

平成26年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく 環境測定分析方法等に関する提言等について

「今後の環境測定分析統一精度管理調査のあり方について」（平成23年5月23日）の「4. 重点的な取組（2）調査結果の積極的な活用」において、「（略）精度管理調査の結果を踏まえ、公定法の改定等へ向けた「提言」を行う等により、調査結果を積極的に活用する。」と定めている。

平成26年度の調査結果の積極的な活用に関する検討結果は下記のとおりである。

記

平成26年度における環境測定分析統一精度管理調査の結果を踏まえ、その積極的な活用について検討を行った結果としては、今後の環境測定分析において、留意するとともに、改善していくべき事項（「留意・改善事項」）が見受けられた。以下にそれらを示し、平成27年度の本調査事業における「結果説明会」及び「ブロック会議」の場等において、それらの周知徹底を推し進めていくことにより、環境測定分析に関する精度の向上及び信頼性の確保に資するよう取り組むこととする。

なお、同様な試料・項目について、平成27年度以降に調査する必要があるもの（「追跡調査事項」）はなかった。

①留意・改善事項

○水質試料1（COD）

塩化物イオンのマスキング剤として硫酸銀を使用する場合には、高値になりやすいので、その添加量等に注意が必要である。

○水質試料1（全窒素、全磷）

低濃度の分析では、室間精度を良く、外れ値とならないためには、空試験値を低減させる（汚染を低減させる）ことが重要である。また、全磷については感度を上げるための操作（長光路セルの使用又は溶媒抽出）は、必要に応じてその実施が望まれる。

○水質試料2（ノニルフェノール）

番号1～13の異性体のうち、番号12は低濃度であり、他の異性体に比べて室間精度も良くなかったため、感度等に留意して測定することが望まれる。

○水質試料2（LAS）

C10-LAS～C14-LASの同族体の結果については、Cの数が増すごとに室間精度が悪くなり、C13-LAS及びC14-LASの平均値は調製濃度より小さくなっていったため、高速液体クロマトグラフの操作が重要である（グラジエントの使用等、適切な測定が望まれる）。

○大気試料（揮発性有機化合物）

絶対検量線法では調製濃度よりも低値となっていたため、内標準法での定量が望まれる。

②追跡調査事項

○大気試料（揮発性有機化合物）

今年度の結果も過去の結果と概ね同様であり、揮発性有機化合物として再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられる。なお、これまでの多くの項目の結果から、室間精度の良くない項目の傾向等の概略はわかるので、その結果を参照して一斉分析においては注意することが望まれる。

「平成 26 年度環境測定分析統一精度管理調査結果に基づく
環境測定分析方法等に関する提言等について」の作成にあたって

●水質試料1

○COD

(留意・改善事項)

塩化物イオンのマスキング剤として硫酸銀を使用する場合には、高値になりやすいので、その添加量等に注意が必要である。

(参考)

マスキング剤として、硫酸銀を使用した場合、硝酸銀に比べて、COD値は有意に高値となる(表1、図1)。

硫酸銀の添加量が多いと、COD値は有意に高値となる(図2)。

表1 銀塩の種類(化合物の種類と粉末・溶液濃度等)に関する解析

銀塩の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	335	8.25	0.342	4.1
2. 硝酸銀溶液(1000又は500g/L)	43	8.33	0.368	4.4
3. 硝酸銀(粉末)	41	8.24	0.340	4.1
4. 硫酸銀(粉末)	31	8.48	0.280	3.3

