

平成28年度環境測定分析
統一精度管理調査結果
(本編)

平成29年1月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

ま え が き

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

平成28年度は、基本精度管理調査として、重金属類を分析対象とした廃棄物（ばいじん）試料について実施した。高等精度管理調査としては、揮発性有機化合物（ジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン）を分析対象とした模擬水質試料及びダイオキシン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29年 1 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	7
4. 参加機関数と回答機関数	7
5. 外れ値等に関する調査	8
6. その他	9
第2章 調査結果の概要	10
1. 統計結果	10
(1) はじめに	10
(2) 外れ値等の棄却	12
(3) 統計量	16
(4) ヒストグラム	22
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	33
2. 分析項目毎の結果	42
2.1 廃棄物(ばいじん)試料	42
(1) 鉛	42
(2) 六価クロム	50
(3) 銅	72
(4) 亜鉛	88

2.2 模擬水質試料	94
(1) ジクロロメタン	94
(2) トリクロロエチレン	105
(3) 1,4-ジオキサン	115
2.3 底質試料	123
(1) ダイオキシン類	123
3. 参考	154
(1) 調査結果から自己技術レベルの把握手法例	154

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28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（又は規定されて間もない）又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。今年度は重金属類（溶出試験による）を分析対象項目とし、試料としては廃棄物（ばいじん）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27年度）の調査結果を踏まえて、今年度はダイオキシン類とした。前年度では底質試料中のフタル酸エステル類を対象としたが、その結果は過去の結果（例えば平成16年度の結果）とほとんど変わらなかった。そのため、フタル酸エステル類に変えて、同じく残留性化学物質であるダイオキシン類をとりあげ、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、今年度は模擬水質試料中の揮発性有機化合物を分析対象とし、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28年 4月 |
| ・実施方法の検討 | 平成28年 5月 |
| ・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領）の作成 | 平成28年 5～7月 |
| ・参加機関の募集 | 平成28年 6月 6日～7月 6日 |
| ・試料及び関係文書・用紙（実施要領等）の送付 | 平成28年 8月 3日～4日 |

- ・参加機関による分析実施 平成28年 8～9月
- ・分析結果の回収（提出期限、括弧内は用紙による期限）
 - 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）
 - 模擬水質試料（揮発性有機化合物）
 平成28年9月8日（平成28年9月 1日）
 - 底質試料（ダイオキシン類）
 平成28年9月15日（平成28年9月 8日）
- ・分析結果の整理・集計・解析 平成28年9月
～平成28年12月
- ・調査結果（中間報告）の公表 平成28年 11月1日
- ・外れ値等に関する調査 平成28年 11月1日～17日
- ・調査結果の考察 平成28年 11～12月
- ・調査結果のとりまとめ 平成28年 12月
- ・調査結果報告書の公表 平成29年 1～3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. 廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類分析用）
試料中の鉛、六価クロム、銅、及び亜鉛の4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. 模擬水質試料（揮発性有機化合物分析用）
試料中のジクロロメタン、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサンの3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（ダイオキシン類分析用）

試料中のダイオキシン類を測定対象とする次に示すポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）及びポリクロロジベンゾフラン（PCDFs）の異性体及び同族体とそれらの総和、ダイオキシン様PCB（DL-PCBs、“コプラナーPCBとも呼ばれる”）の異性体及びそれらの総和、毒性当量（TEQ）を分析する。

- PCDDs及びPCDFsの異性体については、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体（17異性体）とする。17異性体とは、PCDDs7項目（2, 3, 7, 8-TeCDD、1, 2, 3, 7, 8-PeCDD、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD、1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD及びOCDD）及びPCDFs10項目（2, 3, 7, 8-TeCDF、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF、2, 3, 4, 7, 8-PeCDF、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF、1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF、2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF、1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF及びOCDF）である。
- PCDDs及びPCDFsの同族体とそれらの総和については、四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの和とする。
- DL-PCBsの異性体については、ノンオルト及びモノオルト異性体（全体で12異性体）とする。12異性体とは、ノンオルト4項目（3, 3', 4, 4'-TeCB、3, 4, 4', 5'-TeCB、3, 3', 4, 4', 5'-PeCB及び3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB）及びモノオルト8項目（2', 3, 4, 4', 5'-PeCB、2, 3', 4, 4', 5'-PeCB、2, 3, 3', 4, 4'-PeCB、2, 3, 4, 4', 5'-PeCB、2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB、2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB、2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB及び2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB）である。
- DL-PCBsの異性体の総和については、ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和とする。
- TEQについては、PCDDs及びPCDFs、DL-PCBs並びにそれらの和とする。なお、TEQの算出に当たっては、毒性等価係数（TEF）としてWHO/IPCS（2006年）を用いる。

（2）対象試料

参加機関に配布する試料は、溶出試験による重金属類分析用の共通試料1（廃棄物（ばいじん）試料）、揮発性有機化合物分析用の共通試料2（模擬水質試料）、ダイオキシン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（廃棄物（ばいじん）試料：溶出試験：重金属類分析用）

・ 試料の調製

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取し、50℃において乾燥後、夾雑物を除去する。その後、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、500mLのポリエチレン製の瓶に約160g入れる。

参加機関へは瓶を各1個送付する。

・ 試料中の重金属類の濃度等

分析方法（後記（3）参照）は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）における「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法としており、分析対象項目はこれらの方法で検出される濃度（測定可能な濃度）となるようなばいじんを採取した。

2) 共通試料2 (模擬水質試料：揮発性有機化合物分析用)

・試料の調製

ジクロロメタン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)、トリクロロエチレン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)、1,4-ジオキサン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)、1,2-ジクロロプロパン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)、trans-1,2-ジクロロエチレン標準原液 (1 mg/mL、メタノール溶液)、及び塩化ナトリウム (特級) を用いて、それぞれの所定量をミネラルウォーターに溶かした。その後、混合、均質化し、200 mL容褐色ガラス瓶の最大充填量に対して充填率98%、容量270 mL程度を充填した (運送時の容器破損を防止するため、最大充填量とはしなかった)。

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。

参加機関へは褐色ガラス瓶1個を送付した。

・試料中の揮発性有機化合物の濃度 (調製濃度) 等

3項目とも、水質環境基準値 (水質環境基準値は表1-3-5を参照) の半分程度を目途として、試薬を添加した。また、共存物質については、同じく水質環境基準として基準値が定められている1,2-ジクロロプロパン及びtrans-1,2-ジクロロエチレンを添加しており、その割合は環境中より検出されている濃度を参考とした (試料中の濃度は表1-3-1参照)。

3) 共通試料3 (底質試料：ダイオキシン類分析用)

・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 μm (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、100 mLのガラス製の瓶に約50 gを入れた。

参加機関へは瓶を各1個送付した。

・試料中のダイオキシン類の濃度等

分析方法 (後記 (3) 参照) は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」に定める方法としており、こ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 (廃棄物 (ばいじん) 試料) の重金属類が1.6~3.7%、共通試料2 (模擬水質試料) の揮発性有機化合物が2.3~2.8%であり、共通試料3 (底質試料) のダイオキシン類はTEQを対象とした場合3.9%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	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通 試料1	廃棄物 (ばいじん) 試料	溶出試験： 鉛 六価クロム 銅 亜鉛	(含まれてい る濃度)	
共通 試料2	模擬水質試料	ジクロロメタン	0.012 mg/L	(分析対象)
		トリクロロエチレン 1,4-ジオキサン	0.0060 mg/L 0.026 mg/L	
		1,2-ジクロロプロパン trans-1,2-ジクロロエチレン 塩化ナトリウム	0.015 mg/L 0.015 mg/L	(共存物質) 塩化ナトリウム15 mg/L (ミネラルウォーター)
共通 試料3	底質試料	ダイオキシン類	(含まれてい る濃度)	(分析対象)

(3) 分析方法

共通試料1(溶出試験：重金属類の分析)の鉛及び六価クロムについては、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年環境庁告示第13号)に定める「埋立処分を行おうとするばいじん」に係る方法により分析する。銅及び亜鉛は、鉛及び六価クロムと同様に「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に従って検液(溶出液)を調製し、JIS K 0102(工場排水試験方法)に定める方法により分析する(銅及び亜鉛は「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定されていない)。

共通試料2(揮発性有機化合物の分析)については、「水質環境基準告示」に定める方法により分析する。

共通試料3(ダイオキシン類)については、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「底質調査測定マニュアル」という)に規定する方法により分析する。ただし、「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」(平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「簡易測定法マニュアル」という)に規定する高圧流体抽出等、他の抽出方法も可能とする。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を試料ごとに表1-3-2～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。

表1-3-2 共通試料1（廃棄物（ばいじん）試料）に関する分析方法の概要

分析方法	鉛	六価クロム	銅	亜鉛
ジフェニルカルバジド吸光光度法		○		
ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法			○1	
フレイム原子吸光法	○	○	○1	○1
電気加熱原子吸光法	○	○	○1	○1
ICP発光分光分析法	○	○	○1	○1
ICP質量分析法	○	○	○1	○1
流れ分析法		○1		

(注)○：「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」に規定する方法

○及び○1：JIS K 0102に定める方法

表1-3-3 共通試料2（模擬水質試料）に関する分析方法の概要

分析方法	ジクロロメタン	トリクロロエチレン	1,4-ジオキサン
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）	○	○	○
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）	○	○	○
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法（PT-GC/ECD）		○	
パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法（PT-GC/FID）	○		
ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法（HS-GC/ECD）		○	
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法（溶媒抽出-GC/ECD）		○	
活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（固相抽出-GC/MS）			○

(注)○：水質環境基準告示に規定する方法

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	ダイオキシン類
溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 ソックスレー抽出-GC/HRMS法(2種類以上のカラムで測定)	○

(注)○：底質環境基準告示に規定する方法（「底質調査測定マニュアル」に規定する方法）

表1-3-5 基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
廃棄物試料(ばいじん試料)			
鉛	0.3 mg/L	産業廃棄物に含まれる金属等の 検定方法に定める方法	溶出試験
六価クロム	1.5 mg/L		
銅	—	—	
亜鉛	—	—	
模擬水質試料 (揮発性有機化合物分析用)		水質環境基準告示に規定する方 法	
ジクロロメタン	0.02 mg/L		
トリクロロエチレン	0.01 mg/L		
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L		
底質試料			
ダイオキシン類	150 pg-TEQ/g	ダイオキシン類に係る底質調査 測定マニュアル	

(4) 測定回数(注)

共通試料1の廃棄物(ばいじん)試料中の重金属類の分析(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、異なる分析担当者、分析方法、分析条件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の模擬水質試料中の揮発性有機化合物の分析(高等精度管理調査)については、測定回数1回以上5回以内とした。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能とした。

共通試料3の底質試料中のダイオキシン類の分析(高等精度管理調査)については、測定回数1回以上5回以内とした。なお、異なる分析担当者、分析方法、分析条件による分析結果の報告を可能とした。

(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455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442、回収率は97.1%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	53	51	96.2
	市	57	56	98.2
民間機関		345	335	97.1
合計		455	442	97.1

（注）報告が遅いため、以降の集計・解析等に含まれない4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 廃棄物(ばいじん)試料 (重金属類)		共通試料2 模擬水質試料 (揮発性有機化合物)		共通試料3 底質試料 (ダイオキシン類)	
		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	37	35 (0)	43	40 (0)
市	25		25 (2)	51	49 (4)	2	2 (0)
民間機関		311	300 (8)	266	253 (4)	65	61 (0)
合計		373	360 (10)	360	342 (8)	76	72 (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4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廃棄物（ばいじん）試料（重金属類）については、室内変動（変動係数）が大きく、Grubbsの方法による外れ値を棄却した後の室間変動を超えるものも調査対象とした。底質試料（ダイオキシン類）では、異性体、TEQに関するGrubbsの方法による外れ値とした。

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）
廃棄物（ばいじん） 試料	鉛	8	6
	六価クロム	42	36
	銅	27	23
	亜鉛	5	5
	計	82	70（85.4%）
模擬水質試料	ジクロロメタン	19	13
	トリクロロエチレン	16	9
	1,4-ジオキサン	11	7
	計	46	29（63.0%）
底質試料	ダイオキシン類	27	21（77.8%）

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] 廃棄物試料	溶出試験：鉛	298	11	35
[2] 廃棄物試料	溶出試験：六価クロム	181	7	22
[3] 廃棄物試料	溶出試験：銅	252	11	30
[4] 廃棄物試料	溶出試験：亜鉛	286	10	33
[5][6] 模擬水質試料	揮発性有機化合物	305	16	18
[7][8] 底質試料	ダイオキシン類	68	2	2

(注)異なる分析担当者、分析方法、分析条件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	回答数海外施設に 委託する回答数
[1] 廃棄物試料	溶出試験：鉛	0
[2] 廃棄物試料	溶出試験：六価クロム	0
[3] 廃棄物試料	溶出試験：銅	0
[4] 廃棄物試料	溶出試験：亜鉛	0
[5][6] 模擬水質試料	揮発性有機化合物	0
[7][8] 底質試料	ダイオキシン類	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。

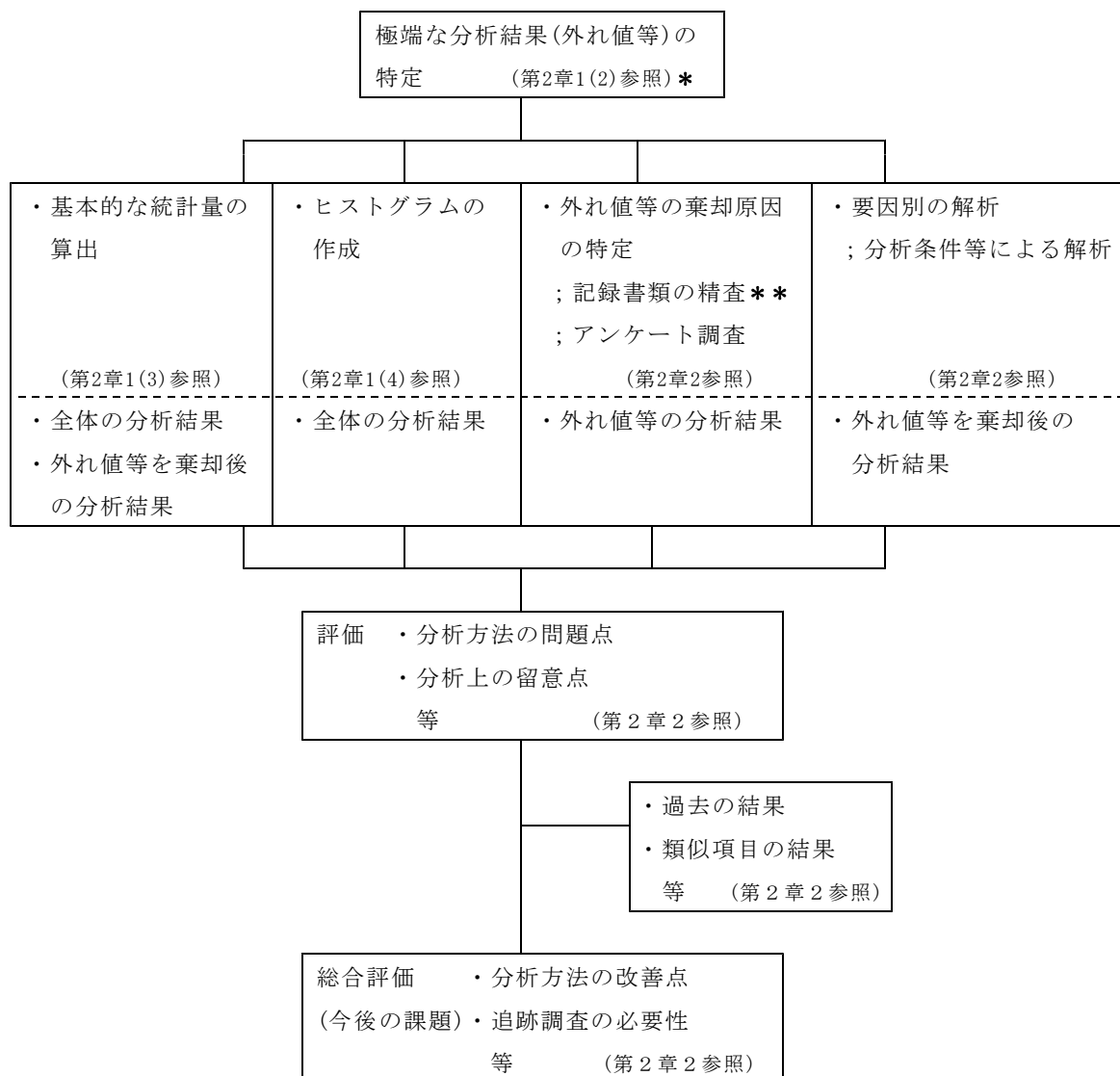


図2-1-1 解析方法の概要

(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、廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)の分析については、室内の併行測定回数を3回としており、

- (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)。廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については表2-1-2、模擬水質試料(揮発性有機化合物)については表2-1-3、底質試料(ダイオキシン類:「底質調査測定マニュアル」による抽出)については表2-1-4に示す。なお、底質試料中のダイオキシン類の分析方法としては、「底質調査測定マニュアル」による抽出方法、及び「簡易測定法マニュアル」による抽出方法があり、方法ごとに分析対象項目が異なる。そのため、分析方法ごとに外れ値等を求めることとしたが、「簡易測定法マニュアル」による回答は1回答と少なかったため、棄却検定を行っていない。

(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（廃棄物（ばいじん）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	
溶出試験：鉛	344	0	0	5	3	8	2.3
溶出試験：六価クロム	210	0	37	0	1	38	18.1
溶出試験：銅	293	0	16	10	1	27	9.2
溶出試験：亜鉛	329	0	0	1	1	2	0.6

(注)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。

表2-1-2(2) 棄却限界値（廃棄物（ばいじん）試料）

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 (%)	外れ値等棄却後 の平均値 (mg/L)
溶出試験：鉛	4.97	18.8	15.5	11.9
溶出試験：六価クロム	0	0.513	50.8	0.183
溶出試験：銅	0	0.0660	28.2	0.0323
溶出試験：亜鉛	0.0940	7.28	26.0	3.69

表2-1-3(1) 外れ値等により棄却した回答数（模擬水質試料）

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND等	Grubbs	計	
ジクロロメタン	322	0	19	19	5.9
トリクロロエチレン	329	0	16	16	4.9
1,4-ジオキサン	274	1	10	11	4.0

(注)棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

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

表2-1-3(2) 棄却限界値（模擬水質試料）

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値等棄却後 の平均値 (mg/L)
ジクロロメタン	0.00503	0.0192	0.0121
トリクロロエチレン	0.00259	0.00944	0.00602
1,4-ジオキサン	0.0145	0.0357	0.0251

表2-1-4(1) 外れ値等により棄却した回答数（底質試料）
 （「底質調査測定マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %	
			ND等	Grubbs	計		
異性体 PCDDs	2, 3, 7, 8-TeCDD	71	3	3	6	8.5	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	71	0	8	8	11.3	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	71	0	4	4	5.6	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	71	0	1	1	1.4	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	71	0	5	5	7.0	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	71	0	0	0	0.0	
	OCDD	71	0	0	0	0.0	
	PCDFs	2, 3, 7, 8-TeCDF	71	0	1	1	1.4
		1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	71	0	2	2	2.8
		2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	71	0	5	5	7.0
		1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	71	0	4	4	5.6
		1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	71	0	6	6	8.5
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	71	3	10	13	18.3
		2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	71	0	1	1	1.4
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF		71	0	0	0	0.0	
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF		71	0	1	1	1.4	
OCDF		71	0	0	0	0.0	
同族体 PCDDs	TeCDDs	71	0	0	0	0.0	
	PeCDDs	71	0	0	0	0.0	
	HxCDDs	71	0	3	3	4.2	
	HpCDDs	71	0	0	0	0.0	
	OCDDs	71	0	0	0	0.0	
	PCDFs	PCDDs	71	0	0	0	0.0
		TeCDFs	71	0	4	4	5.6
		PeCDFs	71	0	6	6	8.5
		HxCDFs	71	0	3	3	4.2
		HpCDFs	71	0	1	1	1.4
OCDF		71	0	0	0	0.0	
PCDFs		71	0	0	0	0.0	
PCDDs+PCDFs	71	0	0	0	0.0		
DL-PCBs ノゾルト 異性体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	71	0	3	3	4.2	
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	71	0	0	0	0.0	
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	71	0	2	2	2.8	
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	71	1	5	6	8.5	
	モノゾルト 異性体	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	71	0	0	0	0.0
		2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	71	0	1	1	1.4
		2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	71	0	1	1	1.4
		2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	71	0	0	0	0.0
		2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	71	0	0	0	0.0
		2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	71	0	2	2	2.8
		2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	71	0	1	1	1.4
		2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	71	0	0	0	0.0
	DL-PCBs その他	ノゾルト	71	0	0	0	0.0
		モノゾルト	71	0	1	1	1.4
DL-PCBs		71	0	1	1	1.4	
TEQ	PCDDs+PCDFs	71	0	2	2	2.8	
	DL-PCBs	71	0	2	2	2.8	
	TEQ(total)	71	0	2	2	2.8	

表2-1-4(2) 棄却限界値 (底質試料)

区分	分析項目	Grubbsの検定		(参考)	
		下限値 (pg/g)	上限値 (pg/g)	外れ値等棄却 後の平均値 (pg/g)	
異性体 PCDDs	2, 3, 7, 8-TeCDD	0.0813	1.01	0.554	
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1.66	4.18	2.92	
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	1.08	6.60	3.84	
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	11.2	39.4	25.3	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	3.47	13.6	8.53	
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	500	1610	1057	
	OCDD	4190	19200	11672	
	PCDFs	2, 3, 7, 8-TeCDF	1.59	5.28	3.43
		1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	1.03	7.27	4.15
		2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	1.80	4.70	3.25
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF		8.93	25.4	17.1	
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF		3.36	11.4	7.40	
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF		0.24	1.73	0.981	
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF		1.14	17.5	9.30	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF		120	405	262	
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF		14.9	48.2	31.5	
OCDF		631	1990	1312	
同族体 PCDDs	TeCDDs	1130	3020	2074	
	PeCDDs	207	482	344	
	HxCDDs	53.9	293	173	
	HpCDDs	691	2710	1700	
	OCDDs	4190	19200	11672	
	PCDFs	PCDDs	7080	24900	16000
		TeCDFs	69.5	196	133
		PeCDFs	98.8	326	212
		HxCDFs	242	765	503
		HpCDFs	603	1810	1210
OCDF		636	1990	1310	
PCDFs		1670	5140	3400	
PCDDs+PCDFs	8900	29900	19400		
DL-PCBs ノゾルト 異性体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	9.59	17.3	13.4	
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	305	577	441	
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	7.80	14.7	11.3	
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.646	1.76	1.20	
	モノゾルト 異性体	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	20.9	47.0	33.9
		2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	1480	2340	1910
		2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	692	1000	846
		2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	25.7	46.0	35.8
		2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	50.0	86.6	68.3
		2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	115	203	159
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)		27.5	49.7	38.6	
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	12.0	24.3	18.2		
DL-PCBs その他	ノゾルト	328	608	468	
	モノゾルト	2500	3710	3110	
	DL-PCBs	2900	4270	3580	
TEQ	PCDDs+PCDFs	14.5	45.9	30.2	
	DL-PCBs	0.942	1.69	1.32	
	TEQ(total)	15.4	47.8	31.6	

(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。

廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については、表2-1-5に示す。

模擬水質試料(揮発性有機化合物)については、表2-1-6に示す。

底質試料(ダイオキシン類)については、分析方法により分析対象項目が異なり、また結果の取り扱いも異なるため、方法別に示す。「底質調査測定マニュアル」による抽出方法については表2-1-7、「簡易測定法マニュアル」による抽出方法については、表2-1-8に示す。

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

廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)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。底質試料の高圧流体抽出等、底質調査測定マニュアル以外の方法による回答については、回答数が少ないため、棄却等は行っておらず、回答数と平均値のみ示す。

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、廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)については、「 $n \neq 3$ 」のものも除いた。

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

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

表2-1-5 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（廃棄物（ばいじん）試料）
（溶出試験：重金属類）

（室間精度等）

分析項目	棄却* 回数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %			
溶出試験：鉛	前	344	11.7	2.22	19.0	0.0101	15.7	12.1
	後	336	11.9	1.85	15.5	5.56	15.7	12.1
溶出試験：六価クロム	前	173	0.183	0.0928	50.8	0.00174	0.456	0.184
	後	172	0.183	0.0927	50.5	0.00174	0.456	0.187
溶出試験：銅	前	277	0.132	1.61	1220	0.00940	26.9	0.0320
	後	266	0.0324	0.00905	27.9	0.00940	0.0635	0.0317
溶出試験：亜鉛	前	329	3.70	0.983	26.6	0.121	7.61	3.80
	後	327	3.69	0.958	25.9	0.121	6.78	3.80

（室内精度）

分析項目	棄却* 回数	室内測定回数	回答数	室内併行測定精度**		室内併行測定精度 CV %		
				S. D. (mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値
溶出試験：鉛	後	3	336	0.374	3.1	0	13.8	1.7
溶出試験：六価クロム	後	3	172	0.0169	9.2	0	39.4	4.4
溶出試験：銅	後	3	266	0.00212	6.5	0	28.0	3.6
溶出試験：亜鉛	後	3	327	0.198	5.4	0.1	22.0	3.1

（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（模擬水質試料）（揮発性有機化合物）

分析項目	棄却* 回数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	調製濃度 (設定値) (mg/L)
				S. D. (mg/L)	CV %				
ジクロロメタン	前	322	0.205	1.54	753.7	0.00118	15.2	0.0120	
	後	303	0.0121	0.00190	15.7	0.00575	0.0185	0.0119	0.012
トリクロロエチレン	前	329	0.100	0.768	766.8	0.000579	8.14	0.00599	
	後	313	0.00602	0.000918	15.3	0.00288	0.00923	0.00596	0.0060
1,4-ジオキサン	前	273	0.378	2.90	769.2	0.00264	26.0	0.0251	
	後	263	0.0251	0.00289	11.5	0.0162	0.0353	0.0251	0.026

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

表2-1-7(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：ダイオキシン類）
 (PCDDs異性体、PCDFs異性体)（「底質調査測定マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	棄却*	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S. D. (pg/g)	CV %			
P C	2, 3, 7, 8-TeCDD	前	68	0.594	0.285	47.9	0.12	2.1	0.543
		後	65	0.544	0.143	26.4	0.12	0.96	0.540
D D	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	前	71	3.21	1.53	47.7	1.0	13	3.00
		後	63	2.92	0.392	13.4	2.0	3.9	2.95
s 異 性 体	1, 2, 3, 4, 7, 8 -HxCDD	前	71	4.35	2.54	58.4	2.0	21	3.80
		後	67	3.84	0.853	22.2	2.0	6.5	3.70
	1, 2, 3, 6, 7, 8 -HxCDD	前	71	25.6	5.20	20.3	17	50	25.0
		後	70	25.3	4.32	17.1	17	39	25.0
	1, 2, 3, 7, 8, 9 -HxCDD	前	71	9.67	5.60	57.9	5.0	50	8.60
		後	66	8.53	1.57	18.4	5.0	13	8.50
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 -HpCDD	前	71	1060	171	16.2	580	1500	1020
		後	71	1060	171	16.2	580	1500	1020
	OCDD	前	71	11700	2294	19.7	5200	17000	11500
		後	71	11700	2294	19.7	5200	17000	11500
P C	2, 3, 7, 8-TeCDF	前	71	3.47	0.639	18.4	2.2	6.0	3.40
		後	70	3.43	0.566	16.5	2.2	5.1	3.40
D F	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	前	71	4.64	3.47	74.8	2.4	31	4.00
		後	69	4.15	0.961	23.1	2.4	6.9	4.00
s 異 性 体	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	前	71	3.72	1.88	50.7	2.0	14	3.30
		後	66	3.25	0.488	13.8	2.0	4.2	3.20
1, 2, 3, 4, 7, 8 -HxCDF	前	71	17.9	4.12	23.0	11	35	17.0	
	後	67	17.1	2.54	14.8	11	24	16.5	
1, 2, 3, 6, 7, 8 -HxCDF	前	71	8.67	6.55	75.5	4.5	60	7.33	
	後	65	7.40	1.25	16.9	4.5	10	7.20	
1, 2, 3, 7, 8, 9 -HxCDF	前	68	1.36	1.10	80.6	0.37	6.1	1.00	
	後	58	0.981	0.234	23.8	0.37	1.6	0.950	
2, 3, 4, 6, 7, 8 -HxCDF	前	71	9.58	3.41	35.6	4.9	29	9.15	
	後	70	9.30	2.51	26.9	4.9	17	9.08	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 -HpCDF	前	71	262	43.8	16.7	150	370	255	
	後	71	262	43.8	16.7	150	370	255	
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 -HpCDF	前	71	31.8	5.57	17.5	21	51	31.0	
	後	70	31.5	5.10	16.2	21	46	31.0	
OCDF	前	71	1310	209	15.9	720	1800	1300	
	後	71	1310	209	15.9	720	1800	1300	

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

表2-1-7(2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：ダイオキシン類）
 (PCDDs同族体、PCDFs同族体)（「底質調査測定マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	棄却* 回数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)	
				S. D. (pg/g)	CV %				
P C	TeCDDs	前	71	2070	289	13.9	1200	2800	2100
		後	71	2070	289	13.9	1200	2800	2100
D D	PeCDDs	前	71	344	42.2	12.3	250	440	340
		後	71	344	42.2	12.3	250	440	340
s 同 族 体	HxCDDs	前	71	186	82.5	44.4	110	770	167
		後	68	173	36.8	21.2	110	280	166
	HpCDDs	前	71	1700	310	18.2	960	2600	1650
		後	71	1700	310	18.2	960	2600	1650
	OCDD	前	71	11700	2290	19.7	5200	17000	11500
		後	71	11700	2290	19.7	5200	17000	11500
	PCDDs	前	71	16000	2730	17.1	8800	23000	15500
		後	71	16000	2730	17.1	8800	23000	15500
P C	TeCDFs	前	71	141	38.8	27.6	95	320	130
		後	67	133	19.6	14.7	95	180	130
D F	PeCDFs	前	71	224	69.6	31.0	45	530	210
		後	65	212	35.1	16.6	130	320	205
s 同 族 体	HxCDFs	前	71	524	126	24.1	360	1100	495
		後	68	503	80.5	16.0	360	730	494
	HpCDFs	前	71	1190	215	18.0	270	1800	1200
		後	70	1210	185	15.4	780	1800	1200
	OCDF	前	71	1310	208	15.8	720	1800	1300
		後	71	1310	208	15.8	720	1800	1300
	PCDFs	前	71	3400	533	15.7	2200	4900	3350
		後	71	3400	533	15.7	2200	4900	3350
同族体の合計 (PCDDs+PCDFs)		前	71	19400	3220	16.6	11000	28000	19000
		後	71	19400	3220	16.6	11000	28000	19000

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

表2-1-7(3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：ダイオキシン類）
 (DL-PCBs)（「底質調査測定マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	棄却*	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S. D. (pg/g)	CV %			
ノン	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	前	71	13.7	1.65	12.0	10	20	13.0
		後	68	13.4	1.18	8.8	10	17	13.0
オルト	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	前	71	441	41.7	9.5	310	520	445
		後	71	441	41.7	9.5	310	520	445
ト異	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	前	71	11.5	1.66	14.4	8.8	21	11.0
		後	69	11.3	1.06	9.4	8.8	14	11.0
性	3, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#169)	前	70	1.33	0.547	41.2	0.80	4.8	1.20
		後	65	1.20	0.173	14.4	0.80	1.7	1.20
モノ	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	前	71	33.9	3.99	11.8	21	43	34.5
		後	71	33.9	3.99	11.8	21	43	34.5
オルト	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	前	71	1900	163	8.6	1100	2300	1900
		後	70	1910	132	6.9	1600	2300	1900
ト異	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	前	71	843	52.3	6.2	650	930	840
		後	70	846	47.2	5.6	720	930	845
性	2, 3, 4, 4', 5 -PeCB (#114)	前	71	35.8	3.12	8.7	28	42	36.0
		後	71	35.8	3.12	8.7	28	42	36.0
	2, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#167)	前	71	68.3	5.62	8.2	57	85	68.0
		後	71	68.3	5.62	8.2	57	85	68.0
	2, 3, 3', 4, 4', 5 -HxCB (#156)	前	71	158	20.5	13.0	39	210	160
		後	69	159	13.6	8.5	130	190	160
	2, 3, 3', 4, 4', 5' -HxCB (#157)	前	71	38.9	4.23	10.9	30	60	38.7
		後	70	38.6	3.41	8.8	30	46	38.6
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' -HpCB (#189)	前	71	18.2	1.88	10.3	14	23	18.0
		後	71	18.2	1.88	10.3	14	23	18.0
その	ノンオルト	前	71	468	42.9	9.2	340	550	470
		後	71	468	42.9	9.2	340	550	470
他	モノオルト	前	71	3090	227	7.3	2000	3600	3100
		後	70	3110	186	6.0	2800	3600	3100
	計(DL-PCBs)	前	71	3570	252	7.1	2400	4100	3550
		後	70	3580	210	5.9	3200	4100	3550

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

表2-1-7(4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：ダイオキシン類）
 (毒性当量：TEQ)（「底質調査測定マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	棄却*	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		最小値 (pg/g)	最大値 (pg/g)	中央値 (pg/g)
					S. D. (pg/g)	CV %			
T	PCDDs+PCDFs	前	71	30.2	6.39	21.2	3.7	54	29.0
		後	69	30.2	4.83	16.0	19	45	29.0
E	DL-PCBs	前	71	1.34	0.177	13.2	1.0	2.3	1.30
		後	69	1.32	0.115	8.8	1.1	1.6	1.30
Q	(PCDDs+PCDFs)+ (DL-PCBs)	前	71	31.6	6.47	20.5	5.1	55	31.0
		後	69	31.6	4.98	15.7	20	46	31.0

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

表2-1-8 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：ダイオキシン類）
 （「簡易測定法マニュアル」による抽出）

区分	分析項目	回答数	平均値 (pg/g)
PCDDs異性体	2, 3, 7, 8-TeCDD	1	0.8
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1	4.3
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	1	4.3
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	1	32
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	1	11
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	1	1300
	OCDD	1	15000
PCDFs異性体	2, 3, 7, 8-TeCDF	1	4.2
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	1	5.9
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	1	3.9
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1	24
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	1	11
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	1	1.4
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	1	12
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	1	360
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	1	39
OCDF	1	1600	
ノオルト異性体	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	1	16
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	1	500
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	1	12
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	1	1.4
モノオルト異性体	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	1	36
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	1	2000
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	1	900
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	1	40
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	1	73
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	1	170
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	1	37
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	1	20
TEQ	PCDDs+PCDFs	1	38
	DL-PCBs	1	1.4
	(PCDDs+PCDFs)+(DL-PCBs)	1	40

(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、廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）については図2-1-2に示す。

模擬水質試料（揮発性有機化合物）については図2-1-3に示す。

底質試料（ダイオキシン類）については、図2-1-4に「底質調査測定マニュアル」による抽出の結果を示す。

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。

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、廃棄物（ばいじん）試料（溶出試験：重金属類）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

