

平成26年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成27年6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、その時々の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。

平成26年度は、基本精度管理調査として、一般項目（COD等）を分析対象とした水質試料について実施した。高等精度管理調査としては、ノニルフェノール等を分析対象とした水質試料及び揮発性有機化合物（ベンゼン、塩化メチル等）を分析対象とした大気試料について実施した。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一般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27年6月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 中谷 育夫

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	4
(3) 分析方法	10
(4) 測定回数	12
(5) 分析結果等の回答方法	13
4. 参加機関数と回答機関数	13
5. 外れ値等に関する調査	14
6. その他	15
第2章 調査結果の概要	16
1. 統計結果	16
(1) はじめに	16
(2) 外れ値等の棄却	18
(3) 統計量	23
(4) ヒストグラム	29
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	38
2. 分析項目毎の結果	47
2. 1 水質試料1	47
(1) COD	47
(2) 全窒素	57
(3) 全燐	66
(4) TOC	74

(5) pH	8 3
2. 2 水質試料2	8 8
(1) ノニルフェノール	8 8
(2) 4-t-オクチルフェノール	1 0 2
(3) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)	1 1 0
2. 3 大気試料	1 2 8
(1) ベンゼン	1 2 8
(2) 塩化メチル	1 3 4
(3) トルエン	1 4 0
(4) 参照項目 (トリクロロエチレン等)	1 4 5
3. 参考	1 5 1
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 5 1
(2) TC及びTICの結果	1 5 2
(3) ノニルフェノール異性体の結果	1 5 4

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、均質に調製された環境試料を推奨された方法等により分析することによって得られる結果に関して、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について検討・解析することをもって、①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、②参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、③各分析法についての得失等の検討により、分析手法、分析技術の改善に貢献する。それらにより、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。

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」（平成23年5月23日）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」に基づいて実施した。全体としては3つの試料とした。

・基本精度管理調査

分析機関において分析頻度が高く、分析機関から希望の多い試料・項目の1試料として、今年度は水質試料中の一般項目の5項目（水質環境基準が設定されているCOD、全窒素、全リン、pHの4項目及びTOC）とした。

・高等精度管理調査

高等精度管理調査については、過去の調査結果を踏まえた追跡調査（又は緊急時行う調査）とした1試料として、平成25年度の調査結果を踏まえた調査（最近水質環境基準項目に設定されたノニルフェノール、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)の2項目及び最近要監視項目に設定された4-t-オクチルフェノール)とした。水質試料中のノニルフェノール等の3項目については、環境基準項目又は要監視項目にも関わらず平成25年度における回答数は少なく（「これから分析を開始する」、「分析は行ったが報告しなかった機関があった」等が考えられた）、また、ばらつきの大きい項目もみられ、精度の実態確認のために再度の調査とした。

また、分析方法の検討等を目的とした1試料として、今年度は大気試料中の揮発性有機化合物（最近優先取組物質となった塩化メチル及びトルエン含めて、ベンゼン等の多くの有害大気汚染物質等）を分析対象とした精度確認のための調査とした。

(2) 調査の経過

- ・調査計画の立案 平成26年 5月
- ・実施方法の検討 平成26年 6月
- ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 平成26年 6～8月
- ・参加機関の募集 平成26年 7月 4日～8月6日
- ・試料（水質試料1及び水質試料2）及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付
平成26年 9月 2日～4日
- 大気試料 試料採取容器（キャニスター）の受付 平成26年 9月
- 試料ガスの充てんと返送 平成26年 9月～10月20日
- ・参加機関による分析実施 平成26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1（一般項目）及び水質試料2（ノニルフェノール等）
平成26年10月16日（平成26年10月 9日）
- 大気試料（揮発性有機化合物） 平成26年11月13日（平成26年11月 6日）
- ・分析結果の整理・集計・解析 平成26年11月
～平成27年3月
- ・調査結果（速報）（10月16日締切分）の公表 平成26年12月 8日
- ・調査結果（中間報告）の公表 平成27年 1月15日
- ・外れ値等に関する調査 平成27年 1～2月
- ・調査結果の考察 平成27年 1～3月
- ・調査結果のとりまとめ 平成27年 3月
- ・調査結果報告書の公表 平成27年 5～6月

（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）に対象試料及び関係文書・用紙（実施要領）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報告する。
- ・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、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。また、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

a. 模擬水質試料1（一般項目分析用）

試料中の化学的酸素要求量（COD）、全窒素、全磷、有機体炭素（TOC）及び水素イオン濃度（pH）の5項目を測定対象とする。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬水質試料2（ノニルフェノール等分析用）

試料中のノニルフェノール、4-t-オクチルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）を測定対象とする。

ただし、ノニルフェノールについては、4-ノニルフェノールの異性体（番号1～13、表1-3-1参照）を測定して、ノニルフェノールの濃度を求める（測定対象はノニルフェノールとし、異性体については参考値として報告する）。LASについては、C10-LAS～C14-LAS（表1-3-1参照）の同族体を測定して、それぞれの同族体及びLASの濃度を求める（C10-LAS～C14-LASの各同族体及びLASを分析対象とする）。

表1-3-1 ノニルフェノール及びLASの測定対象物質

項目	物質名		備考
ノニルフェノール (*)	番号	1 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	(参考値として報告する)
		2 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		3 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		4 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		5 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		6 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		7 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール	
		8 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		9 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		10 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	
		11 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	
		12 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール	
		13 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	
		(計) ノニルフェノール	
LAS	C10-LAS	デシルベンゼンスルホン酸及びその塩	(測定対象として報告する)
	C11-LAS	ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C12-LAS	ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C13-LAS	トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	C14-LAS	テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩	
	(計)LAS	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩	

(*)番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

番号は、保持時間の順である。

b. 模擬大気試料（揮発性有機化合物分析用）

試料中のベンゼン、塩化メチル及びトルエンの3項目（優先取組物質）を測定対象（詳細項目）とする。なお、以下に示す有害大気汚染物質等（優先取組物質及びその他の物質）の項目については、参照項目として測定対象とする（参照項目については、分析条件等の調査はせず、分析結果の報告のみとする）。

- ・ 詳細項目（優先取組物質）（3項目）

ベンゼン、塩化メチル及びトルエン

- ・参照項目（優先取組物質、その他の物質）（40項目）

優先取組物質（有害大気汚染物質）（8項目）

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル
塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,3-ブタジエン

優先取組物質以外（有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質）（17項目）

（以下「有害大気汚染物質」という）

エチルベンゼン、塩化アリル、キシレン類(注1)、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエチレン(注1)、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン、ブロモホルム、ブロモメタン（臭化メチル）

優先取組物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質等）（15項目）

（以下「PRTR法の第一種指定化学物質等」という）(注2)

クロロエタン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC142b)、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロジフルオロメタン(CFC12)、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC114)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC123)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン(注1)、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb)、トリクロロトリフルオロエタン(CFC113)、トリクロロフルオロメタン(CFC11)、1,1,1-トリクロロエタン、トリメチルベンゼン類(注1)、1,1-ジクロロエタン(注2)

(注1)キシレン類は、m,p-キシレンとo-キシレンの濃度の和とする。1,2-ジクロロエチレンは、cis-1,2-ジクロロエチレンとtrans-1,2-ジクロロエチレンの濃度の和とする。1,3-ジクロロプロペンは、cis-1,3-ジクロロプロペンとtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の和とする。また、トリメチルベンゼン類は、1,2,4-トリメチルベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンの濃度の和とする。

(注2)1,1-ジクロロエタンは、PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質でない。

(2) 対象試料

参加機関に配布する試料は、一般項目（COD等）分析用の共通試料1（模擬水質試料1）、ノニルフェノール等分析用の共通試料2（模擬水質試料2）、揮発性有機化合物（ベンゼン等）分析用の共通試料3（模擬大気試料）の3試料とした。

表1-3-2に共通試料の概要を示し、試料の調製方法等については以下に示す。

1) 共通試料1（模擬水質試料1：一般項目分析用）

- ・試料の調製

ラクトース水和水（特級）、グリシン（特級）、硝酸カリウム（特級）、燐酸水素カリウム（特級）、トリポリ燐酸ナトリウム（鹿1級）、炭酸水素ナトリウム（特級）及び塩化ナトリウム（特級）の所定量を超純水に溶かした。その後、混合・均質化し、500 mLポリエチレン瓶に約500 mLを入れた。

なお、この試料の調製については、関東化学（株）に依頼して行った。

参加機関へは瓶を各1個送付した。

- ・ 試料中のCOD等の濃度（調製濃度）等

CODについては、水質環境基準値程度（水質環境基準値は表1-3-6を参照）を目途とし、主なCOD源の有機物としてラクトース水和物を添加した。

全窒素については、有機体窒素としてグリシン、硝酸体窒素として硝酸カリウムを添加した。全窒素の濃度としては、水質環境基準値程度（水質環境基準値は表1-3-6を参照）を目途とした（試料中の濃度は表1-3-2参照）。

全燐については、燐酸水素カリウム及びトリポリ燐酸ナトリウムを添加し、その濃度は水質環境基準値程度（水質環境基準値は表1-3-6を参照）を目途とした（試料中の濃度は表1-3-2参照）。

TOCについては、COD及び全窒素用として添加した有機物（ラクトース水和物及びグリシン）中の炭素濃度となる。なお、無機体炭素（TIC）として、炭酸水素ナトリウムを添加した。

pHについては、以上の試薬及び塩化ナトリウムの所定量を超純水に溶かしたときの値であり、特別な操作（pH調節等）は行わなかった。

2) 共通試料2（模擬水質試料2：ノニルフェノール等分析用）

- ・ 試料の調製

4-ノニルフェノール（環境分析用）、4-t-オクチルフェノール（環境分析用）、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（1 mg/mL、メタノール溶液）（C10-LAS）、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（1 mg/mL、メタノール溶液）（C11-LAS）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（1 mg/mL、メタノール溶液）（C12-LAS）、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（1 mg/mL、メタノール溶液）（C13-LAS）及びテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液（1 mg/mL、メタノール溶液）（C14-LAS）の分析対象の他に、アルキルフェノール類として4-t-ブチルフェノール（環境分析用）、4-n-ペンチルフェノール（環境分析用）、4-n-ヘキシルフェノール（環境分析用）、4-n-ヘプチルフェノール（環境分析用）、4-n-オクチルフェノール（環境分析用）、2-t-ブチルフェノール（鹿1級）、3-t-ブチルフェノール、4-s-ブチルフェノール、4-n-ブチルフェノール及び4-エチルフェノール（LC/MS用）、塩素化フェノール類として2,4-ジクロロフェノール（環境分析用）及びペンタクロロフェノール（残留農薬試験用）を用いて、それぞれの所定量をメタノール（LC/MS用）に溶かした。その後、混合・均質化し、5 mLサンプルに約5 mLを入れた。

なお、この試料の調製については、関東化学（株）に依頼して行った。

参加機関へはサンプル各3個送付した。

- ・ 試料中のノニルフェノール等の濃度（調製濃度）等

ノニルフェノール及びLAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）については、水質環境基準値（水質環境基準値は表1-3-6を参照）程度以下を目途として、試薬を添加した。4-t-オクチルフェノールについては、要監視項目としての指針値（指針値は表1-3-6を参照）程度以下とした。LASはC10-LAS～C14-LASを添加しており、その割合は環境中で検出されている濃度を参考とした（試料中の濃度は表1-3-2参照）。

水質試料中のノニルフェノール等については、前年度の調査結果を踏まえた追跡調査で

あり、対象項目の濃度は前年度よりも若干低くした。また、共存物質としてアルキルフェノール類10物質及び塩素化フェノール類2物質を含めた(前年度は共存物質を含まない試料であった)。

3) 共通試料3 (模擬大気試料：揮発性有機化合物分析用)

・ 試料ガスの調製

質量比混合法により調製した中間原料ガス(塩化メチル、1,3-ブタジエン等を含む、窒素バランスのガス)と質量比混合法により調製した液体混合原料(ベンゼン、トルエン等を含む)を用いて、質量比混合法によりそれぞれの成分を目標濃度(設定濃度)の1000倍(例えば、ベンゼンでは0.25 ppm)含む中間原料ガス(容器10 L)を調製した。この中間原料をさらに質量比混合法により10倍希釈する工程を3回行い、目標濃度の試料ガスを調製した(容器47 L、充填圧力10 MPa)。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なかった。また、それぞれのガスの調製時には、純水を容器容量10 Lあたり50 µL添加した。

試料ガスの調製で使用した項目は、表1-3-2における添加量(濃度)が「0(ゼロ)」でない23項目(詳細項目3、優先取組物質8、その他12)である。分析対象項目(詳細項目3、優先取組物質8、その他32)のうち、詳細項目及び優先取組物質はすべて添加したが、その他の物質は添加していない項目が多くある。添加している項目と濃度については、下記のとおりである。

詳細項目(優先取組物質)3項目

ベンゼン:0.255 ppb、塩化メチル:0.517 ppb、トルエン:1.528 ppb

参照項目(優先取組物質)8項目

トリクロロエチレン:0.081 ppb、テトラクロロエチレン:0.031 ppb、ジクロロメタン:0.509 ppb、アクリロニトリル:0.051 ppb、塩化ビニルモノマー:0.021 ppb、クロロホルム:0.041 ppb、1,2-ジクロロエタン:0.041 ppb、1,3-ブタジエン:0.073 ppb

参照項目(優先取組物質以外「有害大気汚染物質」)5項目

エチルベンゼン:0.306 ppb、キシレン類:0.306 ppb(o-キシレン:0.102 ppb、m、p-キシレン:0.204 ppb)、四塩化炭素:0.061 ppb、p-ジクロロベンゼン:0.204 ppb、スチレン:0.031 ppb

参照項目(優先取組物質以外「PRTR法の第一種指定化学物質等」)7項目

1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC142b):0.021 ppb、クロロジフルオロメタン(HCFC22):0.209 ppb、ジクロロジフルオロメタン(CFC12):0.311 ppb、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b):0.021 ppb、トリクロロトリフルオロエタン(CFC113):0.072 ppb、トリクロロフルオロメタン(CFC11):0.205 ppb、トリメチルベンゼン類:0.204 ppb(1,2,4-トリメチルベンゼン:0.204 ppb)

表1-3-2において濃度が「0」の項目は添加していないが、不純物等として試料ガス中に微量含まれることも考えられ、また試料ガス調製時の汚染の可能性等も考えられる(注)。

なお、この試料の調製については、住友精化(株)に依頼して行った。

・ 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、専用の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真空状態にし、試料採取容器のバルブを開け容器内の真空度を圧力計で確認した。その後、容器をマニホールドから取り外し、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容器に純水を100 μ L注入した。

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・接続部等の漏れの有無を確認した後、試料採取容器に試料ガスを約150kPaに充填した。

なお、試料採取容器への充填における汚染等はないため、前記のように試料ガス調製時の汚染があったとしても、各参加機関の試料採取容器へ同じ濃度の試料ガスが充填されたと考えられる（注）。

- ・試料ガス中の揮発性有機化合物濃度（調製濃度）等

各項目とも、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を目途として添加した。ただし、環境大気で検出されていない（又は微量の検出となっている）項目等については、試料ガス中での安定性等を考慮して、添加しなかった。

（注）例えば、添加していない項目のうち、1,2,4-トリクロロベンゼンでは14/18（18回答中の14回答）、ブロモメタン（臭化メチル）では9/23と多くが検出されていた（後記表2-1-7を参照）。汚染としては、試料ガス調製時、試料採取容器（キャニスター）、試料ガスのキャニスターへの充填時及び試料ガス分析時の汚染等が考えられる。検出された結果のばらつきが非常に大きいことから、共通の操作（試料ガス調製時やキャニスターへの充填時）での汚染は小さいと考えられる。

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに5個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析することにより、試料間のばらつきに関する確認を行った。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度（CV）で示すと、共通試料1（水質試料1）が0.0～3.0%、共通試料2（水質試料2）が1.4～2.5%、共通試料3（大気試料：詳細項目）が1.6～4.8%であった。これらの結果から、すべての試料とも試料間のばらつきは分析誤差程度（以下）であり、実用上均質であると考えられる。

表1-3-2 共通試料の調製及び設定濃度（共通試料1、2）

区分		分析対象項目等	共通試料 濃度(添加量)	分析試料 濃度等	備考
共通 試料1 *	模擬水 質試料1	COD	—	(8.27mg/L)*	(共通試料中の濃度)
		全窒素	—	0.47 mg/L	ラクトース水和物250mg/L
		全燐	1.44 mg/L	0.072 mg/L	グリシン 20mg/L
		TOC	106 mg/L	5.3 mg/L	硝酸カリウム 40mg/L
		pH	—	(8.34)*	燐酸水素カリウム 3mg/L
			(有機N 3.73)	(有機N 0.19)	トリホリ燐酸ナトリウム 3mg/L
			(NO3-N 5.54)	(NO3-N 0.28)	炭酸水素ナトリウム 500mg/L
			(TIC 71.4)	(TIC 3.6)	塩化ナトリウム 3000mg/L
			(超純水)		
共通 試料2 **	模擬水 質試料2	ノニルフェノール	0.32 mg/L	0.32 μg/L	分析対象
		4-tert-オクチルフェノール	0.14	0.14	(アルキルフェノール類)
		LAS	3.95	3.95	分析対象
		C10-LAS	0.55	0.55	(LAS)
		C11-LAS	1.3	1.3	
		C12-LAS	1.2	1.2	
		C13-LAS	0.50	0.50	
		C14-LAS	0.40	0.40	
		4-tert-ブチルフェノール	0.10 mg/L	0.10 μg/L	共存物質
		4-n-ヘンチルフェノール	0.05	0.05	(アルキルフェノール類)
		4-n-ヘキシルフェノール	0.10	0.10	
		4-n-ヘプチルフェノール	0.05	0.05	
		4-n-オクチルフェノール	0.15	0.15	
		2-tert-ブチルフェノール	0.05	0.05	
		3-tert-ブチルフェノール	0.05	0.05	
		4-s-ブチルフェノール	0.10	0.10	
		4-n-ブチルフェノール	0.10	0.10	
		4-エチルフェノール	0.05	0.05	
		2,4-ジクロロフェノール	0.10	0.10	共存物質
		ヘンタクロロフェノール	0.05	0.05	(クロロフェノール類)
		(メタノール)			

(注1)*：共通試料1に関する分析試料については、参加機関において20倍となるように水で希釈して混合・調製する。ただし、pHについては、希釈しない。

COD及びpHの分析試料中の濃度については、参加機関の平均値を示す（表2-1-5を参照する）。

(注2)**：共通試料2に関する分析試料については、参加機関において1000倍となるように水で希釈して混合・調製する。

ノニルフェノールは、4-ノニルフェノールの異性体の混合物である。

LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩）の濃度については、C10-LAS～C14-LAS濃度の合計を示す。

表1-3-2 共通試料の調製及び設定濃度（共通試料3）

区分		分析対象項目等	共通試料 濃度(添加量)	分析試料 濃度等	備考	
共通 試料3 ***	模擬大 気試料	ベンゼン	0.255 ppb	0.828 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	詳細項目 (優先取組物質)	
		塩化メチル	0.517	1.09		
		トルエン	1.528	5.85		
		トリクロロエチレン	0.081 ppb	0.443 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	参照項目 (優先取組物質)	
		テトラクロロエチレン	0.031	0.214		
		ジクロロメタン	0.509	1.80		
		アクリロニトリル	0.051	0.113		
		塩化ビニルモノマー	0.021	0.055		
		クロロホルム	0.041	0.204		
		1,2-ジクロロエタン	0.041	0.169		
		1,3-ブタジエン	0.073	0.164		
		エチルベンゼン	0.306 ppb	1.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		参照項目 (優先取組物質以外「有害大気汚染物質」) o-キシレン 0.102 ppb m, p-キシレン 0.204 ppb cis-1,2-ジクロロエチレン 0 trans-1,2-ジクロロエチレン 0
		塩化アリル	0			
		キシレン類 ***	0.306	1.35		
		クロロベンゼン	0			
		四塩化炭素	0.061	0.390		
		1,2-ジクロロエチレン ***	0			
		1,1-ジクロロエチレン	0			
		1,2-ジクロロプロパン	0			
		o-ジクロロベンゼン	0			
		p-ジクロロベンゼン	0.204	1.25		
		スチレン	0.031	0.134		
		1,1,2,2-テトラクロロエタン	0			
		1,1,2-トリクロロエタン	0			
		1,2,4-トリクロロベンゼン	0			
		二臭化エチレン	0			
		ブromホルム	0			
		ブromメタン	0			

(次ページへ続く)

表1-3-2 共通試料の調製及び設定濃度（共通試料3）

区分		分析対象項目等	共通試料 濃度(添加量)	分析試料 濃度等	備考
共通 試料3 ***	模擬大 気試料	クロロエタン	0 ppb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	参照項目 (優先取組物質以外「PR TR法の第一種指定化学 物質等」) cis-1,3-ジクロロプロペン 0 trans-1,3-ジクロロプロペン 0 1,2,4-トリメチルベンゼン 0.204 ppb 1,3,5-トリメチルベンゼン 0
		HCFC142b	0.021	0.088	
		HCFC22	0.209	0.752	
		CFC12	0.311	1.56	
		CFC114	0		
		HCFC123	0		
		HCFC141b	0.021	0.102	
		1,3-ジクロロプロペン ***	0		
		HCFC225ca	0		
		HCFC225cb	0		
		CFC113	0.072	0.561	
		CFC11	0.205	1.17	
		1,1,1-トリクロロエタン	0		
		トリメチルベンゼン類 ***	0.204	1.02	
		1,1-ジクロロエタン	0		
			(窒素)79 %	79 %	人工空気
			(酸素)21	21	

(注3)***：共通試料3に関する分析試料については、濃度が「0」となっている物質は添加していない。
キシレン類、1,2-ジクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン及びトリメチルベンゼン類の濃度については、異性体濃度の和である（異性体の濃度は「備考」に示している）。

(3) 分析方法

共通試料1（一般項目の分析）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）に定める方法（以下、「水質環境基準告示の方法」という）により分析する。ただし、TOCについては、JIS K 0102（工場排水試験方法）に定める方法により分析する（TOCは、「水質環境基準告示」に規定されていない）。

共通試料2（ノニルフェノール等の分析）については、ノニルフェノール及びLASは「水質環境基準告示の方法」により分析する。4-t-オクチルフェノールは、「要調査項目等調査マニュアル」（平成22年10月環境省 水・大気環境局水環境課）により分析する(注)。

共通試料3（揮発性有機化合物の分析）については、「ベンゼン等による大気の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）に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成23年3月環境省水・大気環境局大気環境課）に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を試料ごとに表1-3-3～表1-3-5に示す。なお、表1-3-6には関連する基準値等を示す。

(注)4-t-オクチルフェノールは、「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」（平成25年3月環水大発第1303272号）に要監視項目としての指針値、測定方法が規定され

ている。ノニルフェノールとの同時分析は「要調査項目等調査マニュアル」（平成22年10月環境省水・大気環境局水環境課）に示されている。

表1-3-3 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	COD	全窒素	全磷	TOC	pH
滴定法（100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量：CODMn）	○				
吸光光度法-紫外吸光光度法 -硫酸ヒドラジウム還元法 -銅・カドミウム還元法		○ ○ ○			
吸光光度法-流れ分析法		○	○		
吸光光度法-ペルキ二硫酸カリウム分解法 -硝酸-過塩素酸分解法 -硝酸-硫酸分解法			○ ○ ○		
燃焼酸化-赤外線式TOC分析法 -赤外線式TOC自動計測法				○1 ○1	
ガラス電極法					○

(注)○：水質環境基準告示の方法（JIS K 0102 に規定する上記の方法。ただし、pHについては、「JIS K 0102の12.1に定める方法又はガラス電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法」となっている。）

○1：JIS K 0102 に規定する方法

表1-3-4 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	ノニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	LAS
固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 （固相抽出-GC/MS）	○ ○1	○1	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 （溶媒抽出-GC/MS）	○ ○1	○1	
固相抽出-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 （固相抽出-LC/MS/MS）			○ ○1

(注)○：水質環境基準告示の方法

○1：「要調査項目等調査マニュアル」（平成22年10月）に規定する方法

表1-3-5 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 （容器採取-GC/MS）	○

(注)○：大気環境基準告示の方法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1-3-6 基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
水質試料			
COD	1～8 mg/L:湖沼・海域(類型で異なる) (例えば、湖沼・類型Aの基準:3 mg/L)	水質環境基準告示の方法	
全窒素	0.1～1 mg/L:湖沼・海域(類型で異なる) (例えば、湖沼・類型Ⅲの基準:0.4 mg/L)		
全燐	0.005～0.1 mg/L:湖沼・海域(類型で異なる) (例えば、湖沼・類型Ⅲの基準:0.03 mg/L)		
pH	(類型等で異なる) 例えば、6.5～8.5:河川・湖沼の類型A 7.8～8.3:海域の類型A		
TOC	—	JIS K 0102	
水質試料			
ノニルフェノール	0.6～2 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:1 μg/L)	水質環境基準告示の方法	定量下限 0.06 μg/L
LAS	6～50 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:30 μg/L) (環境基準値)		0.1 μg/L
4-tert-オクチル フェノール	0.4～4 μg/L(類型等で異なる) (例えば、河川・生物Aでの基準:1 μg/L) (要監視項目:指針値)	要調査項目等調査 マニュアル	定量下限 0.03 μg/L
大気試料			
ベンゼン	3 μg/m ³ (環境基準値)	ベンゼン等による大 気の汚染に係る環 境基準について	優先取組物 質
塩化メチル トルエン	— —	有害大気汚染物質 測定方法マニュアル	優先取組物 質

(4) 測定回数(注)

共通試料1の模擬水質試料中の一般項目の分析(基本精度管理調査)については、測定回数を3回とした(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の模擬水質試料中のノニルフェノール等の分析及び共通試料3の模擬大気試料中の揮発性有機化合物の分析(高等精度管理調査等)については、測定回数1回以上5回以内とした。この場合においても、複数回測定では併行測定とした。

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した。

なお、共通試料3の模擬大気試料中の揮発性有機化合物のうち参照項目については、測定回数に関わらず1個の分析結果(複数回測定では例えば平均値)の報告とした。

(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した。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等による回答も可能とした。

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週間早くした。

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509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分析結果を回答してきた機関数は498、回収率は97.9%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）の機関及び全国環境研協議会所属の機関であり、「民間機関」は公的機関以外（民間、大学、独立行政法人等）を示す。

表1-4-1 調査結果の回収状況（参加機関数と回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	70	70	100.0
	市	59	59	100.0
民間機関		380	369	97.1
合計		509	498	97.9

(注)報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

表1-4-2 試料別の調査結果の回収状況（参加機関数と回答機関数）

区分		共通試料1 水質試料1 (一般項目)		共通試料2 水質試料2 (ノニルフェノール等)		共通試料3 大気試料 (揮発性有機化合物)	
		参加機関	回答機関	参加機関	回答機関	参加機関	回答機関
公的 機関	都道 府県	66	65 (4)	27	25 (0)	35	34 (0)
	市	56	56 (2)	18	16 (0)	13	11 (0)
民間機関		373	363 (13)	122	108 (1)	34	30 (0)
合計		495	484 (19)	167	149 (1)	82	75 (0)

(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。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない3機関の回答を含む。

5. 外れ値等に関する調査

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した。

極端な分析結果としては、「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）」、「ND等」及び「平均値の0.113倍以下の値」とした。また、3回の室内併行測定を行っている模擬水質試料1（一般項目）については、室内変動（変動係数）が大きく、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の室間変動を超えるものも調査対象とした。詳細は「第2章の1（2）外れ値等の棄却」を参照する。

なお、模擬大気試料（揮発性有機化合物）については、分析対象項目のうち詳細項目の3項目を対象とし、参照項目は調査対象外とした。

アンケート調査の実施状況は、表1-5-1のとおりである。

表1-5-1 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数	回収数 (回収率)
水質試料1	COD	10	8
	全窒素	31	24
	全燐	31	24
	TOC	15	13
	pH	9	7
	計	96	76 (79.2%)
水質試料2	ノニルフェノール	2	1
	4-tert-オクチルフェノール	3	3
	C10-LAS	4	3
	C11-LAS	4	3
	C12-LAS	5	3
	C13-LAS	6	4
	C14-LAS	2	1
	LAS	5	4
	計	31	22 (71.0%)
大気試料	ベンゼン	1	1
	塩化メチル	5	4
	トルエン	1	1
	計	7	6 (85.7%)

6. その他

本調査は、(一財)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した。
 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

(a) 解析対象とした回答

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。

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]水質試料1	COD	(不要)		
[2]水質試料1	全窒素	334	24	63
[3]水質試料1	全燐	340	24	61
[4]水質試料1	TOC	243	17	40
[5]水質試料1	pH	(不要)		
[6]水質試料2	ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノール	110	5	1
[7]水質試料2	LAS	100	3	2
[8]大気試料	揮発性有機化合物 (ベンゼン、塩化メチル、トルエン、 その他)	71	2	2

表2-1-1(2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託 する回答数
[1]水質試料1	COD	0
[2]水質試料1	全窒素	0
[3]水質試料1	全燐	0
[4]水質試料1	TOC	0
[5]水質試料1	pH	0
[6]水質試料2	ノニルフェノール、4-tert-オクチルフェノール	0
[7]水質試料2	LAS	0
[8]大気試料	揮発性有機化合物 (ベンゼン、塩化メチル、トルエン、 その他)	0

(b) 解析方法の概要

すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。

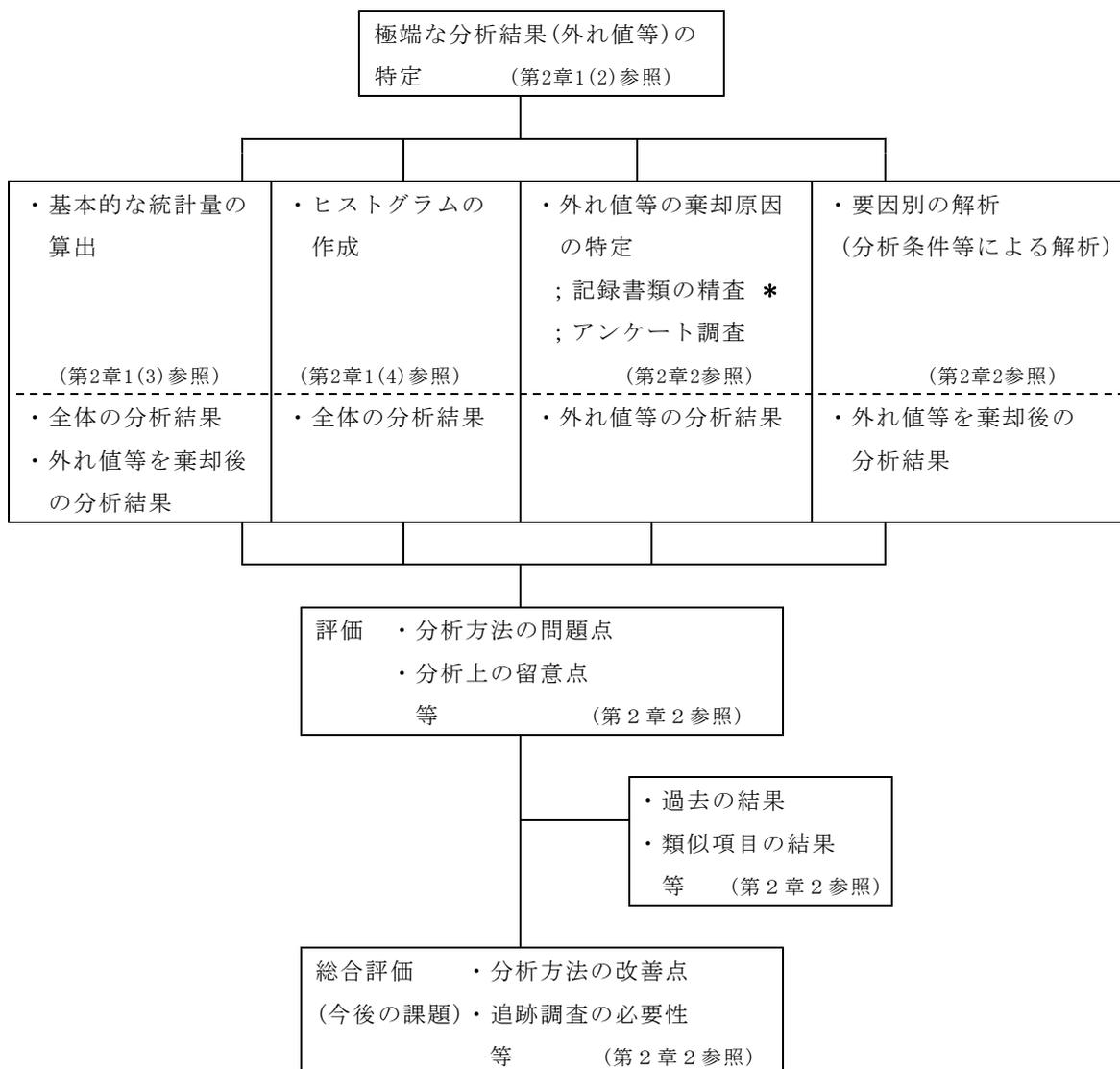


図2-1-1 解析方法の概要

(*:記録書類とは、分析条件、クロマトグラム等のチャート類、検量線等を示す)

(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)、「〇〇以下」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した。次に、分析結果(複数回分析している場合には平均値)について、「JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2)」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した。

なお、模擬水質試料1(一般項目)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、

- (ハ) 結果(併行測定回数)が2回以下のもの
(「 $n \neq 3$ 」)

を外れ値等として取り扱った。また、

- (ニ) 3回の室内変動(変動係数)が大きく、上記(イ)及び(ロ)を棄却した後の室間変動(変動係数)を超えるもの(注3)
(「統計的外れ値(室内変動)」)。

を外れ値として棄却した。

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統計的な検定による棄却の限界値を試料(項目)別に表にまとめた(棄却限界値としては、Grubbsの検定では分析結果の下限値及び上限値を示し、室内変動ではその上限値を示す)。模擬水質試料1(一般項目)については表2-1-2、模擬水質試料2(ノニルフェノール等)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 Z 8402及びISO 5725に規定されている一般的な方法である。

(注3) 室内変動に関する外れ値の検定については、JIS Z 8402では室内の精度(分散)をCochran検定する方法となっているが、これまでの検討では本調査への適用には問題があり、室間変動を利用する方法としている。なお、検討の経緯やその結果等については、平成21年度報告書(本編)第2章3に示している。

表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	室内変動	計	
COD	463	0	0	6	4(0)	10	2.2(2.2)
全窒素	421	0	0	20	11(4)	31	7.4(7.4)
全磷	425	0	2	17	12(4)	31	7.3(6.8)
TOC	298	0	0	12	3(1)	15	5.0(5.0)
pH	447	0	0	6	3(1)	9	2.0(2.0)

(注1)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値 (Grubbs検定及び室内変動による外れ値) の棄却率を示す。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

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		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 (mg/L)
COD	6.93	9.62	4.2	8.27
全窒素	0.362	0.582	6.1	0.472
全磷	0.0554	0.0859	5.7	0.0707
TOC	4.39	6.05	4.3	5.22
pH	8.10	8.57	0.73	8.34

(注)pH (Grubbsの検定及び外れ値等棄却後の平均値) については、無単位である。

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	
ノニルフェノール	109	0	2	2	1.8(1.8)
4-tert-オクチルフェノール	72	0	3	3	4.2(4.2)
C10-LAS	105	0	4	4	3.8(3.8)
C11-LAS	105	0	4	4	3.8(3.8)
C12-LAS	105	0	5	5	4.8(4.8)
C13-LAS	105	0	6	6	5.7(5.7)
C14-LAS	105	0	2	2	1.9(1.9)
LAS	105	0	5	5	4.8(4.8)

(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 (μ g/L)	上限値 (μ g/L)	外れ値等棄却 後の平均値 (μ g/L)
ノニルフェノール	0.123	0.463	0.293
4-tert-オクチルフェノール	0.0819	0.182	0.132
C10-LAS	0.354	0.778	0.566
C11-LAS	0.794	1.77	1.28
C12-LAS	0.683	1.62	1.15
C13-LAS	0.262	0.691	0.476
C14-LAS	0.109	0.553	0.331
LAS	2.47	5.11	3.79

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 %
	全体	ND等	ND等	Grubbs	計	
(詳細項目：優先取組物質)						
ベンゼン	74	0	0	1	1	1.4(1.4)
塩化メチル	72	0	0	5	5	6.9(6.9)
トルエン	73	0	0	1	1	1.4(1.4)
(参照項目：優先取組物質)						
トリクロロエチレン	60	0	0	1	1	1.6(1.6)
テトラクロロエチレン	61	1	1	3	4	6.6(4.9)
ジクロロメタン	62	0	0	1	1	1.6(1.6)
アクリロニトリル	60	2	2	0	2	3.3(0.0)
塩化ビニルモノマー	60	4	4	1	5	8.3(1.7)
クロホルム	61	1	1	2	3	4.9(3.2)
1,2-ジクロロエタン	61	1	1	1	2	3.3(1.6)
1,3-ブタジエン	61	0	0	1	1	1.6(1.6)
(参照項目：優先取組物質以外：有害大気汚染物質)						
エチルベンゼン	32	0	0	1	1	3.1(3.1)
塩化アリル *	11	10				
キシレン類	30	0	0	1	1	3.3(3.3)
クロロベンゼン *	19	14				
四塩化炭素	30	0	0	1	1	3.3(3.3)
1,2-ジクロロエチレン *	9	8				
1,1-ジクロロエチレン *	20	18				
1,2-ジクロロプロパン *	20	18				
o-ジクロロベンゼン *	20	11				
p-ジクロロベンゼン	24	0	0	2	2	8.3(8.3)
スチレン	28	0	0	2	2	7.1(7.1)
1,1,2,2-テトラクロロエタン *	16	11				
1,1,2-トリクロロエタン *	19	16				
1,2,4-トリクロロベンゼン *	18	4				
二臭化エチレン *	11	8				
ブロモホルム *	1	1				
ブロモメタン *	23	14				
(参照項目：優先取組物質以外：PRTR法の第一種指定化学物質等)						
クロロエタン *	21	14				
HCFC142b	12	0	0	1	1	8.3(8.3)
HCFC22	13	0	0	0	0	0.0(0.0)
CFC12	25	0	0	0	0	0.0(0.0)
CFC114 *	23	17				
HCFC123 *	10	10				
HCFC141b	11	0	0	0	0	0.0(0.0)
1,3-ジクロロプロパン *	18	15				
HCFC225ca *	10	10				
HCFC225cb *	10	10				
CFC113	23	0	0	0	0	0.0(0.0)
CFC11	26	0	0	0	0	0.0(0.0)
1,1,1-トリクロロエタン *	24	20				
トリメチルベンゼン類	20	0	0	1	1	5.0(5.0)
1,1-ジクロロエタン *	21	18				

(注1) 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。

(注2) *: 試料ガス調製時に添加していない項目であり、全回答数とND等の回答数を示す (棄却検定を行っていないため、棄却数及び棄却率は示していない)。

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
(詳細項目：優先取組物質)			
ベンゼン	0.440	1.16	0.802
塩化メチル	0.677	1.49	1.09
トルエン	2.71	9.03	5.87
(参照項目：優先取組物質)			
トリクロロエチレン	0.189	0.679	0.434
テトラクロロエチレン	0.0739	0.360	0.217
ジクロロメタン	0.889	2.68	1.78
アクリロニトリル	0.0356	0.217	0.126
塩化ビニルモノマー	0.0250	0.0747	0.0498
クロホルム	0.127	0.280	0.203
1,2-ジクロロエタン	0.0979	0.251	0.174
1,3-ブタジエン	0.0487	0.238	0.143
(参照項目：優先取組物質以外：有害大気汚染物質)			
エチルベンゼン	0.432	2.23	1.33
塩化アリル *	(添加していない)		
キシレン類	0.428	2.13	1.28
クロロベンゼン *	(添加していない)		
四塩化炭素	0.216	0.571	0.394
1,2-ジクロロエチレン *	(添加していない)		
1,1-ジクロロエチレン *	(添加していない)		
1,2-ジクロロプロパン *	(添加していない)		
o-ジクロロベンゼン *	(添加していない)		
p-ジクロロベンゼン	0.331	2.15	1.24
スチレン	0.0137	0.301	0.157
1,1,2,2-テトラクロロエタン *	(添加していない)		
1,1,2-トリクロロエタン *	(添加していない)		
1,2,4-トリクロロベンゼン *	(添加していない)		
二臭化エチレン *	(添加していない)		
ブromホルム *	(添加していない)		
ブromメタン *	(添加していない)		
(参照項目：優先取組物質以外：PRTR法の第一種指定化学物質等)			
クロロエタン *	(添加していない)		
HCFC142b	0.0732	0.104	0.0888
HCFC22	0.612	0.903	0.758
CFC12	1.09	20.7	1.58
CFC114 *	(添加していない)		
HCFC123 *	(添加していない)		
HCFC141b	0.0912	0.131	0.111
1,3-ジクロロプロパン *	(添加していない)		
HCFC225ca *	(添加していない)		
HCFC225cb *	(添加していない)		
CFC113	0.410	0.716	0.563
CFC11	0.820	1.52	1.17
1,1,1-トリクロロエタン *	(添加していない)		
トリメチルベンゼン類	0	2.34	1.04
1,1-ジクロロエタン *	(添加していない)		

