

平成10年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
- 模擬水質試料 -

平成11年3月

環境庁企画調整局環境研究技術課

ま え が き

環境の保全を図るためには、環境の汚染の状況を客観的に把握し、汚染状況に応じた有効な対策を講じる必要がある。このうち、汚染状況を客観的に把握するための手段として環境測定分析は、環境行政上極めて重要である。

環境測定分析には何よりもデータの正確さが要請されるが、分析対象が微量の汚染物質等であるため、この要請を実現するためには多くの分野に比しても高度な分析技術、適正な業務管理等が求められる。

そこで、環境庁では環境測定分析の信頼性確保し、精度の向上を図る施策の一環として昭和50年度以降、「環境測定分析統一精度管理調査」を実施してきたところである。

本調査への参加が全国の環境測定分析機関における分析技術の一層の向上、業務管理の一層の適正化の契機になれば幸いである。

最後に、本調査の実施にあたり、専門的な見地から助言をいただいた「環境測定分析検討会」及び「統一精度管理調査部会」の学識経験者の方々、試料の調整等を担当された財団法人日本環境衛生センターその他種々ご協力いただいた関係機関等に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成11年3月

環境庁企画調整局環境研究技術課長 石川明彦

目 次

第 部 概 要 編	1
1 . 調査の目的	3
2 . 調査の方針	3
. 総 論	5
1 . 試料と分析対象項目	5
2 . 参加機関と解答数	6
3 . 分析方法	6
4 . 調査の結果	7
5 . 異常値等の棄却	8
. 各 論	9
1 . ふっ素	9
2 . ほう素	20
3 . 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	29
4 . 鉛	35
5 . セレン	42
6 . フタル酸ジエチルヘキシル	45
7 . フェニトロチオン	51
8 . イソプロチオラン	60
9 . イプロベンホス	69
第 部 資 料 編	79
. 平成10年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領	81
. 調査の実施	121
1 . 分析対象項目	121
2 . 分析試料の概要	121
3 . 試料	121
4 . 分析方法	124
5 . 分析結果	126
6 . 分析項目別、分析方法別の回答数	127
. 調査の結果	130
1 . はじめに	130
2 . 分析結果に関するヒストグラム	130
3 . 異常値等の棄却	146
4 . 分析結果の解析	151
4 - 1 ふっ素	152
4 - 2 ほう素	159
4 - 3 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	166
4 - 4 鉛	177
4 - 5 セレン	189
4 - 6 フタル酸ジエチルヘキシル	198
4 - 7 フェニトロチオン	207
4 - 8 イソプロチオラン	218

4 - 9	イプロベンホス	228
	・参考資料	239
1	分析機関の国際的な認証の取得状況	239
2	分析結果の評価方法例	241
2 - 1	評価方法例の概要	241
2 - 2	試算例	241
2 - 3	分析結果の評価	242
3	昨年度の結果との比較	243
4	硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の分析結果	244
4 - 1	分析結果に関するヒストグラム	244
4 - 2	異常値等の棄却	244
4 - 3	硝酸性窒素に関する分析	246
4 - 4	亜硝酸性窒素に関する分析	248
5	分析実施にあたって留意した点及び問題と感じた点	251
5 - 1	ふっ素	251
5 - 2	ほう素	255
5 - 3	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	258
5 - 4	鉛	262
5 - 5	セレン	267
5 - 6	フタル酸ジエチルヘキシル	269
5 - 7	フェニトロチオン	272
5 - 8	イソプロチオラン	275
5 - 9	イプロベンホス	278
	・ブロック会議における質疑事項とその回答	281
	・調査協力機関の一覧	286
	平成10年度環境測定分析検討会名簿	292
	平成10年度環境測定分析統一精度管理調査部会名簿	293

第 部 概 要 編

第 部 概 要 編

1 . 調査の目的

本調査は、均一に調整された環境試料を全国の環境測定分析機関に送付し、その分析結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係、その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、分析機関におけるデータのばらつきの程度と正確さに関する実態を把握し、分析機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機にするとともに、各分析法についての比較検討を通じ、分析手法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析に関する信頼性の確保及び精度の向上に資することを目的とする。

2 . 調査の方針

本年度の調査は以下に示す方針に基づき実施した。

(1) 分析対象試料

模擬水質試料 1 (金属等)

模擬水質試料 2 (農薬等)

(2) 分析対象項目

模擬水質試料 1 については、ふっ素、ほう素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、鉛及びセレンの 5 項目を分析対象とし、調査参加機関はこれらのうち、ふっ素、ほう素並びに硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素から 1 項目以上、鉛及びセレンから 1 項目以上選択し、分析を行った。

模擬水質試料 2 については、フタル酸ジエチルヘキシル、フェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホスの 4 項目を分析対象とした。調査参加機関はこれらのうち、2 項目以上を選択し、分析を行った。

(3) 分析方法

両試料ともに、「水質汚濁に関わる環境基準について」(昭和 4 6 年環告 5 9) に定める方法、または「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」に定める方法、またはこれらの方法をもとに別途指定する方法。

(4) 対象機関

対象機関は、環境測定分析を実施している公的機関及び民間機関とした。

(5) 調査の手順

ア 対象機関に調査への参加を募る。

イ 参加の意思表示のあった対象機関 (以下、参加機関という) に分析対象試料を送付する。この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さないものとする。

ウ 参加機関が分析対象試料中の分析対象項目を分析する。

エ 参加機関が分析手順及び分析結果を送付する。

オ 統一精度管理調査部会において分析結果を解析・評価する。その際、必要に応じ、参加機関に対して自己点検調査を求め、この結果も参考にする。

カ 調査結果については、地域ブロックごとの質疑応答を行うとともに、参加機関に報告書を送付し、そのフィードバックに努める。

．総論

1．試料と分析対象項目

(1) 模擬水質試料1（金属等分析用）

試料中のふっ素、ほう素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、鉛並びにセレンの5項目を測定対象とする。

参加機関はふっ素、ほう素並びに硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素から1項目以上、鉛及びセレンから1項目以上を選択し、分析を行う。

(2) 模擬水質試料2（農薬等分析用）

試料中のフタル酸ジエチルヘキシル、フェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホスの4項目を測定対象とする。

参加機関は2項目以上を選択し、分析を行う。

各参加申し込み機関あてに送付した共通試料の概要を資料編表 - 2 - 1 に示す。

共通試料1は、超純水に容量分析用標準物質のふっ化ナトリウム、原子吸光分析用のほう素標準液（B1000、 H_3BO_3/H_2O 。「ほう酸の水溶液であり、ほう素として1000mg/lであることを示す」）、特級の硝酸カリウム、イオンクロマトグラフ用の亜硝酸ナトリウム、特級の塩化鉛（ Pb ）、二酸化セレン、特級の塩化ナトリウム、特級のぎ酸及び特級のエチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム二水和物の所定量を加えて、かくはんし、混合・均一化した。その後、100ml ポリエチレンビンに分注した。なお、エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム二水和物は、鉛と同モルとなる量を加えた。

共通試料2は、残留農薬試験用のアセトンに鹿特級のフタル酸ジエチルヘキシル（DEHP）、残留農薬試験用のフェニトロチオン（MEP）、残留農薬試験用のイソプロチオラン（IPT）及び残留農薬試験用のイプロベンホス（IBP）の所定量を加えて、かくはんし、混合・均一化した。その後、20ml ガラス製のアンプルに分注した。

各共通試料の調製濃度及び分析試料の濃度（設定濃度）は、資料編表 - 3 - 1 に示す。

試料間のばらつきを検討するため、共通試料1及び共通試料2とも無作為に5本抽出し、各分析項目について平行測定を2回ずつ行い、分散分析によって試料間のばらつきを推定した。

各分析項目の変動係数（試料間の準精度）を資料編表 - 3 - 2 に示す。また、分析項目ごとの分析方法、分析結果等については、資料編表 - 3 - 3 に示す。

これらの表から、試料間（試料ビン間）のばらつきはないと考えられる。

なお、亜硝イオンと硝酸イオン間の変化がないように、共通試料は冷所保存としていたが、資料編表 - 3 - 3 の分析結果が示すように、試料調製時に添加した亜硝酸イオンの大部分は硝酸イオンに変化していた。

2. 参加機関と回答数

あらかじめアンケートによって本調査への参加の意志を確認したのち、共通試料を送付した機関数は522機関である。参加機関の内訳を示すと、次の表 - 2 - 1のとおりである。

表 - 2 - 1 参加申し込み機関数

区分		参加申し込み機関数
公的機関	都道府県	47
	市	32
民間機関		443
合計		522

上記の522機関のうち、所定の分析を行い、結果を回答してきた機関数は492、回収率全体で94.3%であった。表 - 2 - 2に機関区分別の内訳を示す。

表 - 2 - 2 調査結果の回収状況

区分		参加申し込み機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	47	47	100.0
	市	32	32	100.0
民間機関		443	413	93.2
合計		522	492	94.3

3. 分析方法

共通試料1及び共通試料2については、「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。以下、「水質環境基準告示」という)に定める方法、又は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年環水規第121号。以下、「要監視項目測定方法通知」という)により分析することとした。

水質環境基準告示及び要監視項目測定方法通知に規定されている分析方法等を資料編表 - 4 - 1及び資料編表 - 4 - 2に示す。

4. 調査の結果

(1) はじめに

解析を開始するに当たって、回答（分析結果）の中に計算間違い等により、そのまま解析を行うには不適当な数値が認められたため、これらを訂正し、後の解析はこの訂正した数値を用いて行った。数値を訂正した回答数を分析項目別にまとめると表 - 1 - 1 のとおりである。

計算間違い等の大部分は、全項目とも希釈した分析試料中の濃度 (mg/l) とすべきところを希釈前の共通試料中の濃度 (mg/l) としたものの、及び濃度 (mg/l) とすべきところを濃度 (μ g/l) に相当する結果としていたものであった。また、フタル酸ジエチルヘキシル、フェニトロチオン、イソプロチオラン及びイプロベンホスの有機物質については、分析試料中の濃度とすべきところを抽出溶液中の濃度としたものも多くみられた。

(2) 分析結果に関するヒストグラム

分析結果を用いて全体、公的機関及び民間機関別にヒストグラムを作成した。

ヒストグラムは、各分析項目間の比較を容易にするため、横軸には分析結果の異常値等棄却後の平均値を 1 とした場合の相対値を示した。縦軸には各階級の度数の全回答数（異常値等を含めた回答数）に対する割合（%）を示した。

9つの分析項目のうち、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素が特に良好であり、ついでほう素が良好である。これらのヒストグラムでは、平均値に対する相対値「0.95 ~ .1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 61.8 %、ほう素 47.0 % となっている。

ふっ素、鉛、セレンについては、相対値「0.95 ~ .1.05」の階級における回答数は、ふっ素 25.4 %、鉛 27.8 %、セレン 23.1 % であり、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素並びにほう素に比べて少なく、分布の幅も広がっている。ふっ素及び鉛の場合、平均値に対する相対値「0.95 ~ .1.05」の階級に最大度数があるが、セレンについては相対値「0.85 ~ .0.95」の階級における回答数は 24.4 % であり、相対値「0.95 ~ .1.05」の階級における回答数よりも多くなり、全体的に低値側に偏っている。

フタル酸ジエチルヘキシル、フェニトロチオン、イソプロチオラン、イプロベンホスについては、いずれの項目とも分布の幅は広がっている。相対値「0.95 ~ .1.05」の階級における回答数は、フタル酸ジエチルヘキシル 14.7 %、フェニトロチオン 10.3 %、イソプロチオラン 15.3 %、イプロベンホス 17.0 % であり、いずれもこの階級の回答数は少なく、分布の幅は広がっている。

5. 異常値等の棄却

各分析項目とも、

(イ) 結果が「N.D.」, 「以下」又は「0 (ゼロ)」で示されているものを除いたのち、「JIS Z 8402の4.5」に準じて、

(ロ) 結果がGrubbsの方法により、両側確率5%で棄却されるものを異常値として棄却した。

以上の方法によって、異常値等として棄却された回答数を示すと資料編表 - 3 - 1 (1) のとおりである。上記(ロ)による棄却の限界値は資料編表 - 3 - 2 のとおりである。

また、結果が上記(イ)に該当するものを除いた全回答について、分析項目別に平均値及び精度をまとめ、結果を資料編表 - 3 - 3 (1) に示す。

(参考) 資料編表 - 3 - 3 (1) 異常値棄却前後の平均値及び精度

区分	分析項目	棄却	回答数	平均値	室間精度	
					S.D.	CV %
模擬水質 試料 1	ふっ素	前	355	0.150	0.285	189.3
		後	337	0.115	0.0339	29.4
	ほう素	前	219	0.0579	0.0721	124.5
		後	197	0.0501	0.00531	10.6
	硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素	前	390	0.978	1.61	164.7
後	348	0.792	0.0452	5.7		
模擬水質 試料 2	鉛	前	411	0.0259	0.264	1019.8
		後	401	0.00809	0.00191	23.7
	セレン	前	321	0.00679	0.00345	50.9
		後	311	0.00661	0.00134	20.3
	フタル酸ジエチルヘキシル	前	116	0.0543	0.0483	89.0
後		114	0.0488	0.0158	32.3	
フェニトロチオン		前	297	0.00382	0.00341	89.1
		後	285	0.00331	0.00118	35.6
イソプロチオラン	前	287	0.0387	0.0233	60.1	
	後	281	0.0362	0.0123	33.9	
イプロベンホス	前	235	0.0118	0.0251	213.3	
	後	226	0.00942	0.00306	32.5	

注1) 「棄却前」には統計的異常値は含むが、結果が「ND」等で示されているものは含まない。

注2) 平均値及びS.D.の単位は、「mg/l」ある。

．各論

1．ふっ素

1．1 分析方法の概要

ふっ素等測定用に作成された模擬水質試料 1 を水で 100 倍希釈した液を分析用試料とする．分析用試料のふっ素の設定値は 0.12mg/l で，マトリックス・妨害成分として塩化ナトリウム 15mg/l 及びギ酸 0.20mg/l が共存している（資料編表 -3-1）．この試料液を，吸光光度法又はイオンクロマトグラフ法により分析することを推奨した．前者は，JIS K 0102 工場排水試験方法に従い，ふっ素化合物を水蒸気蒸留後，ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法によりふっ化物イオンを定量する．後者は，実施要領に記載された参考方法に従い，分析用試料中に溶存するふっ化物イオンをイオンクロマトグラフ法により定量する．JIS K 0102 に記載されているイオン電極法を用いた回答例もあった．

なお，昨年度も，模擬水質試料中のふっ素に関する調査を実施した．昨年度のふっ素の設定値は 0.65mg/l で，イオンクロマトグラフ法で測定する際に妨害となるギ酸は含まれていなかった．

1．2 調査結果の概要

回答数は，全体で 366，うち公的機関 48，民間機関 318 であった．参加申し込み 522 機関の 7 割がふっ素の分析結果を報告したこととなる．用いられた分析法は，推奨した吸光光度法（201 件），イオンクロマトグラフ法（161 件）のほかに，イオン電極法（3 件）及び吸光光度法の一つである自動分析法（1 件）があった．機関別の分析方法回答数（資料編表 -6-1 参照）を見ると，公的機関でイオンクロマトグラフ法が多用された（公的機関全体の 73％）のに対し，民間機関では吸光光度法が多用されていた（民間機関全体の 60％．ただし，自動分析法を含む）．この傾向は昨年度の調査と変わらない．なお，吸光光度法と報告してきたデータ中には，実際には自動分析計によって測定された例が，少なくとも 3 件含まれていたが，報告書シートの記載のままデータを集計，解析した．

報告された分析結果のうち，「N.D.」など検出能力が不足したために棄却されたものは，昨年度は 1 件もなかったのに対し，今年度は 13 件あった．Grubbs の方法により両側確率 5％で棄却されたものが 18 件（4.9％）あり，うち 1 件（0.3％）が公的機関，17 件（4.6％）が民間機関であった（資料編表 -3-1）．異常値として棄却された上限値は 0.242mg/l，下限値は 0 mg/l であり，低濃度の報告値は棄却されないこととなる．（資料編表 -3-2）．異常値棄却後の平均値は 0.116mg/l，室間精度は 0.0328mg/l（28.3 CV%）であった．分析結果のヒストグラムは良好で，おおむね正規分布を示した（資料編図 -2-2）．昨年度の室間精度は 13.9 CV%であり，ヒストグラムも今年度より良好であった．また，昨年度は吸光光度法とイオンクロマトグラフ法との間で，平均値及び室間精

度に有意差が認められたのに対し，今年度は両者の平均値 0.116，0.117mg/l に有意差はなかった．室間精度がイオンクロマトグラフ法が有意に良好である点は昨年度と変わらない．(資料編 表 -4-1-e)．吸光光度法に関しては，回収率の調査項目を新たに追加した．

1.3 分析方法による差違

1.2で述べたように，今年度は分析方法による分析値の有意差が認められなかった．資料編 表 -4-1-eに分析方法別の結果が示されている(以下，断りのない限り異常値棄却後のデータを使用)．図 -1-1に吸光光度法とイオンクロマトグラフ法による棄却前の全データのヒストグラムを示した．手法間を比較すると，平均値は吸光光度法とイオンクロマトグラフ法で有意差がないものの，室間精度は吸光光度法の方が有意に大きかった．図 -1-1のヒストグラムにも，両者の差が現れている．イオンクロマトグラフ法の最大度数は設定値のところにあるのに対し，吸光光度法の最大度数は設定値よりも低い区分にある．しかし，吸光光度法の分布は正に歪んでいるため，結果として平均値はイオンクロマトグラフ法と一致した．

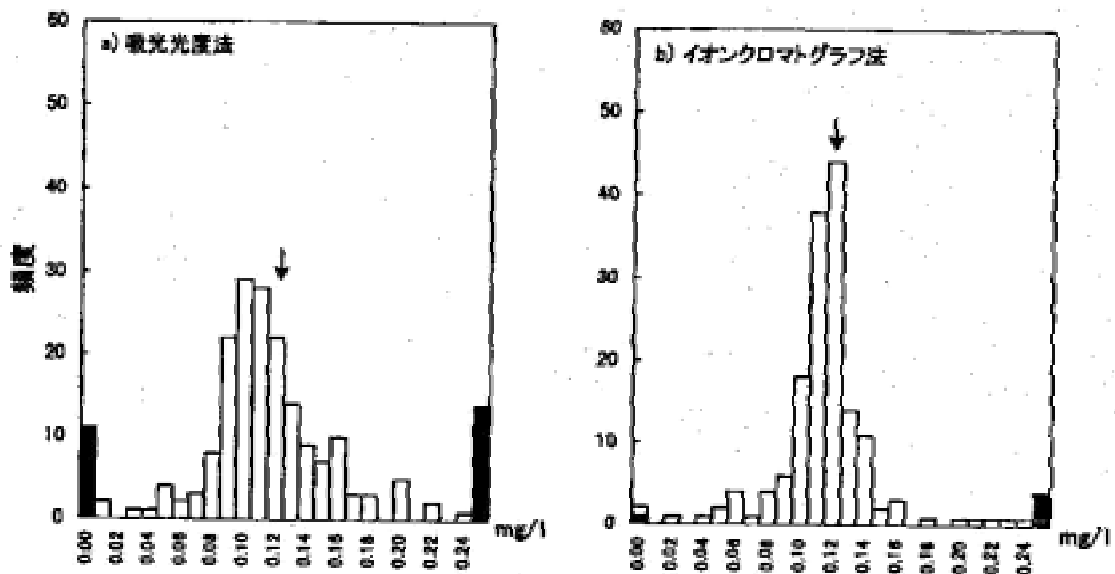


図 Ⅱ-1-1 ふっ素の分析方法別のヒストグラム

網掛け，黒塗り部分は棄却データ，↓は設定値を示す。

イオン電極法は、回答件数が少なく統計的な比較は難しい。イオン電極法では、干渉液を加えて直接測定することも可能だが、共存する塩化物イオンが妨害する可能性があり、JIS K 0102では蒸留を行うよう規定している。自動分析法は1件のみの報告だったが、吸光光度法として報告された3件を含めると、平均値は0.122mg/lとなり、設定値や他の分析法と同等の値であった。自動分析法は、空気分節された流れ系で発色-吸光測定を行うもので、原理的には吸光光度法と異なる点がなく、自動化されている点で、室内精度が向上する可能性がある。しかし、報告件数が少ないため、これ以上の解析は行わなかった。

1.4 分析値の不確かさとその要因

1.4.1 共通的事項

共通的事項としては、分析機関や分析者の経験度、分析値に関する情報（資料編表 - 4-1-b ~ dを参照）が設定されている。そのうち、国際的な認証取得に関しては、認証取得機関は26件（7.1%。ただし棄却2件）あり、昨年度の20件（4.3%）よりも取得割合が増えていた。分析者の経験度に関する指標では、昨年度の検体数が多いと、平均値が設定値に近い傾向があったが有意差はなかった。検体数や経験年数が多いと室内精度がよくなる傾向がみられた。室内測定精度に関しては、資料編表 - 4-1-dに全体での傾向が示されている。3回以上の測定を行った機関の標準偏差（CV%）を検討したところ、全体の7割近くが室内測定精度5%未満ではあったが、昨年よりも室内測定精度が劣っていた。方法別では、吸光光度法の室内測定精度の平均が6.1%、イオンクロマトグラフ法では3.9%であり、有意にイオンクロマトグラフ法の室内測定精度がよくなっていた。

