

平成 28 年 4 月「第 4 回外部精度管理」結果報告書

— 1,4 ジオキサン —

平成 28 年 7 月

一般社団法人神奈川県環境計量協議会
プロジェクトチーム
技術部会精度管理チーム

1. はじめに

一般社団法人 神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）では、神奈川県産業技術センター計量検定所様と神奈川県環境科学センター様のご協力を頂き、今回で 4 回目の「外部精度管理」を行った。

試験実施要領は、神奈川県環境科学センター様主催の「平成 28 年度公共用水域水質測定調査受託分析機関への精度管理調査について」と同じ内容とした。参加事業所には、統計処理・解析に必要な報告値及び測定条件等についてアンケート形式で報告して頂いた。

また、「外部精度管理」の試験結果については、無作為に番号を付け、参加事業所名を伏せたのち、神環協技術部会精度管理チームにおいて参加事業所間での統計処理・解析等を行い、本報告書を作成した。

統計処理については、 z スコアで評価とすることとした。試験結果の外れ値の取り扱いについては、データ数が少ないこともあり、官公庁で一般的に利用されているグラッブズの検定を採用することとし、 z スコアは、外れ値棄却後データの平均値と標準偏差から求めた。

今回の報告書では、参考として「誤差率」を z スコアと共に併記した。その理由は、外部精度管理を実施する上で、外れ値棄却後データから推定される正規分布の標準偏差があまりにも小さく、 z スコアの $3 \leq |z|$ である事業所において、回収率 90～110% 以内の事業所が見受けられるためである。あくまでも z スコアを尊重する上で、 $3 \leq |z|$ の事業所に対して「誤差率」の評価を採用するか模索中である。今回は、参考に留め、皆様のご意見を頂きたい。

本報告書に先立って、「平成 28 年 4 月 神環協 「第 4 回外部精度管理」 暫定基本統計量のご報告」を電子メールにて参加事業所に配信した。なお、速報による平均値及び標準偏差で、 z スコアを計算すると、本報告書の z スコアと多少の違いがある。これは、速報では有効数字 3 桁で報告しており、本報告書の z スコアは誤差を避けるため計算途中の数値（平均値、標準偏差）は丸めないように処理したためである。速報は目安であり、「暫定値」として扱って頂きたい。

神環協では、今後も神奈川県産業技術センター計量検定所様及び神奈川県環境科学センター様との技術的な交流、ご指導を戴きながら「外部精度管理」を継続的に実施する予定である。この外部精度管理は、官民一体で「技術力の神環協」をめざしていく一つ手段として考えており、今後も多くの会員の皆様に参加をしていただくことを希望している。

2. 実施要領

次の実施要領は、実施当時の内容である。

平成 28 年 4 月 神環協「第 4 回外部精度管理」 実施要領

1 参加機関

一般社団法人神奈川県環境計量協議会会員の分析機関とします。

2 分析内容等

(1) 測定対象項目

1,4-ジオキサン

(2) 測定方法

測定方法の指定はありません。皆様が日頃お使いの方法で実施して下さい。

(参考として「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」で定める方法(表 1)を掲載)

(3) 試料の調製と配付

ろ過した環境水に標準液を添加し、ガラス容器に分注、密閉して配付します。

※試料引取り時には、保冷剤と移送用クーラーボックスをご持参下さい。

(4) 測定回数

5 回の並行測定を実施して下さい。

(5) 報告方法

5 回それぞれの測定について、試料 1 リットルあたりの量 (単位: mg/L) を報告してください。

報告値は有効数値 2 桁とし、3 桁目以下を切り捨てて処理してください。また、報告下限値の桁を下回る桁については切り捨ててください。但し、報告値は統計処理を行いますので、試験結果が下限値を下回った場合は、計算値として扱いますので、小数点第 3 位までの報告をお願いします。

(6) 分析結果の評価

Z 値及び変動係数等から評価します。

3 分析試料の配付日時及び場所

(1) 日時 平成 28 年 4 月 7 日 (木) 10 時～12 時

(2) 場所 神奈川県環境科学センター (神奈川県平塚市四之宮 1-3-39) 1F 環境活動室

4 提出書類

次の書類を、平成 28 年 4 月 21 日 (木)までに、メールにて (一社) 神奈川県環境計量協議会事務局へ提出して下さい。

① 測定結果等報告書

② アンケートの回答 (分析野帳の提出は不要ですが、検量線情報や分析条件などの記載して頂きます。アンケート用紙は参加機関へ後日メールでお送り致します。アンケート記入のご協力をお願いします。)

表 1 測定方法及び定量下限値 (注)

測定方法	配付試料量 (mL)	定量下限値 (mg/L)
環境庁告示第 59 号付表 7 の第 1 活性炭抽出 GC-MS 法	1500	0.005
環境庁告示第 59 号付表 7 の第 2 パージトラップ GC-MS 法	500	
環境庁告示第 59 号付表 7 の第 3 ヘッドスペース GC-MS 法	500	

(注) 定量下限値は、「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」に定める定量下限値です。分析を行う際の参考として下さい。

3. 配付試料

配付試料は環境科学センター様が調製した。調製方法は以下のとおりである。

『配付試料は、孔径 1.0 μ m のガラス繊維フィルターでろ過した河川水約 50L をベースに、1,4-ジオキサン標準液約 2mL、cis-1,2-ジクロロエチレン標準液及びトリクロロエチレン標準液各 1mL（すべて関東化学株式会社製、水質試験用・1000mg/L）を添加したものである。調製後、直ちに 1L 及び 500mL のガラス瓶にできる限り空気が入らないように充填し、4℃で一昼夜保管後配付した。

この試料について環境科学センターで 5 回の並行測定を実施したところ、平均濃度 0.041mg/L、サロゲート平均回収率 80.6%（昭和 46 年環境庁告示第 59 号（以下「告示」という）付表 7 の第 1 活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法）であった。

—平成 28 年度公共用水域水質測定調査受託分析機関への精度管理調査結果報告書（平成 28 年 5 月）抜粋—』

4. 測定結果

提出書類の試験結果報告書の測定結果から表 4-1 にまとめた。

表 4-1 (1)

単位：mg/L

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
測定方法	PT-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	HS-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS
測定値	1	0.047	0.027	0.041	0.045	0.040	0.041	0.039
	2	0.045	0.024	0.041	0.045	0.040	0.042	0.037
	3	0.045	0.026	0.041	0.045	0.039	0.043	0.038
	4	0.046	0.024	0.041	0.045	0.039	0.044	0.037
	5	0.046	0.026	0.041	0.046	0.039	0.044	0.038
定量下限値	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.002	0.005	0.0015
平均	0.0458	0.0254	0.041	0.0452	0.0394	0.0428	0.0378	0.0426
標準偏差	0.000837	0.001342	0.000000	0.000447	0.000548	0.001304	0.000837	0.000548
変動係数	1.8%	5.3%	0.0%	1.0%	1.4%	3.0%	2.2%	1.3%

表 4-1 (2)

単位：mg/L

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
測定方法	HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	HS-GC/MS
測定値	1	0.037	0.048	0.036	0.04	0.047	0.039	0.043
	2	0.037	0.048	0.036	0.039	0.044	0.042	0.041
	3	0.038	0.048	0.033	0.039	0.045	0.041	0.041
	4	0.038	0.048	0.032	0.039	0.045	0.043	0.042
	5	0.038	0.048	0.035	0.04	0.046	0.043	0.040
定量下限値	0.005	0.020	0.005	0.005	0.02	0.005	0.005	0.005
平均	0.0376	0.048	0.0344	0.0394	0.0454	0.0416	0.0414	0.0406
標準偏差	0.000548	0.000000	0.001817	0.000548	0.001140	0.001673	0.001140	0.000548
変動係数	1.5%	0.0%	5.3%	1.4%	2.5%	4.0%	2.8%	1.3%

表 4-1 (3)

単位：mg/L

事業所番号		17	18	19
測定方法		PT-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	活性炭抽出 GC/MS
測定値	1	0.043	0.041	0.043
	2	0.041	0.042	0.043
	3	0.041	0.043	0.043
	4	0.042	0.041	0.044
	5	0.042	0.041	0.043
定量下限値		0.001	0.005	0.005
平均		0.0418	0.0416	0.0432
標準偏差		0.000837	0.000894	0.000447
変動係数		2.0%	2.2%	1.0%