(注) *: 試料ガス調製時に添加していない項目である。

(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(項目)別に表にまとめた。

模擬水質試料1(一般項目)については、表2-1-5に示す。

模擬水質試料2(ノニルフェノール等)については、表2-1-6に示す。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)については、表2-1-7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、設定値(調製濃度)も併記する。

模擬水質試料1(一般項目)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あたっては、これらの結果を除いた。また、模擬水質試料1(一般項目)については、「 $n \neq 3$ 」のものも除いた。

(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2-1-5 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬水質試料1：一般項目）
（室間精度等）

分析項目	棄却* 回数	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 %				
COD	前	463	9.31	12.6	135	7.20	174	8.24	-
	後	453	8.27	0.344	4.2	7.20	9.50	8.24	
全窒素	前	421	0.560	0.879	157	0.212	9.77	0.470	0.47
	後	390	0.472	0.0279	5.9	0.370	0.576	0.470	
全燐	前	423	0.0792	0.0999	126	0.0242	1.46	0.0709	0.072
	後	394	0.0707	0.00388	5.5	0.0560	0.0850	0.0708	
TOC	前	298	5.57	5.50	98.7	4.20	100	5.21	5.3
	後	283	5.22	0.223	4.3	4.58	6.00	5.21	
pH	前	447	8.33	0.0819	0.98	7.33	8.64	8.33	-
	後	438	8.34	0.0608	0.73	8.12	8.54	8.33	

（室内精度）

分析項目	棄却* 回数	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
COD	後	3	453	0.116	1.4	0	4.1	0.6
全窒素	後	3	390	0.0141	3.0	0	6.1	1.3
全燐	後	3	394	0.00153	2.2	0	5.6	0.9
TOC	後	3	283	0.0708	1.4	0	3.5	0.5
pH	後	3	438	0.0154	0.2(0.18)	0	0.7(0.67)	0.1(0.07)

(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3)**: pHについては、無単位である。

(注2)***: 分散分析の結果 (S. D.、CV%) を示している。

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2：ノニフェノール等）

分析項目	棄却	回 答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)	調製濃度 (設定値) (μ g/L)
				S. D. (μ g/L)	CV %				
ノニフェノール	前	109	2.29	20.8	908	0.140	217	0.295	0.32
	後	107	0.293	0.0500	17.0	0.140	0.453	0.294	
4-t-オクチルフェノール	前	72	0.130	0.0246	18.9	0.0185	0.203	0.134	0.14
	後	69	0.132	0.0154	11.7	0.0970	0.176	0.134	
C10-LAS	前	105	0.564	0.0896	15.9	0.104	0.878	0.563	0.55
	後	101	0.566	0.0625	11.1	0.409	0.758	0.563	
C11-LAS	前	105	1.28	0.223	17.4	0.289	2.48	1.28	1.3
	後	101	1.28	0.144	11.2	0.889	1.76	1.28	
C12-LAS	前	105	1.15	0.201	17.5	0.340	1.89	1.14	1.2
	後	100	1.15	0.139	12.0	0.795	1.62	1.15	
C13-LAS	前	105	0.486	0.134	27.6	0.198	1.41	0.472	0.50
	後	99	0.476	0.0635	13.3	0.323	0.686	0.472	
C14-LAS	前	105	0.331	0.0752	22.8	0.0617	0.612	0.329	0.40
	後	103	0.331	0.0655	19.8	0.138	0.513	0.329	
LAS	前	105	3.81	0.636	16.7	1.00	6.85	3.79	3.95
	後	100	3.79	0.391	10.3	2.65	5.03	3.78	

(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2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬大気試料：揮発性有機化合物)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(詳細項目：優先取組物質)									
ベンゼン	前	74	0.795	0.126	15.8	0.273	1.12	0.786	0.828
	後	73	0.802	0.111	13.8	0.537	1.12	0.786	
塩化メチル	前	72	1.14	0.571	49.9	0.230	5.63	1.10	1.09
	後	67	1.09	0.126	11.6	0.735	1.40	1.09	
トルエン	前	73	5.81	1.07	18.3	1.90	8.62	5.68	5.85
	後	72	5.87	0.967	16.5	3.26	8.62	5.69	
(参照項目：優先取組物質)									
トリクロロエチレン	前	60	0.429	0.0854	19.9	0.134	0.610	0.436	0.443
	後	59	0.434	0.0768	17.7	0.208	0.610	0.436	
テトラクロロエチレン	前	60	0.229	0.0671	29.4	0.0746	0.481	0.215	0.214
	後	57	0.217	0.0451	20.8	0.0746	0.358	0.212	
ジクロロメタン	前	62	1.77	0.306	17.3	0.754	2.45	1.78	1.80
	後	61	1.78	0.279	15.7	1.00	2.45	1.78	
アクリロトリル	前	58	0.126	0.0284	22.5	0.0491	0.211	0.121	0.113
	後	58	0.126	0.0284	22.5	0.0491	0.211	0.121	
塩化ビニルモノマー	前	56	0.0505	0.00911	18.1	0.0269	0.0852	0.0509	0.055
	後	55	0.0498	0.00786	15.8	0.0269	0.0651	0.0505	
クロロホルム	前	60	0.199	0.0323	16.2	0.0811	0.252	0.206	0.204
	後	58	0.203	0.0240	11.8	0.0128	0.252	0.206	
1,2-ジクロロエタン	前	60	0.172	0.0275	16.0	0.0659	0.248	0.173	0.169
	後	59	0.174	0.0239	13.7	0.104	0.248	0.173	
1,3-ブタジエン	前	61	0.147	0.0428	29.1	0.0530	0.387	0.144	0.164
	後	60	0.143	0.0296	20.6	0.0530	0.234	0.144	

表2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：有害大気汚染物質)									
エチルベンゼン	前	32	1.40	0.493	35.1	0.830	3.53	1.35	
	後	31	1.33	0.308	23.1	0.830	2.21	1.35	1.35
塩化アリル	前	1	0.0273						0
キシレン類	前	30	1.38	0.619	44.9	0.634	4.28	1.31	
	後	29	1.28	0.294	23.0	0.634	1.83	1.30	1.35
クロロベンゼン	前	5	0.0230	0.0175	76.2	0.00495	0.0480	0.0210	0
四塩化炭素	前	30	0.403	0.0774	19.2	0.236	0.659	0.398	
	後	29	0.394	0.0614	15.6	0.236	0.495	0.396	0.390
1,2-ジクロロエチレン	前	1	0.0101						0
1,1-ジクロロエチレン	前	2	0.00800						0
1,2-ジクロロプロパン	前	2	0.0250						0
o-ジクロロベンゼン	前	9	0.192	0.416	217	0.00580	1.29	0.0303	0
p-ジクロロベンゼン	前	24	1.61	1.37	84.9	0.638	7.25	1.26	
	後	22	1.24	0.330	26.6	0.638	1.83	1.25	1.25
スチレン	前	28	0.190	0.149	78.5	0.0774	0.885	0.156	
	後	26	0.157	0.0505	32.1	0.0774	0.253	0.145	0.134
1,1,2,2-テトラクロロエタン	前	5	0.0337	0.0168	49.8	0.0137	0.0575	0.0365	0
1,1,2-トリクロロエタン	前	3	0.0208	0.0159	76.8	0.00906	0.0389	0.0143	0
1,2,4-トリクロロベンゼン	前	14	0.162	0.0152	93.7	0.0319	0.525	0.0991	0
二臭化エチレン	前	3	0.0395	0.0155	39.1	0.0246	0.0555	0.0385	0
ブromホルム	前	0							0
ブromメタン	前	9	0.0383	0.0499	130	0.0119	0.169	0.0199	0

表2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（模擬大気試料：揮発性有機化合物）

分析項目	棄却	回数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：：PRTR法の第一種指定化学物質等)									
クロロエタン	前	7	0.0177	0.0111	62.9	0.00105	0.0315	0.0209	0
HCFC142b	前	12	0.0953	0.0234	24.6	0.0745	0.167	0.0894	
	後	11	0.0888	0.00664	7.5	0.0745	0.100	0.0880	0.088
HCFC22	前	13	0.758	0.0591	7.8	0.676	0.848	0.762	
	後	13	0.758	0.0591	7.8	0.676	0.848	0.762	0.752
CFC12	前	25	1.58	0.174	11.0	1.28	2.03	1.59	
	後	25	1.58	0.174	11.0	1.28	2.03	1.59	1.56
CFC114	前	6	0.0242	0.0146	60.2	0.0110	0.0455	0.0168	0
HCFC123	前	0							0
HCFC141b	前	11	0.111	0.00848	7.6	0.0984	0.130	0.111	
	後	11	0.111	0.00848	7.6	0.0984	0.130	0.111	0.102
1,3-ジクロロプロペン	前	3	0.0349	0.0235	67.3	0.0145	0.0606	0.0296	0
HCFC225c a	前	0							0
HCFC225c b	前	0							0
CFC113	前	23	0.563	0.0550	9.8	0.469	0.686	0.566	
	後	23	0.563	0.0550	9.8	0.469	0.686	0.566	0.561
CFC11	前	26	1.17	0.123	10.6	0.946	1.41	1.19	
	後	26	1.17	0.123	10.6	0.946	1.41	1.19	1.17
1,1,1-トリクロロエタン	前	4	0.0193	0.0127	65.9	0.0102	0.0376	0.0148	0
トリメチルベンゼン類	前	20	1.21	0.904	74.5	0.0199	4.49	1.00	
	後	19	1.04	0.485	46.6	0.0199	2.34	0.980	1.02
1,1-ジクロロエタン	前	3	0.00722	0.00216	29.9	0.00520	0.00950	0.00697	0

(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) 調製濃度（設定値）が「0（ゼロ）」となっている項目については、試料ガス調製時に添加していない項目を示す。

(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（一般項目）については図2-1-2に示す。

模擬水質試料2（ノニルフェノール等）については図2-1-3に示す。

模擬大気試料（揮発性有機化合物）については、図2-1-4に示す。試料ガス調製時に添加した項目（表1-3-2において添加量が「0（ゼロ）」でない項目）については、(1)詳細項目（優先取組物質）、(2)参照項目（優先取組物質）、(3)参照項目（優先取組物質以外：有害大気汚染物質）、(4)参照項目（優先取組物質以外：PRTR法の第一種指定化学物質等）に区分して示す。試料ガス調製時に添加しなかった項目（表1-3-2において添加量が「0」の項目）については、表2-1-4に示したように大部分が「ND等」の結果であり、ヒストグラムは作成していない。なお、検出された結果の概要は表2-1-7を参照する。

各ヒストグラムは、分析項目間の比較を容易にするために、横軸・縦軸とも同一として作成しており、その概要を以下に示す。

横軸は、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。各級は、相対値「0.05未満」、「0.05～0.15」、「0.15～0.25」、・・・、「0.85～0.95」、「0.95～1.05」、「1.05～1.15」、・・・、「2.25～2.35」、「2.35以上」に区分し、級幅は「0.1」とする。

縦軸は、各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（%）（いわゆる相対度数%）を示す。いずれのヒストグラムとも、縦軸（相対度数）の最大値は80%とする。

ただし、pHの分布は、級幅0.1では平均値を1とした相対値0.85～0.95の1回答(0.2%)を除き、99.8%の回答が相対値0.95～1.05であったため、縦軸（相対度数）の最大値は100%としている。また、参考として、相対値1.0付近を拡大して（級幅0.01として）ヒストグラムを作成している。

なお、ヒストグラムを作成にあたっては、分析結果のうち数値でない結果（「ND等」：前記（2）参照）は除いた。また、模擬水質試料1（一般項目）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

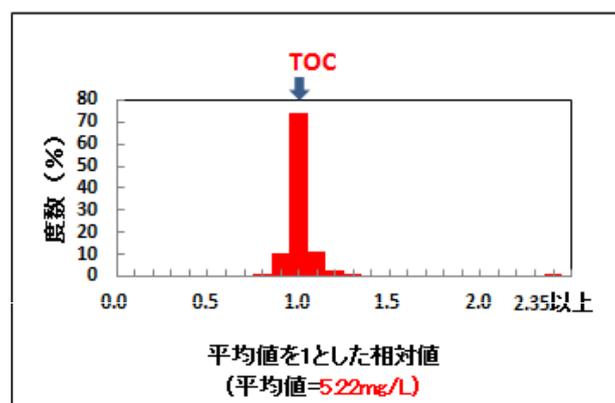
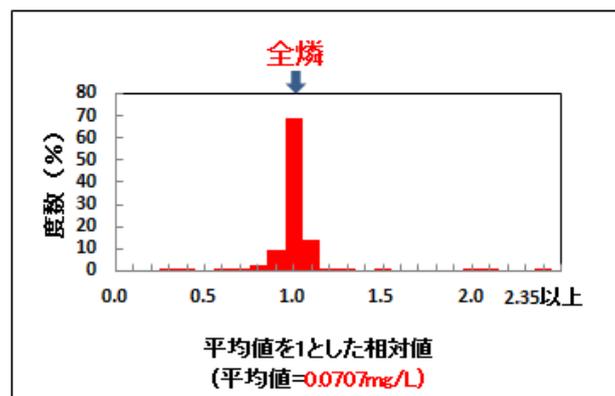
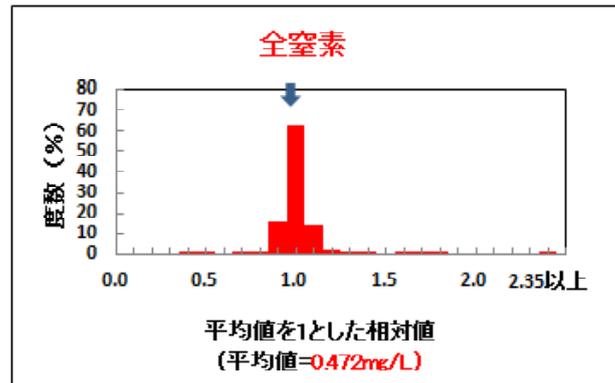
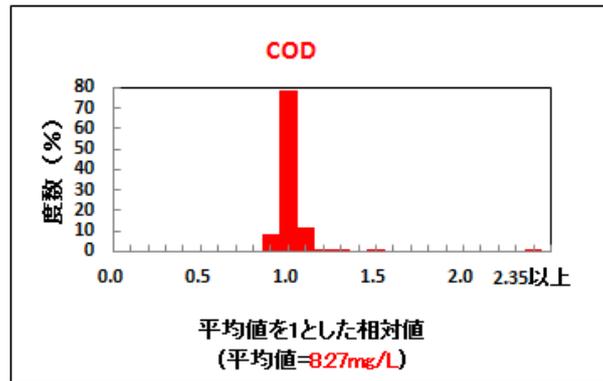
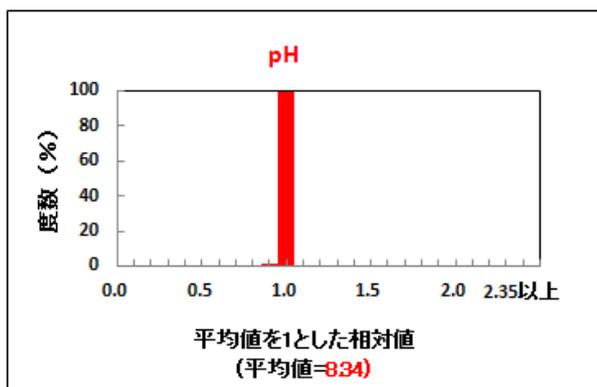


図2-1-2(1) 模擬水質試料1 (COD、全窒素、全磷及びTOC) に関するヒストグラム
 ↓ は設定値 (調製濃度)



左図のようにpHの分布は（級幅0.1では）、平均値を1とした相対値0.85～0.95の1回答（0.2%）を除き、99.8%の回答が相対値0.95～1.05であった。

相対値1.0付近を拡大して（級幅0.01として）ヒストグラムを作成し、参考として下記に示す。

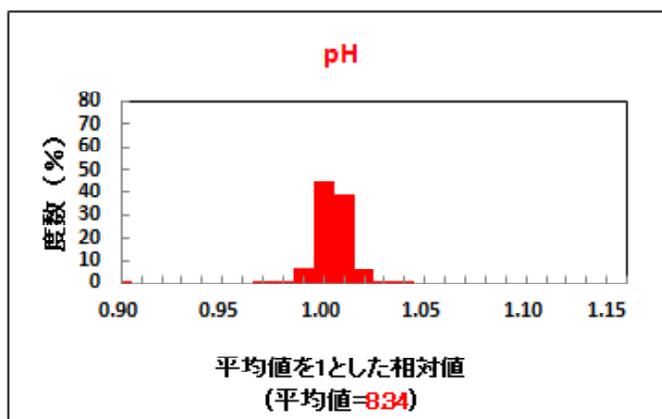


図2-1-2(2) 模擬水質試料1 (pH) に関するヒストグラム

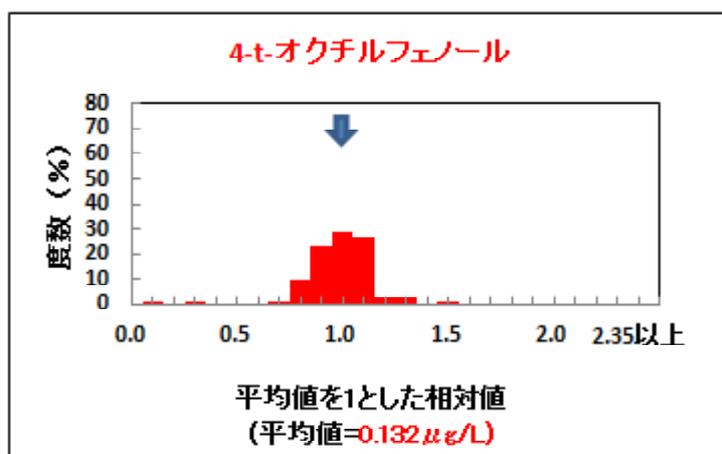
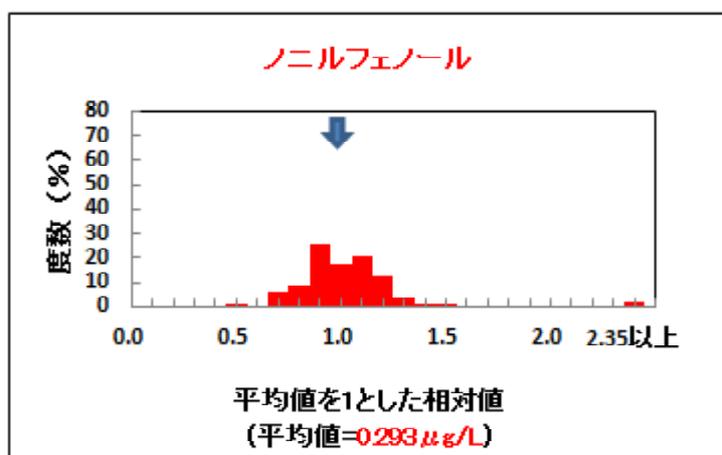


図2-1-3(1) 模擬水質試料2 (ノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノール) に関するヒストグラム
 ↓ は設定値 (調製濃度)

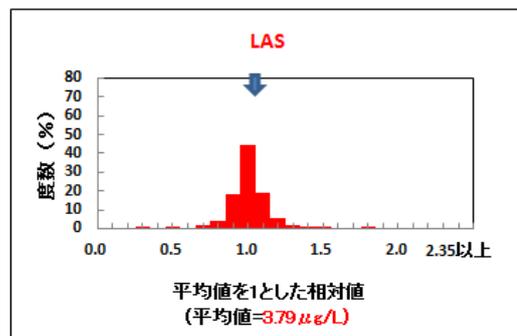
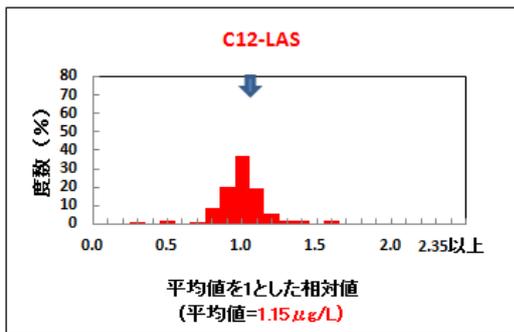
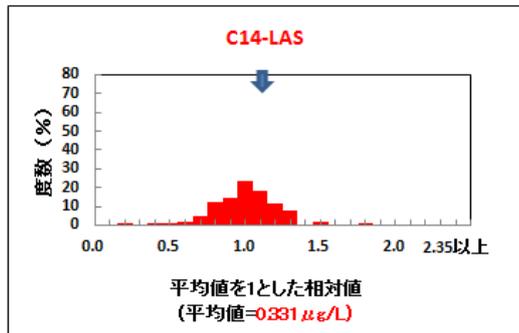
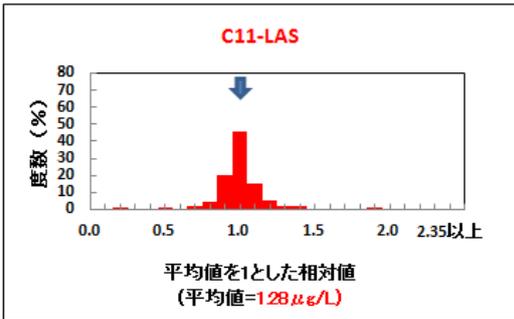
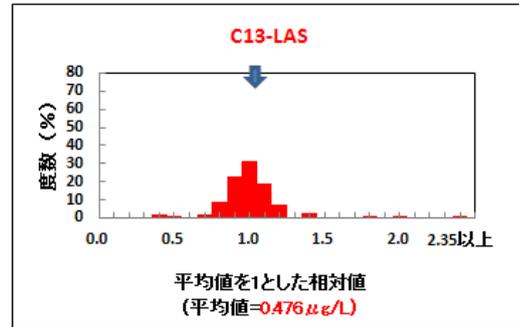
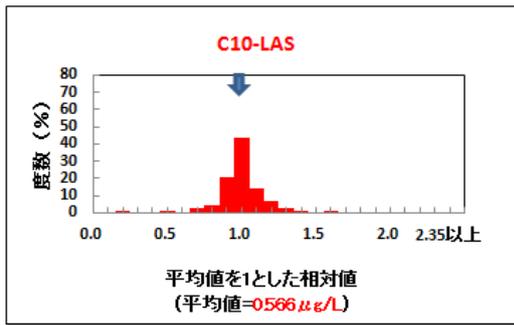


図2-1-3(2) 模擬水質試料2 (LAS) に関するヒストグラム
 ↓ は設定値 (調製濃度)

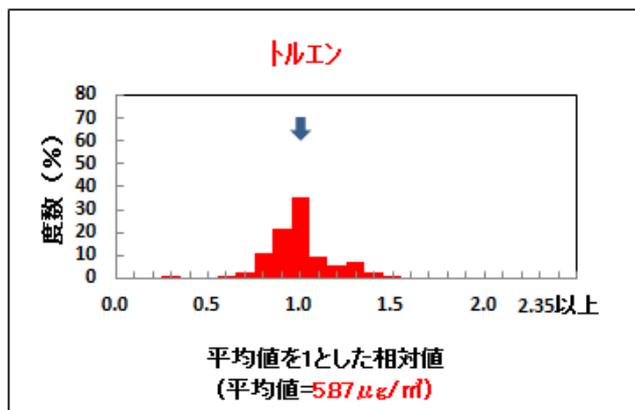
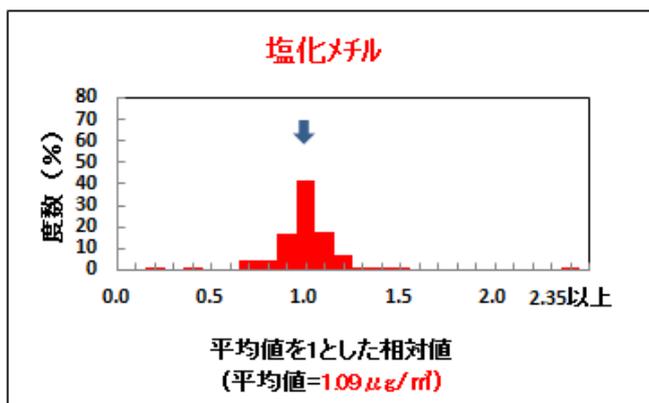
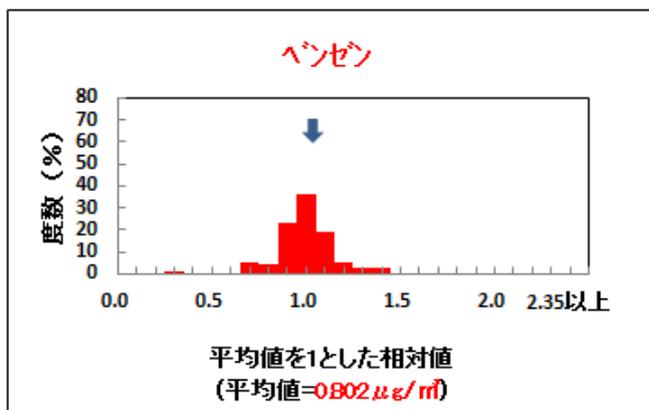


図2-1-4(1) 模擬大気試料（揮発性有機化合物：試料に添加した項目）
 詳細項目に関するヒストグラム
 ↓ は設定値（調製濃度）

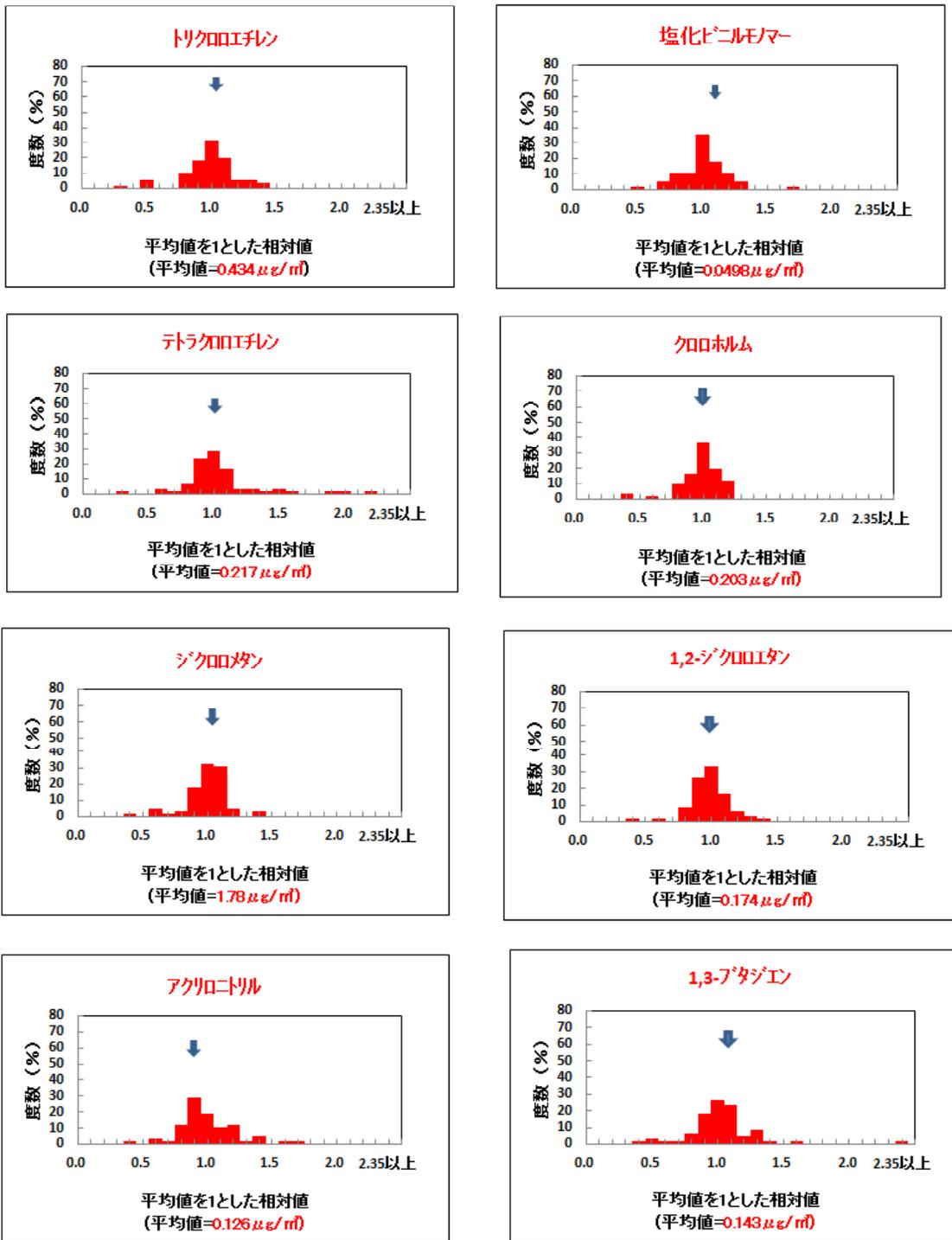


図2-1-4(2) 模擬大気試料（揮発性有機化合物：試料に添加した項目）
参照項目（優先取組物質）に関するヒストグラム
↓ は設定値（調製濃度）

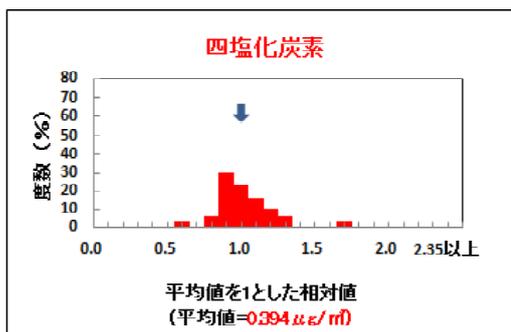
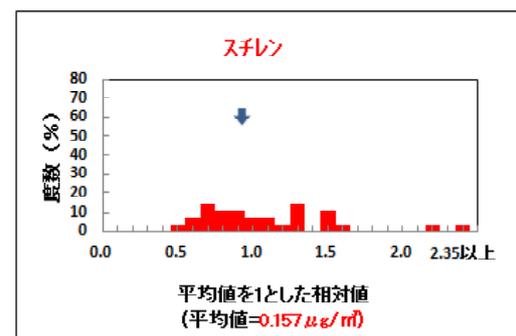
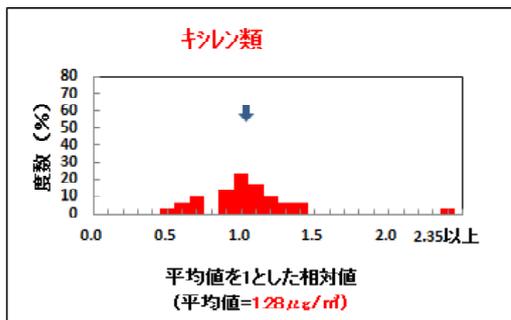
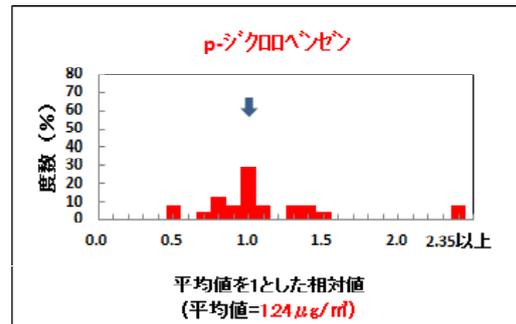
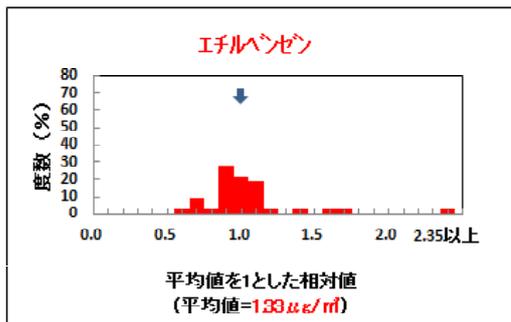


図2-1-4(3) 模擬大気試料（揮発性有機化合物：試料に添加した項目）
参照項目（優先取組物質以外：有害大気汚染物質）に関するヒストグラム
↓ は設定値（調製濃度）

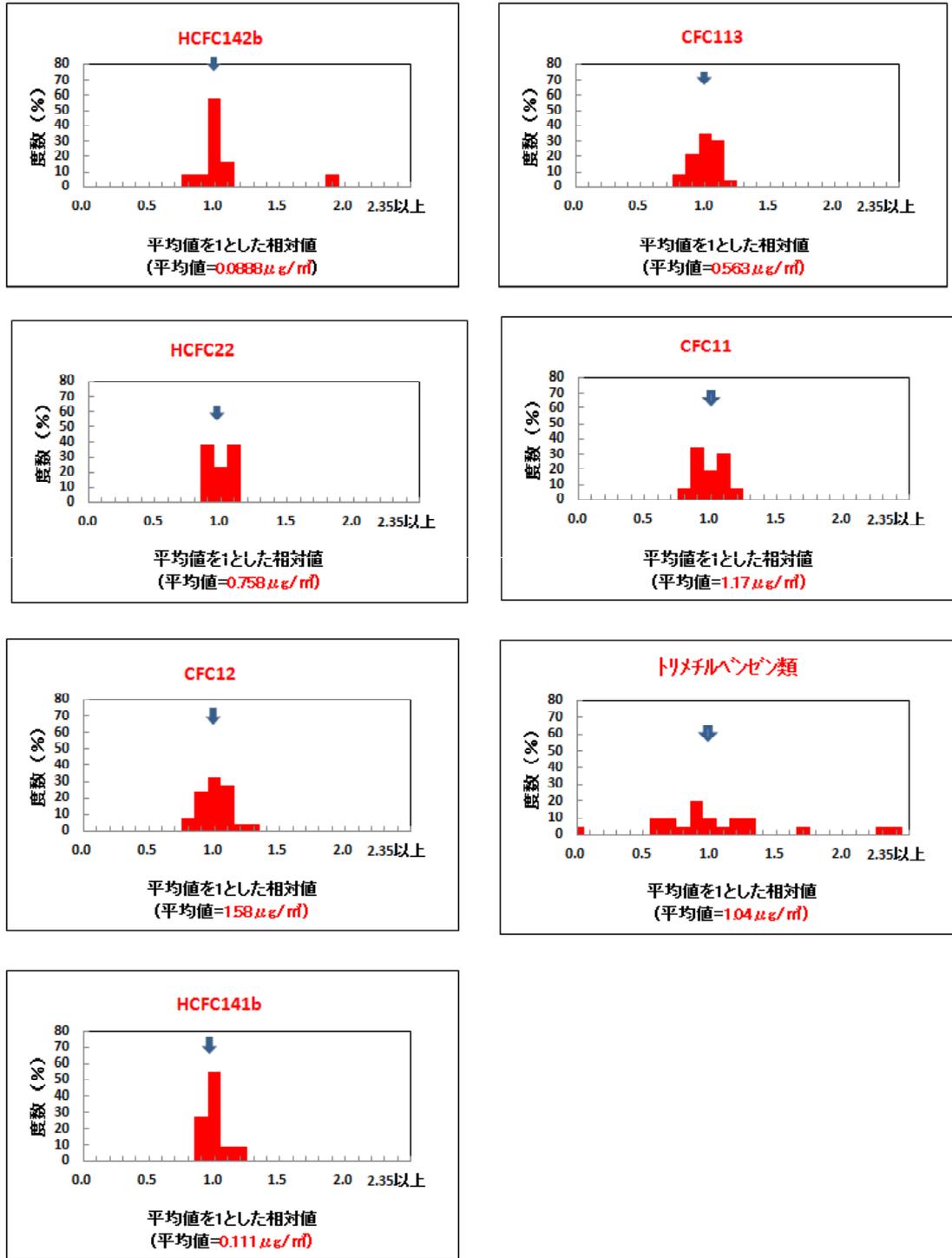


図2-1-4(4) 模擬大気試料（揮発性有機化合物：試料に添加した項目）
 参照項目（優先取組物質以外：PRTR法の第一種指定化学物質等）に関するヒストグラム
 ↓ は設定値（調製濃度）

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

試料・分析項目ごとに、分析方法別の回答数及び分析方法に関する解析結果を示す。

結果は試料別に (a) ~ (c) に分け、それぞれを項目別とする。(a) 模擬水質試料1 (一般項目) は表2-1-8(1)~(5)、(b) 模擬水質試料2 (ノニルフェノール等) は表2-1-9(1)~(3)、(c) 模擬大気試料 (揮発性有機化合物) は表2-1-10(1)~(3)に示す。

分析方法別の回答数については、全体の回答数及び棄却された回答数 (外れ値等の回答数) を示す。

分析方法に関する解析結果については、外れ値等を棄却後の分析結果を対象とし、回答数、平均値及び室間精度 (標準偏差:S.D.、変動係数:CV%) を示す。また、分析方法間の偏り (平均値の差) 及び精度の違いの検定を危険率5%で行い(注)、解析結果の表下にその結果を示している。

(注) 2つの分析方法ごとに検定し、3方法以上では2方法ごとの検定を繰り返す。3方法以上の検定は多重比較の方法を適用し、その方法としては平均値の差の検定はTukeyの方法、精度の違いの検定はBonferroniの方法を適用している。

(a) 模擬水質試料1

表2-1-8(1)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料1 : COD)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n ≠ 3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 滴定法	462	0	0	0	6	4	10
2. その他 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
合計	463	0	0	0	6	4	10

表2-1-8(2)-2 分析方法に関する解析 (模擬水質試料1 : COD)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 滴定法	452	8.27	0.345	4.2
2. その他 吸光光度法	1	8.07	-	-

表2-1-8(2)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：全窒素）

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 紫外吸光光度法	299	0	0	5	10	11(4)	26
2. 硫酸ヒドリン還元法	0	0	0	0	0	0	0
3. 銅・カドミウム還元法	8	0	0	0	2	0	2
4. 流れ分析法	107	0	0	2	1	0	3
5. その他 熱分解法	4	0	0	0	0	0	0
6 一部分が流れ分析	3	0	0	0	0	0	0
合計	421	0	0	7	13	11(4)	31

(注1)「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルキ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルキ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-8(2)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：全窒素）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 紫外吸光光度法	273	0.474	0.0274	5.8
2. 硫酸ヒドリン還元法	0	-	-	-
3. 銅・カドミウム還元法	6	0.462	0.0269	5.8
4. 流れ分析法	104	0.469	0.0260	5.5
5. その他 熱分解法	4	0.406	0.0266	6.5
6 一部分が流れ分析	3	0.477	0.0373	7.8

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と5、3と5、4と5、5と6

(注2)「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルキ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルキ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

表2-1-8(3)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：全燐）

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ペルオキ二硫酸カリウム分解法	301	0	1	5	7	8(3)	21
2. 硝酸-過塩素酸分解法	7	0	0	0	1	0	1
3. 硝酸-硫酸分解法	11	0	0	1	1	2(1)	4
4. 流れ分析法	100	0	0	1	1	1	3
5. その他 一部分が流れ分析	6	0	1	0	0	1	2
合計	425	0	2	7	10	12(4)	31

(注1)「一部分が流れ分析」は、「1」のペルオキ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルオキ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-8(3)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：全燐）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ペルオキ二硫酸カリウム分解法	280	0.0709	0.00352	5.0
2. 硝酸-過塩素酸分解法	6	0.0731	0.00545	7.5
3. 硝酸-硫酸分解法	7	0.0694	0.00622	9.0
4. 流れ分析法	97	0.0698	0.00437	6.3
5. その他 一部分が流れ分析	4	0.0723	0.00586	8.1

(注1)偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（危険率5%）。

精度：1と4

(注2)「一部分が流れ分析」は、「1」のペルオキ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルオキ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

表2-1-8(4)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：TOC）
（JIS K 0102による分類）

