

平成17年度環境測定分析  
統一精度管理調査結果

(本編)

平成18年7月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

## ま え が き

環境測定分析は、環境の汚染状況を客観的に把握するための手段として、環境保全政策上重要であり、データの正確性とそれを実現するための的確な分析技術や適正な業務管理等が求められる。このため、環境省では環境測定分析の信頼性を確保し、精度の向上を図るための施策として、「環境測定分析統一精度管理調査」を昭和50年度より開始し、その時々ニーズ等を踏まえて対象項目を選定し、調査を実施してきた。

今年度は、カドミウム等の重金属類を分析対象とした模擬水質試料に関する基本精度管理調査、亜鉛を分析対象とした模擬水質試料に関する高等精度管理調査、ベンゾ(a)ピレン等の芳香族化合物を分析対象とした模擬水質試料に関する高等精度管理調査、ベンゼン等の揮発性有機化合物を分析対象とした模擬大気試料に関する高等精度管理調査、ダイオキシン類を分析対象としたばいじん抽出液試料に関する高等精度管理調査を実施した。本報告書は、これらの調査結果を取りまとめたものである。

本調査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に寄与すれば幸いである。

最後に、本調査の実施に当たり、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「同統一精度管理調査部会」の学識経験者の方々並びに財団法人日本環境衛生センターその他の関係機関に対し、深く感謝の意を表する次第である。

平成18年7月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 矢作 伸一

## 目 次

### 本編

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	1
(3) 手順	2
3. 分析の概要	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	6
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法	7
4. 参加機関数と回答機関数	7
5. 外れ値等に関する調査	9
(1) アンケート調査	9
(2) 現地調査	9
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	12
(3) 統計量	17
(4) ヒストグラム	24
2. 分析項目毎の結果	36
2.1 水質試料1(重金属類)	36
(1) カドミウム	36
(2) 鉛	42
(3) 砒素	48

( 4 ) ほう素	5 3
( 5 ) 亜鉛	6 3
2 . 2 水質試料 2 ( 芳香族化合物 )	6 9
( 1 ) ベンゾ(a)ピレン	6 9
( 2 ) ベンゾフェノン	7 5
( 3 ) 4-ニトロトルエン	8 1
2 . 3 大気試料	8 6
( 1 ) ベンゼン	8 6
( 2 ) ジクロロメタン	9 1
( 3 ) 塩化ビニルモノマー	9 5
( 4 ) 1,3-ブタジエン	9 9
2 . 4 ばいじん抽出液試料	1 0 4
( 1 ) ダイオキシン類	1 0 4
3 . 参考	1 3 6

## 本編

### 第1章 調査の概要

#### 1. 調査の目的

本調査は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、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、全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度に関する実態を把握し、参加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とするとともに、各分析法についての得失等を検討して、分析手法、分析技術の改善に貢献し、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的とする。

なお、本調査の目的と趣旨は上記のとおりであり、各分析機関から提出された測定データをもとに、各分析機関の評価、格付け等を行うための調査ではない。

#### 2. 調査方法の概要

##### (1) 方法

調査に関しては環境測定分析検討会において策定した「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」に基づいて、基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関して調査する「基本精度管理調査」と、基準値、公的な分析方法等が確立されていない（または規定されて間もない）または高度な分析技術を要する等測定項目等に対して調査する「高等精度管理調査」に基づいて実施する。

##### (2) 調査の経過

- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| ・調査計画の立案                   | 平成17年 6月                     |
| ・実施方法の検討                   | 平成17年 6月                     |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成    | 平成17年 6～8月                   |
| ・同上の送付                     | 平成17年 8～9月                   |
| ・参加機関による分析実施               | 平成17年 9～11月                  |
| ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限） |                              |
| 水質試料                       | 平成17年10月28日<br>(平成17年10月21日) |
| 大気試料及びばいじん抽出液試料（ダイオキシン類）   | 平成17年11月25日<br>(平成17年11月18日) |
| ・分析結果の整理・集計・解析             | 平成17年10月<br>～平成18年2月         |
| ・中間報告書のとりまとめ               | 平成18年 1月                     |
| ・外れ値等に関する調査                | 平成18年 1～3月                   |

- ・ 調査結果の考察
- ・ 最終的な報告書のとりまとめ

平成18年 2～3月

平成18年 3月以降

### (3) 手順

- ・ 対象機関に調査への参加を募る。
- ・ 参加の連絡があった対象機関（「参加機関」という）に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。
- ・ 参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・ 参加機関が分析結果及び関連する情報を返送する。
- ・ 環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・検討を行う。
- ・ 調査結果については、全国5か所にて調査結果説明会を実施しフィードバックを行うとともに、参加機関に報告書を送付する。地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

## 3. 分析の概要

### (1) 分析対象項目

#### 1) 基本精度管理調査

- ・ 模擬水質試料1（重金属類分析用）については、重金属類（カドミウム、鉛、砒素、ほう素）の4項目とする。

#### 2) 高等精度管理調査

- ・ 模擬水質試料1（重金属類分析用）については、重金属類（亜鉛）とする。
- ・ 模擬水質試料2（芳香族化合物分析用）については、芳香族化合物（ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン）の3項目とする。
- ・ 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）については、揮発性有機化合物（ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン）の4項目とする。
- ・ 模擬排ガス試料（ばいじん抽出液試料）（ダイオキシン類分析用）については、ダイオキシン類とし、次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCB（DL-PCB、“コプラナーPCBとも呼ばれる”）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

： PCDDs及びPCDFsの異性体については、2,3,7,8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。  
17異性体とは、PCDDs7項目（2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD及びOCDD）及びPCDFs10項目（2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDF）である。

： PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。

： DL-PCBの異性体については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）と

する。12異性体とは、ノンオルト4項目（3,3',4,4'-TeCB、3,4,4',5-TeCB、3,3',4,4',5-PeCB及び3,3',4,4',5,5'-HxCB）及びモノオルト8項目（2',3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5-PeCB、2,3,3',4,4'-PeCB、2,3,4,4',5-PeCB、2,3',4,4',5,5'-HxCB、2,3,3',4,4',5-HxCB、2,3,3',4,4',5'-HxCB及び2,3,3',4,4',5,5'-HpCB）である。

: DL-PCBの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそのらの和（DL-PCB）とする。

: TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCB並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数（TEF）としてWHO/IPCS（1997年）に提案されたものを用いる。

## （2）対象試料

参加機関に配布する試料は、重金属類分析用の共通試料1（模擬水質試料1）、芳香族化合物分析用の共通試料2（模擬水質試料2）、揮発性有機化合物分析用の共通試料3（模擬大気試料）及びダイオキシン類分析用の共通試料4（ばいじん抽出液試料）の4試料とする。

表1-3-1に共通試料中の分析対象項目等とそれらの濃度を示す。試料の調製方法は、次のとおりである。

### 1)共通試料1

超純水にJCSSのカドミウム標準液（Cd-100）、JCSSの鉛標準液（Pb-100）、JCSSのひ素標準液（As-100）、化学分析用のほう素標準液（B-1000）、JCSSの亜鉛標準液（Zn-1000）、特級の塩化ナトリウム及び特級の硝酸（1.38）の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、500mlのポリエチレン製の瓶に分注する。

参加機関へは瓶を各2個送付する。

### 2)共通試料2

ダイオキシン類分析用のエタノールに鹿1級のベンゾ（a）ピレン（純度98.0%）、環境分析用のベンゾフェノン（99.9%）及び残留農薬試験用の4-ニトロトルエン（99.9%）の所定量を加えて、混合・均一化する。その後、10mlガラス製のアンプルに分注する。

参加機関へはアンプルを各3個送付する。

### 2)共通試料3

#### ・試料ガスの調製

質量比混合法により調製した各成分（ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンの分析対象項目並びにトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、アクリロニトリルの9成分）の中間原料ガス（成分濃度20ppm、50ppm、100ppm）を用いて、質量比混合法により希釈して、それぞれの成分の目標濃度の100倍（例えばベンゼン24ppb）濃度のガスを調製する。それを原料にして質量比混合法により100倍に希釈し、目標濃度の試料ガスを調製する（容器47リットル、充填圧力10MPa）。なお、人工空気にする酸素は、最終の希釈工程のみに加え、途中の希釈工程には使用していない。また、それぞれのガスの調製時には、純水を容器容量10リットルあたり50μl添加する。

・ 試料採取容器（キャニスター）への充填

参加機関より送付された試料採取容器（1個）の密栓をはずした後、充填マニホールドに取り付け、配管系を試料ガスで置換した後、配管を試料ガスを3.5MPa圧張りし、配管の漏れの有無を確認する。漏れがないことを確認した後、配管系を真空引きした後、試料採取容器のバルブを開け、容器の圧力を真空ゲージにて確認し、記録する（最小読み取り精度2kPa）。

容器をマニホールドから一旦取り外し、容器のバルブにキャニスター用インジェクションキットを取り付け、マイクロシリンジで純水を100 $\mu$ l容器内に注入する。その後、再び容器を充填マニホールドに取り付け、配管を試料ガスで置換、配管の漏れの有無の確認後、試料容器に試料ガスを約10l/minの流量で150KPaに分注（充填）する。

4) 共通試料 4

焼却施設よりばいじんを採取し、残留農薬試験用のトルエンを溶媒として24時間ソックスレー抽出を行い、抽出液を調製する。抽出液を混合・均質化し、5mlガラス製のアンプルに分注する。

なお、この抽出液試料の調製に用いたばいじん量は、抽出液試料5mlあたり2g程度に相当する量である。

参加機関へはアンプルを各2個送付する。

表 1 - 3 - 1 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料中の濃度等
共通試料1	模擬水質試料1	カドミウム	0.0028mg/l	0.0028mg/l
		鉛	0.0096mg/l	0.0096mg/l
		砒素	0.0034mg/l	0.0034mg/l
		ほう素	-	(0.068mg/l) *
		亜鉛	0.026mg/l	0.026mg/l
		(塩化ナトリウム)	15mg/l	15mg/l
		(硝酸)	0.1mol/l	0.1mol/l
		(超純水)	-	-
共通試料2	模擬水質試料2 **	ベンゾ(a)ピレン	32 µg/l	0.032 µg/l
		ベンゾフェノン	24 µg/l	0.024 µg/l
		4-ニトロトルエン	96 µg/l	0.096 µg/l
		(エタノール)	-	-
共通試料3	模擬大気試料 ***	ベンゼン	0.241ppb	0.783 µg/m <sup>3</sup>
		ジクロロメタン	0.296ppb	1.05 µg/m <sup>3</sup>
		塩化ビニルモノマー	0.055ppb	0.143 µg/m <sup>3</sup>
		1,3-ブタジエン	0.119ppb	0.268 µg/m <sup>3</sup>
		(トリクロロエレン)	-	(1.42 µg/m <sup>3</sup> ) ****
		(テトラクロロエレン)	0.100ppb	0.690 µg/m <sup>3</sup>
		(クロホルム)	0.100ppb	0.497 µg/m <sup>3</sup>
		(1,2-ジクロロエタン)	0.099ppb	0.408 µg/m <sup>3</sup>
		(アクリロニトリル)	(0.100ppb)	(0.221 µg/m <sup>3</sup> ) *****
	(窒素)	79%	79%	
	(酸素)	21%	21%	
共通試料4	ばいじん抽出液試料	ダイオキシン類	-	(含まれている濃度)

注1) \*: ほう素については、水質試料の調製に使用した超純水中に含まれていたため、超純水及び試料の分析結果、添加量から求めた濃度を示している（添加量を示していない）。

注2) \*\*: 共通試料2については、分析試料は参加機関が共通試料を水で1000倍希釈して調製する。

注3) \*\*\*: 共通試料3については、人工空気バランスのガス（窒素と酸素を含むガス）である。

注4) \*\*\*\*: トリクロロエチレンについては、ガス試料の調製に使用した酸素の容器弁（切削油の脱脂洗浄にトリクロロエチレンを使用していると推定）から混入したと判断されたために分析結果から求めた濃度を示している（添加量を示していない）。

注5) \*\*\*\*\*: アクリロニトリルについては、壁へ吸着が大きく吸脱着があり、送付した分析試料中の濃度は、添加量（表中の値）とおりにないと考えられる。

(3) 分析方法

共通試料1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）に定める方法により分析する。

共通試料2については、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法により分析する。ただし、水質試料中のベンゾ(a)ピレン等の芳香族化合物は、昨年度に調査した項目であり、その調査結果を踏まえ、表1-3-3(2)のように限定した調査とする。

共通試料3については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号。以下、「大気環境基準告示」という）又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成9年環境庁大気保全局大気規制課、平成15年環境省環境管理大気環境課）に定める「容器(キャスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」又は「容器採取-ガスクロマトグラフ法(FID)」により分析する。

共通試料4については、「排ガス中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0311)」により分析する。ただし、試料は抽出液であり、JIS K 0311の6.4.4以降の操作(クリーンアップ以降の操作)を行う。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を表1-3-2～表1-3-5に示す。

表1-3-2 共通試料1(模擬水質試料1)に関する分析方法の概要

分析方法	カドミウム、鉛、亜鉛	砒素	ほう素
メチレンブルー吸光光度法			
フレイム原子吸光法			
電気加熱原子吸光法			
水素化物発生原子吸光法			
ICP発光分光分析法			
水素化物発生ICP発光分光分析法			
ICP質量分析法			

注) : 水質環境基準告示

表1-3-3 共通試料2(模擬水質試料2)に関する分析方法の概要

分析方法	芳香族化合物
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

表1-3-3(2) 共通試料2(模擬水質試料2)に関する分析方法の概要

項目	追跡調査の概要
芳香族化合物	<ul style="list-style-type: none"> <li>・昨年度よりも低濃度としている。(注1)</li> <li>・分析方法は、ガスクロマトグラフ質量分析法とする。(注2)</li> </ul>

(注1) 昨年度の結果は、相応の精度となっていた。特に、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノンの精度は良かった。

(注2) 昨年度では、大部分の回答がガスクロマトグラフ質量分析法であり、その他の方法(高速液体クロマトグラフ法)による回答はほとんどなかった。

表 1 - 3 - 4 ( 1 ) 共通試料 3 ( 模擬大気試料 ) に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機化合物
容器 (キャニスター) 採取 - ガスクロマトグラフ質量分析法	
容器 (キャニスター) 採取 - ガスクロマトグラフ法 (FID)	(ベンゼン)

注) : 大気環境基準告示又は有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する容器採取による方法

表 1 - 3 - 5 ( 1 ) 共通試料 4 ( ばいじん抽出液試料 ) に関する分析方法の概要

分析方法	ダイオキシン類
溶媒抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法	

注) : JIS K 0311

#### ( 4 ) 測定回数 ( 注 )

共通試料 1 の重金属類 ( カドミウム、鉛、砒素及びほう素 ) の分析 ( 基本精度管理調査 ) 及び共通試料 1 の重金属類 ( 亜鉛 ) の分析 ( 高等精度管理調査 ) については、測定回数を 3 回とする。すなわち、同量の試料を 3 個採り、併行測定を行う。

共通試料 2 ~ 4 の分析 ( 高等精度管理調査 ) については、測定回数 1 回以上 5 回以内とする。この場合においても、複数回測定では併行測定とする。併行測定でなく、分析担当者、分析方法、分析条件が異なった場合には、別途報告することとする。

( 注 ) 「測定回数」とは、分析用試料のはかり取りから吸光度等の測定までの一連の操作を行った回数である。

#### ( 5 ) 分析結果等の回答方法

分析結果等の回答は、ホームページに記入して作成することとする。なお、ホームページによる作成が難しい場合には、用紙に記入して郵送による回答も可能とする。

ただし、提出期限については、用紙に記入して作成する場合、ホームページに比べて 1 週間早くなっている。

### 4 . 参加機関数と回答機関数

対象機関は、環境測定分析を実施している地方公共団体 ( 都道府県、市 )、民間機関、大学、独立行政法人等である。ただし、海外施設に分析操作を委託する機関も、対象機関に含める。

あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認したのち、共通試料を送付した機関 ( 参加機関 ) は 5 2 4 機関である。参加機関の内訳 ( 注 ) を示すと、表 1 - 4 - 1 のとおりである。これらの参加機関のうち、所定の分析を行い、何らかの項目についての結果を回答してきた機関数は 5 0 5、回収率は 9 6 . 4 % であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数は、表 1 - 4 - 2 に示す。

(注) 参加機関は、「公的機関」と「民間機関」に区分している。「公的機関」は地方公共団体(都道府県、市)の機関であり、「民間機関」は公的機関以外(民間、大学等)を示す。

表 1 - 4 - 1 調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	53	53	100.0
	市	51	51	100.0
民間機関		420	401	95.5
合計		524	505	96.4

表 1 - 4 - 2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 1 (模擬水質試料 1)		共通試料 2 (模擬水質試料 2)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	48	46 ( 7 )	16	15 ( 1 )
	市	50	50 ( 8 )	9	9 ( 1 )
民間機関		398	378 ( 45 )	85	69 ( 5 )
合計		496	474 ( 60 )	110	93 ( 7 )

(注 1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、( )内は用紙による回答数を示す。

(注 2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

表 1 - 4 - 2 試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料 3 (模擬大気試料)		共通試料 4 (ばいじん抽出液試料)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	33	32 ( 2 )	25	25 ( 0 )
	市	12	12 ( 3 )	5	5 ( 0 )
民間機関		58	53 ( 4 )	137	130 ( 10 )
合計		103	97 ( 9 )	167	160 ( 15 )

(注 1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、( )内は用紙による回答数を示す。

(注 2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

## 5. 外れ値等に関する調査

### (1) アンケート調査

極端な分析結果（外れ値等）を示した機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施する。極端な分析結果としては、模擬水質試料1、模擬水質資料2及び模擬大気試料では、Grubbsの方法による外れ値（棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値）、不検出（ND）等とする。ばいじん抽出液試料（ダイオキシン類）では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値とする（詳細は第2章1（2）参照）。

アンケート調査の実施状況は、表1-5-1のとおりであり、外れ値の多い模擬水質試料1（ほう素）、項目（異性体）の多いばいじん抽出液試料（ダイオキシン類）のアンケート数（機関数）が多くなっている。

表1-5-1 アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数 (機関数)	回収数 (回収率%)
模擬水質試料1	カドミウム	21	14
	鉛	26	18
	砒素	16	9
	ほう素	48	29
	亜鉛	22	11
	計	133	81 (60.9)
模擬水質試料2	ベンゾ(a)ピレン	4	2
	ベンゾフェノン	6	1
	4-ニトロトルエン	2	0
	計	12 (8) *	2 (2)* (25.0)
模擬大気試料	ベンゼン	3	2
	ジクロロメタン	2	2
	塩化ビニルモノマー	2	2
	1,3-ブタジエン	8	6
	計	15 (11) *	12 (9)* (81.8)
ばいじん抽出液試料	ダイオキシン類	42 (40) *	34 (32)* (80.0)

(注)\*：( )内は外れ値を含む機関数(回答数)を示す。Grubbsの方法による外れ値として、複数の項目で外れ値となる回答があり、また棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているため、機関数よりもアンケート数は多くなる。

### (2) 現地調査

上記(1)のアンケート調査において、外れ値等が示された原因又は想定される原因が不明であり、希望があった場合にはその分析機関を訪問し、原因究明のための調査（聞き取り及び分析室調査等）を行う。

ただし、今年度は現地調査を希望する機関はなかったために実施していない。

## 6 . その他

本調査は、（財）日本環境衛生センターが環境省からの請負を受けて実施する。  
本調査結果の他に、別冊として解析結果等をより詳細に記載した「資料編」がある。

## 第2章 調査結果の概要

### 1. 統計結果

#### (1) はじめに

各参加機関が分析結果を回答するに当たって、報告書にクロマトグラム、検量線等を添付することとしていたが、表2-1-1(1)に示すように添付のない回答があった(添付のない回答数は項目により異なる)。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線の添付がない回答も含めた。

また、所定の期日に遅れて提出された回答数は、表2-1-1(2)のとおりであり、これらの回答も集計・解析の対象とした。

なお、本調査では海外施設に分析操作を委託する機関も対象としているが、該当する回答はなかった(表2-1-1(2)参照)。

表2-1-1(1) クロマトグラム、検量線等の添付状況(回答数)

報告書	分析項目	回答数		
		検量線等の添付		検量線等の 添付がない
		HPより送付	用紙による	
[1] 模擬水質試料1	カドミウム	171	213	47
[2] 模擬水質試料1	鉛	166	208	49
[3] 模擬水質試料1	砒素	154	183	41
[4] 模擬水質試料1	ほう素	144	172	50
[5] 模擬水質試料1	亜鉛	156	177	44
[6] 模擬水質試料2	芳香族化合物	52	35 (34)	8 (7)
[7] 模擬大気試料	揮発性有機化合物	46	45	6
[8] ばいじん抽出液試料	ダイオキシン類	69	83	8

(注) ( ) は機関数を示す。

表2-1-1(2) 所定の期日に遅れる回答数及び海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	回答数	
		所定の期日に遅れる	海外施設に委託する
[1] 模擬水質試料1	カドミウム	1	0
[2] 模擬水質試料1	鉛	1	0
[3] 模擬水質試料1	砒素	1	0
[4] 模擬水質試料1	ほう素	1	0
[5] 模擬水質試料1	亜鉛	1	0
[6] 模擬水質試料2	芳香族化合物	0	0
[7] 模擬大気試料	揮発性有機化合物	0	0
[8] ばいじん抽出液試料	ダイオキシン類	0	0

(2) 外れ値等の棄却

分析結果について、各分析項目とも、

- (イ) 結果が「ND」(注1)、「 $\leq$ 」以下」又は「0(ゼロ)」で示されているもの  
(「ND等」)

を外れ値等として棄却する。次に、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2:1999(ISO 5725-2:1994)」に準じて、

- (ロ) Grubbsの検定(注2)を行い、検定統計量が5%棄却限界値を超えるもの  
(「統計的外れ値(Grubbs)」)

を外れ値として棄却する。

なお、模擬水質試料1(重金属類)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、2回以下の結果は外れ値等として取り扱う(以下、「 $n \geq 3$ 」と示す)。

以上の方法によって、外れ値等として棄却された回答数及び(ロ) Grubbsの検定による棄却の限界値を試料別に表にまとめる(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値、上限値を示す)。模擬水質試料1(重金属類)については表2-1-2、模擬水質試料2(芳香族化合物)については表2-1-3、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-4、ばいじん抽出液試料(ダイオキシン類)については表2-1-5に示す。

(注1) 「ND」は、「検出されない」を示す。

(注2) 「Grubbsの検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS K 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

2 - 1 - 2 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬水質試料 1 )

分析項目	回答数	棄却数				棄却率 ** %
		n 3	ND 等*	Grubbs	計	
カドミウム	431	2	8	13	23	5.3( 3.0)
鉛	423	2	8	18	28	6.6( 4.3)
砒素	378	2	8	8	18	4.8( 2.1)
ほう素	366	2	3 (4)	44	49	13.4(12.0)
亜鉛	377	2	3	19	24	6.4( 5.0)

注 1 ) \* : ( ) 内は n 3 に該当する回答を含む。

注 2 ) \*\* : 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbs の検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 2 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬水質試料 1 )

分析項目	Grubbs の検定		( 参考 )
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
カドミウム	0.00132	0.00410	0.00271
鉛	0.00497	0.0147	0.00981
砒素	0.000899	0.00565	0.00328
ほう素	0.0412	0.0898	0.0655
亜鉛	0.0138	0.0392	0.0265

注 ) 単位は「 mg/l 」である。

表 2 - 1 - 3 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬水質試料 2 )

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等	Grubbs	計	
ベンゾ (a) ピレン	84	0	4	4	4.8( 4.8)
ベンゾフェノン	87	1	5	6	6.9( 5.7)
4-ニトロトルエン	84	0	2	2	2.4( 2.4)

注 ) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbs の検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 3 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬水質試料 2 )

分析項目	Grubbs の検定		( 参考 )
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゾ (a) ピレン	0.00727	0.0538	0.0305
ベンゾフェノン	0.00153	0.0474	0.0245
4-ニトロトルエン	0	0.176	0.0877

注 ) 単位は「 μg/l 」である。

表 2 - 1 - 4 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬大気試料 )

分析項目	回答数	棄却数			棄却率
		N D 等	Grubbs	計	%
ベンゼン	96	0	3	3	3.1( 3.1)
ジクロロメタン	95	1	1	2	2.1( 1.0)
塩化ビニルモノマー	94	0	2	2	2.1( 2.1)
1,3-ブタジエン	94	0	8	8	8.5( 8.5)

注) 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 100。

( ) 内は統計的外れ値 ( Grubbsの検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 1 - 4 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬大気試料 )

分析項目	Grubbsの検定		( 参考 )
	下限値	上限値	外れ値棄却後の平均値
ベンゼン	0.342	1.28	0.809
ジクロロメタン	0.223	1.86	1.04
塩化ビニルモノマー	0.0720	0.229	0.151
1,3-ブタジエン	0.150	0.364	0.257

注) 単位は「 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 」である。

表 2 - 1 - 5 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( ばいじん抽出液試料 )  
( ダイオキシン類 )

区分	分析項目	回答 数	棄却数			棄却率 % (Grubbs)
			ND等	Grubbs	計	
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	160	0	9	9	5.6 ( 5.6 )
	1,2,3,7,8-PeCDD	160	0	3	3	1.9 ( 1.9 )
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	OCDD	160	0	6	6	3.8 ( 3.8 )
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	1,2,3,7,8-PeCDF	160	0	1	1	0.6 ( 0.6 )
	2,3,4,7,8-PeCDF	160	0	3	3	1.9 ( 1.9 )
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	160	1	10	11	6.9 ( 6.3 )
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	OCDF	160	0	10	10	6.3 ( 6.3 )
同族体 PCDDs	TeCDDs	160	0	7	7	4.4 ( 4.4 )
	PeCDDs	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	HxCDDs	160	0	6	6	3.8 ( 3.8 )
	HpCDDs	160	0	6	6	3.8 ( 3.8 )
	OCDD	160	0	7	7	4.4 ( 4.4 )
PCDFs	PCDDs	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	TeCDFs	160	0	6	6	3.8 ( 3.8 )
	PeCDFs	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
	HxCDFs	160	0	8	8	5.0 ( 5.0 )
	HpCDFs	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	OCDF	160	0	10	10	6.3 ( 6.3 )
	PCDFs	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
DL-PCB ノゾルト 異性体	PCDDs+PCDFs	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	3,4,4',5-TeCB	160	12	7	19	11.9 ( 4.4 )
	3,3',4,4'-TeCB	160	1	7	8	5.0 ( 4.4 )
	3,3',4,4',5-PeCB	160	0	4	4	2.5 ( 2.5 )
モノゾルト 異性体	3,3',4,4',5,5'-HxCB	160	0	6	6	3.8 ( 3.8 )
	2',3,4,4',5-PeCB	160	17	11	28	17.5 ( 6.9 )
	2,3',4,4',5-PeCB	160	1	8	9	5.6 ( 5.0 )
	2,3,3',4,4'-PeCB	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	2,3,4,4',5-PeCB	160	41	6	47	29.4 ( 3.8 )
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	160	3	4	7	4.4 ( 2.5 )
	2,3,3',4,4',5-HxCB	160	0	8	8	5.0 ( 5.0 )
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	160	1	7	8	5.0 ( 4.4 )
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	160	0	3	3	1.9 ( 1.9 )	
DL-PCB その他	ノゾルト体	160	0	7	7	4.4 ( 4.4 )
	モノゾルト体	160	0	10	10	6.3 ( 6.3 )
	DL-PCB	160	0	8	8	5.0 ( 5.0 )
TEQ	PCDDs+PCDFs	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )
	DL-PCB	160	1	7	8	5.0 ( 4.4 )
	TEQ(Total)	160	0	5	5	3.1 ( 3.1 )

表 2 - 1 - 5 ( 2 ) 棄却限界値 ( ばいじん抽出液試料 )  
( ダイオキシン類 )

区分	分析項目	Grubbsの方法		(参考) 平均値 (ng/ml)	
		下限値 (ng/ml)	上限値 (ng/ml)		
異性体 PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	0.0122	0.0239	0.0181	
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.114	0.201	0.158	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.137	0.267	0.202	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.125	0.242	0.184	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.112	0.218	0.165	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.583	0.928	0.756	
	OCDD	0.351	0.600	0.474	
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.0315	0.0821	0.0568
		1,2,3,7,8-PeCDF	0.0613	0.199	0.130
		2,3,4,7,8-PeCDF	0.126	0.219	0.173
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.156	0.312	0.234
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.150	0.275	0.212
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00272	0.0202	0.0115
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.113	0.216	0.165
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.380	0.657	0.518	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.0421	0.0794	0.0607	
OCDF		0.0881	0.162	0.125	
同族体 PCDDs	TeCDDs	0.229	0.451	0.340	
	PeCDDs	0.795	1.42	1.11	
	HxCDDs	1.34	2.35	1.84	
	HpCDDs	0.940	1.62	1.28	
	OCDD	0.344	0.602	0.473	
	PCDFs	PCDDs	4.03	6.10	5.07
		TeCDFs	1.07	2.39	1.72
		PeCDFs	1.71	2.83	2.27
		HxCDFs	1.47	2.72	2.09
		HpCDFs	0.647	1.11	0.877
OCDF		0.0881	0.162	0.125	
PCDFs	5.36	8.82	7.09		
PCDDs+PCDFs	9.52	14.8	12.1		
DL-PCB ノゾルト 異性体	3,4,4',5-TeCB	0.00236	0.00723	0.00479	
	3,3',4,4'-TeCB	0.0229	0.0473	0.0351	
	3,3',4,4',5-PeCB	0.0295	0.0573	0.0434	
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.0106	0.0291	0.0198	
	モノゾルト 異性体	2',3,4,4',5-PeCB	0.00245	0.00601	0.00423
		2,3',4,4',5-PeCB	0.00345	0.0298	0.0167
		2,3,3',4,4'-PeCB	0.0101	0.0372	0.0237
		2,3,4,4',5-PeCB	0.000239	0.00332	0.00178
2,3',4,4',5,5'-HxCB		0.00647	0.0142	0.0103	
2,3,3',4,4',5-HxCB		0.012	0.0247	0.0184	
2,3,3',4,4',5'-HxCB		0.00926	0.0182	0.0137	
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB		0.0115	0.0238	0.0177	
DL-PCB その他	ノゾルト体	0.0733	0.131	0.102	
	モノゾルト体	0.0652	0.145	0.105	
	DL-PCB	0.144	0.271	0.208	
TEQ	PCDDs+PCDFs	0.321	0.489	0.405	
	DL-PCB	0.00320	0.00588	0.00454	
	TEQ(Total)	0.327	0.491	0.409	

(注) 「平均値」は、外れ値等を棄却後の値を示す。

### (3) 統計量

前記(2)で統計的外れ値となった分析結果の棄却前後の統計量を算出し、試料別に表にまとめた。

模擬水質試料1(重金属類)については表2-1-6、模擬水質試料2(芳香族化合物)については表2-1-7、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については表2-1-8、ばいじん抽出液試料(ダイオキシン類)については表2-1-9に示す。

各分析項目とも、統計量としては平均値、室間精度(標準偏差及び変動係数)(注1)、最小値、最大値及び中央値を示す。なお、模擬水質試料1、模擬水質試料2、模擬大気試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

また、模擬水質試料1については、3回の室内併行測定を行っており、室内精度(注2)も併記する。統計量としては、室内精度(標準偏差及び変動係数)(注2)、3回の室内併行測定精度(変動係数)の最小値、最大値及び中央値を示す。

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出に当たっては、これらの結果を除いている。また、模擬水質試料1については、「n=3」のものも除いている。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室間精度としては、分析結果(複数回を分析している場合には平均値)のS.D.、CV%を算出している。

(注2)「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、室間精度と同様に標準偏差(S.D.)、変動係数(CV%)等で表される。室内精度としては、分散分析を行ってS.D.、CV%を算出している。

表 2 - 1 - 6 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 模擬水質試料 1 )

( 室間精度等 )

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度**		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	中央値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %				
カドミウム	前	421	0.0103	0.152	1480	0.00125	3.13	0.00273	0.0028
	後	408	0.00271	0.000365	13.5	0.00139	0.00403	0.00272	
鉛	前	413	0.0420	0.634	1510	0.004	12.9	0.00968	0.0096
	後	395	0.00981	0.00127	13.0	0.00525	0.0144	0.00967	
砒素	前	368	0.0196	0.310	1580	0.00104	5.94	0.00329	0.0034
	後	360	0.00328	0.000630	19.2	0.00104	0.00564	0.00328	
ほう素	前	361	0.245	0.835	341	0.00571	6.85	0.0665	(0.068)
	後	317	0.0655	0.00649	9.9	0.0444	0.0882	0.0658	
亜鉛	前	372	0.0303	0.0309	102	0.00277	0.436	0.0261	0.026
	後	353	0.0265	0.00336	12.7	0.0191	0.0390	0.0259	

( 室内精度 )

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度***		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	408	0.000181	6.7	0.0	25.4	1.4
鉛	後	3	395	0.000571	5.8	0.0	20.6	2.1
砒素	後	3	360	0.000252	7.7	0.0	30.1	2.3
ほう素	後	3	317	0.00158	2.4	0.0	20.0	1.1
亜鉛	後	3	353	0.00213	8.1	0.0	29.4	1.6

注 1 ) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n 3」のもの及び分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

注 2 ) \*\*: 3 回の併行測定結果の平均値より求めた精度 ( S.D. 及び CV% ) を示している。

注 3 ) \*\*\*: 分散分析の結果を示している。

表 2 - 1 - 7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 模擬水質試料 2 )

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g/l}$ )	最大値 ( $\mu\text{g/l}$ )	中央値 ( $\mu\text{g/l}$ )	調製 濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/l}$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/l}$ )	CV %				
ベンゾ (a)ピレン	前	84	0.0337	0.0169	50.0	0.0103	0.134	0.0311	0.032
	後	80	0.0305	0.00701	23.0	0.0103	0.0473	0.0306	
ベンゾフェ ノ	前	86	10.2	94.2	925	0.00847	874	0.0235	0.024
	後	81	0.0245	0.00692	28.3	0.00847	0.0428	0.0233	
4-ニトロ ベン	前	84	14.9	135	911	0.0153	1240	0.0868	0.096
	後	82	0.0877	0.0267	30.4	0.0153	0.147	0.0863	

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 模擬大気試料 )

分析項目	棄却 *	回 答 数	平均値 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	室間精度		最小値 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	最大値 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	中央値 ( $\mu\text{g/m}^3$ )	調製 濃度 (設定値) ( $\mu\text{g/m}^3$ )
				S.D. ( $\mu\text{g/m}^3$ )	CV %				
ベンゼン	前	96	0.818	0.178	21.7	0.270	1.58	0.820	0.783
	後	93	0.809	0.139	17.2	0.426	1.27	0.819	
ジクロロメ タン	前	94	1.06	0.297	28.1	0.309	2.71	1.07	1.05
	後	93	1.04	0.243	23.4	0.309	1.80	1.07	
塩化ビニ ルモノマ	前	94	0.153	0.0273	17.9	0.0924	0.256	0.151	0.143
	後	92	0.151	0.0234	15.5	0.0924	0.225	0.150	
1,3-ブタ ジエン	前	94	0.270	0.0760	28.2	0.105	0.650	0.260	0.268
	後	86	0.257	0.0320	12.4	0.173	0.330	0.258	

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 9 ( 1 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( ばいじん抽出液試料 )

( P C D D s 異性体、 P C D F s 異性体 )