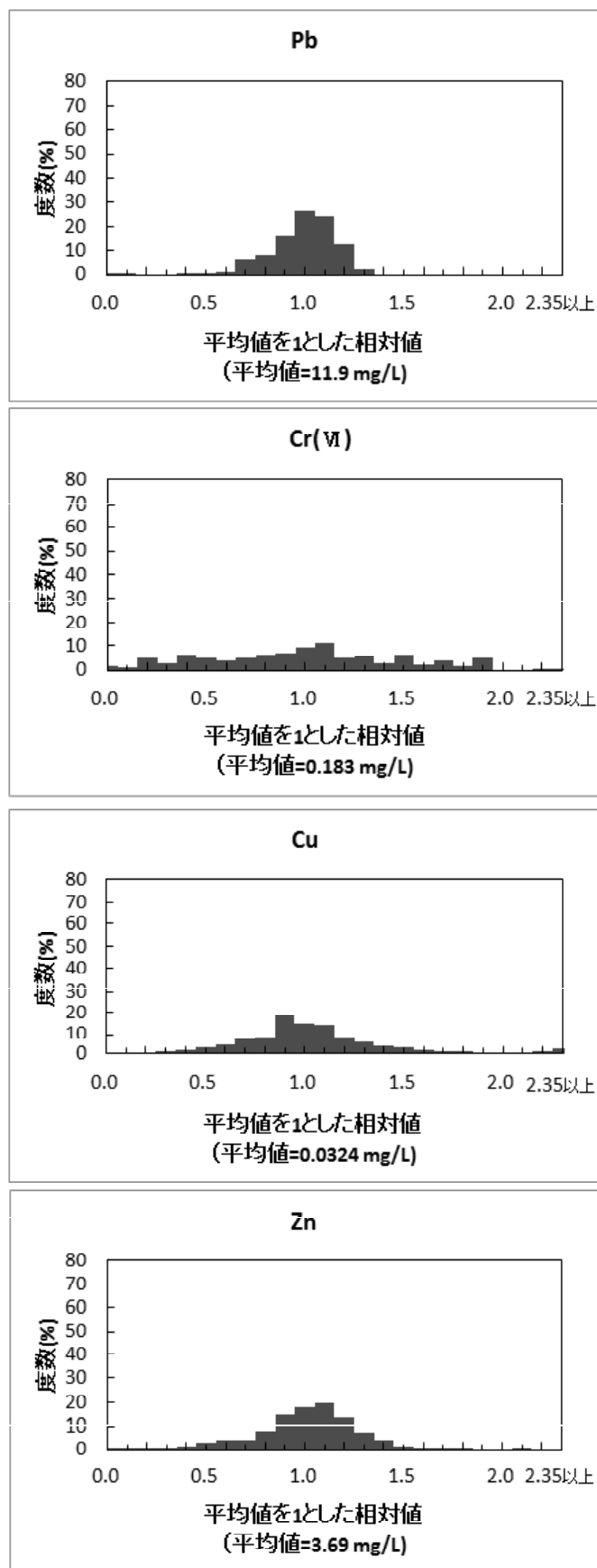


図2-1-2 廃棄物（ばいじん）試料（重金属類）に関するヒストグラム

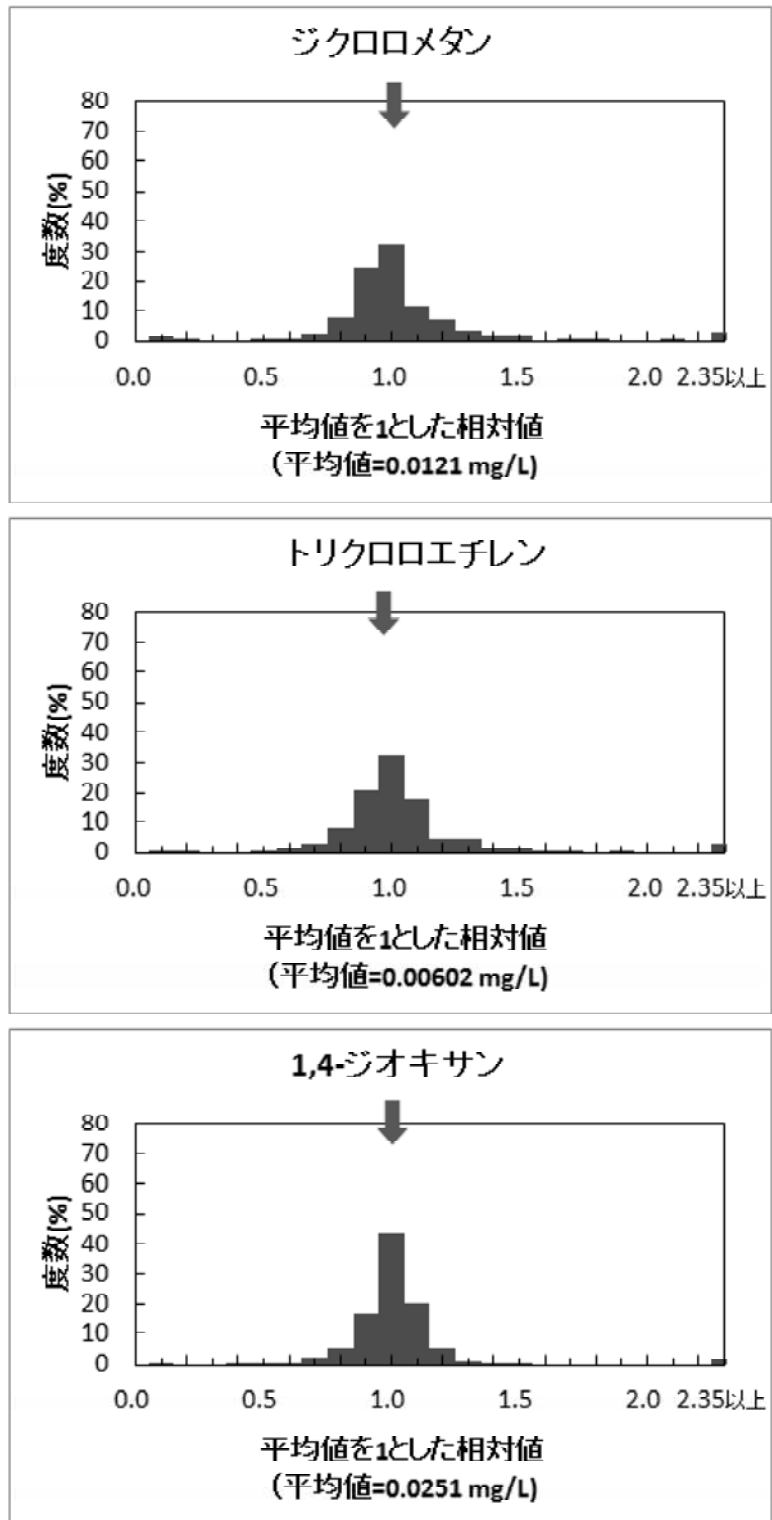


図2-1-3 模擬水質試料（揮発性有機化合物）に関するヒストグラム
↓は設定値（調製濃度）

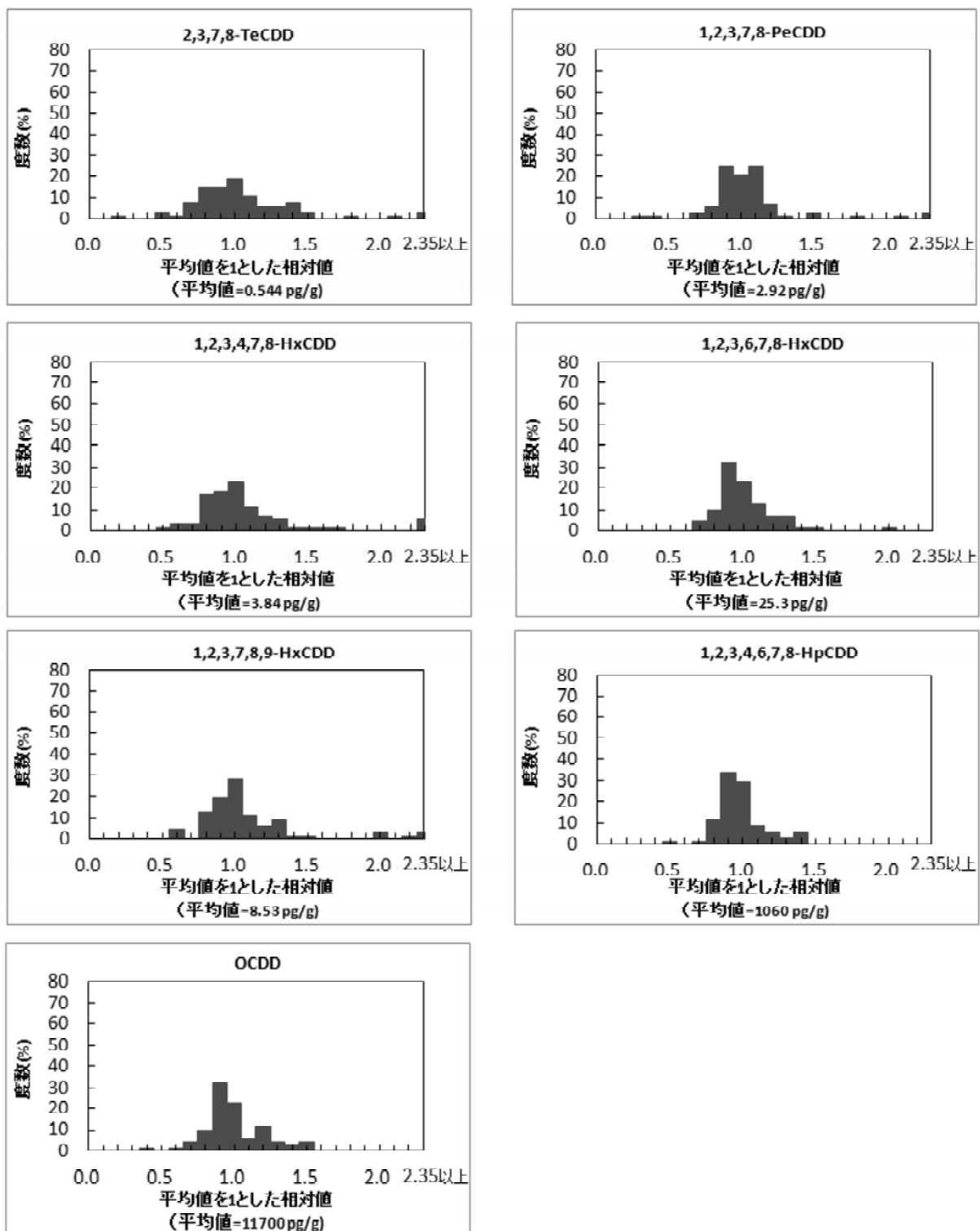


図2-1-4(1) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(PCDDs異性体：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

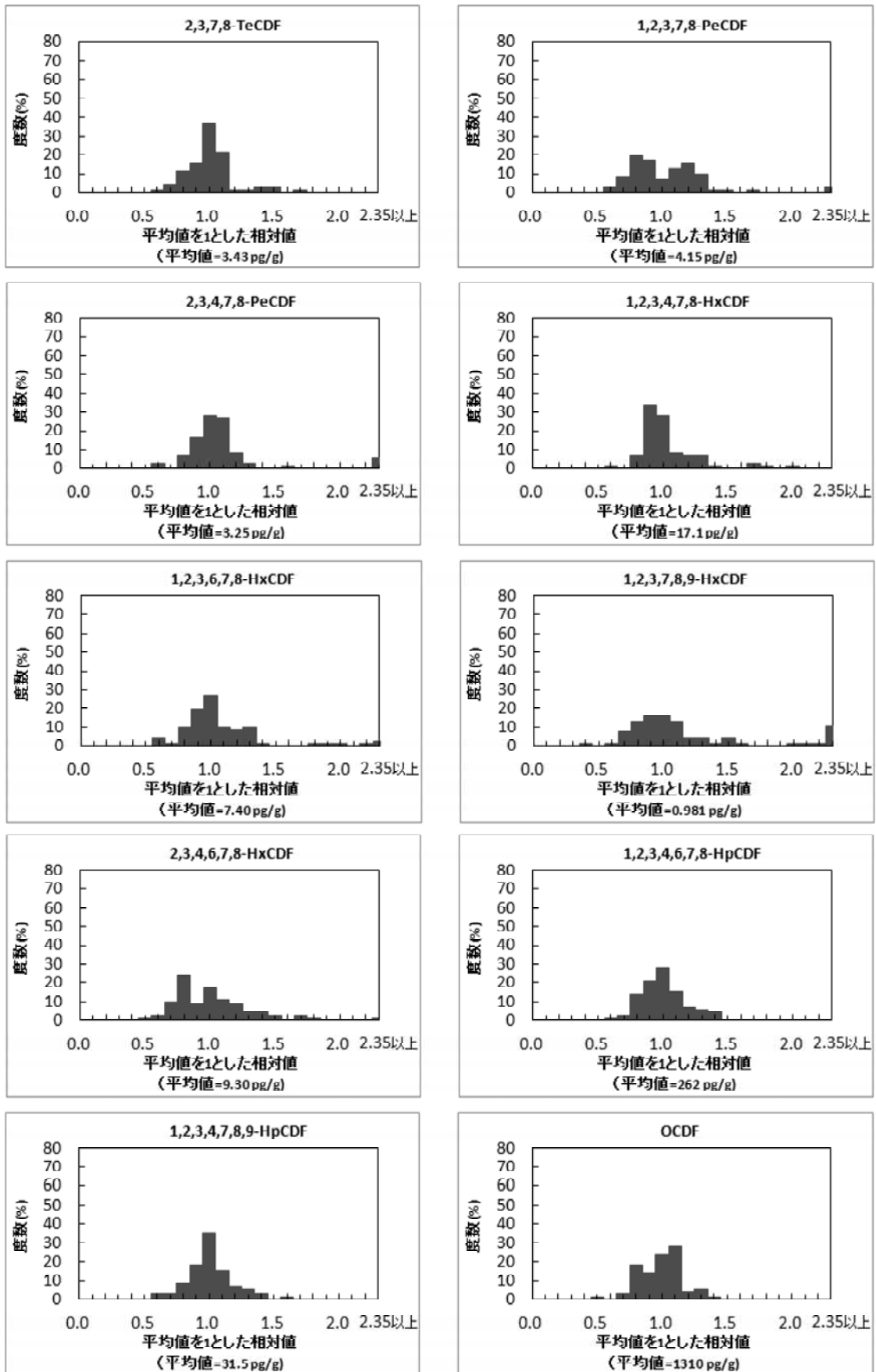


図2-1-4(2) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(PCDFs異性体：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

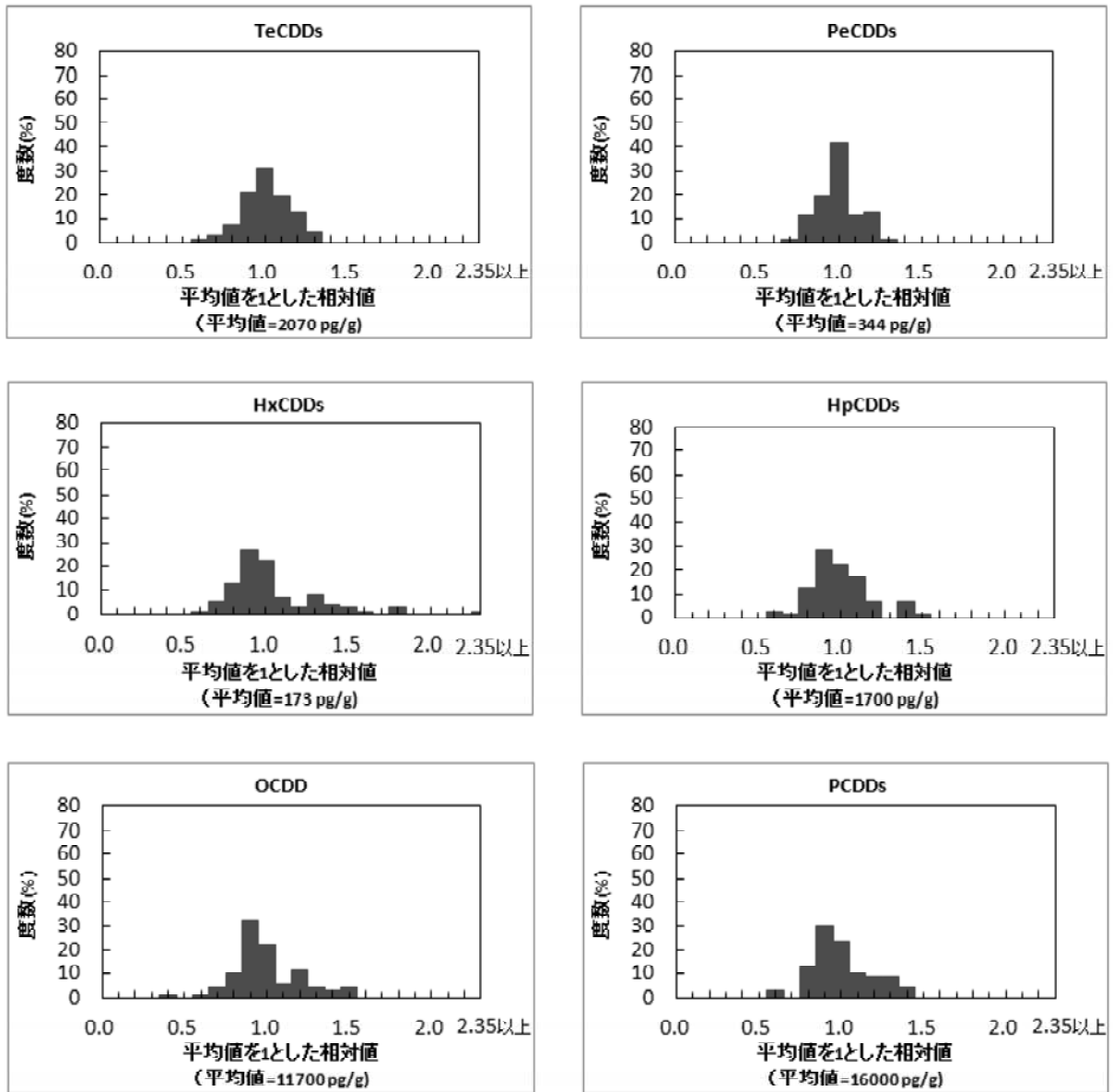


図2-1-4(3) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(PCDDs同族体：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

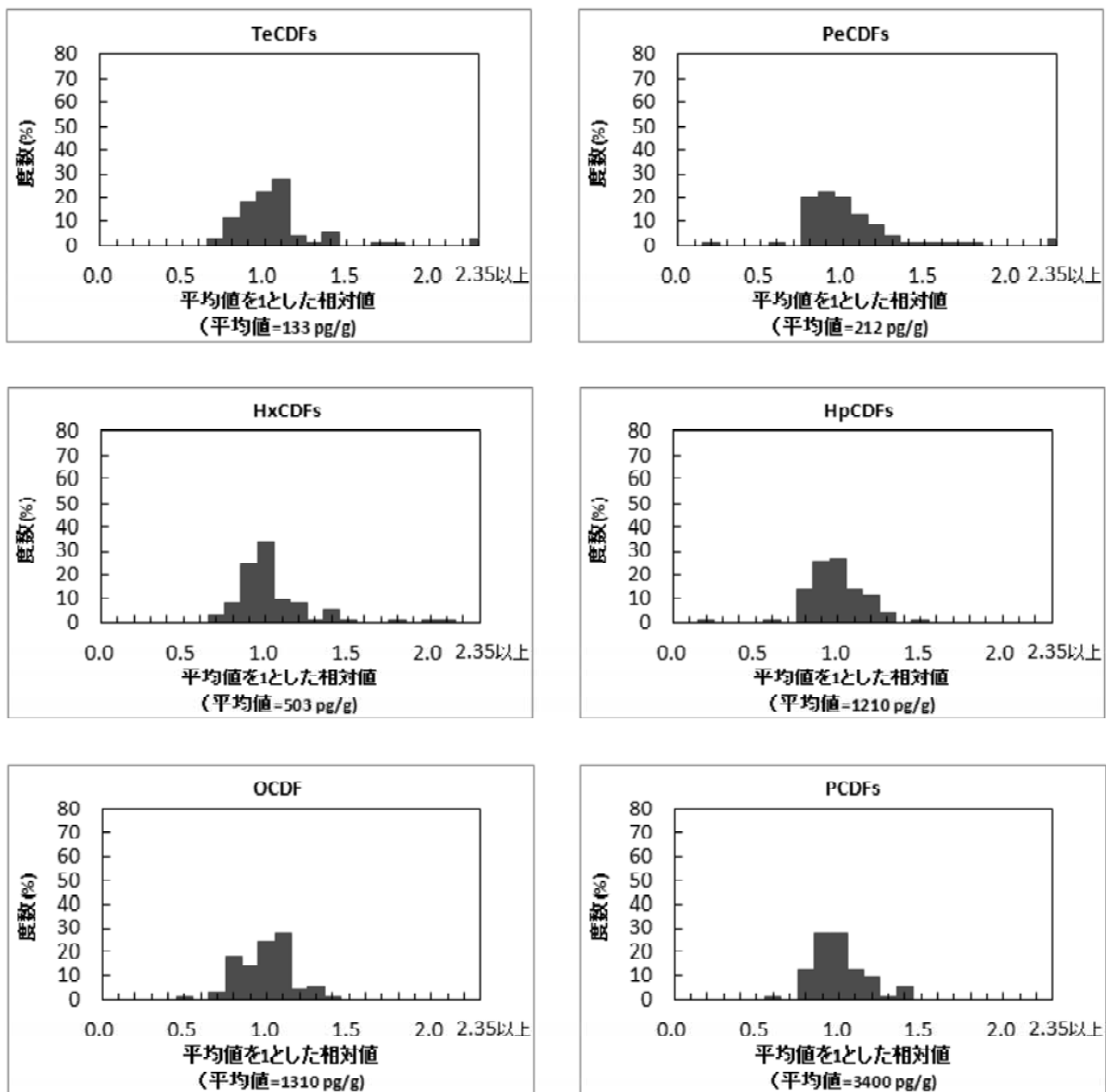


図2-1-4(4) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(PCDFs同族体：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

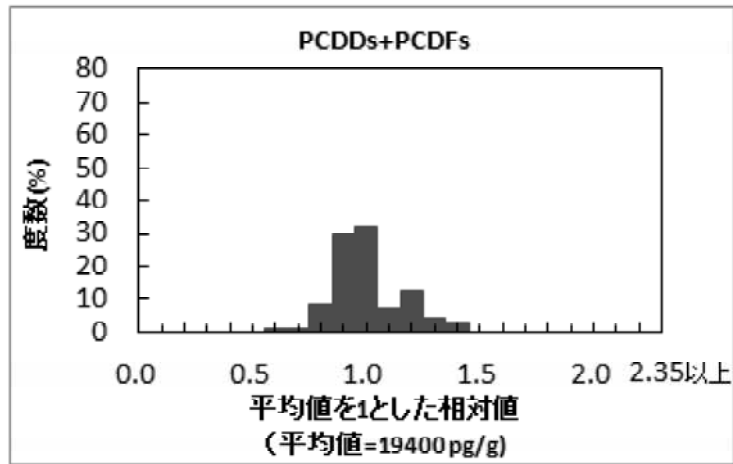


図2-1-4(5) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(同族体(PCDDs+PCDFs)：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

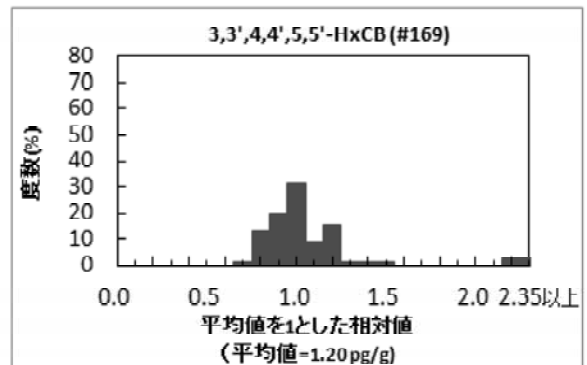
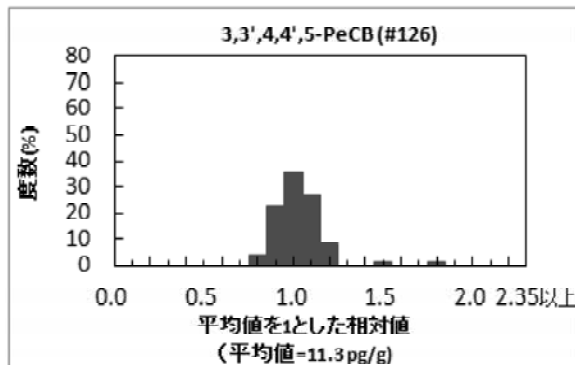
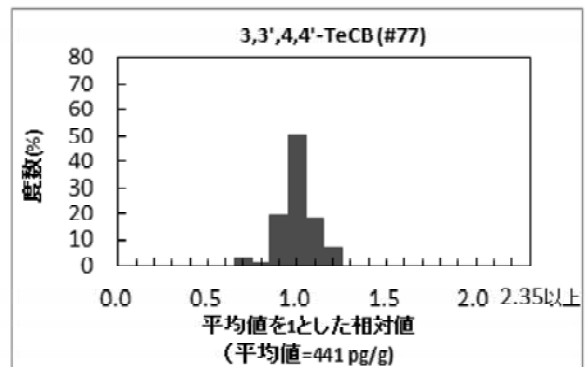
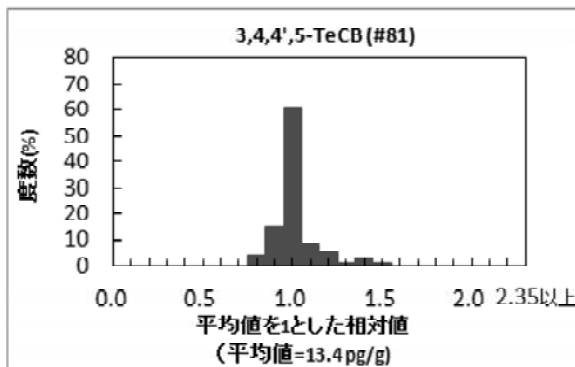


図2-1-4(6) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
(DL-PCBs(ノオト異性体)：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

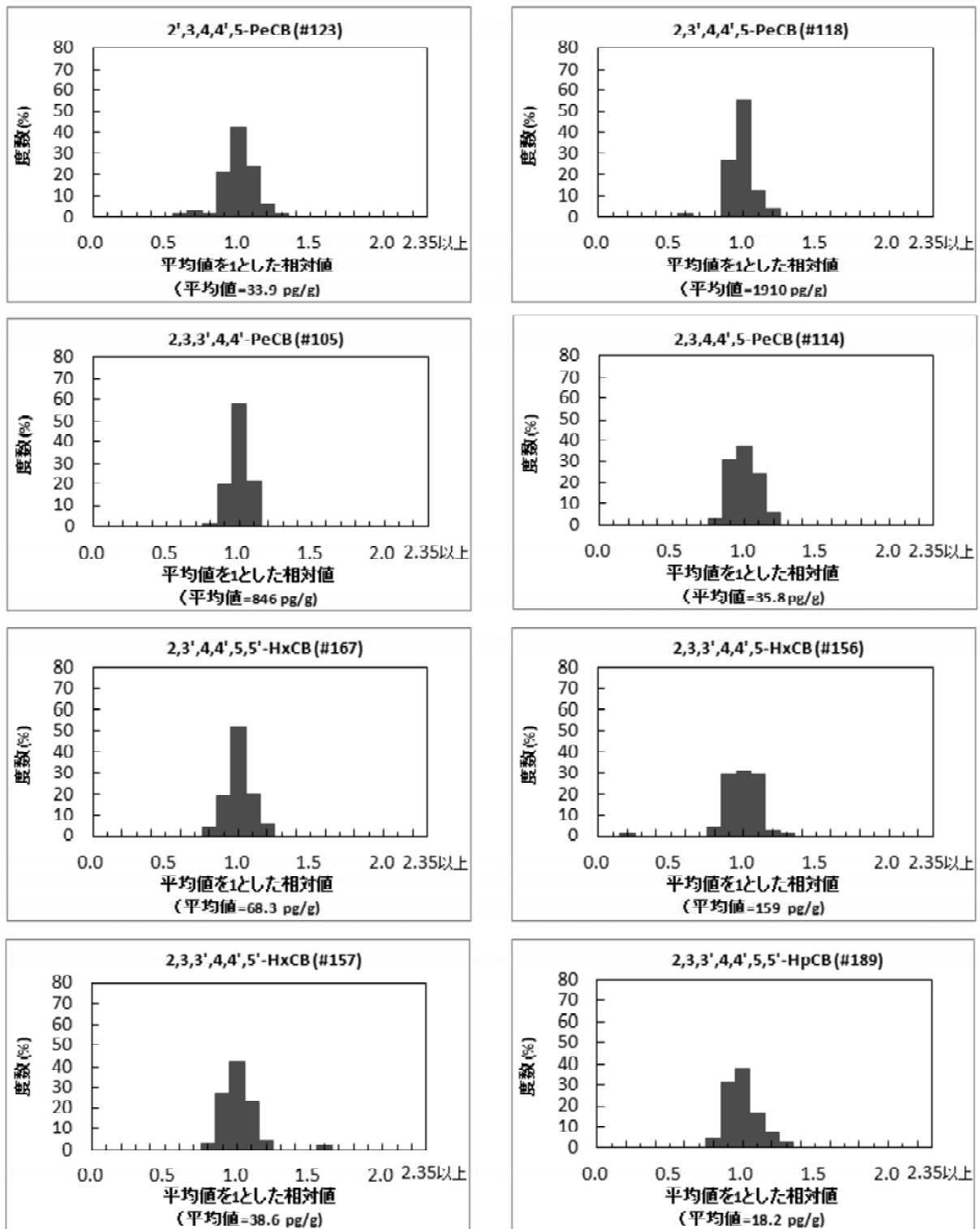


図2-1-4(7) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
 (DL-PCBs(モノオルト異性体)：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

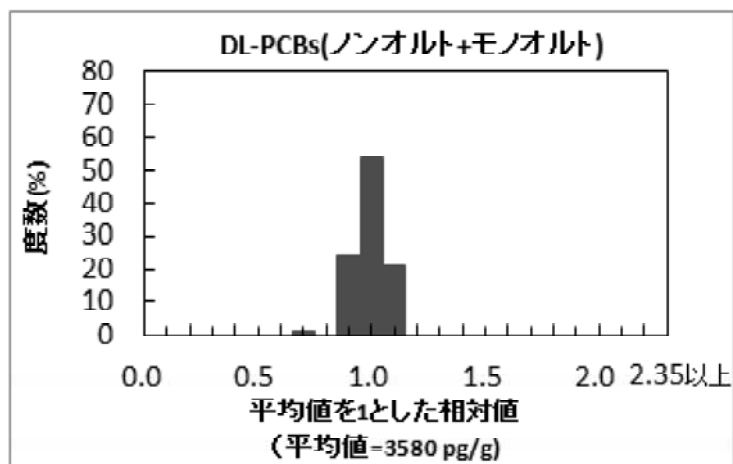
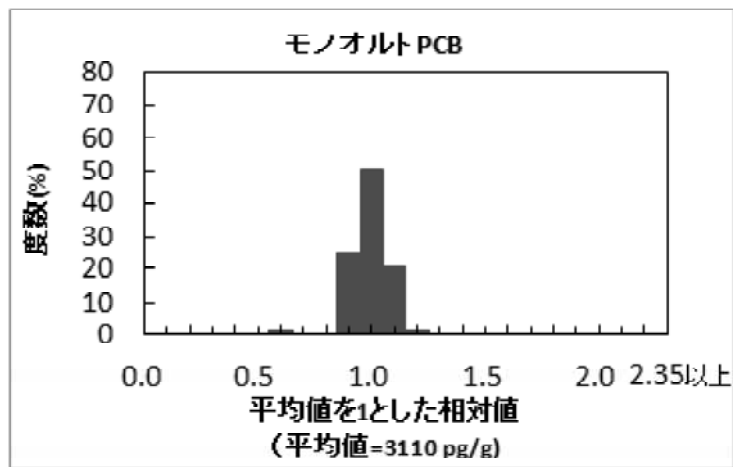
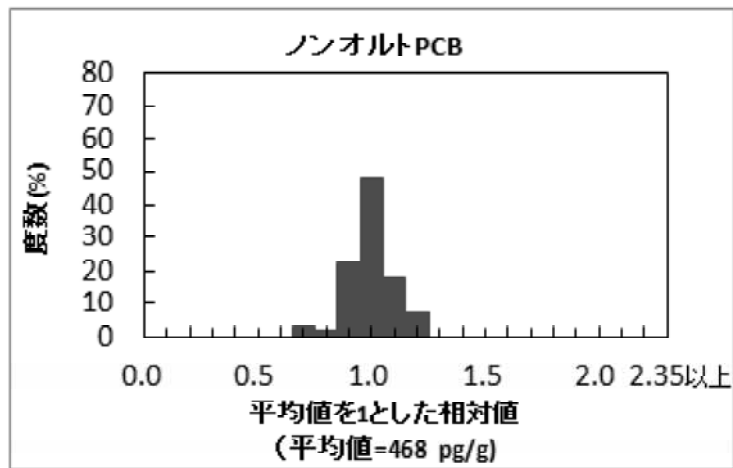


図2-1-4(8) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
 (DL-PCBs(異性体濃度の総和)：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

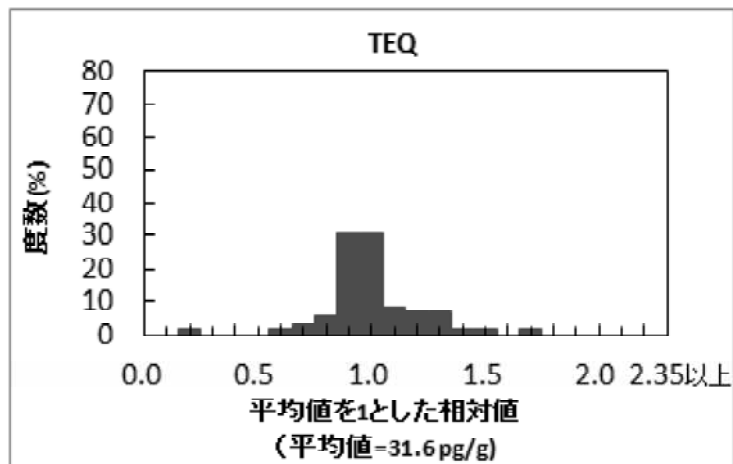
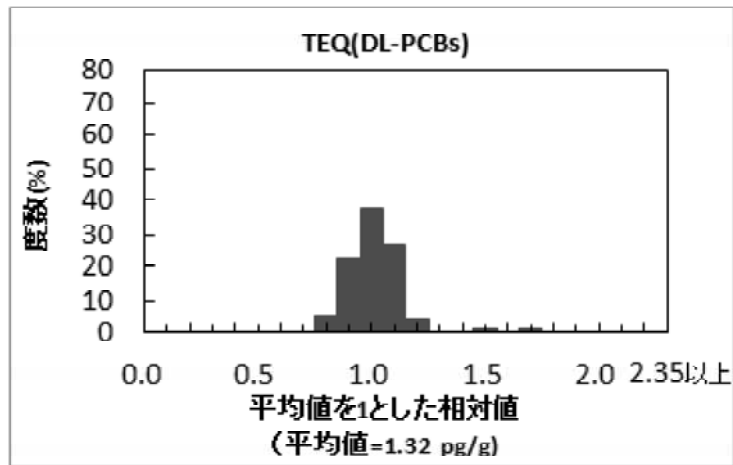
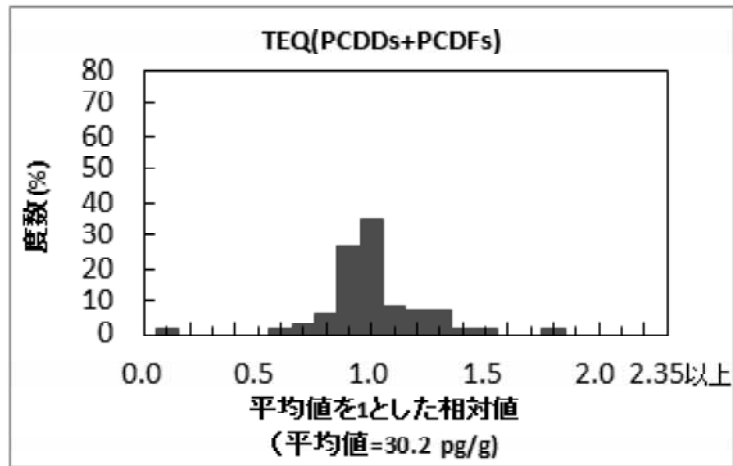


図2-1-4(9) 底質試料（ダイオキシン類）に関するヒストグラム
 (毒性当量(TEQ)：「底質調査測定マニュアル」による抽出)

(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) 廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験:重金属類)の4項目は表2-1-9(1)～(4)、(b) 模擬水質試料(揮発性有機化合物)の3項目は表2-1-10(1)～(3)、(c) 底質試料(ダイオキシン類)は表2-1-11(1)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) 廃棄物（ばいじん）試料

表2-1-9(1)-1 分析方法別回答数

(廃棄物（ばいじん）試料：溶出試験：鉛)

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. フレーム原子吸光法	71	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	4	0	0	1	0	0	1
3. ICP発光分光分析法	151	0	0	3	0	2	5
4. ICP質量分析法	118	0	0	1	0	1	2
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	344	0	0	5	0	3	8

表2-1-9(1)-2 分析方法に関する解析

(廃棄物（ばいじん）試料：溶出試験：鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	71	11.8	1.98	16.8
2. 電気加熱原子吸光法	3	14.5	0.69	4.8
3. ICP発光分光分析法	146	11.6	1.83	15.7
4. ICP質量分析法	116	12.2	1.72	14.2
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：2と3

表2-1-9(2)-1 分析方法別回答数

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：六価クロム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					室内精度 大きな値	計
		n≠3	ND 等	Grubbs				
				小さな値	大きな値			
1.ジフェニルカルバジド吸光光度法	67	0	24	0	0	1	25	
2.フレイム原子吸光法	9	0	2	0	0	0	2	
3.電気加熱原子吸光法	13	0	3	0	0	0	3	
4.ICP発光分光分析法	70	0	7	0	0	0	7	
5.ICP質量分析法	51	0	1	0	0	0	1	
6.流れ分析法	0	0	0	0	0	0	0	
7.その他	0	0	0	0	0	0	0	
合計	210	0	37	0	0	1	38	

表2-1-9(2)-2 分析方法に関する解析

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：六価クロム)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1.ジフェニルカルバジド吸光光度法	42	0.189	0.0884	46.7
2.フレイム原子吸光法	7	0.136	0.0624	45.8
3.電気加熱原子吸光法	10	0.170	0.117	68.6
4.ICP発光分光分析法	63	0.183	0.0888	48.6
5.ICP質量分析法	50	0.189	0.100	53.2
6.流れ分析法	0	-	-	-
7.その他	0	-	-	-

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

表2-1-9(3)-1 分析方法別回答数

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：銅)

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. ジエチルジチオカルバミド酸 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
2. フレーム原子吸光法	30	0	6	0	0	0	6
3. 電気加熱原子吸光法	17	0	0	0	1	0	1
4. ICP発光分光分析法	133	0	6	0	8	1	15
5. ICP質量分析法	112	0	4	0	1	0	5
6. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	293	0	16	0	10	1	27

表2-1-9(3)-2 分析方法に関する解析

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：銅)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法	1	0.0398	-	-
2. フレーム原子吸光法	24	0.0309	0.00689	22.3
3. 電気加熱原子吸光法	16	0.0335	0.0108	32.2
4. ICP発光分光分析法	118	0.0337	0.0107	31.7
5. ICP質量分析法	107	0.0311	0.00688	22.1
6. 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：3と5、4と5

表2-1-9(4)-1 分析方法別回答数

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：亜鉛)

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. フレーム原子吸光法	66	0	0	0	0	0	0
2. 電気加熱原子吸光法	1	0	0	0	0	0	0
3. ICP発光分光分析法	158	0	0	0	1	1	2
4. ICP質量分析法	104	0	0	0	0	0	0
5. その他	0	0	0	0	0	0	0
合計	329	0	0	0	1	1	2

表2-1-9(4)-2 分析方法に関する解析

(廃棄物 (ばいじん) 試料：溶出試験：亜鉛)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	66	3.72	0.962	25.8
2. 電気加熱原子吸光法	1	3.63	-	-
3. ICP発光分光分析法	156	3.66	1.03	28.2
4. ICP質量分析法	104	3.72	0.842	22.6
5. 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%)

(b) 模擬水質試料（揮発性有機化合物）

表2-1-10(1)-1 分析方法別回答数

(模擬水質試料：ジクロロメタン)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きな値	
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS)	57	0	0	3	3
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS)	264	0	4	12	16
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID)	0	0	0	0	0
4. その他 (HS-GC/ECD)	1	0	0	0	0
合計	322	0	4	15	19

表2-1-10(1)-2 分析方法に関する解析

(模擬水質試料：ジクロロメタン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップーガス chromatography 質量分析法 (PT-GC/MS)	54	0.0120	0.00179	15.0
2. ヘッドスペースーガス chromatography 質量分析法 (HS-GC/MS)	248	0.0122	0.00193	15.9
3. パージ・トラップーガス chromatography 法 (PT-GC/FID)	0	-	-	-
4. その他 (HS-GC/ECD)	1	0.0113	-	-

(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2-1-10(2)-1 分析方法別回答数

(模擬水質試料：トリクロロエチレン)

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. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	59	0	0	3	3
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	269	0	2	11	13
3. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)	0	0	0	0	0
4. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)	1	0	0	0	0
5. 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC/ECD)	0	0	0	0	0
6. その他	0	0	0	0	0
合計	329	0	2	14	16

表2-1-10(2)-2 分析方法に関する解析

(模擬水質試料：トリクロロエチレン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	56	0.00611	0.000929	15.2
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	256	0.00600	0.000918	15.3
3. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ法 (PT-GC/ECD)	0	-	-	-
4. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法 (HS-GC/ECD)	1	0.00562	-	-
5. 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法 (溶媒抽出-GC/ECD)	0	-	-	-
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2-1-10(3)-1 分析方法別回答数

(模擬水質試料：1,4-ジオキサン)

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. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	52	0	0	2	2
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	197	1	4	4	9
3. 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	25	0	0	0	0
4. その他	0	0	0	0	0
合計	274	1	4	6	11

表2-1-10(3)-2 分析方法に関する解析

(模擬水質試料：1,4-ジオキサン)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	50	0.0251	0.00276	11.0
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	188	0.0251	0.00297	11.8
3. 活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS)	25	0.0250	0.00256	10.3
4. 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%)

(c) 底質試料 (ダイオキシン類)

表2-1-11(1)-1 分析方法別回答数 (底質試料: ダイオキシン類)

分析方法	回答数	棄却された回答数 (TEQ)			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による方法 ・ソックスレー抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定) 「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」による方法 ・高圧流体抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	71 (1)	0	1	1	2
合計	72	0	1	1	2

(注) 分析方法別に棄却検定を行うこととし、その他の方法に関しては、回答数1であったため、棄却検定を行っていない。

表2-1-11(1)-2 分析方法に関する解析 (底質試料: ダイオキシン類)

外れ値棄却後の解析

分析方法	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度	
			S. D. (pg/g)	CV %
「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」による方法 ・ソックスレー抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定) 「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」による方法 ・高圧流体抽出-GC/HRMS法 (2種類以上のカラムで測定)	69 1	31.6 40.0	4.98 -	15.7 -