1.4.2 吸光光度法

吸光光度法によるふっ素の分析では、蒸留によるふっ素の分離とランタン-アリザリンコンプレキソンの発色操作、吸光光度測定の2段階からなる。今年度は新たに回収率の項目を設けたが、その回答数は55件と少なかった。回収率の値と分析結果との関係は資料編表 - 4-1-fに載っている。その他の代表的な分析条件の違い、及び、経験年数と分析値との関係を表 - 1-1に示した。

表 - 1 - 1 吸光光度法による分析条件と分析結果

報告書シートの項目		回答数	平均値 mg/l	室間精度 S.D. CV%	
B 試料の分取量	100ml未満	4	0.103	0.0123	11.9
	100ml以上 250ml未満	28	0.132	0.0493	37.3
	250ml以上 500ml未満	87	0.119	0.0357	30.1
	500ml以上	53	0.103	0.0261	25.3
C 蒸留での酸種	過塩素酸	104	0.117	0.0337	28.8
	硫酸	67	0.114	0.0413	36.1
D 留液の分取量	20ml未満	11	0.128	0.0344	26.9
	20ml以上 30ml未満	59	0.111	0.0371	33.2
	30ml以上 50ml未満	93	0.119	0.0328	27.6
	50ml以上	9	0.0910	0.0618	67.9
E 発色試薬調製法	試薬を混合	14	0.117	0.0243	20.7
	市販のアルフッソン	161	0.116	0.0374	32.3
F ふっ素の回収率	記載なし	121	0.115	0.0376	32.6
	記載あり	55	0.116	0.0337	29.1
3 経験年数	2年未満	41	0.106	0.0409	38.6
	2年以上 5年未満	42	0.120	0.0295	24.6
	5年以上 10年未満	49	0.114	0.0360	31.5
	10年以上	40	0.118	0.0297	25.1

試料の分取量の項目で、「100ml 以上 250ml 未満」と「500ml 以上」の平均値に有意差が認められた。今回の試料中のふっ素濃度は低いので、分取量が多い方が良好な分析値が得られると予想されたが、分取量の増加に対する一定の傾向は認められなかった。その他の項目でも条件の違いによって平均値に系統的な差はみられなかった。回収率の記載の有無と分析値、回収率の値と分析値にも特段の関係がみられない。ただし、個々のシートを確認すると、求めた回収率で測定値を補正していないケースが多数見られた。回収率を記載した報告値にも、回収率を補正したグループと未補正のグループが混在しているため、報告値と分析条件との関係を見ることは不可能であった。

JIS K 0102 では、蒸留に使用する二酸化けい素の種類によっては、回収率を確認するよう指示してあるが、常時回収率を確認するよう、あるいは、検量線作成液を蒸留して調製するよう指示していないため、蒸留操作での回収率が 100 %となるかどうかは確認・保証されていない。今回報告された回収率は、最低 33 %から最高 120 %にわたっており、

その平均は 91 %であった。回収率のヒストグラム（図 - 1 - 2）をみると，最大度数は回収率 95 ~ 105 %の区分にあるが，低い回収率の側にすそをひいている。さらに 100 %以上の回収率が見られたことは，分析精度の問題とともに操作中のふっ素の汚染の可能性が考えられる。

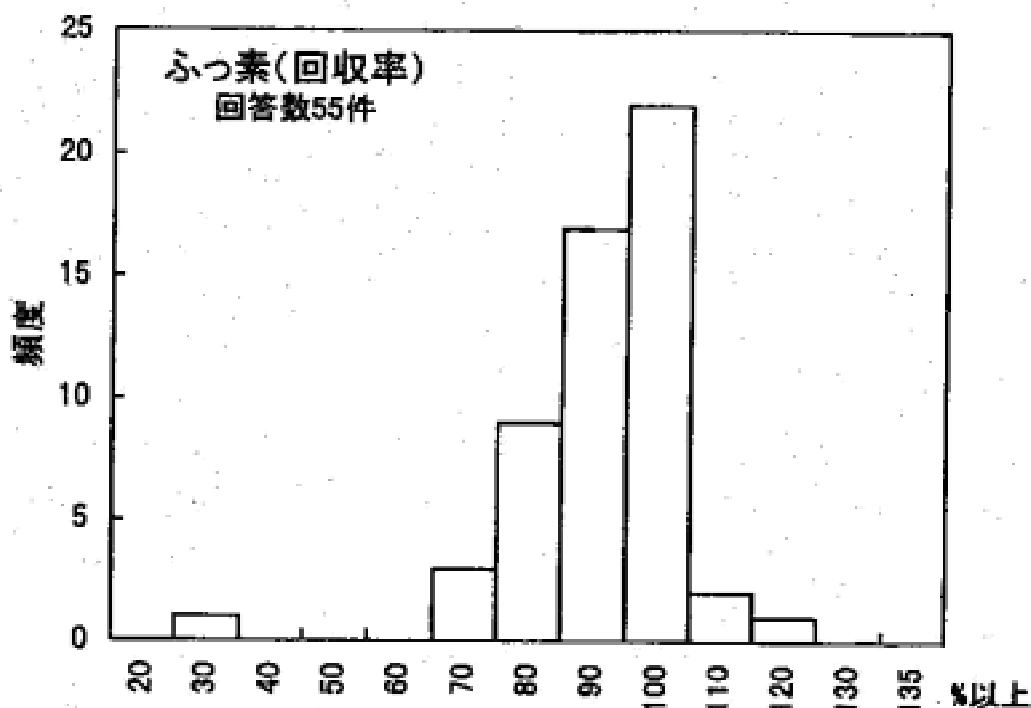


図 II - 1 - 2 吸光光度法によるふっ素の回収率のヒストグラム

分析条件と回収率との関係について，表 - 1 - 2にまとめた。表 - 1 - 2の条件のうち，試料分取量，酸種，留液の分取量のいずれも回収率との明確な関係はない。しかし，表 - 1 - 1とくらべると，「分取量 250ml 以上」の回答率が高いこと，経験年数が多くなると回収率が高く，そのばらつきが小さくなることが見られる。回収率の項目を設けたことにより，得られた情報としては次のようなことがあげられる。今回の調査のために回収率を求めた機関は少数で，その割合は全体の 3 割程度であった。回収率の分布は 100 %周辺に集中しているが，低い値の側にすそをひいているため，回収率を求めている機関の値は回収率により高濃度側に補正されるべきである。100 %以上の回収率を与えたグループや回収率実験の際に高い操作ブランクに気づいた例があり，回収率以外に操作ブランクを加味して解析せねばならない。主として蒸留操作の寄与が高いと思われる回収率の値は，経験年数があがるにつれて向上する傾向が見られた。

表 - 1 - 2 吸光光度法による分析条件と回収率

報告書シートの項目		回答数	平均値	室間精度	
			%	S.D.	CV%
B 試料の分取量	100ml未満	1	97	-	-
	100ml以上 250ml未満	7	85.3	23.7	27.8
	250ml以上 500ml未満	28	92.1	10.8	11.7
	500ml以上	19	92.1	9.91	10.8
C 蒸留での酸種	過塩素酸	30	90.7	14.2	15.7
	硫酸	25	92.1	10.6	11.5
D 留液の分取量	20ml未満	2	84.0	-	-
	20ml以上 30ml未満	19	91.2	10.1	11.1
	30ml以上 50ml未満	32	91.5	14.1	15.4
	50ml以上	2	96.5	-	-
3 経験年数	2年未満	16	90.0	16.5	18.3
	2年以上 5年未満	14	85.2	11.3	13.3
	5年以上 10年未満	12	95.9	9.21	9.6
	10年以上	11	93.3	6.59	7.1

1.4.3 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフ法によってふっ素を分析する手順には、特段の前処理操作が含まれないため、吸光光度法に見られた回収率の変動などの前処理操作に伴う誤差要因が少ない。しかし、添付されたクロマトグラムから判断すると、用いたカラムの種類、イオンの分離条件、及び、データ処理条件によっては、ふっ化物イオンの直前に現れるりん酸イオン（りん酸を含む標準液をある種の溶離条件で測定した場合のみ）及び試料と溶離液の液性差に由来する負ピーク（ウォーターディップと呼ぶ）の妨害（サプレッサー型イオンクロマトグラフ装置で測定した場合）、並びに妨害として添加したギ酸イオンにより、かなりの測定誤差が生じることが予想された。特に、今年度はギ酸イオンが、ふっ化物イオンと同時に溶離される例やふっ化物イオンの直後に溶離するギ酸イオンが多大な妨害となる例が見られた。これらの妨害の度合いは、個別の分離条件に関わるが、まず、一般的な装置条件、データ処理などの分析条件と分析値との関係を表 - 1 - 3に概観した上で、具体的な例を取り上げる。

表 - 1 - 3 イオンクロマトグラフ法による分析条件と分析結果

報告書シートの項目		回答数	平均値 mg/l	室間精度 S.D. CV%	
G 試料のろ過	あり	92	0.115	0.0323	28.0
	なし	63	0.119	0.0219	18.4
H 試料の希釈	あり	14	0.121	0.0344	28.5
	なし	138	0.116	0.0273	23.6
K 装置の形式	サプレッサー型	124	0.115	0.0261	22.7
	ノンサプレッサー型	30	0.121	0.0367	30.2
L 検量線の点数	1点	16	0.114	0.0396	34.7
	2点	15	0.107	0.0256	23.9
	3～5点	110	0.118	0.0280	23.7
	6点以上	12	0.114	0.0188	16.5

昨年度と同様に、分析条件と分析結果との関連は低かった。最初の項目である「ろ過の有無」によって結果に差は生じなかった。また、測定濃度の設定に関わる「試料の希釈」も結果に差を与えなかった。ただし、試料希釈の有無の回答欄を、初めに 100 倍希釈して分析用試料を調製する操作と誤解している例が見られた。あるいは初めの希釈倍率を 100 倍とせずに、高濃度で測定した例が見うけられた。高濃度試料を測定したのでは、設定濃度の精確な測定ができるかを他機関と比較検討する意義を失う。3 番目の項目である装置の形式に関わる「サプレッサーの有無」に関しては、平均値に有意差はないものの、室間精度はサプレッサー型の方が有意に良かった。4 番目の項目である「検量線の作成点数」は、昨年度の調査で差がでた項目であった。ふっ化物イオンが全く妨害を受けない溶離条件では検量線の作成点数は少なくともよいが、妨害のある溶離条件では、検量線はゼロ点付近で直線性を持たないため、1 点検量法や検量線用ブランク液と高濃度の検量線用標準液との 2 点検量法は誤差を含む。検量線の点数が減るにつれ、室間精度が悪化するのには、検量線の点数が少ない機関の中に、異常値に近い分析値が含まれることを示す。

昨年度は、ふっ素濃度が高く、かつ、ギ酸イオンが含まれていなかったため、ウォーターディップとふっ化物イオンの分離とデータ処理に留意すればよかったが、今年度はギ酸イオンとの分離が課題となった。この試料を測定するために特殊な分離条件を設定してもかまわないが、有機酸が混在した場合、通常の測定条件でどの程度の妨害となり、その測定値は機関全体あるいは設定値とどれくらい異なってくるかを確認することも重要であろう。

個別の分離条件に関しては、カラム選択を取り上げて解析した。どの会社のカラムを用いても十分な分離が達成されれば正確な分析が可能であるが 統計的な解析に耐えるよう、

種々のイオン交換系分離カラムを供給する会社のカラムを利用した報告値を用いた。カラム種と測定値との関係を表 - 1 - 4 にあげ、典型的なクロマトグラム 4 例を図 - 1 - 3 に示した。

表 - 1 - 4 イオンクロマトグラフ法による分離カラムの分離能と分析結果

分離カラムの分離能		回答数	平均値 mg/l	室間精度 S.D. CV%	
カラム 1	「低い」	1	0.238	-	-
2	「中程度」	29	0.112	0.0178	15.9
3	「高い」	37	0.119	0.0170	14.3
4	「高い」	9	0.127	0.0349	27.5
	(うち1件除く	8	0.115	0.0054	4.7)

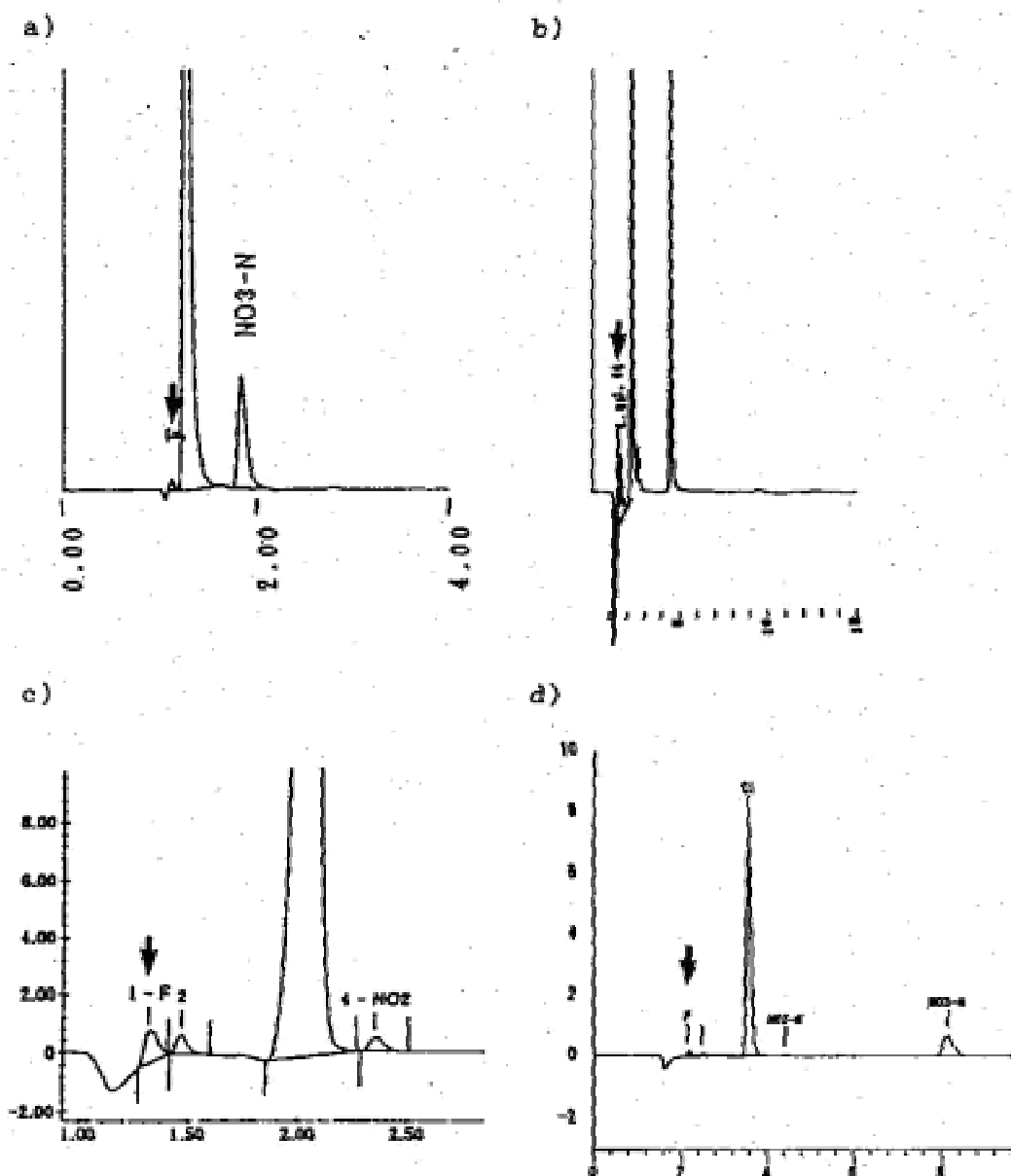


図 II-1-3 典型的なクロマトグラム (↓がふっ素のピーク)

- a) 「低い」分離能のカラムを利用した例
- b) 「中程度」の分離能のカラムを利用した例 (分離不十分)
- c) 「中程度」の分離能のカラムを利用した例 (分離良好)
- d) 「高い」分離能のカラムを利用した例

分離能が「低い」に相当するカラムを用いた例が1件あった。このカラムは、有機酸が含まれていない試料の迅速分析に適しているが、今回の試料に対しては不適當である。図

- 1 - 3 - a)のクロマトグラムからわかるように、ウォーターディップとふっ化物イ

オン及びギ酸イオンとの分離が不十分であった。ギ酸を含めてふっ素のピークとしているためか、測定値も高濃度となっている。ギ酸イオンとふっ化物イオンが分離できていない例は、この例以外にも相当数見られた。「中程度」の分離能に相当するカラムでは、ウォーターディップ、ふっ化物イオン、ギ酸イオンのピークが十分なケース（図 - 1 - 3 - c）や不十分なケース（図 - 1 - 3 - b）が混在している。平均値がやや設定値よりも低かったが、室間精度はイオンクロマトグラフ法全体（24.5%）よりも良好であった。設定値との差は、ベースラインが水平でない時間域にふっ化物イオンが溶離するため、ピーク判定あるいはピーク積分が不完全であることが主因であろう。「高い」分離能に相当する2種のカラムを用いた場合では、図 - 1 - 3 - d）のクロマトグラムに代表されるように、ウォーターディップ、ふっ化物イオン、ギ酸イオンは完全に分離されているケースが多かった。異常値に近いカラム4の1例を除くと、平均値はカラム3、4でそれぞれ0.119mg/l、0.115mg/lと設定値の0.12mg/lに近く、かつ、室間精度は14.3%、4.7%と良好であった。ふっ化物イオンと妨害成分であるギ酸イオンの分離に関しては、カラム3、4ともに同等であるが、ふっ化物イオンとギ酸イオンの間に溶出する酢酸イオンの分離に関しては、カラム3、4で異なる。したがって、妨害成分の種類によっては、今回の試料よりもさらに分離条件が厳しくなってくる。

今回のような妨害成分を含む試料を測定する上で、分離能の高いカラムを利用することは、簡便な解決法であるが、分離カラムの価格が高価であることから実施できないこともある。現状の分離系を利用、改善して分析した報告例には、溶離液の濃度を薄くして溶離時間を遅らせる、グラジエント分離を行う、分離カラムを2本直列に結合する、有機酸を除くサプレッサーの利用などがあった。の方法は特段の制約もなく、有効な方法であり、多数の機関が採用していた模様である。の場合、イオン交換型ではなく、イオン排除型の分離カラムとの組み合わせが望ましいため、比較的制約が大きい。ギ酸の妨害を除ける測定条件では、その他の共存物である塩化物イオンやホウ酸が妨害することはない。

ピークの処理に関しては、昨年と同様、ふっ化物イオン以降のベースラインを前方に水平に延長するなどベースラインに留意する、ピーク積分の誤差が大きいときはピーク高さを定量に用いる、試料を上下にさむような濃度の標準液を測定するなどのいずれかの方法により、ベースラインの検討を怠ったり、原点を通るといった仮定に基づいた検量線を作成する方法に比べ、精確な定量が可能であろう。

今回の試料では、昨年度に比べ、ふっ化物イオンの濃度が低い上、妨害成分が含まれているため、安定したベースラインが得られる測定条件や高いピーク分離能が要求された。そのため、室間精度は昨年の7.5%よりもはるかに劣る24.5%となった。また、ギ酸を含んだピーク全体をふっ化物イオンと判定した場合には、高めの定量値を与えることも考えられる。

1.4 棄却データのその原因

今年度の試料中のふっ素濃度は低いため、昨年度は1件もなかった感度不足のために棄却された例が、13件あった。特に吸光光度法では、通常の前濃縮倍率では感度が不足することが予想される。各機関内で設定した手法に基づいて処理した結果、基準濃度以下であることを理由に「検出下限以下」と報告した例もあった。一般環境中のふっ素濃度を測定する場合や指針値の1/10程度の濃度を精度よく測定することを目的とした場合、今年度の試料が測定できることが望ましいが、定められた精度管理にもとづいている限り、「検出下限以下」の報告は誤りではない。なお、イオンクロマトグラフ法では前濃縮なしでも定量可能な濃度であろう。

また、Grubbsの方法により棄却されたものは18件で、うち14件が吸光光度法、4件がイオンクロマトグラフ法であった。例えば、イオンクロマトグラフ法でピークの分離が十分にできていながら、設定値の倍以上の濃度を与えた例があり、このような問題に対して解析するには、検量線用標準液の調製法（購入会社名）や自己のものと異なるソースを持つ標準液の測定結果の表示など、標準液の管理に関する調査項目を追加する必要がある。