区分	分析項目	棄却* 回数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)	
				S.D. (ng/ml)	CV %				
P C	2,3,7,8-TeCDD	前	160	0.129	1.38	1070	0.0109	17.5	0.0180
		後	151	0.0181	0.00165	9.1	0.0140	0.0220	0.0180
D D	1,2,3,7,8-PeCDD	前	160	1.06	11.5	1080	0.130	145	0.160
		後	157	0.158	0.0123	7.8	0.130	0.200	0.160
s 異 性 体	1,2,3,4,7,8-HxCDD	前	160	1.36	14.6	1080	0.130	185	0.200
		後	155	0.202	0.0184	9.1	0.160	0.260	0.200
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	前	160	1.22	13.0	1070	0.140	165	0.180
		後	156	0.184	0.0165	9.0	0.140	0.230	0.180
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	前	160	1.10	11.8	1070	0.102	150	0.165
		後	155	0.165	0.0148	9.0	0.120	0.210	0.165
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	前	160	5.54	60.4	1090	0.590	765	0.760
		後	155	0.756	0.0488	6.5	0.590	0.920	0.760
	OCDD	前	160	3.20	34.4	1080	0.345	435	0.470
		後	154	0.474	0.0349	7.4	0.400	0.580	0.470
P C	2,3,7,8-TeCDF	前	160	0.366	3.91	1070	0.0440	49.5	0.0568
		後	156	0.0568	0.00716	12.6	0.0383	0.0805	0.0568
D F	1,2,3,7,8-PeCDF	前	160	0.911	9.87	1080	0.0880	125	0.130
		後	159	0.130	0.0194	14.9	0.0880	0.180	0.130
s 異 性 体	2,3,4,7,8-PeCDF	前	160	1.27	13.8	1090	0.140	175	0.170
		後	157	0.173	0.0132	7.6	0.140	0.210	0.170
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	前	160	1.61	17.4	1080	0.130	220	0.230
		後	156	0.234	0.0221	9.4	0.180	0.300	0.230
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	前	160	1.43	15.4	1080	0.130	195	0.210
		後	155	0.212	0.0177	8.4	0.165	0.270	0.210
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	159	0.0857	0.911	1060	0.00400	11.5	0.0110
		後	149	0.0115	0.00248	21.6	0.00400	0.0200	0.0110
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	前	160	1.13	12.2	1080	0.115	155	0.165
		後	156	0.165	0.0147	8.9	0.115	0.210	0.165
	1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	前	160	3.68	39.9	1080	0.355	505	0.520
		後	155	0.518	0.0391	7.5	0.400	0.625	0.517
	1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	前	160	0.455	4.98	1090	0.0395	63.0	0.0610
		後	156	0.0607	0.00528	8.7	0.0480	0.0770	0.0608
	OCDF	前	160	0.881	9.48	1080	0.0730	120	0.123
		後	150	0.125	0.0105	8.4	0.100	0.160	0.123

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 9 ( 2 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( ばいじん抽出液試料 )  
( P C D D s 同族体、 P C D F s 同族体 )

区分	分析項目	棄却* 回数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)	
				S.D. (ng/ml)	CV %				
P C D D s 同 族 体	TeCDDs	前	160	4.87	40.4	829	0.212	375	0.340
		後	153	0.340	0.0315	9.2	0.253	0.450	0.340
	PeCDDs	前	160	14.5	119	824	0.887	1150	1.10
		後	155	1.11	0.0890	8.0	0.887	1.40	1.10
	HxCDDs	前	160	23.7	194	822	1.30	1800	1.80
		後	154	1.84	0.143	7.7	1.40	2.20	1.80
	HpCDDs	前	160	16.9	139	824	0.780	1250	1.30
		後	154	1.28	0.0959	7.5	0.990	1.60	1.30
	OCDD	前	160	5.98	48.4	809	0.345	435	0.470
		後	153	0.473	0.0365	7.7	0.345	0.580	0.470
	PCDDs	前	160	66.0	543	823	3.80	5000	5.05
		後	155	5.07	0.293	5.8	4.25	6.00	5.05
P C D F s 同 族 体	TeCDFs	前	160	21.4	176	824	1.03	1750	1.70
		後	154	1.72	0.187	10.8	1.10	2.35	1.70
	PeCDFs	前	160	30.4	251	825	1.95	2300	2.30
		後	156	2.27	0.158	7.0	1.95	2.77	2.29
	HxCDFs	前	160	28.3	234	826	1.25	2200	2.10
		後	152	2.09	0.176	8.4	1.60	2.70	2.10
	HpCDFs	前	160	11.7	96.2	826	0.575	915	0.873
		後	155	0.877	0.0652	7.4	0.700	1.10	0.870
	OCDF	前	160	1.63	13.4	822	0.0730	120	0.123
		後	150	0.125	0.0105	8.4	0.100	0.160	0.123
	PCDFs	前	160	93.3	769	824	5.80	7250	7.10
		後	156	7.09	0.490	6.9	5.80	8.70	7.07
同族体の合計 ( PCDDs + PCDFs )		前	160	156	128	822	9.60	12000	12.0
		後	155	12.1	0.742	6.1	9.60	14.5	12.0

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

表 2 - 1 - 9 ( 3 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( ばいじん抽出液試料 )

( DL - PCB )

区分	分析項目	棄却*	回答数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
					S.D. (ng/ml)	CV %			
ノン オ ル ト 異 性 体	3,4,4',5-TeCB	前	148	0.0340	0.349	1030	0.00300	4.25	0.00485
		後	141	0.00479	0.000700	14.5	0.00300	0.00700	0.00483
	3,3',4,4'-TeCB	前	159	0.243	2.61	1070	0.0230	33.0	0.0350
		後	152	0.0351	0.00346	9.8	0.0230	0.0450	0.0350
	3,3',4,4',5-PeCB	前	160	0.325	3.55	1090	0.0250	45.0	0.0430
		後	156	0.0434	0.00393	9.1	0.0340	0.0570	0.0430
3,3',4,4',5,5'-HxCB	前	160	0.142	1.54	1080	0.0140	19.5	0.0194	
	後	154	0.0198	0.00261	13.2	0.0140	0.0290	0.0192	
モ ノ オ ル ト 異 性 体	2',3,4,4',5-PeCB	前	143	0.0411	0.434	1060	0.00200	5.2	0.00418
		後	132	0.00423	0.000510	12.1	0.00300	0.00600	0.00416
	2,3',4,4',5-PeCB	前	159	0.126	1.35	1070	0.00167	17.0	0.0160
		後	151	0.0167	0.00375	22.5	0.00950	0.0290	0.0160
	2,3,3',4,4'-PeCB	前	160	0.175	1.90	1090	0.0143	24.0	0.0232
		後	155	0.0237	0.00384	16.2	0.0143	0.0360	0.0230
	2,3,4,4',5-PeCB	前	119	0.0129	0.119	921	0.00100	1.30	0.00170
		後	113	0.00178	0.000450	25.2	0.00100	0.00305	0.00170
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	前	157	0.0663	0.697	1050	0.00650	8.75	0.0104
		後	153	0.0103	0.00103	10.0	0.00650	0.0125	0.0102
	2,3,3',4,4',5-HxCB	前	160	0.107	1.11	1040	0.0140	14	0.0185
		後	152	0.0184	0.00180	9.8	0.0140	0.0235	0.0180
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	前	159	0.0859	0.907	1060	0.00880	11.5	0.0135
		後	152	0.0137	0.00127	9.3	0.0100	0.0180	0.0135
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	前	160	0.124	1.34	1080	0.0115	17.0	0.0180	
	後	157	0.0177	0.00175	9.9	0.0115	0.0233	0.0178	
そ の 他	ノンオルト **	前	160	0.728	7.90	1080	0.0100	100	0.100
		後	153	0.102	0.00823	8.0	0.0740	0.120	0.100
	モノオルト **	前	160	0.712	7.62	1070	0.0100	96.5	0.105
		後	150	0.105	0.0114	10.8	0.0800	0.140	0.103
	計 ** (DL-PCB)	前	160	1.58	15.4	978	0.021	195	0.210
		後	152	0.208	0.0183	8.8	0.150	0.270	0.210

注1) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

注2) \*\*: 「ノンオルト」はノンオルトの4異性体濃度の和、「モノオルト」はモノオルトの8異性体濃度の和、「DL-PCB」は「ノンオルト」と「モノオルト」の和を示す。

表 2 - 1 - 9 ( 4 ) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( ばいじん抽出液試料 )

( 毒性当量 : T E Q )

区分	分析項目	棄却*	回答数	平均値 (ng/ml)	室間精度		最小値 (ng/ml)	最大値 (ng/ml)	中央値 (ng/ml)
					S.D. (ng/ml)	CV %			
T	PCDDs + PCDFs	前	160	2.80	30.2	1080	0.170	383	0.405
		後	155	0.405	0.0238	5.9	0.330	0.470	0.405
Q	DL-PCB	前	159	0.0342	0.374	1090	0.00180	4.72	0.00450
		後	152	0.00454	0.000380	8.4	0.00350	0.00570	0.00450
	(PCDDs + PCDFs) + (DL-PCB)	前	160	2.83	30.6	1080	0.170	388	0.410
		後	155	0.409	0.0233	5.7	0.340	0.470	0.410

注) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

#### (4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬水質試料1(重金属類)については図2-1-1、模擬水質試料2(芳香族化合物)については図2-1-2、模擬大気試料(揮発性有機化合物)については図2-1-3、ばいじん抽出液試料(ダイオキシン類)については図2-1-4に示す。

各ヒストグラムは、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外れ値等棄却後の平均値を「1.0」とした場合の相対値を示す。縦軸には各階級の度数の全回答数(外れ値等を含めた回答数)に対する割合(%)を示す。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち「ND等」であるもの(前記(2)参照)は除いて行っている。また、模擬水質試料1(重金属類)については、「n3」のもの(前記(2)参照)も除いて行っている。

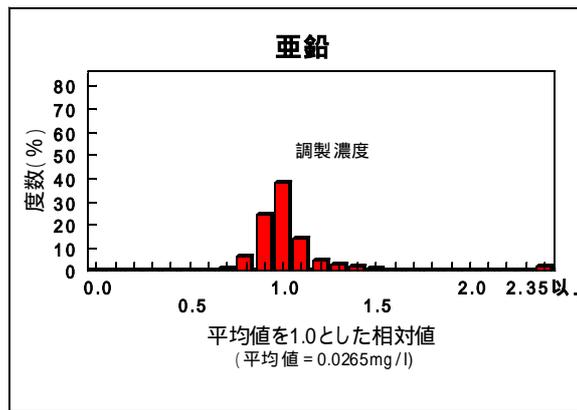
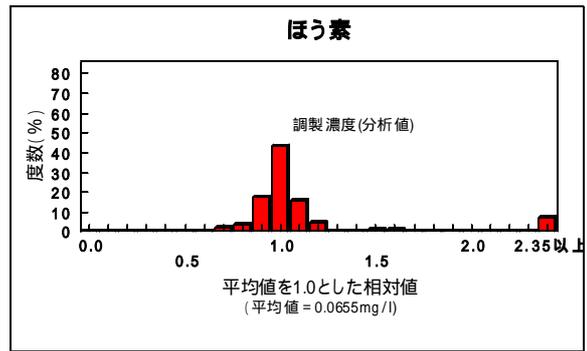
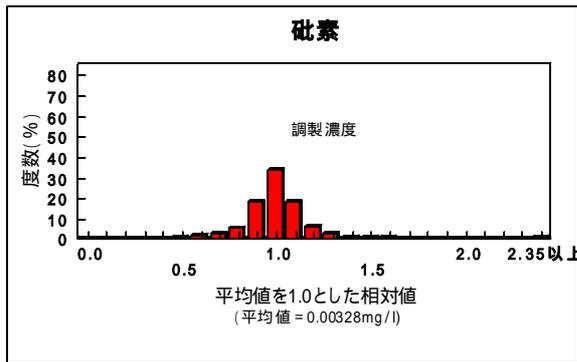
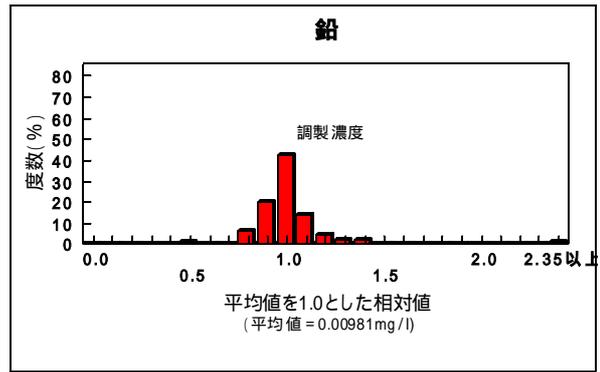
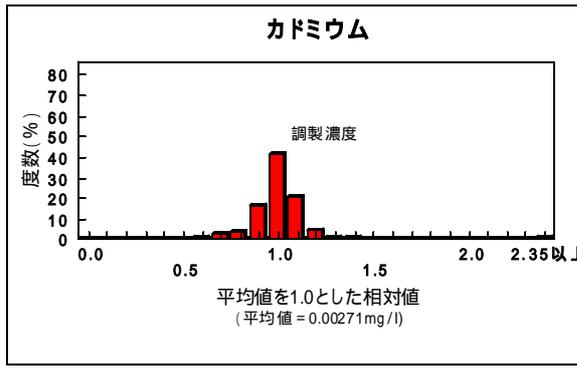


図 2 - 1 - 1 模擬水質試料 1 (重金属類) に関するヒストグラム

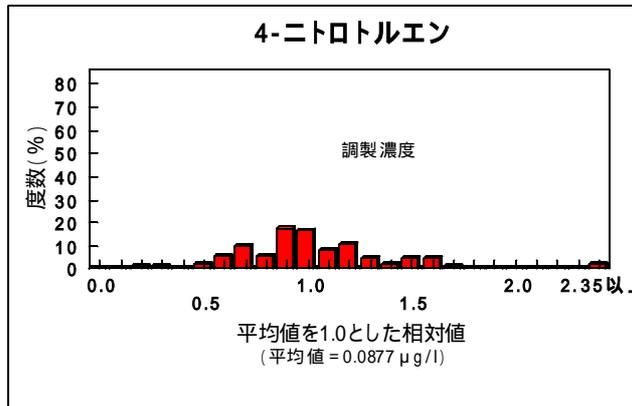
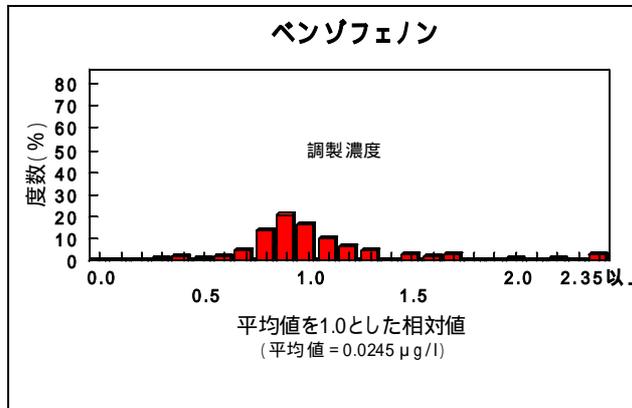
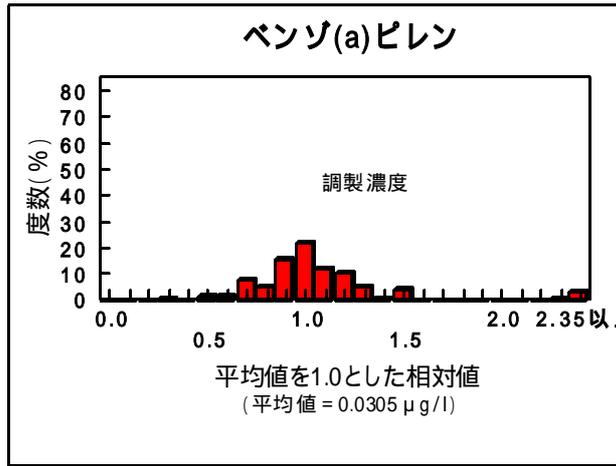


図 2 - 1 - 2 模擬水質試料 2 (芳香族化合物) に関するヒストグラム

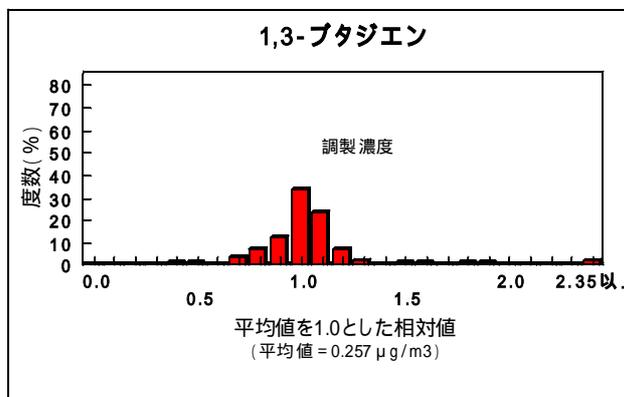
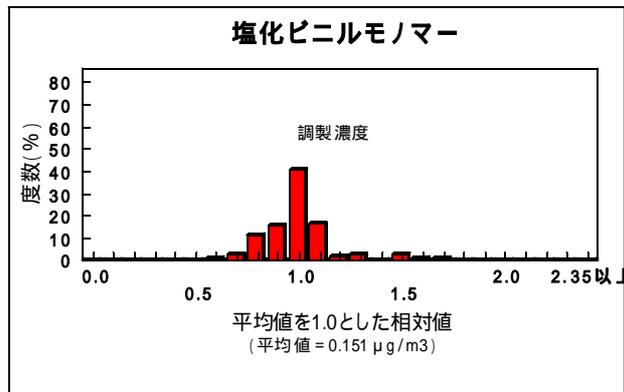
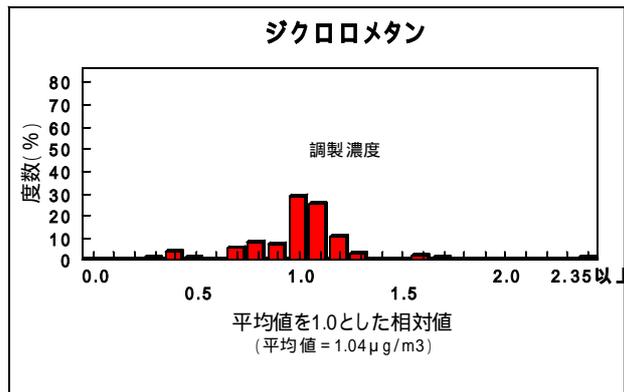
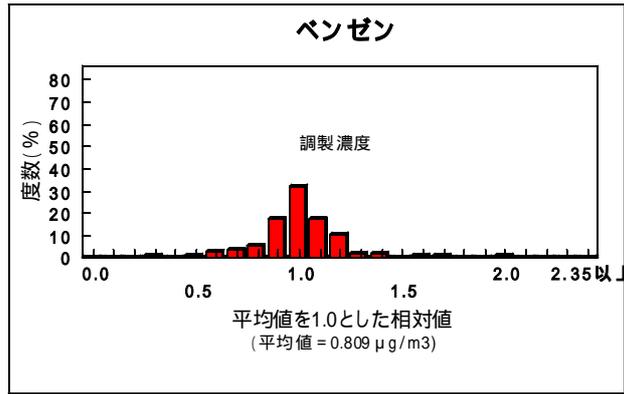


図 2 - 1 - 3 模擬大気試料（揮発性有機化合物）に関するヒストグラム

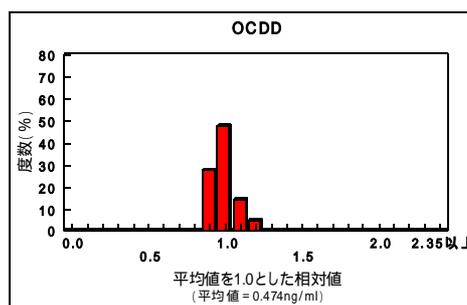
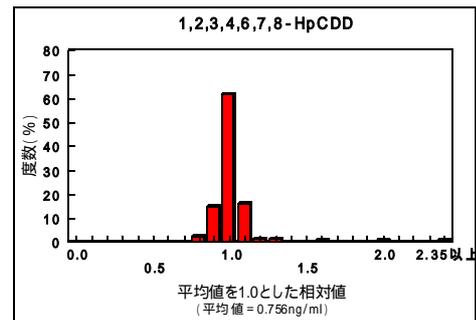
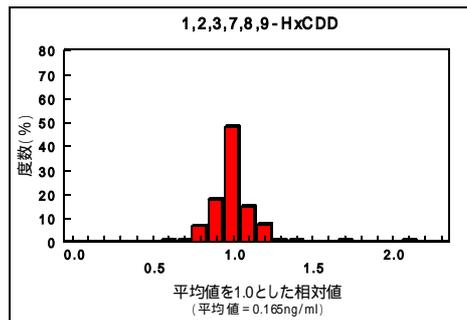
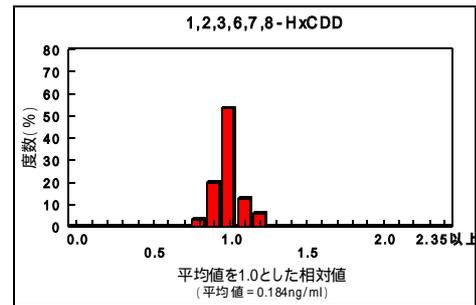
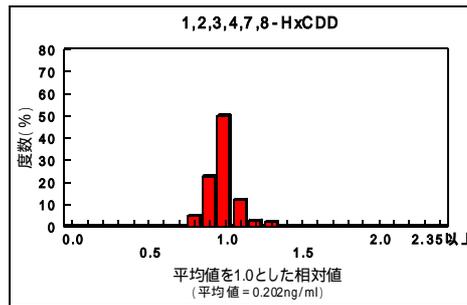
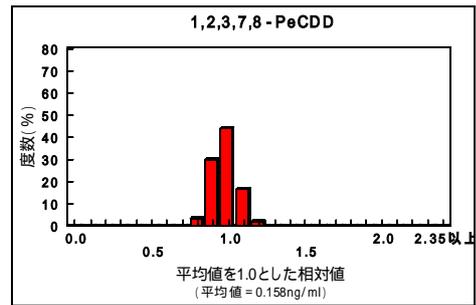
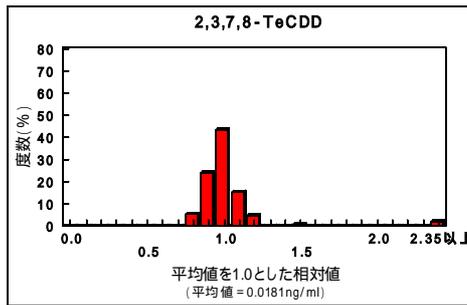


図 2 - 1 - 4 ( 1 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
P C D D s 異性体

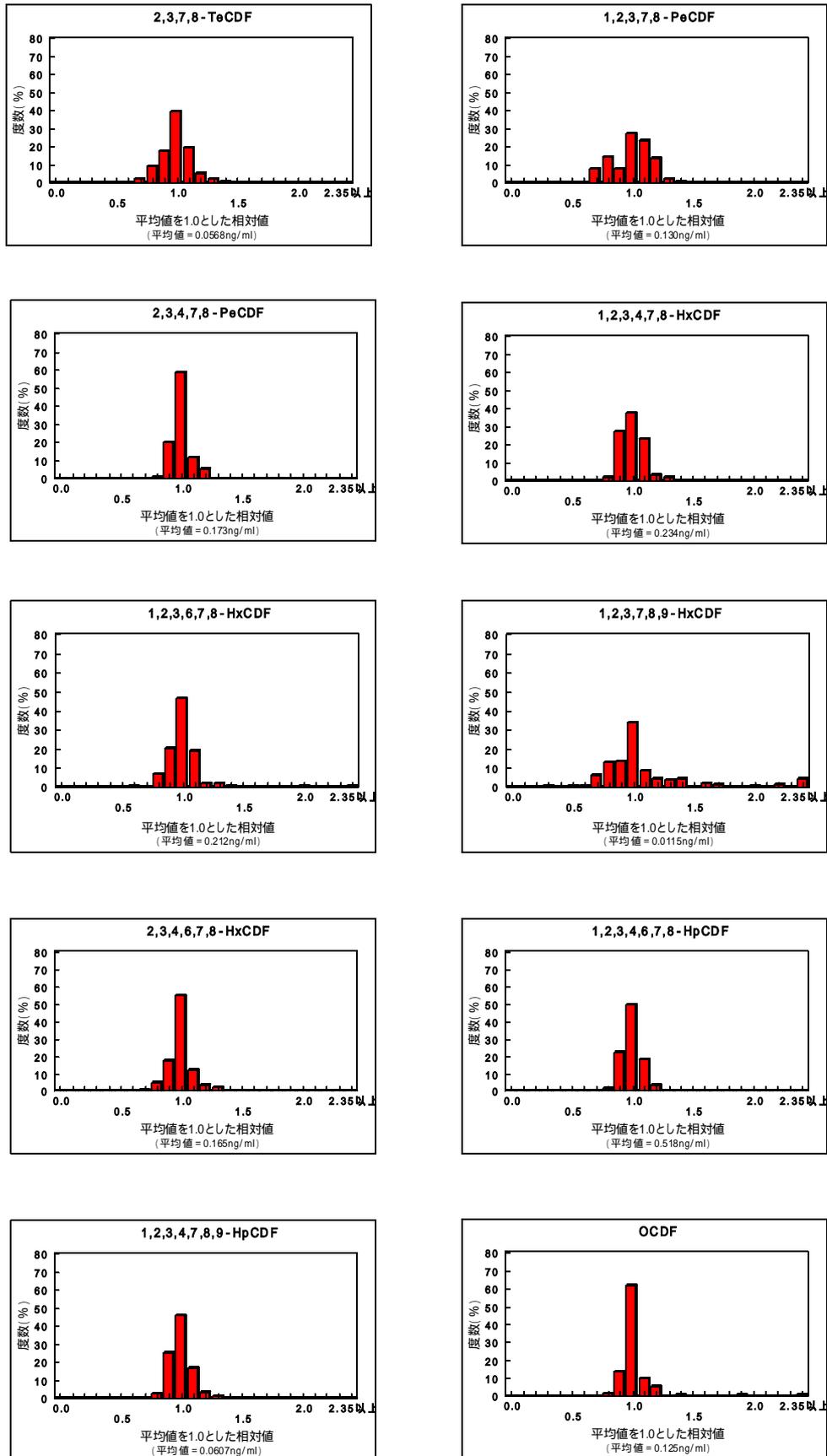


図 2 - 1 - 4 ( 2 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
P C D F s 異性体

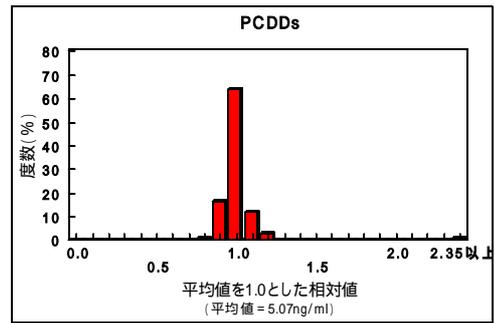
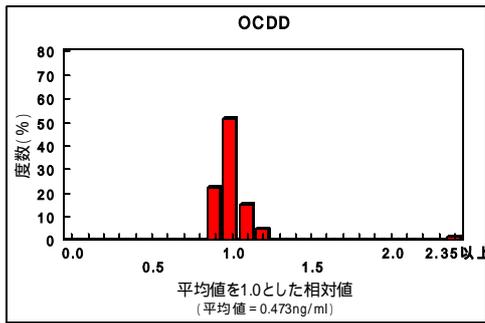
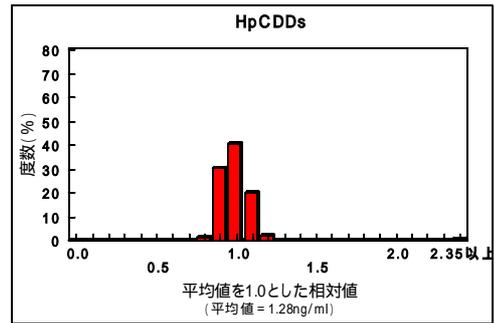
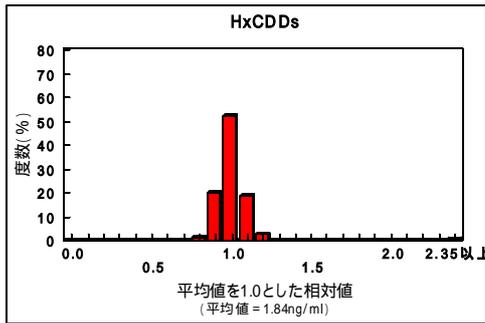
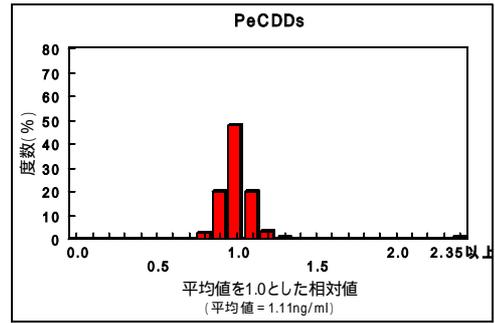
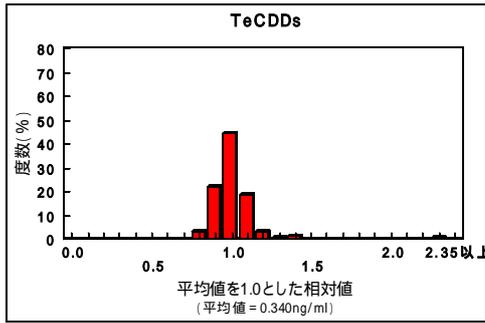


図 2 - 1 - 4 ( 3 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
P C D D s 同族体

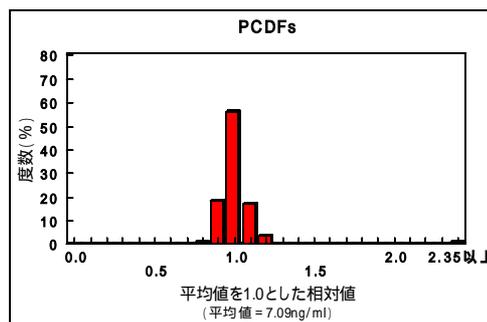
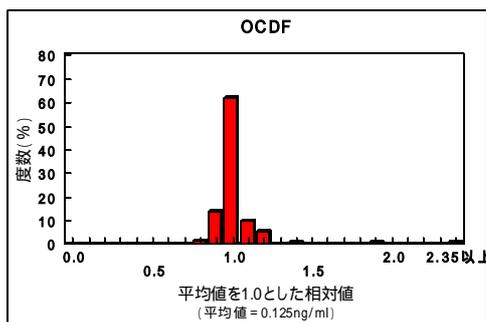
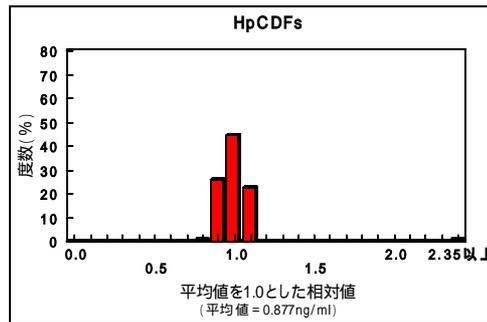
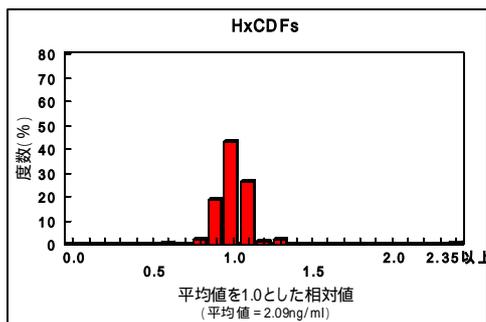
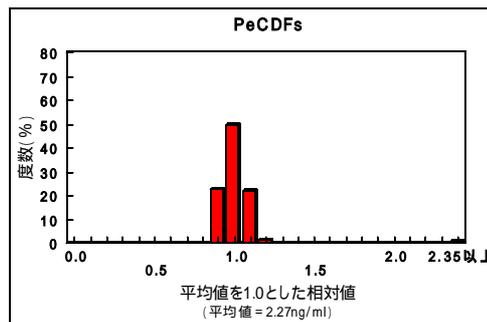
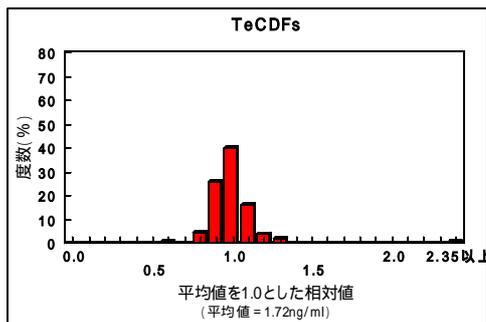


図 2 - 1 - 4 ( 4 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
P C D F s 同族体

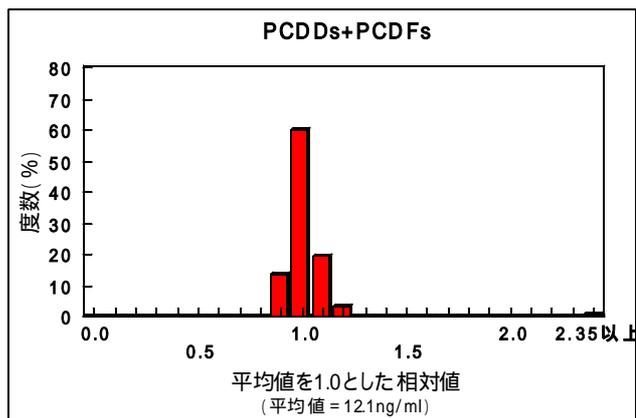


図 2 - 1 - 4 ( 5 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
同族体 ( P C D D s + P C D F s )

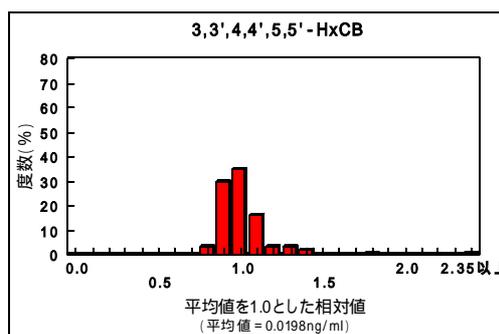
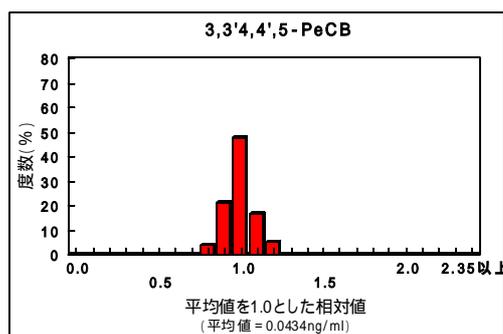
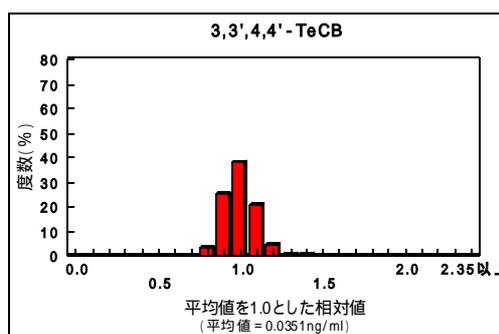
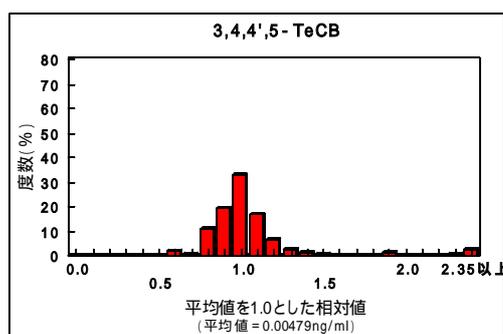