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n≠3	ND等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
1. JIS K 0102の22.1 燃焼酸化-赤外線分析法	107	0	0	1	6	3(1)	10	
2. JIS K 0102の22.2 燃焼酸化-赤外線自動計測法	176	0	0	0	2	0	2	
3. その他	15	0	0	1	2	0	3	
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15	

(注)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

(原理による分類)

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n≠3	ND等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
1 燃焼酸化-赤外線分析法	283	0	0	1	8	3(1)	12	
2 燃焼酸化-熱伝導度	1	0	0	0	0	0	0	
3 高温湿式-赤外線	3	0	0	0	0	0	0	
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	4	0	0	0	1	0	1	
5 触媒酸化-赤外線	6	0	0	1	1	0	2	
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	0	0	0	0	0	0	
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15	

(注1)4の「紫外線-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-8(4)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：TOC）
外れ値棄却後の解析

(JIS K 0102による分類)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1.燃焼酸化-赤外線分析法	97	5.23	0.232	4.4
2.燃焼酸化-赤外線自動計測法	174	5.21	0.209	4.0
3.その他	12	5.39	0.286	5.3

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と3、2と3

(原理による区分)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1 燃焼酸化-赤外線分析法	271	5.22	0.217	4.2
2 燃焼酸化-熱伝導度	1	5.23	-	-
3 高温湿式-赤外線	3	5.19	0.0265	0.5
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	3	5.55	0.284	5.1
5 触媒酸化-赤外線	4	5.36	0.362	6.8
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	5.74	-	-

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（危険率5%）。

平均値：1と4

(注2)4の「紫外線酸化-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

表2-1-8(5)-1 分析方法別回答数（模擬水質試料1：pH）

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n≠3	ND等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
1. ガラス電極法	447	0	0	4	2	3(1)	9	
2. その他	0	-	-	-	-	-	-	
合計	447	0	0	4	2	3	9	

(注)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

表2-1-8(5)-2 分析方法に関する解析（模擬水質試料1：pH）

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. ガラス電極法	438	8.34	0.0608	0.73
2. その他	0	-	-	-

(b) 模擬水質試料2

表2-1-9(1)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料2: ニルフェノール)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 固相抽出-GC/MS	96	0	0	2	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	109	0	0	2	2

表2-1-9(1)-2 分析方法に関する解析 (模擬水質試料2: ニルフェノール)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	94	0.296	0.0487	16.5
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0.275	0.0570	20.8
3. その他	0	-	-	-

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

表2-1-9(2)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料2: 4-t-オクチルフェノール)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 固相抽出-GC/MS	59	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	1	0	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	72	0	2	1	3

表2-1-9(2)-2 分析方法に関する解析 (模擬水質試料2: 4-t-オクチルフェノール)
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	57	0.132	0.0161	12.2
2. 溶媒抽出-GC/MS	12	0.132	0.0122	9.2
3. その他	0	-	-	-

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

表2-1-9(3)-1 分析方法別回答数 (模擬水質試料2 : LAS)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
(LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	3	5
2. その他	0	0	0	0	0
(C10-LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
2. その他	0	0	0	0	0
(C11-LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
2. その他	0	0	0	0	0
(C12-LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	2	5
2. その他	0	0	0	0	0
(C13-LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	3	6
2. その他	0	0	0	0	0
(C14-LAS)					
1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	1	1	2
2. その他	0	0	0	0	0

表2-1-9(3)-2 分析方法に関する解析 (模擬水質試料2 : LAS)
外れ値棄却後の解析

・上記の表2-1-9(3)-1のとおり、LAS及び同族体 (C10-LAS~C14-LAS) とも、分析方法はすべて「固相抽出-LC/MS/MS」であり、分析方法に関する解析結果は省略する。

・結果の概要については、表2-1-6を参照する。

(c) 大気試料（揮発性有機化合物）

表2-1-10(1)-1 分析方法別回答数（模擬大気試料：ベンゼン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. GC/MS	74	0	1	0	1
2. その他	0	-	-	-	0
合計	74	0	1	0	1

表2-1-10(1)-2 分析方法に関する解析（模擬大気試料：ベンゼン）
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. GC/MS	73	0.802	0.111	13.8
2. その他	0	-	-	-

表2-1-10(2)-1 分析方法別回答数（模擬大気試料：塩化メチル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. GC/MS	72	0	2	3	5
2. その他	0	-	-	-	0
合計	72	0	2	3	5

表2-1-10(2)-2 分析方法に関する解析（模擬大気試料：塩化メチル）
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. GC/MS	67	1.09	0.126	11.6
2. その他	0	-	-	-

表2-1-10(3)-1 分析方法別回答数（模擬大気試料：トルエン）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. GC/MS	73	0	1	0	1
2. その他	0	-	-	-	0
合計	73	0	1	0	1

表2-1-10(3)-2 分析方法に関する解析（模擬大気試料：トルエン）
外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. GC/MS	72	5.87	0.967	16.5
2. その他	0	-	-	-

2. 分析項目毎の結果

2. 1 水質試料1

(1) COD

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は463であり、全分析項目中で最も多かった。

分析結果には「ND等」の検出不足による結果はなかったが、Grubbsの方法による外れ値(6.93~9.62 mg/Lの範囲外の値)は6回答であった(低値側に棄却されたものではなく、すべて高値側に棄却された回答であった)。また、3回の室内測定精度CV%が大きいことによる外れ値(CV4.2%を超える値)は、4回答であった。これら10回答の外れ値等を除くと、平均値8.27 mg/L、室間精度CVは4.2%であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム(図2-1-2(1)参照)は分布幅の狭い形であり(平均値付近の分析結果が多く、平均値の0.95~1.05倍の分析結果が全体の78.6%であり)、良好な結果であった。

分析方法は、「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)に定める方法である(この水質環境基準告示の方法では、JIS K 0102の17によると規定されている)。JIS K 0102の17(100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量:CODMn)の方法は、試料を硫酸酸性とし、塩化物イオンのマスキング剤として硝酸銀溶液(又は硫酸銀)を添加し、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で30分間反応させる。そのときに消費した過マンガン酸の量を滴定法で求め、CODは相当する酸素の量(濃度)として「mg/L」で表す。調査ではこの方法を推奨方法としており、ひとつの回答を除きこの方法とおりであった。

CODについては基本精度管理調査として行われ、3回の室内併行測定の結果報告が行われ、上記のように室内測定精度CVが大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内測定精度を算出し、CVで表すと1.4%と小さな値であり、室内測定精度も良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの方法で棄却された6回答及び室内測定精度が大きいとため棄却された4回答について、該当機関へのアンケート調査の結果及び分析結果報告書等から個別に棄却原因を推定した結果を表2-2-1-1に示した。

Grubbsの方法で棄却された6回答とも大きな値の外れ値であり、計算間違い3回答、試料量が少ない1回答であり、他の2回答は原因がはっきりしなかった。計算間違いについては、すべて報告された値は平均値の20倍程度の値であり、原液の濃度で報告したと考えられる。試料量が少ない1回答は、試料量を30 mLとしており、結果は大きな値となっていた。CODの値は、試料量が適量よりも多いと小さい値、少ないと大きい値となる傾向がある。今回では参加機関の平均値が8.27 mg/Lであり、分析における試料の分取量(適量)は100 mL程度となる(後記(b)8参照)。他の大きい値で棄却された2回答については、分析条件等を見る限りでは、原因ははっきりしなかった。また、室内測定でのばらつきの大きいとため棄却された4回答についても、原因ははっきりしなかった。

表2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	滴定法	過マンガノ酸カリウム溶液の混合が不十分なために、濃度が不均一になってしまった。	試料量80 mLと若干少ないが、硝酸銀溶液の添加量、空試験等は標準的であり、3回の結果のばらつきもなく、高値である原因は不明である。なお、過マンガノ酸カリウム溶液の混合が不十分で不均一であれば、3回の結果はばらつくと考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	滴定法	容量分析用標準物質でないしゅう酸ナトリウムを使用した。	試料量(30 mL)と少ないため、滴定値が小さく(3回の平均3.4 mL)、適正な3.5~5.5 mLより少なくなり(誤差が大きくなり)、高値となったと考えられる。また、空試験の滴定量1.8 mLは多すぎる。大部分の回答は試料量100 mLであり、空試験の滴定量が1 mL以上は少ない。なお、しゅう酸ナトリウムの品質による結果への影響は大きくない(ほとんどない)と考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	滴定法	報告値は「原液を20倍希釈して測定した値」であるところ、原液の濃度に換算した値とした。	回答のとおりと考えられる。
D	Grubbs (大きい値)	滴定法	分析の段階では配付した試料を20倍希釈をして行ったが、計算間違い(原液の値)をした。	回答のとおりと考えられる。
E	Grubbs (大きい値)	滴定法	空試験の滴定値が低すぎた。	試料量80 mLと若干少ないが、硝酸銀溶液の添加量等は標準的であり、3回の結果のばらつきもない。空試験の滴定値が通常よりも低いのであれば、高値の原因となるが、分析条件等からははっきりわからない。なお、空試験の滴定値は0.43 mLであり、参加機関の標準的な値と考えられる。
F	Grubbs (大きい値)	滴定法	回答なし	報告された値は平均値の20倍程度の値であり、計算間違い(原液の濃度で報告した)と考えられる。

表2-2-1-1 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
G	室内精度 (大きい値)	滴定法	終点付近で2.5 mmol/Lしゅう酸ナトリウムの滴下に失敗し、一度は着色したものの一滴加える前に透明化した。この時点で大きく数値が逸脱していなかったため、結果を採用した。	回答のような原因で3回の結果のばらつきがあったととも考えられるが、分析条件等からは確認できない(原因は不明である)。
H	室内精度 (大きい値)	滴定法	しゅう酸ナトリウムを添加後、すぐに過マンガン酸カリウムで滴定し反応が不十分であった。	回答のような原因で3回の結果のばらつき(低値へのばらつき)があったと考えられるが、分析条件等からは確認できない(原因は不明である)。
I	室内精度 (大きい値)	滴定法	COD専用ではない分析器具を使用していたうえ、器具の洗浄が不十分であったため、大きな室内変動が生じたことが疑われる。	回答のように汚染が原因で3回の結果のばらつきがあったと考えられるが、分析条件等からは確認できない(原因は不明である)。
J	室内精度 (大きい値)	滴定法	回答なし	分析条件等からは原因は不明である。

(b) 要因別の解析

1)分析機関区分

公的機関が平均値8.24 mg/L、室間精度CV4.6%、民間機関が平均値8.28 mg/L、室間精度CV4.0%であり、平均値、室間精度に大きな差がなかった。

2)国際的な認証等の取得

国際的な認証等 (ISO 9000シリーズ、ISO 17025等) の取得に対しては、認証のある場合とない場合で平均値及び室間精度に大きな差がなかった。

3)分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関(約80%)で行われていた。

この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、室間精度に違いはみられなかったが、平均値に差がみられた(ただし、「確認あり」の平均値は8.26 mg/L、「なし」は8.36 mg/Lであり、差は0.10 mg/Lと大きくない)。

4)分析者の経験度

昨年度分析した試料数及び経験年数に関して、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。

5)分析に要した日数及び分析開始日

CODの分析は2日にわたることはないと考えられるが、10%程度の回答が2日以上を分析に要した日数としていた（2日以上としていた回答では、試薬調製等の日を含めていた可能性があると考えられる）。この分析に要した日数と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。

分析開始日については、試料が到着した週に分析が23.2%、翌週（2週目）が40.3%であり、残りの36.5%は3週目以降（3～6週）に分布していた。分析した週と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認められなかった。

以上の結果から、CODに関して試料の経時的な変動（変質）はなかったと考えられる。なお、試料を保存している場合には、冷暗所での保存となっている。

6) 室内測定精度

室内測定回数は3回であり、室内測定精度が大きい4回答（CV4.2%を超える回答）は棄却した。そのため棄却後ではすべての回答はCV5%未満となり、その多くはCV2%未満であった（CV2%未満は95.8%の回答、CV2～5%が4.2%であった）。

室内測定精度「2%未満」と「2～5%」では、平均値は差がなかったが、室間精度は違いがみられた。室間精度は、室内測定精度「2%未満」に比べて「2～5%」は悪かった。

7) 分析方法

CODの分析方法（推奨方法）は、JIS K 0102の17（100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量：CODMn）の方法であり、滴定法となっている。

ひとつの回答を除きこの滴定法を用いていた。ひとつの方法は明確ではないが、定量方法を滴定法に変えて、吸光光度法を用いた方法と想定される。

8) 試料の分取量

CODの分析では、過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5 mLになるように試料の適量を分取しなければならない。このために通常は予備試験を行い、試料のCODの概略値を求める。この概略値が11 mg/L以下の場合には、試料の適量は最大量である100 mLとする。今年度対象とした試料は、予備試験を行えば平均値8.27 mg/L程度、すなわち11 mg/L以下であることが判明し、試料量100 mLが適量となる。

大部分の回答（94.7%）は試料量「100 mL」となっていたが、「75～100 mL」の回答が3.8%、「50～75 mL」が0.7%、「25～50 mL」がなし（0%）、「25 mL未満」が0.9%であった（試料量25 mL未満は記載間違いと想定される）。

試料量「100 mL」、「75～100 mL」、「50～75 mL」の水準として、分析結果との関係については、室間精度は違いがみられなかったが、平均値は差がみられた。平均値については、試料量「100 mL」（適量）では8.25 mg/L、「75～100 mL」8.59mg/L、「50～75 mL」9.25 mg/Lであり、試料量が少なくなると、COD値は大きくなっていった。

一般にCOD値は、今回の結果のように試料量が少ないと分析結果は大きな値となる傾向がある。また、試料量が多いと小さな値となる傾向がある。したがって、CODの分析では適切な試料量が望まれる。

9) 塩化物イオンのマスキング

9)-1 使用した銀塩の種類

COD分析では、塩化物イオンのマスクングが必要であり、そのために銀塩を使用する。その種類としては、多くの回答（74.1%）では硝酸銀溶液（200 g/L）の使用であった。他に、硝酸銀の粉末（9.1%の回答）や硫酸銀の粉末（6.9%）があり、濃度の異なった硝酸銀溶液（500 g/L又は1000 g/L）（9.5%）も使用されていた。なお、硝酸銀と硫酸銀を併用した例（0.4%）もあった。

分析結果との関係については、硫酸銀粉末を添加した場合、硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなった（平均値は硫酸銀粉末8.48 mg/Lに対して、硝酸銀溶液（200 g/L）8.25 mg/L、硝酸銀の粉末8.24 mg/L、硝酸銀溶液（500 g/L又は1000 g/L）8.33 mg/Lであった）。過去（平成23、21、13及び9年度）に行った本調査においても、硫酸銀粉末の使用は平均値が大きかった。共存する塩化物イオンのマスクングに必要な銀塩が添加されれば、銀塩の種類による分析結果に違いはないと考えられるが、硫酸銀添加の分析結果は大きな値となる傾向がみられた（ただし、室間精度については違いがみられなかった）。図2-2-1-1に示した銀塩の種類別のヒストグラムをみると、硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末では、平均値の0.95～1.05倍の階級を中心として（0.95～1.05倍は大きい度数であり）、0.95倍より小さい値と1.05倍より大きい値の両方に分布している。しかし、硫酸銀粉末では、平均値の0.95～1.05倍の階級は大きい度数であるが、0.95倍より小さい値はほとんどなく、1.05倍より大きい値に偏っている。

このように、いずれの銀塩でも平均値の0.95～1.05倍の階級に結果は集っているが、硫酸銀粉末では1.05倍より大きい値に多く分布し、そのことが平均値を大きな値としていいると考えられる。なお、硝酸銀溶液と硫酸銀粉末の平均値の差は約3%（例えば硝酸銀溶液（200 g/L）8.25 mg/Lと硫酸銀粉末8.48 mg/Lとの差0.23 mg/L）であり、統計的な違いとなっているが、数値的には大きな差ではないと考えられる。

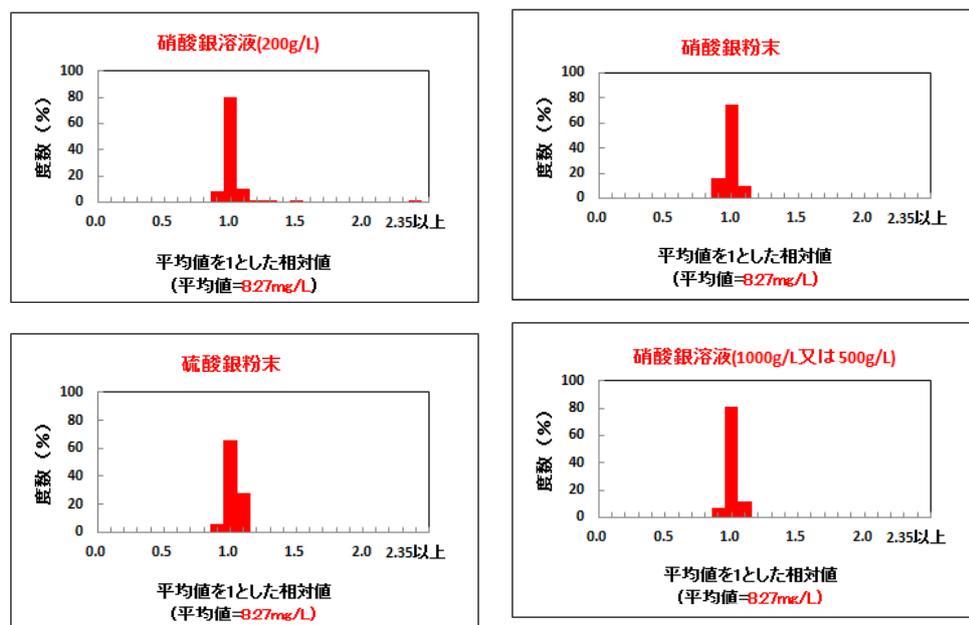


図2-2-1-1 使用した銀塩の種類別のヒストグラム

9)-2 銀塩の使用量（添加量）

試料中の塩化物イオンは91 mg/L（塩化ナトリウムとして150 mg/L）であり、試料100

mLを分取した場合塩化物イオン9.1 mg含むこととなる。塩化物イオン1 gに対する硝酸銀の当量は4.8 g (硫酸銀は4.4 g) であり、この試料のCOD分析では、通常に使用する銀塩の添加量の1 g (硝酸銀溶液(200 g/L)では5 mL、硫酸銀の粉末では1 g) で十分であり、それを超えた量の添加は必要ないこととなる。しかし、硝酸銀溶液(200 g/L)で5 mLを超える添加、硝酸銀又は硫酸銀の粉末で1 gを超える添加を行っている例は多くみられた (例えば、硝酸銀溶液(200 g/L)では28.1%、硫酸銀粉末では51.6%の回答であった)。

銀塩の添加量と分析結果との関係については、硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末では、平均値、室間精度とも違いがみられなかった。硫酸銀粉末における解析結果では、添加量と分析結果との関係として室間精度は違いがみられなかったが、平均値は差がみられた。硫酸銀粉末の添加量が1 gより多くなると平均値は大きくなる傾向であった。図2-2-1-2に示すように、硫酸銀粉末の添加量が「1 g」では平均値の0.95~1.05倍の階級に回答は集まっているが、「1~2 g」、「2gを超える(2~5 g)」と添加量が増えると平均値の1.05倍を超える階級の回答が多くなっている。

以上のことから、前記9)-1における硫酸銀粉末が硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末に比べて平均値が大きくなったのは、硫酸銀粉末を多く添加した結果が影響していることが考えられる。

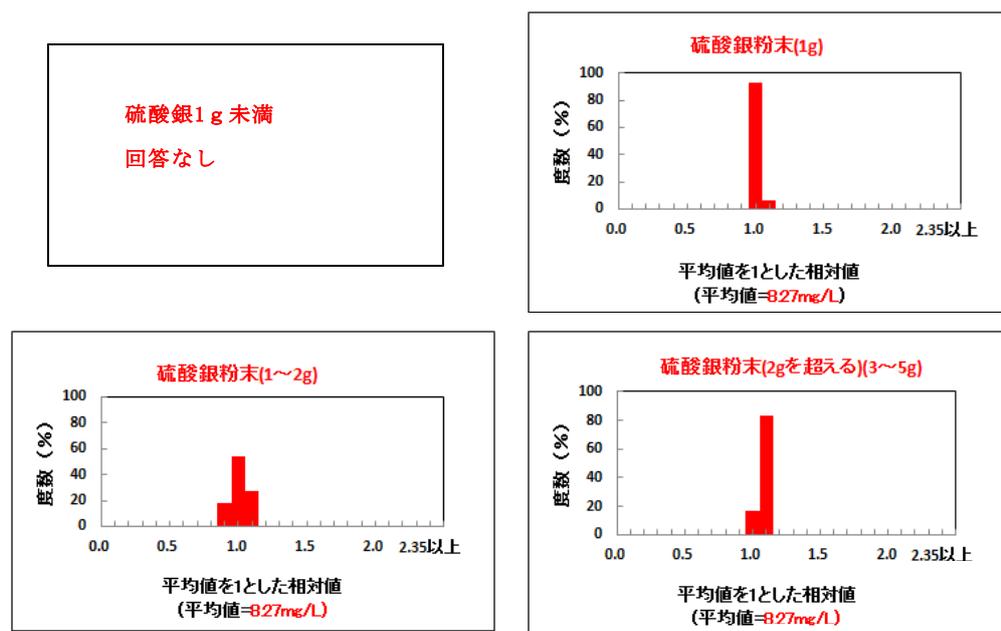


図2-2-1-2 硫酸銀の添加量別のヒストグラム(注)

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

9)-3 銀塩を添加後の攪拌方法

硝酸銀溶液、硝酸銀粉末又は硫酸銀粉末を添加後の攪拌方法としては、いずれの銀塩とも、手動攪拌、マグネチックスタラーによる攪拌、振とう機による攪拌等であった。多かった攪拌方法は、いずれもの銀塩でも手動(例えば、硝酸銀溶液(200 g/L)では77.0%、硝酸銀粉末では61.0%、硫酸銀粉末では54.8%の回答)であり、次がマグネチックスタラー

であり、振とう機等は少なかった。

攪拌方法と分析結果との関係については、いずれの銀塩とも、平均値及び室間精度に違いはみられなかった。

9)-4 銀塩を添加後の攪拌時間

硝酸銀溶液、硝酸銀粉末又は硫酸銀粉末を添加後の攪拌時間については、いずれの銀塩とも、手動攪拌では1分程度以内が多かった。マグネチックスターによる攪拌では10分程度以内がほとんどであり、特に5分程度以内が多かった。

攪拌時間と分析結果との関係については、いずれの銀塩・攪拌方法とも、平均値及び室間精度に違いはみられなかった。なお、硫酸銀粉末の添加では、全体の回答数は硝酸銀溶液に比べると少なく、解析は攪拌方法別に行ったために、4水準とした各時間の回答数は更に少なくなり、結果への影響がみえにくくなり、攪拌時間との関係がみられなかったことも考えられる。

10) 水浴中の温度

水浴中の温度については、試料を入れた時点、15分後、30分後の3回の温度の平均値を求めて調べた。回答数としては、「95～100℃」、「100℃」が合わせて90.6%と多く、「90～95℃」、「100℃を超える」とする回答（最大は105℃）もあった。

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。

11) 過マンガン酸カリウム溶液の種類

過マンガン酸カリウム溶液（標準原液又は標準液）の種類としては、市販品の溶液の購入、試薬から自家調製の2種類がある。溶液の市販品を購入とした回答は全体の72.3%であり、自家調製よりも多かった。

過マンガン酸カリウム溶液の種類と分析結果との関係については、市販品と自家調製の間で平均値、室間精度とも、一定の傾向はみられなかった。

12) 試料の滴定値

CODの分析では、過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5 mLになるようにするため、試料の滴定値としては（空試験値を考慮しないと）3.5～5.5 mLになるように試料量（試料の分取量）をとって分析する。したがって、試料の滴定値は「8) 試料の分取量」と密接に関係している。

大部分の回答（98.7%）は、滴定値「3.5～5.5 mL」となっており、他の水準の回答はほとんどなかった。

分析結果との関係については、多くの回答が滴定値「3.5～5.5 mL」に集中し、他の水準の回答がほとんどないため、その傾向はわからなかった。

一般にCODは上記8)に示したように、試料量が多い（滴定値が多くなる）と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない（滴定値が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向がある。CODの分析では試料量は適量として（適切な試料量をとり）、適切な滴定値とすることが望まれる。

13) 空試験

13)-1 空試験の滴定値

空試験の滴定値（滴定量）については、0.04～1.8 mL（5 mLとしたひとつの回答は記載間違いと想定して除く）の範囲にあり、0.1～0.5 mLに多くの回答（66.3%）があった。

「0.1 mL未満」、「0.1～0.25 mL」、「0.25～0.5 mL」、「0.5～0.75 mL」、「0.75～1mL」、「1 mL以上」の6水準として、分析結果を解析した。空試験の値と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。このことは、空試験の滴定値の最大が1.8 mLであり、極端な空試験値となっていなかったためと考えられる。

13)-2 過マンガン酸カリウム溶液の種類別の空試験の滴定値

過マンガン酸カリウム溶液の種類（市販品、自家調製）別の空試験の滴定値も、いずれの種類とも0.1～0.5 mLに多くの回答（市販品70.5%、自家調製55.6%）があった。

空試験の値と分析結果との関係についても、いずれの種類とも、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

13)-3 空試験と試料の滴定値の比

空試験と試料の滴定値の比として、「空試験の滴定値/試料の滴定値」について調べた。回答としては、その比「0.01～0.05」30.1%、「0.05～0.10」39.2%、「0.10～0.25」29.3%の回答がほとんどであり（合わせて98.6%）、「0.25以上」、「0.01未満」ともに0.7%とほとんど回答はなかった。

分析結果との関係では、平均値、室間精度とも一定の傾向はみられなかった。このことも、前記13)-1の空試験の滴定値における解析と同様に、空試験の滴定値そのものに極端な値の回答がなかったためと考えられる。

14) 使用した水

CODの分析に用いる水は、JIS K 0057 に規定するA4の水とされ、COD値を与える物質を含んでいてはならない。そのために、COD値を与える物質を含んでいないことの確認方法や蒸留精製の方法については、分析方法（JIS K 0102の17）に示されている。そこで、使用した水の種類を調べた。

使用した水の種類としては、多い順に超純水が約半数（50.2%の回答）、次いで蒸留水（34.7%）、イオン交換水（10.5%）、その他（RO水等）（4.6%）の順となっていた。

水の種類と分析結果との関係では、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。空試験値の最大が前記13)に示したように1.8mLであることから、極端に不適な水の使用はなかったと想定され、そのことが13)の空試験と同様に、水に関しても分析結果に影響がみられなかったと考えられる。

（c）過去の結果との比較

今回の調査結果を平成9、13、21、23年度に行った結果と比較し、表2-2-1-2に示す。

試料としては、9、13年度と今年度（26年度）では環境水を想定した試料であり、濃度は10 mg/L以下となっているが、21、23年度は排水を想定した試料であり、濃度は100 mg/Lを超えている。また、試料中の主なCOD源（有機物質）としては13、21、26年度はラクトース、9、23年度はグルコースと異なっている（ラクトースはグルコースよりも過マンガン酸カリウムによる酸化分解がしにくい有機物質である）。

このように、9、13、21、23、26年度では、想定している試料の種類（COD濃度）やCOD源とする有機物質の種類は異なっているが、外れ値を除くと室間精度CVは4.2～6.1%と概略同じであり、いずれも良好な結果となっている。

表2-2-1-2 過去の結果との比較（COD）

区分	想定している試料	試料中の主なCOD源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
						S. D. (mg/L)	CV %
9年度	環境水	グルコース	前後	491	9.49	1.25	13.2
				481	9.42	0.545	5.8
13年度	環境水	ラクトース	前後	517	8.47	27.4	324
				505	5.17	0.312	6.0
21年度	排水	ラクトース	前後	459	133	10.1	7.6
				454	133	7.83	5.5
23年度	排水	グルコース	前後	424	225	15.0	6.7
				421	225	13.6	6.1
26年度	環境水	ラクトース	前後	463	9.31	12.6	135
				453	8.27	0.344	4.2

(注1)9年度は計算間違いや単位間違いは参加機関からの申し出により訂正しているが、13年度以降は訂正していない。このためか13、26年度では、大きな値の外れ値があり、棄却前の精度は悪くなっている。

(注2)23年度は「CODを分析した場合にはBODも分析し、可能であればTOCも分析する」としている（21、26年度よりも23年度の回答が少ない理由のひとつの可能性はある）。

(d) 総括評価・今後の課題

回答数は463であり、全分析項目中で最も多かった。分析結果については、統計的な外れ値として棄却されたのは10回答（Grubbsの方法による外れ値は6回答、3回の室内測定精度CVが大きいことによる外れ値は4回答）であった。これらを棄却後の平均値は8.27 mg/L、室間精度CVは4.2%であり、全体としてはヒストグラムにみられたとおり、精度の高いものであった。

Grubbsの方法で棄却された6回答はすべて大きな値の外れ値であり、計算間違い3回答及び試料量が少ない1回答で、残りの2回答は原因がはっきりしなかった。また、室内測定でのばらつきの大きいため棄却された4回答についても、原因ははっきりしなかった。計算間違いの回答は、希釈前の濃度で表示したものであり、報告前のチェックが不十分であったことも一因であり、内部精度管理体制の整備が必要と考えられた。試料量が少ない回答は、30 mLとその適量100 mLよりも少ないため、滴定値が適正な3.5～5.5 mLにならず（少なく）、高値となったと考えられた。

分析条件として、試料量（試料の分取量）、塩化物イオンのマス킹方法、試料の滴定値、空試験の滴定値等を取りあげ、分析結果との関係を解析したところ、試料量、塩化物イオンのマス킹方法等については、分析結果への影響がみられた。試料量については、少ない場合に高値となっていた。塩化物イオンのマス킹方法（添加する銀塩の種類、添加量、攪拌方法）については、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と

同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加でCODが高値となる傾向がみられた。硫酸銀を添加した分析結果をみると、その添加量が影響しており（多量を添加した結果が大きな値となっていた）、添加後の攪拌方法（方法、時間）については影響がみられなかった（わからなかった）。なお、硝酸銀と硫酸銀添加での平均値の差は、分析結果の3%程度（平成23年度では4%）であった。

CODの分析では規定の方法（条件）に従って分析することを求められており、上記のように試料量や滴定値は分析結果への影響がみられ、適切な試料量（適切な滴定値）による操作が望まれる。また、塩化物イオンのマスキング剤として添加する硫酸銀では、高値になりやすいため、添加量等に留意することが望まれる。

(2) 全窒素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体的傾向

回答数は421と、全燐とほぼ同じで、COD、pHに次ぐ回答があった。外れ値として棄却されたのは、Grubbsの方法により棄却されたのが20回答（小さな値として棄却されたのが7回答、大きな値として棄却されたのが13回答）、並行して行った3回の測定の室内変動（変動係数）が、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の全体の室間変動（6.1%）を超えることによる棄却が11回答あり、検出下限値以下と報告されたものはなかった。棄却率は全体で7.4%（31回答）、そのうち統計的外れ値の棄却率は4.8%（20回答）であった。棄却後（390回答）の平均値は0.472 mg/L、標準偏差は0.028 mg/Lで、平均値は今回の模擬水質試料の設定値0.47 mg/Lとほぼ一致し、室間精度も5.9%と良好であった。Grubbs検定の下限值は0.362 mg/Lで、上限値は0.582 mg/Lと下限値の1.6倍程度であった。

分析方法別では、紫外吸光光度法を用いたのが299回答と最も多く、全体の7割を超えたが、棄却されたのも26回答（小さな値5、大きな値10、室内精度大11）と最も多く（棄却率8.7%）、大きな室内精度で棄却されたのはすべて紫外吸光光度法であった。次いで、今回から推奨方法に加えられた、流れ分析法が107回答と全体の1/4程度あったが、棄却されたのは3回答（小さな値2、大きな値1）で、棄却率は2.8%と紫外吸光光度法の1/3程度であった。銅・カドミウムカラム還元法は8回答あり、棄却されたのが2回答（いずれも大きな値）で、硫酸ヒドラジウム還元法は回答がなかった。推奨方法以外では、熱分解法が4回答あり、棄却されたものはなかったが、平均値が0.406 mg/Lと他の方法に比べ明らかに小さかった。その他、紫外吸光光度法や銅・カドミウムカラム還元法の前処理で用いられる、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解と流れ分析法を組み合わせで行ったとの回答が3回答あり（平均値0.477 mg/L）、他の方法とは別の方法として区別した。流れ分析法との回答の中には、同様に組み合わせの方法で行われた報告が含まれる可能性があるが、明確に報告されたもの以外は、流れ分析法の回答として取り扱った。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート結果や添付された生データ等から推定された棄却原因は、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解時等の汚染と思われるのが8回答（すべて紫外吸光光度法）と最も多く、不適切な操作（不適切な検量線や計量器の使用など）が7回答、計算間違いが4回答あり、不明も8回答あった。また、今回は配布された溶液を20倍に希釈し、希釈した試料溶液中の濃度を報告することになっていたが、希釈前の溶液濃度を報告したものが4回答あった。今回は全窒素濃度が比較的小さかったため、紫外吸光光度法では分解時等の汚染の影響と思われるものが多かったが、銅・カドミウムカラム還元法及び流れ分析法での外れ値は、計算間違いや不適切な分析操作によると思われるものであった。

表2-2-1-3 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	紫外吸光度法	検量線用標準液の調製方法の誤り。	検量線の吸光度が通常の半分程度の値になっており、アンケートのとおり、検量線作成用標準液の濃度が間違っていたものと思われる。
B			JIS法に則り分析を行ったところ、当所のSOPとの差異に気づかず、係数を重複して乗じたため、乖離が生じた。	チャート類がなく詳細は不明だが、加熱分解後の試料分取量が20 mLとなっているなど、JISの規定に則っていない操作があり、アンケートのように何らかの計算間違いが生じた可能性は高い。
C			空試験値(濃度換算0.117 mg/L)を差し引かなかった。	アンケートのとおりと思われる。この方法は空試験の影響があり、特に今回のような低濃度の試料ではその影響が大きいので、必ず空試験値を補正するようにしてほしい。
D			分析試料中の濃度を記入するところ、20倍希釈する前(原液)の濃度を記入してしまった。	分析者が同じ全燐でも同じ理由で外れ値になっておりアンケートのとおりと思われる。結果の確認の際に確認者がきちんとチェックしてほしい。
E			20倍希釈したものを試料とするところを、出てきた数値に20を乗じてしまった。	分析者が同じ全燐でも同じ理由で外れ値になっておりアンケートのとおりと思われる。結果の確認の際に確認者がきちんとチェックしてほしい。
F			器具の汚染又は分解瓶がしっかり閉まっていなかったため、汚染したのではないかと考えられる。	3回の測定値のばらつきは小さく、添付資料を見るかぎり空試験値のばらつきも小さく、原因は不明。検量線の最高濃度が大きいので、できるだけ試料濃度に近いところを使うよう心がけてほしい。
G			分解瓶が劣化(汚染)されており、試料の値が高くなった。空試験は専用の瓶を使用しており、汚染がなかったため、より高い値となった。	アンケートの回答が疑われるが、詳細は不明。
H			回答なし	空試験値が低いため、試料と空試験での汚染の差も考えられるが、原因は不明。
I			回答なし	原因は不明だが、分析用試料を2倍希釈して測定しており、汚染等の影響を強く受けた可能性等が考えられる。

表2-2-1-3 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の 回答	分析条件などから推測された外れ値の 原因・理由
J	Grubbs(大きい値)室内精度(大きい値)	紫外吸光度法	分析室内でゴムの耐薬品製を調べるために硝酸を使用し、ガラス容器にゴムを硝酸に浸漬したままの放置が原因(汚染の原因)ではないかと考えている。	室内精度も大きく、アンケートのとおりと思われる。汚染を受けやすいため器具等の洗浄・取扱いには十分に注意してほしい。
K	Grubbs(小さい値)	紫外吸光度法	今回、空試験の値として平均吸光度「0.0296」を採用したが、過去2ヶ年の平均値は「0.0161」(n=15、 $\sigma=0.0039$)であった。「0.0296」は 3σ を超える異常値であり、原因としては分解及び測定に使用した器具の汚染が疑われる。	空試験値が試料指示値の3割と比較的高く、チャートに示された2個の空試験値もかなりばらついていることから、アンケートのとおり汚染が疑われる。
L			濃度が低かったので、50mmセルを使用した。50mmセルを使用した場合ふだんよりも空試験のばらつきが多く、空試験が高めと思いつつながら、確認しなかった。	添付資料からは確認できなかったが、空試験値が試料指示値の4割近い値であり、アンケートのとおり何らかの汚染が疑われる。
M	Grubbs(小さい値)室内精度(大きい値)	紫外吸光度法	検量線濃度の計算ミス。	添付資料の検量線濃度と、報告された検量線最大濃度が異なっており、アンケートのとおり計算間違いがあったものと思われる。室内精度も大きくなっているが原因は不明。
N			分解瓶の汚染により空試験値が高くなってしまった。	3回目の値は特に低く、室内精度も大きな値になっている。アンケートの回答が疑われるが、空試験値の報告等もなく詳細は不明。
O			標準列、空試験の吸光度が一律に通常の吸光度より高かったことから、洗瓶からの汚染であると思われる。	全体的に低い値で室内精度も大きい。空試験値が試料値の3割を超えており、検量線も低濃度域の値が高濃度域に比べ高く、アンケートのとおり汚染が疑われる。検量線や空試験の値が普段と違う場合は再分析することも検討してほしい。
P	室内精度(大きい値)	紫外吸光度法	分析方法をスケルダウして行い、それに対する試薬等の添加量が適切でなかった。	試料分取量が規定の半分で行っているほか、加熱分解後の分取量や添加する塩酸濃度も異なっており、空試験指示値も試料の4割近い。規定とおりの手法で行ってほしい。

表2-2-1-3 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
Q	室内精度 (大きい値)	紫外吸光度法	前処理操作で試料を採取した量の違いと推測。	2回目の値が他より大きく室内精度が大きくなっているが、詳細は不明。アンケートの回答とおりとすると、正確な計量器を使うことを心がけてほしい。
R			分解瓶(ガラス)の劣化による吸光度のバラツキ。新品と劣化品を用いて同様の操作を行い、吸光度を測定したところ、劣化品はバラツキが大きく、低濃度では特に影響が大きかった。	今回は試料の濃度が低かったため、アンケートのとおり、分解時の影響を受けた可能性は高く、特にガラス容器では空試験も含め注意を払ってほしい。
S			分解瓶の汚染や目盛りの誤差及び空試験値の変動(吸光度で0.02±0.01)。	全体的に高い値で原因は不明だが、アンケートの回答にもあるように適切な計量器の使用は必須と心得てほしい。また、検量線の最大濃度が大きすぎるので、試料に合わせて適切な濃度範囲で行うこと及び、試料量が40 mLと規定より少なくなっており、規定とおりに行うことを心がけてほしい。
T			分解瓶のテフロン製パッキンの劣化及び分解瓶の洗浄不足。	適切に分析されており詳細は不明だが、アンケートのとおり、洗浄等を丁寧に行っていたらと思う。
U			不明	1回目の値がかなり低い室内精度が大きくなっているが、原因は不明。
V			回答なし	3回目の測定だけ塩酸を規定より1 mL多く添加しており、吸光度が前2回に比べ1割程度大きくなり、大きな室内精度になっている。なぜ塩酸を追加添加したか不明(空試験は3回とも同じ値を使っている)。
W			回答なし	3回目の結果が極端に大きい。原因は不明だが、汚染等も疑われる。
X			回答なし	全体的にばらついており原因は不明だが、空試験値が比較的高く、検量線の最高濃度も大きいので、こうした点を検討してほしい。