(注) 分析方法別に棄却検定を行うこととし、その他の方法に関しては、回答数1であったため、棄却検定を行っていない。

2. 分析項目毎の結果

2. 1 廃棄物（ばいじん）試料

（1）溶出試験：鉛

（a）外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は344で、今回の調査では最も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5回答（全て小さな値として棄却）、並行して行った3回の測定の内変動（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内変動（15.5%）を超えることによる棄却が3回答あり、検出下限値未満との回答はなかった。棄却率は全体で2.3%（8回答）、そのうちGrubbsの方法による外れ値の棄却率は1.5%であった。棄却後（336回答）の平均値は11.9 mg/L、標準偏差は1.85 mg/L、室内精度は15.5%であった。Grubbs検定の下限値は4.97 mg/Lで、上限値は18.8 mg/Lと下限値の3.8倍程度で、差はかなり大きい。ヒストグラムは、平均値をピークとしたなだらかな山型で、小さい値の方に裾を引く傾向があった。

溶出液作成時の振とう方法は、ほとんどが平成25年に改定された公定法の通り水平方向で行われていたが、容器の置き方は指定されておらず、横置き（137回答）に比べ、縦置き（191回答）の平均値が若干大きくなる傾向にあった。溶出液は共存物質として塩類を高濃度に含んでおり、共存物質の影響を取り除く操作を行わない場合、分析方法により差が見られたが、今回は溶出操作から行ったことや、鉛もある程度の濃度で含まれていたため、全体的な傾向としては顕著な差ではなかった。

分析方法は、フレイム原子吸光法が71回答で、棄却されたのは無し、電気加熱原子吸光法が4回答で棄却されたのが1回答（小さな値）。ICP発光分光分析法は151回答と最も多く使用され、棄却されたのも5回答（小さな値3回答、大きな室内精度2回答）と最も多く、ICP質量分析法は118回答で棄却されたのが2回答（小さな値、大きな室内精度各1回答）であった。棄却後の平均値は回答数の少ない電気加熱原子吸光法を除くと、各方法とも概ね12 mg/L前後で、室内精度は14～17%程度であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

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、小さな値として棄却されたものでは、共存物質の影響を取り除く操作を行わなかったことが1回答、定量操作時の誤りと思われるものが2回答、報告時の単位の取り違えが1回答、溶出時の不適切なろ紙の使用が1回答であった。大きな室内精度として棄却されたものは、原因が明確にはならなかったが、希釈操作時の誤りや溶出時の容器の置き方等が一因と思われた。

表2-2-1-1 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：鉛）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析法による測定時に、溶出液を適切に希釈しなかったため。	4倍に濃縮した溶出液を絶対検量線法で定量したため、同時に分析された銅及び亜鉛も外れ値にはなっていないものの平均値の4割未満の値になっている。本試料のように共存物質が多い試料で濃縮が必要な場合は、必ず、溶媒抽出等の共存物質との分離をとまらぬ濃縮を行ってほしい。
C	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	内部標準物質の添加量が通常の2倍の量であった。	添付資料を見ると鉛測定用の溶液のみ内標元素の強度が約2倍になっており、アンケートの通りと思われる。内標元素の強度が倍というのは明らかに異常であり、得られた結果を機械的に処理するのではなく、その意味を十分に検討してほしい。
D	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	ICP質量分析法	単位を読み間違えてWebに入力。	添付資料を見ると定量値の1/1000の値が報告されており、アンケートの通りと思われる。
F	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	電気加熱原子吸光法	検液の測定と希釈を繰り返して、適切な濃度範囲を探っていたが、その過程で、希釈試料の取り違いをってしまった。	添付資料からは振とう方向を除き操作に問題はなく、外れ値になったのはアンケートの通りと思われる。振とうが垂直（縦）方向で行われており、規定通り水平方向で行ってほしい。
H	Grubbs (小さい値)	ICP発光分光分析法	塩による妨害・干渉。	紙のろ紙（5C）を使ったため、同時に行った亜鉛でも平均値の1/30と極めて小さい値になっている。溶出液の作成は規定通りメンブランフィルターを使ってほしい。また、振とう後の放置時間が12時間と長い。再吸着の恐れもあるので、振とう後の懸濁がある程度落ち着いたら、できるだけ速やかに、ろ過等の操作を行ってほしい。

表2-2-1-1 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：鉛）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
B	室内精度 (大きい値)	ICP質量分析法	希釈に用いる器具の使用方法が不適切であった可能性が考えられる。	1回目の値が極端に大きく大きな室内精度になっている。1回目のみ、明らかに試料の強度指示値が大きく、内標準元素の強度指示値が小さい。汚染やアンケートの回答のような希釈時の影響、内標準元素添加時の計量ミスなどが考えられる。
E	室内精度 (大きい値)	ICP発光分光分析法	回答なし	2回目の値が極端に小さく大きな室内精度になっている。振とう後の放置時間が16時間と長い再吸着等が生じた可能性があるが、同時に分析した他の成分では異常がないため詳細は不明。バックグラウンド補正を行っておらず、必ず行うことを心がけてほしい。
G	室内精度 (大きい値)	ICP発光分光分析法	抽出用容器を横置き水平振とうしたものと縦置き水平振とうしたものがあつたため。	アンケートの通り置き方の影響があつたものと思われる。十分に振とうされていれば、全体の傾向からは置き方の影響だけで大きな室内精度で外れ値になるほどではなく、横置きの2つの値がかなり小さいため、横置きにした際に、十分に振とうされておらず、溶出が不十分だったと考えられる。

(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、何らかの認証・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、全ての区分において、取得有りの場合、無しに比べて、平均値が大きく、室間精度が小さくなる傾向にあり、認証・資格等の取得による効果が見られた。

2) 重金属類分析の経験

廃棄物、土壌、環境水・地下水等の3つについて、いずれも大部分は分析の経験有りであった。有りの場合、無しに比べ、平均値が大きく、室間精度が小さくなっており、全般的には、こうした経験の有無の差が見られた。

3)室内測定精度

これまで、他の成分も含めて、模擬試料等で全体的に精度が良い場合は室内精度2%、実試料等で全体の室間精度がやや大きい場合は室内精度5%が境界になり、境界を越えると室間精度が大きく（悪く）なる傾向があった。今回は、溶出試験から行ったこともあり全体の室間精度がやや大きく、室内精度5%が境界になり、5%以上の場合、5%未満に比べ、平均値が小さく、室間精度が大きくなる傾向が見られた。

4)結果の確認及び担当者の経験度

溶出液の作成及び鉛の検定とも、分析担当者以外の結果の確認の有無、及び担当者の経験度（昨年度分析した試料数及び経験年数）について明確な差は見られなかった。

5)分析に要した日数

分析に要した日数は、7割以上が5日以内に分析を終えていたが、日数による明確な違いは見られなかった。溶出時の振とうに6時間かかるため、溶出液の作成に1日、検定に1日としても2日程度で完了できる操作であり、分析開始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。

6)溶出操作（試料液の調製）

試料液の調製は、「試料と溶媒を重量体積比10%で混合し、かつその混合液が500 ml以上になるようにし、容器の容積は溶媒の容積の概ね2倍とする」となっている。この条件は概ね守られていたが、守られていない回答も散見された。溶出試験では、後述するろ紙等も含め、こうした基本的な条件を守るのは最も重要なことで、これが守られていないと、溶出液についてどれだけ丁寧に分析したとしても、結果への信頼性は得られないので、絶対に守っていただきたい。

試料と溶媒の混合後、振とう開始までの時間では、多くが直ちに振とうされていたが、2割程度は一定時間放置されており、直ちに振とうした場合に比べ小さな値になる傾向が見られた。放置することで、試料が塊になり、溶出が不十分になる可能性が考えられるため、できるだけ速やかに振とうすることを心がけてほしい。

容器の種類は多くがポリエチレン瓶で、ガラス、ポリプロピレンも使われていたが、ポリエチレン瓶以外の回答数が少なく、違いは明確にならなかった。また、溶媒は約半数が超純水で、蒸留水が1/4、イオン交換水が2割程度であったが、溶媒による特段の差は見られなかった。

7)振とう（容器の置き方）

容器の置き方及び振とう方向について、前回の平成21年度調査では両方とも指定されていなかったため、横置き／水平振り、縦置き／水平振り、横置き／垂直振り、縦置き／垂直振り、の4パターンがあり、縦置き／垂直振りの場合、他の3つに比べて明らかに平均値が大きく、横置き／水平振りの室間精度が最も小さかった。今回の調査では、振とう方向が水平振りと公定法に定められたため、ほぼ水平振りで行われたが、水平振りの容器の置き方で、横置き（回答数137、平均値11.5 mg/L、室間精度16.9%）、と縦置き（回答数191、平均値12.1 mg/L、室間精度14.3%）で平均値に若干の違いが見られた。

メンブランフィルターを使った回答のヒストグラムを見ると、横置き、縦置きで最大ピー

クの位置は変わらないが、横置きの場合9. n mg/L程度の所にもピークがあり、このことが平均値を小さくしているものと思われる。横置きと縦置きを併用したため大きな室内精度で外れ値になったG機関の値は、横置きの場合が9.10 mg/L、9.82 mg/L、縦置きの場合が12.3 mg/Lと報告されており、原因は不明だが、横置きの場合に溶出不足になっている可能性が考えられ、今後、注意が必要である。

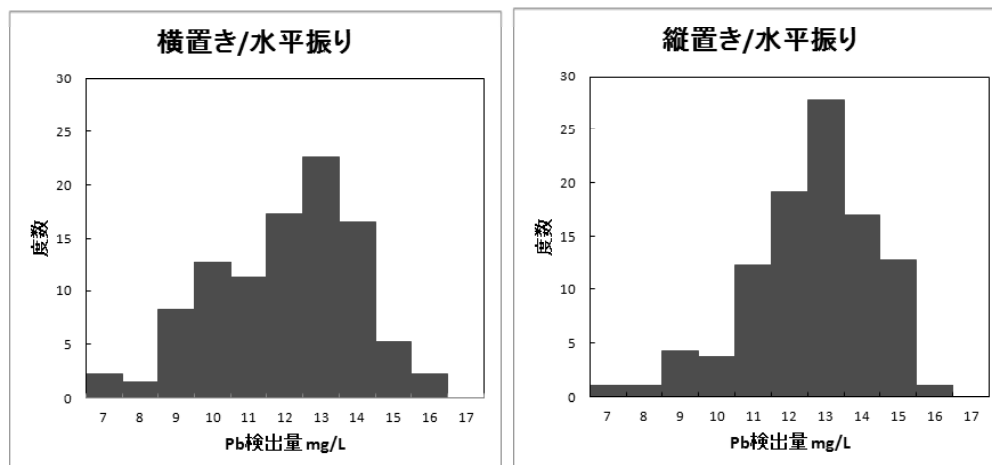


図2-2-1-1 溶出操作（振とう）時の容器の置き方別のヒストグラム
（メンブランフィルター使用の回答に限る）

8) 遠心分離・ろ過

固液分離操作は遠心分離＋ろ過と規定されており、ろ過のみとの報告も1割程度あったが、遠心分離も行った場合との違いは明確にならなかった。遠心分離では重力加速度3000 Gとされているが、2500 G未満の場合それ以上に比べて平均値が小さくなる傾向があった。遠心分離の時間は公定法通りの20分が概ね守られていた。

ろ過は、以前は孔径1 μmのグラスファイバーフィルターペーパー（GFP）で行うことになっていたが、公定法が改定され、同じ孔径のメンブランフィルターで行うこととされた。大部分がメンブランフィルターで行われ、GFPの回答も数件あったが明確な違いはなかった。紙のろ紙（JIS 5C）の回答もあったが、以前から指摘されているとおり明らかに小さな値になっており、外れ値の原因にもなることから、絶対に使用しないしてほしい。メンブランフィルターの材質は、7割がセルロースで、PTFEが2割程度あったが、材質の違いによる差は見られなかった。ろ過の方法はほとんどが吸引ろ過で、加圧ろ過、自然ろ過も数件報告があった。回答数が少なく違いは明確ではないものの、いずれも吸引ろ過に比べ小さな値になっていた。

振とう後、遠心分離（ないしろ過）開始までの放置時間は、多くは1時間以内であったが、前回の平成21年度調査と同様に、6時間以上放置した場合、それ未満よりも値が小さくなる傾向があった。懸濁がある程度落ち着くのを待つことはあると思うが、長時間の放置は再吸着等の恐れもあり好ましくない。

9) 溶出液の保存及び前処理

溶出液の保存処理は、何もしないが2/3で、硝酸添加（1/4程度）に比べ若干平均値が大きくなったが明確な差は見られなかった。保存は冷暗所がほとんどで、室温も15%ほどあ

ったが明確な差は見られなかった。前処理は、硝酸酸性で煮沸（143回答）及び硝酸で分解（120回答）の硝酸のみを使用したものが合わせて8割程度であったが、前処理を行わない（17回答）場合も含め、明確な差は見られなかった。今回は溶出液中の塩濃度が高いこともあり、硝酸酸性で煮沸の場合でも塩類が析出したとのコメントがあった。析出した塩類に分析対象成分が吸着される恐れもあるので、十分に注意をしてほしい。また、この段階で溶液を濃縮した例も見られたが、上記のようなロスも考えられるため、塩濃度が高い試料の濃縮が必要な場合は、溶媒抽出等の共存物質との分離をとまなう濃縮を行ってほしい。

10) 分析方法

ICP発光分光分析法が最も多く、次いでICP質量分析法が多く用いられ、前回の平成21年度調査と比べると、2つの原子吸光法が減り、その分ICP質量分析法が増えている。回答数の少ない電気加熱原子吸光法を除くと、ICP質量分析法の平均値が12.2 mg/Lと最も大きく、フレイム原子吸光法（11.8 mg/L）、ICP発光分光分析法（11.6 mg/L）の順になり、室間精度はICP質量分析法が14.2%と最も小さく、ICP発光分光分析法（15.7%）、原子吸光法（16.8%）の順に大きくなった。ICP質量分析法は基本的に内標準法で定量されること及び、感度が高いため高倍率に希釈することで共存物質の影響を取り除けるが、フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法では、絶対検量線での定量や溶媒抽出等の分離操作を行わない場合にマトリクスの影響を受けたためと思われる。電気加熱原子吸光法は、平均値14.5 mg/Lとかなり高い値で、室間精度4.8%と値もそろっていたが、回答数が少なく評価は難しい。

11) 溶媒抽出等の分離操作

鉛と共存物質の分離操作は、溶媒抽出が52回答、キレート樹脂による固相抽出が13回答あった。ICP質量分析法では前述したように希釈により共存物質の影響を除けるため、全体的には溶媒抽出等（溶媒抽出ないし固相抽出）を行った場合（65回答、平均値12.1 mg/L、室間精度14.7%）と行わなかった場合（271回答、平均値11.8 mg/L、室間精度15.7%）での差は明確にならなかったが、フレイム原子吸光法では、行った場合（31回答、平均値12.4 mg/L、室間精度13.1%）、行わなかった場合（40回答、平均値11.3 mg/L、室間精度18.5%（ただし、抽出等の有無の報告がない場合には、無に含めた回答数を示す。以下同様））に比べ明らかに平均値が大きく、室間精度は小さくなり、共存物質から分離する効果が認められた。

抽出溶媒は酢酸ブチル（40回答）が最も多く、他にはMIBK（8回答）等が使われており、キレートは報告されたものは全てDDTCであった。固相抽出のキレート樹脂はイミノ二酢酸キレートが12回答で、ディスクが4回答、カートリッジカラムが8回答あった。

12) 定量方法

フレイム原子吸光法は、標準添加法2回答の他は絶対検量線法（69回答）で定量されていた。前述の通り、溶媒抽出等の有無により差が見られ、標準添加法は溶媒抽出等なしで測定されているため、絶対検量線法に限れば溶媒抽出等無しの場合（38回答）平均値11.1 mg/Lで、有りの場合に比べ平均値の差は若干広がった。

ICP発光分光分析法では、絶対検量線法（36回答、平均値10.6 mg/L、室間精度18.8%）、標準添加法（11回答、平均値12.4 mg/L、室間精度15.8%）及び内標準法（96回答、平均値11.9mg/L、室間精度13.3%）が使われており、絶対検量線法は平均値が小さく、室間精度

も大きくなっていった。絶対検量線法は共存物質の影響を強く受けるため、これまでの調査で溶媒抽出等の共存物質からの分離操作の効果が大きく現れており、溶媒抽出等無しの場合（25回答）平均値10.4mg/L、室間精度18.3%と他に比べ明らかに、平均値が小さく、室間精度は大きかった。内標準法では、有りの場合（18回答、平均値12.1 mg/L、室間精度14.1%）と無しの場合（79回答、平均値11.9 mg/L、室間精度13.2%）で差は明確にならなかった。内標準物質はイットリウムが最も多く（82回答）、他にイッテルビウム（10回答）、インジウム（5回答）が使われていたが、明確な差はなかった。

ICP質量分析法は、ほとんど全て内標準法（114回答）で行われていた。内標準物質はタリウムが79回答と最も多く、他にインジウム（13回答）、ビスマス（10回答）などが使われていたが、タリウム以外の回答が少なかったこともあり、明確な違いは見られなかった。コリジョンリアクションセルによる補正は、行ったのが100回答で、ヘリウム（83回答）及び水素（16回答）が使われていたが、行わなかった場合やヘリウム以外の回答が少ないこともあり、明確な差は見られなかった。

バックグラウンド補正は、フレイム原子吸光法、ICP発光分光法のほとんどで行われていたが、行っていないとの回答もあった。今回のように共存物質の多い試料では必須と心得てほしい。

（c）過去の結果との比較

ばいじん試料中の鉛を対象とした調査は、平成8年度（純水溶出及び1 mol/L硝酸抽出）、平成20年度（溶出液を配付）及び平成21年度（純水溶出）に行われている。前回の平成21年度調査は、平成8年度調査に比べ格段に精度が向上しており、本調査の成果が顕著に表れていたが、今回も改善された成果が維持されていることが確認できた。平成20年度調査は溶出液を配付して行い、平成21年度調査は溶出操作から行ったことで、この差が溶出試験による影響と取ることができ、この結果もふまえて平成25年度にさらなる精度向上のために公定法の溶出操作の部分の改定が行われた。振とう方向は水平振りに統一され、ろ紙はGF Pからメンブランフィルターに変更されたことから、今回の調査では平成21年度より精度が向上することも期待されたが、結果としてはほぼ同等であった。

表2-2-1-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（鉛）

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 %	
8年度	ばいじん	445	7.78	2.96	38.1	mg/L、純水溶出
		425	18.9	10.8	57.0	mg/L、酸抽出（1 mol/L硝酸）
20年度	ばいじん溶出液	406	12.3	1.24	10.0	mg/L、純水で溶出した溶液に硝酸を加えてpH1.0に調整
21年度	ばいじん	374	10.4	1.49	14.3	mg/L、純水溶出
28年度	ばいじん	336	11.9	1.85	15.5	mg/L、純水溶出

(d) 総括評価・今後の課題

平成25年度に公定法の改定が行われてから初めての溶出試験で、概ね前回の平成21年度調査と同等で良好な結果であったが、公定法改定の効果は明らかにならなかった。最大の原因は、溶出操作の際の容器の置き方で、横置きの場合に、溶出不足によると思われる低濃度の回答が一定数あったことによる。原因は不明だが、今後、振とうの際に溶出が十分に行われているか、しっかりと確認することが必要と思われた。公定法で改定された振とう方向やメンブランフィルターによるろ過は概ね守られていたが、試料と溶媒の混合比や容器の容量、遠心分離の際の加速度等も含め条件が守られていない回答も散見された。繰り返しになるが、溶出試験はこうした決まり事を守って行うことが前提であるので、きちんと守ってほしい。また、試料と溶媒の混合から振とう開始まで及び振とう終了から遠心分離開始までに、長時間放置されていた回答があった。振とうに6時間かかるためタイミングの問題があることや、振とう後、溶液がある程度落ち着くのを待つために一定の時間が必要なことは理解できるが、長時間の放置は溶出不足を招いたり、再吸着等の影響を受けたりする恐れがあるため、できるだけ速やかに次の操作に移るよう心がけてほしい。分析操作では、溶出液中の塩濃度が高いことから、前処理等で塩類の析出に注意した等のコメントが多く寄せられ、共存物質の影響に留意して行われたことが見て取れた。溶出操作から行ったことで、溶媒抽出等による共存物質からの分離操作の効果が明確にならなかった部分もあるが、今回のような高塩濃度試料の、フレイム原子吸光法や、ICP発光分光分析法での分析に際しては、共存物質からの分離操作を行うことを考慮してほしい。

(2) 溶出試験：六価クロム

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は210であり、ばいじん試料中の他項目（鉛、銅及び亜鉛）の回答数300前後に比べて少なかった。棄却された回答数38（棄却率18.1%）であり、他項目と比べて外れ値等は多かった。そのうちGrubbs検定で外れ値となったものはなく、室内変動が大きかった外れ値も1回答と少なかったが、「ND等」（検出下限値未満）は37回答と多かった。これらの外れ値等を棄却した後の172回答の平均値は0.183 mg/L、室間精度CVは50.5%であり、同じ試料中の他項目の室間精度15.5～27.9%よりも大きい値であった。分析結果のヒストグラムは広い範囲に分布し、低値側に偏った形を示し、平均値と中央値（0.187 mg/L）は概略一致していたが、最大頻度の階級は平均値の1.1倍程度であった、全体的には、精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかったと考えられる。

用いられた分析方法は、ジフェニルカルバジド吸光光度法が67回答、ICP発光分光分析法が70回答、ICP質量分析法が51回答の3方法が多く、フレーム原子吸光光度法が9回答、電気加熱原子吸光光度法が13回答と少なく、流れ分析法（原理はジフェニルカルバジド吸光光度法と同じ）の回答はなかった。なお、適用の多かった3方法について、外れ値等となった「ND等」の回答は、ジフェニルカルバジド吸光光度法24（67回答中の棄却率35.8%）、ICP発光分光分析法7（棄却率10.0%）、ICP質量分析法1（棄却率2.0%）であり、棄却率ではジフェニルカルバジド吸光光度法が最も大きかった。なお、室内変動が大きかった1回答はジフェニルカルバジド吸光光度法であった。外れ値等を棄却後の3方法の平均値は0.183～0.189 mg/L、室間精度は46.7～53.2%であり、各方法に大きな違いはなかった。

六価クロムについては基本精度管理調査として行われ、3回の室内併行測定の結果報告が行われ、上記のように室内測定精度CVが大きい1回答を外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内測定精度を算出し、CVで表すと9.2%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された38回答（ND等37、室内変動が大きい1）及び極端に小さい値（平均値の0.113倍以下）4回答について、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を調べ、表2-2-1-3に示す。

「ND等」の分析結果は37回答と多くあり、全体的には明確な原因はわからなかったが、想定された原因を以下に分析方法別に示す。ジフェニルカルバジド吸光光度法については24回答と多くあり、それらの原因としては他の分析方法では棄却率が小さいことから、他の方法との共通の操作（溶出液の作成や溶出液の保存方法・保存期間）ではない可能性が高いと考えられた。測定時の操作では発色時に「ろ過」や「硫酸の添加量の減」等の操作例がみられたが、原因は共存物質による発色時の問題と想定された（溶出液に含む多量のカルシウム（生成した硫酸カルシウムの沈殿）が主な原因と考えられ、その対応例等については後記8）を参照）。なお、計算間違いも若干あった。フレーム原子吸光法の2回答については、他の方法とも同様に、溶出液の作成や溶出液の保存方法・期間は「ND等」の原因の可能性は小さいと考えられたため、測定時の問題（濃縮による共存物質の影響及びトリオクチルアミンによる溶媒抽出でのロス）が原因と想定された。電気加熱原子吸光法の3回答についても、フレーム原子吸光法と同様に測定時の問題が原因と考えられ、空試験値が

試料と同程度の指示値（2回答）、不明（1回答）と想定された。ICP発光分光分析法の7回答についても、フレーム原子吸光法等と同様に測定時の問題が原因と考えられ、多くは共存物質の影響（絶対検量線法による定量）が想定された。ICP質量分析法の1回答については、はっきりした原因はわからないが、検出下限を大きい値としたためにNDになったと想定された。

なお、3回の室内変動が大きかった分析結果はひとつの回答（ジフェニルカルバジド吸光度法）であったが、その原因ははっきりわからなかった。

また、極端に小さい値（平均値の0.113倍以下）は、電気加熱原子吸光法1回答、ICP質量分析法3回答であった。電気加熱原子吸光法については、計算間違いと想定された。ICP質量分析法については、計算間違いや検量線が不適（検量線を広範囲で作成し、定量は最低濃度付近で行う）が想定された。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
I	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	<p>(1)日本工業規格により定められた六価クロムの検定方法(ジフェニルカルバジド吸光度法)では記載されていないが、関連する文献等を調査した結果、カルシウムを大量に含む試料の場合、試料のpHを調整する際に硫酸を用いると硫酸カルシウムの沈殿等により、発色が著しく妨害されることが判明した。</p> <p>(2)硫酸カルシウムの沈殿形成を避けるため、硫酸の代わりに硝酸又はリン酸を用いる方法が有効であることを、関連する文献等により確認した。</p> <p>(3)以上にに基づき、保管されているばいじん試料を用いて再度、溶出試験を行い、硫酸の代わりに硝酸、リン酸を用いて、ジフェニルカルバジド吸光度法による測定を試みた。酸の種類を変更することにより、硫酸カルシウムの沈殿形成はかなり回避されたが、試料には発色が全く認められなかった。</p> <p>(4)試料に六価クロムを加え(0.2 mg/L相当)、以後同様の操作によりジフェニルカルバジドを添加してみたが、発色は認められなかった。したがって、試料中には、六価クロムとジフェニルカルバジドとの反応を妨害する物質が含まれており、本法による六価クロムの定量は困難であることが確認された。</p> <p>(5)なお、初回試験時にはジフェニルカルバジド吸光度法のほか、ICP-MS法により全クロムとして測定を行っており、その結果(0.186 mg/L、変動係数3.32%)は今回の精度管理調査(六価クロム)における中央値(0.187 mg/L)とほぼ完全に一致していた。溶出試験液のpHは13.2を示し、強アルカリ性であったことから、試験液中に3価のクロムは存在せず(水酸化物として沈殿し、遠心分離とろ過操作により除去された)、ICP-MS法による全クロムとしての定量結果を、六価クロムの定量結果として報告すべきであった。</p>	<p>アンケートのように共存物質による発色時の問題のため、極端に小さい吸光度になったと考えられる(共存成分への対応例は後記8)を参照)。なお、報告下限は0.01 mg/L未満となっている。</p>

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
J	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	分析方法は、ジフェニルカルバジド吸光度法ですが、発色段階で多量の沈殿が生じました。 Caなどの共存物質が原因ではないかと推測しています。	ほとんど発色していないため、アンケートのように共存物質による発色時の問題の可能性がある。なお、報告下限は0.003 mg/L未満となっている。
L	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	硫酸を添加すると、多量の白色沈殿が生じた。これが発色を妨害したと考えられる。	「中和処理を行わず、硫酸(1+9)の添加量を最少量にした」となっており、アンケートのように共存物質による発色時の問題の可能性がある。なお、報告下限は0.0009 mg/L未満となっているが、この方法の操作からはこのような低濃度は難しいと考えられる。なお、溶出液作成から検定（分析）操作まで約12日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後なるべく早く分析することが望まれる。
M	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	原因は不明である。なお、試料に標準添加した場合も発色しなかった。T-Crとしては、0.164～0.168 mg/L検出	クロムが検出されていることから（クロムの大部分は六価クロムと想定されるため）、共存物質による発色時の問題の可能性がある。そのために極端に小さい吸光度であり、報告下限は0.005 mg/L未満となっている。
P	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	共存物質の影響	吸光度等から計算すると0.04 mg/L程度となり、0.04 mg/L未満と報告していた。「発色後5種Bのろ紙でろ過」と記載されており、アンケートのように共存物質による発色時の問題の可能性がある。
Q	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	標準液の添加回収試験を前処理前から行わなかったため、分取量が多すぎて妨害物質の影響が残っていることが分らなかった。	添加回収等の再分析を行い中央値程度の値であったことから、アンケートのように共存物質による発色時の問題の可能性がある。そのために極端に小さい吸光度であり、発色の妨害と考えられる。なお、報告下限は0.05 mg/L未満となっている。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
S	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	酸化性又は還元性物質の影響により、発色しなかったのではないかと推測される。	試料中には酸化性又は還元性物質は少ないと想定される。ほとんど発色していないこと、「孔径0.1 μ mのメンブランフィルターでろ過」しており、共存物質による発色時の問題の可能性はある。なお、報告下限は0.01 mg/L未満となっている。
U	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	不明	ICP測定でクロム0.24 mg/Lと測定されていること（クロムの大部分は六価クロムと想定されるため）、ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、報告下限は0.04 mg/L未満となっており、対照液は調製していない。
V	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	試料由来	ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。また、溶出液作成から検定（分析）操作まで約4日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後すぐに分析することが望まれる。なお、分析操作では、リン酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理を追加し、全体的には標準的な操作であるが、報告下限の0.2 mg/L未満は高濃度すぎる。
Y	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	検液ににごりがあったため、ろ過をした。（通常は行わない）	「発色後白色析出物（硫酸カルシウム）を遠心分離により下方へ沈殿」しており、ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、報告下限は0.05 mg/L未満となっている。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
Z	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	共存・妨害物質が除去しきれていなかった可能性がある。共存・妨害物質除去操作の選択が誤っていた可能性がある。	報告下限は0.007 mg/L未満としており、試料量等から計算すると下限値程度の濃度となる。妨害物質の除去として「燐酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理」を追加しているが、全体的には標準的な操作である。なお、外れ値等の原因ではないと思われるが、溶出操作において遠心分離しておらず0.45 μmのフィルターろ過であり、規定とおりの遠心分離後1 μmのフィルターでろ過すべきである。
AB	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	標準の添加回収試験を行い、標準が定量的に回収できたため、JISにある妨害金属イオンの除去を行わなかった。	妨害物質への対応として「希釈」と記載されていたが、希釈が濃度計算に反映されていない可能性がある。なお、「希釈」があり、試料量10 mLと少ないためか、発色は少しである（報告下限は0.05 mg/L未満となっており、「希釈」があるにも関わらず通常の下限值となっている）。
AE	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	不明	ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性も考えられる。なお、報告下限は0.01 mg/L未満となっている。
AF	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	回答なし	ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、報告下限は0.04 mg/L未満となっている。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AG	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	共存物質の影響	妨害物質への対応として「共沈除去及びろ過」しており、ほとんど発色していないことからアンケートのように共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、溶出液作成から検定（分析）操作まで約12日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後なるべく早く分析することが望まれる。報告下限は0.05 mg/L未満となっている。
AH	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	<p>六価クロム測定用溶出液(保存処理：無処理、褐色ガラスビンで4℃保管)は残量が少なく再分析不可能であった。鉛、亜鉛、銅の測定用溶出液(保存処理：硝酸添加pH1以下、褐色ガラスビンで4℃保管)は残っていたので、ICP-AESで全クロム濃度を測定した。3回分の溶出液の全クロムを測定したところ、0.270、0.274、0.273 mg/L(平均0.272 mg/L)であり、全クロムの溶出量に差はなかった。溶出操作については分析(溶出)担当者に改めて聞き取り調査を実施したが、3回分の溶出操作は同じように実施しており、偏りは見受けられなかった。</p> <p>1回目の溶出液のみ六価クロムが不検出であったことから、その試料の溶出操作又は保存中の段階で何らかの共存物質の影響により六価クロムが三価クロムへ還元されたと考えられる。2回目、3回目の試料については、設定値の概ね半分の濃度であったので、こちらも還元作用を受けた可能性がある。ただし、1回目の溶出液だけ不検出となるまで影響を受けた理由はわからなかった。</p> <p>一方で、六価クロムは溶出操作の7日後(172時間後)に測定しており、保存期間が長かった可能性もあるが、溶出液中の六価クロムの安定性についてはばいじん試料が残っておらず、弊社では検証できなかった。</p>	3回の併行測定（0.01未満～0.0936 mg/L）はばらつきが大きく、溶出液保存による影響やその期間での還元等よりも（他の機関の結果等から）、測定の影響が大きいと考えられる。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AL	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	不明	アンケートにおける検討された結果では、「検液は還元状態であり、溶出したクロムは三価クロムの形態で存在していることが推測している。検液作成は妥当であると考えられるため、六価クロムが三価クロムになる検液の原因は、他分析機関での検討結果と併せてより詳細な検討が必要と思われる」となっている。検液は作成してすぐに分析しており、他の機関の例をみると還元等はなさそうである。ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、報告下限は0.05 mg/L未満となっている。
AM	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	前処理条件の不適合又は妨害物質の共存	妨害物質への対応として「シリンジフィルターでのろ過」とし、ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。報告下限は0.005 mg/L未満となっている。なお、外れ値等の原因ではないと思われるが、溶出操作において遠心分離しておらず、規定とおりの遠心分離後ろ過すべきである。
AN	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	共存物質の除去が不十分であったため。	指示値等から濃度計算すると報告下限値の0.02 mg/L程度となるが、結果は低値である。「磷酸緩衝液と硫酸アルミニウム溶液を加えろ過」を追加しているが、不適な操作はみられず、さらなる計算間違いの可能性等が考えられる。なお、外れ値等の原因ではないと思われるが、溶出操作において遠心分離しておらず、規定とおりの遠心分離後ろ過すべきである。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AO	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	不明	ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、溶出液作成から検定（分析）まで約7日保存しており、還元等の恐れもあり、早く分析すべきである。報告下限は0.05 mg/L未満となっている。
AR	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	硫酸(1+9)添加後のジフェニルカルバジド溶液の添加のタイミング。直ちに入れないと低値になる。添加までの時間が長くなるほど低値になる。	アンケートのように発色時の問題と考えられる。発色時の還元が想定される場合には、JISに記載されていないが、硫酸とジフェニルカルバジドの添加順の変更が有効なこともあり、他機関での実施例も多い。なお、報告下限は0.02 mg/L未満となっており、計算上その程度の結果になるとと思われる。
AU	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	中和処理を怠っていた。	「ろ過によって除去」をしており、ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。なお、報告下限は0.01 mg/L未満となっている。
AV	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	検液(溶出液)の中和が未実施であった。	指示値等から濃度計算すると報告下限値0.05 mg/L程度であるが、結果は低値である。ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。また、溶出液作成から検定（分析）操作まで約7日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後なるべく早く分析することが望まれる。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AW	ND等	ジフェニルカルバジド吸光度法	硫酸カルシウム等の生成により、白濁。希釈等により再分析を実施したが、吸光光度法では、不适当であり、鉄共沈を行った後、ICP/MSで測定すべきであった。	ほとんど発色していないことから、共存物質による発色時の問題の可能性が考えられる。また、溶出液作成から検定（分析）操作まで約15日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後なるべく早く分析することが望まれる。なお、報告下限は0.02 mg/L未満となっている。
K	室内精度（大きい値）	ジフェニルカルバジド吸光度法	定量に影響を与える共存物質の除去が十分でなかった。	添付資料では不適な操作等がみられず、3回のばらつきが大きい理由は不明である。なお、溶出液作成から検定（分析）操作まで約10日間であり、還元等の可能性もあり、溶出液作成後なるべく早く分析することが望まれる。
H	ND等	フレイム原子吸光法	不明	添付資料からはNDの理由は不明である（報告下限は0.03 mg/L未満である）。なお、5倍濃縮して（溶媒抽出せず）定量しており共存物質の影響があるかも知れない。
AA	ND等	フレイム原子吸光法	回答なし	添付資料からはNDの理由は不明である（報告下限は0.02 mg/L未満である）が、溶出液中の六価クロムをそのままトリオクチルアミンにより溶媒抽出を行っており、抽出がうまくいっていない恐れがある（鉄共沈により三価クロムを分離し、クロムを酸化した後、トリオクチルアミン抽出するのが通常の方法と考えられる）。
T	ND等	電気加熱原子吸光法	検体が到着してから、かなり放置してしまい、溶出液を作成するまでの時間が、かなり経ってしまった。その間に検体に変質してしまい、うまく溶出されなかったのではないかと思われる。	共存物質の影響を考慮し希釈して測定、空試験値の指示値が試料程度となっており、この影響も考えられるが、NDの明確な理由にははっきりしない（報告下限は0.0007 mg/L未満である）。なお、溶出液の作成までの時間については、他の機関の例を考慮すると、結果への影響は小さいと考えられる。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
W	ND等	電気加熱 原子吸光 法	遠心分離を行わずに0.45 μmのメンブランフィルターでろ過を行っていた。	共存物質の影響を考慮し希釈して測定、空試験値の指示値が試料程度となっており、この影響も考えられるが、NDの明確な理由とははっきりしない（報告下限は0.005 mg/L未満である）。なお、NDの原因とは考えられないが、溶出操作は「遠心分離を行わずに0.45 μmのメンブランフィルターでろ過」であり、規定とおりの遠心分離とろ過をしなければならない。
X	ND等	電気加熱 原子吸光 法	硫酸アンモニウムによる共沈法を併行試験していなかったためと思われる。	適切なpHによる鉄共沈を行えば測定できると考えられる。鉄共沈を実施しておりNDの理由は不明である（報告下限は0.05 mg/L未満である）。
AP	平均値の 0.113倍以下	電気加熱 原子吸光 法	共存物質の影響	希釈倍率、指示値等から濃度計算すると、2桁程度大きな値となり、計算間違いが考えられる。
N	ND等	ICP発光分 光分析法	よくわからない。	絶対検量線法による測定であり、共存物質の影響がうかがわれる。指示値が小さく希釈しすぎと考えられ、希釈倍率・指示値等から濃度計算すると0.1 mg/Lのオーダーになるが、NDのはっきりした理由は不明である。なお、報告下限とした0.0009 mg/Lは操作から小さい値すぎると考えられる。
O	ND等	ICP発光分 光分析法	FeやCaが多く存在する場合の鉄共沈操作が不十分	アンケートの理由も考えられ、また、2倍濃縮して定量（絶対検量線法）しており共存物質の影響が考えられるが、明確なNDの理由は不明である（報告下限を0.05 mg/L未満である）。
R	ND等	ICP発光分 光分析法	前処理操作	絶対検量線法による定量であるが、NDの明確な理由は不明である（報告下限を0.05 mg/L未満である）。なお、測定波長267.795nmは他機関での適用は少ない。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AD	ND等	ICP発光分光分析法	回答なし	絶対検量線法による定量であるが、NDの明確な理由は不明である（報告下限は0.1 mg/L未満である）。
AI	ND等	ICP発光分光分析法	<p>今回、2つの方法で六価クロムの分析方法を試した。</p> <p>1つ目は、ジフェニルカルバジド吸光度法であるが、この方法では全く赤紫の発色は認められなかった。全く発色しないため、N.D.と考えられた。しかし、ばい塵の溶出液ということで、妨害等の影響が考えられる為、クロム(VI)標準液を添加した試料も試してみたが、標準添加したものは、問題なく発色が認められた。しかし、塩類なのか、時間と共に析出するものがあり、吸光度に大きく影響を与えるので定量には厳しいと思い、この方法は採用しなかった。</p> <p>2つ目は、硫酸アンモニウム鉄を用いた分離操作後に、ICPで測定する分析方法である。ばい塵の溶出液のpHは12以上あった。そのpH12以上ある溶出液に硫酸アンモニウム鉄溶出液を直接添加したら、灰色のフログとなり、褐色のきれいなフログは形成されなかった。</p> <p>この方法も共沈除去が不十分だと判断している。</p>	（アンケートでは鉄共沈によるロス を想定としているが、）適切なpHによる鉄共沈を行えば三価クロムを分離できると考えられ、NDの明確な理由は不明であるが（報告下限は0.003 mg/L未満である）、測定の問題の可能性が考えられる。なお、定量は内標準法であった。
AS	ND等	ICP発光分光分析法	試料のpH調製が正確にできていなかったため。	アンケートのような鉄共沈（pH調製）によるロス、他に共存物質の影響が考えられるが、NDの理由は不明である（報告下限は0.005 mg/L未満である）。なお、測定波長205.56nmは他機関での適用は少ない。