図 2 - 1 - 4 ( 6 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
D L - P C B ( ノンオルト異性体 )

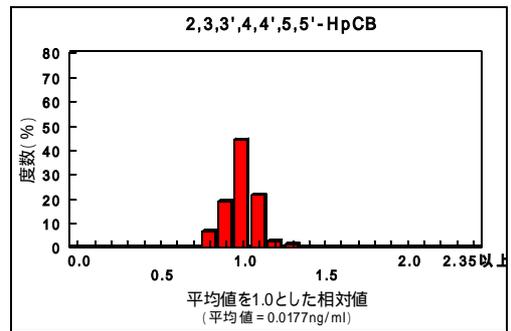
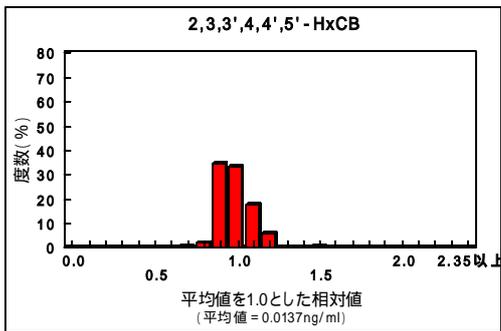
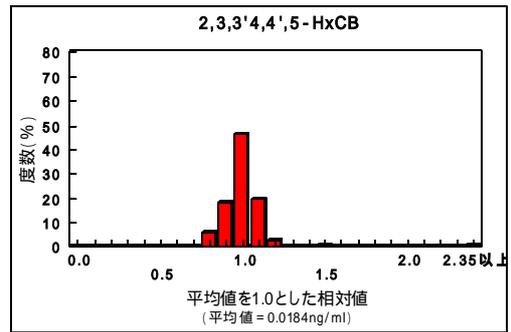
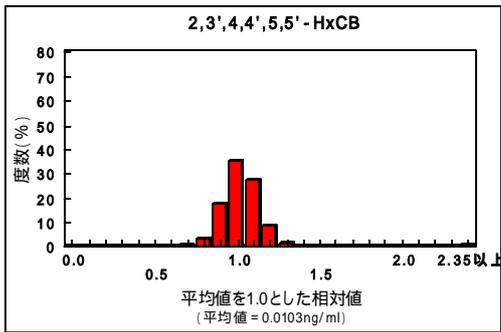
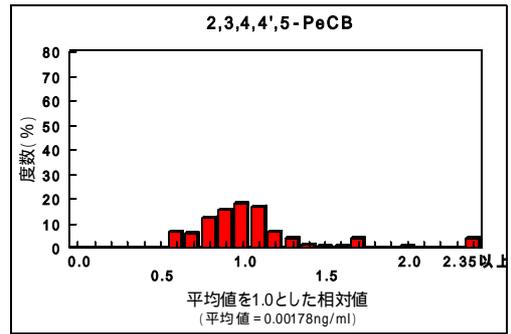
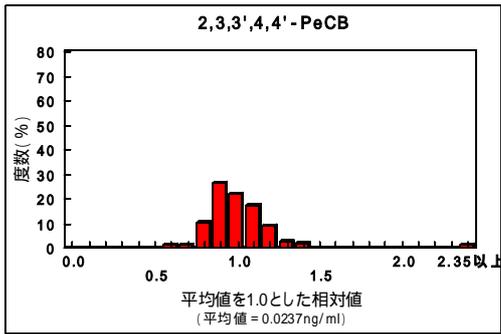
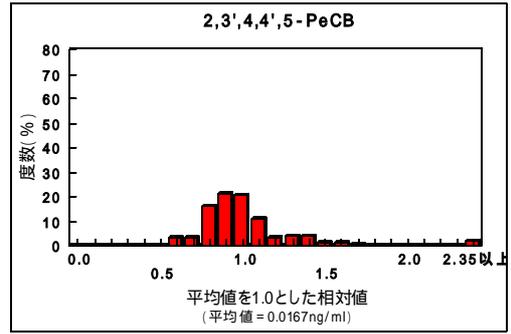
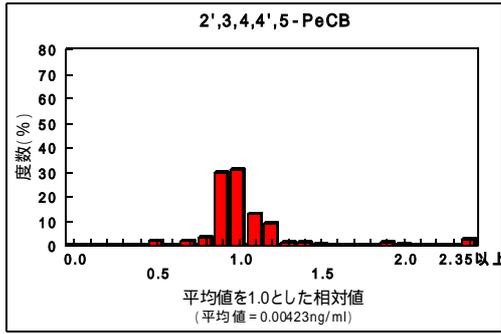


図 2 - 1 - 4 ( 7 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
DL - PCB (モノオルト異性体)

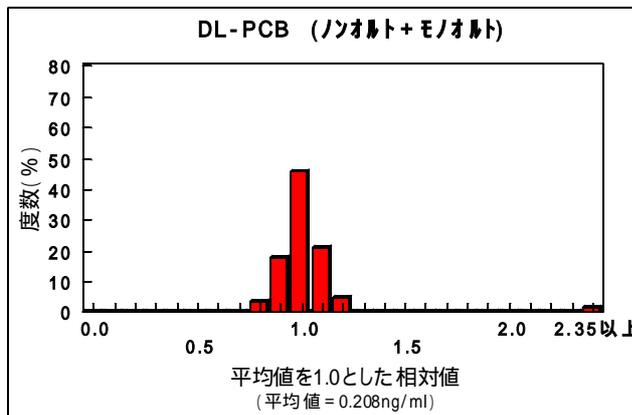
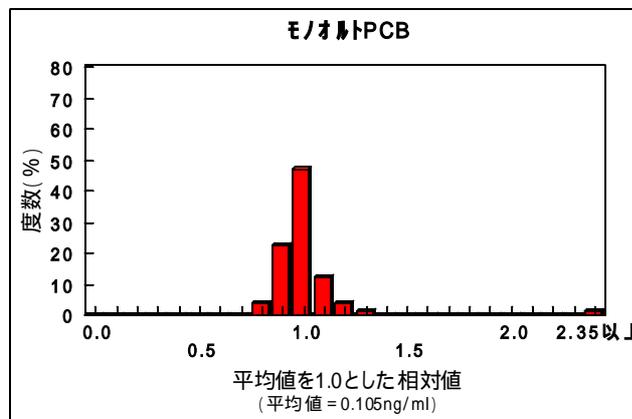
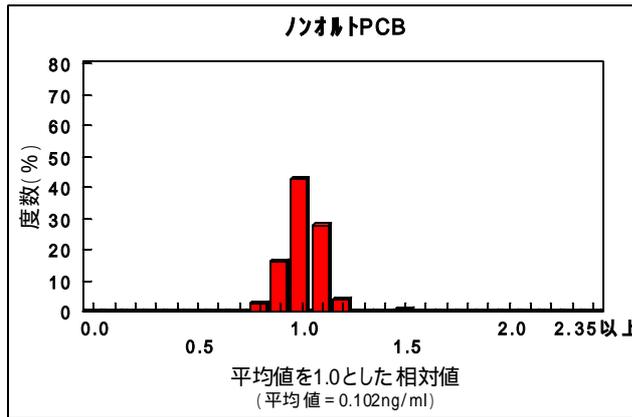


図 2 - 1 - 4 ( 8 ) ばいじん抽出液試料 (ダイオキシン類) に関するヒストグラム  
DL - PCB (異性体濃度の総和)

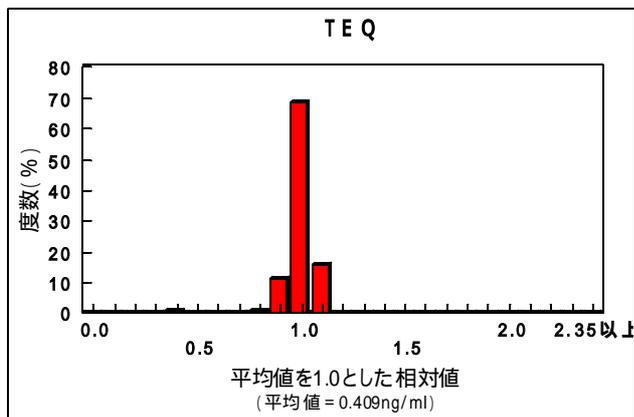
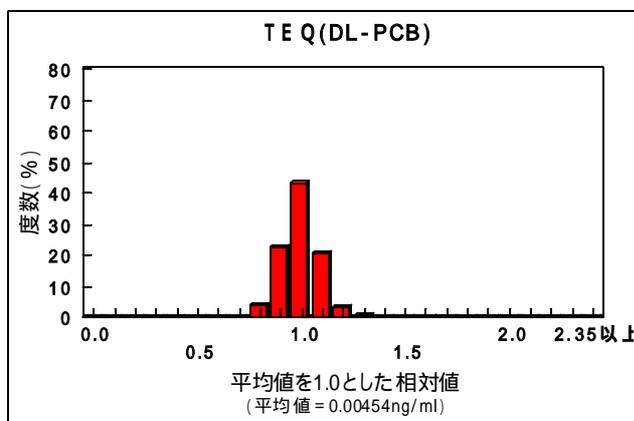
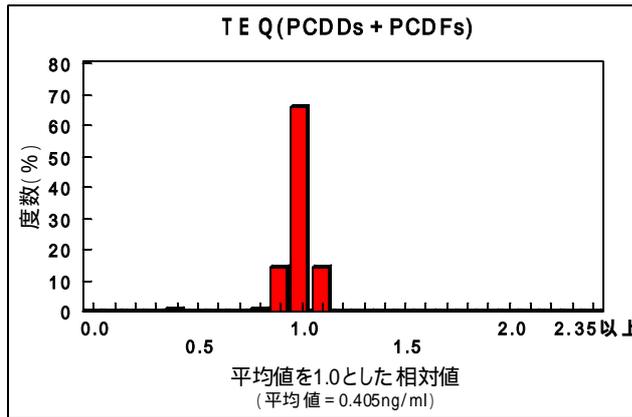


図 2 - 1 - 4 ( 9 ) ばいじん抽出液試料 ( ダイオキシン類 ) に関するヒストグラム  
毒性当量 ( TE Q )

## 2. 分析項目毎の結果

### 2.1 水質試料1 (重金属類)

#### (1) カドミウム

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で431機関であり、分析項目中で最も多かった。併行測定回数が2回以下が2機関、検出下限以下が8機関であった。Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたのは13機関であり、合計23機関が棄却され棄却率は5.3%であった。検出限界以下の回答は相対的に感度の低いフレイム原子吸光法とICP発光分光分析法がそれぞれ4機関ずつであった。Grubbsの方法で棄却されたのは、フレイム原子吸光法が1機関、電気加熱原子吸光法が7機関、ICP発光分光分析法が4機関、ICP質量分析法が1機関であり、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法の棄却率が高かった。この二つの方法（電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法）ではいずれも1機関を除いて高値側に外れていた。外れ値を棄却後の回答数は408機関、平均値は0.00271mg/l、室間精度は13.5%であり、設定値0.0028mg/lとよく一致した。ヒストグラムはややブロードであるが比較的良好な正規分布を示している。

###### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的に棄却された13機関中低値側に棄却されたのは2機関、高値側に棄却されたのが1機関で、多くが高値側に棄却された。棄却された原因については計算間違いと思われるものが6機関、不明が7機関であった。希釈倍率の取り扱いを間違えた機関が多く、データの確認が望まれる。

表2-2-1-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
A	ND	フレイム原子吸光法	今回行った前処理(10倍濃縮)の場合、カドミウム濃度の測定範囲は0.005~0.2mg/lであるため、カドミウム調製濃度(0.0028mg/l)は検出不可である。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
B	ND	フレイム原子吸光法	当社では水質カドミウム分析の定量下限値を0.005mg/lとしている。分析結果は0.0025mg/lで定量下限値以下であり、0.005mg/l以下と報告した。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
C	ND	フレイム原子吸光法	文書の解釈を誤ってしまい、本来の検出下限値を記載しなかった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
D	ND	ル-ム原子吸光法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
E	Grubbs (大きい値)	ル-ム原子吸光法	結果を出すときに濃縮倍率の間違い。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	ファ-ネスの温度センサー部に汚れが付着し、設定より温度が高くなっていた。	理由は不明である
G	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	試料を前処理段階で5倍濃縮したにもかかわらず、5倍希釈として計算した。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
H	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	試料を濃縮して測定したが、計算時に濃縮操作の補正をしなかった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	濃縮倍率を間違っていた。その理由は、分析担当者に不在であり、データの計算及びレポート作成を他者に引き継いだ。引き継ぎの際、口頭で伝えたため、正確に伝わらなかった。	データの希釈倍率等計算間違い及び管理体制の問題。
J	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	希釈倍率の間違い。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
K	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	回答なし	理由は不明であるが計算間違いが疑われる。
L	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子吸光法	回答なし	理由は不明である
M	ND	ICP発光分光分析法	濃縮倍率が低く当社の検出下限値以下になったため、検出下限値未満で提出した。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
N	ND	ICP発光分光分析法	検出下限値を定量下限値と誤った解釈をしたため、検出下限値以上の数値であったのに報告しなかった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
0	ND	ICP発光分光分析法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
P	ND	ICP発光分光分析法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
Q	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	ベースライン補正方法の間違い(補正位置のズレ)。	理由は不明である
R	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	理由は不明であるが計算間違いが疑われる。
S	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	理由は不明であるが計算間違いが疑われる。
T	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	理由は不明である
U	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析法	当初フレームレスでの分析を予定して濃縮を行ったが、ICP/MSが整備されたため、希釈して分析した。その際の濃縮、希釈を配慮せず、濃度を算定した。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析者の経験度

試料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) 分析に要した日数

分析に要した日数は1日から5日までがほとんどであった。1日で分析した場合に室間精度はやや良かったが、全体としては平均値及び室間精度は大きな差は認められなかった。

3) 室内測定精度

室内測定精度が悪くなると平均値もやや低値を与え室間精度も悪くなる傾向があった。室内測定精度2%未満の機関が60%で最も多く、平均値、室間精度ともに良かった。

4) 分析方法別の傾向

分析方法別にはフレイム原子吸光法が29機関（7%）、電気加熱原子吸光法が111機関（27%）、ICP発光分光分析法が142機関（35%）、ICP質量分析法が126機関（31%）であり、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法が多く、フレイム原子吸光法は少なかった。ICP質量分析法が多くなってきたのが特徴で、多くの機関で導入が進んで一般的になってきたことがわかる。図2-2-1-1-1の各方法別の平均値の分布をみると2の電気加熱原子吸光法が他の方法よりも広くばらついていることが分かった。平均値は電気加熱原子吸光法が他の方法と比べてやや大きく、室間精度はICP質量分析法がもっともよく、電気加熱原子吸光法が悪かった。

図2-2-1-1-2に各方法別のヒストグラムを示した。これによるとフレイム原子吸光法とICP質量分析法が値が中央に集中して鋭い分布であり、電気加熱原子吸光法とICP発光分光分析法は値がばらついていることがわかる。電気加熱原子吸光法は高値側にやや裾を引いており、ICP発光分光分析法は高値側にもやや高いピークがあり外れ値が多いことがわかる。

前回の廃棄物試料（焼却残渣）でICP発光分光分析法のマトリックスからの干渉を受ける分析波長が問題となった。ICP発光分光分析法で用いられる主な波長は214.438 nm、226.502nm、228.802nmがある。波長別の分析機関数は214.438 nmが74機関、226.502nmが32機関、228.802nmが34機関であった。今回は水質試料でマトリックスからの干渉が少なかったためどの波長を用いても結果は大きくは変わらなかった。

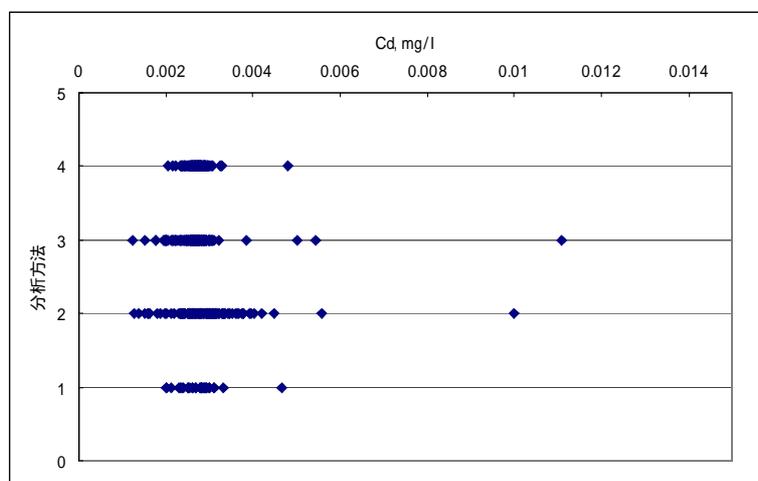


図2-2-1-1-1 各方法別の平均値の分布

1：フレイム原子吸光法 2：電気加熱原子吸光法 3：ICP発光分光分析法 4：ICP質量分析法

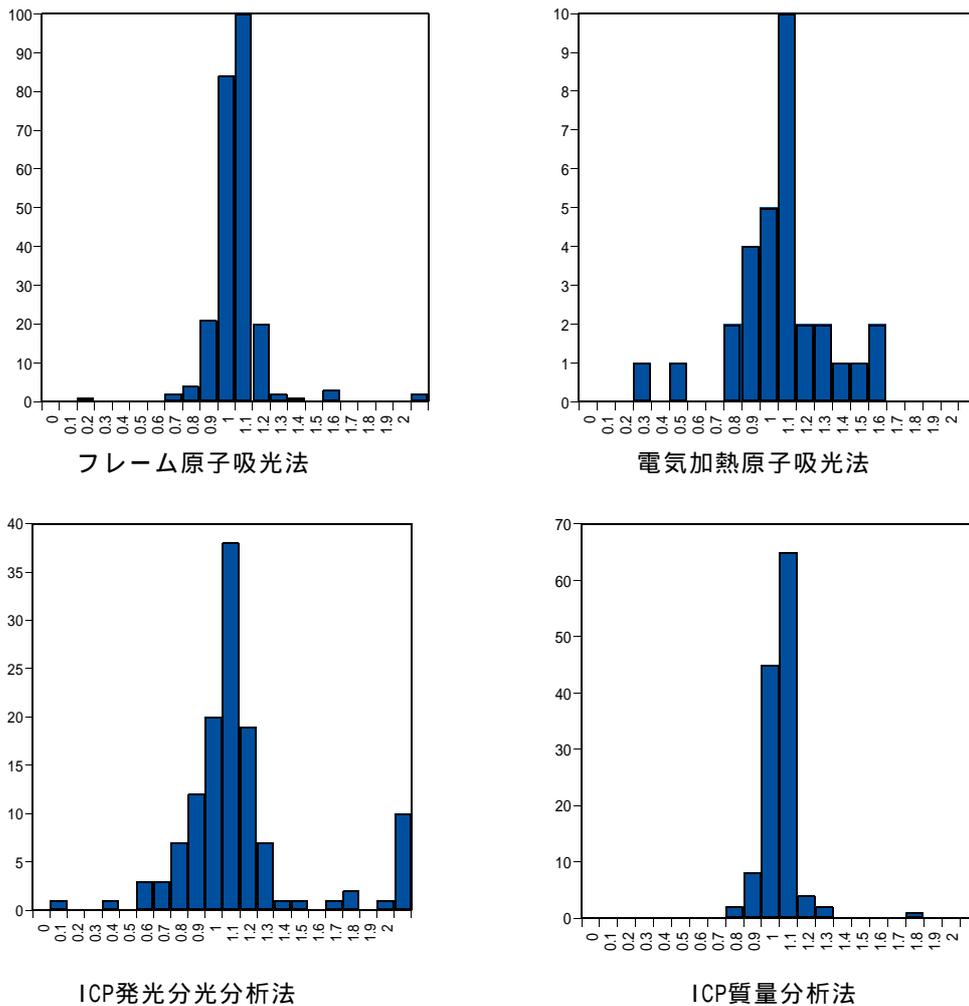


図 2 - 2 - 1 - 1 - 2 分析方法別のヒストグラム（横軸：測定値/平均値）

### 5) 試料の量

用いた試料の量は100ml以上が一番多く175機関（47%）であり、その次が50～100mlで106機関（29%）で、50ml以下は合わせても90機関（24%）であり少数であった。今回は100ml以上を用いた機関が多かった。平均値は大きな差はなく室間精度は25～50mlでやや大きかった。

### 6) 前処理方法

前処理方法は硝酸酸性で煮沸が151機関、硝酸による分解が141機関、前処理を行わないが64機関であった。今回は水質試料で有機物等が入っていないためどの方法でも大きな差は出ないと考えられる。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。

### 7) 溶媒抽出等の準備操作

準備操作については溶媒抽出を実施したのが51機関、実施しないのが353機関であり、ほとんどの機関が準備操作を行っていなかった。溶媒抽出に関しては、フレーム原子吸光法

では溶媒抽出を実施した機関が多く、ICP発光分光分析法では実施しない機関が多かった。

#### 8) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料は多くの機関が0.1未満であり、平均値と室間精度とも最も良かった。

#### 9) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比は0.25未満が188機関(48%)、0.25以上0.50未満が120機関(31%)でこの二つでほぼ9割である。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。

#### 10) 分析方法別の定量方法

フレイム原子吸光法はすべて絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光法は絶対検量線法が標準添加法よりもやや多かった。平均値は標準添加法の方がやや高く、室間精度は悪かった。ICP発光分光分析法は絶対検量線法が内標準法よりやや多く、平均値は差がないが室間精度は内標準法の方が良かった。ICP質量分析法は内標準法が圧倒的であったが、平均値と室間精度は大きな差はなかった。

#### (c) 過去の結果との比較

カドミウムを対象とした調査では、平成7年度工場跡地土壌、平成8年度ばいじん試料、平成9年度模擬環境水、平成12年度模擬水質試料、平成14年度土壌試料、平成16年度廃棄物試料がある。土壌・ばいじん試料と水質試料に大きく分けられ、両方で試料処理や分光干渉等の問題が大きく異なる。平成9年度模擬環境水(0.0623mg/l)及び平成12年度模擬水質試料(0.00854mg/l)と今回の水質試料を比較すると濃度はかなり低く設定してあるので難しかった点もあった。過去に比較するとフレイム原子吸光法は非常に少なくなり、感度の高いICP質量分析法が大きく増えたのが特徴である。それに伴って溶媒抽出などもあまり行わずに分析している傾向があった。

#### (d) 総括評価・今後の課題

今回の水質試料の平均値0.00271mg/lという値はカドミウム濃度としてはやや低い濃度であり、感度が相対的に低いフレイム原子吸光法とICP発光分光分析法にとって濃度が低くて測定が難しかったとのコメントが多かった。調製した水質試料であるため妨害となる共存物質はなくマトリックスによる干渉などは問題なかった。溶媒抽出を行った機関は少なく、平均値や室間精度も大きくは変わらなかった。分析方法別には電気加熱原子吸光法のばらつきがやや大きかった。

外部からの汚染に注意したという意見が多かった。汚染を避けるため器具の洗浄や試薬や純水の純度に気をつけ、余計な前処理をなるべく避けたという機関が多かった。また、濃度が低かったため多量の試料を使用し、試料量が足りなかったという意見が多くみられた。

また、カドミウムと鉛は前処理から測定まで共通し同一プロセスで分析することが多いため、統計的に棄却された機関と検出下限以下と報告した機関の中でそれぞれ約半数が両方の元素で同一理由で棄却されていたのが特徴である。

( 2 ) 鉛

( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で428機関でカドミウムに次いで多かった。分析結果について測定を3回行っていなかった機関が2機関、検出下限以下として棄却された機関は8機関であった。Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたのは18機関であり、棄却されたのは合計で28機関であり、棄却率は6.6%であった。方法別には電気加熱原子吸光法が12機関、ICP発光分光分析法が6機関で、フレイム原子吸光法とICP質量分析法は棄却された機関はなかった。それぞれの方法の回答のうち棄却された割合がもっとも多かったのは電気加熱原子吸光法で、次にICP発光分光分析法が多かった。棄却後の回答数は395、平均値は全体で0.00981mg/lであり、室間精度は全体で13.0%である。ヒストグラムはややブロードであるが比較的良好な正規分布を示している。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的に棄却された18機関中低値側に棄却されたのは4機関、高値側に棄却されたのが14機関で、多くが高値側に棄却された。棄却された原因については計算間違いと思われるものが6機関、汚染によると思われるものが1機関、バックグラウンド補正に関するものが1機関、その他2機関、不明が8機関であった。鉛の場合もカドミウムと同様に希釈倍率の計算を間違えた機関が多く、データの確認が望まれる。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
A	ND	フレイム原子吸光法	今回行った前処理(10倍濃縮)の場合、鉛濃度の測定範囲は0.01~2mg/lであるため、水質試料1の鉛調製濃度(0.0096mg/L)は検出不可である。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
B	ND	フレイム原子吸光法	感度の良くない分析法で濃縮倍数が小さかった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられるが、可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
C	ND	フレイム原子吸光法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
D	ND	電気加熱原子吸光法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか分析方法を変更する。
E	Grubbs (小さい値)	電気加熱原子吸光法	空試験値が大きかったことから器具等の汚染が考えられる。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
F	Grubbs (小さい値)	電気加熱 原子吸光 法	機器の老朽化。	理由は不明である。
G	Grubbs (小さい値)	電気加熱 原子吸光 法	測定時、試験溶液の希釈倍率を10倍であるところを5倍に間違えた。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
H	Grubbs (小さい値)	電気加熱 原子吸光 法	標準添加法で再測定したところ0.0093mg/lという値を得た。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
I	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	硝酸分解時の汚染	理由は不明である。
J	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	測定ランプの安定が十分でなかったため、吸光度の変化が大きくなったと考えられる。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
K	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	試料を前処理段階で5倍濃縮したにもかかわらず、5倍希釈として計算してしまった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
L	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	試料を濃縮して測定したが、計算時に濃縮操作の補正をしなかった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
M	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	試料分取量又は希釈時の分取量の転記間違いにより(実際取った量と違う数値を記載)、計算結果が大きくなった。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
N	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	濃縮倍率の間違い。分析担当者に不在であり、データ計算及びレポート作成を引き継いだ。引き継ぎの際、口頭(電話)で伝えたため、正確に伝わらなかった。	データの希釈倍率等計算間違い及び管理体制の問題。
O	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	計算間違いにより、20倍高い値となった(鋼用の基準値使用)。	妥当な理由(アンケートのとおり)と考えられる。
P	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	理由は不明である

表 2 - 2 - 1 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料等から推測された外れ値等の原因・理由
Q	Grubbs (大きい値)	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	理由は不明である。ブランク値 がかなり高い。
R	ND	ICP発光分 光分析法	濃縮倍率が低く当社の検出下 限值をとれなかったため、検 出下限値未満で提出した。	妥当な理由(アンケートのとおり) と考えられるが、可能であ れば濃縮を検討するか分析方 法を変更する。
S	ND	ICP発光分 光分析法	社内標準の定量下限0.02mg/l である。測定値は0.00909、 0.00951、 0.0129であったの で、検出下限値未満欄で報告 した。	妥当な理由(アンケートのとおり) と考えられるが、可能であ れば濃縮を検討するか分析方 法を変更する。
T	ND	ICP発光分 光分析法	検出下限値を定量下限値と誤 った解釈をしたため、検出下 限值以上の数値であったのに 報告しなかった。	妥当な理由(アンケートのとおり) と考えられるが、可能であ れば濃縮を検討するか分析方 法を変更する。
U	ND	ICP発光分 光分析法	回答なし	可能であれば濃縮を検討するか 分析方法を変更する。
V	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	ブランク補正、バックグラン ド補正をしなかった(補正し て測定したものは、ほぼ中央 値であった)。	妥当な理由(アンケートのとおり) と考えられる。ブランク値 が大きい。
W	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	検量線の濃度範囲の上限が試 料に比べ高濃度かつ試料付近 の標準が少なかった。	理由は不明である
X	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	理由は不明である
Y	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	理由は不明である
Z	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	理由は不明である。
a	Grubbs (大きい値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	理由は不明である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1) 分析者の経験度

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

2) 分析に要した日数

分析に要した日数は1~5日が多かった(78%)。1日という回答の室間精度がもっとも良かった。平均値は日数が多くなるとだんだん高くなるように見える。汚染が起きているのかもしれないが明確なことはわからない。

3) 室内測定精度

ほとんどが室内測定精度5%未満であり(78%)、平均値は室内測定精度が悪くなると高くなり室間精度も顕著に悪くなる傾向があった。

4) 分析方法別の傾向

分析方法別にはフレーム原子吸光法が19機関(5%)、電気加熱原子吸光法が114機関(29%)、ICP発光分光分析法が132機関(33%)、ICP質量分析法が130機関(33%)であり、ICP発光分光分析法とICP質量分析法がほぼ同じで、次に電気加熱原子吸光法が多くフレーム原子吸光法は少なかった。平均値はフレーム原子吸光法と電気加熱原子吸光法がやや大きく、ICP発光分光分析法がやや小さかった。外れ値を除くと、室間精度はフレーム原子吸光法がもっとも悪く電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の順であった。分析方法別のヒストグラムをみると電気加熱原子吸光法が明らかにばらつきが大きく(外れ値が多い)、ICP質量分析法がもっともばらつきが小さかった。

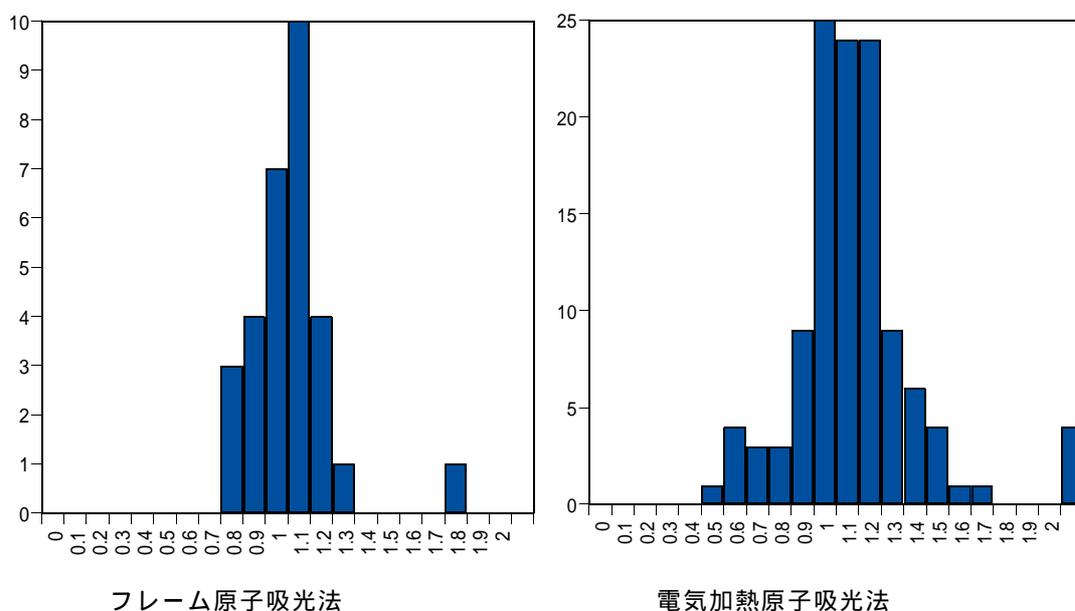


図 2 - 2 - 1 - 2 - 2 分析方法別のヒストグラム (横軸: 測定値/平均値)

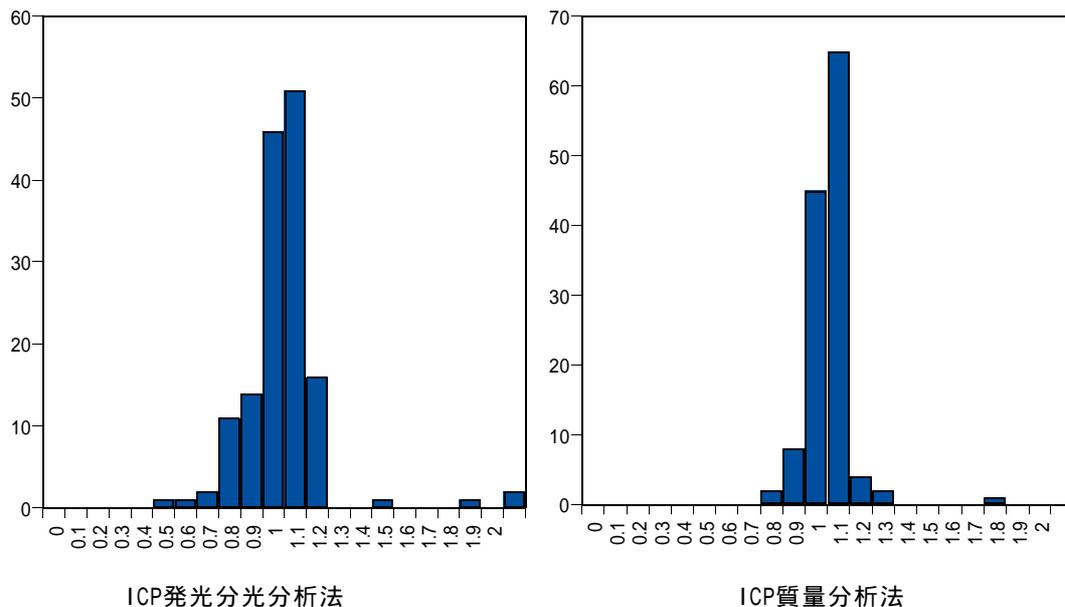


図 2 - 2 - 1 - 2 - 2 分析方法別のヒストグラム (横軸：測定値/平均値)

#### 5) 試料の量

用いた試料の量は100ml以上が一番多く160機関 (45%) であり、その次が50~100mlで109機関 (31%) で、50ml以下は合わせても88機関 (25%) であり少数であった。今回は100ml以上を用いた機関が多かったことが分かった。平均値は100ml以上がやや小さく10ml未満がやや大きかった。室間精度は10~20mlでやや小さく、その他はほぼ同じであった。

#### 6) 前処理方法

前処理方法は硝酸酸性で煮沸が148機関、硝酸による分解が132機関、前処理を行わないが68機関であった。今回は水質試料で有機物等が入っていないためどの方法でも大きな差は出ないと考えられる。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。

#### 7) 溶媒抽出等の準備操作

準備操作については溶媒抽出が43機関、実施しないが350機関であり、ほとんどの機関が準備操作を行っていなかった。フレーム原子吸光法では溶媒抽出を実施した機関がやや多く、ICP発光分光分析法では実施しない機関が多かったが、両者で大きな差は認められなかった。

#### 8) 空試験と試料の指示値の比

空試験/試料はほとんどが0.1未満であり、平均値と室間精度とも最も良かった。

#### 9) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比は0.25未満が156機関 (41%)、0.25以上0.50未満が119機関 (31%) でこの二つで8割近い。平均値、室間精度において一定の傾向は認めら