1.5 まとめ

今回配布した模擬水質試料1中のふっ素濃度設定値は0.12mg/lで、昨年度の設定値0.65mg/lや要監視項目の指針値である0.8mg/lより低く設定した。また、共存物質も塩化ナトリウムに加えて、ギ酸を添加し、イオンクロマトグラフ法での測定に対する妨害とした。また、吸光光度法では回収率試験を実施した場合、その記載を求めた。吸光光度法とイオンクロマトグラフ法での平均値はそれぞれ0.116mg/l、0.117mg/lと一致したが、室間精度は吸光光度法が有意に劣っていた。また全体のヒストグラムはほぼ正規分布にしたがったが、吸光光度法だけみると最大度数は設定値よりも低く、正に歪んでいた。回収率は、100%付近を最大度数とし、低回収率側に歪んでいた。吸光光度法では、感度の不足による精度の低下、低い回収率を与える操作、及び、分析操作中でのふっ素の汚染が組み合わさったものと考えられる。一方、イオンクロマトグラフ法では、吸光光度法ほど感度不足が深刻ではないが、室間精度は悪くなっている。分離の悪い条件では、ギ酸を含めてふっ素と認識されるため、高値を与える要因となるが、同時にウォーターディップにかかったピーク積分の問題も加わるため、必ずしも明確に高値を示したわけではなかった。

2. ほう素

2.1 分析方法の概要

ほう素測定用に作成された共通試料 1 の 100 倍希釈した液を試料液とする。試料液のほう素の設定値は 0.050mg/l で、マトリックスとして塩化ナトリウム 15mg/l とぎ酸 0.20mg/l が共存している。この試料を、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成 5 年環水規 121) に規定されている吸光光度法、ICP 発光分析法又は ICP 質量分析法により分析することとした。吸光光度法は JIS K 0102 の 47.1 に基づくメチレンブルー吸光光度法を推奨した。

ICP 発光分析法と ICP 質量分析法を用いる場合の共通留意点として、すべての試薬はポリエチレン瓶に保存すること、使用する水は石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製すること、ガラス器具を用いる際には、石英ガラス又は軟質ガラスを用いることとした。けん濁物質を含む場合には、ろ過又は遠心分離により除去することとした。ICP 発光分析法において、内標準法により測定する際の内標準元素としてイットリウムを、ICP 質量分析法ではイットリウム(89)、インジウム(115)又はベリリウム(9)を推奨した。なお、吸光光度法では、アゾメチン-H 法とクルクミン法を用いた回答例がそれぞれ 6 機関あった。

2.2 調査結果の概要

(1)分析機関区分に関する解析

分析機関を都道府県、市、民間の 3 つに区分して、それぞれについて異常値棄却前後の分散分析を行った結果を(資料編表 -4-2-a)に示す。

異常値棄却後の分析機関数は 197, その分析平均値は、公的機関 0.0493 mg/l、民間機関 0.0502mg/l であり、両者の差はほとんどない。室間精度(CV%)については、公的機関 10.2%、民間機関 10.7%でこれまた両者の差はなかった。

(2)分析機関の国際的な認証の取得に関する解析

分析機関の国際的な認証取得に関する指標として、ISO 9001 ~ 9003 もしくは ISO 14001 を取り上げて解析した。これらの国際的な認証を取得していた機関は 19 機関でいずれも民間機関であった。このうちメチレンブルー吸光光度法は 1 機関、アゾメチン - H 吸光光度法は 1 機関、クルクミン吸光光度法は 2 機関で、後の 2 つの吸光光度法で行ったデータ 3 件は棄却された。棄却された分析担当者はいずれも分析実績数 50 以下と少なかった。棄却後の分析方法別数は、メチレンブルー吸光光度法は 3 機関、ICP-発光分析法は 9 機関、ICP 質量分析法は 4 機関であった。この 3 分析法による分析結果を表 - 2 - 1 に示す。全体の平均値 0.0502 mg/l、S.D. 0.0027 mg/l、CV % 5.4 とそれぞれ良好であった。この 3 分析法のなかでは、メチレンブルー吸光光度法の精度が最もよかったが、これは 3 機関とデータ数が少ないため偶然良い結果となったのであろう。

表 - 2 - 1 国際的な認証を取得した機関における分析法別の精度比較

分析法	n	平均値	S.D.	CV %
メレンブル-吸光光度法	3	0.0499	0.0002	0.3
ICP 発光分析法	9	0.0509	0.0029	5.8
ICP 質量分析法	4	0.0488	0.0030	6.1
全体	16	0.0502	0.0027	5.4

(3)分析者の経験度に関する解析

分析者の経験度に関する指標として、昨年度（平成9年度）の同項目の分析を行った試料の検体数、及び分析業務経験年数を取り上げて解析を行い、その結果をそれぞれ（資料編表 -4-2-b 参照）及び（資料編表 -4-2-c 参照）に示す。

資料編表 -4-2-b の検体数 500 以上の回答数をみると公的機関では 0、民間機関でも 12 と非常に少ないことがわかる。公的機関の検体数 100 以上 500 未満の平均値は、検体数 50 未満、50 以上 100 未満に比べて平均値の偏りが小さかった。これは経験実績数が少ないと正確性においてやや劣る傾向がうかがえた。また、全体の室間精度において、検体数 500 以上は他の 500 未満に比べて精度が高い傾向が認められた。経験年数に関する解析の全体の室間精度（資料編表 -4-2-c 全体、参照）をみると、経験年数 2 年未満の精度が、2 年以上の経験者のいずれより若干高い傾向がうかがえた。これらのことから、検体数の経験が増すほど正確性が高まるが、繰り返し精度はむしろ経験年数の少ないほうが若干高くなった。この原因としては、全体の分析方法のなかで ICP 発光分析法の用いられた割合は 63 %であったが、ここでの当該経験者 26 名のうちの 8 割に当たる大多数が、分析精度の高い ICP 発光分析法で行ったためと考えられた（表 - 2 - 2 参照）。

総じてみれば、昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値および室間精度とも明確な傾向は認められなかった。

表 - 2 - 2 2年未満の経験者の分析法別の精度比較

分析法	n	平均値	S.D.	CV %
メレンブル-吸光光度法	3	0.0512	0.0099	19.4
ICP 発光分析法	21	0.0485	0.0038	7.9
ICP 質量分析法	2	0.0459	0.0469	0.0448

(4)室内測定精度に関する解析

室内測定精度に関する解析結果を（資料編表 4-2-d 参照）に示す。室内測定精度については、測定回数が3回以上の結果を対象とし、標準偏差（CV%）で示した。

解析対象となった回答の8割以上が室内測定精度5%未満であった。民間機関の室内精度がよくなかったCV%10以上(n=4)では、平均値が0.0541 mg/lと全体の平均値より偏りの大きい傾向がみとめられた。総じてみれば、室内測定精度と分析結果の関係については、平均値は一定の傾向がみられなかった。室間精度は、室内精度がよいと、よくなる傾向がうかがえた。

(5)分析方法に関する解析

(7)回答数

()機関別

ほう素の分析の回答数は、全体で218,うち公的機関29,民間機関189で,前年に比較すると公的機関は1機関減、民間機関は7機関増で全体として6機関増であった。共通試料1の分析方法別回答数で最も多かった鉛の414件に対してほう素分析の回答数は53%他の項目に比べて回答数は少なかった。

()分析方法別

棄却検定前と棄却検定後に用いられたそれぞれの分析法の件数は、推奨したメチレンブルー吸光度法(41件,37件),ICP発光分析法(137件,125件),ICP質量分析法(26件,25件)で、これらの3方法で棄却検定前の割合は94%となった。ほかに吸光度法のアゾメチン-H法(9件,7件4%)とクルクミン法(5件,1件)であった。棄却検定後の用いられた分析法について、前回と比較すると、メチレンブルー吸光度法8%減,ICP発光分析法増減なし,ICP質量分析法19%増で推奨する3方法では2%増,その他の分析法は、アゾメチン-H法2件増、そしてクルクミン法2件増であった。メチレンブルー吸光度法が微減となり、その他の吸光度法の件数が微増したのは、前回のメチレンブルー吸光度法がその他の吸光度法に比較して分析精度が劣った結果を反映したからであろう。また、分析精度の高いICP発光分析法で増減がなかったが、ICP質量分析法が増えた。このことは、後者における高感度および同時多元素分析による適応性の広さが反映されたようである。

(1)機関別の分析方法別

機関別の分析方法別回答数(資料編表 4-2-e 参照)を見ると[()内は前回との比較],公的機関全体のなかでICP発光分析法52%(1件増),ICP質量分析法33%(1件増),吸光度法16%(件数変わらず)に対して,民間機関全体の中ではICP発光分析法65%(1件増),ICP質量分析法9%(5件増),吸光度法25%(1件減)で,公的および民間ともICP発光分析法が多用されたが,ICP質量分析法と吸光度法の使用割合は前者は公的機関で、後者は民間機関で高い。

(ウ)ヒストグラム解析

ホウ素の分析結果に関するヒストグラムを(資料編図 -2-2)でみる。回答数は模擬水質試料1の項目中で最も少ない。分析結果に関するヒストグラムは平均値に対する相対値「0.95 ~ 1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は47%で、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素に次いで良好であった。

分析方法に関する解析結果について(資料編表 4-2-e)およびそれぞれの分析法ごとのヒストグラムを図 - 2 - 1 ~ 5に示す。

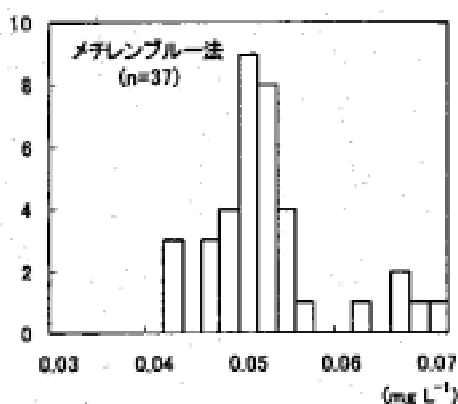


図 II - 2 - 1 メチレンブルー吸光光度法のヒストグラム

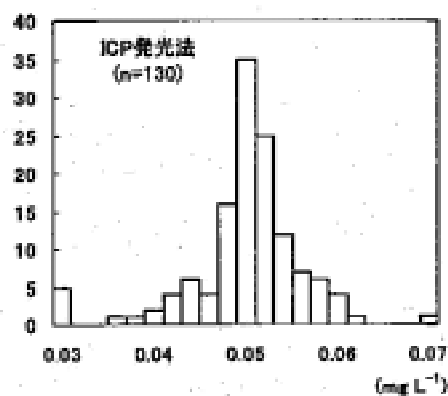


図 II - 2 - 2 ICP発光分析法のヒストグラム

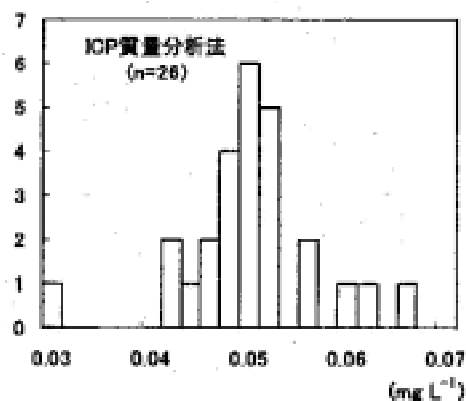


図 II - 2 - 3 ICP質量分析法のヒストグラム

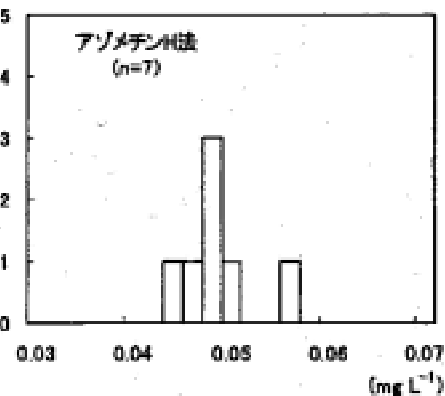
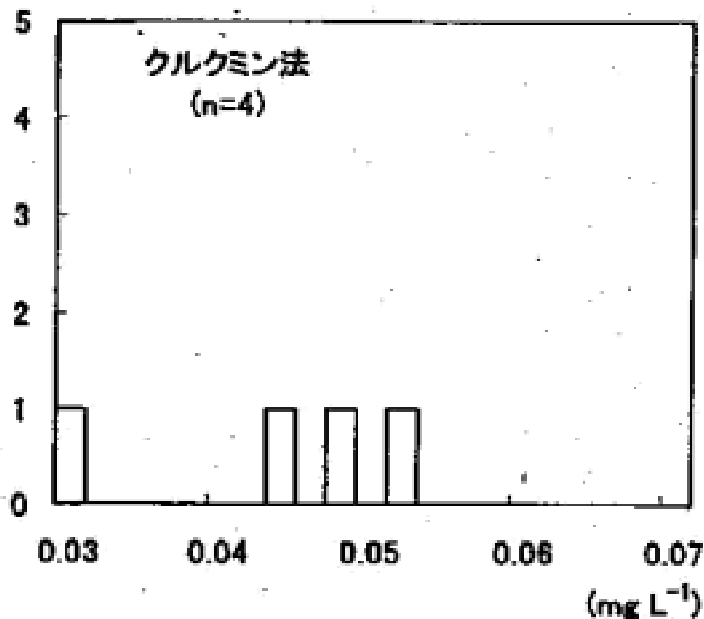


図 II - 2 - 4 アゾメチンH吸光光度法のヒストグラム



図Ⅱ-2-5 クルクミン吸光光度法のヒストグラム

メチレンブルー吸光光度法のヒストグラムをみると、平均値の階級(0.050 ± 0.001)で最大度数となったが、全体の分布は正規分布からやや高めにずれていた。ICP 発光分析法では平均値の階級で最大度数となり、かつ正規分布をしており良好な分布であった。ICP 質量分析法では、メチレンブルー吸光光度法に類似した結果が得られた。アゾメチンH吸光光度法は回答数が7と少なかったが、メチレンブルー吸光光度法のヒストグラムと比較すれば若干よいようである。クルクミン吸光光度法は、回答数4件と少なかったので優劣の比較は難しいが、アゾメチンH吸光光度法の結果よりは劣るようである。

(6) 分析方法別の定量法に関する解析

分析方法別の定量法に関する解析結果を(資料編表 -4-2-f)に示す。回答数としては、吸光光度法の場合すべてが検量線法であった。ICP 発光分析法の場合、検量線法が79%と大部分であり、内標準法は20%であった。ICP 質量分析法の場合、内標準法が52%、検量線法が40%、標準添加法が8%であった。

定量法と分析結果の関係については、ICP 発光分析法の場合、平均値及び室間精度とも一定の傾向はみられなかった。ICP 質量分析法の場合、検量線法は内標準法に比べて、平均値が大きく室間精度が劣る傾向にある。ICP 発光分析法の平均値は最も偏りがすくなかった。アゾメチン-H 吸光光度法は、感度が不足しているにもかかわらず比較的よい平均値(0.0486 mg/l) が得られている。

分析結果の平均値について、メチレンブルー吸光光度法と ICP 質量分析法の検量線法では他の方法に比べて大きくなる傾向がみられた。前回のメチレンブルー吸光光度法での

結果ではむしろ平均値が小さくなる傾向があったが、今回はその逆の傾向となったのは測定濃度が下げられたことと、容器等からの汚染が表れたためではないかと推測される。

室間精度については、メチレンブルー吸光光度法が、他の方法に比べてよくない(12.8 CV%)。他の吸光光度法のアゾメチン H 吸光光度法で行った結果は参加機関 6 機関と少ないが、室間精度でも 8.1 CV%とメチレンブルー吸光光度法よりよい結果が得られている。

(7)棄却された回答の分析方法別にみた解析

Grubbs の方法により棄却された回答について、分析方法別に件数の多い順にみると [()内はそれぞれの分析法ごとの棄却件数の割合%]、ICP 発光分光法 12(8.8)、メチレンブルー吸光光度法 4(9.8)、アゾメチン - H 吸光光度法 2(22.2)、クルクミン吸光光度法 2(40.0)、ICP 質量分析法 1(0.8)であった。最も棄却された割合の低かった方法は ICP 質量分析法であった。3つの吸光光度法のなかで棄却割合が最も低かったのは、測定感度の高いメチレンブルー吸光光度法であった。ICP 質量分析法の室間精度は ICP 発光分光法と比較すると劣るが、半定量的(近似)分析における精度(信頼性)では優った。

(8)分析方法における問題点とその対応

(ア)メチレンブルー吸光光度法

今回の模擬水質試料中のホウ素の手合わせ分析のなかで、第1の問題は、先の(5)(6)の解析結果で明らかになったように、メチレンブルー吸光光度法の分析精度が最も劣ったということである。設定濃度を4分の1に下げたので、メチレンブルー吸光光度法は測定感度の低いアゾメチンH吸光光度法より劣る結果となったのは、予想外であった。本法を推奨したのは JIS にあるためである。しかし、この操作は3回のジクロロエタン抽出を行い簡便な方法ではないうえに、さらに今回の試料はふっ化物イオンを含むため、炭酸ナトリウムによる融解操作とジクロロエタン抽出操作が加わり煩雑性が増すことになった。また、メチレンブルー吸光光度法では、有機溶媒とともに硫酸とふっ化水素酸の毒劇物を用いるので、実験者の安全性および実験排水処理の観点からも問題がある。

分析の実施にあたって留意した点及び問題と感じた点を調査解答用紙からまとめこれらを以下(・)に示す。

()抽出操作：

- ・分液ロートはガラス製は使わずに、ポリエチレン製を使用した。
- ・現行の JIS 法では 1,2-ジクロロメタン層と水層に分離するのに 1 時間 30 分かかる。時間短縮するためには、遠心分離法のほうが好ましい。
- ・ジクロロエタン層と水層に分離するのに最低 15 分放置した。
- ・陰イオン界面活性剤の除去時にジクロロメタン層を捨てる際に、上の水層が混入してしまうことがあり、このことにより検量線のバラツキが生ずることがある。

- ・陰イオン界面活性剤等の除去のための抽出操作において静置時間を 15 分とした。
- ・テトラフルオロホウ酸イオンのジクロロエタンへの抽出や、硫酸銀溶液による洗浄抽出の操作における静置時間を 30 分とした。

()測定時の調製

- ・硫酸銀溶液で洗浄後、ジクロロエタン層を共栓付試験管に分注。検液に濁りがあったので、1.5 g の硫酸ナトリウムで脱水後に吸光度測定をした。
- ・測定前に水溶液が入らないように 5A のろ紙を使用した。

()その他

- ・テトラフルオロホウ酸イオンを生成するのに約 2 時間かけて待ったためか、比較的良質な検出線を作成できた。
- ・ホウ素の測定下限値は、0.02 で少数点以下 3 位の信頼性は低い。

(4)ICP 発光分析法

本法は最も精度が高く問題が少ない。ICP 発光分析法は ICP 質量分析法と検出系は異なるが、サンプル導入部は共通しているので、以下の分析に実施にあたって留意した点及び問題と感じた点については、ICP 質量分析法についても参考にしていきたい。

()前処理

- ・検液のろ過には、フィルターとしてホウケイ酸ガラスを含まない物を使用した。
- ・使用器具は十分に硝酸で洗浄した軟質ガラスを、また、分取した際の容器はポリエチレン瓶を用いた。
- ・汚染を極力避けるため前処理(ろ過)は省略した。希釈にはテフロンフラスコを用いた。

()測定方法

- ・メモリー効果の対策として、測定後、次の試料を噴霧する前に、水 →1M-硝酸 → 水の順で洗浄し、バックグラウンドのピークでメモリーが落ちたことを確認した。
- ・メモリーを洗浄するのに 0.1M-カセイソーダ溶液を十分に使って洗浄した。
- ・オートサンプラーを用いて測定する際に、前試料の影響が残らないように、ソルベントリンス(~ 100sec)、サンプルリンス(~ 75sec)の時間を通常より長めに設定した。
- ・メモリー効果が認められたので、試料導入系を HCl で洗浄後に測定した。
- ・試料導入時、装置のチューブ類の洗浄をした。
- ・Pb と同様に、測定の前後にトーチとネブライザーを純水で十分に洗浄した。
 - ・回収率を求めるため標準溶液(1 mg B/L)を測定して値の保証を行った(回収率 97%)。
- ・ピークが安定かつ高感度になるように、トーチの高さ、およびキャリアガスの流量を調整した。
- ・実試料を対象に、分光干渉が低く、高感度の波長(249.773nm)を選択した。

()その他

- ・希釈水は超純水、硝酸は超高純度硝酸を用いた。
- ・試料の希釈から測定終了まで素早く（約 45 分）行った。

(ウ)ICP 質量分析法

() 定量値が低くなる :

