

平成30年度環境測定分析
統一精度管理調査結果

(本編)

平成31年 2 月

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室

目 次

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的等	1
2. 調査方法の概要	1
(1) 方法	1
(2) 調査の経過	2
(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	8
(5) 分析結果等の回答方法	8
4. 参加機関数と回答機関数	8
5. 外れ値等に関する調査	9
6. その他	10
第2章 調査結果の概要	11
1. 統計結果	11
(1) はじめに	11
(2) 外れ値等の棄却	13
(3) 統計量	17
(4) ヒストグラム	22
(5) 分析方法別の回答数と解析結果	27
2. 分析項目毎の結果	38
2. 1 模擬排水試料（金属等）	38
(1) カドミウム	38
(2) 鉛	48

(3) ひ素.....	56
(4) 鉄.....	67
(5) マンガン.....	72
(6) 総水銀.....	77
(7) アルキル水銀.....	84
(8) 全燐.....	85
2. 2 模擬大気試料.....	93
(1) 1,2-ジクロロエタン.....	93
(2) ベンゼン.....	98
(3) トルエン.....	103
(4) トリクロロエチレン.....	109
(5) ジクロロメタン.....	113
(6) 参照項目.....	118
(7) 模擬大気試料のまとめ.....	123
2. 3 底質試料.....	126
(1) PCB.....	126
(2) 総水銀.....	134
(3) アルキル水銀.....	136

本編

第1章 調査の概要

1. 調査の目的等

本調査は、環境測定分析の精度の確認、向上及び信頼性の確保に資することを目的として、昭和50年度より長期にわたり継続的に実施している。近年では、500前後の分析機関が参加する我が国でも最大規模の調査であり、また多様な環境試料及び排水等を調査対象とするとともに、測定法の細部にまで踏み込んだ詳細な統計解析・評価を行い、公定法を含む測定手法の改善策についてHPや説明会等において提言するなど、他の精度確認調査にはない優れた特徴を有している。

本調査では、全国の環境測定分析機関に対して参加を募り、応募のあった環境測定分析機関（以下「参加機関」という。）に対して、均質に調製した共通試料を配布している。各参加機関は推奨された分析方法等によって測定を行い、測定結果及び測定条件等の詳細な記録を提出する。環境測定分析等の専門家で構成された調査部会・検討会が測定結果について前処理条件、測定機器の使用条件等との関係等の詳細を検討することにより、①参加分析機関及び分析データを利用する機関が全国の分析機関におけるデータのばらつきの程度を把握し、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調査部会が分析手法の改善すべき点等を指摘している。

調査結果については、毎年度、「調査結果報告書」（本編・資料編合わせて400～500ページ程度）をとりまとめて参加機関や行政機関に配布するとともに、「調査結果説明会」等を開催し、分析上の留意点や分析結果に関して参加機関に技術的な問題点等をフィードバックしている。また、環境測定分析統一精度管理調査専用ホームページ（<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/index.html>）において、「調査結果報告書」等の環境測定分析の精度向上に資する情報などを提供している。

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。また、「調査のあり方」の調査計画における平成30年度の試料は、基本精度管理調査1試料及び高等精度管理調査2試料の計3試料となっており、今年度は調査計画及び試料の選定基準に従い、以下に示す3試料を選定することとした。

- ・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、排水試料中の金属等（カドミウム、鉛、ひ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀及び全燐の8項目）を分析対象項目とした。

- ・高等精度管理調査

高等精度管理調査については、「調査のあり方」調査計画及び試料の選定基準に従い、模擬大気試料中の有害大気汚染物質、並びに底質中の PCB を分析対象とした。

(2) 調査の経過

・調査計画の立案	平成 30 年 4 月
・実施方法の検討	平成 30 年 5 月
・試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成	平成 30 年 5～7 月
・調査への参加機関募集	平成 30 年 6 月 5 日～7 月 5 日
・水質、底質試料及び実施要領等の送付	平成 30 年 7 月 26 日～27 日
・模擬大気試料の送付	平成 30 年 8 月 23 日～29 日
・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限）	
模擬排水試料・底質試料	平成 30 年 9 月 6 日（8 月 30 日）
模擬大気試料	平成 30 年 9 月 14 日（9 月 14 日）
・調査結果（中間報告）の公表	平成 30 年 11 月 20 日
・外れ値に関する調査	平成 30 年 11 月 20 日～28 日
・調査結果の考察	平成 30 年 11～12 月
・調査結果のとりまとめ	平成 30 年 12 月～平成 31 年 2 月
・調査結果報告書の公表	平成 31 年 2 月中旬

(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（実施要領等）を送付する。
この際、分析対象項目の濃度は参加機関に示さない。
- ・参加機関が対象試料について分析対象項目の測定を行う。
- ・参加機関が分析結果及び関連する情報を報告する。
- ・環境省に設置する環境測定分析検討会及び同統一精度管理調査部会において解析・検討を行う。
- ・調査結果については、調査結果説明会を実施しフィードバックを行うとともに、参加機関に報告書を送付する。また、地方自治体については、地域ブロックごとの会議にて報告を行う。

3. 分析の概要

(1) 分析対象項目

1) 基本精度管理調査

a. 模擬排水試料（金属等分析用）

試料中のカドミウム、鉛、ひ素、鉄、マンガン、総水銀、アルキル水銀及び全燐の 8 項目を測定対象とする。

参加機関は最低 1 項目以上を選択し、分析を行う。

2) 高等精度管理調査

a. 模擬大気試料（有害大気汚染物質分析用）

試料中の1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタンの5項目を測定対象（詳細項目）とする。なお、詳細項目以外の四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンの7項目については参照項目として測定対象とする（参照項目の分析条件等については、詳細な調査は実施せず、分析結果の報告のみとする）。

参加機関は最低1項目以上の詳細項目を選択し、分析を行う。

b. 底質試料（PCB分析用）

底質試料中のPCBを調査対象として、総PCB及び塩化ビフェニル～十塩化ビフェニルの11項目を詳細項目として測定対象とする。また、総水銀、アルキル水銀の2項目を参照項目として測定対象とする。

（2）対象試料

参加機関に配布する試料は、金属等分析用の共通試料1（模擬排水試料）、有害大気汚染物質分析用の共通試料2（模擬大気試料）及びPCB分析用の共通試料3（底質試料）の3試料とした。

表1-3-2(1)に共通試料の概要を示し、試料の調製方法等については以下に示す。

1) 共通試料1（模擬排水試料：金属等分析用）

・試料の調製

カドミウム標準液、鉛標準液、ひ素標準液、鉄標準液、マンガン標準液、水銀標準液（化学分析用（以上いずれも化学分析用（JCSS）、1000 mg/L）、塩化メチル水銀(II)標準品（環境分析用）、塩化エチル水銀（II）（環境分析用）、トリポリリン酸ナトリウム（鹿、一級）、塩化ナトリウム（特級）、L-システイン（鹿、特級）、硝酸1.38（特級）の所定量（一部、溶媒としてベンゼン・アセトン溶液を含む）を超純水に溶かして混合・均一化し、1000 mL ポリエチレン瓶に約1000 mLを入れ、配布用試料とした。共通試料1は参加機関が各自で配布用試料を水で20倍希釈して作製することとした。

参加機関へは瓶を各1本送付した。

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。

・試料中の金属等の濃度（調製濃度）

分析対象項目の試料中濃度は、排水基準の値の0.07～0.8倍とした。アルキル水銀については排水基準の「検出されないこと」の値に概ね該当する、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年環境庁告示第64号（以下「環告64号」という）付表3もしくは「水質汚濁に係る環境基準」（昭和46年環境庁告示第59号（以下「環告59号」という）付表2に記載の定量限界（Hg 0.0005 mg/L）の0.2倍とした。

（注）排水基準値は、カドミウム0.03 mg/L、鉛0.1 mg/L、ひ素0.1 mg/L、（溶解性）鉄10 mg/L、（溶解性）マンガン10 mg/L、総水銀0.005 mg/L、アルキル水銀 検出されないこと（定量限界0.0005 mg/L）である。

2) 共通試料2 (模擬大気試料：有害大気汚染物質分析用)

・試料ガスの調製

詳細項目5項目(1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン)及び参照項目7項目(四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン)を含んだ混合ガスを原ガスとした。原ガスの作製は住友精化(株)に依頼し作製した。この原ガスを2工程の希釈作業を通じ、222倍希釈し安定化した調製ガスを作製した(15 Lキャニスター、充填圧力200 kpa)。原ガスの希釈操作はEntech4700標準ガス自動精密希釈装置を用いて行い、希釈に用いたガスは窒素ガスである。それぞれのガス調製時には容器容量6 Lごとに約100 μLの純水を添加した。

なお、調製濃度は、各物質全国における環境大気の濃度レベルと過去の本調査における濃度設定を検討したうえで設定した。

調製ガスの濃度は下記のとおりである。

詳細項目5項目

1,2-ジクロロエタン：0.158 μg/m³、ベンゼン：0.812 μg/m³、トルエン：5.75 μg/m³、トリクロロエチレン：0.414 μg/m³、ジクロロメタン：1.77 μg/m³

参照項目

四塩化炭素：0.599 μg/m³、1,1,1-トリクロロエタン：0.262 μg/m³、1,2-ジクロロプロパン：0.0471 μg/m³、1,1,2-トリクロロエタン：0.469 μg/m³、テトラクロロエチレン：0.203 μg/m³、塩化ビニルモノマー：0.0483 μg/m³、1,3-ブタジエン：0.147 μg/m³

3) 共通試料3 (底質試料：PCB分析用)

・試料の調製

分析対象項目が測定可能な海底質を採取し、約50℃において乾燥後、夾雑物を除去した。その後、ふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mLのガラス製の瓶に約60 gを入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下、「産総研」という。)より入手した試料を共通試料3とした。

参加機関へは60 g入り褐色ガラス瓶1個を送付した。

表 1-3-2(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*1	備考
共通 試料 1	カドミウム	0.00500 mg/L	(分析対象)
	鉛	0.0150 mg/L	
	ひ素	0.0800 mg/L	
	鉄	0.700 mg/L	
	マンガン	0.500 mg/L	
	総水銀	0.00110 mg/L	
	アルキル水銀	0.000100 mg/L	
	メチル水銀	0.0000500 mg/L	
	エチル水銀	0.0000500 mg/L	
	全燐	5.00 mg/L	

		硝酸 L-システイン 塩化ナトリウム	0.005 mol/L 10 mg/L 3000 mg/L	(共存物質)
共通 試料 2	模擬大気 試料	1,2-ジクロロエタン ベンゼン トルエン トリクロロエチレン ジクロロメタン	0.158 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.812 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 5.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.414 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(分析対象) 詳細項目
		四塩化炭素 1,1,1-トリクロロエタン 1,2-ジクロロプロパン 1,1,2-トリクロロエタン テトラクロロエチレン 塩化ビニルモノマー 1,3-ブタジエン	0.599 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.262 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.0471 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.469 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.203 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.0483 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 0.147 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	参照項目
共通 試料 3	底質試料	塩化ビフェニル 二塩化ビフェニル 三塩化ビフェニル 四塩化ビフェニル 五塩化ビフェニル 六塩化ビフェニル 七塩化ビフェニル 八塩化ビフェニル 九塩化ビフェニル 十塩化ビフェニル 総 PCB	(含まれている濃度)	(分析対象) 詳細項目
		総水銀 アルキル水銀 メチル水銀 エチル水銀	(含まれている濃度)	参照項目

*1：共通試料 1 については配布試料を 20 倍希釈したときの濃度を示す。

4) 共通試料の均質性

各試料中からランダムに 5 個の試料瓶又はキャニスターを抽出して、それぞれ分析対象項目を分析する事により、試料間のばらつきに関する確認を行った。

分析対象項目の試料間のばらつきに関して試料間精度(CV)で示すと、共通試料 1 (模擬排水試料; 金属等測定用) ではカドミウム (0.759%)、鉛 (5.69%)、ひ素 (3.08%)、鉄 (3.84%)、マンガ (0.768%)、総水銀 (2.46%)、アルキル水銀 (27.0%)、全磷 (0.461%) であった。