表2-2-1-3 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：六価クロム）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AT	ND等	ICP発光分光分析法	共存物質の影響	アンケートのような鉄共沈や測定における共存物質の影響が考えられるが、NDの理由は不明である（報告下限は0.005 mg/L未満である）。
AJ	ND等	ICP質量分析法	棄却されたため表示されていないが、ヒストグラム上のNDに山ができている。また報告なしの機関が多く、過半はNDだったのではないかと推測される。NDを棄却した統計処理に問題があると考えられる。	報告下限を0.01 mg/L未満としたことがNDとなった原因のひとつと考えられるが、他にも原因があるかも知れない（計算結果では報告下限程度の値で測定されていた）。
AC	平均値の0.113倍以下	ICP質量分析法	何か分からないが、共存物質と思われる。	添付資料がなく、不明である。
AK	平均値の0.113倍以下	ICP質量分析法	回答なし	検量線は0.0005～0.5 mg/Lと広範囲で作成しているが、定量は最低濃度付近であり、この影響で結果が小さくなったと考えられる。また、試料の希釈倍率、指示値等から計算すると大きい値となり、計算間違いの可能性も考えられる。なお、外れ値等の原因ではないと思われるが、0.45 μmのメンブランフィルターを用いて溶出液を調製しており、規定とおりのフィルターを用いてる過をしなければならない。
AQ	平均値の0.113倍以下	ICP質量分析法	チャートに記載した希釈倍率に誤りがあった。	アンケートのような計算間違いも考えられるが、添付資料からは不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関が平均値0.211 mg/L、室間精度CV47.0%、民間機関が平均値0.178 mg/L、室間精度CV51.0%といずれも室間精度が大きいいためか、平均値、室間精度とも大きな差となっていないかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

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、室間精度がよくなる（小さくなる）ことが期待されたが、ISO、MLAPの取得の有無による差はみられなかった。

3) 室内測定精度

室内測定精度CV2%未満が23.3%、2~5%が33.1%、5~10%が25.6%、10%以上が18.0%の回答となっていた。室内精度が良くなると室間精度も良くなる傾向が一般によくみられるが、室間精度が大きいいためか、室内測定精度による平均値及び室間精度の違いはみられなかった。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

検液の作成（溶出）、検定の方法（分析）とも、分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関（90%近く）で行われていた。この確認の有無と分析結果との関係について解析した結果、平均値、室間精度に違いはみられなかった。

5) 担当者の経験度

溶出、分析とも経験年数は2年未満、2~5年、5~10年、10年以上と広く分布していたが、平均値、室間精度に有意な差はみられなかった。昨年度の分析試料数では、溶出、分析とも、50未満、50~100、100~500、500以上のうち50~100の分布が若干少なかったが、平均値、室間精度に一定の傾向はみられなかった。

なお、「廃棄物」、「土壌」、「環境水・地下水等」中の六価クロム分析は、それぞれ92.4%、91.3%、97.7%と多くが経験していた。経験の有無と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

6) 検液の作成（溶出）

・溶出操作

溶出操作は、推奨方法として「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」とおりとしている。その概要は、試料（g）と水（mL）とを重量体積比10%の割合で混合し、かつ、その混合液が500 mL以上となるようにした試料液を振とう機（振とう回数約200回/分に、振とう幅を4~5cmに調整したもの）を用いて、6時間連続して水平に振とうする。

溶媒と容器の容量の比は、多くの機関が試料50g、溶媒500 mlを1 Lの容器に入れて（溶媒と容器の容量比0.5程度にして）行っていた。具体的には、容量比0.4未満が3.5%の回答、0.4~0.6が90.6%、0.6以上が5.9%であり、容量比0.4未満の水準の室間精度がよくなかったが、容量比0.4未満の回答数が少ないため原因ははっきりしない。

容器の材質は、大部分がポリエチレン瓶で行われ、ガラス、ポリプロピレン等も使用されていたが、材質による違いはみられなかった。

溶媒に使用した水は、回答が多い順に超純水、蒸留水、イオン交換水、その他として逆浸透水等が用いられ、イオン交換水の平均値が小さかったが、その理由ははっきりしなかった。

溶出時の容器の置き方/振とう方法は、横置き/水平振りが45.6%、縦置き/水平振りが50.9%、その他は3.4%であり、多くは水平振りの回答であった。容器の置き方/振とう方法と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

溶出時の振とう回数は、95%と多くの回答が200回/分であり、200回/分未満及び200回/分を超える回答は少なかった。振とう回数と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。溶出時の振とう幅についても、回答の95%が4~6cmであ

り、4cm未満及び6cmを超える回答は少なかった。振とう幅と分析結果との関係については、6cmを超える回答の平均値は大きかったが、その回答数は少なく、全体的な傾向は明確でない。

溶出時の振とう時間については、すべて6時間の連続振とうであった。

- ・振とう後の放置時間

振とう後の試料液の放置時間（遠心分離までの時間）は、振とう後直ちに（放置時間0）が46.5%、放置時間6未満が43.0%の回答であり、放置しても大部分は6時間未満となっていた。この放置時間と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

- ・遠心分離、ろ過等

推奨方法では、振とう後の試料液を3000重力加速度で20分間遠心分離した後、孔径1 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、溶出液を調製する。この規定のように、遠心分離後にろ過した方法が多く（91.2%）他はろ過のみであったが、遠心分離分離後ろ過とろ過の間には平均値、室間精度とも違いはみられなかった。遠心分離については、多くの回答は3000重力加速度で20分間としていた。ろ過に用いたろ紙については、多くの回答は孔径1 μ mのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過としていた。メンブランフィルターの材質としては、セルロースとPTFEが多く、両者に違いはみられなかった。なお、ガラスフィルター（GFP）を用いた回答、孔径1 μ mでない（0.45 μ m）フィルターを用いた回答がいずれも若干あり、平均値が小さくなる傾向であった。なお、検液を作成（溶出）は規定された方法であり、遠心分離を行った後、孔径1 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過をしなければいけない。

- ・溶出液の保存

調製した溶出液の保存期間（分析までの期間）は、直ちに分析（保存期間0）及び1日未満は少なく、1日以上が全体の75.6%と多く、そのうち10日以上と長い保存が15.9%であった（保存期間0を含めた算出した平均値は4.6日であった）。保存期間による分析結果への影響はみられなかった。

次に分析までの保存方法としては、多くの回答ではそのまま（なにも処理しないで）、冷暗所に保存していた。一部に、保存処理として硝酸を添加、室温で保存等の回答もみられたが、保存方法による分析結果への影響はみられなかった。

以上のように溶出液の保存による分析結果への影響はみられなかったが、六価クロムは保存期間による還元等の変化の可能性が考えられるため、直ちに分析（又はなるべく早く分析）することが重要であり、保存するとしても処理はしないで冷暗所保存が適当と考えられる。

7) 分析方法（検定方法）の概要

用いられた分析方法（棄却前）は、ICP発光分光分析法が70回答、ジフェニルカルバジド吸光光度法が67回答、ICP質量分析法が51回答の3方法が多く、フレーム原子吸光光度法が9回答、電気加熱原子吸光光度法が13回答であった。外れ値等を棄却後の5方法の平均値は0.136~0.189 mg/L、室間精度は45.8~68.6%であり、いずれの方法ともばらつきが大きく、平均値、室間精度とも方法間に違いはみられなかった（図2-2-1-2参照）。

分析方法別の詳細については、各種の分析操作（各種要因）と分析結果との関連を調べ、下記8)~12)に示す。

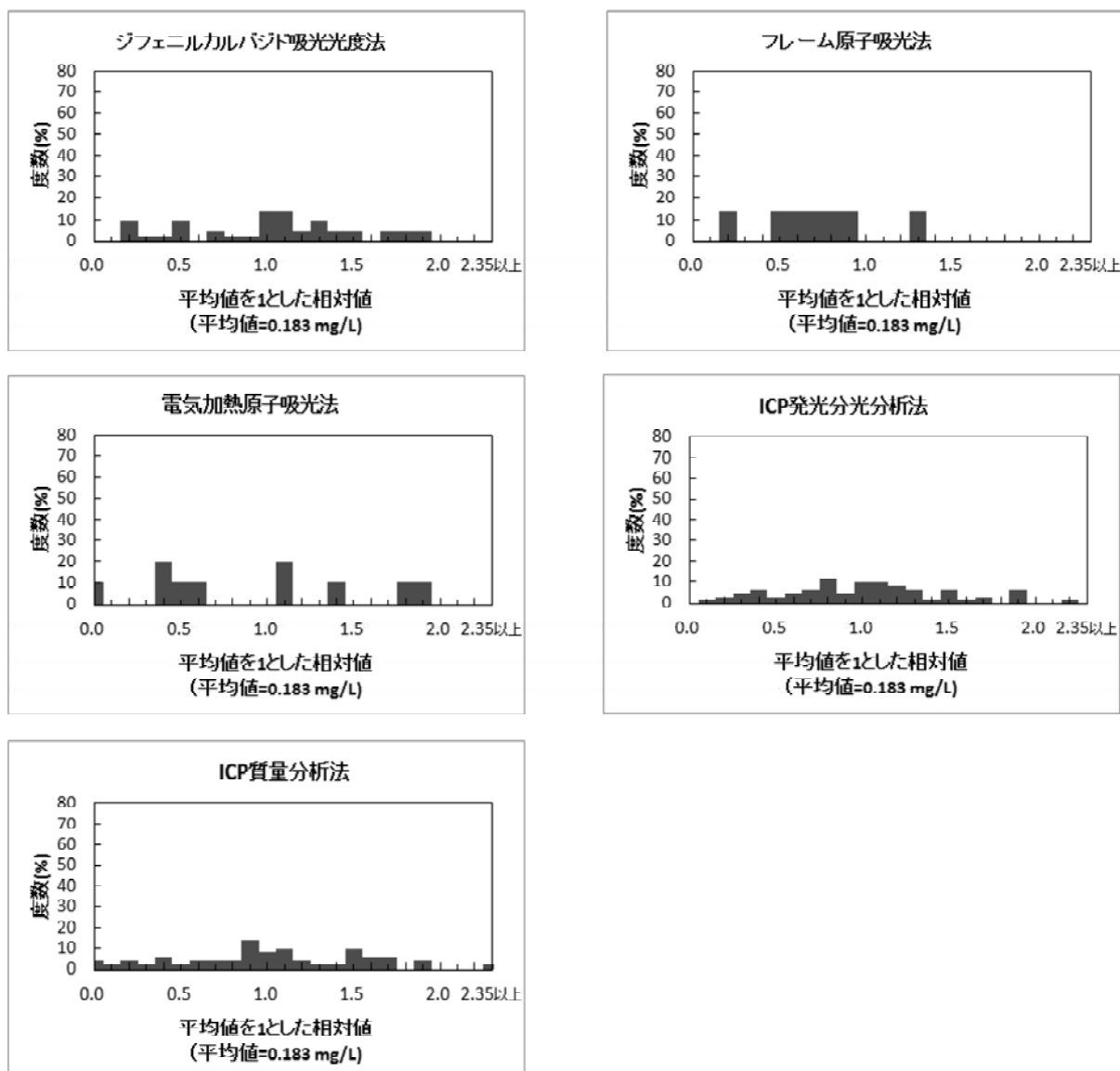


図2-2-1-2 分析方法別のヒストグラム（六価クロム）

8) 分析方法（ジフェニルカルバジド吸光光度法）

- ・ 試料量、セルの光路長

この方法の下限値は $2\mu\text{g}$ 程度とされており、試料を50 mLでは0.04 mg/L、通常より5倍の光路長50 mmセルを用いると0.008 mg/L程度となる。

試料中には共存物質を多く含むためか、試料量は最大の50 mLはほとんどなく（9.5%の回答）、25 mL未満が多く（69.0%）、数mL程度と少ない量の回答もあった。セル長では、10 mm の回答（35.7%）よりもそれを超える20~100 mmまでの回答（64.3%）が多く、特に50 mmは全体の半分と多かった。このように試料量は少なくして長光路のセルを使用して測定しているケースが多かったが、試料量・光路長と分析結果との関係については、平均値、室間精度とも違いはみられなかった。

- ・ 対照液

試料に着色等があると吸光度に影響するため、メタノールを添加し六価クロムを還元し

て調製した対照液を用いて測定する。76.2%と多くの回答が対照液を調製していた。対照液を調製していないと平均値は小さく、室間精度CVは大きい傾向であった。この傾向となった理由は不明であるが、対照液を調製しない場合試料液そのもの又は水を対照していると思われる。

・妨害成分への対応例

この方法の妨害成分としては、JIS K 0102では試料液の濁りや着色、金属イオン（鉄、銅、バナジウム、モリブデン）、還元性物質、他に多量のアンモニア性窒素等となっており、他に多量のカルシウム（硫酸カルシウム）もあげられている。今回の溶出液では濁りや着色は少なく、金属イオンは低濃度、還元性物質は含まず、アンモニア性窒素も低濃度と考えられるが、カルシウムは多量含まれている（多量のカルシウムは硫酸の添加により硫酸カルシウム（沈殿）が生成する）。

以上の妨害成分に対応した例は多くみられ、対処した回答は全体の約3/4にのぼっていた。記載されていた対応例は各種あり、次に示す。①磷酸緩衝液及び硫酸アルミニウムによる処理があり、JIS K 0102にも記載されており、金属イオンをろ別分離できる（主に鉄への対応であり、濁りや着色の除去等も期待できる）。②試薬の添加順を変更する（発色試薬のジフェニルカルバジド溶液を添加後に硫酸を添加する方法となり、還元性物質へ対応）。③次亜塩素酸ナトリウムによる酸化処理する（アンモニア性窒素等への対応）、④分取量を少なくする（妨害成分の減少）、⑤燐化合物（二燐酸ナトリウム又はピロ燐酸ナトリウム）の溶液を添加する（鉄への対応）、⑥硫酸の濃度又は添加量を低下する（又は酸の種類を硝酸等に変更する）（硫酸カルシウムの沈殿生成の抑制）、⑦発色させた溶液のろ過又は遠心分離を行う（沈殿・濁りの除去）、⑧以上の①～⑦を組み合わせる（①、②を含む組み合わせが多い）。これらのように操作を追加した例や操作を変更した例がみられた。

カルシウム（硫酸カルシウム生成抑制を含む）への対処としては①、②、④、⑥とそれらの組み合わせが考えられる（ただし、⑦は沈殿が生成されれば適宜適用する）。本試料（ばいじん）では①、②又はその組み合わせが多く適用され、なにもしない場合等や他の方法よりも室間精度CVも小さい傾向である（一部では平均値に違いもある）。④については、①、②より回答数は少ないが、上記「試料量、セルの光路長」の項で示したように、ほとんどの機関では対応していると考えられる（表2-2-1-4には対処した方法として記載された回答数を示しているが、実際はもっと多くで実施していると考えられる）。⑥については、①②に比べて平均値は小さく、室間精度CVは大きい傾向である。

今回の結果では以上のような対処例があり、効果がみられることもあるが、個々の方法や組み合わせ等の効果（適否）ははっきりしていないと思われる。また、⑥又は①の対処でも発色しないで「ND等」となる例（前記（a）の2）を参照）や、なにも対処しないと「ND等」となる例（前記（a）の2）を参照）又は発色が少ないと想定される例がある。したがって、カルシウムを多く含む試料には上記を参照として適切な対処が必要であり、対処にあたってはその効果の確認が重要と考えられる。効果確認の方法としては、添加回収試験を併行することが考えられる。

表2-2-1-4 ジフェニルカルバジド吸光光度法における妨害成分対処法に関する解析
(溶出試験：六価クロム)

妨害成分対処法	(全体)		(外れ値等を除く)		
	回答数	回答数	平均値 mg/L	室間精度	
				S. D. mg/L	CV %
1. 磷酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する	13	7	0.189	0.0645	29.0
2. 試薬の添加順を変更する	4	4	0.291	0.0691	23.8
3. 次亜塩素酸ナトリウムで酸化処理する	2	2	0.271	-	-
4. 試料量を少なくする	5	4	0.177	0.0606	34.3
5. 燐化合物(二燐酸ナトリウム等)を添加する	4	3	0.142	0.0863	60.8
6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる	5	3	0.128	0.0629	49.3
7. ろ過又は遠心分離する	5	0	-	-	-
8. 上記1～7を組み合わせる	8	8	0.212	0.0917	43.2
9. なにも記入なし(なにもしない等)	20	11	0.156	0.0995	63.6

(注1) 妨害物質対処法については、対処した方法として記載されていたもの(自由記載)を示している。

したがって、対処しても記載していなかった回答や他の方法等もあると考えられる。

(注2) 「1. 磷酸緩衝液及び硫酸アルミニウムで処理する」には「硫酸アルミニウムを添加しpH9で処理する」を含む。

「6. 硫酸の濃度又は添加量を低下させる」には「硝酸を添加する」を含む。

「8. 上記1～7を組み合わせる」には「JIS K 0102 65.2.1備考9による」を含む。全体として1.、2.を含む組み合わせが多い。

(注3) 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：2と9

9) 分析方法(フレーム原子吸光法)

回答が少ないため、一般的な適用例(多くの適用例)を示す。

・三価クロムの分離

試料中の三価クロムについては、1回答を除き鉄共沈による分離を行い、硝酸酸性の溶液としていた。

・前処理、測定

多くの回答は、酸による前処理(トリオクチルアミンによる溶媒抽出はせず)、アセチレン・空気の通常炎により測定していた。なお、多くはゼーマン効果によるバックグラウンド補正していた。測定波長は357.9nm又は359.3nmが使用され、分析結果に違いはないと考えられた。

・濃縮・希釈等

この方法の下限値は0.2 mg/L程度とされており、溶出液試料は希釈すると定量が難しくなるため、最大10倍程度までの濃縮が行われていた。試料液と標準液の最高濃度の指示値の比は小さく、0.25未満での測定であった。なお、空試験(空試験と試料液の指示値の比)は小さく、0.1未満での測定であった。

10) 分析方法（電気加熱原子吸光法）

回答が少ないため、一般的な適用例（多くの適用例）を示す。

- ・三価クロムの分離

フレイム原子吸光法と同様、鉄共沈による分離を行い、硝酸酸性の溶液としていた。

- ・前処理、測定

酸による前処理はせず、マトリックスモディファイヤーは添加せず、直接測定（ゼーマン効果等によるバックグラウンド補正して測定）していた。測定波長は357.9nm又は359.3nmが使用され、分析結果に違いはないと考えられた。

- ・濃縮・希釈等

この方法の下限値は0.005 mg/L程度とされており、溶出液試料は希釈しても定量が可能であり、希釈が行われていた。希釈可能な濃度であるためか、試料液と標準液の最高濃度の指示値の比は0.75までに分布していたが、この比と分析結果には一定の傾向はなかった。なお、空試験（空試験と試料液の指示値の比）は0.3までの測定が多く、この比と分析結果には一定の傾向はなかった。

11) 分析方法（ICP発光分光分析法）

- ・三価クロムの分離

フレイム原子吸光法と同様、鉄共沈による分離を行い、硝酸酸性の溶液としていた。一部に塩酸酸性とした回答等もあったが、分析結果に違いはみられなかった。

- ・前処理、測定

前処理操作としては硝酸による煮沸又は硝酸による分解し（酸による前処理なしも多く）、溶媒抽出はせずに直接測定（バックグラウンド補正）していた。前処理方法と分析結果には一定の傾向はみられなかった。

定量方法としては、絶対検量線法と内標準法があり、イットリウムを使用した内標準法が多く適用されていた。定量方法と分析結果には違いはみられなかった。

- ・装置

使用されたICP発光分光分析装置は、光観測方式（縦方式、横方式）、分光部（同時測定のエシエル型、シークエンシャル形のツエルニ・ターナー型）、検出部（半導体検出器、光電子増倍管）であった。光観測方式、分光部、検出部とも、それぞれの方式等と分析結果には違いはみられなかった。

測定波長は267.716 nmが多く、206.149、205.552、206.158 nmの順であり、他は357.869、206.164 nmが1、2の回答であった。波長と分析結果には違いははっきりとわからなかった。

- ・濃縮・希釈等

この方法の下限値は0.02 mg/L程度とされており、溶出液試料は若干の希釈は可能と考えられるが、多くは希釈・濃縮ともなかった。試料液と標準液の最高濃度の指示値の比は1.0まで広く分布していたが、この比と分析結果には一定の傾向はなかった。なお、空試験（空試験と試料液の指示値の比）も1.0まで広く分布していたが、この比と分析結果には一定の傾向はなかった。

12) 分析方法 (ICP質量分析法)

・三価クロムの分離

フレイム原子吸光法と同様。鉄共沈による分離を行い、硝酸酸性の溶液としていた。一部に塩酸酸性とした回答等もあったが、分析結果に違いはみられなかった。

・前処理、測定

硝酸による煮沸、硝酸による分解又は酸による前処理なしが多く、その後直接測定していた。前処理方法と分析結果には一定の傾向はみられなかった。

定量方法としては、ほとんどは内標準法であり、内標準元素としてはイットリウム、ゲルマニウム、コバルト等を使用していた。定量方法 (内標準元素) と分析結果には違いはみられなかった。

測定質量数としては52と53が用いられ、大部分は52であった。なお、質量数と分析結果には違いはみられなかった。

・装置

ICP質量分析では、多元素等によるスペクトル干渉の低減又は補正が重要とされている (質量数52では $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$ 等、53では $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{\text{H}}$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 等の多元素によるスペクトル干渉が考えられる)。一般的には、干渉の低減方法としては高分解能の質量分析計を使用する、コリジョン・リアクションセルを使用する、水素化物により導入する等があり、干渉の補正方法としては補正式による方法が適用される。今回の回答では高分解能の質量分析計の使用はなく、水素化物による導入もなく (水素化物導入は砒素、セレン等に適用、クロムには適用できない)、補正式による方法もなく、コリジョン・リアクションセルの使用のみであった。コリジョン・リアクションは3回答を除き使用しており、それらのうち1回答を除きヘリウムを用いたコリジョンであった。コリジョンガス (ヘリウム) の流量は4 mL/分以上の量の使用が大部分であった。具体的には、4~5 mL/分が25回答、5mL/分以上が12回答であり、平均値はどちらも0.181 mg/Lであり、室間精度CVも違いはなかった。

・濃縮・希釈等

この方法の下限値は0.0005 mg/L程度とされており、溶出液試料は希釈しても定量が可能であり、多くは10倍程度の希釈が行われていた。試料液と標準液の最高濃度の指示値の比は1.0程度まで広く分布していたが、この比と分析結果には一定の傾向はなかった。なお、空試験 (空試験と試料液の指示値の比) も広く分布していたが、この比と分析結果にも一定の傾向はなかった。

13) 要因別の解析結果 (概要)

ばらつきの原因等について、溶出操作や分析操作と分析結果との関連を主に調べ、上記の1)~12)にそれらの結果を示した。しかし、全体のばらつきCVは大きく (外れ値等を棄却後の回答数172の室間精度CV50.5%)、溶出・分析の操作はそれぞれ各種 (各種の分析条件) となっていたためか、分析結果のばらつきに影響する要因はほとんどわからなかった。

(c) 過去の結果との比較

六価クロムを対象とした調査は、平成9年度に模擬水質試料があり、今年度 (平成28年度) のばいじん試料 (溶出試験) を含めて表2-2-1-5に示す。

平成9年度は模擬水質試料であり、平均値は0.0623 mg/Lであり、室間精度はCV12.2%

と良好な結果となっていた。このことは、試料中に共存成分は少なく、妨害になる成分がなかったためと考えられる。分析方法としては、ジフェニルカルバジド吸光光度法は簡便な方法であり、多くの適用となり、他の方法（フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法等）は煩雑（三価クロムの分離等の操作が必要）であり適用は少なかった。

今年度はばいじん試料の溶出試験であり、分析操作としては9年度の方法に溶出操作が加わる。また、試料液（ばいじんの溶出液）中にはカルシウム等の共存物質が9年度よりも多く含む。このような試料の違いがあり、平均値（0.183 mg/L）は9年度より若干高濃度にもかかわらず、室間精度はCV50.5%と非常に大きな値となった。分析方法については、簡便なジフェニルカルバジド吸光光度法に偏らず各種の方法の適用となり、「ND等」とした検出されなかった結果は平成9年度よりも多かった。

表2-2-1-5 過去の結果（外れ値棄却後の結果）との比較（六価クロム）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考
				S. D.	CV (%)	
9年度	模擬水質	310	0.0623	0.00762	12.2	mg/L、調製濃度0.07 mg/L(Crとして) 水質環境基準0.05 mg/L
28年度	ばいじん	172	0.183	0.0927	50.5	mg/L、溶出試験 産業廃棄物の埋立処分基準1.5 mg/L

(d) 総括評価・今後の課題

全体の回答数は210、外れ値等の回答は38、そのうち1回答を除く37は「ND等」（検出下限値未満）としたものであった。これらの外れ値等を棄却した172回答の平均値は0.183 mg/L、室間精度CVは50.5%であり、ヒストグラムは広い範囲に分布し低値側に偏っており、全的には精度、正確さ（真度）とも十分な結果ではなかった。

試験操作としては、溶出操作と分析操作があり、溶出操作は大部分が公定法とおりで、同一の方法であった。分析操作（分析方法）は、ジフェニルカルバジド吸光光度法、ICP発光分光分析法及びICP質量分析法が多く、フレイム原子吸光光度法及び電気加熱原子吸光光度法は少なかった。ジフェニルカルバジド吸光光度法は簡便であり、過去の調査例等では大部分はこの方法の適用であったが、今回は他の方法並みの回答数となった。試料液（溶出液）にはカルシウム等の共存物質が多く含む（硫酸の添加における沈殿生成があったため）、ジフェニルカルバジド吸光光度法以外の方法の適用が多くなったと思われる。「ND等」の回答は多く、特にジフェニルカルバジド吸光光度法が多く、その原因としては、共存物質による測定の問題と想定された（いくつかの対処例がみられ、その適用では効果確認のためにも添加回収試験を併行することが重要と考えられる）。ジフェニルカルバジド吸光光度法以外の方法の「ND等」は多くないが、その原因も測定の問題（共存物質の影響等）であり、具体的には「絶対検量線による影響」や「空試験値が試料程度と大きい」と想定されるものが多かった。なお、溶出操作や分析操作における各種条件（要因）と分析結果との関連について調べたが、分析結果に影響する要因はほとんどわからなかった。

廃棄物（ばいじん）では共存物質の影響等があり、今回のばいじんの濃度（平均値0.183 mg/L）では大きくばらついた。ばらつきは濃度依存性もあり、高濃度での精度確認の必

要性が考えられる。「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」（ばいじんの埋立処分基準）は1.5 mg/L、今回の10倍程度の濃度であり、例えば、この基準値程度のばいじんを用いた今後の調査が望まれる。

(3) 溶出試験：銅

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は293であった。この回答数は鉛、亜鉛よりも少なく、六価クロムよりも多かった。分析方法はICP発光分光分析法が133回答と最も多く、次にICP質量分析法が112回答、それに次いでフレーム原子吸光法は30回答、電気加熱原子吸光法は17回答、ジエチルジチオカルバミド酸吸光度法は1回答であった。棄却した回答数は総回答数293の中の27回答で、棄却率は9.2%であった。棄却の内訳は、ND(検出されない)等により棄却された値は16回答、Grubbsの方法による棄却は、下限値が0であったためすべて大きな値として棄却された10回答、室内精度が大きい値で棄却されたものが1回答で、このうちGrubbs法による棄却された値はなかった。なお、この棄却後の回答数は266で、平均値は0.0324 mg/Lと溶出試験(重金属)の中で最も低値であった。一方、室間精度は27.9%と大きかった。ヒストグラムについては、幅広い分布となっており、また、平均値の0.8~0.9倍の級が最も度数が高くなりわずかに低濃度の級の方に偏った。室間精度について、より高濃度の他の重金属が15%を超える精度であることから、ばいじん試料の溶出操作が含まれたためばらつきが大きいのに加えて、フレーム原子吸光法およびICP発光分析法において顕著であるが定量下限に近い場合が散見された。また、今回の検液は共存物質濃度が高いことによる測定影響のため、精度がさらに低下した可能性があると思われる。また、ヒストグラムの低濃度の級へのわずかな偏りは、原子吸光法などは分析条件によっては上記の共存物質による感度低下が現れた可能性があると思われる。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された27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2-2-1-6にまとめた。ND(検出されない)等により棄却された値は16回答であった。分析方法別ではフレーム原子吸光法が6回答、ICP発光分光分析法は6回答、ICP質量分析法が4回答であった。各分析方法に共通する主な原因としては、実際の定量下限は低い可能性があったが、今回の分析条件では測定せずに過去のデータ等から設定した高い下限値を使用したためにND未満となる場合があった。それ以外の主な原因については、フレーム原子吸光法は、分析法自身の検出下限が平均値に近い以下となることがあり、溶媒抽出など濃縮操作を行わないと定量下限値以下となることがあった。ICP発光分光分析法も検出下限値が分析値に近いため、比較的高い倍率で希釈操作を行った場合にNDとなることがあった。ICP質量分析法の場合は、手法的には定量に影響がない低い検出下限を有しているが、汚染と思われる原因で空試験値が高くなりND未満となる場合があった。次に、Grubbsの方法で高値側に外れたものはばいじん試料中で最も多く10回答であった。下限値が0であったためすべて大きな値として棄却された。分析方法別では電気加熱原子吸光法が1回答、ICP発光分光分析法は8回答、ICP質量分析法が1回答であった。Grubbsの外れ値で最も回答が多かったICP発光分光分析法は定量下限値が比較的高く、共存物質による測定影響が大きくなる傾向があると考えられる。各機関の分析条件が多様であるため原因の特定化は難しいが、バックグラウンド発光、チタンやナトリウムなど共存物質による分光干渉やイオン化干渉などによる検出感度の変化し、定量性低下につながる可能性もあると思われる。電気加熱原子吸光法は、アンケートの回答が無いので原因を特定することは困難だが、標

準添加法を行っているが吸光度の測定ピークが多段であるなどして共存物質による測定影響が補正しきれず高値となった可能性があると思われる。ICP質量分析法は報告書データおよびアンケートの回答から主要原因を特定することが困難だが、可能性としては検量線(標準液および検量線範囲)の不備が考えられる。また、室内精度が大きい値で棄却されたものが1回答であった。分析法はICP発光分析法であった。アンケートの回答からは遠心分離の不実施が原因とされたが、他の操作である抽出および銅分析のばらつきの可能性もあるので再検証が必要と思われる。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由 (溶出試験：銅)

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AX	ND等	ICP質量分析法	溶出試験に銅の基準値がないため、平成26年度に廃棄物資源循環学会が行った精度管理調査の推奨定量下限値(0.1 mg/L)や、銅の飲用に係る水質環境基準値(1 mg/L)の1/10の値を報告下限値として準用したことによる。 なお、報告下限値を考慮しなかった場合、当初の報告値の平均値は0.0301 mg/Lとなり、集計結果の平均値(0.0324 mg/L)の93%であることから、測定値を算出する過程には問題はなかったと考えている。	アンケートの回答の通り、溶出試験基準値がないため他基準の下限値を準用して、桁を丸めすぎてNDとなったと考えられる。
I	ND等	フレーム原子吸光法	銅の溶出試験の基準値がないため、当所の工場排水の定量下限値である0.2 mg/Lを設定し、供試量もそれに合わせたため。	アンケートの回答からは検出下限値を下げれば平均値に近づくとあり、確かに実際の下限值はもう少し低いように見受けられるが、今回の分析条件の下限值を決定する必要があったと考える。
AY	ND等	ICP質量分析法	ブランクが検体と同様の操作になっていなかった。	アンケートの回答にもあるが、検量線データからも空試験値が試料値よりも高いことが原因と考えられる。空試験の操作に問題がある可能性があるため、手順を再確認してほしい。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：銅）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BC	ND等	ICP発光分光分析法	プラズマ発光時、検液に高濃度で含有していたナトリウム、カルシウムにエネルギーが奪われたため、プラズマの濃度が下がり、感度が落ちたことが原因ではないか。	アンケートの回答にあるように共存物質による感度低下の可能性もあるが、それ以外に検量線の最高濃度が非常に高いことと、試料値が最低濃度に近いことから定量性が低くなっていることが考えられる。また、アンケートの回答にあった濃縮操作を検討すると定量下限が改善される可能性があると考ええる。
Q	ND等	ICP発光分光分析法	不明	具体的なアンケートの回答が無いので、粗い推測となるが、溶出液を希釈測定したため、検出下限値以下となった可能性がある。
S	ND等	フレイム原子吸光法	十分な感度の分析方法で行われなかったため。	分析法の定量下限値が高く、定量が困難だったと考えられる。濃縮操作等の改善策の検討が望まれる。
T	ND等	ICP発光分光分析法	検出された平均値は0.0468 mg/Lだったが、定量下限値を0.05 mg/Lとしたため、不検出としたことによる。	チャートが無いので調査データとアンケートの回答からの推測となるが、検出下限値を実際に求めずに高めに数値を設定したためにNDとなったと考えられる。また、仮に検出下限値が十分低い場合だったとしても、検量線の最高濃度が高すぎるため、定量性が低くなったと思われる。
Y	ND等	フレイム原子吸光法	本調査にとって不適切な感度の装置で分析を行いました。対象となる銅の中央値が弊社の定量下限値以下にもかかわらず、低濃度を測定するための濃縮操作を行わなかった。	分析法の検出下限値が高く、定量が困難だったと考えられる。濃縮操作等の改善策の検討が望まれる。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：銅）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BG	ND等	フレイム原子吸光法	検量線の最少濃度を0.1 mg/Lとし、それ未満であったため、不検出としました。	アンケートの回答にあるように、検出下限値を実際に求めずに高めに数値を設定したためにNDとなったと考えられる。また、仮に検出下限値が十分低い場合だったとしても、検出強度値の桁が少ないため、定量性が低くなる可能性があると思われる。
BI	ND等	ICP発光分光分析法	<p>弊社では廃棄物の溶出試験で銅を定量する際、ICPの内標法で行い、共存物質の影響を考慮して定量下限値を0.1 mg/Lに設定している。</p> <p>今回の試料は、無希釈で装置に導入すると、内標準物質が約7割減少し、n=3の結果のばらつきが大きかったことから、結果の信頼性が得られなかった。亜鉛の定量には10倍希釈にて定量しており、その時の銅濃度は0.1 mg/L未満の結果が得られたため、定量下限値以下での報告となった。</p>	アンケートの回答にあるように検出下限値を実際に求めずに高い数値を設定したためにNDとなったと考えられる。また、分析時の希釈は共存物質の測定影響の抑制は効果的であるが、一方で希釈倍率が報告値と計算式内の値で異なっているようであり、再確認してほしい。またさらに、仮に検出下限値が十分低い場合だったとしても、検量線の最高濃度が非常に高いため、定量性が低くなる可能性があると思われる。
BJ	ND等	ICP質量分析法	生データは、n=1 0.0242 mg/L、n=2 0.0275 mg/L、n=3 0.0258 mg/Lであった。実施要領に検出下限の指定がなかったため、弊社の通常の下限で分析した。	アンケートの回答にあるように検出下限値を実際に求めずに高い数値を設定したためにNDとなったと考えられる。また、仮に検出下限値が十分低い場合だったとしても、検量線の最高濃度が非常に高いため、定量性が低くなる可能性があると思われる。
AB	ND等	ICP発光分光分析法	濃度が通常設定している定量下限を下回ったため。	アンケートの回答にあるように検出下限値を実際に求めずに高い数値を設定したためにNDとなったと考えられる。また、仮に検出下限値が十分低い場合だったとしても、検量線の最高濃度が非常に高いため、定量性が低くなる可能性があると思われる。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：銅）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BK	ND等	ICP質量分析法	廃棄物の設定のため、銅の検量線は0.1 mg/L以上としている。	アンケートの回答にあるように検出下限値を実際に求めずに高い数値を設定したためにNDとなったと考えられる。
BL	ND等	ICP発光分光分析法	前処理を行う際、試料50 mLを分取し、100 mLに定容した為、検出可能な濃度を下回ったものと思われる。	アンケートの回答にあるように、希釈のため定量下限値を下回った可能性があると考えられる。
A0	ND等	フレイム原子吸光法	試料調製濃度が当社の保有する機器の定量下限値より低濃度のため。	チャートが無い場合アンケートの回答から推測するが、定量下限値が下回った可能性があると思われる。
AR	ND等	フレイム原子吸光法	定量下限以下のため。	分析法の検出下限値を実際に求めずに高めに数値を設定したためにNDとなった可能性もある。ただし検出下限値は分析原理的に改善するのにも限界があるため、場合によっては濃縮操作等の改善策の検討が望まれる。
AZ	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	共存物質の影響	チャートが無い場合報告書データとアンケートの回答からの推測となるが、共存物質の影響などで定量下限値が高くなった可能性があり、また、検量線の最高濃度が高いため、定量性が悪くなったと思われる。
BA	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	不明	具体的なアンケートの回答が無いので推測となるが、共存物質影響などにより定量下限値が高く、定量性が低くなったと思われる。
BB	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	サンプルデータの取り違い	アンケートの回答にあるサンプルデータの取り違いも可能性があるが、報告書データからその他の可能性も推測すると、共存物質影響などにより定量下限値が高くなった可能性があり、また、検量線の最高濃度が高いため、定量性が悪くなったと思われる。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：銅）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BD	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光 分析法	共存物質の影響	アンケートの回答にある共存物質の影響も考えられるが、報告書データとチャートからは、試料液の内標準元素の指示値が検量線溶液と比較して半分以下と非常に低くなっており、十分に補正できない可能性もあると思われる。また、検量線の最高濃度が高いため、定量性が悪くなった可能性もあると思われる。
BE	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光 分析法	溶出操作容器からの銅の混入	アンケートの回答からは溶出操作容器からの銅の混入とあるが、報告書データの空試験値は低いことから、試料用の容器が汚染されていた可能性が考えられる。他には共存物質による影響が考えられるが報告書データからは明らかにできない。
BF	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光 分析法	希釈倍率を他の試料と間違えて計算した。	アンケートの回答にある希釈倍率の誤りは具体的ではないので判断は難しいが、報告書データから他の原因も見当たらないので、希釈倍率の誤りの可能性が考えられる。
BH	Grubbs (大きい値)	ICP質量分析 法	汚染（空試験値が大きい） 標準液濃度の差異	アンケートの回答からは空試験の汚染であるが、報告書データから空試験値は低いため影響は小さいと思われる。また、アンケートの回答から標準液調製の不備も可能性としてあるが、そのほかに検量線の最高濃度が高すぎるため定量性が低くなった可能性もある。

