

平成27年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成28年5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27年度は、基本精度管理調査として、イオン成分（アニオン及びカチオン）を分析対象とした模擬大気（PM_{2.5}抽出液試料）試料について実施した。高等精度管理調査としては、アルデヒド類（ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド）を分析対象とした模擬大気（捕集管吸着物試料）試料及びフタル酸エステル類を分析対象とした底質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28年 5 月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室長 田路 龍吾

目 次

本編

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	1
(3) 手順	2
3. 分析の概要	2
(1) 分析対象項目	2
(2) 対象試料	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法	8
4. 参加機関数と回答機関数	8
5. 外れ値等に関する調査	9
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	13
(3) 統計量	17
(4) ヒストグラム	21
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	27
2. 分析項目毎の結果	41
2. 1 大気試料1 (PM2.5抽出液試料)	41
(1) 塩化物イオン	41
(2) 硝酸イオン	48
(3) 硫酸イオン	58
(4) カリウムイオン	65

(5) アンモニウムイオン	7 2
(6) ナトリウムイオン	7 8
(7) マグネシウムイオン	8 4
(8) カルシウムイオン	9 2
2. 2 大気試料2 (捕集管吸着物試料)	1 0 0
(1) ホルムアルデヒド	1 0 0
(2) アセトアルデヒド	1 0 8
2. 3 底質試料	1 1 6
(1) フタル酸ジ-n-ブチル	1 1 6
(2) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	1 2 3
(3) フタル酸ジシクロヘキシル	1 2 9
(4) フタル酸ブチルベンジル	1 3 1
(5) 参照項目 (フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、 フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル)	1 3 6
3. 参考	1 3 9
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	1 3 9
(2) 底質試料の乾燥減量の結果	1 4 0

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」とした。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い項目である1試料としている。今年度はイオン成分（アニオン及びカチオン）を分析対象項目とし、試料としては大気試料（PM2.5抽出液試料）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、前年度（平成26年度）の調査結果を踏まえて、今年度は有害大気汚染物質であるアルデヒド類とした。前年度で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）を対象としたが、その結果は過去の結果（例えば平成22年度の結果）とほとんど変わらなかった。そのため、揮発性有機化合物に変えて、同じく有害大気汚染物質であるアルデヒド類（ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド）をとりあげ、追跡調査（対象項目を変えて精度の実態確認のための調査）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、今年度は底質試料中のフタル酸エステル類（フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等）を分析対象とし、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27年 5月
- ・ 実施方法の検討 平成27年 6月
- ・ 試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 平成27年 6～8月
- ・ 参加機関の募集 平成27年 7月 7日～8月 6日
- ・ 試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付 平成27年 9月 8日～10日
- ・ 参加機関による分析実施 平成27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）
 - 大気試料1（PM2.5抽出液試料）（イオン成分）
 - 大気試料2（捕集管吸着物試料）（アルデヒド類）
 - 平成27年10月15日（平成27年10月 8日）
 - 底質試料（フタル酸エステル類等）
 - 平成27年11月12日（平成27年11月 5日）
- ・ 分析結果の整理・集計・解析 平成27年11月
～平成28年3月
- ・ 調査結果（速報）（10月締切分）の公表 平成27年12月10日
- ・ 調査結果（中間報告）の公表 平成28年 1月15日
- ・ 外れ値等に関する調査 平成28年 1～2月
- ・ 調査結果の考察 平成28年 1～3月
- ・ 調査結果のとりまとめ 平成28年 3月
- ・ 調査結果報告書の公表 平成28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. 模擬大気試料1（PM2.5抽出液試料）（イオン成分分析用）

試料中のアニオン3項目（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン）及びカチオン5項目（カリウムイオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）の8項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬大気試料2（捕集管吸着物試料）（アルデヒド類分析用）

試料中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの2項目を測定対象とする。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 底質試料（フタル酸エステル類分析用）

試料中のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジルの4項目を測定対象（詳細項目）とする。また、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシルの5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）。

参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

（2）対象試料

参加機関に配布する試料は、イオン成分分析用の共通試料1（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）、アルデヒド類分析用の共通試料2（模擬大気試料2：捕集管吸着物試料）、フタル酸エステル類分析用の共通試料3（底質試料）の3試料とした。

表1-3-1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（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：イオン成分分析用）

・試料の調製

塩化ナトリウム（特級）、硝酸カリウム（特級）、硫酸カルシウム・二水和物（特級）、硝酸マグネシウム・六水和物（特級）、硫酸アンモニウム（特級）及び共存物質としてしゅう酸・二水和物（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。

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。

・試料中のイオン成分の濃度（調製濃度）等

環境大気中のPM2.5をフィルターに捕集し、その中のイオン成分を水で抽出した溶液を想定した試料であり、試料液（模擬PM2.5抽出液）中の各イオンの濃度（mg/L）（アニオン及びカチオン）は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試薬を添加した（ただし、試料液は大気1 m³に相当するフィルターに水1.5 mLの割合で添加して調製した溶液（PM2.5抽出液）を想定している）。

また、共存物質として、環境大気より検出されている例の多いしゅう酸イオンとした。しゅう酸イオンは、環境大気の平均的なレベルを目途として添加した。

2) 共通試料2（模擬大気試料2：捕集管吸着物試料：アルデヒド類分析用）

・試料の調製

ホルムアルデヒド-2, 4-DNPH(注)、アセトアルデヒド-2, 4-DNPH、アセトン-2, 4-DNPH、メチルエチルケトン-2, 4-DNPH、ベンズアルデヒド-2, 4-DNPH及びアクロレイン-2, 4-DNPH（ア

クリルアルデヒド-2,4-DNPH)の所定量を含むアセトニトリル溶液を調製し、その5 μ Lを2,4-DNPH-シリカ捕集管(DNPHアクティブガステーブ:SIBATA製品)に添加した(充てん剤中央になるように添加した)。次に、窒素を通気して(500mL/分、5分間)分散させた後、密栓して、捕集管吸着物試料とした。次に、調製した捕集管吸着物試料2個(AとBの2個)を1組として、ひとつの袋に詰めた(なお、使用した捕集管はすべて同一ロットのものとした)。

この試料の調製については、柴田科学(株)に依頼して行った。

参加機関へは捕集管吸着物試料2個(1組)を送付した。

- ・試料中のアルデヒド類の濃度(調製濃度)等

環境大気中のアルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)を2,4-DNPH-シリカ捕集管に吸着・採取したものを想定した試料であり、試料(2,4-DNPH-シリカ捕集管1個)に含まれている各アルデヒドの質量(μ g)は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144Lを採取(0.1L/minで24時間採取)したと想定して2,4-DNPH-シリカ捕集管に添加した)。

また、共存物質については、環境大気より検出されている例の多いアルデヒド類及びケトン類とした。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、ベンズアルデヒド及びアクロレインの4物質とし、環境大気の平均的な濃度レベルを目途として2,4-DNPH-シリカ捕集管に添加した。

(注)「2,4-DNPH」は、「2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン」を示す。

3) 共通試料3(底質試料:フタル酸エステル類分析用)

- ・試料の調製

海域において底質を採取し、50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、150 μ m(100メッシュ)のふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、100mLのガラス製の瓶に約50gを入れた。

参加機関へは瓶を各1個送付した。

- ・試料中のフタル酸エステル類の濃度等

分析方法(後記(3)参照)は「底質調査方法」又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」に定める方法としており、分析対象項目(詳細項目及び参照項目)の多くがこれらの方法で検出される濃度(測定可能な濃度)となるような底質を採取した。

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(模擬大気試料1:PM2.5抽出液試料)のイオン成分が0.0~1.9%、共通試料2(模擬大気試料2:捕集管吸着物試料)のアルデヒド類が0.8~1.7%であり、共通試料3(底質試料)のフタル酸エステル類(詳細項目)が2.3~3.4%、乾燥減量が3.6%、強熱減量が2.1%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1-3-1 共通試料の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料		備考	
			添加量	換算値		
共通 試料1 (注1)	模擬大気 試料1 (PM2.5抽 出液試料)	塩化物イオン	0.49 mg/L	0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(分析対象)	
		硝酸イオン	0.84 mg/L	1.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	塩化ナトリウム 0.80 mg/L	
		硫酸イオン	5.37 mg/L	8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	硝酸カリウム 0.90 mg/L	
		カルシウムイオン	0.35 mg/L	0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	硫酸カルシウム・二水和物	
		アンモニウムイオン	1.91 mg/L	2.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.50 mg/L	
		ナトリウムイオン	0.31 mg/L	0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	硝酸マグネシウム・六水和物	
		マグネシウムイオン	0.057mg/L	0.085 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.60 mg/L	
		カルシウムイオン	0.12 mg/L	0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	硫酸アンモニウム 7.0 mg/L	
		しゅう酸イオン	1.40 mg/L	2.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(共存物質)しゅう酸・二 水和物 2.0 mg/L	
	(超純水)			(超純水)		
共通 試料2 (注2)	模擬大気 試料2 (捕集管吸 着物試料)	ホルムアルデヒド ^a	0.65 μg	4.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(分析対象)添加物質は すべて「2,4-DNPH体」	
		アセトアルデヒド ^a	0.40 μg	2.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(共存物質)添加物質は すべて「2,4-DNPH体」	
		アセトン	2.50 μg	1.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
		メチルエチルケトン	0.20 μg	1.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
		ベンズアルデヒド ^a	0.060 μg	0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
		アクロレイン	0.030 μg	0.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
共通 試料3 (注3)	底質試料	フタル酸ジ-n-ブチル	(含まれて いる濃度)	(乾燥試料あ たりの濃度と する)	(分析対象：詳細項目)	
		フタル酸ジ-2-エチルヘキシル				
		フタル酸ジシクロヘキシル				
		フタル酸ブチルベンジル				
		フタル酸ジエチル				(分析対象：参照項目)
		フタル酸ジプロピル				
		フタル酸ジイソブチル				
		フタル酸ジ-n-ペンチル				
		フタル酸ジ-n-ヘキシル				
乾燥減量			(分析対象：その他)			

(注1)共通試料1については、模擬大気試料1(PM2.5抽出液試料)中の各イオン濃度(mg/L)を測定し、分析結果は大気濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)に換算する(PM2.5を採取したフィルターに水(大気1 m^3 に相当するフィルターに水1.5mLの割合)を加えて抽出した試料液であるとして算出する)。

(注2)共通試料2については、模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)に含まれる各アルデヒド類の質量(μg)を測定し、分析結果は大気濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)に換算する(大気144L(0.1L/minで24時間)を1個の2,4-DNPH-シリカ捕集管に採取したとして算出する)。したがって、換算値は捕集管への添加量から算出している(捕集管に含まれているアルデヒド類の量は考慮していない)。

(注3)共通試料3については、底質試料中のフタル酸エステル類濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を測定し、分析結果は別途測定した乾燥減量(水分)を用いて、乾燥試料あたりの濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)とする。

(3) 分析方法

共通試料1(イオン成分の分析)については、「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測

定マニュアル」の「イオン成分測定法（イオンクロマトグラフ法）（第2版）」に定める方法により分析する。なお、試料は水溶液（模擬PM2.5抽出液）であり、降水の分析方法「湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）」又は排水の分析方法「JIS K 0102（工場排水試験方法）」（注1）に定める方法により分析してもよい。

共通試料2（アルデヒド類の分析）については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成23年環境省水・大気環境局大気環境課）に定める固相捕集の方法により分析する（注2）。

共通試料3（フタル酸エステル類の分析）については、「底質調査方法」（平成24年8月環水大水120725002号、水・大気環境局）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法（いずれもガスクロマトグラフ質量分析法）により分析する。なお、フタル酸エステル類のうちフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、「底質調査方法」等により試験液を調製した後、測定が可能であれば「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年4月環水規121号、環水管69号）に定めるガスクロマトグラフ法（ECD）により分析してもよい。

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1-3-2～表1-3-4に示す。なお、表1-3-5には関連する基準値等を示す。

（注1）JIS K 0102に定める方法には、試料中のイオン成分濃度に対して適用が難しい分析方法も含まれていると考えられるので、感度等に留意して適用する。なお、硝酸イオン、アンモニウムイオンについては、水質環境基準・排水基準に含まれ、測定方法はJIS K 0102に定める方法からの適用となっている。

（注2）アセトアルデヒドについては、特定悪臭物質の測定の方法（昭和47年5月環境庁告示9号）も適用できる（「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」と類似する方法である）。

表1-3-2 共通試料1（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）に関する分析方法の概要

分析方法	アニオン			カチオン		
	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン	カリウムイオン ナトリウムイオン*	マグネシウムイオン カルシウムイオン*	アンモニウムイオン
イオンクロマトグラフ法	○1	○2 ○3		○1 ○2 ○3		
吸光光度法		○3 * (インドフェノール青) (ナフチルエチレンジアミン) (ブルシソ) (流れ分析法)	○3 (クロム酸ハカリム)			○2 ○3* (インドフェノール青) (流れ分析法)
フレイム原子吸光法				○2 ○3		
フレイム光度法				○3		
ICP発光分光分析法					○3	
イオン電極法	○3					○3

（注）○1：PM2.5成分測定マニュアルに規定する方法

○2：湿性沈着モニタリング手引き書に規定する方法

○3：JIS K 0102に規定する方法（滴定法及び重量法は省略している）

*：硝酸イオンの分析方法：（インドフェノール青）は「還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法」を示す

（ナフチルエチレンジアミン）は「銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」を示す

（ブルシソ）は「ブルシソ吸光光度法」を示す

*：アンモニウムイオンの分析方法：（インドフェノール青）は「インドフェノール青吸光光度法」を示す

*：JIS K 0102ではカリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンはそれぞれカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムとなっている。

表1-3-3 共通試料2（模擬大気試料2：捕集管吸着物試料）に関する分析方法の概要

分析方法	アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)
固相捕集-高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	○1
固相捕集-ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	○1 ○2(参考)
固相捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○1 ○2(参考)
固相捕集-高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	○1

(注)○1：有害大気汚染物質測定方法マニュアルに規定する固相捕集による方法

(高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS) については、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (HPLC/MS/MS) を適用してもよい)

○2(参考)：特定悪臭物質の測定の方法（昭和47年5月 環境庁告示9号）

敷地境界線における濃度の測定の方法（アセトアルデヒド）

表1-3-4 共通試料3（底質試料）に関する分析方法の概要

分析方法	フタル酸エステル類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○1 ○2
(参考:水質の要監視項目)ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	○3
ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD)	○3

(注)○1：「底質調査方法（平成24年8月 環水大水120725002号、水・大気環境局）に規定する方法

○2：「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月 環境庁水質保全局水質管理課）に規定する方法

○3：「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」（平成5年4月 環水規121号、環水管69号）に規定する方法（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）

表1-3-5 基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
大気試料1 (PM2.5抽出液) イオン成分 アニオン3項目 カチオン5項目	— —	「大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル」の「イオン成分測定法 (イオンクロマトグラフ法)」	硝酸イオン: 水質環境基準: 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」(10mg/L) (注)
大気試料2 (捕集管吸着物) アルデヒド類 ホルムアルデヒド アセトアルデヒド	優先取組物質 (指針値なし)	有害大気汚染物質測定方法 マニュアル	アセトアルデヒド: 特定悪臭物質、排出濃度の許容限度 (0.05~0.5 ppm)
底質試料 フタル酸エステル類	— —	・底質調査方法 ・外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル: 水質の要監視項目指針値 (0.06 mg/L)

(注)水質環境基準の項目「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の他に、硝酸イオン、アンモニウムイオンでは、排水基準の項目「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」として規定されている。

(4) 測定回数(注)

共通試料1の模擬大気試料1（PM2.5抽出液試料）中のイオン成分の分析（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)。なお、ふたつの分析方法による分析結果の報告を可能としており、その場合でも各方法ごとに測定回数3回とした。

共通試料2の模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)中のアルデヒド類の分析(高等精度管理調査)については、測定回数1回以上2回以内とした(模擬捕集管吸着物試料は2個(A、B)あり、それぞれ分析して、測定回数2回とした。ただし、ふたつの分析方法とした場合には、方法ごとに各1回としてもよいことにした。)

共通試料3の底質試料中のフタル酸エステル類揮発性有機化合物の分析(高等精度管理調査)については、詳細項目は測定回数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)。なお、参照項目は、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367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357、回収率は97.3%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	45	45	100.0
	市	41	41	100.0
民間機関		281	271	96.4
合計		367	357	97.3

(注)報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない1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 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) (イオン成分)		共通試料2 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類)		共通試料3 底質試料 (フタル酸エステル類)	
		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	43	42 (0)	31	30 (0)	5	4 (0)
	市	34	33 (0)	19	19 (0)	2	2 (0)
民間機関		254	242 (6)	166	153 (3)	35	21 (0)
合計		331	317 (6)	216	202 (3)	42	27 (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、その機関の回答はホームページとしている。

(注3) 報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない1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大気試料1（イオン成分）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内変動を超えるものも調査対象とした。また、底質試料（フタル酸エステル類）については、全体の回答数が少ないために、Grubbsの方法による外れ値とならなかったが、「ヒストグラムから判断して離れている値（小さい値及び大きい値）」も調査対象とした。詳細は「第2章の1（2）外れ値等の棄却」等を参照する。

なお、底質試料（フタル酸エステル類）については、分析対象項目のうち詳細項目の4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)
模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料)	(アニオン)		
	塩化物イオン	12	9
	硝酸イオン	28	19
	硫酸イオン	10	8
	計	50	36 (72.0%)
	(カチオン)		
	カリウムイオン	12	7
	アンモニウムイオン	21	13
	ナトリウムイオン	15	13
	マグネシウムイオン	40	26
	カルシウムイオン	32	21
	計	120	80 (66.7%)
模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料)	ホルムアルデヒド [◇]	14	10
	アセトアルデヒド [◇]	14	10
	計	28	20 (71.4%)
底質試料	フタル酸ジ [◇] -n-ブチル	2	2
	フタル酸ジ [◇] -2-エチルヘキシル	5	5
	フタル酸ジ [◇] シクロヘキシル	12 (注)	9
	フタル酸ブチルベンジル	6	5
	計	25	21 (84.0%)

(注)フタル酸ジシクロヘキシルは他の項目に比べて低濃度であったため、「ND等」の結果が多かった(アンケート数のすべては「ND等」である)。

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。また、本調査結果の元となるデータは国会図書館の環境測定分析統一精度管理調査結果報告書にて閲覧可能である。

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][2]模擬大気試料1	アニオン	283	12	19
[3][4]模擬大気試料1	カチオン	268	8	10
[5][6]模擬大気試料2	アルデヒド類	192	7	5
[7]底質試料	フタル酸エステル類	27	0	0

(注)模擬大気試料1及び模擬大気試料2については、ふたつの方法による分析結果の回答を可能としているために、表中の回答数は機関数と一致しない。

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][2]模擬大気試料1	アニオン	0
[3][4]模擬大気試料1	カチオン	0
[5][6]模擬大気試料2	アルデヒド類	0
[7]底質試料	フタル酸エステル類	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。

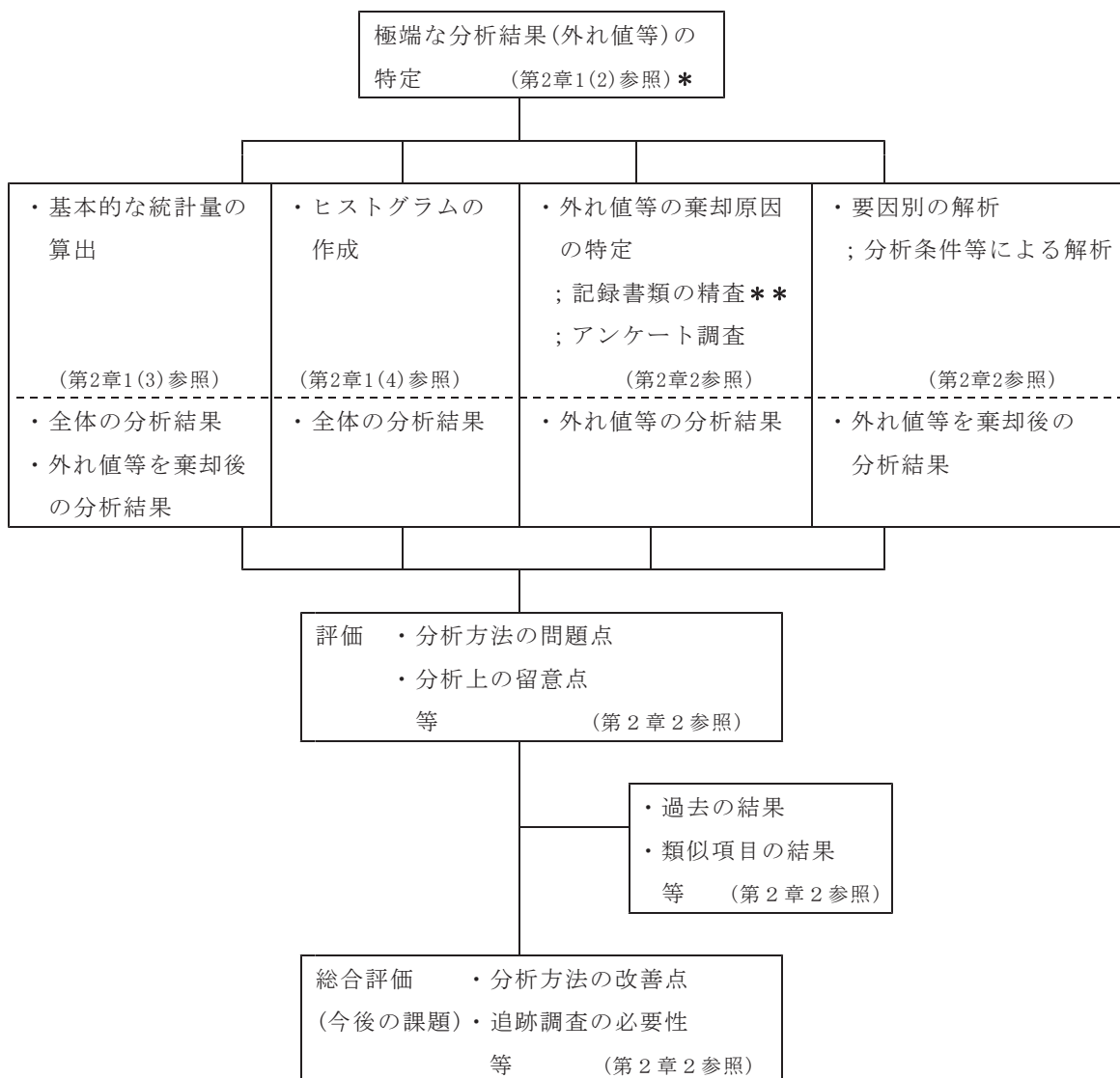


図2-1-1 解析方法の概要

(注1)* : 「(…参照)」は、記載している項を示す(例えば「(第2章1(2)参照)」は、主として第2章の1の(2)の項に記載していることを示す)。

(注2)** : 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、模擬大気試料1(PM2.5抽出液試料)(イオン成分)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)。模擬大気試料1:PM2.5抽出液試料(イオン成分)については表2-1-2、模擬大気試料2;捕集管吸着物試料(アルデヒド類)については表2-1-3、底質試料(フタル酸エステル類)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（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
塩化物イオン	299	0	1	8	3(1)	12	4.0(3.7)
硝酸イオン	305	0	0	23	5(3)	28	9.2(9.2)
硫酸イオン	297	0	0	7	3	10	3.4(3.4)
カリウムイオン	215	0	1	9	2	12	5.6(5.1)
アンモニウムイオン	231	1	0	18	3(2)	22	9.5(9.1)
ナトリウムイオン	217	0	0	14	1(2)	15	6.9(6.9)
マグネシウムイオン	223	0	4	30	6(5)	40	17.9(16.1)
カルシウムイオン	223	0	5	21	6(3)	32	14.3(12.1)

(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（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値	上限値	上限値	外れ値等棄却 後の平均値
	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	(%)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
塩化物イオン	0.552	0.865	5.9	0.708
硝酸イオン	1.03	1.45	4.6	1.24
硫酸イオン	6.99	8.90	3.2	7.95
カリウムイオン	0.364	0.660	8.0	0.511
アンモニウムイオン	2.46	3.34	4.2	2.90
ナトリウムイオン	0.354	0.569	6.4	0.461
マグネシウムイオン	0.0648	0.106	6.8	0.0856
カルシウムイオン	0.111	0.235	10.0	0.173

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数（模擬大気試料2；捕集管吸着物試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ホルムアルデヒド [○]	196	0	14	14	7.1(7.1)
アセトアルデヒド [○]	193	0	14	14	7.2(7.2)

(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（模擬大気試料2；捕集管吸着物試料）

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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ホルムアルデヒド [○]	3.34	5.51	4.43
アセトアルデヒド [○]	1.64	4.20	2.92

表2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
(詳細項目)					
フタル酸ジ ^ン -n-ブ ^チ ル	22	0	2	2	9.1(9.1)
フタル酸ジ ^ン -2-エチルヘキシル	25	0	0	0	0.0(0.0)
(参考)	25	0	5	5	-
フタル酸ジ ^ン シクロヘキシル	18	12	0	12	66.7(0.0)
フタル酸ブ ^チ ルベンジ ^ン ル	21	2	1	3	14.3(4.8)
(参考)	21	2	4	6	-
(参照項目)					
フタル酸ジ ^ン エチル	13	2	0	2	15.4(0.0)
(参考)	13	2	3	5	-
フタル酸ジ ^ン プロピ ^ル	9	8	-	-	-
フタル酸ジ ^ン イソブ ^チ ル	8	0	2	2	25.0(25.0)
フタル酸ジ ^ン -n-ペンチ ^ル	10	9	-	-	-
フタル酸ジ ^ン -n-ヘキシル	9	8	-	-	-

(注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

大部分の分析結果がND等の場合にはGrubbsの検定を行っていない(棄却率等は示してない)。

(注2) Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラム (図2-1-4) から判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を (参考) として示す (棄却率は示してない)。該当する3項目の回答数については、フタル酸ジ^ン-2-エチルヘキシルが5(大きい値3、小さい値2)、フタル酸ブ^チルベンジ^ンルが3(いずれも大きい値)、フタル酸ジ^ンエチルが3(いずれも大きい値)である。

表2-1-4(2) 棄却限界値 (底質試料)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (μg/kg)	上限値 (μg/kg)	外れ値等棄却 後の平均値 (μg/kg)
(詳細項目)			
フタル酸ジ ^ン -n-ブ ^チ ル	146	349	248
フタル酸ジ ^ン -2-エチルヘキシル	0	2020	895
(参考)	494	974	840
フタル酸ジ ^ン シクロヘキシル	2.40	4.79	3.59
フタル酸ブ ^チ ルベンジ ^ン ル	1.02	43.7	22.3
(参考)	12.0	25.5	19.3
(参照項目)			
フタル酸ジ ^ン エチル	0	154	36.3
(参考)	11.5	14.0	13.1
フタル酸ジ ^ン プロピ ^ル	-	-	-
フタル酸ジ ^ン イソブ ^チ ル	8.76	17.1	12.9
フタル酸ジ ^ン -n-ペンチ ^ル	-	-	-
フタル酸ジ ^ン -n-ヘキシル	-	-	-

(注1) 大部分の分析結果がND等の場合にはGrubbsの検定を行っていない。

(注2) フタル酸ジ^ン-2-エチルヘキシル、フタル酸ブ^チルベンジ^ンル及びフタル酸ジ^ンエチルの3項目については、Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラム (図2-1-4) から判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を (参考) として示す (Grubbsの検定の下限値欄には分析結果の最小値、上限値欄には最大値を示す)。

(3) 統計量

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

模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料(イオン成分)については、表2-1-5に示す。

模擬大気試料2; 捕集管吸着物試料(アルデヒド類)については、表2-1-6に示す。

底質試料(フタル酸エステル類)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。

模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料(イオン成分)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、模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料(イオン成分)については、「n≠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 (模擬大気試料1)
(PM2.5抽出液試料(イオン成分))

(室間精度等)

分析項目	棄却* 回数	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 %					
塩化物イオン	*	前	298	0.711	0.0731	10.3	0.210	1.47	0.715	0.73
		後	287	0.708	0.0417	5.9	0.567	0.863	0.714	
硝酸イオン	*	前	305	1.25	0.449	35.8	0.230	7.85	1.25	1.26
		後	277	1.24	0.0544	4.4	1.03	1.39	1.25	
硫酸イオン	*	前	297	7.89	0.598	7.6	0.264	8.98	7.96	8.06
		後	287	7.95	0.255	3.2	7.08	8.89	7.97	
カリウムイオン	*	前	214	0.519	0.0930	17.9	0.260	1.34	0.512	0.52
		後	203	0.511	0.0398	7.8	0.367	0.625	0.512	
アンモニウムイオン	*	前	230	2.92	0.755	25.9	0.223	13.4	2.89	2.86
		後	209	2.90	0.119	4.1	2.56	3.31	2.89	
ナトリウムイオン	*	前	217	0.468	0.0857	18.3	0.253	1.15	0.462	0.47
		後	202	0.461	0.0298	6.5	0.362	0.557	0.462	
マグネシウムイオン	*	前	219	0.0881	0.0233	26.4	0.00884	0.225	0.0858	0.085
		後	183	0.0856	0.00575	6.7	0.0695	0.102	0.0857	
カルシウムイオン	*	前	218	0.184	0.0755	41.0	0.0233	0.751	0.173	0.18
		後	191	0.173	0.0173	10.0	0.111	0.225	0.172	

(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. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化物イオン	後	3	287	0.0133	1.9	0	5.5	0.50
硝酸イオン	後	3	277	0.0187	1.5	0	4.3	0.47
硫酸イオン	後	3	287	0.0784	1.0	0	3.1	0.29
カリウムイオン	後	3	203	0.0106	2.1	0	6.9	0.68
アンモニウムイオン	後	3	209	0.0390	1.3	0	3.5	0.40
ナトリウムイオン	後	3	202	0.0103	2.2	0	6.3	0.54
マグネシウムイオン	後	3	183	0.00202	2.4	0	6.7	1.00
カルシウムイオン	後	3	191	0.00710	4.1	0	8.8	1.45

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

(注2)**: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 (模擬大気試料2)
(捕集管吸着物試料(アルデヒド類))

分析項目	棄却 * 回数	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 %				
ホルムアルデヒド	前	196	4.49	1.67	37.2	0.0174	22.5	4.45	
	後	182	4.43	0.305	6.9	3.53	5.47	4.45	4.51 **
アセトアルデヒド	前	193	3.19	1.86	58.1	0.0121	20.1	2.94	
	後	179	2.92	0.359	12.3	1.69	4.19	2.93	2.78 **

(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)**:捕集管への添加量から換算した値を示し、捕集管に含まれている量(捕集管ブランク)はゼロとしている。なお、平均値等の結果は、捕集管ブランクを含んでいる。

表2-1-7 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (底質試料：フタル酸エステル類)

分析項目	棄却 回数	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	CV %			
(詳細項目)								
フタル酸ジ-n-ブチル	前	22	290	144	49.6	181	798	246
	後	20	248	37.3	15.1	181	334	243
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	前	25	895	397	44.3	6.17	1970	861
	後	25	895	397	44.3	6.17	1970	861
(参考)	後	20	840	119	14.1	494	974	858
フタル酸ジシクロヘキシル	前	6	3.59	0.632	17.6	2.47	4.33	3.77
	後	6	3.59	0.632	17.6	2.47	4.33	3.77
フタル酸ブチルベンジル	前	19	69.3	205	296	12.0	915	22.7
	後	18	22.3	8.05	36.0	12.0	39.0	22.3
(参考)	後	15	19.3	4.50	23.3	12.0	25.5	20.9
(参照項目)								
フタル酸ジエチル	前	11	36.3	49.9	138	11.5	139	13.6
	後	11	36.3	49.9	138	11.5	139	13.6
(参考)	後	8	13.1	0.901	6.9	11.5	14.0	13.3
フタル酸ジプロピル	前	1	1.30	-	-	-	-	-
フタル酸ジイソブチル	前	8	28.7	35.3	123	9.92	113	13.4
	後	6	12.9	2.22	17.1	9.92	16.5	12.4
フタル酸ジ-n-ペンチル	前	1	0.239	-	-	-	-	-
フタル酸ジ-n-ヘキシル	前	1	7.44	-	-	-	-	-

(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)大部分の分析結果がND等の3項目(フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル及びフタル酸ジ-n-ヘキシル)については、Grubbsの検定を行っていない(棄却後の結果は示していない)。

(注3)ND等の回答(下限値の分布)については、次の参考表2-1-1に示す。

(注4)フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル及びフタル酸ジエチルの3項目については、Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラム(図2-1-4)から判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を(参考)として示す(フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは高値と低値があり、室間精度CVは小さな値となったが、平均値は大きく変わらなかった。フタル酸ブチルベンジルは室間精度CV、平均値とも小さな値となったが、他の2項目に比べて大きく離れた高値でなかったため、室間精度CV、平均値とも他の2項目に比べて変化は小さかった。フタル酸ジエチルは大きく離れた高値があり、室間精度CV、平均値とも小さくなった)。