(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4、3と4

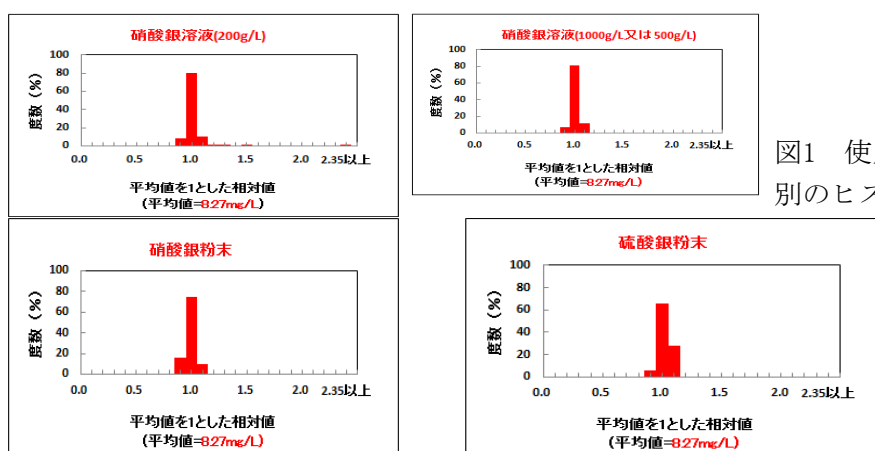


図1 使用した銀塩の種類別のヒストグラム

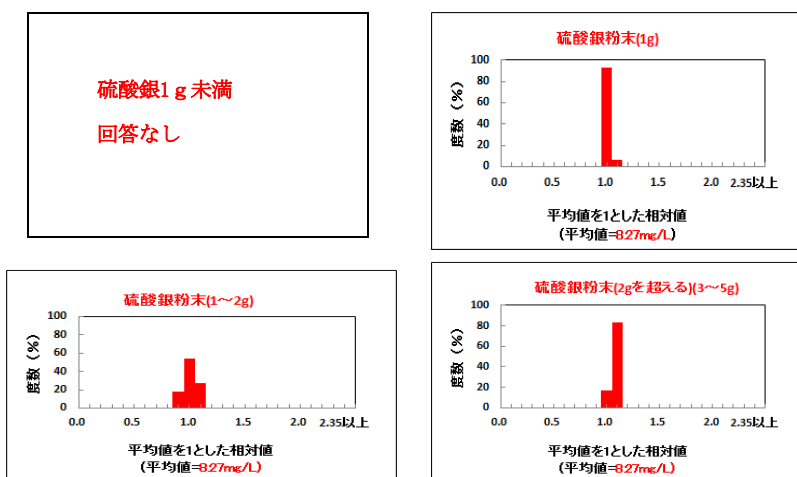


図2 硫酸銀の添加量別のヒストグラム(注)

(注) 硫酸銀の添加量「1 g」の平均値8.36 mg/L(回答数15)、「1~2 g」は8.55 mg/L(10)、「2 gを超える」は8.69 mg/L(6)であり、硫酸銀粉末の添加量が多くなると平均値は大きくなる傾向であった(「1 g」と「2 gを超える」の平均値は有意な差となっている)。

○全窒素、全燐

(留意・改善事項)

低濃度の分析では、室間精度を良く、外れ値としないためには、空試験値を低減させる(汚染を低減させる)ことが重要である。また、全燐については感度を上げるための操作(長光路セルの使用又は溶媒抽出)は、必要に応じてその実施が望まれる。

(参考)

例えば、全窒素の紫外吸光光度法では、空試験値が大きいと室間精度が悪くなっている(表2)。また、外れ値の原因としては、分解瓶(ガラス製の瓶)の劣化による汚染と想定される例が多い。

なお、全燐の感度を上げるための操作(長光路セルの使用又は溶媒抽出)は多く実施されている(表3)。

表2 空試験と試料の指示値の比に関する解析(全窒素)

指示値の比 (空試験/試料)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
紫外吸光光度法				
1. 0.1未満	74	0.475	0.0287	6.0
2. 0.1以上0.3未満	182	0.474	0.0254	5.3
3. 0.3以上 1未満	13	0.462	0.0429	9.3
4. 1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: 2と3

表3 溶媒抽出、吸収セルに関する解析（全燐）

（ペルキソ二硫酸カリウム分解法）

溶媒抽出と吸収セル	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出を実施しない				
1.1 セル長10mm	81	0.0709	0.00328	4.6
1.2 セル長50mm	187	0.0708	0.00365	5.1
1.3 セル長20mm又は30mm	2	0.0704	-	-
1.4 セル長100mm	5	0.0720	0.00202	2.8
2. 溶媒抽出を実施する				
2.1 セル長10mm	5	0.0745	0.00269	3.6
2.2 セル長50mm	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%）