5. 外れ値の棄却及び正規性の解析

5. 1 解析方法の説明

5. 1. 1 外れ値の検定及び正規性の検定

外れ値の検定は、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) 7.3.4「グラッブズ (Grubbs) の検定」7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。また、最初のグラッブズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2「外れ値が二つの場合の検定」を適用し、その後、7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。帰無仮説は、「すべてのデータは同じ母集団からのものである」。対立仮説は、「データのうち、最小のものは外れ値である」又は「データのうち、最大のものは外れ値である」。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus tests 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。帰無仮説は、「分布は正規分布である」。対立仮説は、「分布は正規分布ではない」。

グラッブズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5% で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5% で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

5. 1. 2 ヒストグラム及び表の見方

1) ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、ビン（ヒストグラム中のひとつの柱状のもの）の採用する位置、範囲により、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布（正規分布）を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right)$$

$\hat{f}_h(x)$: 確率密度関数の推定値

K : カーネル関数

h : バンド幅 (平滑化パラメータ)

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{平均が0で分散が1}) \quad h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}}$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図 5-0 である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

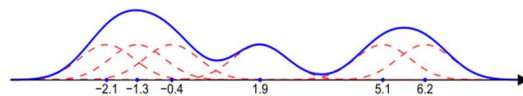


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

全データのヒストグラムは、 x 軸に濃度 (mg/L)、 y 軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定を基にヒストグラムを当てはめたが、データの全体を捉えるのみなので、ヒストグラムだけを掲載した。

検定棄却後のヒストグラムは、上図と下図に分けた。上図は、 x 軸に濃度 (mg/L) を当て、ガウス・カーネル密度推定 (細い曲線) を基にヒストグラムを改めて作成した図である。下図は、 x 軸に z スコア、 y 軸に確率密度を設定し、ガウス・カーネル密度推定 (細い曲線)、ヒストグラム、正規分布 (太い曲線) を当てはめた。また、図に“ラグプロット”を付けた。これは、濃度又は z スコアの数直線とグラフの間にあるバーコードみたいなもので、それぞれの縦線が各データの数直線上の位置を示す。この表示により、どこにデータが集中していて、カーネル密度推定の分布及びヒストグラムに影響を与えているかがわかる。

2) 統計量及び検定結果の主な見方

① グラッブズの外れ値検定

グラッブズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラッブズ検定の検定統計量を表し、添字の 1, 2, ..., 20, 21 は、データの順位を表し、高い数字ほどデータは高くなる。

p 値は、有意確率または、限界水準ともいい、検定結果を解釈しやすくするために、検定統計量の値を 0~1 の数値に変換したものである。具体的には、有意水準 0.05 (5%) で検定したので、 p 値が 0.05 以上で帰無仮説を棄却しないで、0.05 未満で棄却した。

② シャピロ-ウィルクの正規性検定

正規性の確認のため、シャピロ-ウィルクの検定の結果を載せた。

W は、シャピロ-ウィルク検定の検定統計量を表わす。

p 値は、グラッブズの検定と同様である。

③ 歪度

歪度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。 $\sqrt{\beta_1} = 0$ は、母平均について左右対称である。 $\sqrt{\beta_1} > 0$ は、分布が右にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1} < 0$ は、分布が左にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1}$ の推定量は、 $\sqrt{b_1}$ である。

歪度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.2 Directional test for skewness using $\sqrt{b_1}$ に従った。 $\sqrt{b_1} = b_1$ であり、 $\sqrt{b_1}$ は記号である。 $\sqrt{\quad}$ には意味があまりないので、本報告書の表中では "b₁" という表示にした。帰無仮説は $\sqrt{\beta_1} = 0$ である。対立仮説は、正のときは $\sqrt{\beta_1} > 0$ であり、歪度が負のときは $\sqrt{\beta_1} < 0$ である。検定統計量は、 $|b_1|$ であり、棄却限界値 $1-\alpha=0.95$ を超えた場合、帰無仮説を棄却する。

④ 尖度

尖度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。ただし、 β_2-3 を採用した。 $\beta_2-3=0$ は、正規分布のとがりとなる。 $\beta_2-3>0$ は、正規分布よりとがりが急尖で、すそが長い。 $\beta_2-3<0$ は、緩尖で、すそが短い。 β_2 の推定量は、 b_2 である。

尖度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.3 Directional test for kurtosis using b_2 に従った。検定統計量は、 b_2-3 である。帰無仮説は、 $\beta_2-3=0$ である。 $b_2-3>0$ のときの対立仮説は、 $\beta_2-3>0$ であり、棄却限界値 $1-\alpha=0.95$ を超えた場合、帰無仮説を棄却する。 $b_2-3<0$ のときの対立仮説は、 $\beta_2-3<0$ であり、棄却限界値 $\alpha=0.05$ より小さい場合、帰無仮説を棄却する。

5. 2 解析結果

5. 2. 1 1,4-ジオキサン

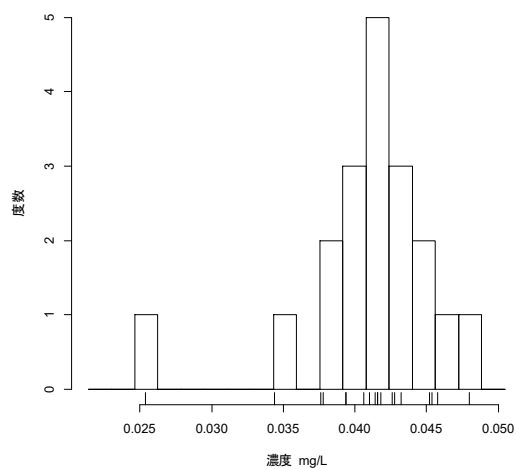


図 5-1 全データのヒストグラム

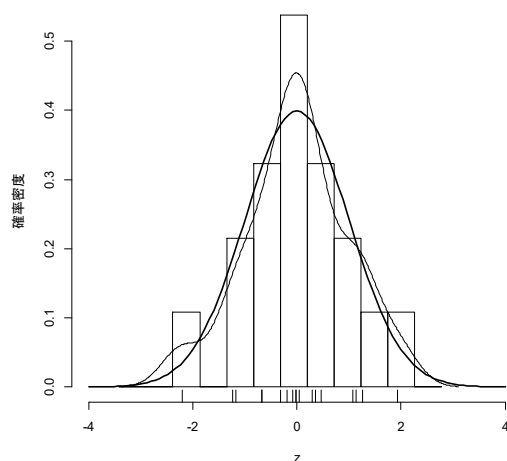
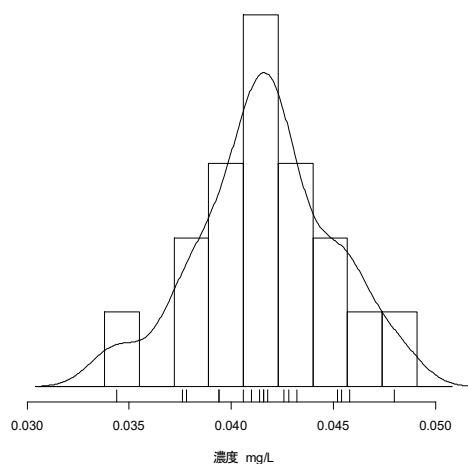


図 5-2 検定棄却後のヒストグラム

表 5-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0408 mg/L
標準偏差	0.004912 mg/L
変動係数	12.04 %
最小値	0.0254 mg/L
最大値	0.0480 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 19$ $G_{19} = 3.133$ p 値 = 0.001581
	$n = 18$ $G_{18} = 2.200$ p 値 = 0.1646
歪度 b_1	-1.45
尖度 b_{2-3}	2.62

表 5-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0416 mg/L
標準偏差	0.003293 mg/L
変動係数	7.91 %
最小値	0.0344 mg/L
最大値	0.0480 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.981$ p 値 = 0.9567
歪度 b_1	-0.15
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_{2-3}	-0.36
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