共通試料 2 (模擬大気試料; VOC 測定用) では 1,2-ジクロロエタン (5.02%)、ベンゼン (5.72%)、トルエン (5.49%)、トリクロロエチレン (3.55%)、ジクロロメタン (5.76%)、四塩化炭素 (5.02%) であった。

共通試料 3 (底質試料; PCB 測定用) では塩化ビフェニル (11.7%)、二塩化ビフェニル (7.80%)、三塩化ビフェニル (2.30%)、四塩化ビフェニル (4.08%)、五塩化ビフェニル (7.86%)、六塩化ビフェニル (7.09%)、七塩化ビフェニル (9.02%)、八塩化ビフェニル (11.7%)、九塩化ビフェニル (7.02%)、十塩化ビフェニル (6.95%)、総水銀 (3.98%)、アルキル水銀 (44.3%) であった。

各試料の均質性確認および保存安定性の結果についての詳細は報告書(資料編)に記載する。

(3) 分析方法

共通試料 1 については、環告64号により分析するとした。なお、アルキル水銀については環告

59号付表2あるいは本実施要領に添付する「推奨方法」を、鉄については「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）」の内、ICP質量分析法を用いてもよいとした。

共通試料2については、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号）に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成23年3月環境省水・大気環境局大気環境課）に定める「容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析する。

共通試料3については、「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・大気環境局）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法により分析する。

なお、参照項目の総水銀、アルキル水銀については「底質調査方法」（平成24年8月環境省水・大気環境局）もしくは「水銀分析マニュアル」（平成16年3月環境省）に定める方法により分析する。

以上が今年度調査の「推奨方法」であり、それらの概要を試料ごとに表1-3-3(1)～表1-3-3(3)に示す。なお、表1-3-3(4)には関連する基準値等を示す。

表1-3-3(1) 共通試料1（模擬排水試料：金属等分析用）に関する分析方法の概要

分析方法	Cd	Pb	As	Fe	Mn	総Hg	アルキルHg	全燐
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	◎	◎	◎	○	◎			
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法			◎					
水素化物発生原子吸光法			◎					
水素化物発生ICP発光分光分析法			◎					
還元気化原子吸光法						◎		
ガスクロマトグラフ法（ECD）							◎	
薄層クロマトグラフ分離-原子吸光法							◎	
フェニル化处理/キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法							△	
ペルオキシ二硫酸カリウム分解法								◎
硝酸-過塩素酸分解法								◎
硝酸-硫酸分解法								◎
流れ分析法								◎

◎：環告64号に規定する方法、○：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）、△：本実施要領の「推奨方法」に記載する方法

表 1-3-3(2) 共通試料 2 (模擬大気試料：有害大気汚染物質分析用)に関する分析方法の概要

分析方法	揮発性有機化合物
容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法(容器採取-GC/MS)	○

表 1-3-3(3) 共通試料 3 (底質試料：PCB 分析用)に関する分析方法の概要

分析方法	PCB
パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	◎
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	◎
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	◎◎
キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	◎◎

◎：底質調査方法に規定する方法

○：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）に規定する方法

表 1-3-3(4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	測定方法	備考
模擬排水試料 カドミウム 鉛 砒素 (溶解性) 鉄 (溶解性) マンガン 総水銀 アルキル水銀 全燐	0.03 mg/L 0.1 mg/L 0.1 mg/L 10 mg/L 10 mg/L 0.005 mg/L (検出されない事) 16 mg/L(日間平均 8 mg/L)	環告64号	
模擬大気試料 1,2-ジクロロエタン ベンゼン トルエン トリクロロエチレン ジクロロメタン	1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値) 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準) (優先取組物質) 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準) 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準)	ベンゼン等による大気の汚染に係る環境基準について 又は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに定める容器(キャニスター)採取-ガスクロマトグラフ質量分析法	
<i>四塩化炭素</i> <i>1,1,1-トリクロロエタン</i> <i>1,2-ジクロロプロパン</i> <i>1,1,2-トリクロロエタン</i> <i>テトラクロロエチレン</i> <i>塩化ビニルモノマー</i> <i>1,3-ブタジエン</i>	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準) 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値) 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (指針値)		
底質試料 (PCB分析用)	10ppm (暫定除去基準値)	底質調査方法に定める方法等	

斜体の項目は参照項目

(4) 測定回数

共通試料1の金属等の分析（基本精度管理調査）については、分析試料のはかり採りから吸光度等の測定までの一連の操作を行う回数（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、その場合でも方法ごとに測定回数3回とした。

共通試料2の模擬大気試料中の有害大気汚染物質の分析（高等精度管理調査）及び共通試料3の底質試料中のPCB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。

(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473機関である。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）を示し、その内訳は、表1-4(1)のとおりであった。

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469、回収率は99.2%であった。

なお、試料別の参加機関数と回答機関数を、表1-4(2)に示した。

表1-4(1) 調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	66	66	100
	市	59	59	100
民間機関		348	344	98.9
合計		473	469	99.2

表 1-4(2) 試料別の調査結果の回収状況（参加機関と回答機関数）

区分		共通試料 1 模擬排水試料 (金属等)		共通試料 2 模擬大気試料 (有害大気汚染物質)		共通試料 3 底質試料 (PCB)	
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	64	64 (4)	33	31 (4)	12	9 (1)
	市	59	59	13	12	7	6
民間機関		344	332 (9)	40	29	155	121 (3)
合計		467	455	86	72	174	136

(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、その機関の報告はホームページによるものとする。

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する。

極端な分析結果としては、「Grubbs の検定による外れ値（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」とする。また、3 回の室内併行測定を行っている模擬排水試料（金属等）については、室内精度（変動係数）が大きく、Grubbs の検定による外れ値を棄却した後の室間精度（変動係数）を超えるものも調査対象とした。

アンケート調査の実施は、表 1-5(1) のとおりである。

表 1-5(1) 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート数	回収数（回収率）
模擬排水試料 (金属等)	カドミウム	31	14 (45%)
	鉛	20	8 (40%)
	ひ素	22	14 (64%)
	鉄（溶解性）	16	13 (81%)
	マンガン（溶解性）	14	10 (71%)
	総水銀	23	11 (48%)
	アルキル水銀	0	0 (-%)
	全燐	16	4 (25%)
	計	142	74 (52%)
模擬大気試料 (有害大気汚染物質)	1,2-ジクロロエタン	1	1 (100%)
	ベンゼン	1	1 (100%)
	トルエン	2	2 (100%)
	トリクロロエチレン	1	1 (100%)
	ジクロロメタン	2	2 (100%)
	計	7	7 (100%)
底質試料 (PCB)	総 PCB	12	7 (58%)

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」も発行する。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とする。

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] 模擬排水試料	カドミウム	345	16	26
[2] 模擬排水試料	鉛	322	15	47
[3] 模擬排水試料	ひ素	318	14	41
[4] 模擬排水試料	鉄	323	11	44
[5] 模擬排水試料	マンガン	331	16	48
[6] 模擬排水試料	総水銀	299	14	43
[7] 模擬排水試料	アルキル水銀	87	2	12
[8] 模擬排水試料	全燐	298	15	50
[9] 模擬大気試料	有害大気汚染物質	69	4	1
[10] 底質試料	PCB	118	1	15

表 2-1-1(2) 海外施設に分析操作を委託する回答数

報告書	分析項目	海外施設に委託する回答数
[1] 模擬排水試料	カドミウム	0
[2] 模擬排水試料	鉛	0
[3] 模擬排水試料	ひ素	0
[4] 模擬排水試料	鉄	0
[5] 模擬排水試料	マンガン	0
[6] 模擬排水試料	総水銀	0
[7] 模擬排水試料	アルキル水銀	0
[8] 模擬排水試料	全燐	0
[9] 模擬大気試料	有害大気汚染物質	0
[10] 底質試料	PCB	0

(b) 解析方法の概要 (予定を含む)

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。

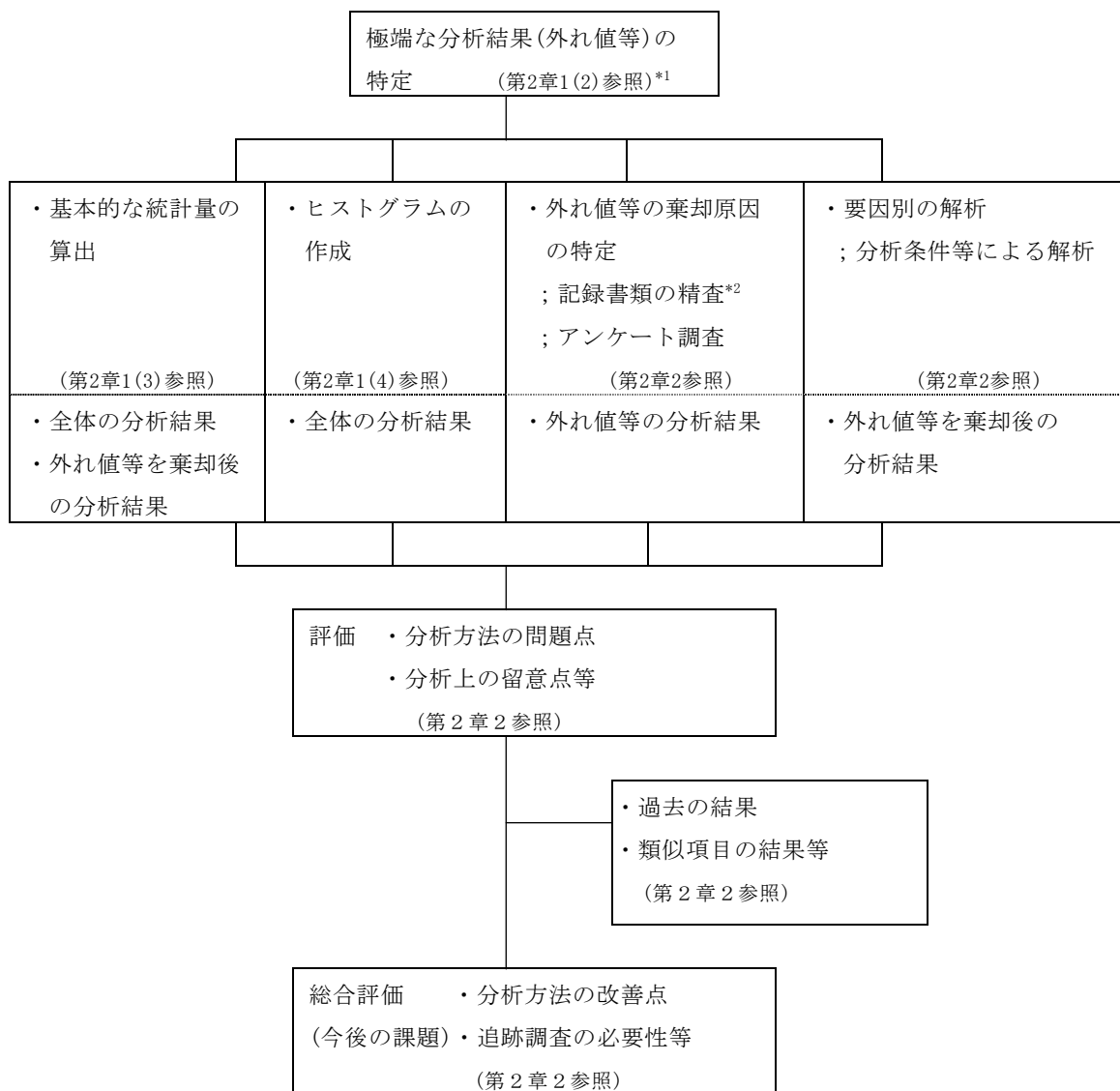


図2-1-1(1) 解析方法の概要

*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)。

*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、各分析項目とも以下を外れ値として棄却した。

(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」)

(ロ) 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、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)」)