参考表2-1-1 ND等の回答（下限値の分布）（底質試料：フタル酸エステル類）

分析項目	回答数		ND等の下限値とその分布	
	全体	ND等	下限値	回答数
（詳細項目）				
フタル酸ジ ^o -n-ブチル	22	0	-	-
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル	25	0	-	-
フタル酸ジ ^o -シクロヘキシル	18	12	0 (ND)	2
			3	2
			9	1
			10	6
			20	1
フタル酸ブチルベンジル	21	2	3	1
			10	1
（参照項目）				
フタル酸ジ ^o -エチル	13	2	10	1
			20	1
フタル酸ジ ^o -プロピル	9	8	1	1
			3	1
			5	1
			10	4
			20	1
フタル酸ジ ^o -イソブチル	8	0	-	-
フタル酸ジ ^o -n-ペンチル	10	9	1	1
			3	2
			4	1
			10	4
			20	1
フタル酸ジ ^o -n-ヘキシル	9	8	1	1
			3	2
			6	1
			10	4

（注）3項目（詳細項目のフタル酸ジ^o-n-ブチル、フタル酸ジ^o-2-エチルヘキシル、参照項目のフタル酸ジ^o-イソブチル）については、ND等の分析結果を含んでいない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料（イオン成分）については図2-1-2に示す。図は、(1)アニオンと(2)カチオンに区分して示す。

模擬大気試料2；捕集管吸着物試料（アルデヒド類）については図2-1-3に示す。

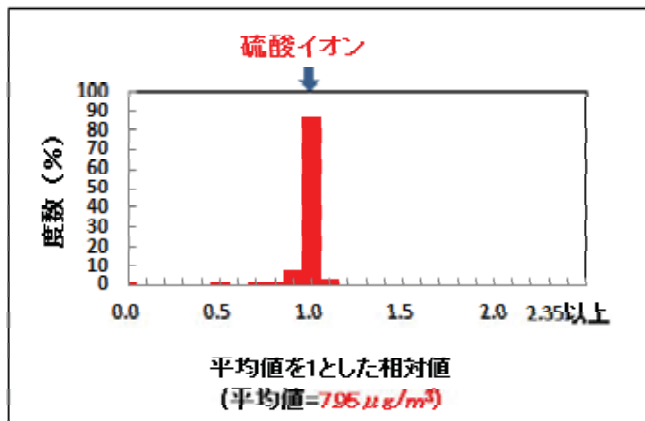
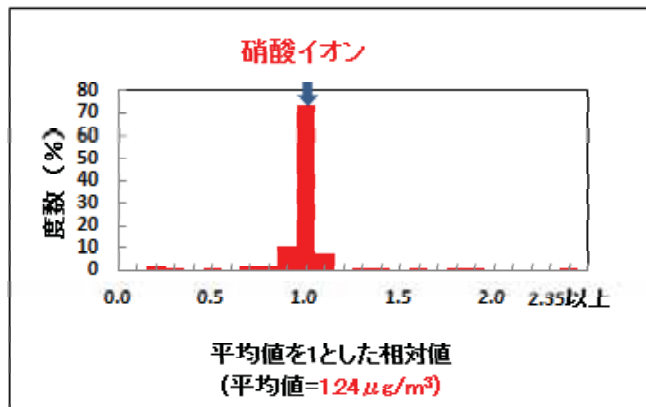
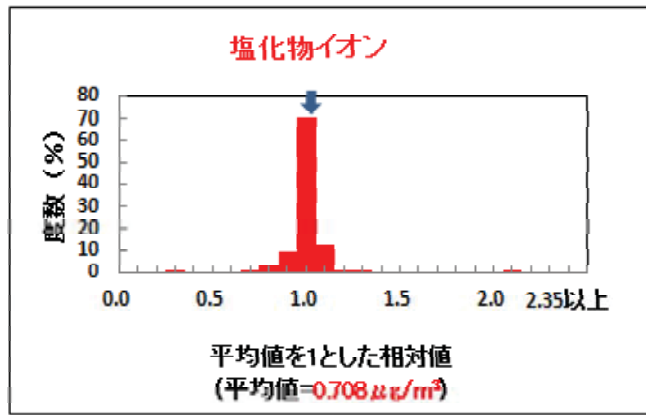
底質試料（フタル酸エステル類）については、図2-1-4に示す。図は(1)詳細項目、(2)参照項目に区分して示す。参照項目では、表2-1-4に示したように大部分が「ND等」の3項目（フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル及びフタル酸ジ-n-ヘキシル）については、ヒストグラムは作成していない。「ND等」の回答（下限値の分布）については、前記の参考表2-1-1を参照する。なお、フタル酸ジエチルについては、大きな値として離れた分析結果が3回答（大きく離れた分析結果としては2回答）あったが、回答数が13（「ND等」の回答を除くと11）と少ないためにいずれも外れ値となっていない。これらを外れ値扱いにした場合のヒストグラムも作成し、（参考）として示す。

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、模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料（イオン成分）のアニオンのうち硫酸イオンについては、相対値0.95～1.05の度数が80%と超えていた（86.9%であった）ため、縦軸（相対度数）の最大値は100%としている（図2-1-2(1)を参照する）。

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、模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料（イオン成分）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。



(注) 硫酸イオンについては、相対値0.95～1.05の度数86.9%であったため、縦軸の最大値は100%としている

図2-1-2(1) 模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料（アニオン）に関するヒストグラム
↓ は設定値（調製濃度）

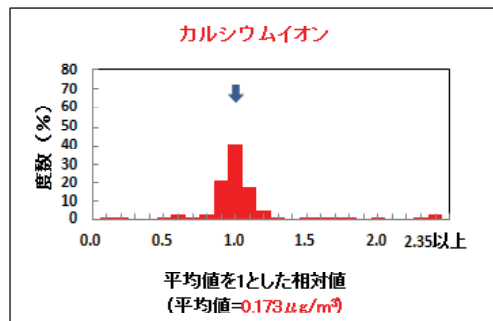
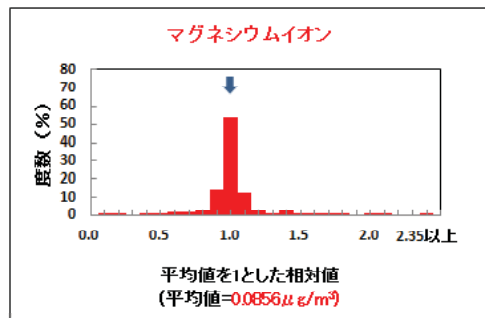
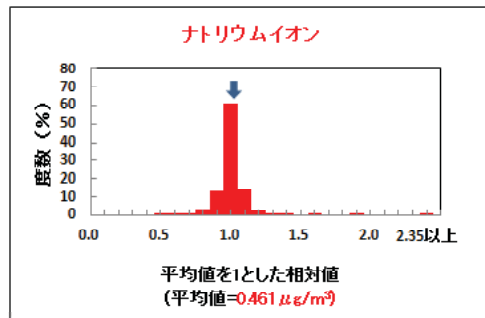
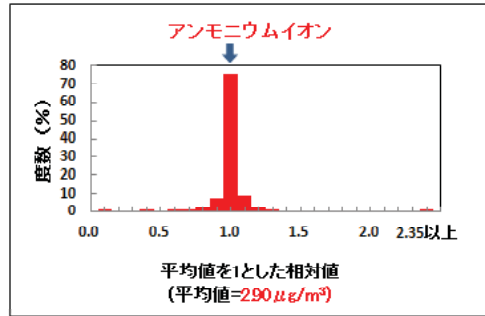
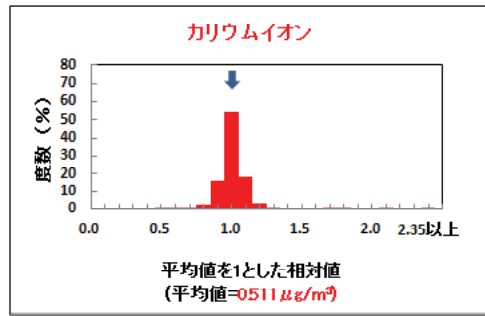


図2-1-2(2) 模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料（カチオン）に関するヒストグラム
 ↓ は設定値（調製濃度）

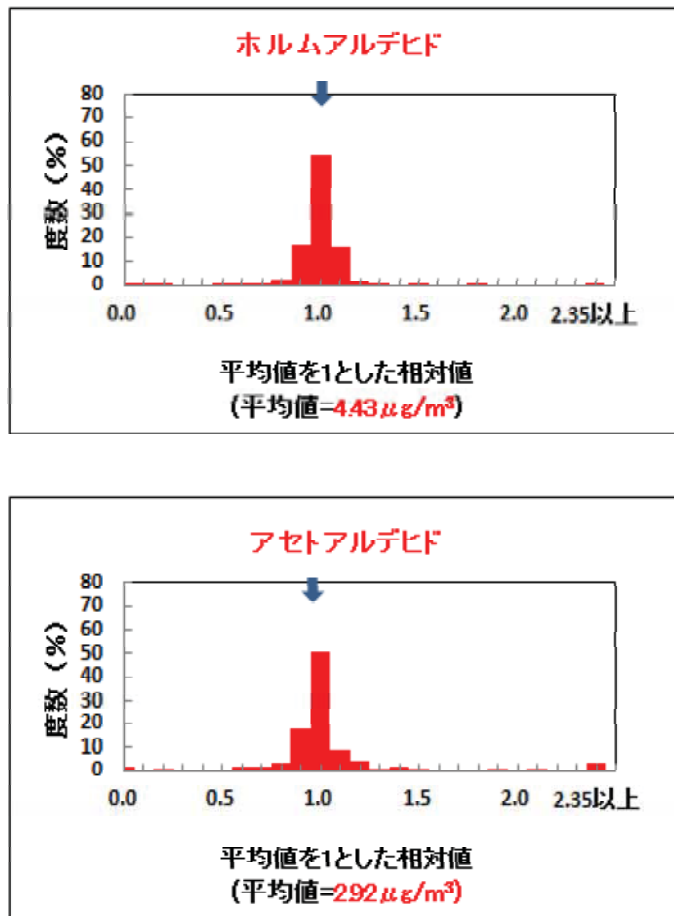
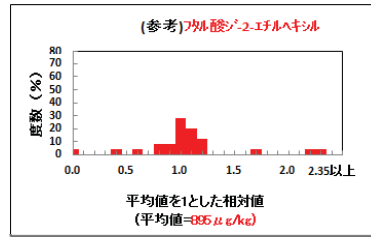
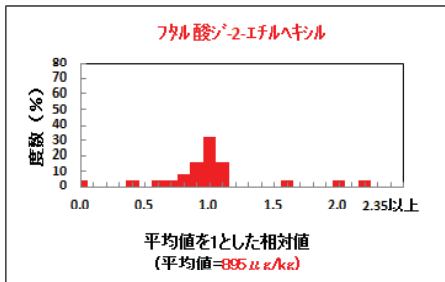
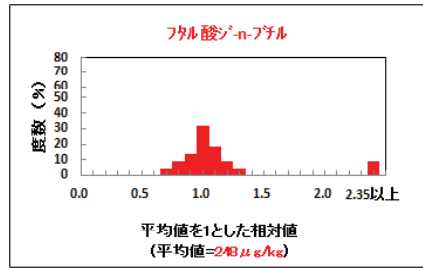


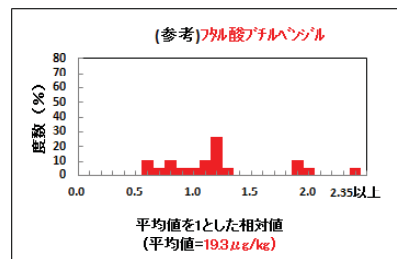
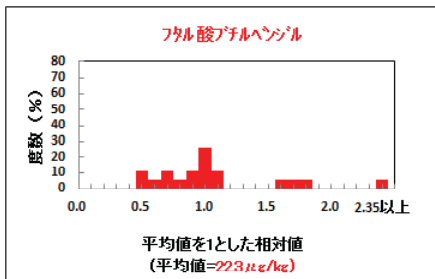
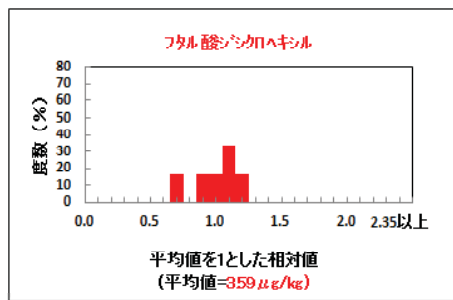
図2-1-3 模擬大気試料2；捕集管吸着物試料（アルデヒド類）に関するヒストグラム
 ↓ は設定値（調製濃度）（注）

（注）設定値については、捕集管へのアルデヒド類の添加量から換算した値である（したがって、換算値は捕集管に含まれているアルデヒド類の量は考慮していない）。



(注)フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、左図のようにGrubbsの検定では外れ値とならなかったが、大きく離れた5回答(高値の分析結果3回答、低値2回答)があった。これらを外れ値扱いにし平均値を算出

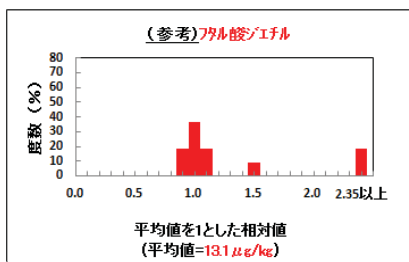
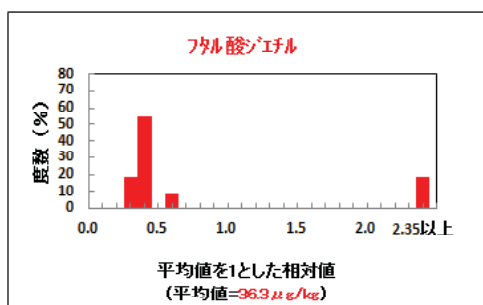
して作成したヒストグラム(参考)を右図に示す。



(注)フタル酸ブチルベンジルについては、左図のように大きく離れた高値の分析結果1回答はGrubbsの検定で外れ値となったが、少し離れた3回答は外れ値とならなかった。これらを外れ値扱いにし

平均値を算出して作成したヒストグラム(参考)を右図に示す。

図2-1-4(1) 底質試料 (フタル酸エステル類) 詳細項目に関するヒストグラム



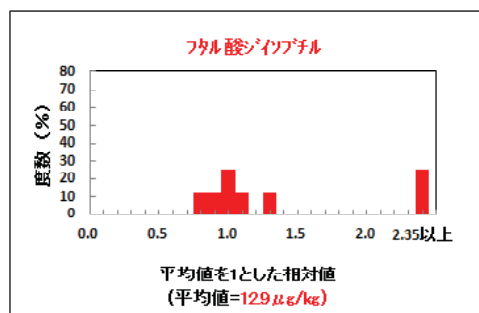
(注)フタル酸ジエチルについては、左図のようにGrubbsの検定では外れ値とならなかったが、大きく離れた高値の分析結果としては2回答(少し離れた分析結果を合わせる

と3回答)がある。これらを外れ値扱いにし平均値を算出して作成し

たヒストグラム(参考)を右図に示す。

フタル酸ジプロピル

- 大部分の分析結果がND等(9回答中で8がND等)であり、ヒストグラムは省略する。
- ND等の回答(下限値の分布等)は、前記の参考表2-1-1を参照する。



フタル酸ジ-n-ペンチル

- 大部分の分析結果がND等(10回答中で9がND等)であり、ヒストグラムは省略する。
- ND等の回答(下限値の分布等)は、前記の参考表2-1-1を参照する。

フタル酸ジ-n-ヘキシル

- 大部分の分析結果がND等(9回答中で8がND等)であり、ヒストグラムは省略する。
- ND等の回答(下限値の分布等)は、前記の参考表2-1-1を参照する。

図2-1-4(2) 底質試料(フタル酸エステル類)参照項目に関するヒストグラム

(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) 模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料(イオン成分)の8項目は表2-1-8(1)～(8)、(b) 模擬大気試料2; 捕集管吸着物試料(アルデヒド類)の2項目は表2-1-9(1)～(2)、(c) 底質試料(フタル酸エステル類)の4項目は表2-1-10(1)～(4)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。なお、ここで適用しているTukeyの方法は、Tukeyのオリジナルの方法(全水準の回答数が等しい)を回答数が水準で異なる場合に拡張したものを指す(これは「Tukey-Kramerの方法」であるが、アルゴリズムは同一であり、単にTukeyの方法ということが多い)。

(a) 模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料

表2-1-8(1)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料: 塩化物イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	299	0	1	3	5	3(1)	12
2. イオン電極法	0	-	-	-	-	-	-
3. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	299	0	1	3	5	3(1)	12

(注) 室内精度(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(1)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1: PM2.5抽出液試料: 塩化物イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	287	0.708	0.0417	5.9
2. イオン電極法	0	-	-	-
3. その他	0	-	-	-

表2-1-8(2)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：硝酸イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	13	8	5(3)	26
2. 還元蒸留- インドフェノール青吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
3. 銅・カドミウム還元- ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	3	0	0	2	0	0	2
4. フルソ吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
5. 流れ分析法	6	0	0	0	0	0	0
6. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	305	0	0	15	8	5(3)	28

(注)室内精度(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

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：硝酸イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	270	1.24	0.0545	4.4
2. 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法	0	-	-	-
3. 銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	1	1.29	-	-
4. フルソ吸光光度法	0	-	-	-
5. 流れ分析法	6	1.21	0.0473	3.9
6. 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2-1-8(3)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：硫酸イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	6	1	3	10
2. クロム酸バリウム吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
3. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	297	0	0	6	1	3	10

表2-1-8(3)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：硫酸イオン)

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. イオンクロマトグラフ法	286	7.95	0.255	3.2
2. クロム酸バリウム吸光光度法	1	8.22	-	-
3. その他	0	-	-	-

表2-1-8(4)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：カリウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	154	0	0	3	1	2	6
2. フレム原子吸光法	48	0	0	1	3	0	4
3. フレム光度法	5	0	1	0	1	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	215	0	1	4	5	2	12

表2-1-8(4)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：カリウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	148	0.510	0.0354	6.9
2. フレム原子吸光法	44	0.519	0.0521	10.0
3. フレム光度法	3	0.515	0.0479	9.3
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0.491	0.0383	7.8
5. ICP質量分析法	1	0.498	-	-

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

(危険率5%)

精度：1と2

表2-1-8(5)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：アンモニウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	165	0	0	4	5	2(1)	11
2. インドフェノール青吸光光度法	47	1	0	4	3	1	9
3. イオン電極法	0	-	-	-	-	-	-
4. 流れ分析法	19	0	0	2	0	0(1)	2
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	231	1	0	10	8	3(2)	22

(注)室内精度(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

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：アンモニウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	154	2.89	0.116	4.0
2. インドフェノール青吸光光度法	38	2.94	0.119	4.1
3. イオン電極法	0	-	-	-
4. 流れ分析法	17	2.86	0.129	4.5
5. その他	0	-	-	-

(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2

表2-1-8(6)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：ナトリウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	155	0	0	5	3	1(2)	9
2. フレーム原子吸光法	49	0	0	2	2	0	4
3. フレーム光度法	6	0	0	0	2	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	6	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	217	0	0	7	7	1(2)	15

(注)室内精度(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(6)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：ナトリウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	146	0.459	0.0308	6.7
2. フレーム原子吸光法	45	0.471	0.0272	5.8
3. フレーム光度法	4	0.474	0.0143	3.0
4. その他 ICP発光分光分析法	6	0.451	0.0169	3.7
5. ICP質量分析法	1	0.466	-	-

(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2-1-8(7)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：マグネシウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	131	0	4	10	17	4(5)	35
2. フレーム原子吸光法	25	0	0	1	0	2	3
3. ICP発光分光分析法	64	0	0	2	0	0	2
4. その他 ICP質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	4	13	17	6(5)	40

(注)室内精度(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(7)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：マグネシウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	96	0.0848	0.00623	7.3
2. フレーム原子吸光法	22	0.0849	0.00662	8.0
3. ICP発光分光分析法	62	0.0870	0.00446	5.1
4. その他 ICP質量分析法	3	0.0860	0.00211	2.5

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

精度：1と3

表2-1-8(8)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：カルシウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	133	0	3	5	8	5(2)	21
2. フレーム原子吸光法	23	0	2	2	4	0	8
3. ICP発光分光分析法	65	0	0	1	1	1(1)	3
4. その他 ICP質量分析法	2	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	5	8	13	6(3)	32

(注)室内精度(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(8)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料：カルシウムイオン)

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. イオンクロマトグラフ法	112	0.170	0.0178	10.5
2. フレーム原子吸光法	15	0.178	0.0192	10.8
3. ICP発光分光分析法	62	0.176	0.0150	8.5
4. その他 ICP質量分析法	2	0.166	-	-

(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

(b) 模擬大気試料2；捕集管吸着物試料（アルデヒド類）

表2-1-9(1)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料2；捕集管吸着物試料：ホルムアルデヒド)

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. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	187	0	8	5	13
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	3	0	0	0	0
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	3	0	0	1	1
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	-	-	-	-
合計	196	0	8	6	14

表2-1-9(1)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料2；捕集管吸着物試料：ホルムアルデヒド)

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. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	174	4.41	0.288	6.5
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	3	4.83	0.382	7.9
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	2	5.20	-	-
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	4.33	0.337	7.8
5. その他	0	-	-	-

(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2

表2-1-9(2)-1 分析方法別回答数

(模擬大気試料2；捕集管吸着物試料：アセトアルデヒド)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	178	0	4	9	13
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	8	0	0	0	0
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	4	0	0	1	1
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	-	-	-	-
合計	193	0	4	10	14

表2-1-9(2)-2 分析方法に関する解析

(模擬大気試料2；捕集管吸着物試料：アセトアルデヒド)

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. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	165	2.92	0.303	10.4
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	8	2.91	0.942	32.3
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	3	3.15	0.785	24.9
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	2.75	0.314	11.4
5. その他	0	-	-	-

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

(危険率5%)

精度：1と2、1と3

(c) 底質試料 (フタル酸エステル類)

表2-1-10(1)-1 分析方法別回答数 (底質試料: フタル酸ジ-n-ブチル)

分析方法			回答数	棄却された回答数			
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	2	0	0	0	0
	2. 溶媒抽出 による処理	グラフ質量 分析法	16	0	0	1	1
	3. その他の処理		2	0	0	0	0
	4. 行わない		2	0	0	1	1
合計			22	0	0	2	2

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出とフロリジウムによる処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フロリジウム」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

表2-1-10(1)-2 分析方法に関する解析 (底質試料: フタル酸ジ-n-ブチル)
外れ値棄却後の解析

分析方法			回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
抽出方法	クリーンアップの方法	測定方法			S. D. (μ g/kg)	CV %
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	2	234	-	-
	2. 溶媒抽出 による処理	グラフ質量 分析法	15	251	42.3	16.8
	3. その他の処理		2	232	-	-
	4. 行わない		1	247	-	-

表2-1-10(2)-1 分析方法別回答数（底質試料：フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）

分析方法			回答数	棄却された回答数			
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	3	0	0	0	0
	2. 溶媒抽出 による処理	グラフ質量 分析法	18	0	0	0	0
	3. その他の処理		2	0	0	0	0
	4. 行わない		2	0	0	0	0
合計			25	0	0	0	0

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出とフロジリラムによる処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フロジリラム」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

表2-1-10(2)-2 分析方法に関する解析（底質試料：フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）
外れ値棄却後の解析

分析方法			回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
抽出方法	クリーンアップの方法	測定方法			S. D. (μ g/kg)	CV %
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	3	531	472	89.0
	2. 溶媒抽出 による処理	グラフ質量 分析法	18	1020	354	34.6
	3. その他の処理		2	794	-	-
	4. 行わない		2	408	-	-

(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2

表2-1-10(3)-1 分析方法別回答数（底質試料：フタル酸ジシクロヘキシル）

分析方法			回答数	棄却された回答数			
抽出方法(注1)	クリーンアップの方法(注2)	測定方法(注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリルによる抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	2	1	0	0	1
	2. 溶媒抽出	グラフ質量	13	9	0	0	9
	3. その他の処理	分析法	2	1	0	0	1
	4. 行わない		1	1	0	0	1
合計			18	12	0	0	12

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出とフロリジウムによる処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フロリジウム」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

表2-1-10(3)-2 分析方法に関する解析（底質試料：フタル酸ジシクロヘキシル）
外れ値棄却後の解析

分析方法			回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
抽出方法	クリーンアップの方法	測定方法			S. D. (μ g/kg)	CV %
アセトニトリルによる抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	1	2.47	-	-
	2. 溶媒抽出	グラフ質量	4	3.93	0.277	7.1
	3. その他の処理	分析法	1	3.37	-	-
	4. 行わない		0	-	-	-

表2-1-10(4)-1 分析方法別回答数（底質試料：フタル酸ブチルベンジル）

分析方法			回答数	棄却された回答数			
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	3	0	0	1	1
	2. 溶媒抽出	グラフ質量 分析法	15	2	0	0	2
	による処理		2	0	0	0	0
	3. その他の処理		1	0	0	0	0
4. 行わない							
合計			21	2	0	1	3

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注)「3.1&2」とは、「1. GPC」後に「2. 溶媒抽出」又は「2. 含水フロッジラム」の操作である。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出とフロッジラムによる処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フロッジラム」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

表2-1-10(4)-2 分析方法に関する解析（底質試料：フタル酸ブチルベンジル）
外れ値棄却後の解析

分析方法			回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
抽出方法	クリーンアップの方法	測定方法			S. D. (μ g/kg)	CV %
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	2	16.6	-	-
	2. 溶媒抽出	グラフ質量 分析法	13	22.8	7.98	35.0
	による処理		2	18.2	-	-
	3. その他の処理		1	36.2	-	-
4. 行わない						

2. 分析項目毎の結果

2. 1 大気試料1 (PM2.5抽出液試料)

(1) 塩化物イオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は299であり、硝酸イオン、硫酸イオンと共に多くの回答が寄せられた。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8回答（小さな値として棄却されたのが3回答、大きな値として棄却されたのが5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（5.9%）を超えることによる棄却が3回答あり、検出下限値以下と報告されたのが1回答であった。棄却率は全体で4.0%（12回答）、そのうちGrubbsの方法による外れ値の棄却率は2.7%であった。棄却後（287回答）の平均値は $0.708 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、標準偏差は $0.0417 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平均値は今回の模擬大気試料の設定値 $0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度も5.9%と良好であった。Grubbs検定の下限值は $0.552 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、上限値 $0.865 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は下限値の1.6倍程度であった。

分析方法は、すべてイオンクロマトグラフ法であり、それ以外の回答はなかった。大部分（287回答）が、硝酸イオン、硫酸イオンとともに、アニオン3成分をイオンクロマトグラフ法で分析していた。小さな値として外れ値になった3回答中2回答はアニオン3成分とも小さな値で外れ値になっており、残りの1回答も外れ値にはなっていないものの他のアニオン成分も比較的小さな値で、全体的に小さな値になる傾向があった。大きな値で外れ値になった5回答では、硝酸イオンも外れ値になった1回答の他、硝酸イオンでは平均値より若干大きくなる傾向があったが、硫酸イオンではそうした傾向はなかった。検出下限値以下と報告された1回答は、当該機関の定めた報告下限値（試料液濃度 $0.5 \text{ mg}/\text{L}$ ）以下であったためであり、分析は適切に行われていた（今回の試料液の調整濃度は $0.49 \text{ mg}/\text{L}$ ）。

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データ等から推定された棄却原因は、イオンクロマトグラフ装置の調整不足が疑われるものが5回答、不適切な検量線（標準液の調整間違いや不適切な濃度範囲など）が4回答と多く、希釈や汚染による影響が考えられるのが各1回答ずつであった。また、今回は配布された溶液中の濃度を、大気試料中の濃度に変換して回答することになっており、計算間違いが危惧されたが、そうした間違いはみられなかった。

表2-2-1-1 棄却された回答の個別の原因・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	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	不明	検量線の低濃度域の指示値が大きく、直線性が非常に悪くなっている。同時に分析された硝酸イオン、硫酸イオンも低い傾向にあるため、装置の調整がうまくいっていなかった可能性が高い。
J	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	ピークはきれいに取れているが、検量線の最高濃度が25 mg/Lと非常に大きいところで行っており、特に最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、アニオン3成分とも同様に外れ値になっている。適切な濃度範囲で検量線を作成してほしい。(添付資料で、1 mg/Lの標準液の値が0.76 mg/L程度にしかならず、検量線の最高値1 mg/Lで再計算すると0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度となる。硝酸イオン、硫酸イオンも同様に適切な濃度範囲で行うと外れ値にはならない。)
A0	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	アニオン測定時に新たに標準液を作成、作成時に濃度を間違えた。	添付資料からは原因は不明。アニオン3成分とも小さな値で外れ値になっておりアンケートのおおりに思われるが、室内精度も大きくなっており、装置の調整不足もあると思われる。
A	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	機器の不具合(カラム劣化、ポンプ液漏れ)による。	標準液(今回の対象成分以外のアニオンも含む混合標準液と思われる)のピークの分離が不十分で、アンケートのような何らかの不具合、調整不足があったと思われる。
F	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	試料に対して、濃い濃度範囲の検量線を用いて定量したため。	添付資料からも検量線濃度が非常に大きいところで分析されていることが確認でき、アンケートのおおりに思われる。
V	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	検量線の幅が0.2~20mg/Lと広く、検量線から測定結果を算出する際、低濃度域の試料が高濃度標準液の影響を受けた。	同時に定量された硝酸イオン、硫酸イオンは適切に定量されており、アンケートのおおりに検量線の最高濃度が大きすぎたためと思われる。

表2-2-1-1 棄却された回答の個別の原因・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
AK	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料の分析を複数回行い、採用結果の選定にあたり次の点より報告値を採用した。分析者の精度のばらつきがあることが要因と考えられるが、チェックを行った過去の傾向から塩化物イオンの報告値が低めであることから、数値の高いものから採用した(低い数値は設定値付近でした)。	検量線の濃度範囲も適切で原因は不明だが、同時に定量されている硫酸イオンも外れ値になるぎりぎりであり、装置の調整不足等が考えられる。
AP	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	試料を10倍希釈して測定しており、硝酸イオンも大きな値で外れ値になっている。添付資料を見ると今回の試料には含まれていないふっ素イオンのピークが明瞭に検出されており、希釈時のコンタミネーションなどが考えられる。また、検量線の最高濃度が試料の10倍と大きく、最高濃度の次が10分の1の濃度になっており、適切な間隔で行ってほしい。
N	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	オートサンプラーでの注入時のばらつき(気泡などによる)により、測定結果がばらついたと考えられる。	1回目の値が非常に大きいため(他より $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上大きい値)、大きな室内精度になっている(硝酸イオン、硫酸イオンでは外れ値にはなっていないが、ばらつきは比較的大きい)。汚染等が疑われるが、アンケートの回答のとおり、明らかに結果が異なる際には、再測定・調整等を行ってほしい。また、検量線の最大濃度も大きすぎる。

表2-2-1-1 棄却された回答の個別の原因・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)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	2回目の値が非常に大きいため（他より0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度大きい値）、大きな室内精度になっている。ナンバレッサ型の装置のため感度が取りにくかったことがあると思われ、同時に測定した硝酸イオンでは大きな値で外れ値になっており、装置の調整不足が考えられる。また、定量はピークの高さで行われているが、ピークの面積でも行ってみると良いと思う。
X	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	カラムの劣化が原因と推測している。	1回目の値が非常に大きく（他より0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上大きい値）、大きな室内精度となっており、2回目、3回目と次第に小さな値になっている。添付資料を見ると、1回目のみ塩化物イオンより早い時間に小さなピークがあり、2回目、3回目ではみられないことから、何らかの汚染が疑われる。
C	ND	イオンクロマトグラフ法	当所での塩化物イオンの測定結果を報告する場合の最小濃度（報告下限値）は0.5 mg/Lと定めている。今回の測定値は0.467～0.485 mg/Lであり、報告下限値を下回っていたため、不検出として提出した。	添付資料をみると、ピークもきれいに取れており、適切に分析されている。通常の試験業務での報告下限は諸事情により設定されていると思われるが、精度管理調査ではどこまで正確に分析できているかを知る意味でも、今回のように適切に分析できている場合は値を報告していただければと思う。

(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、平均値が大きく（設定値に近く）、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、全体の8割以上が100試料以上で、経験年数は2年未満、2～5年、5～10年、10年以上の各区分がほぼ同数であったが、経験の違いによる差は明確にならな

った。アニオン成分分析の経験では、PM2.5抽出液の経験あり（51回答）の場合、経験なし（230回答）に比べ若干室間精度が小さくなっていた。今回の試料は塩化物イオン濃度が低いところの分析であり、こうした低濃度試料の経験の有無がわずかながら現れているように思える。

3) 分析に要した日数・分析開始日

分析に要した日数は、大部分が5日以内に分析を終えていたが、6～10日かけた場合に室間精度が大きくなっていた。また、分析開始日では、10月以降に分析を開始した場合に室間精度が大きくなる傾向があった。試料の保存は直ちに分析された場合を除きすべて冷暗所で保存されていたが、基本的に1日で完了できる分析であり、試料到着後は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望ましい。

4) 室内測定精度

全体の8割以上が室内測定精度2%未満であり、5%以上は大きな室内精度として棄却された3回答を含めても5回答しかなかった。これまで、他の成分も含めて、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、今回も、室内精度2%未満に比べ、2以上5%未満で室間精度が大きくなる傾向がみられた。

5) 分析方法（イオンクロマトグラフ法）

報告された分析方法はすべてイオンクロマトグラフ法であり、電気伝導度検出器を用い、絶対検量線法で定量されていた（これら以外の報告はなかった）。メーカーや、カラムによる明確な違いはみいだせなかった。

