合)

2.6 要因別の解析6

定量方法

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g/kg}$)	CV%
1. 絶対検量線法	92	85.0	37.6	44.2
2. 標準添加法	1	82.9	—	—
3. 内標準法	5	90.7	29.6	32.6
4. サロゲートを用いた内標準法	11	80.8	16.6	20.6

(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に認められる(危険率5%)。

精度: 1と4

2.7 要因別の解析7-1

分析カラムの液相と主な対応カラム

液相	カラム
1. 100%ジメチルポリシロキサン	OV-1 (パッキドカラム)、CP-Sil 5CB、DB-1、DB-1ms、DB-1ht、HP-1、HP-1ms、Rtx-1、Rtx-1ms、SPB-1、ULTRA-1、ZB-1、CBP-1、BP-1、InertCap 1、InertCap 1MS、007-1、TC-1
2. 5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン	CP-Sil 8CB、DB-5、DB-5ht、HP-5、HP-5ms、OV-5、Rtx-5、Rtx-5ms、SPB-5、ULTRA-2、CBP-5、BP-5、ZB-5、InertCap 5、Equity-5、007-2、NB-5
3. 5%フェニル相当95%ジメチルポリシルフェニレン	DB-5ms、Rtx-5 Sil ms、BPX-5、HP-5ms、InertCap 5MS/Sil
4. 8%フェニル相当ポリカルボランシロキサン	HT-8、HT8-PCB
5. 50%フェニル50%ジメチルポリシロキサン	OV-17 (パッキドカラム)、DB-17、DB-17ht、HP-17、Rtx-50、SPB-50、CP-Sil 24CB、ZB-50

2.8 要因別の解析7-2

分析カラムの液相

分析カラムの液相	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度	
			SD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV%
1. 100%ジメチルポリシロキサン	55	84.2	39.9	47.4
2. 5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサン	26	81.2	36.1	44.4
3. 5%フェニル相当95%ジメチルポリシルフェニレン	5	88.7	29.8	33.6
4. 8%フェニル相当ポリカルボランシロキサン	7	78.3	15.8	20.2
5. 50%フェニル50%ジメチルポリシロキサン	23	96.3	35.5	36.8
6. 未公開	1	77.4	—	—

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない
(危険率5%)

5%ジフェニル95%ジメチルポリシロキサンと5%フェニル相当95%ジメチルポリシルフェニレンのPCB溶出順序のちがい

試料: KC-equivalent mix (40ug/mL hexane in total) × 1μL

装置: Agilent7890-7000(SCANモード)

カラム1: Rxi-5MS (0.25mm, 30m, 0.25μm)

カラム2: Rxi-5MS SIL (0.25mm, 30m, 0.25μm)