(ハ) 平均値の0.113倍以下の値

なお、模擬排水試料(金属等)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、以下を外れ値として棄却した。

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

(ホ) 3回の室内精度(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(室内精度)」)。

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、室内精度ではその上限値を示す)。模擬排水試料(金属等)については表2-1-2(1)~(2)、模擬大気試料(有害大気汚染物質)については表2-1-2(3)~(4)、底質試料(PCB・水銀)については表2-1-2(5)~(8)に示す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。なお、共通試料1(模擬排水)及び共通試料3(底質)におけるアルキル水銀の項目について、「ND」は外れ値としては扱わない。

(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)室内精度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、室間精度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. 参考に示している。

表 2-1-2(1) 外れ値等により棄却した回答数（模擬排水試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %*1
		N≠3	ND 等	Grubbs	室内精度	計	
カドミウム	387	0	3	23	5	31	8.01
鉛	384	0	3	13	4	20	5.21
ひ素	373	0	0	20	2	22	5.90
鉄	378	0	0	12	4	16	4.23
マンガン	395	0	0	13	1	14	3.54
総水銀	356	0	0	22	1	23	6.46
アルキル水銀*2	101	—	—	—	—	—	—
メチル水銀	101	—	—	—	—	—	—
エチル水銀	101	—	—	—	—	—	—
全燐	363	0	0	15	3	18	4.96

*1：棄却率＝(棄却数÷回答数) ×100

*2：アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作成・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。なお、アルキル水銀の ND 数は 79、メチル水銀の ND 数は 81、エチル水銀の ND 数は 85 である。

表 2-1-2(2) 棄却限界値（模擬排水試料）

分析項目	Grubbs の検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後 の平均値(mg/L)
カドミウム	0.00323	0.00634	8.62	0.00478
鉛	0.00837	0.0206	11.2	0.0145
ひ素	0.0582	0.102	7.23	0.0802
鉄	0.486	0.886	7.67	0.686
マンガン	0.368	0.607	6.48	0.487
総水銀	0.000738	0.00146	8.74	0.00110
アルキル水銀*1	—	—	—	—
メチル水銀	—	—	—	—
エチル水銀	—	—	—	—
全燐	4.12	5.69	4.24	4.91

*1：アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

表 2-1-2(3) 外れ値等により棄却した回答数 (模擬大気試料)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等	Grubbs	計	
1,2-ジクロロエタン	72	0	1	1	1.39
ベンゼン	72	0	1	1	1.39
トルエン	70	0	2	2	2.86
トリクロロエチレン	73	0	1	1	1.36
ジクロロメタン	72	0	2	2	2.78
四塩化炭素	43	0	1	1	2.33
1,1,1-トリクロロエタン	39	0	2	2	5.13
1,2-ジクロロプロパン	36	2	3	5	13.9
1,1,2-トリクロロエタン	37	0	2	2	5.41
テトラクロロエチレン	61	0	3	3	4.92
塩化ビニルモノマー	59	1	2	3	5.17
1,3-ブタジエン	62	0	1	1	1.61

表 2-1-2(4) 棄却限界値 (模擬大気試料)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	外れ値等棄却後の 平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1,2-ジクロロエタン	0.0751	0.252	0.164
ベンゼン	0.501	1.15	0.824
トルエン	3.15	8.37	5.76
トリクロロエチレン	0.207	0.590	0.399
ジクロロメタン	1.07	2.59	1.83
四塩化炭素	0.228	0.912	0.570
1,1,1-トリクロロエタン	0.125	0.389	0.257
1,2-ジクロロプロパン	0.0103	0.0801	0.0452
1,1,2-トリクロロエタン	0.217	0.709	0.463
テトラクロロエチレン	0.0794	0.315	0.197
塩化ビニルモノマー	0.00701	0.0834	0.0452
1,3-ブタジエン	0.0617	0.218	0.140

表 2-1-2(5) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料:PCB)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等	Grubbs	計	
塩化ビフェニル	7	0	1	1	14.3
二塩化ビフェニル	23	0	2	2	8.70
三塩化ビフェニル	26	0	2	2	7.69
四塩化ビフェニル	26	0	2	2	7.69
五塩化ビフェニル	26	0	4	4	15.4
六塩化ビフェニル	26	0	2	2	7.69
七塩化ビフェニル	26	0	3	3	11.5
八塩化ビフェニル	22	0	2	2	9.09
九塩化ビフェニル	14	1	2	3	21.4
十塩化ビフェニル	7	0	1	1	14.3
総 PCB	134	9	3	12	8.96

表 2-1-2(6) 棄却限界値 (底質試料:PCB)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 ($\mu\text{g/kg}$)	上限値 ($\mu\text{g/kg}$)	外れ値等棄却後の 平均値 ($\mu\text{g/kg}$)
塩化ビフェニル	0.0734	0.672	0.373
二塩化ビフェニル	0.478	13.0	4.23
三塩化ビフェニル	2.10	51.3	18.6
四塩化ビフェニル	2.93	58.8	25.9
五塩化ビフェニル	1.90	33.1	16.8
六塩化ビフェニル	1.10	20.3	9.73
七塩化ビフェニル	0.797	14.7	7.04
八塩化ビフェニル	0.183	3.59	1.62
九塩化ビフェニル	0.01776	0.307	0.157
十塩化ビフェニル	0.114	0.198	0.156
総 PCB	9.57	210	84.5

表 2-1-2(7) 外れ値等により棄却した回答数 (底質試料:水銀)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率 %
		ND 等*1	Grubbs	計	
総水銀	72	0	7	7	9.72
アルキル水銀	23	—	—	—	—

*1: ND との報告は外れ値ではなく棄却されない。なお、アルキル水銀の ND 数は 20 である。

表 2-1-2(8) 棄却限界値 (底質試料:水銀)

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (mg/kg)	上限値 (mg/kg)	外れ値等棄却後の 平均値(mg/kg)
総水銀	0.303	0.697	0.489
アルキル水銀	(該当なし)	(該当なし)	(該当なし)

(3) 統計量

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

模擬排水試料(金属等)については、表2-1-3(1)~(2)に示す。

模擬大気試料(有害大気汚染物質)については、表2-1-3(3)に示す。

底質試料(PCB・水銀)については、表2-1-3(4)~(5)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、各試料については、設定値(調製濃度)も併記する。

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

なお、分析結果に「ND等」が含まれている場合、平均値、室間精度等の算出にあたっては、これらの結果を除いた。また、模擬排水試料(金属等)については、「n≠3」のものも除いた。

(注1)「室間精度」は、試験所間のばらつきの程度であり、標準偏差(SD)、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SD、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(SD)、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SD、CV%を算出している。

表 2-1-3(1) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬排水試料)
(室間精度等)

分析項目	棄却 *1	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 (設定濃度) (mg/L)
				SD(mg/L)	CV %				
カドミウム	前	384	0.00531	0.00635	120	0.000400	0.113	0.00479	0.00500
	後	356	0.00478	0.000412	8.62	0.00329	0.00628	0.00477	
鉛*2	前	381	0.0155	0.0233	150	0.00143	0.467	0.0148	0.0150
	後	364	0.0145	0.00162	11.2	0.00878	0.0204	0.0148	
ひ素	前	373	0.0826	0.0723	87.6	0.00412	1.44	0.0801	0.0800
	後	351	0.0802	0.00580	7.23	0.0617	0.100	0.0801	
鉄*3	前	375	0.684	0.0878	12.8	0.0311	1.15	0.689	0.700
	後	362	0.686	0.0526	7.67	0.494	0.866	0.689	
マンガン	前	395	0.508	0.482	95.0	0.0219	9.99	0.490	0.500
	後	381	0.487	0.0316	6.47	0.372	0.597	0.490	
総水銀	前	356	0.0147	0.125	853	0.000455	1.47	0.00109	0.00110
	後	333	0.00110	0.0000959	8.74	0.000743	0.00146	0.00108	
全燐	前	363	5.12	4.88	95.3	0.0170	96.3	4.93	5.00
	後	345	4.91	0.208	4.24	4.27	5.63	4.94	

*1: Grubbs の検定によるもの。「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。

*2: 棄却前のデータの内、小数点の入力ミスとみられる 1 データを除外して計算している。

*3: 棄却前のデータの内、小数点の入力ミスとみられる 3 データを除外して計算している。

【参考】*1 (室間精度等)

分析項目	棄却 *2	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 (設定濃度) (mg/L)
				SD(mg/L)	CV %				
アルキル水銀	前	22	0.000296	—	152	—	—	0.000101	0.000100
	後	21	0.000212	—	104	—	—	0.0000950	
メチル水銀	前	20	0.000187	—	178	—	—	0.0000558	0.0000500
	後	18	0.0000904	—	93.8	—	—	0.0000525	
エチル水銀	前	16	0.0000945	—	115	—	—	0.0000430	0.0000500
	後	15	0.0000725	—	91.9	—	—	0.0000430	

*1: アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。一方で一部の機関からは、定量限界未満の測定値の報告もあったので参考として記載する。

*2: 分析結果が「ND」であるものは含まない。

表 2-1-3(2) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬排水試料)
(室内精度等)

分析項目	棄却 *1	室内 測定 回数	回答数	室内精度*2		室内精度 CV %			調製濃度 (設定濃度) (mg/L)
				SD(mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
カドミウム	後	3	356	0.000094	1.96	0	8.28	1.12	0.00500
鉛	後	3	364	0.000368	2.54	0	10.2	1.13	0.0150
ひ素	後	3	351	0.00127	1.58	0	7.14	0.938	0.0800
鉄	後	3	362	0.0120	1.75	0	7.63	0.742	0.700
マンガン	後	3	381	0.00670	1.37	0	5.53	0.642	0.500
総水銀	後	3	333	0.0000212	1.94	0	7.38	0.564	0.00110
全燐	後	3	345	0.0545	1.11	0	3.96	0.589	5.00

*1:Grubbs の検定によるもの。「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。

*2:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

【参考】*1 (室内精度等)

分析項目	棄却 *2	室内 測定 回数	回答数	室内精度*3		室内精度 CV %			調製濃度 (設定濃度) (mg/L)
				SD(mg/L)	CV %	最小値	最大値	中央値	
アルキル水銀*4	前後	—	22	—	—	—	—	—	0.000100
	前後	—	21	—	—	—	—	—	
メチル水銀	前後	3	20	0.0000315	16.1	0	25.9	4.60	0.0000500
	前後	3	18	0.00000701	7.75	0	25.9	4.84	
エチル水銀	前後	3	16	0.00000427	4.52	0	37.7	3.54	0.0000500
	前後	3	15	0.00000441	6.09	0	37.7	3.70	

*1:アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

*2:Grubbs の検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND等」であるものは含まない。

*3:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

*4:メチル水銀の平均値とエチル水銀の平均値を合計したものをアルキル水銀の測定値としている。

表 2-1-3(3) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等 (模擬大気試料)

分析項目	棄却 *1	回答数 *2	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV%				
1,2-ジクロロエタン	前	72	0.174	0.0913	52.5	0.0920	0.904	0.161	0.158
	後	71	0.164	0.0271	16.5	0.0920	0.227	0.160	
ベンゼン	前	72	0.858	0.307	35.8	0.516	3.29	0.827	0.812
	後	71	0.824	0.0988	12.0	0.516	1.00	0.826	
トルエン	前	70	6.07	2.21	36.4	3.293	22.4	5.80	5.75
	後	68	5.76	0.806	14.0	3.293	7.69	5.77	
トリクロロエチレン	前	73	0.427	0.171	40.2	0.241	1.50	0.399	0.414
	後	72	0.399	0.0587	14.7	0.241	0.567	0.398	
ジクロロメタン	前	72	2.78	7.50	269	1.33	65.3	1.83	1.77
	後	70	1.83	0.233	12.8	1.33	2.51	1.82	
四塩化炭素	前	43	0.618	0.336	54.4	0.334	2.65	0.558	0.599
	後	42	0.570	0.112	19.6	0.334	0.839	0.56	
1,1,1-トリクロロエタン	前	39	0.284	0.148	52.2	0.133	1.13	0.259	0.262
	後	37	0.257	0.0438	17.0	0.133	0.370	0.258	
1,2-ジクロロプロパン	前	34	0.0558	0.0420	75.2	0.0155	0.264	0.0480	0.0471
	後	31	0.0452	0.0119	26.4	0.0155	0.0635	0.0448	
1,1,2-トリクロロエタン	前	37	0.488	0.251	51.5	0.0245	1.83	0.463	0.469
	後	35	0.463	0.0826	17.8	0.239	0.689	0.463	
テトラクロロエチレン	前	61	0.212	0.0873	41.2	0.0886	0.785	0.204	0.203
	後	58	0.197	0.0370	18.8	0.0886	0.271	0.201	
塩化ビニルモノマー	前	58	0.0526	0.0523	99.5	0.0110	0.432	0.0479	0.0483
	後	56	0.0452	0.0120	26.6	0.0110	0.074	0.0471	
1,3-ブタジエン	前	62	0.150	0.0828	55.2	0.0782	0.764	0.140	0.147
	後	61	0.140	0.0244	17.5	0.0782	0.202	0.140	