表2-2-1-3 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
Y	室内精度 (大きい値)	紫外吸光度法	回答なし	1回目の値が他に比べて大きく、空試験値も試料指示値の4割を超えていることから、汚染の影響を受けていることが考えられる。
Z			回答なし	原因は不明だが、全体的に値が高く、2回目が高いため大きな室内精度になっている。汚染の影響等が疑われる。
a	Grubbs (大きい値)	銅・カドミウム カラム還元法	全量ピペットの使い方が不適切(希釈倍率のバラツキ)であった。	アンケートの回答も原因と思われるが、分析用試料を2倍希釈後、25 mL採取して加熱分解しており、こうした影響も考えられる。
b			報告値は「原液を20倍希釈して測定した値」であるところ、原液の濃度に換算した値とした。	分析に参加したCODでも同様にアンケートのとおりと思われる。
c	Grubbs (大きい値)	流れ分析法	共通試料を20倍希釈をせず、原液のまま分析を行った。	分析者が同じ全燐でも同じ理由で外れ値になっておりアンケートのとおりと思われる。結果の確認の際に確認者がきちんとチェックしてほしい。
d	Grubbs (小さい値)	流れ分析法	検量線が2、4、6、8、10 mg/Lの範囲であった。これを0.2、0.4、0.6、1.0 mg/Lに変更して測定したところ、Zスコア3以内であった。	アンケートのとおりと思われ、適切な濃度範囲の検量線を使用を心がけてほしい。
e			測定結果を試料中濃度に換算すべきところ、換算せずにそのまま報告してしまった。	計算過程が確認できずはつきりはしないが、アンケートのとおりと思われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、何らかの資格を有する場合、分析の精度管理が行われているため、室間精度が良くなる（小さくなる）ことが期待される。今回は、明確な差ではないが、すべての区分において、取得ありの場合、なしに比べて、室間精度が小さくなる傾向にあり、資格等の取得による一定の効果がみられた。

2) 担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、500試料以上が半数近く、全体の約8割が100試料以上であった。経験年数は約3割が2年未満で最も多く、約6割が5年未満の経験年数であった。一般に経験年数が長く、試料数が多いほど室間精度が良くなることが期待されるが、今回の結果では、経験による明確な差はみられなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数は、約6割が1日で、大部分が5日以内に分析を終えていた。今回、1日の場合が最も平均値が大きかったが、原因はよくわからない。基本的に1日で完了できる操作であり、コンタミネーションの影響を受けやすい項目でもあるため、いたずらに時間をかけることなく、できるだけ速やかに行うことが良いと思われる。

4) 室内測定精度

全体の7割が室内測定精度2%未満で、5%以上は、大きな室内精度として棄却された11回答を含めても21回答であった。これまで、他の項目も含めて、全体的に精度が良い場合、室内精度2%が一つの境界になる傾向があったが、今回は、平均値、室間精度とも、2%未満と2以上5%未満に違いはみられなかった。

5) 分析方法

紫外吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元法及び流れ分析法の平均値は0.462～0.474 mg/Lで設定値とほとんど差がなかったが、熱分解法は平均値0.406 mg/Lと設定値及び他の方法と比べ明らかに小さかった。前回の平成21年度調査でも熱分解法は今回と同様に設定値及び他の方法と比べ1割以上小さな値になっていたが、平成21年度が3回答、今回も4回答と回答数が非常に少なく、方法に起因するものかどうかの評価は難しい。

流れ分析法の内訳では、3/4（79回答）がペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度CFA法で、同分解・紫外検出CFA法が20回答、2つのFIA法が各2回答ずつ、その他2回答で、ほとんどがCFA法であった。2つのCFA法の比較では、紫外検出法の平均値がやや大きかったが、室間精度も含め明確な差はなかった。

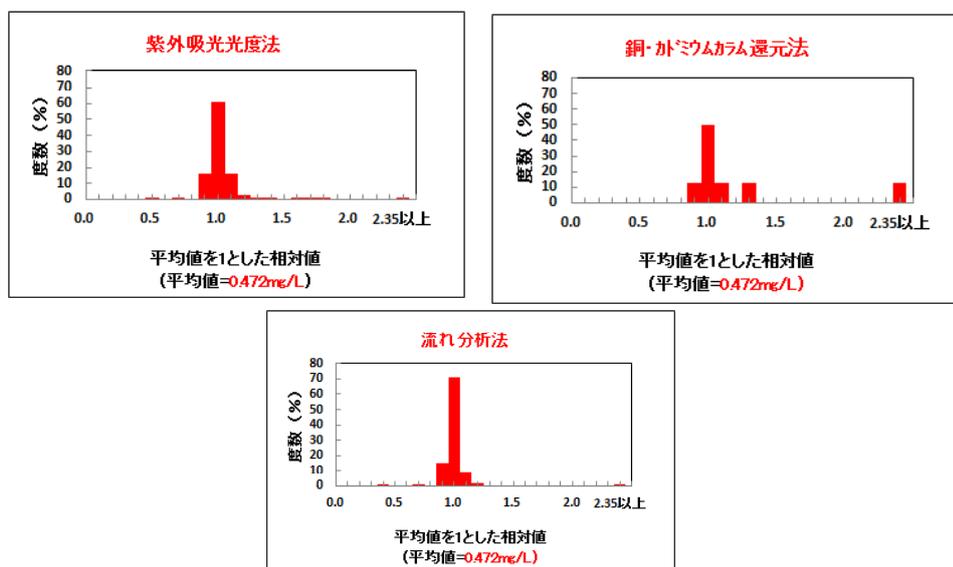


図2-2-1-3 分析方法別のヒストグラム

6) 分解瓶の種類

紫外吸光光度法及び銅・カドミウムカラム還元法のペルオキシ二硫酸カリウム分解で用いる分解瓶は、耐圧の四ふっ化エチレン樹脂瓶又は耐熱・耐圧のガラス瓶（容量約100 ml）で、高圧蒸気滅菌器中（約120℃）で使用できるもの、とJISに規定されており、この2種類が概

ね1：3の比率で使われていた。これら以外では、JISに注(6)で記載されているガラス製サンプルが2回答、その他（ポリプロピレン等）が5回答あった。

四ふっ化エチレン樹脂瓶と耐熱・耐圧ガラス瓶を比較すると、ほとんど差はないものの、平均値、室間精度とも若干ではあるがガラス瓶が大きくなる傾向にあった。ペルオキシ二硫酸カリウム分解はアルカリ性の溶液を高温で処理するため、ガラスが浸食されやすく、ガラス瓶では使用するにしがたい、汚染等の影響も受けやすくなる。紫外吸光光度法で、空試験と試料指示値の比を比べてみると、四ふっ化エチレン樹脂製では2/3が0.1未満（44回答、0.1以上0.3未満が20回答、0.3以上は1回答）に対し、ガラス瓶では0.1未満は15%程度（28回答、0.1以上0.3未満が158回答、0.3以上が9回答）で、平均値は、四ふっ化エチレン樹脂製0.084、ガラス瓶0.179と、ガラス瓶では空試験値の比率が倍になっていた。また、外れ値で汚染が主たる原因と思われた8回答中（すべて紫外吸光光度法）、ガラス瓶が6回答（四ふっ化エチレン樹脂製1回答、不明1回答）であった。空試験値は試薬の種類によっても変わってくるため評価は微妙ではあるが、重要なのは、試料と空試験で、試薬、器具及び雰囲気等からの汚染による影響が同じであることにある。分解瓶の状態が、試料に使ったものと、空試験に使ったもので同じ状態にあることが必要で、ガラス瓶は浸食されやすいため、四ふっ化エチレン樹脂製に比べ空試験値の管理がより難しかったのではないかと推察される。分解瓶の状態を適切に管理することを心がけてほしい。

7) 空試験と試料指示値の比

平成21年度調査では試料濃度が45 mg/L程度と高かったため、空試験と試料指示値の比は3/4以上が0.1未満であったが、今回は試料濃度が0.47 mg/Lと低かったこともあり、全体的に比が高くなっている。流れ分析では2/3が0.1未満（66回答）で、0.1以上0.3未満が16回答、0.3以上が16回答であったが、紫外吸光光度法では、前述したようにガラス瓶での比が高くなったため、2/3が0.1以上0.3未満（182回答）であった。比の違いによる平均値及び室間精度の差はほとんどみられなかったが、紫外吸光光度法では0.3以上の場合に、0.3未満に比べ、室間精度が悪く（大きく）なっており、0.3以上の全19回答中6回答が外れ値になっているなど、外れ値の原因にもなりかねないので十分に注意する必要がある。今回の試料は低濃度のため、空試験値の管理はより重要になる。一般に、空試験値は低いことが望ましいが、前述したように、試料と空試験で、試薬、器具及び雰囲気等からの汚染による影響が同じであることが重要であり、一定の汚染が避けられない方法であるため、空試験値の管理には十分注意を払ってほしい。

8) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

標準液の最高濃度の25%未満（比で0.25未満）で定量を行っている回答が最も多かった。JISに従い紫外吸光光度法で分析した場合、最終的な吸光度の測定を行う溶液中に今回の試料は約10 μ g程度の全窒素が含まれるが、JISに記載されている検量線の最高濃度が50 μ gのため、空試験分を含めても、0.20～0.25程度のところで定量した回答が多かった。流れ分析でも、カドミウム還元吸光光度法の最大濃度が2.0 mg/Lであることから、そこを検量線の最大濃度とした、0.25未満での定量が最も多かった。日常的な分析の効率化を図るために、1本の検量線で広い濃度範囲をカバーしている、例えば紫外吸光光度法では、JISに定量範囲として記載されている5～50 μ gで検量線を作成しているといった例が多くみられた。検量線の直線性が良い方法のため、全体的には大きな問題にはならなかったが、極端

な場合は外れ値の原因にもなるので、検量線の間付近で定量することが望ましく、良好な精度管理のためには、検量線の濃度の間隔も含め、適切な濃度範囲で定量を行ってほしい。

9) 使用した水

JISにはJIS K 0557に規定するA3の水、とのみ記載されている。今回の報告では、超純水が222回答と最も多く、以下、蒸留水（108回答）、イオン交換水（41回答）であったが、平均値及び室間精度とも違いはみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

全窒素を対象とした調査は、平成11年度及び平成13年度の模擬水質、平成21年度の模擬排水で行われており、今回と同様の調査は平成13年度に行われている。平成13年度調査と比較すると、全窒素の濃度はほぼ同じであるが、室間精度は9.3%から5.9%と小さくなり、Grubbs検定での棄却率も6.9%から4.8%と小さくなっており、良好な結果であった。分析方法は、平成13年度調査では、銅・カドミウムカラム還元法が73回答あったが、今回は8回答と減少している。銅・カドミウムカラム還元法は紫外吸光光度法に比べ感度が高いが、操作が煩雑であることから、今回の調査では、同じ原理で行う、流れ分析法のカドミウム還元吸光光度法へ移行が進んだものと思われる。また、平成13年度調査では、外れ値の多くが（94%）分解にガラス瓶を使用していたとの指摘がされていたが、今回は、全体的には使われた比率とほぼ同等であった。紫外吸光光度法での空試験と試料の指示値の比を比べてみると、0.1未満と、0.1以上0.3未満はほぼ同等であったが、0.3以上は、平成13年度は外れ値棄却後で78回答（350回答中）あったのに対し、今回は、外れ値棄却後で13回答（269回答中）、外れ値になったものを含めても19回答と、非常に少なくなっており、こうしたことも、室間精度が良くなった一因と思われる。

表2-2-1-4 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（全窒素）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度、窒素の形態)
				S. D.	CV %	
11年度	模擬水質	501	1.37	0.128	9.3	mg/L(調製濃度1.35 mg/L) 有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩
13年度	模擬水質	491	0.415	0.0384	9.3	mg/L(調製濃度0.40 mg/L) 有機窒素
21年度	模擬排水	401	44.6	2.20	4.9	mg/L(調製濃度45 mg/L) 有機窒素、硝酸塩
26年度	模擬水質	421	0.472	0.0279	5.9	mg/L(調製濃度0.47 mg/L) 有機窒素、硝酸塩

(d) 総括評価・今後の課題

全窒素濃度がかなり低いところでの調査にもかかわらず、室間精度が5.9%と全体として良い結果であった。平成21年度調査は濃度が非常に高かったため、空試験の影響等は明らか

かにならなかつたが、今回は低濃度の試料ということで、微妙な部分はあるものの一定の影響がみられた。しかしながら、ほぼ同条件の平成13年度調査と比べると大きく改善されており、精度管理の向上がみてとれた。使用する試薬、器具及び雰囲気等から一定の汚染が避けられない方法であるため、参加機関からのコメントにも、分解瓶やオートクレーブの洗浄、実験室の雰囲気の管理など、少しでも汚染を防ぐための注意が多く寄せられており、これらも参考にして、引き続き十分な注意を払っていただければと思う。また、検量線の濃度範囲についても、適切などころで行うことを心がけてほしい。計算ミス、記載ミスについては今回もみられた。今回は、配布された溶液を20倍希釈し、その希釈した溶液中の濃度を報告することになっていたが、希釈前の溶液の濃度を報告した例があった。特に、同じ水質試料の項目で、分析者が異なる、CODやTOCでは適切に報告されているのに、分析者が同じ全窒素と全燐で間違った報告をした例が目についた。この場合、分析者からの報告を確認する際に、水質項目全体をきちんとチェックしていれば防げたことであり、こうした体制作りを含めて注意を払ってほしい。

(3) 全燐

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

水質試料中の全燐の回答数は425であった。このうち、棄却された回答は31で、棄却率は7.3%と全窒素(7.4%)と同程度であり、COD、TOC、pHよりも若干高かった。棄却された回答のうち、ND等が2回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが17回答、室内変動が大きかったものが12回答であった。これらの回答を棄却した後の394回答の平均値は0.0707 mg/Lで、室間精度は5.5%とCOD、全窒素、TOCとほぼ同等であった。回答のヒストグラム(図2-1-2(1)参照)はほぼ左右対称であり、平均値と中央値(0.0708 mg/L)はよく一致していた。また、平均値、中央値のどちらも調製値である0.0720 mg/Lとほぼ一致していることから、全体的には精度、確度とも満足のいく結果であった。

用いられた分析方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が301回答、硝酸-過塩素酸分解法が7回答、硝酸-硫酸分解法が11回答、流れ分析法が100回答、その他(ペルオキシ二硫酸カリウム分解法による処理後に流れ分析法により測定)が11回答であり、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法の二つで全体の94.5%を占めていた。棄却率は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法7.0%、硝酸-過塩素酸分解法14%、硝酸-硫酸分解法36%、流れ分析法3.0%、その他33%であった。外れ値棄却後の平均値及び室間精度を比較すると、平均値の違いは認められなかったが、室間精度は流れ分析法(6.3%)とペルオキシ二硫酸カリウム分解法(5.0%)で違いが認められた。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された31回答へのアンケート結果の概要を表2-2-1-5に示した。回答のあったのは22で、残りの9は不明又は回答なしであった。Grubbs検定で棄却された17回答のうち、計算違い等によると思われるものが11回答、汚染の影響と思われるものが1回答、希釈することなく測定したものが1回答で、マイナスの空試験値を差し引いたために大きな値となったものが1回答で、その他の3回答は原因が特定できなかった。室内精度が大きい16回答については、検出下限値付近の濃度であったものが5回答、汚染によるものが4回答、装置のドリフト等によると思われるものが2回答、分析結果を一桁で報告したことによると思われるものが1回答で、その他の4回答は原因が特定できなかった。室内精度が大きい原因として汚染の影響を挙げているにもかかわらず空試験値が高くない回答が2回答あり、このような場合では安易に汚染をばらつきの原因とするのは不適切であると思われる。

表2-2-1-5 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (大きい値)	ペルカリニ 硫酸カリウム 分解法	解析ソフトで指示値とともに算出される濃度値を誤って指示値として扱い、計算式から濃度算出を行った。	添付資料からは確認できないが、回答のとおりと思われる
B			分析試料中の濃度を記入するところ、20倍希釈する前(原液)の濃度を記入してしまった。	添付資料がないために確認できないが、回答のとおりであると考えられる。
C			20倍希釈したものを試料とするところを、出てきた数値に20を乗じてしまった。	添付資料からは確認できないが、回答のとおりと思われる
D			ホームページ上で入力した数値と生データとの確認を行わなかった。	回答のとおりと考えられる。
E			回答なし	空試験値がマイナスの値となっているが、これを機械的に測定値から差し引いているために大きな値となったと推察される。
F			回答なし	添付資料を確認した限り、特に問題があるとは考えられないため原因は不明である。変動係数は小さいので、標準液の濃度の違いや希釈率の違い等が可能性としては考えられる。
G			回答なし	添付資料からは確認できないが、全窒素のアンケート結果には計算間違いを指摘しており、同様に検量線濃度の計算違いによるものと考えられる。
H	Grubbs (小さい値)	ペルカリニ 硫酸カリウム 分解法	室内汚染、分解瓶の洗浄不足。	空試験値がそれほど高くないことから、汚染による影響であるとは断定できない。
I			回答なし	吸光度の値を濃度として報告したために小さい値となったと考えられる。
J	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	ペルカリニ 硫酸カリウム 分解法	定容にする際の係数が間違っていたことによる計算間違い。	添付資料がないために確認できないが、外れ値(小さい値)についてはアンケートのとおりと考えられる。変動係数の大きい理由については不明である。
K			リン酸からリンへの換算ミス (30.67/94.97を2回計算していた)。	アンケートのとおりと考えられる。

表2-2-1-5 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
L	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	ペルキニ 硫酸カリウム 分解法	吸光度値を誤って検量値として計算したことで、値が変わってしまった。	添付資料がないために確認できないが、アンケートのおおりと考えられる。
M	ND	ペルキニ 硫酸カリウム 分解法	回答なし	検出下限値が0.1 mg/Lと非常に悪いため、50 mmセルの使用や溶媒抽出による感度上昇への対策が必要であると考えられる。
N	室内精度 (大きい値)	ペルキニ 硫酸カリウム 分解法	分解瓶(ガラス)の劣化による吸光度のバラツキ。新品と劣化品を用いて同様の操作を行い、吸光度を測定したところ、劣化品はバラツキが大きく、低濃度では特に影響が大きかった。	添付資料がないために確認できないが、アンケートのおおりと考えられる。
O			器具を乾燥状態で保管しており、そのまま使用したため、保管時に汚染が生じた可能性が高いと考えている。	空試験値がそれほど高くないことから、汚染による影響であるとは断定できない。
P			使用していた分解瓶の蓋のパッキン等に劣化がみられたため、分析値のばらつきに影響した可能性が考えられる。	検量線の最低濃度以下と低濃度であったことも原因として考えられる。
Q			有効桁数が不足していた。	添付資料がないために確認できないが、検出下限値が0.01 mg/Lと悪いために変動係数が大きくなったと考えられる。
R			分解不足、標準液。	分析結果を一桁で報告したために変動係数が大きくなったものと考えられる。
S			中和操作。	添付資料がないために確認できないが、検出下限値が0.04 mg/Lと悪いために変動係数が大きくなったと考えられる。
T			不明	添付資料がないために確認ができないが、検出下限値付近の濃度であるため、変動係数が大きくなったと思われる。

表2-2-1-5 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
U	室内精度 (大きい値)	ペルキニ二硫酸カリウム分解法	不明	添付資料からは確認できないが、分析結果の変動に経時変化がみられるため、測定中の感度変動やペーパースタインのドリフト等が原因として考えられる。
V	Grubbs (大きい値)	硝酸-硫酸分解法	検量線の濃度計算の間違い。	添付資料がないために確認できないが、アンケートのとおりであると考えられる。
W	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	硝酸-硫酸分解法	下水試験方法に準拠した方法で分析しており、長時間、苛烈な条件下で分解処理を行った。	空試験/試料の比が0.96と非常に高く、また空試験の再現性もみられることから、分解時の汚染が原因であると考えられる。
X	室内精度 (大きい値)	硝酸-硫酸分解法	分析方法の中で前処理が不適切であった(硝酸 2mLによる有機物の分解後に硫酸による分解を行わなかった)。	空試験/試料の比が0.26と高いことも一因として考えられる。
Y			回答なし	添付資料がないために確認できないが、3つの分析結果のうち1つが極端に高い値なので汚染等の影響が考えられる。
Z	Grubbs (大きい値)	硝酸-過塩素酸分解法	試料を前処理し20 mLに定容、20 mLを用いて測定したが記録を忘れ、SOPとおりの30mL定容、20 mL分取として計算した。なお、残試料を再分析した結果は、外れ値棄却後の平均値となった。	アンケートのとおりと思われる
a	Grubbs (大きい値)	流れ分析法	共通試料を20倍希釈をせず、原液のまま分析を行った。希釈倍率の入力ミス(1でなく10)も起こっていた。	添付資料からは確認できないが、アンケートのとおりと思われる
b	Grubbs (小さい値)	流れ分析法	検量線が1、2、3、4、5 mg/Lの範囲であった。これを0.05、0.1、0.2、0.3、0.5 mg/Lに変更して測定したところ、Zスコア3以内であった。	添付資料がないために確認できないが、アンケートのとおりと考えられる。
c	室内精度 (大きい値)	流れ分析法	分析の途中でペーパースタインがゆるやかに上昇・下降することがあり、そのために検量線が不適切であった可能性が考えられる。	検量線の直線性が悪く、試料の測定中にもペーパースタインの変動があったものと推察される。

表2-2-1-5 棄却されたデータの個別の原因・理由

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の 回答	分析条件などから推測された外れ値の 原因・理由
d	ND	一部分が 流れ分析	記入欄の記載間違い、分析結果 が定量下限値未満であったた め。	アンケートのおりと考えられる。
e	室内精度 (大きい値)	一部分が 流れ分析	回答なし	検出下限値付近の濃度であり、分析結果 を一桁で報告したために変動係数が大き くなったと考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

棄却された値は公的機関で9回答、民間機関で20回答であり、棄却率はそれぞれ9.7%及び6.1%と公的機関の方が若干高い値となった。ただし、棄却前の民間機関の平均値

(0.0814 mg/L) 及び室間精度 (138%) は、公的機関のもの (0.0714 mg/L及び23.7%) と比べてかなり高い値であった。棄却後の平均値は公的機関と民間機関でよい一致を示し、また室間精度はどちらも良好なものであった。

2) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析結果の確認の有無による平均値の違いはなかったが、室間精度は確認あり (324回答) の場合が5.2%で、確認なし (63回答) の場合の6.6%よりも小さかった。

3) 分析者の経験度、分析に係る日数及び室内測定精度

昨年度の試料数、経験年数、分析に係る日については、水準間で平均値及び室間精度に違いは認められなかった。

室内測定精度が平均値及び室間精度に及ぼす影響については、室間精度について室内精度が2%未満の水準と2%以上5%未満の水準間で差が認められた。これは、室内精度2%未満の水準の室間精度は5.1%となったのに対し、室内精度2%以上5%未満の水準では室間精度が7.2%であり、室内精度が悪化するにつれて室間精度も悪化するという一般的な傾向が認められた。なお、室内精度が5%以上10%未満の水準ではこの傾向が認められなかったが、回答数が3と少なかったことが原因であると推測される。

4) 分析方法

分析方法として、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の280回答と流れ分析法の97回答で全体の95.7%を占めており、硝酸一過塩素酸分解法 (6回答) と硝酸一硫酸分解法 (7回答) を用いている機関は少数であった。平均値は分析方法による差がみられなかったが、室間精度はペルオキシ二硫酸カリウム分解法が5.0%で、流れ分析法の6.3%と比較して小さくなった。

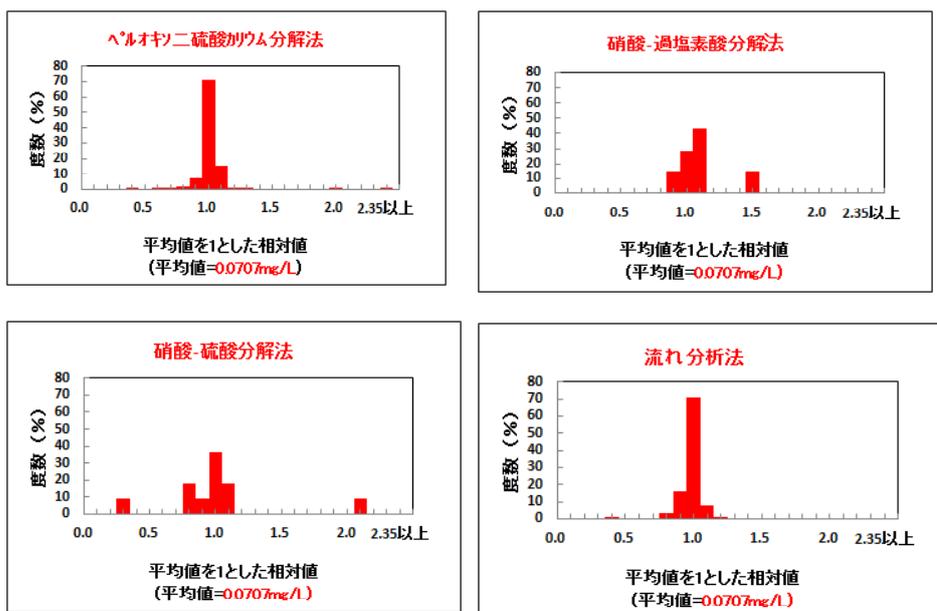


図2-2-1-4 分析方法別のヒストグラム

5) 分解法

分解瓶は四フッ化エチレン樹脂製が8.2%、耐熱・耐圧ガラス製が90.7%、その他が1.1%であった。また、分解温度はすべての回答で120℃、分解時間は30分間が99.3%、それ以上が0.7%であった。分解法が平均値及び室間精度に与える影響は認められなかった。

6) 溶媒抽出、吸収セル

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法の280回答のうち、溶媒抽出を用いた回答が5回答あり、そのすべてがセル長10 mmの吸収セルを用いていた。その他の275回答では、セル長10 mmが81回答 (29.5%) であったのに対し、50 mmが187回答 (68%)、20 mm又は30 mmが2回答 (0.7%)、100 mmが5回答 (1.8%) であった。一方、硝酸-過塩素酸分解法又は硝酸-硫酸分解法の13回答では、10 mmが10回答 (77%)、50 mmが3回答 (23%) であった。平均値及び室間精度の違いに一定の傾向は認められなかったが、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法を用いた場合に、感度を上昇させる操作を実施している割合が高かった。

7) 流れ分析法

流れ分析法の96回答のうち、91回答 (95%) がCFA法を用いており、FIA法は2回答のみであったため、両者の比較はできなかった。

8) 定量法と指示値

定量法については、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法で標準添加法が1回答あったのみで、他はすべて絶対検量線法を用いていた。

空試験と試料の指示値の比が平均値及び室間精度及びばす影響について、水準間に差は認められなかった。

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関しては、0.50以上0.75未満において、若干室間精度がよくなる傾向がみられた。

9) 使用した水の種類

蒸留水が121回答、イオン交換水が46回答、超純水が208回答、その他が17回答であったが、平均値及び室間精度は水準間で違いは認められなかった。

10) 試料の保存状況

冷暗所保存が343回答、保存しない（直ちに分解）が47回答であったが、平均値及び平均値及び室間精度は水準間で違いが認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

全燐の分析は、平成13年度と平成18年度に実施している。平成18年度は試料に土壌を使用しており、固体試料の溶液化の操作を含むため、今回の結果とは直接比較できない。そのため、今回と同様の模擬水質を対象とした平成13年度の結果（前回）と比較を行い、表2-2-1-6に示す。

前回と比較すると、全燐の起源となる添加試薬が1種類から2種類に増加し、共存物質の組成と濃度も複雑になっている。また、分析方法については、JIS 0102に流れ分析法が採用されたことにより、前回の調査では2回答（2.1%）であった流れ分析法が今回は101回答（26%）に増加していた。なお、紫外吸光光度法の前処理法については、前回と同様に今回もペルオキシ二硫酸カリウム分解法を採用している回答数がほとんどであった。

結果としては、試料の組成や分析方法の若干の違いはあるものの、室間精度は前回と今回でほぼ同等であった。

表2-2-1-6 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（全燐）

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		分析用の試料 (共通試料：添加試薬と濃度)
				S. D. (mg/L)	CV%	
13年度	模擬水質	478	0.150	0.00965	6.4	分析用の試料は共通試料を50希釈したもの (ラクトース水和物360 mg/L, グリシン108 mg/L, <u>トリポリリン酸ナトリウム30 mg/L</u> , 塩化ナトリウム1500 mg/L)
26年度	模擬水質	394	0.0707	0.00388	5.5	分析用の試料は共通試料を20希釈したもの (ラクトース水和物250 mg/L, グリシン 20 mg/L, 硝酸カリウム40 mg/L, <u>リン酸水素カリウム3 mg/L</u> , <u>トリポリリン酸ナトリウム3 mg/L</u> , 炭酸水素ナトリウム500 mg/L, 塩化ナトリウム3000 mg/L)

(d) 総括評価・今後の課題

今回の全燐の結果は、一般項目で分析方法が類似している全窒素の結果と比較して棄却率や室間精度がほぼ同程度であった。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法を用いる紫外吸光分析法と流れ分析法を比較すると、室間精度は5.0%、6.3%であり、流れ分析法の方が若干悪いもののどちらも良好であり、また得られた平均値に違いは認められなかった（平均値は0.0709 mg/L、0.0698 mg/L）。両者の分析原理は同じであるが、流れ分析法では試料の分解操作から吸光度の測定を装置内で一連の操作として行うために自動分析が可能であり、民間の分析機関を中心に今後ますます普及していくと考えられる。そのため、平成18年度調査での土壌試料のような複雑な夾雑物を含む試料を用いた調査も継続的に必要であ

ると考えられる。

棄却された回答は、単純な計算違い、装置の感度不足、空試験値の高さが原因であると思われるものがほとんどであった。改めて指摘するまでもないが、目標定量下限値の適切な設定や空試験値の確認などの事前検討を十分行い、得られた測定値を慎重に確認することが非常に重要である。

(4) TOC

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は298であった。このうち外れ値等は15であった。外れ値を除くTOC測定値の平均値と室間精度は5.22 mg/L及び4.3%であり、調製濃度の5.3 mg/Lと良い一致を示し、室間精度も良好であった。また、ヒストグラム(図2-1-2(1)参照)の分布も1.0(平均値)を中心に非常に狭い範囲に左右対称の分布となっており、棄却された以外の参加機関の分析は比較的精密に行われたと考えられる。

棄却については、棄却数15、棄却率5.0%であった。その内訳は、規定測定回数(3回)や「検出限界以下」等の感度不足により棄却されたものがそれぞれ0、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12回答(小さい値2、大きい値10)、室内精度が大きい値で棄却されたものが3回答(うち1回答はGrubbsの外れ値と重複)であった。また、棄却後のTOC測定値の室間精度は各々4.3%と低く、その平均値も調製濃度と良い一致であったが、これは、試料調製に用いた有機炭素試薬に比較的分解しやすいラクトースとグリシンであったことが要因の一つと考えられる。

分析方法については、燃焼酸化-赤外線分析法で最も使用された(298回答中283)。それ以外は15回答で、光触媒酸化-赤外線分析法、紫外線酸化-ガス透過膜式電気伝導度法、高温湿式酸化-赤外線分析法等があった。なお、TOCの分析方法は試料中の有機炭素を酸化分解する前処理法と分解生成物である無機炭素の量を測定する検出法との組み合わせで構成されており、「前処理法-検出法」のように表すことができる。前処理方法は、600~1000℃程度に加熱した高温燃焼管に試料を注入する燃焼酸化法が最も多く使用される。高温湿式酸化法は、試料に過硫酸塩等の酸化剤を添加して湿式加熱分解する。紫外線酸化法は、試料に過硫酸塩などの酸化剤を添加し紫外線照射して分解する。光触媒酸化法は、試料に酸化チタンなどの光触媒と接触させて紫外線を照射して分解する。主な検出法としては、赤外線分析法とガス透過膜式電気伝導率測定法があり、いずれの方法でも前処理法で得られた無機炭素を二酸化炭素に変換し、赤外線分析法では非分散形赤外線ガス分析計で二酸化炭素の赤外線吸光度を測定し、また、ガス透過膜式電気伝導率測定法は二酸化炭素を水に再溶解させてその電気伝導率を測定する。この二酸化炭素量の測定値からTOC濃度に換算する。

分析方法の内訳では、燃焼酸化-赤外線分析法の283回答のうち12(Grubbsの方法で小さい値1、大きい値8、室内精度が大きいもの3(そのうちGrubbsで外れ値となっている数1と重複))が棄却された。その他の方法は回答数が15と少ないため統計的意味を見出すことは困難であるが、棄却されたのは、紫外線酸化-ガス透過膜式電気伝導率測定法4回答のうち1回答、光酸化触媒-赤外線分析法6回答のうち2回答であった。

回答の多かった燃焼酸化-赤外線分析法はJIS K0102の22.1又は22.2項を参照しているが、22.2項の自動計測法は回答数が176、22.1項の自動でない方法は107回答数と約1.6倍多かった。自動計測法(主として試料中の無機炭素(TIC)を予め除去後、全炭素(TC)測定する)と、自動でない方法(TCとTICを各々測定し、その差分をTOCとして算出する)ともに、外れ値等を除いた平均値は調製濃度と概ね適合し、室間精度 CV の値も同程度であり有意差はなかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された15機関については、各機関の回答やチャート類から原因を推測し、表2-2-1-7にまとめた。Grubbsの方法で高値側に外れたものは最も多く10機関あった。各機関の回答やチャート類から原因を推測したところ、1機関に複数の原因が含まれている場合もあることから、1原因に1機関を配した機関延べ数で評価した。機関延べ数は11あり、そのうち3機関は検量線範囲から外れるなど測定条件の不備、2機関は燃焼酸化管の汚染など分析装置の整備不足、2機関は濃度補正の誤りで、内容は空試験の差し引き計算や測定用希釈水中の有機炭素量の差し引き計算であった。この他には、1機関は誤った希釈倍率を乗じる濃度計算の誤り、1機関は標準液調製時の濃度の誤り、1機関は分析に要した日数が2～3週間と長く汚染等が疑われるものの、回答やチャート類からは検証できなかった。残り1機関は回答によれば、希釈操作の誤り、測定に関わる汚染の可能性が推測されているが、チャート類などがなないため検証できなかった。Grubbsの方法で低値側に外れたものは2機関あった。そのうち1機関は検量線範囲から外れるなどの測定条件の不備、1機関は回答がなくチャート類だけでは原因を推定できなかった。室内精度が大きいために棄却されたものは3機関あった。その内2機関はTC-IC法で測定しており、各方法の誤差が含まれるため精度が悪くなりやすい。実際、1機関はTC測定の内精度と1機関はTIC測定の内精度が原因であった。各々の精度低下は酸化燃焼部の状態が不安定であるのと、低濃度域測定による誤差によって生じている可能性があると考えられる。ただし、この2機関の内精度は極端に高値ではなく、本調査の分析法の引用元であるJIS K 0102の繰り返し精度の3～10%の範囲内にも収まっていた。大きい室内精度により棄却された残り1機関は、TOC測定を行ったもので、回答は結果の再現性はあるとのことだったため、酸化燃焼部の劣化や汚染などの装置の不備の可能性が考えられる。

表2-2-1-7 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	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)	燃焼酸化- 赤外線分析法	連続分析による汚染の持ちこし(共存物質による影響が大きかった)及び希釈試料分析による結果の差異。	アンケートのとおり、原因は本分析前に行った分析由来の汚染の可能性が考えられる。TOC繰り返し測定時の検出ピーク形状が一定でないことから、上記の汚染の可能性が示唆される。
B	飲料水、河川水、海水、排水等を同じ燃焼管を用いて測定していたため、燃焼管周辺の劣化・汚染が生じていた。		アンケートのとおり、燃焼酸化部の劣化や汚染残留の影響の可能性があると考えられる。	
C	回答なし		測定試料のTOC濃度が各検量線の最小濃度に非常に近く検量線範囲が適切でない可能性が考えられる。	
D	適切な検量線範囲でなかった(試料濃度にあった検量線でなかった)。		アンケートのとおり、TC及びTIC測定の検量線の最大濃度が各測定値よりも遥かに大きく検量線範囲が適切でない可能性が考えられる。	

表2-2-1-7 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	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)	紫外線酸化- ーガス透過 膜式電気伝 導度法	スタンダードの濃度がプラス方向にずれていた。	チャート類がないため原因を絞りむことができないが、アンケートから、標準液の試料調製の誤りの可能性が推測される。
F	Grubbs (大きい値)	燃焼酸化- 赤外線分析 法	①計算時に空試験値を差し引いていない。②IC値が検量線をオーバーしており、IC値が過小評価されていた可能性があり、そのためにTOC値が高くなった。	チャート類がないため検証できないが、アンケートから、測定値からの空試験値の差し引き計算の不足、TIC測定値が検量線の最小濃度以下となり適切でないなどの可能性が推測される。
G			超純水分析時の測定面積0 mg/Lとするような検量線となっておらず、希釈した試料において超純水分の加算されてしまっていた。	アンケートのとおり、測定試料調製で使用した希釈水のTOC分を補正しない検量線を使用してTOC値を計算した可能性が考えられる。
H			実施要領の理解不足。20倍希釈したデータを20倍し、原液の濃度を報告値としたことにより外れ値が生じた。	アンケートのとおり、希釈率の計算の誤りが原因で、分析用試料濃度ではなく、20倍濃縮の原液(共通試料1)濃度で計算したためと考えられる。
I			分析用試料を作成し冷蔵庫で2、3週間保管した後に分析をしたため、汚染があったと思われる。	アンケートのように長期間冷蔵庫保管によるTOC濃度の変動もあり得るが、アンケートやチャート類から検証できなかった。他の原因、試料調製操作の誤りなどの可能性もある。
J	Grubbs (大きい値)	光触媒酸化- 赤外線分析 法	報告前、確認のため別の装置(燃焼法)で測定したところ、5.49 mg/Lの結果が得られたが、装置の調子が不安定であったため採用しなかった。本結果を測定した前後の標準液には何ら問題がなく、希釈操作ミス・汚染と推測している。	アンケートによれば、希釈操作の誤り、測定に関わる汚染の可能性が推測されているが、チャート類などがないため検証できなかった。
K	Grubbs (小さい値)	光触媒酸化- 赤外線分析 法	回答なし	チャート類だけでは原因を絞り込めなかった。可能性としては、低値であることから、標準液と分析用試料の有機炭素分解率に差がある、分析試料希釈や標準液調製の操作の誤り、検量線の直線性が低い、などが考えられる。

表2-2-1-7 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	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
L	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	燃烧酸化- 赤外線分析法	不明	試験試料のTC及びTIC炭素濃度が各検量線の最小濃度よりも低く、最大濃度も遙かに高いなど、検量線範囲が適切でない点にあると考える。また、TOCの分析精度が高値であるのは、TC及びTICの測定値が上記の低濃度域のためバラツキが大きく、かつTC-TIC法でTOC濃度を計算したためと考えられる。
M	室内精度 (大きい値)	燃烧酸化- 赤外線分析法	装置のメンテナンス、強いていえば、各種消耗品が最新のものでなかった(同時測定したSTDやBLKの値からは特に問題ないと思っている)。	アンケートのとおり、室内精度は本調査の統計処理上では高値で外れているが、本調査で参照したJIS K 0102では範囲内となっている。より高精度化を目指すならば、TC測定の一回目が低値となっているため、TOC計の測定回数を増やすなどして燃烧酸化率の再現性を確認した上で分析を行うと良いと考えられる。
N			<ul style="list-style-type: none"> 標準触媒で分析した結果、5 mg/Lという低濃度試料であったため、念のため高感度触媒で分析した。その際、分析モードをTC-ICとしたため、ばらつきが大きくなったのが主な原因と思われる。 標準触媒での定量下限1 mg/Lとしているが、濃度が低い場合(5 mg/L以下)、精度に欠けることが懸念されたため高感度触媒での分析値を報告した。 <p>なお、標準触媒での結果も4.9 mg/Lであるので、通常、当社の環境試料の報告値(1桁)には影響はないと考える。</p>	室内精度は本調査の測定法で引用したJIS K 0102では範囲内であるが、本調査の条件では室内精度が低値と判断された。原因はTIC測定の室内精度が低いためと考えられる。精度が低い原因の可能性の一つとして、測定時の分析用試料の希釈率が高く、TICの測定が難しい低濃度域であり、かつTOC濃度をTC-IC法で測定していることが考えられる。
0			数回やりなおしているが、同様の値がある。	チャート類がないため原因の絞り込みができないが、アンケートから、再分析しても同様な結果となることから、操作上の誤りの可能性よりは、酸化燃烧部の劣化や汚染など装置由来の原因、と推測する。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、外れ値棄却前の室間精度は、民間機関の方が公的機関よりも大きい。これはごく一部の民間機関が希釈率計算を誤り大幅に濃度が異なったため、外れ値棄却後の室間精度は有意差がみられなかった。また、棄却後では公的機関内では市の機関は都道府県の機関よりもわずかに低い。意味があるものではないと考える。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、分析機関の国際認証などの取得の有無による差はみられなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認の有無による偏り及び室間精度の違いはみられなかった。