6. z スコア及び昇順バーチャート

6. 1 z スコア及び z_i スコアによる評価

6. 1. 1 z スコアの計算

z スコアは次の計算式により求めた。

$$z = \frac{(x - X)}{s}$$

ここで

x = 参加事業所の報告値

X (付与値) = 検定棄却後のデータの平均値

s (ばらつきの規準値) = 検定棄却後のデータの標準偏差

である。

6. 1. 2 z スコアによる評価の基準

z スコアの評価は次の基準によって行う。

表 6-1 z スコアの評価基準

$ z \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$3 \leq z $	不満足

〈参考〉

誤差率

$$e = \frac{(x - X)}{X} \times 100$$

e = 誤差率 (%)

x = 参加事業所の報告値

X (付与値) = 検定棄却後のデータの平均値

評価基準 ($3 \leq |z|$ に対して)

無機物 $\pm 10\%$ 以内 (検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 90~110%)

有機物 $\pm 20\%$ 以内 (検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 80~120%)

6. 2 zスコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 1,4-ジオキサン

表 6-2 zスコア計算結果

事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	(参考) 誤差率%	事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	(参考) 誤差率%
1	0.0458	18	1.26	10.1	11	0.0344	2	-2.20	-17.3
2	0.0254	1	-4.93	-38.9	12	0.0394	6	-0.68	-5.3
3	0.0410	8	-0.20	-1.4	13	0.0454	17	1.14	9.1
4	0.0452	16	1.08	8.7	14	0.0416	10	-0.01	0.0
5	0.0394	5	-0.68	-5.3	15	0.0414	9	-0.07	-0.5
6	0.0428	14	0.35	2.9	16	0.0406	7	-0.32	-2.4
7	0.0378	4	-1.17	-9.1	17	0.0418	12	0.05	0.5
8	0.0426	13	0.29	2.4	18	0.0416	11	-0.01	0.0
9	0.0376	3	-1.23	-9.6	19	0.0432	15	0.47	3.8
10	0.0480	19	1.93	15.4					

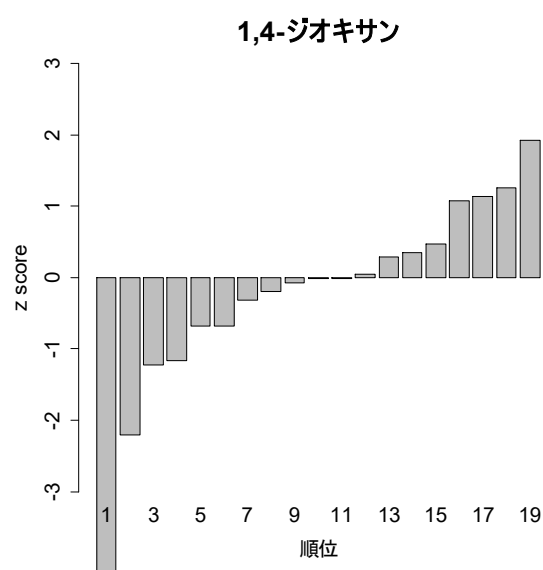


図 6-1 昇順バーチャート

7. アンケートの解析

7. 1 基本的事項、その他

7. 1. 1 基本的事項

試料の保存は、冷蔵保存が 16/19 データ（以下「データ」は省略）、保存しない（直ちに分析）が 3/19 であった。分析開始日は、最も遅いのは 4 月 18 日で 11 日後であった。分析担当者は、1 名が 17/19、2 名が 2/19 であった。分析方法は、活性炭抽出 GC-MS 法が 5/19、パージトラップ GC-MS 法が 2/19、ヘッドスペース GC-MS 法が 12/19 であった。試験に使用した水は、活性炭抽出 GC-MS 法で超純水が 2/5、蒸留水が 1/5、イオン交換水が 1/5、精製水が 1/5 であった。パージトラップ GC-MS 法では、超純水が 2/2 であった。ヘッドスペース GC-MS 法では、超純水が 6/12、ミネラルウォーターが 6/12 であった。

7. 1. 2 その他

試験操作、GC-MS 条件、標準物質、サロゲート、内標準物質情報等は、巻末の参考資料を参照。

7. 2 検量線

提出資料をもとに表 7-1 に検量線情報としてまとめた。

検量線情報には、検量線の濃度と指示値の比例関係を調べるために、検量線比例評価値（ P ）というのを考え、次式により計算した。

$$P = \frac{y_{\max}/y_{\min}}{x_{\max}/x_{\min}}$$

P ：検量線比例評価値

$y_{\max}$ ：最高指示値 $y_{\min}$ ：最低指示値

$x_{\max}$ ：最高濃度 $x_{\min}$ ：最低濃度

すなわち、“最高濃度（ $x_{\max}$ ）と最低濃度（ $x_{\min}$ ）の比”の値と“最高指示値（ $y_{\max}$ ）と最低指示値（ $y_{\min}$ ）の比”の値が一致するとき、濃度と指示値は完全な比例関係を示し、最も理想的な直線検量線となる。このとき、検量線比例評価値（ P ）は 1 を示す。

但し、 $P=1$ が最良の検量線という意味ではない。また、 $P=1$ からずれた場合でも、この検量線で定量できないということではない。 $P=1$ から大きなずれが生じたときに、問題がある可能性があるため、確認が必要であることを示唆するものである。

P が 1 より大きい検量線は y 切片が負になる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が低いと影響する）がある等が考えられる。

これに対し、 P が 1 より小さい検量線は y 切片が正になる傾向にある。例えば、上に凸の二次曲線、ブランクで目的物質が大きく検出されて指示値に上乘せになっている、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が高いと影響する）がある等が考えられる。

試料の検量線内の位置は、基本的には各試料の指示値をもとに検量線の中での位置（ $y_{\min} = 0 \sim y_{\max} = 1$ ）を示し、試料の指示値が記入されていない場合、検量線からの試料の結果から位置を算出した。

各事業所において、 $3 > |z| > 2$ 、 $|z| \geq 3$ になったところは、それぞれの欄に“★”印を付けた。

7. 2. 1 解析結果

表 7-1 (1) 各事業所の検量線情報

		1	2	3	4
検量線	検量線のゼロ点	含まない	含まない	含まない	含む
	検量線の原点通過	設定しない	設定しない	設定しない	設定する
	検量線の点数(ゼロ点も含む)	4	4	6	8
検量線の濃度単位		μg/L	μg/L	μg/L	μg
検量線のゼロ点	1,4-ジオキサン調製濃度	—	—	—	0
	1,4-ジオキサンの指示値	—	—	—	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	—	—	—	371519
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	—	—	—	0
検量線の最高濃度	1,4-ジオキサン調製濃度	40	40	100	10
	1,4-ジオキサンの指示値	15653	1098	390355	5919529
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	6274	310	47972	293083
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.494899586	3.541935484	8.1371425	20.19744919
検量線の最低濃度 (ゼロ点を除く)	1,4-ジオキサン調製濃度	4	5	2.5	0.1
	1,4-ジオキサンの指示値	1473	144	4592	61483
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	5997	303	44625	312688
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.245622811	0.475247525	0.102901961	0.196627309
検量線の評価 (内部標準法の)指示 値強度比	最高濃度-最低濃度	36.0	35.0	97.5	9.9
	最高濃度/最低濃度	10.00	8.00	40.00	100.00
	最高指示値の強度比-最低指示値 の強度比	2.249276774	3.066687959	8.034240539	20.00082188
	最高指示値の強度比/最低指示値 の強度比	10.16	7.45	79.08	102.72
	検量線比例評価値	1.02	0.93	1.98	1.03
	検量線の形式	二次曲線(二次式)	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)
	検量線の回帰式	$y = 0.0679x^2 + 1.1461x + 0.0159$	$y = 8.6935x + 5.3981$	$Y = 0.08228X - 0.10346$	$y = 10.12832x + 0.0$
	相関係数、又は寄与率	(R ²)0.9998	(R ²)0.9999	(R)0.9999779	(R ²)0.999956
検量線の重みづけ		なし	なし	なし	なし
■試験結果					
試料の測定結果 (測定 1 回目の結果)	検量線から読み取った 1,4-ジオキサンの濃度	23.86	27.847	41.321	0.91555
	1,4 ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	9745	731	187878	434998
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	6934	295	56995	234550
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	1.405393712	2.477966102	3.296394421	1.854606694
	指示値位置	0.52	0.65	0.40	0.08
	サロゲートの回収率%(活性炭抽出法)	—	—	—	79.08
	予想保持時間のずれ	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内
空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの測定	測定しない	測定しない	測定する	測定しない
	操作ブランクの濃度(mg/L)	—	—	0	—
	1,4 ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	—	—	0	—
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	—	—	40841	—
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	—	—	0	—
添加回収試験結果	1,4-ジオキサンの回収率(%)	103	—	100.64	—
	サロゲートの回収率%(活性炭抽出法)	—	—	—	—
測定方法		PT-GCMS	HS-GCMS	HS-GCMS	活性炭抽出 GCMS
3 > z > 2					
z ≥ 3			★		