*1:Grubbs の検定によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

*2:測定結果の入力が無かった回答を棄却前の回答数から除外している。

表 2-1-3(4) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：PCB）

分析項目	棄却 *1	回 答 数	平均値 (μ g/kg)	室間精度		最小値 (μ g/kg)	最大値 (μ g/kg)	中央値 (μ g/kg)
				SD (μ g/kg)	CV %			
塩化ビフェニル	前	7	66.5	175	263	0.180	463	0.403
	後	6	0.373	0.159	42.6	0.180	0.577	0.347
二塩化ビフェニル	前	23	118	486	413	0.609	2330	3.39
	後	21	4.23	3.19	75.6	0.609	12.4	3.12
三塩化ビフェニル	前	26	420	2000	467	2.89	10000	15.6
	後	24	18.6	11.7	62.9	2.89	48.2	13.7
四塩化ビフェニル	前	26	2060	10200	494	6.38	51900	29.7
	後	24	25.9	11.7	45.4	6.38	47.8	29.2
五塩化ビフェニル	前	26	749	3480	464	2.51	17800	17.8
	後	22	16.8	5.91	35.3	2.51	26.1	17.2
六塩化ビフェニル	前	26	498	2300	463	1.19	11800	10.3
	後	24	9.73	3.79	38.9	1.19	16.8	9.80
七塩化ビフェニル	前	26	356	1680	472	0.917	8580	7.94
	後	23	7.04	2.74	38.9	0.917	11.2	7.68
八塩化ビフェニル	前	22	127	549	434	0.377	2580	1.73
	後	20	1.62	0.729	45.1	0.377	2.77	1.69
九塩化ビフェニル	前	14	18.0	62.1	346	0.0148	233	0.185
	後	11	0.157	0.0639	40.7	0.0554	0.230	0.171
十塩化ビフェニル	前	7	27.1	71.3	263	0.126	189	0.162
	後	6	0.156	0.0222	14.2	0.126	0.184	0.158
総 PCB	前	134	899	9090	1010	0.0432	105000	81.7
	後	122	84.5	36.5	43.2	12.8	185	81.9

*1: Grubbs の検定及び平均値の 0.113 倍以下の数値の棄却によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

表 2-1-3(5) 外れ値棄却前後の平均値及び精度等（底質試料：水銀）

分析項目	棄却 *1	回 答 数	平均値 (mg/kg)	室間精度		最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	中央値 (mg/kg)
				SD (mg/kg)	CV %			
総水銀	前	72	0.489	0.182	37.2	0.00122	1.63	0.487
	後	65	0.489	0.056	11.5	0.387	0.644	0.487
アルキル水銀*2	前	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	後	—	—	—	—	—	—	—
メチル水銀	前	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	後	—	—	—	—	—	—	—
エチル水銀	前	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	後	—	—	—	—	—	—	—

*1: Grubbs の検定及び平均値の 0.113 倍以下の数値の棄却によるもの。「棄却前」には統計的外れ値は含むが、分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

*2: 検出例は全 23 回答中 3 回答と少なく、ほとんどが ND であった。また、検出されている 3 回答についても、検出下限値付近であり、ばらつきも大きいことから棄却などの統計的な解析は行っていない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、模擬排水試料（金属等）については図 2-1-4(1)に示す。

模擬大気試料（有害大気汚染物質）については図 2-1-4(2)に示す。

底質試料については、図 2-1-4(3)～(7)に示す。なお、PCB（キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)）に関するヒストグラム及びアルキル水銀に関するヒストグラムは回答数が少ないため、示していない。

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、模擬排水試料（金属等）については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