4) 昨年度の分析試料数及び経験年数

昨年度の分析試料数に関しては、室間精度は分析試料数が100未満は最も大きく、試料数が増えるに従い小さくなった。ただ、その差はわずかであった。経験年数については、2年以上から5年未満が最も低かったが、他の水準との差はわずかであり、意味があるものではないと考えられる。

4) 分析に要した日数及び分析開始までの日数

分析に要する日数及び分析を開始するまでの日数が長くなると、その間に有機炭素の汚染又は損失の可能性が高まるが、本調査においては偏り及び精度の違いは水準間にはみられなかった。これは、共通試料Iの有機炭素源はラクトースとグリシンであり、試料溶液はこれらを他の試薬と一緒に純水に加えて調製したものであり、天然試料のように微生物などを含んでおらず、また、分析を行うまで冷暗所に保管するため、TOC濃度は比較的安定であったと考えられる。

5) 室内測定精度

室内精度が平均値に及ぼす影響については、水準間に差は認められなかった。また、室内測定精度とこの室間精度との間に相関はみられなかった。分析機関の約95%が室内精度は2%未満で、非常に良好な精度が得られた。

6) 分析方法

今回の調査に参加した機関が使用した分析方法は、以下の6種類に分類される。

燃焼酸化－赤外線分析法、燃焼酸化－熱伝導度、高温湿式酸化－赤外線分析法、紫外線酸化－ガス透過膜式導電率測定法、光酸化触媒－赤外線分析法、紫外線照射・湿式酸化－ガス透過膜式導電率測定法である。最も割合が高いのは燃焼酸化－赤外線分析法で約96%であった。これらをJIS法に沿って分類すると、燃焼酸化－赤外線分析法は燃焼酸化－赤外線分析法と燃焼酸化－赤外線自動計測法に該当し、回答数は278で全体の約96%であった。

一方、他の方法で行ったのは12機関であった。燃焼酸化－赤外線分析法とその他の方法では、室間精度の違いはみられなかったが、平均値の偏りは水準間で認められ、その他の方法の方が高値となった。具体的には紫外線酸化－ガス透過膜式導電率測定法と、紫外線照射・湿式酸化－ガス透過膜式導電率測定法が高値であった。測定値は有機炭素の分解率と分解生成物の無機炭素の検出率によって決まる。有機炭素の分解処理については、有機炭素化合物の種類によっては、紫外線酸化(酸化剤を用いる分解も含む)の分解力は燃焼酸化式よりも低い場合があるが、今回の試料の有機炭素源は比較的分解が容易なラクトースとグリシンであるため、この酸化分解力の差は生じにくいと考えられる。さらに、有機炭素分解能力がほぼ同等と考えられる高温湿式酸化式は燃焼酸化式とほぼ同じで、光酸化触媒式は燃焼酸化式より少し高いものの、紫外線酸化及び紫外線照射・湿式酸化よりは低い。紫外線酸化及び紫外線照射・湿式酸化式の実施機関数が4と少ないため、一般的傾向はみいだせないが、一つの可能性としては、酸化分解部や透過膜の劣化など装置の整備が十分でなくTOC測定値が比較的高値となったことが考えられる。

次にTICの除去操作による区分であるが、TICを除去してTOCのみを測定する「TOC法」と、TCとTICを測定してその差分からTOC濃度を計算する「TC-IC法」がある。TOC法を用いた機関はTC-IC法の機関より多く、全体の87%(回答数による計算)を占めた。TOC法とTC-IC法とでは、精度の違いと平均値の偏りがみられた。室間精度がTC-IC法の方がTOC法よりもやや高く、これはTC法とTIC法各々の誤差を含むためであると考えられる。特に今回の試料は、TC-IC法ではTC濃度は平均8.82 mg/Lで、TIC濃度は平均3.48 mg/Lであり、計算されるTOC濃度は平均5.32 mg/Lとなり、TIC濃度はTOC濃度と同桁の濃度レベルであった。このため、分析用試料を希釈せずに分析を行うとTIC濃度値の変動がTOC濃度値の変動をもたらすことになる。また、平均値もTC-IC法の方がやや高い。これは分析方法の違いによるものと考えられる。具体的には燃焼酸化－赤外線分析法及び同自動計測法の測定値は本調査全体の平均値5.22 mg/Lに近く、図2-2-1-5示すようにヒストグラムも濃度幅が狭く対称性が高い。一方、紫外線酸化－ガス透過膜式導電率測定法など上記以外の分析法は、ヒストグラムは濃度幅が広く、かつ正方向に偏っており、これがTC-IC法の平均値が高値となる原因の一つと考えられる。

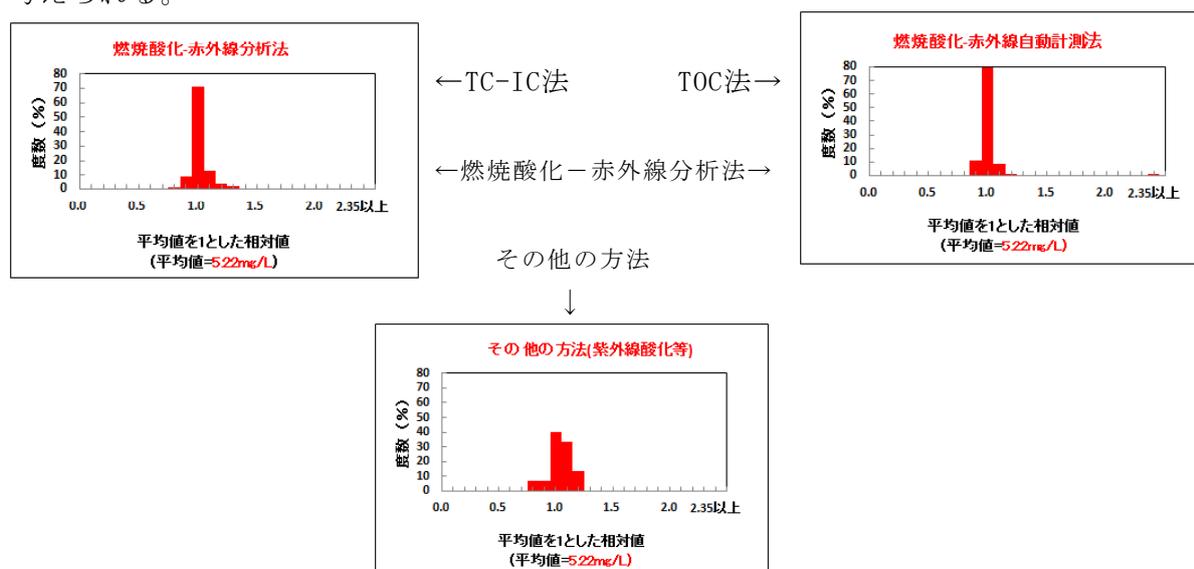


図2-2-1-5 分析方法別のヒストグラム

7) TC測定時の試料の希釈率及び試料注入量

希釈倍率としては1～5倍がほとんどで(全回答数31の中の29回答)、残り2回答が10～50倍であった。前者の低倍率希釈の場合、調査全体の平均値と良い一致を示したが、後者の高倍率希釈の測定濃度は高値の傾向があった。回答数が少ないためこれ以上の検証は難しいが、高値の原因となりうるのは、例えば、希釈水に含まれる有機及び(又は)無機炭素の影響を補正していない場合である。一方、試料注入量に関しては精度及び平均値に違いはみられなかった。

8) TIC測定時の試料の希釈率及び試料注入量

希釈倍率は1～5倍がほとんどで(全回答数31の中の29回答)、残り2回答が5～10倍か10～50倍であった。後者の高倍率希釈の測定濃度は高値の傾向があった。回答数が少ないためこれ以上の検証は難しいが、高値の原因となりうるのは、例えば、希釈水に含まれる無機炭素の影響を補正していない場合である。一方、試料注入量に関しては精度及び平均値に違いはみられなかった。

9) TOC測定時の試料の希釈率及び試料注入量、IC除去方法

希釈倍率は1～5倍がほとんどで(全回答数244の中の208回答)、5～10倍(24回答)か10～50倍(12回答)であった。精度は水準間で差がなかった。平均値は5～10倍が高値であるが、その差はわずかであった。また、試料注入量は量が500 μ Lを超えると、精度が悪くなり、かつ平均値も高値となる。その原因の一つとしては、注入量が多くなると酸化燃焼部の汚染の影響が生じやすいと考えられる。また、ICの除去方法は、すべての回答は酸を加えて通気していた。

10) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験の指示値の比については、TOC濃度の指示値の比だけでなく、TIC濃度の平均値も0.1未満がほとんどであった。これは今回の調製試料には有機炭素化合物だけでなく炭酸塩を添加していることも要因の一つと考えられる。また、TC測定値の指示値の比もTOC及びTICについての比に準じた傾向となっている。ただし、比が0.1～0.3又は0.3～1の場合もみられ、空試験に使用した水や装置の流路の有機物や無機炭素で汚染されていることが懸念されるものもあった。特に、試料の高倍率希釈は上記の汚染や希釈水の汚染の影響が顕著となる場合があるので注意を払うべきである。

11) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

TC及びTICの濃度値については、指示値の比の各水準間では有意差はない。一方、TOC濃度値は、平均値の偏りや精度の違いは、指示値の比が0.25以上～0.5未満と0.5以上～0.75未満との間であるが、その差はわずかである。また、指示値の比が1あるいは1.5を超えるものがあり、その測定値は調査全体の平均値より高値を示す場合があった。当然ながら、試料の測定は検量線の範囲内で行うことが重要である。

12) 分析方法の定量方法

TC測定及びTIC測定は同測定を行ったすべての回答で絶対検量線法を用いていた。TOC測定でもほとんどすべての回答は絶対検量線であったが(246回答中244)、1回答は標準添加法、

残り1回答は1点検量であった。今回はどちらも調査全体の平均値との差は小さく問題なかったが避けるべきである。標準添加法は有機炭素標準物質を添加するが、その分解率は分析試料に元々含まれる有機炭素化合物の分解率と同じとは限らないので、正確性が損なわれる場合がある。また、JIS K 0102においても標準添加法は規定されていない。1点検量法は当然ながら通常の複数点の検量線よりも濃度値の正確性が保証されない。

13) 使用する水の種類

蒸留水、イオン交換水、超純水等の水の種類によるTOCの平均値の偏り及び精度の違いは特にみられなかった。なお、水については、できるだけ有機炭素や無機炭素の汚染が少ないものを使用した方がよい。分析用試料及び標準液の調製用や測定のための希釈などで多量に使用する水が汚染されている場合、分析試料のTOC測定値に影響を与える事があるので注意する必要がある。

14) 試料の保存状況

試料の保存状況については、一度冷暗所に保存して分析した機関が約85%と、直ちに分析した機関よりも多かった。水準間で平均値の偏りはないが、精度の違いは直ちに分析の方が、わずかに高値であったが、その差はわずかであったので、特に意味がある差ではないと考える。

(c) 過去の結果との比較

過去のTOC測定調査は平成23年度に行われた。今回の調査結果との比較を表2-2-1-8に示す。この表に示すように、TOC濃度、無機炭素の影響の面で今年度の試料条件の方が平成23年度よりも分析の精確性を得るのは難しい条件となっていたが、外れ値を除くと室間精度CVはほぼ同程度であり、また、棄却率も今年度と平成23年度とほぼ同等となり、良好な結果が得られている。分析用試料のTOC調製濃度は平成23年度が161 mg/Lと高濃度であったのに対して、今年度は5.3 mg/Lと低濃度であった。また、TIC調製濃度については平成23年度は無機炭素試薬は添加しなかったのに対して、今年度は3.6 mg/LとTOC濃度と同レベルで含まれている。よって、TOC濃度の面では分析法の検出限界に近づき、また、無機炭素量が多いためTC-IC法もしくはTOC法ともにIC測定や除去を行うため、TOC濃度値に影響が大きくなると予想されたが、今回の調査ではその影響はなかったといえる。

表2-2-1-8 過去の結果との比較 (TOC)

区分	TOC調製濃度 (mg/L)	TIC調製濃度 (mg/L)	主なTOC源	主なIC源	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		棄却率 (%)
								S. D. (mg/L)	CV %	
23年度	161	濃度未調整	D(+) グルコース グリシン	試薬添加なし	前	276	158	20.1	12.7	6.2
					後	259	159	5.86	3.7	
26年度	5.3	3.6	ラクトース グリシン	炭酸水素ナトリウム	前	298	5.57	5.5	98.7	5.0
					後	283	5.22	0.223	4.3	

(d) 総括評価・今後の課題

回答数298のうち、棄却数15及び棄却率5.0%と低く、また、棄却した外れ値を除くと、

TOC測定値の平均値は調製濃度と良い一致を示し、また、ヒストグラムの分布も1.0（平均値）を中心に非常に狭い範囲に左右対称分布であった。さらに、外れ値を除いた室内精度は4.3%と良い精度で分析が行われたと考えられる。平成23年度と比較して、TOC濃度は約1/30と低く、かつTIC濃度がTOC濃度と同程度含まれていて、分析精確性が低下する要素があったにも関わらず良好な結果が得られた。

一方、わずかな数であるが15回答の測定値は棄却された。Grubbsの方法で高値側に外れたものが10回答と最も多く、その原因は検量線範囲が不適當など測定条件の不備、燃烧酸化管の汚染や劣化など分析装置の不備、空試験や希釈水由来の炭素の濃度補正の誤りなどがあつた。Grubbsの方法で低値に外れたものは2回答で、検量線範囲が不適當などの測定条件の不備などが原因であつた。室内精度が大きいために棄却されたのは3回答で、そのうちの2回答はTC-IC法で測定しており、TC法及びIC法の各々の誤差が重なり精度が低下するなどが原因と考えられる。これらの棄却の理由は精確な分析を行うため注意すべき点となる。

TOC分析は今回で2回目の調査であつた。分析用試料の有機炭素源は酸化分解しやすい有機化合物のみであり、また、塩化ナトリウムなど測定妨害となりうる物質も150mg/L程度と低いこともあり、概ね比較的精度良く、正確な分析が実現できている。今後、調査するとすれば、実際の分析でより難しい試料を想定した試料を用いて調査すると良いと考える。例えば、難分解性有機化合物の試料、TIC濃度がTOC濃度より大過剰に存在する試料、高濃度の無機共存物質を含む試料などである。ただし、その際には試料の安定性の問題を十分考慮しなければならない。また、分析方法の室内精度については、分析方法にJIS K0102を引用していることから、参加機関の一部はその繰り返し精度の上限10%を判断基準としている場合があつた。この上限値は今回の調査よりも高値であるため、10%以下でも室内精度の外れ値とみなされることがあつた。次回の調査がある場合は、このJISの室内精度を判断基準としなくてもよい等、精度範囲についても規定しておく必要があると考えられる。

(5) pH

(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1のpHの回答数は447であった。

このうち、棄却された回答は9で、棄却率2.0%と、低い水準であった。Grubbs検定で外れ値とされたものが6回答で、そのうち小さな値に外れたのは4回答、大きな値に外れたのは2回答であった。室内変動が大きかったために外れ値とされたものが3回答であった（室内変動が棄却値より大きかったもう1回答はGrubbs検定で棄却された）。Grubbs検定での棄却下限値、上限値はそれぞれ8.10、8.57ときわめて幅が狭く、室内変動の上限値は0.73%ときわめて小さい値であった。測定値の分布幅が狭く、室間測定精度が良好であったことが如実に表れている。

9回答を棄却した後の438回答の平均値は8.34、変動係数（CV）で表した室間測定精度は0.73%であった。室間精度は模擬水質試料1の他の成分のそれ（4.2～5.9%）より大幅に小さかった。また室内併行精度（CV）は、分散分析に基づく場合0.18%、回答の中央値だと0.07%と、良好な値であった。回答のヒストグラム（級幅0.01）はほぼ左右対称を示し、平均値と中央値（8.33）との一致もよく、全体的に精度、真度ともきわめて満足のいく結果であった。

棄却された回答を含め、すべての回答ともガラス電極法が用いられていた。

2) 個別機関の外れ値評価

棄却された9回答へのアンケート結果の概要を表に示した。原因として考えられることを具体的に記載した回答数は7で、回答なしが2であった。

回答のあった外れ値の原因は、添付資料等から確認することが困難なものばかりであり、原因の特定には至らなかったが、データの転記ミスなどケアレスミスが疑われる例が散見されたのは、他の項目の棄却原因と共通である。

表2-2-1-9 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	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)	試料を開封後すぐに測定したが、その後再度同一試料を測定。値が若干違い、後で測定した値を記載した(すぐ測定した方の値は外れ値でなかった)。	後で測定した値が外れた原因は不明である。試料の保存方法等に関する詳細を確認する必要がある。
B	室内精度 (大きい値)	検出器が汚れていたか、pH標準液が劣化していた汚れがある。	アンケートのとおり可能性があるが、それを裏付ける証拠はない。
C	Grubbs (小さい値)	保管していた当該調査試料を再測定したところ、平均値は8.41で調査結果の平均値と大きな差はなかった。測定記録を確認したが電子データしかなく、記録用紙がみあたらなかったため、記載ミスが疑われる。	アンケートのとおり可能性がある。

表2-2-1-9 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	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
D	室内精度 (大きい値)	いくつかの測定値の中で、本来報告すべきでない値を報告(入力)してしまった。	アンケートの当否は判断できない。
E	Grubbs (小さい値)	アルカリ側の試料であったが、pH4と7で校正したpH計を使用した。	報告された分析結果の平均値は8.09で、調査結果の平均値(8.34)とはpH計の直線性の許容値(最大で±0.1)を超えて外れており、アンケートに挙げられた要因のみとは考えづらい。他の要因も考慮するべきである。
F	Grubbs (小さい値)	回答なし	分析条件等からは原因は不明である。
G	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	室内、分析試料の温度が高かったために、pHが低くなったと考えられる。	温度の補正をしているはずであるうえ、標準液も同じ温度であれば温度の影響はでないはずである。アンケートのとおりとは考えづらい。他の要因も考慮するべきである。
H	室内精度 (大きい値)	pHメータが完全に安定する前に値を読みとった。	アンケートのとおり可能性がある。
I	Grubbs (大きい値)	回答なし	分析条件等からは原因は不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析者の経験度

昨年度分析数、分析業務経験年数による平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

2) 分析に係る日数

分析に要した日数は、ほとんどの回答 (n=423) で1日であったが、2～5日、6～10日、11日以上がそれぞれ9、1、4回答あった。分析に要した日数による平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

分析開始時期も有意な変動要因ではなく、調査結果からも、模擬水質試料のpHは安定なものであったことがうかがわれる。

3) 室内併行精度

室内併行精度は最大でも0.67%であり、他の項目と比べてきわめてよい室内併行精度である。室内併行精度 (CV) が0.2～0.5%の回答の室間精度 (CV=0.95%) は、0%及び0～0.1%という回答のそれ (0.69及び0.67%) に比べ、有意に室間精度が大きいという結果であった。

室内併行精度と室間精度の間には関連があることがこれまで毎年の本調査の多くの項目で一般的にみられる傾向として指摘されてきたが、今回のpHのように室内、室間精度ともきわめてよい場合であってもこれが成り立つようである。

4) 分析方法

すべての機関でガラス電極法が使用されていた。

5) pH計

測定に使用したpH計の種類が携帯用 (n=21)、卓上用 (n=382)、定置用 (n=33) によって平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

pH計の型式については、Ⅱ型 (繰り返し性 ± 0.05) を使用しての回答の室間精度 (n=81、CV=0.84%) は、繰り返し性 ± 0.001 のものを使用しての回答 (n=7、CV=0.22%) に比べて有意に大きい値であった。より精度の高い測定器を用いての回答の室間精度が高いことを示唆しているのかもしれないが、JIS Z 8802で規定されているpH計の型式の繰り返し性の範囲内 (Ⅰ型 ± 0.005 ～Ⅲ型 ± 0.1) では室間精度に有意差はない。

pH計の検出部の構造、増幅・指示部の指示方式による平均値や室間精度に有意差はみられなかったが、どちらも検定を受けていない測定器を使用していたという少数の回答の平均値がわずかに、しかし有意に高い値となった。検出部の検定済み8.33 (n=426) vs 未検定8.38 (n=9)、増幅・指示部の検定済み8.33 (n=427) vs 未検定8.39 (n=6)。真値が不明であるから、有意差のあった平均値のどちらがより真の値に近いのかは一概には言えないが、測定器としては検定を受けたものを使用することが望ましいことは言うまでもない。

増幅・指示部の指示方式として、ほとんどがデジタル式との回答であった (n=413) が、ごく少数 (n=5) がアナログ式との回答であった。アナログ式 (8.42) はデジタル式 (8.33) 及びデジタル・アナログ併用式 (8.33、n=17) と比較して有意に高い平均値を示した。アナログ式の場合、指示値読み取りの際に測定者ごとの偏りが生じる可能性があり、それが今回の有意差の原因である可能性がある。

6) ゼロ校正

ゼロ校正に購入品の中性リン酸塩標準液を使用したという回答がほとんどであり (n=414)、自作 (n=5) その他は少数であった。購入品か自作かによって平均値や室間精度に有意差はみられなかった。なお、ゼロ校正にしゅう酸塩標準液を使用した回答があるが、これは不適切である。

校正に用いた標準液の温度が17.5～22.5℃の回答の平均値 (n=108、8.35) が22.5～27.5℃ (n=295、8.33)、27.5～32.5℃ (n=11、8.29) の平均値よりもわずかに高く、有意に高い値であった。水質試料の温度とほぼ同じ温度で校正したうえで、温度の補正を適切に行っていればこのような差が出ることはないと考えられる。しかし、差はごくわずかであり、実用上は大きな問題になると考えられない。

7) スパン校正

模擬水質試料のpHはアルカリ側にあったので、スパン校正にはほう酸塩か炭酸塩標準液が適当であった。実際にほう酸塩を用いての回答が307と大多数を占めたが、酸性側のしゅう酸塩 (n=3) やフタル酸塩標準液 (n=63) を用いての回答も少なからずあった。用いた標準液によって平均値や室間精度に有意差はみられなかったものの、本来は予備測定に基づいて、適切な標準液によるスパン校正が望まれる。

ゼロ校正と同様に、標準液の温度によって平均値に有意差がみられた (17.5～22.5℃ 8.35 vs 22.5～27.5℃ 8.33) が、ごくわずかな差であり、実用上は問題がない。

8) 校正の繰り返し回数

JIS K0102では、ゼロ校正・スパン校正を行った後、使用した標準液を再度測定して、測定値が使用したpH計の型式による所定の測定値範囲に収まるまで校正を繰り返すこととなっている。

調査結果では、繰り返し1回（及びそれ未満）が300回答と最も多かった。繰り返し回数が2回、3回がそれぞれ63、54回答、4回及びそれ以上がそれぞれ1回答であった。繰り返し回数によって平均値や室間精度に有意差はみられなかった。

9) pH測定

試料に検出部を浸してから測定開始までの時間は0.5分未満（n=106）と1～2分（n=107）との回答がほぼ同数で最も多く、2分までの回答が272であったが、10分以上も18回答あり、最大で30分であった。試料に検出部を浸してから測定終了までの時間は、2～5分との回答が最も多く（n=126）、5分までが322回答であり、最大は58分であった。どちらの時間も、平均値及び室間精度に有意な変動をもたらさなかった。

校正の時の標準液の温度とは異なり、試料の温度による平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

10) 使用した水の種類

蒸留水（n=158）、イオン交換水（n=106）、超純水（n=149）が主に使用されていた。水の種類によって平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

11) 試料の保存状況

冷暗所保存との回答が326、保存せず直ちに測定が102回答、室温・常温保存が3回答であった。保存状況によって平均値及び室間精度には有意差がみられなかった。

本来は保存せず直ちに測定が望ましいが、やむを得ず保存する場合は冷暗所とするべきという結果であった。

（c）過去の結果との比較

過去に水質のpHが調査項目となったのは、平成3年度の模擬酸性雨の一回のみである。これは精製水に塩類と酸を添加して作成したものであった。pHの回答は279、回答の平均値は4.13、室間変動は2.3%であり、今回の調査では室間精度が大幅に改善していた。

改善の理由は明らかではないが、pH計の性能が一つの要因であると推測できる。例えば、今回の調査結果から、指示方式がアナログ式とデジタル式で平均値に有意差がみられたが、20年前だとアナログ式が現在より多かったと推測され、アナログ式データが多いと全体としてのばらつきが大きくなった可能性を指摘できる。

（d）総括評価・今後の課題

模擬水質試料のpHは多くの回答が寄せられた。少数（447回答中9）の外れ値棄却後の室間精度をCVで表すと0.73%、室内併行精度も0.07%（回答の中央値）あるいは0.18%（分散分析より算出）と、室間精度、室内精度ともきわめてよい成績であった。この要因として、参加機関の分析者の水準が高いことその他、測定に前処理が不要なこと、信頼できる、安定な校正用標準液が容易に入手可能であること、pH計が自動校正機能・温度補正機能等

を備えているものが多いこと、pH指示値はデジタル表示され読み取り誤差が少ないこと、などの要因も考えられる。

2. 2 水質試料2

(1) ノニルフェノール

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では109回答があり、Grubbsの方法による外れ値で2回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の分布は、調製濃度付近に平均値と中央値が存在するが、ヒストグラム（図2-1-3(1)参照）には平均値の両側にピークが存在する「二山型」となっている。分布の幅も、模擬水質試料1（一般項目）の調査で得られたヒストグラムの分布と比較すると広いものとなっている。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.123 $\mu\text{g/L}$ 、上限値は0.463 $\mu\text{g/L}$ であった。2回答の値を棄却した107回答の報告値を用いて解析した平均値は、0.293 $\mu\text{g/L}$ 、室間精度はCVで17.0%となった。

2個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答が2であった。これらの結果について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、及びこれらの機関に対して行った棄却原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に示す。

表2-2-2-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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)	ng/Lで算出した結果をそのまま転記した。	濃度を計算したところ、約0.27 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。抽出や前処理、機器測定の実操作や条件に特に問題はなく、試料中濃度を求める際に濃縮率で割り戻すのを忘れたか、報告時の単位の間違いと推定。
B	Grubbs (大きい値)	回答なし。	濃度を計算したところ、約0.60 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。GC/MSの調整不備による感度変動が棄却原因の可能性もあるが、断定はできなかった。

添付資料等から推定した棄却原因と、調査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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ、約0.27 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。クロマトグラムはGC/FIDのクロマトグラムのみを送付であり、GC/MSでのピーク形状や分離、積分方法の評価はできなかった。検量線には特に問題はみられなかった。また、抽出や前処理の条件や操作、GC/MS測定条件には特に問題はなかった。以上のことから、分析操作が棄却原因とは考えにくく、試料中濃度を求める際に濃縮率で割り戻すのを忘れたか、報告時の単位の間違いが棄却原因であると推定した。アンケート調査では、当該機関

は「ng/Lで算出した結果をそのまま転記した」と回答している。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ、約0.60 μ g/Lと分析値に近い値となった。クロマトグラムはTICのみの添付であり、ピーク分離や積分方法の評価はできなかった。TICからは感度が不足しているようにも見受けられた。検量線自体には特に問題はみられなかったが、標準試料間で感度が極端に異なっており(シリンジスパイクの積分値に20倍以上の開きがあった)、GC/MSの調整に問題があったと考えられた。抽出や前処理の条件や操作には特に問題はなかった。このことから、GC/MSの調整の不備による感度変動が棄却原因である可能性も考えられたが、断定はできなかった。なお、アンケート調査では、当該機関からの回答はなかった。

(b) 要因別の解析

(b) -1 要因別の解析 (ノニルフェノール)

今回の模擬水質試料を用いたノニルフェノール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) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した2回答のうち、1回答は民間、1回答は市の分析機関であった。外れ値を棄却した値では、公的機関全体の平均値が民間の平均値よりも幾らか高い値となったが、これは都道府県分析機関(17回答)の平均値が高めの値であることによる。室間精度(ばらつき)は市の分析機関の値がやや大きめの値であった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

環境省受注資格の水準及びQMS構築の水準で、取得有の平均値が取得無の平均値よりも幾らか大きな値となっていた。室間精度はQMS構築有が無よりも良好であった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差はみられない。

4) 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試料数を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。62回答が50未満の水準に属していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかったが、試料数が大きい水準になるに連れて、平均値が幾らか低くなる傾向がみられた。

5) 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。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 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日以上に4水準に区分して比較した。各水準の平均値に有意差はなかったが、11以上の水準の室間精度が有意に劣っていた。また、この水準の平均値は幾らか高めであった。

7) 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。平均値には有意差はみられなかったが、室間精度では5%以上10%未満の水準の値が有意に劣っていた。

8) 室内測定回数に関する解析

測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。107回答中94が固相抽出-GC/MSで、13回答が溶媒抽出-GC/MSでの測定を行っていた。溶媒抽出-GC/MSの水準の平均値が幾らか低く、室間精度が幾らか劣っているようにもみえるが、有意差はなかった。

10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料量を、500 mL未満、500 mL、500 mL～1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに各水準で上下はあるものの、有意差はなかった。

11) 試料のpH調節に関する解析

試料のpHについて、pH3.0未満に調節、pH3.0～3.5に調節、pH3.5に調節、pH3.5超に調節、pH調節しないの5水準に区分して比較した。92回答がpH3.5に調節しており、pH3.0～3.5に調節した回答は12であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかったが、pH値が高くなるに連れて平均値が上昇すること、pH調整しない水準では平均値が高い傾向がみられた。

12) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からのノニルフェノールの抽出は、94回答が固相抽出、13回答が溶媒抽出を用いていた。これらの抽出方法に有意な差はみられなかった。

13) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、92回答がカートリッジタイプのもを使用し、ディスクタイプのもを使用した回答はなかった。また、使用したカートリッジの型式は10種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

14) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が38回答、加圧が55回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

15) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、窒素、窒素と遠心分離、遠心分離、吸引、加圧、窒素と吸引の6水準に区分して比較した。73回答が窒素による脱水を行っていた。窒素と吸引を併用し

た1回答で著しく低い値を示したが、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

16) 固相抽出に関する解析 (溶出溶媒)

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、アセトンが73回答、ジクロロメタンが19回答、アセトン+ジクロロメタンが2回答であった。アセトン+ジクロロメタンの水準で平均値が高い値を示したが、平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

17) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、ジクロロメタンに転溶、ヘキサンに転溶、転溶せず、その他の4水準に区分して比較を行った。69回答がジクロロメタンに転溶しており、ヘキサン転溶と転溶せずが10回答ずつであった。転溶せずの水準の平均値が幾らか高めであったが、何れの水準でも平均値と室間精度に有意差はみられなかった。

18) 溶媒抽出に関する解析 (溶媒の種類)

溶媒抽出による抽出操作を行った13回答は、いずれも抽出溶媒にジクロロメタンを使用していた。

19) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップ操作について、フロリジルカラムを使用、シリカゲルカラムを使用、その他(シリカゲルカートリッジ)を使用、クリーンアップ操作を行わないの4水準に区分して比較した。86回答はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップを行った回答のうち、14回答がシリカゲルカラム、2回答がフロリジルカラム、1回答がその他を使用していた。何れの水準間でも、平均値と室間精度に有意差はなかった。

20) 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、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5水準に分けて解析した。参加機関中78回答が窒素吹きつけ、18回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、2回答がロータリーエバポレータでの濃縮を行っており、2回答は濃縮を行っていないとの回答であった。ロータリーエバポレータを使用した回答では平均値が大きめ、KDを用いた回答では平均値が小さめであったが、回答数が少なく有意とはいえなかった。ロータリーエバポレータと窒素吹きつけを併用した回答の室間精度は、窒素吹きつけのみの回答よりも有意に劣っていた。

21) 試料液に関する解析 (GC分析用の試料液 1mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、500 mL未満、500~1000 mL、1000 mL、1000 mL超の4水準に区分して解析した。85回答が1000 mLと回答し、1000 mL超が12回答、500~1000 mLが7回答、500 mL未満が3回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

22) GC/MSに関する解析 (型式)

測定に使用したGC/MSの型式は、四重極が94回答、タンデム(GC/MS/MS)が7回答、イオントラップが4回答、二重収束が1回答であった。型式の違いによる平均値と室間精度の有

意差はなかったが、タンデム (GC/MS/MS) の室間精度が劣っているようにもみえた。

23) GC/MSに関する解析 (イオン検出法)

SIMによるイオン検出が97回答、MCが3回答、その他 (SRM、MRM) が6回答であった。平均値、室間精度ともに統計的な有意差はなかったが、MCの室間精度が良好にみえた。

24) GC/MSに関する解析 (GC注入量)

GC注入量を、1 μ L未満、1 μ L、1~2 μ L、2 μ L、2~5 μ L、5 μ L超の6水準に区分して比較を行った。47回答が1 μ L、43回答が2 μ L、16回答が2~5 μ L、1回答が5 μ L超であった。各水準間で平均値に有意差はなかったが、室間精度では1 μ Lの水準が良好であった。

25) GC/MSに関する解析 (測定質量数)

81回答がすべての異性体とも告示例のとおりと回答し、9回答は確認用のみ告示例と異なる、12回答は定量用も異なる、5回答はその他 (MS/MS) と回答した。平均値、室間精度ともに有意差はなかったが、その他 (MS/MS) の水準は平均値が幾らか小さく、室間精度が幾らか劣っているようにもみえた。

26) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、69回答が市販品を購入して使用し、自作は37回答であった。購入、自作の何れでも、B社を使用している回答が最も多く、続いて多かったのはHであった。購入と答えた64回答は、6社のメーカーの製品を使用しているが、それらの中では平均値及び室間精度の有意差はみられなかった。自作の37回答は、3社のメーカーの試薬を基に自作しているが、平均値、室間精度ともに有意差はなかった。さらに、購入64回答と自作37回答の間にも、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

27) 標準原液に関する解析 (異性体組成比の測定等)

標準原液を購入と自作の2水準に区分した後、さらに異性体の組成比測定方法について、GC/FID測定、GC/MS測定、文献値、メーカー仕様、その他 (測定せず) の5水準に細分して比較した。購入、自作の何れでも、異性体組成比の測定方法はGC/FID測定がほとんどであった。いずれの水準においても、平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

28) ピークの重なりと対処方法に関する解析

ピークの重なりについて、重なりなし、重なりあり (対処なし)、重なりあり (ピーク分割、ベースラインで対処)、重なりあり (定量用の質量数を変更)、重なりあり (ひとつのピークとする又はピークを按分する)、重なりあり (その他 (MS/MSで対応)) の6水準に区分して比較した。53回答は重なりなしであり、40回答は重なりあり (ピーク分割、ベースラインで対処) と回答した。平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

29) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。1.0以上の水準には該当はなく、82回答は0.1未

満という良好な値であった。0.1以上0.3未満の水準で平均値が有意に劣っていた。0.3以上1.0未満の水準は回答数が2回答のため統計処理を行っていないが、さらに平均値は低下した。室間精度は有意差はなかったが、0.1未満の水準に較べて、0.1以上0.3未満の水準は幾らか劣っているようにもみえた。

30) 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つの水準に区分して比較した。50回答が0.25未満、34回答が0.25以上0.50未満、18回答が0.50以上0.75未満であり、それより大きな比の水準はいずれも1回答が該当した。平均値は統計的な有意差はなかったが、比の値が大きくなるに連れて大きくなるような傾向がみえた。室間精度は0.5以上0.75未満の水準が有意に良好であった。

31) 分析方法別の定量方法に関する解析

固相抽出-GC/MSと溶媒抽出-GC/MSの2つの水準に区分した後に、絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して比較した。いずれの抽出方法でも、ほとんどの回答がサロゲートを用いた内標準法による定量を行っていた。各水準間での平均値及び室間精度の有意差はみられなかった。

32) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答としなかった回答に分けて検定した。101回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。平均値に有意差はなかったが、室間精度はシリンジスパイクを使用した水準が有意に良好であった。

33) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（種類）

内標準物質として92回答が4-n-ニルフェノール-d4を、9回答がフェナントレン-d10を、1回答がアセナフテン-d10を使用していた。内標準物質として使用した化合物の種類による平均値及び室間精度の有意差はみられなかった。

34) サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

105回答がサロゲート物質を使用していた。

35) サロゲート物質に関する解析（種類）

サロゲート物質に使用した化合物は、13C-4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールが97回答、13C-4-n-ニルフェノールが6回答、13C-4-t-オクチルフェノールと13C-4-(1,4-ジメチル-1-エチルペンチル)フェノールがそれぞれ1回答であった。いずれの化合物を使用した水準においても、平均値及び室間精度に有意差はなかった。

36) サロゲート物質に関する解析（回収率）

サロゲート物質の回収率を、50%未満、50~80%、80~120%、120~150%、150%超の5つの水準に区分して比較した。50~80%が62回答、80~120%が34回答であった。50%未満の水準の平均値が高く、室間精度が良好にみえたが、平均値、室間精度とも有意な差は

なかった。

37)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他（ビーカー等）の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が89回答、メスシリンダーが13回答、その他が1回答で、分液漏斗を使用した回答はなかった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、その他の水準の平均値は低い値であった。

38)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。76回答が超純水を使用し、8回答が蒸留水、2回答がイオン交換水、16回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、平均値及び室間精度に大きな差はみられなかった。

38)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていないが、平均値はほとんど差がなかった。室間精度は360分超の水準の値が幾らか良好であった。

39)その他

記載されたコメントの代表的なものは、以下のとおりであった。

「ブランクを低くするため、器具等はすべて水、アセトン、ジクロロメタン洗浄した」、「使用する水は超純水を使用し、使用する器具類は使用直前に洗浄(有機溶媒又は超純水)を行った」、「ガラス器具類は200℃で2時間加熱した」など、汚染に関するものが多く報告されている。

「前処理操作での塩酸によるpH3.5調整が難しいことが問題と感じた」、「固相カートリッジの十分な乾燥」、「窒素吹き付けによる濃縮時に乾固させない」、「固相コンディショニングをアセトン、メタノール、純水で20mLで実施」、「前処理におけるパージ濃縮時、乾固しないように留意した」、「窒素乾燥によるノニルフェノールの揮散」、「ブランク値の低減（器具の洗浄、汚染防止）」、「窒素乾燥によるノニルフェノールの揮散」、「固相抽出カラムからの溶出をアセトンを使用すると水が溶出液に含有され回収率に影響を及ぼしていた」など、前処理操作全体について、様々なコメントが報告されている。

「ノニルフェノールはインサートやカラムに吸着しやすいため、ノニルフェノール専用のインサート及びカラムを使用し、夾雑物の少ないサンプルについてはPEGを添加して測定を行った」、「以前使用していた固相は妨害ピークと定量ピークの分離が難しかったため、使用する固相の見直しを行った」、「ノニルフェノールを機器分析するにはカラムや注入口を良好な状態に保ち、各異性体を分離して分析できるよう留意した」、「サロゲート回収率を高めるために、試料水にメタノールを5%になるよう添加した」、「検量線溶液の調製では標準物質やサロゲート物質、内標準物質の調製溶液の溶媒種類がアセトンとジクロロで混合されるが、混合割合は検量線濃度によって変わり、GC/MS測定結果への影響があるように感じた」など、測定操作一般のコメントが報告されている。

「異性体組成比既知の標準物質がない」、「異性体3, 5, 7, 9, 12等はカラムによっては更

に分離し、異性体3や7などは定量イオンと確認イオンが別の物質である」、「実サンプルではマトリックス効果がみられ、特に内標準でプラス効果が大きいと、回収率が計算上低下してしまう」、「NP3の定量質量数を、135での分離が悪いと、107に変更した」、「ノニルフェノール異性体13番の確認イオン(107-77)に夾雑イオンのピークが重なったため、確認イオンを135-77に変更した」、「一部の異性体において、ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられた。市販の標準品を用い、ノニルフェノールの各異性体の組成比を、GC/FIDを用いて求める際、ピークの分離が不十分となる異性体が見受けられた。市販品の絶対純度について確認方法を定めるべきと考えられる」、「ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられる異性体があった。市販の標準品を用いて、ノニルフェノールの各異性体の組成比をGC/FIDで求める際に、ピークの重なりが不十分となる異性体があった」、「含有割合を明確にした共通の標準液を供給して欲しい」、「内標準の面積値が標準液よりもサンプルで大きくなるのでみかけの回収率が低くなる。吸着の起こらない内標準に変更すべきと思う」など、異性体別の測定における分離と定量の問題点の指摘も報告されている。

(b) -2 要因別の解析 (ノニルフェノール異性体)

ノニルフェノールは異性体の混合物であることから、定量の際には標準液 (標準原液) の13種の異性体組成を明らかにして、試料中の各異性体を分別定量する。そこで、各機関の異性体毎の分析結果 (参考値) などに関して、(ア)各異性体間の分析結果の全体的な傾向、(イ)各機関が使用した標準原液の調製区分・メーカー、異性体組成比の測定方法及びピークの重なり等に関する解析結果、(ウ)異性体分別定量における注意点等を示す。