試料液の希釈を行ったのは2回答のみで、希釈による影響はわからないが、10倍希釈した回答は大きな値で外れ値になっており、2倍希釈した回答は $0.846 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と外れ値に近い大きな値であった。今回の試料液は濃度が低いため希釈は必要ないが、汚染されやすい成分でもあるため、希釈を行う必要がある場合は十分に注意を払ってほしい。

試料注入量は、PM2.5成分測定マニュアルに例示している $25 \mu\text{L}$ が最も多く（86回答）、 $50 \mu\text{L}$ 、 $100 \mu\text{L}$ が64回答ずつであった。9割が $20 \sim 200 \mu\text{L}$ で、この範囲内では注入量による特段の違いはなかったが、 $20 \mu\text{L}$ 未満の注入量が少ない場合に（9回答）、明らかに平均値が小さくなっていた（ $0.653 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。適切な注入量は装置によっても異なると思われるが、注入量が少なすぎると、十分な感度が取れない可能性が高く、また、注入量の誤差も相対的に大きくなり、ばらつきも大きくなるため、適切な注入量で行うことを心がけてほしい。

6) サプレッサー・再生液・移動相（イオンクロマトグラフ法）

サプレッサーは、電気的なもの、化学的なもの等が使われていたが、使用したサプレッサーによる違いはみられなかった。しかし、サプレッサーを使用しない（ノンサプレッサー、棄却前で20回答）の場合、平均値が若干小さくなる傾向がみられた。一般に、サプレッサーを使用しない場合、使用した場合に比べ感度は悪い。今回の試料液の調製濃度は $0.49 \text{mg}/\text{L}$ で、JIS K 0102に掲載されている塩化物イオンのイオンクロマトグラフ法による定量範囲の例（サプレッサーを使用しない場合 $0.5 \sim 25 \text{mg}/\text{L}$ ）の下限レベルであり、大きな室内精度で棄却された3回答中2回答はノンサプレッサーであったことから、装置の調整

が難しかったのではないかと思われる。しかし、装置が適切に調整されていれば、問題なく分析できているので、今回のような低濃度の試料では、より注意を払っていただければと思う。

再生液は電氣的サプレッサーでは、使用しないが7割以上で、水（純水、超純水など）、溶離液、硫酸溶液の順で使われていたが、特段の違いはなかった。化学的サプレッサーでは、硫酸溶液が7割で、使用しないが3割であったが、こちらでも違いはなかった。

移動相は6割が炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液で、他に水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液などが使われていたが、移動相による違いはなかった。p-ヒドロキシ安息香酸やフタル酸を使用した移動相で若干小さめの値であったが、これらは、前述したサプレッサーなしの場合にのみ用いられる移動相であるためと思われる。

7) 空試験と試料指示値の比（イオンクロマトグラフ法）

ほとんどが0.1未満で、0.1以上は6回答しかなかったが、0.1以上の場合は小さな値になる傾向があった。今回の調査は、基本的に配付された試料液を、そのままイオンクロマトグラフ装置に導入するため、装置が適切に調整されていれば、空試験値が高くなる要素はない。今回のアニオン3成分の中では塩化物イオン濃度が最も小さかったため、他の2成分に比べると、やや大きな比が報告されており、十分に注意してほしい。

8) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比（イオンクロマトグラフ法）

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く（143回答）、0.25以上0.5未満（117回答）に比べ、室間精度が若干大きくなった。最高濃度はPM2.5成分測定マニュアルに記載されている1 mg/L程度が最も多く（117回答）、今回の試料液濃度からすると、比が0.5を少し下回る程度となり、この程度であれば概ね適切であったといえる。しかし、最高濃度が10 mg/L以上と非常に大きい場合、外れ値の原因になっている例があった。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、今回最も多かった、比が0.25未満というのは不適切である。検量線の間隔も、最大濃度の次がその1/10といった回答もあったが、これでは、検量線の低濃度域の点数をいくら増やしても、ブランクとの2点検量線と変わらない。極端な場合は外れ値の原因にもなるので、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。

（c）過去の結果との比較

塩化物イオンを対象とした調査は、平成3年度の模擬酸性雨試料及び平成19年度の模擬排ガス吸収液試料（塩化水素が対象だが、実際には塩化物イオン量を定量している）で行われている。平成19年度調査と比較すると、塩化物イオンの濃度は2桁以上小さいが、室間精度はほぼ同じで、Grubbs検定での棄却率は3.8%（14回答）から2.7%（8回答）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19年度調査では、塩化物イオン濃度が高かったこともあり、イオンクロマトグラフ法（257回答、約70%）のほか、硝酸銀滴定法（52回答、14%）、チオシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法（55回答、15%）も使われていたが、今回は濃度が低かったこともあり、イオンクロマトグラフ法のみが使われている。また、平成19年度調査では、濃度が高かったこともあり希釈が行われており、希釈倍率が大きい場合（50倍程度以上）室間精度が大きくなる傾向があったが、今回は希釈を行ったの

が2回答のみであったため、希釈による影響はわからなかった。

表2-2-1-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（塩化物イオン）

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)
				S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	261	7.03	0.350	5.0	mg/L(調製濃度7.04 mg/L)
19年度	模擬排ガス吸収液	353	120	6.72	5.6	mg/L(調製濃度134 mg/L) 塩化水素としての値
27年度	模擬PM2.5抽出液	299	0.708 (0.472)	0.0417	5.9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液濃度 mg/L

(d) 総括評価・今後の課題

塩化物イオン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。分析方法はすべてイオンクロマトグラフ法で、メーカー、カラムによる差はみられなかったが、低濃度であったため、サプレッサーなしの装置では、より適切な調整が必要であった。今回は模擬試料であったため、アニオンのピークは測定対象とした3成分以外にはしゅう酸イオンしか検出されないはずであるが、汚染等により他のピークが検出された例があった。また、試料液ではピークが十分に分離されていたが、多くのアニオン成分を含んだ混合標準液を用いた場合に、標準液でのピークの分離が不十分な例がみられた。実試料では今回添加した以外のアニオン成分が含まれる可能性もあるので、定期的に装置の状態を確認し、適切な調整を行ってほしい。検量線については、最高濃度が大きすぎる回答が多くあった。日常の分析で、広い濃度範囲を効率的に分析するために、ある程度はやむを得ない部分もあるかと思うが、できるだけ検量線の間あたりで定量するという原則は忘れないで、適切な濃度と間隔で検量線を作成することを心がけてほしい。

今回は試料液の濃度を大気試料中の濃度に変換して報告する形であり、これまでこうした変換を行う調査では、必ず計算間違いが報告されていたが、今回は計算間違いはみられなかった。単純な計算ではあるが、分析後の確認等が確実にに行われている証拠であり、今後も続けてほしい。

(2) 硝酸イオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は305であり、今回最も多い回答数であった。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23回答（小さな値として棄却されたのが15回答、大きな値として棄却されたのが8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（4.6%）を超えることによる棄却が5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9.2%（28回答）、そのうちGrubbsの方法による外れ値の棄却率は7.5%であり、今回のアニオン3成分では最も棄却数が多かった。棄却後（277回答）の平均値は $1.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、標準偏差は $0.0544 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平均値は今回の模擬大気試料の設定値 $1.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度も4.4%と非常に良好であった。Grubbs検定の下限值は $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、上限値 $1.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は下限値の1.4倍程度であった。

分析方法は、大部分がイオンクロマトグラフ法（296回答）であり、それ以外では、流れ分析法が6回答、銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が3回答であった。イオンクロマトグラフ法では、大部分（287回答）が、塩化物イオン、硫酸イオンとともに、アニオン3成分を報告していたが、イオンクロマトグラフ法以外では、銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の1回答を除き、アニオンについては硝酸のみの参加であった。外れ値になったのは、銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で小さな値として外れ値になった2回答を除き、イオンクロマトグラフ法であり、流れ分析法で外れ値になったものはなかった。イオンクロマトグラフ法では、小さい値で外れ値になった13回答中、5回答は硝酸性窒素の値として報告した計算間違いと思われた。計算間違いを除き、小さい値で外れ値になった場合は、アニオン成分すべてが小さな値になる傾向があり、特に塩化物イオンで顕著であった。大きな値及び大きな室内精度で外れ値になった13回答では、特段の傾向はみられなかった。

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データ等から推定された棄却原因は、イオンクロマトグラフ装置の調整不足が疑われるものが7回答、不適切な検量線（標準液の調製や濃度の間違い及び、不適切な濃度範囲など）が6回答と多く、汚染（2回答）や希釈（1回答）による影響が考えられるものもあった。計算間違いでは、今回の調査は硝酸イオンとしての報告であるが、硝酸性窒素の値として報告されたのが6回答、他の成分の結果と取り違えて報告したのが1回答あったが、溶液中の濃度を大気試料中の濃度に変換して回答する際の間違ひはみられなかった。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	硝酸性窒素の濃度を硝酸性イオンとして報告していた。	報告された値を窒素として計算すると、適切な結果になるためアンケートのおりと思われる。ただし、同時に測定された硫酸イオンも含め検量線の最高濃度が高すぎ、硫酸イオンは外れ値ぎりぎりになっている。適切な濃度範囲での定量を心がけてほしい。(試料に対し硝酸100倍、硫酸25倍)
J	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	ピークはきれいに取れているが、検量線の最高濃度が50 mg/Lと非常に大きいところで行っており、特に最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、アーク3成分とも同様に外れ値になっている。適切な濃度範囲で検量線を作成してほしい。(添付資料で、2 mg/Lの標準液の値が1.5 mg/L程度にしかならず、検量線の最大値2 mg/Lで再計算すると1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度となる。塩化物イオン、硫酸イオンも同様に適切な濃度範囲で行うと外れ値にはならない。)
L	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	解析ソフト上の定量値を用いずに独自の計算値を用いたため。	計算過程が確認できないため明確ではないが、アンケートの回答が原因と思われる。ただし、同時に測定されている塩化物イオンも外れ値ぎりぎりの小さな値になっており、装置の調整不足等も考えられる。
P	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を見ると硝酸性窒素として測定されており、硝酸イオンに変換しないまま報告されたためと思われる。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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
R	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	検量線作成時の分取量の間違い。	電気伝導度検出器で定量された塩化物イオン、硫酸イオンは適切な結果であり、分光光度検出器を使った硝酸イオンのみ外れ値になっているが、添付資料にある電気伝導度検出器で定量された硝酸イオンの値も同様であり、アンケートの回答のような標準液濃度に問題があった可能性が高い。
Y	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	測定中にサプレッサより液漏れが発生しはじめ、測定が不安定になっていた。問い合わせたところ、サプレッサ内の膜が劣化していた。	同時に測定された塩化物イオン、硫酸イオンも、外れ値にはなっていないものかなり小さな値であり、アンケートの回答のとおり不具合があったものと思われる。
AA	Grubbs (小さい値)	銅・カドミウム還元NEDA吸光度法	実験器具等の汚染により、空試験値が高くなっているものと思われる。	空試験値が試料指示値の17%と比較的高く、アンケートの回答のような汚染が考えられる他、室内精度も比較的大きく、還元カドミウムの劣化等も検討されると良いと思う。
AI	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	電気伝導度検出器により定量された値が報告されているが、添付資料の分光光度検出器の値は、設定値に近い結果が得られている。同時に測定された塩化物イオンも外れ値に近い小さな値で、試料注入量が10 μ Lと少なく、検量線の最高濃度が試料の15倍を超えていることから、低濃度域での定量に問題があったものと思われる。
AJ	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	硝酸イオンでの濃度表示を硝酸体窒素として表示したため。	添付資料でも硝酸性窒素として定量されているのが確認でき、アンケートのとおりと思われる。
AL	Grubbs (小さい値)	銅・カドミウム還元NEDA吸光度法	硝酸態窒素として計算してしまったことによる計算間違い。	添付資料がなく計算過程等がわからないが、アンケートのとおりとして、報告値から単純に計算すると、1.59 μ g/m ³ と、大きな値で外れ値となり、原因は不明。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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
AM	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	今回報告された最も小さい値で、まずは硝酸性窒素の値として報告されたことが疑われる。ただし、その場合でも外れ値になるかどうかの小さな値で、検量線の最高濃度が試料の30倍以上と大きすぎる事等が考えられる。
AN	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	硫酸イオン標準液の希釈の操作を間違っただけのため。	添付資料や、検量線指示値等の報告がなく詳細は不明だが、アンケートの回答が原因と思われる。
B	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	スタンダードの調製ミス。	アンケートの回答も要因とは思われるが、検量線の最高濃度が試料の約30倍と高すぎることも原因と思われる。検量線の作成に際しては適切な濃度範囲で行って欲しい。
AO	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	アモン測定時に新たに標準液を作成、作成時に濃度を間違えた。	添付資料からは原因は不明。アモン3成分とも小さな値で外れ値になっておりアンケートのとおりと思われるが、室内精度も大きくなっており、装置の調整不足もあると思われる。
K	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法		添付資料では、硝酸性窒素として定量されており、硝酸に変換しないで報告したためと思われる。室内精度も大きくなっているが、フリップ型装置で、調整不足のため感度が十分でなかった可能性がある。
H	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	硫酸イオンの測定結果(7.85 μ g/ m^3)を誤って報告していた。また、取り違えていなかったとしても、硝酸イオンでなく、硝酸性窒素の値を報告していたため、小さい値の外れ値となっていたと思われる。	硫酸イオンの報告値を窒素の値として計算すると適切な結果になるため、アンケートのとおりと思われる。硝酸イオンについては2重のミスになっており、結果の確認を確実に行ってほしい。
I	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	ピークの分離が不十分であった。	添付資料を見ると、硝酸イオンと硫酸イオンのピークの分離が不十分で、アンケートの回答が原因と思われるが、検量線の最高濃度も試料の80倍近くになっており、適切な濃度範囲で行ってほしい。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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
0	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	同時に測定された塩化物イオン、硫酸イオンは比較的小さい値になっており、原因は不明。ノンプレッシャー型の装置で感度が十分でなかったこと、測定が硝酸性窒素として行われているため何らかの計算間違いがあったことなどが考えられる。
Q	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	添付資料からは原因は不明。ノンプレッシャー型の装置のため感度が取りにくかったことがあると思われ、同時に測定した塩化物イオンでは大きな室内精度で外れ値になっており、装置の調整不足が考えられる。また、定量はピークの高さで行われているが、ピークの面積でも行ってみると良いと思う。
T	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	添付資料からは原因は不明。同時に測定された塩化物イオン(小さめの値)、硫酸イオン(平均値に近い)を含め、室内精度が大きい傾向にあるので、機器の調整不足や、コンタミネーション等が考えられる。
U	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	検量線のデータミスマッチが大きい ため、直線性が得られ なかった。	アンケートの回答のとおり、検量線の最高濃度が試料の30倍と非常に大きい。適切な濃度範囲、間隔で検量線を作成してほしい。
AP	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	試料を10倍希釈して測定しており、塩化物イオンも大きな値で外れ値になっている。添付資料を見ると今回の試料には含まれていないふっ素イオンのピークが明瞭に検出されており、希釈時のコンタミネーションなどが考えられる。また、検量線の最高濃度が試料の70倍と大きすぎると共に、最高濃度の次が10分の1の濃度になっており、適切な間隔で行ってほしい。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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
Z	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	ろ過のためにシリジ [®] とフィルターを用いて前処理した時、硝酸イオンの汚染があった(測定時のデータ及び再分析により確認した。サンプルごとの汚染の程度は異なると思われる。装置の安定性は良好であったと確認済みである。)	空試験で硝酸イオンのピークが確認されており、アンケートの回答のような何らかの汚染があったものと思われる。また、試料を2倍希釈した結果を報告しているが、添付資料にある無希釈の結果と比べると0.2 mg/L程度高い値になっており、希釈時の汚染も考えられる。
S	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	ピークがブロード [®] になっていたため、ベースのとり方によってばらつきが大きくなった。	リサプレッサー型の装置で、平均値も外れ値に近い小さい値になっており、アンケートのような不具合があったものと思われる。また、検量線が、試料の200倍近くと大きすぎる濃度1点のみになっている。適切な濃度を段階的にとって検量線を作成してほしい。
AE	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	感度が高くベースの一部をピークと認識したため、一部の試料にプラスの誤差を与えた。	2回目の値が極端に大きく室内精度が大きくなっている。アンケートの回答が原因と思われるが、添付資料からは不明。何らかの汚染も疑われる。
AF	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	カラム等の劣化。	1回目の値が極端に大きく室内精度が大きくなっている。添付資料を見るとベースラインの揺れや、ピークの裾が広がっており、アンケートのような不具合があったものと思われる。
AG	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	希釈を行っていないため、CV値が高くなる原因としては機器の調子が悪いと考えられる。	添付資料にピーク形状等がなく原因は不明だが、平均値も外れ値にならない最小の値であった。リサプレッサー型の装置であることから、アンケートのように調整が不十分で適切な感度が取れていなかったことが考えられる。また、検量線が2点と報告されており、検量線の点数を増やして適切な濃度範囲で行ってほしい

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・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
AH	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	不明	添付資料がなく原因は不明。ノズプレッシャー型の装置で十分な感度が取れていなかったこと等が考えられるが、同時に測定されたと思われる塩化物イオン、硫酸イオンの室内精度は小さく、何らかの汚染も考えられる。

(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）ことが期待されるが、今回は、資格等の取得による特段の違いはみられなかった。

2) 担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、全体の8割以上が100試料以上で、経験年数は2年未満、2～5年、5～10年、10年以上の各区分がほぼ同数であったが、経験の違いによる差は明確にならなかった。アニオン成分分析の経験でも、PM2.5抽出液の経験あり（52回答）と、経験なし（220回答）で違いはみられなかった。

3) 分析に要した日数・分析開始日

分析に要した日数は、大部分が5日以内に分析を終えており、分析開始日では、8割が10月3日までに分析を開始していたが、日数や開始日による違いはみられなかった。試料の保存は直ちに分析された場合を除きすべて冷暗所で保存されていたが、基本的に1日で完了できる分析であり、試料到着後は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望ましい。

4) 室内測定精度

外れ値棄却前でも全体の9割程度が室内測定精度2%未満で、4.6%以上は、大きな室内精度として棄却され、5%以上だったのは大きな室内精度以外で棄却された回答を含めても、6回答のみであった。これまで、他の成分も含めて、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、今回も、室内精度2%未満に比べ、2以上5%未満で室間精度が大きくなる傾向がみられた。

5) 分析方法

報告された大部分はイオンクロマトグラフ法（296回答）、流れ分析法が6回答、銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が3回答であり、流れ分析法の原理はすべてカドミウム還元塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色法（CFA法5回答、FIA法1回答）であった。また、すべての方法で絶対検量線法により定量されており、空試験と試料の指示値の比も、大きい値として棄却された1回答を除きすべて0.1未満であった。

6)イオンクロマトグラフ法

検出器は電気伝導度型を用いたものが238回答、分光光度型が27回答（紫外可視吸光度、UVと報告されたものも含む）であったが、検出器による違いは明確にならなかった。電気伝導度型に比べ分光光度型が高感度であるが、今回程度の硝酸イオン濃度であれば、電気伝導度型でも十分に検出できたためと思われる。また、メーカーや、カラムによる明確な違いもみいだせなかった。

試料液の希釈を行ったのは2回答のみで、希釈による影響はわからないが、10倍希釈した回答及び2倍希釈した回答とも大きな値で外れ値になった。今回の試料液は濃度が比較的低いため希釈は必要ないが、汚染されやすい成分でもあるため、希釈を行う必要がある場合は十分に注意を払ってほしい。

試料注入量は、PM2.5成分測定マニュアルに例示している25 μL が最も多く（82回答）、50 μL 、100 μL が60回答ずつであった。9割が20～200 μL で、この範囲内では注入量による特段の違いはなかったが、20 μL 未満の注入量が少ない場合に（7回答）、平均値が小さくなっていた（1.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。適切な注入量は装置によっても異なると思われるが、注入量が少なすぎると、十分な感度が取れない可能性が高く、また、注入量の誤差も相対的に大きくなり、ばらつきも大きくなるため、適切な注入量で行うことを心がけてほしい。

7)サプレッサー・再生液・移動相（イオンクロマトグラフ法）

サプレッサーは、電気的なもの、化学的なもの等が使われていたが、使用したサプレッサーによる違いはみられなかった。しかし、サプレッサーを使用しない（ノンサプレッサー、棄却前で18回答）場合、わずかではあるが平均値が小さくなる傾向があり、室間精度もやや大きい。一般に、サプレッサーを使用しない場合、使用した場合に比べ感度は悪い。今回の試料液の調製濃度は0.84 mg/Lで、JIS K 0102に掲載されている塩化物イオンのイオンクロマトグラフ法による定量範囲の例（サプレッサーを使用しない場合0.5～50 mg/L）の下限レベルに近く、大きな室内精度で棄却された5回答中3回答はノンサプレッサーであったことから、装置の調整が難しかったのではないかと思われる。しかし、装置が適切に調整されていれば、問題なく分析できているので、今回のような低濃度の試料では、より注意を払っていただければと思う。

再生液は電気的サプレッサーでは、使用しないが7割以上で、水（純水、超純水など）、溶離液、硫酸溶液の順で使われていたが、特段の違いはなかった。化学的サプレッサーでは、硫酸溶液が7割で、使用しないが3割であったが、こちらでも違いはなかった。

移動相は6割が炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液で、他に水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液などが使われていたが、移動相による違いはなかった。p-ヒドロキシ安息香酸を使用した移動相で若干小さめの値であったが、これは、前述したサプレッサーなしの場合にのみ用いられる移動相であるためと思われる。

8)試料と標準液の最高濃度の指示値の比

イオンクロマトグラフ法では、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く（143回答）、次いで0.25以上0.5未満（70回答）、0.75以上1.0未満（30回答）であった。最高濃度はPM2.5成分測定マニュアルに記載されている5 mg/L程度が47回答と最も多く、1 mg/L程度が45回答、2 mg/L程度が38回答あった。今回の

試料液濃度からすると、2 mg/L程度で比が0.5を少し下回る程度となり、この程度であれば概ね適切であったといえる。しかし、最高濃度が非常に大きい場合、外れ値の原因になっている例があった。また、流れ分析法でも6回答中4回答の比が0.25未満であった。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、今回最も多かった、比が0.25未満というのは不適切である。検量線の間隔も、最大濃度の次がその1/10といった回答もあったが、これでは、検量線の低濃度域の点数をいくら増やしても、ブランクとの2点検量線と変わらない。極端な場合は外れ値の原因にもなるので、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。

(c) 過去の結果との比較

対象を硝酸イオンとした調査は、平成3年度の模擬酸性雨試料までさかのぼるが、実質的に硝酸イオンを定量している調査は、平成10、11年度の模擬水質・模擬排水試料（硝酸性窒素）、平成15年度の模擬排ガス吸収液試料（硝酸イオン量を二酸化窒素量に変換して報告）及び平成21年度の模擬排水試料（硝酸性窒素）で行われている。平成21年度調査と比較すると、硝酸イオンの濃度としては今回が2桁小さいが、室間精度はほぼ同等であった。ただし、Grubbs検定での棄却率は3.0%（12回答）から7.5%（23回答）と倍以上に増えていた。分析方法は、平成21年度調査では、イオンクロマトグラフ法（309回答、76%）のほか、銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（67回答、17%）、還元蒸留インドフェノール青吸光光度法（13回答、3%）等も使われていた。今回は濃度が低かったこともあり、大部分がイオンクロマトグラフ法であったため、イオンクロマトグラフ法のみで比較すると、室間精度は21年度3.6%に対して今回が4.4%と微増程度であったが、Grubbs検定での棄却率は3.0%（9回答）から7.1%（21回答）と倍以上に増えていた。21年度は硝酸イオン濃度が高く基本的に希釈が行われており、半数以上は数十倍程度の希釈を行っていたため、実際に測定した溶液中の濃度は今回の数倍～10倍程度と推測され、試料液の濃度そのものが原因ではなかったと思われる。報告された条件等で最も異なっていたのは、試料と標準液の最高濃度の比で、今回は半数以上が0.25未満であったのに対し、21年度は、3/4が0.25～0.75の範囲で行っていた。21年度は希釈操作が入るため、希釈する際に、日常的な検量線の間隔程度になるよう行ったためではないかとも推察される。この比の違いのみが原因とは言えないが、不適切な範囲で定量することは精度を悪くする一因であることは間違いないので、適切な濃度範囲での定量を心がけてほしい。

表2-2-1-4 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（硝酸イオン）

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 %	
3年度	模擬酸性雨	253	5.04	0.239	4.7	mg/L(調製濃度5.18 mg/L) 硝酸塩
15年度	模擬排ガス吸収液	286	0.935	0.0857	9.2	mg/L(調製濃度0.985 mg/L) NO _x (二酸化窒素)としての値 亜硝酸塩、硝酸塩 硫酸0.01mol/L溶液
21年度	模擬排水	400	24.3	0.956	3.9	mg/L(調製濃度25 mg/L) 硝酸性窒素としての値 硝酸塩
27年度	模擬PM2.5抽出液	305	1.24 (0.827)	0.0544	4.4	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度1.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液中濃度 mg/L 硝酸塩

(d) 総括評価・今後の課題

硝酸イオン濃度は低めであったが、室間精度が4.4%と全体として良い結果であった。分析方法はほとんどがイオンクロマトグラフ法で、メーカー、カラム、検出器による差はみられなかったが、比較的low濃度であったため、サプレッサーなしの装置では、より適切な調整が必要であった。今回は模擬試料であったため、アニオンのピークは測定対象とした3成分以外にはしゅう酸イオンしか検出されないはずであるが、汚染等により他のピークが検出された例があった。実試料では今回添加した以外のアニオン成分が含まれる可能性もあるので、定期的に装置の状態を確認し、適切な調整を行ってほしい。検量線については、最高濃度が大きすぎる回答が多くあった。日常の分析で、広い濃度範囲を効率的に分析するために、ある程度はやむを得ない部分もあるかと思うが、できるだけ検量線の間あたりで定量するという原則は忘れないで、適切な濃度と間隔で検量線を作成することを心がけてほしい。

今回は試料液の濃度を大気試料中の濃度に変換して報告する形であり、この変換に関して計算間違いはみられなかったが、硝酸イオンとして報告すべき所を硝酸性窒素として報告した例が目についた。せっかくの分析結果を台なしにしてしまうので注意していただきたい。

(3) 硫酸イオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は297であり、塩化物イオン、硝酸イオンと共に多くの回答が寄せられた。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7回答（小さな値として棄却されたのが6回答、大きな値として棄却されたのが1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（3.2%）を超えることによる棄却が3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3.4%（10回答）、そのうちGrubbsの方法による外れ値の棄却率は2.4%であった。棄却後（287回答）の平均値は7.95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、標準偏差は0.255 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平均値は今回の模擬大気試料の設定値8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、室間精度も3.2%と非常に良好であった。Grubbs検定の下限值は6.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、上限値8.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ は下限値の1.3倍程度であった。

分析方法は、クロム酸バリウム吸光光度法の1回答以外はすべてイオンクロマトグラフ法（296回答）で、それ以外の回答はなかった。イオンクロマトグラフ法では、大部分（287回答）が、塩化物イオン、硝酸イオンとともに、アニオン3成分をイオンクロマトグラフ法で分析していた。クロム酸バリウム吸光光度法の1回答は、アニオン成分では硝酸イオンを銅・カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で報告していた。小さな値として外れ値になった6回答中2回答はアニオン3成分とも小さな値で外れ値になっていた。大きな室内精度で、棄却された3回答中、1回答は硝酸イオンでも大きな室内精度で棄却されており、3回答とも、塩化物イオンの室内精度は2%以上であった。

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、イオンクロマトグラフ装置の調整不足が疑われるものが4回答、不適切な検量線（標準液の調整間違いや不適切な濃度範囲など）が3回答と多く、計算間違い及び記載間違い各1回答ずつであった。また、今回は配布された溶液中の濃度を、大気試料中の濃度に変換して回答することになっており、計算間違いが危惧されたが、そうした間違いはみられなかった。

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
E	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	測定時期が分析機器の更新作業期間と重複したため、更新後の機器を使用することとした。設置後の機器の調整が不十分であることは認識していたが、検量線の直線性がよく、かつ、低濃度域の感度が十分に確保できていたことから、測定値を分析結果として採用した。	含有量が少ない塩化物イオン、硝酸イオンは概ね適切に定量できており原因は不明。添付試料を見ると試料に含まれていないはずの炭酸イオンのピークが検出されており（試料、標準液ともほぼ同じレベル）、アンケートの通り機器の調整不足や汚染等が考えられる。
J	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	ピークはきれいに取れているが、検量線の最高濃度が50 mg/Lと非常に大きいところで行っており、特に最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、アモニウム成分とも同様に外れ値になっている。適切な濃度範囲で検量線を作成してほしい。（添付資料で、10 mg/Lの標準液の値が8.5 mg/L程度にしかならず、検量線の最大値10 mg/Lで再計算すると7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度となる。塩化物イオン、硝酸イオンも同様に適切な濃度範囲で行うと外れ値にはならない。）
W	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	同時に測定された塩化物イオン、硝酸イオンも外れ値に近い小さい値になっており、全体的に小さい値である。検量線の最高濃度が大きく、最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、検量線で試料と同等レベルの標準液の値が小さくなる傾向にある。装置の調整不足が疑われると共に、適切な濃度範囲で検量線を作成してほしい。

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
A0	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	アーク測定時に新たに標準液を調製した。その際、濃度を誤認していた。	添付資料からは原因は不明。アーク3成分とも小さな値で外れ値になっておりアンケートのとおりと思われるが、室内精度も比較的大きく（塩化物イオン、硝酸イオンでは大きな室内精度でも外れている）、装置の調整不足もあると思われる。
AB	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	2倍希釈したにも関わらず、分析結果の算出時に希釈倍率を掛け算せずに報告したことが原因である。	添付資料からも確認でき、アンケートのとおりである。
H	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	イオンクロマトグラフ 法	硝酸イオンの測定結果を誤って報告していた。	アンケートのとおりと思われる。適切に分析されており、非常にもったいないので確認を確実に行ってほしい。
AC	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	カラム性質を確認し、近いリテンションタイムに共存物質がある可能性が判明した。既知濃度試料を調製し共存物質を添加後、測定した結果、既知濃度以上の結果となった。また、別のカラムを用いて同様な試験を行い共存物質の影響がないことを確認した。その他、濃度変動している可能性があるが、保存していた精度管理試料でも同じ挙動が確認できた。本試験で用いたカラムは、その共存物質が存在しないことがわかっている条件で通常業務に使用しているため、気づくことができなかった。	今回最も大きい報告値であったが、添付資料等からは検量線濃度をはじめ適切に分析されており原因は不明で、汚染等が疑われる。今回の試料は模擬試料で、共存成分は限られており、同様のカラム(AS14、AS14A)を使用した機関で大きな値になる傾向はないため、アンケートの回答にある影響がどの程度あったかは不明だが、カラムの選定に際し、こうした検討を行うことは非常に重要である。

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
M	室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	サプレッサーの経年劣化による精度低下(ピーク不良)、感度変動の確認未実施。	2回目の値が極端に大きく室内精度を大きくしている。5倍希釈して測定された値が報告されているが、添付資料を見ると1、3回目は希釈後の定量値が無希釈よりやや小さくなるのに比べ、2回目のみ希釈後の定量値が無希釈より大きくなっている(無希釈の定量値ではCV 2.1%で大きな室内精度にならない)。希釈溶液の作り方にもよるが、アンケートの回答に加え、希釈時の汚染等も考えられる。
S	室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	ピークがブロードになっていたため、ペーパのとり方によってばらつきが大きくなった。	ハサプレッサー型の装置で、平均値もかなり小さい値になっており、硝酸イオンでも同様の傾向で、アンケートのような不具合があったものと思われる。また、検量線が、試料の4倍程度の濃度1点のみになっている。適切な濃度を段階的にとって検量線を作成してほしい。
AD	室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	測定機器と試料の濃度が合っていない。	1回目の値が極端に大きく室内精度を大きくしている。添付資料からは適切に測定されており、原因は不明だが、汚染等が考えられる。

(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)ことが期待されるが、今回は、資格等の取得による特段の違いはみられなかった。

2) 担当者の経験度

昨年度の分析試料数では、全体の8割以上が100試料以上で、経験年数は2年未満、2～5年、5～10年、10年以上の各区分がほぼ同数であったが、経験の違いによる差は明確にならなかった。アニオン成分分析の経験でも、PM2.5抽出液の経験あり(52回答)と、経験なし(232回答)で大きな違いはみられなかった。

3) 分析に要した日数・分析開始日

分析に要した日数は、大部分が5日以内に分析を終えており、分析開始日では、8割が10

月3日までに分析を開始していたが、日数や開始日による違いはみられなかった。試料の保存は直ちに分析された場合を除きすべて冷暗所で保存されていたが、基本的に1日で完了できる分析であり、試料到着後は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望ましい。

4)室内測定精度

外れ値棄却前でも全体の9割程度が室内測定精度2%未満で、5%以上だったのは2回答のみであった（いずれも大きな室内精度で棄却）。これまで、他の成分も含めて、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、今回も、室内精度2%未満に比べ、2以上5%未満では平均値が小さくなる傾向がみられた。