模擬排水試料（金属等）および模擬大気試料（有害大気汚染物質）のヒストグラム中の矢印は調製濃度を示す。

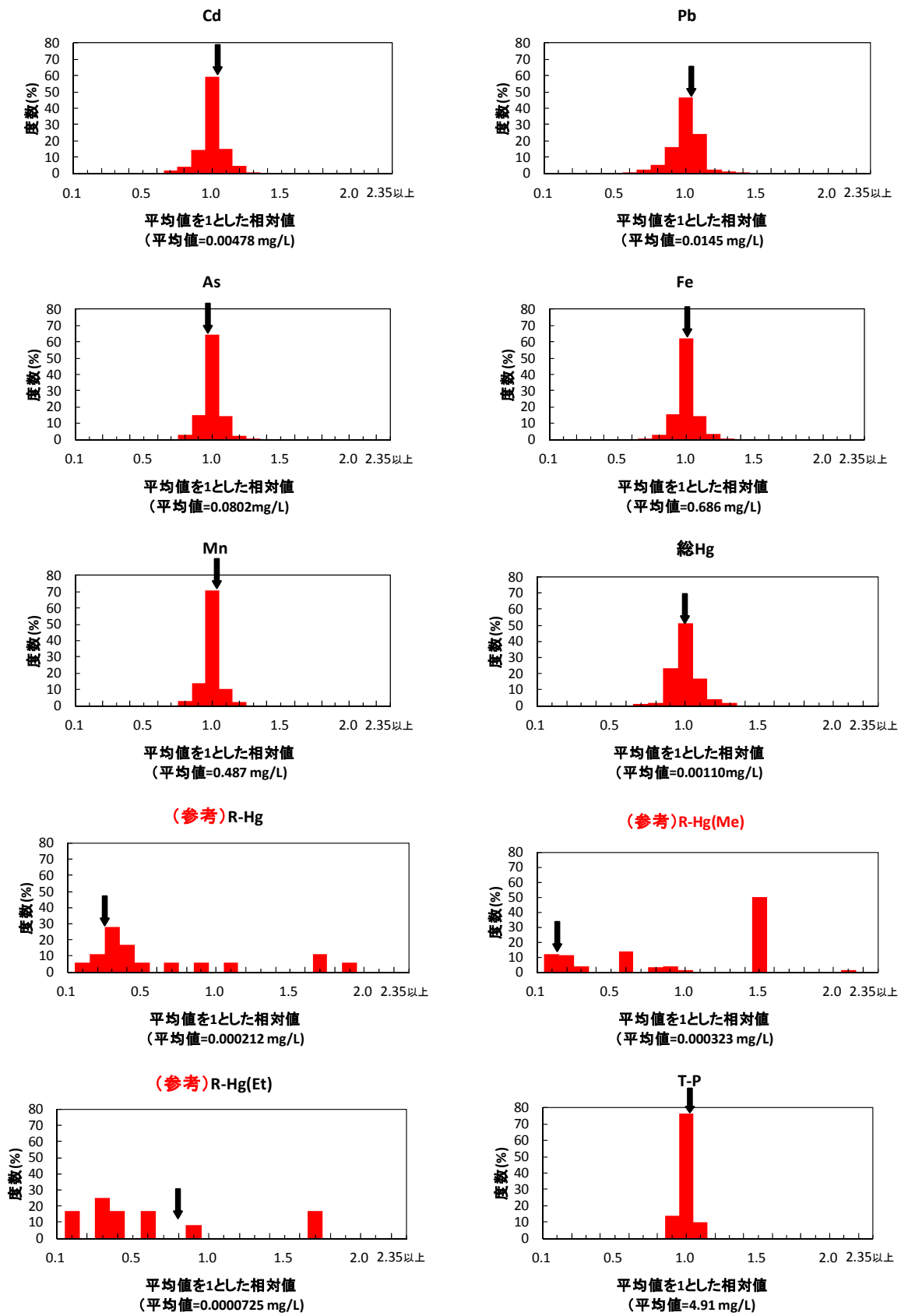


図 2-1-4(1) 模擬排水試料（金属等）に関するヒストグラム

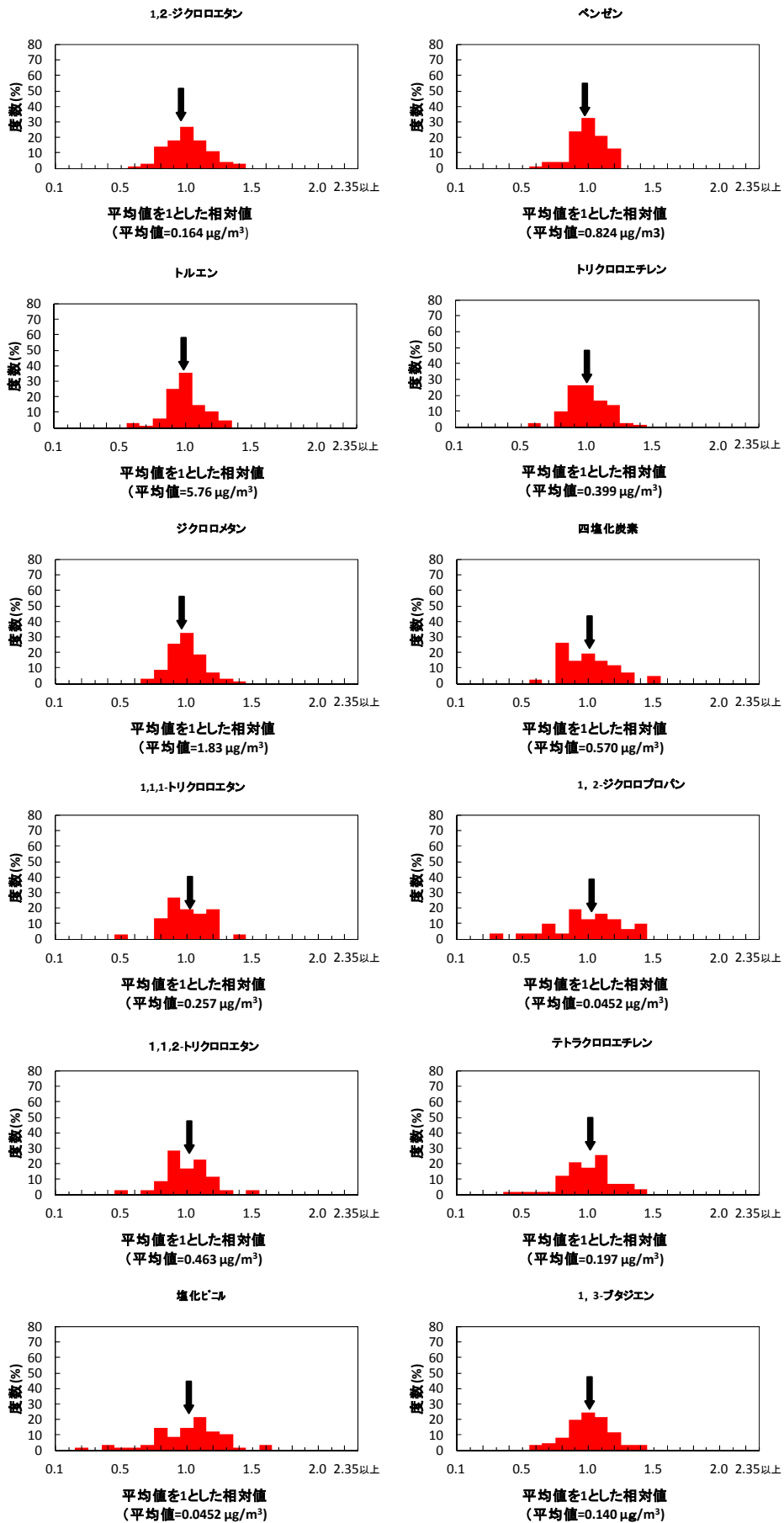


図 2-1-4(2) 模擬大気試料 (有害大気汚染物質) に関するヒストグラム

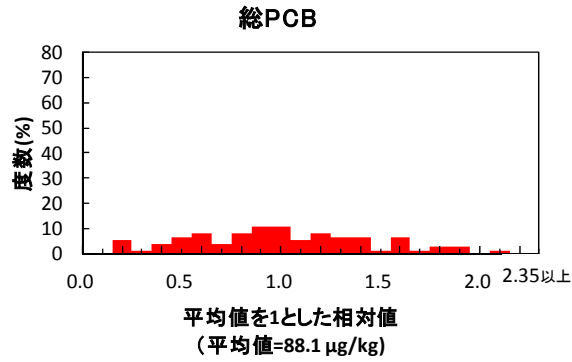


図 2-1-4(3) 底質試料 (PCB : パックドカラム-GC/ECD 法) に関するヒストグラム

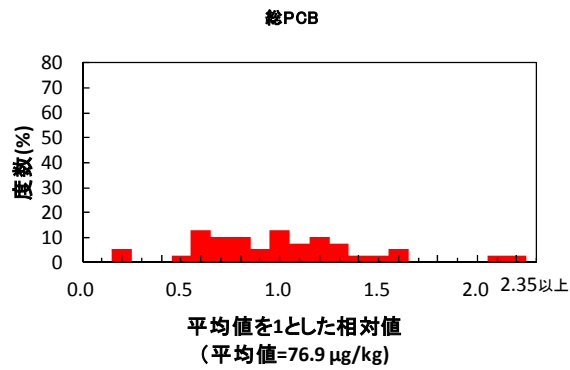


図 2-1-4(4) 底質試料 (PCB : キャピラリーカラム-GC/ECD 法) に関するヒストグラム

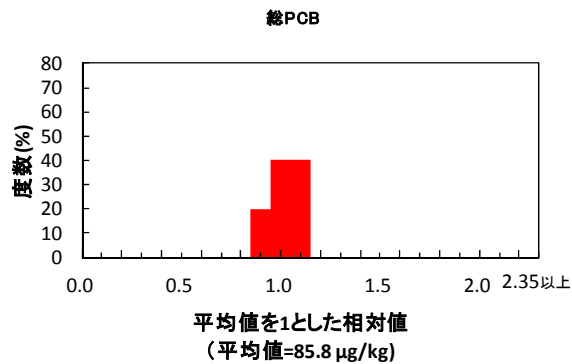


図 2-1-4(5) 底質試料 (PCB : キャピラリーカラム-GC/HRMS 法) に関するヒストグラム

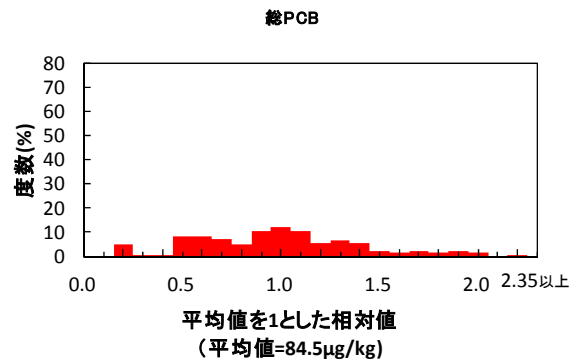


図 2-1-4(6) 底質試料 (PCB : 全体) に関するヒストグラム

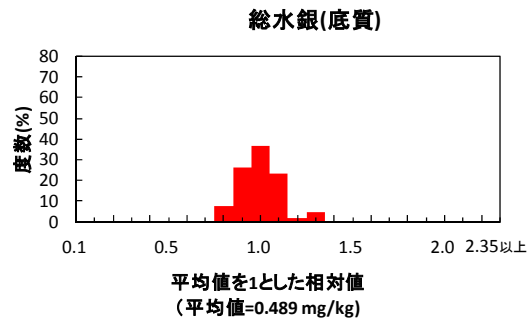


図 2-1-4(7) 底質試料（総水銀）に関するヒストグラム

(5) 分析方法別の回答数と解析結果

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

結果は試料別に (a) ~ (c) に分け、それぞれを項目別とする。(a) 模擬排水試料 (金属等) は表 2-1-5(1-1) ~ (8-2)、(c) 底質試料 (PCB) は表 2-1-5(9-1) ~ (19-2) に、底質試料 (総水銀) は表 2-1-5(20-1) ~ (20-2) に示す。なお、模擬大気試料は容器 (キャニスター) 採取法のみを対象としているため、分析方法別の解析は行っていない。

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:SD、変動係数:CV%) を示す。また、分析方法間の偏り (平均値の差) 及び精度の違いの検定を危険率 5%で行い(注)、解析結果の表下にその結果を示している。

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

(a) 模擬排水試料 (金属等)

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料:カドミウム)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. フレーム原子吸光法	15	0	0	0	1	(1)	1
2. 電気加熱原子吸光法	36	0	0	3	6	2	11
3. ICP 発光分光分析法	114	0	3	4	6	3 (1)	16
4. ICP 質量分析法	222	0	0	1	2	0	3

(注) 室内精度(室内精度)の () 内は Grubbs での外れ値となっている回答数を示す。

表 2-1-5(1-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料:カドミウム) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	14	0.00501	0.000314	6.27
2. 電気加熱原子吸光法	25	0.00493	0.000669	13.6
3. ICP 発光分光分析法	98	0.00477	0.000522	10.9
4. ICP 質量分析法	219	0.00475	0.000306	6.43

(注) 偏り (平均値の差) は水準間に見られないが、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、2と4、3と4

表 2-1-5(2-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：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	15	0	0	0	0	1	1
2. 電気加熱原子吸光法	38	0	0	3	2	2	7
3. ICP 発光分光分析法	107	0	3	2	1	1	7
4. ICP 質量分析法	224	0	0	4	1	0	5

表 2-1-5(2-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：鉛) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	14	0.0150	0.00133	8.84
2. 電気加熱原子吸光法	31	0.0140	0.00216	15.4
3. ICP 発光分光分析法	100	0.0138	0.00207	15.0
4. ICP 質量分析法	219	0.0148	0.00115	7.79

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率 5%)

平均値：1 と 3、3 と 4

精度：2 と 4、3 と 4

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：ひ素)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	2	0	0	1	0	0	1
2. 水素化物発生原子吸光法	107	0	0	10	2	1	13
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	67	0	0	1	3	1	5
4. ICP 質量分析法	195	0	0	2	1	0	3
5. その他	2	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5(3-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：ひ素) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	1	0.0797	—	—
2. 水素化物発生原子吸光法	94	0.0791	0.00692	8.74
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	62	0.0793	0.00391	4.93
4. ICP 質量分析法	192	0.0810	0.00547	6.75
5. その他	2	0.0728	—	—

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率 5%)

平均値：2 と 4

精度：2 と 3、2 と 4、3 と 4

表 2-1-5(4-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：鉄)

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	72	0	0	1	5	1	7
2. 電気加熱原子吸光法	5	0	0	0	0	0	0
3. ICP 発光分光分析法	215	0	0	2	3	2	7
4. ICP 質量分析法	86	0	0	1	0	1	2

表 2-1-5(4-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：鉄) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	65	0.705	0.0565	8.02
2. 電気加熱原子吸光法	5	0.691	0.0380	5.50
3. ICP 発光分光分析法	208	0.678	0.0548	8.08
4. ICP 質量分析法	84	0.691	0.0389	5.63

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)

平均値：1と3

精度：1と4、3と4

表 2-1-5(5-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：マンガン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. フレーム原子吸光法	67	0	0	2	1	0	3
2. 電気加熱原子吸光法	2	0	0	0	0	0	0
3. ICP 発光分光分析法	196	0	0	4	3	1 (1)	8
4. ICP 質量分析法	130	0	0	3	0	0	3

表 2-1-5(5-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：マンガン) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %
1. フレーム原子吸光法	64	0.496	0.0338	6.83
2. 電気加熱原子吸光法	2	0.491	—	—
3. ICP 発光分光分析法	188	0.480	0.0335	6.99
4. ICP 質量分析法	127	0.494	0.0249	5.05

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)

平均値：1と3、3と4

精度：1と4、3と4

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：総水銀)

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. 還元気化原子吸光法	352	0	0	5	17	1 (1)	23
2. 加熱気化原子吸光法	3	0	0	0	0	0	0
3. 加熱気化-金アマルガム捕集原子吸光法	1	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5 (6-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：総水銀) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %
1. 還元気化原子吸光法	329	0.00109	0.000113	10.3
2. 加熱気化原子吸光法	3	0.00113	0.0000994	8.77
3. 加熱気化-金アマルガム捕集原子吸光法	1	0.00102	—	—

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

表 2-1-5 (7-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：アルキル水銀)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. GC/ECD 法	100	—	—	—	—	—	—
2. フェニル化処理/キャピラリーGC/MS 法	1	—	—	—	—	—	—
3. 薄層クロマトグラフ+原子吸光法	0	0	0	0	0	0	0

(注) アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。なお、GC/ECD 法の ND 数は 78、フェニル化処理/キャピラリーGC/MS 法の ND 数は 1 である。

表 2-1-5 (7-2) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：アルキル水銀) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV %
1. GC/ECD 法	21	—	—	—
2. フェニル化処理/キャピラリーGC/MS 法	0	—	—	—
3. 薄層クロマトグラフ+原子吸光法	0	—	—	—

(注) アルキル水銀の排水基準は検出されないこととされ、0.0005 mg/L の定量限界が定められている。分析技術の進歩向上により、一部の分析機関においてはそれ以下の濃度の分析も可能となっている事を考え、本調査ではアルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、その分析精度等について検討を行った。101 の分析機関から報告があり、その内 79 機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい測定と言える。

表 2-1-5 (8-1) 分析方法別回答数 (模擬排水試料：全燐)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. ペルオキソ二硫酸カリウム分解	238	0	0	5	4	2 (4)	11
2. 硝酸-過塩素酸分解	17	0	0	2	0	0 (1)	2
3. 硝酸-硫酸分解法	5	0	0	0	1	0	1
4. 流れ分析法	100	0	0	3	0	1 (1)	4
5. その他	3	0	0	0	0	0	0

表 2-1-5 (8-2) 分析方法別回答数（模擬排水試料：全燐）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解	227	4.98	0.176	3.54
2. 硝酸-過塩素酸分解	15	4.86	0.168	3.47
3. 硝酸-硫酸分解法	4	4.91	0.226	4.60
4. 流れ分析法	96	4.74	0.191	4.02
5. その他	3	4.86	0.235	4.83

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

平均値：1と4

(b) 模擬大気試料（有害大気汚染物質）

模擬大気試料は容器（キャニスター）採取法のみを対象としているため、分析方法別の解析は行っていない。

(c) 底質試料（PCB 及び総水銀）

アルキル水銀の分析方法は GC/ECD 法のみであり、また検出数が少なかったことから、分析方法別の平均値及び室間精度の確認は行っていない。

表 2-1-5 (9-1) 分析方法別回答数（底質試料：塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	0	0	0	0
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	7	0	0	0	1

表 2-1-5 (9-2) 分析方法別回答数（底質試料：塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD (μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	—	—	—
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	—	—	—
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0.180	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	0.411	0.142	34.7

表 2-1-5(10-1) 分析方法別回答数 (底質試料: 二塩化ビフェニル)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	10	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	23	0	0	2	2

表 2-1-5(10-2) 分析方法別回答数 (底質試料: 二塩化ビフェニル) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	10	5.41	3.14	58.0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	5	4.28	4.33	101
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	1.42	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	2.36	0.508	21.5