(ア)各異性体間の分析結果の全体的な傾向

各異性体毎に報告された分析結果の分布を示すヒストグラム (参考図2-3-2) は、番号1、3、4、5、6、9、11では一山型の分布を示したが、ピーク幅が広く、最大値での度数も20%程度と小さい値であった。これら以外の異性体では、ピークが顕著でないもの (番号2、7、12、13) や、二山型のもの (番号8、13) もあった。各異性体毎の室間精度は、12の異性体を除いて、CVで20%から30%程度であり、異性体番号12のみCVが39.5%と非常に悪い値となっていた。これらの異性体毎のCV (%) 値はノニルフェノールとして合算した場合の17.0%よりも劣っていた。

(イ)各異性体毎の組成の分析に関する解析

異性体番号1 : 4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

1)標準原液に関する解析 (メーカー)

購入した68回答、自作した37回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられていない。購入と自作との比較では、自作した水準の室間精度が良好であった。

2)標準原液に関する解析 (異性体組成比の測定等)

購入した67回答、自作した37回答を合わせた102回答では、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った92回答の平均値よりも小さく、有意差がみられた。また、購入、自作別では、いずれにおいてもGC/FID測定の平均値がGC/MS測定の平均値よりも大きな値であったが、有意差はみられなかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

101回答が重なりなしであった。

異性体番号2： 4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

103回答のうち、購入は66回答、自作は37回答であった。購入した回答のうち、D社、F社、その他の水準で平均値が低めとなったが、平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全102回答のうち、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った90回答の平均値よりも有意に小さく、室間精度も劣っていた。また、購入した回答のうち、GC/MS測定を行った回答の室間精度がGC/FID測定を行った回答よりも有意に劣っていた。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

89回答が重なりなしであった。各水準間で有意な差はみられなかった。

異性体番号3： 4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した67回答、自作した37回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。購入と自作との比較では、自作した水準の平均値が幾らか高めであったが、有意差ではなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全103回答のうち、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った91回答の平均値よりも有意に小さかった。同様に、標準原液を購入した回答、自作した回答の中での比較においても、GC/MS測定を行った回答の平均値がGC/FID測定を行った回答よりも有意に小さかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

重なりなしの水準の室間精度が、重なりあり（ピーク分割、ベースラインで対処）よりも有意に劣っていた。

異性体番号4： 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した67回答、自作した35回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。また、購入と自作を合わせた102回答の中での作成方法の比較でも、有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全101回答のうち、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った89回答の平均値よりも有意に小さかった。同様に、標準原液を購入した回答の中での比較においても、GC/MS測定を行った回答の平均値がGC/FID測定を行った回答よりも有意に小さかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

重なりなしの水準の室間精度が、重なりあり（ピーク分割、ベースラインで対処）よりも有意に劣っていた。

異性体番号5： 4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した64回答のうち、A社から購入した回答の室間精度がB社から購入した回答の室間精度よりも有意に良好であった。この他には平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全100回答のうち、GC/MS測定を行った9回答の室間精度がGC/FID測定を行った89回答の室間精度よりも有意に劣っていた。同様に、標準原液を購入した回答の中での比較においても、GC/MS 測定を行った回答の室間精度がGC/FID測定を行った回答よりも有意に劣っていた。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

84回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号6： 4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した66回答の中で、D社から購入した回答の平均値が、H社から購入した回答の平均値よりも有意に小さかった。この他には平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入、自作の区分及び購入全体と自作全体の中での測定方法による差はみられなかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

84回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号7： 4-(3-エチル-2-メチルヘキサン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

自作した37回答の中で、H社を使用した回答の平均値がB社を使用した回答の平均値よりも有意に小さかった。この他には平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入、自作の区分及び購入全体と自作全体の中での測定方法による差はみられなかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

92回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号8： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した65回答、自作した36回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全101回答のうち、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った89回答の平均値よりも有意に小さい値となった。一方、標準原液を自作した回答の中での比較において、GC/MS 測定を行った回答の室間精度がGC/FID測定を行った回答よりも有意に良好であった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

87回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号9： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した67回答のうち、H社から購入した23回答の平均値がB社から購入した31回答の平均値よりも有意に小さかった。この他には平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全103回答のうち、GC/MS測定を行った10回答の平均値がGC/FID測定を行った91回答の平均値よりも有意に小さかった。同様に、標準原液を自作した回答の中での比較においても、GC/MS測定を行った回答の平均値がGC/FID測定を行った回答よりも有意に小さかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

90回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号10： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した67回答、自作した36回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入、自作の区分及び購入全体と自作全体の中での測定方法による差はみられなかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

82回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号11： 4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した65回答、自作した37回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入した64回答のうち、GC/MS測定を行った4回答の平均値がGC/FID測定を行った58回答の平均値よりも有意に大きかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

95回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号12： 4-(3-メチルオクタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

自作した35回答の中で、H社を使用した回答の平均値がB社を使用した回答の平均値よりも有意に小さかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

全103回答のうち、GC/MS測定を行った9回答の平均値がGC/FID測定を行った82回答の平均値よりも有意に小さかった。同様に、標準原液を購入した回答の中での比較においても、GC/MS測定を行った回答の平均値がGC/FID測定を行った回答よりも有意に小さかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

73回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

異性体番号13： 4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール

1) 標準原液に関する解析（メーカー）

購入した64回答、自作した37回答の中でのメーカーの違いによる有意差はみられなかった。また、購入した全回答と自作した全回答との間にも、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

2) 標準原液に関する解析（異性体組成比の測定等）

購入、自作の区分及び購入全体と自作全体の中での測定方法による差はみられなかった。

3) ピークの重なりと対処方法に関する解析

75回答が重なりなしであった。各水準間での有意差はみられなかった。

(ウ) 異性体分別定量における注意点等

ノニルフェノールの測定方法は、13種類の異性体を分別定量し（参考値として求め）、その合算値を求めるという方法である。したがって、13種類の異性体それぞれの測定が正確で精度良く行われていることが必須である。そのためには、標準液（標準原液）及び試料中の13種類の異性体を正確に分離・同定し、標準液（標準原液）では異性体ごとの濃度比（異性体組成）を正確に求めなければならない。このような測定では、「クロマトグラム上のノニルフェノール異性体同士のピークの重なりやノニルフェノール以外の妨害成分のピークによる増感」、「クロマトグラム上の異性体ピークの重なりや対象外ピークによる測定対象異性体の番号のずれ」等に十分な注意が必要である。

「異性体比測定のためのGC/FID測定と、試料中のノニルフェノール定量のためのGC/MS測定の注入口温度や昇温などの条件を揃えること」、「指定された質量数だけでなく他の質量数での測定を行い、ピークの重なりを注意を払うこと」、「昇温条件を変化させることで、ピークの重なりの有無を検討すること」などが有効である。さらに、「同じ標準物質（標準原液）を用いて調製した標準液を利用する場合には、GC/FID測定における溶出時間や面積比、さらにはピークの形状を毎回比較すること」なども有効と思われる。

(c) 過去の結果との比較

今回の調査対象であるノニルフェノールは、これまで平成11年度、13年度及び14年度、25年度の4回、調査物質として検討が加えられてきている。ノニルフェノール及び類縁化合物である4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールの調査結果を表2-2-2-2にまとめる。

過去のアルキルフェノール類の測定結果と今回のノニルフェノールの測定結果を比較すると、室間精度は平成11年度の32.3%から17.0%まで減少した。これは、測定機器の進歩、測定担当者の習熟度の上昇とノウハウの蓄積などが考えられる。しかしながら、昨年度と今年度にわたり同時測定を行った4-t-オクチルフェノールと比較すると、室間精度には開きがある。4-t-オクチルフェノールと異なりノニルフェノールには多くの異性体が存在し、それらのピークが重なり合うことで測定の精度が低下しているものと考えられる。

表2-2-2-2 ノニルフェノール及び類縁化合物のこれまでの調査結果

調査年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
平成11年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
平成11年度	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
平成13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
平成14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
平成14年度	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
平成14年度	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
平成25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
平成25年度	4-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113
平成26年度	ノニルフェノール	107	0.293	17.0	0.32	91.6
平成26年度	4-t-オクチルフェノール	69	0.132	11.7	0.14	94.3

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査において、測定結果を左右する可能性のある要因は、「分析に要した日数」、「室内測定精度」、「濃縮方法」、「GC注入量」、「空試験と試料の指示値の比」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」、「内標準物質の使用」であった。これらのうちで、「GC注入量」、「空試験と試料の指示値の比」、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」は、いずれも試料の濃縮倍率に関する内容であった。濃縮倍率が低いと、GC/MSでの解析においてバックグラウンドのノイズと試料のピークが正確に分離されない可能性がある。特に各異性体のうちで存在比率の小さいものについて、合算の際に誤差が大きくなる可能性がある。逆に濃縮倍率が大きすぎると、コンタミネーションの影響や回収率の低下などの問題が発生する可能性がある。濃縮倍率については、適正な範囲で行うことを心掛ける必要がある。「内標準物質の使用」に関しても、同様の注意が必要と思われる。

今回の調査においては、109回答中107から13種の異性体を分別定量して報告されたが、ND等やGrubbsの方法による外れ値で棄却された回答が存在した。この各異性体毎の棄却率は、当該異性体の測定の原理的な難易度と、標準液に含まれる当該異性体の濃度の大小の2点が影響するものと考えられる。そこで、各異性体について、棄却率と外れ値棄却後の報告濃度平均値を表2-2-2-3にまとめた。

最も棄却率の高かった12の異性体は、13種の異性体の中で濃度が最も希薄であることが分かる。一方、測定誤差を引き起こす因子と考えられるピークの重なりについては、ピークの重なりがあると回答した数は、異性体番号4が最も多く31回答、3と13が26回答、10が21回答、12が20回答、6が19回答であった。これらの中で異性体番号12の室間精度は著しく劣っているが、12以外の5回答の室間精度の平均値(25.2%)が、ピーク重なりが少ない7種の室間精度の平均値(24.6%)と差は大きくなかった。このことから、異性体番号12の測定が難しい理由は、濃度が希薄であることと、他の異性体には現れないようなGCでの分離やMSでの定量の際に発生するなんらかの原理的な問題の可能性も考えられる。

表2-2-2-3 ノニルフェノール異性体別の棄却率と測定結果

異性体 番号	棄却数			棄却率(%)			ピーク 重なり有	平均値 (μ g/L)	室間精度 (CV%)
	ND等	Grubbs	計	ND等	Grubbs	計			
1	1	1	2	0.9	0.9	1.9	4	0.0164	26.0
2	1	3	4	0.9	2.8	3.7	14	0.0350	23.0
3	0	3	3	0	2.8	2.8	26	0.0486	20.7
4	1	4	5	0.9	3.7	4.7	31	0.0202	24.7
5	2	4	6	1.9	3.7	5.6	17	0.0211	23.7
6	2	2	4	1.9	1.9	3.7	19	0.0203	28.1
7	1	2	3	0.9	1.9	2.8	12	0.0174	26.7
8	1	5	6	0.9	4.7	5.6	14	0.0115	25.5
9	1	2	3	0.9	1.9	2.8	14	0.0227	25.2
10	1	3	4	0.9	2.8	3.7	21	0.0121	30.4
11	1	4	5	0.9	3.7	4.7	7	0.0356	22.0
12	5	9	14	4.7	8.4	13.1	20	0.00823	39.5
13	2	4	6	1.9	3.7	5.6	26	0.0196	21.9

(2) 4-*t*-オクチルフェノール

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では72回答があり、Grubbsの方法による外れ値で3回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の平均値(0.130 $\mu\text{g/L}$)は、調製濃度(0.14 $\mu\text{g/L}$)よりも幾らか小さめの値となった。報告された測定値の分布は、この平均値付近に30%程度の度数を持つ最大のピークを示しているが、ヒストグラム(図2-1-3(1)参照)の形は正規分布とは異なっている。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.0819 $\mu\text{g/L}$ 、上限値は0.182 $\mu\text{g/L}$ であり、同時に調査を行ったノニルフェノールと比較して、分布幅が狭いことが分かる。3回答を棄却した69回答の報告値を用いて解析した平均値は0.132 $\mu\text{g/L}$ 、室間精度はCV11.7%となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答3であった。これらの回答について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの機関に対して行った棄却原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2-2-2-4に示す。

表2-2-2-4 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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)	高濃度(1000ppb)のピークが飽和してしまい、検量線の傾きが下がり、直線性が悪くなった。	濃度を計算したところ、約0.17 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、両者に共通する要因が棄却原因であるとは考えにくく、この物質のみに影響する要因、例えばサロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか計算ミス等の可能性がある。
B	Grubbs (小さい値)	表計算ソフトのシートに積分値を貼り付け忘れ、ノニルフェノールの1本目の異性体ピークの結果で計算した。	濃度を計算したところ、約0.13 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、検量線の濃度設定を間違えたか計算ミスの可能性がある。
C	Grubbs (小さい値)	ノニルフェノールの混合標準液を用いて測定しており、4- <i>t</i> -オクチルフェノールでないピークを選んで計算した。	濃度を計算したところ、約0.037 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。同時に分析したノニルフェノールが外れ値でないことから、サロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか計算ミスの可能性がある。

添付資料等から推定した棄却原因と、調査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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ、約0.17 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムや検量線には特に問題はみられなかったが、サロゲート物質の回収率は53.7%と低値であった。当該機関はノニルフェノールの結果も報告しているが、外れ値ではなかった。4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールの分析値の設定値比はそれぞれ1.5、0.62と大きく異なっていたことから、両者に共通する要因、例えば抽出時の回収率やGC/MSの感度等がこの物質の棄却原因であるとは考えにくい。よって、この物質のみに影響する要因、例えばサロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか、計算ミス等の可能性がある。アンケート調査では、当該機関は「検量線が高濃度側で飽和して傾きが小さくなり、直線性が悪くなった」と回答している。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ、約0.13 $\mu\text{g/L}$ と設定値に近い値となった。クロマトグラムや検量線に特に問題はみられなかった。当該機関はノニルフェノールの結果も報告しているが、外れ値ではなかった。4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールの分析値の設定値比はそれぞれ1.1、0.13と大きく異なっていたことから、機関Aと同様にこの物質のみに影響する要因、例えば検量線の濃度設定を間違えたか、計算ミス等の可能性がある。アンケート調査では、当該機関は「表計算ソフトのシートに積分値を貼り付け忘れ、ノニルフェノールの1本目の異性体ピークの結果で計算した」と回答している。

機関Cについて、添付資料から濃度を計算したところ、約0.037 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムや検量線には特に問題はみられなかった。当該機関はノニルフェノールの結果も報告しているが、外れ値ではなかった。4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールの分析値の設定値比はそれぞれ0.8、0.26と大きく異なっていたことから、機関Aと同様にこの物質のみに影響する要因、例えばサロゲート物質の添加量や検量線の濃度設定を間違えたか、計算ミス等の可能性がある。アンケート調査では、当該機関は「ノニルフェノールの混合標準液を用いて測定しており、4-t-オクチルフェノールでないピークを選んで計算した」と回答している。

上述のとおり、抽出や前処理、機器分析等の分析操作のミスよりも、ピークの読み取り間違いや計算ミス等の測定結果を処理する際のミスが目立った。この傾向は前年度と同様である。今回外れ値を報告した機関でも分析担当者以外の人間が分析結果を確認していたが、より入念な結果の精査が必要であると考えられた。

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いた4-t-オクチルフェノール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) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した3回答のうち、2回答は都道府県、1回答は市の分析機関であった。外れ値を棄却した値は、都道府県分析機関（9回答）、市分析機関（6回答）、民間分析機関（54回答）の平均値はよい一致を示した。室間精度CVは都道府県の分析機関が17.0%と幾らか劣っていた。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

国際的な認証等については、取得の有無、認証の種類によらず平均値は大きな差がなか

った。室間精度もほぼ一定の値となった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差はみられない。

4) 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試料数を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。いずれの水準でも、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

5) 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。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 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4水準に区分して比較した。各水準の平均値、室間精度に有意差はなかったが、日数が増えるに従って、室間精度が劣っていく傾向がみられた。

7) 室内測定精度に関する解析

各回答の分析値の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%未満の水準に36回答、2%以上5%未満の水準に16回答が分布した。平均値に有意差はなかったが、室間精度は2%未満の水準の方が有意に良好となった。

8) 室内測定回数に関する解析

測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はなかったが、測定回数が増えるに従って、平均値は上昇する傾向が、室間精度は良好になる傾向があるようにみえた。

9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。69回答中57回答が固相抽出-GC/MSで、12回答が溶媒抽出-GC/MSでの測定を行っていた。2つの水準間で有意な差はみられなかった。

10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料量を、500 mL未満、500 mL、500 mL～1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。63回答が500 mLで、4回答が1000 mLで測定を行っていた。室間精度には有意差はみられなかったが、1000 mLの水準の平均値は有意に小さかった。500 mL未満と1000 mL超の水準は回答数が各々1回答のため、統計処理は行っていないが、全体に試料量が多くなると平均値が小さくなる傾向があるようにみえた。

11) 試料のpH調節に関する解析

試料のpHについて、pH3.0未満に調節、pH3.0～3.5に調節、pH3.5に調節、pH3.5超に調節、

pH調節しないの5水準に区分して比較した。69回答中56回答がpH3.5に調節しており、pH 3.0～3.5に調節した回答は11回答であった。平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

12) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からの4-*t*-オクチルフェノールの抽出は、57回答が固相抽出、12回答が溶媒抽出を用いていた。これらの抽出方法に有意な差はみられなかった。

13) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、57回答すべてがカートリッジタイプのもを使用し、ディスクタイプのもを使用した回答はなかった。また、使用したカートリッジの型式を14種に分けて解析したところ、9種のカートリッジが使用されており、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

14) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が24回答、加圧が33回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

15) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、窒素、窒素と遠心分離、遠心分離、吸引、加圧、窒素と吸引の6水準に区分して比較した。44回答が窒素、7回答が吸引による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

16) 固相抽出に関する解析（溶出溶媒）

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、アセトンが46回答、ジクロロメタンが9回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

17) 固相抽出に関する解析（溶出液の転溶）

溶出液の転溶について、ジクロロメタンに転溶、ヘキサンに転溶、転溶せずの3水準に区分して比較を行った。42回答がジクロロメタンに転溶しており、ヘキサン転溶が6回答、転溶せずが6回答であった。

18) 溶媒抽出に関する解析（溶媒の種類）

溶媒抽出による抽出操作を行った12回答は、いずれも抽出溶媒にジクロロメタンを使用していた。

19) クリーンアップの方法に関する解析

クリーンアップ操作について、フロリジルカラムを使用、シリカゲルカラムを使用、その他（Sep-Pakシリカ）を使用、クリーンアップ操作を行わないの4水準に区分して比較した。54回答はクリーンアップを行っておらず、クリーンアップを行った回答のうち、10回答がシリカゲルカラム、2回答がフロリジルカラムを使用していた。平均値と室間精度に有意差はなかった。

20)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、KDによるもの、窒素吹きつけによるもの、ロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用、濃縮をしないの5水準に分けて解析した。参加機関中49回答が窒素吹きつけ、15回答がロータリーエバポレータと窒素吹きつけの併用であった。何れの水準間でも、平均値及び室間精度に有意差はなかった。

21)試料液に関する解析 (GC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、500 mL未満、500~1000 mL、1000 mL、1000 mL超の4水準に区分して解析した。56回答が1000 mLと回答し、500 mL未満が2回答、500~1000 mLが5回答、1000 mL超が6回答であった。室間精度には有意差はみられなかったが、1000 mLと1000 mL超の水準間で平均値に有意差があり、1000 mL超の水準が低い値であった。

22)GC/MSに関する解析 (型式)

測定に使用したGC/MSの型式は、四重極が61回答、タンデム (GC/MS/MS) が6回答、イオントラップが2回答であった。各水準間での有意差はなかった。

23)GC/MSに関する解析 (イオン検出法)

SIMによるイオン検出が63回答、MCが3回答、その他 (SRM、MRM) が3回答であった。MCの水準の平均値はSIMの水準及びその他の水準よりも有意に小さい値となった。また、その他の水準の平均値は有意差ではないものの、全体平均値よりも高い値であった。室間精度は有意差はなかったが、その他の水準の精度が幾らか劣っているようにもみえた。

24)GC/MSに関する解析 (GC注入量)

GC注入量を、1 μ L未満、1 μ L、1~2 μ L、2 μ L、2~5 μ L、5 μ L超の6水準に区分して比較を行った。36回答が1 μ L、25回答が2 μ L、7回答が2~5 μ Lであった。各水準間での平均値及び室間精度の差はみられなかった。

25)GC/MSに関する解析 (測定質量数)

質量数の組み合わせについて、すべての異性体とも告示例のとおり、告示例と異なる、その他 (MS/MS) の3水準に区分して解析した。63回答がすべての異性体とも告示例のとおりと回答し、4回答はその他、1回答は告示例と異なると回答した。

26)標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、27回答が市販品を購入して使用し、自作は40回答であった。購入、自作とも、B社とH社の原液を使用している回答が多かった。購入した27回答のメーカーによる比較、自作した40回答のメーカーによる比較、および購入と自作の比較のいずれにおいても、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

27)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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。66回答が0.1未満の水準に含まれていた。

28) 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つの水準に区分して比較した。43回答が0.25未満、17回答が0.25以上0.50以上、8回答が0.50以上0.75未満の3水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかったが、これらの3水準では、指示値の比が大きくなるにつれて室間精度が良好になる傾向があるようにもみえた。

29) 分析方法別の定量方法に関する解析

固相抽出-GC/MSと溶媒抽出-GC/MSの2つの水準に区分した後に、絶対検量線、標準添加、内標準、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して比較した。いずれの抽出方法でも、ほとんどの回答がサロゲートを用いた内標準法による定量を行っていた。各水準間での平均値及び室間精度の有意差はみられなかった。

30) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答としなかった回答に分けて検定した。67回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。

31) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（種類）

内標準物質として52回答が4-n-ノニルフェノール-d4を、12回答がフェナントレン-d10を使用していた。その他には、アセナフテン-d10、4-t-オクチルフェノール-d4が使用されていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

32) サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

67回答がサロゲートを使用しており、2回答のみ使用していなかった。

33) サロゲート物質に関する解析（種類）

サロゲート物質に使用した化合物は、57回答が13C-4-t-オクチルフェノールを使用しており、6回答が13C-4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール、その他が4回答であった。その他の内訳は、4-t-オクチルフェノール-d4が3回答、4-(1,4-ジメチル-1-エチルペンチル)フェノールが1回答である。13C-4-n-ノニルフェノールを使用した回答はなかった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

34) サロゲート物質に関する解析（回収率）

サロゲート物質の回収率を、50%未満、50~80%、80~120%、120~150%、150%超の5つの水準に区分して比較した。50~80%が36回答、80~120%が28回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

35) 分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他（ビーカー等）の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が57回答、

メスシリンダーが9回答、分液漏斗とその他が1回答ずつであった。各水準間の有意差の検定は行っていない。

36) 分析用試料の調製方法に関する解析 (使用した水)

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。51回答が超純水を使用し、5回答が蒸留水、2回答がイオン交換水、9回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、イオン交換水の平均値が他の水準よりもいくらか低い値であるようにみえた。

37) 分析用試料の調製方法に関する解析 (分析操作までの時間)

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていない。各水準間で平均値はほぼ一致しているが、室間精度は操作時間が長くなるにつれて次第に悪くなる傾向がみられた。

38) その他

記載されたコメントの代表的なものは、以下のとおりであった。

「器具からの汚染がないように、アセトンで複数回洗浄した」、「空試験の濃度を低くするため、使用する水は超純水を使用し、使用する器具類は使用直前に洗浄(有機溶媒又は超純水)を行った」など、汚染に関するものが多く報告されている。

「固相カラム脱水時及び溶媒濃縮時の窒素ガス吹付けの圧力に気を付けて行った」、「回収率が低下しないよう、カートリッジの乾燥については公定分析法を遵守し、30分間とした」、「固相抽出カラムからの溶出をアセトンを使用すると水が溶出液に含有され回収率に影響を及ぼしていた」、「分析操作中の溶液の濃縮(乾燥)操作によるノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノールのロスが気になった」、「前処理におけるパージ濃縮時、乾固しないように留意した」、「サロゲート回収率を高めるために、試料水にメタノールを5%になるよう添加した」、「オクチルフェノールは誘導体化して測定を行った」、「前処理操作での塩酸によるpH3.5調整が難しいことが問題と感じた」、「検出下限値(定量下限値)を下げるには、空試験値の低減が重要であるが、前処理操作がその低減を難しくしていると感じた」など、前処理操作全体について、様々なコメントが報告されている。

(c) 過去の結果との比較

今回の調査対象である4-t-オクチルフェノールは、昨年度の他に平成11年度及び14年度の2回、調査物質として検討が加えられてきている。4-t-オクチルフェノール及びノニルフェノール、4-n-オクチルフェノールの調査結果を表2-2-2-5にまとめる。

今回の4-t-オクチルフェノールの結果と比較すると、室間精度は平成11年度の29.2%から14年度の22.0%、昨年度の14.0%であり、今回の11.7%は減少している。これは、各機関の担当者が測定に習熟してきたことを示していると考えられる。一方、4-t-オクチルフェノールと同時に測定しているノニルフェノールの結果と比較すると、4-t-オクチルフェノールの方が明らかに室間精度が優れている。この違いは、4-t-オクチルフェノールが単一の化合物であるのに対して、ノニルフェノールは13種の異性体の混合物としてそれぞれの異性体を分別定量して合算する必要があることに起因していると考えられる。

表2-2-2-5 4-t-オクチルフェノール及び類縁化合物のこれまでの調査結果

調査年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 (μ g/L)	室間精度 CV(%)	設定濃度 (μ g/L)	回収率 (%)
平成11年度	ノニルフェノール	86	0.763	32.3	0.90	84.8
平成11年度	4-t-オクチルフェノール	95	0.135	29.2	0.15	90.0
平成13年度	ノニルフェノール	116	0.567	17.0	0.60	94.5
平成14年度	ノニルフェノール	102	0.713	28.6	0.75	94.4
平成14年度	4-t-オクチルフェノール	100	0.164	22.0	0.18	91.1
平成14年度	4-n-オクチルフェノール	98	0.145	32.8	0.14	104
平成25年度	ノニルフェノール	89	0.730	20.6	0.75	97.3
平成25年度	4-t-オクチルフェノール	36	0.351	14.0	0.31	113
平成26年度	ノニルフェノール	107	0.293	17.0	0.32	91.6
平成26年度	4-t-オクチルフェノール	69	0.132	11.7	0.14	94.3

(d) 総括評価・今後の課題

今回の4-t-オクチルフェノールの調査では、模擬水質試料2として同時に分析を行っているノニルフェノール及びLASと比較して、調査参加機関の数が少なかった。そのため、統計的な考察は限定されたものとなっている。

本調査において、測定結果を左右する可能性のある要因として有意な差を示した項目は、「室内測定精度」、「試料量」、「GC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL」、「GC/MSイオン検出法」の4項目であった。これらの項目はいずれも昨年度の調査において測定結果を左右する要因と考えられた項目とは異なっていた。

「室内測定精度」は、同時に測定を行っているノニルフェノールにおいても同様の傾向が得られている。各々の実験室内で測定環境を整え、操作に習熟することが、精度良く安定した測定を行うための大切な要因であるといえる。

「試料量」と「GC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL」はいずれも試料の使用量が関係する項目である。試料中の目的物質の分析に際しては、分析感度の観点からは多量の試料から抽出・濃縮することが有利であるが、抽出溶媒への溶解度が大きくない物質では目的物質の抽出が不完全になる可能性があり、また試料の量が多くなれば、それだけ夾雑物の影響も大きくなることを意味している。このような点を考えて、最適な試料量を求めていく必要がある。

(3) LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では105回答があり、Grubbsの方法による外れ値で5回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された値の分布(図2-1-3(2)参照)は、調製濃度の96%付近にピークを持っており、この平均値付近が度数40%以上の最大頻度を示している。この頻度分布は、模擬水質試料(一般項目)の5項目について得られたヒストグラムと比較すると、ピーク位置の度数が少なく、分布の幅が広いものとなっている。一方、同時に測定した模擬水質試料2(ノニルフェノール等)に含まれるノニルフェノール及び4-t-オクチルフェノールの調査で得られたヒストグラムの分布と比較すると、ピーク位置の度数、分布の幅ともに、LASの結果の方が良好であった。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が2.47 μg/L、上限値は5.11 μg/Lであった。5回答の値を棄却した100回答の報告値を用いて解析した平均値は3.79 μg/L、室間精度はCV10.3%となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、全LASの結果においてND等検出時の感度不足により外れ値となった回答はなく、Grubbsの検定により外れ値と判定された回答が5回答あった。また、全LASでは外れ値とならなかったが、個別のLASについてGrubbsの検定により外れ値と判定された回答が2回答あった。

これらの回答について、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果、およびこれらの機関に対して行った棄却原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2-2-2-6に示す。

表2-2-2-6 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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	LAS C10-LAS C11-LAS C12-LAS C13-LAS Grubbs(小さい値)	標準原液から標準液調製の際、目的濃度より2倍の濃度で調製していた。	濃度を計算したところ、約1.7 μg/Lと分析値に近い値であった。各同族体の分析値の設定値比は約0.5であり、全同族体に影響する原因(シリンジスポンジ添加量の間違いや計算ミス等)により、1/2の値を算出・報告したと推定。
B	LAS C11-LAS C12-LAS C13-LAS Grubbs(大きい値)	試料液の調製ミス(ピペット、通水量等)。	濃度を計算したところ、約6.3 μg/Lと分析値に近い値であった。C11-LASとC12-LASは検量線の上限付近で定量しており、検量線の濃度範囲の設定に問題があったと推定。全LASの棄却原因はこれら同族体の影響と推定されるが、C13-LASの棄却原因は不明。

表2-2-2-6 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機 関	分析結果	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	LAS C10-LAS C13-LAS Grubbs(大きい値)	窒素発生機からの熱をコントロールできていなかった。せまいクリーンルーム内で室内の温度分布にむらを確認できた。	濃度を計算したところ、約6.2 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。棄却原因は全同族体に影響するものではないと考えられるが、原因は不明である。
D	LAS C10-LAS C11-LAS C12-LAS C13-LAS Grubbs(大きい値)	作成している検量線の範囲内で試料量を決めたため、本来は500 mLの試料を採取しなければいけないのに50 mLで測定し外れ値になったと思われる。汚染もあったため、計算の際に影響したと考えられる。	濃度を計算したところ、約8.9 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。C13-LASでは、標準試料は分割して積分したが、精度管理試料は分割せずに積分したことにより、定量値が過大になったと推定。他の同族体の棄却原因は不明。
E	LAS C10-LAS C11-LAS C12-LAS C13-LAS C14-LAS Grubbs(小さい値)	回答なし	濃度を計算したところ、約1.1 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値であった。各同族体の分析値の設定値比は、C13-LASを除いて0.2前後であることから、全同族体に影響する原因により、1/5の値を算出・報告した可能性がある。
F	C12-LAS C13-LAS Grubbs(小さい値)	回答なし	濃度を計算したところ、分析値はC12-LASが約0.73 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASが約0.29 $\mu\text{g/L}$ と分析値よりやや高値となった。多々問題はあがるが、特に空試験値が高かく、濃度を求める際に空試験値を過大に見積もった可能性がある。
G	C14-LAS Grubbs(大きい値)	クロマトグラムの波形処理において、検量線用標準液と試料でピークの取り方が統一されていなかった。	C14-LASについて、標準試料は分割して積分したが、精度管理試料は分割せずに積分したことにより、定量値が過大になったと推定。

添付資料等から推定した棄却原因と、調査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おいて当該機関が推定した棄却原因を比較した。

機関Aについて、添付資料から濃度を計算したところ、全LASで約1.7 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムや検量線には特に問題はみられなかった。各同族体の分析値の設定値比は概ね0.5程度であり、特定の同族体のみ大きく外れることはなかった。このことから、全同族体に影響する原因、例えばシリンジスパイク添加量や濃縮率の違い、または計算ミス等により、本来求めるべき値の2分の1の値を算出・報告したものと推定した。アンケート調査では、当該機関は「標準原液から標準液調製の際、目的濃度より2倍の濃度で調製していた」と回答している。

機関Bについて、添付資料から濃度を計算したところ、全LASで約6.3 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムには特に問題はみられなかった。検量線は二次曲線であり、

外れ値となったC11-LASとC12-LASは、検量線の上限付近で定量を行っていた。各同族体の分析値の設定値比は0.90～1.9とばらついていたことから、棄却原因は全同族体に影響するものでないと考えられた。上述の2つの同族体については検量線の濃度範囲の設定に問題があったためと推定したが(全LASが外れ値となったのも、これらの同族体の影響による)、C13-LASについては原因は不明である。アンケート調査では、当該機関は「試料液の調製ミス(ピペット、通水量等)」と回答している。

機関Cについて、添付資料から濃度を計算したところ、全LASで約6.2 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムの添付がなかったため、ピーク形状や積分の方法について確認できなかった。検量線は点数、直線性には問題はなかったが、C11-LAS、C12-LASでは検量線の上限付近で定量を行っていた。各同族体の分析値の設定値比は1.2～1.8とばらついており、機関Bと同様、棄却原因は全同族体に影響するものではないと考えられるが、これ以上の考察は困難であり、原因は不明である。アンケート調査では、当該機関は「窒素発生機からの熱をコントロールできていなかった。せまいクリーンルーム内で室内の温度分布にむらを確認できた」と回答している。

機関Dについて、添付資料からの濃度を計算したところ、全LASで約8.9 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。検量線には特に問題はみられなかった。各同族体の分析値の設定値に対する比は0.70～2.8であった。クロマトグラムを確認したところ、C13-LASでは、標準試料は対象ピークを分割して積分していたが、精度管理試料は分割せずに積分していた(図2-2-2-1)。このため定量値が過大となり、棄却されたものと推定した。しかし、他の同族体については積分方法に問題はなく、棄却原因は不明である。アンケート調査では、当該機関は「作成している検量線の範囲内で試料量を決めたため、本来は500 mLの試料を採取しなければいけないのに50 mLで測定し外れ値になったと思われる。汚染もあったため、計算の際に影響したと考えられる」と回答している。

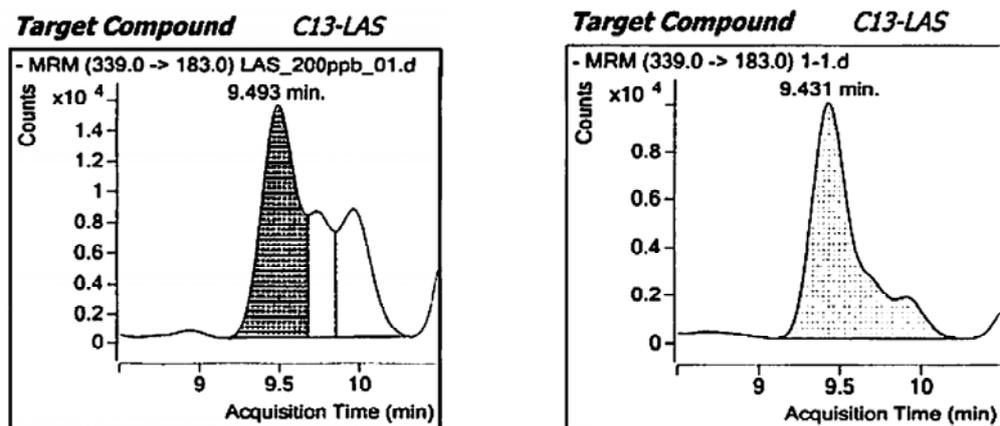


図2-2-2-1 機関Dの報告したC13-LASのクロマトグラム
(左：標準試料、右：精度管理試料)

機関Eについて、添付資料から濃度を計算したところ、全LASで約1.1 $\mu\text{g/L}$ と分析値に近い値となった。クロマトグラムには特に問題はみられなかった。検量線は濃度設定が3点と少なかった。各同族体の分析値の設定値比は0.15～0.41であった。C13-LASを除いて設定値比は0.2前後であり、機関Bと同様に、全同族体に影響する原因により、本来求めるべき値

の5分の1の値を算出・報告した可能性がある。アンケート調査では、当該機関からの回答はなかった。

機関Fについて、添付資料から濃度を計算したところ、C12-LASは約0.73 $\mu\text{g/L}$ 、C13-LASは約0.29 $\mu\text{g/L}$ と分析値よりやや高値(棄却下限値より高値)となった。クロマトグラムはノイズが多かったものの、ピークの分離は良好であった。検量線は濃度設定が3点と少なく、C14-LASの濃度は外挿により求めていた。また、空試験指示値の試料指示値に対する比が高く、C13-LASに至っては試料指示値よりも空試験値が高値であった。このことから、棄却原因として、試料濃度を求める際に空試験値を過大に見積もった可能性がある。アンケート調査では、当該機関からの回答はなかった。

機関Gについて、クロマトグラムを確認したところ、C14-LASでは標準試料はピークを分割して積分していたが、精度管理試料は分割せずに積分していた。一方、他の同族体では、標準試料、精度管理試料共にピークを分割せずに積分していた。このことから、C14-LASでは定量値が過大となり、外れ値となったものと推定した。アンケート調査では、当該機関は「クロマトグラムの波形処理において、検量線用標準液と試料でピークの取り方が統一されていなかった」と回答している。

今回、外れ値を報告した機関の分析担当者の多くは経験年数が1年未満であり、検量線標準液の濃度設定や、積分方法の不統一といったケアレスミスによる棄却が目立った。分析担当者以外の結果確認がなされていないケースもあり、経験年数の浅い分析担当者の提出した結果については、特に熟練者による確認が必要であると考えられた。

(b) 要因別の解析

(b) -1 LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩)

今回の模擬水質試料を用いたLAS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) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した5回答のうち、1回答は都道府県、4回答は民間の分析機関であった。外れ値を棄却した値は、分析機関の区分によらずほぼ一定の値であった。いずれの機関の室間精度も7.0%から10.9%と良好な値であった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

国際的な認証等については、取得の有無、認証の種類によらず平均値、室間精度は大きな差がなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の確認の有無による平均値、室間精度の有意差はみられなかった。

4) 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試料数を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。いずれの水準でも、平均値、室間精度ともに大きな差はみられなかった。

5) 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。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 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。各水準の平均値、室間精度に統計上の有意差はなかったが、11日以上の水準では、平均値が幾らか高く、室間精度が幾らか悪化しているようにもみえた。

7) 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。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかったが、CV(%)値が高くなると平均値が減少しているようにもみえた。

8) 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回の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

9) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。100回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

10) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL～1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11) 試料からの抽出方法に関する解析

試料溶液からのLASの抽出は、100回答すべてが固相抽出を用いていた。

12) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、96回答がカートリッジタイプのもを使用し、1回答がその他（ルアーデバイス）で、ディスクを使用した回答はなかった。また、使用したカートリッジの型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

13) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が53回答、加圧が47回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

14) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、吸引と遠心分離と窒素、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較

した。42回答が窒素による脱水を、22回答が吸引による脱水を、17回答が吸引と窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

15) 固相抽出に関する解析 (溶出溶媒)

固相抽出した目的化合物の溶出に使用した溶媒は、メタノールが96回答、アセトンが1回答であった。

16) 固相抽出に関する解析 (溶出液の転溶)

溶出液の転溶について、アセトニトリル・水に転溶、その他 (メタノールに転溶)、濃縮・転溶を行わないの3水準に区分して比較を行った。93回答がアセトニトリル・水に転溶していた。

17) 試料液に関する解析 (LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100~500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。51回答が500 mLと回答し、100 mL未満が8回答、100~500 mLが38回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

18) LC注入量に関する解析

LC注入量を、5 μ L未満、5 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。66回答が5 μ Lを、21回答が10 μ Lを注入していた。注入量の増加と共に、平均値が減少し、室間精度が幾らか良好になる傾向があるようにみえたが、平均値、室間精度ともに有意差ではなかった。

19) LCカラム (充填剤) に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが80回答、C8が16回答、その他が3回答であった。C8の水準の室間精度がODSの水準よりも幾らか劣っているようにみえたが、充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

20) LCカラム (充填剤と長さ) に関する解析

ODSとC8のそれぞれについて、カラム長を50 mm、100 mm、100 mm、150 mm、150 mm超に区分して8水準で比較した。49回答がODS150 mm、22回答がODS100 mm、14回答がC8 100 mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