5)イオンクロマトグラフ法

すべての回答が電気伝導度検出器を用いており、標準添加法による1回答を除いて、絶対検量線法で定量され、空試験と試料の指示値の比もすべて0.1未満であった。また、メーカーや、カラムによる明確な違いはみいだせなかった。

試料液の希釈は、2倍希釈が3回答、5倍希釈が10回答及び10倍希釈が7回答あったが、希釈による違いはみられなかった。今回の試料液程度の濃度であれば希釈は必要ないが、汚染されやすい成分でもあるため、希釈を行う必要がある場合は十分に注意を払ってほしい。

試料注入量は、PM2.5成分測定マニュアルに例示してある25 μL が最も多く（85回答）、50 μL が64回答、100 μL が62回答あった。9割が20~200 μL で、この範囲内では注入量による特段の違いはなかったが、20 μL 未満の注入量が少ない場合に（11回答）、平均値が小さくなる傾向があった（7.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。適切な注入量は装置によっても異なると思われるが、注入量が少なすぎると、十分な感度が取れない可能性が高く、また、注入量の誤差も相対的に大きくなり、ばらつきも大きくなるため、適切な注入量で行うことを心がけてほしい。

6)サプレッサー・再生液・移動相（イオンクロマトグラフ法）

サプレッサーは、電気的なもの、化学的なもの等が使われていたが、使用したサプレッサーによる違いはみられなかった。サプレッサーを使用しない（ノンサプレッサー、棄却前で19回答）場合、塩化物イオンで平均値が若干小さくなり、硝酸イオンで室間精度が若干大きくなるような傾向がみられたが、硫酸イオンでは違いはほとんどなかった。一般に、サプレッサーを使用しない場合、使用した場合に比べ感度は悪いが、今回の試料液の調整濃度は5.37 mg/Lで、サプレッサーを使用しない場合でも十分な感度があったためと思われる。

再生液は電気的サプレッサーでは、使用しないが7割以上で、水（純水、超純水など）、溶離液、硫酸溶液の順で使われていたが、特段の違いはなかった。化学的サプレッサーでは、硫酸溶液が7割で、使用しないが3割であったが、こちらでも違いはなかった。

移動相は6割が炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム溶液で、他に水酸化カリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液などが使われていたが、移動相による違いはなかった。p-ヒドロキシ安息香酸を使用した移動相が小さめの値で、サプレッサーなしの場合にのみ用いられる移動相のため、サプレッサーの影響とも思われるが、回答数が少なく明確にはならなかった。

7) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

比が0.50以上0.75未満で定量を行っている回答が最も多く（181回答）、0.25未満（42回答）に比べ、平均値が大きく、室間精度は小さかった。最高濃度はPM2.5成分測定マニュアルに記載されている10 mg/L程度が最も多く（162回答）、今回の試料液濃度からすると、比が0.5を少し上回る程度となり、適切であったといえる。しかし、比が0.25未満の場合は平均値、室間精度とも悪くなっており、外れ値の原因にもなっていた。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、比が0.25未満というのは明らかに不適切である。検量線の間隔も、最大濃度の次がその1/10といった回答もあったが、これでは、検量線の低濃度域の点数をいくら増やしても、ブランクとの2点検量線と変わらない。極端な場合は外れ値の原因にもなるので、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。

(c) 過去の結果との比較

硫酸イオンを対象とした調査は、平成3年度の模擬酸性雨試料及び平成15年度の模擬排ガス吸収液試料（二酸化硫黄が対象だが、実際には硫酸イオン量を定量している）で行われている。平成15年度調査と比較すると、硫酸イオンの濃度は1桁小さいが、室間精度は小さくなっている。Grubbs検定での棄却率は4.7%（14回答）から2.4%（7回答）と小さくなっており、15年度が過酸化水素溶液であることを考慮しても良好な結果であった。分析方法は、平成15年度調査では、イオンクロマトグラフ法（226回答、約76%）のほか、比濁法（44回答、15%）、沈殿滴定法（28回答、9%）も使われており、イオンクロマトグラフ法のみでみると、室間精度は4.4%、Grubbs検定での棄却率は3.1%（7回答）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（硫酸イオン）

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)
				S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	261	6.80	0.618	9.1	mg/L(調製濃度7.17 mg/L)
15年度	模擬排ガス吸収液	299	50.4	2.38	4.7	mg/L(調製濃度51.4 mg/L) 二酸化硫黄としての値 過酸化水素(1+25)溶液
27年度	模擬PM2.5抽出液	297	7.95 (5.30)	0.255	3.2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液濃度 mg/L

(d) 総括評価・今後の課題

今回のアニオン3成分の中では比較的濃度が高かったこともあり、室間精度が3.2%と非常に良い結果であった。分析方法はほとんどがイオンクロマトグラフ法で、メーカー、カラムによる差はみられず、サプレッサーなしの装置でも特段の違いはみられなかった。今回は模擬試料であったため、アニオンのピークは測定対象とした3成分以外にはしゅう酸イオンしか検出されないはずであるが、汚染等により他のピークが検出された例があった。また、しゅう酸イオンは硫酸イオンに続いて検出されることが多く、装置の調整が悪い場合に、ピークの裾が重なる例もみられたが、多くはきちんと分離されており、妨げにはなっていなかった。実試料では今回添加した以外アニオン成分が含まれる可能性もあるの

で、定期的に装置の状態を確認し、適切な調整を行ってほしい。検量線については、最高濃度が大きすぎる回答が多くあった。日常の分析で、広い濃度範囲を効率的に分析するために、ある程度はやむを得ない部分もあるかと思うが、できるだけ検量線の間あたりで定量するという原則は忘れないで、適切な濃度と間隔で検量線を作成することを心がけてほしい。

今回は試料液の濃度を大気試料中の濃度に変換して報告する形であり、これまでこうした変換を行う調査では、必ず計算間違いが報告されていたが、今回は計算間違いはみられなかった。単純な計算ではあるが、分析後の確認等が確実に行われている証拠であり、今後も続けてほしい。

(4) カリウムイオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は215であった。この回答数は他のカチオン217～231とほぼ同等であった。分析方法はイオンクロマトグラフ法が154回答と最も多く、次にフレイム原子吸光法の48回答で、その他は少なくICP発光分光分析法は7回答、フレイム光度法は5回答、ICP質量分析法は1回答であった。カリウムの回答のうち、外れ値として棄却した回答数は12であった。棄却の内訳は、「ND等」の検出不可は1回答、Grubbsの方法により棄却されたものが9回答（内訳は小さい値4、大きい値5回答）、室内精度が大きい値で棄却されたものが2回答であった。棄却後の回答数は203で、平均値と室間精度は0.511 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び7.8%であり、調製濃度の0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と良い一致を示し、ばらつきも小さかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された12回答については、各機関の分析結果報告書、チャート類、アンケート調査から原因を推測し、表2-2-1-7にまとめた。ND(検出下限以下)は1回答であった。Grubbsの方法で高値側に外れたものは最も多く5回答で、分析方法別ではフレイム原子吸光法が3回答で、フレイム光度法及びイオンクロマトグラフ法は各1回答であった。フレイム原子吸光法の外れ値の原因は、装置状態不良、検量線の不良(相関係数が低い検量線)、試料溶液の汚染の可能性が考えられた。フレイム光度法では、標準液と試験試料の酸添加などの溶液条件の不一致の可能性が考えられた。イオンクロマトグラフ法では定量計算時の間違いの可能性が考えられた。Grubbsの方法で低値側に外れたものは4回答で、分析方法別ではイオンクロマトグラフ法が3回答、フレイム原子吸光法は1回答であった。イオンクロマトグラフ法の外れ値の原因は、検量線の不適、装置状態不良で、フレイム原子吸光法は、検量線の不良の可能性が考えられた。室内精度が大きいものは2回答あり、分析方法はイオンクロマトグラフ法であった。外れ値の原因は、検出下限値近傍での定量、他のカチオンとの不十分な分離の可能性が考えられた。

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	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AW	ND	フレイム光度法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、分析濃度が検出下限値以下のため定量値が不正確となった可能性があると考えられる。
L	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	アンケートでは原因の回答はなかったため、チャートから判断すると、ベースラインのノイズが大きく、試験試料分析時はドリフトも大きいことから、確度が低くなつたと考えられる。

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	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BF	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ 法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、チャートから判断すると、定量した濃度が検出下限とほぼ同じで確度が低くなったと考えられる。
AS	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ 法	回答なし	アンケートの回答、チャート、空試験値がなく、断定できないが、定量した濃度が検量線の最少濃度よりも低いため額度が低いと考えられる。
BB	Grubbs (小さい値)	フリューム原子吸 光法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、チャートから、検量線の相関係数が低く、特に定量した濃度域における検量線の実測データと検量線直線近似式の乖離が大きく、確度が低くなったと考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	分析メソッド作成時に濃度の出力を誤ったため、	アンケートのように、定量計算時の標準液調製濃度の設定の誤りなどの計算間違いの可能性が高いと考えられる。
BN	Grubbs (大きい値)	フリューム原子吸 光法	原子吸光光度計のランプ不調(報告後に修理を行ったが、報告値に影響が出ていたとは考えていなかった)。	アンケートにあったランプの不調が原因となる可能性もあるが、報告のあったデータからは判断できなかった。この他の原因は、検量線の低濃度域での定量のため誤差が生じた可能性があると考えられる。
AD	Grubbs (大きい値)	フリューム原子吸 光法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、検量線を曲線近似でなく、相関係数が低い直線近似したため、正確な定量が行われていない可能性が考えられる。
AZ	Grubbs (大きい値)	フリューム原子吸 光法	他の分析項目があったため、送付された試料と別のポリエチレン製容器に必要量を移してから前処理の操作を行った。今回送付された試料を直接前処理し分析したところ、中央値に近い値が得られた。	アンケートから、試料容器の汚染の可能性が考えられる。
AA	Grubbs (大きい値)	フリューム光度法	標準液と試験試料の溶液条件を一致させていなかった。	報告書やチャート等の提供されたデータからは原因は不明であるが、アンケートにある標準液と試験試料の溶液条件の不一致は可能性の一つと考えられる。

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	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
S	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、定量した濃度が検出下限付近のため、精度が大きくなったと考えられる。
AC	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	アンモニウムイオンのピークとの分離度が悪く、面積のとり方のばらつきが大きかった。	アンケートにもあったが、アンモニウムイオンのピーク分離が不十分で、カリウムイオンのピーク面積値の誤差が大きくなった可能性がある。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

外れ値を示した12回答のうち、都道府県は1回答、市は1回答、民間は9回答であった。棄却後の平均値の各機関区分の大きな差はなかった。室間精度は公的機関の方が民間機関よりもわずかに小さく、また、公的機関内では都道府県が市よりもわずかに小さかったが、いずれもばらつきは小さかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

QMS構築以外の分析機関の国際認証などの取得の有無による平均値及び室間精度とも、大きな差はみられなかった。QMS構築が取得の場合、室間精度はやや高値であるが、回答数が少ないため正確な評価ができなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認及び昨年度分析した試料数

分析担当者以外の分析結果の確認の有無及び昨年度分析した試料数に関して、平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

4) 経験年数及びアニオン成分分析の経験

経験年数が2年未満と2年から5年未満の水準間で平均値の偏りはあったが、その差及び他の水準間との差も小さかった。また、アニオン成分分析の経験は、室間精度はPM2.5抽出液の経験の有の方が無よりも小さいが、一方で、降水や環境水・地下水等の経験では無の方が小さかった。しかし、両方の分析方法は類似しており、また各経験の水準間の差はわずかであることから、分析経験による明確な差はないと考えられた。

5) 分析に係る日及び分析開始日

分析に係る日は、室間精度が1日から6～10日へ長くなるに従い次第に減少し、結果的に1日と6～10日の水準間の有意差（危険率5%以上）はみられた。原因は明らかにできなかったが、分析操作は1日あれば完了すると思われるので、可能性としては分析装置の調整不足や操作の不慣れが考えられる。また、分析開始日は遅くなれば、例えば、10月11日～17日の水準では室間精度は10%以上と悪化した。原因は明らかにできなかったが、試料の不均質化の可能性も高まるため、できるだけ早期に分析することが良い精度が得られると思われる。

6) 使用した水の種類、試料の保存状況、および室内測定精度

使用した水の種類の水準間の有意差はなかった。試料の保存状況は冷暗所保存がほとんどで、それ以外の条件は198回答中5回答しかなく、試料の保存状況による差は評価できなかった。室内測定精度は2%未満が最も多く、棄却後の203回答中178回答であった。また、室内測定精度の各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった

7) 分析方法

棄却後の203回答の中で、イオンクロマトグラフ法は148回答と最も多く、次にフレーム原子吸光法が44回答、フレーム光度法が3回答、ICP発光分光分析法は7回答、ICP質量分析法は1回答であった。このうち、回答数が多いイオンクロマトグラフ法とフレーム原子吸光法を比較すると、平均値の有意差はみられなかったが、室間精度はフレーム原子吸光法の方が10.0%と、イオンクロマトグラフ法の6.9%よりも幾分大きかった。各分析方法のヒストグラムを図2-2-1-1に示す。

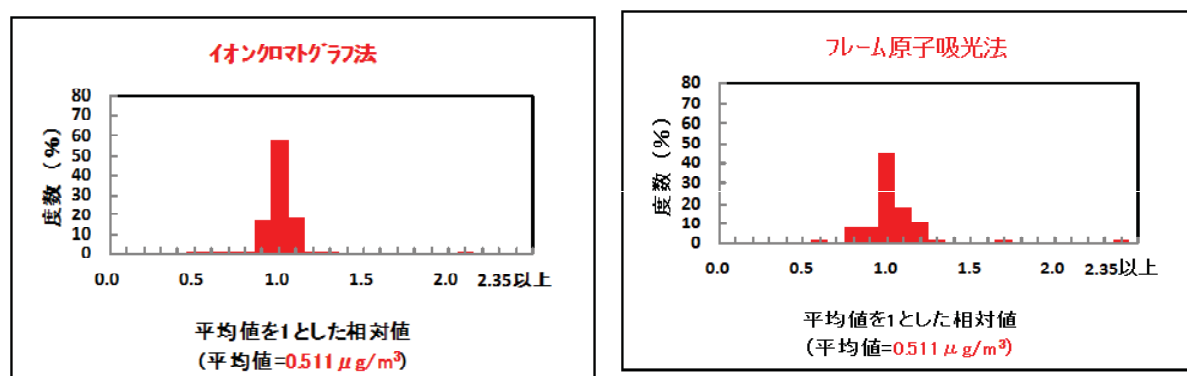


図2-2-1-1 分析方法別のヒストグラム

イオンクロマトグラフ法は0.95～1.05の級を中心に均等にかつ狭い範囲で分布していた。また、フレーム原子吸光法も0.95～1.05の級を中心に分布しているが、イオンクロマトグラフ法と比較すると、1.05を超えた級への偏りや分布の広がりがかつ大きかった。理由は断定できないが、可能性の一つとして、イオンクロマトグラフ法は試料液を直接分析し、また、データを補正せずに分析できるが、フレーム原子吸光法はマトリックスの添加など試料前処理やバックグラウンド補正などを行う場合もあり、ばらつきが少し大きくなっていると思われる。

8) イオンクロマトグラフ法の分析条件

試料の希釈については、147回答中146回答が無希釈で分析していた。また、装置のサブレッサーに関しては、電気的サブレッサー装置が最も多く、146回答中に電気透析形は58回答、電解形は49回答であった。次にノンサブレッサー式が33回答で、化学的サブレッサーが4回答、その他(ゲル式)が2回答であった。ゲル式を除くと、平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。ゲル式は回答数が少ないので断定はできないが、平均値は0.468 μg/m³と他のサブレッサー型式よりも低値の傾向がみられた。

再生液は使用なしが最も多く(139回答中119回答)、使用ありは溶離液(リサイクル液含

む)、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、水を用いているが、再生液使用の有無及び各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

検出部は電気伝導度のみが用いられた。

移動相はメタンスルホン酸溶液が最も多く(147回答中117回答)、次がシュウ酸溶液(+1,8-クラウン-6-エーテル等)が17回答で、その他に硝酸溶液、硫酸溶液、メタンスルホン酸溶液(更に1,8-クラウン-6-エーテルを添加したものも含む)、硝酸・ジピコリン酸溶液、りん酸が数回答あった。各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

注入量は20~50 μ Lが最も回答数が多かった(147回答中85回答)。次に50~100 μ Lは30回答、100~200 μ Lは17回答で、その他は数回答であった。20 μ L未満から1500 μ Lの範囲の水準間では平均値の偏りはみられなかった。室間精度は50~100 μ L又は100~200 μ Lが4.5又は4.8%と非常に良い結果が得られた。一方、20~50 μ Lは7.6%と50~200 μ Lの水準と比較してやや大きくなった。また、20 μ L未満は16.2%であった。回答数が少なく(3回答)断定はできないが、一般的にはマイクロもしくはセミマイクロ型分離カラム以外の通常の大きさのカラムを用いた場合は、20 μ L以上の注入量が望ましいと思われる。

9) フレーム原子吸光法の分析条件

試料への酸以外の添加処理では、塩化セシウムの添加が27回答で最も多く、次に添加なしが13回答であった。その他は、ランタン溶液の添加、塩化セシウムと塩化ストロンチウムの両方の添加、炭酸カルシウムの添加は各々1回答のみであった。塩化セシウムの添加と添加なしの水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

バックグラウンド補正は行わない及びゼーマン分裂が各々19回答と最も多く、次に連続スペクトル光源(D2ランプ、Wランプ)が5回答であった。この水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

フレームの種類はアセチレン-空気通常炎がほとんどで(44回答中43回答)であった。

10) 定量方法

定量方法はイオンクロマトグラフ法及びフレーム原子吸光法ともに、絶対検量線をほぼ用いていた(各々の分析方法で147回答中146回答、43回答中42回答)。

空試験と試料の指示値の比については、イオンクロマトグラフ法の場合、ほとんどが0.1未満で(144回答中142回答)、平均値及び室間精度ともにカリウム分析全体の各々の値とほぼ同等であり、良好な結果が得られていた。フレーム原子吸光法は0.1未満が最も多かった(40回答中32回答)。また、0.1以上0.3未満の室間精度が15.5%と大きな差があるが、検量線の不良(相関係数が低い)により高値となった回答が1件あったためと考えられる。

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関しては1.0未満の範囲内にあり、イオンクロマトグラフ法は0.25未満が65回答、0.25以上0.50未満は52回答、0.50以上0.75未満は26回答、0.75以上1.0未満は3回答であった。回答数が少ない0.75以上1.0未満を除いて、平均値及び室間精度ともにカリウム分析全体の各々の値とほぼ同等であり、また、各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。フレーム原子吸光法は0.25未満が11回答、0.25以上0.50未満は14回答、0.50以上0.75未満は14回答、0.75以上1.0未満は2回答であった。0.25以上0.751.0未満を除いて、平均値及び室間精度ともにカリウム分析全体の各々の値とほぼ同等であり、また、各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

カリウムを対象とした調査は平成3年の模擬酸性雨試料の分析で行われている。今回の調査結果との比較を表2-2-1-8に示す。試料液は名称が異なるものの、実質はよく似ている。試料液の調製方法としては純水に金属塩を加えることは共通であり、カリウム濃度も前回と同じ濃度レベル(溶液換算)であった。一方、違う点は今回はシュウ酸を添加したことである。この試料液条件において、今回の結果の方が平成3年度よりも確度及び精度ともかなり改善され良好な結果が得られた。平成3年度の結果概要から理由を特定できないが、可能性としては分析装置性能及び試料調製用純水の向上や、分析者の技術レベルの向上などが考えられる。

表2-2-1-8 過去の結果との比較

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度	
						S. D.	CV %
3年度	模擬酸性雨	後	266	0.387	0.433	0.103	33.8
27年度	模擬大気試料 (模擬PM2.5抽出液)	前	214	0.52	0.519	0.0930	17.9
		後	203	0.52	0.511	0.0398	7.8

(注)設定値、平均値、S. D. の単位は、平成3年度はmg/Lであり、平成27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値)

(d) 総括評価・今後の課題

棄却率が5.6%と低く、棄却した外れ値を除くと、平均値は調製濃度と良い一致を示し、また、室間精度も7.8%と良好な分析が行われたと考えられる。また、今回と同様な試験である平成3年度の酸性雨模擬液と比較して、試料液濃度は低くなったにもかかわらず正確度及び精度ともより良好な結果が得られた。平成3年度の結果概要から理由を特定できないが、分析装置性能、試料調製用純水、分析者の技術レベルの向上などが考えられる。

今回の棄却された回答は12回答であった。ほとんどがGrubbs法の棄却値で、その他は室内精度の大きい値と検出下限以下であった(9回答、2回答、および1回答)。Grubbs法の高値側の外れ値(5回答)はフレイム原子吸光法が最も多く3回答で、その原因は装置状態不良、相関係数が低い検量線などの検量線の不良、試料溶液の汚染の可能性が考えられた。Grubbs法の低値側の外れ値(4回答)のうち、イオンクロマトグラフが最も多く3回答で、定量下限濃度以下での定量などの検量線の不適、装置状態不良の可能性が考えられた。これらは分析者が本番の分析の前に、検量線や定量下限の確認、定量の予備試験を行う等の準備をすれば改善できるものと考えられる。

また、棄却後の要因別の解析では、ほとんどの項目で水準間の平均値及び室間精度の差はみられなかった。例外として、大きな差ではないが、分析に係る日が1日より6~10日へ長くなる方が分析精度は良好となった。原因は特定できないが、可能性としては分析装置の調整不足や操作の不慣れが考えられる。また、分析開始日は遅くなれば、室間精度が悪化する傾向がみられた。できるだけ早期に分析することが良い精度が得られると思われる。

分析方法はイオンクロマトグラフ法が最も多く(148回答)、次はフレイム原子吸光法であった(44回答)。室間精度はフレイム原子吸光法がイオンクロマトグラフ法よりわずかに大

きかった。理由は断定できないが、一つの可能性としては、イオンクロマトグラフ法が試料液を直接分析できるのに対して、フレイム原子吸光法が試料前処理やバックグラウンド補正といった操作数が増えるため生じたと考えている。

(5) アンモニウムイオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料) のアンモニウムイオンの回答数は231であった。棄却された回答は22で、棄却率9.5%と、やや高い水準であった。そのうちn=3の併行測定結果が示されていないものが1回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが18回答で、内訳は小さな値に外れたのは10回答、大きな値に外れたのは8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1回答であった (室内変動が棄却値より大きかったもう2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2.46、3.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室内変動の上限値は4.2%であった。22回答を棄却した後の209回答の平均値は2.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、変動係数 (CV) で表した室間測定精度は4.1%であった。室間精度は他のカチオン成分 (6.5~10%) に比べるとやや良好であった。また室内併行精度 (CV) は、分散分析に基づく場合1.3%、回答の中央値0.40%と良好な値であるとともに他のカチオン成分よりもいずれも良好であった。アンモニウムイオン濃度の回答のヒストグラム (図2-1-2参照) はほぼ左右対称を示し、平均値と中央値 (2.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) との一致もよく、また調製濃度2.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ともよく一致していた。全体的に精度、真度とも満足のいく結果であった。

用いられた分析方法はイオンクロマトグラフ法、インドフェノール青吸光光度法、流れの3種であり、回答数/棄却数 (棄却率%) はそれぞれ165/11 (6.7%)、47/9 (19%)、19/2 (11%) と、イオンクロマトグラフ法の棄却率が低く、インドフェノール青吸光光度法が高かった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された22回答へのアンケート結果の概要を表表2-2-1-9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ものは12、不明が1、回答なしが9であった。

回答のあった外れ値の原因として、計算ミスやデータの転記ミスなどいわゆるケアレスミスが6例あり、もっとも多かった。標準液・検量線にかかわるもの3例、装置の調整不足等によるもの2例、試料調製にかかわるもの1例であった。報告書、チャート等を精査した結果、回答のなかったもののうち、計算ミス等が3件、検量線の問題が2件であった。

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	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
N	Grubbs (小さい値)	インドフェノール青 吸光光度法	標準液の劣化?	他に特に問題が見当たらない。回答のとおりの可能性もある。
Q	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	アンモニウムイオンでなく、アンモニア性窒素として濃度を算出していたため。	回答のとおりと考えられる。

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	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
T	Grubbs (小さい値)	インドフェノール青 吸光光度法	液中濃度から大気中の濃度へ 換算する時に分析値を誤った 数値で入力したこと、かつ別 人による再チェックがなかったこ と	回答のとおり可能性がある。
Z	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	検量線の最大濃度の指示値より高い指 示値をもとに定量をしていることが関 係している可能性がある。
AI	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	原因は不明である。
AO	Grubbs (小さい値)	流れ分析法	回答なし	検量線用標準液を窒素濃度ベースで作成 している可能性がある。
BG	Grubbs (小さい値)	インドフェノール青 吸光光度法	記載間違い。	回答のとおりである。
BH	Grubbs (小さい値)	インドフェノール青 吸光光度法	アンモニウム態窒素として計算して しまったことによる計算間違い。 い。	他に問題はみられなく、回答のとおり であると考えられる。
BM	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	窒素濃度からアンモニウム濃度に変換してい ない可能性がある。
AK	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	流れ分析法	標準液をアンモニウム態窒素で作成し ており、計算時にアンモニウムイオンへ の換算が抜かっていた。	アンモニウム濃度に換算しても測定値は低す ぎる。試料液中濃度から大気中濃度へ の換算でミスをした可能性が考えられ る。室内精度が大きかったのは別の原 因があると考えられる。
AP	Grubbs (大きい値)	インドフェノール青 吸光光度法	回答なし	原因は不明である。
AN	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	不明。	最高濃度の標準液の指示値の10%位の ところで測定している。検量線の濃度 段階が10倍ずつとなっているためか、 決定係数はよかったが、低濃度側でや やフィットがよくない。そのことが原因で ある可能性がある。
AR	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	混合標準を作成してからの期 間が長かったため。	検量線が二次曲線になっており、フィット もよくない($r=0.98$)。こうしたことも 関連している可能性がある。

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	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
AV	Grubbs (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	希釈のしすぎ(希釈の倍率が高すぎた)。	希釈後の指示値は検量線の40%付近にあり、適正なバルブで測定がなされている。希釈倍率が高すぎたことはないと考えられ、他に原因があると考えられる。
AC	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	検量線がかなり曲がりの大きい2次曲線となっていたため、高濃度側が少しの差で大きくなっていた。	測定値の偏りは回答のとおりの可能性があるが、室内精度が大きかったのは別の原因があると考えられる。
AS	室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	回答なし	チャート類の提出もなく、原因は不明である。
BD	室内精度 (大きい値)	イソクロマトグラフ 法	インジェクションバルブの摩耗によるサンプル量の不安定化。	他の分析成分の室内精度も大きく、回答のとおりの可能性がある。
BE	Grubbs (大きい値)	インドフェノール青 吸光光度法	試料量を入れて計算していなかった。	報告書に指示値等の情報の記載がなく、原因は不明である。
E	室内精度 (大きい値)	インドフェノール青 吸光光度法	分光光度計のフローセル部の不具合	石英セルを使用した場合、他の分光光度計を使用した場合には、室内精度が棄却下限値を下回ったことから回答のとおりと考えられる。

(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。降水のカチオン分析経験の有無で、室間精度にごくわずかな有意差がみられた(経験有CV 3.4%、無4.7%)が、意味ある差とは考えられない。PM2.5抽出液、環境水のカチオン分析経験の有無による差はみられなかった。

2) 分析に係る日数

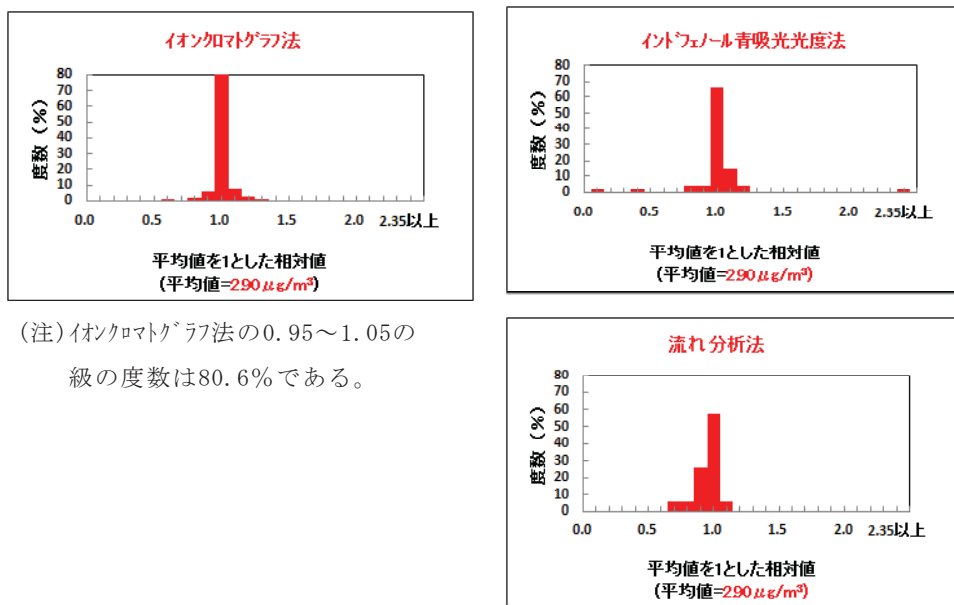
分析に要した日数は107の回答で1日であったが、2~5日、6~10日、11日以上がそれぞれ81、7、14回答あった。分析に要した日数による平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。分析開始時期がもっとも遅かった(10月11~17日)10回答は、平均値(3.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、室間精度(CV 5.9%)とも、それより早い時期に比べて有意に大きい値となった。試料の保管中に汚染が起こった可能性を示唆する結果ではあるが、明確にはならなかった。

3) 室内併行精度

室内併行精度は2%未満が197回答(94%)で、残り12回答も2~5%であった。アンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度に有意差はなかった。

4) 分析方法

イオンクロマトグラフ法、インドフェノール青吸光光度法、流れ分析法はそれぞれ154 (74%)、38 (18%)、17 (8.1%) 回答あった。イオンクロマトグラフ法 ($2.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$) とインドフェノール青吸光光度法 ($2.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の平均値の間に有意な差がみられたが、その差はきわめて小さく、何らかの意味がある差とは考えられない。



(注) イオンクロマトグラフ法の0.95～1.05の級の度数は80.6%である。

図2-2-1-2 分析方法別のヒストグラム

5) イオンクロマトグラフ法に関する解析

イオンクロマトグラフ法での回答は、棄却後154あった。アンモニウムイオンの分析にあたり、試料液を希釈せずに測定した回答が114とほとんどであったが、10倍以上希釈した回答も3であった。平均値、室間精度に差はみられなかった。

サプレッサー型の装置を使用した回答が99 (電氣的96、化学的3)、ノンサプレッサーが32回答あった。電気透析型サプレッサーを使用して得た回答の平均値 ($2.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$) がわずかにノンサプレッサー型 ($2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも高かったが、その差に意味があるとは考えられない。再生液を使用しなかったという回答が104で使用したという回答 (17) より多かったが、アンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度に差はなかった。検出器はすべての回答 (130) で電気伝導度型であった。

移動相はメタンスルホン酸溶液を使用した回答が106ともっとも多く、シュウ酸+1,8-クラウン-6-エーテル等 (15)、硝酸 (6)、硫酸 (3)、メタンスルホン酸+1,8-クラウン-6-エーテル等 (2)、その他2の順であった。いずれの移動相にもアンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度に有意な差はみられなかった。

注入量は $<20 \mu\text{L}$ から $>500 \mu\text{L}$ まで多様であったが、もっとも多かったのは $20\sim 50 \mu\text{L}$ (77回答) で、次が $50\sim 100 \mu\text{L}$ (30回答) であった。注入量によるアンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度に有意な差はみられなかった。

6) インドフェノール青吸光光度法に関する解析

インドフェノール青吸光光度法による回答数は38であった。分析に使用された試料量は $1\sim 50 \text{mL}$ まで多様であったが、最も多かったのは $5\sim 10 \text{mL}$ (14)、次いで $10\sim 20 \text{mL}$ (11)

であった。試料量によるアンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度に有意な差はみられなかった。

7) 流れ分析法

流れ分析法による回答数は17で、そのすべてがフェノールによるインドフェノール青吸光光度法を採用したものであった。CFAが16、FIAは1回答であった。CFAによる平均値2.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、FIAによる1回答は2.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

8) 定量方法

イオンクロマトグラフ法、インドフェノール青吸光光度法、流れ分析法による回答はすべて絶対検量線法を採用していた。

9) 空試験と試料の指示値の比

イオンクロマトグラフ法、インドフェノール青吸光光度法ともすべての回答で空試験と試料の指示値の比は0.1未満であったのに対し、流れ分析法では0.1未満が13であったが、0.1～0.3、0.3～1がそれぞれ3、1回答あった。アンモニウムイオン濃度の平均値、室間精度には有意な差はなかった。

10) 標準液最高濃度と試料の指示値の比

イオンクロマトグラフ法では151回答中標準液の最高濃度と試料の指示値の比が0.25～1.0の回答が137とほとんどを占めた。1.0～1.25という3回答で有意に室間精度が小さくなったが、これの持つ意味は不明であった。

(c) 過去の結果との比較

過去にアンモニウムイオンが測定対象となったのは、平成3年度の模擬酸性雨及び平成11年度の模擬排水の2回である。

平成3年度はアンモニウムイオン濃度として報告するものであった。設定値1.36 mg/Lに対し、外れ値棄却後の平均値は1.37 mg/L (n=266) とほぼ一致をみている。室間精度は8.6%と今年度調査に比べてやや悪かった。