本法において定量値の低い結果を与える場合がある。この原因については、QMS 検出器の感度は測定時間あるいは測定回数が増加するごとに低下して行く傾向にあり、特に試料マトリックスが濃厚な場合には極端に現われる。試料液中の全元素数をできるだけ規定の濃度以下に保つようにする。実試料によるマトリックス効果が分からないうちは、実試料の測定の間標準試料をこまめに測定しチェックするとよい。

() 内標準について : ICP 質量分析装置におけるマトリックス効果は、磁場型質量分析計で軽元素のホウ素測定の際に極端に表れる。これは空間電位効果 (Space charge effect) といわれ、プラズマおよびビーム内で、軽いホウ素が重い元素にはじかれる結果ホウ素の分布が外側に偏るためにサンプリングコーン内あるいは検出器スリット内に入る元素数の割合が低下する現象効果をさす。したがって、ホウ素を ICP 質量分析法により測定する際は、質量数がホウ素に近い Be を用いた内標準法で行うことが理にかなっている。

() ICP 質量分析法におけるメモリー効果 :

前回も指摘したことであるが、回答のなかに 2 , 3 ではあるが、明らかに標準試料濃度が高く、次に測る試料にメモリー効果が加味されると推定される例があった。これも繰り返しになるが、n ppb レベルのホウ素を ICP 質量分析するには、導入系の洗浄と測定時のメモリー/バックカウントの点検が不可欠である。バックカウントが下がりにくい時は、水 - 1M カセイソーダ/アンモニア水 - 水 - 1M 硝酸 - 水による繰り返しによる洗浄が効果的である。

(I)アゾメチンH吸光光度法

本法では測定感度が不足するので、50mm セルを用いて 0.0478 mg/l、また、10mm セル相当のサンプルオートシッパーを用いて 0.0469 mg/l と良い結果を出した回答があった。

(オ)その他 : 標準環境試料によるデータの信頼性の向上のために

(3)の分析者の経験度に関する解析で述べたように、経験者でも偏った分析値を出してくることである。この対策としては、前回も指摘したことであるが、常に分析する際には環境標準試料を同時に求めて、試料の結果をチェックすることである。幸いにして、海水という安価な標準試料 (4.4 B mg/l) があるので、きれいな海水を採取して利用することを勧めます。

2.3 まとめ

回答数は模擬水質試料1の項目中で最も少なかった。分析結果に関するヒストグラムは平均値に対する相対値「0.95 ~ 1.05」の階級に最大度数があり、この階級における回答数は47%で、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素に次いで良好であった。用いられた分析法では、ICP発光分析法が多く、メチレンブルー吸光光度法、ICP質量分析法がこれにすぎ、その他の方法としてアゾメチンH吸光光度法とクルクミン吸光光度法による回答があった。5種の分析法のうち平均値と室間精度において最も精度がよかったのは前回同様ICP発光分析法であった。メチレンブルー吸光光度法は操作が複雑なためか、平均値および室間精度で最も劣った。また、ICP質量分析法は室間精度はやや劣ったが、平均値ではICP発光分析法と同等の結果を示し、また、棄却除外された割合は最も低かった。半定量的（近似）分析におけるICP質量分析法の精度（正確性）は高かった。

3. 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素

硝酸性および亜硝酸性窒素は、水環境において要監視項目でありその指針値は 10mg/l である。河川水、地下水、雨水等、環境水中では、硝酸態で存在する割合が圧倒的に多い。環境水中の共存成分や微生物活動によって、アンモニア態、硝酸態、亜硝酸態間で容易にその化学形態が変化するので、無機態窒素については、常にこの3種類の成分を測定することが望ましい。この3成分の実測例を紹介すると、1997年3月に採取した雨水中の各濃度は、アンモニア態(1.6ppm)、亜硝酸態(0.05ppm)、硝酸態(2.8ppm)、また、霞ヶ浦流入河川水では、アンモニア態(0.59ppm)、亜硝酸態(0.04ppm)、硝酸態(1.43ppm)という報告がある。今後、このような形態別窒素の定量が要求されることが増えると考えられる。

3.1 分析方法の概要

硝酸カリウム(試薬特級)と亜硝酸ナトリウム(イオンクロマト分析用試薬)を 50 (mg/l-N):30(mg/l-N)の割合で混合した原液を、100倍希釈したものを分析対象液とした。硝酸態窒素量と亜硝酸態窒素量の合計量(目標:0.8mg/l-N、以下-Nは省略する)を求めた。混合原液の段階で亜硝酸の酸化現象が見られたが、後述するように、合計窒素量は3ヶ月間(8-10月)有意な変動は認められなかったため、本精度管理調査結果は有効と判断された。分析方法は、「水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」の中で規定されている滴定法、吸光光度法、イオンクロマトグラフ法が推奨された(資料編表 - 4 - 1 参照)。実際に各機関から報告された分析方法は、還元蒸留-インドフェノール法、還元蒸留-滴定法、Cu·Cd カラム還元-NEDA 吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、NEDA 吸光光度法+ブルシン吸光光度法、イオンクロマトグラフ法+NEDA 法、自動分析法、亜鉛還元-NEDA 吸光光度法の8種類であった。

3.2 調査結果の概要

(1) 分析方法別棄却率

窒素態(硝酸性および亜硝酸性)の分析に参加機関数は、資料編表 - 4 - 3 - a に示すとおり、公的機関63、民間機関327、合計390機関であった。うち、統計的に異常値として棄却された機関数は、公的機関3機関(棄却率4.8%)、民間機関39機関(棄却率12%)、計42機関(棄却率11%)であった。この時の Grubbs 検定による片側検定の結果では、検定下限値は 0.622(mg/l)、検定上限値は 0.962(mg/l)であった。ヒストグラムは非常にシャープな形となり、平均値 0.7918 ± 0.0396 (mg/l) (0.95 ~ 1.05 範囲)に入る機関数が全体の60%強もあった。適用された分析方法は、還元蒸留-インドフェノール法(26機関)、還元蒸留-滴定法(2機関)、Cu·Cd カラム還元-NEDA 吸光光度法(111機関)、イオンクロマトグラフ法(199機関)、NEDA 吸光光度法+ブルシン

ン吸光光度法(23 機関)、 イオンクロマトグラフ法 + NEDA 法(22 機関)、 自動分析法(6 機関)、 亜鉛還元 - NEDA 吸光光度法(1 機関)である。表 - 3 - 1 に分析方法別棄却率を示したが、二桁以上の回答があった方法の中で、最も棄却率の高かったのは、

NEDA 吸光光度法 + プルシン吸光光度法(23 機関)であった(棄却率 26%)。 NEDA 吸光光度法 + プルシン吸光光度法と イオンクロマトグラフ法 + NEDA 法の違いは、亜硝酸を NEDA 吸光光度法で測定することが共通で、共存する硝酸をイオンクロマトグラフ法で測定するかプルシン吸光光度法で測定するかの違いである。つまり、法に比べて法の棄却率が高いということは、硝酸イオンの分析において、イオンクロマトグラフ法がプルシン吸光光度法よりも信頼性が高いことを示していると思われる。

表 II - 3 - 1 分析方法別棄却率の違い

分析方法	回答数	棄却数	棄却率
還元蒸留 - インドフェノール吸光光度法	26	4	15%
還元蒸留 - 滴定法	2	1	
Cu-Cd カラム還元 - NEDA 吸光光度法	111	9	8.1%
イオンクロマトグラフ法	199	21	11%
NEDA 吸光光度法 + プルシン吸光光度法	23	6	26%
(その他)			
イオンクロマトグラフ + NEDA 吸光光度法	22	1	4.8%
自動分析法 (オートアナライザー)	6	0	
亜鉛還元 - NEDA 吸光光度法	1	0	

(2) 形態別ヒストグラム

ヒストグラムについて、硝酸イオンと亜硝酸イオンの両方に分離して検討したのが追加資料編図 - 4-1,2 である。硝酸の最頻値が平均値よりも高いのは、硝酸と亜硝酸の回答を間違えた機関が 10 機関ほどあり、そのために平均値が真値よりも小さい方にシフトしたためである。硝酸のヒストグラフについて、両端の棒グラフを無視すると、やや低濃度側に裾を引いた形になっている。逆に、亜硝酸のグラフも同じことがいえ、かけ離れて大きい区分に存在するバーは、回答間違いである。この部分を無視すると、最頻値を中心に高濃度側に裾を引いた非対称形になっている。硝酸と亜硝酸のヒストグラフの両方から検討すると、亜硝酸の硝酸への酸化が実際に生じたためである。資料編表 - 3 - 1 に報告したとおり、目標値 0.8(mg/l)の内訳は、硝酸性窒素 0.5(mg/l)、亜硝酸性窒素(0.3mg/l)であったが、原液調整時に瞬時に亜硝酸の硝酸への酸化が認められていた。3ヶ月(8 ~ 10月)の分析期間中もその現象が進行していたため、ヒストグラム形が非対称になったものと理解できる。なお、亜硝酸の濃度が 40(μ g/l)前後の低濃度であったが、ヒストグラム

の低濃度側の傾斜から判断すると、この濃度レベルでも精度の高い分析が出来ていることを示している。

(3) 形態別窒素の安定性

亜硝酸から硝酸への酸化現象について詳細に調査した結果が、図 - 3 - 1、 - 3 - 2 である。前処理操作による誤差要因を排除するため、試料を希釈後前処理なしに両成分を直接分析できるイオンクロマト法とそれ以外の吸光光度法等に分けて表した。採用した報告値は、硝酸で Grubbs 数の両端値以内を、亜硝酸については初期設定値の 0.3(mg/l)以下の値のみに限定した。

図 - 3 - 1 は分析開始日に対する亜硝酸の濃度を表したものであるが、方法によらず、1日当たり 0.7(μ g/l)ずつ亜硝酸の測定値が低下していくことを示している。一方、図 - 3 - 2 から、硝酸の分析開始日に対する濃度変化は、1日当たり、イオンクロマト法で 1.4(μ g/l)、他法で 0.6(μ g/l)の増加を示した。両方の結果から、亜硝酸態窒素はほとんど 100%硝酸態窒素に変化していることが判った。この現象が進行中であることを理解した上で、若干の解析を行った。表 - 3 - 2 は、月別の分析方法間の比較を行ったものである。機関数の少なかった方法は、削除した。Cu・Cd カム還元-NEDA 吸光光度法以外、分析開始が遅くなるにつれて、総窒素量が増えていくように見られるが、いずれも標準偏差の変動内のことであり明確に言えない。また、方法間についても明確な差は認められない。表 - 3 - 3 は、イオンクロマト法のサプレッサーの有無について調べた結果である。この表から、0.8(mg/l)程度の硝酸イオンや 0.05(mg/l)程度の亜硝酸イオンの分析において、両イオンクロマト装置間に有意な差は認められなかった。

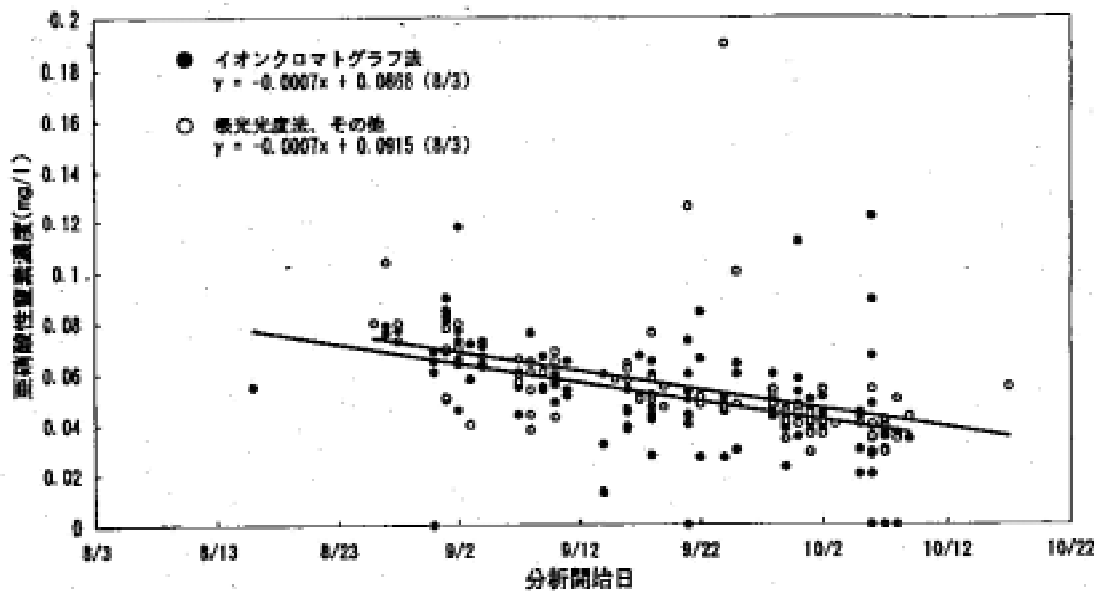


図 II-3-1 分析開始日に対する亜硝酸イオンの報告値の変化

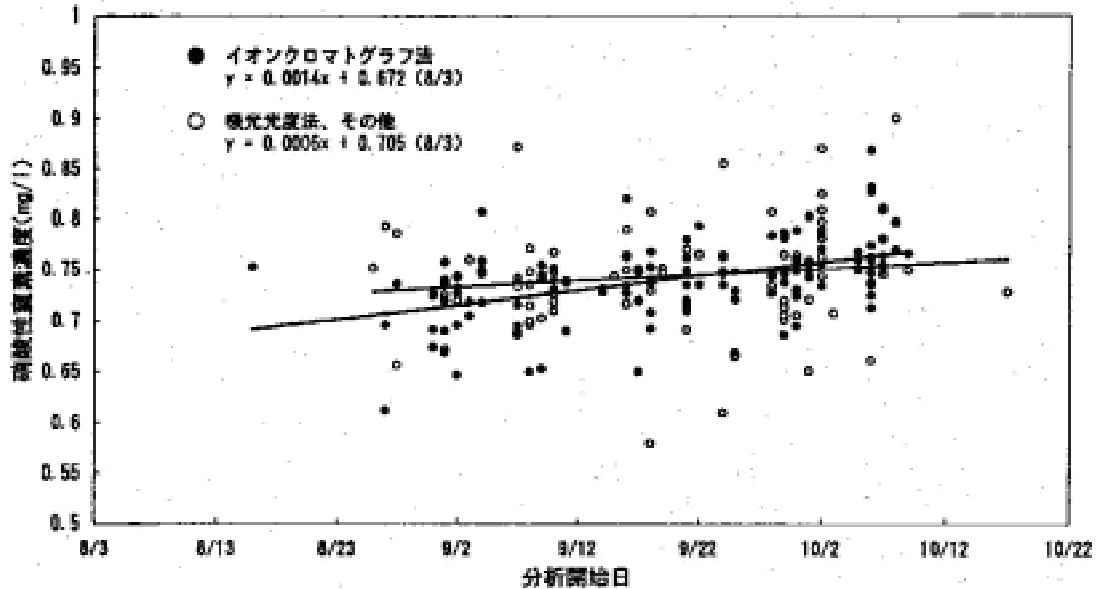


図 II-3-2 分析開始日に対する硝酸イオンの報告値の変化

表Ⅱ-3-2 月別の分析方法間の比較

		分 析 法			
		1	3	4	5
8 月	平均	—	0.808	0.776	—
	標準偏差	—	0.0633	0.0473	—
	個 数	0	7	10	1
9 月	平均	0.786	0.804	0.787	0.759
	標準偏差	0.0780	0.0391	0.0362	0.0607
	個 数	16	77	117	10
10 月	平均	0.812	0.801	0.795	0.819
	標準偏差	0.108	0.0473	0.0368	0.0696
	個 数	6	17	48	5

- 1) 還元蒸留-インドフェノール吸光光度法
- 3) Cu-Cd カラム還元-NEDA 吸光光度法
- 4) イオンクロマトグラフ法
- 5) NEDA 吸光光度法+プルシン吸光光度法

表Ⅱ-3-3 イオンクロマトグラフ法のサブレッサーの有無による月別測定値の比較

		サブレッサータイプ		ノンサブレッサータイプ	
		硝酸性窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素	亜硝酸性窒素
8 月	平均	0.715	0.05	0.582	0.0773
	標準偏差	0.0312	0.0284	0.0627	0.00153
	個 数	5	5	3	3
9 月	平均	0.727	0.0532	0.750	0.060
	標準偏差	0.0320	0.0190	0.033	0.0145
	個 数	66	66	25	25
10 月	平均	0.759	0.0462	0.774	0.0305
	標準偏差	0.0239	0.0241	0.0331	0.0165
	個 数	19	19	11	11

3.3 まとめ

硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の総和で 0.8(mg/l)の目標値を持つ今回試料の分析方法で多かったのは、イオンクロマトグラフ法と Cu・Cd 還元-NEDA 吸光光度法であった。両方法とも精度の高い方法であった。ゆえに、両方法の長所を利用し、硝酸をイオンクロマトグラフ法で亜硝酸を NEDA 吸光光度法で測定した報告値が最もばらつきが少なかった。イオンクロマトグラフ法では、サプレッサーの有無による有意差は認められず、いずれの方法とも、0.05(mg/l)前後の亜硝酸イオンを精度よく分析できていた。ところで、共通試料原液調整時および試料配布後も、亜硝酸の硝酸への酸化現象が認められたが、窒素総和量は全く変化が認められなかった。したがって、総和窒素を求める今回の精度管理調査は、有効であることが確かめられている。

4 . 鉛

4 . 1 分析方法の概要

鉛測定用に作成された共通試料 I を 100 倍に希釈した液を試料溶液とする。試料溶液は塩化鉛 (II) を 0.80mg/l になるように溶解し、マトリックスとして塩化ナトリウム 1500mg/l、ぎ酸 20mg/l、鉛と同モルの EDTA が共存している。この溶液を「水質汚濁に係わる環境基準について」(昭和 46 年環境庁告示 59 号)に定める方法により分析を行う。すなわちフレイム原子吸光法では、酢酸ブチル溶液で抽出し、溶媒を揮散させた後酸に溶解して測定する。電気加熱原子吸光法、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法では試料溶液を直接、または必要に応じて溶媒抽出・濃縮を行って測定する。

4 . 2 調査結果の概要

(1)分析機関区分及び結果の概要

回答数は全体で 414 で、公的機関 62、民間機関 352 であり、回答数の多さは今回対象とした分析項目の中で最大であり、全参加機関 488 中の 85%が鉛の分析を選択している。分析結果について検出限界以下または統計的に異常値として棄却されたのは公的機関 3、民間機関 10、全体で 13 である。棄却率は 3.1%で試料 I の分析項目の中ではもっとも低かった。棄却後の平均値は公的機関 0.00798mg/l、民間機関 0.00810 mg/l、全体で 0.00809 mg/l である。室間精度は公的機関 21.4%、民間機関 24.1%、全体で 23.7%である。ヒストグラム (資料編図 III-2-4(1)) は両側に裾を引いておりやや分散している分布を示している。

(2)各種要因の解析

今回統計的に異常値として棄却された 10 機関はすべて平均値よりも大きい方に大幅にはずれているのが特徴である。すなわち、鉛は汚染が起きやすい元素で分析に当たっては十分な注意が必要であるが、異常値になった多くの機関は鉛の汚染により分析値が高くなってしまったと考えられる。棄却された分析方法としてはフレイム原子吸光法が 5、電気加熱原子吸光法が 1、ICP 発光分析法が 3、ICP 質量分析法が 1 であった。すなわち今回の模擬水質試料は設定濃度が 0.0080mg/l であり、フレイム原子吸光法及び ICP 発光分析法では感度が不足していたため、この二つの方法ではより大きな濃縮か何らかの溶媒抽出が必要であったと考えられるが、その過程で汚染が起きやすかったことを示している。

1)分析者の経験度

昨年度の検体数及び経験年数とも、平均値、室間精度において、一部の水準間で差がみられたが一定の傾向は認められなかった。

2)分析方法別の傾向

分析方法別にはフレイム原子吸光法 91、電気加熱原子吸光法 185、ICP 発光分析法 94、ICP 質量分析法 30、固体電極ストリッピング法 1 であった。電気加熱原子吸光法が 46.1%

で最も多く、ついで ICP 発光分析法が 23.4%、フレイム原子吸光法が 22.7%、ICP 質量分析法が 7.5%であった。表 II - 4 - 1 に平成 5 年からの過去の試料についての分析方法別の回答数を示した。特に類似試料である平成 5 年の模擬環境水、平成 6 年の模擬排水の分析方法別の回答数と比べると、前回はフレイム原子吸光法が大半であったが今回はフレイム原子吸光法は相対的に少なく電気加熱原子吸光法、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法が多いことがわかる。これは今回の試料の設定濃度が 0.0080mg/l と低く、フレイム原子吸光法では感度が不足してそのままでは測定できず濃縮及び抽出操作等が必要であったからであると考えられる。また、ICP 発光分析法が 94、ICP 質量分析法が 30 とかなり多かったのも特徴であり、特に ICP 質量分析法については高感度であることと最近になって多くの機関で導入が進んだことを示している。