●水質試料2

○ノニルフェノール

（留意・改善事項）

番号1～13の異性体のうち、番号12は低濃度であり、他の異性体に比べて室間精度も良くなかったため、感度等に留意して測定することが望まれる。

（参考）

番号12の異性体は低濃度であり、「ND等」の棄却数が多く、室間精度は悪いことがわかる（表4）。

表4 ノニルフェノール異性体別の棄却率と測定結果

番号	棄却数			平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 (CV%)
	ND等	Grubbs	計		
1	1	1	2	0.0164	26.0
2	1	3	4	0.0350	23.0
3	0	3	3	0.0486	20.7
4	1	4	5	0.0202	24.7
5	2	4	6	0.0211	23.7
6	2	2	4	0.0203	28.1
7	1	2	3	0.0174	26.7
8	1	5	6	0.0115	25.5
9	1	2	3	0.0227	25.2
10	1	3	4	0.0121	30.4
11	1	4	5	0.0356	22.0
12	5	9	14	0.00823	39.5
13	2	4	6	0.0196	21.9

OLAS

(留意・改善事項)

C10-LAS～C14-LASの同族体の結果については、Cの数が増すごとに室間精度が悪くなり、C13-LAS及びC14-LASの平均値は調製濃度より小さくなっていたため、高速液体クロマトグラフの操作が重要である（グラジエントの使用等、適切な測定が望まれる）。

(参考)

C10-LAS～C14-LASの同族体の結果は、Cの数が増すごとに室間精度が悪くなり、C13-LAS及びC14-LASの平均値は調製濃度より小さくなっていくことがわかる（表5）。

例えば、LASについて、グラジエントを行う方が室間精度がよいことがわかる（表6）。

表5 外れ値棄却後の平均値及び精度等（LAS）

分析項目	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV %	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g/L}$)
C10-LAS	101	0.566	11.1	0.55
C11-LAS	101	1.28	11.2	1.3
C12-LAS	100	1.15	12.0	1.2
C13-LAS	99	0.476	13.3	0.50
C14-LAS	103	0.331	19.8	0.40
LAS	100	3.79	10.3	3.95

表6 LCグラジエントに関する解析（LAS）

グラジエント	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 行う	30	3.80	0.303	8.0
2. 行わない	70	3.79	0.425	11.2

(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

●大気試料

○揮発性有機化合物

(留意・改善事項)

絶対検量線法では調製濃度よりも低値となっていたため、内標準法での定量が望まれる。

(追跡調査事項)

今年度の結果も過去の結果と概ね同様であり、揮発性有機化合物として再度の調査（追跡調査）は必要ないと考えられる。なお、これまでの多くの項目の結果から、室間精度の良くない項目の傾向等の概略はわかるので、その結果を参照して一斉分析においては注意することが望まれる。

(参考1：留意・改善事項)

例えば、ベンゼンの「分析方法別の定量方法」に関する解析結果では、絶対検量線法の平均値 (0.715 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と内標準法の平均値 (0.804 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で有意差はみられ、絶対検量線法の平均値は低値であることがわかる (設定値は0.824 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、絶対検量線法の平均値は低値と考えられる) (表7)。

表7 分析方法別の定量方法に関する解析 (ベンゼン)

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
GC/MS				
1. 絶対検量線	6	0.715	0.0685	9.6
2. 標準添加	1	1.01	-	-
3. 内標準	64	0.804	0.106	13.1
4. 上記1と2の併用	1	1.06	-	-

(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3

(参考2：追跡調査事項)

例えば、詳細項目として調査したベンゼン、塩化メチル及びトルエンの3項目の結果では、優先取組物質となったためか塩化メチル及びトルエンの回答数は過去 (平成21、22年度) よりも増えた (他の優先取組物質と同程度の回答数となった) が、精度としては3項目とも過去と大きく変わらなかった (表8)。また、トリクロロエチレン等の他の多くの参照項目についても、過去の結果と大きく変わらなかった。

表8 分析方法別の定量方法に関する解析 (ベンゼン)

項目	年度	全回答数	外れ値等棄却後		
			回答数	平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	室間精度 CV%
ベンゼン	21	77	74	1.85	12.7
	22	74	73	1.12	13.8
	26	74	73	0.802	13.8
塩化メチル	21	34	31	2.15	11.4
	22	33	31	1.39	12.8
	26	72	67	1.09	11.6
トルエン	21	42	37	15.0	11.4
	22	38	36	5.64	11.4
	26	73	72	5.87	16.5

(注) 26年度調査時点では3項目とも優先取組物質であるが、21、22年度調査時点では塩化メチル及びトルエンの2項目は優先取組物質でなかった。