平成11年度はアンモニア性窒素濃度を報告するもので、設定濃度0.60 mg/Lに対し、外れ値棄却後の平均値は0.613 mg/L (n=485) とほぼ一致をみている。今年度調査よりもやや濃度が低いものの、平成11年度の室間精度は20.4%と、今年度調査に比較してかなり大きかった。用いられた分析方法はインドフェノール青吸光光度法が74%、イオンクロマトグラフ法が20%と、今年度調査ではこれがほぼ逆転して、イオンクロマトグラフの使用が増加している。当時もイオンクロマトグラフ法がインドフェノール青吸光光度法に比べて室間精度がよかったと報告されており、今年度調査結果の室間精度が小さかったことはイオンクロマトグラフ法の普及が寄与している可能性がある。

表2-2-1-10 過去の結果との比較

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度		備考
						S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	後	266	1.36	1.37	0.118	8.6	アンモニウムイオン
11年度	模擬排水	後	485	0.60	0.613	0.125	20.4	アンモニア性窒素
27年度	模擬大気試料 (PM2.5抽出液)	後	209	2.86	2.90	0.119	4.1	アンモニウムイオン

(注)設定値、平均値、S. D. の単位は、3、11年度はmg/Lであり、27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である(試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値である)。

(d) 総括評価・今後の課題

模擬大気試料 (PM2.5抽出液試料) 中アンモニウムイオン濃度の回答の平均値は、設定濃度によく一致し、回答は正規分布に近い分布を示しており、外れ値棄却後の室間精度も4.1%と、たいへん良好な結果であった。過去の同等の試料の調査結果と比較して、精度の点で大きな進歩がみられたとあってよい。

この原因の一つには、イオンクロマトグラフ法の適用が増加したことがあると考えられる。以前は主力であったインドフェノール青吸光光度法に比べて分析操作が簡便な分、操作に係る不確かさが減少するからであろう。今後ますますイオンクロマトグラフ法の適用が増加すると考えられる。しかしながら、イオンクロマトグラフ法で、適切な検量線に基づかなかつたためと考えられる棄却例が散見された。分析操作が簡便になった分、検量線等基本的な操作に一層の注意を向けるべきと考えられる。流れ分析法も、原理はインドフェノール青吸光光度法と同等であるが、分析操作は簡便である。今年度の適用は多くなかつたものの、今後増加すると考えられる。

例年どの成分の調査の際にも、計算ミスや報告のミス等のケアレスミスが目立つ点は、今年度のアンモニウムイオンも同様であった。

各機関が、このような基礎的な点を再確認することが望まれる。

(6) ナトリウムイオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は217であった。この回答数は他のカチオン215～231とほぼ同等であった。分析方法はイオンクロマトグラフ法が155回答と最も多く、次にフレイム原子吸光法の49回答で、その他は少なくフレイム光度法は6回答、ICP発光分光分析法は6回答、ICP質量分析法は1回答であった。ナトリウムの217回答の中で、外れ値として棄却した回答数は15であった。棄却の内訳は、Grubbsの方法により棄却されたものが14回答（内訳は小さい値は7回答、大きい値は7回答）、室内精度が大きい値で棄却されたものが3回答（このうち、2回答はGrubbs法の棄却されたのが2回答）であった。棄却後の回答数は202で、平均値と室間精度は $0.461 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び6.5%であり、調製濃度の $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と良い一致を示し、ばらつきも小さかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された15回答については、各機関の分析結果報告書、チャート類、アンケート調査から原因を推測し、表2-2-1-11にまとめた。Grubbsの方法で高値側に外れたものは最も多く7回答で、分析方法別ではイオンクロマトグラフ法が3回答で、フレイム原子吸光法は2回答、フレイム光度法は2回答であった。イオンクロマトグラフ法の外れ値の原因は、定量計算の間違い、検量線の不備(相関係数が低い検量線の使用)及びの可能性が考えられた。フレイム原子吸光法の外れ値の原因は、検量線の不備及び検量線の不適(定量下限濃度以下での定量)の可能性が考えられた。フレイム光度法では、検量線範囲の不適及び分析試料の汚染の可能性が考えられた。

Grubbsの方法で低値側に外れたものは7回答で、分析方法別ではイオンクロマトグラフ法が5回答、フレイム原子吸光法は2回答であった。イオンクロマトグラフ法の外れ値の原因は、分析試料及び器具類の汚染、検量線の不備、検量線範囲の不適、測定時のドリフトの可能性が考えられた。フレイム原子吸光法の外れ値の原因は、分析試料及び器具類の汚染、検量線の不備の可能性が考えられた。

室内精度が大きいものは3回答であったが、このうちGrubbs法の高値側の外れ値の2回答も含まれた。分析方法はイオンクロマトグラフ法であった。外れた原因は検量線の不備、検量線範囲の不適、装置不良、及び定量計算の不適の可能性が考えられた。

表2-2-1-11 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 (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	標準液に使用器具由来の汚染があったと思われる。	アンケートの回答のように、標準液の汚染により確度が低くなった可能性がある。
L	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、検量線の相関係数が低く、また、チャートから判断すると、ベースラインのノイズが大きく、試験試料分析時はドリフトも大きいことから、確度が低くなったと考えられる。

表2-2-1-11 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
M	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	試料に対して、濃い濃度範囲の検量線を用いて定量したため。	アンケートの回答のように、定量濃度が検量線の最小濃度付近で、確度が低くなったと考えられる。
Y	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	検量線が試料濃度に合っていなかった。	アンケートの回答は具体的ではないが、報告書及びチャートのデータから、検量線の直線性が他の分析したデータと比較して低く、また、定量濃度が検量線の低濃度範囲のため、確度が低くなった可能性が考えられる。
AX	Grubbs (小さい値)	イソクロマトグラフ法	ガラス器具からのナトリウムの混入。	チャートがないため、原因を判断するのは難しいが、可能性としては定量濃度が検量線範囲外であることや、また、アンケートの回答のように器具からの汚染の可能性が考えられる。
AQ	Grubbs (小さい値)	フリューム原子吸光法	標準液調製時に試薬(塩酸)からの汚染があった(確認測定を行い、原因を明確化した)。	アンケートのように、標準液の汚染の可能性が考えられる。
BB	Grubbs (小さい値)	フリューム原子吸光法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、チャートから、検量線の相関係数が低く、特に定量した濃度域における検量線の実測データと検量線直線近似式の乖離が大きく、確度が低かった可能性が考えられる。
C	Grubbs (大きい値)	イソクロマトグラフ法	分析キット作成時に濃度の出力を誤ったため、	アンケートのように、定量計算時の標準液調製濃度の設定の誤りなどの計算間違いの可能性が高いと考えられる。
V	Grubbs (大きい値)	フリューム光度法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、定量濃度が定量下限値以下のため確度が低くなったと考えられる。
AA	Grubbs (大きい値)	フリューム光度法	試験試料を小分けして分析を行ったが、小分けした溶液を保存し、再度分析する際に使用したため、汚染が生じた。	報告書やチャート等の提供されたデータからは原因は不明であるが、アンケートにある試験試料の汚染は可能性の一つとして考えられる。
AD	Grubbs (大きい値)	フリューム原子吸光法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、検量線の相関係数が低く、また、定量濃度が定量下限値付近のため確度が低くなったと考えられる。

表2-2-1-11 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
BC	Grubbs (大きい値)	フーラム原子吸 光法	バックグラウンド補正を行わなかったため。	定量した濃度が定量下限値付近で、精度が低くなったと考えられる。この原因がアンケートの回答にあったバックグラウンド補正なしによる影響かは判断できなかった。
BD	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	インジェクションバルブの摩耗によるサンプル量の不安定化。	Grubbsの大きい値は、検量線の直線性が低い低濃度域での定量のため誤差が生じた可能性があると考えられる。また、室内精度の大きい値は、アンケートにある試料導入バルブの問題の可能性もあるが、その他にはピーク面積の数字が二桁のため、精度が低い可能性も考えられる。
S	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	アンケートの回答はなかったが、Grubbs値及び室内精度が大きくなったのは、定量濃度が定量下限値付近で精度・精度が低くなったと考えられる。
BK	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	回答なし	アンケートの回答、報告書、チャートからは原因は判断できないが、同時に測定した他の物質では室内精度は問題がなかったことから、可能性の一つとしては、試験試料の一部のナトリウムの汚染が考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

外れ値を示した15回答のうち、都道府県は1回答、市は3回答、民間は11回答であった。棄却後の平均値及び室間精度の各機関区分間では大きな差はみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

分析機関の国際認証等の取得の有無による平均値及び室間精度ともに大きな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及び昨年度分析した試料数

分析担当者以外の分析結果の確認の有無は、有で室間精度が高値であるが、その差は小さかった。また、昨年度分析した試料数に関して、平均値の偏り及び室間精度の大きな差はみられなかった。

4) 経験年数及びアニオン成分分析の経験

経験年数の水準間における平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。また、アニオン成分分析の経験は、室間精度の差(危険率5%以上)は、PM2.5抽出液の経験の有の方が無よりも小さかったが、その差はわずかであった(4.9%に対して6.7%)。

5)分析に係る日及び分析開始日

分析に係る日及び分析開始日の水準間における平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

6)使用した水の種類及び試料の保存状況、および室内測定精度

使用した水の種類については、室間精度が蒸留水及び超純水の方がイオン交換水よりもやや高値であった。一つの可能性として考えられるのは、一部の分析試料の調製時に使用した蒸留水や超純水にナトリウムの汚染によるものである。また、試料の保存状況は冷暗所保存がほとんどで、それ以外の条件は197回答中5回答しかなく、試料の保存状況による差は評価できなかった。室内測定精度は2%未満が最も多く、棄却後の203回答中174回答であった。また、室内測定精度の各水準間で平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。

7)分析方法

棄却後の203回答の中で、イオンクロマトグラフ法は146回答と最も多く、次にフレーム原子吸光法が45回答、フレーム光度法が4回答、ICP発光分光分析法は6回答、ICP質量分析法は1回答であった。このうち、回答数が多いイオンクロマトグラフ法とフレーム原子吸光法を比較すると、平均値及び室間精度に有意差はみられなかった。なお、各分析方法のヒストグラムを図2-2-1-3に示す。

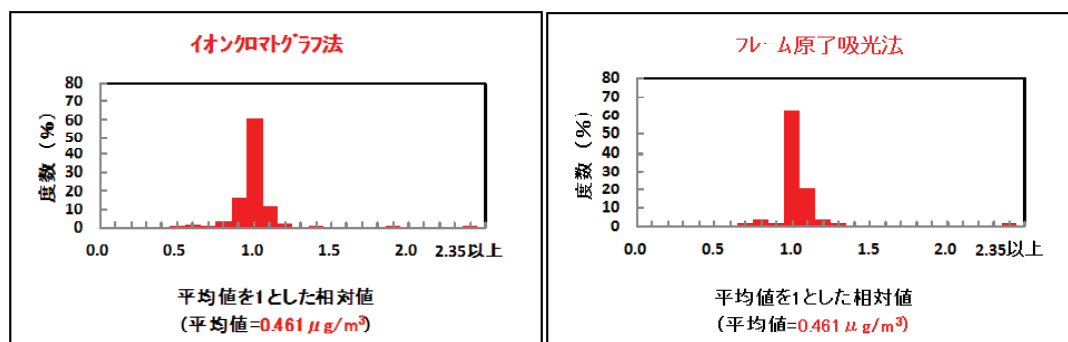


図2-2-1-3 分析方法別のヒストグラム

イオンクロマトグラフ法は0.95~1.05の級を中心におおむね均等にかつ狭い範囲で分布しているが、フレーム原子吸光法は0.95~1.05の級が最も度数が高く狭い範囲で分布しているが、イオンクロマトグラフ法と比較して、1.05倍より大きい級の方にごくわずかに偏って分布している。理由は断定できないが、可能性の一つとして、イオンクロマトグラフ法は試料液を直接分析し、また、データを補正せずに分析できるが、フレーム原子吸光法はマトリックスの添加など試料前処理やバックグラウンド補正などを行う場合もあり、ばらつきが少し大きくなっていると思われる。

8)イオンクロマトグラフ法の分析条件

試料の希釈は144回答中142回答が無希釈で分析していた。また、装置のサプレッサーに関しては、電気的サプレッサー装置が最も多く、143回答中に電気透析形は54回答、電解形は47回答であった。次はノンサプレッサー式が36回答で、化学的サプレッサーが4回答、その他(ゲル式)が2回答であった。これらの水準間では平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。再生液は使用なしが最も多く(133回答中114回答)、使用ありは溶離液(リサイクル液含む)、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、水を用いているが、再生液使用の有無及び各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

検出部は電気伝導度のみが用いられた。

移動相はメタンスルホン酸溶液が最も多く(144回答中112回答)、次がシュウ酸溶液(+1,8-クラウン-6-エーテル等)が17回答で、その他に硝酸溶液、硫酸溶液、メタンスルホン酸溶液(更に1,8-クラウン-6-エーテルを添加したものも含む)、硝酸・ジピコリン酸溶液、りん酸が数回答あった。各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

注入量は20~50 μL が最も回答数が多かった(144回答中78回答)。次に50~100 μL は32回答、100~200 μL は17回答、100~200 μL は10回答、その他は数回答であった。各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

9) フレーム原子吸光法の分析条件

試料への酸以外の添加処理では、塩化セシウムの添加が25回答で最も多く、次に添加なしが16回答であった。その他はランタン溶液の添加、塩化ストロンチウムの添加は各々1回答のみであった。添加処理の有無及び添加試薬の種類各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。バックグランド補正は、行わないが20回答、ゼーマン分裂が19回答と多く、連続スペクトル光源(D2ランプ、Wランプ)は5回答、SR補正は1回答であった。これら水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。また、フレームの種類はアセチレン-空気通常炎が44回答中43回答であった。

10) 定量方法

イオンクロマトグラフ法はすべて絶対検量線を、フレーム原子吸光法は絶対検量線は44回答中43回答で、標準添加は1回答であった。

空試験と試料の指示値の比については、イオンクロマトグラフ法の場合ほとんどが0.1未満で(141回答中137回答)、0.1以上0.3未満が4回答であった。水準間で平均値の偏りはみられなかった。室間精度は0.1以上0.3未満が大きかったが回答数が少なく評価ができなかった。フレーム原子吸光法は0.1未満が最も多かった(41回答中35回答)。

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関しては1.0未満の範囲内にあり、イオンクロマトグラフ法は0.25未満が60回答、0.25以上0.50未満は57回答、0.50以上0.75未満は23回答、0.75以上1.0未満は4回答であった。フレーム原子吸光法は0.25未満が15回答、0.25以上0.50未満は13回答、0.50以上0.75未満は10回答、0.75以上1.0未満は3回答であった。各水準の平均値及び室間精度ともにナトリウム分析全体の各々の値とほぼ同等であり、また、各水準間で平均値の偏り及び室間精度の有意差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

ナトリウムを対象とした調査は平成3年の模擬酸性雨試料の分析で行われている。今回の

調査結果との比較を表2-2-1-12に示す。試料液は名称が異なるものの、実質はよく似ている。試料液の調製方法としては純水に金属塩を加えることは共通であった。ただし、ナトリウム濃度は今回試料の方が約1/10(溶液換算)低くなっており、また、今回はシュウ酸を添加したことである。この試験液条件において、今回の結果の方が平成3年度よりも確度及び精度ともに良好な結果が得られた。平成3年度の結果概要から理由を特定できないが、試料濃度が低いにもかかわらず良好な結果であることから、分析装置性能及び試料調製用純水の向上や、分析者の技術レベルの向上などが考えられる。

表2-2-1-12 過去の結果との比較

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度	
						S. D.	CV %
3年度	模擬酸性雨	後	275	3.93	3.94	0.431	10.9
27年度	大気試料 (PM2.5抽出液)	前	217	0.47	0.468	0.0857	18.3
		後	202	0.47	0.461	0.0298	6.5

(注) 設定値、平均値、S. D. の単位は、平成3年度はmg/Lであり、平成27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値)

(d) 総括評価・今後の課題

棄却率が6.9%と低く、棄却した外れ値を除くと、平均値は調製濃度と良い一致を示し、また、室間精度も6.5%と良好な分析が行われたと考えられる。今回と同様な試験である平成3年度の酸性雨模擬液と比較して、試験液濃度は低くなったにもかかわらず正確度及び精度はより良好な結果が得られた。平成3年度の結果概要から理由を特定できないが、分析装置性能、試料調製用純水、分析者の技術レベルの向上などが考えられる。

今回の棄却された回答は15回答であったが、Grubbs法の棄却値及び室内精度が大きいことが理由であった(11回答及び3回答、うち2回答はGrubbs法の棄却値と重複)。これらの原因の大部分は各分析方法(イオンクロマトグラフ法、フレイム原子吸光法、フレイム光度法)に共通するもので、相関係数が低い検量線の使用などの検量線の不備、定量下限濃度以下での定量などの検量線範囲の不備、分析試料及び器具の汚染の可能性が主に考えられた。これらは分析者が本番の分析の前に、検量線や定量下限の確認、定量の予備試験を行うなどの準備をすれば改善できるものと考えられる。

また、棄却後の要因別の解析では、ほとんどの項目で水準間の平均値及び室間精度の差はみられなかった。例外として、大きな差ではないが、使用した水の種類について、室間精度は蒸留水及び超純水の方がイオン交換水よりもやや高値であった。一つの可能性として考えられるのは、一部の分析試料の調製時に使用した蒸留水や超純水にナトリウムの汚染が生じることである。

分析方法については、イオンクロマトグラフ法が最も多く(155回答)、次はフレイム原子吸光法であった(49回答)。フレイム原子吸光法は平均値の1.05倍より大きい級の方にごくわずかに偏っていたが、イオンクロマトグラフ法とフレイム原子吸光法では、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

(7) マグネシウムイオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

大気試料1中のマグネシウムイオンの回答数は223であった。棄却された回答は40で、棄却率は17.9%とイオン類の中で最も高かった。棄却された回答のうち、ND等が4回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが30回答（小さな値が13回答、大きな値が17回答）、室内変動が大きかったものが11回答で、そのうち6回答はGrubbs検定で外れ値となっていた。これらの回答を棄却した後の183回答の平均値は $0.0856 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、室間精度は6.7%と他のカチオンとほぼ同等であった。なお、ヒストグラムはほぼ左右対称であり、平均値と中央値（ $0.0857 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）はよく一致していた。また、平均値、中央値のどちらも調製濃度である $0.085 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、イオンクロマトグラフ法が131回答、フレイム原子吸光法が25回答、ICP発光分光分析法が64回答、その他（ICP質量分析法）が3回答であり、イオンクロマトグラフ法が全体の58.7%を占めていた。棄却率は、イオンクロマトグラフ法26.7%、フレイム原子吸光法12%、ICP発光分光分析法3%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、室間精度はイオンクロマトグラフ法（6.3%）とICP発光分光分析法（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40回答へのアンケート結果の概要を表2-2-1-13に示した。回答のあったのは26（不明の3回答を含む）で、残りの14は回答なしであった。Grubbs検定で棄却された30回答のうち、検量線が不適切であったことが最も主たる要因であり、検量線の濃度範囲が不適切であったり、切片の影響を受けていたりすると思われるものが15回答であった。その他、標準液の調製間違いあるいは計算違いと思われるものが10回答、空試験値の影響と思われるものが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11回答については、検出下限値付近の濃度であったとしたものが7回答、装置のドリフト等によると思われるものが3回答で、その他の1回答は原因が特定できなかった。

表2-2-1-13 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
R	ND	イオンクロマトグラフ法	感度不足。	アンケートの回答のとおり、分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AG	ND	イオンクロマトグラフ法	回答なし	分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
BA	ND	イオンクロマトグラフ法	回答なし	検量線の最低濃度が測定値を上回っており、その影響で検出下限値が高くなって検出下限値以下になったと考えられる。

表2-2-1-13 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
BJ	ND	イオンクロマトグラフ法	装置(イオンクロマトグラフ)の定量下限値を下回るため。	アンケートの回答のとおり、定量下限値を下回っていることが原因であると考えられる。
A	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	MgとCaがいずれも設定濃度の半分程度であったため、標準液の調整ミスか計算ミスが疑われる。
D	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	検量線の濃度範囲が不適切であったことや分析装置の感度不足が考えられる。	空試験値の値が大きく、試料と同濃度レベルであったため、空試験値を差し引くことで小さい値となったと考えられる。
F	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	不明	検量線の濃度範囲の設定が不適切であり、かつ低濃度域の直線性が不良であったことが原因の一つであると考えられる。
H	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	試料中のマグネシウム濃度が検量線の最下点より低かったため。	Caも同程度小さい値となっていることから、検量線の調整ミスか計算ミスが疑われる。
U	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	指定されたループよりも容量の少ないものを使用したため、イオンクロマトグラフへの導入量が不足し、ノイズ等の影響を受けた。	検量線の切片の値が試料の信号と同レベルであるために、濃度が小さくなったと考えられる。
X	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	検量線の切片の値が試料の信号と同レベルであるために、濃度が小さくなったと考えられる。
AB	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	検量線の切片の値が試料の信号と同レベルであるために、濃度が小さくなったと考えられる。
AJ	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	抽出液中濃度を大気中濃度に換算せずに報告したため小さい値となったと考えられる。
AU	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	添付資料を確認した限り、標準液の濃度が間違っていたと考えられる。
AX	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	感度不足。不適切な測定方法。	添付資料がなく確認できないため、原因は不明である。
I	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	検量線の範囲が1~50 mg/Lで、測定値が検量線の範囲外であったため。	アンケートの回答のとおり、検量線の濃度範囲が不適切であったことが原因であると考えられる。

表2-2-1-13 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
BF	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を確認した限り、分析値は検出下限値付近であったためであると考えられる。
V	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	フレイム原子吸光法	検量線に使用した標準液の希釈ミス。	アンケートの回答のとおり、標準液の調製ミスが疑われる。
B	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	不明	原因は不明であるが、Mg、Caいずれも同程度高い値となっていることから、標準液の調整ミスか計算ミスが疑われる。
C	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	分析キット作成時に濃度の出力を誤ったため、	K, Na, Mg, Caいずれも同程度高値となっているため、アンケートのとおり濃度出力の誤りがあったと思われる。
G	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	不適切な検量線。	検量線の切片が負の値であり、測定値と同濃度レベルであったため、大きい値となったと考えられる。
J	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	低濃度のマグネシウムイオンの定量に対して、標準液の濃度範囲が広すぎたと考えられる。	アンケートの回答のとおり、検量線の濃度範囲が不適切であり、また切片が負の値となったことが原因であると考えられる。
L	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料中のイオン濃度が低かったため、通常と異なる濃度の検量線を作成したが、計算時にその修正を行っていなかった。	アンケートの回答のとおり、検量線の濃度の間違いが原因であると考えられる。
M	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料に対して、濃い濃度範囲の検量線を用いて定量したため。前処理において他の分析でも使用しているガラス製ろ過器を使用したため。	アンケートの回答のうち、検量線の濃度範囲が不適切であったことが原因であると考えられる。空試験値が十分低いことから、ガラス製ろ過器の影響はあまりないと思われる。
O	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	サプレッサーの劣化。	添付資料を確認したところ、試料溶液のピーク形状が不安定であり、分析装置の調整不足が疑われる。
Q	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	マグネシウムイオン付近のベースラインが不安定であるため。	添付資料がないために確認できないが、Caの値に問題がなく、室内精度が良好なことから、計算ミスが疑われる。

表2-2-1-13 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
W	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を確認した限りは大きい値となった原因は不明である。
AE	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	検量線の切片が負の値であり、測定値と同濃度レベルであったため、小さい値となったと考えられる。
AH	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	不明	添付資料がないために確認できないが、室内精度は問題なく、他の成分に問題がないことから、標準液の調製ミス等が疑われる。
AR	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	検量線の点の間隔が大きく設定されていた。	検量線の濃度範囲が不適切であったことが原因であると考えられる。
AV	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	使用器具の洗浄ミス(使用前に共洗いをしっかり行って分析したら中央値に近い値が検出)。	アンケートの回答のとおり、汚染が原因の一つと考えられる。
BK	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	分析結果に対し、おおよそ10倍の検量線範囲で定量した。 また、その検量線の切片がマイナス値であったことから、指示値が0に近いほど正の誤差が生じた。	アンケートの回答のとおり、検量線の切片が負の値であり、分析値が検出下限値に近い小さい値であったため、大きな値となったと考えられる。
AM	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を確認した限り原因は不明であるが、検量線の設定濃度は不適當であった。
AS	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料がないために確認できないが、報告値が検出下限値付近であることが原因であると考えられる。
BD	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	インジェクションバルブの摩耗によるサンプル量の不安定化。	すべてのイオン成分のばらつきが同様の傾向であったため、インジェクション量の違いが内部精度の悪化の一因であると考えられる。また、検量線の範囲が不適切であり、分析値の大きい原因となっている可能性がある。
K	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	解析条件の不具合。	アンケートの回答のとおり、解析に不慣れなために、微少なピークに対して積分範囲の設定が試料によって異なっていたため、精度が悪化したものと考えられる。

表2-2-1-13 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
S	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AD	室内精度 (大きい値)	フリューム原子吸光法	回答なし	三回測定 of 吸光度が徐々に大きくなっていることから、装置のドリフトが起こっていた恐れがある。
AY	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	ベースラインが不適切であった。検量線が不適切であった。	分析値が徐々に小さくなっており、装置のドリフトが疑われる。
BL	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	カラムの場合ノックアップ方式のためベースラインが少し不安定になり、更にピークが小さいため、波形処理のときにばらつきが大きくなった。	アンケートの回答のとおり、試料のピークが小さいために、ベースラインの不安定さが分析値のばらつきの原因であると考えられる。
BN	室内精度 (大きい値)	フリューム原子吸光法	前処理時の汚染(器具の洗浄不足)。	添付資料を確認したところ、試料の吸光度が非常に小さく、検出下限値以下の濃度であったため、わずかな信号強度の変化で精度が悪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10回答、民間機関で22回答であり、棄却率はそれぞれ20.1%及び14.6%と公的機関の方が若干高い値となった。また、棄却前の公的機関の平均値(0.0909 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)及び室間精度(33.1%)は、民間機関のもの(0.0869 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び22.4%)と比べて高い値であった。ただし、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) 認証等の取得、担当者以外の確認、分析者の経験、試料の保存状況等

認証等の取得の有無、担当者以外の確認の有無、昨年度の試料数、経験年数、分析に係る日、使用した水の種類については、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。アニオン成分分析経験の有無については、PM2.5抽出液について経験の有無により平均値の違いが認められた。試料の保存状況が室間精度に与える影響について、保存しないで直ちに分析した場合(3回答:0.5%)において、試料を冷暗所保存した場合(174回答:6.7%)と比較して室間精度が非常に小さい値となったが、わずか3回答の結果であることから、保存状況だけによるものと結論付けるのは困難であると考えられる。また、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%未満の場合と2%以上5%未満の場合の間で差が認められた。これは、室内精度2%未満の室間精度は5.9%となったのに対し、室内精度2%以上5%未満では室間精度が9.4%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。

3) 分析方法

分析方法として、イオンクロマトグラフ法が96回答と全体の過半数（52.5%）を占めており、続いてICP発光分光分析法（62回答）とフレーム原子吸光法（22回答）の順で、ICP質量分析法は3回答であった。平均値は分析方法による差がみられなかったが、室間精度はイオンクロマトグラフ法の7.3%とICP発光分光分析法の5.1%で有意な差が認められた。

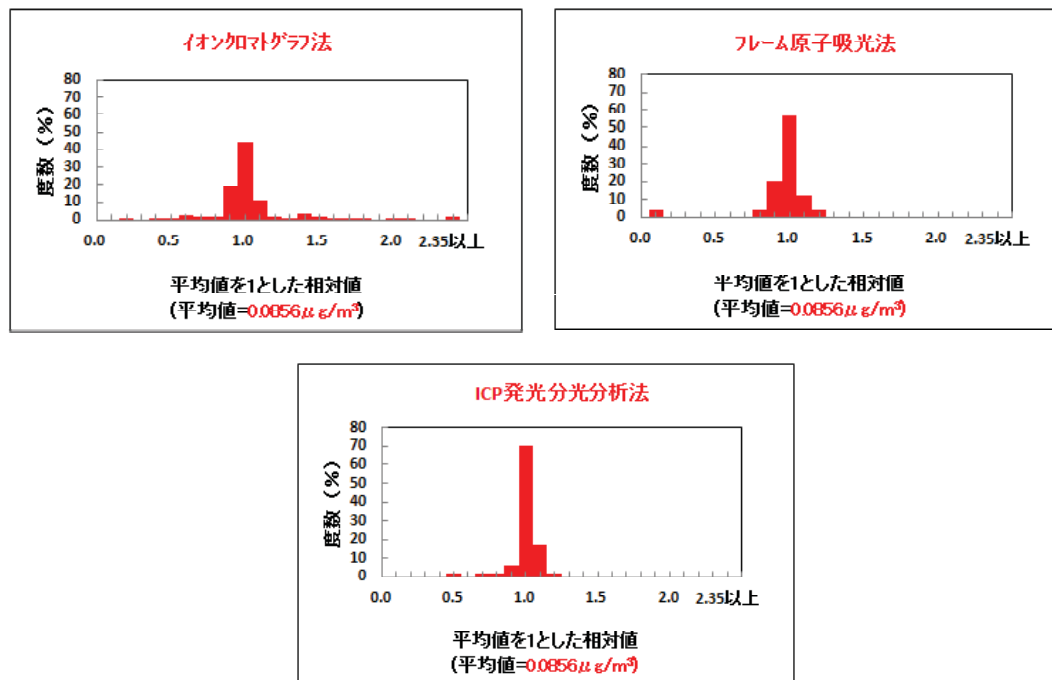


図2-2-1-4 分析方法別のヒストグラム

4) イオンクロマトグラフ法の分析条件

イオンクロマトグラフ法の分析条件の違い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。電気的サプレッサー（電気浸透型）が37回答、電気的サプレッサー（電離型）が33回答、化学的サプレッサーが4回答と、サプレッサー型の装置が大半であり、ノンサプレッサーは18回答であった。ゲル式はわずか2回答であったが、他の型式で得られた値よりも高値であった。

5) フレーム原子吸光法の分析条件

フレーム原子吸光法の回答数は22であり、連続スペクトル光源方式（7回答）の平均値と、ゼーマン分裂方式（15回答）の平均値に若干の違いが認められたが、有意な違いではなかった。その他の要因については、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) ICP発光分光分析法の測定条件

ICP発光分光分析法の回答数は58回答であり、試料の希釈倍率が室間精度に与える影響について、希釈倍率1未満（5回答）の場合が10.9%であり、希釈倍率1（41回答）の4.3%及び希釈倍率が1を超える（14回答）場合の4.1%と違いが認められた。光観測方式、分光器の種類、検出器の種類、バックグラウンド補正の有無、超音波ネブライザー使用の有無が平

均値及び室間精度に与える影響は認められなかった。

7) 定量法と内標準物質

定量法については、イオンクロマトグラフ法は標準添加法が1回答のみで、他はすべて絶対検量線法を用いていた。

フレイム原子吸光法では、すべて絶対検量線法であった。

ICP発光分光分析法は、絶対検量線法が29回答、内標準法が32回答とほぼ同数であったが、平均値に差が認められた。内標準法で用いられた内標準物質のほとんどはイットリウムであり、イッテルビウムが2回答であった。ICP発光分光分析法において絶対検量線法で得られた値が内標準法での値と比較して有意に大きい値であり、また、イオンクロマトグラフ法及びフレイム原子吸光法での値と比較してもやや大きい値であった。ただし、今回の試料は非スペクトル干渉により信号強度が大きく変動することはないと考えられるため、絶対検量線法で大きい値となった原因については不明である。なお、イオンクロマトグラフ法とICP発光分光分析法の平均値に差が認められたのは、絶対検量線法の大きい値が要因であると考えられる。

8) 空試験と試料の指示値の比及び試料と標準液の最高濃度の指示値の比

空試験/試料の指示値の比は、イオンクロマトグラフ法、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法のいずれもほとんどが0.1未満であり、空試験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。試料/検量線の最高濃度の指示値の比では、イオンクロマトグラフ法において0.25未満と0.50以上0.75未満の間で室間精度に差が認められた。今回の試料はマグネシウムイオンの濃度が非常に低いため、検量線の濃度範囲を適切に設定することで室間精度が良好な値を示したものと考えられる。

(c) 過去の結果との比較

マグネシウムイオンの分析は、平成3年度（前回）に模擬酸性雨試料を使用して実施しており、比較を行った結果を表2-2-1-14に示す。前回と比較すると、回答数がほぼ同様であるにもかかわらず棄却率が大幅に大きくなった。これは、試料溶液中のマグネシウムイオン濃度が約1/5と低濃度であり、イオンクロマトグラフ法やフレイム原子吸光法の検出下限値付近の濃度であったためであると考えられる。また、分析方法については、前回は「酸性雨等調査マニュアル」のみが参考方法に挙げられていたために、原子吸光法が全体の82.7%を占めていたが、今回はPM2.5抽出液のために「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」で定められたイオンクロマトグラフ法が約半数であった。ただし、「湿式沈着モニタリング手引書（第2版）」及び「JIS K0102（工場排水試験方法）」に定める方法により分析してもよいことから、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法による回答もかなりみられた。