表 7-1 (2) 各事業所の検量線情報

		5	6	7	8
検量線	検量線のゼロ点	含まない	含む	含まない	含む
	検量線の原点通過	設定する	設定する	設定しない	設定しない
	検量線の点数(ゼロ点も含む)	5	5	5	5
検量線の濃度単位		µg/mL	µg/mL	µg/L	µg/L
検量線のゼロ点	1,4-ジオキサン調製濃度	—	0	—	0
	1,4-ジオキサンの指示値	—	0	—	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	—	289465	—	16132
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	—	0	—	0
検量線の最高濃度	1,4-ジオキサン調製濃度	0.05	4	100	200
	1,4-ジオキサンの指示値	28005	231381	610290	202778
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	4282	299396	93822	14560
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	6.540168146	0.772825956	6.504764341	13.92706044
検量線の最低濃度 (ゼロ点を除く)	1,4-ジオキサン調製濃度	0.005	0.4	5	5
	1,4-ジオキサンの指示値	3047	20234	22079	4013
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	4373	279454	63274	12472
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.696775669	0.072405476	0.348942694	0.321760744
検量線の評価 (内部標準法の)指示 値強度比	最高濃度-最低濃度	0.0	3.6	95.0	195.0
	最高濃度/最低濃度	10.00	10.00	20.00	40.00
	最高指示値の強度比-最低指示値 の強度比	5.843392477	0.70042048	6.155821647	13.6052997
	最高指示値の強度比/最低指示値 の強度比	9.39	10.67	18.64	43.28
	検量線比例評価値	0.94	1.07	0.93	1.08
	検量線の形式	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)
	検量線の回帰式	$y = 1.302725x + 0.0$	$y = 0.1941699x$	$y = 0.065 \times Q + 0.00608$	$y = 1.394847X - 0.04748751$
	相関係数、又は寄与率	(R ²)0.9993458	(R ²)0.9996202	(R)0.9999854	(R)0.9999375
検量線の重みづけ		なし	なし	なし	なし
■試験結果					
試料の測定結果 (測定 1 回目の結果)	検量線から読み取った 1,4-ジオキサンの濃度	0.04069	0.041	39.773	43.82
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	11854	13519	203242	39974
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	4472	33410	78433	13287
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.650715564	0.40463933	2.591281731	3.008504553
	指示値位置	0.33	0.47	0.36	0.20
	サロゲートの回収率%(活性炭抽出法)	—	56.8	—	—
	予想保持時間のずれ	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内
空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの測定	測定する	測定する	測定しない	測定する
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0	0	—	0
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	0	0	—	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	4080	50760	—	14801
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0	0	—	0
添加回収試験結果	1,4-ジオキサンの回収率(%)	—	103.4	—	100
	サロゲートの回収率%(活性炭抽出法)	—	70.7	—	—
測定方法		HS-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$					

表 7-1 (3) 各事業所の検量線情報

		9	10	11	12
検量線	検量線のゼロ点	含む	含まない	含まない	含まない
	検量線の原点通過	設定する	設定する	設定しない	設定しない
	検量線の点数(ゼロ点も含む)	5	3	4	5
検量線の濃度単位		μg/L	μg/L	μg/mL	μg/mL
検量線のゼロ点	1,4-ジオキサン調製濃度	0	—	—	—
	1,4-ジオキサンの指示値	123	—	—	—
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	3646	—	—	—
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.033735601	—	—	—
検量線の最高濃度	1,4-ジオキサン調製濃度	40	100	0.05	1
	1,4-ジオキサンの指示値	20470	2959	57118	318548
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	7043	1312	15655	101777
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.906431918	2.255335366	3.64854679	3.129862346
検量線の最低濃度 (ゼロ点を除く)	1,4-ジオキサン調製濃度	5	20	0.005	0.005
	1,4-ジオキサンの指示値	931	656	7246	1362
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	5210	1509	16674	91352
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.178694818	0.434724983	0.43456879	0.014909362
検量線の評価 (内部標準法の)指示 値強度比	最高濃度-最低濃度	35.0	80.0	0.0	1.0
	最高濃度/最低濃度	8.00	5.00	10.00	200.00
	最高指示値の強度比-最低指示値 の強度比	2.727737101	1.820610382	3.213978	3.114952985
	最高指示値の強度比/最低指示値 の強度比	16.26	5.19	8.40	209.93
	検量線比例評価値	2.03	1.04	0.84	1.05
	検量線の形式	二次曲線(二次式)	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)
	検量線の回帰式	$y = 0.00095X^2 + 0.034X \times 0.02$	$y = 29.546x + 78.053$	$y = 1.44x + 0.0455$	$y = 1.25x - 0.00134$
	相関係数、又は寄与率	(R)0.99975858	(R ²)0.9951	(R ²)0.999	(R ²)1
	検量線の重みづけ	なし	なし	なし	あり 濃度の逆数
■試験結果					
試料の測定結果 (測定 1 回目の結果)	検量線から読み取った 1,4-ジオキサンの濃度	0.037	48.44	0.01834	0.04
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	18027	1524	25393	12562
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	6962	1489	18567	99884
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.589342143	1.023505709	1.367641515	0.125765888
	指示値位置	0.88	0.32	0.29	0.04
	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	—	—	—
	予想保持時間のずれ	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内
空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの測定	測定しない	測定しない	測定する	測定する
	操作ブランクの濃度(mg/L)	—	—	0	—
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	—	—	0	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	—	—	15373	96033
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	—	—	0	0
添加回収試験結果	1,4-ジオキサンの回収率(%)	—	—	—	—
	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	—	—	—
測定方法		HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS	HS-GC/MS
$3 > z > 2$				★	
$ z \geq 3$					

表 7-1 (4) 各事業所の検量線情報

		13	14	15	16
検量線	検量線のゼロ点	含む	含まない	含む	含む
	検量線の原点通過	設定しない	設定しない	設定しない	設定しない
	検量線の点数(ゼロ点も含む)	4	4	9	6
検量線の濃度単位		µg/L	µg/L	µg	µg/L
検量線のゼロ点	1,4-ジオキサン調製濃度	0	—	0	0
	1,4-ジオキサンの指示値	81	—	0	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	17278	—	215223	48867
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.004688043	—	0	0
検量線の最高濃度	1,4-ジオキサン調製濃度	100	50	0.005	50
	1,4-ジオキサンの指示値	56364	7072	2167538	154046
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	20014	2392	210473	49868
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.81622864	2.956521739	10.29841357	3.089075158
検量線の最低濃度 (ゼロ点を除く)	1,4-ジオキサン調製濃度	5	5	0.000025	5
	1,4-ジオキサンの指示値	2597	—	11486	12249
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	18532	—	215572	45972
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.140135981	—	0.053281502	0.266444792
検量線の評価 (内部標準法の)指示 値強度比	最高濃度-最低濃度	95.0	45.0	0.0	45.0
	最高濃度/最低濃度	20.00	10.00	200.00	10.00
	最高指示値の強度比-最低指示値 の強度比	2.676092659	—	10.24513207	2.822630366
	最高指示値の強度比/最低指示値 の強度比	20.10	—	193.28	11.59
	検量線比例評価値	1.00	—	0.97	1.16
	検量線の形式	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)
	検量線の回帰式	$y[\text{試料面積(内標準面積)} = 0.0280736 * x[\text{濃度}] - 0.004881]$	$y = 0.0588x + 0.0539$	$y = 2063.3x + 0.0185$	$y = 0.0632x - 0.1193$
	相関係数、又は寄与率	(R ²)0.999789	(R ²)0.9953	(R ²)0.9999	(R ²)0.999877
検量線の重みづけ		なし	なし	なし	なし
■試験結果					
試料の測定結果 (測定 1 回目の結果)	検量線から読み取った 1,4-ジオキサンの濃度	48.481	19.92	0.0008603	41.541
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	24176	2965	324372	116545
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	17827	2420	182729	45497
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	1.356145173	1.225206612	1.775153369	2.561597468
	指示値位置	0.45	—	0.17	0.81
	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	—	88.3	—
	予想保持時間のずれ	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内
	空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの測定	測定する	測定する	測定する
空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの濃度(mg/L)	0.00056	—	0	0
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	196	—	0	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	18082	—	190239	45683
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.010839509	—	0	0
	1,4-ジオキサンの回収率(%)	106.5	—	—	102.7
添加回収試験結果	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	—	—	—
	測定方法	HS-GC/MS	HS-GC/MS	活性炭抽出 GC/MS	HS-GC/MS
3 > z > 2					
z ≥ 3					