表II - 4 - 1 過去の試料の分析方法別の回答

	5年	6年	7年	8年	10年
	模擬環境水	模擬排水	工場土壌	煤塵	模擬水質
フレイム原子吸光法	243	236	328	322	91
電気加熱原子吸光法	70	141	23	52	185
ICP 発光分析法	27	45	38	59	94
ICP 質量分析法	4	6	1	8	30
設定濃度	0.018mg/l	0.032mg/l	68.3mg/kg	7.78mg/l	0.0080mg/l

平成 7 年、8 年は溶出試験。

表 II - 4 - 2 に分析方法別の分析結果を示す。平均値は ICP 発光分析法がやや低い値が得られているが全体的には分析方法による差はみられなかった。室間精度については電気加熱原子吸光法が 26.8 % でやや悪く、ICP 質量分析法が 11.6% と良かった。図 II-4 - 1 に分析方法別にみたヒストグラムを示した。フレイム原子吸光法はやや低値側に裾を引いているが良好な正規分布を示しており、大半の値が中央の値に集中している。電気加熱原子吸光法では分布がやや両側に広がっており、分析値が分散していることがわかる。また、ICP 発光分析法は良好な正規分布を示しており、ICP 質量分析法ほとんどが中央値に集中し、やや高値側に裾を引いている。

表 II-4-2 分析方法別の結果

分析法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S. D.	CV%
フレイム原子吸光法	91	0.00821	0.00165	20.0
電気加熱原子吸光法	185	0.00819	0.00219	26.8
ICP発光分析法	94	0.00774	0.00169	21.9
ICP質量分析法	30	0.00798	0.000928	11.6

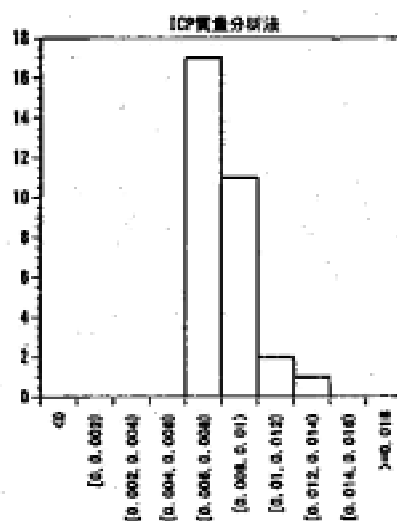
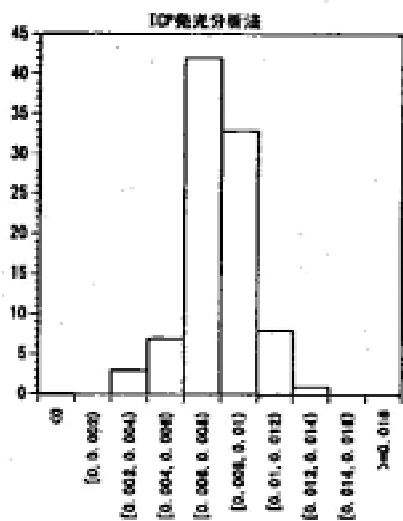
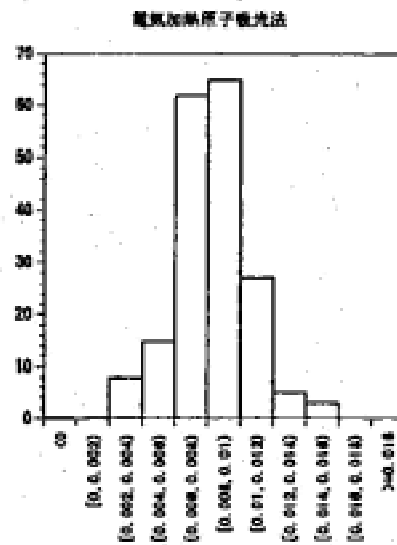
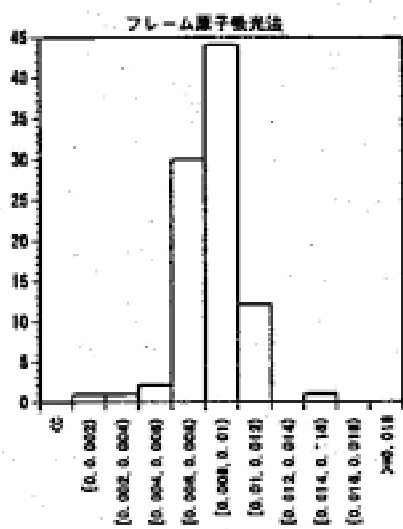


図 II-4-1 分析方法別のヒストグラム

各方法別に考察すると、フレイム原子吸光法については測定波長は 217.0nm と 283.3nm の二つあり 283nm のほうが 63% と多い。指定方法では 283nm が指定されているが、表 II - 4 - 3 に示したように感度の高い 217.0nm を用いている機関も 24 機関あり、分析結果は両者で大きな差はなかった（217.0nm の方が平均値はやや高く室間精度はやや良い）。

表II-4-3 測定波長の違いによる分析結果

測定波長 nm	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
217.0	24	0.00825	0.00151	18.3
283.3	63	0.00818	0.00172	21.0

設定濃度が低い場合フレイム原子吸光法としては感度が不足しているため、そのままでは測定できず濃縮か溶媒抽出が必要となる。表 II - 4 - 4 に分離・濃縮操作の違いによる分析結果を示す。溶媒抽出を行わず濃縮のみを行ったのが 12 機関あるが、残りのほとんどの機関は溶媒抽出を行っている。抽出溶媒としては酢酸ブチルが最も多く（70 %）、MIBK（9 %）、クロロホルム（3 %）の順である。平均値としては酢酸ブチルでは 0.00807mg/l と設定濃度に近いが、MIBK では 0.00917mg/l と高値側にずれ、クロロホルムでは大幅に低値側にずれている。室間精度は酢酸ブチルが 16.8% で最もよく、MIBK が 24.7% であり、クロロホルムは 3 機関のみであるが 42.1% と大きくばらついた。また、表 II - 4 - 5 にバックグラウンド補正について示したが、補正しなかった場合と重水素ランプによる補正およびゼーマン補正による結果を示したがいずれの場合も大きな差はみられなかった。

表II-4-4 溶媒抽出における溶媒の種類の違いによる分析結果

分析法	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
酢酸ブチル	64	0.00807	0.00136	16.8
MIBK	9	0.00917	0.00226	24.7
クロロホルム	3	0.00573	0.00241	42.1
なし	12	0.00854	0.00188	22.1

平成 7 年，8 年は溶出試験。

表II-4-5 バックグラウンド補正の違いによる分析結果

Bk 補正 nm	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
Bk 補正なし	23	0.00767	0.00234	30.5
重水素ランプ	9	0.00917	0.00226	24.7
偏向ゼーマン	12	0.00854	0.00188	22.1

電気加熱原子吸光法においては測定波長はほとんどが 283nm であった (94%)。電気加熱原子吸光法は高感度であるため通常は抽出等を行わず加熱濃縮した後そのまま測定するが、溶媒抽出を行った機関が 4 機関あった。溶媒は MIBK 2 機関、クロロホルム 2 機関である。

ICP 発光分析法ではフレイム原子吸光法と同様にそのままでは測定感度が不足しているため何らかの濃縮操作が必要となる。多くはそのまま濃縮を行ったが溶媒抽出を行った機関が 17 機関 (18%) あり、抽出溶媒は酢酸ブチルが 11 機関、キシレン、MIBK、クロロホルムが各 2 機関であった。しかしながら、いずれの場合も分析結果における平均値と室間精度に大きな差はなかった。また、感度不足を補うため超音波ネブライザーを使用した機関が 37 機関 (39%) あった。これは溶媒抽出を行わなかった機関の約半数が超音波ネブライザーを使用したことになり、多くの機関に超音波ネブライザーが普及していることがわかる。表 II - 4 - 6 に超音波ネブライザーの有無による分析結果を示したが、これによるとどちらかという超音波ネブライザーを使用しない方が平均値、室間精度ともやや良好であるという結果になった。超音波ネブライザーの利点は過度の濃縮操作を省略できることであるが、注意深く濃縮した方がむしろ結果がよい場合もあることを示している。

表II-4-6 超音波ネブライザーの使用による分析結果

超音波ネブライザー nm	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
あり	37	0.00747	0.00201	26.9
なし	55	0.00793	0.00147	18.5

ICP 質量分析法については測定質量数は 208 を用いた機関が大半であったが、207 を用いたのが 1 機関、204, 206, 207, 208 の合計を用いたのが 1 機関あった。通常は存在比の多い 208 を用いるのでそれ以外を特に使用する積極的な理由はないと思われる。定量法に関しては内標準を用いて測定した機関が多かった (75.9%)。表 II - 4 - 7 に内標準元素として Y, In, Bi, Tl を用いたときの分析結果を示した。内標準を用いた方が全般的に精度がよくなっているが、顕著なことは測定元素の質量数に近い Bi と Tl の結果が非常に

よいことである。内標準元素は測定対象元素に質量数が近い元素を選ぶのが原則であるが、質量数の離れた Y や In を用いている機関がかなりあった。Bi や Tl を意識して選んだ機関は Y や In を用いた機関よりも鉛の測定に関してより注意を払っているとも考えられる。

表II-4-7 内標準元素として Y, In, Bi, Tl を用いたときの分析結果

超音波ネブライザー	回答数	平均値 (mg/l)	室間 精度	
			S.D.	CV%
Y	3	0.00780	0.000624	8.0
In	7	0.00768	0.000950	12.4
Bi	5	0.00790	0.000100	1.3
Tl	7	0.00808	0.000136	1.7
なし	7	0.00839	0.000152	18.1

3) 前処理方法

前処理方法については試料に有機物が含まれていないこともあり大きな差がでるとは考えにくい。実際、分析結果の平均値については前処理法による差はみられなかった。室間精度については、一部の水準間で差がみられたが全体としては一定の傾向は認められなかった。

4) 電気加熱原子吸光法における注入方法

試験溶液の注入方法には、マイクロシリンジを使用した手打ちによる方法と、オートサンプラーによる自動注入装置を使用する場合がある。自動注入の方が精度がよいことが予想されるが、分析結果については平均値、室間精度とも差がみられなかった。

5) 電気加熱原子吸光法におけるモディファイアーの種類

鉛の電気加熱原子吸光法による分析では高温による揮散を防ぐためモディファイアーの使用が推奨されているが、モディファイアーに関しては、89.1%がモディファイアーを使用しており、使用している回答数のうち 80.3%はパラジウムであった。モディファイアーの使用の有無または使用するモディファイアーの種類と分析結果の関係については平均値、室間精度とも差がみられなかった。

6) 分析方法別の定量法

検量線法、標準添加法、内標準法を比較するとフレーム原子吸光法は全て検量線法であった。電気加熱原子吸光法は検量線法 55.2%、標準添加法 44.2%であり、平均値については標準添加法の方が大きな値が得られたが室間精度については差がなかった。一方、ICP 発光分析法は検量線法 75.6%、内標準法 24.4%であり、ICP 質量分析法は検量線法 24.1%、内標準法 75.9%であり、平均値については差がなかったが、いずれも内標準法の方が室間

精度がややよかった。

5.3 まとめ

今回の模擬水質試料は設定濃度が 0.0080mg/l であり、フレイム原子吸光法及び ICP 発光分析法では感度が不足していたため、何らかの濃縮か溶媒抽出が必要であった。濃縮倍率による分析結果の違いはあまり顕著ではなかったが、溶媒抽出では酢酸ブチルが最も良い結果が得られた。ICP 発光分析法では感度不足を補うため超音波ネブライザーを使用している機関がかなりあったが、分析結果自体は使用しない方がやや良かった。また、ICP 質量分析法では Bi や Tl を用いた内標準法が非常によい結果を与えることがわかった。

また、多くのコメントにあるように分析上最も注意すべきことは、鉛は汚染が起きやすい元素で、分析に当たっては鉛の汚染を避けることが重要であった。異常値になったほとんどの機関は鉛の汚染があったためと考えられる。従って、実験上の注意点としては、器具を酸につけ置きし使用直前によく水で洗ってから使用すること、汚染のない環境で濃縮等の前処理を行い、準備後は速やかに測定することが重要である。また、一部に感度が不足したため最初の希釈倍率を変えて（10 倍希釈など）測っている例もみられた。

5 . セレン

5 . 1 分析方法の概要

セレン測定用に作成された共通試料 1 を 100 倍に希釈した液を試料液とする。試料液の原液は、二酸化セレンを 0.70mg/l になるように溶解し、マトリックスとして塩化ナトリウム 1.5g/l、ぎ酸 20mg/l、鉛と同モルの EDTA が共存している。この試料を、「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)に規定されている水素化合物発生原子吸光法、水素化合物発生 ICP 発光分析法により分析することとした。

5 . 2 調査結果の概要

回答数は、全体で 321 機関で、平成 5 年度の模擬環境水(回答数 101 機関)、平成 6 年度の模擬排水(回答数 232 機関)に比べると大幅に増加している。分析結果について不検出又は 0 として棄却されたものは、民間で 3 機関のみである。これらは標準液の感度も非常に低いことから、酸分解及び水素化合物発生の操作が適切でなかったことによると推測される。また、Grubbs の方法による上限及び下限値により棄却された機関は、全体で 10 機関、公的機関 1 機関(下限値で棄却)、民間機関 9 機関(上限値棄却 5 機関、下限値棄却 4 機関)である。棄却率は、4.0%である。棄却後の平均値は、公的機関 0.00682mg/l、民間機関 0.00656mg/l、全体で 0.00661mg/l である。室間精度は公的機関 19.6%、民間機関 20.4%、全体で 20.3%である(資料編表 - 4 - 5 - a 参照)。ヒストグラム(資料編図 - 2 - 5 (1)参照)は、比較的良好な正規分布を示し、特に公的機関で良好である。最大度数階級は、1.05 以上 1.15 未満の 79 機関、24.4%であり、次いで 0.95 以上 1.05 未満の 75 機関、23.1%である。平均値より高濃度に最大度数階級がある。

5 . 3 各種要因の解析

(1) 分析者の経験度

検体数及び経験年数とも、平均値については一定の傾向は認められなかった。室間精度については、民間機関で経験年数が高くなると室間精度が良くなる傾向がある。室内測定精度と分析値の関係については、平均値では差が認められない。しかし、室間精度については室内精度が悪くなると室間精度も悪くなる傾向が認められた(資料編表 - 4 - 5 - d 参照)。今回規定された分析方法は、いずれも分析に先立って試料液を酸分解後、4 価のセレンへの予備還元が要求されている。これらの操作に対する熟練の差によると思われる。平成 5 年、6 年の調査結果では、差は認められていないので、熟練者が増えたと考えられる。

(2) 分析方法別の解析

分析方法に関する回答は、水素化合物発生原子吸光法が 80.7%、水素化合物発生 ICP

発光分析法が 15.8%であり、この 2 方法で 96.5%となっている。その他の方法として電気加熱原子吸光法、ICP 質量分析法、固体電極ストリッピング法である。水素化合物発生原子吸光法と水素化合物発生 ICP 発光分析法を比較すると、平均値及び室間精度に統計的有意さは認められないが、水素化合物発生 ICP 発光分析法で平均値が低くなる傾向が認められる。後述するように予備還元法の違いによる影響は認められないことから、水素化合物発生 ICP 発光分析法の習熟度の差によると思われる。この傾向は、過去の調査でも認められ、特に、連続フロー式水素化合物発生 ICP 発光分析法でその傾向が指摘されている。今回 ICP 発光分析法を採用した参加機関は、全て連続フロー式である。この原因ははっきりしないが、発生する水素ガスとアルゴンガスの混合比が、標準液と試料液とで異なることにより、ICP の発光強度に影響するものと考えられている。このような場合、標準添加法で分析することが望ましいが、今回の参加機関は、全て検量線法である。その他の分析法では、酸分解或いは予備還元を行う必要がないため二酸化セレンを溶解した試料液を直接分析したと同じと考えられ、ICP 質量分析法、固体電極ストリッピング法で平均値が高くなっている。電気加熱原子吸光法では、統計的に明確な差とはなっていないが、平均値、室間精度ともに悪くなる傾向が認められる。

(3) 予備還元方法別の解析

水素化合物発生原子吸光法或いは水素化合物発生 ICP 発光分析法においては、水素化セレン発生の前にセレンを 4 価に予備還元する必要がある。この予備還元の方法として、原子吸光法では「6mol/l 塩酸で加熱する方法」、ICP 発光分析法では「臭化カリウムを加え、4 mol/l 塩酸で加熱する方法」が用いられている。分析結果を比較すると、平均値については差は認められないが、室間精度については、原子吸光法、ICP 発光分析法とも「臭化カリウムを加え、4 mol/l 塩酸で加熱する方法」が劣り、統計的にも有意さが認められる(資料編表 - 4 - 5 - f 参照)。この室間精度を悪くした要因は、公的機関の数機関による非常に低い分析値のによるものであり、これらを除くとほとんど差はない。予備還元法の熟練度の差を反映したのと考えられる。予備還元法のその他については、10 機関が独自の方法で行っているが、1 機関は過塩素酸で加熱、1 機関は酸分解及び予備還元なしである。他の 8 機関は、異なる塩酸濃度で予備還元を行っているが、分析値は規定された分析法と差はない。

(4) 水素化合物発生原子吸光法における水素化合物の導入方法別の解析

回答の大部分が連続式であり、貯圧式を採用している機関は少ない。平均値については差は認められないが、室間精度は連続式の方が良くなる傾向がある(資料編表 - 4 - 5 - g 参照)。水素化合物発生原子吸光法では、水素化セレンの原子化方法として、水素炎フレームと加熱石英管方式があるが、水素炎フレームを採用した機関は、民間の 5 機関のみである。加熱石英管方式と比較して、平均値及び室間精度ともに差はない(表 - 5 -

1)

表 - 5 - 1 水素化合物原子吸光法における原子化の方法に関する解析
民間機関

原子化の方法	回答数	平均値	室間精度	
			S.D	CV%
水素炎フレーム	5	0.00663	0.00147	22.1
加熱石英管	193	0.00662	0.00135	20.3

注：公的機関では、水素炎フレーム使用の報告はない。

5.4 まとめ

セレンは、排水或いは環境水中では、4価と6価の無機態セレンや有機体セレンが混在していると考えられ、水素化合物発生原子吸光法或いは水素化合物発生 ICP 発光分析法によって分析する場合には、酸分解処理は省略できない。硫酸及び硝酸による分解では、硫酸白煙の発生を確認して、水素化セレンの発生を妨害する硝酸を十分に追い出しておく必要がある。特に低濃度レベルのセレンを対象にする場合には、標準液の分析感度を適正に調整し、硝酸の追い出しを十分にしておかないと、棄却された分析結果に見られるように、不検出や非常に低い分析結果が得られやすい。分析法別の解析に見られるように、その他の分析法では酸分解なしに分析したと思われるものがあるが、その平均値はいずれも高くなる傾向を示している。試料液中の4価のセレンを直接分析した結果、その平均値は酸分解した平均値より高く、設定値に近い値となっている。回答全体では、分析値の室内精度が良くなると室間精度も高くなり、その平均値も高くなる傾向を示している。回答の38%が室内精度2未満であり、その平均値は設定濃度に近い。酸分解及び予備還元を行う今回のセレンの分析結果は、酸分解及び予備還元の熟練度に起因するところが大きいと言える。

6 . フタル酸ジエチルヘキシル

6 . 1 分析法の概要

測定方法は「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」(平成5年環水規121)の溶媒抽出によるガスクロマトグラフ質量分析法及び溶媒抽出によるガスクロマトグラフ法を参考方法としてあげた。

各分析機関に配布した模擬水質試料2(約20ml)には残留農薬試験用のアセトンにフタル酸ジエチルヘキシル(DEHP)60mg/l、フェニトロチオン(MEP)4.0mg/l、イソプロチオラン(IPT)40mg/l及びイプロベンホス(IBP)11mg/lが添加されており、これを分析実施上の注意に従って、分析試料を調整することになっている。すなわち、まず、模擬水質試料をアセトンで正確に10倍に希釈し、次に水で正確に100倍に希釈したものを分析試料とした。この分析試料のDEHP濃度はは要監視項目の指針値と同じ0.060mg/lである。

6 . 2 調査結果の概要

(1) 参加機関

模擬水質試料2に含まれる4物質のうち、参加機関は2項目以上を選択し、分析を行うこととなっているが、DEHP以外は農薬であり、3成分の分析が同時に行えることからこれらの分析を行った機関はMEP 300、IPT 287、IBP 235であった。これに対しDEHPの分析を行った機関は116で今回の分析項目中で最も少ない数であった。

(2) 調査結果のとりまとめ及び概要

調査結果のとりまとめにあたり、例年と同じように、回答(分析結果)の中に計算間違いや単位の取り違い等により、そのまま解析を行うには不適切な数値の有無を点検した結果、2例の不適切な数値が認められた(資料編表 - 1 - 2)。以後の解析では、訂正した数値で行っている。