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

精度: 1と4、2と4

表 2-1-5(11-1) 分析方法別回答数 (底質試料: 三塩化ビフェニル)

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	7	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	26	0	0	2	2

表 2-1-5(11-2) 分析方法別回答数 (底質試料: 三塩化ビフェニル) 外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	25.7	12.8	49.7
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	10.2	3.24	31.7
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	11.5	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	12.8	2.89	22.6

(注) 偏り (平均値の差) と精度の違いは以下の水準間に認められる。(危険率5%)

平均値: 1と2 精度: 1と2、1と4

表 2-1-5(12-1) 分析方法別回答数（底質試料：四塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	7	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	26	0	0	2	2

表 2-1-5(12-2) 分析方法別回答数（底質試料：四塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	27.8	13.2	47.5
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	18.2	12.0	66.1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	32.4	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	29.2	3.01	10.3

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

精度：1と4

表 2-1-5(13-1) 分析方法別回答数（底質試料：五塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	0	0	2	2
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	7	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	26	0	0	4	4

表 2-1-5(13-2) 分析方法別回答数（底質試料：五塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	10	17.4	8.15	46.8
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	15.6	4.58	29.5
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	14.9	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	17.4	1.86	10.7

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

精度：1と4

表 2-1-5(14-1) 分析方法別回答数（底質試料：六塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	7	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	26	0	0	2	2

表 2-1-5(14-2) 分析方法別回答数（底質試料：六塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	8.47	4.67	55.2
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	9.89	2.15	21.7
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	10.5	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	12.4	1.66	13.4

(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 2-1-5(15-1) 分析方法別回答数（底質試料：七塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	12	0	0	1	1
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	7	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	26	0	0	3	3

表 2-1-5(15-2) 分析方法別回答数（底質試料：七塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	11	5.54	2.87	51.9
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	6	8.15	2.16	26.5
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	8.92	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	8.64	1.61	18.7

(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 2-1-5(16-1) 分析方法別回答数（底質試料：八塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	10	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	5	0	0	1	1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	22	0	0	2	2

表 2-1-5(16-2) 分析方法別回答数（底質試料：八塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	10	1.21	0.693	57.3
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	4	1.56	0.454	29.1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	2.75	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	2.25	0.196	8.69

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

精度：1と4

表 2-1-5(17-1) 分析方法別回答数（底質試料：九塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	2	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	5	1	0	1	2
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	14	1	0	2	3

表 2-1-5(17-2) 分析方法別回答数（底質試料：九塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	2	0.0880	—	—
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	3	0.0876	0.0544	62.1
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0.171	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	0.213	0.0131	6.16

(注) 偏り（平均値の差）と精度の違いは以下の水準間に認められる。（危険率5%）

平均値：2と4 精度：2と4

表 2-1-5(18-1) 分析方法別回答数（底質試料：十塩化ビフェニル）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	0	0	0	0
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	0	0	0	0
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	7	0	0	1	1

表 2-1-5(18-2) 分析方法別回答数（底質試料：十塩化ビフェニル）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	—	—	—
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	0	—	—	—
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	1	0.136	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	0.160	0.0222	13.9

表 2-1-5(19-1) 分析方法別回答数（底質試料：総 PCB）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	83	6	0	1	7
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	43	3	0	1	4
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	2	0	0	0	0
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	6	0	0	1	1
合計	134	9	0	3	12

表 2-1-5(19-2) 分析方法別回答数（底質試料：総 PCB）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD(μ g/kg)	CV %
1. パックドカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	76	88.1	39.5	44.8
2. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)	39	76.9	32.7	42.5
3. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)	2	94.5	—	—
4. キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)	5	85.8	7.85	9.15

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

精度：1と4、2と4

表 2-1-5(20-1) 分析方法別回答数（底質試料：総水銀）

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. 硝酸・過マンガン酸カリウム分解法	24	0	1	1	2
2. 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法	43	0	3	2	5
3. 硝酸・塩化ナトリウム分解法	0	0	0	0	0
4. その他	5	0	0	0	0
合計	72	0	4	3	7

表 2-1-5(20-2) 分析方法別回答数（底質試料：総水銀）外れ値棄却後の解析

分析項目	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			SD(mg/kg)	CV %
1. 硝酸・過マンガン酸カリウム分解法	22	0.503	0.0412	8.20
2. 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法	38	0.493	0.105	21.3
3. 硝酸・塩化ナトリウム分解法	0	—	—	—
4. その他	5	0.480	0.0503	10.5

（注）偏り（平均値の差）は水準間に見られないが、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

2. 分析項目毎の結果

2. 1 模擬排水試料（金属等）

（1）カドミウム

（a）外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は387で、今回の調査ではマンガンに次いで多くの回答が寄せられた。Grubbsの検定による外れ値が23回答（小さな値8、大きな値15）、大きな室内精度CVによる外れ値が5回答、検出下限値未満が3回答あった。棄却率は全体で8.01%（31回答）、Grubbsの検定による棄却率は5.94%であった。棄却後（356回答）の平均値は0.00478 mg/Lで、設定値（0.005 mg/L）に近く、標準偏差は0.000412 mg/L、室間精度CVは8.62%であった。Grubbsの検定の下限値は0.00323 mg/Lで、上限値は0.00634 mg/Lと下限値の2倍程度であった。ヒストグラムは、平均値をピークとしたシャープな山型で、全体的な精度が良かったことを示した。

分析方法は、フレイム原子吸光法が15回答で、外れ値が1回答（大きな値）、電気加熱原子吸光法が36回答で外れ値が11回答（小さな値3回答、大きな値6回答、大きな室内精度CV2回答）で棄却率が30.6%と最も大きく、標準添加法を用いた定量（16回答）で大きな値による外れ値が5回答と多かった。ICP発光分光分析法は114回答で、外れ値が16回答（検出下限未満3回答、小さな値4回答、大きな値6回答、大きな室内精度CV3回答）と最も多く、ICP質量分析法は222回答と最も多く使用され、外れ値は3回答（小さな値1回答、大きな値2回答）であった。棄却後の平均値は2つの原子吸光法が2つのICP法に比べ若干大きかったが概ね設定値に近い値であった。室間精度CVはフレイム原子吸光法及びICP質量分析法が6%台だったのに比べ、電気加熱原子吸光法及びICP発光分光分析法は10%を越えていた。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート調査や添付された生データ等から推定された棄却原因は、検出下限未満では、下限値が高く設定されていたことやマトリックスの影響が考えられた。Grubbsの検定の小さな値では、マトリックスの影響を取り除く操作を行わなかったこと（2回答）、前処理時のロス等（2回答）が疑われた。Grubbsの検定の大きな値では、波長の選定（2回答）、回答時の転記ミス（2回答）の他、20倍希釈前の値を報告、標準液の問題、マトリックスの影響などが疑われた。前述した電気加熱原子吸光法で標準添加法により定量した際の大きな値については、マトリックスの影響により検量線に曲がりが生じた等を疑ったが明確にはならなかった。大きな室内精度CVは、原因が明確にはならなかった。

表 2-2-1-1 (1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大 室内大	フレーム 原子吸光 法	回答なし	溶媒抽出を行い絶対検量線法で定量されているが、添付資料がなく詳細は不明。測定波長が原子吸光法では唯一 232nm と報告されていること（他の回答は全て 228.8nm）、検量線の最高濃度指示値が試料より 2 桁高く試料指示値が非常に低いところで定量されていること、などが原因と思われる。
B	Grubbs 小	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	溶媒抽出等の分離操作なしの絶対検量線法で定量されており、モディファイアーも添加していないためと思われ、同時に分析された Pb でも小さな値で外れ値になっている。電気加熱原子吸光法は感度は高いが、マトリックスの影響を受けやすいので、影響を除く何らかの操作を行って頂きたい。
C	室内大	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	全体的に値がばらついており大きな室内精度で外れ値になっているが原因は不明。固相抽出時のロスやコンタミネーションの検討や、比較的高い値が報告されている 1 回目のみバックグラウンド値が低いといった所などを検討して頂きたい。
D	Grubbs 大	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料を見ても原因は不明。試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を変える等を試して検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
E	Grubbs 大	電気加熱 原子吸光 法	機器の特性上、高く出る傾向にある。全体的に高く出る傾向にある。	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料を見ても原因は不明。試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を変える等を試して検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
F	Grubbs 大	電気加熱 原子吸光 法	20 倍希釈する前の濃度に換算した値を報告。チェックでも気付かず報告したため。	添付資料からは計算過程がわからないため詳細は不明だが、回答の通りだとすると、データの確認の際には計算過程がわかるチェックシートを用いることなどを検討して頂きたい。
G	Grubbs 小	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	溶媒抽出を行い絶対検量線法で定量されている。詳細は不明だが、検量線の濃度ゼロの指示値が高いこと、溶媒抽出時に何らかのロスがあったこと等を検討して頂きたい。
H	室内大	電気加熱 原子吸光 法	回答なし	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されており、室内精度は 9.1%程度だが、全体の精度が良かったため大きな室内精度で外れ値になっている（平均値はほぼ設定濃度と同じ）。添付資料がなく計算過程がわからないため詳細は不明だが、報告された試料指示値のばらつきは 3%程度のため、検量線のばら

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				つきが大きかったものと思われる。
I	Grubbs 小	電気加熱原子吸光法	分析機器の調整不足、炉の加熱温度	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料を見ても原因は不明。試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を多くする等を試して検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
J	Grubbs 大	電気加熱原子吸光法	回答なし	モディファイアーなしで、標準添加法で定量されている。モディファイアーの添加、添加する標準の量を等間隔にする、希釈等を検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
K	Grubbs 大	電気加熱原子吸光法	回答なし	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料がなく原因は不明。試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を変える、検量線の直線性等を検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
L	Grubbs 大	電気加熱原子吸光法	回答なし	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料を見ても原因は不明。試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を変える等を試して検討されると良い。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
M	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	測定波長の選択。平成 27 年度までは 214.44 nm を定量に用いてきた (SOP に準拠)。カドミウムの基準が改正され、報告下限値を 0.0003 mg/L に変更する際に、検量線の直線性が 228.802 nm の方が良好だったため、平成 28 年度から 228.802 nm を持っていて定量するように変更した。今回の精度管理の測定結果を見ると、214.440 nm で定量すると結果は 0.00610、0.00594、0.00589 mg/L となり、外れ値とならなかったため、214.440 nm を定量に用いるのが適切だったと考えられる。	ICP 発光分光分析法で溶媒抽出等の分離操作なしの内標準法では、マトリックス濃度が高い場合、波長により影響が違ふ。Y 内標準では回答の通り 228.8 nm では高い値になる傾向があるが、逆に 214.4 nm では低い値になる場合もあるため注意すること。添付資料を見ると標準液の内標準元素の強度に比べ試料は 6 割程度になっている。マトリックス濃度が高い場合は内標準法のみには頼るのではなく溶媒抽出等の分離操作も検討して頂きたい。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
N	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	測定波長の選択ミス	Y 内標準、228.8nm で行っており、回答の通り波長の影響もあると思われるが、ブランクを除く検量線の最小濃度が試料の 2 倍程度あるため、適切な濃度範囲の検量線を用いて頂きたい。
O	ND	ICP 発光分光分析法	取り扱う工場排水が高マトリックス試料が多い都合上、定量下限値を高く設定しているため、今回の試料のカドミウムの設定濃度を定量出来なかった。	定量下限値が 0.01mg/L と高い値に設定されている。JIS 等に沿って定量下限値の見直しをされると良い。また、必要に応じて、溶媒抽出等マトリックスからの分離濃縮操作を行うことも検討して頂きたい。
P	ND	ICP 発光分光分析法	感度不足	溶媒抽出等の分離濃縮操作なしの、絶対検量線法で測定されており、ブランクを除く検量線の最低濃度が 0.5mg/L と試料に比べて非常に高いところで行われている。マトリックスからの分離濃縮を検討されるとともに、適切な濃度範囲での定量を行って頂きたい。
Q	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	報告値を HP に記載時の転記ミス。小数点以下の 0 (ゼロ) を 1 つつけ忘れた。結果の確認において、見落としてしまった。	添付資料等を見ると適切に分析されており、回答の通りと思われる。非常にもったいないので注意して頂きたい。
R	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	回答なし	検量線の濃度範囲が 0.005~0.4mg/L で行われており、濃度範囲が不適切である。添付資料を見ると、作成した検量線では最低濃度の 0.005mg/L 溶液の値が 0.006mg/L 程度に計算されており、その影響が大きい。適切な濃度範囲で定量することを心がけて頂きたい。
S	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	回答なし	前処理時に分離操作なしで 10 倍濃縮され、同時に分析された Pb も平均値の半分程度の値で外れ値になっていることから濃縮時のロスが考えられる。また、測定時に 10 倍希釈して、内標準法で定量されているがマトリックス濃度が高い場合、内標準法だけでは影響を除けない可能性が高くなるため、溶媒抽出等マトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
T	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	回答なし	定量方法等の報告がないため詳細は不明だが、添付資料からは絶対検量線法で定量されたと思われ、同様に定量された Pb も小さい値で外れ値になっていることから、マトリックスの影響と思われる。マトリックス濃度が高い場合は、分離濃縮を検討して頂きたい。
U	ND	ICP 発光分光分析法	回答なし	同時に分析されたと思われる Pb も ND となっているが計算過程がわからないため、詳細は不明。空試験指示値が試料指示値の半分ほど