21) 移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。92回答がギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。水準間で精度に差はみられなかったが、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの平均値が有意に高くなった。

22) LCグラジエントに関する解析

グラジェントを行った回答は30、行わなかった回答は70であった。平均値には差はなかったが、室間精度はグラジェントを行わなかった水準で有意に劣っていた。

23) LC/MS/MSイオン化方法に関する解析

100回答すべてがESI negativeであった。

24) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが77回答、SIMが13回答、その他（MRM）が10回答であった。平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

25) 測定質量数（プリカーサーイオン及びプロダクトイオンの組み合わせ）に関する解析

100回答すべてが、すべての同族体とも告示例のとおりであった。

26) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、100回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、93回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

27) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。94回答が0.1未満の水準に含まれていた。

28) 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つの水準に区分して比較した。9回答が0.25未満、70回答が0.25以上0.50以上、20回答が0.50以上0.75未満、1回答が0.75以上1.0未満の4水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

29) 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、サロゲートを用いた内標準法の4水準に細分して定量方法を比較した。96回答が内標準法による定量を行っていた。

30) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（使用）

シリンジスパイク内標準物質を使用した回答としなかった回答に分けて検定した。98回答がシリンジスパイク内標準物質を使用していた。シリンジスパイクを使用していない2回答の値は著しく高い値であった。

31) 内標準物質（シリンジスパイク）に関する解析（種類）

内標準物質として98回答がC8-LASを使用していた。

32) サロゲート物質に関する解析（使用の有無）

99回答がサロゲート物質を使用していなかった。

35)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した容器）

模擬水質試料の作成時に使用した容器を全量フラスコ、メスシリンダー、分液漏斗、その他の4水準に区分して比較した。全量フラスコを使用した回答が87回答、メスシリンダーが13回答で、分液漏斗とその他の容器を使用した回答はなかった。各水準間の有意差の検定は行っていない。

36)分析用試料の調製方法に関する解析（使用した水）

測定に使用した水の種類を、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他の4水準に区分して比較した。74回答が超純水を使用し、9回答が蒸留水、4回答がイオン交換水、11回答がその他であった。その他は、ミネラルウォーター等であった。各水準間の有意差の検定は行っていないが、蒸留水の平均値が幾らか低く、蒸留水とその他の水準の室間精度が幾らか劣っており、イオン交換水の室間精度が良好な値であるようにみえた。

37)分析用試料の調製方法に関する解析（分析操作までの時間）

試料の調製から分析操作までに要した時間について、10分以下、10～60分、60～360分、360分超の4水準に区分して比較を行った。各水準間での有意差の検定は行っていないが、360分超の2回答の平均値は幾らか低い値であった。

38)その他

以下のようなコメントが報告されている。

「試料の汚染を防ぐため、蒸留水、アセトン、メタノールで器具を洗浄した」、「ブランク低減のため、器具類は使用前後に超音波処理を行い、その後アセトンとメタノールによる洗浄を行った」、「分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、超純水の順番でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた」、「器具類は洗剤を用いて洗浄していないものを使用した」、「空試験からC11-LAS、C12-LAS、C13-LASが検出されるが、取り除くことができなかった」、「空試験ですべての測定対象物質が検出された。固相抽出カートリッジや試薬に由来すると考えられ、様々なメーカーのものを検討し低減することはできたが、ゼロにすることはできなかった。固相抽出カートリッジはジクロロメタン、メタノール、水の順に洗浄、コンディショニングを行った」など、汚染への対策のコメントが多く報告された。

「環境水で加圧による固相抽出を行う場合、「水質環境基準告示」に定める速度20 mL/分ではカートリッジが目詰まりを起こす可能性があるため10 mL/分で行っている」、「C14-LASの回収率が悪い」、「LAS-C14は水溶液中で吸着性がみられるため、試料調製後、速やかに分析（通水）した」、「固相カートリッジのコンディショニングをしっかりと行う」、「濃縮に使用する窒素の純度に注意する」、「窒素ガスでの固相カラムの乾燥をしっかりと行う」など、前処理操作に関するコメントも報告があった。

「試料の検出下限について、試料の繰り返し測定の結果から算出したため、「水質環境基準告示で示す定量下限値の0.1 $\mu\text{g/L}$ を超える値になった」、「公定法での内標準物質の濃度では、感度が低く、内標準物質濃度の検討が必要と考えられた」、「ノニルフェノールと異なり、異性体を分離定量する必要がない本項目にあっては、分離カラムは異性体が

分離しないC8カラムを用いた方が有効であると思われる」、「C8-LASの保持と他のLASの保持が大きく異なるので内部標準としての使用は適切ではない」、「C8-LASピークの付近に妨害ピークが検出されることが多く、測定値への影響が懸念される」、「告公定法どおりのLC移動相比率で測定したが、C8をはじめとして、保持が弱く、再現性が低いように感じた」、「添加する内標準物質の量はもう少し多い方が安定した値がでると思う」など、測定法に対するコメントや提案も報告されている。

(b) -2 LAS同族体 (C10-LAS~C14-LAS)

LASは分子中の直鎖アルキルの鎖長に特有の分布があり、現在使用されているものは、ほとんどがC10からC14のアルキル鎖長を持つ同族体の混合物である。そのため、LASの分析の際には、C10~C14の各同族体の標準液を用いて、C10~C14の各同族体の測定を行い、それらの結果を合算することになっている。今回の調査では、C10~C14の同族体毎の測定値が報告されていることから、同族体毎に解析を行った。

なお、LAS同族体 (C10-LAS~C14-LAS) 毎の分布については、C10~C14の同族体別に報告された値のヒストグラム (図2-1-3(2)参照) は、いずれの同族体も一山型のピークを示していた。しかし、アルキル鎖長がC10からC14へと大きくなるにつれて、平均濃度は調製濃度よりも低くなり、ヒストグラムで最大頻度を示す区分の度数が40%程度から減少し、ピークの幅が広がるという傾向を示した。

(ア)C10-LAS (デシルベンゼンスルホン酸及びその塩)

1)分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。101回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

2)試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL~1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。62回答が500~1000 mL、34回答が500 mLの水準に含まれていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

3)固相抽出に関する解析 (固相の型式)

固相抽出用の固相の形は、ほとんどの回答がカートリッジタイプのものを使用していた。型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

4)固相抽出に関する解析 (通水方法)

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が54回答、加圧が47回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

5)固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較した。42回答が窒素、22回答が吸引、18回答が吸引と窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6)試料液に関する解析 (LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100~500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。52回答が500 mLと回答し、100 mL未満が8回答、100~500 mLが38回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

7) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 μ L未満、1~10 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。67回答が1~10 μ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

8) LCカラム（充填剤）に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが81回答、C8が16回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

9) LCカラム（充填剤と長さ）に関する解析

ODSとC8のそれぞれについて、カラム長を50 mm、100 mm、100 mm、150 mm、150 mm超に区分して8水準で比較した。50回答がODS150 mm、22回答がODS100 mm、14回答がC8 100 mmのカラムを使用していた。平均値に有意差はなかったが、ODS100 mmの水準で室間精度が有意に良好となった。

10) 移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。93回答がギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。水準間で精度に差はみられなかったが、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの平均値が有意に高くなった。

11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は30回答、行わなかった回答は71回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが77回答、SIMが14回答、その他（MRM）が10回答であった。平均値、室間精度に有意差はなかった。

13) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、101回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、94回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、室間精度に有意差はみられなかったが、B社の平均値が有意に高い値となった。

14) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。97回答が0.1未満の水準に含まれていた。

15) 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つの水準に区分して比較した。18回答が0.25未満、71回答が0.25以上0.50以上、10回答が0.50以上0.75未満の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

(イ) C11-LAS（ウンデシルベンゼンスルホン酸及びその塩）

1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。101回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL～1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意さはみられなかった。

3) 固相抽出に関する解析（固相の型式）

固相抽出用の固相の形は、ほとんどの回答がカートリッジタイプのものを使用している。型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

4) 固相抽出に関する解析（通水方法）

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が54回答、加圧が47回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

5) 固相抽出に関する解析（脱水方法）

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較した。43回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 試料液に関する解析（LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL）

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100～500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。52回答が500 mLと回答し、100 mL未満が8回答、100～500 mLが38回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

7) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 μ L未満、1～10 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。66回答が1～10 μ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

8) LCカラム（充填剤）に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが80回答、C8が17回答であった。充填剤の違いによる平均値の有意差はなかったが、C8の室間精度が有意に劣っていた。

9) LCカラム（充填剤と長さ）に関する解析

ODSとC8のそれぞれについて、カラム長を50 mm、100 mm、150 mm、150 mm超の8水準に区分して比較した。49回答がODS150 mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

10) 移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。93回答がギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は30回答、行わなかった回答は71回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが77回答、SIMが14回答、その他（MRM）が10回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

13) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、101回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、94回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、平均

値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

14) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。101回答中96回答が0.1未満の水準に含まれていた。

15) 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つの水準に区分して比較した。4回答が0.25未満、15回答が0.25以上0.50以上、60回答が0.50以上0.75未満、21回答が0.75以上1.0未満、1回答が1.5以上の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

(ウ) C12-LAS (ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩)

1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。100回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL～1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

3) 固相抽出に関する解析 (固相の型式)

固相抽出用の固相の形は、ほとんどの回答がカートリッジタイプのものを使用していた。型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

4) 固相抽出に関する解析 (通水方法)

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が54回答、加圧が46回答であった。平均値に有意差はみられなかったが、室間精度は加圧の方が良好であった。

5) 固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較した。43回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 試料液に関する解析 (LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100～500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。52回答が500 mLと回答し、100 mL未満が8回答、100～500 mLが37回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

7) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 μ L未満、1～10 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。65回答が1～10 μ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

8) LCカラム (充填剤) に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが80回答、C8が16回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はなかった。

9) LCカラム (充填剤と長さ) に関する解析

ODSとC8のそれぞれについてLCカラム長を50 mm、100 mm、150 mm、150 mm超の8水準に区分して比較した。49回答が150 mmのカラムを使用していた。室間精度に有意差はなかったが、ODS50 mmとC8 50 mmの水準間で平均値に有意差があった。ODS50 mmは全体平均よりも小さく、C8 50 mmは全体平均よりも大きな値であった。

10) 移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。92回答がギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は30回答、行わなかった回答は70回答であった。平均値に有意差はなかったが、グラジェントを行った回答の室間精度が有意に良好であった。

12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが76回答、SIMが14回答、その他 (MRM) が10回答であった。平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

13) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、100回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、94回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

14) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。96回答が0.1未満の水準に含まれていた。

15) 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つの水準に区分して比較した。5回答が0.25未満、18回答が0.25以上0.50以上、66回答が0.50以上0.75未満、9回答が0.75以上1.0未満、2回答が1.5以上の水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

(エ) C13-LAS (トリデシルベンゼンスルホン酸及びその塩)

1) 分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。99回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

2) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL~1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

3) 固相抽出に関する解析 (固相の型式)

固相抽出用の固相の形は、ほとんどの回答がカートリッジタイプのものを使用していた。型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

4) 固相抽出に関する解析 (通水方法)

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が53回答、加圧が46回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

5) 固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較した。42回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6) 試料液に関する解析 (LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100~500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。51回答が500 mLと回答し、100 mL未満が8回答、100~500 mLが37回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

7) LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 μ L未満、1~10 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。65回答が1~10 μ Lを注入していた。平均値に有意差はみられなかったが、10 μ Lと10 μ L超の水準で、10 μ L超の室間精度が有意に良好であった。

8) LCカラム (充填剤) に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが80回答、C8が15回答であった。充填剤の違いによる平均値、室間精度の有意差はみられなかった。

9) LCカラム (充填剤と長さ) に関する解析

ODSとC8のそれぞれについて、LCカラム長を50 mm、100 mm、150 mm、150 mm超の8水準に区分して比較した。49回答がODS150 mmのカラムを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

10) 移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。91回答がギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は30回答、行わなかった回答は69回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが76回答、SIMが13回答、その他 (MRM) が10回答であった。平均値に有意差はみられなかったが、SRMの室間精度が有意に良好となった。

13) 標準原液に関する解析 (メーカー)

標準原液は、99回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、93回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

14) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。99回答中82回答が0.1未満、16回答が0.1以上0.3未満の水準に含まれていた。平均値、室間精度ともに有意差はなかった。

15) 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つの水準に区分して比較した。44回答が0.25未満、47回答が0.25以上0.50以上、8回答が0.50以上0.75未満の3水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

(オ)C14-LAS (テトラデシルベンゼンスルホン酸及びその塩)

1)分析方法に関する解析

測定対象化合物の分析方法について比較した。103回答すべてが固相抽出-LC/MS/MSで測定を行っていた。

2)試料量に関する解析

1回の測定に使用した1000倍希釈試料液の液量を、500 mL未満、500 mL、500 mL~1000 mL、1000 mL、1000 mL超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに有意差はみられないが、1000 mLの水準の平均値が他の水準の値よりも小さめである。

3)固相抽出に関する解析 (固相の型式)

固相抽出用の固相の形は、ほとんどの回答がカートリッジタイプのものを使用していた。型式は11種あったが、平均値、室間精度ともに有意な差はみられなかった。

4)固相抽出に関する解析 (通水方法)

固相抽出時の通水方法について、吸引、加圧、その他の3水準に区分して比較した。吸引が55回答、加圧が48回答であった。室間精度に有意差はみられないが、平均値は吸引の水準の方が有意に高かった。

5)固相抽出に関する解析 (脱水方法)

固相の脱水方法について、吸引、遠心分離、窒素、吸引と遠心分離、吸引と窒素、遠心分離と窒素、加圧、窒素と加圧、遠心分離と加圧の9水準に区分して比較した。44回答が窒素による脱水を行っていた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

6)試料液に関する解析 (LC分析用の試料液1 mL中に含まれる試料mL)

試料液1 mLに含まれる試料を、100 mL未満、100~500 mL、500 mL、500 mL超の4水準に区分して解析した。52回答が500 mLと回答し、100 mL未満が9回答、100~500 mLが39回答、500 mL超が1回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

7)LC注入量に関する解析

LC注入量を、1 μ L未満、1~10 μ L、10 μ L、10 μ L超の4水準に区分して比較した。69回答が1~10 μ Lを注入していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

8)LCカラム (充填剤)に関する解析

カラムの充填剤には、ODSが82回答、C8が17回答であった。平均値に有意差はなかったが、C8の室間精度がODSに較べて有意に劣っていた。

9)LCカラム (充填剤と長さ)に関する解析

ODSとC8のそれぞれについて、LCカラム長を50 mm、100 mm、150 mm、150 mm超の8水準に区分して比較した。50回答がODS150 mmのカラムを使用していた。平均値に有意差はなかったが、ODS150 mmの水準の室間精度がC8 100 mmの水準よりも有意に良好であった。

10)移動相の種類に関する解析

移動相液体の種類を、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、酢酸アンモニウム水溶液/メタノール、その他の5水準に区分して比較した。96回答がギ酸・ギ酸アンモニウム

ウム水溶液/アセトニトリルを、6回答が酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを使用していた。室間精度に有意差はみられなかったが、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの水準の平均値が有意に高い値となった。

11) LCグラジェントに関する解析

グラジェントを行った回答は30回答、行わなかった回答は73回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はなかったが、グラジェントを行わなかった水準の室間精度が幾らか劣っているようにみえる。

12) LC/MS/MS検出方法に関する解析

イオン検出法は、SRMが77回答、SIMが15回答、その他（MRM）が11回答であった。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかったが、平均値はSIMの水準の値が他の2水準の値よりも幾らか大きな値にみえる。

13) 標準原液に関する解析（メーカー）

標準原液は、102回答すべてが市販品を購入して使用していた。使用したメーカーはB社とG社の2社のみで、97回答がG社の標準原液を使用していた。B社とG社の間には、平均値はB社の水準が有意に低かった。室間精度は有意差はみられなかったが、B社の水準が劣っているようにもみえる。

14) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。102回答が0.1未満の水準に含まれていた。

15) 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つの水準に区分して比較した。83回答が0.25未満、14回答が0.25以上0.50以上の2水準に分布していた。平均値、室間精度ともに有意差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

昨年度の調査結果との比較を表2-2-2-7に示す。

今年度の調査結果を昨年度の調査結果と比較すると、長鎖になるに従って回収率が低下し、室間精度が悪化するという傾向に大きな変化はみられない。しかし、C13-LAS及びC14-LASの室間精度が幾らか改善されている。グラジェントの使用率は昨年度も今年度も30%程度と同様であるが、操作への習熟度が増加したと考えることができる。

表2-2-2-7 LAS及びC10-LAS～C14-LAS同族体のこれまでの調査結果の比較

調査年度	対象物質	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度 CV(%)	設定濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
平成25年度	LAS	70	5.22	12.2	5.40	96.7
平成26年度		100	3.79	10.3	3.95	95.9
平成25年度	C10-LAS	70	0.641	11.1	0.65	98.6
平成26年度		101	0.566	11.1	0.55	103
平成25年度	C11-LAS	70	1.76	11.6	1.8	97.8
平成26年度		101	1.28	11.2	1.3	98.5
平成25年度	C12-LAS	70	1.66	12.8	1.7	97.6
平成26年度		100	1.15	12.0	1.2	95.8
平成25年度	C13-LAS	70	0.807	16.9	0.85	94.9
平成26年度		99	0.476	13.3	0.50	95.2
平成25年度	C14-LAS	69	0.346	21.7	0.40	86.5
平成26年度		103	0.331	19.8	0.40	82.8

(d) 総括評価・今後の課題

今年度のLASの調査は、昨年度の調査結果を受けての追跡調査という位置づけで行われた。回答数は外れ値によって棄却された回答を含めると105回答であり、昨年度の72回答から1.5倍近い増加となった。同様の追跡調査の位置づけで同時に行われた模擬水質試料2のノニルフェノールでは94回答から109回答、4-t-オクチルフェノールでは39回答から72回答と増加している。これは、LAS及びノニルフェノールが水質環境基準項目、4-t-オクチルフェノールが要監視項目に規定されたことにより、これらの項目を測定する必要性が上昇し、関心が高まっていることが一因と考えられる。

本調査において、測定結果を左右する可能性があると判断された要因は、「移動相の種類」と「LCグラジエント」の2項目であった。

これらのうちで、「移動相の種類」については、ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを移動相に用いた場合に比べて、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルを移動相とした場合に、平均値が高くなるという結果である。ギ酸と酢酸の性質の違いにより、溶離条件に何らかの差異が生じる可能性も考えられるが、一方でギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの水準が92回答に対して、酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの水準は6回答しかないこと、室間精度は酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルの水準の方が良好であることなどから、正しい比較が行われているのか幾らか疑問がある。なお、「移動相の種類」は昨年度の解析項目にはないため、直接的な比較はできない。

「LCグラジエント」については、昨年度の解析においても測定結果を左右する要因の一つとして指摘された項目である。「LCグラジエント」の有無が要因となるのは、LASがC10からC14までの同族体の混合物でのため、グラジエントを用いないLC条件ではリテンションタイムが非常に大きくなることに起因すると考えられる。特にC13及びC14-LASのような長鎖同族体のピーク形状が、イソクラティック溶出ではブロードとなって定量性が劣ることから、グラジエントを用いることは正確な測定には大切な因子となる。

参加機関からのコメントにも記載されているが、LASはC10からC14のアルキル鎖長を持つ同族体の混合物であることから、固相抽出の充填剤への吸着能が鎖長毎に異なっている。

特にC13やC14のような長鎖の同族体では、充填剤への吸着力が強く、溶出時の回収率が低下する可能性がある。同族体別に作成したヒストグラムにおいて、C13-LASとC14-LASの分布が調製濃度よりも低い値の頻度が大きくなっていたのは、このような回収率の低下によると考えられる。これは、長鎖同族体の実測値が、実際の濃度よりも低く測定される危険性を示している。この点については、今後さらに検討する必要がある。

また、内標準物質としてC8-LASを使用しているが、C10-LASからC14-LASで回収率やリテンションタイムに大きな差があり、それが原因で測定に影響がある。更に、短鎖のC8-LASが内標準として適切であるのか検討を要するようと思われる。

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

回答数は74であり、そのうち1回答が外れ値として棄却された。棄却理由はGrubbsの検定による小さな値であった。棄却された1回答以外は、幾らか幅があるものの平均値付近にまどまっていた(図2-1-(4)のヒストグラムを参照)。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.440 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $1.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却された1回答を除いた73回答の報告値を用いて解析した平均値は $0.802 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCVで13.8%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度(設定値 $0.828 \mu\text{g}/\text{m}^3$)の96.8%であった。なお、今回の結果では、Grubbsの検定で棄却された回答以外の報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で66.9%、最も大きい値で140%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、Grubbsの検定により1回答が外れ値と判定された。この機関Aのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果及びこの機関に対して行った棄却原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2-2-3-1に示す。

表2-2-3-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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)	濃度算出時にGC/MSに導入した試料ガスの体積を勘違いしていた。	他の幾つかの項目もGrubbsの検定で小さな値として棄却されていたので、項目に共通な原因があると推定される。 試料の3物質のピークレスポンスと同程度の標準ガスの濃度×濃縮量から概算した濃度は、いずれも報告値の約3倍で外れ値にならなかった。加えて、同時に測定した他VOC成分についても調査結果の平均値の1/3~1/2であった。このことから、アンケートのような濃度計算の間違いが疑われる。

添付資料から推定した棄却原因、調査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おいて当該機関が推定した棄却要因とも、計算間違いの可能性が高い内容であった。

アンケート調査における同機関からの回答は、調査結果の速報で確認し、改善点としては下記の3つを挙げている。

- ・測定データから濃度を算出する計算シートを改善する。
- ・思い込みを排して、再確認を丁寧に行う。
- ・複数人で測定結果を精査できる体制をとる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いたベンゼ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試料数を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。平均値では統計的有意差はなかったが、試料数の50未満と100以上500未満との間の室間精度に違いがみられた。21年度及び22年度調査の「試料数が多いほど測定操作に習熟している」という傾向とは、逆であった。

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。平均値、室間精度に統計的な有意差はみられなかったが、経験年数が多いほど平均値が増加するという傾向がみられた。

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日以上に4水準に区分して比較した。11日以上の水準の室間精度が幾らか大きめであるが、平均値及び室間精度ともに有意な差はみられなかった。

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。平均値、室間精度に統計的有意差がみられたが、5%以上10%未満の水準に区分される回答数は5回答、10%以上の水準に区分される回答はなかった。2%未満の水準に区分される回答数は35回答で、室間精度のCV7.8%は、22年度調査の結果(回答数は36回答で、室間精度のCV12.2%)より良好であった。

5) 室内測定回数に関する解析

測定を何回繰り返して行ったかを1、2、3、4、5回の5水準に区分して比較した。平均値と室間精度とも水準間で有意差はなかったが、測定回数が増えるに従い平均値で幾らか良好になる傾向があるようにもみえる。22年度調査の結果と同様、室間精度では全水準間での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

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての回答がGC/MS法で測定を行っていた。22年度調査では $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV13.8%であり、今回の平均値は $0.802 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV13.8%となり、同様な結果となった。

7) 試料採取容器の洗浄方法に関する解析

洗浄方法は減圧・ゼロガス導入を繰り返すのであるが、その回数を1, 2回、3, 4回、5, 6回、7, 8回、9, 10回、11回以上の水準に区分して比較した。すべての回答も3回以上の洗浄を繰り返し、最大16回行っていた回答もあった。平均値については水準間で有意差はなかった

が、室間精度に有意差がみられ、洗浄回数が多いほど精度が良好になる傾向がみられた。

8) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100 mL未満、100 mL以上200 mL未満、200 mL以上300 mL未満、300 mL以上400 mL未満、400 mL以上500 mL未満、500 mL以上750 mL未満、750 mL以上1000 mL未満、1000 mL以上の8つの水準に区分して比較した。1000 mL以上の水準は該当がなかった。報告のあった70回答のうち、半数の35回答は400 mL以上500 mL未満の水準となった。300 mL以上400 mL未満の水準の平均値 ($0.667 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が低い値であり、回答数3が少ないという結果は、22年度調査 (平均値 ($0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、回答数2) と同じ傾向であった。しかし、全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

9) 試料の希釈操作 (希釈倍率) に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2.5倍を越える希釈を行った回答はなく、2超2.5以下の水準も1回答のみであった。報告のあった72回答のうち、47回答は希釈をせずに測定を行っていた。全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

10) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他 (両者併用) の3つの水準で比較した。57回答は低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管を使用した9回答と両者を併用した6回答の室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。22年度調査では、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他 (両者併用) の3つの水準で室間精度に有意差がみられたが、今回の室間精度は有意ではなかった。

11) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。73回答中70が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

12) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。13回答が窒素、60回答がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している回答はなかった。平均値、精度とも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

報告のあった72回答のうち、71回答が四重極型GC/MSを、1回答がイオントラップ型GC/MSをそれぞれ使用していた。

14) GC/MSイオン検出法に関する解析

5回答がMC検出、2回答がその他で検出を行っていたが、それ以外の64回答はSIM検出であった。平均値、精度ともに有意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

絶対検量線、標準添加、内標準、絶対検量線と標準添加の併用の各定量法に区分して比較した。72回答のうち、64回答が内標準法を用いており、6回答が絶対検量線法、1回答が標準添加法、1回答が絶対検量線と標準添加の併用であった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、平均値は絶対検量線法が低かった。精度については有意差はなかった。

これは21年度及び22年度調査結果と同様の傾向である。

16) 標準ガス（原ガスの調製方法）に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した回答と自家調製した回答に分けて検定した。73回答すべてが市販品を購入して使用していた。

17) 標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった72回答のうち69回答は原ガスの購入又は調製後1年以内の標準ガスを使用していた。購入又は調製後2年を越える原ガスを使用しているも3回答あった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

18) 標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。標準ガス調製後1月以上経った標準ガスを使用している回答が5あり、最長で5月であった。43回答は調製後すぐに使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

19) 測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。回答のあったすべて（73回答）が質量数78を使用していた。

20) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。回答のあった70回答のうち56が0.1未満で、12回答が0.1以上0.3未満で、2回答が0.3以上1.0未満であった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

21) 試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。70回答すべてが1.0未満の4水準に分布していた。平均値、精度ともに有意差はなかった。

22) その他

留意点等に関するコメントとしては、「採取容器の洗浄、測定室内雰囲気の影響、装置等焼き出し等汚染防止に留意した」、「試料中の各物質の濃度が異なるため、濃縮量を変

えたり、検量線を調製したりするなど、測定を工夫する必要があった」、「内標準物質をリテンションタイムで使い分けた」などが複数記載されていた。

また、多くの機関が可能な限り試料入手後速やかに分析することを心がけていた。

これらは、平成22年度調査時の内容と大きく変わらなかった。

(c) 過去の結果との比較

ベンゼンはこれまでに平成9年度、14年度、15年度、17年度、18年度、21年度、22年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。これらの調査は9年度に活性炭吸着物を配布した以外は、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベース（又は窒素ベース）の模擬大気試料を充填して配布して実施している。試料の配布形態が異なる9年度を除いた過去の結果を、今回の結果と合わせて表2-2-3-2に示した。今回の結果を22年度の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干下回り、室間精度は同程度であった。また、過去の結果と比較すると、平均値の調製濃度に対する比は若干下回り、室間精度は14～18年度より若干良好であった。

表2-2-3-2 模擬大気試料でのベンゼンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
14	99	43.0	25.0	103.4	0.3
15	108	1.02	16.7	102.0	0.3
17	93	0.809	17.2	103.7	0.3
18	95	1.13	15.3	101.8	0.3
21	74	1.85	12.7	103.4	0.3
22	73	1.12	13.8	98.2	0.3
26	73	0.802	13.8	96.8	0.3

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「昨年度の試料数」「室内測定精度」「試料採取容器の洗浄方法」「試料量」及び「分析方法別の定量方法」の5要因であった。これらの要因のうち、「昨年度の試料数」については、21年度及び22年度調査の「試料数が多いほど測定操作に習熟している」という傾向とは、逆の結果になった。「試料採取容器の洗浄方法」については、室間精度に有意差がみられ、洗浄回数が多いほど精度が良好になる傾向がみられた。なお、「分析方法別の定量方法」については、絶対検量線法の平均値 ($0.715 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と内標準法の平均値 ($0.804 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で有意差はみられ、絶対検量線法の平均値は内標準法の平均値よりも低かった（設定値は $0.824 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、絶対検量線法の平均値は低値と考えられた）。これら以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度CVが13.8%で、22年度調査と同様の値を示し、良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査が水質試料と比べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、

GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を約2/3の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

(2) 塩化メチル

(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72であり、そのうち5回答が外れ値として棄却された。棄却理由はGrubbsの検定による小さな値が2回答、大きな値が3回答であった。ベンゼンよりも平均値付近にまとまり正規分布に近いヒストグラム（図2-1-(4)参照）になっている。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $0.677 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $1.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却された5回答を除いた67回答の報告値を用いて解析した平均値は $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCVで11.6%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度（設定値 $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の100%であった。なお、今回の結果では、Grubbsの検定で棄却された回答以外の報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で67.4%、最も大きい値で128%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、Grubbsの検定により5回答が外れ値（小さい値：2回答、大きい値：3回答）と判定された。この機関A～Eのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果及びこれらの機関に対して行った棄却原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2-2-3-3に示す。

添付資料から推定した棄却原因及び調査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おいて当該機関が推定した棄却要因から（添付資料から推定した棄却原因とアンケートの原因の一致しないものもあるが）、2回答が計算間違い、1回答が同定間違いの可能性があると考えられ、残りの2回答は原因ははっきりしなかった。

なお、アンケートから、改善点としては下記の事柄を列挙されていた。

- ・濃度を算出する計算シートを改善する。
- ・再確認を丁寧に行う。
- ・複数人で測定結果を精査する。
- ・キャニスター洗浄後の定期的な汚染確認。
- ・自動標準調製装置の保守点検を行う。
- ・測定室内環境中の汚染の把握を行う。

表2-2-3-3 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機 関	分析結果	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)	濃度算出時にGC/MSに導入した試料ガスの体積を勘違いしていた。	他の幾つかの項目もGrubbsの検定で小さな値として棄却されていたので、項目に共通な原因があると推定される。試料の3物質のピークスと同等程度の標準ガスの濃度×濃縮量から概算した濃度は、いずれも報告値の約3倍で外れ値にならなかった。加えて、同時に測定した他項目についても調査結果の平均値の1/3～1/2であった。このことから、アンケートのような濃度計算の間違いが疑われる。
B	Grubbs (小さい値)	試料ガス用及び標準ガス用キャスターの劣化。	ベンゼン、トルエンは外れ値でなく、塩化メチルが小さい値の外れ値である。塩化メチル、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエンが同濃度で含まれる標準ガスにおける各定量値の塩化メチル50(質量数)のMSレスポンスは、塩化ビニルモノマー62、1,3-ブタジエン54に比べて低くない。濃度換算定数($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ppb}$)は、塩化メチル0.0021、塩化ビニル0.0026、1,3-ブタジエン0.0023で、これら物質間の差は、1.2倍程度である。したがって、横軸を添加量(ng)、縦軸をピーク面積比で作成した検量線の傾きは、これらの物質間でほとんど違わないと推測されるが、報告の検量線の傾きは、塩化ビニルモノマーと1,3-ブタジエンは同程度、塩化メチルは約半分である。このことから、塩化メチルピークを誤同定したと推測される。塩化メチル標準ガスのS/Nもこのことを支持している。誤同定のため、定量値が一致しなかったと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	<ul style="list-style-type: none"> 空試験値は大きくないが、汚染がないことを確認した試料用キャスターを最終的に洗浄・減圧する際又はキャスターの輸送の際に汚染があった可能性がある。 自動で標準試料及び内標準物質を調製する際に、設定とおりに調製できていなかった可能性がある。 	クロマトグラムから読み取った試料の3物質のピークスと同等程度の標準ガスの濃度×濃縮量から概算した濃度は、ベンゼン $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、塩化メチル $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トルエン $7.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、報告濃度との比は、それぞれ0.95、1.2、0.92であった。塩化メチルのみ報告値が概算濃度と報告濃度との比が大きかったことから、濃度計算の間違いが疑われる。
D	Grubbs (大きい値)	他の項目も含めて全体的に高めであるため、標準ガスの濃度が設定値より、低値であったと思われる。	標準ガスのクロマトグラム(50 pptの標準ガス100 mL)のピークスを基に概算した試料中の塩化メチル、ベンゼン、トルエン濃度とそれぞれの報告値との比は、化合物間で6倍の差があった。これは、概算に用いたレスポンスが試料のレスポンスと乖離しすぎているため、概算濃度が不正確になったためと考えられる。結論として、原因をば不明である。
E	Grubbs (大きい値)	回答なし	添付資料がないため原因は不明である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いた塩化メチル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試料数を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。平均値、室間精度ともに統計的有意差はなかったが、試料数100以上500未満の水準では、平均値 ($1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、室間精度 (CV9.3%) ともに良好な結果であった。

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。平均値、室間精度に統計的な有意差はみられなかった。

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日以上に区分して比較した。平均値及び室間精度ともに有意な差はみられなかった。

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。平均値、室間精度ともに統計的有意差がみられなかった。

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回の5水準に区分して比較した。平均値と室間精度とも水準間で有意差はなかった。

6) 分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。回答した67回答すべてがGC/MS法で測定を行っていた。22年度調査では31回答が平均値 $1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV12.8%であり、今回の平均値は $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCVで11.6%となった。いずれも良好な結果であった。

7) 試料採取容器の洗浄方法に関する解析

洗浄方法は減圧・ゼロガス導入を繰り返すのであるが、その回数を1,2回、3,4回、5,6回、7,8回、9,10回、11回以上の水準に区分して比較した。すべての回答も3回以上の洗浄を繰り返し、最大16回行っていた回答もあった。平均値については水準間で有意差はなかったが、室間精度に有意差がみられ、ベンゼンと違って、洗浄回数が3,4回のもものが精度がよかった。

8) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100 mL未満、100 mL以上200 mL未満、200 mL以上300 mL未満、300 mL以上400 mL未満、400 mL以上500 mL未満、500 mL以上750 mL未満、750 mL

以上1000 mL未満、1000 mL以上の8つの水準に区分して比較した。1000 mL以上の水準は該当がなかった。報告のあった64回答のうち、半数の32回答は400 mL以上500 mL未満の水準となった。300 mL以上400 mL未満の水準の平均値 ($0.880 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が低い値であり、回答数 (3) が少ないという結果は、ベンゼンと同じ傾向であった。

9) 試料の希釈操作 (希釈倍率) に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2倍を越える希釈を行った回答はなく、報告のあった66回答のうち、43回答は希釈をせずに測定を行っていた。全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

10) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他 (両者併用) の3つの水準で比較した。54回答は低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管を使用した7回答と両者を併用した5回答の室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

11) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。67回答中64が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

12) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。12回答が窒素、55回答がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している回答はなかった。平均値、精度とも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

報告のあった66回答のうち、65回答が四重極型GC/MS、1回答がイオントラップ型GC/MSをそれぞれ使用していた。

14) GC/MSイオン検出法に関する解析

5回答がMC検出、2回答がその他で検出を行っていたが、それ以外の58回答はSIM検出であった。平均値、精度ともに有意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

絶対検量線、標準添加、内標準、絶対検量線と標準添加の併用の各定量法に区分して比較した。72回答のうち、59回答が内標準法を用いており、6回答が絶対検量線法、1回答が絶対検量線と標準添加の併用であった。標準添加法はなかった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、室間精度に有意差はないが、絶対検量線法の平均値 ($0.917 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と内標準法の平均値 ($1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、有意差がみられた。これは内標準法が絶対検量線法より良好な結果が得られることを示している。

16) 標準ガス (原ガスの調製方法) に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した回答と自家調製した回答に分けて検定した。67回答すべてが市販品を購入して使用していた。

17) 標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった66のうち59回答は原ガスの購入又は調製後1年以内の標準ガスを使用していた。購入又は調製後2年を越える原ガスを使用している3回答もあった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

18) 標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。標準ガス調製後1月以上経った標準ガスを使用している回答3であり、最長で5月であった。42回答は調製後すぐに使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

19) 測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。回答のあったすべての67回答のうち65が質量数50を、2回答が質量数52をそれぞれ使用していた。

20) 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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。回答のあったすべての65回答が0.1未満で測定を行っていた。

21) 試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。64回答のうち62が1.0未満の4水準に分布していた。平均値、精度ともに有意差はなかった。

22) その他

留意点等に関するコメントとしては、「採取容器の洗浄、測定室内雰囲気の影響、装置等焼き出し等汚染防止に留意した」、「試料中の各物質の濃度が異なるため、濃縮量を変えたり、検量線を調製したりするなど、測定を工夫する必要があった」、「内標準物質をリテンションタイムで使い分けた」などが複数記載されていた。

また、多くの機関が可能な限り試料入手後速やかに分析することを心がけていた。

これらは、平成22年度調査時の内容と大きく変わらなかった。

(c) 過去の結果との比較

塩化メチルはこれまでに平成21年度、22年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。これらの調査は、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベースの模擬大気試料を充填して配布して実施している。今回の結果と合わせて表2-2-3-4に示した。

今回の結果を21、22年度の結果と比較すると、平均値と調製濃度はいずれもよく一致し、室間精度は同程度であった。なお、21、22年度では塩化メチルは優先取組物質でなかったが、今回は優先取組物質になってからの調査であり、回答数は約2倍程度に増えている。

表2-2-3-4 模擬大気試料での塩化メチルの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	備考
21	31	2.15	11.4	102.4	0.3	調査時では優先取組 物質でなかった
22	36	1.39	12.8	101.5	0.3	
26	67	1.09	11.6	100.0	0.3	優先取組物質

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「試料採取容器の洗浄方法」「試料量」「標準ガス(原ガスの購入メーカー)」及び「分析方法別の定量方法」の4要因であった。「分析方法別の定量方法」については、絶対検量線法の平均値($0.917 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と内標準法の平均値($1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)で、有意差がみられた。これは内標準法が絶対検量線法より良好な結果が得られることを示している(設定値は $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、絶対検量線法の平均値は低値と考えられた)。これ以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV11.6%で、22年度調査とほぼ同様の値(12.8%)を示し、非常に良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査が水質試料と比べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を約2/3の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

(3) 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

回答数は73であり、そのうち1回答が外れ値として棄却された。棄却理由はGrubbsの検定による小さな値であった。棄却された1回答の値以外は、幾らか幅があるものの平均値付近にまとまっている。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $2.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $9.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却された1回答を除いた72回答の報告値を用いて解析した平均値は $5.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCVで16.5%となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度（設定値 $5.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の100%であった。なお、今回の結果では、Grubbsの検定で棄却された回答以外の報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で55.5%、最も大きい値で147%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、Grubbsの検定により1回答が外れ値と判定された。この機関Aのデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果及びこの機関に対して行った棄却原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2-2-3-5に示す。

表2-2-3-5 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	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)	濃度算出時にGC/MSに導入した試料ガスの体積を勘違いしていた。	他の幾つかの項目もGrubbsの検定で小さな値として棄却されていたので、項目に共通な原因があると推定される。 試料の3物質のピークレスと同等程度の標準ガスの濃度×濃縮量から概算した濃度は、いずれも報告値の約3倍で外れ値にならなかった。加えて、同時に測定した他VOC成分についても調査結果の平均値の1/3～1/2であった。このことから、アンケートのような濃度計算の間違いが疑われる。

添付資料から推定した棄却原因、調査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おいて当該機関が推定した棄却要因とも、計算間違いの可能性が高い内容であった。

アンケート調査では同機関からの回答は、調査結果の速報で確認し、改善点としては下記の3つを挙げている。

- ・測定データから濃度を算出する計算シートを改善する。
- ・思い込みを排して、再確認を丁寧に行う。
- ・複数人で測定結果を精査できる体制をとる。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の模擬大気試料を用いた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試料数を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。平均値、室間精度ともに統計的有意差はなかった。

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。室間精度に統計的な有意差はみられなかった。しかし、平均値で2年未満 ($5.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と2年以上5年未満 ($6.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) との間で偏りが認められた。

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。平均値及び室間精度ともに有意な差はみられなかった。

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。平均値、室間精度に統計的有意差がみられたが、5%以上10%未満の水準に区分される回答数は5回答、10%以上の水準に区分される回答はなかった。2%未満の水準に区分される回答数は39回答で、室間精度のCV11.0%は、22年度調査の結果(回答数は36、室間精度CV11.4%)よりやや良好であった。