表2-2-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：銅）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
D	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光 分析法	測定波長が適切ではなかった。	アンケートの回答からは測定波長の不適とあるが、チャートデータから希釈倍率を変えても分析値に大きな差は無いように見受けられ、また、他の試験機関では同波長で問題が無い場合も多いことから、他の原因の可能性もあると思われる。チャートの検量線データが無いので推測が難しいが、報告された検出下限値が高いため、定量性が低くなったと思われる。
BM	Grubbs (大きい値)	電気加熱原子 吸光法	回答なし	アンケートの回答が無いこともあり原因の推定が困難であるが、可能性の一つとして、標準添加法を行っているが、共存物質による測定影響を補正しきれていない可能性があると思われる。吸光度の測定ピークが1段ではなく複数のピークが重複する多段となっており、ピークトップがより高値となりやすいため、分析値が高い可能性があると思われる。
AL	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光 分析法	測定波長213.598 nmを選択した場合、測定結果は0.0391 mg/L(別紙参照)となり、適切な測定値であった。(分析機器：島津製作所製ICPE-9000)	アンケートの回答、報告書データ、チャートデータから、測定波長の不適が考えられる。アンケートの回答にある別な測定波長では平均値に近い結果を得ていると考えられる。
X	室内精度 (大きい 値)	ICP発光分光 分析法	遠心分離を行わずに0.45 μmのメンブランフィルターでろ過を行っていた。	アンケートの回答にある遠心分離の不実施の可能性もあるが、他の原因、例えば抽出や銅分析の操作のばらつきなども再検証すべきである。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

棄却率は、都道府県は8.3%、市は5.0%、民間は3.4%と、民間の方が低かった。また、棄却後の平均値および室間精度の各機関区分間では大きな差は見られなかった。

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などの取得している場合の室間精度が良好な結果が得られる傾向にあった。特に、MLAPおよび環境省受注資格の有無で精度差が比較的大きかった。

3) 重金属分析の経験

廃棄物、土壌、又は環境水・地下水等の経験の有無により、平均値および室間精度に有意な差は見られなかった。

4) 室内測定精度

平均値については、CV5%未満では差が見られなかったが、CV5%以上のときに少し低い値となった。また、室間精度はCV10%以上のとき低下した。可能性の一つに、試験機関によっては定量下限値に近い分析を行っているため、室内精度および室間精度が低下し、また、得られた平均値も低くなる傾向となると思われる。

5) 分析担当者以外の分析結果の確認、昨年度分析した試料数および経験年数

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

6) 検液の作成-試料液の調製(容器の種類、試料量、および溶媒と容器の容量の比)

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかったが、試料溶液調製の各条件は特定の水準に回答数の割合が偏り水準間の比較は困難と思われる。(例:容器の種類はポリエチレン瓶、試料量は40以上60未満、溶媒と容器の容量比は0.4以上0.6以下に偏った)

7) 検液の作成-試料溶液の調製(溶媒の種類)

超純水は124回答数と最も多かった。また、平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

8) 検液の作成-試料液調製後の放置時間

直ちに振とうは208回答数と最も多かった。一方、放置時間が6時間以上の回答数は58回答で、これらの平均値はやや高値となった。一般に、放置時間が長くなると試料からの溶出量が増減する可能性が高くなるため、できるだけ速やかに分析を行うほうが良い。室間精度は水準間の差(注:12時間以上はデータなし)は観測されなかった。

9) 検液の作成-抽出操作(容器の置き方/振とう方法)

縦置き/水平が141回答と最も回答数が多く、次いで横置き/水平が116回答であり、その他は数回答であった。前者二水準間の平均値および室間精度ともに有意な差は見られなかった。

10) 検液の作成-抽出操作(振とう回数、振とう幅)

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかったが、抽出操作の各条件で、特定の水準に回答数の割合が偏ったため、水準間の比較は難しいと思われる。(例:振

とう回数は200回、振とう幅は4以上6未満に偏った)

11) 検液の作成-抽出操作(振とう時間)

今回指定された公定法の通り、回答は6時間連続のみであった。

12) 検液の作成-振とう後の放置時間

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。今回は6時間未満の回答が大多数であったため当てはまらないが、一般に、放置時間が長くなると試料からの溶出量が増減する可能性が高くなるため、できるだけ速やかに分析を行うべきである。

13) 検液の作成-ろ過等(方法)

今回指定された公定法に記載された遠心分離とろ過との組み合わせが241回答と最も多く、次にろ過のみが23回答であった。平均値は遠心分離とろ過を行ったほうが、ろ過のみよりも高値となった。試料液が懸濁溶液であることから、ろ過のみの場合は検出可能な銅(例: 溶存態銅)がろ過時に捕捉された可能性がある。一方、室間精度は水準間の有意な差は見られなかった。

14) 検液の作成-ろ過等(遠心分離の回転)

重力加速度が2500 Gから3500 G未満が190回答と最も多く、次に2500 G未満が35回答、3500 G以上が7回答であった。平均値は回転数が2500 G以上の方が、2500 G未満よりもやや高値であった。前項で推定した原因が考えられ、回転数が高い遠心分離の方が、検出可能な銅をより良く分離したためと思われる。一方、室間精度は水準間の有意な差は見られなかった。

15) 検液の作成-ろ過等(遠心分離の時間、ろ紙の種類、ろ紙の孔径、ろ過の方法)

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかったが、ろ過等の各条件は特定の水準に回答数の割合が偏り水準間の比較は困難と思われる。(例:遠心分離時間は20分、ろ紙の種類はメンブランフィルター、ろ紙の孔径は1 μ m、ろ過の方法は吸引ろ過に偏った)

16) 検液の作成-ろ過等(ろ過の種類:材質、ろ紙のメーカー・形式、作成したろ液と溶媒の比)

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。ろ過の種類:材質は、セルロースが192回答と最も多く、次いでPTFEが55回答で、他は各々数回答であった。ろ紙のメーカー・形式は2社がほとんどであった。作成したろ液と溶媒の比は0.5以上1.0未満が174回答と最も多く、ついで1.0以上が80回答で、0.5未満は8回答であった。

17) 検液の作成-溶出液の作成から検定までの時間

12時間以上が177回答と最も多く、次いで直ちに分析が57回答、0以上6時間未満が29回答であった。平均値は水準間の有意な差は見られなかった。一方、室間精度は、直ちに分析したほうが低かった。溶出液の作成から検定までの時間が長いと、検出可能な銅の濃度が増える可能性が高くなるためと考えられる。

18) 検液の作成-溶出液の保存処理、保存状況

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。保存処理は何もしないが最も多く、次いで硝酸の添加、塩酸の添加と続いた。保存状況は冷暗所が最も多く、次いで室温が多かった。

19) 検定の方法-分析担当者以外の分析結果の確認およ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の間では、平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

20) 検定の方法-経験年数、分析に要した日数

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

21) 分析方法

分析方法はICP発光分光分析法が118回答と最も多く、次にICP質量分析法が107回答、それに次いでフレーム原子吸光法は24回答、電気加熱原子吸光法は16回答、ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法は1回答であった。平均値は水準間の有意な差は見られなかった。

一方、室間精度は、ICP発光分光分析法および電気加熱原子吸光法がICP質量分析法およびフレーム原子吸光法よりも高値であった。ヒストグラムを図2-2-1-3に示す。ICP発光分光分析法および電気加熱原子吸光法の分布は、フレーム原子吸光法およびICP質量分析法よりも幅広かった。共存物質などの測定影響が大きく、室間精度が大きくなることに寄与したと考えられる。また、フレーム原子吸光法は平均値の0.85~0.95の級が著しく度数が高くなり、わずかに低濃度の級の方に偏った。銅の濃度が定量下限に近く、また、今回の試料に含まれる共存物質濃度が高いため、分析条件によっては感度低下などの測定影響によってやや低値の傾向となったと思われる。電気加熱原子吸光法も回答数が少ないが同じ傾向であった。一方、ICP発光分光分析法は、1.05~1.15の級が他の級と比較してわずかに多く平均値よりわずかに偏った。定量下限値に近い測定で共存物質の測定影響が大きく、測定条件によっては見かけ上の銅の検出強度が高くなり、分析値も高値となる可能性があると思われる。ICP質量分析法は0.85~0.95の級と0.95~1.05の級の度数が同じで、濃度の偏りが小さく、測定影響が小さかったと思われる。

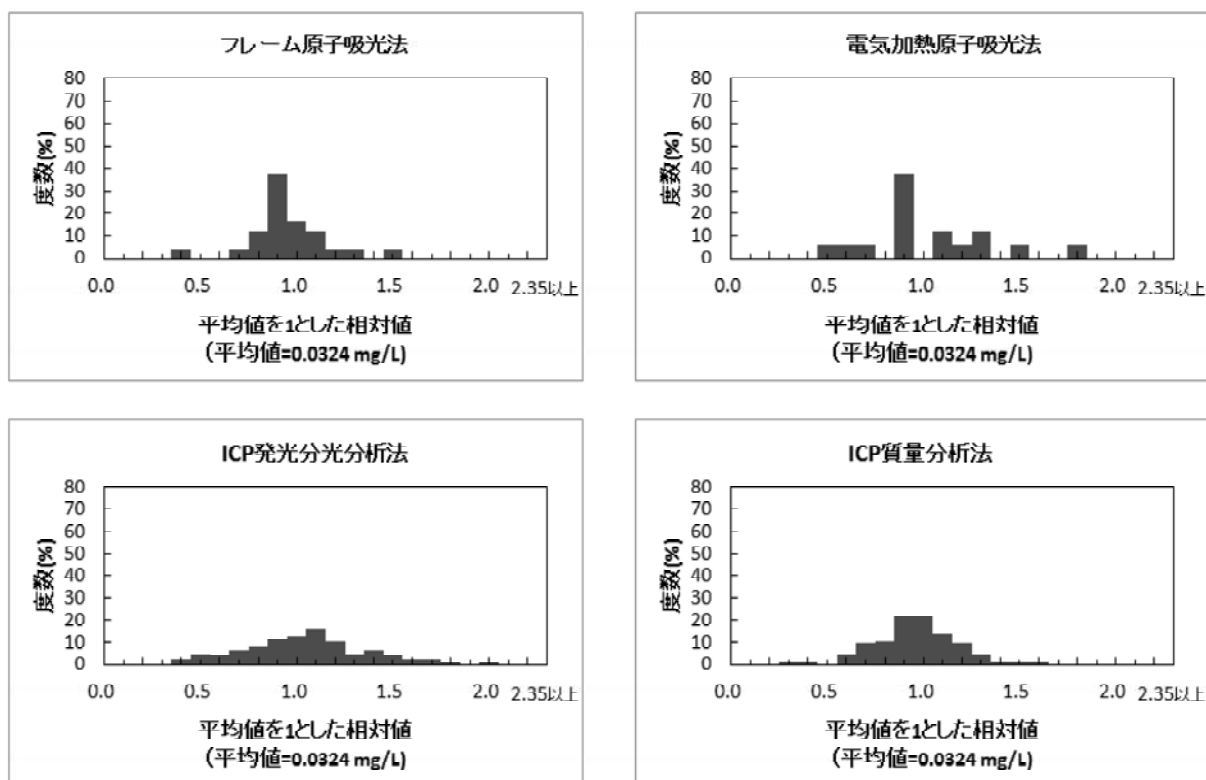


図2-2-1-3 分析方法別のヒストグラム(銅)

22) 分析方法別の前処理方法

各分析方法における前処理方法は硝酸酸性で煮沸および硝酸による分解が非常に多かった。また、各分析方法の前処理方法の室間精度については水準間の有意な差は見られなかった。

一方、平均値については、フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP質量分析法は水準間の有意な差は無く、ICP発光分光分析法は前処理有り(硝酸酸性で煮沸および硝酸分解)と前処理無の間で有意差が見られたが、前処理無の回答数が少ないため、これらの水準間の比較は困難と思われる。

23) 分析方法別の前処理に用いた試料量

各分析方法において平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

24) 分析方法別の準備操作(溶媒抽出等)

各分析方法において平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。回答数の大多数を占めたのは、フレーム原子吸光法は溶媒抽出法、ICP質量分析法は実施しない、の回答であった。一方、電気加熱原子吸光法はおよびICP発光分光分析法は実施有りが実施無しとほぼ同数で、また、実施有は溶媒抽出法とキレート固相抽出法がほぼ同数の回答数であった。

25) 分析方法別の準備操作(溶媒抽出の溶媒種類、溶媒抽出のキレートの種類)

各分析方法において平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかったが、回答数が少なく、また、指定された公定法に沿った試薬や器具(例:酢酸ブチル、DDTC、イミノ二酢酸キレート樹脂)を選択したことなどから特定の水準に偏っているため、水準間の

比較は困難と思われる。

26) 分析方法別の試験溶液の希釈

平均値はフレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法は有意差が見られなかった。ICP発光分光分析法は水準間で有意差はみられないが、希釈有りの方が希釈無しよりもやや高値になる傾向にあった。ICP質量分析法でもこの傾向が観測され、特に5倍以上の希釈との希釈無しとの間は有意差があった。希釈することで共存物質による測定影響が抑制されている可能性がある。また、各分析方法の室間精度は水準間の有意な差は見られなかったが、ICP発光分光分析法とICP質量分析法は、1～5倍の希釈が5倍以上の希釈よりも精度が高くなる傾向が見られた。可能性としては高倍率希釈により定量下限値近傍となり精度が低下することが考えられる。

27) 電気加熱原子吸光法における試料注入方法およびモディファイヤーの添加

試料注入方法は自動のみであった。モディファイヤーは添加しない回答が最多であった。

28) フレーム原子吸光法におけるフレーム

アセチレン-空気通常炎のみであった。

29) ICP発光分光分析法における装置(発光部: 光観測方式、分光部、検出部)

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

30) ICP発光分光分析法における測定波長

銅の代表的な発光線を基に波長を1nm幅で分類して解析した結果、外れ値棄却後では波長の水準間で偏り(平均値の差)および室間精度の有意差はみられなかった。

31) ICP発光分光分析法およびICP質量分析法における超音波ネブライザーの使用

平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。両分析方法では使用しないが多かった。

32) ICP質量分析方法におけるコリジョンリアクションセルによる補正

コリジョンリアクションセルによる補正有りがほとんどであった。平均値は水準間の有意な差は見られなかった。室間精度は水準間の有意差はあったが、補正有りに回答が偏り水準間の比較は困難と思われる。

33) ICP質量分析方法におけるコリジョンリアクションセルに使用するガス(種類、流量)

ガスの種類についてはほとんどの回答がヘリウムガス使用だったため、平均値および室間精度の水準間の水準間の比較は困難と思われる。また、ガス流量は水準間で有意差はなかった。

34) 分析方法別のバックグラント補正

フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法は回答数が少なく、また、ICP発光分光分析法、

ICP質量分析法は、実施有りが大多数で水準間の比較は困難と思われる。

35) 分析方法別の定量方法と内標準物質

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法は、絶対検量線法がほとんどで、標準添加法がごくわずかで、水準間の比較は困難と思われる。ICP発光分光分析法については、内標準法が75回答と最も多く、次いで絶対検量線法が37回答、標準添加法は5回答であった。室間精度は水準間の有意差は無いが、平均値は内標準法が絶対検量線法よりも高値であり、絶対検量線法では共存物質による減感影響が生じていると思われる。内標準物質はイットリウムが最多であった。また、ICP質量分析法はほぼ全て内標準法であった。内標準物質の種類において、水準間の有意差は観測されなかった。内標準物質はガリウムが最多で、イットリウムが最多で、次いで、イットリウム、コバルト、インジウムとロジウム、の順に多かった。

36) 分析方法別の空試験と試料指示値の比に関する解析

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法は各水準の回答数が少なく水準間の比較は困難と思われる。ICP発光分光分析法およびICP質量分析法については、平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかったが、精度については比率0.1未満の方が0.1～1よりもやや低くなる傾向が見られた。特にICP発光分光分析法では定量下限値に近くなるため精度が低くなりやすいと思われる。

37) 分析方法別の試料と標準液の最高濃度の指示値の比

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法は各水準の回答数が少なく水準間の比較は困難と思われる。ICP発光分光分析法およびICP質量分析法については、平均値および室間精度ともに水準間の有意な差は見られなかった。

(c) 過去の結果との比較

ばいじん試料の銅を対象とした溶出試験調査は平成8年度および21年度に行われている。今回の調査結果との比較を表2-2-1-7に示す。溶出試験条件において、今年度はこれまでの試験の中で検液濃度が最も低値にもかかわらず、室間精度のCV%値は最も低く良好な結果が得られた。これは試験に使われた公定法である「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」が平成25年に改正されたことも改善に寄与している可能性があると思われる。過去の公定法では、操作手順や条件にあいまいさがあり精度が悪くなっていたが(例:ろ紙、遠心分離操作の採否、引用した分析法であるJIS K0102の改正の未反映)、平成25年に操作手順や条件を厳密化することで精度向上を目指し改正した。例えば、ろ紙種類や遠心分離条件の指定を行っているが、本試験でもほとんどの試験機関で遠心分離を行っていた。また、分析装置性能および分析者の技術レベルの向上も精度改善に寄与していると考えられる。例えば、平成21年度と比較して、高感度分析が可能なICP質量分析法の利用割合が増加している。この分析法は高感度分析が可能であり、溶出試験の検液が低濃度の場合に有用である。ただし、本試験でも室間精度はまだ25%を超えている。これは溶出操作時のばらつきが含まれているが、それ以外にも検液中の銅濃度が低いため、いくつかの分析方法(例:フレイム原子吸光法やICP発光分光分析法)や条件によっては定量下限値近くとなるためと思われる。これを支持する試験結果として、溶出液の酸濃度が異なるが本試験と類似した溶

出試験であった平成22年度の土壌の土壌汚染対策法による含有量試験や、24年度の農用地土壌の溶出試験では、検液濃度が本試験よりも10倍以上高く、一方で室間精度は小さかった（表2-2-1-7）。

表2-2-1-7 過去の結果（外れ値棄却後の結果）との比較（銅）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考（濃度の単位、調製濃度等）
				S. D.	CV%	
8年度	ばいじん	311	2.13	1.21	56.7	mg/L 0.1N硝酸による溶出試験
		321	0.0821	0.0436	53.1	mg/L、溶出試験
21年度	ばいじん	313	0.0506	0.0188	37.1	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法（棄却前）) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 0回答 フレイム原子吸光法 63回答 電気加熱原子吸光法 49回答 ICP発光分光分析法 162回答 ICP質量分析法 55回答
28年度	ばいじん	266	0.0324	0.00905	27.9	mg/L、溶出試験 (用いられた分析方法（棄却前）) ジエチルジチオカルバミド 酸吸光光度法 1回答 フレイム原子吸光法 30回答 電気加熱原子吸光法 17回答 ICP発光分光分析法 133回答 ICP質量分析法 112回答
(参考情報)						
22年度	土壌	385	109	8.90	8.2	mg/kg、土壌汚染対策法による含有量(1mol/L塩酸で振とう。検液は3/100倍(w/v)の濃度)
24年度	農用地土壌	357	12	2.66	22.1	mg/kg、農用地土壌汚染防止法による(0.1mol/L塩酸で振り混ぜ。試料液は1/5(w/v)倍の濃度)

(d) 総括評価・今後の課題

今回の棄却された回答は27回答で棄却率は9.2%であった。そのほとんどがND(検出されない)等およびGrubbs法の上限值超過として棄却された。なお、Grubbs法の下限値は0であったためすべて大きな値として棄却された。ND等棄却の原因は、検出下限を実測せず過去のデータ等から高く設定したなどの定量条件の不良、検液濃度が約0.03 mg/Lと低値であることと、それに伴ってフレイム原子吸光法やICP発光分析法は定量下限値が比較的高く、また、試料希釈の影響も含めて検定が困難となったことが考えられる。Grubbs法の上限值超

過で棄却された分析方法のほとんどは定量下限が高く、かつ共存物質による測定影響が大きいICP発光分光分析法であった。ICP質量分析法も上記のNDおよびGrubbs法による棄却はわずかにあるが、本方法特有の要因としては容器操作由来の汚染や検量線の不適の可能性が考えられた。電気加熱原子吸光法はGrubbs法による棄却が1回答のみで、標準添加法でも共存物質の測定影響の補正が不十分で高値となったと思われる。

一方、今回の試験では棄却した外れ値を除いた室間精度は27.9%であった。要因別に解析すると、水準間で有意差が見られたのは分析方法であった。分析方法の回答数はICP発光分光分析法が最も多く、次いでICP質量分析法およびフレーム原子吸光法で、電気加熱原子吸光法とジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法は少なかった。分析方法間の室間精度は、ICP発光分光分析法および電気加熱原子吸光法がICP質量分析法およびフレーム原子吸光法よりも大きかった。ヒストグラムもICP発光分光分析法および電気加熱原子吸光法の分布は、フレーム原子吸光法およびICP質量分析法よりも幅広かった。各分析方法を見ると、フレーム原子吸光法は平均値よりわずかに低濃度の級の方に偏っており、銅濃度が定量下限に近く、かつ共存物質濃度が高いため、分析条件によっては感度低下などが生じたと考えられる。電気加熱原子吸光法も同様な感度影響があり、わずかに低濃度の級の方に偏っていると考えられる。一方、ICP発光分光分析法は平均値よりわずかに上に偏った。分析値が定量下限値に近い測定となり、また、共存物質の測定影響が大きく、見かけ上の銅の検出強度が高くなり分析値も高値となったと思われる。ICP質量分析法は濃度の偏りおよび分布幅も比較的狭く、測定影響が比較的小さかったと思われる。

分析方法以外の要因では、ICP発光分光分析法は共存物質による減感影響があり、絶対検量線法の分析値は内標準法による値よりも低値となる。この他に水準間で有意差にはなっていないが、室間精度は分析機関の国際認証有が無よりもわずかに低くなる傾向があった。平均値は試料液調製後の放置時間が6時間以上、また、ろ過等(方法)では遠心分離とろ過の両方行ったほうがろ過のみよりも少し高値となった。また、ICP発光分光分析法およびICP質量分析法では試験溶液を希釈すれば共存物質影響が軽減され平均値が高値となるが、5倍以上の希釈では定量下限値に近づくため室間精度は悪化する傾向があった。また、過去のばいじん試料の溶出試験と比較して、試験液濃度が低くなったにもかかわらず、室間精度についてはより良好な結果が得られた。主要因を断定はできないが、溶出操作条件を厳密化した改定した公定法、分析装置性能、分析者の技術レベル向上などが考えられる。

以上の結果から、ばいじん試料の溶出試験および銅分析を精度良く行うためには以下の点を留意すべきと考える。第一に溶出操作は試験で規定された方法(例えば公定法)に従うことである。例えば、抽出後の遠心分離の実施や分離条件などである。また、溶出試験後の検定は溶出後の濃度変化を抑制するためできるだけ速やかに行うべきである。第二に、検出下限は試験条件に応じて実際に測定して決定することである。過去のデータで設定した場合、実際の検出下限よりも高値となり定量不可となることがある。第三に、検液濃度が低く分析方法の検出下限が高い場合は溶出後に溶媒抽出又は固相抽出による準備操作を行い銅の濃縮を行うことである。今回の試験の準備操作については、フレーム原子吸光法は実施有が多く、電気加熱原子吸光法およびICP発光分光分析法は実施がほぼ半数で、溶媒抽出およびキレート固相抽出はほぼ同数であった。一方で、ICP質量分析法は実施無しが多かった。ICP質量分析法は手法的に低い定量下限を有することから、比較的高倍率希釈が可能で、かつ分光干渉も抑制可能なためと思われる。第四に、共存物質による測定影響を軽減および補正することである。測定影響の軽減は上述の試料液の準備操作も有効だが、適

した分析条件を選択することも重要である。例えば、ICP発光分光分析法は減感が起こりやすい絶対検量線法ではなく内標準法が有効な補正となる。また、分析値が定量下限値以上の条件付きだが、試料液の希釈も共存物質濃度が低下するため測定影響の抑制が期待できる。なお、今年度の試験では、フレームおよび電気加熱原子吸光法は絶対検量線法がほとんどであった。一方、ICP発光分光分析法は内標準法の回答数が絶対検量線法よりも多く、さらにICP質量分析法は内標準法がほとんどであった。第五は、操作由来の汚染を抑制し、検量線範囲は過剰に広範囲にならないようにすることである。これらの点について予備試験を行うなどの準備をすれば精度良い試験が行えると思われる。

(4) 溶出試験：亜鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

廃棄物（ばいじん）試料中の亜鉛の回答数は329であり、溶出試験中の分析項目では鉛に次いで多かった。このうち、棄却された回答は2（棄却率0.6%）であり、溶出試験の項目の中では最も少なかった。棄却された回答、「ND等」の感度不足による分析結果は0回答であり、Grubbs検定で外れ値とされたものが1回答（大きな値）、室内変動が大きかったものが1回答（Grubbs検定は外れ値とならなかった）であった。これらの回答を棄却した後の327回答の平均値は3.69 mg/Lで、室間精度CVは25.9%であった。回答のヒストグラムはほぼ左右対称で、平均値と中央値（3.80 mg/L）はほぼ一致していた。また、室内精度（分散分析の結果、CV）は5.4%であった。

用いられた分析方法は、ICP発光分光分析法が158回答と最も多く、続いてICP質量分析法が104回答、フレーム原子吸光法が66回答、電気加熱原子吸光法が1回答で、その他の分析法はなかった。ICP発光分光分析法が全体の48.0%を占めており、また外れ値となった2回答はいずれもICP発光分光分析法によるものであった。外れ値棄却後の平均値及び室間精度を比較すると、分析法による平均値の差及び精度の違いは認められなかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

棄却された2回答及び「平均値の0.113倍以下の値」となった3回答へのアンケート結果の概要を表2-2-1-8に示した。平均値の0.113倍以下となった3機関はいずれも計算違いが原因であると思われる。Grubbs検定で大きな値となった機関AEについては、鉛と銅の値はそれほどかけ離れた値となっていないことから、標準液の調製ミスか濃度の入力ミスが疑われる。室内変動が大きかった機関Gについては、アンケートの回答からは振とう方式（縦置きと横置きの混在）の違いが原因と推測しており、実際に鉛及び銅の分析結果も同様な傾向を示している。ただし、過去の検討結果から、水平振とうであれば縦置きでも横置きのいずれでも構わないとされており、今回の結果からも横置き／水平振とうと縦置き／水平振とうの水準間に平均値の差は認められなかったため、詳細な要因については不明である。

表2-2-1-8 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：亜鉛）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BN	平均値の0.113倍以下	フレーム原子吸光法	測定結果に希釈倍率の10を掛けていなかったため、また高濃度の塩類が妨害物質として作用し、原子吸光の感度を下げたためと考えられる。	添付資料がないために確認できないが、回答の通り計算ミスが原因であると考えられる。ただし、振とう方法が垂直、メンブランフィルターの孔径が0.8 μmと、いずれも公定法と異なる低値となりやすい条件を使用しているため、手順の改善が必要である。

表2-2-1-8 棄却された回答の個別の原因・理由（溶出試験：亜鉛）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
H	平均値の0.113倍以下	ICP発光分光分析法	塩による干渉、妨害	鉛の値も低いことから、計算ミスが疑われる。ただし、亜鉛よりも高濃度のはずの鉛が測定液中で亜鉛よりも低濃度となっており、単純な計算ミスではないと考えられる。アンケートに記載の塩による干渉も要因の一つではあると考えられるが、安易に干渉と判断するのは不適切である。
B0	平均値の0.113倍以下	ICP発光分光分析法	計算間違い(希釈の計算を入れ忘れ)	報告値は平均値の約10分の1であり、回答の通り計算ミスが原因であると考えられる。
AE	Grubbs (大きい値)	ICP発光分光分析法	不明	添付資料がないために確認できないが、鉛や銅についてはそれほど大きな値となっていないことから、亜鉛の標準液の調製ミスか濃度の入力ミスが疑われる。
G	室内精度 (大きい値)	ICP発光分光分析法	抽出用容器を横置き水平振とうしたものと縦置き水平振とうしたものがあったため。	鉛も同様な結果となっているために、試料液の調製において条件が統一されていなかったことが原因の一つであると考えられる。ただし、水平振とうの場合は、容器の置き方は分析値に影響を与えないと考えられているため、詳細については不明である。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

棄却された値は公的機関で0回答、民間機関で2回答であった。また、棄却後の平均値は公的機関（3.32 mg/L）と民間機関（3.77 mg/L）で若干差がみられたが、室間精度は同程度であった。

2) 分析全体－分析者の経験度

廃棄物の分析経験の有無と土壌の分析の有無について、それぞれ水準間で平均値の差が認められ、いずれも経験無の方が低い値となった。環境水・地下水等については、経験の有無による平均値の差は統計的に有意ではないものの、やはり経験無の方が若干低値となった。また、室間精度については検定の結果からは水準間の違いは認められなかったものの、経験有の方が室間精度はやや良好であった。

3) 分析全体－室内測定精度

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、2%未満、2%以上5%未満、5%以上10%未満、10%以上の4水準で比較した。室内精度が10%以上と他の水準間で、平均値に有意な差が認められた。

4) 検液（溶出液）の作成－分析者の経験度

昨年度分析した試料数について、50未満の水準について他の水準と平均値に有意な差が認められた。経験年数については、有意差は認められなかったものの、2年未満の水準において他と比べて平均値が小さくなった。

5) 検液（溶出液）の作成－試験液の調製

容器の種類については水準間の差は認められなかった。金属類の分析には樹脂製の容器の使用が推奨されるが、ガラス瓶を使用した回答が18あった。試料量については、40 g未満と40 g以上60 g未満の水準間に精度の差（43.5%と25.2%）が認められた。溶媒の種類は、蒸留水、イオン交換水、超純水でほとんどを占めていたが、R0水（4.95 mg/L）を使用した5回答の平均値が、蒸留水（3.73 mg/L）及び超純水（3.55 mg/L）と比較して有意に大きかった。公定法では、JIS K 0557で規定するA3又はA4の水を使用するとされており、R0水を使用することは不適切である。

6) 検液（溶出液）の作成－試料調製後の放置時間

試料と溶媒の混合から振とう開始時間までの放置時間について、0時間（直ちに振とう）、0時間以上6時間未満、6時間以上12時間未満、12時間以上の4水準で検定を行った。平均値は、0時間の平均値が3.88 mg/Lに対し、0時間以上6時間未満では3.35 mg/L、6時間以上12時間未満では2.75 mg/Lと、振とう開始までの放置時間が長くなるほど平均値の低下が認められた。これは、試料の凝固などにより溶媒の混合が不十分になることにより溶出量が低下するためであると考えられ、溶媒と試料の混合後直ちに振とうを開始することが強く推奨される結果となった。

7) 検液（溶出液）の作成－溶出操作

容器の置き方／振とう方法については、垂直振とうで得られた平均値（2.51 mg/L：5回答）が、横置き／水平振とう（3.64 mg/L：139回答）及び縦置き／水平振とう（3.78 mg/L：177回答）で得られた平均値よりも有意に小さい値となった。公定法改正のための検討において、垂直振とうでは試料と溶媒の混合が不十分で溶出液中濃度が低くなるため、水平振とうのみが採用されたが、今回の結果もその妥当性を支持するものであった。振とう回数、振とう幅については水準間で有意な差は認められなかったが、公定法で指定された条件と異なる方法で試験を実施している回答が数件みられた。

8) 検液（溶出液）の作成－振とう後の放置時間

振とう後の放置時間について、0時間（直ちにろ過等）、0時間以上6時間未満、6時間以上12時間未満、12時間以上の4水準で検定を行った。平均値は、0時間の平均値が3.88 mg/Lに対し、0時間以上6時間未満では3.72 mg/L、6時間以上12時間未満では2.64 mg/L、12時

間以上が2.35 mg/Lと、振とう後の放置時間が6時間を超えると平均値の低下が認められた。ばいじん溶出液はアルカリ性であるために、長時間の放置により再沈殿や再吸着による濃度低下が起こっていると考えられ、6時間以内にろ過操作を実施することが推奨される結果となった。

9) 検液（溶出液）の作成—ろ過等

ろ過の方法については、公定法では遠心分離後にろ過を実施することが規定されているが、ろ過のみが33回答あった。遠心分離の重力加速度については、2500 G未満と2500 G以上3500 G未満で、平均値に有意な差（3.24 mg/Lと3.77 mg/L）が認められた。これは、遠心分離が不十分であると、メンブランフィルターの目詰まりにより溶出液中濃度が低濃度となるためであると考えられる。遠心分離の時間については水準間で有意差はみられなかったが、公定法（20分）と異なる条件の回答が数件みられた。ろ紙の孔径については、1 μ m以下と1 μ mで精度の違いが認められ、有意差は認められないものの1 μ m以下の水準の平均値が小さい値となった。公定法では孔径1 μ mのメンブランフィルターを使用することが規定されており、1 μ m以下の微粒子が除去されることで平均値の低下と精度の悪化が起こったものと考えられる。作成したろ液と溶媒の比については、0.5未満の水準で0.5以上1.0未満及び1.0以上の水準と比較して平均値の差が認められた。ろ紙の種類、材質、メーカー・型式については、平均値及び室間精度に与える影響は認められなかったが、公定法と異なる条件を使用している回答が散見された。

10) 検液（溶出液）の作成—その他

溶出液の作成から検定までの時間について、0時間以上6時間未満の水準において、0時間（直ちに分析）と12時間以上の水準よりも精度が悪い結果となった。また、溶出液の保存処理について、何もしない（3.79 mg/L：215回答）よりも硝酸を添加（3.39 mg/L：78回答）で平均値が有意に小さくなった。これらの原因については不明である。

11) 検定の方法

分析担当者以外の分析結果の確認と分析者の経験度は、平均値及び室間精度に与える影響は認められなかった。分析に要した日数については、1日、2～5日、6～10日、10日以上の4水準で検定を行い、10日以上が最も室間精度が小さい（16.2%）結果となったが、その原因は不明である。

12) 検定の方法—分析方法

フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の4水準で検定を行ったが、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかった。

13) 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22であり、平均値は3.72 mg/L、室間精度（CV%）は25.8%であった。溶媒抽出の溶媒種類において、酢酸ブチル（7回答）と、MIBK（6回答）の室間精度に有意な差が認められた。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が、キレート樹脂を用いた固相抽出の平均値が若干高い値となった。

14) ICP発光分光分析法の測定条件

ICP発光分析法の回答数は156回答と最も多く、平均値は3.66 mg/L、室間精度 (CV%) は28.2%であった。超音波ネブライザー使用の有無について平均値を比較すると、使用しない (3.70 mg/L) よりも使用する (2.66 mg/L) が、明らかな低値を示した。検出部について、光電子増倍管と半導体検出器の水準間で平均値の違いが認められたが、原因は不明である。光観測方式、分光器の種類、バックグランド補正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。

15) ICP質量分析法の測定条件

ICP質量分析法の回答数は104回答とICP発光分析法に次いで多く、平均値は3.72 mg/L、室間精度 (CV%) は22.6%であった。コリジョン・リアクションセルによる補正の有無については、平均値及び室間精度に有意な差は認められなかったが、行わない場合の平均値 (3.24 mg/L : 9回答) は、行う場合の平均値 (3.76 mg/L : 93回答) と比較して若干低値となった。ばいじん溶出液中の亜鉛の分析の際には、SSやSO₂等が主な干渉種であると考えられるが、コリジョン・リアクションセルによる補正を行わない方が平均値が低くなるという予想と異なる結果が得られた。また、コリジョン・リアクションガスの種類や流量の影響については、明確な傾向は認められなかった。

16) 定量法と内標準物質

定量法については、フレイム原子吸光法は標準添加法が1回答のみで、他は全て絶対検量線法を用いていた。ICP発光分析法は、絶対検量線法が45回答、標準添加法が12回答、内標準法が97回答であり、それぞれ平均値と室間精度は、絶対検量線法で3.09 mg/L, 32.6%、標準添加法で3.97 mg/L, 11.4%、内標準法で3.90 mg/L, 25.8%であった。これらの3水準で比較すると、平均値は絶対検量線が他と比較して有意に低値であり、また室間精度は標準添加法が有意に小さい値となった。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、他にインジウムが5回答、イッテルビウムが6回答、ベリリウム、テルル、スカンジウム、金がそれぞれ1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は有意に小さい値であり、また、原子吸光法及びICP質量分析法の値と比較しても小さい値であった。ICP質量分析法は、絶対検量線法が3回答と標準添加法が1回答のみで、その他は内標準法を用いていた。内標準元素は、ガリウムが31回答、イットリウムが30回答、コバルトが13回答、インジウムが12回答、ロジウムが8回答、ゲルマニウムが3回答で、このほかレニウム、テルル、パラジウムがそれぞれ1回答であった。

17) 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、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量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も、いずれの分析法において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。

(c) 過去の結果との比較

溶出液中の亜鉛の分析は、平成7年度に工場跡地土壌を、平成8年にばいじんを使用して実

施しており、比較を行った結果を表2-2-1-9に示す。過去の結果と比較すると、回答数が増加し新たな分析機関が参加しているにもかかわらず、室間精度は若干向上していた。特に平成8年度のばいじん試料と比較すると、室間精度（CV%）が37.2%から25.9%と改善されていた。「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号）の溶出操作については、分析精度の改善を目的として平成25年度に改正されており、この結果はその効果を示すものであると考えられる。

表2-2-1-9 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（亜鉛）

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考（濃度の単位、調製濃度等）
				S. D.	CV%	
7年度	工場跡地土壌	288	4.62	1.37	29.7	mg/L、溶出試験
8年度	ばいじん	301	4.43	1.65	37.2	mg/L、溶出試験
28年度	ばいじん	327	3.69	0.958	25.9	mg/L、溶出試験

（d）総括評価・今後の課題

今回の分析方法としては、溶出操作と分析操作に分けられる。前述c)のように溶出操作については、過去の結果と比較すると、公定法が改定された効果が示されたが、依然として改正前の方法で溶出液の作成をしている回答もみられた。JIS等の標準分析法の改善に対する迅速な対応が望まれる。一方、公定法の改正の際には、試料と溶媒の混合から溶出開始までの時間や、振とう終了からろ過までの時間については明確に規定されていないが、今回の結果からこれらの時間が分析結果に大きな影響を与えることは明確であり、今後の公定法の改正のために非常に有用な知見を得ることができた。

また、分析操作については、今回の調査が溶出操作を含んでいたことにより、共存物質による干渉の影響は明らかにならなかったものの、ICP発光分光分析法の絶対検量線による平均値は明らかに低値であり、ばいじん溶出液のような高塩濃度試料をICP発光分光分析法で分析する場合には、内標準法か標準添加法を使用すべきと考えられた。

今回の試料溶液中の亜鉛の濃度（棄却後の平均値：3.69 mg/L）は鉛の濃度（棄却後の平均値：11.9 mg/L）と同様に比較的高濃度であったにもかかわらず、鉛の室間精度（棄却後の室間精度CV：15.7%）と比較して亜鉛の室間精度は悪かった。

今回の亜鉛の結果においては、鉛や銅の結果と比較して棄却率は小さかったが、棄却された回答や「平均値の0.113倍以下の値」となった回答には、計算違いや不適切な操作が原因であると思われるものがあつた。改めて指摘するまでもないが、分析条件を一定にし、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。

2. 2 模擬水質試料

(1) ジクロロメタン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

ジクロロメタンの回答数は322であり、そのうち19回答が外れ値として棄却された（棄却率5.9%）。棄却の理由は、全てが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数が4、大きい値として棄却された回答数が15であった。大きい値として棄却された回答数の方が多いのは、2)で述べるようにmg/Lで回答するところを $\mu\text{g/L}$ と単位を間違えて回答したものが多くことによると見られる。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.00503 mg/L、上限値は0.0192 mg/Lであった。棄却された回答のうち、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）による分析が3回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）による分析が16回答であった。棄却率はPT-GC/MSが5.3%、HS-GC/MSが6.1%であり、分析方法と棄却回答数との間に特定の傾向は見られなかった。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40%弱と、報告値は平均値付近にまとまっていた。