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				であることが気になる。超音波ネブライザーを使って内標準法で定量されているが、マトリックスの影響が大きい場合は分離濃縮も検討して頂きたい。
V	室内大	ICP 発光分光分析法	有機物の分解が不十分であった。	室内精度は 9.8%程度だが、今回は全体の精度が良かったため、大きな室内精度で外れ値になっている。ブランクを除く検量線の最低濃度が試料の 20 倍程度の所で定量されているため、検量線の濃度範囲を適切にしたい。また、2 倍濃縮した溶液を内標準法で測定しているため、マトリックスの影響も大きいと思われ、感度もかなり厳しいところでの定量になっており、マトリックスからの分離濃縮も検討して頂きたい。
W	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	転記ミス	添付資料を見ると桁が違っており、回答の通り転記の際のミスと思われる。非常にもったいないので注意して頂きたい。
X	室内大	ICP 発光分光分析法	有機物分解の際に行う加熱分解によるロス	室内精度は 9.7%程度だが、今回は全体の精度が良かったため、大きな室内精度で外れ値になっている。詳細は不明だが、溶媒抽出を行っており、回答の他、抽出時のロス等も考えられるので、注意して頂きたい。
Y	Grubbs 大 室内大	ICP 発光分光分析法	機器の調整不足 標準液濃度の差異	添付資料がなく詳細は確認できないが、溶媒抽出等のマトリックスからの分離操作なしに、絶対検量線法で定量しているためと思われる。マトリックス濃度が高い試料では、何らかのマトリックスの影響を除く操作を行って頂きたい。
Z	室内大	ICP 発光分光分析法	定量下限値未満であったため、(DL 以上った他ので報告した。)	3 回目の値が前 2 回に比べ 1 割以上大きく大きな室内精度で外れ値になっている。添付資料がなく詳細は不明だが、前処理に用いた試料量が 2.5 mL と比較的少ない量であることが影響した可能性が考えられる。
AA	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	回答なし	溶媒抽出等のマトリックスからの分離操作なしに、絶対検量線法で定量しているためと思われる。また、添付資料からは計算過程が不明だが、設定濃度より一桁小さいため、希釈倍率等の計算間違いも考えられる。
AB	Grubbs 小	ICP 質量分析法	回答なし	添付資料からは計算過程がわからないため詳細は不明だが、前処理で 10 倍希釈されており、同時に分析されたと思われる Pb 等も同様に一桁小さい値で外れ値となっていることから、計算間違いの可能性が高い。
AC	Grubbs 大	ICP 質量分析法	標準液の作り間違い	添付資料では適切に行われており原因は不明。回答の通り標準液の間違いが考えられるが、検量線の最高濃度が試料の 10 倍以上であり、検量線の濃度範囲等も検討して頂きたい。
AD	Grubbs 大	ICP 質量分析法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、同時に定量されたと思われる Pb も同様に設定値の約 2 倍の値で外れ値になっており、計算間違いの可能性もある。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
AE	Grubbs 小	その他 (ICP 発光分光分析法)	回答なし	La 共沈分離を行っており、その際のロスが疑われる。また、検量線の濃度が非常に大きく、ブランクを除く最低濃度でも試料の 200 倍以上の指示値であり、適切な濃度範囲で行って頂きたい。

(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 CV が小さくなることが期待される。今回は、平均値には差がないものの、ISO、MLAP、環境省受注資格について取得有りの場合、無しに比べて、室間精度 CV 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) 担当者の経験度及び結果の確認

分析担当者の経験年数で 2 年未満の場合、若干室間精度 CV が大きくなる傾向があったが、重金属類の分析経験では、2 回答を除き水質中の重金属類分析の経験があり、経験の有無による違いは見られなかった。結果の確認については、分析担当者以外の確認が無い場合 (43 回答) の室間精度 CV は 11.6% で、有る場合 (312 回答) の 8.13% に比べ明らかに大きくなっていった。毎年、計算間違いや報告時の記載違いにより外れ値として棄却される例も有り、確認を確実に行っていただければと思う。

3) 室内精度 CV

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 CV 2%、実試料等で全体の室間精度 CV がやや大きい場合は室内精度 CV 5% が境界になり、境界を越えると室間精度 CV が大きくなる傾向があった。今回は、模擬試料で全体の室間精度が小さかったため、室内精度 CV 2% 未満に比べ、2% 以上で室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。

4) 分析に要した日数・分析開始日

分析に要した日数は、7 割以上が 7 日未満で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。前処理で溶媒抽出等を行ったとしても、数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。また、分析開始日による違いは見られなかった。

5) 使用した水

配付試料の希釈に使用した水及び測定に使用した水の両方とも、超純水が 8 割程度使われていた。使用した水により平均値には違いがなかったが、室間精度は超純水の 8% 程度に比べ、蒸留水は 12% 程度と明らかに大きくなっていった。蒸留水では比較的室間精度 CV の大きかった電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法の回答が半数を超えておりそうしたことが原因と思われる。回答数が多い ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法について各分析方法内で比較すると、使用した水による違いは見られなかった。

6) 試料の前処理

前処理では、硝酸煮沸 (162 回答) 及び硝酸分解 (115 回答) の硝酸のみを用いる方法が多く行われていたが、今回は模擬試料ということもあり、前処理なしも含め、前処理方法による違いは見られなかった。

マトリックスからの分離操作としては、溶媒抽出が 36 回答及び固相抽出が 18 回答 (「その他」の回答が 1 回答あったが自作のチューブによる固相抽出のため固相抽出に含めた) で、イオン交換カラムによる回答はなかった。今回最も多く使用されている ICP 質量分析法では分離操作はほとんど行われていないため、全体的には、分離操作の有無による違いは明確にならなかったが、

ICP 発光分光分析法内で比較すると、どちらかの分離操作を行った場合（32 回答）と分離操作を行わない場合（66 回答、無回答を含む）で、平均値には違いがないものの、室間精度 CV は分離操作を行った場合 8.8%、行わない場合 11.9%と違いが見られた。定量方法の違いもあるため、明確にならない部分もあるが、マトリックス濃度に比べ、試料中の目的元素の含有量が少なく、十分な感度が得られない場合は、何らかの分離操作を行ってほしい。特に、試料の濃縮が必要な場合は、マトリックスからの分離操作を含む濃縮を検討してほしい。

溶媒抽出に用いられた溶媒は酢酸ブチル（27 回答）が最も多く、MIBK、キシレン、DIBK、クロロホルムが使われていたが、酢酸ブチル以外の回答が少なく違いは明らかにならなかった。溶媒抽出時のキレートは、ほぼ DDTc（27 回答）で他はトリオクチルアミン 1 回答のみであった。固相抽出の樹脂はほぼイミノ二酢酸（16 回答）で、他に親水性メタクリレート、ポリアミノポリカルボン酸が各 1 回答あった。4 メーカーの、十種程度のカートリッジ、ディスクが使われており、メーカーや種類による違いは見いだせなかった。

7) 分析方法

ICP 質量分析法が 219 回答と 6 割以上で、次いで ICP 発光分光分析法が 98 回答で、2 つの原子吸光法は合わせても 1 割強程度であった。平均値は 2 つの原子吸光法が、2 つの ICP 法よりやや大きく、より設定値に近くなっていたが、明確な違いはなかった。室間精度 CV はフレーム原子吸光法 6.27%、ICP 質量分析法 6.43%に比べ、電気加熱原子吸光法は 13.6%、ICP 発光分光分析法は 10.9%と大きくなった。電気加熱原子吸光法はこれまでも室間精度 CV は比較的大きくなる傾向であったが、ICP 発光分光分析法は前述したマトリックスからの分離の有無による違いや、定量方法による違いもあり全体的な室間精度 CV はやや大きくなっている。

8) フレーム原子吸光法

全て（14 回答）絶対検量線法で定量されており、10 回答で溶媒抽出（9 回答）ないし固相抽出（1 回答）が行われていた。回答数が少ないため明確ではないが、溶媒抽出等有りの場合の平均値は 0.00512 mg/L で無しの場合の 0.00473 mg/L に比べ大きな値になっている。波長は全て 228.8 nm で、バックグラウンド補正も全回答で行われていた。溶媒抽出等の有無を除き条件等がほぼ同じであることから、室間精度 CV は 4 つの分析方法中で最も小さくなっていた。

9) 電気加熱原子吸光法

絶対検量線法が 15 回答（平均値 0.00490 mg/L、室間精度 CV 14.5%）、標準添加法が 10 回答（平均値 0.00499 mg/L、室間精度 CV 12.7%）で、明確な違いはなかった。1 回答を除きモディファイアーが添加されており、絶対検量線法でも、モディファイアーの添加により一定精度で分析できていた。溶媒抽出等を行ったのは 7 回答（平均値 0.00508 mg/L、室間精度 CV 11.9%）で、行わなかった 18 回答（平均値 0.00488 mg/L、室間精度 CV 14.4%）に比べ、平均値はやや大きく、室間精度 CV はやや小さくなっているが、回答数が少なく、室間精度 CV も大きいため違いは明確ではない。フレーム原子吸光法では溶媒抽出がほとんどだったが、電子加熱原子吸光法では溶媒抽出（2 回答）に比べ固相抽出（5 回答）が多かった。モディファイアーはパラジウムが 19 回答、パラジウム+マグネシウムが 5 回答有ったが明確な違いはなかった。報告された波長は 2 回答を除き 228.8 nm で、バックグラウンド補正も 1 回答を除き行われていた。

前述したように、標準添加法で定量して大きな値で外れ値になったのが 5 回答と目についた。添付資料を見ても概ね適切に行われており、原因ははっきりしなかったが、添加量が多くなった領域での検量線の少しの曲がりや影響を受けるため、添加量の間隔や検量線の曲がりには十分に注意してほしい。また、回答数が 4 回答と少なかったが標準添加法で固相抽出を行っている場合（溶媒抽出の回答は無し）、平均値（0.00503 mg/L）がほぼ設定値になっており、必要に応じてマトリックスからの分離操作を行っていただければと思う。

10) ICP 発光分光分析法

絶対検量線法（32 回答、平均値 0.00436 mg/L、室間精度 CV 13.6%）、標準添加法（4 回答、平均値 0.00484 mg/L、室間精度 CV 7.70%）及び内標準法（69 回答、平均値 0.00491 mg/L、室間精度 CV 8.55%）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 CV も大きくなっていた