表 7-1 (5) 各事業所の検量線情報

		17	18	19
検量線	検量線のゼロ点	含む	含む	含まない
	検量線の原点通過	設定しない	設定しない	設定する
	検量線の点数(ゼロ点も含む)	8	5	4
検量線の濃度単位		μg/mL	μg/mL	μg/mL
検量線のゼロ点	1,4-ジオキサン調製濃度	0	0	—
	1,4-ジオキサンの指示値	0	0	—
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	14729	8056	—
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0	0	—
検量線の最高濃度	1,4-ジオキサン調製濃度	0.1	4	5
	1,4-ジオキサンの指示値	84771	48909	120463
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	13693	10429	119492
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	6.19082743	4.689711382	1.008126067
検量線の最低濃度 (ゼロ点を除く)	1,4-ジオキサン調製濃度	0.001	0.2	0.5
	1,4-ジオキサンの指示値	906	1838	12375
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値	14551	9556	120953
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0.062263762	0.192339891	0.102312468
検量線の評価 (内部標準法の)指示 値強度比	最高濃度-最低濃度	0.1	3.8	4.5
	最高濃度/最低濃度	100.00	20.00	10.00
	最高指示値の強度比-最低指示値 の強度比	6.128563668	4.497371491	0.905813599
	最高指示値の強度比/最低指示値 の強度比	99.43	24.38	9.85
	検量線比例評価値	0.99	1.22	0.99
	検量線の形式	直線(一次式)	直線(一次式)	直線(一次式)
	検量線の回帰式	$y = 1.235697x - 0.01913372$	$y = 1.175862 \times x - 0.019356$	$y = 1.007447x + 0.000000$
	相関係数、又は寄与率	(R)0.9996959	(R2)0.999902	(R)0.9999987
	検量線の重みづけ	なし	なし	なし
■試験結果				
試料の測定結果 (測定 1 回目の結果)	検量線から読み取った 1,4-ジオキサンの濃度	0.0436982	1.66599	1.691
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	42372	19433	39444
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	15806	10019	115736
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	2.680754144	1.939614732	0.34081012
	指示値位置	0.43	0.39	0.26
	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	77.3	97
	予想保持時間のずれ	±2 秒以内	±2 秒以内	±2 秒以内
空試験(操作ブランク) の測定結果	操作ブランクの測定	測定する	測定する	測定する
	操作ブランクの濃度(mg/L)	0	0	0
	1,4-ジオキサンの指示値 (クロマトグラムの指示値)	0	0	0
	1,4-ジオキサン-d8 の指示値 (クロマトグラムの指示値)	14080	8610	121192
	(内部標準法)1,4-ジオキサン /1,4-ジオキサン-d8 強度比	0	0	0
添加回収試験結果	1,4-ジオキサンの回収率(%)	—	97.8	105
	サロゲートの回収率(%) (活性炭抽出法)	—	77.8	96
測定方法		PT-GCMS	活性炭抽出 GC/MS	活性炭抽出 GC/MS
$3 > z > 2$				
$ z \geq 3$				

8. 考察及びまとめ

8.1. 試験結果の考察

外れ値の棄却及び正規性の解析において、検定棄却後の1,4-ジオキサンの変動係数は7.91%であり、誤差率は、最小値で-17.3%、最大値で15.4%であった。このことから、検定棄却後のデータでは変動係数では10%以下と良好であり、最小値及び最大値の誤差率も20%以下と良好であった。

また、各事業所内の変動係数は、全て10%以内（概ね5%以内）の良好な結果であった。

神奈川県環境科学センターで分析した結果は、0.041 mg/L（活性炭抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法）であった。本報告の検定棄却後の平均値は、0.0416 mg/L であり、ほぼ同じ値となった。

分析開始日と測定結果（各事業所の5回測定値の平均値）の関係を比較したところ図8-1より分析開始日による差は見られなかった。このことから、他の揮発性有機化合物に比べてサンプリング後の日数経過による濃度の減衰の影響が少ないと考えられる。

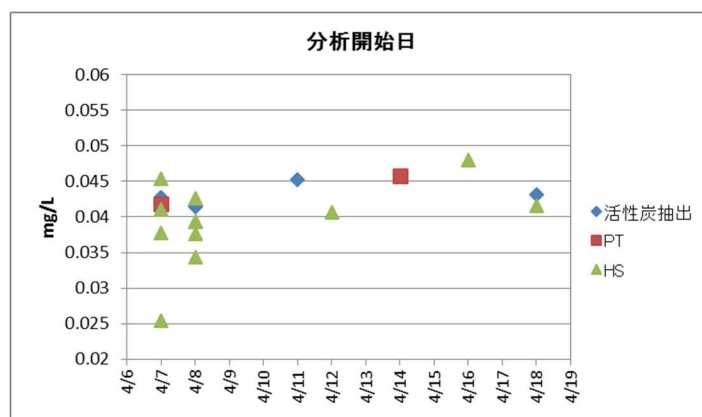


図8-1 分析開始日と測定結果の関係

今回、ヘッドスペース GC-MS 法（以下、HS 法）12 事業所、パージトラップ GC-MS 法（以下、PT 法）2 事業所、活性炭抽出 GC-MS 法（以下、活性炭抽出法）5 事業所が報告され、HS 法においては、「疑わしい（ $2 < |z| < 3$ ）」が1事業所、「不満足（ $3 \leq |z|$ ）」が1事業所であった。また、2事業所の共通点は、分析担当者が複数名（2名）であった。

一般論であるが、一人ですべて実施した場合は、各工程の操作を記憶していることが多いので、前の工程を意識しながら後工程に注意を払うこともできる。工程に複数名が関与する場合は引き継ぎ不足がないように、試料の状態や操作上に生じた些細な事項も次工程に引き継ぐことで、精度の向上につながられるのではないかと、考えられた。

8.2. 試験方法の違いによる結果の考察

表8-1に測定結果を測定方法ごとに統計処理を行い、まとめた。なお、PT法は2データであることから、通常の標準偏差と変動係数での比較ができなかったため範囲からの標準偏差をJIS Z 9021 シューハート管理図 5.2.2 工程能力指数 (PCI) の標準偏差の推定値の計算によった。

棄却検定後の測定結果の測定方法ごとの変動係数を比較すると活性炭抽出法は3.6%、HS法は9.2%であった。HSよりも活性炭抽出法の方が、ばらつきが小さかった。また、範囲（最大値と最小値の差）で3つの方法を比較すると、活性炭抽出法は0.0038 mg/L、PT法は0.0040 mg/L、HS法は0.0136 mg/Lで

あった。範囲は、活性炭抽出法と PT 法は概ね同等であったが、HS 法は 3 倍以上の範囲が認められた。さらに、範囲からの変動係数では、活性炭抽出法は 3.8%、PT 法は 8.1%、HS 法は 10.5%であった。