れなかった。

#### 10)分析方法別の定量方法

フレイム原子吸光法はすべて絶対検量線法であった。電気加熱原子吸光法は絶対検量線法が標準添加法よりもやや多く、標準添加法の方が平均値と室間精度はやや高かった。ICP発光分光分析法は絶対検量線法が内標準法よりやや多く、平均値は差がないが室間精度は内標準法の方が良かった。ICP質量分析法は内標準法が圧倒的であったが平均値及び室間精度は大きな差はなかった。

#### (c)過去の結果との比較

鉛を対象とした調査では、平成7年度工場跡地土壌、平成14年度土壌試料、平成16年度廃棄物試料があり、いずれも土壌関連試料であり鉛の濃度もかなり高濃度であった。今回の試料は水質試料で上記の試料と比較してマトリックスがほとんどないので、過去に問題となった試料処理や分光干渉等の問題はないが、濃度はかなり低く設定してあるので難しかった点もあった。

#### (d)総括評価・今後の課題

試料処理における問題点はカドミウムと同じであった。平均値は0.00981mg/lでカドミウムと同様に鉛濃度としてはやや低い濃度であり、感度が相対的に低いフレイム原子吸光法とICP発光分光分析法にとって濃度が低くて測定が難しかったとのコメントが多かった。また、前処理が共通であるため溶媒抽出を行ったとする機関もカドミウムと同様に少なく、平均値や室間精度も大きくは変わらなかった。分析方法別には電気加熱原子吸光法のばらつきがやや大きくICP質量分析法が平均値、室間精度とも非常に良かった。

鉛は汚染の起きやすい元素であり、カドミウム以上に外部からの汚染に注意したという意見が多かった。汚染を避けるため器具の洗浄や試薬や純粋の純度に気をつけ、前処理をなるべく避けたという機関が多かった。また、濃度が低かったため多量の試料を使用し、試料量が足りなかったという声がカドミウム同様に多くみられた。

### ( 3 ) 砒素

#### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析

##### 1) 全体の傾向

模擬水質試料の砒素分析回答数は378で、カドミウム、鉛よりはやや少なく、亜鉛、ほう素とほぼ同じ数であった。併行測定回数 (n=3) に不備のあったもの2件、検出下限以下という報告は8件、Grubbs検定により棄却されたのは8件、計18件が棄却された。このうちGrubbs検定で棄却された8件はすべて高値側に外れたものであった。棄却率としては4.8%と、模擬水質試料の他の元素に比べてもっとも少なかった。しかし、外れ値棄却後の360機関の室間CVは19.2%と、模擬水質試料の他の成分をあわせた中でもっとも悪い値であった。報告値のヒストグラムをみるかぎり、正規分布にちかい分布であり、高値側、低値側にずれ、ということではなく、全体として分布の幅が他の元素に比べて広い、ということである。

外れ値棄却後の平均値は0.00328 mg/lと、調製濃度 (0.0034 mg/l) とよい一致を示した。この濃度は環境基準値 (0.01 mg/l) の約1/3であり、一般には基準値の1/10まで測定できることが要求されるので、今回の模擬水質試料の砒素濃度レベルであれば検出・定量できることが要求されていることになる。実際、報告されたデータによれば、「ND」と報告した8機関すべてで砒素が検出されており、さらにその多くは調製濃度に近い測定値を得ているながら、定量下限に関する勘違いからか、あえて「ND」と報告したものであった。

N=3で併行測定した結果の室内測定精度はCVにして7.7% (分散分析の結果) と、亜鉛に次いで大きな室内測定精度であった。

用いられた分析法は水素化物発生原子吸光法が265機関、水素化物発生ICP発光分光分析法が100機関と、この2法で全体のほぼ97%をしめ、以下ICP質量分析法10機関、電気加熱原子吸光法が3機関であった。なおGrubbs検定で棄却された機関で使用していた分析法は、水素化物発生原子吸光法5、水素化物発生ICP発光分光分析法2、電気加熱原子吸光法1であり、棄却された機関数が少ないのでなんともいえないが、分析法による棄却率の大きな偏りはないようである。

##### 2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された大きい値を出した8機関について報告されたデータを詳細に検討してえられた知見を表にまとめた。例年とおり計算ミスや報告のミスなど、気を付けていれば防げるミスが散見された。

表 2 - 2 - 1 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	分析法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	HGAAS	いろいろと検討したが不明	計算間違いがある。
B	Grubbs (大きい値)	HGAAS	石英セルの劣化	回答のように石英セルの劣化があったとすれば精確さが劣ると考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	HGICP	回答なし	1桁間違っ報告している。
D	Grubbs (大きい値)	HGAAS	回答なし	希釈のしすぎにより、感度不足となり精確さが悪くなったと推定される。
E	Grubbs (大きい値)	HGAAS	1桁間違っ報告	回答のとおりであると考えられる。
F	Grubbs (大きい値)	ETAAS	機械の測定可能値が約0.002mg/lから0.08mg/lである。	回答が高値の原因とは考えられない。原因は不明であるが、感度不足によって精確さが劣った可能性がある。
G	Grubbs (大きい値)	HGAAS	回答なし	報告されている操作・計算などに間違い・不適切な点はない。原因は不明である
H	Grubbs (大きい値)	HGICP	報告の際の単位の間違い	回答のとおりであると考えられる。

(注) HGAAS : 水素化物発生原子吸光法 HGICP : 水素化物発生ICP発光分光分析法

ETAAS : 電気加熱原子吸光法

## (b) 要因別の解析

### 1) 分析方法

水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、電気加熱原子吸光法の平均値はそれぞれ0.00331、0.00318、0.00334、0.00324 mg/lと、水素化物発生ICPがやや低い値となった。ただし、統計的に有意な差はない。室間精度は水素化物発生原子吸光、水素化物発生ICPがそれぞれ19.8、18.6%と、水素化物発生の方法が約20%であったのに対し、ICP質量分析法はn=10と少ないものの、5.6%と小さいものであった。

### 2) 室内測定精度

室内測定精度が大きくなるにつれて室間精度も大きくなる関係がみられた。

### 3) 分解に供した試料量

分解に供する試料量が10 ml以上で徐々に砒素濃度平均値が低下するようにみえ、100 ml以上になると、他の試料量に比べて有意に低い分析値を与えた。100 mlでも砒素の絶対量は0.3 µgであり、JIS K0102に規定されている砒素量以内である。

#### 4)前処理の方法（分解に用いた酸）

分解に用いられた酸は、硝酸、塩酸、硫酸、過塩素酸、過マンガン酸カリウム水溶液の5種類で、単独で用いた機関から5種類の混酸を用いた機関までバリエーションは広がった。JIS K0102 61.2、61.3で規定しているのは硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム、硝酸・硫酸である。この組み合わせがそれぞれ68、101機関と多かった。これに塩酸を組み合わせた機関がそれぞれ62、34機関と比較的多かった。また、過塩素酸の使用も難分解性の有機物が存在する場合には有効である（JIS K0102 61.2、61.3）。

平均値で比較する限り、前処理に用いた酸の種類による測定値の偏りはみられなかった。なかには全く酸による前処理を行わない機関が7機関あったが、この機関の値も0.00332 mg/lと全体と大きく異ならない。

水素化物発生による分析法では試料溶液中の砒素の化学形態はきわめて重要な意味を持ち、また前処理に用いる酸の種類は試料中の砒素の化学形態を決める重要な要因である。それにもかかわらず前処理に用いた酸によって測定結果がそれほど大きく異ならなかったのは、模擬水質試料中の砒素がAs( )で、各機関が使用している砒素の標準溶液と同じ化学形態であったからだという可能性がある（市販の原子吸光分析用標準液はほとんどがAs( )である）。

実際の水質試料の場合、必ずしもAs( )として存在しているとは限らないので、硝酸・硫酸、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウムなどの強力な酸化剤（あるいは過塩素酸を追加）で前処理し、試料中の砒素を一度すべて完全にAs( )まで酸化し、その後予備還元でAs( )に還元する、という通常の手順を踏むことが望ましい。

#### 5)予備還元を使用した試薬

水素化物発生法で砒素を分析する際には、最終的にはアルシン（AsH<sub>3</sub>）の形で原子吸光装置やICP発光装置に導入するので、試料中の砒素をAs( )に還元しておくことが重要である。よう化カリウムがJIS K0102に規定された水素化物発生原子吸光法用の還元剤で、臭化カリウムが水素化物発生ICP発光分光分析法用の還元剤である。

水素化物発生原子吸光法を用い、還元剤について回答のあった246機関中210機関がよう化カリウムを用いていた。またよう化カリウムにアスコルビン酸、チオ尿素を追加してより強力な還元力を持たせた機関もそれぞれ27、1機関あった。それ以外の還元剤を用いた機関が少ないので明確なことはいえないが、上記の3パターン以外の測定値はすべて0.003 mg/l未満で、低めであることは明らかである。とくに、予備還元を行わなかった4機関（平均値0.0026 mg/l）はよう化カリウムで予備還元を行った機関に比べて有意に低い測定値となった。

水素化物発生ICP発光分光分析法を用い、還元剤について回答のあった94機関のうち、よう化カリウムは44機関（平均値0.00333 mg/l）、よう化カリウム + アスコルビン酸が9機関（0.00336 mg/l）、臭化カリウムが35機関（0.00305 mg/l）であった。臭化カリウムを用いた機関がやや低い値をとっており、しかも機関数が多いために、水素化物発生ICP発光分光分析法全体の平均値をやや低めに引っ張っている。JIS K0102 61.3で規定された還元剤

ではあるものの、臭化カリウムの還元力が不十分な場合があることはよく知られている。水素化物発生ICP発光分光分析法でもよう化カリウムによる予備還元の使用がJIS K0102で認められていることに注意が必要である（JIS K0102 61.3 備考5）。

#### 6)還元剤の種類

還元剤としては水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法とも回答のあったすべての機関でテトラヒドロほう酸ナトリウムが使用されていた。

#### 7)バックグラウンド補正

水素化物発生原子吸光の場合、バックグラウンド補正の方法は平均値に影響しなかった。また水素化物発生ICP発光分光分析法の場合もバックグラウンド補正の有無は平均値に影響しなかった。

水素化物発生法において砒素はアルシンとなって共存物質から分離・検出されるために、検出器における光学干渉の可能性は低いことがこの理由であると考えられる。

#### 8)空試験と試料の指示値の比

水素化物発生原子吸光法を用いたすべての機関で空試験値は低かった（指示値の比 $<0.1$ ）が、水素化物発生ICP発光分光分析法を用いた機関は高めの空試験値の機関が多かった。空試験値が大きければ大きいほど平均値は全体の平均値から離れ、室間精度も悪くなっていった。

#### 9)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

水素化物発生原子吸光法では、回答のあった247機関中ほとんどの機関（ $n=201$ ）が検量線の真ん中付近で、全体の90%程度の機関が検量線最高濃度の25~100%の範囲で定量していた。この範囲を超えるごく少数の機関を含め、試料と標準液最高濃度の指示値の比の如何にかかわらず大きな平均値の偏りはみいだされていない。しかし、指示値の比が $<0.25$ の37機関の室間精度（30.1%）は他に比べて明らかに劣る。

水素化物発生ICP発光分光分析法は回答のあった88機関のうち、指示値の比が $<0.25$ という低い領域で測定した機関が51機関もあった。平均値、精度に関して多少の差はあったが、系統だったものではなかった。

#### 10)定量方法

水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法とも、ほとんどすべての機関において絶対検量線法で定量しており、ごくごく少数の機関（それぞれ2、1機関）が標準添加法で定量していた。そのため統計的な解析はできないが、標準添加法で定量した機関の値が低い（水素化物発生原子吸光法0.00309 mg/l、水素化物発生ICP発光分光分析法0.00200 mg/l）ことが目につく。

アルシンが発生した後は共存成分から分離されているので標準添加法を採用する利点はないが、アルシン発生段階で何らかの干渉が予想される場合、試料中の砒素の価数が既知で、それと同じ価数の砒素標準液を添加する標準添加法であれば干渉の補正法としては有効なものになると考えられる。

## 11)その他

国際的な認証の取得状況、昨年度の試料数は砒素分析値にほとんど有意な差を与えなかった。ただし、経験年数による若干の平均値の変動があった。原因は不明である。

### (c) 過去の結果との比較

水関係の試料で砒素が分析対象となっていたのは、平成6年度「模擬排水」が最後であった。この年度の外れ値棄却後 $n=437$ の平均値は $0.0439 \text{ mg/l}$ で、室間精度は $34.7\%$ という結果であった。なお、このときの調製濃度は $0.052 \text{ mg/l}$ で、平均値とは異なっていた。測定値のヒストグラムは、今回と異なり低値側にだらだらとすそを引く形状であった。なお使用された分析法は水素化物発生原子吸光法(248/437)、水素化物発生ICP発光分光分析法(40)の他、吸光光度法も多数の機関で使用されていた(138)。

今年度の模擬水質試料中砒素濃度はこれより一桁低かったが、室間精度は $19.2\%$ 、調製濃度と平均値の一致は $0.0034 \text{ vs } 0.00328 \text{ mg/l}$ と、精度・真度とも平成6年度よりも良かった。平成6年度の模擬排水では今回の試料に比べて共存物が多かったこと、また調製にあたり砒素が $\text{As(III)}$ と $\text{As(V)}$ の混合(4:1)の形で添加されていたこと、がその原因であろう。今年度の結果の方が良かったといえるものの、酸処理の際の酸の選択が必ずしも適切でない機関も多く、そういう機関では今回はたまたま調製時に添加していた砒素が $\text{As(III)}$ であったから酸選択が結果に響かなかただけである可能性が高いことは認識しておくべきであろう。

### (d) 総括評価・今後の課題

過去の統一精度調査を概観する限り、どのような試料(水質、土壌、廃棄物など)であっても砒素は、鉛、カドミウムなど他の金属成分に比較すると室間精度が劣る傾向がある。

今年度も外れ値を棄却した後の室間精度は $19.2\%$ と、模擬水質試料中の他成分よりも劣っていた。砒素の分析に現在主に用いられている水素化物発生法は適切な手順を踏めば信頼できる高感度な分析法であるが、水素化物(アルシン)発生の際の化学的な干渉、気液分離の際や発生した水素化物を検出器(原子吸光、ICP発光)に導入する際のガス流量などの不確かさ、メモリー効果など、測定の精確さを低下させる要因が数多い。試料前処理の際に使用する酸の種類や加熱方法・加熱時間などを、決められた手順を遵守することはもちろんのこととして、上記のような各種不確かさの要因一つ一つをチェックすることが重要である。また、特に水素化物発生ICP発光分光分析法を使用している機関では、臭化カリウムを予備還元剤として使用すると試料によっては還元不足による偏りが生じる可能性があることを認識したうえで、必要に応じてよう化カリウムを予備還元剤として用いることを考慮するべきである。

#### (4) ほう素

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

回答数は全体で366件であった。このうち測定回数が規定の3回に満たさずに棄却されたものが2件、「ND」等の検出不足により棄却されたものが3件、Grubbsの方法により統計的に外れ値として棄却されたものが44件あり、統計的外れ値の棄却率は12.0%と、カドミウム、鉛、砒素、亜鉛に比べて2~5倍以上高い値であった。一方、棄却後のCV値は9.9%と、他の元素に比べてむしろ良好な室間精度が得られた。分析方法別の回答数は、メチレンブルー吸光光度法25件、ICP発光分光分析法243件、ICP質量分析法92件であり、その他規定外としてアゾメチンH吸光光度法が6件あった。このうちメチレンブルー吸光光度法の棄却率は92%にも登り、これが全体の棄却率を押し上げた大きな原因となっている。棄却されたものはすべて高値側に外れており、この原因としては、配布試料中に共存する硝酸の影響が考えられたが、他に、試料中の測定に影響する物質の存在の可能性も考えられる。一方、ICP発光分光分析の棄却率は8.2%であり、低値側に20%、高値側に80%の割合で外れていた。高値側に外れる原因としては、硬質ガラスの誤使用による汚染、メモリー効果が主なものと考えられた。これらはICP質量分析法においても共通する誤差原因であるが、ICP質量分析法で棄却されたものはなかった。共通する誤差要因がありながら、なぜ両者で異なる結果となったのかは明確ではない。

###### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

メチレンブルー吸光光度法で高値側に外れたものの多くは、2~6.5 mg/lの値を出しており、これは外れ値を除いた回答数317の平均値0.0655 mg/lの30~100倍も高い値である。この主な原因としては、1,2-ジクロロエタンにより陰イオン界面活性剤を除去する操作において強い発色がみられたため、ほう素濃度が高いと解釈し、分析試料量として0.1~1 mlを水15 mlに希釈して分析し、濃度計算においてこの希釈倍率(15~150倍)を乗じたことが共通している。強い発色の原因は、配布試料に含まれている硝酸(約0.1 mol/L)の影響が考えられるが、これだけで説明できるか疑問もある。アルカリ融解法を用いて処理した試料を本法により分析し適正な値が得られたとの報告もあり、試料中の界面活性剤等の測定に影響を与える物質が含まれていた可能性についても検討する必要がある(例えば、試料瓶から溶出した物質があり、測定に影響を与える物質が含まれていた可能性等)。なお、試料瓶の洗浄等において界面活性剤は使用していない。

ICP発光分光分析法で高値側に外れているものの約半数は、0.09~0.11 mg/lの範囲にあり、この主な原因としては高濃度標準液のメモリー効果と考えられた。ほう素は他の元素に比べてメモリーが残りやすく、ブランクレベルまで発光強度が下がっていることを確認せずに分析した例が認められた。また、硬質ガラスからの汚染が疑われるものが2件あった。単純ミスとしては、オートサンプラーに試料を置く位置を誤ったもの、標準液の濃度を誤ったものが各1件ずつあった。また、標準添加法においてバックグラウンド補正を行わなかったため、バックグラウンド分だけ高めの値を出したものがあった。これは標準添加法の基本的な理解がなされていないことに原因がある。

メモリー効果と硬質ガラスからの汚染は、ICP質量分析法でも共通する誤差要因であるが、ICP質量分析法において棄却率が0%となったのは、ICP発光分光分析よりも高感度であるた

め、ブランク値への信号強度の低下など、メモリー効果の有無が判別しやすかったためかもしれない。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	硝酸酸性に調製されている試料に対する中和操作を行わなかった。	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか) 確認する必要がある。試料採取料を少なくしたため、誤差が拡大した。定量範囲0.1~1µgに合わせるためには、今回の試料では約1.5~15ml必要だが、実際には0.1ml以下の量しか使われていない。
B	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	試料中には有機物が多量に含まれないものと考えて、JIS K0102.47.1により分析を行った。しかし試料に影響を与える物質が含まれていた可能性がある。	中和操作の問題か(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか) 確認する必要がある。試料採取料を少なくしたため、誤差が拡大した。アルカリ融解法で適正な結果が得られており、配付試料に有機物が含まれていた可能性が疑われる。
C	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	メチレンブルーと硝酸が酸化還元反応することを知らなかった。(精度管理の検査結果を報告するときから異常に高い値なので危惧はあった。)	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか) 確認する必要がある。試料を100倍希釈しており、誤差が拡大した。
D	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	報告した検量線、計算ともに問題はなかった。分析操作方法の確認のため再度分析を実施したが、報告と同様の結果が得られた。メチレンブルー活性剤を除去する操作において、メチレンブルー活性剤による着色が異常に強く、1,2-ジクロロエタン抽出を数回繰り返しても除去できなかった。そのために分析結果が目標値より大きな値となったと考えられる。提示された「硝酸酸性・塩化ナトリウム添加」の条件ではメチレンブルー活性剤が存在することは考えにくい。供試料中に何か活性物質が混入していたものと考えられる。	中和操作は行われており、なぜメチレンブルーの着色が異常に強かったのか原因は不明である。試料採取料を少なくしたため、誤差が拡大した。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の 原因・理由
E	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	精度管理試料に添加された硝酸による影響である。	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか)確認する必要あり。
F	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	共存物質除去等の処理を行わなかった。	事前にメチレンブルー着色物質の除去をしなかったためと考えられる(アンケートのとおり)
G	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	別法(アゾメチンH法)では妥当な値となるのでメチレンブルー法特有の妨害が出ているものと考えている。	事前にpHの確認も行っており(中和も行われたものと考えられる)、試料指示値も検量範囲に収まっている。なぜ、高値を出すのか原因は不明。
H	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	供試料量10mlを1mlとして計算した。	試料採取量10mlを1mlとして計算間違い(アンケートのとおり)
I	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	ふっ化水素酸(試薬びんの方)がほう素の汚染があり、値が大きくなってしまった。	ふっ化水素酸の汚染も1つの原因であろうが、それだけならば空試験値を差し引けば解決できるはず。中和操作の不備、試料中に影響を与える物質が含まれていた可能性がないか確認する必要あり。
J	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	PCの入力間違いである。	アンケートのとおり
K	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	水酸化ナトリウムの汚染が最有力と考える。	原因は不明。中和は実施している。試料採取量を少なくしたため、誤差が拡大した。
L	Grubbs (大きい 値)	メチレン ブルー吸 光光度法	メチレンブルー吸光光度法の陰イオン界面活性剤を除く際、1,2-ジクロロエタン層にメチレンブルーが多く抽出されてしまったことから、界面活性剤等の有機物が共存する試料と推測した。有機物を除去する操作を行った結果、設定値に近い値になったが、融解させる際に、多少損失したため、再度、確認の試験を行う必要がある。	なぜメチレンブルーの着色が異常に強かったのか原因は不明である。試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか、その可能性がないか確認する必要あり。

表2-2-1-4-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
M	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	間違っ て濃度軸を10倍濃く表示した検量線を使用して計算をした。	原因不明。濃度軸は間違っていないと思われる。
N	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	JIS-K-0102 47.1.c).1)のジクロロエタン洗浄が不十分であったため高値を示した。また測定段階での水分混入による吸光度上昇も考えられる。	なぜメチレンブルーの着色が異常に強かったのか原因は不明である。試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか、その可能性がないか確認する必要あり。
O	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	原因不明。空試験指示値が0となっており、空試験が行われていない可能性あり。
P	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	試料指示値より空試験指示値が大きくなっている。
Q	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか)確認する必要あり。
R	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか)確認する必要あり。
S	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	空試験指示値が非常に高く、試料指示値と同じ程度に大きくなっている。
T	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	原因不明。空試験指示値が0となっており、空試験が行われていない可能性あり。
U	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか)、原因不明。試料採取量を少なくしたため、誤差が拡大した。
V	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	中和操作の問題か、(または試料中に影響を与える物質が含まれていなかったか)、原因不明。試料採取量を少なくしたため、誤差が拡大した。
W	Grubbs (大きい値)	メチレンブルー吸光光度法	回答なし	原因不明

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の 原因・理由
X	ND	ICP発光分 光分析法	当社の検出下限値以下になったた め、検出下限値未満で提出した。	測定結果は約0.05mg/lが得られている が、検出下限を0.1mg/lと計算してお り、それ以下であったためNDとして報 告している。249.678nmでも249.773nm とほぼ同等の検出下限が得られるはず だが、なぜ、0.1mg/lを検出下限と考え たのか不明。
Y	ND	ICP発光分 光分析法	回答なし	測定結果は約0.06mg/l (RSD約2%) の 値が得られているが、検出下限を0.1mg /lと計算しており、それ以下であった ためNDとして報告している。208.9nmで も249.773nmの2倍程度の検出下限(文 献データでは0.005mg/l)は得られるの で、なぜ、0.1mg/lを検出下限と考えた のか不明。1桁計算ミスの可能性あり。
Z	ND	ICP発光分 光分析法	回答なし	検出下限より高いが、定量下限0.05mg/ lより低かったためNDと報告している。
a	Grubbs (小さい 値)	ICP発光分 光分析法	試料を濃縮したために何らかの原因 で外れ値になった。試料をそのまま 測定したものは、ほぼ中央値の近い 値であった。	アンケートのとおり。
b	Grubbs (小さい 値)	ICP発光分 光分析法	標準溶液の濃度間違い。再分析では 上下限内におさまっている。	アンケートのとおり。
c	Grubbs (小さい 値)	ICP発光分 光分析法	検量線の点のとり方が高濃度に偏っ ている。	提出された情報のみでは分からない。
d	Grubbs (小さい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因不明。標準液の濃度を1桁高い値に すると、ほぼ一致するが、単純ミスの 可能性は不明。
e	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	標準添加分析値シグナルからブラン ク値シグナルを引き損なっていた。	アンケートのとおり。標準添加法を行 う際に用いた水又は器具が汚染されて いたためブランク値が高くなったこと が考えられる。硬質ガラスの使用は不 明。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の 原因・理由
f	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	実験器具に通常の硬質ガラスを使用 した。	原因の一つは硬質ガラスからの汚染で あろうが、検量線ブランクは低い指示 値が得られており、必ずしも硬質ガラ スからの汚染のみとは考えられない。5 mg/lの検量線溶液を測定した後、メモ リー効果のため、指示値がブランク値 に戻っていない状態で、試料測定を行 っていないか確認する必要がある。
g	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	原因は不明であるが、現在、別の機 器を使って前処理、標準液濃度等を 調査中である。	原因不明。標準液の最高指示値と試料 の指示値から考えるとメモリー効果が 原因とは考えられない。
h	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	ICP発光分析装置の安定性が良くな った。空試験値が大きかった。超純 水製造装置のフィルター交換時期が 近かった。	標準添加法を行う際にバックグラウン ド補正を行っていない。このため、バ ックグラウンド分だけ、濃度が高くな っている。
i	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	蒸留水の汚染又は分析器具の洗浄不 足。	原因不明。ブランク値が高いためメモ リー効果が疑われる。検量線の直線性 を考慮すると0.1mg/lの測定値のズレが 大きい。
j	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	外部汚染の確認として前処理無しで 測定した結果、「0.0648mg/l」(n-3 回の平均値)が得られた。前処理操 作時の汚染又は装置導入部からトー チ迄のメモリーが考えられる。	アンケートのとおり。前処理時に硬質 ガラスを使用していないことを確認す るとよい。
k	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	試料名と測定した試料の不一致(オ ートサンプラーに試料を置く位置を 誤った。ソフトウェア上で試料を測 定する場所を設定する誤った。	アンケートのとおり。
l	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	高濃度の標準液によってICPの流路 等で汚染されていた。	アンケートのとおり。
m	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	試料を3回続けて測定した結果が徐々に 低下していることから、試料前に測定 した溶液のメモリー効果が原因である う。また、検量線作成から試料測定ま で約2時間経過しており、この間の感度 変化も原因と考えられる。

表 2 - 2 - 1 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
n	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	標準液間の洗浄不足のためか検量線が上に凸状に曲がっているが、1次の検量線を使用している。低濃度域(0と0.05 mg/l)のみで1次近似するか、全濃度域で2次曲線の検量線を書くと比較的平均値に近くなる。
o	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因不明。試料を5倍に希釈した水がほう素を含んでいたためか。但し、試料名bが希釈に用いた水であればほう素は含まれていないことになる
p	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因不明。メモリー効果の可能性がある。
q	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	メモリー効果の可能性が大きい。
r	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	メモリー効果の可能性が大きい。
s	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因不明。メモリー効果の可能性がある。
t	Grubbs (大きい 値)	ICP発光分 光分析法	回答なし	原因不明。メモリー効果は認められない。考えられる原因としては硬質ガラスからの汚染であるが、提出された情報のみでは分からない。
u	ND	アゾメチ ンH吸光光 度法	回答なし	今回使用した試料量では、定量範囲(5~25 µg)から外れる。
v	Grubbs (大きい 値)	アゾメチ ンH吸光光 度法	感度の良くない方法を選択した。	今回使用した試料量では、定量範囲(5~25 µg)から外れる。

## (b) 要因別の解析・評価結果の概要

### 1) 分析者の経験度

昨年度の分析試料数の平均値に及ぼす影響について、水準間に差はみられなかった。室間精度に及ぼす影響については、一部の水準間に差がみられたが、意味のある一定の傾向は認められなかった。また、経験年数の平均値、室間精度に及ぼす影響に関しては、水準間に差はみられなかった。

### 2) 分析に要した日数

分析に要した日数は1日から11日以上まで広い範囲にばらついたが、平均値、室間精度に及ぼす影響に関しては、水準間に差はみられなかった。

### 3) 室内測定精度 (CV%)

室内測定精度の平均値に及ぼす影響については、水準間に差はみられなかった。一方、室間精度に及ぼす影響については明確な傾向が認められ、室内精度が悪化するにつれて、室間精度も悪化した。約75%の機関が室内測定精度2%未満の値を出しており、室内測定精度が10%以上となった機関は2.2%と少なく、他の元素に比べて室内測定精度は良好であった。

### 4) 分析方法

分析方法別の回答数は、メチレンブルー吸光光度法25件、ICP発光分光分析法243件、ICP質量分析法92件であり、その他規定外としてアゾメチンH吸光光度法が6件あった。棄却率はメチレンブルー吸光光度法が92%、ICP発光分光分析法が8.2%、ICP質量分析法は0%、その他(アゾメチンH吸光光度法)33%であった。棄却後の4つの方法に関して、アゾメチンH吸光光度法が有意に(両側危険率5%)低い平均値を与えたが、その他の方法では平均値に差はみられなかった。また、室間精度に関しては4方法とも差は認められなかった。

メチレンブルー吸光光度法では棄却されたものの多くは30~100倍もの高値を出しており、この原因としては、配布試料中に共存する硝酸の影響、または試料中の界面活性剤等の測定に影響を与える物質が含まれていた可能性が考えられるが、いずれにしる干渉が大きく、精確な測定には、試料の保存方法(硝酸を添加しない、あるいは硫酸を添加する)や、試料瓶の洗浄方法等に十分注意を払う必要がある。

一方、ICP発光分光分析法では、高値側に80%の割合で外れていたが、大きく外れていたものは少なかった。高目に外れた原因としては、メモリー効果と硬質ガラスからの汚染が主なものと考えられた。また、NDとして棄却されたものが3件あったが、実際には0.05~0.06 mg/lの値が得られていたが、検出下限又は定量下限を0.1 mg/lとしたために、NDとして報告されたものであった。ICP発光分光分析法の波長としては、249.773 nm、249.766 nm、208.959 nmが用いられたが、今回の試料は共存物質の濃度が低いため、どの波長を用いても分光干渉は問題とならなかった。メモリー効果と硬質ガラスからの汚染はICP質量分析法においても共通する誤差原因であるが、ICP質量分析法で有意な誤差とならなかった原因は、ICP発光分光分析よりも高感度であるため、ブランク値への信号強度の低下など、メモリー効果の有無が判別しやすかったためかもしれない。

### 5) 試料のろ過等の操作 (ICP発光分光分析法、ICP質量分析法)

ICP発光分光分析法で試料のろ過を行ったものが180件、行わなかったものが36件、ICP質量分析法で試料のろ過を行ったものが77件、行わなかったものが10件であった。ガラス製の紙を用いたり、メンブレンフィルターでもろ過器の支持材に硬質ガラスを使ったものを用いれば、ほう素の汚染が懸念されるが、いずれの方法においてもろ過の影響は、平均値及び室間精度に関して認められなかった。ろ過器としてどのような材質のものを使用したか不明であるため、これ以上の解析はできなかった。

#### 6) 試料の希釈（希釈倍率）（ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）

ICP発光分光分析法では、希釈しないものが184件、希釈倍率が1～10倍のものが21件であった。ICP質量分析法では、希釈しないものが74件、希釈倍率が1～10倍のものが13件、10～100倍のものが4件であった。ICP発光分光分析法では、希釈しても平均値に影響はみられなかったが、室間精度は有意に悪化した。ICP質量分析法では、いずれの希釈倍率でも、平均値と室間精度に差はみられなかった。これはICP発光分光分析法の検出下限がICP質量分析法の検出下限に比べて高いため、希釈すると検出下限に近くなり、精度が悪くなったためである。

#### 7) バックグラウンド補正（ICP発光分光分析法）

ICP発光分光分析法において絶対検量線法を用いる場合、バックグラウンド補正の有無による、平均値及び室間精度の差は認められなかった。標準添加法ではバックグラウンド補正は必須であるが、これを実施しないために高値を出しているものがあった。

#### 8) 空試験と試料の指示値

空試験値/試料の比が平均値に及ぼす影響は認められなかったが、比が0.1未満のものは0.1以上0.3未満、0.3以上1未満のものに比べて、良好な室間精度が得られている。これ自体は一般的にみられる傾向である。

#### 9) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比が0.75以上1.0未満のものの平均値が、他のものに比べて高い値を示した。今回の試料ではほう素濃度は約0.068 mg/lと低く、上記の比のものは、ICP発光分光分析法の定量下限に近い領域で検量線を引いたことになる。このため平均値からの誤差が大きくなったものと考えられる。室間精度も悪かった。一方、比が0.25未満のものは、室間精度は同程度に悪かったが、平均値からの誤差は認められなかった。この場合は試料に比べて高濃度の標準液が用いられたことになり、ほう素はメモリー効果が大きいことから、高値側へ外れることが予想されたが、そのような結果とはならなかったことから、メモリー効果に注意が払われて分析がなされたものと考えられる。

#### 10) 定量方法（メチレンブルー吸光度法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）

メチレンブルー吸光度法では、すべて絶対検量線法であったが、棄却後は2件のみであり、統計的に意味のある解析はできなかった。ICP発光分光分析法では、71%が絶対検量線法、1%が標準添加法、28%が内標準法であった。ICP質量分析法では、10%が絶対検量線法、2%が標準添加法、88%が内標準法であった。いずれの定量方法を用いても、平均値、室間精度ともに、差はみられなかった。

#### 11)使用した水の種類

蒸留水を用いたものが15%、イオン交換水を用いたものが11%、超純水を用いたものが72%、その他2%であったが、いずれの種類の水を用いても平均値及び室間精度に差はみられなかった。ガラス製の蒸留器からのほう素の汚染が懸念されたが、特に問題とはならないことを示している。

#### (c) 過去の結果との比較

これまで、平成9年度と10年度にほう素が検討されている。10年度の結果と比較すると、前回の試料はほう素が0.05 mg/lと今回とほぼ同じであるが、マトリックスとして塩化ナトリウム15 mg/lとぎ酸0.2 mg/lを含む、中性試料であった。今回は塩化ナトリウムは同じであるが、0.1 mol/lの硝酸酸性試料である。また共存物質としてCd 0.028 mg/l、Pb 0.0096 mg/l、As 0.0034 mg/l、Zn 0.026 mg/lを含んでいる。前回の結果では、メチレンブルー吸光光度法が41件報告され、そのうち棄却されたものは4件と少なかったが、今回は25件中23件棄却され、しかもそれらの多くは30~100倍もの高値を出していた。この差の原因としては、硝酸の影響が考えられたが、影響の程度が非常に大きいことから、他の原因（例えば、試料中の界面活性剤等の測定に影響を与える物質が含まれていた可能性）も排除できなかった。前回にも、メチレンブルー吸光光度法より感度の低い、アゾメチンH吸光光度法が平均値に近い値を出していることが指摘されているが、今回も、「メチレンブルー吸光光度法では正しい値が出なかったが、アゾメチンH吸光光度法で正しい値が得られた」というアンケートの回答があった。ICP発光分光分析法に関しては、前回の棄却率が8.8%、今回は8.2%であり、ほぼ同程度の値であった。ICP質量分析法に関して、前回、ICP発光分光分析法に比べて低値が出る傾向があり、その原因としてマトリックス効果が指摘されているが、今回の結果では、そのような傾向はみられなかった。これは、この間にICP質量分析装置のマトリックス干渉に対するロバストネスが向上したためと考えられる。