図 - 6 - 1に機関別の分析結果(棄却値を除く)を示した。DEHPでは0及び下限値での棄却がなく、上限値での棄却(< 0.103)は2件で棄却率2.1%は今回の分析項目中最も良い値であった。この原因としては、DEHPの分析に自信のある機関が参加したとも考えられる。全体の分析結果の平均値は0.0488で設定値の81.3%とやや低い値を示し、室間精度はで32.3%であった。特に目立ったことは都道府県の室間精度が16.0%と市町村、民間に比較して良い値を示したことである。(資料編表 - 4 - 6 - a)この傾向は昨年度もみられた。

(3) 棄却データ

統計的異常値として棄却されたものが2件あった。これらの機関のデータは約10倍高い値であり、分析方法は1件はGC/ECD法で1件はGC/MS法であった。両者とも分析法、分析条件、提出されたチャート等における問題点は認められないが、検量線の

作成等における検量線の範囲が 10 ~ 50ng、2.40 ~ 24.0 と分析試料濃度の 10 倍量の範囲で作成していることから、計算間違い等単純なミスと考えられる。

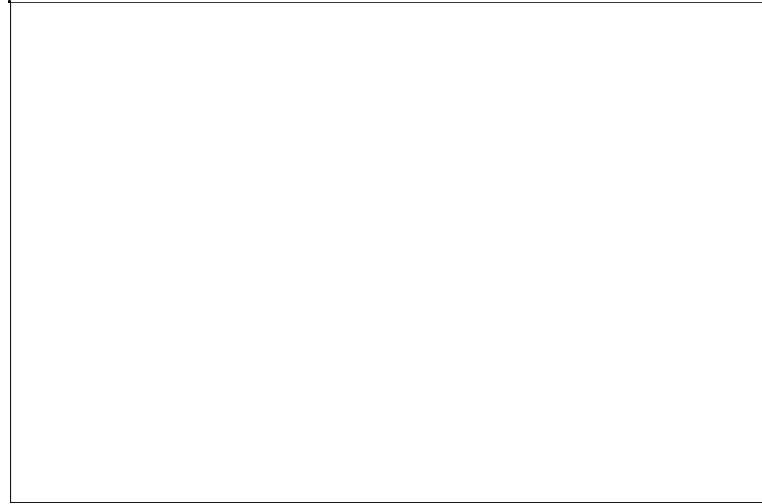


図 - 6 - 1 分析値の分布

(4) 分析結果に及ぼす要因

1) 昨年度の検体数、経験年数

昨年度の検体数に関しては、全体として 1 年間に取り扱った検体数 50 を越えるとばらつきが大きくなる傾向を示している (表 - 4 - 6 - b)。また、経験年数では、2 年以上 5 年未満での精度は他に比較して良い結果を示している (表 - 4 - 6 - c)。これらの結果は、同じ仕事が多くなると慣れが生じ、経験年数が 2 年以上 5 年未満位が最も仕事がおもしろい時期ではないだろうか、

2) 室内測定精度

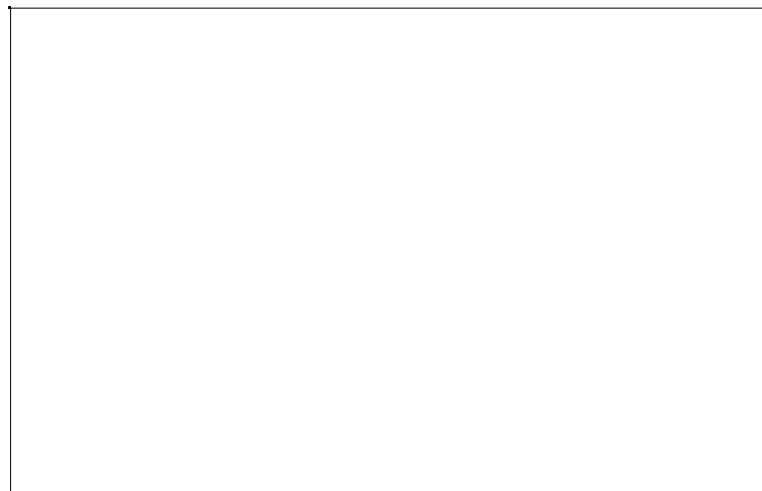


図 - 6 - 2 室内精度と分析値

図 - 6 - 2 に G C / M S で 3 回以上測定した結果を対象とした室内測定精度と分析結果の関係を示した。全体として室内測定精度が悪くなると分析値が設定値から大きくはずれる傾向が見られた。

3) 分析方法

分析方法は 90.4 % が G C / M S 法で 9.6 % が G C / E C D 法であった (表 - 4 - 6 - e) 。 G C / M S 法、G C / E C D 法ともに平均値、ばらつきとも差は認められなかった。分析方法と分析値の分布を図 - 6 - 3 に示した。

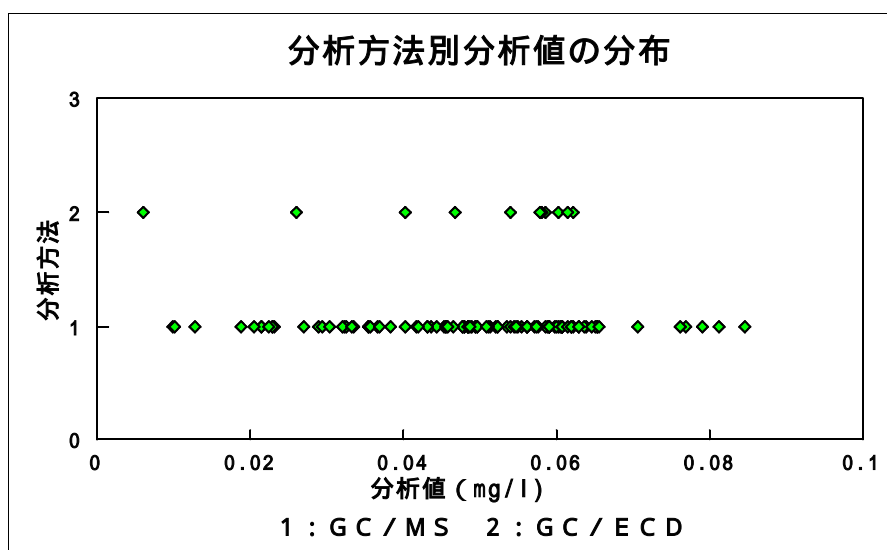


図 - 6 - 3 分析方法別測定値の分布

4) G C / M S 法の諸条件についての検討

測定質量数は 95.5% が 149 で 4.5 % が 167 であった。表 - 6 - 1 に示すように回答数は少ないが質量数 167 で測定した場合平均値、精度とも非常によい結果を示した。

表 - 6 - 1 測定質量数に関する解析

測定質量数	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
149	85	0.0485	0.0159	32.8	80.8
167	4	0.0600	0.00302	5.03	100

M S 装置形式では、四重極が 85.1 % で二重収束が 6.0 % 、イオントラップが 8.9 % であった。イオントラップでの分析値はばらつきが少なく設定濃度に対する割合も 98.0 % と良い結果を示した (表 - 6 - 2) 。

イオン検出法の違いによる解析では 89.6 % が S I M 法での分析で、10.4 % がマスクロマトグラム法であった。表 - 6 - 3 に示す通り、マスクロマトグラム法は S I M 法に比

較して精度良く、設定濃度に対する割合も良い結果を示した。今回の濃度レベルではマスクロマトグラム法が種々のバックグラウンドの影響を受けず適しているのかも知れない。

表 - 6 - 2 MS装置の形式に関する解析

装置形式	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
二重収束	6	0.0507	0.0113	22.4	84.5
四重極	86	0.0482	0.0116	33.2	80.3
イオントラップ	9	0.0588	0.00788	13.4	98.0

表 - 6 - 3 イオン検出法に関する解析

イオン検出法	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
S I M	86	0.0474	0.0159	33.5	79.0
マスクロマトグラム	10	0.0634	0.00734	11.6	105.7

5) 定量方法

分析方法別定量法は資料編表 - 4 - 6 - gに示されているとおりGC / MS法、GC / ECD法とも検量線法と内標準法の差は認められなかった。

標準試薬の原液の入手方法においては購入したものを使った方が自作したものよりやや精度が良くなる傾向を示した。

表 - 6 - 4 標準原液に関する解析

標準原液	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
購入	59	0.0489	0.0129	26.4	81.5
自作	43	0.0491	0.0189	38.4	81.8

6) 検量線

検量線の作成点数についてはこれまでの調査では1～2点検量線での報告が多く見られたが、今回の調査では1点が1件、2点が3件で、96%以上の機関が3点以上を採用していることは喜ばしいことである。表 - 6 - 5に検量線の作成点数についての解析を示す。

検量線の濃度範囲については、試料40mlを2mlのヘキサンで抽出した場合、分析試料の濃度が0.0600mg/lであることから、逆算して1μlをGCに注入すると1.2ngのDEHPが入ったことになる。すなわち、検量線の下値は1.2ngよりも小さく上値は1.2ngよりも大きくなければならない。1.2ngが中心値になれば理想である。表 - 6 - 6に検量範囲の正常なものとはずれたものとの解析結果を示す。この結果から、上値が1.2ng以下に設定された検量線で測定した場合精度が悪く、設定値に対する割合も約71%と低い結果

を示している。下値異常は単なる桁の取り違いかも知れない。

検量線の作成方法に関しては全体としては特に差は認められなかった。

表 - 6 - 5 検量線の作成点数に関する解析

作成点数	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
1 ~ 2 点	4	0.0391	0.0224	57.3	65.2
3 点	26	0.0526	0.0158	30.0	87.7
4 点	22	0.0539	0.0135	25.1	89.8
5 点	37	0.0462	0.0144	31.3	77.0
6 点	11	0.0421	0.0191	45.3	70.2
7 点	3	0.0502	0.00779	15.1	83.7

表 - 6 - 6 検量線の作成範囲に関する解析

検量線の範囲	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
正常	63	0.0528	0.0116	22.1	88.0
上値異常	34	0.0424	0.0186	43.8	70.7
下値異常	3	0.0587	0.000265	0.451	97.8

表 - 6 - 7 ブランク値の影響に関する解析

ブランク値	回答数	平均値	S . D	C V %	設定濃度割合
0	14	0.0470	0.0146	31.0	78.3
1 % 未満	17	0.0552	0.0102	18.6	92.0
1 % 以上 5 % 未満	36	0.0523	0.0133	25.5	87.2
5 % 以上 10 % 未満	15	0.0476	0.0146	30.6	79.3
10 % 以上 20 % 未満	10	0.0394	0.0199	50.6	65.7
20 % 以上	14	0.0431	0.0199	46.1	71.8

ブランク値は試料溶液に対するブランク値

6) ブランク値

表 - 6 - 7 は試料に対するブランク値の割合と測定値の関係を示したもので、ブランク値0の回答を除いて、ブランク値が5%未満では分析値、精度とも良い値を示しているが、5%以上ではばらつきが大きくなり設定濃度に対する平均値の割合が小さくなる傾向を示した。

6.3 まとめ

今回のフタル酸ジエチルヘキシルの分析結果は資料編表 - 4 - 6 - a に示される通り、平均値は 0.0488 で設定濃度に対する 81.3 % で CV % は 32.3 % であった。これをヒストグラム (資料編図 - 2 - 6) から見ると、公的機関では設定値にピークがあり、比較的良い形を示しているが、民間機関では、設定値がピークとは言い難く、0 方向にだらだらと下っていく傾向を示し、全体として民間の傾向を反映した形となっている。このために平均値が設定値の約 80 % になったものと考えられる。この原因としては表 - 6 - 7 から明らかなようにブランクがあげられる。DEHP はプラスチック等の可塑剤として広く使われているため、これに汚染されていない場所は皆無に近いものと考えられる。分析値が今回の要監視項目の指針値のレベルであれば、実験室、器具類、試薬類等のブランクに注意を払うことにより GC、GC / MS 分析は可能であり、外因性内分泌攪乱化学物質 (目標検出限界 0.0005mg/l) ではクリーンルーム等のさらなるブランク値に対する対策が必要になってくるものと考えられる。

7. フェニトロチオン

7.1 分析方法の概要

「水質汚濁に係る健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法」(平成5年4月28日付け環水規第121号 環境庁水質保全局水質規制課長通知)に規定されている測定方法に従い、分析することとした。

配布された模擬水質試料を水で1000倍に希釈した後、塩化ナトリウムを加えてジクロロメタンにより溶媒抽出するか、固相に吸着させてアセトンで溶出することにより抽出・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析法(以下GC/MSと省略)、ガスクロマトグラフ法(ECD)(以下GC/ECDと省略)、ガスクロマトグラフ法(FTD又はNPD)(以下GC/FTD,NPDと省略)またはガスクロマトグラフ法(FPD)(以下GC/FPDと省略)により分析した。

模擬水質試料中の設定濃度は、0.0040mg/lとした。

7.2 調査結果の概要

(1) 概要

回答数は公的機関58、民間機関242、全体で300機関であった。回答のあった機関は、全回答機関の61.5%であり、3種の農薬の中で最も回答数が多かった。用いられた分析方法は、GC/MSが252機関(84.0%)、GC/ECDが10機関(3.3%)、GC/FTD,NPDが16機関(5.3%)、GC/FPDが22機関(7.3%)であり、GC/MSにより分析を行った機関の割合が高い(資料編表 - 6 - 8 参照)。

回答された分析結果のうち棄却された分析結果は、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は3件、Grubbsの方法により両側確立5%で棄却された回答は12件、合計15件(5.0%)であった(資料編 - 3 - 1 参照)。棄却率は、3種の農薬の中で最も悪かった。明らかに濃度計算の間違いや記載の誤りとわかった回答は、15機関あった(資料編 - 1 - 1 参照)。棄却の上限値は0.00768mg/lであり、下限値は0mg/lである(資料編 - 3 - 2 参照)。

異常値棄却後の平均値は0.00331mg/lであり、設定値の82.8%であった。室間精度の標準偏差は0.00118mg/l、CV%は35.6%であった。(資料編 - 3 - 3 参照)。全回答のヒストグラムの最大度数階級は「1.05~1.15」で全回答数の14.7%であり、全平均値から高い値側にずれている。しかし、全体の分布の幅が広く低濃度側に裾を引いている結果、平均値が設定値よりも低くなっている(資料編図 - 2 - 8(1) 参照)。3種の農薬の中で平均値が最も設定値からずれた低く、ばらつきも大きかった。

(2) 異常値などの棄却原因

結果が「ND」と表記された3件を除き、棄却された回答12件は、すべて上限値を超えていた。GC/ECDによる分析1機関、GC/FTD,NPDによる分析1機関、GC/MSによる分析12

機関の回答が棄却された。この中のいくつかは、標準液の濃度レベルの間違いか、濃度計算の間違いによると考えられる。

(3) 分析結果に影響した要因

(ア) 分析者の昨年度の測定検体数との関係

回答全体および民間機関においては、検体数500以上の群で設定値に近い平均値が出ているが、検体数の分類と平均値、室間精度の間には、一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 7 - b 参照)。

(イ) 分析者の経験年数との関係

検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 7 - c 参照)。

(ウ) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象に室内精度の変動係数(CV)の値を比較すると、室内測定精度5%以内にほぼ6割、室内測定精度2%以内にほぼ2.5割が入っており、問題はないが、他の農薬に比べ室内測定精度が悪い結果となっている。CV値が大きくなると分析平均値が設定値から外れ、室間精度も悪くなる傾向が見られた。特に、10%以上のCV値の群は、全体の平均値から大きくずれている。この結果から、装置の整備を含め室内精度管理を充分に行い、再現性の高い精確な分析を行うことが、正確な分析結果を得るために必要であるといえる。(資料編表 - 4 - 8 - d 参照)。

(エ) 前処理(抽出方法)に関する解析

溶媒抽出による試料調製の方法が22.8%、固相抽出による方法が77.2%であった。固相抽出による方法が溶媒抽出に比べ平均値が低い。室間精度は、両方の方法で差は認められなかった(資料編表 - 4 - 7 - e 参照)。

分析方法ごとに前処理の方法を区分すると、GC/MSでは溶媒抽出は20.6%(49機関)、固相抽出は78.7%(189機関)、GC/ECDでは溶媒抽出は33.3%(3機関)、固相抽出では66.7%(6機関)、GC/FTD又はGC/NPDでは溶媒抽出は22.7%(4機関)、固相抽出は77.3%(11機関)、GC/FPDでは溶媒抽出は40.9%(9機関)、固相抽出は59.1%(13機関)であった。分析方法によらず、固相抽出による試料調製のほうが溶媒抽出による場合に比べ平均値が低い傾向が見られる。室間精度は固相抽出による方法の方が、分布の幅が大きい傾向がみられたが、一定の傾向があるといえるほどではなかった(表 - 7 - 1)。この結果から、固相抽出による試料調製の平均値の低さは、分析結果が影響しているのではなく、抽出方法による違いが反映していると考えられる。固相抽出による方法の平均値が低いのは、固相による吸着・回収の際の回収率が、溶媒抽出の回収率に比べ低いことによると考えられる。

表 - 7 - 1 分析方法別の抽出方法に関する解析

ガスクロマトグラフ質量分析法

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	49	0.00359	0.00125	34.8	89.8
固相抽出	189	0.00322	0.00118	36.5	80.5

ガスクロマトグラフ法 (ECD)

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	3	0.00388	0.00035	9.0	80.0
固相抽出	6	0.00359	0.00197	54.9	81.7

ガスクロマトグラフ法 (FTD 又は NPD)

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	4	0.00322	0.00054	16.8	80.5
固相抽出	11	0.00339	0.00097	28.6	84.8

ガスクロマトグラフ法 (FPD)

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	9	0.00339	0.00069	20.4	84.8
固相抽出	13	0.00336	0.00097	28.9	84.0

(オ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料 2 には分析に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(97.9%)の分析者がクリーンアップを行っていなかった(資料編表 - 4 - 7 - f 参照)。クリーンアップの方法と分析結果の関係についてはわからなかった。

(カ) 分析方法に関する解析

GC/MSが83.8%、GC/ECDが3.2%、GC/FTD,NPDが5.3%、GC/FPDが7.7%であった。(資料編表 - 4 - 7 - g参照)。分析方法と分析結果の関係については、室間精度の一部水準間に差が見られるが、平均値および室間精度とも、一定の傾向は見られなかった。

(キ) GC/MSの装置の型式に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した場合について分類すると、四重極型が全体の89.8%と割合が高く、残りはイオントラップ型が10.2%で、二重収束型による分析の報告はなかった。イオントラップ型の平均値が設

定値に近い値となっているが、GC/MSの装置の型式により一定の傾向は見られないと考えられる(表 - 7 - 2)。

表 - 7 - 2 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法(ポリスチレン系)の
ガスクロマトグラフ質量分析装置の型式に関する解析(最終溶媒:アセトン)

GC/MS 装置 の型式	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合(%)
			S.D.	CV%	
二重収束	0				
四重極	79	0.00314	0.00107	34.0	78.5
イオントラッ プ	9	0.00364	0.00177	48.6	90.3

(ク) 測定質量数に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用したGC/MSによるSIMでの分析結果の場合について分類すると、測定質量数として125を用いている機関が71.4%、277を用いている機関が19.7%、109を用いている機関が8.9%の順であった。モニターイオンとして、イオン強度の強い質量数が使用されている頻度が高い。しかしながら、この結果からでは、3種の測定質量数を使用することによる相違から、分析結果に及ぼす影響等に一定の傾向は認められなかった(表 - 7 - 3)。

表 - 7 - 3 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法(ポリスチレン系)の
測定質量数に関する解析(最終溶媒:アセトン)

測定質量数	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合(%)
			S.D.	CV%	
109	5	0.00289	0.00104	36.1	72.3
125	40	0.00317	0.00107	33.6	79.3
277	11	0.00305	0.00149	48.9	76.3

(ケ) 固相の種類に関する解析

固相には、カラム型とディスク型、それぞれ固相充填剤としてポリスチレン系、ポリメタクリレート系、DOS系およびその他が使用されていた。今回の分析結果では、カラム型で、ポリスチレン系が全体の73.9%、ポリメタクリレート系が全体の3.0%、DOS系が全体の6.4%およびその他が全体の3.0%、総計で全体の86.3%が使用されていた。ディスク型では、ポリスチレン系が全体の10.3%、ポリメタクリレート系が全体の0.5%、DOS系が全体の0.5%およびその他が全体の2.5%、総計で全体の13.7%が使用されていた。カラム型とディスク型あわせると、固相剤としてはポリスチレン系を充填した固相を使用した機関が

84.2%と大部分であった（資料編表 - 4 - 7 - h参照）。

また、GC/MSの分析で、最終溶媒としてアセトンを使用した場合の分析結果を解析した結果、カラム型とディスク型の固相の種類と分析結果の関係については、両方の間に差は認められなかった（表 - 7 - 4）。

表 - 7 - 4 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の固相の種類に関する解析（最終溶媒：アセトン）