以上から、本外部精度管理結果において、活性炭抽出法はばらつきが小さく、HS 法ではばらつきが大きくなる傾向がみられた。

表 8-1 測定方法ごとの全データ（棄却前後）の統計処理結果

	単位	全測定結果		測定方法毎の統計量			
				活性炭抽出法	PT 法	HS 法	
		棄却前	棄却後	棄却なし	棄却なし	棄却前	棄却後
データ数		19	18	5	2	12	11
平均	mg/L	0.0408	0.0416	0.0428	0.0438	0.0394	0.0407
標準偏差	mg/L	0.004912	0.003293	0.001526	—	0.005688	0.003755
変動係数	%	12.0	7.9	3.6	—	14.4	9.2
最小値	mg/L	0.0254	0.0344	0.0414	0.0418	0.0254	0.0344
最大値	mg/L	0.0480	0.0480	0.0452	0.0458	0.0480	0.0480
範囲	mg/L	0.0226	0.0136	0.0038	0.0040	0.0226	0.0136
範囲からの標準偏差 ※	mg/L	0.006127	0.003736	0.001634	0.003546	0.006936	0.004287
範囲からの変動係数	%	15.0	9.0	3.8	8.1	17.6	10.5

※ JIS Z 9021 5.2.2 $\hat{\sigma} = \bar{R}/d_2$ d_2 は、同規格の表 2 によるデータ数 n からの係数

活性炭抽出法は、溶解している対象物質を全て活性炭に吸着させることで試料水から全量抽出し、分析用検液を調製している。また、PT 法は試料水をパージすることによって、対象物質全量を回収し、GC/MS に導入している。

一方、HS 法は、バイアル中の試料水を保温し、平衡状態の気相の一部を GC/MS で測定している。1,4-ジオキサンは、水に任意に溶解し蒸気圧が小さく、揮発性が低い物性である。分析精度を高めるために 1,4-ジオキサン- d_8 を用いているが、試料中の全量を分析に用いる他の方法に比べ、HS 法は気液平衡の一部の気相のみ導入しているので、感度が低く、分析結果にばらつきが出やすい傾向があると考えられた。

活性炭抽出法は、分析工程の要所で注意が必要である。

試料に添加するサロゲート及び内部標準溶液は、検量線作成時と同じ調製日のものを添加した方がよい。特に、内部標準溶液はアセトン溶液なので保存中の濃度変動に注意する。

また、「活性炭カートリッジカラムに試料水を通した後の脱水操作が精度に影響する」と公定法（昭和 46 年環告 59 号付表 7）にも記載されており、前処理時の窒素吹き付け操作では、流量によっては回収が低下するので注意が必要である。最終溶液がアセトンなので水分を抱き込み易く、GC カラムへの影響が考えられるため、あらかじめ水分が除去できる流量及び吹き付け時間の検証が必要である。固相カートリッジの窒素吹き付けによる水分除去の確認は、使用前のカートリッジの重量を何個か測定しておき、窒素吹き付け後の重量と比較するとわかりやすい。ただし、懸濁物質の多い試料の場合は、通常条件では除去できないこともあるので注意が必要である。

今回の結果においては、複数の脱水操作の採用や十分に脱水操作に時間をかけて確実に脱水したことが良好な評価につながったものと考えられた。

平成 28 年 4 月 神環協「第 4 回外部精度管理」参加事業所

株式会社 アクアパルス
株式会社 エスク横浜分析センター
株式会社 オオスミ
化工機プラント環境エンジニアリング株式会社
株式会社 神奈川環境研究所
株式会社 酒井化学研究所
三友プラントサービス株式会社
JFE 東日本ジーエス株式会社
株式会社 湘南分析センター
株式会社 総合環境分析
株式会社 相新 日本環境調査センター
株式会社 ダイワ
株式会社 タツタ環境分析センター
株式会社 タツノ
東芝環境ソリューション株式会社
株式会社 ニチユ・テクノ
富士産業株式会社
ムラタ計測器サービス株式会社
株式会社 横須賀環境技術センター

(五十音順・この順番は事業所番号順ではありません)

事業所番号		4	6	15	18	19
1. 基本的事項						
試料の保存		冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始		2016年4月11日	2016年4月7日	2016年4月8日	2016年4月8日	2016.4.18
分析開始		2016年4月11日	2016年4月7日	2016年4月11日	2016年4月8日	2016.4.18
分析担当者		1名	1名	1名	1名	1名
(人数と作業内容)						
分析方法		活性炭抽出GC-MS 法	活性炭抽出GC-MS 法	活性炭抽出GC-MS 法	活性炭抽出GC-MS 法	活性炭抽出GC-MS 法
使用した水		蒸留水	超純水	超純水	その他	イオン交換水
(その他の水)					精製水	
2. 試験操作 : (1) 活性炭抽出						
試料量 (mL)		100	50	100	200	200
固相カートリッジ	活性炭カートリッジの型式	GLSciences 5010-25500	Inert Sep Active Carbon	InertSep SlimJ Active Carbon(GLサイエンス)	Sep-Pak Plus AC-2 Cartridges	Sep-Pak Plus AC-2 Cartridges Waters社
	活性炭カートリッジの使用本数	1	2	1	1	1
	妨害除去用カートリッジ使用状況	使用	使用	使用	使用	使用しない
	妨害除去用カートリッジの種類	SDB,マタリート	ポリスチレン	SDBとメタクリレート	ステレンジビニルベンゼン共重合体	
	妨害除去用カートリッジの型式	GLSciences 5010-27200	Auto Prep PS#Liq	InertSep mini RP-1 (GLサイエンス)	昭和電工、Autoprep PS#Liq	
前処理	通水方法	加圧通水	加圧通水	吸引通水	吸引通水	吸引通水
	活性炭カラムの通水速度 (mL/min)	4	8	1	6	5
	脱水方法	窒素バージ	アスピレーター等で吸引、遠心分離を併用	窒素バージ、アスピレーター等で吸引、遠心分離を併用	窒素バージ	アスピレーター等で吸引
	(その他の通水方法)					
	脱水にかけた時間(分)	20	80	60	60	20
濃縮方法		濃縮しない	濃縮しない	窒素気流下で濃縮	濃縮しない	濃縮しない
測定用検液量 (mL)		5	5	5	5	5
3. GC-MS測定条件 : GC条件						
GC条件	分離カラム名称	Agilent DB-624	Inert Cap 5MS/SIL	VOCOL(Supelco)	ジーエルサイエンス、InertCap 1MS	Stabilwax ジーエルサイエンス株式会社
	分離カラム(サイズ)	0.32(mm)×60(m)×1.8(μm)	0.25×30×0.25	0.32mm×6000mm(60m)×3.0μm	内径0.25mm × 長さ30m × 膜厚0.25μm	0.25×30×0.50
	GC昇温条件	50℃3min,15℃/min昇温,250℃3min	35℃(7min静置)→10℃/min昇温→110℃→12℃/min昇温→200℃(3min静置)	40℃(1min)→10℃/min→230℃(3min)	40℃(1分)→5℃/分→100℃→20℃/分→150℃(2分)	40℃ 2min hold→10℃/min→150℃
	キャリアガスの種類	He	He	He	He	He
	(その他のキャリアガス)					
	キャリアガス(流量または圧力)	100	56	1.4	0.5	51.1
	単位	kPa	cm/sec	mL/min	mL/min	kPa
	(その他の単位)					
	注入口温度(℃)	200	200	200	200	250
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	バルスドスプリットレス (高圧注入=スプリットレス)	スプリット	スプリット
	(スプリット法の場合) スプリット比				1:29	1:10
	(活性炭抽出法で実施した場合) 試料注入量(μL)	1	2	1	1	1
3. GC-MS測定条件 : MS条件						
MS条件	装置の型式	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型
	イオン源温度(℃)	200	200	230	230	200
	インターフェース温度(℃)	250	230	200	230	250
	測定モード	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
【SIMモードの場合】 測定イオン(m/z)	1,4-ジオキサン 定量用質量数	88	88	88	88	88
	1,4-ジオキサン 確認用質量数	58	58	58	58	58
	1,4-ジオキサン-d8 定量用質量数	96	96	96	96	96
	1,4-ジオキサン-d8 確認用質量数	64	64	64	64	64
	4-ブロモフルオロベンゼン 定量用質量数	174	174	174	174	95
	4-ブロモフルオロベンゼン 確認用質量数	95	95	95	95	174
	他に測定した質量数(1)					34
	他に測定した質量数(2)					43
【SCANモードの場合】 測定質量範囲(m/z)						
4. 標準物質、サロゲート、内標準物質情報 : (1) 活性炭抽出方法						
標準液		市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
サロゲート (1,4-ジオキサン-d8)	サロゲートの調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
	試料添加用溶液中のサロゲート濃度(mg/L)	1000	100	100	100	25
	試料添加量(μL)	2.5	50	25	50	2000
	検量線用標準液中のサロゲート濃度(mg/L)	0.5	5	0.5	1	5
	内標準液の種類	4-ブロモフルオロベンゼン	4-ブロモフルオロベンゼン	4-ブロモフルオロベンゼン	4-ブロモフルオロベンゼン	4-ブロモフルオロベンゼン
内標準液	(4-ブロモフルオロベンゼン以外の場合) 物質名					
	内標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
	試料添加用溶液の内標準物質濃度(mg/L)	1000	100	100	100	500
	試料添加量(μL)	1	10	25	10	10
	検量線用標準液中の内標準物質濃度(mg/L)	1	1	0.5	0.2	1
★計算式		1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =0.91555(μg)×5(mL)/100(mL)=0.045778=0.045	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = ((「検液の出力面積比」-「空白試験の出力面積比」/ 0.1941699(検量線の傾き)) × (1(mL)(定容量) / 200(mL)(試料量)) × (200(mL)(分取量) / 50(mL)(検水量))	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =(試料の検出量(ng)-ブランクの検出量(ng))×定容量(mL)/(試料量(mL)×注入量(μL)	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =(検量線から求めた濃度(mg/L) - 空白試験液濃度(mg/L)) × 試料処理液量(mL) / 試料量(mL)	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = 検量線から読み取った1,4-ジオキサンの濃度1.679ug/mL×最終試料量5ml/試料量200ml×回収率100/97=0.043mg/L
★コメント				検量線の濃度単位を選択にngがなかったため、μgに換算してアンケート用紙に入力した。計算式については、実際に計算で使った式と単位を入力している。		