前回と今回で用いられた分析方法の割合を比べると、メチレンブルー吸光光度法が19%から7%に、ICP発光分光分析法が63%から66%に、ICP質量分析法が12%から25%に、アゾメチンH吸光光度法が4%から2%に、クルクミン吸光光度法が2%から0%に変化しており、吸光光度法が減少し、ICP質量分析法が増加していることがわかる。

#### (d) 総括評価・今後の課題

棄却後の結果を比べると、ICP発光分光分析法とICP質量分析法は、平均値と室間精度において、ほぼ同等の結果を出していた。両方法の棄却率は各々8.2%と0%であり、ICP質量分析法が優れていた。今回の試料のマトリックスが比較的単純なことが、ICP質量分析法で棄却率が低くなった大きな理由と思われる。今後の課題としては、実試料に近いマトリックスを含む試料を用いて精度を評価することが必要であろう。一方、メチレンブルー吸光光度法は棄却率が92%にも登り、かつその多くは30~100倍もの高値を出していた。この原因としては、硝酸の影響が考えられたが、影響の程度が非常に大きいことから、他の原因（例えば、試料中の界面活性剤等の測定に影響を与える物質が含まれていた可能性）も排除できなかった。界面活性剤等が残存しない条件において、中性試料と硝酸酸性試料を用いて、検討することが必要と考えられる。

## ( 5 ) 亜鉛

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析

#### 1) 全体の傾向

模擬水質試料の亜鉛分析回答数は377で、カドミウム、鉛よりはやや少なく、砒素、ほう素とほぼ同じ数であった。併行測定回数 (n=3) に不備のあったもの2件、検出下限以下という報告は3件、Grubbs検定により棄却されたのは19件、計24件が棄却された。このうちGrubbs検定で棄却された19件のうち低値側は5件、高値側に外れたものは14件であった。棄却率としては6.4%であった。外れ値棄却後の360機関の室内CVは12.7%と、模擬水質試料のカドミウム、鉛とほぼ同じレベルであった。

外れ値棄却後の平均値は0.0265 mg/lと、調製濃度 (0.026 mg/l) とよい一致を示した。この濃度は環境基準値 (0.01 ~ 0.03 mg/l) レベルであるが、一部の分析法では溶媒抽出や固相抽出などで濃縮をしないと感度的にやや不足する濃度である。また、亜鉛は実験室環境中にも比較的高いレベルで存在することから、この濃度レベルであると、前処理操作での汚染も気になるところである。

N=3で併行測定した結果の室内測定精度はCVにして8.1% (分散分析の結果) と、模擬水質試料中の成分のなかでもっとも室内測定精度が劣っていた。上記のように比較的低濃度であること、汚染の問題などありうること、などが関与しているのかもしれない。

用いられた分析法はICP発光分光分析法が178機関と最も多く、次いでICP質量分析法が108機関、フレーム原子吸光法が69機関、電気加熱原子吸光法が22機関の順であった。なお、Grubbs検定で棄却された機関で使用していた分析法は、フレーム原子吸光法6(8.7%)、電気加熱原子吸光法2(9.1%)、ICP発光分光分析法9(5.1%)、ICP質量分析法2(1.9%)であり、原子吸光法の棄却率がやや多く、ICP質量分析法の少ないことが目に付いた。

#### 2) 個別機関の外れ値評価

Grubbs検定で棄却された19機関及び「ND」と報告した3機関について報告されたデータを詳細に検討してえられた知見を表にまとめた。汚染から使用装置の不具合など多数の理由が挙げられている。単に汚染というだけでなく、何の汚染なのかまで明らかになることが望ましい。

また無回答の場合には計算ミス、報告ミスなどが散見された。こうした不注意なミスに気をつけるべきである。

表 2 - 2 - 1 - 5 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	分析法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	ICP	汚染	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
B	Grubbs (小さい値)	ICP	キレート樹脂での分離の際の回収率が不十分	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
C	Grubbs (小さい値)	FAAS	回答なし	回答がまったくないので不明。
D	Grubbs (大きい値)	FAAS	回答なし	報告されたデータからは原因が特定できない。
E	Grubbs (大きい値)	ICPMS	オートサンプラー容器からの汚染	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
F	Grubbs (大きい値)	ICP	汚染	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
G	Grubbs (大きい値)	FAAS	回答なし	前処理で10倍濃縮をしたのに測定値を10で割っていない。報告ミスである。
H	Grubbs (大きい値)	FAAS	回答なし	報告されたデータからは原因が特定できない。
I	Grubbs (小さい値)	ICP	標準液の不備	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
J	Grubbs (小さい値)	ETAAS	オートサンプラーの不調で試料注入量が不正確	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
K	Grubbs (大きい値)	ICP	回答なし	報告されたデータからは原因が特定できない。
L	Grubbs (大きい値)	ICP	回答なし	報告されたデータからは原因が特定できない。

表 2 - 2 - 1 - 5 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	分析法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
M	Grubbs (大きい値)	ICP	回答なし	前処理で10倍濃縮をしたのに測定値を10で割っていない。報告ミスである。
N	Grubbs (大きい値)	ICPMS	回答なし	計算ミスで10倍高い値を報告している。
O	Grubbs (大きい値)	ICP	雰囲気からの汚染	報告されたデータからは原因が特定できない。回答のとおりと考えて矛盾はない。
P	Grubbs (大きい値)	ICP	回答なし	報告されたデータよりも2倍程度高い値を報告している。計算ミスではないか？
Q	Grubbs (小さい値)	FAAS	感度不足	溶媒抽出により25倍濃縮しているので感度不足はない。抽出時の低回収率が疑われるが、原因の特定は不可能である。
R	Grubbs (大きい値)	FAAS	回答なし	報告されたデータからは原因が特定できない。
S	Grubbs (大きい値)	ETAAS	回答なし	計算ミスと考えられる。
T	ND	ICP	検出下限(0.02 mg/l)以下だったから	溶媒抽出により10倍濃縮しているので感度不足はない。
U	ND	ICP	回答なし	前処理過程で2倍濃縮しているので感度不足はない。
V	ND	FAAS	前処理過程のロス	感度がやや不足か。

(注) FAAS : フレーム原子吸光法    ETAAS : 電気加熱原子吸光法

ICP : ICP発光分光分析法    ICPMS : ICP質量分析法

(b) 要因別の解析

1) 室内測定精度

室内測定精度が大きくなるにつれて室間精度も大きくなる傾向がみられた。とくに室内精度が10%を超える21機関では平均値も0.0304 mg/lと、10%未満の機関に比べて有意に大きな値となっていた。

## 2)分析方法

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の平均値はそれぞれ0.0271、0.0263、0.0265、0.0261 mg/lと、平均値には分析法による有意な差はない。しかし、室間精度は電気加熱原子吸光法が20.6%と他よりも有意に大きな値であったこと、ICP質量分析法が9.4%と他の3分析法よりも有意に小さかった。

## 3)前処理に供した試料量

前処理に供した試料量が10～20 mlの12機関が他に比べて有意に小さい値となった。この12機関の室間精度が3.3%ときわめて小さかったことが原因であると考えられるが、なぜこの試料量の機関の室間精度が小さかったのかは不明である。

## 4)前処理の方法（分解に用いた酸）

分解に用いられた酸は、硝酸、塩酸、過塩素酸の3種類で、用いた酸の種類と煮沸か分解か、によって計7パターンが報告されている。まったく前処理をしなかった機関も59（17%）あった。

最も多く用いられたのは硝酸による煮沸122機関、硝酸による分解123機関であり、この二つで全体の69%であった。塩酸による前処理は、試料に大量の塩素イオンを残すこととなり、これが原因でその後の測定段階で誤差をもたらすことが多いので、最近避けられるようになってきたが、それを反映したのか今回も塩酸のみによる煮沸、分解合計で16機関（4.5%）にとどまった。硝酸・塩酸の混酸を用いた20機関が他の機関に比べて高い亜鉛測定値（0.0283 mg/l）を示したが、その原因は不明である。また硝酸・過塩素酸による分解を行った8機関は有意に室間精度に劣った（19.3%）が、この原因も不明である。

まったく前処理をしなかった59機関の平均値（0.0260 mg/l）、室間精度（11.1%）とも他とまったく差がなかった。模擬水質試料であるから懸濁物もなく、また溶媒抽出や固相抽出などを行わないのであれば、原子吸光法やICP法では原理的に酸処理を行う必要がないので、このような結果となったと考えられる。

## 5)溶媒抽出等の方法

溶媒抽出等を行った機関は34（溶媒抽出26、キレートディスク7、その他1）のみで、全体の10%にも達しなかった。0.026 mg/lの亜鉛であるから、必ずしも感度的に十分とはいえない分析法もあったと考えられるが、あえて濃縮をかける機関は少なかったようである。こうした濃縮操作の有無による亜鉛測定値の平均値、室間精度には差が無かった。

溶媒抽出を採用した26機関のうち、14機関はフレイム原子吸光法を、12機関はICP発光分光分析法を用いていた。分析法ごとに溶媒抽出の有無で亜鉛濃度の平均値、室間精度を比較しても、差はなかった。抽出操作自体の不確かさ（回収率など）がほとんどないことを示す一方で、分離濃縮の効果もあまりなかったことを示す結果ともいえる。試料のマトリックスが単純であったためである。

## 6)電気加熱原子吸光法について

今回用いられた分析法の中ではもっとも使用する機関数が少なかった（22機関）。回答のあった20機関中、19機関が自動試料注入であった。マトリックスモディファイアーを使用しない機関が14、使用したのが6機関（Pd 4、Pd以外2）であったが、いずれも亜鉛測定

値の平均値や室間精度に影響はなかった。

#### 7)バックグラウンド補正

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法では通常なんらかのバックグラウンド補正を行うことが常識であり、今回もほとんどの機関が重水素ランプあるいは偏光ゼーマンなどによって補正を行っていたが、それぞれ3、1機関でまったく何も用いていないという回答があった。補正のない機関と補正を行った機関の間に平均値の偏りや室間精度の差はなかった。今回の試料が模擬水質試料で、妨害をもたらすようなマトリックスのない、単純な組成の試料であったからだと考えられる。実試料では必ずバックグラウンドの補正をすることが望まれる。

ICP発光分光分析法でもバックグラウンド補正を行っていない機関が24(15%)あり、補正の有無は結果に差をもたらさなかったが、やはり実試料の分析ではバックグラウンド補正を行うことが望まれる。

#### 8)空試験と試料の指示値の比

空試験と試料の指示値の比はほとんどの機関(97%)が0.3未満、0.1未満は78%であった。今回の試料のように低濃度の亜鉛の分析では前処理に用いる水の汚染や前処理中の雰囲気からの汚染で、空試験と試料の指示値の比は大きくなりがちであるが、今回の結果をみる限りあまりこうした問題はないようであった。

測定値の平均値の偏り、室間精度も空試験と試料の指示値の比と関連はなかった。

#### 9)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

回答のあった341機関中205機関(60%)が検量線の真ん中付近で、全体の65%の機関が検量線最高濃度の25~100%の範囲で定量していた。25%未満で測定していた機関が113(33%)と、検量線の低い領域で測定している機関が多いのが特徴的であった。やはり0.026mg/lの亜鉛は感度的に十分とはいえないケースが多いようである。全体的に試料と標準液の最高濃度の指示値の比は亜鉛測定値や室間精度に大きな影響はなかったが、比が75~100%の17機関の室間精度が20.9%と他に比べて有意に大きかった。その原因は不明である。

#### 10)定量方法

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法ではほとんどの機関が絶対検量線法で測定しており、標準添加を用いていたのは電気加熱原子吸光法を用いた1機関のみであった。ICP発光分光分析法では回答のあった163機関中101機関が絶対検量線法、60機関が内標準法であり、亜鉛濃度測定値の平均値に差はなかったが、後者は室間精度が9.6%と、前者(15.3%)に比べて有意に小さかった。内標準によってプラズマの揺らぎや感度のドリフトなどがキャンセルされた結果であると考えられる。

ICP質量分析法では回答のあった104機関中ほとんどすべての機関(95%)で内標準法が採用されていた。絶対検量線法の9機関に比べると平均値には差がなかったが、室間精度が8.7%と有意に小さかった。

#### 11)使用した水の種類

回答のあった378機関中蒸留水、イオン交換水、超純水を用いていた機関はそれぞれ44、

30、268機関であり、超純水を用いていたのがもっと多かった。蒸留水を用いていた機関の平均値が0.0278 mg/lとやや高く、超純水の機関（0.0263 mg/l）に比べて有意に高かった。これは蒸留水レベルの水だと亜鉛の汚染があり、それがうまく補正できていないからである可能性がある。

#### 12)その他

国際的な認証の取得状況、経験年数、分析に要した日数は亜鉛分析値にほとんど有意な差を与えなかった。ただし、昨年度分析した試料数による若干の平均値の変動があった。昨年度50試料未満の56機関の平均値（0.0256 mg/l）がやや低かった。しかしこの原因は不明である。

#### (c) 過去の結果との比較

過去に類似の調査を行っていない。今年度がはじめてである。

#### (d) 総括評価・今後の課題

亜鉛の環境基準が水域によって平成14年度に0.01～0.03 mg/lという低いレベルに設定され、その後はじめて本調査でこの濃度レベルの亜鉛分析を行ったが、外れ値を棄却した後の平均値は調製濃度に十分近く、室間精度も12.7%とカドミウム、鉛などと同じレベルであった。調査前には前処理過程の汚染によって精確さが劣る測定値が多発することをもっとも懸念したが、えられた結果はほぼそのような心配がないことを示していた。

ただし、今回の試料は比較的マトリックスが単純であったことは認識しておくべきであろう。亜鉛の環境基準は海水にも適用されるので、海水中の0.02 mg/lの亜鉛の分析は、ほとんどの分析法で溶媒抽出やキレート樹脂によるマトリックス分離が必須になると考えられ、今回の試料の分析とはまったく異なる困難さがあるものと考えられる。

また、環境基準値レベルの亜鉛の分析法として、ICP質量分析法の優位性が示された。これは本年度のカドミウム、鉛の結果からも明らかであるが、ICP質量分析法の棄却率はこの3成分で常に低く、室間精度も常に最も優れていた。ただし、環境試料の微量レベル亜鉛の定量において、共存する硫黄からの分光干渉（ $SO_2$ など）に気を付ける必要がある。

## 2.2 水質試料2（芳香族化合物）

### （1）ベンゾ(a)ピレン

#### （a）外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数84機関のうち、4機関のデータが棄却された。棄却理由は4機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれもGrubbsの方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が0.0538 µg/l、下限は0.00727 µg/lであった。これらの4機関の報告値はいずれも設定値の2～4倍程度であり、昨年度の調査でもみられた希釈倍率の計算ミスと考えられる設定値の約1000倍の値は、今回の調査ではみあたらなかった。

なお、本年度の模擬水質試料3物質の中で、ベンゾ(a)ピレンとベンゾフェノンはGrubbsの方法による棄却限界値が実数となった。このことから、変動係数を30%とした場合の棄却下限値（平均値の0.1132倍）より小さい報告値についての考察は行わなかった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された4機関（A～D）のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら4機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-2-1-1に示す。

表2-2-2-1-1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	回答なし	ブランク試料のクロマトグラムにピークが認められるが、それを積分して差し引く操作をしていない。そのため過大な値になったものと思われる。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	m/z=250(確認用)のピークが二つに割れるなどピーク形状が悪い。劣化したカラムを使用したのではないかとと思われる。
C	Grubbs (大きい値)	重水素化物内標準物質(注)を用いて定量を行わなかった。カラムの選択がよくなかった。	ピーク幅が広く、ピーク形状が悪い。カラム内径や液相の種類などカラムの選択がよくないのではないかとと思われる。
D	Grubbs (大きい値)	使用したキャピラリーカラムがあっっていなかったため、ピークがブロードになり、高さが出なかった。(感度が悪い)	送付資料から濃度を計算したところ0.162 µg/lとなり、報告値よりも高い値となった。クロマトグラム等が添付されておらず、誤差要因の推定はできなかった。

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行った

アンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。機関C、D以外からは誤差要因についての回答はなかった。機関Aの誤差要因として、ブランク試験の結果を差し引いていないことによると推定した。機関Bの誤差要因として、テーリングやピーク割れなどベンゾ(a)ピレンのピーク形状が悪く、クロマトグラムに液相由来のピークがみられることなどから、劣化したカラムを使用したことによると推定した。機関Cの誤差要因として、ベンゾ(a)ピレンのピーク幅が非常に広い(半値幅で20秒程)ことから、カラムの選択がよくなかったものと推定した。アンケート調査では、機関Cは重水素化物内標準物質(注)を使用しなかったこと、カラムの選択がよくなかったことを原因としている。機関Dについては、クロマトグラム等の添付書類がなかったので、誤差要因の推定はできなかった。アンケート調査では、機関Dは使用したキャピラリーカラムが適当でなかったことでピーク幅が広がって感度が出なかったと回答しているが、報告書の記述からは特にベンゾ(a)ピレンに不適なカラムとも思われなかった。

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたベンゾ(a)ピレンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

##### 1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較したところ、50未満及び100以上500未満の区分の精度が500以上の区分の精度よりも有意に低かった。しかし試料数と精度に一定の傾向があるようにはみえなかった。

##### 2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、統計的な有意差はみられなかった。ただし、5以上10未満の区分の精度が幾らか悪い値となっており、この区分に何らかの誤差を含んだデータが入り込んでいる可能性がある。

##### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。6～10日の区分が2～5日の区分に較べて有意に精度が悪くなっていた。しかし、それ以外の3区分では精度に大きな差はなく、特定の傾向を示しているとは言えない。従来の模擬水質試料による環境ホルモン物質や農薬などの調査では日数が長くなると誤差が大きくなる傾向がみられていたが、16年度のベンゾ(a)ピレンの調査結果では分析日数が長いと精度が良好という逆の結果が得られている。これらを考え合わせると、分析日数が誤差におよぼす影響は複雑であると考えられる。

##### 4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。室内測定精度と平均値及び精度の間には統計的に有意差はみられなかったが、室内精度がもっとも良好であった2%未満の区分では室間精度が最も良い値を示していた。

#### 5)室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。すべての区分について平均値及び精度に有意差はみられなかった。

#### 6)分析方法に関する解析

解析の対象となった80機関すべてが溶媒抽出-GC/MSによる測定を行っていた。

#### 7)試料量に関する解析

ベンゾ(a)ピレンの抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。統計的な有意差はないものの、試料量の増加に伴い平均値がいくらか増加し精度が上昇した。試料溶液に含まれるベンゾ(a)ピレン濃度が微量であったため、液量が少ない場合には測定が難しかったことが考えられる。

#### 8)抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は78機関がヘキサンを使用していた。

#### 9)クリーンアップの方法に関する解析

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは10機関、フロリジルが1機関で、68機関ではクリーンアップを行っていなかった。各区分間で有意な差はみられなかったが、シリカゲルを使用した場合の室間精度がクリーンアップ操作を行わなかった機関の場合よりも幾らか低下している。これは昨年度の調査結果とは逆の傾向であった。

#### 10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、窒素吹きつけによるもの、KDによるもの、これら3種の内の2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の約90%にあたる73機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。

#### 11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。1000ml未満の区分が1000mlの区分に較べて精度が有意に悪かった。設定濃度が低いことから濃縮倍率が低いと測定が難しくなるためと考えられる。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

使用したGC/MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの3形式が使用されていたが、約90%は四重極型であった。二重収束型で精度が良好であったが、3機関の回答

であり有意とは言えなかった。

#### 13) GC / MS イオン検出法に関する解析

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。平均値、精度とも有意差はなかった。

#### 14) 注入量に関する解析

GC / MS法で測定を行った機関について、注入量を1 $\mu$ l以下、1 $\mu$ lを超えて2 $\mu$ l以下、2 $\mu$ lを超えるの3階級に区分して解析した。62機関が1 $\mu$ l以下、17機関が1~2 $\mu$ lの注入量で測定を行っており、2 $\mu$ l超の注入量の機関は1機関であった。平均値、精度共に大きな差はなかった。

#### 15) 分析方法別の定量方法に関する解析

回答のあった78機関の結果について、絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。73機関が内標準法を用いており、5機関は絶対検量線法であった。絶対検量線法を用いた機関の値はいくらか精度が悪いが有意差ではなかった。

#### 16) 標準原液に関する解析

標準原液について、市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。平均値、精度共統計的な有意差はなかった。

#### 17) 測定質量数に関する解析

GC / MS法による定量を行った機関について、測定質量数を比較した。2機関を除き252であった。

#### 18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。回答のあった76機関すべてが0.05未満の区分であった。

#### 19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。3機関を除いて0.75までの3つの区分に属しており、この3区分では大きな差はみられなかった。

#### 20) 重水素化物内標準物質（注）の使用に関する解析

重水素化物内標準物質（注）を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、平均値、精度ともに大きな差はみられなかった。

（注）「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、

ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

## 21)その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、「ガラス器具類や塩化ナトリウムを加熱処理した」、「有機溶媒や希釈用純水は未開封のものやヘキサンで洗浄した水を使用した」、「GC注入口やシリンジへの残留に留意した」等が挙げられる。また、「濃縮時には乾固させないように注意した」との記載が複数機関であった。その他には「ベンゾ(a)ピレンの光分解を防ぐために遮光に配慮した」、「重水素化ベンゾ(a)ピレンのテーリングを防ぐために添加量を加減した」等の記載があった。

### (c) 過去の結果との比較

昨年度(16年度)と本年度(17年度)のベンゾ(a)ピレンに関する調査結果の比較を表2-2-2-1-2に示す。

昨年度の調査では測定濃度が目標検出下限の33倍とかなり高濃度であるが、本年度(17年度)の調査では目標検出下限の3.2倍まで低く設定している。その結果、室間精度は昨年度の結果に比べてかなり低下している。しかし、設定値からの回収率は昨年度と17年度で大きな差にはなっていない。目標検出下限に近い低濃度領域では、操作中にコンタミネーションによる正の誤差が起こる可能性があるが、回収率に差がないことからそのような影響は小さいものと考えられる。今回の室間精度の低下は特定の理由によるものではなく、微量を扱ったために操作全般から発生したものと思われる。

表2-2-2-1-2 16年度及び17年度のベンゾ(a)ピレン調査結果の比較

年度	棄却後回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	C V (%)	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	回収率 (%)
16	83	0.317	14.6	0.33	96.1
17	80	0.0305	23.0	0.032	95.3

### (d) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は昨年度(16年度)から行われたが、初年度においても4-ニトロトルエンを除く2物質については設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示した。この点については昨年度の報告書において、これら3物質の分析操作は水溶液試料からの抽出・濃縮操作とクリーンアップ操作のみで誘導体化反応のような複雑な手順は含まれておらず、クリーンアップ操作もほとんどの機関が省略しているため、前処理操作でのばらつきが小さめになっていること、ヘッドスペース法又はパーミアントラップ法で行うような揮発性の高い物質ではないため、取り扱いが簡単であることなどが昨年度の良好な結果をもたらしたと考察した。また、昨年度の調査では測定濃度が目標検出下限の25~46倍とかなり高濃度であったことも一因であると結論した。そこで、本年度(17年度)の調査ではこの点を考慮して、設定濃度を目標検出下限の数倍程度まで低くして行った。

参加機関の母集団数が小さいため、個別の誤差要因について統計的に明確になるものはほとんどなかったが、室内精度が高い機関の値は室間精度も高くなるようにみえること、

微量の対象物質を測定する際には試料液量をおる程度大きくする必要おあること、クリーンアップ操作は目的物質の測定に影響を及ぼす夾雑物を除去するために行われるが、操作自身で目的物質の吸着などによるロスがあることなどが明らかとなった。

## ( 2 ) ベンゾフェノン

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数 87 機関のうち、6 機関のデータが棄却された。棄却理由は 5 機関が Grubbs の方法により統計的外れ値と判定されたもの、1 機関が ND 等によるものであった。Grubbs の検定で棄却された 5 機関は、いずれも棄却上限よりも大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が 0.0474  $\mu\text{g/l}$ 、下限は 0.00153  $\mu\text{g/l}$  であった。これらの 5 機関からの報告値の中で、1 機関の値は設定値と比較して約 30000 倍の値となり、明らかに計算を間違えたと考えられるものを含んでいた。そのため、Grubbs 法の棄却限界値がこの飛び抜けて高い値に影響を受けている可能性があるが、以下の考察ではこの点は考慮しなかった。Grubbs の検定で棄却されたその他の機関の値は設定値の 2 ~ 4 倍の間であった。また、本年度の模擬水質試料 3 物質の中で、ベンゾフェノンはベンゾ (a)ピレンとともに Grubbs の方法による棄却限界値が実数となった。このことから、変動係数を 30 % とした場合の棄却限界値 (平均値の 0.1132 倍) より小さい報告値についての考察は行わなかった。

#### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

統計的外れ値と判定された 6 機関 ( A ~ F ) のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら 6 機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 に示す。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	ND等	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0140 $\mu\text{g/l}$ となった。クロマトグラムをみる限り十分な強度があり、NDとする必要は無いと思われる。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付書類にピーク面積がないため、誤差要因について検討できなかった。
C	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.429 $\mu\text{g/l}$ となった。報告値は3桁以上大きいので、計算ミスか報告する際の単位間違いであると思われる。
D	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0551 $\mu\text{g/l}$ となった。試料のクロマトグラムの形状が悪く(ピーク割れ)、注入部に問題がある可能性がある。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
E	Grubbs (大きい値)	重水素化物内標準物質(注)を用いて定量を行わなかった。カラムの選択がよくなかった。	添付資料から濃度を計算したところ、0.0982 μg/lとなった。特に問題となる点はみつからないが、ベンゾ(a)ピレンで指摘したとおりカラムの選定に問題がある可能性がある。
F	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、0.0418 μg/lとなった。クロマトグラムでは夾雑物が多数みつき、何らかの妨害を受けた可能性がある。

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。機関E以外からは誤差要因についての回答はなかった。機関Aの報告値はNDであったが、報告された試料と標準溶液のピーク面積値から計算すると0.0140 μg/lとなった。この値は機関Aの検出下限値に近いので、NDと報告したものと推測した。しかし、クロマトグラムをみたところピーク強度は十分であり、検出下限値を再計算したうえで濃度を報告すべきである。機関Bはクロマトグラムをみる限り特段の問題は無いようにも思われたが、ピーク面積値の報告が無く、詳細な検討はできなかった。機関Cは添付資料から濃度を計算すると0.429 μg/lとなり、報告値はそれよりも3桁以上高い値であった。これより、機関Cの誤差要因は計算ミスか報告する際の単位の間違いであると推定した。機関Dは添付資料から濃度を計算すると0.0551 μg/lとなり、報告値とほぼ同じであった。クロマトグラムではピークが割れるなどピーク形状が悪く、このことが誤差要因となっている可能性がある。機関Eは添付資料から濃度を計算したところ0.0982 μg/lとなり、報告値とほぼ同じであった。クロマトグラム等を確認したが、特に問題となる点はみつからなかった。ただ、この機関はベンゾ(a)ピレンについても外れ値を報告しており(機関C)、カラムの選択に問題がある可能性もある。アンケート調査では、機関Eは重水素化物内標準物質(注)を使用しなかったこと、カラムの選択がよくなかったことを原因としている。機関Fは添付資料から濃度を計算したところ0.0418 μg/lとなり、報告値とほぼ同じであった。クロマトグラムでは夾雑物とみられるピークが多数みつき、何らかの妨害を受けてピーク面積を過大に評価した可能性がある。

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いたベンゾフェノンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

##### 1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。50以上100未満の区分で精度がよく、500以上で平均値が高めであったが、いずれも3機関のみの値であり、平均値及び精度いずれも有意差はみられなかった。

#### 2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。10年以上の区分で平均値が有意に高かった。

#### 3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。平均値、精度ともに有意な差は認められなかった。

#### 4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。2%未満の区分の精度が2～5%及び10%以上の区分に較べて有意に高かった。

#### 5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。4回及び6回以上測定の場合に平均値が幾らか高い値を示していたが、特定の傾向を示しているとは言えなかった。

#### 6) 分析方法に関する解析

81機関すべてで溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

#### 7) 試料量に関する解析

ベンゾフェノンの抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。63機関が1000mlで、14機関が1000ml未満で、4機関が1000ml超で抽出操作を行っていた。試料量が増加すると共に室間精度が有意に悪くなる傾向を示した。この傾向はベンゾ(a)ピレンの結果とは異なるものであった。

#### 8) 抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は79機関がヘキサンを、1機関がジクロロメタンを使用していた。

#### 9) クリーンアップの方法に関する解析

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは9機関で、それ以外の71機関ではクリーンアップを行っていなかった。クリーンアップを実施しなかった区分の精度がシリカゲルを使用した機関よりも有意に優れていた。クリーンアップ操作を加えることで試料溶液中のベンゾフェノンが吸着して減少したり、操作中にコンタミネーションを受けたりすることで精度が悪くなっている可能性がある。

#### 10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、窒素吹きつけによるもの、KDによるもの、これら3種の内の2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の約90%にあたる74機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。窒素吹きつけのみの区分が窒素吹きつけとロータリーエバポレータの併用の区分よりも有意に精度が高くなった。併用の場合には操作中に容器の交換等があり、コンタミネーションの影響を受けている可能性もあるが、窒素吹きつけのみの区分が4機関と少ないことから明確には説明できない。

#### 11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。平均値には大きな差はなかったが、精度は濃縮率の上昇と共に悪くなる傾向がみられ、1000ml未満の区分の精度が1000~2000mlの区分よりも有意に良好となった。これはベンゾ(a)ピレンの結果とは異なっていた。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

使用したGC/MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの4形式が使用されていたが、二重収束とイオントラップの各1機関を除いて四重極型であった。

#### 13)GC/MSイオン検出法に関する解析

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。SIMの精度がいくらか悪いようにもみえるが、有意差はなかった。

#### 14)注入量に関する解析

GC/MSへの注入量を1 $\mu$ l以下、1 $\mu$ lを超えて2 $\mu$ l以下、2 $\mu$ lを超えるの3階級に区分して解析した。65機関が1 $\mu$ l以下、16機関が1~2 $\mu$ lの注入量で測定を行っていた。平均値、精度ともに大きな差はみられなかった。

#### 15)分析方法別の定量方法に関する解析

定量方法について、絶対検量線、標準添加、内標準の3方法に区分して比較した。74機関が内標準法を用いており、5機関が絶対検量線法であった。平均値、精度共に有意な差はなかった。

#### 16)標準原液に関する解析

標準原液について、市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。自家調製した機関の精度がいくらか悪い値となったが、統計的な有意差はなかった。

#### 17)測定質量数に関する解析

測定質量数を比較したところ、46機関が105を、27機関が182を使用していた。平均値、精度共に有意差はみられなかった。

#### 18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。0.2以上となった5機関の精度が幾らか劣っているように見えるが、有意差はなかった。

#### 19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。4つの機関を除いて0.50までの2つの区分に属しており、この2区分では大きな差はみられなかった。それ以上の区分では機関数が少ないため正確な比較はできないが、平均値の偏りが大きいようにも見える。

#### 20)重水素化物内標準物質(注)の使用に関する解析

重水素化物内標準物質(注)を使用した機関としなかった機関に分けて検定したが、平均値、精度共に有意な差はみられなかった。

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

#### 21)その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、「ガラス器具類や塩化ナトリウムを加熱処理した」、「有機溶媒や希釈用純水は未開封のものやヘキサンで洗浄した水を使用した」等が挙げられる。それでもなお、ベンゾフェノンが空試験で検出されたという意見があり、「シリカゲルやGCの注入口、カラムからの汚染」を原因としてあげていた。また、「濃縮時に乾固させないように注意した」との記述が複数の機関から挙げられていた。その他として、「重水素化ベンゾフェノンのテーリングを防ぐために添加量を加減した」などの記載があった。

#### (c)過去の結果との比較

昨年度(16年度)と本年度(17年度)のベンゾフェノンに関する調査結果の比較を表2-2-2-2-2に示す。

昨年度の調査では測定濃度が目標検出下限の25倍とかなり高濃度であるが、本年度(17年度)の調査では目標検出下限の2.4倍まで低く設定している。その結果、室間精度は昨年度の結果に比べてかなり低下している。設定値からの回収率は17年度は102.1%となり、昨年度の92.4%から大きく上昇した。この点については様々な理由が考えられるが、実験操作の習熟度の上昇などと言うよりは、Grubbs法によって棄却された値の質によるものの可能性が考えられる。即ち、今回の調査では1機関から設定値の30000倍という極端に高い値が報告されたが、Grubbsの棄却上限値がこの値によって影響されて、高値側の補正が正確に行われていなかった可能性が考えられる。同時に操作を行って定量しているベンゾ(a)ピレン及び4-ニトロトルエンの回収率が昨年度の値と大きな差を示していないことから、このような可能性を支持していると考えられる。回収率にこのような差が現れて

いるため、ベンゾ(a)ピレンと同様の考察を行うことはできないが、(b)で検討したように個別要因に大きな問題点はみられていないことから、今回の室間精度の低下は特定の理由によるものではなく、微量を扱ったために操作全般から発生したものと思われる。

表 2 - 2 - 2 - 2 - 2 16年度及び17年度のベンゾフェノン測定結果の比較

年度	棄却後回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	C V (%)	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	回収率 (%)
16	78	0.231	13.8	0.25	92.4
17	81	0.0245	28.3	0.024	102.1

(d) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は昨年度(16年度)から開始されたが、4-ニトロトルエンを除く2物質については設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示した。この点については昨年度の報告書において、これら3物質の分析操作は水溶液試料からの抽出・濃縮操作とクリーンアップ操作のみで誘導体化反応のような複雑な手順は含まれておらず、クリーンアップ操作もほとんどの機関が省略しているため、前処理操作でのばらつきが小さめになっていること、ヘッドスペース法又はパーミアンドトラップ法で行うような揮発性の高い物質ではないため、取り扱いが簡単であることなどが昨年度の良好な結果をもたらしたと考察した。また、昨年度の調査では測定濃度が目標検出下限の25~45倍とかなり高濃度であったことも一因であると結論した。本年度(17年度)の調査ではこの点を考慮して、設定濃度を目標検出下限の数倍程度まで低くして行った。

参加機関の母集団数が小さいため、個別の誤差要因について統計的に明確になるものはほとんどなかったが、室内精度が高い機関の値は室間精度も高くなるようにみえること、クリーンアップ操作は目的物質の測定に影響を及ぼす夾雑物を除去するために行われるが、操作自身で目的物質の吸着などによるロスがあることなどが明らかとなった。一方、微量の対象物質を測定する際には試料液量のある程度大きくする必要があることがベンゾ(a)ピレンの結果から求められたが、ベンゾフェノンの結果では逆となった。この点については更なる検討を必要とすると思われる。

### (3) 4-ニトロトルエン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

参加機関総数 84 機関のうち、2 機関のデータが棄却された。棄却理由は 2 機関とも Grubbs の方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれも Grubbs の方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が  $0.176 \mu\text{g/l}$ 、下限は  $0 \mu\text{g/l}$  であった。なお、これらの 2 機関からの報告値の中で 1 機関の値は設定値と比較して 10000 倍以上であり、明らかに実験操作又は計算を間違えたと考えられる。そのため、Grubbs 法の棄却限界値がこの飛び抜けて高い値に影響を受けている可能性があるが、以下の考察ではこの点は考慮しなかった。また、4-ニトロトルエンでは Grubbs の方法による棄却下限値が  $0 \mu\text{g/l}$  となった。このことから、変動係数を 30% とした場合の棄却限界値（平均値の 0.1132 倍）よりも小さい報告値についても検討を行ったが、この条件で棄却範囲にあると判定された機関はなかった。