棄却された回答を除いた303回答の報告値を用いて計算した平均値は0.0121 mg/Lと、設定値（0.012 mg/L）の101%であった。また、CVで表した室間精度は15.7%であった。なお、今回の調査において、Grubbsの検定により棄却されなかった報告値の平均値に対する比は、最も小さい値で47.9%、最も大きい値で154%となった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査で棄却された19回答について、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、及び報告書に添付された資料等から棄却原因を推定された結果を表2-2-2-1に示す。

棄却原因を特定できた例は少なかったが、報告時の単位間違いが5回答、濃度計算用のスプレッドシートによる間違いが1回答、希釈倍率の間違いが1回答あるなど、ケアレスミスや確認不足が原因であると推測できる例が少なからずあった。（b）に述べる通り、分析担当者以外の者による分析結果の確認は精度改善につながるが、アンケート調査によると、棄却された19回答のうち2回答で担当者以外の者による結果の確認がされていなかった。ケアレスミスを少なくするためには、分析結果を確認する体制の確立が望まれる。

また、棄却原因に直接関係があるとは判断できないが、検量線の上限付近で定量していたものが4回答あった。これは、日常業務において高濃度試料を測定する機会が少ないため、検量線溶液の濃度を低く設定していることによると考えられた。検量線の上限付近での定量を避け、試料を適切に希釈した後に測定することが望ましい。

表2-2-2-1 棄却された回答の個別の原因・理由（ジクロロメタン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BS	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HS-GC/MS	測定記録表として使用しているエクセルファイルのセル枠には通常、自動計算された値が表示されるように式が入力されている。今回の報告桁数が通常の業務で使用している表示桁数と異なるため、セルの式を消してて計算した値を直接入力したが、その際に分析結果より1桁低い値を入力した。またチェックする者も自動計算されていると思ひ込み、見逃してしまった。	添付資料から濃度を計算したところ、設定値に近い値となった。添付のワークシートでは、試料の希釈率が1であったにもかかわらず10で除した値を報告値としており、ワークシートでの計算ミスと推定された。
BU	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	検量線の単位を間違えたまま、計算式に値を入力してしまったため。	添付資料から濃度を計算したところ、報告値に近い値であった。報告値の設定値比はトリクロロエチレンと共に約0.1であり、検量線の作成ミスか試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定できなかった。
BV	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、報告値に近い値であった。報告値の設定値比は3項目とも約0.1であり、検量線の作成ミスか試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定できなかった。
CF	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	MS部分の汚れにより感度が下がっていた。	添付資料から濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。報告値の設定値比は約0.1であり、検量線の作成ミスか試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定できなかった。
BP	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	ppb→mg/Lの単位間違い	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。
BQ	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	mg/L単位で記載すべき数値を、μg/L換算で記載していた。	mg/Lで報告するところをμg/Lとして報告したものと推定した。

表2-2-2-1 棄却された回答の個別の原因・理由（ジクロロメタン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BR	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	測定値を報告値へ換算する際の計算間違い	添付資料から濃度を計算したところ、設定値に近い値であった。このことから、試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定した。
S	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析者の確認不足（1000で割ることを忘れたため）	mg/Lで報告するところを $\mu\text{g/L}$ として報告したものと推定した。
BT	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	倍率間違い	クロマトグラム等の添付はなかった。添付資料から希釈試料の濃度を計算したところ、約0.0044mg/Lとなった。報告値の設定値比はトリクロロエチレンと共に約2であり、希釈率をかける際の計算ミスと推定されたが、特定できなかった。試料量が1~2mLと少なかったが、棄却原因との関係は不明である。
BW	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付資料から計算したところ、約0.0066mg/Lと報告値にも設定値にも一致しなかった。報告値の設定値比はジクロロメタンが約6.9、トリクロロエチレンが約1.7とジクロロメタンで大きく、これらの物性に依存する原因である可能性も示唆されたが、特定できなかった。試料量が1mLと少なかったが、棄却原因との関係は不明である。
BX	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、約0.022mg/Lと報告値に近かった。報告値の設定値比はジクロロメタンが約2、トリクロロエチレンが約1であり、検量線作成時にジクロロメタンの濃度設定を間違えたか、試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定はできなかった。
BM	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	標準溶液の濃度変化	添付資料から濃度を計算したところ、約0.0081mg/Lと設定値よりやや低い値となった。報告値の設定値比はジクロロメタンが2.6、トリクロロエチレンが1.9であり、検量線の作成ミス、試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定はできなかった。

表2-2-2-1 棄却された回答の個別の原因・理由（ジクロロメタン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BY	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	希釈5倍を10倍で計算したため。	添付資料より濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。報告値の設定値比はジクロロメタンが約2、トリクロロエチレンは約1であり、検量線作成時にジクロロメタンの濃度設定を間違えたか、試料中濃度を求める際の計算ミスであったと推定したが、特定できなかった。
BZ	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。検量線作成のミス、装置感度の変動、試料中濃度を求める際の計算ミスと推定されたが、特定できなかった。
CA	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	添付資料から濃度を計算したところ、約0.020mg/Lと報告値に近い値となった。検量線作成のミス、装置感度の変動、試料中濃度を求める際の計算ミス等と推定されたが、特定できなかった。
CB	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	メンテナンス不足、標準液の劣化	クロマトグラム等の添付はない。報告書に記載の指示値から濃度を計算したところ、報告値に近い値となった。検量線作成のミス、装置感度の変動、試料中濃度を求める際の計算ミス等が推定されたが、特定できなかった。
CC	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	前処理後にMSフィラメントの不具合が出て、交換後に分析した。	クロマトグラム等の添付がなく、また報告書に指示値の記載もなかったため、棄却原因の推定ができなかった。
CD	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	mg/Lで報告すべきところを μ g/Lとして報告したものと推定した。
CE	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lで入力すべきところ、 μ g/Lで入力し、報告してしまった。	mg/Lで報告するところを μ g/Lとして報告したものと推定した。

(b) 要因別の解析

今回のジクロロメタンの調査で得られた結果に関し、測定結果に影響を与えると考えられる様々な操作上の要因について、解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 揮発性有機化合物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や環境水・地下水等の分析経験の有無と、結果との関係について解析した。これらの分析経験がある場合、平均値は低くなる傾向にあり（有害大気汚染物質の分析経験がある場合は有意に低い）、室間精度は有意に良好であった。

2) 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確認の有無と、結果との関係について解析した。分析結果の確認が無かったとする回答数は42であったが、(a)に述べた通りケアレスミスを少なくするためには、分析担当者以外の者による確認があることが望ましい。両者に平均値、室間精度に有意差は見られなかった。

3) 昨年度の試料数に関する解析

各機関が昨年度に分析した試料数を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。平均値に特定の傾向は見られなかった。室間精度は試料数が多くなる程良好となるように見られたが、有意差はなかった。

4) 経験年数に関する解析

測定者の経験年数について、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水準に区分して解析した。平均値に特定の傾向は見られなかった。室間精度は経験年数が長くなるほど良好となる傾向にあり、一部水準間で有意差があった。

5) 分析開始日、分析に要した日数に関する解析

分析開始日について、8月5日～8月11日、8月12日～8月18日、8月19日～8月25日、8月26日～9月1日、9月2日～9月8日の5水準に区分して解析した。平均値に違いは見られなかった。室間精度は開始日が早いほど良好であるように見られたが、有意差はなかった。

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上4水準に区分して解析した。ほとんどの回答は5日以内に分析を完了しており、6～10日の水準で平均値がやや高く、室間精度がやや劣るように見られたが、回答数が少なく有意な差はなかった。

6) 室内測定回数に関する解析

測定回数と分析結果との関係について解析した。3回又は5回とした回答が多く、平均値や室間精度に特定の傾向は見られなかった。

7) 分析方法に関する解析

分析方法について、ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）が54回答、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）が248回答、その他（HS-GC/ECD）が1回答であった。分析方法による平均値、室間精度の違いは確認されなかった。

8) 使用した水及びメーカーに関する解析

使用した水の種類について、ミネラルウォーターが203回答、超純水が85回答、蒸留水、イオン交換水、その他がそれぞれ4回答であった。水の種類による平均値や室間精度の違いは確認されなかった。

ミネラルウォーターのメーカーについて、Aが76回答、Bが55回答、Cが47回答と比較的多かった。平均値や室間精度の違いは確認されなかった。

9) パージ管の容積に関する解析

9)から20)は、PT-GC/MS分析におけるパージ・トラップ条件に関する解析である。

パージ管の容量について、10mL未満が33回答と多く（全ての回答で5mL）、次いで25mL以上50mL未満が19回答であった（16回答で25mL）。平均値に違いはなく、室間精度は25mL以上50mL未満の水準で良好に見えたが有意差はなかった。

10) パージ条件（ガスの種類）に関する解析

パージガスの種類について、Heが36回答、N₂が18回答であった。平均値には差はなく、室間精度はN₂を使用した水準で有意に良好であった。

11) パージ条件（サンプルヒーター）に関する解析

サンプルヒーターの使用について、未使用が16回答、使用が38回答であった。使用した場合に室間精度が良くないように見られた。設定温度について、40℃以上60℃未満が21回答と多く、次いで60℃以上が9回答、20℃以上40℃未満が7回答であった。室間精度は60℃以上の水準で劣っていた。

12) パージ条件（流量）に関する解析

パージガスの流量について、10mL/分以上50mL/分未満が36回答と最も多く、次いで100mL/分以上が9回答、50mL/分以上100mL/分未満が6回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

13) パージ条件（パージ時間）に関する解析

パージ時間について、5分以上10分未満が40回答と最多であり、次いで10分以上15分未満が9回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

14) トラップ管の充填剤に関する解析

トラップ管の充填剤の種類について、ポリマー（TENAX TA等）とグラファイトを併用したとする回答数が24と多く、ポリマーとカーボンモレキュラーシートの併用が9回答、ポリマー単独の使用が7回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

15) クライオフォーカスに関する解析

クライオフォーカスを使用しないとした回答数が44と多く、使用の有無で平均値、室間精度に違いはなかった。

16) 脱着温度に関する解析

脱着温度について、200℃以上250℃未満が36回答と多かった。150℃未満の水準で平均値が低く、室間精度も良くないように見られたが回答数が3と少なく、全体として平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

17) 脱着時間に関する解析

脱着時間について、5分未満が26回答、5分以上10分未満が23回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

18) ドライ条件（ガス）に関する解析

ドライガスの種類について、Heが38回答、N₂が15回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

19) ドライ条件（流量）に関する解析

ドライガス流量について、50mL/分未満が30回答と最も多く、200mL/分以上が7回答、150mL/分以上200mL/分未満が6回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

20) ドライ条件（時間）に関する解析

ドライパージの時間について、5分未満が36回答と多く、次いで5分以上10分未満が13回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

21) バイアル容量に関する解析

21)から26)は、HS-GC/MS分析におけるヘッドスペース条件に関する解析である。

バイアル容量は20mLが175回答と多かった。容量20mLを超えるバイアルも67回答あったが最大でも22mLであり、実質的にはほとんどの回答で容量20mL前後のバイアルを使用していた。

22) 準備操作に関する解析

準備操作については、実施しなかったとする回答数が210、希釈操作をしたとする回答数が25であり、その他の準備操作をしたとする回答数は1~4であった。平均値については特定の傾向は見られなかったが、室間精度は実施しなかったとする水準で有意に悪く、希釈等適当な準備操作の実施が必要と考えられた。

23) 添加試薬に関する解析

ほとんどの回答で塩化ナトリウムを添加していた。バイアルあたりの添加量については、3 gが188回答と最も多く、次いで4.5 gが36回答、3~4.5 gが13回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

24) 平衡化条件（温度）に関する解析

平衡化の温度について、60℃以上70℃未満が160回答と最も多く、次いで70℃以上80℃未満が63回答、80℃以上90℃未満が15回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

25) 平衡化条件（時間）に関する解析

平衡化の時間について、30分が170回答と最も多く、次いで30分未満が65回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向が見られなかったが、平衡化時間を10分未満とした回答数が12あり（最短で0.1分）、適切な平衡化時間を取る必要があると思われた。

26) GCへの導入方法に関する解析

GCへの試料の導入方法について、ループ方式が109回答、圧力バランス方式が98回答、トラップ方式が27回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

27) 標準原液の購入に関する解析

全ての回答で標準原液を購入したとしていた。標準原液のメーカーは、Bが134回答、Hが119回答と多く、次いでGが25回答であった。平均値、室間精度に違いは見られなかった。

28) 分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法ごとに、定量方法と分析結果との関係を解析した。いずれの分析方法でもほとんどの回答で内標準法を採用していた。HS-GC/MSで絶対検量線法に比べて内標準法の室間精度が悪いように見られたが有意差はなく、平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

29) 内標準物質の使用及び添加物質に関する解析

分析方法ごとに、内標準物質の使用の有無とその種類について検討した。

PT-GC/MSでは、52回答で内標準物質を使用しており、その内訳は24回答がフルオロベンゼン、26回答が4-ブロモフルオロベンゼン、2回答がその他であった。4-ブロモフルオロベンゼンを使用している回答で平均値が高く（有意差なし）、室間精度が有意に劣っていた。HS-GC/MSでは、222回答で内標準物質を使用しており、その内訳は128回答がフルオロベンゼン、94回答が4-ブロモフルオロベンゼンであった。4-ブロモフルオロベンゼンを使用している回答で平均値が有意に高く、室間精度が有意に劣っていた。

4-ブロモフルオロベンゼンはフルオロベンゼンよりもジクロロメタンとの性状の違いが大きく、トラップ管への吸脱着や液相気相間の分配の特性、あるいはGC測定時の保持時間等の違いが大きくなり、測定結果に影響を与えた可能性がある。

30) 定量用イオンの質量数に関する解析

定量用イオンの質量数について、84が234回答、49が59回答、86が3回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

31) 装置に関する解析

ほとんどの回答は四重極型の質量分析計を使用していた。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

32) イオン検出法に関する解析

ほとんどの回答でSIM法を使用していた。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

33) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

分析方法ごとに、空試験と試料の指示値の比と結果との関係について解析した。

いずれの方法においても、ほとんどの回答で0.1未満であり、空試験の指示値は十分低いものであると考えられた。

34) 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、試料と最高濃度の標準液の指示値の比と結果との関係について解析した。PT-GC/MSでは、0.50以上0.75未満の水準が26回答と最も多く、次いで0.25未満の水準が13回答であった。平均値に特定の傾向は見られず、室間精度は0.25以上0.5未満の水準で良好に見えたが、有意差はなかった。HS-GC/MSでは、0.50以上0.75未満の水準が96回答と最も多く、次いで0.25未満の水準が63回答、0.25以上0.50未満の水準が62回答と多かった。平均値は指示値の比が大きくなるほど大きくなり、室間精度は0.25以上0.50未満と0.50以上0.75未満の水準で良好であるように見えたが、いずれも有意差はなかった。

35) 試料の保存状況に関する解析

試料は冷暗所に保存したとする回答数が283と多く、保存せずに直ちに分析したとする回答数が17回答あった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

36) 試料の保存温度に関する解析

試料の保存温度は、3℃以上5℃未満が161回答、5℃以上10℃未満が107回答であった。平均値、室間精度に特定の傾向は見られなかった。

37) 試料の保存時間に関する解析

試料の保存時間は、240時間以上が113回答と最も多く、次いで48時間以上120時間未満が91回答、120時間以上240時間未満が38回答、24時間未満が33回答であった。平均値に特定の傾向は見られなかったが、室間精度は保存時間が長くなるほど悪化する傾向が見られ、一部水準間では有意差が確認された。

38) その他

参加機関の分析上の留意点・注意点に対するコメントから、代表的なものを以下の通りまとめた。

- ・揮発：速やかに分析する、室温を適切に管理する
- ・汚染：十分に換気する、ジクロロメタンを使う実験を避ける、バイアル、マイクロシリンジを洗浄する
- ・前処理：検量線範囲内で定量できるよう試料を希釈する、塩化ナトリウムを完全に溶解する
- ・機器分析：スキャン測定で対象物質を確認する、検量線範囲を適切に設定する

(c) 過去の結果との比較

ジクロロメタンは平成6、7年度には模擬水質試料、また平成14、15、17、18年度には模擬大気試料として本調査の対象項目となっている。このうち、模擬水質試料の調査結果について表2-2-2-2にまとめた。

表2-2-2-2 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（ジクロロメタン）

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV (%)	設定値 (mg/L)	設定値比
6年度	模擬河川水	299	0.0105	29.4	0.011	0.955
7年度	模擬排水	372	0.112	29.0	0.12	0.933
28年度	模擬水質	303	0.0121	15.7	0.012	1.01

過去の調査での外れ値棄却後の回答数は、299～372と今回の調査と同程度の規模であった。平均値は設定値を5～7%程下回り、CVで表した室間精度は29.0～29.4%であった。今回の調査結果は、平均値はより設定値に近い値が得られており、室間精度もCV値で半分程度と、過去の調査に比べ特に室間精度で著しく改善していた。この間の分析法自体の改善や測定機器の進歩、分析者のノウハウの蓄積等が、分析結果の改善に繋がったものと考えられた。

（d）総括評価・今後の課題

ジクロロメタンの回答数は322であり、外れ値棄却後の303回答の平均値は0.0121 mg/L（設定値の101%）、室間精度は15.7%であった。過去の揮発性有機化合物を対象とした調査では、室間精度が10数%を超えることが多かったが、ジクロロメタンの室間精度は良好であった。揮発性有機化合物は平成29年度の追跡調査の候補として挙げられているが、ジクロロメタンに関しては追跡調査の必要性は少ないものとする。

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室間精度に有意な差が見られたのは、「揮発性有機化合物分析の経験」、「経験年数」、「ページ条件（ガスの種類）」、「ページ条件（サンプルヒーター）」、「準備操作」、「内標準物質の使用及び添加物質」、「保存時間」の諸要因であった。「揮発性有機化合物分析の経験」と「経験年数」は分析者の経験値に係る内容であり、ジクロロメタンのような揮発によるロスや雰囲気からの汚染を受けやすい項目では、十分な経験を積むことにより精度の改善が望めることが示唆された。「ページ条件」の2つの要因については、ガスの種類やサンプルヒーターの温度と室間精度に有意差が生じたことの関係性がよく分からず、引き続きの考察が必要である。「準備操作」については、希釈操作を実施した水準に対して実施していない水準で室間精度が悪く、試料濃度に応じて適切に希釈を行うことの必要性が示された。「内標準物質の使用及び添加物質」については、フルオロベンゼンを使用した水準と比較して4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準で平均値が高く、室間精度も良くなかった。このことから、内標準物質はジクロロメタンにより性状の近い物質を選択する必要があることが分かった。「保存時間」については、保存時間が長くなるほど室間精度が悪化する傾向にあった。揮発性有機化合物は揮散等が起りやすいため、試料が届き次第速やかに分析することが望ましいが、今回の調査は多くの分析機関の夏期休暇と重なったため、保存期間の影響が特に大きくなったものと考えられた。

要因別解析で有意差があった要因の他にも、「分析担当者以外の者による分析結果の確認」は、計算ミスや報告時の単位間違い等のケアレスミスが、依然として外れ値の原因として大きなものであることから、これを少なくするためにも確認体制の確立が必要である。また、「試料と標準液の最高濃度の指示値の比に関する解析」では、検量線の中央付近で定量を行うことで室間精度が改善されることが示唆された。参加機関の通常業務では、

今回の模擬水質試料より低濃度の環境水を測定しているものと推察されるが、常用する検量線に応じて試料を適切に希釈することが望ましい。

(2) トリクロロエチレン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

トリクロロエチレンの回答数は329で、そのうち、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS) が59回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) が269回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ (ECD) 法 (HS-GC/ECD) が1回答であった。

329回答のうちの16回答が棄却された (棄却率4.9%)。NDなど検出不足による棄却は0回答で、棄却理由は全てGrubbs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ものが2回答、大きい値として棄却されたものが14回答であった。棄却された16回答を除いた313回答の平均値は0.00602 mg/Lであり、設定値 (0.0060 mg/L) に極めて近い値となった。また、CVとして表した室間精度は15.3%であった。棄却後の最小値は0.00288 mg/L、最大値は0.00923 mg/Lであり、棄却後の平均値のそれぞれ47.8%、153%に相当する値であった。

分析方法ごとにみると、棄却された16回答のうち、PT-GC/MSによるものは3回答 (棄却率5.1%) で、いずれも大きい値として棄却されたものであった。一方、ヘッドスペース-GC/MSによるものは13回答 (棄却率4.8%) で、小さい値として2回答、大きい値として11回答が棄却された。このように、棄却率で比較する限りはPT-GC/MSとHS-GC/MSとの間に著しい違いはみられなかった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、16回答がGrubbs検定による外れ値として棄却された。これらの外れ値を提出した機関に対して実施し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報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果を表2-2-2-3に示す。外れ値の原因として、単位の間違いによるものが4回答、計算の間違いによるものが2回答、ジクロロメタンとトリクロロエチレンの結果を間違えて報告したものが1回答、標準溶液の濃度変化によるものが1回答、装置 (質量分析計) の不具合によるものが1回答及び不明なものが1回答であった。アンケートに対する回答がなかった6機関を除外すると、10回答中の7回答が機器分析自体とは無関係な不注意に起因するものであり、分析技術及び精度の向上とともに、最終的な測定結果の品質を機関内で検証するためのシステム構築が必要であると考えられる。

表2-2-2-3 棄却された回答の個別の原因・理由（トリクロロエチレン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
BU	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HS-GC/MS	検量線の単位を間違えたまま、 計算式に値を入力してしまった ため。	検量線を絶対量(ng)と指示値の関係 として作成したことが単位誤認の誘 因と考えられる。 分析結果を2名で確認しているにもか かわらず、確認の対象に検量線・チャ ートが含まれていなかったために誤り を発見できなかったものと思われる。
BV	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因を特定することはできなかった。 (10℃、700時間の保存による濃 度変化の可能性も考えられる)
BP	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	ppb→mg/Lの単位間違い	報告された測定値は6.54であり、当 該機関の回答にある通り、単位の間違 いによる外れ値であると推定される。
CG	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	不明	詳細な原因は不明。ただし、資料に よれば、検量線の最高濃度0.02 mg/L における指示値は2037127。10倍希釈 試料の指示値(3回測定 of 平均値)は <u>74</u> <u>377</u> 。5倍希釈試料の指示値(2回測定 of 平均値)は <u>167978</u> 。であり、内標準 物質の指示値が不明のため定量計算 を再現することはできないが、0.007 3-0.0082 mg/L程度の定量値が期待さ れる。したがって、計算ミスによる 外れ値である可能性が考えられる。
BQ	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	mg/L単位で記載すべき数値を、 μg/L換算で記載していた。	報告された5回測定の平均値は8.14で あり、当該機関の回答にある通り、 単位の間違いによる外れ値であると 推定される。
S	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析者の確認不足(1000で割る ことを忘れたため)	報告された5回測定の平均値は5.72で ある。計算式：結果(mg/L)=定量値 (μg/mL)×希釈倍率÷1000×値付け 値において、当該機関の回答にある 通り、単位換算のための1000で除す ことを怠ったための外れ値であると 推定される。

表2-2-2-3 棄却された回答の個別の原因・理由（トリクロロエチレン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
AD	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因を特定することはできなかった。
BT	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	倍率間違い	報告された5回測定の平均値は0.0113 mg/Lである。 試料量として2又は1 mLと記載されており、おそらく、希釈後の実際の試料量を正しく考慮せずに希釈倍率を算出したことによる外れ値であろう。
CH	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	ジクロロメタンとトリクロロエチレンの報告値を逆に記載してしまった。	ジクロロメタン濃度として0.00737 mg/Lが報告されており、当該機関の回答にある通り、誤記による外れ値であると考えられる。
BW	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因を特定することはできなかった。
CI	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因を特定することはできなかった。
BM	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	標準溶液の濃度変化	標準溶液の濃度変化の原因及びその影響等が不明のため、詳細な原因を特定することはできなかった。
BZ	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因を特定することはできなかった。
CC	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	前処理後にMSフィラメントの不具合が出て、交換後に分析した。	フィラメント不具合による交換がどのように影響したかを含め、詳細な原因を特定することはできなかった。
CD	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	回答なし	報告された5回測定の平均値は4.81である。提出された検量線・定量結果の資料には0.00481 mg/Lと4.81 μ g/Lが混在していることから、おそらく誤記、誤入力による外れ値であると考えられる。
CE	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lで入力すべきところ、 μ g/Lで入力し、報告してしまった。	報告された4回測定の平均値は5.65であり、当該機関の回答にある通り、単位の間違いによる外れ値であると推定される。

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いたトリクロロエチレンの調査で得られた結果について、様々な操作上の要因に関する解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した16回答のうち、3回答が公的分析機関、13回答が民間分析機関であった。外れ値棄却後の公的及び民間分析機関の平均値はそれぞれ0.00601 mg/L、0.00602 mg/Lであり、外れ値棄却後の全体の平均値0.00602 mg/Lと一致した。また、外れ値棄却後の室間精度CVについても、分析機関区分による大きな差異はみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

ISO 9001～9003、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格及びQMS構築については、認証等の取得の有無にかかわらず、平均値に大きな差異はみられなかった。また、室間精度についてもほぼ同等の結果となった。

3) 揮発性有機化合物分析の経験に関する解析

有害大気及び環境水・地下水等の揮発性有機化合物の分析経験の有無については、経験の有無による平均値及び室間精度の有意な差異はみられなかった。

4) 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確認については、確認の有無による平均値及び室間精度の有意な差異はみられなかった。

5) 昨年度に分析した試料数に関する解析

昨年度の分析試料数が50未満、50以上100未満、100以上500未満及び500以上の4つの水準に区分して比較した結果、水準間で平均値に有意な差異はみられなかった。一方、室間精度については、分析試料数の増加にともなってCVが低下する傾向が認められ、50未満の機関と500以上の機関の間で有意な差異がみられた。

6) 経験年数に関する解析

測定者の分析業務経験年数が2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満及び10年以上の4つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

7) 分析に係る日に関する解析（分析開始日）

分析開始日を8月5日～11日、12日～18日、19日～25日、26日～9月1日及び2日～8日の5つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

8) 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、2～5日、6～10日及び10日以上の4つの5つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

9)室内測定回数に関する解析

室内測定回数は、5回が最も多く（145回答）、ついで3回（107回答）、1回（23回答）、2回（22回答）及び4回（16回答）の順であった。いずれの水準間にも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

10)分析方法に関する解析

パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計法（PT-GC/MS）によって測定を行ったものが56回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計法（HS-GC/MS）によるものが256回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法（HS-GC/ECD）によるものが1回答であった。PT-GC/MSとHS-GC/MSの間には、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

11)使用した水に関する解析

ミネラルウォーターを使用して測定を行ったものが211回答、超純水を使用したものが89回答であった。その他に、蒸留水を使用したもの4回答、イオン交換水を使用したもの4回答及びその他4回答があった。いずれの水準間にも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。一方、使用したミネラルウォーターのメーカーについて解析を行った結果においても、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-1)パージ・トラップ条件（パージ管の容積）に関する解析

PT-GC/MSに使用するパージ管の容積は、10 mL未満が35回答、10 mL以上25 mL未満が1回答、25 mL以上50 mL未満が19回答であった。10 mL未満及び25 mL以上50 mL未満の水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-2)パージ・トラップ条件（ガスの種類）に関する解析

PT-GC/MSで試料水のパージに使用するガスの種類について比較した。Heを使用したものが37回答（66.1%）及びN₂を使用したものが19回答（33.9%）であり、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-3)パージ・トラップ条件（サンプルヒーター）に関する解析

PT-GC/MSで試料水をパージする際に使用するサンプルヒーターについて、使用の有無を比較した。使用した場合（37回答）と使用しなかった場合（18回答）の平均値に有意に有意な差異が認められた。一方、サンプルヒーターの温度について、20℃未満（2回答）、20℃以上40℃未満（8回答）、40℃以上60℃未満（21回答）及び60℃以上（7回答）の4つの水準に区分して比較したが、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-4)パージ・トラップ条件（流量）に関する解析

PT-GC/MSで試料水をパージする際のガスの流量について、10 mL/分未満（1回答）、10 mL/分以上50 mL/分未満（37回答）、50 mL/分以上100 mL/分未満（6回答）及び100 mL/分以上（9回答）の4つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-5) パージ・トラップ条件（パージ時間）に関する解析

PT-GC/MSで試料水をパージする際の時間について、5分未満（5回答）、5分以上10分未満（40回答）、10分以上15分未満（9回答）及び15分以上（1回答）の4つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-6) パージ・トラップ条件（トラップ管の充てん剤）に関する解析

PT-GC/MSで使用するトラップ管の充てん剤について比較した。その結果、ポリマー（Tenax TA等）+グラファイト（24回答）、ポリマー（Tenax TA等）+カーボンモレキュラーシート（10回答）、ポリマー（Tenax TA等）（7回答）及びその他（T社製、G社製、不明など）（14回答）の各水準間の平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

12-7) パージ・トラップ条件（クライオフォーカス）に関する解析

PT-GC/MSでクライオフォーカス装置を使用する場合（8回答）と使用しない場合（46回答）について、平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-8) パージ・トラップ条件（脱着温度）に関する解析

PT-GC/MSでトリクロロエチレンをトラップ管から脱着させる際の温度について、150℃未満（2回答）、150℃以上200℃未満（7回答）、200℃以上250℃未満（38回答）、250℃以上（8回答）の4つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-9) パージ・トラップ条件（脱着時間）に関する解析

PT-GC/MSでトリクロロエチレンをトラップ管から脱着させる際の時間について、5分未満（28回答）、5分以上10分未満（23回答）及び15分以上（3回答）の3つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-10) パージ・トラップ条件（ドライパージガスの種類）に関する解析

PT-GC/MSでトラップ管のドライパージに使用するガスの種類について比較した。Heを使用したものが39回答（75.0%）及びN₂を使用したものが13回答（25.0%）であり、水準間で平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-11) パージ・トラップ条件（ドライパージガスの流量）に関する解析

PT-GC/MSでトラップ管のドライパージを行う際のガスの流量について、50 mL/分未満（32回答）、50 mL/分以上100 mL/分未満（3回答）、100 mL/分以上150 mL/分（3回答）、150 mL/分以上200 mL/分未満（6回答）及び200 mL/分以上（7回答）の5つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

12-12) パージ・トラップ条件（ドライパージ時間）に関する解析

PT-GC/MSでトラップ管のドライパージを行う際の時間について、5分未満（38回答）、5

分 以上10分未満（13回答）、10分以上15分未満（1回答）及び15分以上（1回答）の4つの水準に区分して比較した。その結果、室間精度には有意な差異はないが、5分未満の水準の平均値（0.00593 mg/L）と5分以上10分未満の水準の平均値（0.00673 mg/L）の間に有意な差異が認められた。

13-1)ヘッドスペース条件（バイアル容量）に関する解析

ヘッドスペースで使用するバイアルの容量を20 mL未満（7回答）、20 mL（179回答）及び20 mLより多い（71回答）の3つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度に有意な差異は認められなかった。

13-2)ヘッドスペース条件（添加試薬）に関する解析

試料水に塩化ナトリウムを添加するのが244回答、何も添加しないのが5回答であったが、両水準の平均値及び室間精度には有意な差異は認められなかった。また、塩化ナトリウムの添加量に関しては、3 g/バイアル未満が1回答、3 g/バイアルが195回答、3～4.5 g/バイアルが13回答、4.5 g/バイアルが35回答であった。塩化ナトリウム添加量が3 g/バイアル以上の各水準間では、平均値及び室間精度の有意な差異は認められなかった。

13-3)ヘッドスペース条件（平衡化温度）に関する解析

試料水を入れたバイアルの平衡化温度について、60℃未満（4回答）、60℃以上70℃未満（165回答）、70℃以上80℃未満（63回答）、80℃以上90℃未満（16回答）、90℃以上100℃未満（1回答）及び100℃以上（4回答）の6つの水準に区分し、回答数3以上の水準について比較を行った。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度の有意な差異は認められなかった。

13-4)ヘッドスペース条件（平衡化時間）に関する解析

試料水を入れたバイアルの平衡化時間について、30分未満（69回答）、30分（173回答）及び30分より多い（11回答）の3つの水準に区分して比較を行った。その結果、いずれの水準間でも平均値及び室間精度の有意な差異は認められなかった。

13-5)ヘッドスペース条件（GCへの導入方法）に関する解析

ヘッドスペースガスのGCへの導入方法として、ループ方式による装置が112回答、圧力バランス方式によるものが101回答、トラップ方式によるものが28回答、その他（シリンジによる手注入）が9回答であった。いずれの水準間でも、平均値及び室内精度の有意な差異は認められなかった。

14)標準原液の購入に関する解析

大部分（290回答）が市販の標準原液を使用しており、自作のものを使用したのは2回答のみであった。標準原液のメーカーの違いに起因する平均値及び室間精度の差異は認められなかった。

15)定量方法に関する解析

PT-GC/MS（56回答）では、内標準法による定量が54回答（96.4%）、絶対検量線法によ

るものが2回答（3.6%）であった。一方、HS-GC/MS（251回答）では、内標準法による定量が223回答（88.8%）、絶対検量線によるものが25回答（10.0%）及び標準添加法によるものが3回答（1.2%）であった。HS-GC/ECD（1回答）は絶対検量線法による定量であった。同一の分析法内の水準間では、いずれの場合も平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

16) 内標準物質の使用及び添加物質に関する解析

PT-GC/MSで内標準物質を用いて定量を行った54回答のうち、内標準物質としてフルオロベンゼンを使用したものが24回答（44.4%）、4-ブロモフルオロベンゼンを使用したものが28回答（51.9%）であった。その他に、トルエン-*d*₈を使用したものが2回答あった。内標準物質としてフルオロベンゼンあるいは4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準間で平均値及び室間精度に有意な差異がみられ、室間精度についてはフルオロベンゼンを使用したものの方が良好な結果を示した。

一方、HS-GC/MSで内標準物質を用いて定量を行った227回答のうち、内標準物質としてフルオロベンゼンを使用したものが120回答（52.9%）、4-ブロモフルオロベンゼンを使用したものが105回答（46.3%）であった。その他に、フルオロベンゼン-*d*₅を使用したものが2回答であった。フルオロベンゼン及び4-ブロモフルオロベンゼンの水準間で室間精度に有意な差異がみられた。

17) 定量用イオンの質量に関する解析

GC/MSによる定量を行った306回答のうち、定量イオンの質量として m/z 130を使用したものが280回答（91.5%）、 m/z 95が16回答、 m/z 132が7回答、その他（ m/z 129.9、97、及び95と130の和を使用したもの）3回答であった。いずれの水準間でも平均値及び精度に有意な差異はみられなかった。

18) 装置に関する解析

GC/MSによる測定に使用した質量分析計の型式は、四重極型290回答、イオントラップ型5回答、タンデム（MS/MS）型5回答であった。イオントラップ型の平均値0.00702 mg/Lは四重極型の平均値0.00601 mg/Lよりも大きく、両者には統計的に有意な差異がみられた。

19) イオン検出法

イオン検出法について比較を行った。SIMによる測定を行ったものが278回答、MCによる測定を行ったものが17回答、その他（SCANとSIMの併用、SIM+MC、SCAN）が5回答であり、SIMとMCの間に有意な差異が認められ、MCの方が高い値を示す傾向がみられた。

20) 空試験と試料の指示値の比

PT-GC/MS、HS-GC/MS及びHS-GC/ECDのいずれの分析方法においても、空試験と試料の指示値の比は全回答が0.1未満であった。

21) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料及び最高濃度の標準液の指示値の比について比較を行った。PT-GC/MSでは、0.25未満のもの16回答（29.1%）、0.25以上0.50未満のもの22回答（40.0%）、0.50以上0.75未

満のもの15回答（27.3%）、及び0.75以上1.0未満のもの2回答（3.6%）であり、1.0以上の回答はなかった。0.25未満（平均値5.59 mg/L）および0.50以上0.75未満（平均値6.55 mg/L）の水準間で平均値に有意な差異がみられた。

一方、HS-GC/MSでは、0.25未満のもの99回答、0.25以上0.50未満のもの95回答、0.50以上0.75未満のもの51回答、0.75以上1.0未満のもの5回答、1.0以上1.25未満のもの1回答、1.25以上1.5未満のもの2回答であった。これらの水準のうち、平均値では、0.75未満の各水準と0.75以上1.0未満の水準の間で有意な差異が認められた。また、室間精度では、0.50未満の各水準と0.50以上0.75未満の間、及び0.50以上0.75未満と0.75以上1.0未満の間で有意な差異が認められた。

さらに、回答数の制限から検定を行えなかったものの、1.0以上1.25未満の平均値は0.00465 mg/L、1.25以上の平均値は0.00666 mg/Lであり、全体の平均値0.00602 mg/Lとの差が大きくなる傾向が認められた。

22) 試料の保存状況に関する解析

試料を冷暗所で保存したもの291回答、保存せずに直ちに分析したもの18回答及びその他（冷蔵庫、冷蔵保存）2回答であった。冷暗所保存したもの、及び直ちに分析したものの中で、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

23) 試料の保存温度に関する解析

試料の保存温度を3℃未満、3℃以上5℃未満、5℃以上10℃未満及び10℃以上4つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

24) 試料の保存時間に関する解析

試料の保存時間を24時間未満、24時間以上48時間未満、48時間以上120時間未満、120時間以上240時間未満及び240時間以上の5つの水準に区分して比較した。その結果、いずれの水準間でも、平均値及び室間精度に有意な差異はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

今までに実施された、トリクロロエチレンを対象とした統一精度管理調査の結果を表2-2-2-4に示した。水質にかかる調査は過去に2回実施されており、模擬排水試料を用いた結果（平成2年度）では、平均値は調製濃度0.813 mg/Lの91.6%、室間精度CVは15.8%、模擬河川水試料を用いた結果（平成6年度）では、平均値は調製濃度0.015 mg/Lの88.0%、室間精度は28.9%であった。一方、今回の調査では平均値が調製濃度0.006.0 mg/Lの100.3%、室間精度が15.3%であり、過去の精度管理調査と比較して測定値の真度及び精度とも良好な結果であると考えられる。

表2-2-2-4 過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（トリクロロエチレン）

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV(%)	設定値 (mg/L)	設定値比
2年度	模擬排水	283	0.745	15.8	0.813	91.6
6年度	模擬河川水	365	0.0132	28.9	0.015	88.0
28年度	模擬水質試料	313	0.00602	15.3	0.0060	100.3

(d) 総括評価・今後の課題

今回のトリクロロエチレンの調査は全回答数が329、棄却後の回答数が313であった。トリクロロエチレンの環境基準値0.010 mg/Lに対して調製濃度はそれを下回る0.0060 mg/Lであり、上述した過去の2回の調査と比較して最も低い濃度で実施された。

今回の調査で用いられた分析法は、PT-GC/MS 17.9%及びHS-GC/MS 81.8%であった。PT-GC/MSの平均値は0.00611 mg/L（調製濃度の102%）、室間精度CVは15.2%、HS-GC/MSの平均値は0.00600 mg/L（調製濃度の100%）、室間精度は15.3%であり、いずれの分析法を用いた場合も全体として遜色のない良好な結果であった。

平均値及び室間精度に影響を及ぼす要因について解析を行った結果、統計的に有意な要因として次のようなものが特定された。

平均値に影響を及ぼす要因： サンプルヒーター使用の有無（PT-GC/MS）、ドライパージ時間（PT-GC/MS）、内標準物質（PT-GC/MS）、質量分析計の型式、イオン検出法、試料と標準液の最高濃度の指示値の比（PT-GC/MS及びHS-GC/MS）