事業所番号		1	17
1. 基本的事項			
試料の保存		冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始		2016年4月14日	2016年4月7日
分析開始		2016年4月15日	2016年4月7日
分析担当者		1名	1名
(人数と作業内容)			
分析方法		バージトラップ GC-MS 法	バージトラップ GC-MS 法
使用した水		超純水	超純水
(その他の水)			
2. 試験操作 : (2) バージトラップ法(試験操作等)			
試料量 (mL)			
バージトラップ装置 装置条件	バージガス	ヘリウム	ヘリウム
	トラップ管の種類・型式	OIアナリティカル NO10	ジーエルサイエンス AQUATRAPI
	バージ容器温度 (°C)	60	0
	バージ時間 (分)	8	6
	トラップ管加熱温度 (°C)	200	230
	トラップ管加熱時間 (分)	20	1
	ディソープ温度 (°C)	180	220
	ディソープ時間 (分)	1.5	6
	クライオフォーカス(冷却凝縮装置)	使用しない	使用しない
3. GC-MS測定条件 : GC条件			
GC条件	分離カラム名称	DB-624	ジーエルサイエンス AQUATIC
	分離カラム(サイズ)	0.25 × 60000 × 1.4	0.25 × 60000 × 1.00
	GC昇温条件		40°C(1min)→100°C(5°C/min)→200°C(10°C/min)→10min保持
	キャリアガスの種類	He	He
	(その他のキャリアガス)		
	キャリアガス(流量または圧力)	1	1.7
	単位	mL/min	mL/min
	(その他の単位)		
	注入口温度(°C)	200	150
	注入方式	スプリット	スプリット
	(スプリット法の場合) スプリット比	1:10	1:3
(活性炭抽出法で実施した場合) 試料注入量 (μL)			
3. GC-MS測定条件 : MS条件			
MS条件	装置の型式	四重極型	四重極型
	イオン源温度(°C)	230	200
	インターフェース温度(°C)	220	200
	測定モード	SIM	SIM
【SIMモードの場合】 測定イオン(m/z)	1,4-ジオキサン 定量用質量数	88	88
	1,4-ジオキサン 確認用質量数	58	58.00 43.00
	1,4-ジオキサン-d8 定量用質量数	96	96
	1,4-ジオキサン-d8 確認用質量数	64	64.00 62.00
	4-ブロモフルオロベンゼン 定量用質量数		
	4-ブロモフルオロベンゼン 確認用質量数		
	他に測定した質量数(1)		130,132,95,63,62,41,83
	他に測定した質量数(2)		85,47,75,39,77,91,92,65,97,99,166,129,131,127
【SCANモードの場合】 測定質量範囲(m/z)			
4. 標準物質、サロゲート、内標準物質情報 : (2)(3) バージトラップ法、及びヘッドスペース法			
標準液	標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液
内標準液 (1,4-ジオキサン-d8)	内標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液
	試料添加用溶液中の内標準濃度(mg/L)	100	1000
	試料添加量 (μL)	10	0.9
	検量線用標準液中の1,4-ジオキサン-d8濃度(mg/L)	20	20
★計算式	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = 出力濃度 × 2 (2倍希釈)		
★コメント	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = [(42372/15806)+0.019134]/1.235697]*0.02		

事業所番号		2	3	5	7
1. 基本的事項					
試料の保存		保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)
分析開始		2016年4月7日	2016年4月7日	2016年4月8日	2016年4月7日
分析開始			2016年4月8日		2016年4月7日
分析担当者		複数	1名	1名	1名
(人数と作業内容)		サンプル作成1名、分析機器操作1名			
分析方法		ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法
使用した水		超純水	その他	その他	その他
(その他の水)			南アルプスの天然水	サントリー 南アルプスの天然水	evian
2. 試験操作 : (3) ヘッドスペース法(試験操作等)					
試料量 (mL)		10	10	10	10
塩化ナトリウム (g)		3	3	3	3
ヘッドスペース 装置条件	オープン温度 (°C)	70	68	70	70
	トランスファーライン温度 (°C)	100	200	180	150
	バイアル加熱時間 (分)	30	10	30	15
	注入量 (mL)	1000	圧力制御 40 から 3kps	2.4	
	トラップ機能	なし	使用	なし	使用
	トラップ条件		GLトラップ1		AQUATRAP1
	トラップ回数		1		3
3. GC-MS測定条件 : GC条件					
GC条件	分離カラム名称	ジーエルサイエンス AQUATIC2	GLサイエンス	アジレント DB-624	GL Science InertCap AQUATIC
	分離カラム(サイズ)	0.25mm × 60m × 1.4μm	0.32mm × 60m × 1.6μm	0.25mm × 300mm × 1.4μm	0.32mm × 60m × 1.4μm
	GC昇温条件	40°C(5min)→10°C/min(120°C)→20°C/min(230°C)→230°C(min)	40°C 3min 10°C/min 155°C 15°C/min 240°C/5min	50°C(3.5分)→(25°C/分)→115°C(0分)→(40°C/分)→220°C(2分)	40°C(3分)→10°C/min→200°C(4分)
	キャリアガスの種類	He	He	He	He
	(その他のキャリアガス)				
	キャリアガス(流量または圧力)	1.5	2	130	2
	単位	mL/min	mL/min	kPa	mL/min
	(その他の単位)				
	注入口温度(°C)	200	200	200	200
	注入方式	スプリット	その他	スプリットレス	スプリット
(スプリット法の場合) スプリット比		1:5			1:20
(活性炭抽出法で実施した場合) 試料注入量 (μL)					
3. GC-MS測定条件 : MS条件					
MS条件	装置の型式	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型
	イオン源温度(°C)	200	200	170	200
	インターフェース温度(°C)	230	200	220	200
	測定モード	SIM	SIM	SIM	SIM
【SIMモードの場合】 測定イオン(m/z)	1,4-ジオキサン 定量用質量数	88	88	88	88
	1,4-ジオキサン 確認用質量数	58	58	58	58
	1,4-ジオキサン-d8 定量用質量数	96	64	96	96
	1,4-ジオキサン-d8 確認用質量数	64	96	64	64
	4-ブロモフルオロベンゼン 定量用質量数				
	4-ブロモフルオロベンゼン 確認用質量数				
	他に測定した質量数(1)				
【SCANモードの場合】	他に測定した質量数(2)				
	測定質量範囲(m/z)				
4. 標準物質、サロゲート、内標準物質情報 : (2)(3) パージトラップ法、及びヘッドスペース法					
標準液	標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
内標準液	内標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
(1,4-ジオキサン-d8)	試料添加用溶液中の内標準濃度(mg/L)	100	100	5	40
	試料添加量 (μL)	2	5	2	5
	検量線用標準液中の1,4-ジオキサン-d8濃度(mg/L)	20	50	10	20
★計算式		1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = (ジオキサン面積値/ジオキサンd8面積値×5.3981)/8.6935	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = [(検出量(μg/L)×希釈倍率)-BL値(μg/L)/1000]	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = (11854/4472-0)/1.302725×0.01×2	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =出力濃度
★コメント					