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回の5水準に区分して比較した。平均値は水準間で有意差はなかったが、回答のあった72回答のうち24回答が測定回数3回を報告し、室間精度がCV9.5%であり、1、2、4回の水準より良好な結果であった。

6) 分析方法に関する解析

測定方法について、GC/MSとその他に分類した。すべての回答がGC/MS法で測定を行っていた。22年度調査では回答した36回答の平均値 $5.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV11.4%であり、今回は回答した72回答の平均値は $5.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV16.5%となった。回答数が2倍を考慮すると、同様に良好な結果といえる。

7) 試料採取容器の洗浄方法に関する解析

洗浄方法は減圧・ゼロガス導入を繰り返すのであるが、その回数を1,2回、3,4回、5,6回、7,8回、9,10回、11回以上の水準に区分して比較した。すべての回答も3回以上の洗浄を繰り返し、最大16回行っていた回答もあった。平均値については水準間で有意差はなかったが、室間精度に有意差がみられ、ベンゼンと同じく洗浄回数が多いほど精度が良好になる傾向がみられた。

8) 試料量に関する解析

1回の測定に使用した試料の量を、100 mL未満、100 mL以上200 mL未満、200 mL以上300

mL未満、300 mL以上400 mL未満、400 mL以上500 mL未満、500 mL以上750 mL未満、750 mL以上1000 mL未満、1000 mL以上の8つの水準に区分して比較した。1000 mL以上の水準は該当がなかった。報告のあった69回答のうち、半数の35回答は400 mL以上500 mL未満の水準となった。300 mL以上400 mL未満の水準の平均値 ($5.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が低い値であり、回答数3が少ないという結果は、ベンゼンと同じ傾向であった。しかし、全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

9) 試料の希釈操作（希釈倍率）に関する解析

希釈倍率を1、1超1.5以下、1.5超2以下、2超2.5以下、2.5超の5つの水準に区分して比較した。2倍を越える希釈を行った回答はなく、報告のあった71回答のうち、47回答は希釈をせずに測定を行っていた。全体的には、平均値、室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

10) 濃縮部の種類に関する解析

使用した濃縮部を、吸着濃縮管、低温濃縮管、その他（両者併用）の3つの水準で比較した。55回答は低温濃縮管を使用していた。吸着濃縮管を使用した10回答と両者を併用した6回答の室間精度ともに一定の傾向を示しているものではなかった。

11) 除湿部の種類に関する解析

除湿部の種類について、ありとなしの2水準で比較を行った。72回答中68が除湿部ありであった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

12) パージガスの種類に関する解析

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。13回答が窒素、59回答がヘリウムを使用しており、それ以外を使用している回答はなかった。平均値、精度とも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

報告のあった71回答のうち、70回答が四重極型GC/MS、1回答がイオントラップ型GC/MSをそれぞれ使用していた。

14) GC/MSイオン検出法に関する解析

5回答がMC検出、2回答がその他で検出を行っていたが、それ以外の63回答はSIM検出であった。平均値、精度ともに有意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

絶対検量線、標準添加、内標準、絶対検量線と標準添加の併用の各定量法に区分して比較した。71回答のうち、64回答が内標準法を用いており、6回答が絶対検量線法、1回答が絶対検量線と標準添加の併用であった。標準添加法はなかった。絶対検量線法と内標準法を比較すると、室間精度に有意差はないが、絶対検量線法の平均値 ($4.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と内標準法の平均値 ($5.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、有意差がみられた。これは内標準法が絶対検量線法より良好な結果が得られることを示している。

16)標準ガス（原ガスの調製方法）に関する解析

標準原ガスについて、市販品を購入した回答と自家調製した回答に分けて検定した。71回答が市販品を購入して使用していた。1回答が自家調製をしていた。

17)標準ガス（原ガスの購入又は調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、原ガスの購入又は調製後の月数を3月以内、3～6、6～9、9～12、12～24、24月超の6水準に区分して比較した。回答のあった71回答のうち68回答は原ガスの購入又は調製後1年以内の標準ガスを使用していた。購入又は調製後2年を超える原ガスを使用している回答3もあった。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

18)標準ガス（標準ガス調製後の月数）に関する解析

標準ガスについて、標準ガス調製後の月数を、調製時に使用、1月以内、1月超の3水準に区分して比較した。標準ガス調製後1月以上経った標準ガスを使用している回答が4あり、最長で5月であった。44回答は調製後すぐに使用していた。平均値、精度ともに有意差はみられなかった。

19)測定質量数に関する解析

GC/MS法による定量で使用した測定質量数を比較した。回答のあったすべての73回答が質量数78を使用していた。

20)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0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1.0未満、1.0以上の4水準に区分して比較した。回答のあった70回答すべてが0.1未満であった。

21)試料と標準ガス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ガスの測定値の比を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つの水準で比較した。69回答のうち62回答が1.0未満の4水準に分布していた。指示値の比が1.0以上のものが7回答あった。平均値、精度ともに有意差はなかった。

22)その他

留意点等に関するコメントとしては、「採取容器の洗浄、測定室内雰囲気の影響、装置等焼き出し等汚染防止に留意した」、「試料中の各物質の濃度が異なるため、濃縮量を変えたり、検量線を調製したりするなど、測定を工夫する必要があった」、「内標準物質をリテンションタイムで使い分けた」などが複数記載されていた。

また、多くの機関が可能な限り試料入手後速やかに分析することを心がけていた。

これらは、平成22年度調査時の内容と大きく変わらなかった。

(c) 過去の結果との比較

トルエンはこれまでに平成21年度、22年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。これらの調査は、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベースの模擬大

気試料を充填して配布して実施している。今回の結果と合わせて表2-2-3-6に示した。

今回の結果を過去の結果と比較すると、平均値と調製濃度はいずれもよく一致し、室間精度は10%台と同レベルであった。なお、21、22年度では塩化メチルは優先取組物質でなかったが、今回は優先取組物質になってからの調査であり、回答数は約2倍程度に増えている。

表2-2-3-6 模擬大気試料でのトルエンの調査結果

年度	回答数 (棄却後)	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV (%)	平均値と調製 濃度の比 (%)	目標定量下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	備考
21	37	15.0	11.4	- *	0.3	調査時では優先取組 物質でなかった
22	36	5.64	11.4	105.2	0.3	
26	72	5.87	16.5	100.3	0.3	優先取組物質

(注)*：調製濃度は不明であった(試料ガス調製時の汚染が考えられた)。

(d) 総括評価・今後の課題

本調査では、両側危険率5%での統計処理で、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「経験年数」「室内測定回数」「試料量」「試料採取容器の洗浄方法」「試料の希釈操作(希釈倍率)」及び「分析方法別の定量方法」の6要因であった。「試料採取容器の洗浄方法」については、室間精度に有意差がみられ、ベンゼンと同じく洗浄回数が多いほど精度が良好になる傾向がみられた。「分析方法別の定量方法」については、絶対検量線法の平均値($4.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と内標準法の平均値($5.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$)で差がみられた。これは内標準法が絶対検量線法より良好な結果が得られることを示している(設定値は $5.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、絶対検量線法の平均値は低値と考えられた)。これら以外の要因では、要因内の水準全体で特定の傾向を示しているものではなかった。これは、母集団が小さいため、外れ値にはならないものの平均値から大きく離れた値が分布した水準が特異的に差を示しているものと考えられる。

室間精度はCV16.5%であり、22年度調査と同レベルの値(11.4%)を示し、良好であった。このような結果となった理由としては、今回の調査が水質試料と比べて、抽出、濃縮、誘導体化などの複雑な前処理操作がないことが挙げられる。キャニスター中の試料ガスを一定量採取して、GC/MSに導入するだけの操作であることが、高精度の結果をもたらしたと考えられる。さらに、今回の測定で唯一の前処理操作といえる希釈操作を約2/3の機関が行っていないことも精度を良好にする要因であろう。

(4) 参照項目（トリクロロエチレン等）

(a) 外れ値等の概要

参照項目には、(i)優先取組物質、(ii)優先取組物質以外（有害大気汚染物質）、(iii)優先取組物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質等）があり、(i)～(iii)に区分して、以下に示す。

(i) 優先取組物質

大気試料では全体で74の回答があり、このうち詳細項目以外の優先取組物質であるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び1,3-ジブタジエンを分析した回答は60～62であった。テトラクロロエチレン、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンでは、それぞれ1回答ずつND等による棄却があった。また、アクリロニトリルで2回答、塩化ビニルモノマーで4回答にND等による棄却があった。

Grubbsの検定では、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタン及び1,3-ジブタジエンがそれぞれ1回答ずつ、テトラクロロエチレンが3回答、クロロホルムが2回答棄却された。アクリロニトリルでは、Grubbsの検定による棄却はなかった。Grubbsの検定による棄却はアクリロニトリル以外の7項目全体で10回答あったが、そのうち小さい値で棄却されたのはトリクロロエチレン、ジクロロメタン及び1,2-ジクロロエタンがそれぞれ1回答ずつ、クロロホルムが2回答であった。大きな値で棄却されたのは、塩化ビニルモノマー及び1,3-ジブタジエンがそれぞれ1回答ずつ、テトラクロロエチレンが3回答であった。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンにおいては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の87.2～112%の範囲内にあり、室間精度はCV(%)で11.8～22.5%であった。また、ヒストグラム（図2-1-1(2)参照）をみても分布は、平均値付近にまとまっていた。なお、アクリロニトリルにおいては、棄却後平均値は設定濃度の112%（22年度調査：111%）であり、室間精度は22.5%（22年度調査：25.9%）であったが、ヒストグラムをみると22年度調査時よりも偏りが小さい分布となっていた。

(ii) 優先取組物質以外（有害大気汚染物質）

大気試料では74の回答があり、このうち優先取組物質以外の有害大気汚染物質であるエチルベンゼン、塩化アリル、キシレン類、クロロベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、スチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン、ブロモホルム及びブロモメタンを分析した回答は1～32であった。最も多く回答のあった項目はエチルベンゼン（32回答）であり、一方、最も回答が少なかったのはブロモホルム（1回答）であった。これらの項目の中で、今回の模擬大気試料に0.031～0.306ppbの濃度で添加されていたのは、5項目（エチルベンゼン、キシレン類、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン及びスチレン）であり、残りの12項目（塩化アリル、クロロベンゼン、1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、o-ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、

1,2,4-トリクロロベンゼン、二臭化エチレン、ブロモホルム及びブロモメタン)は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない項目について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した回答がそれぞれ数回答あり、特に、o-ジクロロベンゼン(20回答中9)、1,2,4-トリクロロベンゼン(18回答中14)及びブロモメタン(23回答中9)で回答が多かった。

添加していた5項目(エチルベンゼン、キシレン類、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン及びスチレン)のうち、p-ジクロロベンゼンとスチレンはそれぞれ2回答がGrubbsの方法によって統計的外れ値と判断された。一方、あとの3項目(エチルベンゼン、キシレン類、四塩化炭素)はそれぞれ1回答がGrubbsの方法によって統計的外れ値と判断された。

エチルベンゼン、キシレン類、四塩化炭素、p-ジクロロベンゼン及びスチレンでは、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の95~117%の範囲内であった。スチレンでは設定値の117%、キシレン類が95%程度と設定濃度からいくらか外れていたが、それほど大きな差とはいえない。棄却後の室間精度については、エチルベンゼン、キシレン類及びp-ジクロロベンゼンが23%以上の値を示し、スチレンが32%以上の値を示し、22年度調査よりも精度は悪かった。四塩化炭素は、15.6%で良好であった。

(iii)優先取組物質以外(PRTR法の第一種指定化学物質等)

大気試料では74の回答があり、そのうちPRTR法の第一種指定化学物質であるクロロエタン、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC142b)、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロジフルオロメタン(CFC12)、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC114)、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC123)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、1,3-ジクロロプロペン(cis-1,3-ジクロロプロペン、trans-1,3-ジクロロプロペン)、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225ca)、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロパン(HCFC225cb)、トリクロロトリフルオロエタン(CFC113)、トリクロロフルオロメタン(CFC11)、1,1,1-トリクロロエタン、トリメチルベンゼン類及び1,1-ジクロロエタンを分析した回答は10~26であった。回答数が多かったのはCFC11(26回答)、CFC12(25回答)、1,1,1-トリクロロエタン(24回答)、CFC114(23回答)及びCFC113(23回答)であり、一方、回答が少なかったのはHCFC123、HCFC225ca及びHCFC225cb(各10回答)であった。

これらの項目の中で、今回の模擬大気試料に0.021~0.311ppbの濃度で添加されていたのは、7項目(HCFC142b、HCFC22、CFC12、HCFC141b、CFC113、CFC11及びトリメチルベンゼン類)である。その他の8項目(クロロエタン、CFC114、HCFC123、1,3-ジクロロプロペン、HCFC225ca、HCFC225cb、1,1,1-トリクロロエタン及び1,1-ジクロロエタン)は模擬大気試料に添加をしていなかった。これら添加していない8項目について、NDではなく、検出下限値以上の値を報告した回答は、クロロエタン(21回答中7)、CFC114(23回答中6)、1,3-ジクロロプロペン(18回答中3)、1,1,1-トリクロロエタン(24回答中4)及び1,1-ジクロロエタン(21回答中3)であった。

試料ガスに添加していた7項目に関して、HCFC142bとトリメチルベンゼン類でGrubbsの方法によって、各1回答が棄却された。

添加していた7項目においては、ND及びGrubbs検定による棄却後の平均値は、設定濃度の100~109%の範囲内であった。室間精度はトリメチルベンゼン類が46.6%と大きかったが、その他の6項目では7.5~11.0%の範囲であった。

(b) 参照項目全体にみられる傾向

参照項目全体での棄却内容について、比較を行った。

複数項目の棄却があった回答のうち、棄却されたすべての値がND等又はGrubbs検定による小さな値であった1回答では、棄却されなかった項目についても報告値が平均値よりも小さな値であった。前記の詳細項目も小さい値であり、計算間違いの可能性があると考えられた（表2-2-3-1等に機関Aとして記載しているので、表を参照する）。

なお、幾つかの項目がGrubbs検定で大きい値として棄却されている回答もみられ、棄却されていない項目も大きめの値であることから、試料と標準ガスの希釈に問題がある可能性等が考えられた。

(c) 過去の結果との比較

今年度の調査結果と平成21、22年度の調査結果とを比較し、表2-2-3-7～表2-2-3-9に示す。比較した項目は、外れ値等を棄却後の室間精度CV(%)、設定値（調製濃度）と棄却後平均値との比、および添加されていない化合物を測定した機関で濃度を報告した機関数（誤報告数）である。

これらの表でみられる事項を以下に示す。

- ・室間精度については、3回の調査で大きく変わっていない。

優先取組物質等のほとんどの項目は、室間精度CV%で表すと、20%程度以下となっていた。

室間精度の極端に悪い項目（CV30%程度を超える項目）は、キシレン類、スチレン、トリメチルベンゼン類の3項目であった。ただし、キシレン類は平成21年度CVが42.1%、22年度が25.9%、26年度が23.0%と良くなる傾向もみられる。

なお、有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質等）については、室間精度の極端に悪いトリメチルベンゼン類（CV46.6%）を除けば、室間精度CVは7.5%～11.0%であり、過去の結果より良くなっていた。

- ・平均値と設定値（調製濃度）との比(%)については、各項目の結果は年度で若干異なっていた。しかし、全体的には、比が90%を下回る項目はなく、また110%を超える項目も希であり、いずれの項目も（室間精度の悪い項目も）100%前後となっていた。

- ・有害大気汚染物質（優先取組物質以外）及び有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質等）では、測定対象項目としているが、実際には添加していない項目が含まれている。これらの添加していない項目について、測定を試みたことを報告した回答のうち、存在しているとして値を報告した回答の割合を誤報告数として比較した。項目により回答数にばらつきがあり、母集団が小さい項目では正確な比較とならないものの、平成21、22、26年度を通して年度あたりに10回答程度以上の誤報告のあった項目は、優先取組物質以外の有害大気汚染物質では α -ジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン及びブロモメタン（臭化メチル）の4項目であった。一方、PRTR法の第一種指定化学物質等ではクロロエタンが7回答であり、10回答程度の項目はなかった。

誤報告のあった項目については、室間精度CV50%程度から100%を超える項目もあり（前記の表2-1-7を参照）、非常に大きなばらつきとなっていた。この傾向は平成21、22年度でも同様であった。試料ガスに添加していない項目のヒストグラム例として、平成26年

度において誤報告の多かった4項目を図2-2-3-1に示す。

誤報告の原因としては、試料ガス調製時、キャニスター、キャニスターへの試料ガスの充てん時、試料ガスの分析時の汚染等が考えられる。図2-2-3-1のように分析結果がバラバラであることから、共通の操作（試料ガス調製時及びキャニスターへの充てん時）での汚染の可能性は低いと考えられる。

表2-2-3-7 平成21年度、22年度及び平成26年度の結果の比較
有害大気汚染物質（優先取組物質）

項目	平成21年度調査		平成22年度調査		平成26年度調査	
	CV(%)	設定値との比	CV(%)	設定値との比	CV(%)	設定値との比
トリクロロエチレン	18.1	(-)	16.3	(-)	17.2	98.0
テトラクロロエチレン	17.9	105	22.3	112	20.8	101
ジクロロメタン	13.0	104	15.1	101	15.7	98.9
アクリロニトリル	27.1	116	25.9	111	22.5	112
塩化ビニルモノマー	15.8	102	18.7	109	15.8	90.5
クロロホルム	14.5	106	18.0	110	11.8	99.5
1,3-ブタジエン	14.0	97.2	17.0	98.2	13.7	103
1,2-ジクロロエタン	20.1	113	19.0	107	20.6	87.2

(-)トリクロロエチレンは、試料ガス調製時の汚染のため、調製濃度（設定値）は不明である。

表2-2-3-8 平成21年度、22年度及び平成26年度の結果の比較
有害大気汚染物質（優先取組物質以外）

項目	平成21年度調査			平成22年度調査			平成26年度調査		
	CV(%)	設定値との比	誤報告数	CV(%)	設定値との比	誤報告数	CV(%)	設定値との比	誤報告数
エチルベンゼン	24.9	109	-	16.2	103	-	23.1	98.5	-
塩化アリル	×	×	×	×	×	×	-	-	1/11
キシレン類	42.1	103	-	25.9	95.8	-	23.0	94.8	-
クロロベンゼン	-	-	5/29	-	-	3/29	-	-	5/19
四塩化炭素	23.8	109	-	25.0	(-)	-	15.6	101	-
1,2-ジクロロエチレン	-	-	1/19	-	-	1/19	-	-	1/20
1,1-ジクロロエチレン	-	-	2/29	-	-	3/30	-	-	2/20
1,2-ジクロロプロパン	-	-	3/29	16.7	106	-	-	-	2/20
p-ジクロロベンゼン	21.5	99.2	-	15.7	91.8	-	26.6	99.2	-
o-ジクロロベンゼン	-	-	5/27	-	-	4/27	-	-	9/20
スチレン	44.0	110	-	21.5	92.6	-	32.1	117	-
1,1,2,2-テトラクロロエタン	-	-	4/25	-	-	3/26	-	-	5/20
1,1,2-トリクロロエタン	-	-	2/29	-	-	12/29	-	-	3/20
1,2,4-トリクロロベンゼン	-	-	2/23	-	-	7/21	-	-	14/18
二臭化エチレン	-	-	1/13	-	-	1/13	-	-	3/11
n-ヘキサン	-	-	0/4	-	-	2/3	×	×	×
プロモホルム	×	×	×	×	×	×	-	-	0/1
プロモメタン（臭化メチル）	16.7	108	-	18.4	112	-	-	-	9/23

(-) 四塩化炭素については、試料ガス調製時の汚染等のため、調製濃度（設定値）は不明である。

× 分析対象項目でない。

表2-2-3-9 平成21年度、22年度及び平成26年度の結果の比較
PRTR法の第一種指定化学物質等（優先取組物質以外）

項目	平成21年度調査			平成22年度調査			平成26年度調査		
	CV (%)	設定値との比	誤報告数	CV (%)	設定値との比	誤報告数	CV (%)	設定値との比	誤報告数
クロロエタン	17.4	103	-	23.0	111	-	-	-	7/21
HCFC142b	-	-	1/12	32.1	114	-	7.5	101	-
HCFC22	8.4	106	-	9.5	104	-	7.8	101	-
CFC12	13.8	100	-	12.3	104	-	11.0	101	-
CFC114	13.8	99.4	-	17.3	103	-	-	-	6/23
HCFC123	-	-	2/11	-	-	0/11	-	-	0/11
HCFC141b	7.6	103	-	19.6	105	-	7.6	109	-
1,3-ジクロロプロペン	-	-	4/25	21.2	114	-	-	-	3/18
HCFC225ca	-	-	2/11	-	-	0/11	-	-	0/10
HCFC225cb	-	-	1/11	-	-	0/10	-	-	0/10
CFC113	17.2	105	-	14.9	103	-	9.8	100	-
CFC11	16.1	106	-	13.6	103	-	10.6	100	-
1,1,1-トリクロロエタン	-	-	3/31	-	-	3/32	-	-	4/24
トリメチルベンゼン類	34.5	97.6	-	29.1	100	-	46.6	102	-
1,1-ジクロロエタン	-	-	1/30	-	-	3/29	-	-	3/21

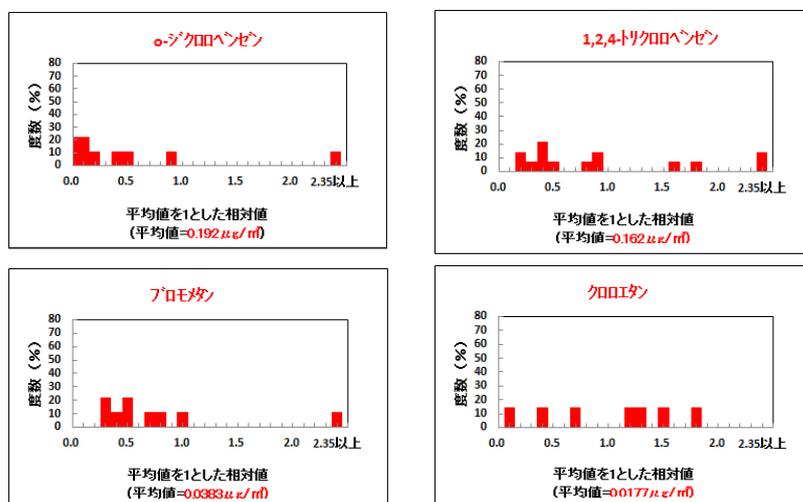


図2-2-3-1 試料ガスに添加していない項目のヒストグラム例
(平成26年度の結果)

(d) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、優先取組物質である8項目の測定値を報告した回答は56~62であった。この回答数は、詳細項目（優先取組物質）3項目の回答数よりは幾らか少かったものの、これまでの調査結果と同様で、優先取組物質については定期的に分析機関で測定を実施していることがうかがえる。優先取組物質以外の有害大気汚染物質17項目の測定値を報告した

回答は測定対象項目により回答数にかなりの開きがあるものの比較的多く、塩化アリル、1,2-ジクロロエチレン、二臭化エチレンとブロモホルムを除いた13項目では11～32の回答が測定を実施していた。有害大気汚染物質以外（PRTR法の第一種指定化学物質）ではさらに報告数は減少し、10～26回答であった。この傾向は、これまでの調査とほとんど同様である。

今回の試料では、参照項目の40項目中の20項目は添加していたが、ND及びGrubbsの検定での棄却後の平均値は設定値とほぼ一致していた。有害大気汚染物質25項目中、実際に添加されている13項目に関して、棄却後の室間精度を比較すると、ばらつきが小さいクロロホルム（CV11.8%）から大きかったスチレン（同32.1%）の範囲内に収まっていた。22年度調査では、有害大気汚染物質28項目中、実際に添加されている17項目に関して、棄却後の室間精度を比較すると、ばらつきが小さいトルエン（CV11.4%）から大きかったアクリルニトリルとキシレン類（同25.9%）の範囲内に収まっていた。22年度調査と今年度で特に大きな差はみられなかった。しかし、有害大気汚染物質以外の7項目の棄却後の室間精度を比較すると、非常に大きかったトリメチルベンゼン類（CV46.6%）を除けば、他の項目はCV7.5%～11.0%であり、22年度調査での同一項目のCV9.5%～32.1%と比較すると、よく改善されていることがわかる。

外れ値の原因として、計算間違いや検量線の濃度設定が不適切であると推測される回答があったが、参照項目においてはクロマトグラムや検量線の提出は任意であるために原因を深く追求することはできなかった。分析機関においては、検量線範囲の確認、分析装置の動作確認、カラム分離状態のチェック、キャニスターのブランク管理、濃縮部の管理などを日頃から実行していくことが望まれる。また、単純な記載ミスや計算間違いをチェックする精度管理体制も強化する必要がある。

今年度の調査において、詳細項目以外の項目に関しても参照項目として測定値を報告していただいた。外れ値を出しやすい項目、ばらつきの大きい項目などの傾向をみることができ、これらの結果を参考に今後の分析業務に生かしてもらいたい。一方、クロマトグラム等の添付が任意であったため、詳細を吟味するに至らなかったことは調査における今後の課題である。

3. 参考

(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例

調査結果から自己技術レベルの把握方法としては、外れ値棄却後の平均値や中央値があり、その値に近いかどうかで分析結果のレベルを把握できる（特に離れていれば、外れ値となる）。また、Zスコアを算出し、その値から分析結果を評価できる。

自己技術レベルの把握方法例を以下に示す。ただし、Zスコアについては、各種の算出方法があるが、「調査結果（外れ値棄却後の平均値、標準偏差）からの算出」の例を示す。

(a) 参照値との差による評価

- ・分析結果と参照値との差を算出

$$\text{差} = x - X$$

ここで、 x ：参加機関の分析結果

X ：参照値（外れ値棄却後の平均値又は中央値、または調製濃度等）

- ・評価

差の値の「0」からの離れが大きくなると良くない。極端に大きく離れていると、「外れ値（Grubbs）」になる。

(b) Zスコアによる評価（調査結果からの算出による）

- ・Zスコア(注1)の算出

$$Z = \frac{x - X}{S}$$

x ：参加機関の分析結果

X ：参照値（外れ値棄却後の平均値）（注1）

S ：標準偏差（外れ値棄却後の標準偏差(S.D.))（注1）

- ・評価

Zスコアの「0」からの離れが大きくなると良くない（離れが「2」、「3」を区切りとして、以下のように評価される）。なお、離れが大きいと、「外れ値（Grubbs）」になる。

$$|Z| \leq 2 \quad : \text{満足できる} \quad (\text{注2})$$

$$2 < |Z| < 3 : \text{疑わしい} \quad (\text{注2})$$

$$|Z| \geq 3 \quad : \text{満足できない} \quad (\text{注2})$$

(注1)X及びS値の算出方法については、各種の方法がある。

ここでは、Xとして「外れ値棄却後の平均値」、Sとして「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」を用いる。「外れ値棄却後の平均値」及び「外れ値棄却後の標準偏差(S.D.)」については、「第2章1(3)統計量」を参照する。

なお、Xとして「中央値」、Sとして「ロバストな標準偏差」を用いる方法もある。

(注2)「 $|Z|$ 」はZスコアの絶対値を示す。

(2) TC及びTICの結果

模擬水質試料1中のTOC（有機体炭素）の分析としては、「試料中のTC（全炭素）及びTIC（無機体炭素）をそれぞれ測定して、TOC=TC-TICとして求める方法」、「試料に酸を加えて通気することによりTICを除去後、TOCを測定する方法」のふたつがある。ふたつの方法を合わせたTOCの結果については、外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを作成し、前記1の(2)～(4)において示している。

「試料中のTC及びTICをそれぞれ測定して、TOCを求める方法」ではTC及びTIC、それぞれの結果が報告されている。これらの結果について、参考として、外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを全体のTOCと同様に作成し、以下に示す。

参考表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:TC、TIC）
 (TCとTICの差からTOCを求める方法におけるTC及びTICの結果)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
TC	31	0	0	0	0.0(0.0)
TIC	31	0	0	0	0.0(0.0)

(注1)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値（Grubbs検定及び室内変動による外れ値）の棄却率を示す。

(注2)極端に小さい値（TIC濃度が1mg/L以下の結果）については、事前に除いている（「記載間違い」と想定した）。

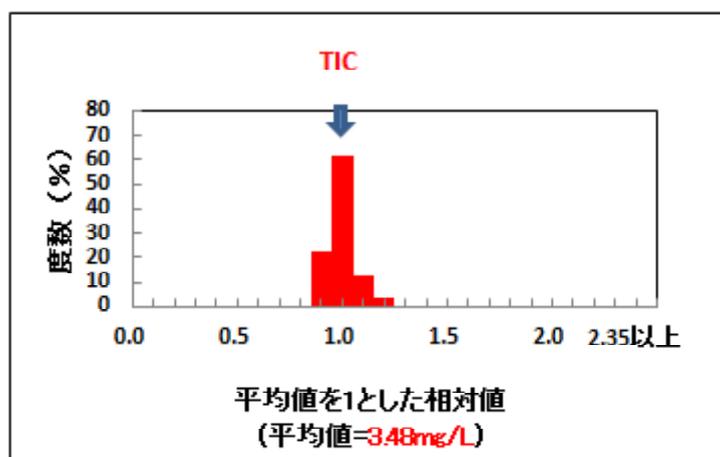
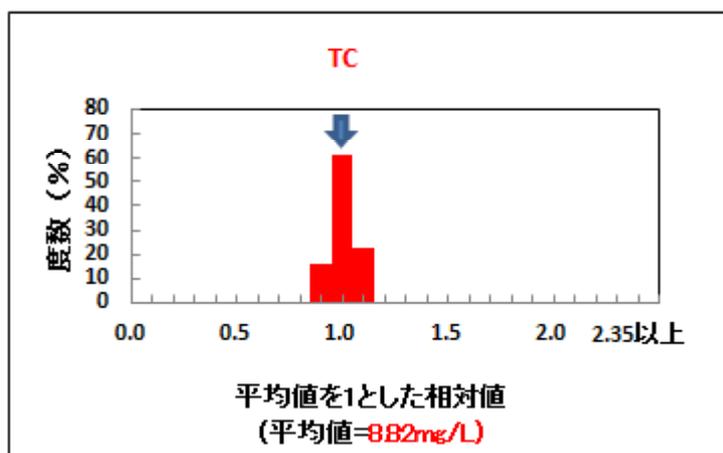
表2-3-1(2) 棄却限界値（模擬水質試料1:TC、TIC）
 (TCとTICの差からTOCを求める方法におけるTC及びTICの結果)

分析項目	Grubbsの検定		(参考) 外れ値等棄却後の 平均値 (mg/L)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	
TC	7.44	10.2	8.82
TIC	2.91	4.05	3.48

(注)極端に小さい値（TIC濃度が1mg/L以下の結果）については、事前に除いた。

参考表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:TC、TIC）
 (TCとTICの差からTOCを求める方法におけるTC及びTICの結果)

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 %					
TC	前	31	8.82	0.471	5.3	7.78	9.73	8.77	8.9	(TOC)
	後	31	8.82	0.471	5.3	7.78	9.73	8.77		
TIC	前	31	3.48	0.194	5.6	3.09	4.03	3.47	3.6	(5.3)
	後	31	3.48	0.194	5.6	3.09	4.03	3.47		



参考図2-3-1 模擬水質試料1 (TC、TIC) に関するヒストグラム

(TCとTICの差からTOCを求める方法におけるTC及びTICの結果)

↓ は設定値 (調製濃度)

(3) ノニルフェノール異性体の結果

ノニルフェノールの結果（異性体濃度の和）については、外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを作成し、前記1の(2)～(4)において示している。異性体のそれぞれの結果も参考値で報告されていることから、参考として、異性体ごとに外れ値等により棄却した回答数、統計量及びヒストグラムを同様に作成し以下に示す。

参考表2-3-3(1) 外れ値等により棄却した回答数（模擬水質試料2:ノニルフェノール異性体）

番号/分析項目		回答数		棄却数			棄却率 %
		全体	記載なし	ND等	Grubbs	計	
1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	109	2	1	1	2	1.8(0.9)
2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	109	2	1	3	4	3.7(2.8)
3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	109	2	0	3	3	2.8(2.8)
4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	109	2	1	4	5	4.6(3.7)
5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	109	2	2	4	6	5.5(3.7)
6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	109	2	2	2	4	3.7(1.8)
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサ-2-イル)フェノール	109	2	1	2	3	2.8(1.8)
8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	109	2	1	5	6	5.5(4.6)
9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	109	2	1	2	3	2.8(1.8)
10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	109	2	1	3	4	3.7(2.8)
11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	109	2	1	4	5	4.6(3.7)
12	4-(3-メチルオクタ-3-イル)フェノール	109	2	5	9	14	12.8(8.3)
13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	109	2	2	4	6	5.5(3.7)

(注1) 番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

番号は、保持時間の順である。

(注2) 「回答数(記載なし)」とは、分析結果(ノニルフェノールの結果)の報告はあったが、分析結果(番号1～13)の報告がなかった回答を示す。

(注3) 「ND等」には、不明な結果(ふたつの異性体を合算している結果)の回答を含む。

参考表2-3-3(2) 棄却限界値（模擬水質試料2:ノニルフェノール異性体）

番号/分析項目		Grubbsの検定		(参考)
		下限値 ($\mu\text{g/L}$)	上限値 ($\mu\text{g/L}$)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g/L}$)
1	4-(2,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	0.00194	0.0309	0.0164
2	4-(2,4-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	0.00775	0.0623	0.0350
3	4-(3,6-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	0.0145	0.0827	0.0486
4	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	0.00331	0.0371	0.02032
5	4-(2,5-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	0.00415	0.0380	0.0211
6	4-(3,5-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	0.000930	0.0397	0.0203
7	4-(3-エチル-2-メチルヘキサ-2-イル)フェノール	0.00161	0.0331	0.0174
8	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	0.00158	0.0214	0.0115
9	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	0.00328	0.0420	0.0227
10	4-(3,4-ジメチルヘプタン-4-イル)フェノール	0	0.0246	0.0121
11	4-(2,3-ジメチルヘプタン-2-イル)フェノール	0.00906	0.0621	0.0356
12	4-(3-メチルオクタ-3-イル)フェノール	0	0.0191	0.00823
13	4-(3,4-ジメチルヘプタン-3-イル)フェノール	0.00505	0.0341	0.0196

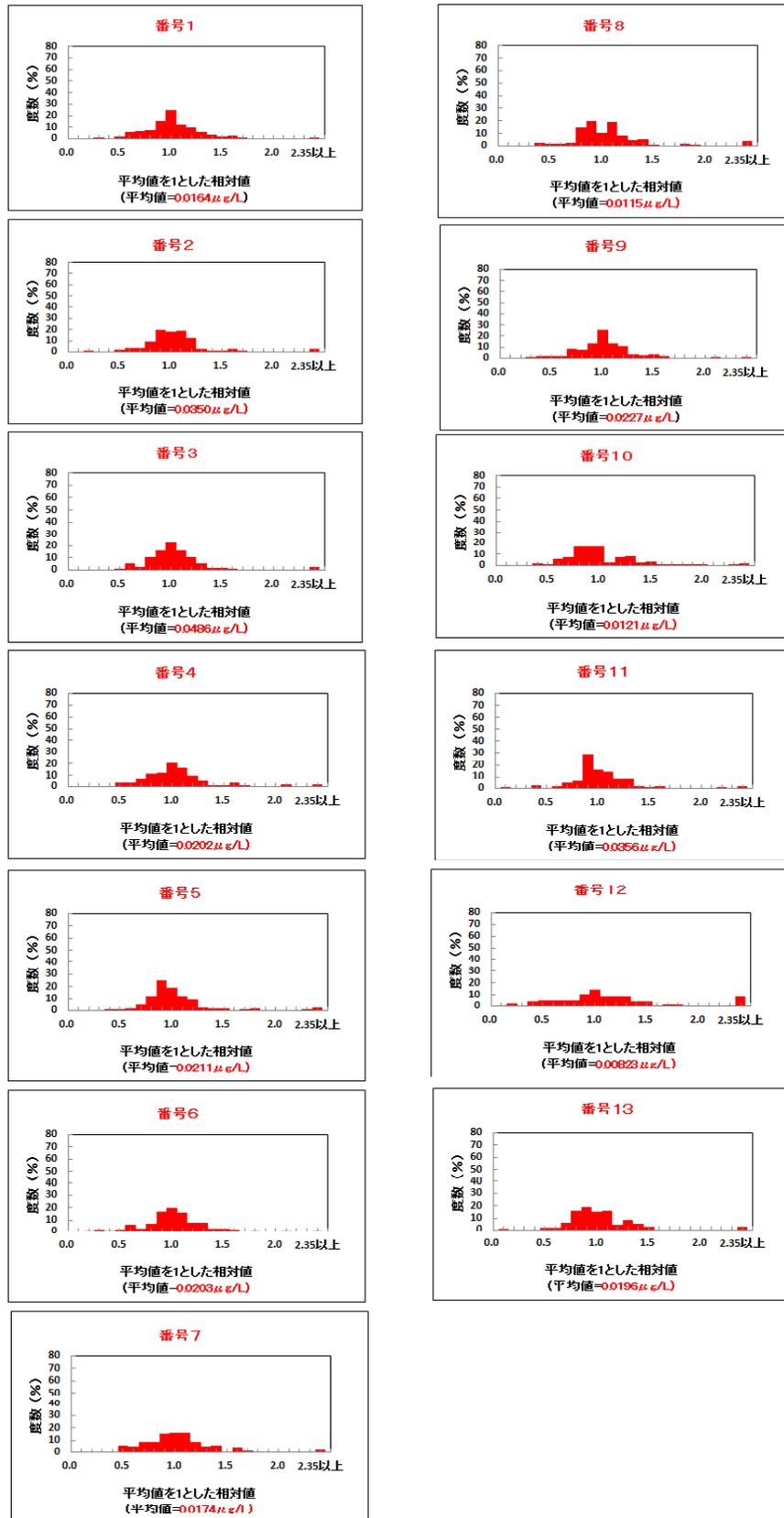
参考表2-3-4 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬水質試料2: ノニルフェノール異性体)

番号	棄却	回数	平均値 (μ g/L)	室間精度		最小値 (μ g/L)	最大値 (μ g/L)	中央値 (μ g/L)
				S. D. (μ g/L)	CV %			
1	前	106	0.121	1.08	890	0.00489	11.1	0.0162
	後	105	0.0164	0.00426	26.0	0.00489	0.0273	0.0162
2	前	106	0.263	2.31	876	0.00800	23.8	0.0346
	後	103	0.0350	0.00805	23.0	0.00800	0.0589	0.0345
3	前	107	0.437	3.97	908	0.0257	41.1	0.0487
	後	104	0.0486	0.0100	20.7	0.0257	0.0799	0.0482
4	前	106	0.191	1.75	917	0.00940	18.0	0.0207
	後	102	0.0202	0.00498	24.7	0.00940	0.0335	0.0206
5	前	105	0.166	1.47	884	0.00935	15.1	0.0206
	後	101	0.0211	0.00501	23.7	0.00935	0.0380	0.0204
6	前	105	0.186	1.70	912	0.00416	17.4	0.0206
	後	103	0.0203	0.00571	28.1	0.00416	0.0368	0.0203
7	前	106	0.172	1.59	924	0.00842	16.4	0.0173
	後	104	0.0174	0.00464	26.7	0.00842	0.0293	0.0172
8	前	106	0.0964	0.859	892	0.00457	8.86	0.0114
	後	101	0.0115	0.00293	25.5	0.00457	0.0207	0.0113
9	前	106	0.214	1.97	920	0.00620	20.3	0.0226
	後	104	0.0227	0.00571	25.2	0.00620	0.0360	0.0226
10	前	106	0.113	1.03	907	0.00488	10.6	0.0115
	後	103	0.0121	0.00369	30.4	0.00488	0.0241	0.0113
11	前	106	0.318	2.90	912	0.00256	29.9	0.0354
	後	102	0.0356	0.00783	22.0	0.0143	0.0555	0.0349
12	前	102	0.0981	0.885	903	0.000494	8.95	0.00860
	後	93	0.00823	0.00325	39.5	0.000494	0.0191	0.00840
13	前	105	0.162	1.44	889	0.00100	14.8	0.0192
	後	101	0.0196	0.00430	21.9	0.00950	0.030	0.0192

(注) 番号4と6、8と10、9と13は、それぞれ立体異性体である。

番号は、保持時間の順である。

異性体名については参考表2-3-3を参照する。



参考図2-3-2 模擬水質試料2 (ノニルフェノール異性体) に関するヒストグラム
(異性体名については参考表2-3-3を参照)