室間精度に影響を及ぼす要因： 昨年度に分析した試料数、内標準物質（PT-GC/MS及びHS-GC/MS）、試料と標準液の最高濃度の指示値の比（HS-GC/MS）

これらの要因の中で、最も重要なものは、試料と標準液の最高濃度の指示値の比であろう。この指示値の比が1.0以上のものがHS-GC/MSで3回答あった。作成した検量線の範囲内で定量を行うことは当然のこととして、測定値の品質の維持・向上のためには、試料と標準液の最高濃度の指示値の比が0.75未満の範囲で定量することが好ましいといえよう。一方、今回の調査結果から、内標準物質の選択も平均値及び室間精度に影響を及ぼすことが示された。したがって、測定対象物質の性状に近い適切な内標準物質を選択することによって、測定値の品質をさらに向上させることが可能であると考えられる。

(3) 1,4-ジオキサン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

今回の調査では合計274回答があり、模擬水質試料における揮発性有機化合物の分析項目の中では最も回答数が少なかった。そのうち、ND等で1回答、Grubbsの方法による外れ値で10回答の合計11回答が棄却された。棄却値を除いた平均値は0.0251 mg/L、室間精度CVは11.5%であり、平均値は調製濃度0.026 mg/Lとほぼ同じ値であった。

分析方法は、197回答がヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) と最も多く、次いで52回答がパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)、25回答が活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-GC/MS) の順であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、ND等の検出時の感度不足による外れ値が1回答あり、Grubbsの検定による外れ値が10回答 (小さい値が4回答、大きい値が6回答) あった。これらの回答について、棄却原因に関するアンケート調査に記載された当該機関の回答およ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を表2-2-2-5に示す。

表2-2-2-5 棄却された回答の個別の原因・理由 (1,4-ジオキサン)

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
CI	ND等	HS-GC/MS	回答なし	添付されていたクロマトグラムが不明瞭のため原因不明だが、ピーク自体は定量できているため、定量操作上の問題と思われる。
CJ	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HS-GC/MS	機器における標準液濃度の入力値が調製濃度の1/10であった。	濃度が10倍程度低いことから、標準液の調製ミスや計算間違いが考えられるが正確な原因は不明。
BV	Grubbs (小さい値) 平均値の 0.113倍以下	HS-GC/MS	回答なし	濃度が10倍程度低いことから、標準液の調製ミスや計算間違いが考えられるが正確な原因は不明。
CM	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	回答なし	原因不明。
CN	Grubbs (小さい値)	HS-GC/MS	内部標準液の絶対量とバラツキがある。	原因不明。内標の揮発による分析誤差だけでは説明がつかないため、それ以外の原因もあると考えられる。

表2-2-2-5 棄却された回答の個別の原因・理由（1,4-ジオキサン）

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
CK	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	市販の標準液の分取量2 mLのところ1 mLで検量線用標準液を調製した。分取は、1 mLのホールピペットを使用。（2 mLはアンブルに入らないため）	検量線用標準液の調製ミスと考えられる
BP	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	ppb→mg/Lの単位間違い	単位間違い
BQ	Grubbs (大きい値)	PT-GC/MS	mg/L単位で記載すべき数値を、 μ g/L換算で記載していた。	単位間違い
S	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	分析者の確認不足（1000で割ることを忘れたため）	単位間違い
CL	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	1,4-ジオキサンの内部標準物質強度が通常より低下しやや不安定であったが、本試験の試料を測定したところ、社内の測定成立条件は満たしていた。このため、測定機器の状態は問題ないと判断し、測定結果を報告した。	装置の整備不良により感度が不安定であったことや、内部標準液の調製ミス等の原因が考えられる。
CE	Grubbs (大きい値)	HS-GC/MS	mg/Lで入力すべきところ、 μ g/Lで入力し、報告してしまった。	単位間違い

(b) 要因別の解析

今回の模擬水質試料を用いた1,4-ジオキサンの調査で得られた結果に関する様々な操作上の要因についての解析・評価は以下のとおりである。

1) 分析機関区分に関する解析

外れ値を示した11回答の内訳は、公的機関が4回答（都道府県が1回答、市が3回答）、民間機関が7回答であった。外れ値を棄却後の公的機関（平均値0.0252 mg/L、室間精度CV11.1）と民間機関（平均値0.0251 mg/L、室間精度CV11.7）の分析精度に大きな差はみられなかった（偏りおよび精度に関する検定は行っていない）。

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（ISO9001～9003、ISO17025、MLAP、環境省受注資格、QMS構築,その他）の取得の有無や取得している認証の種類によらず、平均値や室間精度に大きな差はみられなかった（偏りおよび精度に関する検定は行っていない）。

3) 揮発性有機化合物分析の経験に関する解析

有害大気汚染物質あるいは環境水・地下水等の分析経験の有無によらず、平均値に有意

差はみられなかった。ただし、室間精度CVについては有害大気汚染物質の分析経験のない機関（10.9%）の方が、ある機関（14.0%）よりも有意に小さい結果となった。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認に関する解析

分析担当者以外の分析結果の確認の有無による平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

5) 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が、各水準の平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

6) 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水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

7) 分析開始日に関する解析

分析開始日を8月5日から9月8日までの期間を1週間ずつ区切り、5水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

8) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数を1日以内、2～5日、6～10日、11日以上に区分して比較した。各水準の平均値に有意差はみられなかったが、室間精度CVについては2～5日間に分析した機関（10.3%）の方が、1日以内に分析した機関（13.5%）よりも有意に小さい結果となった。

9) 室内測定回数に関する解析

室内測定回数（繰り返し測定回数）が1回～5回の5水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

10) 分析方法に関する解析

ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）および活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（固相抽出-GC/MS）の3分析法による平均値および室間精度の違いについて比較したが、各分析法の平均値および室間精度に有意差はみられなかった。

11) 使用した水に関する解析

使用した水の種類として、ミネラルウォーター、蒸留水、イオン交換水、超純水、その他（RO水、水道原水、地下水）の5水準に区分して結果を比較したところ、室間精度の違いは各水準間にみられなかったが、その他の水を使用した分析結果の平均値（0.0181 mg/L）は、他の4種類の水を使用した分析結果の平均値と比べて有意に低い値であった。なお、ミネラルウォーターのメーカーによる平均値および室内精度の違いはみられなかった。

12-1) パージ管の容積に関する解析

パージ管の容積が10未満、10以上25未満、25以上50未満、50以上の4水準に区分して比較したが、各水準間の平均値に違いはみられなかった。室内精度CVについては、各水準間で違いがみられたが、一定の傾向は得られなかった。

12-2) パージ条件（ガスの種類）に関する解析

パージ条件（ガスの種類）をHe、N₂、その他の3水準に区分して結果を比較した（結果的にその他のガスを使用した機関はなかった）。平均値についてはHeとN₂で差がみられなかったが、室間精度CVについてはN₂を用いた機関の方がHeを用いた機関よりも有意に小さい結果となった。

12-3) パージ条件（サンプルヒーター）に関する解析

サンプルヒーターをオフ（室温）にした場合とオンにした場合の2水準で、平均値と室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-4) パージ条件（流量）に関する解析

パージ流量（mL/分）が10未満、10以上50未満、50以上100未満、100の4水準で比較したところ、各水準間の平均値に違いはみられなかったが、室間精度CVは流量の多い水準の方がより小さな値となった。

12-5) パージ条件（パージ時間）に関する解析

パージ時間（分）を5未満、5以上10未満、10以上15未満（最大12）の3水準に区分して比較したが、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-6) トラップ管の充てん剤に関する解析

トラップ管の充填剤の違いによる平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-7) クライオフォーカスに関する解析

クライオフォーカスを使用した場合と使用しない場合の2水準で、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-8) 脱着温度に関する解析

脱着温度（℃）を150未満から最大250までの4水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-9) 脱着時間に関する解析

脱着時間（分）を5未満から15以上（最大22）までの4水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-10) ドライパージガスに関する解析

ドライパージガスの種類をHeとN₂の2水準に区分して結果を比較した。平均値については

HeとN₂で差がみられなかったが、室間精度CVについてはN₂を用いた機関の方がHeを用いた機関よりも有意に小さい結果となった。

12-11) ドライ条件（流量）に関する解析

ドライ流量(mL/分)を50未満から200までの5水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

12-12) ドライ条件（時間）に関する解析

ドライ時間（分）を5未満から15以上（最大15）までの4水準に区分して比較したところ、各水準間の平均値に違いはみられなかったが、室間精度CVはドライ時間が5以上10未満の方が5未満よりも有意に小さな値となった。

13-1) バイアル容量に関する解析

バイアル容量（mL）を20未満、20、20より多い（最大22）の3水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

13-2) 準備操作に関する解析

各準備操作（希釈、塩析等）の有無による平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

13-3) 添加試薬に関する解析

塩化ナトリウムの添加の有無および添加量の違いによる平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

13-4) 平衡化条件（温度）に関する解析

平衡化温度（℃）を60未満から100以上（最大120）までの6水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

13-5) 平衡化条件（時間）に関する解析

平衡化時間（分）を30未満、30、30より多いの3水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

13-6) GCへの導入方法に関する解析

GCへの導入方法をループ方式、圧力バランス方式、トラップ方式、その他（シリンジによる手注入）の4水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

14-1) 固相の種類に関する解析

固相抽出により分析を行った全回答（25回答）が、活性炭カラムカートリッジを使用した。

14-2) 固相の連結個数に関する解析

固相の連結個数が1個と2個の場合で結果を比較したが、平均値および室間精度CVに有意

差はみられなかった。

14-3) 固相への通水速度に関する解析

固相への通水速度 (mL/分) を5未満から15以上 (最大20) の4水準で結果を比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

14-4) 固相への脱水方法に関する解析

固相への脱水方法が窒素気流およびその他 (減圧吸引等) の場合で結果を比較したが、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

14-5) 溶媒抽出の種類に関する解析

溶媒の種類としては、全回答 (24回答) でアセトンが使用された。

14-6) 固相の溶出速度に関する解析

固相の溶出速度 (mL/分) を1、1~5未満、5以上 (最大20) の3水準に区分して結果を比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

15) 標準原液の購入に関する解析

全253回答中、252回答がメーカーから購入しており、1回答が自作であった。購入したメーカーによる平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

16) 分析方法別の定量方法に関する解析

分析方法毎に、定量方法を絶対検量線法、標準添加法、内標準法、サロゲート物質を用いた内標準法の4水準に区分して結果を比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

17) 内標準物質の使用及び添加物質に関する解析

分析方法毎に、内標準物質の使用の有無および添加物質の種類を分けて結果を比較した。各水準間で、室間精度CVの違いはみられなかった。平均値の違いはHS-GC/MS法のフルオロベンゼン (0.0231 mg/L) と4-ブロモフルオロベンゼン (0.0264 mg/L) において有意差がみられた。

18) サロゲート物質の使用及び添加物質に関する解析

サロゲート物質の使用の有無による平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。また、使用したサロゲート物質は、全回答とも1,4-ジオキサン-*d*₈であった。

19) 定量用イオンの質量に関する解析

測定質量数が88、58、96のいずれにおいても、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

20) 装置の形式に関する解析

装置の形式が二重収束、四重極、イオントラップ、タンデム (MS/MS) のいずれにお

いても、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

21) イオン検出法に関する解析

イオン検出法がSIM、MC、その他（ScanとSIM併用等）のいずれの場合においても、平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

22) 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ついては、分析方法によらず、ほぼ全ての回答において0.1未満であり、0.1以上となった回答は全分析法を合わせて5回答のみであった。

23) 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ついて、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以上の6水準に区分して比較した。各水準の平均値に有意差はみられなかったが、幾つかの水準間において、室間精度CVに有意差がみられた。全体的に、試料と標準液の最高濃度の指示値の比が1未満の大きな数値となる方が、室間精度CVが小さい値となった。

24) 試料の保存状況に関する解析

試料の保存状況について、冷暗所、保存しない（直ちに分析）、その他（冷蔵庫）のいずれにおいても平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

25) 試料の保存温度に関する解析

試料の保存温度（℃）を3未満、3以上5未満、5以上10未満、10以上（最大17）の4水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

26) 試料の保存時間に関する解析

試料の保存時間（時間）を24未満、24以上48未満、48以上120未満、120以上240未満、240以上（最大888）の5水準に区分して比較したが、各水準の平均値および室間精度CVに有意差はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

1,4-ジオキサン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1,4-ジオキサンの調査は合計で274回答があり、模擬水質試料における揮発性有機化合物の分析項目の中では最も回答数が少なかった。そのうち、外れ値は11回答あり、棄却値を除いた平均値は0.0251 mg/Lと、調製濃度0.026 mg/Lとほぼ一致した。室間精度CVは11.5%であり、模擬水質試料における他の揮発性有機化合物（ジクロロメタンおよびトリクロロエチレン）の室間精度（それぞれ15.7%および15.3%）と比べて良好な値が得られた。

分析方法としては、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）が最も回答数が多く、次いでページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）、活

性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法（固相抽出-GC/MS）の順であった。

本調査においては、これらの分析法の違いによる平均値や室間精度に大きな違いはみられず、また、様々な操作上の要因と分析精度との関係はあまり明確ではなかった。

一方、外れ値の原因として最も多かったのが「単位間違い」であり、mg/Lで報告すべきところを μ g/Lの単位で報告したケースが4回答あった。他にも検量線用標準液の調製ミスにより外れ値となったと考えられたケースが1回答あり、操作上の要因による誤差よりも、人為的なミスによって定量値が大きく外れてしまうケースがみられた。また、機器の整備不良により内標準物質のピーク強度が安定しないケースもみられた。

以上のことから、試験操作の精度の向上だけでなく、機器のメンテナンス状況や標準液の調製濃度、報告値の計算過程や報告書の数値に至るまでの全ての分析プロセスを確認し、場合によっては複数人でチェックする等の体制の構築が重要と考えられる。

2. 3 底質試料

(1) ダイオキシン類

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体的な棄却原因の傾向に関する解析・評価

分析試料としては、底質試料を調製し、参加機関には共通試料3として配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準」（平成11年環境庁告示第68号）により分析する。その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「底質調査測定マニュアル」という）に定める方法による。なお、「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「簡易測定法マニュアル」という）に規定する高圧流体抽出など、「底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

具体的には、試料にクリーンアップスパイクを添加した後、抽出操作、クリーンアップ操作、ガスクロマトグラフ質量分析による測定操作となる。

抽出操作については、「底質調査測定マニュアル」では「トルエンによるソックスレー抽出（16時間以上）」、「湿泥-ソックスレー・ディーンスターク抽出」を規定している。また、「簡易測定法マニュアル」では「高圧流体抽出」など、「底質調査測定マニュアル」で規定する方法以外の抽出方法も可能としている。

クリーンアップ操作については、(1) 硫酸処理-シリカゲルカラムクロマトグラフィ又は多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの後、(2) 活性炭カラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィのいずれか又はこれらを組み合わせたクリーンアップを行う。必要に応じて(3) ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)又は、ヘキササン・ジメチルスルホキシド(DMSO)分配を行う。

ガスクロマトグラフ質量分析計による測定操作については、「底質調査測定マニュアル」では「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/HRMS)（2種類以上のカラムを使用）」で測定する。分析対象は、PCDDs及びPCDFsの異性体及び同族体、DL-PCBsの異性体及び異性体の総和（ノンオルト体、モノオルト体とそれらの和）、毒性当量（TEQ）となる。

それに対して、「簡易測定法マニュアル」は、上記以外に、「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/HRMS）（ソックスレー抽出では1種類のカラムを使用）」、「ガスクロマトグラフ四重極質量分析法（GC/QMS）」、及び「ガスクロマトグラフ三次元四重極質量分析法（GC/ITMS/MS）」の3つの方法も選択できる。ただし、この場合の分析対象はPCDDs及びPCDFsの異性体、DL-PCBsの異性体及び毒性当量（TEQ）となる。

分析方法の回答数は表2-3-1-1に示すとおりであり、「簡易測定法マニュアル」は1回答と少なく、「底質調査測定マニュアル」は71回答であった。回答の多かった「底質調査測定マニュアル」における分析方法としては、抽出操作はソックスレー抽出（58.3%）又はソックスレー-ディーンスターク抽出（40.3%）であり、「簡易測定法マニュアル」による高圧流体抽出は全体の1.4%の割合であった。

クリーンアップ操作は各種の方法が適用されていたが、多くは多層シリカゲルクロマトグラフィを行い、その後活性炭カラムによる分画が多かった（活性炭カラムではリバース

型が多く使用されていた)。

表2-3-1-1(1) 分析方法別の回答数

分析方法 (抽出方法)	回答数
1. ソックスレー抽出	42
2. ソックスレー・ディーンスターク抽出	29
3. 高压流体抽出	1
計	72

表2-3-1-1(2) 分析方法別の回答数 (ダイオキシン類)

分析方法 (クリーンアップ操作) シリカゲルクロマトの処理方法：硫酸処理、シリカゲルクロマト、多層シリカゲルクロマトの組み合わせ			回答数
硫酸処理	シリカゲルクロマト	多層シリカゲルクロマト	
○	○	○	1
○	○	×	3
○	×	○	16
○	×	×	0
×	○	○	1
×	×	○	51
計			72

(注) ○は該当する処理操作であり、×は該当しない処理操作である。

表2-3-1-1(3) 分析方法別の回答数 (ダイオキシン類)

分析方法 (クリーンアップ操作) シリカゲルクロマト後の処理方法：GC/MS分析用試料液の調製方法	回答数
1. 活性炭ガラムクロマトグラフィー (リバーズ)	47
2. 活性炭ガラムクロマトグラフィー (リバーズしない)	14
3. 高速液体クロマトグラフィー (活性炭ガラム)	1
4. アルミナガラムクロマトグラフィー (PCDDs及びPCDFs測定用とDL-PCBs測定用に2分割して操作する)	3
5. アルミナガラムクロマトグラフィー (PCDDs及びPCDFs測定用とDL-PCBs測定用に2分割しないで操作する)	0
6. 活性炭ガラムクロマトグラフィーでPCDDs及びPCDFs測定用、アルミナガラムクロマトグラフィーでDL-PCBs測定用を調製 (PCDDs及びPCDFs測定用とDL-PCBs測定用に2分割後操作する)	1
7. 上記1&2	2
8. 上記1&4	1
9. 上記1&6	1
10. 上記2&6	1
11. 上記2&4&5	1
計	72

表2-3-1-1(4) 分析方法別の回答数（ダイオキシン類）

分析方法（クリーンアップ操作） 硫黄分除去の処理方法	回答数
1. 多層シリカゲルカラムによる処理	20
2. 抽出液中に銅（チップ又は粉状等）を入れる	6
3. 硝酸銀シリカゲルカラムによる処理	4
4. 銅（チップ又は粒状）カラムによる処理	2
5. 銅線（コイル状）を浸す方法	0
上記1～5の組み合わせ	
6. 上記1&2	20
7. 上記1&3	5
8. 上記1&4	2
9. 上記1&5	2
10. 上記2&3	2
11. 上記3&4	1
12. 上記1&2&3	3
13. 上記1&2&4	1
14. 上記1&2&5	1
15. 上記1&3&5	1
16. 上記1&2&4&5	1
17. 何もしない	1
計	72

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.5～10000pg/gレベル程度であり、定量可能な濃度であった。異性体で「ND」等の検出不足による分析結果は、PCDDの1異性体(2,3,7,8-TeCDD)の3回答、PCDFの1異性体(1,2,3,7,8,9-HxCDF)の3回答及びDL-PCBの1異性体(3,3',4,4',5,5'-HxCB)の1回答であった。

多くの回答があった「底質調査測定マニュアル」の結果について、Grubbsの方法により外れ値を検定し、その回答数を示すと表2-3-1-2のとおりであり、全体の回答数71のうち27の分析結果が外れ値を含んでいた。これらのGrubbsの方法による外れ値の多くは大きい値25であり、小さい値は4であった（大きい値と小さい値が重複したものが2回答あった）。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsに分けられるが、外れ値として棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが18回答、DL-PCBsが9回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったものとしては、PCDDsでは1,2,3,7,8-PeCDDが8回答、1,2,3,7,8,9-HxCDDが5回答及び1,2,3,4,7,8-HxCDDが4回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが10回答、1,2,3,6,7,8-HxCDFが6回答、2,3,4,7,8-PeCDFが5回答及び1,2,3,4,7,8-HxCDF4回答であった。

PCDDs+PCDFsにおいて、ひとつの異性体だけが外れ値となっていた回答は39%（7/18）であり、複数の異性体が外れ値となっている例が多くみられている。

DL-PCBsの棄却された分析結果は、ノンオルト異性体に関するものが7回答、モノオルト

異性体が3回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBsとしては9回答であった。DL-PCBsにおいて、ひとつの異性体が外れ値となっている回答は56% (5/9) であった。外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったのは、3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)が5回答であった。

表2-3-1-2(1) Grubbsの方法による外れ値の回答数 (機関数)
(TEQ)

PCDDs &PCDFs	DL-PCBs	PCDDs&PCDFs +DL-PCBs
2	2	2

表2-3-1-2(2) Grubbsの方法による外れ値の回答数 (機関数)
(異性体 (異性体数別))

異性体数	PCDDs&PCDFs			DL-PCBs			PCDDs&PCDFs +DL-PCBs
	PCDDs	PCDFs	PCDDs &PCDFs	ノンオルト	モノオルト	ノンオルト &モノオルト	
1	3	12	7	5	1	5	11
2	1	2	3	1	2	2	4
3	1	2	3	1	0	2	4
4	2	2	3	0	0	0	4
5	1	0	1	-	0	0	2
6	0	0	0	-	0	0	0
7	0	0	0	-	0	0	0
8	-	0	0	-	0	0	0
9	-	0	1	-	-	0	1
10以上	-	0	0	-	-	0	0
計	8	18	15	7	3	9	26

表2-3-1-2(3) Grubbsの方法による外れ値の回答数 (機関数)
(TEQ及び異性体)

TEQ及び異性体
27

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は表2-3-1-3からわかるように、単純な間違い (記載、計算間違い等) と分析上の問題 (前処理等、測定) に分類すると、単純な間違いは3回答 (11.1%)、分析上の問題とした回答が55.6% (15/27) であった。他は、原因不明が11.1%、回答がなかったものが22.2%となっている。

原因のわかっていた回答66.7%のうち、明確な原因は44.4%、推測した原因は38.9%となっていた。事前に外れ値 (原因) を知っていたのは3回答で、中間報告で把握したのは14回答、中間報告後も不明であったのも3回答であった。

表2-3-1-3 Grubbsの方法による外れ値の原因別のアンケート回答数

原因	回答数
単純な間違い（記載、計算間違い等）	3
分析法上の問題	15
不明	3
回答なし	6
計	27

表2-3-1-4 Grubbsの方法による外れ値の原因の明確さとその把握

原因の明確さ	回答数	原因の把握	回答数
明確な原因	8	事前に原因を把握	3
推測の原因	7	中間報告で把握	14
不明	3	中間報告後も不明	4
回答なし	9	回答なし	6
計	27	計	27

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

ア) アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善（表2-3-1-5）

a. 前処理等

外れ値の原因として「1. 前処理等(希釈等)」を挙げた7回答（重複回答を含む）には小さい値と大きい値との双方の外れ値が含まれていた。具体的な原因として、分析に供した試料量の過少あるいは過多、精製が不十分なことによる妨害成分の影響が挙げられていた。

b. 測定

外れ値の原因として「2. 測定(GC/HRMS等)」を挙げた8回答（重複回答を含む）には小さい値と大きい値との双方の外れ値が含まれていた。具体的な原因として、機器の感度不足、GCカラムによって分離できない化合物の影響、妨害成分の影響、ピークの同定間違い、測定機器における汚染の可能性が挙げられていた。

c. 計算・記載間違い

外れ値の原因として「3. 濃度の算出(計算間違い)」を挙げた1回答では、多くの分析項目が大きい値の外れ値となっていた。外れ値の原因として「4. 結果の報告(記載間違い)」を挙げた2回答には小さい値と大きい値との双方の外れ値が含まれていた。2回答ともに同一試料に対する複数の測定データ結果のうち不適切なものを記入したとしていた。

d. その他・不明

これらを選択した3回答では、いずれも大きい値の外れ値となっていた。いずれも原因は不明としていた。

表2-3-1-5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

機関	分析結果	具体的な理由	具体的な対応・改善
《前処理等》			
CP	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 小さい値 PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 モノオルト 2, 3', 4, 4', 5-PeCB 小さい値 DL-PCBs (#118) 2, 3, 3', 4, 4'-PeCB 小さい値 (#105)	前処理に供したサンプル量が多く、そのことにより共存物質の影響が大きくなった。また、添加した標準物質とのバランスが取れていなかった。	分析に供するサンプル量を減らすことで、相対的に共存物質の影響を低減する。(普段の分析では行っていますが、精度管理における分析期間ではやる直しする時間がありません。期間の延長をお願いします。)
CV	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 ノオルト 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 DL-PCBs (#169) モノオルト 2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB 大きい値 DL-PCBs (#156) 2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB 大きい値 (#157)	試料分取量が少なく、定量値がばらついたためと考えます。	適切な分取量にて再分析を実施します。
CW	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	塩素化ジフェニルエーテルの重複による(前処理による除去操作を行っていない、GCカラムの長期使用による分離状況の変化[保持時間の接近・重なり])	GCカラムの対象物質と妨害物質との分離状況の確認の追加(測定)あるいは、活性炭カラムによる妨害成分の除去(前処理)
CX	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値	共存物質の影響により、ダイオキシン類との分離が不十分だったためと考えられる。	再度、抽出から前処理を行い、共存物質の除去を検討する。
CZ	PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 ノオルト DL-PCBs 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 (#169)	共存物質の影響	再度、抽出から前処理を行い、共存物質の影響を少なくすることができるか確認する。
DE	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値	クリーンアップが十分でなかった。	残余試料の再分析
DK	ノオルト 3, 3', 4, 4', 5-PeCB 大きい値 DL-PCBs (#126) TEQ(DL-PCBs) 大きい値	クリーンアップ不足により、妨害成分を除去しきれなかった。また、当該ピークが保持時間、イオン強度比ともにそろっていたため、単独分離できていないことに気付かなかった。	残存する試料を用いて再分析を行う。その際、活性炭カラムクロマトグラフィによるクリーンアップを追加し、当該ピークの定量値が中央値付近になることを確認する。

表2-3-1-5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

機関	分析結果	具体的な理由	具体的な対応・改善
《測定》			
CO	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	最初は通常の試験どおり40 gの試料を使ったが回収率が低く、再度4 gの試料で試験を行った。そのため感度が低くなった。また測定機器の検出器部分（MS）の経年劣化により、特にPCDDs、PCDFsにおいて、JIS等で要求される装置の感度が得られなくなってきた	分析の際の試料量は、必要な感度を得られる量を使用する。再測定等試料が不足する場合には再度試料採取を行う。
CR	ノンオルト DL-PCBs 3, 4, 4', 5-TeCB (#81) 大きい値 3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126) 大きい値 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169) 大きい値 TEQ (DL-PCBs) 大きい値	ノンオルトの測定時、GC/MSのシリンジの洗浄液がなくなっており、十分に洗浄できず、標準液(200pg)のメモリー効果があったと考えられた。	洗浄液の残量を確認した。また洗浄の回数及び量を見直した。
CS	PCDDs PCDFs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 小さい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	試料採取量が少なく感度不足となり、ノイズとピークの切り取りが不適切であったと考えられる。また、HxCDFは共存物質によりベースラインの乱れも考えられる。	低濃度により、ノイズとピークの分離が難しい場合には、採取量を検討し、可能な限り再分析を行う。
CT	PCDFs 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFと1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFが重なっている。(重なっている異性体として、報告している。)	異性体を分離できるカラムを用いる。
CY	ノンオルト DL-PCBs 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169) 大きい値	共存物質の影響で隣接するピークと重なり、同位体比を基準内とするため、不適切なピークの切り方をしてしまった為。	不適合報告書を作成し、是正処置及び必要に応じ手順書等を改訂する。
DG	モノオルト DL-PCBs 2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156) 小さい値	ピークの同定間違い	正しく同定する
DI	PCDDs 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値	キャリアガスの配管を含めたガス供給部分の影響の可能性	キャリアガスの配管及び精製管を交換し、再度、測定を実施する予定。

表2-3-1-5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

機関	分析結果	具体的な理由	具体的な対応・改善
DL	<p>サンプル DL-PCBs (＃81) 3, 4, 4', 5-TeCB 大きい値</p>	測定に使用したカラムと昇温条件において、当該異性体のピーク位置に他の異性体又は試料由来の共存物質のピークが重なり、定量値が大きくなったと推察される。	これまでのSP2331・DB17・HT8PCBの3カラム分析からBPX-DXN・RH-12msの2カラム分析へ分析条件(前処理も含め)を変更する。
《計算・記載間違い》			
DF	<p>PCDDs 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs 2, 3, 7, 8-TeCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 TEQ (PCDDs+PCDFs) 大きい値 TEQ(total) 大きい値</p>	濃度の算出(計算間違い)の可能性	
DC	<p>PCDFs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 大きい値 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値</p>	活性炭による分画した測定結果と、していない測定結果の両方をデータとして保存していたが、分画していない方の結果を入力していた。	活性炭で分画した結果で再度評価を行う。
DD	<p>TEQ (PCDDs+PCDFs) 小さい値 TEQ(total) 小さい値</p>	GC/MS測定解析したデータシートが4枚存在していた。「20g-Fr2」「20g-Fr3」「0.5g-Fr2」「0.5g-Fr3」「PCDD+PCDF」のTEQ算出は「20g-Fr3」と「0.5g-Fr3」のデータシートを読む必要があったが、間違えて、「20g-Fr2」と「0.5g-Fr3」を読み、TEQを算出してしまった。データの読み取りミスであった。	複数のデータシートの値を読みとり、合成してTEQを算出する場合には、必ずどのデータシートの値を読みとったか明確にわかるようにマーキングし、チェックを確実にを行う。(次工程のものが見て、分かりやすいマーキングを行う)

表2-3-1-5 アンケート調査による外れ値の原因と対応・改善

機関	分析結果	具体的な理由	具体的な対応・改善
《不明》			
CQ	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	確認した結果、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF(合同ピーク)の同定のやり方に問題はみられなかった。13C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの溶出時間をもとに、1, 2, 3, 4, 8, 9-HxCDFのかぶりを考慮したアサインメントを実施している。原因不明である。	
DH	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値	不明	1. 今回の精度管理と同様の方法で認証標準物質(河川底質)の分析を行い、データを精査する。 2. 今回の精度管理試料の再分析を行う。
AQ	PCDDs 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	不明	
《回答なし》			
CU	PCDFs 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF 大きい値	回答なし	
DA	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値	回答なし	
DB	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 大きい値	回答なし	
AE	PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 ノンオルト 3, 4, 4', 5-TeCB (#81) 大きい値 DL-PCBs 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169) 大きい値	回答なし	
CM	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	回答なし	
DJ	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値	回答なし	

イ) 分析条件、クロマトグラムからみた外れ値の原因

棄却されたデータの個別の原因・理由について、添付資料(クロマトグラム、分析条件等)に基づき検討を行い、表2-3-1-6に示した。多くの外れ値において、何らかの妨害ピークの影響がうかがえた。妨害ピークは、保持時間の近い異性体(同じ同族体)、塩素数の多い同族体からのフラグメントピーク、ダイオキシン類以外の化合物、ロックマスモニタ

一の大幅な減少による場合など、原因はさまざまであり、抽出、精製、GC/MS分析における条件が絡み合い、単純ではない。定量ウィンドウ内にはダイオキシン類のピーク以外は出ないことを基本として精製条件を検討するとともに、採用している精製方法、GC/MS条件に特有の妨害ピークについて習熟し、識別できる能力を高めるとともに、必要に応じてはたとえば複数のGCカラムによる定量結果をつきあわせるなど、分析機関内での検討を行えることが望ましい。定量計算の間違いを原因として挙げた回答が一つあり、その可能性は否定できなかったが、添付された資料からはそれを確認することはできなかった。一部、十分に低い定量（検出）下限値を確保できているか疑わしい回答や、定量ウィンドウ内にダイオキシン類以外と思われる高いピークが多数あり、精製不足と思われる回答が見受けられたので、今後の改善を検討されることが望ましい。今回、添付された資料のクロマトグラムで、外れ値となったピークが小さくほとんど読み取れなかったり、2チャンネルの平均クロマトグラムしか添付されておらず妨害等の状況を十分に確認できなかったり、というものが少なくなかったことを付記したい。

表2-3-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（ダイオキシン類）

機関	分析結果	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
《前処理等》			
CP	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 小さい値 PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 モノオルト 2, 3', 4, 4', 5-PeCB 小さい値 DL-PCBs (#118) 2, 3, 3', 4, 4'-PeCB 小さい値 (#105)	前処理に供したサンプル量が多く、そのことにより共存物質の影響が大きく出た。また、添加した標準物質とのバランスが取れていなかった。	不明（添付の2チャンネル平均のクロマトグラムからは明らかな問題は読み取れなかった）。
CV	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 ノオルト 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 DL-PCBs (#169) モノオルト 2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB 大きい値 DL-PCBs (#156) 2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB 大きい値 (#157)	試料分取量が少なく、定量値がばらついたためと考えます。	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFはラベル体の保持時間とずれがあり、ミスアサインと考えられる。PCB#169は、クロマトグラム上でピークが確認できないため検討できなかった。PCB#156, #157については不明である。
CW	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	塩素化ジフェニルエーテルの重複による（前処理による除去操作を行っていない、GCカラムの長期使用による分離状況の変化 [保持時間の接近・重なり]）	回答の要因があると思われる。
CX	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値	共存物質の影響により、ダイオキシン類との分離が不十分だったためと考えられる。	回答の要因があると思われる。

表2-3-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（ダイオキシン類）

機関	分析結果	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測 された外れ値の原因・ 理由
CZ	PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 ノンオルト DL-PCBs 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 (#169)	共存物質の影響	回答の要因があると思 われる。
DE	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値	クリーンアップが十 分でなかった。	資料の添付が無く検討 できなかった。
DK	ノンオルト 3, 3', 4, 4', 5-PeCB 大きい値 DL-PCBs (#126) TEQ (DL-PCBs) 大きい値	クリーンアップ不足 により、妨害成分を 除去しきれていなか った。また、当該ピ ークが保持時間、イ オン強度比ともにそ ろっていたため、単 独分離できていない ことに気付かなかっ た。	回答の要因があると思 われる。
《測定》			
CO	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	最初は通常の試験ど おり40 gの試料を使 ったが回収率が低 く、再度4 gの試料で 試験を行った。その ため感度が低くなっ た。また測定機器の 検出器部分 (MS) の 経年劣化により、特 にPCDDs、PCDFsにお いて、JIS等で要求さ れる装置の感度が得 られなくなってきて いる	当該化合物のクロマト グラムが確認できな かったため、回答を検 証できなかったが、一 般論として、本文中に 述べたような妨害の可 能性がある。この機関 のGCカラムの組み合 わせだと、当該化合物 をDB-17で定量するの も一つの方法である。
CR	ノンオルト 3, 4, 4', 5-TeCB 大きい値 DL-PCBs (#81) 3, 3', 4, 4', 5-PeCB 大きい値 (#126) 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 (#169) TEQ (DL-PCBs) 大きい値	ノンオルトの測定 時、GC/MSのシリ ンジの洗浄液がなくな っており、十分に洗 浄できず、標準液(200 pg)のメモリー効果 があったと考えられ た。	回答の内容が原因であ った可能性はある。こ の場合には、回収率へ の影響、また標準液へ の直前の試料からの汚 染もあった可能性があ る。

表2-3-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（ダイオキシン類）

機関	分析結果	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測 された外れ値の原因・ 理由
CS	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 小さい値 PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	試料採取量が少なく感度不足となり、ノイズとピークの切り取りが不適切であったと考えられる。また、HxCDFは共存物質によりベースラインの乱れも考えられる。	4-6塩化PCDDs、4-6塩化PCDFsで全般にピーク強度が不十分であり、マニュアルに準じたピーク検出の確認、また定量下限値、検出下限値の確認を行うことが望ましい。
CT	PCDFs 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFと1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFが重なっている。(重なっている異性体として、報告している。)	回答の要因があると思われる。
CY	ノンオルト DL-PCBs 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169) 大きい値	共存物質の影響で隣接するピークと重なり、同位体比を基準内とするため、不適切なピークの切り方をしてしまった為。	PCB#169は、クロマトグラム上でピークが確認できないため検討できなかった。同位体比をあわせるためにピークの切り方を調整することは推奨できない。ダイオキシン類のピークと思われるのに同位体比が合わない場合には、再精製、他のGCカラムによる定量を検討するのも一つの方法である。
DG	モノオルト DL-PCBs 2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156) 小さい値	ピークの同定間違い	添付された資料からは原因は不明であった。
DI	PCDDs 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値	キャリアガスの配管を含めたガス供給部分の影響の可能性	添付された資料からは原因は不明であった。
DL	ノンオルト DL-PCBs 3, 4, 4', 5-TeCB (#81) 大きい値	測定に使用したカラムと昇温条件において、当該異性体のピーク位置に他の異性体又は試料由来の共存物質のピークが重なり、定量値が大きくなったと推察される。	回答の要因があると思われる。

表2-3-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（ダイオキシン類）

機関	分析結果	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
《計算・記載間違い》			
DF	PCDDs <ul style="list-style-type: none"> 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs <ul style="list-style-type: none"> 2, 3, 7, 8-TeCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 TEQ (PCDDs+PCDFs) TEQ(total) 大きい値	濃度の算出(計算間違い)の可能性	不明。
DC	PCDFs <ul style="list-style-type: none"> 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 大きい値 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値 	活性炭による分画した測定結果と、してない測定結果の両方をデータとして保存していたが、分画していない方の結果を入力していた。	回答の要因があると思われる。なお、BPX-DXNのクロマトグラムが全般にピーク強度が低かった
DD	TEQ (PCDDs+PCDFs) 小さい値 TEQ(total) 小さい値	GC/MS測定解析したデータシートが4枚存在していた。「20g-Fr2」「20g-Fr3」「0.5g-Fr2」「0.5g-Fr3」「PCDD+PCDF」のTEQ算出は「20g-Fr3」と「0.5g-Fr3」のデータシートを読む必要があったが、間違えて、「20g-Fr2」と「0.5g-Fr3」を読み、TEQを算出してしまった。データの読み取りミスであった。	回答にあるミスと思われる。

表2-3-1-6 棄却された回答の個別の原因・理由（ダイオキシン類）

機関	分析結果	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
《不明》			
CQ	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	確認した結果、1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF (合同ピーク)の同定のやり方に問題はみられなかった。13C-1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの溶出時間をもとに、1, 2, 3, 4, 8, 9-HxCDFのかぶりを考慮した同定を実施している。原因不明である。	使用GCカラムでは分離が不十分だった可能性がある。
DH	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値	不明	クロマトグラム上でピークが十分に確認できないため検討できなかった。
AQ	PCDDs 2, 3, 7, 8-TeCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	不明	不明。
《回答なし》			
CU	PCDFs 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF 大きい値	回答なし	不明。
DA	PCDDs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD 大きい値 PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値	回答なし	不明。
DB	PCDFs 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 大きい値	回答なし	4-6CDFsのクロマトグラムにダイオキシン類以外と考えられる高いピークが多数あり、精製が不十分と考えられる。
AE	PCDFs 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 大きい値 ノオルト 3, 4, 4', 5-TeCB 大きい値 DL-PCBs (#81) 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 大きい値 (#169)	回答なし	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDFはラベル体の保持時間とずれがあり、妨害ピークの影響と考えられる。PCB#81, #169は、クロマトグラム上でピークが確認できないため検討できなかった。
CM	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 大きい値	回答なし	クロマトグラムからは妨害成分の影響がうかがえる。
DJ	PCDFs 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 大きい値 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 大きい値	回答なし	不明。