表2-2-1-14 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（マグネシウム）

区分	試料	回答数 (棄却率)	平均値	室間精度		棄却後の分析法別回答数
				S. D.	CV%	
平成3 年度	模擬酸性 雨	282 (3.9%)	0.284 mg/L	0.0298 mg/L	10.5	原子吸光法:224回答 炎光光度法:1回答 イオンクロマトグラフ法:28回答 ICP発光分光分析法:17回答 その他:1回答
平成27 年度	PM2.5抽 出液	223 (17.9%)	0.0856 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.057 mg/L)	0.0173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0115 mg/L)	6.7	イオンクロマトグラフ法:96回答 フレイム原子吸光法:22回答 ICP発光分光分析法:62回答 その他(ICP質量分析法):1回答

(d) 総括評価・今後の課題

今回のマグネシウムイオンの結果は、他のイオン成分の結果と比較して棄却率は高いが室間精度はほぼ同程度であった。これは、試料溶液中のマグネシウムイオン濃度（調製値：0.057 mg/L）がイオンクロマトグラフ法やフレイム原子吸光法の検出下限値に近いからであると考えられる。特にイオンクロマトグラフ法においては、ナトリウムイオンやカリウムイオンと比較して低濃度で、かつピークが比較的ブロードであるため、ベースラインの設定が不適切であると分析値が大きく変動することとなるために注意が必要である。また、Grubbs検定の外れ値について詳細に解析すると、検量線の切片の値と試料の指示値が同程度である回答が多く、切片の値の影響を大きく受けて分析値が大きく（あるいは小さく）なったと考えられる。特に、今回の試料の調製値は、通常のイオンクロマトグラフ法で測定する濃度範囲よりもかなり低濃度であったと思われる。このような場合は検量線の濃度範囲を試料の濃度に応じで適切に設定することが重要である。ただし、外れ値棄却後の室間精度は他のイオン成分と同程度であることから、適切に分析操作を実施すれば、正確な分析値が求められると思われる。

棄却された回答は、不適切な検量線、計算違いや装置の感度不足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、検量線濃度範囲や目標定量下限値の適切な設定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。

なお、本年度の試料の設定濃度は、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を目安に決められており、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンについてイオンクロマトグラフ法の棄却率が大きいことから、実際のPM2.5の成分測定の結果の信頼性が疑われる結果となった。環境省のPM2.5成分測定マニュアルではイオンクロマトグラフ法のみが指定されているが、必要に応じてICP発光分光分析法やICP質量分析法とのクロスチェックを実施することも効果的であろう。

(8) カルシウムイオン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

大気試料1中のカルシウムイオンの回答数は223であった。棄却された回答は32で、棄却率は14.3%とイオン成分の中でマグネシウムイオンに次いで高かった。棄却された回答のうち、ND等が5回答、Grubbs検定で外れ値とされたものが21回答（小さい値が8回答、大きい値が13回答）、室内変動が大きかったものが6回答（3回答はGrubbs検定で外れ値となった値）であった。これらの回答を棄却した後の191回答の平均値は $0.173 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、室間精度は10.0%と他のカチオンよりも若干悪い値であった。回答のヒストグラムはほぼ左右対称であり、平均値と中央値（ $0.172 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）はよく一致していた。また、平均値、中央値のどちらも調製濃度である $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、イオンクロマトグラフ法が133回答、フレイム原子吸光法が23回答、ICP発光分光分析法が65回答、その他（ICP質量分析法）が2回答であり、イオンクロマトグラフ法が全体の59.6%を占めていた。棄却率は、イオンクロマトグラフ法9.4%、フレイム原子吸光法34%、ICP発光分光分析法4.6%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、室間精度はイオンクロマトグラフ法（6.3%）とICP発光分光分析法（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32回答へのアンケート結果の概要を表2-2-1-15に示した。回答のあったのは21（不明の3回答を含む）で、残りの11は回答なしであった。Grubbs検定で棄却された21回答のうち、標準液の調製間違いあるいは計算違いと思われるものが10回答、検量線の濃度範囲の設定が不適切であったり切片の影響を受けたりしていると思われるものが5回答であった。その他、汚染等による影響と思われるものが2回答、装置の感度不足や調整不足などによる影響と思われるものが3回答、その他の1回答は原因が特定できなかった。室内精度が大きい9回答については、イオンクロマトグラフ法においては検出下限値付近の微小なピークの判定が困難であったことが原因であると考えられるものが6回答とインジェクション量のばらつきが原因と思われるものが1回答であり、その他ICP発光分光分析法の2回答については、1回答は感度不足が原因であったが、その他の1回答は原因が特定できなかった。

表2-2-1-15 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
I	ND	イオンクロマトグラフ法	検量線の範囲が1~50 mg/Lで、測定値が検量線の範囲外であったため。	アンケートの回答のとおり、検量線の濃度範囲が不適切であったことが原因であると考えられる。
R	ND	イオンクロマトグラフ法	感度不足。	アンケートの回答のとおり、分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AD	ND	フリューム原子吸光法	回答なし	分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AG	ND	イオンクロマトグラフ法	回答なし	分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AW	ND	フリューム原子吸光法	回答なし	添付資料を確認した限り、吸光度が非常に小さく、感度不足のために検出下限値以下となったと考えられる。
A	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	MgとCaがいずれも設定濃度の半分程度であったため、標準液の調製ミスか計算ミスが疑われる。
V	Grubbs (小さい値)	フリューム原子吸光法	検量線の標準液は10 mLで調製した。サンプルは5 mL分取した後、10 mLに調製し2倍希釈していた可能性がある。	アンケートの回答のとおり、標準液の調製ミスが疑われる。
X	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	検量線の切片の値が試料の信号と同レベルであるために、濃度が小さくなったと考えられる。
AA	Grubbs (小さい値)	フリューム原子吸光法	分析結果の報告がしめきり前日だったため、確認不足が生じた。	アンケートの回答のとおり、分析値の記載間違いは認められたが、実際は定量下限値を下回っていた。
AX	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	ガラス器具からのカルシウムの混入。	添付資料がなく確認できないため、原因は不明である。
AY	Grubbs (小さい値)	イオンクロマトグラフ法	ブランク値を切片とした検量線で再計算すると0.146 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。	アンケートの回答のとおり、切片が比較的大きいために分析値が小さい値となったと考えられる。
AJ	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	抽出液中濃度を大気中濃度に換算せずに報告したため小さい値となったと考えられる。また、比較的低感度の悪い波長を選択したことが室内精度が悪い原因であると思われる。

表2-2-1-15 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
BF	Grubbs (小さい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を確認した限り、分析値が検出下限値付近であったためであると考えられる。
B	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	不明	原因は不明であるが、Mg、Caいずれも同程度高い値となっていることから、標準液の調整ミスか計算ミスが疑われる。
C	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	分析キット作成時に濃度の出力を誤ったため。	K, Na, Mg, Caいずれも同程度高値となっているため、アンケートのとおり濃度出力の誤りがあったと思われる。
M	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	試料に対して、濃い濃度範囲の検量線を用いて定量したため。前処理において他の分析でも使用しているガラス製ろ過器を使用したため。	アンケートの回答のうち、検量線の濃度範囲が不適切であったことが原因であると考えられる。空試験値が十分低いことから、ガラス製ろ過器の影響はあまりないと思われる。
S	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	分析結果が検出下限値を下回っていたためであると考えられる。
AM	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料を確認した限り原因は不明であるが、検量線の設定濃度が不適當であった。
AS	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	回答なし	添付資料がないために確認できないが、報告値が検出下限値付近であることが原因であると考えられる。
AT	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	標準系列作成時における操作ミスが考えられる。	アンケートの回答のとおり、標準液の調製ミスが疑われる。
AU	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	添付資料を確認した限り、標準液の濃度が間違っていたと考えられる。
AV	Grubbs (大きい値)	イオンクロマトグラフ法	使用器具の洗浄ミス(使用前に共洗いをしっかり行って分析したら中央値に近い値が検出)。	アンケートの回答のとおり、汚染が原因の一つと考えられる。
BB	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	不明	添付資料を確認する限り、検量線等に特に問題はなかったため、計算ミスが疑われる。
BI	Grubbs (大きい値)	フレイム原子吸光法	標準液が汚染されていて検量線が正しくなかった。	アンケートの回答のとおり、標準液の原液の濃度が汚染などにより設定よりも高かったことが原因として考えられる。

表2-2-1-15 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
BN	Grubbs (大きい値)	フーラム原子吸 光法	原子吸光光度計のランプ不調 (報告後に修理を行ったが、 報告値に影響が出ていたとは 考えていなかった)。	添付資料を確認したところ、吸光度 に問題はないと考えられることか ら、標準液の調製ミスなどが原因であ ると考えられる。
BD	Grubbs (大きい値) 室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	インジェクションバルブの摩耗による サンプル量の不安定化。	すべてのイオン成分のばらつきが同様の 傾向であったため、インジェクション量の違 いが内部精度の悪化の一因であると 考えられる。また、検量線の範囲が 不適切であり、分析値の大きい原因 となっている可能性がある。
K	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	解析条件の不具合。	アンケートの回答のとおり、解析に不慣れ なために、微少なピークに対して積分 範囲の設定が試料によって異なって いたため、精度が悪化したものと考 えられる。
L	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	不明	ベースラインが若干不安定であり、信号の ピークが小さいために精度が悪化した と考えられる。
O	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	サンプルの劣化。	添付資料を確認したところ、試料溶 液のピーク形状が不安定であり、分析 装置の調整不足が疑われる。
P	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	クロマトグラムビューで各ピークを確認 する際に一斉分析における最 高強度に合わせた軸強度のまま作業を行ったため、カルシウム のように低い強度のベースライン の判定がおろそかになったた め。	アンケートの回答のとおり、ピークの確認が 不十分であったことが原因であると 考えられる。
AL	室内精度 (大きい値)	ICP発光分光 分析法	サンプルの希釈(0.8倍濃縮)で感 度不足となった(検量線の一 番低い濃度付近の強度であつ た)。	使用している波長は非常に高感度で あるため、感度不足は考えにくいた めに、原因は不明である。
BL	室内精度 (大きい値)	イオンクロマトグラフ 法	カチオンの場合サンプル方式 のためベースラインが少し不安定 になり、更にピークが小さいた め、波形処理のときにばらつ きが大きくなった。	アンケートの回答のとおり、試料のピークが 小さいために、ベースラインの不安定さが 分析値のばらつきの原因であると考 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8回答、民間機関で19回答であり、棄却率はそれぞれ11.9%及び12.6%とほぼ同程度であった。ただし、棄却前の公的機関の平均値 ($0.178 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 及び室間精度 (28.9%) は、民間機関のもの ($0.187 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び45.0%) と比べて低い値であった。なお、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) 分析機関の国際的な認証等の取得

認証等の取得の有無について統計的な検討は行っていないが、いずれかの認証等がある場合の室間精度 (8.3%) が、いずれもない場合 (11.9%) と比較して若干小さい値となった。ただし、平均値の違いは両者の間に認められなかった。

3) 経験年数及びアニオン成分分析の経験

経験年数について、10年以上の室間精度 (50回答：7.3%) と、2年以上5年未満 (48回答：10.8%) 及び5年以上10年未満 (41回答：12.0%) に差がみられた。また、アニオン成分分析経験の有無について、PM2.5抽出液において平均値の違いが、降水において精度の違いが認められた。2)の結果と併せて、分析経験の有無が平均値及び室間精度に影響を与えていることが示唆された。

4) 担当者以外の確認、分析者の経験、試料の保存状況等

担当者以外の確認の有無、昨年度の試料数、分析に係る日、使用した水の種類、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、水準間で平均値及び室間精度の違いは認められなかった。試料の保存状況が室間精度に与える影響について、保存しないで直ちに分析した場合 (3回答：1.5%) において、試料を冷暗所保存した場合 (185回答：9.9%) と比較して室間精度が非常に小さい値となったが、わずか3回答の結果であることから、保存状況だけによるものと結論付けるのは困難であると考えられる。

5) 分析方法

分析方法として、イオンクロマトグラフ法が112回答と全体の過半数 (52.5%) を占めており、続いてICP発光分光分析法 (62回答) とフレーム原子吸光法 (15回答) の順で、ICP質量分析法は2回答であり、この傾向はマグネシウムと同様であった。室間精度は分析方法による差がみられなかったが、平均値はイオンクロマトグラフ法の $0.170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とICP発光分光分析法の $0.176 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で有意な差が認められた (調製濃度は $0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 。

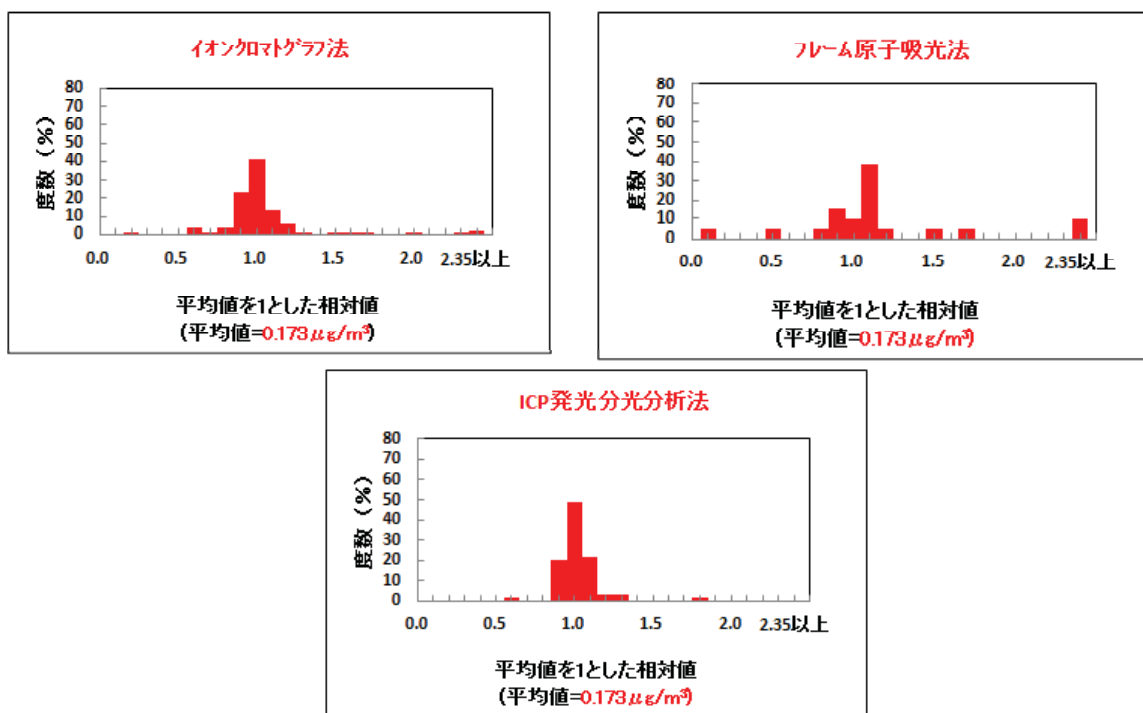


図2-2-1-5 分析方法別のヒストグラム

6) イオンクロマトグラフ法の分析条件

型式別の回答数を比較すると、電気的サプレッサー（電気浸透型）が46回答、電気的サプレッサー（電離型）が39回答、化学的サプレッサーが4回答とサプレッサー型の割合が高く、ノンサプレッサーが19回答であった。マグネシウムイオンと同様に、ゲル式はわずか2回答であったが他の型式で得られた値よりも高値であった。移動相について、メタンスルホン酸溶液（93回答）としゅう酸溶液（11回答）の間において、室間精度に違いが認められた（11.1%と5.2%）が、平均値はほぼ一致していた。その他の分析条件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。

7) フレイム原子吸光法の分析条件

フレイム原子吸光法の回答数は15であり、前処理法、バックグラウンド補正法、フレイムの種類について解析を行ったが、いずれの要因も平均値及び室間精度に与える影響は認められなかった。

8) ICP発光分光分析法の測定条件

ICP発光分光分析法の回答数は58回答であり、試料の希釈倍率、光観測方式、分光部の種類、検出部の種類、バックグラウンド補正の有無、超音波ネブライザー使用の有無について解析を行ったが、いずれの要因も平均値及び室間精度に与える影響は認められなかった。

9) 定量法と内標準物質

定量法については、イオンクロマトグラフ法はすべて絶対検量線法を用いていた。

フレイム原子吸光法では、すべて絶対検量線法であった。

ICP発光分光分析法は、絶対検量線法が27回答、内標準法が34回答とほぼ同数であり、両

者の室間精度の間に差が認められた（10.1%と6.8%）。内標準法で用いられた内標準物質のほとんどはイットリウムであり、イッテルビウムが2回答であった。なお、ICP発光分光分析法において絶対検量線法で得られた値（ $0.180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、検定では差がみられないが内標準法での値（ $0.174 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較してやや大きい値で、イオンクロマトグラフ法及びフレーム原子吸光法での値と比較してもやや大きい値となり、この傾向はマグネシウムイオンと同様であった。ただし、今回の試料は非スペクトル干渉により信号強度が大きく変動することはないと考えられるため、絶対検量線法で大きい値となった原因については不明である。なお、イオンクロマトグラフ法とICP発光分光分析法の平均値に差が認められたのは、絶対検量線法の大きい値が要因であると考えられる。

10) 空試験と試料の指示値の比及び試料と標準液の最高濃度の指示値の比

空試験/試料の指示値の比は、イオンクロマトグラフ法、フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法のいずれもほとんどが0.1未満であり、空試験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。試料/検量線の最高濃度の指示値の比では、フレーム原子吸光法において0.25未満と0.50以上0.75未満の間で室間精度に差が認められたが、それぞれの回答数は8及び3とわずかであり、その影響は不明である。

(c) 過去の結果との比較

カルシウムイオンの分析は、平成3年度（前回）に模擬酸性雨試料を使用して実施しており、比較を行った結果を表2-2-1-16に示す。前回と比較すると、回答数がほぼ同様であるにもかかわらず棄却率が大幅に大きくなった。これは、試料溶液中のカルシウムイオン濃度が約1/8と低濃度であり、イオンクロマトグラフ法やフレーム原子吸光法の検出下限値付近の濃度であったためであると考えられる。ただし、棄却後の室間精度は今回の方が大幅に改善されており（15.1%と10.0%）、これは前回の調査で室間精度の悪かった原子吸光法の割合が低下したためであると考えられる。分析方法については、前は「酸性雨等調査マニュアル」のみが参考方法に挙げられていたために、原子吸光法が全体の81.4%を占めていたが、今回はPM2.5抽出液のために「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」で定められたイオンクロマトグラフ法が約半数であった。ただし、「湿式沈着モニタリング手引書（第2版）」及び「JIS K0102（工場排水試験方法）」に定める方法により分析してもよいことから、フレーム原子吸光法及びICP発光分光分析法による回答もかなりみられた。

表2-2-1-16 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（カルシウム）

区分	試料	回答数 (棄却率)	平均値	室間精度		棄却後の分析法別回答数
				S. D.	CV%	
平成3年 度	模擬酸 性雨	284 (3.5%)	1.33 mg/L	0.201 mg/L	15.1	原子吸光法:223回答 炎光光度法:2回答 イオンクロマトグラフ法:29回答 ICP発光分光分析法:17回答 その他:3回答
平成27 年度	PM2.5抽 出液	223 (14.3%)	0.173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.115 mg/L)	0.0173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0115 mg/L)	10.0	イオンクロマトグラフ法:111回答 フレイム原子吸光法:15回答 ICP発光分光分析法:62回答 その他(ICP質量分析法):2回答

(d) 総括評価・今後の課題

今回のカルシウムイオンの結果は、他のイオン成分と比較してマグネシウムイオンに次いで棄却率が高く、室間精度は最も悪かった。これは、試料溶液中のカルシウム濃度（調製値：0.12 mg/L）がイオンクロマトグラフ法やフレイム原子吸光法の検出下限値に近いためであると考えられる。特にイオンクロマトグラフ法においては、マグネシウムイオンと同様に、ナトリウムイオンやカリウムイオンと比較して低濃度かつピークが比較的ブロードであるため、ベースラインの設定が不適切であると分析値が大きく変動することとなるために注意が必要である。特に、今回の試料の調製値は、通常のイオンクロマトグラフ法で測定する濃度範囲よりもかなり低濃度であったと思われる、このような場合は検量線の濃度範囲を試料の濃度に応じて適切に設定することが重要である。ただし、外れ値棄却後の室間精度は他のイオン成分と同程度であることから、適切な操作を実施すれば正確な分析値が得られると考えられる。フレイム原子吸光法においても調製濃度が検出下限値付近であったことから、棄却率が高い結果となった。ICP発光分光分析法においては、絶対検量線法と内標準法で平均値の差が認められたが、今回の試料は内標準元素の発光強度が大幅に変動するほどのマトリックスを含んでいないことから、その原因を特定することができなかった。

なお、本年度の試料の設定濃度は、全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度を目安に決められており、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンについてイオンクロマトグラフ法の棄却率が高いことから、実際のPM2.5の成分測定の結果の信頼性が疑われる結果となった。環境省のPM2.5成分測定マニュアルではイオンクロマトグラフ法のみが指定されているが、必要に応じてICP発光分光分析法やICP質量分析法とのクロスチェックを実施することも効果的であろう。

2. 2 大気試料2 (捕集管吸着物試料)

(1) ホルムアルデヒド

(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196であり、そのうち14回答が外れ値として棄却された(棄却率7.1%)。棄却理由はGrubbsの検定による統計的外れ値であり、小さい値として棄却された回答が8、大きい値として棄却された回答が6であった。Grubbsの検定による棄却限界値は下限値が $3.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は $5.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。棄却された回答のうち、高速液体クロマトグラフ法(HPLC)により分析したとする回答数が13、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)により分析したとする回答数が1であった。今回の調査では、ほとんどの機関がHPLCにより分析していたため、分析方法と棄却された回答との間に特定の傾向はみられなかった。報告値のばらつきの程度を図2-1-3のヒストグラムに示すが、0.95~1.05の級の度数が50%以上と、報告値は平均値付近にまとまっていた。

棄却された14回答を除いた182回答の報告値を用いて解析した平均値は $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、CVで表した室間精度は6.9%となった。外れ値棄却後の平均値は、設定値($4.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$)に近く(設定値の98.1%の値)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79.6%、最も大きい値で123%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14回答が外れ値と判定された。これらの棄却された結果について、外れ値を提出した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及び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を表2-2-1-1に示す。

表2-2-1-1に示すように外れ値の原因は明確でない場合が多が、想定される原因も含めて概略的に集計すると、計算ミスが7回答、標準液又はHPLCの条件の不適切が3回答、不明なもの(汚染を含む)が4回答となる。最も多かったのが計算ミスであり、分析技術の向上と精度の確保に加え、分析結果等の確認を行うことが重要と考えられる。

表2-2-1-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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 (小さい値)	HPLC	繰り返し測定の結果、ばらつきは小さかったことから、試料を受領してからの保管期間が長かったこと、溶出操作段階での回収率の低下が推測された。	添付資料から計算した濃度は約4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い。クロマトグラムではベースラインの変動が確認され、カラム又は移動相の劣化が疑われたが、直接関連があるとは言えず、棄却原因は不明。
C	Grubbs (小さい値)	HPLC	自然流下により捕集管からの溶出を行ったため、溶出速度がやや速くなり、捕集管からの回収率が低下したのではないかと疑われた(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドともに設定値の7割程度の結果であった)。	添付資料から計算した濃度は約3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告値に近い。クロマトグラムではベースラインの変動があり、感度もやや低かった。注入量が2 μL と少なく、HPLC分析に問題があった可能性があるが、棄却原因は不明。
J	Grubbs (小さい値)	HPLC	回答なし	添付資料から計算した濃度は約5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値より大きい。標準値の濃度の設定が良くなかったこと、溶出溶媒の使用量が少なく回収が不十分であったことが考えられる。
P	Grubbs (小さい値)	HPLC	試験液の定量5 mLのところ、10 mLとし、半分の値の分析結果となった(全量フラスコ10 mLを使用してしまった)。	添付資料から計算した濃度は約0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値、報告値と一致しない。溶出操作に特段問題はなかった。一般的なでないLCカラムを使用しており、クロマトグラムは分離があまり良くなかったが、直接関連があるとは言えず、棄却原因は不明。
T	Grubbs (小さい値)	HPLC	単位の変換方法が間違っていた。	添付資料から計算した濃度は約2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値、報告値と一致せず。溶出操作に特段問題はなかった。注入量が2 μL と少なく、LCカラム長が50 mmと短い等、一般的な分析条件と異なる点があったが、棄却原因と直接関連するとは言えない。アセトアルデヒドも同様に外れ値であった。棄却原因は両者に共通する原因(例えば計算ミス)であったと推測される(捕集管から溶出した試料の定容量(5 mL)が計算過程に含まれていないために小さい値になったと思われる)。

表2-2-1-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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
F	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	不明	添付資料から計算した濃度は約4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い。クロマトグラムの添付がなく、HPLC分析に問題があったか不明。アセトアルデヒドも同様に外れ値であったが、報告値の設定値比が両者で異なるため、棄却原因は両者に共通しないものである可能性がある。
K	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	最終液量中の含有量の換算を忘れた。	添付資料から計算した濃度は約3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値より小さい。クロマトグラムの添付がなく、HPLC分析に問題があったか判断できない。アセトアルデヒドも同様に外れ値であった。棄却原因は両者に共通する原因(例えば計算ミス)であったと推測されたが、これ以上特定できず。
N	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	結果算出時に通常業務で使用している計算フォーマット(Excel)と異なるフォーマットを用いたため、濃度算出時に「装置打込み量」「固相脱着量」が加味されず、また、記載された数値に対する単位や表現が不明確で、分析結果の検査時に計算ミスを見逃した。	添付資料から計算した濃度は約4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い。溶出操作、HPLC分析に特段問題はみられず(LCカラムの内径はやや大きかったが)、詳細は不明であるが、計算ミスと思われる。
B	Grubbs (大きい値)	HPLC	カートリッジなしの空試験では不検出であったこと、及び試験液の再分析でも結果は変わらなかったことから、元々のカートリッジのブランクか、カートリッジの保管中あるいは抽出操作時の汚染(試料のみに対する)が原因として考えられる。	添付資料から計算した濃度は約5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告値に近い。溶出操作やクロマトグラムには特段問題は見受けられず、棄却原因は不明。
G	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	添付資料を確認したところ、大気試料量を30 Lとして計算していた。大気試料量を144 Lとすれば設定値に近い値となる。大気捕集量の設定ミス(計算ミス)と考えられる。

表2-2-1-1 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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
I	Grubbs (大きい値)	HPLC	標準液の調製に問題があった。	添付資料から計算した濃度は約4.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い。クロマトグラムにテーリングがみられ、流路汚染やカラム劣化が疑われたが、直接関連があるとは言えず、棄却原因は不明。
0	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	添付資料から計算した濃度は約32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値、報告値と一致しない。ただし、検量線をホルムアルデヒド-DNP H体でなくホルムアルデヒドの濃度として作成したとすれば、約4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり設定値と一致するため、検量線の濃度間違いの可能性がある。また、検量線点数が2点と少ない。クロマトグラフにリーディングがみられ、分析条件が適当でない可能性がある。検量線点数が2点と少ない。
R	Grubbs (大きい値)	HPLC	機器の不具合で前処理から測定までの時間があいてしまった。保管状態が適切でなく、汚染した可能性が高い。	添付資料から計算した濃度は約5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告値に近い。測定に要した日数が9日間と比較的長かった。溶出操作に特段問題はなかった。クロマトグラムの添付がなく、HPLC分析に問題があったか判断できず、棄却原因は不明。
U	Grubbs (大きい値)	GC/MS	回答なし	添付資料から計算した濃度は約4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い。GCカラムや昇温条件等は一般的であるが、クロマトグラムの添付がなく、分析に問題があったか判断できない。報告値は設定値の約2倍であるため、定容量や注入量の単純な計算ミスと考えられるが、詳細は不明。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回のホルムアルデヒドの調査で得られた結果に関して様々な操作上の要因についての解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の者による分析結果の有無と結果との関係について解析した。平均値の違いはみられなかったが、室間精度は確認があった機関で有意に良好であった。

2) 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、室間精度のいずれにも特定の傾向は確認できなかった。

3) 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。統計的に有意ではなかったが、経験年数が多いほど室間精度が良くなる傾向がみられた。

4) アルデヒド類分析の経験に関する解析

分析担当者の有害大気汚染物質（ホルムアルデヒド）、特定悪臭物質（アセトアルデヒド）の分析経験の有無と結果との関係について解析した。平均値の違いはみられなかったが、分析経験のある場合に室間精度が良くなる傾向がみられた（特定悪臭物質の経験がある場合は有意に良かった）。

5) 分析に係る日に関する解析

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。平均値及び室間精度ともに有意な差はみられなかったが、室間精度は6～10日、11以上の水準で悪化しているようにみられた。

また、分析開始日について、9月12日以前、9月13～19日、9月20～26日、9月27～10月3日、10月4～10日、10月11～17日、10月18日以降の6水準に区分して比較した。平均値に違いはみられなかった。室間精度は開始日が早いほど良好である傾向がみられ、一部の水準間には有意差があった。

以上をまとめると、分析開始日が早く、分析に要した日数が少ないほど、室間精度良好である傾向がみられた。

6) 試料の保存状況に関する解析

分析開始までの試料の保存状況について、冷暗所保存、冷凍保存、保存しない（直ちに分析）、その他の水準に区分して結果を比較した。水準間で室間精度に違いはなかった。平均値は冷凍保存した水準と保存しない水準との間で有意差があったが、いずれも回答数が少なく、特定の傾向があるとは言えなかった。

7) 室内測定回数に関する解析

今回の調査では各機関に捕集管を2本ずつ送付しており、測定を何回行ったかを調べた。ほとんどの機関で2回測定を行っていた。

8) 分析方法に関する解析

分析方法について、高速液体クロマトグラフ法（HPLC）とした回答数が174、ガスクロマトグラフ法（GC/FTD）とした回答数が3、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）とした回答数が2、高速液体クロマトグラフ質量分析法（HPLC/MS）とした回答数が3であった。室間精度に違いはなかったが、平均値はGC/FTDで高くなった（HPLCとの間に有意差あり）。GC/MSも合わせ、GCを採用した機関で平均値が高くなる傾向にあったが、GCとした回答数が少

ないため、分析方法と平均値の関係を明確にはできなかった。

9) 捕集管からの溶出操作（溶出方法）に関する解析

捕集管からの溶出方法について、マニュアルの方法（HPLC又はHPLC/MSでの方法）とマニュアルの方法（GC/FTD又はGC/MSでの方法）を比較した。マニュアルの方法（GC/FTD又はGC/MSでの方法）で平均値が高くなる傾向にあった。8)と合わせて考察すると、溶出操作がGCでの分析操作のいずれかに平均値を高くする原因がありそうだが、特定はできなかった。

10) 捕集管からの溶出操作に関する解析（HPLC又はHPLC/MSでの方法）

捕集管からの溶出に使用した溶媒は、2回答を除きアセトニトリルであった。

溶出液の定容量について、5 mL未満、5 mL、5 mL超の3つの水準に区分して比較した。定容量を5 mL未満とした回答数が2、5 mLとした回答数が162、5 mL超とした回答数が12であった。平均値、室間精度ともに定容量による違いはなかった。

11) 捕集管からの溶出操作に関する解析（GC/FTD又はGC/MSでの方法）

捕集管からの溶出の際、捕集管の後段にカチオン交換樹脂管を接続するが、交換樹脂管の有無及び樹脂の種類について尋ねた。交換樹脂管を使用しないとする回答はなかった。樹脂の種類としては、多孔性親水性ビニルポリマーとした回答数が4、スルホプロピル基を有する樹脂とした回答が1であった。

12) 捕集管からの溶出操作（溶媒）に関する解析（GC/FTD又はGC/MSでの方法）

捕集管からの溶出に使用した溶媒は、すべての回答でアセトニトリルであった。

13) 捕集管からの溶出操作（脱水）に関する解析（GC/FTD又はGC/MSでの方法）

溶出液の脱水の有無及びその方法について尋ねた。脱水方法として硫酸ナトリウムを使用したとする回答数は4、その他の方法は回答がなく、脱水しないとした回答数は1であった。

14) 捕集管からの溶出操作（濃縮）に関する解析（GC/FTD又はGC/MSでの方法）

溶出液の濃縮の有無及びその方法について尋ねた。濃縮方法として窒素吹き付けにより濃縮したとする回答数は4、アルゴンガス吹き付けにより濃縮したとする回答数が1であり、濃縮しないとした回答はなかった。

15) 捕集管からの溶出操作（定容量）に関する解析（GC/FTD又はGC/MSでの方法）

溶出液の定容量について、1 mL未満、1 mL、1 mL超の3つの水準に区分して比較した。定容量を1 mL未満とした回答数が2、1 mLとした回答数が3であった。

16) 測定条件（注入量）に関する解析（HPLC又はHPLC/MSでの方法）

HPLC又はHPLC/MSへの注入量について、10 μ L未満、10 μ L、10~20 μ L、20 μ L、20 μ L超の5水準に区分して比較した。平均値、室間精度ともに水準間に有意な差はないが、注入量が多くなるほど平均値が小さくなるようにもみられた。