キャリアガス: He, 0.678mL/min, Constant flow mode

注入口: Splitless (1min), 280°C

オーブン: 60°C(2min), 15 °C/min, 180 °C, 2.5 °C/min, 240 °C, 6 °C/min, 300 °C

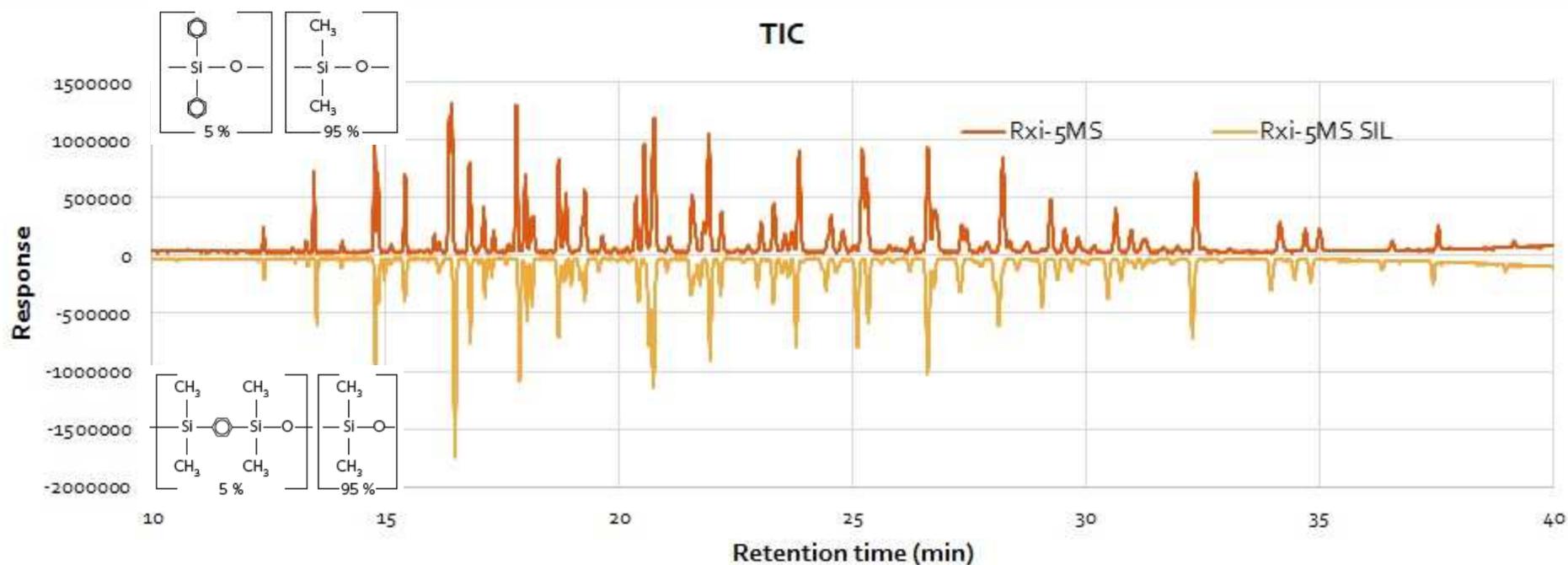
インターフェイス: 300°C

イオン源: 230°C

四重極: 150°C

測定モード: Full SCAN (m/z 100~550)

EM電圧: 1795V(高感度オートチューニング設定値)



2.9 過去との比較1（底質試料）

実施年度 (平成)	分析方法		測定	回答数	平均値 ($\mu\text{g/kg}$)	室間精度 CV%
	前処理	抽出				
59 (昭和)	アルカリ分解- ヘキサン抽出	シリカゲルクロマト	パックドカラム-GC/ECD 今年度:44.8	43	101	52.2
		アセトニトリル・ヘキサン分配-シリカゲルクロマト	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲルクロマト		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
		シリカゲルクロマト	パックドカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	1	98.7	-
22	多くはアルカリ 分解-ヘキサ ン抽出	多くは「硫酸処理-シリカゲルクロマト」 または「シリカゲルクロマト」	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	92	140	43.7
			キャピラリーカラム-GC/ECD (係数法)	46	134	28.3
			キャピラリーカラム-GC/QMS	2	136	-
	多くはソックス レー抽出	多くは「硫酸処理-多層シリカゲルクロ マト」または「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	15	154	17.3
	全体	キャピラリーカラム-GC/ECD 今年度:42.5	155	140	37.5	
24	多くはアルカ リ分解-ヘキサ ン抽出	多くは「硫酸処理-シリカゲルクロマト」 または「シリカゲルクロマト」	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	97	123	45.9
			キャピラリーカラム-GC/ECD (係数法)	53	115	40.9
			キャピラリーカラム-GC/QMS	2	109	-
	多くはソックス レー抽出	多くは「硫酸処理-多層シリカゲルクロ マト」または「多層シリカゲルクロマト」	キャピラリーカラム-GC/HRMS	9	136	13.6
	全体	キャピラリーカラム-GC/HRMS 今年度:9.15	161	121	42.8	

2.10 過去との比較2 (模擬試料：有機溶媒の試料)

実施年度 (平成)	分析方法	回答数	平均値mg/L	室間精度 CV%	平均 値と調 製濃 度の 比	調製 濃度 mg/L
50	パッキングカラム-GC/ECD (係数法)	33	0.87	17	0.87	1
	パッキングカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	76	0.9	13	0.9	
51	パッキングカラム-GC/ECD (係数法)	67	0.577	12	0.96	0.6
	パッキングカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	54	0.562	11	0.94	