##### 2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

Grubbs の方法による外れ値と判定された 2 機関（A、B）のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら 2 機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 に示す。

表 2 - 2 - 2 - 3 - 1 棄却されたデータの個別棄却原因の一覧

機関	棄却理由	アンケート調査での当該機関の誤差要因に関する回答	添付資料等から推測できる誤差要因
A	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付書類にピーク面積がないため、誤差要因について検討できなかった。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、 $1.12 \mu\text{g/l}$ となった。報告値は 3 桁以上大きいので、計算ミスか報告する際の単位間違いであると思われる。

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。しかし、いずれの機関からも誤差要因についての回答がなかった。機関 A はクロマトグラムをみる限り特段の問題は無いようにも思われたが、ピーク面積値の報告が無く、詳細な検討はできなかった。機関 B は添付資料から濃度を計算すると  $1.12 \mu\text{g/l}$  となり、報告値はそれよりも 3 桁以上高い値であった。これより、機関 B の誤差要因は計算ミスか報告する際の単位の間違いであると推定した。なお、この機関はベンゾフェノンにおいても過大な値を報告していた（機関 C）。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬水質試料を用いた 4-ニトロトルエンの調査で得られた結果に関する様々な操

作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に取り扱った検体数を50未満、50以上100未満、100以上500未満、500以上の4水準に区分して比較した。50以上100未満の区分で平均値が幾らか低く、精度が高かったが、統計的には平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

2) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定した。5以上10未満の区分で平均値が幾らか低かったが、平均値、室間精度とも有意な差は認められなかった。

3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上の4水準に区分して比較した。分析に11日以上を要した場合に平均値が有意に高く、6～10日要した場合に精度が有意に低くなった。このような試料の分析では、日数がかかるにつれてコンタミネーションの影響が現れてくる可能性があるが、同時に定量している他の2物質の結果を考慮すると、今回の結果だけでは特定の傾向があるとは言えない。

4) 室内測定精度に関する解析

各機関の分析値のCV値を2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準に区分して検定した。室内測定精度が10%以上の区分で精度が有意に低かった。また、5%以上10%未満の区分でも有意ではなかったが精度が悪くなる傾向を示していた。

5) 室内測定回数に関する解析

各機関が測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5、6回以上の6階級に区分して比較した。1回測定と2回測定の平均値が有意に低く、2回測定の精度が有意に低かった。室内測定回数が少ないと信頼性に疑問が生じることは考えられるが、今回の結果だけでは判断できない。

6) 分析方法に関する解析

82機関すべてが溶媒抽出 - GC / MSによる測定を行っていた。

7) 試料量に関する解析

抽出を行う希釈水溶液の試料量を1000ml未満、1000ml、1000ml超の3つの水準に区分して比較した。61機関が1000mlで、16機関が1000ml未満で、5機関が1000ml超で抽出操作を行っていたが、特定の傾向はみられなかった。

8) 抽出溶媒の種類に関する解析

抽出溶媒は80機関がヘキサンを、1機関がジクロロメタンを使用していた。

9) クリーンアップの方法に関する解析

使用したクリーンアップの方法について、シリカゲル、フロリジル、メガボンド、実施しないの4区分で解析を行った。シリカゲルを使用したのは9機関、フロリジルとメガボンドは使用した機関はなく、72機関ではクリーンアップを行っていなかった。シリカゲルを使用した場合には平均値が低く、精度が低下するように見えるが有意差はなかった。

#### 10)濃縮方法に関する解析

濃縮方法について、ロータリーエバポレータによるもの、窒素吹きつけによるもの、KDによるもの、これら3種の内の2種を併用したものの6区分に分けて解析した。参加機関の90%以上にあたる76機関が窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用していた。有意差はなかったが、窒素吹きつけとロータリーエバポレータを併用した場合には窒素吹きつけのみの場合よりも精度が悪くなっているように見える。

#### 11)測定用試料液の調製方法に関する解析

測定用試料液1mlに濃縮された分析用水質試料の容積を1000ml未満、1000ml、1000~2000ml、2000ml超の4つの水準に区分してその影響を検討した。1000ml未満の区分で精度が低くなっていた。

#### 12)GC/MS装置の型式に関する解析

GC/MSの型式は二重収束、四重極、イオントラップの3形式が使用されていたが、90%以上が四重極型であった。イオントラップ型で精度が高くみえるが有意差ではなかった。

#### 13)GC/MSイオン検出法に関する解析

イオン検出をSIMで行った機関とMCで行った機関に分けて比較した。平均値は大きな差はなかったが、精度はMCが有意に高くなった。

#### 14)注入量に関する解析

GC/MS法で測定を行った機関について、注入量を1μl以下、1μlを超えて2μl以下、2μlを超えるの3階級に区分して解析した。64機関が1μl以下、17機関が1~2μlの注入量で測定を行っており、2μl超の注入量の機関は1機関であった。回答数が少ないため統計的な判断はできないが、昨年度の結果に引き続いて、注入量が2μl超の場合に平均値が著しく低くなっていた。

#### 15)分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線、標準添加、内標準の各定量法に区分して比較した。74機関が内標準法を用いており、残りの6機関は絶対検量線法であった。平均値、精度共に有意差はみられなかった。

#### 16)標準原液に関する解析

標準原液について、市販品を購入した機関と自家調製した機関に分けて検定した。平均値、精度共統計的な有意差はなかった。

#### 17)測定質量数に関する解析

測定質量数を比較した。68機関が137を、5機関が91を使用していた。その他に65を使用した機関が1機関あった。

#### 18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

試料の指示値に対する空試験の指示値の割合を0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上0.2未満、0.2以上の4階級に区分して比較した。報告のあった79機関はすべて0.05未満であった。

#### 19)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。1機関を除いて1.0までの4つの区分に属していた。この4つの区分の中で0.25未満の区分は平均値が有意に低く、室間精度も有意に劣っていた。

#### 20)重水素化物内標準物質(注)の使用に関する解析

重水素化物内標準物質(注)を使用した機関としなかった機関に分けて検定したところ、室間精度には差がなかったが、平均値は使用した場合に設定値により近い値となった。

(注)「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」では「サロゲート物質」と表記されているが、ここでは「重水素化物内標準物質」とする。

#### 21)その他

留意点等に関するコメントでは多くの機関がコンタミネーション対策について記述していた。代表的な例としては、「ガラス器具類や塩化ナトリウムを加熱処理した」、「有機溶媒や希釈用純水は未開封のものやヘキサン洗浄した水を使用した」、「濃縮時にあまり温度をかけないことやあまり減圧しないことに留意した」、「乾固させないように注意した」等が挙げられる。また、「4-ニトロトルエンは同時に定量している他の2種類の化合物に較べて回収率が低く誤差が大きい」、「重水素化物内標準物質に使用したニトロベンゼン-d5は回収率が低く挙動が異なる」、「ニトロベンゼン-d5の回収率が悪く重水素化物内標準物質(注)として使用しなかった」などの記述があった。

#### (c)過去の結果との比較

昨年度(16年度)と本年度(17年度)の4-ニトロトルエンに関する調査結果の比較を表2-2-2-3-2に示す。

昨年度の調査では測定濃度が目標検出下限の46倍とかなり高濃度であるが、本年度(17年度)の調査では目標検出下限の9.6倍まで低く設定している。設定濃度が昨年度の1/5程度であったが、室間精度、回収率ともに昨年度の結果とはほぼ同程度となった。設定値が目標検出下限の10倍程度と他の2物質より高めであるにも関わらず、精度が幾らか悪くなるのは4-ニトロトルエンの測定が他の2物質に比べて難しいことを示している。

表 2 - 2 - 2 - 3 - 2 16年度及び17年度の4-ニトロトルエン調査結果の比較

年度	棄却後回答数	平均値 ( $\mu\text{g/l}$ )	C V (%)	設定値 ( $\mu\text{g/l}$ )	回収率 (%)
16	75	0.431	33.1	0.46	93.7
17	82	0.0877	30.4	0.096	91.4

(d) 総括評価・今後の課題

ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンの3物質についての調査は昨年度(16年度)に開始されたが、4-ニトロトルエンを除く2物質については初年度から設定値との差及びばらつき共に良好な結果を示していた。しかし、4-ニトロトルエンについてはCV%が33%程度となり、従来から統一精度管理調査において模擬水質試料として検討を行った内分泌攪乱物質、農薬類、揮発性物質などとほぼ同程度の値であった。これは昨年度(16年度)の報告書に記載したように、今回の3物質の分析操作が比較的簡単なために前処理操作でのばらつきが小さめになっていること、しかしながら、4-ニトロトルエンはこれらの3物質の中では最も沸点が低く揮発しやすい化合物であるために、他の2物質よりも誤差が大きめに現れること、また、4-ニトロトルエンの重水素化物内標準物質(注)として使用する4-ニトロベンゼン-d5は目的物質とは挙動が異なっており回収率の正確な補正が行われていないことなどが理由と考えられる。本年度(17年度)の調査ではこの点を考慮して、昨年度よりは幾らか低濃度ではあるが、ベンゾ(a)ピレン及びベンゾフェノンよりは高めの濃度設定として調査を行った。

参加機関の母集団数が小さいため、個別の誤差要因について統計的に明確になるものはほとんどなかったが、室内精度が高い機関の値は室間精度も高くなるようにみえること、クリーンアップ操作は目的物質の測定に影響を及ぼす夾雑物を除去するために行われるが、操作自身で目的物質の吸着などによるロスがあることなどが明らかとなった。一方、微量の対象物質を測定する際の試料液量に関して、ベンゾ(a)ピレンとベンゾフェノンで逆の結果が得られたが、4-ニトロトルエンについては特に傾向は現れなかった。これは設定濃度が他の2物質よりも高いことが関係している可能性がある。

## 2.3 大気試料

### (1) ベンゼン

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では97の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

ベンゼンでは、96機関の回答があり、3機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(1.28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超えた値が2機関、下限値(0.342  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )未満の値が1機関であった。ND等により統計的外れ値以外で棄却された機関はなかった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した3機関(C、D、G)の棄却の原因・理由について、アンケート調査での当該機関の回答及び添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-3-1-1に示す。

表2-2-3-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
C	Grubbs (小さい値)	感度の変動が大きい状態で測定した。	他に、塩化ビニルモノマーと1,3-ブタジエンの計3物質が外れ値となっている。ベンゼンでは、ブランク値が大きく、検量線もあまり良好ではない。原因の1つとして、機関からの回答内容が考えられる。また、1) 検量線の濃度範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切である(低濃度に偏っている)。2) 試料量が100mlと通常よりも少なく、感度と再現性が十分保証できているかどうかの確認が重要である。といった問題点もある。
D	Grubbs (大きい値)	2004年8月に分析機器のオーバーホールを行ったが、ベンゼン等の汚染が確認されたので、再度9月に修理を行った。日程の都合上、十分な調整が出来ないまま、本調査の分析を行ったためである。	ベンゼンのみが外れ値となっている。検量線には問題なく、5回実施した試料の繰り返し測定の変動係数は2.5%であった。原因としては機関の回答内容が考えられるが、断言はできない。

表 2 - 2 - 3 - 1 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値等	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因 ・理由
G	Grubbs (大きい 値)	回答なし	他に、1,3-ブタジエンが外れ値となっている。4物質とも設定値より高い値となっているが、その比率は一定ではなく、4物質共通の項目が原因ではないと推察される。試料の繰り返し測定を3回行っており、相対標準偏差は2.9%で大きな変動はみられない。明確な原因は不明である。

アンケートの回答としては、1)分析機器の感動変動が大きい、2)分析機器の汚染といった分析機器の維持管理の不適切さを要因としていた。クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しかったが、機関Cに関しては、他に1)検量線の濃度範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切である(低濃度に偏っている)、2)試料量が100mlと通常よりも少なく、感度と再現性が十分保証できているかどうかの確認が重要である、といった問題点も要因として挙げる事ができる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関区分に関する解析

公的機関の都道府県及び市の区分で各1機関、民間の区分で1機関、合計3機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では104.0%、市の区分では110.3%、公的全体で105.7%、民間全体で102.1%、全体で103.7%と、102.1~110.3%の幅の中にあり、設定値に対して比べ若干大きな値ではあったが、区分間に差はみられず全体的に良い結果であった。室間精度(CV(%))は、公的全体で12.7%、民間全体で20.3%であり、民間でのばらつきが若干大きい傾向がみられた。

2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格の有無の区分での平均値は設定値に対して101.2~106.9%にあり、CV%は13.4~23.6%の幅にあった。

3)昨年度の試料数に関する解析

平均値については、試料数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、100以上500未満の試料数の機関の区分の群に対して、50以上100未満の試料数の機関の区分及び500以上の試料数の機関の区分の群との間に精度の違いが認められた。100以上500未満の試料数の機関の区分におけるCV%が最も小さく、50未満の試料数の機関の区分、50以上100未満の試料数の機関の区分、500以上の試料数の機関の区分の順に室間精度が悪くなっていた。

4)経験年数に関する解析

平均値については、経験年数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度について

は、5以上10未満の経験年数の区分の群に対して、2以上5未満の経験年数の区分及び10以上の経験年数の区分の群との間に精度の違いが認められた。5以上10未満の経験年数の区分におけるCV%が最も小さく、2未満の経験年数の区分、2以上5未満の経験年数の区分、10以上の経験年数の区分の順に室間精度が悪くなっていた。

5)分析に要した日数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、水準間に有意な差は認められなかった。

6)室内測定精度に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、水準間に有意な差は認められなかった。

7)室内測定回数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、水準間に有意な差は認められなかった。

8)分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定していた。

9)試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上を使用していた。平均値については、200以上500未満の試料量の機関の区分の群に対して、500以上1000未満の試料量の機関の区分の群との間に平均値の偏りが認められた。200以上500未満の試料量の機関の区分における平均値は設定値の108.2%と最も高く、500以上1000未満の試料量の機関の区分では、99.0%と低い値を示していた。室間精度については、水準間に有意な差はみられなかった。

10)試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率は、すべての機関が5倍以下で行われていた。平均値については、水準間に有意な差は認められなかった。室間精度については、希釈なしの群の室間精度が最も悪く、2を超え5倍以下の希釈をした群との間に有意な差が認められた。

11)濃縮部の種類に関する解析

93機関中13機関が吸着濃縮管を、79機関が低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管の区分の平均値が低温濃縮管に比べて若干高くなっていたが、平均値及び室間精度の違いに有意な差は認められなかった。

12)パージガスの種類に関する解析

92機関中74機関がパージガスとしてヘリウムを使用し、残りの機関は窒素を使用していた。窒素及びヘリウムの群間で、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

13)GC/MS装置の型式に関する解析

90機関中88機関（97.8%）の機関が四重極型を使用していた。

14)GC/MSイオン検出法に関する解析

73機関、すべての機関がSIM法で測定を行っていた。

#### 15)分析方法別の定量方法に関する解析

91機関中16機関が絶対検量線法を、74機関が内標準法を使用していた。絶対検量線法と内標準法において、平均値は両水準間で有意な差が認められた。絶対検量線法の区分の平均値が設定値の87.9%と低く、内標準法では106.9%と高い値であった。また、精度の違いに有意な差はみられなかった。

#### 16)標準ガスの調製に関する解析

92機関中91機関が購入していた。

#### 17)測定質量数に関する解析

90機関中89機関が測定質量数として「78」を用いていた。

#### 18)空試験と試料の指示値の比に関する解析

89機関、すべての機関が空試験/試料の比を0.05未満で行っていた。

#### 19)試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値については、0.25未満の指示比の機関の区分の群に対して、0.25以上0.50未満の指示比の機関の区分の群との間に平均値の偏りが認められた。0.25未満の指示比の機関の区分における平均値が最も低く、0.50以上0.75未満の指示比の機関の区分、0.25以上0.50未満の指示比の機関の区分、0.75以上1.0未満の指示比の機関の区分の順に高い値を示していた。室間精度については、群間に有意な差はみられなかった。

#### 20)試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

93機関、すべての機関がキャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

#### (c)過去の結果との比較

ベンゼンの調査はこれまで平成14年度及び15年度に実施しており、今年度で3回目となる。平成14年度の調査では、試料濃度が高かったために（環境基準の約15倍）、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられ、室間精度（CV%：25.0%）が大きかった。しかし、15年度の調査においては、試料濃度が環境基準の約1/3であり、一般環境大気の平均値程度であったため、外れ値を出した機関も少なく（109機関中1機関）、平均値（設定値の102.0%）及び室間精度（CV%：16.7%）とも良い結果となっていた。今年度の調査においては、平成15年度の80%程度の試料濃度であり、やや低濃度であったために外れ値を出した機関（96機関中3機関）は若干増えたが、平均値（設定値の103.7%）及び室間精度（CV%：17.2%）とも良好な結果であった。

#### (d)総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を除いた平均値は調製濃度に対して103.7%、室間相対標準偏差（CV%）は17.2%となり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高い（図2-1-3）結果であった。平均値は設定濃度と比べ若干大きい、ほぼ一致し

ていた。

ベンゼンの設定濃度（調製濃度）は $0.783 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、基準値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の1/4程度の濃度となり、調製濃度は環境大気濃度 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平成16年度全国平均濃度）の40%程度であることより、実際の試料を分析している経験から検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測されたが、検量線の濃度範囲にかたよりがでる機関もあった。検量線が不適切な場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更して正確な検量線を作成するようにしていただきたい。また、外れ値の原因として、分析機器の維持管理の不適切さが挙げられており、GC/MS装置を含めた分析システムの維持管理の改善が望まれる。

## ( 2 ) ジクロロメタン

### ( a ) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

#### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では97の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

ジクロロメタンでは、95機関の回答があり、1機関の回答が「ND」等の検出不足であった。また、1機関の回答がGrubbsの方法による統計的外れ値と判断され、上限値(1.86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )を超えた値により棄却された。

#### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

ND等の検出不足及び棄却された結果を出した計2機関(F、H)の棄却の原因・理由について、アンケート調査での当該機関の回答及び添付されたクロマトグラム、検量線等の資料から推測した結果を表2-2-3-2-1に示す。

表2-2-3-2-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	外れ値等	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
F	ND	キャニスターに注入した精製水に含まれていたか、あるいはマイクロシリンジセプタム等に汚染があったかもしれない。	検出下限値(2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )は目標定量下限値(環境基準値の1/10:15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )よりは十分低い値であるが、一般環境大気をモニタリングするには十分とは言い難い。 ブランク値が高く、検量線のY切片の値も大きい。原因としては機関の回答内容も考えられるが、検量線Y切片も大きいため、分析システムの汚染もありうる。 また、検量線の濃度範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切である(低濃度に偏っている)。
H	Grubbs (大きい値)	希釈ガスの圧力ゲージの確認不足。単位の見間違い等が考えられる。	他に、1,3-ブタジエンが外れ値となっている。他の2物質は設定値の92.5%及び107.0%であるために希釈操作に原因があるとは考えにくい。明確な原因は不明である。試料量が1mlと記載されているが、使用量が少ないことから感度と再現性の確認をすることが重要である。

アンケートの回答としては、精製水及びセプタム等の汚染といった汚染を原因としているもの、希釈ガスの圧力ゲージの確認不足や単位の見間違い等分析上のミスによるものが挙げられていた。機関Fに関しては、検出下限値(2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )が一般環境大気をモニタリングするには十分とは言い難く、その原因はブランク値が高いためであると推測されるが、精製

水及びセブタム等に限らず、分析システム全体を再点検する必要がある。他に検量線の濃度範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切である（低濃度に偏っている）といった問題点もある。機関Hに関しては、クロマトグラム等のみから要因を推測することは難しかったが、ジクロロメタンと1,3-ブタジエンがGrubbs（大きい値）による外れ値、他の2物質は設定値の92.5%及び107.0%であるために希釈操作に原因があるとは考えにくい。また、試料量が1mlと記載されているが、使用量が非常に少ないことから感度と再現性の確認をすることが重要であると考えられる。

#### （b）要因別の解析・評価結果の概要

##### 1)分析機関区分に関する解析

民間の区分で1機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では94.2%、市の区分では99.1%、公的全体で95.3%、民間全体で100.0%、全体で98.1%と、94.2～100.0%の幅の中にあり、区分間で差はみられず、全体的に良い結果であった。室間精度（CV(%)）は、公的全体で18.9%、民間全体で26.4%であり、民間でのばらつきが若干大きい傾向がみられた。

##### 2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001～9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格の有無の区分での平均値は設定値に対して95.3～103.8%にあり、室間精度は20.8～31.3%の幅にあった。

##### 3)昨年度の試料数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

##### 4)経験年数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

##### 5)分析に要した日数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

##### 6)室内測定精度に関する解析

平均値については、試料数の区分による群間に有意な差はみられなかった。室間精度については、2%未満の室内測定精度の群に対して2%以上5%未満の室内測定精度の群が悪く、有意な差が認められた。

##### 7)室内測定回数に関する解析

平均値については、水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、室内測定回数5回の区分に比べ、1回、2回、3回及び4回の区分が悪く、有意な差が認められた。

##### 8)分析方法別に関する解析

回答した93機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定していた。

9) 試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上を使用していた。平均値及び室間精度は、群間に有意な差はみられなかった。

10) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率は5倍以下で行なわれていた。平均値及び室間精度は、群間に有意な差はみられなかった。

11) 濃縮部の種類に関する解析

吸着濃縮管と低温濃縮管との間で、平均値は吸着濃縮管の群が高く、有意差が認められた。室間精度に有意な差はみられなかった。

12) パージガスの種類に関する解析

92機関中75機関がパージガスとしてヘリウムを使用し、残りの機関は窒素を使用していた。平均値及び室間精度の違いは、窒素とヘリウム間に有意な差はみられなかった。

13) GC / MS 装置の型式に関する解析

90機関中88機関（97.8%）の機関が四重極型を使用していた。

14) GC / MS イオン検出法に関する解析

73機関、すべての機関がSIM法で測定を行っていた。

15) 分析方法別の定量方法に関する解析

絶対検量線法と内標準法において、室間精度に有意な差はみられなかったが、平均値は両水準間で有意な差が認められた。絶対検量線法の区分の平均値が設定値の90.6%と低く、内標準法では99.1%となり、高い値であった。

16) 標準ガスの調製に関する解析

92機関中91機関が購入していた。

17) 測定質量数に関する解析

93機関中80機関が測定質量数として「84」を用いていた。測定質量数として「49」を用いた群では、平均値が低くかつ室間精度が悪く、「84」を用いた群と有意差が認められた。

18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

88機関中86機関が空試験/試料の比を0.05未満で行っていた。空試験/試料の比が0.2以上の区分での平均値は、設定値の43.1%と非常に低い値であったが、2機関の回答であり水準間の比較はできなかった。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値については、群間に有意な差はみられなかった。室間精度については、0.50以上0.75未満の群が最も良好であり、0.25未満の群、0.25以上0.50未満の群及び0.75以上1.0未満

満の群との間に有意な差が認められ、0.75以上1.0未満の群が最も悪いという傾向を示した。

## 20) 試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

93機関、すべての機関が、キャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用していた。

### （c）過去の結果との比較

ジクロロメタンの調査はこれまで平成14年度及び15年度に実施しており、今年度で3回目となる。ベンゼンと同様に平成14年度の調査では、試料濃度が高かったために（環境基準の42.1%）、希釈操作等が必要となり戸惑いがみられ、室間精度（CV%：29.5%）も大きかった。しかし、15年度の調査においては、試料濃度が環境基準の1.0%であり、一般環境大気の平均値の60%程度であったため、平均値（設定値の101.3%）及び室間精度（CV%：17.1%）とも良い結果となっていた。今年度の調査においては、平成15年度の70%程度の試料濃度であり、やや低濃度であったために平均値（設定値の98.1%）は良好な結果であったが、外れ値（ND等を含む）を出した機関（95機関中2機関）が若干増え、室間精度（CV%：23.4%）も少し高い値となった。

### （d）総括評価・今後の課題

今回の調査では、外れ値を除いた平均値は調製濃度に対して98.1%、室間相対標準偏差（CV%）は23.4%となり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高い（図2 - 1 - 3）結果であった。平均値は設定濃度と比べ若干小さいが、ほぼ一致していた。

ジクロロメタンの設定濃度（調製濃度）は $1.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境大気濃度 $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平成16年度全国平均濃度）の40%程度であることより、実際の試料を分析している経験から検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測されたが、検量線の濃度範囲にかたよりがでる機関もあった。検量線が不適切な場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更して正確な検量線を作成するようにしていただきたい。また、「（b）要因別の解析・評価結果の概要 18)空試験と試料の指示値の比に関する解析」においてみられたように、空試験値が大きいと分析値は設定値の半分程度になっていたことから、ジクロロメタンの測定では分析システム全体からブランクを低減させることが分析上重要な要因となるので注意されたい。

### (3) 塩化ビニルモノマー

#### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では97の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

塩化ビニルモノマーでは、94機関の回答があり、2機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(0.229 μg/m<sup>3</sup>)を超えた値による棄却であった。ND等により統計的外れ値以外で棄却された機関はなかった。

##### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した機関についてその要因を解析したが、クロマトグラムからは要因を抽出することは難しかった。2機関に共通する要因となる可能性として、検量線の濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でなく、濃度算出に誤差を生じる可能性が示唆された。合わせて、検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度などの要因が関わり、最終的に試料濃度の算出に影響を及ぼした結果と推測される。両機関とも、複数の物質の濃度で外れ値を出していることより、装置の維持管理を含めた一連の測定操作を検討することが望まれる。

表 2 - 2 - 3 - 3 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関等	外れ値等	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
C	Grubbs (大きい値)	感度の変動が大きい状態で測定した。	他に、ベンゼンと1,3-ブタジエンの計3物質が外れ値となっている。3物質とも検量線の濃度範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適切なため、濃度算出に誤差が生じた可能性が要因の一つとなっていると考えられる。試料量として100mlを使用しており、感度と再現性が十分保証できているかどうかの確認が重要である。
J	Grubbs (大きい値)	濃縮装置内で汚染が発生していることがわかった。配管等を交換したところシステムブランク値が低下してきている。	他に、1,3-ブタジエンの2物質が外れ値となっている。最大指示値に対する試料の指示値の比が低いために試料の正確な濃度算出ができなかった可能性が要因の一つとなっていると考えられる。試料の繰り返し測定は2回であるが、2回の測定値に大きな変動はみられない。

#### (b) 要因別の解析・評価結果の概要

##### 1) 分析機関区分に関する解析

公的機関の都道府県の区分で1機関、民間の区分で1機関、合計2機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分で

は102.8%、市の区分では99.3%、公的全体で102.1%、民間全体で108.4%、全体で105.6%と、99.3~108.4%の幅の中にあり、室間精度(CV(%))も12.9~16.1%と区分間で大きな差はみられず全体的に良い結果であった。

#### 2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格の有無の区分での平均値は設定値に対して103.5~113.3%にあり、CV%は13.0~16.5%の幅にあった。

#### 3)昨年度の試料数に関する解析

平均値については、試料数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、50未満の試料数の機関の区分の群に対して、50以上100未満の試料数の機関の区分及び500以上の試料数の機関の区分の群と間に精度の違いが認められた。50未満の試料数の機関の区分におけるCV%が最も低く、100以上500未満の試料数の機関の区分、50以上100未満の試料数の機関の区分、500以上の試料数の機関の区分の順に室間精度が悪くなっていた。

#### 4)経験年数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、水準間に有意な差はみられなかった。

#### 5)分析に要した日数に関する解析

平均値においては、1日で分析を行った機関の区分と11日以上分析にかけた機関の区分の間に有意な差が認められた。分析に要した日数の区分で、1日の機関、2~5日かけた機関、6~10日かけた機関、11日以上かけた機関の区分をして算出した平均値では、日数をかけた群ほど平均値が低くなっていた。室間精度においては、2~5日かけた機関と11日以上かけた機関、及び6~10日かけた機関と11日以上かけた機関の間で、11日以上かけた機関の室間精度が他方より悪く統計的に有意な差が認められた。

#### 6)室内測定精度に関する解析

平均値については、試料数の水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、2%未満の群に対して2%以上5%未満の群の室内測定精度が悪く、有意な差が認められた。

#### 7)室内測定回数に関する解析

平均値については、室内測定回数1回の群に比べ5回の群の平均値が低く有意な差が認められた。室間精度については、室内測定回数5回の群に比べ1回の群及び2回の群の室間精度が悪く、有意な差が認められた。

#### 8)分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定していた。

#### 9)試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上を使用していた。平均値及び室間精度の違いは、水準間に有意な差はみられなかった。

10) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率は5倍以下で行われていた。平均値については、1を超え2倍以下の希釈した群は希釈しない群と2を超え5倍以下の希釈した群に比べ低く、希釈なしの群との間に有意な差が認められた。室間精度については、2を超え5倍以下の希釈した群の室間精度が最も悪く、希釈なしの群及び1を超え2倍以下の希釈した群との間に有意な差が認められた。

11) 濃縮部の種類に関する解析

平均値については、水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、吸着濃縮管に比べ低温濃縮管の室間精度が悪く、有意な差が認められた。

12) パージガスの種類に関する解析

平均値については、水準間に有意な差はみられなかった。室間精度については、窒素に比べヘリウムの室間精度が悪く、有意な差が認められた。

13) GC / MS 装置の型式に関する解析

89機関中88機関（98.9%）の機関が四重極型を使用していた。

14) GC / MS イオン検出法に関する解析

73機関、すべての機関がSIM法で測定を行っていた。

15) 分析方法別の定量方法に関する解析

標準添加法の分析値は、絶対検量線法と内標準法に比べ低い値であったが、1機関の回答であり群間の比較はできなかった。絶対検量線法と内標準法における平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

16) 標準ガスの調製に関する解析

91機関中90機関が購入していた。

17) 測定質量数に関する解析

90機関中89機関が測定質量数として「77」を用いていた。

18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

78機関、すべての機関が空試験/試料の比を0.05未満で行っていた。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

20) 試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

92機関中91機関が、キャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用し、1機関の容器のみが18kPaであった。

(c) 総括評価・今後の課題

調製濃度に対して、外れ値を除くと平均値は105.6%、室間相対標準偏差は15.5%、外れ値が2回答(2.1%)であり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高い(図2-1-3)結果であった。平均値は設定濃度と比べ若干大きい、ほぼ一致していた。

塩化ビニルモノマーの設定濃度(調製濃度)は $0.143 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、指針値 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の1/50以下の濃度となり、指針値を前提として分析すると低濃度の分析となるために、検量線の濃度範囲にかたよりがでる機関もあった。調製濃度は環境大気濃度 $0.0083 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平成16年度全国平均濃度)の1.7倍程度であることより、検量線が不適切と判定された場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更してよりよい結果を求める努力を行っていただきたい。

今回、外れ値とならなかった回答の中にも、最大指示値に対する試料指示値の比が大きい場合や小さい場合がみられた。測定可能範囲の把握と、測定最大値と測定最小値の正確さを評価した上で、得られた結果の数値に対する信頼性を判定していくことが重要であろう。装置の維持管理、標準物質の濃度の正確さを含め、正確な検量線を作成することが重要である。

#### (4) 1,3-ブタジエン

##### (a) 外れ値等の棄却原因の解析・評価結果の概要

###### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

大気試料では97の参加機関があり、ベンゼン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン4物質すべての物質あるいは一部の物質を回答している。

1,3-ブタジエンでは、94機関の回答があり、8機関の回答が棄却された。棄却理由はGrubbsの方法による統計的外れ値と判断されたものであり、上限値(0.364 µg/m<sup>3</sup>)を超えた値による棄却が6回答、下限値(0.150 µg/m<sup>3</sup>)以下の値による棄却が2回答であった。大気試料4物質の中で、最も高い棄却率の物質であった(8.5%)。ND等により統計的外れ値以外で棄却された機関はなかった。

###### 2) 個別機関の棄却要因に関する解析・評価

棄却された結果を出した機関についてその要因を解析したが、クロマトグラムからは要因を抽出することは難しかった。8機関に共通する要因となる可能性として、検量線の濃度範囲もしくは設定濃度が今回の試料の濃度に適切でなく、濃度算出に誤差を生じる可能性が示唆された。合わせて、検量線を作成するための測定値の正確さ、標準物質の濃度、内標準物質の濃度などの要因が関わり、最終的に試料濃度の算出に影響を及ぼした結果と推測される。複数の物質の濃度で外れ値を出している機関もあることより、装置の維持管理を含めた一連の測定の操作を検討することが望まれる。

表2-2-3-4-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関等	外れ値等	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	圧希釈をしすぎて感度不足となり分析値に影響した。	最大指示値に対する試料の指示値の比が低いために設定濃度近傍の濃度算出が正確にできなかった可能性が要因の一つとなっていると考えられる。試料の繰り返し測定は2回であるが、試料の測定値は大きな変動はみられない。
B	Grubbs (小さい値)	塩化ビニルモノマーと1,3-ブタジエンの分析結果を逆に記入してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。

表 2 - 2 - 3 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関 等	外れ値	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・ 理由
C	Grubbs (大き な値)	感度の変動が大きい状態で 測定した。	他に、ベンゼンと1,3-ブタジエンの計3物質が 外れ値となっている。3物質とも検量線の濃度 範囲内に試料の濃度はおさまっているが、試 料濃度に対して検量線の濃度幅の設定が不適 切なため、濃度算出に誤差が生じた可能性が 要因の一つとなっていると考えられる。試料 量として100mlを使用しており、感度と再現性 が十分保証できているかどうかの確認が重要 である。
E	Grubbs (大き な値)	回答なし	最大指示値に対する試料の指示値の比が低い ために設定濃度近傍の濃度算出が正確にでき なかった可能性が要因の一つとなっていると 考えられる。試料の繰り返し測定を3回行な っており、相対標準偏差は2.7%で大きな変動は みられない。
G	Grubbs (大き な値)	回答なし	他に、ベンゼンとの2物質が外れ値となっ ている。2物質とも検量線の濃度範囲内に試料の濃 度は収まっているが、最大指示値に対する試 料の指示値の比が低いために試料の正確な濃 度算出ができなかった可能性が要因の一つと なっていると考えられる。試料の繰り返し測 定を3回行っており、相対標準偏差は3.5% で大きな変動はみられない。
H	Grubbs (大き な値)	希釈ガスの圧力ゲージの確 認不足。単位の見間違い等 が考えられる。	他に、ジクロロメタンとの2物質が外れ値とな っている。最大指示値に対する試料の指示値 の比が低いために試料の正確な濃度算出がで きなかった可能性が要因の一つとなっ ていると考えられる。試料量が1mlと記載されてい るが、使用量が少ないことから感度と再現性の 確認をすることが重要である。
I	Grubbs (大き な値)	検量線用のキャニスター と、低温度用と高濃度用の2 系列で調製し、それぞれか らの注入量で調製していた が、高濃度側のキャニスタ ーに調製ミスがあったた め。	最大指示値に対する試料の指示値の比が低い ために試料の正確な濃度算出ができなかった 可能性が要因の一つとなっていると考えられ る。

表 2 - 2 - 3 - 4 - 1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	外れ値 等	アンケート調査での当該機 関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・ 理由
J	Grubbs (大き な値)	濃縮装置内で汚染が発生し ていることがわかりまし た。配管等を交換したとこ ろシステムブランク値が低 下してきている。	他に、塩化ビニルモノマーとの2物質が外れ値 となっている。最大指示値に対する試料の指 示値の比が低いために試料の正確な濃度算出 ができなかった可能性が要因の一つとなっ ていると考えられる。試料の繰り返し測定は2回 であるが、試料の測定値は大きな変動はみら れない。