17)測定条件（カラム充填剤、長さ）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

HPLCカラムの充填剤の種類について尋ねた。ODSを使用したとする回答数は167、その他の充填剤（C8、C16等）を使用したとする回答数は10であった。平均値、室間精度ともに違いはみられなかった。

充填剤の種類をODSと回答したものについて、カラム長さを100 mm未満、100及び125 mm、150 mm、250 mmの4水準に区分して比較した。150 mmとした回答数が90と最も多く、250 mmが60回答で続いた。平均値、室間精度ともに特定の傾向はみられなかった。

18)測定条件（移動相、グラジエント）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

HPLCの移動相の組成について尋ねた。アセトニトリル／水とした回答数が170と多かった。平均値、室間精度ともに違いはみられなかった。

グラジエントの有無について尋ねたところ、行うとした回答数が30、行わないとした回答数が145であった。平均値、室間精度ともに違いはみられなかった。

19)測定条件（検出、装置型式）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

HPLCでの方法における検出方法について尋ねた。すべての回答で吸光光度法を採用していた。

また、HPLC/MSでの分析における分析装置の型式について尋ねた。MSとした回答数が2、MS/MSとした回答数が1であった。

20)標準原液に関する解析

標準原液の購入の有無について尋ねた。購入したとする回答がほとんどであった。

21)空試験と試料の指示値の比に関する解析

HPLC、GC/FTD、GC/MS、HPLC/MS(/MS)の分析方法ごとに、空試験と試料の指示値の比を0.1未満、0.1～0.3、0.3～1、1以上の4水準に区分して比較した。いずれの分析方法においても、すべての回答が0.1未満であり、実験雰囲気からの汚染は少なかったと考えられた。

22)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

分析方法ごとに、試料と標準液の最高濃度の指示値の比を0.25未満、0.25～0.50、0.50～0.75、0.75～1.0、1.0～1.25、1.25～1.5、1.5以上の7水準に区分して比較した。HPLCでは、0.25未満とした回答数が74、0.25～0.5とした回答数が38、0.5～0.75とした回答数が53、0.75～1.0とした回答数が3、1.5以上とした回答数が1であった。有意差はなかったが、指示値の比が大きくなるほど平均値が高くなる傾向がうかがえた。また、室間精度は0.75～1.0の水準で有意に劣っていた。GC/FTD、GC/MS、HPLC/MS(/MS)では、0.25未満、0.25～0.5、0.5～0.75の水準に回答があり、それ以上の水準の回答はなかった。回答数が少ないためはっきりとしたことは言えないが、指示値の比が大きくなるほど平均値が高くなる増加するようにもみられた。

23)分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法ごとに、定量方法と結果との関係に尋ねた。HPLCでは、ほとんどの回答が絶対検量線法を採用していた。GC/FTD、GC/MSでは、内標準法とした回答が多かった。

24)内標準物質（シリンジスパイク）（種類）に関する解析

分析方法ごとに、内標準物質の使用やその種類について尋ねた。HPLCでは、すべての回答で内標準物質を使用していなかった。GC/FTD、GC/MSでは、ジフェニルアミンを使用したとする回答が多かった。HPLC/MS(/MS)では、1回答でアセトン-d6-2, 4-DNPHを使用していた。

（c）過去の結果との比較

アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等）については過去に調査は行われていない。

（d）総括評価・今後の課題

ホルムアルデヒドの調査の回答数は196であり、外れ値棄却後の平均値は $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （設定値の98.1%）、室間精度は6.9%であった。有機物質を対象とした調査では、室間精度が十数%を超えることが多いが、アルデヒド類の室間精度は良好であった。今回の調査ではアルデヒド類の誘導体を捕集管に吸着させたものを配布しており、通常の共通試料に比較して必要な分析操作が少なく分析操作に内在する誤差要因が少ないため、結果的に室間精度が良好であったと考えられた。一方で、機器分析の結果から求められるのは誘導体の量であり、元のアルデヒド類の量への換算が必要である。この換算を間違えることもあり得るため、結果の十分な確認が必要である。

ホルムアルデヒドの調査結果の要因別解析において、両側危険率5%での統計処理により各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「分析担当者以外の分析結果の確認の有無」「アルデヒド類分析の経験の有無」「分析開始日」「試料の保存状況」「分析方法」「捕集管からの溶出方法」「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」の諸要因であった。「分析担当者以外の分析結果の確認」は、上述のとおり、計算間違い等のケアレスミスを少なくするために必要な措置である。「アルデヒド類分析経験の有無」は、分析経験を積むことで精度が改善することを示唆している。「分析開始日」や「試料の保存状況」は、分析試料の扱いに係る問題である。時間の経過や保管温度等の影響により、アルデヒド類の誘導体が分解することも考えられるため、受領後速やかに分析することが望ましい。「捕集管からの溶出方法」は、機器分析の方法（HPLC又はGC）の選択とも関連しており、溶出操作か機器分析操作のいずれかに精度に影響する要因があったことを示している。GC分析したとする回答が少なく確定的なことは言えないが、HPLC分析の方がGC分析よりも良い精度で分析できる可能性がある。「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」では、検量線の濃度範囲の設定により精度が悪化する可能性があることが示唆された。したがって、検量線の作成においては、濃度範囲を適切に設定し、十分な濃度の点数を設定する必要がある。

(2) アセトアルデヒド

(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193回答があり、Grubbsの方法による外れ値で14回答が棄却された。ND等で棄却された回答はなかった。報告された分析結果の平均値 ($3.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、調製濃度 ($2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) よりも若干大きい値となった。14回答を棄却した179回答の報告値を用いて解析した平均値は $2.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度はCV12.3%となった。室間精度はホルムアルデヒドよりも悪かった (ホルムアルデヒドの室間精度CVは6.9%)。

分析方法は、ホルムアルデヒドと同様に高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) が大部分であった。次いで、ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)、高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS) の順で回答数は8~3といずれの方法ともHPLCに比べて少なかったが、ホルムアルデヒドと比べるとGC/FTDの回答が若干多くなっていた。

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は14であった。これらの回答について、添付された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2-2-2-2に示す。なお、アセトアルデヒドとともにホルムアルデヒドも外れ値となっている回答 (機関T、F、K、N、G、O) については、ホルムアルデヒドに関する結果も参照するとよい (表2-2-2-1に示している)。

表2-2-2-2に示すように外れ値の原因は明確でない場合が多い。そこで想定される原因も含めて概略的に集計すると、計算ミスが6回答、共存物質とのピーク分離が不十分が2回答、汚染が2回答、不適切な検量線が1回答、不明なもの3回答となる。最も多かったのが計算ミスであり、分析技術の向上と精度の確保に加え、分析結果等の確認を行うことが重要と考えられる。

表2-2-2-2 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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
T	Grubbs (小さい値)	HPLC	単位の変換方法が間違っていた。	捕集管から溶出した試料の定容量(5 mL)が計算過程に含まれていないために小さい値になったと思われる。
F	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	不明	計算過程が示されていないため詳細不明だが、計算ミスと思われる。
K	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	最終液量中の含有量の換算を忘れた。	詳細不明だが、計算ミスと思われる。

表2-2-2-2 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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
N	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HPLC	結果算出時に通常業務で使用している計算フォーマット(Excel)と異なるフォーマットを用いたため、濃度算出時に「装置打込み量」「固相脱着量」が加味されず、また、記載された数値に対する単位や表現が不明確で、分析結果の検査時に計算ミスを見逃した。	検量線のピーク面積と比較して試料のピーク面積は適切な値であることから、計算ミスと思われる。
D	Grubbs (大きい値)	HPLC	不明	試料の指示値が高いが、その原因は不明。
E	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	検量線、チャートがないため詳細不明。
G	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	計算過程が示されていないため詳細不明だが、HPLCによるピーク面積は適切な値であることから、計算ミスと思われる。
H	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	原因不明
L	Grubbs (大きい値)	HPLC	分析時に所有のDNPHカートリッジにてブランク値を測定したが、そのブランク値を引くと適正値になるため、溶出操作時の汚染と考えられる。	添付資料にDNPHカートリッジのブランク値が記載されておらず、ブランクによる影響かどうか確認不可。
M	Grubbs (大きい値)	HPLC	共存物質とアセアルデヒドの分離が不十分で、1つのピークとして読んでしまった。	共存物質とのピークの分離について確認が必要。
O	Grubbs (大きい値)	HPLC	回答なし	検量線のピーク面積と比較して試料のピーク面積は適切な値であることから、計算ミスと思われる。
Q	Grubbs (大きい値)	HPLC	不明	検量線のピーク面積と比較して試料のピーク面積が大きく、共存物質とのピーク分離ができていないと思われる。
S	Grubbs (大きい値)	HPLC	試料については、2回測定を行った。2回目の結果が1回目の約2倍の濃度を検出した。報告数値は2回目の結果を採用したが、1回目の結果が設定値に近かったことから、採用した2回目分析時に汚染があったと考えられる。	2回目の分析で濃度が2倍になる程の高濃度の汚染がみられた原因は不明。

表2-2-2-2 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

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
V	Grubbs (大きい値)	GC/MS	ライナーのコンデーションが不十分であったため、標準列の低濃度付近で吸着があったと考えられる。そのため検量線が二次曲線になり高い値になった。	検量線の濃度範囲内での真度（検量点と検量線との一致の程度）を確認した上で測定することが必要。

(b) 要因別の解析

今回の模擬大気試料を用いたアセトアルデヒド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14回答はいずれも民間分析機関であった。外れ値を棄却した民間分析機関（130回答）の平均値（ $2.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、全体の平均値（ $2.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とよい一致を示した。室間精度CVはいずれの分析機関も大きな差はなかった。

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及び室間精度に有意差はみられなかった。

4) 昨年度に分析した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。いずれの水準も平均値に有意差はみられなかったが、室間精度は試料数が50未満の機関よりもそれ以上の機関の方が良好な傾向がみられ、50未満の機関と50以上100未満の機関で有意差がみられた。

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) アルデヒド類分析の経験に関する解析

有害大気汚染物質と特定悪臭物質としてのアルデヒド類分析の経験の有無による平均値の有意差はみられなかったが、室間精度CVには有意差が認められ（危険率5%）、有害大気汚染物質の分析経験のある機関（10.1%）の方が無い機関（18.3%）よりも値が小さかった。

7)分析に係る日に関する解析（分析に要した日数）

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、室間精度に有意差はなかった。

8)分析に係る日に関する解析（分析開始日）

分析開始日を9月12日以内から10月18日以降の7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、分析開始日が早いほど室間精度がよい傾向がみられ、9月12日以前あるいは9月13～19日に分析した機関と、10月4～10日に分析した機関では有意差がみられた。

9)室内測定回数に関する解析

測定繰り返し回数が1回と2回の回答を比較した。179回答中176回答が2回測定をしており、1回のみ測定は3回答だけであった。両者の平均値及び室間精度に有意差はなかった。

10)試料の保存状況に関する解析

試料の保存状況に関して、冷暗所保存、冷凍保存、保存しない（直ちに分析）、その他（冷蔵保存等）の4水準に区分して比較した。176回答中156回答が冷暗所保存であった。その他（冷蔵保存等）の回答において、他の回答よりも平均値が低かったが（ $2.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、3回答のみの結果であるので、試料の保存状況による差であるかどうかは不明である。なお、各水準間の精度に有意差はみられなかった。

11)分析方法に関する解析

アセトアルデヒドの分析方法について比較した。168回答がHPLC（HPLCあるいはHPLC/MS）による分析で、11回答がGC（GC/FTDあるいはGC/MS）による分析であった。各水準間の平均値に有意差はみられなかったが、HPLCによる分析の方がGCによる分析と比べて精度がよく、HPLCとGC/FTD、HPLCとGC/MSの水準間の室内精度CVに有意差がみられた。

12)捕集管からの溶出操作（溶出方法）に関する解析

捕集管からの溶出操作（溶出方法）が、HPLC又はHPLC/MSでの方法とGC/FTD又はGC/MSでの方法の2水準で比較した。各水準間の平均値に有意差はみられなかったが、室内精度CVに関しては有意差がみられ、HPLC又はHPLC/MSでの方法（10.4%）の方がGC/FTD又はGC/MSでの方法（29.2%）よりも精度がよかった。

13-1)捕集管からの溶出操作（溶媒）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

捕集管からの溶出溶媒について、アセトニトリルとその他（メタノール）で比較した。168回答中166回答がアセトニトリルを用いていた。2回答がメタノールを用いており、平均値がやや高い傾向を示したが（ $3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、回答数が少ないため統計学的な有意差は明らかにならなかった。

13-2)捕集管からの溶出操作（定容量）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

捕集管からの溶出の定容量について、5 mL未満、5 mL、5 mLを超える（最大50 mL）の3水準に区分して比較した。各水準間の平均値に有意差はみられなかったが、5 mLを超える

水準では室間精度CVが大きく（19.7%）、5 mL（9.1%）と比較して有意差がみられた。

14-1) 捕集管からの溶出操作（強カチオン交換樹脂管）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出操作に関しては、11回答中9回答が多孔性親水性ビニルポリマー、1回答がスルホプロピル基を使用し、1回答が強カチオン交換樹脂管を使用しなかった。強カチオン交換樹脂管を使用しなかった1回答は、調製濃度よりも高めの値（ $4.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。

14-2) 捕集管からの溶出操作（溶媒）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出溶媒に関しては、11回答すべてがアセトニトリルを使用した。

14-3) 捕集管からの溶出操作（脱水）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出時の脱水に関しては、11回答中10回答が硫酸ナトリウムで脱水し、1回答は脱水をしなかった。脱水を行わなかった1回答については、調製濃度よりも若干高めの濃度（ $4.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であった。

14-4) 捕集管からの溶出操作（濃縮）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出後の濃縮操作に関しては、11回答中10回答が窒素吹き付けであり、1回答がアルゴン吹き付けであった。

14-5) 捕集管からの溶出操作（溶解）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出の溶解溶媒については、11回答すべてが酢酸エチルを用いた。

14-6) 捕集管からの溶出操作（定容量）に関する解析（GC/FTD又はGC/MS）

捕集管からの溶出の定容量に関しては、11回答中2回答が1 mL未満、8回答が1 mL、1回答が1 mLを超える（2 mL）であった。

15-1) 測定条件（注入量）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

注入量（ μl ）について、10未満、10、10～20、20、20を超える（最大50）の5水準に区分して比較した。各水準間の平均値に有意差はみられなかったが、注入量が10 μl 未満では室間性のCVが14.5%と、それよりも多い注入量の回答よりも大きい値となり、有意差がみられた。

15-2) 測定条件（カラム充填剤）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

カラム充填剤に関して、ODSとその他（C8、C16等）に区分して比較した。168回答158回答がODSを用いており、両者の平均値に有意差はみられなかったが、室間精度CVには有意差がみられ、ODS（CV 9.6%）の方がその他の充填剤（CV 20.4%）よりも精度がよかった。

15-3) 測定条件（充填剤と長さ）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

充填剤としてODSを用いた158回答を対象に、カラムの長さ（mm）を100未満、100（125を含む）、150、250の4水準に区分して比較した。各水準の平均値及び精度に有意差はみられなかったが、カラム長さが長い方が室間精度CVが小さくなる傾向がみられた。

15-4)測定条件（移動相）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

移動相として、アセトニトリル／水、テトラヒドロフランを含む溶液、その他（メタノール／水等）の3水準に区分して比較した。168回答中158回答がアセトニトリル／水を使用しており、テトラヒドロフランを含む溶液あるいはその他（メタノール／水等）の移動相を用いたのはそれぞれ4回答と少なかった。各水準の平均値に有意差はみられなかったが、テトラヒドロフランを含む溶液を用いた回答の平均値（ $3.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は調製濃度（ $2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）よりも若干高い傾向にあり、室間精度のCVも16.3%と他の水準と比べて大きかった。

15-5)測定条件（グラジエント）に関する解析（HPLC又はHPLC/MS）

測定条件としてグラジエントを行った（33回答）と行わなかった（133回答）を比較した。両者の平均値に有意差はみられなかったが、室間精度のCVには有意差がみられ、グラジエントを行わなかった（CV 9.8%）の方が行った（CV 12.7%）よりも精度がよかった。

16)測定条件（検出）に関する解析（HPLC）

HPLCの検出器としては、163回答すべてが吸光光度検出器を使用した。

17)測定条件（装置型式）に関する解析（HPLC/MS）

HPLC/MSの装置としては、2回答がMS、1回答がMS/MSを使用した。

18-1)測定条件（検出方法：検出器）に関する解析（GC）

GCの検出器としては、8回答すべてがFTDを使用した。

18-2)測定条件（注入量）に関する解析（GC）

GCへの注入量に関しては、7回答が $1 \mu\text{L}$ 、1回答が $2 \mu\text{L}$ であった。

18-3)測定条件（注入方式に関する解析（GC）

GCへの注入方式に関しては、2回答がスプリット、5回答がスプリットレス、1回答がパルスドスプリットレスであった。調製濃度と比べてスプリットは高めの値（ $3.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、パルスドスプリットレスは低めの値（ $1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であったが、それぞれの回答数が少ないため、統計学的有意差があるかどうかを明らかにすることはできなかった。

19)標準原液に関する解析

標準原液に関しては、164回答中163回答が購入であり、自作は1回答だけであった。

20)空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験と試料の指示値の比に関しては、161回答中158回答で0.1未満であり、0.1以上0.3未満となったのはHPLCで148回答中2回答、GC/MSで3回答中1回答であり、多くの回答では空試験の値は低く抑えられていた。

21)試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析

試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関しては、173回答中167回答が0.25未満あるい

は0.25以上0.50未満であった。これ以外の6回答はすべてHPLCによる測定であり、4回答が0.50以上0.75未満、1回答が0.75以上であった。これらの172回答については、検量線の濃度範囲内で試料の定量を行っていることから、適切に定量できていると考えられる。ただし、1回答については、この比が1.5を超えており、標準液の最高濃度よりも試料濃度が高く、検量線の範囲外で外挿して濃度を求めていることから、定量方法について改善が必要と考えられる。

22) 分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法別の定量方法について以下に記す。

HPLCにより測定した162回答は、すべてが絶対検量線法を用いた。GC/FTDにより測定した8回答は、1回答のみが絶対検量線法を用い、7回答は内標準法を用いた。GC/MSにより測定した3回答は、すべて内標準法を用いた。HPLC/MS(/MS)により測定した3回答は、2回答が絶対検量線法を用い、1回答のみが内標準法を用いた。定量方法の違いによる平均値や精度の差は、各水準の回答数が少ないため明らかにすることはできなかった。

23) 内標準物質（シリンジスパイク）の種類に関する解析

内標準物質（シリンジスパイク）の種類に関しては、GC/FTD及びGC/MSで内標準法により測定した10回答すべてがジフェニルアミンを使用していた。また、HPLC/MSで内標準法により測定した1回答は、内標準物質としてアセトン- d_6 -2,4-DNPHを使用した。

(c) 過去の結果との比較

アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等）については過去に調査は行われていない。

(d) 総括評価・今後の課題

今回のアセトアルデヒドの調査は回答数が193であり、アルデヒド類としての回答数204のうち19回答を除いて、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの2項目を分析していた。外れ値を除いた室間精度CVは、ホルムアルデヒドが6.9%、アセトアルデヒドが12.3%であり、ホルムアルデヒドよりもばらつきが大きかった。平均値についても、ホルムアルデヒド ($4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は調製濃度 ($4.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と近く2%低い値であったが、アセトアルデヒド ($2.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は調製濃度 ($2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より5%大きい値であった。

本調査において、各水準間で平均値又は精度に有意な差がみられたのは、「昨年度に分析した試料数」、「アルデヒド類分析の経験（有害大気汚染物質）」、「分析に係る日（分析開始日）」、「分析方法」等であった。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。また、分析開始日が早いほど室間精度が良好であったことから、捕集後に素早く分析を行うことが重要と考えられる。

また、分析方法に関しては、HPLCあるいはHPLC/MSを用いた方が、GC/FTDあるいはGC/MSを用いたよりも精度が良好であった。ホルムアルデヒドに関しても、アセトアルデヒド程顕著な差ではないが、有意差がみられた。GC/FTDあるいはGC/MSを用いたのは11回答のみと少ないため不確かではあるが、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド分析に関して、HPLCあるいはHPLC/MSの方がGC/FTDあるいはGC/MSよりもばらつきが少ない可能性がある。

外れ値の原因としては、「計算ミス」や「共存物質とのピーク分離が不十分」あるいは「試料の汚染」を疑われるものが多かった。このうち、最も多かったのが「計算ミス」であり、捕集管から溶出した試料の定容量（多くの場合は5 mL）が計算過程に含まれていないと考えられるものがあつた。分析技術の向上と精度の確保に加え、報告値のチェックについても注意を払うことが重要と考えられる。

2. 3 底質試料

(1) フタル酸ジ-n-ブチル

(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

フタル酸エステル類全体の回答数は27、フタル酸ジ-n-ブチルの回答数22であり、うち2回答が棄却された。棄却理由は2機関ともGrubbsの方法により統計的外れ値と判定されたものであった。これらの値はいずれもGrubbsの方法による大きな値として棄却されたものである。計算により得られた棄却限界値は上限が349 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、下限は146 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。なお、今回の調査では「ND等」の検出不足によるものはなかった。

外れ値等を棄却後の平均値が248 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 15.1%であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

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

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較したが、明確な誤差要因の検定にはいたらなかった。アンケート調査では機関Aが記載ミス、機関Jが汚染が原因であるとしているが、空試験指示値と試料指示値との比をみたところでは0.335と大きな値を示していた。A機関の対策としては、分析者本人以外の確認を行うことを挙げている。機関Jの対策としては、添加回収試験及びクリーンアップ操作を検討し、分析値の妥当性確認を実施することを記述していた。

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 (大きい値)	記載間違いの確認漏れ(フタル酸ジ-n-ブチルの値を記載)。	ロケットを添加していなかったため、報告データを基に前処理においてロスがあったかどうかを判定することが難しく、推測になるが、繰り返し分析 (n=3) の再現精度がよかったこと、操作ブランク試料から検出されたフタル酸エステル類のレスポンスが底質試料に比べて1/10未満だったことから、前処理操作において外れ値を引き起こすようなミスはなかったと判断する。したがって、アンケートのことや、標準液の調製ミスあるいは濃度計算のミスが疑われる。

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
J	Grubbs (大きい値)	前処理(クリーニング)が不十分で、共存物質の影響を受けている可能性がある。前処理に汚染を受けている可能性がある。	報告データにおいて試料に添加した各カゲートの相対強度が、カゲートを添加した標準試料における相対強度とほぼ一致しており、前処理操作においてミスをしやすいクリーニング操作に問題はなかったと推察される。また、試料のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びカゲートの各々のクロマトグラムにピーク積分を妨害するような妨害認められず、夾雑物の干渉はなかったと推測される。報告データにおいて認められた問題点は、ブランク値が高かったことである。濃度計算式で、ブランク値の減算を行ったと報告されているが、操作ブランク値が大きく変動していた可能性もあり、外れ値の原因になった可能性が疑われる。定量確度を担保するには、最低でもブランクレベルが測定する物質の応答値の1割未満になるように心がける必要がある。

(注)分析方法はすべてガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ジ-n-ブ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

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ところ、平均値に有意差はみられなかった。100～500未満の区分の方が、50未満の試料しか取り扱っていない区分よりもバラツキが大きい傾向がみられた。

2) 経験年数

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。フタル酸ジ-n-ブチルは周辺環境からのコンタミネーションが大きい物質であることから、経験によるノウハウの蓄積が精度の良い傾向を示すのが一般的であるが、偏り（平均値の差）及び精度の違いはみられなかった。

3) 分析に要した日数

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に区分して比較した。今回の調査では偏り及び精度の違いはみられなかった。

4) 室内測定精度

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。偏り及び精度の違いはみられなかった。

5) 室内測定回数

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階級に区分して比較した。偏りの違いはみられなかったが、5回測定の精度が1回測定に比べて有意に高くなっていることが認められた。1回又は2回での室間精度が劣っているようにみられることを考えると、このような試料の測定においては複数回の測定が良好な結果を生むものと説明できる。

6) 乾燥減量

乾燥減量 (%) を1未満、1~2、2~3、3以上の4つの区分で比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

7) 分析方法

すべての機関がガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) による測定を行っていた。

8) 試料量

フタル酸ジ-n-ブチルの抽出を行う底質の試料量を1g未満、1~2 g、2~5 g、5~10 g、10 g超の5つの水準に区分して比較した。半数の回答が2~5 gの区分に属しており、1~10 gの区分で全体の95%であった。10 gを超える量の試料を用いた回答は1であった。偏り及び精度の違いはみられなかった。

9) 抽出溶媒の種類

すべての機関がアセトニトリルによる抽出を行っていた。

10) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、GPC、溶媒抽出、その他の処理 (GPC後含水フロリジル)、実施しない4区分で解析を行った。GPCは2回答であり、クリーンアップを行った多くの回答は溶媒抽出 (15回答) の使用であった。他に複数併用が2回答、クリーンアップを実施しなかった回答が1であった。偏り及び精度の違いはみられなかった。

11) GC/MS測定条件 (装置の型式)

大半の回答 (19回答) が四重極を使用していた。タンデム (GC/MS/MS) を使用した回答は1であった。

12) GC/MS測定条件 (イオン検出法)

20回答がEIのイオン化法であった。

イオン検出の内訳は、SIMで行った回答 (18回答)、MCで行った回答 (1回答)、その他MRM (1回答) であった。

13) GC/MS測定条件（注入量）

注入量（ μL ）を1未満、1、1～2、2、2超の5つの水準に区分してその影響を検討した。偏り及び精度の違いはみられなかった。注入量 $2\mu\text{L}$ 超は1回答であった。

14) 濃縮方法

濃縮方法はロータリーエバポレーターによるものが15回答、濃縮をしなかったものが1回答であった。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった20回答の結果について、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、その他の各定量法に区分して比較した。17回答がサロゲートを用いた内標準法で、残りの3回答が絶対検量線、内標準、その他を使用していた。今回は偏り及び精度の違いはみられなかったが、従来の調査では良好な傾向が得られたように、今回のフタル酸エステル類のように抽出や濃縮操作が複雑な対象物質の分析ではサロゲートを用いた内標準法が優れていると考えられる。

16) 標準原液

標準原液について、市販品を購入した回答（15回答）と自家調製した回答（5回答）に分けて検定した。平均値、精度共統計的な有意差はなかった。

17) 空試験と試料の指示値の比

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階級に区分して比較した。室間精度は各水準間での有意差はなかったが、平均値では0.3以上1.0未満が $295\mu\text{g/kg}$ を示し、他の区分の平均値（ $244\mu\text{g/kg}$ 、 $210\mu\text{g/kg}$ ）より大きかった。このような微量物質の測定においては、絶対的なブランクの低減が信頼できる値を得るための重要な要素であると考えられる。

18) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。2つの回答を除いて0.75未満の区分に属しており、試料の測定が標準液の濃度範囲内で行われていることが分かる。偏り及び精度の違いはみられなかった。

19) シリンジスパイク内標準物質の使用

シリンジスパイク内標準物質の種類は、4-クロロトルエン- d_4 、ナフタレン- d_8 、ビフェニル- d_{10} 、フェナントレン- d_{10} 、フルオランテン- d_{10} 、クリセン- d_{12} 、ベリレン- d_{12} 、その他（3種類）の8区分で比較した。精度の違いはみられなかったが、フェナントレン- d_{10} （5回答）とフルオランテン- d_{10} （7回答）の間で平均値に有意差が認められた。

20) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した回答（18回答）と使用しなかった回答（1回答）であった。サロゲート物質の種類としては、フタル酸ジ-n-ブチル- d_4 を使用したのが17回答、フタル酸ジ

-2-エチルヘキシル-d₄を使用したのが1回答あった。

21) サロゲート物質の回収率

サロゲート物質の回収率 (%) を、50以下、50～70、70～100、100～130、130～150、150超の6区分で比較したところ、精度の違いは水準間にみられないが、平均値は70～100%区分 (239 μg/kg) と100～130%区分 (281 μg/kg) に差がみられた。

(c) 過去の結果との比較

フタル酸ジ-n-ブチルに関する調査は、平成13、14年度で行ってきた夾雑物を含まない模擬水質試料での測定と異なり、今回は実際の底質試料を用いている。そのため、測定用の試料を作成するためには14年度までの調査で検討を行ってきた操作の前段階として、(1)底質からの目的物質の抽出と(2)底質から抽出された夾雑物のクリーンアップという2つの操作が必要である。このようにして調製された試料液は、13、14年度調査での模擬水質試料と比べて多くの誤差要因を含んでいるものと考えられる。しかし、表2-2-3-2に示すように今回の調査結果 (CV15.1%) は、過去2回行われた模擬水質試料の結果 (13年度CV 21.5%、14年度は13.2%) と同程度であり、これまでの分析技術の向上がみられている。なお、15、16年度の底質試料によるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの結果と比較すると、今回のフタル酸ジ-n-ブチルと項目は異なるが、精度良い (CV値は小さい) 結果となっている。

表2-2-3-2 これまでのフタル酸エステル類の調査結果

調査対象	試料形態	回答数	平均値	SD	CV%	平均値/設定値%
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成11年度)	模擬水質	107	4.38 (μg/L)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成13年度)	模擬水質	103	5.51 (μg/L)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成14年度)	模擬水質	66	5.10 (μg/L)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成15年度)	底質	85	10.4 (μg/g)	4.17	40.2	実試料のためなし
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成16年度)	底質	83	6.43 (μg/g)	2.10	32.6	実試料のためなし
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成27年度)	底質	20	248 (μg/kg)	37.3	15.1	実試料のためなし

(d) 総括評価・今後の課題

上記 (b) の要因別の解析結果から考えられる底質試料中のフタル酸ジ-n-ブチルの分析におよぼす個別要因の中で有意差を示すものは、昨年度の試料数、室内測定回数、空試験と試料の指示値の比、シリンジスパイク内標準物質とサロゲート物質の回収率であった。ただし、この結果については、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の項目により異なっていた。

そこで、分析操作として、前処理方法 (試料からの抽出、クリーンアップ) と定量方法に分けて、詳細項目全体 (回答数27) に関わる内容を下記に示す。

1) 前処理方法

参加機関が実施した抽出方法については、すべてがアセトニトリルを用いた振とうと超音波による抽出であり、各機関での違いはなかった。

クリーンアップ方法としては、アセトニトリル抽出液の液/液分配によるヘキサンへの転溶、GPC、フロリジルカラムクリーンアップがあり、27の回答数のうち2回答を除きこれらのいずれかの方法、または組み合わせてクリーンアップを実施していた。各クリーンアップ方法と分析結果との関係を調べたが、両者の間に関連を認めることができなかった。

各機関が定量に用いた底質試料のフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルのクロマトグラムからは、夾雑ピークがピーク面積積分に干渉した様子は観察されなかった。大部分の回答で実施したフロリジルカラムクロマトグラフでは、アセトニトリル抽出液を液/液分配して、カラムに負荷する抽出液からアセトニトリルを除去する操作が分析精度に影響する。報告されたサロゲートの回収率は、ほぼ6割を超えていたことから、アセトニトリル除去操作を含めてフロリジルカラムクロマトは適正に実施されたと推察される。これらのことは、クリーンアップ方法と測定結果の関係性が認められなかったこと整合性がある。

表2-2-3-3 参加機関が採用したクリーンアップ方法

クリーンアップ方法	回答数
クリーンアップを行わなかった	2
アセトニトリル抽出液のヘキサン転溶	5
アセトニトリル抽出液をヘキサン転溶後フロリジルカラムクロマトグラフ	16
アセトニトリル抽出液のGPC	2
アセトニトリル抽出液をGPCに供した後、溶媒転溶してフロリジルカラムクロマトグラフ	1
不明	1

2) 定量方法

回答の多く（19回答）は、測定対象物質のd体をサロゲートとして定量していた（表2-2-3-4参照）。定量方法と報告濃度との間に関係性は認められなかった。

一般に、農薬等の半揮発性物質のGC分析では、測定対象物質の物性とGC注入口・カラムの不活性度により検量線が下に凸の二次の関係を示すことが知られている。報告されたフタル酸エステル類の濃度とピーク面積との間の一部で、同様の関係が認められた。また、検量線作成用標準試料測定データセットからは、フタル酸エステル類のd体のレスポンスが、ネイティブのフタル酸エステル類の濃度が高くなるにつれて増加する傾向があったのに対して、シリンジスパイクとして使用されていた多環芳香族炭化水素類のd体又は¹³Cラベル有機塩素農薬のレスポンスは、ネイティブのフタル酸エステル類の濃度と無関係だった。これらのことから、本測定の確度を確保するには、サロゲート物質を使った補正、あるいは検量線濃度範囲を狭くすることが有効だったと推察されるが、こうした効果は、回答数が限られていた（少なかった）ため確認できなかった。

表2-2-3-4 定量に用いた検量線の種類

検量線の種類	回答数
絶対検量線	1
相対検量線（/シリンジスプイク内標準）	2
相対検量線（/サロゲート）	19 *
不明	5 **

(注)* 参加機関から報告された検量線データをみる限りは、19回答中3回答がシリンジスプイク内標準を使用したと判定された。

** 5回答中1回答がシリンジスプイク内標準を使用した相対検量線、2回答がサロゲートを用いた相対検量線を使って定量したと判定された。

(2) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

(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

フタル酸エステル類全体の回答数は27であり、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの回答数は25であった。対象項目の中では、いちばん高い数値を示したこともあり、今回の調査では「ND」等の検出不足によるものはなかった。平均値が895 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 44.3%であった。分析結果中には、高値、低値の結果が複数みられたが、これらがGrubbsの検定では、外れ値とはならなかったため、室間精度 (CV) は大きな値となった。Grubbsの検定により得られた棄却限界値は上限が2020 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、下限は0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。しかしながら、ヒストグラム (図2-1-4) から判断して、かけ離れた分析結果 (5回答：高値3、低値2) があり、これらを外れ値扱いした場合、平均値が840 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 14.1%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価5