事業所番号		8	9	10	11
1. 基本的事項					
試料の保存		冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始		2016年4月8日	2016年4月8日	2016年4月16日	2016.4.8
分析開始		分析終了2016年4月11日	2016年4月8日	2016年4月16日	2016.4.8
分析担当者		1名	1名	1名	複数
(人数と作業内容)					2名 測定及びデータ解析
分析方法		ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法
使用した水		超純水	その他	その他	その他
(その他の水)			市販ミネラルウォーター	市販のミネラルウォーター(ボルヴィック)	市販のミネラルウォーター
2. 試験操作 : (3) ヘッドスペース法(試験操作等)					
試料量 (mL)		10	10	10	15
塩化ナトリウム (g)		硫酸ナトリウム 3	3	3	4.5
ヘッドスペース 装置条件	オープン温度 (°C)	80	100	40	60
	トランスファーライン温度 (°C)	150	150	200	90
	バイアル加熱時間 (分)	30	45	5	30
	注入量 (mL)	1	20.0 sccm	3	1
	トラップ機能	なし	使用	なし	なし
	トラップ条件		Aqua trap 1		
	トラップ回数		3		
3. GC-MS測定条件 : GC条件					
GC条件	分離カラム名称	J&W社製 DB-624	GLサイエンス Aquatic	アジレント・テクノロジー、122-1364	アジレントDB-1301
	分離カラム(サイズ)	0.32mm × 60m × 1.8 μm	0.32mm × 60m × 1.4 μm	0.25 × 600000 × 1.4	60m × 0.25mm × 1.0 μm
	GC昇温条件	40°C(1.0min)→10°C/min→140°C →20°C/min→200°C (3.4min)		40°C(5分間)、次に8°C/minで100°Cまで(0分間)、次に15°C/minで250°Cまで(5分間)	40°C(hold2min)→115°C(6°C/min)→260°C(30°C/min,hold1min)
	キャリアガスの種類	He	He	He	He
	(その他のキャリアガス)				
	キャリアガス(流量または圧力)	90	2		1.2
	単位	kPa	mL/min	mL/min	mL/min
	(その他の単位)				
	注入口温度(°C)	230	220	200	220
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	パルスドスプリット (高圧注入-スプリット)	スプリット
	(スプリット法の場合) スプリット比			1:15	20:1
(活性炭抽出法で実施した場合) 試料注入量 (μL)					
3. GC-MS測定条件 : MS条件					
MS条件	装置の型式	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型
	イオン源温度(°C)	200	200	230	250
	インターフェース温度(°C)	230	200	250	220
	測定モード	SIM	SIM/SCAN 同時取り込み	SIM	SIM
【SIMモードの場合】 測定イオン(m/z)	1,4-ジオキサン 定量用質量数	88	88	88	88
	1,4-ジオキサン 確認用質量数	58	58	58	58
	1,4-ジオキサン-d8 定量用質量数	96	96	96	96
	1,4-ジオキサン-d8 確認用質量数	64	64	64	64
	4-プロモフルオロベンゼン 定量用質量数				
	4-プロモフルオロベンゼン 確認用質量数				
	他に測定した質量数(1)				
	他に測定した質量数(2)				
【SCANモードの場合】 測定質量範囲(m/z)					
4. 標準物質、サロゲート、内標準物質情報 : (2)(3) パージトラップ法、及びヘッドスペース法					
標準液	標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
内標準液 (1,4-ジオキサン-d8)	内標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
	試料添加用溶液中の内標準濃度(mg/L)	4	100	100	10
	試料添加量 (μL)	50	2	5	30
	検量線用標準液中の1,4-ジオキサン-d8濃度(mg/L)	20	20	50	20
★計算式	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = ((1,4-ジオキサンピーク面積/1,4-ジオキサン-d8ピーク面積 + 0.04748751) / 1.394847) × 内標準添加濃度20 / 1000		1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = 出力濃度 × 1/1000		1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =出力濃度(μg/L) × 0.001
★コメント					1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =測定値 × 希釈倍率

事業所番号		12	13	14	16
1. 基本的事項					
試料の保存		冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始		2016年4月8日	2016年4月7日	2016年4月18日	2016年4月12日
分析開始		2016年4月11日	2016年4月8日	2016年4月18日	2016年4月12日
分析担当者 (人数と作業内容)		1名	1名	1名	1名
分析方法		ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法	ヘッドスペースGC-MS 法
使用した水 (その他の水)		超純水	超純水	超純水	超純水
2. 試験操作 : (3) ヘッドスペース法(試験操作等)					
試料量 (mL)		10	10	10	10
塩化ナトリウム (g)		0.3	3	3	3
ヘッドスペース 装置条件	オープン温度 (°C)	80	120	70	60
	トランスファーライン温度 (°C)	150	180	150	200
	バイアル加熱時間 (分)	30	25	30	10
	注入量 (mL)	1	0.4	2.4	1
	トラップ機能	なし	なし	なし	使用
	トラップ条件				Aquatrapp
	トラップ回数				3
3. GC-MS測定条件 : GC条件					
GC条件	分離カラム名称	GL Sciences Inert Cap AQUATIC	J&W Scientific DB-624	Rxi-624Sil Ms	Aquatic
	分離カラム(サイズ)	0.25 × 60 × 1	内径0.25mm × 長さ30000mm × 膜厚1.40 μm	0.32 × 60 × 1.8	0.32 × 60 × 1.40
	GC昇温条件	40°C (1min) → 8°C/min → 120°C → 30°C/min → 200°C	0分:50°C、3.5分:50°C、6.1分:115°C、9.225分:240°C、11.225分:240°Cで線形に温度変化		
	キャリアガスの種類 (その他のキャリアガス)	He	He	He	He
	キャリアガス(流量または圧力)	1	100	5.3	2
	単位	mL/min	kPa	mL/min	mL/min
	(その他の単位)				
	注入口温度(°C)	250	220	200	200
	注入方式	スプリット	スプリット	スプリットレス	スプリット
	(スプリット法の場合) スプリット比	5:1	カラム流量 : スプリット流量 = 1 : 0.3		1:7
(活性炭抽出法で実施した場合) 試料注入量 (μL)					
3. GC-MS測定条件 : MS条件					
MS条件	装置の型式	四重極型	四重極型	四重極型	四重極型
	イオン源温度(°C)	230	170	220	200
	インターフェース温度(°C)	170	220	230	200
	測定モード	SIM/SCAN 同時取り込み	SIM	SIM	SCAN
【SIMモードの場合】 測定イオン(m/z)	1,4-ジオキサン 定量用質量数	88	88	88	
	1,4-ジオキサン 確認用質量数	58	58	58	
	1,4-ジオキサン-d8 定量用質量数	96	96	96	
	1,4-ジオキサン-d8 確認用質量数	64	64	64	
	4-ブロモフルオロベンゼン 定量用質量数				
	4-ブロモフルオロベンゼン 確認用質量数				
	他に測定した質量数(1)				
	他に測定した質量数(2)				
【SCANモードの場合】					
測定質量範囲(m/z)		41-300			40-250
4. 標準物質、サロゲート、内標準物質情報 : (2)(3) パージトラップ法、及びヘッドスペース法					
標準液	標準液の調製	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
内標準液 (1,4-ジオキサン-d8)	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液	市販標準原液
	試料添加用溶液中の内標準濃度(mg/L)	200	400	0.05	200
	試料添加量 (μL)	20	1	4	1
	検量線用標準液中の1,4-ジオキサン-d8濃度(mg/L)	400	40	20	20
★計算式		1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = 出力濃度	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) = 試料の出力濃度 - 操作ブランクの出力濃度	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =	1,4-ジオキサン濃度(mg/L) =(出力濃度(μg/l)-ブランク値(μg/l)) × 希釈倍率 × 1/1000)
★コメント					注意点:揮散が無いように気泡の混入に注意しつつ静かに操作を行った。