( b ) 要因別の解析・評価結果の概要

1)分析機関区分に関する解析

公的機関の都道府県の区分で3機関、民間の区分で5機関、合計8機関の回答が棄却データであった。棄却データを除いた各区分での平均値は設定値に対して都道府県の区分では91.1%、市の区分では95.6%、公的全体で92.6%、民間全体で97.4%、全体で95.2%と、91.1~97.4%の幅の中にあり設定値に対して比べ若干小さい値ではあったが、室間制度(CV(%))も8.9~15.6%と区分間で大きな差はみられず、全体的に良い結果であった。

2)分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO9001~9003、ISO14001、ISO17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格の有無の区分での平均値は設定値に対して93.7~99.3%にあり、室間精度は6.5~14.4%の幅にあった。

3)昨年度の試料数に関する解析

平均値については、500以上の試料数の機関の区分の群の平均値は設定値に対して105.2%と高く、設定値より低い平均値であった50未満の試料数の機関の区分、50以上100未満の試料数の機関の区分及び100以上500未満の試料数の機関の区分の群と間に有意な差が認められた。室間精度については、50未満の試料数の機関の区分の群に対して50以上100未満の試料数の機関の区分の群が、100以上500未満の試料数の機関の区分の群に対して50未満の試料数の機関の区分と50未満の試料数の機関の区分における群の室間精度が悪く、有意な差が認められた。

4)経験年数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

5)分析に要した日数に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

6)室内測定精度に関する解析

平均値については、試料数の区分による群間に有意な差はみられなかった。室間精度については、2%未満の群に対して2%以上5%未満の群の室内測定精度が悪く、有意な差が認

められた。

#### 7)室内測定回数に関する解析

平均値については、室内測定回数3回の群が最も高く、4回の群の平均値が最も低く、両群の間に有意な差が認められた。室間精度については、室内測定回数3回の群に比べ1回の群及び2回の群が悪く、有意な差が認められた。

#### 8)分析方法別に関する解析

回答した機関はすべて、ガスクロマトグラフ質量分析法により測定していた。

#### 9)試料量に関する解析

ほとんどの機関が200ml以上を使用していた。平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

#### 10)試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率は5倍以下で行なわれていた。平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

#### 11)濃縮部の種類に関する解析

吸着濃縮管と低温濃縮管との間で、平均値及び室間精度の違いに有意な差はみられなかった。

#### 12)パージガスの種類に関する解析

平均値及び室間精度の違いは、窒素とヘリウム間に有意な差はみられなかった。

#### 13)GC/MS装置の型式に関する解析

84機関、すべての機関が四重極型を使用していた。

#### 14)GC/MSイオン検出法に関する解析

68機関、すべての機関がSIM法で測定を行っていた。

#### 15)分析方法別の定量方法に関する解析

標準添加法の分析値は、絶対検量線法と内標準法に比べ低い値であったが、1機関の回答であり群間の比較はできなかった。絶対検量線法と内標準法における平均値及び室間精度の違いは、群間に有意な差はみられなかった。

#### 16)標準ガスの調製に関する解析

85機関中84機関が購入していた。

#### 17)測定質量数に関する解析

86機関中80機関が測定質量数として「54（四捨五入して整数として整理）」を用いていた。群間で、平均値及び室間精度の違いに有意な差はみられなかった。

18) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

81機関、すべての機関が空試験/試料の比を0.05未満で行っていた。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示比に関する解析

平均値については、試料と標準液の最高濃度の指示比が0.25以上0.50未満の群と0.25未満の群の間に有意な差が認められた。室間精度については、0.25以上0.50未満の群と0.05以上0.75未満の群との間に有意な差が認められた。

20) 試料採取容器（キャニスター）の減圧状況に関する解析

86機関中80機関が、キャニスターの減圧状況が2kPa未満の容器を使用し、1機関の容器のみが18kPaであった。

(c) 総括評価・今後の課題

調製濃度に対して、外れ値を除くと平均値は95.2%、室間相対標準偏差は12.4%、外れ値が8回答（8.5%）であり、ヒストグラムで平均値に近い分析値を出した機関数の頻度も高い（図2 - 1 - 3）結果であった。平均値は設定濃度と比べ若干小さいが、ほぼ一致していた。

1,3-ブタジエンの設定濃度（調製濃度）は $0.268 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、環境大気濃度 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （平成16年度全国平均濃度）と同程度であることより、実際の試料を分析している経験から検量線の濃度範囲は大きくかたよることは少ないと推測されたが、検量線の濃度範囲にかたよりがでる機関もあった。検量線の濃度範囲が不適切と判定された場合は、検量線の濃度範囲や設定濃度を変更してよりよい結果を求める努力を行っていただきたい。

今回、外れ値とならなかった回答の中にも、最大指示値に対する試料指示値の比が大きい場合や小さい場合がみられた。測定可能範囲の把握と、測定最大値と測定最小値の正確さを評価した上で、得られた結果の数値に対する信頼性を判定していくことが重要であろう。装置の維持管理、標準物質の濃度の正確さを含め、正確な検量線を作成することである。

## 2.4 ばいじん抽出液試料

### (1) ダイオキシン類

#### (a) 外れ値の棄却原因の解析・評価結果の概要

##### 1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析試料としては、ばいじん抽出液試料を調製し、参加機関には共通試料4として配布した。

分析方法としては、「排ガス中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0311)」により分析する。ただし、試料は抽出液であり、抽出操作を除き、JIS K 0311の6.4.4以降の操作を行う。

分析結果の回答数は160であり、すべての回答ともPCDDs及びPCDFs、DL-PCBを分析していた。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体は、PCDDs及びPCDFsが0.01~0.1ng/mlレベル、DL-PCBが0.001~0.1ng/mlレベル程度であり、DL-PCBの異性体に低濃度の項目があった。

試料1mlによる分析であり、低濃度の異性体には「ND」等の検出不足による分析結果がみられ、「ND」等の結果は8項目(1項目はPCDFs、それ以外はすべてDL-PCB)で77回答となっていた(2,3,4,4',5-PeCB:41回答、2',3,4,4',5-PeCB:17回答、3,4,4',5-TeCB:12回答、2,3',4,4',5,5'-HxCB:3回答、3,3',4,4'-TeCB:1回答、2,3',4,4',5-PeCB:1回答、2,3,3',4,4',5'-HxCB:1回答、1,2,3,7,8,9-HxCDF:1回答)。これらの項目のうち「ND」等の回答の多い2,3,4,4',5-PeCB、2',3,4,4',5-PeCB及び3,4,4',5-TeCBについては、いずれも他の異性体に比べて濃度は低かった(濃度としては0.001ng/mlのレベルであった)。なお、TEQ(DL-PCB)の結果について、「ND」等とする1回答があった。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が5、TEQ(DL-PCB)が7であり、全体のTEQはTEQ(PCDDs及びPCDFs)と同様であった。

外れ値等を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が5.9%、TEQ(DL-PCB)が8.4%、全体のTEQが5.7%であり、PCDDs及びPCDFsに比べてDL-PCBのばらつきは大きかった。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が0.405ng/ml、TEQ(DL-PCB)が0.00454ng/ml、全体のTEQが0.409ng/mlであった。したがって、DL-PCBの濃度は小さく、PCDDs及びPCDFsがTEQの大部分を占めていた。

Grubbsの方法による外れ値の回答数は、表2-2-4-1-1に示した。全体の回答数160のうち39の分析結果(注)が外れ値を含んでいた。

これらのGrubbsの方法による外れ値の多くは、大きい値であった(PCDDs&PCDFsでは小さい値が回答数6、大きい値が15、DL-PCBでは小さい値が3、大きい値が16であった)。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBに分けられるが、棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが13回答、PCDFsが19回答、DL-PCBが21回答であり、複数の項目で棄却された結果も多かった。

PCDDsでは、棄却された異性体では平均値とのずれが複数の異性体に認められる回答もあるが、ひとつの異性体が外れ値となっている例は46%(6/13)と約半分であった。PCDFsでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが多かった。それ以外の異性体でも、PCDDsと同様、複数の異性体

に認められる回答もあるが、ひとつの異性体が外れ値となっている例は47% (9/19) と約半分であった。

DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが10回答、Mono-ortho異性体が20回答であり、両方の異性体に重複している回答が多く、DL-PCBとしては21回答であった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は57% (12/21) であり、半分以上を若干超えていた。

アンケート(注)によると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、分析上の問題(クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算)としている回答が71% (24/34) と多く、26%が記載間違いや計算間違い、残り1回答(3%)が不明となっている。これらの原因のうち68%は、明確なものとしている。また、67%はこのアンケートにより外れ値であることを知り、事前に外れ値(原因)を知っていたのは21%と少ない。

(注) 異性体等の外れ値を含む分析結果の回答数(機関数)は39であるが、アンケート数は42となっている。Grubbsの方法による外れ値として、棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値の両方があった回答では、それぞれに対してアンケートしているためであり、分析結果の回答数よりもアンケート数は多くなっている。

なお、アンケート数42に対して、その回答は34であった。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 Grubbsの方法による外れ値の回答数

(1) TEQ

PCDDs &PCDFs	DL-PCB	PCDDs&PCDFs + DL-PCB
5	7	5

(2) 異性体(異性体数別)

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCB			PCDDs&PCDFs + DL-PCB
	PCDDs	PCDFs	PCDDs &PCDFs	ノゾルト	モノゾルト	ノゾルト &モノゾルト	
1	6	9	11	5	11	12	17
2	3	5	7	0	4	3	10
3	1	2	2	2	0	1	3
4	0	0	1	3	0	0	0
5	0	0	1	-	2	1	1
6	0	0	0	-	1	0	1
7	3	1	0	-	0	1	1
8	-	1	0	-	2	1	1
9	-	0	0	-	-	1	1
10以上	-	1	3	-	-	2	3
計	13	19	25	10	20	21	38

(3) TEQ及び異性体

TEQ及び異性体
39

表 2 - 2 - 4 - 1 - 2 Grubbsの方法による外れ値の原因別のアンケート回答数

原因	回答数
単純な間違い(記載、計算間違い等)	9
分析法上の問題	24
不明	1
回答なし	8
計	42

表 2 - 2 - 4 - 1 - 3 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さのアンケート回答数

区分	回答数
明確な原因	23
推測の原因	10
不明	1
回答なし	8
計	42

表 2 - 2 - 4 - 1 - 4 Grubbsの方法による外れ値の原因の把握別のアンケート回答数

区分	回答数
原因を把握していた	7
アンケートで知る	23
アンケートが来ても不明	3
回答なし	9
計	42

## 2)個別機関の棄却原因に関する解析・評価

### ア)アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

外れ値の原因と対応・改善に関して、該当機関に対しアンケート調査を行った結果、42件の外れ値のうち34件について回答が得られた。それらをダイオキシン類の分析操作に沿って、「a. クリーンアップ操作」、「b. GC/MS測定操作」及び「c. 同定・計算」の3項目に分類し、表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 にまとめた。また、上記の3項目に含まれないものを「d. その他」及び「e. 不明」に分類した。なお、回答のなかった残りの8件の外れ値についても「回答なし」として同じ表の末尾に加えた。

#### a. クリーンアップ操作

分析結果が平均値と比べて高く外れ値となった原因として「共存物質の性質によっては、硝酸銀シリカゲルクロマトを行うと<sup>13</sup>C-2,3,7,8-TCDD等が損失することがある。」と回答があった。これは硝酸銀シリカゲルクロマトによりクリーンアップスパイクのみが損失し、対応する定量対象物質の測定値が相対的に高くなったと考えていると思われる。その他としては「前処理中の汚染」、「精製不足」を高い外れ値となった原因として回答している。

#### b. GC/MS測定操作

GC/MS測定操作では「ピーク分離が不十分」と回答しているものが最も多い。分離が不十分であった異性体は、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,7,8-TCDF、2',3,4,4',5-PeCB(#123)などであった。その他では「分析カラムの不良」、「GC-MS装置の不調」、「GC-MSの注入口汚染、イオン源汚染」、「GC-MSインターフェースラインの不具合」など、装置の不調を原因と判断した回答が多数を占めていた。また、「検量線の確認操作を怠ったため、GC-MSの調整不足に気が付かなかった。」と人為的なチェックミスを原因と考えている回答もあった。

#### c. 同定・計算

同定・計算過程における外れ値の原因は、「入力ミス」、「計算間違い」、「アサインミス」が主なもので、ホームページに入力する際にミスをしたという内容が最も多い。また、アサインミスは「濃度が低い場合に、ピークの切る位置が不適切であった」、「自分が小さめにアサインしていることに気づいた」などという内容であった。

#### d. その他及びe. 不明

その他には、「操作ブランク値が高く測定値が影響を受けた」という回答と、「クリーンアップスパイクが濃縮していた疑いがある。」と標準物質の管理に問題があったというものが含まれた。

以上、アンケート調査による外れ値の原因は、全回答数34件のうち前処理操作のクリーンアップ操作を外れ値の原因とする回答が5件であった。それに比べ前処理操作以降のGC-MS測定、同定・計算よるとしたものは23件と、回答数はクリーンアップ操作の回答数の4倍以上になる。このGC-MS測定、同定・計算に外れ値の原因が集中する傾向は昨年と同様であり、外れ値の発生を防ぐには、GC-MS測定、同定・計算の操作過程で特に改善が必要であることが示された。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
1	<p>&lt;クリーンアップ操作&gt;</p> <p>PCDDs 2,3,7,8-TeCDD大きい値</p>	<p>共存物質の性質によっては、硝酸銀シリカゲルクロマトを行うと<sup>13</sup>C-2,3,7,8-TeCDD等が損失することがある。今回も4CD、5CDDのクリーンアップスパイクの回収がやや低く結果として高値を示したものと考えられる。</p>	<p>硝酸銀シリカゲルの充填量などを検討後再分析を実施、0.021mg/mlの結果を得た。回収率も約80%に向上した。</p>
2	<p>PCDDs 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD小さい値</p>	<p>最終濃縮の不足及びGC/MSへの試料注入量の不足であった。</p>	<p>最終濃縮倍率をあげる又はGC/MSへの注入量を増やす。</p>
3	<p>PCDDs 2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、OCDF、3,4,4',5'-TeCB(#81)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2',3,4,4',5'-PeCB(#123)、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)大きい値</p>	<p>前処理中に汚染があったと考えられる。再度測定した結果は平均値に近い値であった。PCBについては濃度が低く、少しの汚染でもく影響したと思われる定量下限値以下になった値もあり、感度不足もばらつきの原因と思われる。</p>	<p>ブランク管理方法を見直して、ブランク低減を検討する。最終液量、GC/MS注入量、濃縮率の見直しを行う。</p>
4	<p>DL-PCB 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値</p>	<p>精製不足により#156のピークに共存物質のピークが多少重なってしまった。</p>	<p>#156のピークを拡大し、共存物質のピークを排除したピークの切り方で同定し直した。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
5	<p>&lt;クリーンアップ操作&gt;</p> <p>DL-PCB TEQ</p> <p>3,3',4,4',5-PeCB (#126)、2',3,4,4',5-PeCB(#123)、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)、TEQ(DL-PCB)小さい値</p>	<p>#126:不明(3回の測定値(再測定を含む)が、0.025, 0.023, 0.027でほぼ一致。#123:不明(2回の測定値(再測定を含む)が、0.0021, 0.0022でほぼ一致。#157:クロマトグラムの切り分け(切り分けをしなおして、0.012, 再測定が0.012となり、中央値に近い値を得た)又は検量線作成用標準液を同ロットで測定した。RRFと検量線のRRHは、10%以内で一致している。以上のことより、分析ではなく、前処理で欠損あったと推定する。</p>	<p>抽出液(配布試料)を再度前処理して測定する。バリデーション試料抽出液を測定して検量線を確認する。</p>
6	<p>&lt;GC/MS測定操作&gt;</p> <p>PCDFs DL-PCB TEQ(DL-PCB)</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値、ノルトPCB3、モノルトPCB5、TEQ(DL-PCB)大きい値</p>	<p>複数のカラムを用いていない。標準列が高めであった。</p>	<p>新たな標準列を作成し定量しなおす。分析カラムの検討を用う。</p>
7	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF小さい値</p>	<p>分析カラム(BPX-DXN)の不良により、HxCDFs異性体のRRFが-20%より小さく外れていた。このまま定量したため小さい値となった。</p>	<p>新しい分析カラムによりRRFを確認した後、再分析する。</p>
8	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分であった。</p>	<p>カラムを替えることにより、分離することは確認済み。</p>
9	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF、OCDF大きい値</p>	<p>ピーク分離が悪く、他のピークと合わせて同定していた可能性が考えられる。</p>	<p>カラムをBPXに替えて再度分析を行いピークの比較を行う予定である。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値		具体的な原因	具体的な対応・改善
10	< GC/MS測定操作 > PCDFs 2,3,7,8-TeCDF小さい値		2,3,7,8-TeCDFのピークが、その左右のピークとの分離が不良だった。そのため2,3,7,8-TeCDFのピークが、左右のピークと相殺されて、実際よりも小さくなってしまった。その結果2,3,7,8-TeCDFの濃度が低くなってしまった。	4～6塩素体を測定する時のGCの測定条件（昇温条件等）の変更を行い、2,3,7,8-TeCDFのピークとの分離を良くする。測定条件変更後も分離が不十分な時は、GCカラムの変更を行い、測定条件の検討を行う。
11	PCDDs PCDFs DL-PCB	1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	検量線作成時の標準液を使用して測定毎に行う。検量線の確認操作を怠った（測定は行っている）。GC/MSの調整不足であることに気がつかなかった。	分析工程記録に「検量線の確認」のチェック欄を設けて、確認作業が必ず行われてるように改善する。
12	PCDDs PCDFs	1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	GC/MS装置が精度管理試料の測定の時期に不調となった（修理）。（その際、分析試料中の共存物質の影響の可能性を示す現象もあった）	GC/MS装置の異常については、業者による修理及び点検整備を行った（複数回）。今後、環境標準物質を用いて、内部精度管理を実施する予定である。
13	PCDDs	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD大きい値	GC/MSの注入口汚染、イオン源汚染などによる。	GC/MSのオーバーホールを早急に行い、再測定をする。
14	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	ピークとの分離が不十分であった。	ガスクロマトグラフ装置の昇温条件の見直しを行う。
15	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	GC/MSインターフェースラインの不具合により感度低下傾向にあり、十分なS/Nが確保できなかった。	2005年11月25日メーカー修理調整により感度向上（対応済）。再測定結果#123 0.0044ng/ml(1回目) 0.0046ng/ml(2回目)であった。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値		具体的な原因	具体的な対応・改善
	<b>&lt; 同定・計算 &gt;</b>			
16	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD小さい値	記載間違い	分析結果の再確認をする。
17	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD大きい値	ホームページ入力時の0の入力が抜けてしまった(0.019 0.19)。	報告値入力時の確認体制を強化する。
18	PCDDs PCDFs DL-PCB TEQ	すべての異性体、T EQ大きい値	前処理計画では分取100%とし、実際に100%の分取率で測定用試料を作成したが、分析の記録に誤って50%分取と記入したため、2倍高い値に計算してしまった。	分析時の記録として当社では個々の試料毎に分析台帳を作成し、分析操作の履歴を残しているが、この分析台帳に前処理計画の内容を記入する欄を設け、計画と実際行った履歴の記録を比較できるようにして、誤記入を防止する改善を行う。
19	PCDFs	OCDF大きい値	結果を出力し、ホームページに入力する際に直上のHpCDFsの結果を入力してしまったため。(同族体の方のOCDFには正しい入力がされていた。)	通常の業務工程にはないHPへの入力値に対する確認作業も、報告書作成、提出のSOPに従い実施するものとした。
20	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	ピークの切り方がよくなかった。	分析結果の再確認をする。
21	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	ピークを切る位置が不適切であった。	濃度が低い場合、ピークを切る位置を慎重に行なう必要がある。また他の人に確認をしてもらう。
22	PCDFs	OCDF小さい値	アサインミスであった。	最近、慣れている人にアサインの結果をみてもらって、自分が小さめにアサインしていることに気づいた。以後はそれに気をつけるようにする。
23	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	フラグメントイオンの一部を一緒に定量していた。	リテンションタイムの確認をさらに細かく行う。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値		具体的な原因	具体的な対応・改善
24	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB (#123)大きい値	分析結果をホームページに入力する際に誤って一桁少なく入力してしまった。	計算結果を他媒体に転記する際には、入力、転記者とは別の職員による記載内容の確認の徹底を行う。
25	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB (#123)大きい値	ホームページに入力する時の間違い。測定値は0.0041。	分析結果(記載値)の確認を徹底する。
26	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	#81の報告値を0.0042と記入すべきところ、0.042と記入してしまった。記入後のチェックミスである。	測定値の記入後、二重にチェックを行う。
27	TEQ	TEQ(DL-PCB)小さい値	入力ミスをした。	2人以上で確認しながら入力作業を行う。
28	TEQ	TEQ(PCDD/DFs)、TEQ(DL-PCB)、TEQ小さい値	ダイオキシン類濃度は、排ガス試料として排ガス自動計算プログラムにより算出した。プログラムには酸素補正の計算式が組み込まれており、補正式の0sを0として計算してしまったことから、実際の報告値に(9/21)が乗じられ、その事に気が付かずに報告してしまった。	現状のプログラムは、入力欄が未入力であっても0として計算されてしまう。酸素濃度の入力確認がされていない場合、計算結果表にエラーメッセージが表示されるようにする。
29	<その他> PCDFs	OCDF大きい値	本報告は試料量2mlで分析を実施した値であり、未報告の試料量1mlでの分析結果は中央値と同じ値であった。2つの値は2重測定の30%以内であるため、試料量2mlの分析結果で報告した。試料量1mlはNDの項目があったため未報告。	残りの試料で、くりかえし分析をして、測定値のばらつきを確認する。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
30	<p>&lt; その他 &gt;</p> <p>PCDDs 1,2,3,7,8,9-HxCd PCDFs D、1,2,3,4,6,7,8- DL-PCB HpCDF、1,2,3,4,7, 8,9,-HpCDF、OCDF 小さい値、2,3,3', 4,4',5'-HxCB(#15 7)小さい値</p>	<p>クリーンアップスパイク が濃縮していた疑いがある。</p>	<p>クリーンアップスパイク 溶液の再調製、濃度管理 の徹底。再調製したクリ ーンアップスパイクを用 いて保存液を再分析す る。</p>
31	<p>DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)小さい値</p>	<p>機器等の汚染により#118 の空試験値が多少大き くなった。また、試料中 の#118濃度が思いのほ か低いため結果に影響 がでたと考えられる。</p>	<p>機器等の洗浄を念入り に行い、空試験値の低 減に努める。</p>
32	<p>DL-PCB 全体的に大きな値 (外れ値ノルトPCB1 項目、モノルトPCB6 項目)</p>	<p>操作ブランク値が高 くなった。</p>	<p>操作ブランク値の低減 及び管理を徹底する。</p>
33	<p>DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値</p>	<p>報告値と空試験値が同 レベルであり、汚染が 原因と思われる。</p>	<p>器具及び試薬の汚染 の確認を行う。器具洗 浄手順の確認を行う。</p>
34	<p>&lt; 不明 &gt;</p> <p>PCDDs PCDFsの一部を除 PCDFs 異性体、TEQ大き DL-PCB 値 TEQ</p>		<p>調査用紙が来た後に再 度前処理から行い、GC /MSで測定を行った結 果、棄却の上限値、下 限値の範囲内となった 。このため特に、改善 、対応はしていないが 、調査時の結果につ いての原因を究明中 である。</p>
35	<p>&lt; 回答なし &gt;</p> <p>PCDDs 2,3,7,8-TeCDD、 DL-PCB 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値</p>		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

No.	外れ値	具体的な原因	具体的な対応・改善
36	< 回答なし > PCDDs DL-PCB	OCDD、3,3',4,4', 5,5'-HxCB(#169)、 2,3',4,4',5-PeCB (#118)大きい値	
37	PCDDs PCDFs DL-PCB TEQ	すべての異性体、T EQ大きい値	
38	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF 大きい値	
39	PCDFs	1,2,3,4,7,8-HxCDF 、2,3,4,6,7,8-HxC DF、OCDF大きい値	
40	DL-PCB	3,3',4,4'-TeCB(#7 7)大きい値	
41	DL-PCB	2,3',4,4',5-PeCB (#118)、2,3,3',4, 4'5-PeCB(#114)大 きい値	
42	DL-PCB	2,3,3',4,4'5-PeCB (#114)、2,3,3',4, 4',5-HxCB(#156)大 きい値	

#### イ)分析条件、クロマトグラムについて

外れ値のあった分析結果について、添付資料（分析条件、クロマトグラム等）を解析することにより、表2-2-4-1-5のアンケートによる外れ値の原因・理由について検証（推定）し、上記のA)と同様に分類した結果を表2-2-4-1-6に示す。

表2-2-4-1-6からわかるように、34件のアンケート結果のうち、2/3程度のアンケートによる外れ値の原因が添付資料（分析条件、クロマトグラム等）による検証（推定）と合っていた。それらは、以下の3つが多くみられた。

- ・GC/MS測定でのピーク処理等を原因とする回答  
「ピーク分離の不十分」、「共存ピークとの重なり」、「ピークの切り方が不適切」等（この原因には、一部「クリーンアップ不足による共存物質のピークの重なり」としている回答もあった）
- ・汚染を原因とする回答  
「ブランク値が大きい」、「分析結果とブランク値が同程度である」等
- ・記載間違い又は計算間違いを原因とする回答  
「ホームページ入力時桁数を間違う」、「排ガス自動計算プログラムを使用し計算を間違う」等

他に、「クリーンアップスパイクの回収不足」、「ピークのアサインミス」、「感度不足」等があった。

アンケートへの回答のなかった外れ値の原因、またアンケート結果として他の原因を回答しているものについても、上記の3つの原因が多くみられた。

なお、「装置の不安定」等は、添付資料（分析条件、クロマトグラム等）から外れ値の原因を検証することはほとんどの場合難しくなっていた。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値		アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
1	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD大きい値	共存物質の性質によっては、硝酸銀シリカゲルクロマトを行うと13C-2,3,7,8-TeCDD等が損失することがある。今回も4CDD、5CDDのクリーンアップスパイクの回収がやや低く結果として高値を示したものと考えられる。	アンケートの原因が妥当である（回収率：59％）。
2	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD小さい値	最終濃縮の不足及びGC/MSへの試料注入量の不足であった。	注入量の不足であれば、全異性体に影響する。クロマトグラムをみると、2,3,7,8-TeCDDの分離がよくない。また、1,2,3,7,8,9-HxCDDのピーク形状が悪い。
3	PCDDs PCDFs DL-PCB	2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、OCDF、3,4,4',5-TeCB(#81)、3,3',4,4'-TeCB(#77)、2',3,4,4',5-PeCB(#123)、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)大きい値	前処理中に汚染があったと考えられる。再度測定した結果は平均値に近い値であった。PCBについては濃度が低く、少しの汚染でもく影響したと思われる定量下限値以下になった値もあり、感度不足もバラツキの原因と思われる。	2,3,7,8-TeCDDは、m/z=321.8936で、隣接する余計なピークを含めている。 1,2,3,7,8,9-HpCDF,OCDFは原因不明。 #81、#77、#123、#157は、S/N比の余裕のない状況で、ピークエリア判定しているため、RT幅等正確でない。
4	DL-PCB	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	精製不足により#156のピークに共存物質のピークが多少重なってしまった。	アンケートの原因が妥当である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
5	<p>&lt;クリーンアップ操作&gt;</p> <p>DL-PCB TEQ</p> <p>3,3',4,4',5-PeCB(#126)、2',3,4,4',5-PeCB(#123)、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)、TEQ(DL-PCB)小さい値</p>	<p>#126:不明(3回の測定値(再測定を含む)が、0.025, 0.023, 0.027でほぼ一致。#123:不明(2回の測定値(再測定を含む)が、0.0021, 0.0022でほぼ一致。#157:クロマトグラムの切り分け(切り分けをしておいて、0.012, 再測定が0.012となり、中央値に近い値を得た)又は検量線作成用標準液を同ロットで測定した。RRFと検量線のRRHは、10%以内で一致している。以上のことより、分析ではなく、前処理で欠損あったと推定する。</p>	<p>#126(RT:30.5)のところで、PFK331,381のロックマスで、30.55の時間に落ち込みあり。#123,#157のピークの取り方不適切。他は不明。</p>
6	<p>&lt;GC/MS測定操作&gt;</p> <p>PCDFs DL-PCB TEQ(DL-PCB)</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値、ノルトPCB3、モノルトPCB5、TEQ(DL-PCB)大きい値</p>	<p>複数のカラムを用いていない。標準列が高めであった。</p>	<p>不適切なカラムの使用のため。</p>
7	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF小さい値</p>	<p>分析カラム(BPX-DXN)の不良により、HxCDFs異性体のRRFが-20%より小さく外れていた。このまま定量したため小さい値となった。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である。</p>
8	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値</p>	<p>1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークとの分離不十分であった。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である。</p>
9	<p>PCDFs</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDF、OCDF大きい値</p>	<p>ピーク分離が悪く、他のピークと合わせて同定していた可能性が考えられる。</p>	<p>1,2,3,7,8,9-HxCDFは、アンケートの原因が妥当である(ピークは分離していない)。検量線最大濃度20pg</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値		アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
	<b>&lt; GC/MS測定操作 &gt;</b>			
10	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF小さい値	2,3,7,8-TeCDFのピークが、その左右のピークとの分離が不良だった。そのために2,3,7,8-TeCDFのピークが、左右のピークと相殺されて、実際よりも小さくなってしまった。その結果2,3,7,8-TeCDFの濃度が低くなってしまった。	ピーク分離悪い（10%の谷もなし）。
11	PCDDs PCDFs DL-PCB	1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	検量線作成時の標準液を使用して測定毎に行う。検量線の確認操作を怠った（測定は行っている）。GC/MSの調整不足であることに気がつかなかった。	#156は、妨害ピークの重なり。他は原因不明。
12	PCDDs PCDFs	1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	GC/MS装置が精度管理試料の測定の時期に不調となった（修理）。（その際、分析試料中の共存物質の影響の可能性を示す現象もあった）	原因不明。
13	PCDDs	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD大きい値	GC/MSの注入口汚染、イオン源汚染などによる。	原因不明。
14	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	ピークが分離が不十分であった。	クロマトグラムは分離良好。原因不明。
15	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)小さい値	GC/MSインターフェースラインの不具合により感度低下傾向にあり、十分なS/Nが確保できなかった。	アンケートの原因が妥当である。
	<b>&lt; 同定・計算 &gt;</b>			
16	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD小さい値	記載間違い	クロマトグラムより、0.05前後になるので、計算ミスをしている。
17	PCDDs	2,3,7,8-TeCDD大きい値	HP入力時の0の入力が抜けてしまった(0.019 0.19)。	アンケートの原因が妥当である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測	
18	<p>&lt; 同定・計算 &gt;</p> <p>PCDDs PCDFs DL-PCB TEQ</p>	すべての異性体、TEQ大きい値	前処理計画では分取100%とし、実際に100%の分取率で測定用試料を作成したが、分析の記録に誤って50%分取と記入したため、2倍高い値に計算してしまった。	アンケートの原因が妥当である。
19	PCDFs	OCDF大きい値	結果を出力し、HPに入力する際に直上のHpCDFsの結果を入力してしまったため。(同族体の方のOCDFには正しい入力されていた。)	アンケートの原因が妥当である。
20	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	ピークの切り方がよくなかった。	切り方が良くないというよりは、ピークが分離していない。HxCDFの内標準物質は、13C-1,2,3,4,7,8HxCDFのみ。分離せず。
21	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	ピークを切る位置が不適切であった。	nativeピークのエリアの取り方が不適切。ピークの立上りから終わりまでを判定していない。
22	PCDFs	OCDF小さい値	アサインミスであった。	アンケートの原因が妥当である。S/N比の余裕のない状況で分割。
23	PCDFs	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	フラグメントイオンの一部を一緒に定量していた。	ピーク半分に分割(分割が不適切)。
24	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	分析結果をホームページに入力する際に誤って一桁少なく入力してしまった。	アンケートの原因が妥当である。
25	DL-PCB	2',3,4,4',5-PeCB(#123)大きい値	ホームページに入力する時の間違い。測定値は0.0041。	アンケートの原因が妥当である。
26	DL-PCB	3,4,4',5-TeCB(#81)大きい値	#81の報告値を0.0042と記入すべきところ、0.042と記入してしまった。記入後のチェックミスである。	アンケートの原因が妥当である。
27	TEQ	TEQ(DL-PCB)小さい値	入力ミスをした。	空試験値報告なし。アンケートの原因が妥当である。

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
28	<p>&lt; 同定・計算 &gt;</p> <p>TEQ TEQ(PCDD/DFs)、TEQ(DL-PCB)、TEQ小さい値</p>	<p>ダイオキシン類濃度は、排ガス試料として排ガス自動計算プログラムにより算出した。プログラムには酸素補正の計算式が組み込まれており、補正式の0sを0として計算してしまったことから、実際の報告値に(9/21)が乘じられ、その事に気が付かずに報告してしまった。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である。</p>
29	<p>&lt; その他 &gt;</p> <p>PCDFs OCDF大きい値</p>	<p>本報告は試料量2mlで分析を実施した値であり、未報告の試料量1mlでの分析結果は中央値と同じ値であった。2つの値は2重測定の30%以内であるため、試料量2mlの分析結果で報告した。試料量1mlはNDの項目があったため未報告。</p>	<p>原因不明。</p>
30	<p>PCDDs PCDFs DL-PCB</p> <p>1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9,-HpCDF、0CDF小さい値、2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)小さい値</p>	<p>クリーンアップスパイクが濃縮していた疑いがある。</p>	<p>クリーンアップスパイクが濃縮しているなら、大半に影響が出る。原因不明。</p>
31	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB(#118)小さい値</p>	<p>機器等の汚染により#118の空試験値が多少大きくなった。また、試料中の#118濃度が思いのほか低いため結果に影響がでたと考えられる。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である( #118、#105の試料中ピーク面積はほぼ同じだが、差し引いた#118のブランク値が大きかった)。</p>
32	<p>DL-PCB</p> <p>全体的に大きな値(外れ値)のPCB1項目、モノPCB6項目)</p>	<p>操作ブランク値が高くなった。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である。</p>
33	<p>DL-PCB</p> <p>2,3',4,4',5-PeCB(#118)大きい値</p>	<p>報告値と空試験値が同レベルであり、汚染が原因と思われる。</p>	<p>アンケートの原因が妥当である。</p>

表 2 - 2 - 4 - 1 - 6 棄却されたデータの個別の原因・理由

No.	外れ値	アンケート調査での回答	添付資料等からの推測
34	<p>&lt; 不明 &gt;</p> <p>PCDDs PCDFs DL-PCB TEQ</p>	PCDFsの一部を除く異性体、TEQ大きい値	原因不明。日常点検において、検量線作成時RRFの±10%から外れた。
35	<p>&lt; 回答なし &gt;</p> <p>PCDDs DL-PCB</p>	2,3,7,8-TeCDD、2,3',4,4',5-PeCB(#118)大きい値	TeCDDは、計算間違い(クロマトグラムからは、TeCDFの1/3になる)。#118は操作ブランク値を考慮していないと思われる。
36	<p>PCDDs DL-PCB</p>	OCDD、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)、2,3',4,4',5-PeCB(#118)大きい値	OCDDは原因不明。 #169のピークエリア取り方不適切。#118は操作ブランク値が大きい(0.018)。
37	<p>PCDDs PCDFs DL-PCB TEQ</p>	すべての異性体、TEQ大きい値	原因不明。
38	<p>PCDFs</p>	1,2,3,7,8,9-HxCDF大きい値	ピーク分離が不適切。
39	<p>PCDFs</p>	1,2,3,4,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、OCDF大きい値	原因不明。
40	<p>DL-PCB</p>	3,3',4,4'-TeCB(#77)大きい値	原因不明。
41	<p>DL-PCB</p>	2,3',4,4',5-PeCB(#118)、2,3,3',4,4',5-PeCB(#114)大きい値	#118のブランク値が大きい。 #114のピーク分離不適切。
42	<p>DL-PCB</p>	2,3,3',4,4',5-PeCB(#114)、2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)大きい値	クロマトグラムなし。原因不明。