固相の種類	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（%）
			S.D.	CV%	
カラム型	9 5	0.00320	0.00117	36.4	80.0
ディスク型	1 4	0.00327	0.00180	54.9	81.7

固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した試料をGC/MSにより分析した結果を、固相充填剤別に分類すると、ポリスチレン系が全体の89.1%、ポリメタクリレート系が全体の7.6%、DOS系が全体の3.3%使用されていた。DOS系を用いた際の平均値が他の2種に比べ、設定値から大きく低い値の分析結果となっていた（表 - 7 - 5）。これは、棄却されない一桁低い分析値が含まれ、回答数が少ないことからこのような結果が出たものであり、結論を導けるものではない。ポリスチレン系とポリメタクリレート系の平均値は、ほぼ同じ値となっている。従って、全体的な傾向として、充填剤による相違と分析結果の関係について一定の傾向は認められないと考えられる。

表 - 7 - 5 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒アセトンの固相充填剤に関する解析

固相充填剤	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（%）
			S.D.	CV%	
ポリスチレン系	8 2	0.00321	0.00115	35.9	80.3
ポリメタクリレート系	7	0.00335	0.00107	31.9	83.8
DOS系	3	0.00194	0.00173	88.6	48.5

（コ）試料の調整に関する解析

GC/MSにより分析した機関で、固相抽出法の溶離液であるアセトンの濃縮方法は大部分の機関ではKD濃縮やエバポレーターによらない方法を用いていた。わずかにKD濃縮による方法の平均値が低くなっているが（表 - 7 - 6）一定の傾向が認められるものではなかった。最終溶媒としてヘキサンを用いた機関は8.2%、アセトンを用いた機関は91.8%

であった。アセトンを用いた場合の方が平均値はわずかに高くなっているが有意な差は認められなかった(表 - 7 - 7)。

表 - 7 - 6 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒アセトンの濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合(%)
			S.D.	CV%	
KD濃縮	7	0.00288	0.00053	18.3	72.0
エバポレーター	9	0.00310	0.00179	57.7	77.5
その他	114	0.00327	0.00129	39.5	81.8

表 - 7 - 7 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒別分析値に関する解析

最終溶媒	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合(%)
			S.D.	CV%	
ヘキサン	15	0.00319	0.00093	29.5	79.8
アセトン	167	0.00324	0.00121	37.2	81.0

(サ) 固相の脱水方法に関する解析

固相抽出法では対照農薬を吸着後、固相を脱水する必要がある。特に、溶出溶媒にアセトンを用いる場合は、脱水を充分に行うことが必要である。脱水方法は吸引による方法が65.5%、遠心分離による方法が18.3%、その他の方法による場合が16.2%であった。脱水方法と分析結果との関係については、遠心分離による脱水の場合が他の方法に比べ平均値が高い傾向がみられたが、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった(資料編表 - 4 - 7 - i 参照)。例として、カラム型固相抽出法で試料調製し、最終溶媒としてアセトンを用いて四重極型GC/MSにより分析した結果(表 - 7 - 8)、およびディスク型固相抽出法で試料調製した場合の結果(表 - 7 - 9)を示す。遠心分離による脱水方法が、他の方法に比べ有意に高い平均値となっている。固相のディスク型では、回答数が少ないが他の結果と異なり遠心分離による脱水方法が有意に最も設定値から外れた低い値となっている。この結果は、脱水状態が不十分であったことによる可能性が考えられるが、明確な原因はわからなかった。

表 - 7 - 8 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極）カラム型固相抽出法
における脱水方法に関する解析（最終溶媒：アセトン）

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
遠心分離	13	0.00357	0.00127	35.6	89.3
吸引	65	0.00309	0.00108	35.0	77.3
その他	13	0.00303	0.00091	30.0	75.8

表 - 7 - 9 ディスク型固相抽出法における脱水方法に関する解析

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
遠心分離	4	0.00249	0.00141	56.6	62.3
吸引	20	0.00347	0.00053	15.6	86.8
その他	2	0.00302	0.00153	50.7	75.5

(シ) 分析方法別の定量法に関する解析

GC/MSの場合、検量線によるものが77.8%、内標準法によるものが21.3%であった。平均値と室間精度とも、検量線法と内標準法に有意な差はなかった。(資料編表 - 4 - 7 - j 参照)。ポリスチレン系のカラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒にアセトンを用いて、四重極型GC/MSで測定した結果においても、内標準法による定量法の群のほうが設定値に近い値となっているが、有意な差は認められなかった(表 - 7 - 10)。

表 - 7 - 10 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極） 固相抽出法
(ポリスチレン系)の定量方法に関する解析(最終溶媒：アセトン)

定 量 法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
検量線法	70	0.00325	0.00118	36.3	81.3
内標準法	17	0.00299	0.00088	29.4	74.8

(ス) 分析結果と標準物質の調製法とに関する解析

検量線作成のための標準原液を購入した場合と自作調製した場合の分析値の違いを解析した。全回答(表 - 7 - 11)の分析結果では、自作調製の方が高い平均値となっていたが、平均値と室間精度に両調製法による有意差はみられなかった。ポリスチレン系カラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを用い四重極型C/MSによる分析した場合、購入した標準溶液を用いた方の平均値が低くなっている(表 - 7 - 12)。全体として、自作の標準原液を使用して定量した場合の方が設定値に近い値が得られる傾向

があると考えられる。

表 - 7 - 1 1 標準試薬の原液の入手方法に関する解析

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
購入	158	0.00309	0.00118	38.0	77.3
自作	130	0.00357	0.00113	31.5	89.3

表 - 7 - 1 2 ガスクロマトグラフ質量分析法(四重極) ポリスチレン系充填剤の固相抽出法の標準試薬の原液入手方法に関する解析(最終溶媒:アセトン)

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
購入	51	0.00295	0.00119	40.3	73.8
自作	38	0.00356	0.00092	25.8	89.0

(セ) 分析結果と使用機器メーカーの関係

分析結果と使用機器メーカーの間に一定の傾向は認められなかった。

7.3 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は、0.00331mg/lであり設定値よりも低く、ばらつきも大きくなっている。この原因の一つは、抽出操作による回収率によると考えられる。特に、溶媒抽出法に比べ固相抽出法により試料調製を行った場合の分析値は、平均値が低くなっている。これは、固相では試料水の通水速度、脱水の程度、溶出溶媒の流出速度、定容の誤差等影響する要因が多く、必ずしも100%回収することが出来ないことが、平均値を下げ室間のばらつきを大きくしている原因になっているのであろう。また、室間では固相の種類、ロットの違い、個人的な技術の修練度等も影響し、単一の原因ではなく、複数の原因が重なって分析値の分布の幅を広げていると推測される。特に脱水の方法や程度が、分析値に及ぼす影響が大きいことがうかがえる。遠心分離による脱水では平均値が低いのは、脱水の程度が充分でなく回収率が悪くなっていることが原因として考えられる。アセトンを出溶媒として用いる際は、脱水を充分行うとともに、常に同一条件で分析溶液を調製することが必要であるといえる。分析装置にとっても充分脱水を行っておくことが、精度を維持する上にも、管理上も、大切な点である。また、技術的にも、装置管理的においても、室内精度を高く保持することが、正確な分析結果を得る条件であるといえよう。

固相の充填剤は、ポリスチレン系を使用している機関が多かった。

固相の充填剤の種類、分析方法、脱水の方法、定量法等と分析値との間には、一定の傾

向は認められなかった。

標準試薬の原液の入手方法では、自作調製の方が設定値に近い値が得られる傾向がみられた。

8. イソプロチオラン

8.1 分析方法の概要

「水質汚濁に係る健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法」（平成5年4月28日付け環水規第121号 環境庁水質保全局水質規制課長通知）に規定されている測定方法に従い、分析することとした。

配布された模擬水質試料を水で1000倍に希釈した後、塩化ナトリウムを加えてジクロロメタンにより溶媒抽出するか、固相に吸着させてアセトンで溶出することにより抽出・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）またはガスクロマトグラフ法（ECD）（以下GC/ECDと省略）により分析した。

模擬水質試料中の設定濃度は、0.040mg/lとした。

8.2 調査結果の概要

（1）概要

回答数は公的機関59、民間機関228、全体で287機関であった。回答のあった機関は、全回答機関の58.8%であった。用いられた分析方法は、GC/MSが263機関（91.6%）、GC/ECDが24機関（8.4%）であり、GC/MSにより分析を行った機関の割合が高い（資料編表 - 6 - 8 参照）。

回答された分析結果のうち棄却された分析結果は、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確立5%で棄却されたものだけである（資料編 - 3 - 1 参照）。明らかに濃度計算の間違いや記載の誤りとわかった回答は、13機関あった（資料編 - 1 - 1 参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、6件（2.1%）である。棄却の上限値は0.0815mg/lであり、下限値は0mg/lである（資料編 - 3 - 2 参照）。

異常値棄却後の平均値は0.0362mg/lであり、設定値の90.5%であった。室間精度の標準偏差は0.0123mg/l、CV%は33.9%であり、有機物に共通してばらつきは大きい傾向を示した（資料編 - 3 - 3 参照）。全回答のヒストグラムの最大度数階級は「1.05～1.15」で全回答数の23%であり、全平均値から高い値側にずれている。しかし、全体の分布の幅が広く低濃度側に裾を引いている結果、平均値が設定値よりも低くなっている（資料編図 - 2 - 8(1) 参照）。

（2）異常値などの棄却原因

棄却された回答6件は、すべて上限値を超えていた。GC/ECDによる分析1件を除き、残りすべてはGC/MSによる分析であった。この中のいくつかは、標準液の濃度レベルの間違いか、濃度計算の間違いによると考えられる。

(3) 分析結果に影響した要因

(ア) 分析者の昨年度の測定検体数との関係

回答全体および民間機関においては、検体数500未満の群では検体数の多い群が室間精度のばらつきが少ない傾向が見られるが、検体数の多寡と平均値および室間精度の間には有意差は見られなかった。公的機関では平均値に差は見られないが、回答数が少ないとはいえ検体数50以上100未満及び100以上500未満の群で室間精度はよく、他の群との間に有意差がみられる。しかし、全体として見た場合、検体数の分類と平均値、室間精度の間には、一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 8 - b 参照)。

(イ) 分析者の経験年数との関係

公的機関で経験年数5年以上10年未満の群、民間機関の10年以上および全体で10年以上の群では、平均値が低く出ている。しかし、全体として見た場合、顕著な差があるとはいえず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 8 - c 参照)。

(ウ) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象に室内精度の変動係数(CV)の値を比較すると、室内測定精度5%以内にはほぼ8割、室内測定精度2%以内にはほぼ5割が入っており、良好な結果であった。CV値が大きくなると分析平均値が設定値から外れ、室間精度も悪くなる傾向が見られた。特に、10%以上のCV値の群は、全体の平均値から大きくずれている。この結果から、装置の整備を含め室内精度管理を充分に行い、再現性の高い正確な分析を行うことが、正確な分析結果を得るために必要であるといえる。

(資料編表 - 4 - 8 - d 参照)。

(エ) 前処理(抽出方法)に関する解析

溶媒抽出による試料調製の方法が22.1%、固相抽出による方法が77.9%であった。固相抽出による方法の群が溶媒抽出の群に比べ平均値が低く、両群の間に有意差がみられた。室間精度は、固相抽出による方法にばらつきが大きい傾向は見られるが、有意な差は認められなかった(資料編表 - 4 - 8 - e 参照)。分析方法ごとに前処理の方法を区分すると、GC/MSでは溶媒抽出は21.3%(55機関)、固相抽出は78.7%(203機関)、GC/ECDでは溶媒抽出は30.4%(7機関)、固相抽出では69.6%(16機関)であった(表 - 8 - 1)。分析方法によらず、固相抽出による試料調製のほうが溶媒抽出による場合に比べ有意に平均値が低い。室間精度は固相抽出による方法の方が、分布の幅が大きい傾向がみられたが、一定の傾向があるといえるほどではなかった。この結果から、固相抽出による試料調製の平均値の低さは、GC/MSに比べGC/ECDによる分析結果が低く出る傾向(資料編 - 4 - 8 - g 参照)が影響しているのではなく、抽出方法による違いが反映していると考えられる。固相抽出による方法の平均値が低いのは、固相による吸着・回収の際の回収率が、溶媒抽出の回収率に比べ低いことによると考えられる。

表 - 8 - 1 分析方法別の抽出方法に関する解析

ガスクロマトグラフ質量分析法

抽出方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	5 5	0.0391	0.0121	30.9	97.8
固相抽出	2 0 3	0.0357	0.0116	32.5	89.8

ガスクロマトグラフ法 (ECD)

抽出方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	7	0.0380	0.0090	23.1	95.0
固相抽出	1 6	0.0307	0.0182	59.3	76.8

(オ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料 2 には分析に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(97.9%)の分析者がクリーンアップを行っていない(資料編表 - 4 - 8 - f 参照)。クリーンアップの方法と分析結果の関係についてはわからなかった。

(カ) 分析方法に関する解析

GC/MSが91.6%、GC/ECDが8.4%であった。GC/ECDによる測定結果が少ないため明確な結論は言えないが、GC/ECDはGC/MSに比べて、平均値が低く、室間精度はよくない傾向が見られた。特に、公的機関の分析結果では、GC/ECDの平均値は低く、有意差が見られた(資料編表 - 4 - 8 - g参照)。実際に測定する際に、GC/ECDでは分析値が低く見積もられる可能性を考慮しなければならないかもしれない。

(キ) GC/MSの装置の型式に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した場合について分類すると、四重極型が全体の85.1%と最も割合が高く、イオントラップ型が14.9%、二重収束型が3.0%の順であった。二重収束型の平均値が設定値に比べ大きく低くなっている(55.5%)が、これは回答数4件の中に一桁低い分析値を出している機関が2箇所あるために、その結果平均値が低くなっていることが原因と考えられる。ここで得られた結果からは、GC/MSの装置の型式により一定の傾向は見られないと考えられる(表 - 8 - 2)。

表 - 8 - 2 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法 (ポリスチレン系) の
 ガスクロマトグラフ質量分析装置の型式に関する解析
 (最終溶媒: アセトン)

GC/MS 装置 の型式	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合 (%)
			S.D.	CV%	
二重収束	4	0.0222	0.0203	91.4	55.5
四重極	114	0.0356	0.0107	30.1	89.0
イオントラップ	16	0.0357	0.0072	20.2	89.3

(ク) 測定質量数に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用したGC/MSによるSIMでの分析結果の場合について分類すると、測定質量数として118を用いている機関が72.0%、162を用いている機関が23.7%、290を用いている機関が4.3%の順であった。モニターイオンとして、イオン強度の強い質量数から使用されている頻度が高い。この結果からでは、3種の測定質量数を使用することによる相違が分析結果に及ぼす影響に対しては、一定の傾向は認められなかった(表 - 8 - 3)。

表 - 8 - 3 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法 (ポリスチレン系) の
 測定質量数に関する解析(最終溶媒: アセトン)

測定質量数	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合 (%)
			S.D.	CV%	
118	67	0.0365	0.0115	31.5	91.3
162	22	0.0341	0.0072	21.1	85.3
290	4	0.0355	0.0048	13.5	88.8

(ケ) 固相の種類に関する解析

固相には、カラム型とディスク型、それぞれ固相充填剤としてポリスチレン系、ポリメタクリレート系、DOS系およびその他が使用されていた。今回の分析結果では、カラム型で、ポリスチレン系が全体の75.9%、ポリメタクリレート系が全体の2.5%、DOS系が全体の5.4%およびその他が全体の2.5%、総計で全体の86.2%が使用されていた。ディスク型では、ポリスチレン系が全体の10.8%、ポリメタクリレート系が全体の0.5%、DOS系が全体の0.4%およびその他が全体の2.0%、総計で全体の13.8%が使用されていた。カラム型とディスク型あわせると、固相剤としてはポリスチレン系を充填した固相を使用した機関が86.7%と大部分であった(資料編表 - 4 - 8 - h参照)。

また、GC/MSの分析で、最終溶媒としてアセトンを使用した場合に用いられた固相のカラム型またはディスク型(表 - 8 - 4)と、分析結果の関係については、平均値および

室間精度とも一定の傾向は見られなかった。

表 - 8 - 4 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の固相の種類に関する解析 (最終溶媒: アセトン)

固相の種類	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
カラム型	134	0.0356	0.0100	28.1	89.0
ディスク型	20	0.0360	0.0114	31.7	90.0

分析方法ごとのカラム型固相の充填剤に関しては、GC/MSではポリスチレン系が全体の72.1%、ポリメタクリレート系が全体の6.2%、DOS系が全体の5.4%およびその他が全体の2.5%、総計で全体の86.2%が使用されていた。GC/ECDではすべてカラム型が使用され、ポリスチレン系が全体の71.4%、ポリメタクリレート系が全体の7.1%、DOS系が全体の7.1%およびその他が全体の14.3%であった。固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した試料をGC/MSにより分析した結果を、固相充填剤別に分類すると、93.8%の機関がポリスチレン系を用いていた。ポリメタクリレート系を用いた際の平均値が他の2種に比べ、わずかに低い結果となっていた(表 - 8 - 5)。しかしながら、全体的な傾向として、充填剤による相違と分析結果の関係について一定の傾向は認められないと考えられる。

表 - 8 - 5 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法最終溶媒アセトンの固相充填剤に関する解析

固相充填剤	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合(%)
			S.D.	CV%	
ポリスチレン系	135	0.0354	0.0108	30.5	88.5
ポリメタクリレート系	2	0.0339			84.8
DOS系	7	0.0370	0.00120	32.4	92.5

(コ) 試料の調整に関する解析

GC/MSにより分析した機関で、固相抽出法の溶離液であるアセトンの濃縮方法は大部分の機関ではKD濃縮やエバポレーターによらない方法を用いていた。わずかにKD濃縮による方法の平均値が高くなっていたが(表 - 8 - 6)、一定の傾向が認められるものではなかった。最終溶媒としてヘキサンを用いた機関は7.6%、アセトンを用いた機関は92.4%であった。アセトンを用いた場合の方が平均値はわずかに高くなっているが有意な差は認められなかった(表 - 8 - 7)。

表 - 8 - 6 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒アセトンの濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
KD濃縮	5	0.0415	0.0016	3.9	103.8
エバポレーター	12	0.0332	0.0138	41.6	83.0
その他	109	0.0360	0.0116	32.2	90.0

表 - 8 - 7 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒別分析値に関する解析

最終溶媒	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
ヘキサン	13	0.0323	0.0096	29.7	80.8
アセトン	159	0.0358	0.0113	31.6	89.5

(サ) 固相の脱水方法に関する解析

固相抽出法では対照農薬を吸着後、固相を脱水する必要がある。特に、溶出溶媒にアセトンを用いる場合は、脱水を充分に行うことが必要である。脱水方法は吸引による方法が62.5%、遠心分離による方法が20.3%、その他の方法による場合が17.2%であった。脱水方法と分析結果との関係については、遠心分離による脱水の場合が他の方法に比べ平均値が低い傾向がみられたが、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった(資料編表 - 4 - 8 - i 参照)。例として、カラム型固相抽出法で試料調製し、最終溶媒としてアセトンを用いて四重極型GC/MSにより分析した結果(表 - 8 - 8)、およびディスク型固相抽出法で試料調製した場合の結果(表 - 8 - 9)を示す。固相のカラム型とディスク型とも、また分析方法によらず、遠心分離による脱水方法が吸引やその他の方法による場合に比べ、平均値は低い傾向が見られる。

表 - 8 - 8 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極）カラム型固相抽出法
における脱水方法に関する解析（最終溶媒：アセトン）

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
遠心分離	20	0.0320	0.0104	32.5	80.0
吸引	74	0.0369	0.0103	27.9	92.3
その他	13	0.0340	0.0130	38.2	85.0

表 - 8 - 9 ディスク型固相抽出法における脱水方法に関する解析

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
遠心分離	3	0.0302	0.0074	24.5	75.5
吸引	22	0.0358	0.0103	28.8	89.5
その他	2	0.0388			97.0

(シ) 分析方法別の定量法に関する解析

GC/MSの場合、検量線によるものが80.9%、内標準法によるものが19.1%であった。平均値と室間精度とも、検量線法と内標準法に有意な差はなかった。GC/ECDでは、すべての回答が検量線法であり、定量法と分析結果の関係についてはわからなかった（資料編表 - 4 - 8 - j 参照）。ポリスチレン系のカラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒にアセトンを用いて、四重極型GC/MSで測定した結果を示すが、有意な差はなかった（表 - 8 - 10）。

表 - 8 - 10 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極） 固相抽出法
（ポリスチレン系）の定量方法に関する解析(最終溶媒：アセトン)

定量法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度 割合(%)
			S.D.	CV%	
検量線法	95	0.0350	0.0110	31.4	87.5
内標準法	19	0.0387	0.0079	20.4	96.8