(b) 要因別の解析

1) 毒性等量 (TEQ) に関する解析

分析結果の要因別の解析結果として、毒性当量 (TEQ) を対象として解析を行った。ここで取り上げた要因は、下記のとおりである。

(全体の結果に関する解析)

○分析機関区分

○分析機関の国際的な認証等の取得

○分析担当者以外の分析結果の確認

○分析者の経験度：ダイオキシン類分析の経験

(排ガス・環境大気、環境水・地下水、底質・土壌)

昨年度分析を行った試料数

(抽出操作、クリーンアップ操作、GC/MS操作)

分析業務経験年数

(抽出操作、クリーンアップ操作、GC/MS操作)

○室内測定回数

○分析方法 (「簡易測定法マニュアル」による結果 (1回答) も含めた)

○前処理操作に関する解析

・抽出操作方法

・抽出操作 (抽出時間)

・抽出操作 (ろ紙の種類)

・抽出操作 (溶媒量)

・クリーンアップ操作 (硫酸処理、シカゲルコマト、多層シカゲルコマトの組み合わせ)

・クリーンアップ操作 (GC/MS分析用試料液の調製方法)

・クリーンアップ操作 (硫黄分除去の処理方法)

・クリーンアップ操作 (その他の処理)

・クリーンアップスパイクの添加箇所及び平均的な回収率

・試料のはかり取り量

○測定操作に関する解析

・GCの分離カラム (ダイオキシン類)

・GCの分離カラム (PCDDs及びPCDFs、DL-PCBs別のカラム数)

・GCへの注入量

・GC/HRMSの分解能

・GC/HRMSのイオン化電圧

大部分の解析では、偏り (平均値の差) あるいは精度の違いが要因により見られる結果とはならなかった。

昨年度分析した試料数に関する解析 (抽出操作、クリーンアップ操作、GC/MS操作) では、PCDDs+PCDFsおよびDL-PCBsのいずれでも、試料数が最も少ない50未満の区分に比してそれより多い区分の方が、室間精度が若干小さくなる傾向が見られたが、統計学的に有意では無かった。

抽出操作時間に関する解析では、16時間と20時間以上との区分で (および他の区分についても)、平均値に統計学的に有意な差は無かった。また、さまざまな前処理操作に関する

解析でも、平均値および精度に統計学的に有意な差は水準（手法）間で見られない場合が多かった。硫黄分除去の処理方法について、PCDDs+PCDFsにおいて、「抽出液中に銅（チップ又は粉状等）を入れる」方法で室間精度が小さく、硝酸銀シリカゲルによる除去法よりも統計学的に有意に小さい値であった。分析化学の観点からこのようになる理由は明確で無く、過去の調査でも同様の結果が一貫してみられているわけではない。ただし、一般論として硝酸銀シリカゲルを充填したカラムによる精製でも、一回で必ずしも十分な除去を行えるとは限らないことがある点に留意する必要がある。

2) 異性体濃度に関する解析

TEFを有する化合物をすべて他の異性体から単離できるGCカラムは知られておらず、分析に際しては複数のGCカラムを使用してなるべく単離されたピークによりこれら化合物を定量することが求められている。その上で、JIS等のマニュアルでは、単離して定量できなかった2,3,7,8-塩素置換異性体については重なっている異性体名を明記して結果を報告することを求めている。単離されていない定量値、また他の同族体や他の化合物等に由来する妨害ピークと分離できていないピークによる定量値は、本来の値より高い値となり、偏りの原因と考えられることから、この観点で解析を行った。

表2-3-1-7 異性体別の分離定量の状況：底質調査測定マニュアルによる方法

分析項目		回答数		
		単独で定量	重なっている異性体あり	不明
PCDDs	2, 3, 7, 8-TeCDD	67	0	4
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	67	0	4
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	66	1	4
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	66	1	4
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	66	1	4
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	67	0	4
	OCDD	67	0	4
PCDFs	2, 3, 7, 8-TeCDF	66	1	4
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	48	20	3
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	66	1	4
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	50	17	4
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	67	0	4
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	67	1	3
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	49	20	2
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	67	0	4
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	67	0	4
	OCDF	67	0	4
DL-PCBs ノンオルト	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	67	0	4
	3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	67	0	4
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	67	0	4
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	67	0	4
DL-PCBs モノオルト	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	67	0	4
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	66	1	4
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	65	2	4
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	57	11	3
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	66	0	5
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	67	0	4
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	67	0	4
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	67	0	4

なお、一般に、今回使用されたGCカラムでは、BPX-DXNおよびRH-12msで2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFが十分に分離しないこと、SP-2331およびCP-Si188で1, 2, 3, 7, 8-PeCDFおよび1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFが十分に分離しないこと、SP-2331で1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの保持時間の近くに1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDFのフラグメントによるピークが出るということが知られている。今回の調査でも、実際にこれらの化合物について「重なっている異性体あり」とした回答が多くなっている。なお、各GCカラムで単離しない異性体などの例は他にも多数あり、さらにポリ塩化ジフェニルエーテル（PCDE）等の他化合物からの妨害がある。試料性状や、分析条件に応じた留意が必要である。

ア) 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF

「重なっている異性体あり」とした回答において、「単独で定量」とした回答よりも濃度平均値が統計学的に有意に高くなっていた（表2-3-1-8(1)参照）。また、カラム別の解析においてもこの異性体を単離しないカラムにおいて濃度平均値が統計学的に有意に高くなっていた（表2-3-1-8(2)参照）。また、このことは、図2-1-4(2)においてこの化合物の濃度分布が二山になっていることと整合している。

表2-3-1-8(1) 異性体濃度に関する解析

ピークの分離・定量	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S. D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定量	47	3.72	0.722	19.4	1
2. 重なっている異性体あり	20	5.18	0.643	12.4	0
3. 不明	2	3.90	-	-	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2-3-1-8(2) 異性体濃度に関するカラム別解析

ピークの分離・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S. D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1. BPX-DXN	38	3.68	0.734	19.9	1
	2. BPX-DXN I	1	4.80	-	-	0
	3. RH12(MS)	6	3.50	0.310	8.9	0
	4. SP2331	2	4.60	-	-	0
重なっている 異性体あり	5. BPX-DXN	2	4.40	-	-	0
	6. CP-Si188	5	5.58	0.860	15.4	0
	7. SP2331	14	5.09	0.509	10.0	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6、1と7、3と6、3と7

イ) 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF

1, 2, 3, 7, 8-PeCDFと異なり、「重なっている異性体あり」とした回答と「単独で定量」と

した回答で、濃度平均値がほぼ同じであった（表2-3-1-9(1)参照）。また、カラム別の解析でも、水準間の平均値の統計的に有意な差は見られなかった（表2-3-1-9(2)参照）。ただし、濃度分布は、高い側にやや裾を引いていた。これは、重なっている異性体の濃度が1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFに比して低かったためと推察される。

表2-3-1-9(1) 異性体濃度に関する解析

ピークの分離・定量	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S. D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定量	48	17.2	2.37	13.8	2
2. 重なっている異性体あり	15	17.0	3.29	19.4	2
3. 不明	4	16.8	1.67	9.9	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2-3-1-9(2) 異性体濃度に関するカラム別解析

ピークの分離 ・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S. D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1. BPX-DXN	44	17.1	2.24	13.1	2
	2. BPX-DXN I	1	18.0	-	-	0
	3. RH12 (MS)	2	16.0	-	-	0
	4. SP2331	1	20.5	-	-	0
重なっている 異性体あり	5. CP-Si188	5	16.9	2.67	15.8	0
	6. SP2331	10	17.1	3.70	21.7	2

(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%）

ウ) 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF

採用されている多くのGCカラムにおいてこの化合物は単離定量値を得ることができる。一方、比較的低濃度であり、また一部のカラムでは、HpCDFのフラグメントピークの影響を受ける場合がある。これらは、図2-1-4(2)においてこの化合物の濃度分布が比較的広がっており（室間精度CV値が比較的高い）、また高い方に小さな山が見られることと矛盾しない。

エ) 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF

「重なっている異性体あり」とした回答と「単独で定量」とした回答で、平均値は後者がやや高かったがその差は統計的に有意では無かった（表2-3-1-10(1)参照）。カラム別の解析においても、水準間に統計的に有意な平均値の差は見られなかった（表2-3-1-10(2)参照）。なお、最も回答数の多かったBPX-DXNにおいては、重なっている異性体の濃度を別に定量して差し引く方法が提案されており、今回の調査で「単独で定量」かつ「BPX-DXN」との回答においてこの方法が採用されているとすると、「重なっている異性体あり」かつ「BPX-DXN」とした回答より平均がやや低いことと矛盾しない。一方、図2-1-4(2)では、二山で比較的裾の広い分布となっており、値が高い方の山は、重なっている異性体の濃度を含む値である可能性がある。

表2-3-1-10(1) 異性体濃度に関する解析

ピークの分離・定量	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
	回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
			S. D. (pg/g)	CV %	
1. 単独で定量	48	8.90	2.08	23.4	1
2. 重なっている異性体あり	20	10.2	3.28	32.2	0
3. 不明	2	10.0	-	-	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

表2-3-1-10(2) 異性体濃度に関するカラム別解析

ピークの分離 ・定量	GCカラム	外れ値棄却後の結果				外れ値 回答数
		回答数	平均値 (pg/g)	室間精度		
				S. D. (pg/g)	CV %	
単独で定量	1. BPX-DXN	26	8.79	2.13	24.2	0
	2. BPX-DXN II	1	6.90	-	-	0
	3. CP-Si188	5	9.23	1.74	18.8	0
	4. DB17 (MS, HT)	1	9.65	-	-	0
	5. RH12 (MS)	1	10.0	-	-	0
	6. SP2331	14	9.00	2.35	26.1	1
重なっている 異性体あり	7. BPX-DXN	18	10.4	3.40	32.7	0
	8. RH12 (MS)	1	7.80	-	-	0
	9. SP2331	1	9.00	-	-	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%)

オ) 2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)

水準間で統計学的に有意な平均値の差は見られなかった。全体的には重なり成分の影響が小さかった可能性がある。

(c) 過去の結果との比較

ダイオキシン類に関する調査は、平成10年度から23年度までの13回と今年度(28年度)に行っており、今年度で14回目に至る。これまでの試料、参加機関数等については、表2-3-1-11に示す。

今年度に調査した底質試料については、これまでに4回実施している(10年度、12年度、18年度及び19年度)。なお、固形試料としては底質試料の他に、土壌試料、廃棄物(ばいじん)試料について実施している。

今年度の底質では、底質調査測定マニュアルの方法とともに、簡易測定法マニュアルの方法による高圧流体抽出などを用いることも可能としている。

底質の結果としては、TEQに関する室間精度では28年度15.7% (底質調査測定マニュアル)、19年度7.1%、18年度8.6%、12年度14.9%、10年度19.2%であり、12年度からDL-P CBsを含めた結果(但し12年度は湖沼底質)と比較するなら、精度は最も悪くなっていた。

28年度の底質試料の平均値は31.6 pg/g、19年度は52.4 pg/g、18年度は164 pg/g、12年度は8.87 pg/gであり、12年度以外は、いずれも環境基準値(150 pg/g)に近い濃度である。

このように底質試料（海域）の濃度レベルが大きく変わらないにもかかわらず、18年度及び19年度の室間精度と28年度の室間精度を比較すると28年度の方が悪くなっていることから、今の分析技術を見直す必要がある。

10～28年度の項目別の結果の概略として、底質試料（海域）の結果について以下に示す。

1) PCDDs及びPCDFs異性体

結果は表2-3-1-12のとおりである。一般的に、固形試料では濃度に関わらず1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの精度は悪く、過大な分析結果が多いために外れ値棄却後においても室間精度は悪い傾向であった（特に10年度底質試料では117%）。しかしながら、2種類以上の分離カラムを使用するようになってからは、室間精度は良くなり、18、19年度の底質試料における室間精度は20.7、18.2%となり、他の異性体程度の室間精度CV10.1～16.7%（18年度）、9.6～16.4（19年度）とほとんど変わらなくなっている。28年度においても1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの室間精度CVは23.8%であり、他の異性体の室間精度(CV)13.4～26.9%とほとんど変わらなかった。

また、この項目を除いたPCDDs及びPCDFs異性体の外れ値棄却後の室間精度CVは、底質試料では、10、12、18、19、28年度にそれぞれ、18.9～38.2、10.2～51.2（ただし、室間精度の高かった2, 3, 7, 8-TeCDD（外れ値棄却後の平均値が0.413 pg/gと低濃度であったためと考えられる）の51.2%を除いた室間精度CVは10.2～26.2%であった）、10.1～16.7、9.6～16.4、13.4～26.9%であった。1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFを除いたPCDDs及びPCDFs異性体の今年度の室間精度CVは、良好な結果とは言い難い。むしろ、18、19年度に比べ、精度が悪くなっている。

2) PCDDs及びPCDFs類同族体

結果は表2-3-1-13のとおりである。底質試料についてみると、10、12、18、19、28年度の外れ値棄却後の室間精度CVはそれぞれ、18.2～30.4、8.9～18.9、10.7～17.8、9.6～13.0、12.3～21.2%である。今年度の室間精度CVは良好な結果とは言い難い。

3) DL-PCBs

これまでの結果は表2-3-1-14のとおりである。10年度の分析結果については、DL-PCBsは当時調査対象となっておらず、12年度のは湖沼底質であり、また濃度として低すぎるので比較するのは難しい。底質試料（海域）として比較可能な結果は、18、19年度であり、外れ値棄却後の室間精度CVはそれぞれ、9.0～14.4、6.9～12.9%であり、28年度の室間精度CVは5.6～14.4%であり、今年度の室間精度CVは同程度であった。

4) TEQ

これまでの結果は表2-3-1-15のとおりである。底質試料に関するTEQ（PCDDs及びPCDFs）については、10年度は外れ値を除くと、平均値94.6pg/g、室間精度CV19.2%である。18年度は平均値123 pg/g、室間精度(CV)9.4%、19年度は平均値38.0 pg/g、室間精度(CV)8.4%、28年度は平均値30.2 pg/g、室間精度(CV)16.0%となり、精度は2倍程度悪くなった。

TEQ（DL-PCBs）については、18年度は平均値40.9 pg/g、室間精度(CV)9.7%、19年度は平均値14.4 pg/g、室間精度(CV)8.4%、28年度は平均値1.32 pg/g、室間精度(CV)8.8%であった。本年度の平均値が、19年度の1/10であったにもかかわらず、室間精度は同程度で

あった。このことはDL-PCBsの分析技術が良くなったと考えられる。

TEQ（ダイオキシン類）については、18年度は平均値164 pg/g、室間精度(CV)8.6%、19年度は平均値52.4 pg/g、室間精度(CV)7.1%、28年度は平均値31.6 pg/g、室間精度(CV)15.7%であり、精度が悪くなった（CV値が二倍）。これは、TEQ（PCDDs及びPCDFs）の室間精度の結果が影響していると考えられた。

表2-3-1-11 これまでの調査対象試料等（ダイオキシン類）

年度	試料	分析対象	回答 機関 数	参加 機関 数	備考
10	ばいじん試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体)	61	75	
	底質試料(海域)	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体)	59		
11	ノリ溶液調製試料	PCDDs&PCDFs(異性体)	97	112	(標準液試料)
	土壌試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	96		
12	標準液試料A	PCDDs&PCDFs(異性体)	62	140	A、Bのうち1試料を配布(ノリ溶液)
	標準液試料B	PCDDs&PCDFs(異性体)	64		
	底質試料(湖沼)	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	126		
13	ばいじん試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	153	165	
14	ばいじん試料A	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	77	176	A～Dのうち2試料を配布
	ばいじん試料B	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	81		
	ばいじん試料C	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	83		
	ばいじん試料D	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	73		
15	土壌試料A	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	87	175	A～Dのうち2試料を配布
	土壌試料B	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	88		
	土壌試料C	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	88		
	土壌試料D	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	87		
16	土壌試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	180	182	公定法による抽出が178回答、その他13
17	ばいじん抽出液試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	160	167	トルエン抽出液
18	底質試料(海域)	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	152	158	公定法による抽出が147回答、その他7
19	底質試料(海域)	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	148	153	公定法による抽出が145回答、その他4
20	ばいじん試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	133	140	公定法による抽出が127回答、その他7
21	ばいじん試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体)	124	129	公定法による抽出が123回答、その他2
23	土壌試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体) (簡易測定法は同族体を除く)	106	111	簡易測定法5回答 土壌マニュアル103回答、 その他2(注1)
28	底質試料	PCDDs&PCDFs(異性体、同族体) DL-PCBs(異性体) (簡易測定法は同族体を除く)	72	76	底質調査測定マニュアル71 回答(注2)、簡易測定 法マニュアル1回答

(注1)土壌マニュアルの方法は、ソックスレー抽出を行う方法である。

(注2)底質調査測定マニュアルの方法は、ソックスレー抽出を行う方法である。

表2-3-1-12 PCDDs及びPCDFs異性体の結果（固形試料）

（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%	
10	ばいじん 試料	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	61	3.39 (2.3)	97.7	
			後	59	2.89 (2.3)	66.5	
	底質試料 (海域)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	32	0.0274 (0.012)	170.1	
			後	31	0.0202 (0.011)	116.7	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	23.4~84.3	
			後	-	-	20.8~33.6	
11	土壌試料	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	73	0.0127 (0.0078)	124.8	
			後	67	0.00870 (0.0060)	93.3	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	26.4~77.0	
			後	-	-	21.4~31.6	
12	底質試料 (湖沼)	2, 3, 7, 8-TeCDD	前	87	0.000626 (0.00033)	270.1	
			後	83	0.000413 (0.00033)	51.2	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	95	0.00160 (0.00090)	166.3	
			後	86	0.000989 (0.00080)	60.3	
		上記の2項目以外の1 5異性体	前	-	-	24.9~247.4	
			後	-	-	10.2~26.2	
13	ばいじん 試料	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	153	4.09 (3.2)	73.8	
			後	136	3.18 (3.2)	30.1	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	14.3~81.5	
			後	-	-	11.8~22.8	
14	ばいじん 試料A	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	63	0.00153 (0.0014)	66.6	
			後	60	0.00136 (0.0014)	47.0	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	29.2~146.0	
		後	-	-	22.4~68.0		
	ばいじん 試料B	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	63	0.00159 (0.00095)	234.7	
			後	60	0.000916 (0.00093)	41.9	
			1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	29.3~132.4
				後	-	-	22.0~57.1
	ばいじん 試料C	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	52	0.000938 (0.00081)	76.6	
			後	49	0.000783 (0.00080)	39.7	
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	24.8~63.0	
			後	-	-	18.1~57.7	
ばいじん 試料D	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	54	0.000962 (0.00091)	52.5		
		後	52	0.000882 (0.00090)	33.4		
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以 外の16異性体	前	-	-	28.1~64.8	
			後	-	-	17.7~50.1	

表2-3-1-12 PCDDs及びPCDFs異性体の結果（固形試料）
（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%
15	土壌試料 A	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	87	0.00403 (0.0036)	57.6
			後	83	0.00366 (0.0035)	25.0
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	16.0~25.9
			後	-	-	12.9~25.9
	土壌試料 B	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	88	0.00371 (0.0032)	59.1
			後	84	0.00334 (0.0032)	26.2
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	17.2~24.2
			後	-	-	10.8~24.2
	土壌試料 C	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	86	0.00280 (0.0024)	60.5
			後	81	0.00249 (0.0023)	34.4
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	14.2~26.8
			後	-	-	10.6~26.3
土壌試料 D	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	86	0.00231 (0.0017)	72.5	
		後	76	0.00177 (0.0016)	32.2	
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	14.6~29.5	
		後	-	-	13.8~29.5	
16	土壌試料 (公定法による抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	177	0.00211 (0.0017)	84.8
			後	170	0.00185 (0.0017)	31.1
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	14.3~31.9
		後	-	-	13.8~29.5	
18	底質試料 (海域) (公定法による抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	146	0.0254 (0.018)	246
			後	138	0.0177 (0.017)	20.7
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	52.5~107
		後	-	-	10.1~16.7	
19	底質試料 (海域) (公定法による抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	145	0.00493 (0.0045)	31.0
			後	135	0.00459 (0.0045)	18.2
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	10.2~416
		後	-	-	9.6~16.4	
20	ばいじん 試料 (公定法による抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	127	0.0548 (0.056)	24.1
			後	123	0.0544 (0.056)	18.1
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	14.2~31.3
		後	-	-	8.9~29.0	
21	ばいじん 試料 (公定法による抽出)	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	113	0.00111 (0.0010)	37.3
			後	110	0.00106 (0.0010)	26.0
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF以外の16異性体	前	-	-	8.6~39.2
		後	-	-	8.6~17.4	

表2-3-1-12 PCDDs及びPCDFs異性体の結果（固形試料）
（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%
23	土壌試料 （簡易測定法）	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	5	0.0157 (0.018)	64.9
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の 16異性体	前	-	-	4.5~111
	土壌試料 （土壌マニュアル）	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前後	102 96	0.00485 (0.0038) 0.00381 (0.0037)	158 21.8
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の 16異性体	前後	- -	- -	13.7~34.9 9.1~18.2
28	底質試料 （底質調査測定マニュアル）	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前後	68 58	0.00136 (0.0010) 0.000981 (0.00090)	80.6 23.8
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の 16異性体	前後	- -	- -	16.2~75.5 13.4~26.9
	底質試料 （簡易測定法マニュアル）	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	前	1	0.0157 (0.018)	1回答のみのため 算出していない
		1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF 以外の 16異性体	前	-	-	1回答のみのため 算出していない

(注) 「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

表2-3-1-13

PCDDs及びPCDFs同族体の結果（固形試料）
（外れ値等を棄却前後の精度：範囲）

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
10	ばいじん 試料	前後	23.7~47.7 22.4~30.7
	底質試料 （海域）	前後	26.3~190.3 18.2~30.4
11	土壌試料	前後	26.1~85.2 22.1~34.5
12	底質試料 （湖沼）	前後	22.9~231.5 8.9~18.9
13	ばいじん試料	前後	13.8~22.8 11.4~22.8
14	ばいじん 試料A	前後	27.4~168.8 22.6~68.0
	ばいじん 試料B	前後	28.9~146.2 15.6~58.0
	ばいじん 試料C	前後	20.6~62.8 20.1~57.7
	ばいじん 試料D	前後	20.7~61.3 18.7~50.7
15	土壌試料A	前後	15.3~24.3 12.9~22.6
	土壌試料B	前後	17.2~21.7 10.8~21.7
	土壌試料C	前後	14.2~23.1 11.1~23.1
	土壌試料D	前後	15.8~32.0 13.8~28.4
16	土壌試料D	前後	14.3~31.9 13.8~28.4
18	底質試料 （海域）	前後	55.8~80.5 10.7~17.8
19	底質試料 （海域）	前後	10.2~20.8 9.6~13.0
20	ばいじん試料	前後	13.9~31.3 9.0~29.0
21	ばいじん試料	前後	9.2~43.0 8.6~17.1
23	土壌試料 （簡易測定法）	前	調査対象で ない
	土壌試料 （土壌マニュアル）	前後	9.8~23.6 8.7~13.4
28	底質試料 （簡易測定法マ ニュアル）	前	調査対象で ない
	底質試料 （底質調査測 定マニュアル）	前後	12.3~44.4 12.3~21.2

表2-3-1-14

DL-PCBs異性体の結果（固形試料）
（外れ値等を棄却前後の精度：範囲）

年度	試料	棄却	室間精度 CV%
10	ばいじん 試料	前後	調査対象と せず
	底質試料 （海域）	前後	調査対象と せず
11	土壌試料	前後	45.7~152.7 21.1~64.8
12	底質試料 （湖沼）	前後	19.7~509.9 13.6~29.9
13	ばいじん試料	前後	63.5~261.1 12.2~21.6
14	ばいじん 試料A	前後	23.1~115.0 19.8~32.3
	ばいじん 試料B	前後	47.5~679.1 13.1~43.9
	ばいじん 試料C	前後	23.8~712.4 17.5~40.2
	ばいじん 試料D	前後	38.1~179.8 15.8~50.3
15	土壌試料A	前後	14.8~29.2 10.6~22.2
	土壌試料B	前後	16.7~34.7 12.0~21.1
	土壌試料C	前後	14.9~122.0 13.3~23.9
	土壌試料D	前後	16.5~65.5 13.2~23.1
16	土壌試料	前後	13.1~49.4 10.9~16.4
18	底質試料 （海域）	前後	57.7~419 9.0~14.4
19	底質試料 （海域）	前後	9.8~41.3 6.9~12.9
20	ばいじん試料	前後	13.1~44.1 7.1~17.1
21	ばいじん試料	前後	18.3~133 7.9~15.6
23	土壌試料 （簡易測定法）	前	4.3~66.4
	土壌試料 （土壌マニュアル）	前後	15.4~37.2 9.2~12.2
28	底質試料（海域） （簡易測定法マ ニュアル）	前	1回答のみのため 算出していない
	底質試料（海域） （底質調査測定マ ニュアル）	前後	6.2~41.2 5.6~14.4

（注）「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

表2-3-1-15 TEQの結果（固形試料）
外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年 度	試料	項目	棄 却	回 答 数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%
10	ばいじん 試料	PCDDs&PCDFs	前	61	25.9 (26)	22.7
			後	61	25.9 (26)	22.7
	底質試料 (海域)	PCDDs&PCDFs	前	59	0.112 (0.096)	81.1
			後	54	0.0946(0.095)	19.2
11	土壌試料	PCDDs&PCDFs	前	96	0.0835 (0.081)	46.9
			後	93	0.0785 (0.081)	21.1
		DL-PCBs	前	78	0.00139 (0.0013)	73.7
			後	74	0.00125 (0.0013)	27.3
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	78	0.0804 (0.082)	23.7
			後	76	0.0792 (0.082)	21.2
12	底質試料 (湖沼)	PCDDs&PCDFs	前	126	0.00960 (0.0084)	111
			後	121	0.00839 (0.0084)	14.6
		DL-PCBs	前	123	0.000636(0.00047)	264
			後	116	0.000474(0.00047)	18.8
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	123	0.0102 (0.0089)	107
			後	118	0.00887(0.0088)	14.9
13	ばいじん 試料	PCDDs&PCDFs	前	153	73.7 (74)	12.5
			後	148	74.1 (74)	9.0
		DL-PCBs	前	153	0.463(0.44)	67.1
			後	151	0.467(0.44)	12.9
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	153	74.2 (75)	12.3
			後	148	74.5 (75)	9.0
14	ばいじん 試料A	PCDDs&PCDFs	前	77	0.0278 (0.031)	32.4
			後	77	0.0278 (0.031)	32.4
		DL-PCBs	前	77	0.000861(0.00079)	86.4
			後	74	0.000758(0.00079)	19.6
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	77	0.0288(0.031)	32.3
			後	77	0.0288(0.031)	32.3
	ばいじん 試料B	PCDDs&PCDFs	前	81	0.0207 (0.021)	31.9
			後	79	0.0200 (0.021)	24.1
		DL-PCBs	前	81	0.000546(0.00048)	57.1
			後	75	0.000486(0.00048)	12.9
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	81	0.0214(0.022)	32.2
			後	79	0.0206(0.021)	23.8
	ばいじん 試料C	PCDDs&PCDFs	前	83	0.0144 (0.015)	28.5
			後	83	0.0144 (0.015)	28.5
		DL-PCBs	前	83	0.000346(0.00034)	31.4
			後	80	0.000347(0.00034)	20.3
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	83	0.0147(0.015)	28.0
			後	83	0.0147(0.015)	28.0
	ばいじん 試料D	PCDDs&PCDFs	前	73	0.0137 (0.013)	33.4
			後	70	0.0129 (0.013)	20.2
		DL-PCBs	前	73	0.000348(0.00028)	119
			後	66	0.000284(0.00028)	18.0
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	73	0.0140(0.013)	33.3
			後	70	0.0133(0.013)	20.2

表2-3-1-15 TEQの結果（固形試料）

（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%
15	土壌試料 A	PCDDs&PCDFs	前	87	0.0955 (0.094)	20.2
			後	87	0.0955 (0.094)	20.2
		DL-PCBs	前	87	0.00502(0.0050)	20.2
			後	85	0.00503(0.0050)	19.6
	PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	87	0.101(0.099)	19.8	
		後	87	0.101(0.099)	19.8	
	土壌試料 B	PCDDs&PCDFs	前	88	0.0840 (0.083)	19.1
			後	88	0.0840 (0.083)	19.1
		DL-PCBs	前	88	0.00399(0.0041)	19.8
			後	87	0.00404(0.0041)	17.1
	PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	88	0.0880(0.087)	19.0	
		後	88	0.0880(0.087)	19.0	
	土壌試料 C	PCDDs&PCDFs	前	88	0.0661(0.066)	21.3
			後	88	0.0661(0.066)	21.3
		DL-PCBs	前	88	0.00243(0.0024)	25.7
			後	85	0.00239(0.0024)	17.9
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	88	0.0685(0.068)	21.0		
	後	88	0.0685(0.068)	21.0		
土壌試料 D	PCDDs&PCDFs	前	87	0.0505 (0.051)	23.4	
		後	84	0.0493 (0.050)	20.1	
	DL-PCBs	前	87	0.00125(0.0013)	23.0	
		後	86	0.00123(0.0012)	19.6	
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	87	0.0518(0.052)	23.3		
	後	84	0.0505(0.051)	19.9		
16	土壌試料 (公定法による抽出)	PCDDs&PCDFs	前	178	0.0441 (0.045)	15.6
			後	177	0.0442 (0.045)	14.8
		DL-PCBs	前	178	0.00235 (0.0024)	15.5
			後	176	0.00236 (0.0024)	14.2
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	178	0.0464 (0.047)	15.4		
	後	177	0.0466 (0.047)	14.6		
18	底質試料 (海域) (公定法による抽出)	PCDDs&PCDFs	前	147	0.584 (0.12)	944
			後	144	0.123 (0.12)	9.4
		DL-PCBs	前	147	0.860 (0.041)	1150
			後	142	0.0409 (0.041)	9.7
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	147	1.47 (0.16)	1070		
	後	144	0.164 (0.16)	8.6		
19	底質試料 (海域) (公定法による抽出)	PCDDs&PCDFs	前	145	0.0388 (0.038)	21.7
			後	143	0.0380 (0.038)	8.4
		DL-PCBs	前	145	0.0144 (0.014)	8.4
			後	145	0.0144 (0.014)	8.4
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	145	0.0532 (0.053)	15.6		
	後	143	0.0524 (0.052)	7.1		

表2-3-1-15 TEQの結果（固形試料）
（外れ値等を棄却前後の平均値及び精度）

年度	試料	項目	棄却	回答数	平均値（中央値） ng/g	室間精度 CV%
20	ばいじん 試料 (公定法による抽出)	PCDDs&PCDFs	前	127	1.66 (1.1)	385
			後	123	1.09 (1.1)	8.9
		DL-PCBs	前	127	0.0324 (0.024)	295
			後	123	0.0239 (0.024)	9.9
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	127	1.69 (1.1)	387		
	後	123	1.11 (1.1)	9.0		
21	ばいじん 試料 (公定法による抽出)	PCDDs&PCDFs	前	123	0.325 (0.33)	7.5
			後	122	0.324 (0.33)	7.1
		DL-PCBs	前	123	0.00103 (0.0010)	21.1
			後	119	0.00128 (0.0010)	12.2
PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	123	0.326 (0.33)	7.4		
	後	122	0.325 (0.33)	7.1		
23	土壌試料 (簡易測定法)	PCDDs&PCDFs	前	5	0.185 (0.18)	15.1
		DL-PCBs	前	5	0.00606 (0.0062)	9.8
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	5	0.193 (0.18)	15.0
	土壌試料 (土壌マニュアル)	PCDDs&PCDFs	前	103	0.160 (0.16)	13.9
			後	100	0.158 (0.16)	9.8
		DL-PCBs	前	103	0.00525 (0.0052)	15.5
			後	100	0.00525 (0.0052)	9.9
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	103	0.166 (0.17)	13.8
後	99	0.162 (0.16)	9.1			
28	底質試料（底質 調査測定マニュアル）	PCDDs&PCDFs	前	71	0.0302 (0.029)	21.2
			後	69	0.0302 (0.029)	16.0
		DL-PCBs	前	71	0.00134 (0.0013)	13.2
			後	69	0.00132 (0.0013)	8.8
	PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	71	0.0316 (0.031)	20.5	
		後	69	0.0316 (0.031)	15.7	
	底質試料（簡易 測定法マニュアル）	PCDDs&PCDFs	前	1	0.038	-
		DL-PCBs	前	1	0.0014	-
		PCDDs&PCDFs +DL-PCBs	前	1	0.040	-

(注)「簡易測定法マニュアル」による方法については、棄却検定を行っていない。

(d) 総括評価・今後の課題

分析試料としては、底質試料を調製し、参加機関には共通試料3として配布した。

分析方法としては、「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係る環境基準」（平成11年環境庁告示第68号）により分析する。

その詳細は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「底質調査測定マニュアル」という）に定める方法による。「底質調査測定マニュアル」では、ソックスレー抽出し、「高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/HRMS)（2種類以上のカラムを使用）」で測定する。又は、「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「簡易測定法マニュアル」という）なお、「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」（平成21年3月、環境省水・大気環境局水環境課、以下「簡易測定法マニュアル」という）において規定する高圧流体抽出など、「底質調査測定マニュアル」に規定する方法以外の抽出方法も可能とされていた。

分析方法の回答数は、「底質調査測定マニュアル」は71回答であり、「簡易測定法マニュアル」は1回答と少なかった。回答の多かった「底質調査測定マニュアル」における分析方法としては、抽出操作はソックスレー抽出（58.3%）又はソックスレーディーンスターク抽出（40.3%）であり、「簡易測定法マニュアル」による高圧流体抽出は全体の1.4%の割合であった。そのため、Grubbsの方法による外れ値の棄却検定及び要因解析等については、「底質調査測定マニュアル」による回答のみを用いて行った。以後は、「底質調査測定マニュアル」による回答について示す。

分析対象のダイオキシン類の異性体は、0.5～12000 pg/gレベル程度であり、定量可能な濃度であった。

異性体中には「ND」等の検出不足による分析結果もみられた。「ND」等が多かった異性体は、PCDD（2,3,7,8-TeCDDが3回答）、PCDF（1,2,3,7,8,9-HxCDFが3回答）、ノンオルトのDL-PCBs（3,3',4,4',5,5'-HxCBが1回答）であり、いずれの項目も低濃度（1 pg/g前後）であった。

外れ値を除くと、室間精度CVはTEQ（PCDDs及びPCDFs）が16.0%、TEQ（DL-PCBs）が8.8%、全体のTEQが15.7%であり、TEQ（PCDDs及びPCDFs）とTEQ（全体）は同程度のばらつきを示していた。外れ値棄却後の平均値はTEQ（PCDDs及びPCDFs）が30.2 pg/g、TEQ（DL-PCBs）が1.32 pg/g、全体のTEQ(total)が31.6 pg/gであった。

底質試料のTEQ(Total)に関する今年度の室間精度CVが15.7%、平成18年度が8.6%、平成19年度が7.1%であり、今年度の濃度（平均値が31.6 pg/g）が平成18、19年度と比較して（平成18、19年度の平均値：164、52.4 pg/g）同程度であったにもかかわらず、今年度は、平成18、19年度よりも精度が悪くなった（CV値が二倍）。TEQ（PCDDs及びPCDFs）についても、同様の傾向を示した。一方で、今年度のTEQ（DL-PCBs）の濃度（平均値が1.32 pg/g）は平成18、19年度と比較して1/10程度と低濃度となっていたが（平成18、19年度のTEQ（DL-PCBs）の平均値：40.9、14.4 pg/g）、室間精度CVは8.8%と変わらなかった（平成18、19年度の室間精度CVは9.7、8.4%）。

多くの回答があった「底質調査測定マニュアル」の方法による回答について、Grubbsの方法により外れ値を検定した結果、全体の回答数71のうち27の分析結果が外れ値を含んでいた。これらのGrubbsの方法による外れ値の多くは大きい値25であり、小さい値は4であった（大きい値と小さい値が重複したものが2回答あった）。

ダイオキシン類はPCDDs、PCDFs及びDL-PCBsに分けられるが、外れ値として棄却された異性体の分析結果のうち、PCDDsに関するものが8回答、PCDFsが18回答、DL-PCBsが9回答であり、複数の項目で棄却された結果もあった。

外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったものとしては、PCDDsでは1,2,3,

7,8-PeCDDが8回答、1,2,3,7,8,9-HxCDDが5回答及び1,2,3,4,7,8-HxCDDが4回答、PCDFsでは1,2,3,7,8,9-HxCDFが10回答、1,2,3,6,7,8-HxCDFが6回答、2,3,4,7,8-PeCDFが5回答及び1,2,3,4,7,8-HxCDF4回答であった。

PCDDs+PCDFsにおいて、ひとつの異性体だけが外れ値となっていた回答は39% (7/18) であり、複数の異性体が外れ値となっている例が多くみられている。

DL-PCBsの棄却された分析結果は、ノンオルト異性体に関するものが7回答、モノオルト異性体が3回答であり、両方の異性体に重複している回答もあり、DL-PCBsとしては9回答であった。DL-PCBsにおいて、ひとつの異性体だけが外れ値となっている回答は56% (5/9) であった。外れ値となっていた異性体のうち4回答以上と多かったのは、3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)が5回答であった。

アンケートによると、Grubbsの方法による外れ値の原因は表2-3-1-3からわかるように、単純な間違い（記載、計算間違い等）と分析上の問題（前処理等、測定）に分類すると、単純な間違いは3回答(11.1%)、分析上の問題とした回答が55.6% (15/27) であった。他は、原因不明が11.1%、回答がなかったものが22.2%となっている。

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

- ・前処理等

具体的な原因として、分析に供した試料量の過少あるいは過多、精製が不十分なことによる妨害成分の影響が挙げられていた。

- ・測定

具体的な原因として、機器の感度不足、GCカラムによって分離できない化合物の影響、妨害成分の影響、ピークの同定間違い、測定機器における汚染の可能性が挙げられていた。

- ・計算・記載間違い

具体的な原因として、濃度の算出(計算間違い)、同一試料に対する複数の測定データ結果のうち不適切なものを記入した可能性が挙げられていた。結果の確定作業を慎重に行うことによって回避することができると考えられる。

- ・重なって定量している異性体

TEFを有する化合物をすべて他の異性体から単離できるGCカラムは知られておらず、分析に際しては複数のGCカラムを使用してなるべく単離されたピークによりこれら化合物の濃度を求めることが求められている。この際、保持時間は、定量対象となっている化合物だけでなく、他の異性体についても把握することではじめて単離の確認ができる。しかしながら、重なった異性体により大きな値となった分析結果(1,2,3,7,8-PeCDFなど)もあった。使用カラムによるピークの重なり結果への影響について留意することが、重要である。現在広く使われているGCカラムにおいては、PCDDs, PCDFs, PCBsの全化合物の溶出順（ピーク同定）の情報が文献、販売元等より入手できるものが多いので、情報交換・情報収集も有益であろう。

以上の留意点等については、分析技術等の知識・経験等を必要とする事項もあるが、チェック体制等の内部精度管理を整えることにより、間違いや不適切な操作に気づき改善が可能になる事項も多いと考えられる。

環境試料中ダイオキシン類分析では、試料の性状によつて的確な判断が求められるため、引き続き、経験の蓄積・継承が必要と考えられる。

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、又は調製濃度等）

- ・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。