## (b) 要因別の解析・評価の概要

ここでの解析結果は、TEQ (PCDDs及びPCDFs) 及びTEQ (DL-PCB) を対象として、要因ごとに行ったものである。

### 1) 分析機関区分

外れ値棄却後の平均値については、公的機関が0.405ng-TEQ/ml (PCDDs及びPCDFs)、0.00452ng-TEQ/ml (DL-PCB)、民間機関が0.405ng-TEQ/ml (PCDDs及びPCDFs)、0.00454ng-TEQ/ml (DL-PCB) であり、両者の差はほとんどなかった。

室間精度 (CV%) も、公的機関が6.3% (PCDDs及びPCDFs)、9.6% (DL-PCB)、民間機関が5.8% (PCDDs及びPCDFs)、8.1% (DL-PCB) であり、両者の差はほとんどなかった。

### 2) 国際的な認証等の取得

国際的な認証等を取得している場合と取得していない場合において、平均値及び室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。しかし、ISO 9001、ISO 17025、MLAP、環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格 (環境省受注資格) を取得している場合には (いずれの資格についても)、外れ値を含む回答の割合が少ない傾向であった。特に、MLAP、環境省受注資格を取得の有無で著しい傾向であった。

### 3) 分析者の経験度

前年度に分析を実施したダイオキシン類の試料数をクリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに50未満、50～100、100～500、500以上の4つの水準に区分して比較したが、平均値、室間精度とも、一定の傾向は認められなかった。

分析者のダイオキシン類分析の経験年数も、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作ごとに2年未満、2～5、5～10、10年以上の4水準に区分して比較したが、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

### 4) 室内測定回数及び室内測定精度

各機関における測定回数について、5回以内となっており、1から5までの各回数の5水準に区別して比較した。大部分は1、2回の回答であり、4、5回の回答は特に少なかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

室内測定精度について、測定回数が3回以上の回答を対象として、CVを2%未満、2～5%、5～10%、10%以上の4水準に区別して比較した。大部分は2%未満、2～5%の回答であり、5%を超える回答は少なかった。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

### 5) 分析方法 (クリーンアップ操作)

分析方法としては、全回答とも、クリーンアップ、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作となっていた。

クリーンアップ操作については、最初の操作として、「硫酸処理」、「シリカゲルクロマトグラフィー」、「多層シリカゲルクロマトグラフィー」、または「それらを組み合わせた処理」である。回答の多くは「多層シリカゲルクロマトグラフィー」であり、次に「硫酸処理-多層シリカゲルクロマトグラフィー」、「硫酸処理-シリカゲルクロマトグラフ

イー」となっていた。分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

次のクリーンアップ操作としては、「PCDDs及びPCDFs用」と「DL-PCB用」の試料液を調製する。その方法としては、「活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画を行って調製する方法」の回答が多く、「液を2分割後それぞれをアルミナクロマトグラフィーによって調製する方法」、「活性炭カラムクロマトグラフィーによる分画（PCDDs及びPCDFs用）とアルミナクロマトグラフィーによる分画（DL-PCB用）によって調製する方法」、「HPLCによって調製する方法」等であった。この操作と分析結果との関係については、平均値、室間精度と一部の方法間に差がみられていたが、一定の傾向は認められなかった。

その他の処理としては、多層シリカゲルクロマトグラフィーも硫黄（硫化物）に対する処理に含めると、大部分の回答は硫黄に対する処理を行っていた。多くの回答は、「多層シリカゲルクロマトグラフィー」、「硝酸銀シリカゲルによる処理や銅による処理と多層シリカゲルクロマトグラフィーの組み合わせ」であった。この硫黄に対する処理方法と分析結果との関係についても、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

なお、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作については、すべて高分解能MSによる測定であり、機関による大きな違いはなかった。

#### 6)スパイク

すべての回答ともクリーンアップスパイクを添加していた。

添加箇所については、大部分の回答は試料に添加（抽出液試料に添加）であり、その他の添加（多層シリカゲルクロマト操作時に添加等）は少なかった。添加箇所と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも明らかな傾向がみられなかった。

クリーンアップスパイクの回収率については、添加箇所に関わらず、大部分の回答は回収率70～110%であり、70%未満は少なく、110%以上はなかった。PCDDs及びPCDFsに関しては、クリーンアップスパイクの回収率と分析結果の関係には一定の傾向はみられなかったが、DL-PCBの場合、回収率70%未満の回答数は少ないが、室間精度が若干悪い傾向であった。また、回収率70%未満の回答は、外れ値を含む回答の割合が多い傾向であった。

なお、シリンジスパイクについては、すべての回答とも添加していた。

#### 7)試料量

試料のはかり取り量については、実施要領では1ml程度を推奨した。試料量は、0.5～5mlの範囲であったが、多くの回答は実施要領とおりの1mlとしていた。

分析結果との関係については、平均値、室間精度ともに一定の傾向は認められなかった。

#### 8)ガスクロマトグラフの分離カラム数

ガスクロマトグラフの分離カラム数については、ダイオキシン類（「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」）場合には、回答の多くはカラム数3（160回答中の133）であり、次にカラム数4（回答数23）、カラム数2（回答数2）、カラム数5（回答数2）であり、カラム数1の回答はなかった。

PCDDs及びPCDFsの場合には、回答の多くはカラム数2（160回答中の149）であり、次にカラム数3（回答数8）、カラム数1（回答数2）、カラム数4（回答数1）であった。DL-PCBの場合には、回答の多くはカラム数1（160回答中の143）であり、残りはカラム数2（回答数

17)であった。

したがって、多くの機関ではカラム数3で分析し、PCDDs及びPCDFs分析に2、DL-PCB分析に1としていた。

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みられなかった。しかし、ダイオキシン類(「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」)分析でカラム数2、PCDDs及びPCDFs分析でカラム数1とした回答は少ないが、いずれの分析結果も外れ値を含む回答となっていた。

#### 9)ガスクロマトグラフ質量分析計への注入量

注入量については、大部分の回答が1~2µlであり(160回答中の111)、2~5µl(45回答、多くは2µlである)、10µl以上(4回答)であり、1µl未満や5~10µlの回答はなかった。

分析結果の関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

#### 10)ガスクロマトグラフ質量分析計の分解能及びイオン化電圧

分解能については、大部分の回答が10000~12000以上であり(160回答中の145)、10000未満の回答は2と少なかった。分析結果の関係については、一定の傾向はみられなかった。

イオン化電圧については、40V未満の回答が多く(158回答中の124)、残りが40~70Vであり、70Vを超える回答はなかった。分析結果との関係については、一定の傾向はみられなかった。

#### (c)過去の結果との比較

ダイオキシン類に関する調査は平成10年度から始まり、今年度は8年目となっている。これまでの試料、参加機関数等を表2-2-4-1-7に示す。

ばいじん抽出液試料については、これまで調査を実施していないが、液体試料としては11年度、12年度に実施している。11年度、12年度の液体試料は、「標準液試料」(PCDDs及びPCDFsの異性体をノナンに溶かしたもの)であり、共存物質は含んでいないため、クリーンアップ等の前処理を必要としない試料であった。今年度(17年度)の試料は、「ばいじん抽出液試料」(実際に採取したばいじんのトルエンによる抽出液)であり、前処理としてクリーンアップ操作を必要とする試料である。なお、これまでに多くの調査を実施してきたばいじん試料、底質試料、土壌試料のような固形試料は、前処理として抽出操作及びクリーンアップ操作が必要な試料である。

結果としては、TEQに関する室間精度では17年度のばいじん抽出液試料は5.7~8.4%であり、クリーンアップを必要としない11年度・12年度の標準液試料が9.7~11.8%であり、標準液程度よりも良くなっている。なお、前処理として抽出操作及びクリーンアップ操作が必要な固形試料(ばいじん試料、底質試料、土壌試料等)は、液体試料よりも室間精度が悪く、当然の結果となっている。このような傾向は、異性体の結果について同様であり、ばいじん抽出液試料が標準液試料よりも室間精度が良くなっていることは、ダイオキシン類に関する分析技術は向上していることを示していると考えられる。

以下に、10~17年度の項目別の結果の概略を示す。

#### 1) PCDDs及びPCDFs異性体

結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 のとおりである。試料の種類、濃度に関わらず1,2,3,7,8,9-HxCDFの精度は良くないが、この項目を除くと、液体試料では外れ値棄却後の室間精度(CV)10%程度以下、固体試料では10~30%(濃度の低いばいじん試料であった14年度は20~50%程度)となっている。

1,2,3,7,8,9-HxCDFについては、12年度までの過去の結果では試料を問わずに過大な分析結果が多いために、外れ値棄却後においても室間精度は良くなかったが、その後良くなる傾向であり、他の異性体程度に徐々に近づいている。

#### 2) PCDDs及びPCDFs類同族体

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 のとおりである。17年度のばいじん抽出液試料では室間精度は概略5~10%程度であり、PCDDs及びPCDFs異性体(1,2,3,7,8,9-HxCDFを除く)と同程度である。固形試料では10~30%(濃度の低いばいじん試料であった14年度は20~60%程度)となっており、ばいじん抽出液試料よりCV%は大きな値である。

#### 3) DL-PCB

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 のとおりである。17年度のばいじん抽出液試料では室間精度は概略10~25%程度であり、比較的低濃度の異性体の精度は良くなかったが(CVが20%程度)、多くの異性体は10%程度である。固形試料では10~30%(濃度の低いばいじん試料であった14年度は20~50%程度)となっており、ばいじん抽出液試料よりCV%は大きな値である。

#### 4) TEQ

これまでの結果は表 2 - 2 - 4 - 1 - 11 のとおりである。液体試料に関するTEQ(PCDDs及びPCDFs)については、11年度の標準液試料は外れ値を除くと平均値28.9ng/ml、室間精度(CV)11.8%であり、12年度の標準液試料は試料Aが平均値12.1ng/ml、室間精度(CV)10.3%であり、試料Bが平均値10.2ng/ml、室間精度(CV)9.7%である。17年度のばいじん抽出液試料では平均値0.405ng/ml、室間精度5.9%であり、クリーンアップ操作が必要な試料にも関わらず、11・12年度と同程度以上の精度を示していた。

TEQ(DL-PCB)については、17年度のばいじん抽出液試料は平均値0.00454ng/ml、室間精度8.4%であり、TEQ(PCDDs及びPCDFs)より濃度が低いためか、PCDDs及びPCDFsより若干CV%が大きな値となっている。

TEQ(ダイオキシン類)については、平均値0.4094ng/ml、室間精度5.7%であり概略TEQ(PCDDs及びPCDFs)とほぼ同様の傾向である。

表2 - 2 - 4 - 1 - 7 これまでの調査対象試料等（ダイオキシン類）

年度	試料	分析対象	回答 機関 数	参加 機関 数	備考
10	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体)	59		
11 年	ノリ溶液調製試料	PCDDs & PCDFs(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	96		
12 年	標準液試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料 を配布 (ノリ溶液の試料)
	標準液試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	126		
13 年	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	153	165	
14 年	ばいじん試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料 を配布
	ばいじん試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	81		
	ばいじん試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	83		
	ばいじん試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	73		
15 年	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料 を配布
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	88		
	土壌試料 D	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	87		
16 年	土壌試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	180	182	公定法による抽 出が178回答、そ の他13
17	ばいじん抽出液 試料	PCDDs & PCDFs(異性体、同族体) DL-PCB(異性体)	160	167	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 ( 1 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 液体試料 )  
 ( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 ( 中央値 ) ng/ml	室間精度 CV%	
11 年	ナフ溶液 調製試料 ( 標準液 試料 )	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	96	7.83 (7.6)	28.4	
			後	94	7.74 (7.6)	20.5	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	-	17.0 ~ 28.2	
		後	-	-	-	13.5 ~ 18.6	
12 年	標準液試 料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	62	4.01 (1.2)	377.8	
			後	60	1.91 (1.2)	85.3	
		上記の 2 項目以外 の15異性体	前	-	-	-	156.8 ~ 203.9
			後	-	-	-	8.5 ~ 21.8
	標準液試 料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	64	1.98 (1.2)	84.6	
			後	60	1.65 (1.2)	64.9	
		上記の 2 項目以外 の15異性体	前	-	-	-	16.6 ~ 59.7
			後	-	-	-	8.1 ~ 14.9
17 年	ばいじん 抽出液試 料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	159	0.0857 (0.011)	1063.3	
			後	149	0.0115 (0.011)	21.6	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	-	1068.8 ~ 1094.5	
		後	-	-	-	6.5 ~ 14.9	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 ( 2 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 固形試料 )  
 ( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 CV%
10 年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	61	3.39 (2.3)	97.7
			後	59	2.89 (2.3)	66.5
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	23.4 ~ 84.3
	底質試料 ( 海域 )	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.3 ~ 246.3
11 年	土壌試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	73	0.0127 (0.0078)	124.8
			後	67	0.00870 (0.0060)	93.3
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	26.4 ~ 77.0
12 年	底質試料 ( 湖沼 )	2,3,7,8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3
			後	86	0.000989(0.00080)	60.3
上記の2項目以外 の15異性体	前	-	-	24.9 ~ 247.4		
13 年	ばいじん 試料	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	153	4.09 (3.2)	73.8
			後	136	3.18 (3.2)	30.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 81.5
14 年	ばいじん 試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00153 (0.0014)	66.6
			後	60	0.00136 (0.0014)	47.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.2 ~ 146.0
	ばいじん 試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	63	0.00159 (0.00095)	234.7
			後	60	0.000916 (0.00093)	41.9
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	29.3 ~ 132.4
	ばいじん 試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	52	0.000938 (0.00081)	76.6
			後	49	0.000783 (0.00080)	39.7
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	24.8 ~ 63.0
	ばいじん 試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	54	0.000962 (0.00091)	52.5
			後	52	0.000882 (0.00090)	33.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	28.1 ~ 64.8
		後	-	-	17.7 ~ 50.1	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 8 ( 2 ) PCDDs及びPCDFs異性体の結果 ( 固形試料 )  
 ( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 CV%
15 年	土壌試料 A	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	87	0.00403 (0.0036)	57.6
			後	83	0.00366 (0.0035)	25.0
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	16.0 ~ 25.9
			後	-	-	12.9 ~ 25.9
	土壌試料 B	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	88	0.00371 (0.0032)	59.1
			後	84	0.00334 (0.0032)	26.2
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	17.2 ~ 24.2
			後	-	-	10.8 ~ 24.2
	土壌試料 C	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00280 (0.0024)	60.5
			後	81	0.00249 (0.0023)	34.4
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.2 ~ 26.8
			後	-	-	10.6 ~ 26.3
土壌試料 D	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	86	0.00231 (0.0017)	72.5	
		後	76	0.00177 (0.0016)	32.2	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.6 ~ 29.5	
		後	-	-	13.8 ~ 29.5	
16 年	土壌試料 (公定法に よる抽出)	1,2,3,7,8,9-HxCDF	前	177	0.00211 (0.0017)	84.8
			後	170	0.00185 (0.0017)	31.1
		1,2,3,7,8,9-HxCDF 以外の16異性体	前	-	-	14.3 ~ 31.9
		後	-	-	10.2 ~ 20.9	

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 ( 1 )

PCDDs及びPCDFs同族体の結果 (液体試料)

(外れ値等を棄却前後の精度: 範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
17 年	ばいじん 抽出液試 料	前	809.4 ~ 829.2
		後	5.8 ~ 10.8

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 ( 1 )

DL-PCB異性体の結果 (液体試料)

(外れ値等を棄却前後の精度: 範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
17 年	ばいじん 抽出液試 料	前	921.2 ~ 1094.6
		後	9.1 ~ 25.2

表 2 - 2 - 4 - 1 - 9 ( 2 )

PCDDs及びPCDFs同族体の結果 (固形試料)

(外れ値等を棄却前後の精度: 範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
10 年	ばいじん 試料	前	23.7 ~ 47.7
		後	22.4 ~ 30.7
	底質試料 (海域)	前	26.3 ~ 190.3
		後	18.2 ~ 30.4
11 年	土壌試料	前	26.1 ~ 85.2
		後	22.1 ~ 34.5
12 年	底質試料 (湖沼)	前	22.9 ~ 231.5
		後	8.9 ~ 18.9
13 年	ばいじん 試料	前	13.8 ~ 22.8
		後	11.4 ~ 22.8
14 年	ばいじん 試料 A	前	27.4 ~ 168.8
		後	22.6 ~ 68.0
	ばいじん 試料 B	前	28.9 ~ 146.2
		後	15.6 ~ 58.0
ばいじん 試料 C	前	20.6 ~ 62.8	
	後	20.1 ~ 57.7	
15 年	土壌試料 A	前	15.3 ~ 24.3
		後	12.9 ~ 22.6
	土壌試料 B	前	17.2 ~ 21.7
		後	10.8 ~ 21.7
土壌試料 C	前	14.2 ~ 23.1	
	後	11.1 ~ 23.1	
土壌試料 D	前	15.8 ~ 32.0	
	後	13.8 ~ 28.4	
16 年	土壌試料	前	14.3 ~ 31.9
		後	10.3 ~ 18.2

表 2 - 2 - 4 - 1 - 10 ( 2 )

DL-PCB異性体の結果 (固形試料)

(外れ値等を棄却前後の精度: 範囲)

年 度	試料	棄 却	室間精度 CV%
11 年	土壌試料	前	45.7 ~ 152.7
		後	21.1 ~ 64.8
12 年	底質試料 (湖沼)	前	19.7 ~ 509.9
		後	13.6 ~ 29.9
13 年	ばいじん 試料	前	63.5 ~ 261.1
		後	12.2 ~ 21.6
14 年	ばいじん 試料 A	前	23.1 ~ 115.0
		後	19.8 ~ 32.3
	ばいじん 試料 B	前	47.5 ~ 679.1
		後	13.1 ~ 43.9
ばいじん 試料 C	前	23.8 ~ 712.4	
	後	17.5 ~ 40.2	
ばいじん 試料 D	前	38.1 ~ 179.8	
	後	15.8 ~ 50.3	
15 年	土壌試料 A	前	14.8 ~ 29.2
		後	10.6 ~ 22.2
	土壌試料 B	前	16.7 ~ 34.7
		後	12.0 ~ 21.1
土壌試料 C	前	14.9 ~ 122.0	
	後	13.3 ~ 23.9	
土壌試料 D	前	16.5 ~ 65.5	
	後	13.2 ~ 23.1	
16 年	土壌試料	前	13.1 ~ 49.4
		後	10.9 ~ 16.4

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 ( 1 ) TEQの結果 ( 液体試料 )

( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 ( 中央値 ) ng/ml	室間精度 CV%
11年	ナフ溶液 調製試料 (標準液 試料)	PCDDs & PCDFs	前	96	29.3 (29)	20.0
			後	93	28.9 (29)	11.8
12年	標準液試 料 A	PCDDs & PCDFs	前	62	15.5 (12)	171.1
			後	58	12.1 (12)	10.3
	標準液試 料 B	PCDDs & PCDFs	前	64	10.0 (10)	16.8
			後	61	10.2 (10)	9.7
17年	ばいじん 抽出液試 料	PCDDs & PCDFs	前	160	2.80 (0.41)	1081.3
			後	155	0.405 (0.41)	5.9
		DL-PCB	前	159	0.0342 (0.0045)	1093.0
			後	152	0.00454 (0.0045)	8.4
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	160	2.83 (0.41)	1081.6
			後	155	0.409 (0.41)	5.7

表2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 ( 2 ) TEQの結果 ( 固形試料 )

( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 CV%
10年	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs	前	61	25.9 (26)	22.7
			後	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料 ( 海域 )	PCDDs & PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946(0.095)	19.2
11年	土壌試料	PCDDs & PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCB	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	78	0.0804 (0.082)	23.7		
	後	76	0.0792 (0.082)	21.2		
12年	底質試料 ( 湖沼 )	PCDDs & PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111.1
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCB	前	123	0.000636(0.00047)	263.6
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	123	0.0102 (0.0089)	107.3		
	後	118	0.00887(0.0088)	14.9		
13年	ばいじん試料	PCDDs & PCDFs	前	153	73.7 (74)	12.5
			後	148	74.1 (74)	9.0
		DL-PCB	前	153	0.463(0.44)	67.1
			後	151	0.467(0.44)	12.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	153	74.2 (75)	12.3		
	後	148	74.5 (75)	9.0		
14年	ばいじん試料 A	PCDDs & PCDFs	前	77	0.0278 (0.031)	32.4
			後	77	0.0278 (0.031)	32.4
		DL-PCB	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
			後	74	0.000758(0.00079)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	77	0.0288(0.031)	32.3	
		後	77	0.0288(0.031)	32.3	
	ばいじん試料 B	PCDDs & PCDFs	前	81	0.0207 (0.021)	31.9
			後	79	0.0200 (0.021)	24.1
		DL-PCB	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
			後	75	0.000486(0.00048)	12.9
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	81	0.0214(0.022)	32.2	
		後	79	0.0206(0.021)	23.8	
	ばいじん試料 C	PCDDs & PCDFs	前	83	0.0144 (0.015)	28.5
			後	83	0.0144 (0.015)	28.5
		DL-PCB	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
			後	80	0.000347(0.00034)	20.3
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	83	0.0147(0.015)	28.0		
	後	83	0.0147(0.015)	28.0		
ばいじん試料 D	PCDDs & PCDFs	前	73	0.0137 (0.013)	33.4	
		後	70	0.0129 (0.013)	20.2	
	DL-PCB	前	73	0.000348(0.00028)	118.7	
		後	66	0.000284(0.00028)	18.0	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	73	0.0140(0.013)	33.3		
	後	70	0.0133(0.013)	20.2		

表 2 - 2 - 4 - 1 - 1 1 ( 2 ) TEQの結果 ( 固形試料 )

( 外れ値等を棄却前後の平均値及び精度 )

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値 ( 中央値 ) ng/g	室間精度 CV%
15 年	土壌試料 A	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCB	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.101(0.099)	19.8	
		後	87	0.101(0.099)	19.8	
	土壌試料 B	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCB	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0880(0.087)	19.0	
		後	88	0.0880(0.087)	19.0	
	土壌試料 C	PCDDs & PCDFs	前	88	0.0661(0.066)	21.3
			後	88	0.0661(0.066)	21.3
		DL-PCB	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
			後	85	0.00239(0.0024)	17.9
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	88	0.0685(0.068)	21.0		
	後	88	0.0685(0.068)	21.0		
土壌試料 D	PCDDs & PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1	
	DL-PCB	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	87	0.0518(0.052)	23.3		
	後	84	0.0505(0.051)	19.9		
16 年	土壌試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCB	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前	178	0.0464 (0.047)	15.4		
	後	177	0.0466 (0.047)	14.6		

(d) 総括評価・今後の課題

今年度調査は昨年度と同様、ひとつの試料(ばいじん抽出液試料)を参加機関へ配布した。

分析方法としては、「排ガス中のダイオキシン類の測定方法(JIS K 0311)」により分析する。ただし、試料は抽出液であり、抽出操作を除き、クリーンアップスパイクを添加してクリーンアップ以降の操作を行う。

分析結果の回答数は160であった。

試料中の分析対象のダイオキシン類の異性体は、PCDDs及びPCDFsが0.01~0.1ng/mlレベル、DL-PCBが0.001~0.1ng/mlレベル程度であり、DL-PCBの異性体に低濃度の項目があった。低濃度の異性体(0.001ng/mlレベル)には、「ND」等の検出不足による分析結果がみられた。

Grubbsの方法による外れ値としては、全体の回答数160のうち39の分析結果が外れ値を含んでいた。

TEQに関する外れ値の回答数は、TEQ(PCDDs及びPCDFs)が5、TEQ(DL-PCB)が7であり、全体のTEQはTEQ(PCDDs及びPCDFs)と同様であった。外れ値等を除くと、室間精度(CV)はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が5.9%、TEQ(DL-PCB)が8.4%、全体のTEQが5.7%であり、PCDDs及びPCDFsに比べてDL-PCBのばらつきは大きかった。平均値はTEQ(PCDDs及びPCDFs)が0.405ng/ml、TEQ(DL-PCB)が0.00454ng/ml、全体のTEQが0.409ng/mlであった。したがって、DL-PCBの濃度は小さく、PCDDs及びPCDFsがTEQの大部分を占めていた。なお、過去に実施したクリーンアップ操作を必要としない標準液試料の室間精度は10%前後であり、今回の試料はクリーンアップ操作が必要にも関わらず室間精度は5~10%程度と良く、分析技術の向上がうかがわれる。

異性体に関する外れ値の回答の多くは、大きい値であった(PCDDs&PCDFsでは小さい値が回答数6、大きい値が15、DL-PCBでは小さい値が3、大きい値が16であった)。ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBに分けられ、PCDDsに関するものが13回答、PCDFsが19回答、DL-PCBが21回答であり、複数の項目で棄却された結果も多かった。

PCDDsでは、棄却された異性体では平均値とのずれが複数の異性体に認められる回答もあるが、ひとつの異性体が外れ値となっている例は46%と約半分であった。PCDFsでは、1,2,3,7,8,9-HxCDFが多かった。それ以外の異性体でも、PCDDsと同様、複数の異性体に認められる回答もあるが、ひとつの異性体が外れ値となっている例は47%と約半分であった。DL-PCBの棄却された分析結果は、Non-ortho異性体に関するものが10回答、Mono-ortho異性体が20回答であり、両方の異性体に重複している回答が多く、DL-PCBとしては21回答であった。DL-PCBにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている例は57%であり、半分以上を若干超えていた。

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は、分析上の問題(クリーンアップ・GC/MS分析・同定・計算)としている回答が71%と多く(大部分はGC/MS分析又は同定・計算)、26%が記載間違いや計算間違い、残り1回答(3%)が不明となっている。これらの原因のうち68%は、明確なものとしている。また、67%はこのアンケートにより外れ値であることを知り、事前に外れ値(原因)を知っていたのは21%と少ない。

外れ値の原因、分析結果の要因別解析等から、分析実施上の留意点等としては、次のように考えられた。

・前処理操作（クリーンアップ操作）によるもの

解析結果からクリーンアップスパイクの回収が悪いと、室間精度が良くなく外れ値を含む分析結果が多くなる傾向があり、前処理でのスパイクの回収を良くする操作が重要と考えられる。

なお、前処理における外れ値の原因とするアンケートの回答例として、「共存物質の性質によっては、硝酸銀シリカゲルクロマトを行うと<sup>13</sup>C-2,3,7,8-TCDD等が損失することがある」（対応する定量対象物質の分析結果が相対的に高い値となる）、「前処理中の汚染」、「精製不足」（いずれも高い値）等があり、注意が必要である。

・GC/MS測定操作によるもの

「ピーク分離が不十分」、「共存ピークとの重なり」を原因とするものが最も多い。これに該当する異性体は、1,2,3,7,8,9-HxCDF、2,3,7,8-TCDF、2',3,4,4',5-PeCB(#123)等であり、注意が必要である。

「分析カラムの不良」、「GC-MS装置の不調」、「GC-MSの注入口汚染、イオン源汚染」、「GC-MSインターフェースラインの不具合」等、装置の不調を原因と判断したアンケートの回答もあり、装置の整備、点検等も重要である。

なお、解析結果からダイオキシン類（「PCDDs及びPCDFs」及び「DL-PCB」）分析でカラム数2、PCDDs及びPCDFs分析でカラム数1とした回答は少ないが、いずれの分析結果も外れ値を含んでおり、分析カラムの選定にも注意が必要である。

・同定・計算によるもの

「ピークの切り方が不適切」、「アサイン間違い」等のピーク処理等を原因とするもの、「入力間違い」、「計算間違い」が主なものである。これらの多くは、再計算等を行うと外れ値でなくなる例であり、測定終了後の同定解析作業においてピークの切り方のミスや計算ミス等の不注意をなくし、また分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。

・その他

その他としては、汚染を原因とするものがみられ、「ブランク値が大きい」、「分析結果とブランク値が同程度である」等の例があり、分析操作時の注意が必要である。

以上の主な留意点の多くは、チェック体制等の内部精度管理を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。なお、ISO 9001、ISO 17025、MLAP又は環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格（環境省受注資格）を取得している場合には（いずれの資格についても）、外れ値を含む回答の割合が少ない傾向であり、特にMLAP又は環境省受注資格を取得の有無で著しい傾向となっていた。

### 3 . 参考

分析結果に関する外れ値の棄却方法としては、分析結果の大きい値及び小さい値を対象とし、Grubbsの検定が適用可能である。

室内測定が複数回の場合には、室内測定のばらつき（室内測定精度）の大きさも検定対象とでき、Cochranの検定が適用可能である。

模擬水質試料 1 中のカドミウム、鉛、砒素、ほう素及び亜鉛の重金属類の分析については、室内の併行測定回数を 3 回であり、分析結果は 3 個となっている。

前記 1 の ( 2 ) では、各分析項目とも、併行測定回数が 2 回以下の結果 ( 「 n = 3 」 ) 及び「 ND 等」の結果を除き、Grubbsの検定を行って「統計的外れ値 ( Grubbs ) 」とした。

ここでは、重金属類の分析は室内併行測定回数が 3 回であり、この併行測定精度に関しても検定の対象として、Cochranの検定を付加して外れ値の検定を行った。その方法は、以下のとおりである。

分析結果について、各分析項目とも、

まず、併行測定回数が 2 回以下の結果 ( 「 n = 3 」 ) を除き、

( イ ) 結果が「 ND 」 ( 注 1 ) 、 「 以下」又は「 0 ( ゼロ ) 」で示されているもの  
( 以下、「 ND 等」と示す )

を外れ値等として除く。次に、3 個の分析結果の分散 ( ばらつき ) について、「 JIS Z 8402-2:1999 ( ISO 5725-2:1994 ) 」に準じて、

( ロ ) Cochranの検定 ( 注 2 ) を行い、検定統計量が 5 % 棄却限界値を超えるもの  
( 以下、「統計的外れ値 ( Cochran ) 」と示す )

を外れ値として棄却する。次に、3 個の分析結果の平均値について、「 JIS Z 8402-2:1999 ( ISO 5725-2:1994 ) 」に準じて、

( ハ ) Grubbsの検定 ( 注 3 ) を行い、検定統計量が 5 % 棄却限界値を超えるもの  
( 以下、「統計的外れ値 ( Grubbs ) 」と示す )

を外れ値として棄却する。

この方法によって、外れ値等として棄却された回答数、並びに上記 ( ロ ) Cochranの検定及び ( ハ ) Grubbsの検定による棄却の限界値 ( 棄却限界値としては、Cochranの検定では 3 個の分析結果の標準偏差、Grubbsの検定では 3 個の分析結果の平均値の下限值、上限値を示す ) を表 2 - 3 - 1 に示す。

次に、外れ値等の棄却前後の統計量 ( 平均値、室間精度等 ) を表 2 - 3 - 2 に示す。

( 注 1 ) 「 ND 」は、「検出されない」を示す。

( 注 2 ) 「 Cochranの検定」は、室内分散に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS K 8402及び ISO 5725に規定されている一般的な方法である。

( 注 3 ) 「 Grubbsの検定」は、分析結果に関する数値的な外れ値の検定方法である。JIS K 8402及び ISO 5725に規定されている一般的な方法である。

表 2 - 3 - 1 ( 1 ) 外れ値等により棄却した回答数 ( 模擬水質試料 1 )

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 *** %
		n 3	ND等*	Cochran	Grubbs**	計	
カドミウム	431	2	8	35	9 (16)	54	12.5(10.2)
鉛	423	2	8	24	13 (22)	47	11.1( 8.7)
砒素	378	2	8	33	7 (11)	50	13.2(10.6)
ほう素	366	2	3 (4)	47	12 (44)	64	17.4(16.1)
亜鉛	377	2	3	36	13 (23)	54	14.3(13.0)

注 1 ) \* : ( ) 内は n 3 に該当する回答を含む。

\*\* : ( ) 内は Cochran の検定による外れ値に該当する回答を含む。

注 2 ) \*\*\* : 棄却率 = ( 棄却数 ÷ 回答数 ) × 1 0 0 。

( ) 内は統計的外れ値 ( Cochran の検定及び Grubbs の検定による外れ値 ) の棄却率を示す。

表 2 - 3 - 1 ( 2 ) 棄却限界値 ( 模擬水質試料 1 )

分析項目	Cochran の検定 (3個の結果の S.D. の限界値)	Grubbs の検定 (3個の結果の平均値の限界値)		( 参考 ) 外れ値棄却 後の平均値
		下限値	上限値	
カドミウム	0.000198	0.00149	0.00389	0.00269
鉛	0.00118	0.00544	0.0140	0.00974
砒素	0.000320	0.00123	0.00525	0.00324
ほう素	0.00371	0.0428	0.0880	0.0654
亜鉛	0.00209	0.0156	0.0365	0.0260

注 ) 単位は「mg/l」である。

表 2 - 3 - 2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 ( 模擬水質試料 1 )

( 室間精度等 )

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度**		最小値 (mg/l)	最大値 (mg/l)	中央値 (mg/l)	調製濃度 (設定値) (mg/l)
				S.D. (mg/l)	CV %				
カドミウム	前	421	0.0103	0.152	1477.7	0.00125	3.13	0.00273	0.0028
	後	377	0.00269	0.000317	11.8	0.00152	0.00377	0.00271	
鉛	前	413	0.0420	0.634	1510.7	0.004	12.9	0.00968	0.0096
	後	376	0.00974	0.00113	11.6	0.00608	0.0137	0.00966	
砒素	前	368	0.0196	0.310	1576.4	0.00104	5.94	0.00329	0.0034
	後	328	0.00324	0.000559	17.3	0.00124	0.00518	0.00327	
ほう素	前	361	0.245	0.835	341.1	0.00571	6.85	0.0665	(0.068)
	後	302	0.0654	0.00606	9.3	0.0444	0.0845	0.0658	
亜鉛	前	372	0.0303	0.0309	101.9	0.00277	0.436	0.0261	0.026
	後	323	0.0260	0.00280	10.8	0.0191	0.0360	0.0259	

( 室内精度 )

分析項目	棄却*	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度***		室内併行測定精度 CV %		
				S.D. (mg/l)	CV %	最小値	最大値	中央値
カドミウム	後	3	377	0.0000953	3.5	0.0	10.5	1.3
鉛	後	3	376	0.000549	5.6	0.0	13.8	2.0
砒素	後	3	328	0.000154	4.8	0.0	15.7	2.0
ほう素	後	3	302	0.00173	2.6	0.0	6.9	1.1
亜鉛	後	3	323	0.000998	3.8	0.0	9.7	1.5

注 1 ) \*: 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n = 3」のもの及び分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

注 2 ) \*\*: 3 回の併行測定結果の平均値より求めた精度 ( S.D. 及び CV % ) を示している。

注 3 ) \*\*\*: 分散分析の結果を示している。