内標準物質、サロゲートとして、9-プロモアントラセン、メチルパラチオン、1-クロロアントラセン、ヘキサクロロベンゼン、ピフェニル、アントラセン-d10、フェナントレン-d10、フルオロランテン-d10、p-ターフェニル-d10、アセナフテン-d10、クリセン-d10、ピレン-d10、フルオレン-d10、ベンチオカーブ-d10などが使用されていた。

(ス) 分析結果と標準物質の調製法とに関する解析

検量線作成のための標準原液を購入した場合と自作調製した場合の分析値の違いを解析した。全回答（表 - 8 - 1 1）の分析結果では、平均値と室間精度に両調製法による差はみられなかった。ポリスチレン系カラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを用い四重極型GC/MSによる分析した場合、購入した標準溶液を用いた方の平均値が低くなっている（表 - 8 - 1 2）。室間精度も購入の場合の方がばらつきは大きくなっている。全体としては、購入及び自作により、原液の入手方法と分析値の間には一定の傾向は見られない。

表 - 8 - 1 1 標準試薬の原液の入手方法に関する解析

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（％）
			S.D.	CV%	
購入	156	0.0356	0.0119	33.4	89.0
自作	121	0.0368	0.0125	34.0	92.0

表 - 8 - 1 2 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極） ポリスチレン系充填剤の固相抽出法の標準試薬の原液入手方法に関する解析（最終溶媒：アセトン）

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（％）
			S.D.	CV%	
購入	66	0.0334	0.0108	32.3	83.5
自作	48	0.0386	0.0097	25.1	96.5

（セ）分析結果と使用機器メーカーの関係

分析結果と使用機器メーカーの間に一定の傾向は認められなかった。

8.3 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は、0.0362mg/lであり設定値よりも低く、ばらつきも大きくなっている。この原因の一つは、抽出操作による回収率によると考えられる。特に、固相抽出法に比べ平均値が低い。これは、固相では試料水の通水速度、脱水の程度、溶出溶媒の流出速度、定容の誤差等影響する要因が多く、必ずしも100%回収することが出来ないことが、平均値を下げ室間のばらつきを大きくしている原因になっているのであろう。また、室間では固相の種類、ロットの違い、個人的な技術の修練度等も影響し、単一の原因ではなく、複数の原因が重なって分析値の分布の幅を広げていると推測される。特に脱水の方法や程度が、分析値に及ぼす影響が大きいことがうかがえる。遠心分離による脱水では平均値が低いのは、脱水の程度が充分でなく回収率が悪くなっていることが原因として考えられる。アセトンを溶出溶媒として用いる際は、脱水を充分行うとともに、常に同一条件で分析溶液を調製することが必要であるといえる。分析装置にとっても充分脱水を行って

おくことが、精度を維持する上にも、管理上も、大切な点である。また、技術的にも、装置管理的にも、室内精度を高く保持することが、正確な分析結果を得る条件であるといえよう。

GC/ECDでは、GC/MSに比べ平均値が低い傾向がみられた。

固相の充填剤は、ポリスチレン系を使用している機関が多かった。

定量法として、内標準法が設定値に近い分析値となっているが、検量線法と内標準法に有意な差は見られず、どちらの方法であっても定量に問題はないといえる。

標準試薬の原液の入手方法では、購入もしくは自作の間で有意な差は認められなかった。

9. イプロベンホス

9.1 分析方法の概要

「水質汚濁に係る健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法」（平成5年4月28日付け環水規第121号 環境庁水質保全局水質規制課長通知）に規定されている測定方法に従い、分析することとした。

配布された模擬水質試料を水で1000倍に希釈した後、塩化ナトリウムを加えてジクロロメタンにより溶媒抽出するか、固相に吸着させてアセトンで溶出することにより抽出・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析法（以下GC/MSと省略）、ガスクロマトグラフ法（FTD又はNPD）（以下GC/FTD,NPDと省略）またはガスクロマトグラフ法（FPD）（以下GC/FPDと省略）により分析した。

模擬水質試料中の設定濃度は0.011mg/lとした。

9.2 調査結果の概要

(1) 概要

回答数は公的機関49、民間機関186、全体で235機関であった。回答のあった機関は、全回答機関の48.2%であった。用いられた分析方法は、GC/MSが205機関（87.2%）、C/FTD,NPDが14機関（6.0%）、GC/FPDが16機関（6.8%）であり、GC/MSにより分析が行われた割合が高い（資料編表 - 6 - 9 参照）。

回答された分析結果のうち棄却された分析結果は、「N.D.」等の検出能力が不足したために棄却された回答は1件もなく、Grubbsの方法により両側確立5%で棄却されたものだけである（資料編 - 3 - 1 参照）。明らかに濃度計算の間違いや記載の誤りとわかった回答は、6機関あった（資料編 - 1 - 1 参照）。分析結果について異常値として棄却されたのは、9件（3.8%）である。棄却の上限値は0.0206mg/lであり、下限値は0mg/lである（資料編 - 3 - 2 参照）。

異常値棄却後の平均値は、0.00942mg/lであり、設定値の85.6%である。室間精度の標準偏差は0.00306mg/l、CV%は32.5%であり、有機物に共通してばらつきは大きい傾向を示した（資料編 - 3 - 3 参照）。全回答のヒストグラムの最大度数階級は相対値「0.95～1.05」の階級であり、その回答数は約17.0%で平均値と一致しているが、分布の幅は広がっている（資料編図 - 2 - 9(1)参照）。

(2) 異常値などの棄却原因

棄却された回答9件は、はすべて上限値を超えていた。GC/FPDによる測定1件を除き、残りすべてはGC/MSによる測定であった。この中のいくつかは、標準液の濃度レベルの間違いか、濃度計算の間違いによると考えられる

(3) 分析結果に影響した要因

(ア) 分析者の昨年度の検体数との関係

全体および民間機関で、検体数500未満の群では検体数の多い群が50未満の検体数の群より室間精度のばらつきが少なくなっている傾向が見られるが、検体数の多寡と平均値または室間精度の間には有意差は見られなかった。公的機関では、回答数が少ないとはいえ検体数が多い群ほど平均値は低い値となり、50未満の群とは有意差がみられた。設定値との差も大きくなっており、原因は明らかではないが、問題を含んでいるのではないだろうか。逆に、民間機関では検対数が多い群ほど平均値が高くなる傾向が見られる。しかしながら、全体として見た場合、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一部の群の間には差がみられたが、一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 9 - b参照)。

(イ) 分析者の経験年数との関係

公的機関の経験年数10年以上の群で平均値が高く、民間機関の経験年数10年以上の群で低い。しかし、全体として見た場合、顕著な差は見られず、検体数の分類と平均値、室間精度の間には一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 9 - c参照)。

(ウ) 室内測定精度に関する解析

測定回数が3回以上の結果を対象に室内精度の変動係数(CV)の値を比較すると、室内測定精度5%以内に5割以上、室内測定精度2%以内にほぼ3割が入っており、良好の結果であったが、今回測定した他のフェニトロチオンやイソプロチオランに比べ、室内測定精度が低い。CV値が大きくなると室間精度も悪くなる傾向が見られる。特に、CV値が10%以上の群では他の群に比べ、平均値も全体の平均値から大きくずれ低い値であり、室間精度も悪くなる傾向が見られた。この結果からでは、室内精度を10%未満に押さえるように再現性と精度を上げることが、正確な測定をするために必要であるといえるであろう(資料編表 - 4 - 9 - d参照)。

(エ) 前処理(抽出方法)に関する解析

溶媒抽出による試料調製の方法が18.6%、固相抽出が81.4%であった。固相抽出による方法が溶媒抽出による方法に比べ、平均値が低く、両者の間では有意差がみられた。室間精度は、固相抽出の方が多少ばらつきは大きい傾向は見られるが、有意な差は認められなかった。固相抽出による方法の平均値が低いのは、固相による吸着・回収の際の回収率が、溶媒抽出の回収率と異なり低いことによると考えられる(資料編表 - 4 - 9 - e参照)。

分析方法ごとに前処理の方法を区分すると、GC/MSでは溶媒抽出は16.8%(33機関)、固相抽出は83.2%(164機関)、GC/FTD,NPDでは溶媒抽出は23.1%(3機関)、固相抽出では76.9%(10機関)、GC/FPDでは溶媒抽出は37.5%(6機関)、固相抽出では62.5%(10機関)であった。分析方法によらず、固相抽出による試料調製の方が溶媒抽出による場合に比べ、平均値が

低く、GC/FPDによる公的機関の平均値では有意差が見られた（表 - 9 - 1）。室間精度については固相抽出による方法の方が、分布の幅が大きい傾向が見られたが、一定の傾向があるといえるほどではなかった。この結果から、固相抽出による試料調製の場合に平均値が低いのは、分析方法によるものではなく、抽出方法による違いが反映していると考えられる。

表 - 9 - 1 分析方法別の抽出方法に関する解析

ガスクロマトグラフ質量分析法

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	33	0.01041	0.00320	30.7	94.6
固相抽出	164	0.00918	0.00314	34.2	83.5

ガスクロマトグラフ法 (FTD 又は NPD)

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	3	0.00931	0.00120	12.9	84.6
固相抽出	10	0.00928	0.00270	29.1	84.4

ガスクロマトグラフ法 (FPD)

抽出方法	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
溶媒抽出	6	0.01058	0.00105	9.9	96.2
固相抽出	10	0.00947	0.00172	18.2	86.1

(オ) クリーンアップの方法に関する解析

今回送付した模擬水質試料 2 には特に測定に妨害を及ぼす物質を添加していなかったことから、大部分(99.1%)の分析者がクリーンアップを行っていなかった（資料編表 - 4 - 9 - f 参照）。クリーンアップの方法と分析結果の関係についてはわからなかった。

(カ) 分析方法に関する解析

GC/MSが87.2%、GC/FTD,NPDが5.7%、GC/FPDが7.1%であった。平均値に有意な差は見られなかった。室間精度は、GC/FPDはGC/MSに比べて、室間精度がよい傾向がみられたが、一定の傾向は認められなかった（資料編表 - 4 - 9 - g 参照）。

(キ) GC/MSの装置の型式に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した場合について分類すると、四重極型が全体の87.6%、イオントラップ型が12.4%、二重収束

型による分析を行った機関はなしであった。ここで得られた結果からは、GC/MSの装置の型式により一定の傾向は見られなかった（表 - 9 - 2）。

表 - 9 - 2 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法（ポリスチレン系）の
ガスクロマトグラフ質量分析装置の型式に関する解析（最終溶媒：アセトン）

GC/MS 装置 の型式	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合（％）
			S.D.	CV%	
二重収束	0				
四重極	9 2	0.00917	0.00289	31.5	83.4
イオントラップ	1 3	0.00882	0.00261	29.6	80.2

（ク）測定質量数に関する解析

ポリスチレン系充填剤を用いた固相により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用したGC/MSによるSIMでの分析結果の場合について分類すると、測定質量数として91を用いている機関が71.6%、204を用いている機関が28.4%であった。モニターイオンとして、イオン強度の強い質量数を使用している頻度が高い。イプロベンホスでは、イオン強度も強い測定質量数を用いている場合の方が設定値に近い平均値を得ている（表 - 9 - 3）。一般的に、イオン強度の強い測定質量数をモニターに使用するのが適当と考えられ、ここで得られた結果もそれを裏付けている。

表 - 9 - 3 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法（ポリスチレン系）の
測定質量数に関する解析（最終溶媒：アセトン）

測定質量数	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合（％）
			S.D.	CV%	
9 1	5 3	0.00955	0.00303	31.7	86.8
2 0 4	2 1	0.00854	0.00267	31.3	77.6

（ケ）固相の種類に関する解析

固相には、カラム型とディスク型、それぞれポリスチレン系、ポリメタクリレート系、DOS系およびその他の充填剤がある。今回の測定では、カラム型で、ポリスチレン系が全体の74.1%、ポリメタクリレート系が全体の4.7%、DOS系が全体の7.1%およびその他が全体の2.9%、総計で全体の88.8%が使用されていた。ディスク型では、ポリスチレン系が全体の9.4%、DOS系が全体の0.6%およびその他が全体の1.2%、総計で全体の11.2%が使用されていた。カラム型とディスク型とも固相剤としてはポリスチレン系を充填したものが83.5%と大部分であった（資料編表 - 4 - 9 - h参照）。

また、GC/MSの分析で、最終溶媒としてアセトンを使用した場合に用いられた固相の力

ラム型またはディスク型（表 - 9 - 4）の分類による分析結果については、ディスク型の固相を用いた抽出の方が設定値とほぼ一致した平均値となり、よい結果であった。

表 - 9 - 4 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の固相の種類に関する解析（最終溶媒：アセトン）

固相の種類	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（％）
			S.D.	CV%	
カラム型	112	0.00875	0.00299	34.2	79.5
ディスク型	14	0.01093	0.00348	31.8	99.4

分析方法ごとのカラム型固相の充填剤に関する解析では、固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを使用した試料をGC/MSにより分析した結果を表 - 9 - 5 に示す。ポリスチレン系が90.8%、ポリメタクリレート系が全体の3.3%、DOS系が全体の5.9%の割合で使用されていた。ポリメタクリレート系を用いた際の平均値が他の2種に比べ低い平均値となっていたが、回答数に大きな差があるため結論をだすには注意を要する。また、ディスク型のポリスチレン系がカラム型に比べ平均値が高い値となっていた。民間機関と全回答で、ディスク型のポリスチレン系とカラム型のポリスチレン系やポリメタクリレート系の平均値の間に有意差がみられた。一方、材質ではポリスチレン系とDOS系がを用いた場合が、平均値が高くなる傾向が見られる。室間制度については、一定の傾向は見られなかった。全体的な傾向として、充填剤による相違と分析結果の関係について一定の傾向は認められないと考えられる。

表 - 9 - 5 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒アセトンの固相充填剤に関する解析

固相充填剤	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合（％）
			S.D.	CV%	
ポリスチレン系	109	0.00928	0.00307	33.1	84.4
ポリメタクリレート系	4	0.00573	0.00217	37.9	52.1
DOS系	7	0.00886	0.00330	37.2	80.5

(コ) 試料の調整に関する解析

GC/MSにより分析した機関での固相抽出法の溶離液であるアセトンの濃縮方法は、大部分の機関でKD濃縮やエバポレーターによらない方法を用いていた。エバポレーターによる濃縮方法の平均値が高くなっていたが(表 - 9 - 6)、一定の傾向が認められるものではなかった。

表 - 9 - 6 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒アセトンの濃縮方法に関する解析

濃縮方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
KD 濃縮	4	0.00958	0.00470	49.1	87.1
エバポレーター	11	0.01016	0.00394	38.8	92.4
その他	91	0.00892	0.00284	31.8	81.1

最終溶媒としてヘキサンを用いた機関は10.3%、アセトンを用いた機関は89.7%であった。ヘキサンを用いた場合の方が平均値は高くなっているが有意な差は認められなかった(表 - 9 - 7)。

表 - 9 - 7 ガスクロマトグラフ質量分析法 固相抽出法の最終溶媒別分析値に関する解析

最終溶媒	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割合 (%)
			S.D.	CV%	
ヘキサン	15	0.00983	0.00212	21.6	89.4
アセトン	130	0.00909	0.00315	34.7	82.6

(サ) 固相の脱水方法に関する解析

固相抽出法では対照農薬を吸着後、固相を脱水する必要がある。特に、溶出溶媒にアセトンを用いる場合は、脱水を充分に行うことが必要である。脱水方法は吸引による方法が60.8%、遠心分離による方法が20.0%、その他の方法による場合が19.2%であった。公的機関の吸引による脱水方法の平均値は低い値であったが、全体的に脱水方法と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった(資料編表 - 4 - 9 - i 参照)。例として、カラム型固相抽出法で試料調製し、最終溶媒としてアセトンを用いて四重極型GC/MSにより分析した結果(表 - 9 - 8)、およびディスク型固相抽出法で試料調製した場合の結果(表 - 9 - 9)を示す。固相のカラム型とディスク型とも、また分析方法によらず、一部の群の間では差が見られるが、平均値、室間精度とも一定の傾向は認められなかった。

表 - 9 - 8 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極）カラム型固相抽出法
における脱水方法に関する解析（最終溶媒：アセトン）

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合（％）
			S.D.	CV%	
遠心分離	14	0.00859	0.00231	26.9	78.1
吸引	55	0.00846	0.00268	31.7	76.9
その他	15	0.00947	0.00384	40.5	86.1

表 - 9 - 9 デイスク型固相抽出法における脱水方法に関する解析

脱水方法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合（％）
			S.D.	CV%	
遠心分離	3	0.00848	0.00065	7.7	77.1
吸引	17	0.01041	0.00363	38.9	94.6
その他	1	0.00109			9.9

(シ) 分析方法別の定量法に関する解析

GC/MSの場合、検量線によるものが76.1%、内標準法によるものが23.9%であった。平均値と室間精度とも、検量線法と内標準法に有意な差はなかった。ガスクロマトグラフ法では、大部分の回答が検量線法であり、定量法と分析結果の関係についてはわからなかった（資料編表 - 4 - 9 - j 参照）。ポリスチレン系のカラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒にアセトンを用いて、四重極型GC/MSで測定した結果を示す。内部標準法による定量の分析値が平均値は設定値に近く、室間精度も検量線法に比べよい結果となっている（表 - 9 - 10）。

表 - 9 - 10 ガスクロマトグラフ質量分析法（四重極） 固相抽出法
（ポリスチレン系）の定量方法に関する解析（最終溶媒：アセトン）

定量法	回答数	平均値	室 間 精 度		設定濃度割 合（％）
			S.D.	CV%	
検量線法	73	0.00883	0.00296	33.5	80.3
内標準法	19	0.01048	0.00214	20.4	95.3

内標準物質、サロゲートとして、9-プロモアントラセン、メチルパラチオン、1-クロロアントラセン、ヘキサクロロベンゼン、ピフェニル、アントラセン-d10、フェナントレン-d10、フルオロランテン-d10、p-ターフェニル-d10、アセナフテン-d10、クリセン-d10、ピレン-d10、フルオレン-d10、ベンチオカーブ-d10などが使用されていた。

(ス) 分析結果と標準物質の調製法とに関する解析

検量線作成のための標準原液を購入した場合と自作調製した場合の分析値の違いを解析した。全回答の分析結果では、自作調製の平均値が購入標準原液を使用した場合に比べ、設定値に近い高い平均値となっている(表 - 9 - 11)。ポリスチレン系カラム型固相抽出法により抽出し、最終溶媒としてアセトンを用い四重極型GC/MSによる分析した場合も、自作の標準原液を使用した場合のほうが、設定値に近い高い平均値となっており、購入した標準原液を使用した場合との間に有意差が見られた(表 - 9 - 12)。イブプロホスの場合は、標準原液を自作して定量した場合が購入するよりも、有意により結果となっている。

表 - 9 - 11 標準試薬の原液の入手方法に関する解析

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合(%)
			S.D.	CV%	
購入	124	0.00882	0.00291	33.0	80.2
自作	96	0.01020	0.00307	30.1	92.7

表 - 9 - 12 ガスクロマトグラフ質量分析法(四重極) ポリスチレン系充填剤の固相抽出法の標準試薬の原液入手方法に関する解析(最終溶媒:アセトン)

標準原液	回答数	平均値	室間精度		設定濃度割合(%)
			S.D.	CV%	
購入	51	0.00852	0.00287	33.7	77.5
自作	46	0.00992	0.00270	27.2	91.2

(セ) 分析結果と使用機器メーカーの関係

分析値との間に一定の傾向は認められなかった。

8.3 まとめ

異常値棄却後の分析平均値は、0.00935mg/lであり設定値よりも低く、ばらつきも大きくなっている。この原因の一つは、抽出操作による回収率によると考えられる。特に、溶媒抽出法に比べ、固相抽出法による方法が、平均値が低くなっている。これは、固相では試料水の通水速度、脱水の程度、溶出溶媒の流出速度、定容の誤差等影響する要因が多く、必ずしも100%回収することが出来ないことが、平均値を下げ室間のばらつきを大きくしている原因になっているのであろう。また、室間では固相の種類、ロットの違い、個人的な技術の修練度等も影響し、単一の原因ではなく、複数の原因が重なって分析値の分布の幅を広げていると推測される。特に脱水の方法や程度が、分析値に及ぼす影響が大きいこと

がうかがえる。遠心分離による脱水では平均値が低いのは、脱水の程度が充分でなく回収率が悪くなっていることが原因として考えられる。アセトンを出溶媒として用いる際は、脱水を充分行うとともに、常に同一条件で分析溶液を調製することが必要であるといえる。分析装置にとっても充分脱水を行っておくことが、精度を維持する上にも、管理上も、大切な点である。また、技術的にも、装置管理的にも、室内精度を高く保持することが、正確な分析結果を得る条件であるといえよう。

分析方法による解析では、分析結果に差は認められない。しかし、検量線法に比べ内標準法による定量法が、また標準原液を自作調製する方が、高く、設定値に近い平均値となっている。この結果からだけでは断定はできないながら、より正確な分析値を得られる一つの方法として考慮すべきであろう。