外れ値扱いした場合の機関のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら5機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-3-5に示す。

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較した。アンケート調査では2回答が記載間違いとしている。3回答が前処理不十分や器具の洗浄不良等を挙げている。今後の対策として、分析者本人以外の確認を行うこと、確認する時間を確保することを記述していた。さらに添加回収試験及びクリーンアップ操作を検討し、分析値の妥当性確認を実施することや、クロマト管については専用のもを準備したり、使用器具等の適切な汚染対策を行った上で、分析を行うようにすることなどを記述していた。

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	ヒストグラム (小さい値)	記載間違いの確認漏れ(フタル酸ジ-n- -ブチルの値を記載)。	サロゲートを添加していなかったため、報告データを基に前処理においてロスがあったかどうかを判定することが難しく、推測になるが、繰り返し分析 (n=3) の再現精度がよかったこと、操作ブランク試料から検出されたフタル酸エステル類のレスポンスが底質試料に比べて1/10未満だったことから、前処理操作において外れ値を引き起こすようなミスはなかったと判断する。したがって、アンケートのことや、標準液の調製ミスあるいは濃度計算のミスが疑われる。

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
B	平均値の 0.113倍以下 ヒストグラム (小さい値)	フタル酸ブチルベンゾートの測定結果を誤って入力してしまった。	外れ値アンケートで回答しているように、フタル酸ブチルベンゾートの報告値が他機関に比べて高く、反対にフタル酸エチルヘキシルの報告値が低い外れ値になっており、分析対象物質の定量結果を取り違えたことを確認できた。フタル酸ジメチル以外のフタル酸エステル類は定量イオンがm/z=149で共通しているため、確認イオン及び保持時間をセットにしてデータ処理を行うこと、さらに一般環境底質試料のフタル酸エステル類の組成を理解しておくことで、分析対象物質の定量結果の取り違えを回避することができる。
J	ヒストグラム (大きい値)	前処理(クリーナップ)が不十分で、共存物質の影響を受けている可能性がある。前処理に汚染を受けている可能性がある。	報告データにおいて試料に添加した各サロゲートの相対強度が、サロゲートを添加した標準試料における相対強度とほぼ一致しており、前処理操作においてミスをしやすいクリーナップ操作に問題はなかったと推察される。また、試料のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びサロゲートの各イオンクロマトグラムにピーク積分を妨害するような妨害認められず、夾雑物の干渉はなかったと推測される。報告データにおいて認められた問題点は、ブランク値が高かったことである。濃度計算式で、ブランク値の減算を行ったと報告されているが、操作ブランク値が大きく変動していた可能性もあり、外れ値の原因になった可能性が疑われる。定量確度を担保するには、最低でもブランクレベルが測定する物質の応答値の一割未満になるように心がける必要がある。
K	ヒストグラム (大きい値)	カラム管等の洗浄不良が原因と考えられる。	報告された計算式において内部標準物質(サロゲート)を使った濃度計算手順の誤りが疑われる。抽出液の分取工程は、最終の試料液のサロゲートのレスポンスに反映されるので、分取割合をサロゲートを使って算出した測定対象フタル酸エステル類の濃度計算に用いる必要はなかったと考えられる。一方、分析工程におけるロスを評価するためのサロゲート自体の回収率を計算する場合には、分取割合で最終の試料液サロゲートのピーク濃度を補正しなくてはならない。
L	ヒストグラム (大きい値)	使用器具等の加熱不足、保管が不適切だったのではと思われる。	空試験/試料値が0.283で大きな値であったので、操作ブランク値の低減に努める必要がある。

(注)分析方法はすべてガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ジ-2-エチルヘキシ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

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ところ、偏り（平均値の差）の違いはみられなかった。50未満の試料しか取り扱っていない20回答からのデータの精度は100～500未満の4回答のよりも悪かった。これは、試料数を多く扱う機関ほどバラツキが小さいという一般的な傾向を示している。

2) 経験年数

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、偏り及び精度の違いはみられなかった。対象物質は違うが、14年度の模擬水質試料による調査では経験年数が長い方が良好な結果を示した。

3) 分析に要した日数

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。偏り及び精度の違いはみられなかった。

4) 室内測定精度

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。平均値に有意差はみられなかったものの、2%以上5%未満の6回答と5%以上10%未満の4回答との間で、精度の違いがみられた。

5) 室内測定回数

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階級に区分して比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

6) 乾燥減量

乾燥減量（%）を1未満、1～2、2～3、3以上の4つの区分で比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

7) 分析方法

すべての回答がガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）による測定を行っていた。

8) 試料量

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの抽出を行う底質の試料量を1 g未満、1～2 g、2～5 g、5～10 g、10 g超の5つの水準に区分して比較した。半数の12回答が2～5 gの区分に属しており、1～10 gの区分で全体の96%であった。10 gを超える量の試料を用いた回答は1回答あった。偏りの違いはみられなかったが、1～2 gの区分と5～10 gの区分とで精度の違いがみられたが、試料量が多いほど室間精度が良い傾向を示した。

9) 抽出溶媒の種類

すべての回答がアセトニトリルによる抽出を行っていた。

10) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、GPC、溶媒抽出、その他の処理（GPC後含水フロリジル）、実施しない4区分で解析を行った。GPCは3回答であり、クリーンアップを行った多くの回答は溶媒抽出（18回答）の使用であった。他に複数併用が2回答、クリーンアップを実施しなかった回答が2回答であった。精度の違いはみられなかったが、偏り（平均値の差）は、GPCと溶媒抽出との間で認められた。

11) GC/MS測定条件（装置の型式）

大半の回答（23回答）が四重極を使用していた。タンデム（GC/MS/MS）を使用した回答が1回答あった。

12) GC/MS測定条件（イオン検出法）

25回答がEIのイオン化法であった。

イオン検出の内訳は、SIMで行った回答（23回答）、MCで行った回答(0)、その他MRM（1回答）であった。

13) GC/MS測定条件（注入量）

注入量（ μL ）を1未満、1、1~2、2、2超の5つの水準に区分してその影響を検討した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

14) GC/MS測定条件（注入方式）

注入方式をスプリット、スプリットレス、コールドオンカラム、パルスドスプリット、パルスドスプリットレス、その他PTV注入の6つの注入区分で違いを比較してみた。大半の回答（21）がスプリットレスを、3回答がパルスドスプリットレスを、1回答がPTV注入をそれぞれ使用していた。偏りに違いはみられなかったが、スプリットレスとパルスドスプリットレスとの間で精度の違いが認められた。

15) 濃縮方法

濃縮方法はロータリーエバポレーターによるものが18回答、濃縮をしなかったものが1回答あった。

16) 分析方法別の定量方法

回答のあった25回答の結果について、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、その他の各定量法に区分して比較した。21回答がサロゲートを用いた内標準法で、残りの4回答が絶対検量線、内標準を使用していた。偏り及び精度の違いはみられなかった。

17) 標準原液

標準原液について、市販品を購入した回答（20回答）と自家調製した回答（5回答）に分けて検定した。偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度に有意な差が認められた。

18) 空試験と試料の指示値の比

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階級に区分して比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。このような微量物質の測定においては、絶対的なブランクの低減が信頼できる値を得るための重要な要素であると考えられる。

19) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。各区分間には偏り（平均値の差）はみられなかったが、0.75以上1.0未満の区分（4回答）の室内精度は2.3%であり、0.25未満（43.9%）、0.25以上0.50未満（51.1%）、0.50以上0.75未満（61.1%）の各区分との間に統計的な有意差が認められた。

20) シリンジスパイク内標準物質の使用

シリンジスパイク内標準物質の種類は、4-クロトルエン-d₄、ナフタレン-d₈、ビフェニル-d₁₀、フェナントレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、クリセン-d₁₂、ベリレン-d₁₂、その他（3種類）の8区分で比較した。精度の違いはみられなかったが、フェナントレン-d₁₀（6回答）とフルオランテン-d₁₀（8回答）の間、フルオランテン-d₁₀（8回答）とクリセン-d₁₂（5回答）の間で各平均値に有意差が認められた。

21) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した回答（20回答）としない回答（3回答）に分けて検定したところ、偏り（平均値の差）及び精度の違いはみられなかった。サロゲート物質の種類は、フタル酸ジ-n-ブチル-d₄を使用したのが1回答、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d₄を使用したのが20回答あった。

22) サロゲート物質の回収率

サロゲート物質の回収率（%）を50以下、50～70、70～100、100～130、130～150、150超の6区分で比較したところ、精度の違いは水準間にみられないが、平均値は70～100%区分（1130 μg/kg）と100～130%区分（722 μg/kg）に差がみられた。

（c）過去の結果との比較

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルに関する調査については、今回及び平成15、16年度の調査は、14年度まで行ってきた夾雑物を含まない模擬水質試料での測定と異なり、実際の汚染底質試料を用いている。そのため、測定用の試料を作成するためには14年度までの調査で検討を行ってきた操作の前段階として、13、14年度で行ってきた夾雑物を含まない模擬水質試料での測定と異なり、今回は実際の底質試料を用いている。そのため、測定用の試料を作成するためには14年度までの調査で検討を行ってきた操作の前段階として、(1)底質か

らの目的物質の抽出と(2)底質から抽出された夾雑物のクリーンアップという2つの操作が追加されている。このようにして調製された試料液は、11年度調査での模擬水質試料と比べて多くの誤差要因を含んでいるものと考えられる。しかし、表2-2-3-6に示すように今回の調査結果は（ヒストグラムから明らかにかけ離れた分析結果を除くと）、11年度に行われた模擬水質試料の結果及び15、16年度の底質試料の結果と比較するとよい精度と考えられ、これまでの分析技術の向上がみられる。

表2-2-3-6 これまでのフタル酸エステル類の調査結果

調査対象	試料形態	回答数	平均値	SD	CV%	平均値/設定値%
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成11年度)	模擬水質	107	4.38 ($\mu\text{g/L}$)	1.52	34.7	87.6
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成13年度)	模擬水質	103	5.51 ($\mu\text{g/L}$)	1.18	21.5	91.8
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成14年度)	模擬水質	66	5.10 ($\mu\text{g/L}$)	0.676	13.2	92.7
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成15年度)	底質	85	10.4 ($\mu\text{g/g}$)	4.17	40.2	実試料のためなし
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成16年度)	底質	83	6.43 ($\mu\text{g/g}$)	2.10	32.6	実試料のためなし
フタル酸ジ ^o -n-ブチル (平成27年度)	底質	20	248 ($\mu\text{g/kg}$)	37.3	15.1	実試料のためなし
フタル酸ジ ^o -2-エチルヘキシル (平成27年度)	底質	25 20	895 840 ($\mu\text{g/kg}$)	397 113	44.38 14.1	実試料のためなし

(注)27年度のフタル酸ジ^o-2-エチルヘキシルの下段は、ヒストグラムから判断して、かけ離れた分析結果5回答（高値3、低値2）があり、これらを外れ値扱いした場合を示す。

(d) 総括評価・今後の課題

上記(b)の要因別の解析結果から考えられる底質試料中のフタル酸ジエチルヘキシルの分析におよぼす個別要因の中で有意差を示すものは、昨年度の試料数、分析に要した日数、室内測定精度、試料量、クリーンアップの方法、測定条件（注入方式）、標準原液、試料と標準液の最高濃度の指示値の比、シリンジスパイク内標準物質（種類）、サロゲート物質（回収率）であった。ただし、この結果については、フタル酸ジ^o-n-ブチル等の項目により異なっていた。

そこで、分析操作として、前処理方法（試料からの抽出、クリーンアップ）と定量方法に分けて、詳細項目全体（回答数27）に関わる内容としてとりまとめた（その結果は、前記(1)フタル酸ジ^o-n-ブチルの項を参照する）。

(3) フタル酸ジシクロヘキシル

(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

フタル酸エステル類全体の回答数は27であり、フタル酸ジシクロヘキシルの回答数は18であった。分析結果の66.7%が「ND等」（大部分は10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下としていた）であった。「ND等」を除くと6回答と少なかったが、平均値は3.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 17.6%であった。なお、Grubbsの検定による外れ値はなかった。Grubbsの検定により得られた棄却限界値は上限が4.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、下限は2.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

フタル酸ジシクロヘキシルは統計的外れ値はなかったが、「ND等」が12回答あり、アンケート調査での回答を表2-2-3-7に示す。

「ND等」を除く6回答の平均値は3.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、前記のフタル酸ジ-n-ブチルやフタル酸ジ-2-エチルヘキシルに比べて低濃度であった。フタル酸ジシクロヘキシルの目標検出下限値は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルでは10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となっており、多くの機関でも検出下限値を10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定していた（10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ を超えた設定は1回答のみであり、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ としていた）。アンケートの回答では、検出下限値の設定を10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ としND等になったとした回答が多いが、回収不足等の回答もみられた。

なお、「ND等」を除くと平均値3.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 17.6%であり、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下の低濃度も精度良く分析されていた。

表2-2-3-7 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果 (検出下限値mg/kg)	アンケート調査での当該機関の回答
B	ND	アンケートの回収率が70～130%の範囲に入らないことが多くあり、GPCの工程に何らかの原因があるように感じるが、明確な原因は不明である。
C	ND (20)	対象項目に対する試料分取量が少なかったため。
D	ND (10)	下限値に指定がなかったため、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに示された目標定量下限値10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ に従って分析を行った。
E	ND (10)	実施要領に目標下限値等の記載がないため。
F	ND (9)	回答なし
G	ND (10)	回答なし
H	ND	回収率エラー(内標を入れていなかった)。
I	ND (10)	指定の方法(外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル)で実施した。この方法の要求下限は10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、報告下限値はこれを満たしていたが、設定値はこれを下回る濃度値(3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$)であったため、不検出と報告した。
J	ND (3)	前処理時に目的成分を吸している(回収できていない)可能性がある。
M	ND (10)	回答なし

表2-2-3-7 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果 (検出下限値mg/kg)	アンケート調査での当該機関の回答
N	ND (10)	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルの目標検出限界10 μ g/kgを検出下限値としたため。実際の測定値は3.42 μ g/kgであり、測定自体には問題はない。
0	ND (3)	サロゲートの回収率が70%以下であったため、抽出、クリーンアップで回収不足があったと考えられた。

(注)分析方法はすべてガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ジシクロヘキシルの調査で得られた結果について、1) 昨年度の試料数、2) 経験年数、3) 分析に要した日数、4) 室内測定精度、5) 室内測定回数、6) 乾燥減量、7) 分析方法、8) 試料量、9) 抽出溶媒の種類、10) クリーンアップの方法、11) GC/MS測定条件 (装置の型式)、12) GC/MS測定条件 (イオン検出法)、13) GC/MS測定条件 (注入量)、14) 濃縮方法、15) 分析方法別の定量方法、16) 標準原液、17) 空試験と試料の指示値の比、18) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比、19) シリンジスパイク内標準物質の使用、20) サロゲート物質の使用、21) サロゲート物質の回収率等について、解析を行ったが、回答数は18のうち66.7%が「ND等」 (大部分は10 μ g/kg以下としていた) であったため、評価できなかった。

(c) 過去の結果との比較

フタル酸ジシクロヘキシルに関する調査については、これまで実施されていない。

(d) 総括評価・今後の課題

分析操作の前処理方法 (試料からの抽出、クリーンアップ) と定量方法に分けて、詳細項目全体に関わる内容としてとりまとめた結果を参照する (前記 (1) フタル酸ジ-n-ブチルの項を参照する)。

(4) フタル酸ブチルベンジル

(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

フタル酸エステル類全体の回答数は27であり、フタル酸ブチルベンジルの回答数は21であった。「ND等」を報告したのは2回答、Grubbsの検定で外れ値となったのは、大きい値として1回答あった。平均値は22.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 36.0%であった。Grubbsの検定により得られた棄却限界値は上限が43.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、下限は1.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。しかしながら、ヒストグラム (図2-1-4) から判断して、かけ離れた分析結果 (3回答:すべて高値) があり、これらを外れ値扱いした場合、平均値は19.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、室間精度 (CV) 23.3%となった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価5

外れ値扱いした場合の機関のデータについて、添付された報告書資料等から個別に誤差理由を推定した結果及びこれら7機関に対して行った誤差要因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表2-2-3-8に示す。

添付資料から推定した誤差要因と、調査終了後に外れ値を報告した機関に対して行ったアンケート調査に記載された当該機関が推定した誤差要因を比較したが、明確な誤差要因の検定にはいたらなかった。アンケート調査では記載ミス、試料分取量が少ない、絶対検量線法による誤差、前処理時に目的成分をロス、回収不足等が挙げられていた。各機関の対策としては、確認する時間を確保すること、試料分取量を増やして、十分な測定感度の範囲で測定すること、分析時に、内標、サロゲートを使うなどして、再検討やを再試験を検討するが挙げられていた。また、添加回収試験を実施して、前処理条件を検討し分析値の妥当性確認を実施することを記述していた。

表2-2-3-8 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
J	ND	前処理時に目的成分をロスしている (回収できていない)可能性がある。	原因不明
M	ND	回答なし	原因不明

表2-2-3-8 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	外れ値	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
B	Grubbs (大きい値)	フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの測定結果を誤って入力してしまった。	外れ値アンケートで回答しているように、フタル酸ブチルベンジルの報告値が他機関に比べて高く、反対にフタル酸エチルヘキシルの報告値が低い外れ値になっており、分析対象物質の定量結果を取り違えたことを確認できた。フタル酸ジメチル以外のフタル酸エステル類は定量イオンがm/z=149で共通しているの、確認イオン及び保持時間をセッティングしてデータ処理を行うこと、さらに一般環境底質試料のフタル酸エステル類の組成を理解しておくことで、分析対象物質の定量結果の取り違えを回避することができる。
C	ヒストグラム (大きい値)	対象項目に対する試料分取量が少なかつたため。	報告データにおいて試料に添加した各サロゲートの相対強度が、サロゲートを添加した標準試料における相対強度とほぼ一致しており、前処理操作においてミスをしやすいクリーンアップ操作に問題はなかつたと推察される。また、試料のフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びサロゲートの各イオンクロマトグラムにピーク積分を妨害するような妨害認められず、夾雑物の干渉はなかつたと推測される。報告データにおいて認められた問題点は、ブランク値が高かつたことである。濃度計算式で、ブランク値の減算を行つたと報告されているが、操作ブランク値が大きく変動していた可能性もあり、外れ値の原因になつた可能性が疑われる。定量確度を担保するには、最低でもブランクレベルが測定する物質の応答値の一割未満になるように心がける必要がある。
H	ヒストグラム (大きい値)	絶対検量線法による誤差が原因と考えられる。	原因不明
O	ヒストグラム (大きい値)	サロゲートの回収率が70%以下であつたため、抽出、クリーンアップで回収不足があつたと考えられた。	原因不明

(注)分析方法はすべてガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) である。

(b) 要因別の解析・評価結果の概要

今回の底質試料を用いたフタル酸ブチルベンジ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

各機関が昨年度に取り扱つた試料数を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ところ、偏り（平均値の差）及び精度の違いはみられなかった。

2) 経験年数

測定者の経験年数を2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の4水準に区分して検定したところ、偏り及び精度の違いはみられなかった。

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。偏り及び精度の違いはみられなかった。

4) 室内測定精度

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水準に区分したが、回答数が少ないため検定はできなかった。

5) 室内測定回数

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階級に区分して比較した。偏り（平均値の差）は水準間でみられなかったが、測定回数5回（3回答）の区分の精度（CV%:0.76）が良すぎるので、この区分と、測定回数1回（5回答）、測定回数2回（4回答）、測定回数3回（6回答）の各区分との間に有意差が認められた。

6) 乾燥減量

乾燥減量（%）を1未満、1～2、2～3、3以上の4つの区分で比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

7) 分析方法

すべての回答がガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）による測定を行っていた。

8) 試料量

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの抽出を行う底質の試料量を1 g未満、1～2 g、2～5 g、5～10 g、10 g超の5つの水準に区分して比較した。過半数の10回答が2～5 gの区分に属しており、1～10 gの区分で全体の94%であった。10 gを超える量の試料を用いた回答は1回答あった。偏り（平均値の差）及び精度の違いはみられなかった。

9) 抽出溶媒の種類

すべての回答がアセトニトリルによる抽出を行っていた。

10) クリーンアップの方法

使用したクリーンアップの方法について、GPC、溶媒抽出、その他の処理（GPC後含水フロリジル）、実施しない4区分で解析を行った。GPCは2回答であり、クリーンアップを行った多くの回答は溶媒抽出（13回答）の使用であった。他に複数併用が2回答、クリーンアップを実施しなかった回答が1回答あった。

11) GC/MS装置の型式

大半の回答（17回答）が四重極を使用していた。タンデム（GC/MS/MS）を使用した回答は1回答あった。

12) GC/MSイオン検出法

18回答がEIのイオン化法を用いており、イオン検出の内訳は、SIMで行った回答（17回答）、MCで行った回答(0)、その他MRM（1回答）であった。

13) GC/MSへの注入量

注入量（ μL ）を1未満、1、1~2、2、2超の5つの水準に区分してその影響を検討した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

14) 濃縮方法

濃縮方法はロータリーエバポレーターによるものが14回答あった。

15) 分析方法別の定量方法

回答のあった25回答の結果について、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、その他の各定量法に区分して比較した。17回答がサロゲートを用いた内標準法で、1回答が絶対検量線を使用していた。

16) 標準原液

標準原液について、市販品を購入した回答（15回答）と自家調製した回答（3回答）に分けて検定した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

17) 空試験と試料の指示値の比

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階級に区分した。回答数17回答のうち大半（16回答）が0.1未満なので、検定はできなかった。

18) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料の測定値と最高濃度の標準液の測定値の比を0.25未満、0.25以上0.50未満、0.50以上0.75未満、0.75以上1.0未満、1.0以上1.25未満、1.25以上1.5未満、1.5以上の7つの区分で比較した。0.25未満が12回答、あとは1、2の回答なので検定はできなかった。

19) シリンジスパイク内標準物質の使用

シリンジスパイク内標準物質の種類は、4-クロロトルエン-d₄、ナフタレン-d₈、ビフェニル-d₁₀、フェナントレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、クリセン-d₁₂、ベリレン-d₁₂、その他（2種類）の8区分で比較した。偏り及び精度の違いはみられなかった。

20) サロゲート物質の使用

サロゲート物質を使用した回答は17回答で、サロゲート物質の種類は、フタル酸ブチル

ベンジル-d₄を使用したのが15回答、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d₄を使用したのが1回答、フタル酸ジシクロヘキシル-d₄を使用したのが1回答あった。

21) サロゲート物質の回収率

サロゲート物質の回収率 (%) を50以下、50～70、70～100、100～130、130～150、150超の6区分で比較したところ、平均値の違いは水準間にみられないが、精度CVは70～100%区分(4回答：9.1%)と100～130%区分(11回答：39.6%)に差がみられた。

(c) 過去の結果との比較

フタル酸ブチルベンジルに関する調査については、これまで実施されていない。

(d) 総括評価・今後の課題

上記(b)の要因別の解析結果から考えられる底質試料中のフタル酸ブチルベンジルの分析におよぼす個別要因の中で有意差を示すものは、室内測定回数、サロゲート物質(回収率)であった。ただし、この結果については、フタル酸ジ-n-ブチル等の項目により異なっていた。

そこで、分析操作として、前処理方法(試料からの抽出、クリーンアップ)と定量方法に分けて、詳細項目全体(回答数27)に関わる内容としてとりまとめた(その結果は、前記(1)フタル酸ジ-n-ブチルの項を参照する)。

(5) 参照項目 (フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル)

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

参照項目について、分析結果を報告した回答は13であった。各項目の回答数はフタル酸ジイソブチルの8からフタル酸ジエチルの13の範囲であった。参照項目について分析結果を報告した13回答のうち、5項目のすべてを分析した回答が6回答と最も多く、4項目 (フタル酸ジイソブチルを除く) が2回答、3項目 (フタル酸ジイソブチル、およびフタル酸ジプロピルあるいはフタル酸ジ-n-ヘキシルを除く) が2回答、2項目 (フタル酸ジエチルとフタル酸ジイソブチル) が2回答、1項目 (フタル酸ジエチル) が1回答であった。

前記の表2-1-4に参照項目の回答数と棄却された回答数及び棄却の根拠が示されている。フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシルについては、回答数の大部分がND等で、棄却されない回答数は1であった。したがって、これらの項目については、Grubbsの方法による棄却判定を行っていない。フタル酸ジイソブチルでは、ND等による棄却はなく、2回答がGrubbsの検定により大きい値として棄却された。フタル酸ジエチルでは、2回答がND等であり、Grubbsの検定により棄却される回答はなかった。ただし、フタル酸ジエチルについては、室間精度のCV (表2-1-7を参照) が大きかったことをふまえて、値の分布 (図2-1-4(2)のヒストグラムを参照) を検討し、値が高い側の3回答を外れ値扱いとした場合について検討を行った。本項で、以降フタル酸ジエチルの外れ値、棄却後平均値と述べる場合には、この3回答を外れ値とした場合を指す。

表2-1-7に参照項目の外れ値棄却前後の平均値及び精度等が示されている。フタル酸ジエチルのND等による棄却を除いた11回答の平均値は36.3 $\mu\text{g/kg}$ 、CVは138%であった。棄却後 (高い側の3回答を外れ値とした場合) 平均値 (8回答) は13.1 $\mu\text{g/kg}$ 、CVは6.9%であった。フタル酸ジイソブチルの8回答の平均値は28.7 $\mu\text{g/kg}$ 、CVは123%であった。棄却後平均値 (6回答) は12.9 $\mu\text{g/kg}$ 、CVは17.1%であった。外れ値を除かない場合、除いた場合のCV値はいずれも、詳細項目のCV値とオーダーとしては同程度であった。フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチル、フタル酸ジ-n-ヘキシルについては、回答数の大部分がND等であったために、統計学的な解釈は行っていない。

2) 個別機関の外れ値等の評価

参照項目について、ND等やGrubbsの検定による外れ値で棄却となった回答について、その棄却の要因を検討し、表2-2-3-9にまとめた。全体に回答数が少なく、棄却されなかった回答が複数ある対象項目が二つしかないこと、また、参照項目については資料添付が必須ではないため、チャート等の資料が確認できない場合があることなどから、必ずしも十分な評価に至らなかったきらいがある。

表2-2-3-9 棄却されたデータの棄却理由と推測される原因等の一覧

機関 *	棄却理由 **	分析項目	推測される原因等
C	ND等	フタル酸ジ ^o エチル フタル酸ジ ^o プロピル フタル酸ジ ^o -n-ペンチル	いずれも検出下限を20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定している。フタル酸ジ ^o プロピル、フタル酸ジ ^o -n-ペンチルについては、棄却されない回答数が1であるため、明確には判断できないが、各分析項目について、棄却後平均値は、本機関の検出下限より低く、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
D, E, G	ND等	フタル酸ジ ^o プロピル フタル酸ジ ^o -n-ペンチル フタル酸ジ ^o -n-ヘキシル	いずれも検出下限を10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定している。いずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、棄却後平均値は本機関の検出下限より低く、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
J	ND等	フタル酸ジ ^o プロピル フタル酸ジ ^o -n-ペンチル フタル酸ジ ^o -n-ヘキシル	いずれも検出下限を3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定している。いずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、報告されている濃度は、フタル酸ジ ^o プロピル、フタル酸ジ ^o -n-ペンチルについては、本機関の検出下限より低かった。これらの分析項目については、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
J	Grubbs (大きい値) **	フタル酸ジ ^o エチル フタル酸ジ ^o イソブチル	いずれも報告濃度は棄却後平均値の10倍程度であった。そのため、計算、濃度設定、希釈等のミスの可能性がある。また、詳細項目で濃度を報告している分析項目についても高めの値となっているため、他にも汚染等、共通する要因があるのかもしれない。
K	Grubbs (大きい値) **	フタル酸ジ ^o エチル フタル酸ジ ^o イソブチル	報告濃度は、棄却後平均値の1.6~3倍程度であった。添付された資料からは、棄却原因は不明であった。
N	ND等	フタル酸ジ ^o エチル フタル酸ジ ^o プロピル フタル酸ジ ^o -n-ペンチル フタル酸ジ ^o -n-ヘキシル	いずれも検出下限を10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定している。フタル酸ジ ^o エチル以外のいずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、報告されている濃度は、本機関の検出下限より低かった。フタル酸ジ ^o エチルは棄却後の平均濃度 (13.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$) と本機関の検出下限は近い値であった。これらの化合物については、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
O	ND等	フタル酸ジ ^o -n-ペンチル フタル酸ジ ^o -n-ヘキシル	いずれも検出下限を3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と設定している。いずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、報告されている濃度は、フタル酸ジ ^o -n-ペンチルについては、本機関の検出下限より低かった。フタル酸ジ ^o -n-ペンチルについては、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
O	Grubbs (大きい値)	フタル酸ジ ^o エチル	報告濃度は、棄却後平均値の10倍程度であった。そのため、計算、濃度設定、希釈等のミスの可能性がある。

表2-2-3-9 棄却されたデータの棄却理由と推測される原因等の一覧

機関 *	棄却理由 **	分析項目	推測される原因等
*	ND等	フタル酸ジプロピル フタル酸ジ-n-ペンチル フタル酸ジ-n-ヘキシル	いずれも検出下限を1 μg/kgと設定している。いずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、報告されている濃度は、フタル酸ジ-n-ペンチルについては本機関の検出下限より低かった。フタル酸ジプロピルについては報告されている濃度は、本機関の検出下限に近かった。これらの化合物については、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性がある。
*	ND等	フタル酸ジプロピル フタル酸ジ-n-ペンチル フタル酸ジ-n-ヘキシル	いずれも検出下限を5 μg/kg程度と設定している。いずれの分析項目も、棄却されない回答数が1であるため明確には判断できないが、報告されている濃度は、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジ-n-ペンチルについては本機関の検出下限より低かった。フタル酸ジ-n-ヘキシルについては報告されている濃度は、本機関の検出下限に近かった。これらの化合物については、試料含有濃度に比して検出下限が高いことが原因の可能性はある。

(注1)前記(1)～(4)の詳細項目において棄却されなかった機関の記号を「*」とする。なお、記号(アルファベット)は、詳細項目と同様である。

(注2)フタル酸ジエチルについては、CV及び値の分布(ヒストグラム)に基づく検討により外れ値扱いとした値を含む。

(c) 過去の結果との比較

今年度の参照項目であったフタル酸エステル類については、はじめての調査実施であり、過去の結果はない。

(d) 総括評価・今後の課題

参照項目については、回答数が対象項目当たり最大でも13と少なく、のべ49の回答のうち、検出下限未満が27含まれていた。そのため、十分な統計学的な解析を行うに足る回答数が確保できたとは言いがたい。ただし、何らかの問題による外れ値と思われるデータが含まれているようにも思われるので、各機関において原因等を検討されることが望まれる。

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。

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

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

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

(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) 底質試料の乾燥減量の結果

底質試料中のフタル酸エステル類（詳細項目及び参照項目）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)に示している。これらのフタル酸エステル類の結果は、乾燥試料当たりの濃度としており、その換算に用いた乾燥減量（水分）の結果も合わせて報告されている。

そこで、乾燥減量の結果について（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フタル酸エステル類と同様に作成し、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（底質試料:乾燥減量）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
乾燥減量	27	0	0	0	0.0(0.0)

(注)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

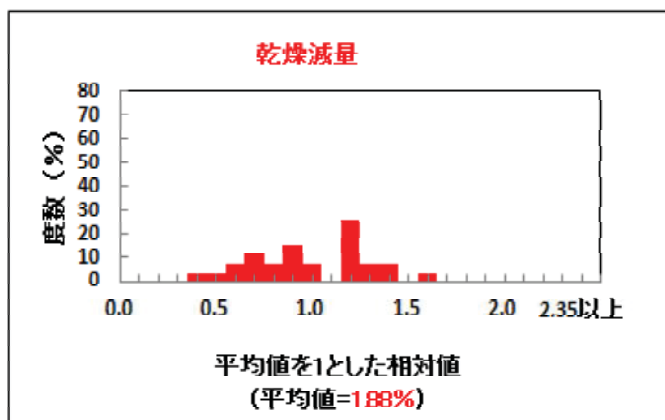
() 内は統計的外れ値（Grubbs検定による外れ値）の棄却率を示す。

表2-3-1(2) 棄却限界値（底質試料:乾燥減量）

分析項目	Grubbsの検定		(参考) 外れ値等棄却後の 平均値 (%)
	下限値 (%)	上限値 (%)	
乾燥減量	0.184	3.58	1.88

参考表2-3-2 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料:乾燥減量）

分析項目	棄却	回答数	平均値 (%)	室間精度		最小値 (%)	最大値 (%)	中央値 (%)
				S. D. (%)	CV %			
乾燥減量	前	27	1.88	0.594	31.6	0.817	3.07	1.84
	後	27	1.88	0.594	31.6	0.817	3.07	1.84



参考図2-3-1 底質試料（乾燥減量）に関するヒストグラム