が、標準添加法及び内標準法の平均値は設定値に近く、室間精度 CV も 10%を切っていた。絶対検量線法はマトリックス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マトリックスからの分離操作の効果が大きく現れていたが、今回は溶媒抽出等有りの場合 (9 回答、平均値 0.00449 mg/L、室間精度 CV 8.85%) でも平均値は設定値よりやや小さく、無しの場合 (16 回答、平均値 0.00429mg/L、室間精度 CV 15.8%) と比べ室間精度 CV は明らかに改善されていたが、回答数が少ないこともあり、平均値が小さい理由は解明できなかった。内標準法では、溶媒抽出等有りの場合 (23 回答、平均値 0.00488 mg/L、室間精度 CV 7.86%) と無しの場合 (46 回答、平均値 0.00493 mg/L、室間精度 CV 8.93%) で差は明確にならなかった。ただ、溶媒抽出等無しで、イットリウム内標準を用いて 228.8 nm で測定し、大きな値で外れ値になった回答が 2 回答あったため、イットリウム内標準で 228.8 nm で測定した回答を見ると、外れ値にならなかった 4 回答は全てマトリックスからの分離操作が行われていた (溶媒抽出及び固相抽出各々 2 回答ずつ)。内標準物質及び測定波長の組み合わせによりマトリックスの影響を受けることが考えられるので注意してほしい。内標準物質はイットリウムが最も多く (60 回答) で、他にイッテルビウム (4 回答)、インジウム (3 回答) などが使われていたが、明確な差はなかった。

測定波長は 214.4 nm (78 回答)、226.5 nm (12 回答) 及び 228.8 nm (6 回答) が報告されており、波長による違いは見られなかったが、前述したようなケースが考えられるので、注意してほしい。バックグラウンド補正は 4 回答を除き行われていたが、行っていない場合、極端に小さい値 (0.0043 mg/L 未満、2 回答) ないし大きい値 0.0061 mg/L 以上、2 回答) になっており、定量方法に依らずバックグラウンド補正は必須と考えてほしい。

11) ICP 質量分析法

大部分が内標準法 (207 回答、平均値 0.00476 mg/L、室間精度 CV 6.36%) で行われていたが、絶対検量線法 (5 回答、平均値 0.00444 mg/L、室間精度 CV 8.56%) 及び標準添加法 (6 回答、平均値 0.00495 mg/L、室間精度 CV 4.00%) も使われていた。標準添加法では 5 回答が内標準も用いており、回答数が少なく評価は難しいが、平均値 0.00491 mg/L、室間精度 CV 3.96%と良好な結果が得られていた。マトリックスからの分離は溶媒抽出が 3 回答で行われていたが、効果ははっきりしなかった。内標準物質はインジウムが 173 回答と最も多く、他にイットリウム (15 回答)、ロジウム (14 回答)、テルル (3 回答)、ガリウム (2 回答) 及びパラジウム (2 回答) などが使われていた。内標準法の結果のみで比較すると、インジウム (171 回答、平均値 0.00477 mg/L、室間精度 CV 5.45%) に比べ、イットリウム (14 回答、平均値 0.00460 mg/L、室間精度 CV 9.73%) は平均値がやや小さく、室間精度 CV はやや大きく、ロジウム (13 回答、平均値 0.00474 mg/L、室間精度 CV 12.03%) は室間精度 CV が大きかった。

コリジョン・リアクションセルによる補正は、行ったのが 190 回答で、ヘリウム (162 回答)、水素 (25 回答) 及びヘリウムと水素の混合 (3 回答) などが使われていたが、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。ガス流量は 8 割以上が 4~6 mL/分程度であった。測定した質量数は、ほとんどが 111 (201 回答) で、他に 114 (14 回答)、112 (2 回答) などが使われていたが、質量数による違いは見られなかった。

12) 検量線

検量線最高濃度と試料の指示値の比は 2/3 が 0.25 以下であった。ICP 質量分析法が多く用いられており、検量線の直線性が良いため、全体的には差が見られなかったが、今回最も多かった、比が 0.25 未満というのは不適切である。検量線の間隔では、例えば最大濃度の次がその 1/10 といった場合、検量線の低濃度域の点数をいくら増やしても、ブランクとの 2 点検量線と変わらない。極端な場合は外れ値の原因にもなるので、良好な精度管理のためには、検量線の濃度の間隔も含め、適切な濃度範囲で定量を行ってほしい。

13) 検出下限値

装置検出下限値 (IDL) は、最大で 0.05 mg/L の値が報告されていたが、IDL 値を回答した 314 回答の 8 割以上 (262 回答) が今回の設定値 0.005 mg/L の 1/10 未満で、0.0005 mg/L 未満に比べ、0.0005 mg/L 以上で室間精度 CV が大きくなる傾向があった。ICP 質量分析法はほとんどが 0.0005 mg/L 未満のため、ICP 発光分光分析法と比較すると、0.0005 mg/L 未満 (57 回答、平均値 0.00478

mg/L、室間精度 CV 9.49%) に比べ、0.0005 mg/L 以上 (27 回答、平均値 0.00485 mg/L、室間精度 CV 13.5%) は室間精度 CV が大きくなっていった。IDL の算出方法は、2 つの原子吸光法では、JIS K 0102 (8 回答)、JIS K 0121 (9 回答) 及び 3 σ から計算 (9 回答) が同程度であった。ICP 発光分光分析法では、3 σ から計算 (36 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (11 回答) や JIS K 0116 (9 回答) で、ICP 質量分析法も同様で、3 σ から計算 (94 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (44 回答) や JIS K 0133 (36 回答) であった。

分析法検出下限値 (MDL) も IDL と同様の傾向で、最大で 0.05 mg/L の値が報告され、MDL 値を回答した 308 回答の 3/4 (234 回答) が今回の設定値 0.005 mg/L の 1/10 未満で、0.0005 mg/L 未満に比べ、0.0005 mg/L 以上で室間精度 CV が大きくなる傾向があった。ICP 発光分光分析法で比較すると、0.0005 mg/L 未満 (45 回答、平均値 0.00485 mg/L、室間精度 CV 9.33%) に比べ、0.0005 mg/L 以上 (39 回答、平均値 0.00479 mg/L、室間精度 CV 12.0%) は室間精度 CV が大きくなっていった。MDL の算出方法は、2 つの原子吸光法では、JIS K 0102 が 12 回答と多くなり、JIS K 0121 が 5 回答と少なくなった (3 σ から計算が 9 回答)。ICP 発光分光分析法では、IDL 同様、3 σ から計算 (32 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (15 回答) や JIS K 0116 (8 回答) であったが、ICP 質量分析法は、3 σ から計算が 78 回答と少なくなり、JIS K 0102 が 67 回答と増えていた (JIS K 0133 は 23 回答)。MDL でも 3 σ から計算が最も多いものの、IDL に比べ JIS K 0102 を使う割合が多くなっていった。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中のカドミウムを対象とした調査は、平成 17 年度 (模擬水質)、平成 25 年度 (模擬水質) に行われている。カドミウムの濃度は前 2 回の約 2 倍、マトリックス濃度は平成 25 年度 (海水の 1/10 で塩化ナトリウム等の塩類が概ね 3440 mg/L) とほぼ同等で平成 17 年度 (塩化ナトリウム 15 mg/L) の 200 倍であったが、室間精度 CV は 10% を切っており良好な結果であった。調整濃度と平均値との比率は 0.956 で、マトリックスの少ない平成 17 年度 (0.968) に比べると若干小さいが、マトリックス濃度が同等であった平成 25 年度 (0.948) よりは大きくなっている。Grubbs の検定での棄却率は、平成 25 年度とほぼ同等であったが、今回は検出下限以下の報告が増えたこと及び全体の精度が良くなったため大きな室内精度 CV での外れ値が増えたことで、全体的な棄却率はやや大きくなったものの、Grubbs の検定での限界値は、前回は下限値に対して上限値が約 3 倍であったのに対し、今回は 2 倍を切っており精度の向上が確認された。分析方法は、平成 25 年度はフレーム原子吸光法が推奨方法から外れていたため、今回はフレーム原子吸光法が増えて、電気加熱原子吸光法が少なくなっているが、2 つの原子吸光法を合わせた比率は同程度であった。ICP 法では発光分光分析法が十数回答減少し、その分、質量分析法が増えていた。

表2-2-1-1(2) 過去の結果 (外れ値等棄却後) との比較

実施年度 (平成)	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		調製濃度 (mg/L)
				SD	CV%	
17	模擬水質	408	0.00271	0.000365	13.5	0.0028
25	模擬水質	373	0.00237	0.000310	13.1	0.0025
30	模擬排水	356	0.00478	0.000412	8.62	0.0050

(d) 総括評価・今後の課題

カドミウム濃度がかなり低いところでの調査で、マトリックスも高い濃度であるにもかかわらず、室間精度 CV が 8.6% 程度と小さく、Grubbs の検定での限界値も、上限値が下限値の 2 倍未満になっており、全体として良い結果であった。分析に際して、マトリックスの影響をどう取り除くかという課題はこれまでと同様であったと思うが、感度の高い ICP 質量分析法が増えたこと、ICP 発光分光分析法でも内標準法により一定の精度で定量できたことが全体の精度の向上につながったと思われる。分析方法の感度が高く希釈のみでマトリックスの影響を除ける場合を除き、マトリックスからの分離操作は常に念頭に置いておいてほしい。今回から、検出下限値について

は、装置（IDL）及び分析法（MDL）に分けて、計算方法と共に報告していただくようにした。初回と言うことで選択肢の設定等が不十分であり迷惑をおかけしたが、全回答数の9割近くから回答があった。分析に際して、下限値を把握することは非常に重要であるため、下限値の算出方法も含め、今後さらに検討・解析していく必要があると思われる。計算ミス、記載ミスについては今回も見られた。配布した溶液を20倍に希釈して分析試料とするため、20倍の値が報告されることを危惧したが、幸い1回答のみであったものの、ホームページへの入力時に桁を間違えたといった例があった。正確に分析されているにもかかわらず、こうしたミスにより台無しにしてしまうのは非常にもったいないので、確認を確実に行って頂きたい。

(2) 鉛

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 384 で、今回の調査ではマンガン、カドミウムに次いで多くの回答が寄せられた。Grubbs 検定による外れ値が 13 回答（小さな値 9、大きな値 4）、大きな室内精度 CV による外れ値が 4 回答あり、検出下限値未満が 3 回答あった。棄却率は全体で 5.21%（20 回答）、Grubbs の検定による棄却率は 3.39%であった。棄却後（364 回答）の平均値は 0.0145 mg/L で、設定値（0.015 mg/L）に近い値で、標準偏差は 0.00162 mg/L、室間精度 CV は 11.2%で今回の模擬排水試料の測定項目では唯一 10%を越えていた。Grubbs の検定の下限値は 0.00837 mg/L で、上限値は 0.0206 mg/L と下限値の 2.5 倍程度であった。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、他の測定項目と比べるとピークが低くなっており、室間精度 CV が他の項目より若干大きかったことが見て取れる。

分析方法は、フレーム原子吸光法が 15 回答で、外れ値が 1 回答（大きな室内精度 CV）、電気加熱原子吸光法が 38 回答で、外れ値が 7 回答（小さな値 3 回答、大きな値 2 回答、大きな室内精度 CV 2 回答）で棄却率が 18.4%と最も大きかった。ICP 発光分光分析法は 107 回答で、外れ値が 7 回答（検出下限未満 3 回答、小さな値 2 回答、大きな値 1 回答、大きな室内精度 CV 1 回答）と電気加熱原子吸光法と並んで最も多かった。ICP 質量分析法は 224 回答と最も多く使用され、外れ値は 5 回答（小さな値 4 回答、大きな値 1 回答）であったが、小さな値の 4 回答は全て報告・計算時に一桁間違っただけで分析方法に起因するものではなかった。棄却後の平均値はフレーム原子吸光法及び ICP 質量分析法に比べ、電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法が若干小さくなったが概ね設定値に近い値であった。室間精度 CV はフレーム原子吸光法及び ICP 質量分析法が 10%未満だったのに比べ、電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法は 15%程度と大きくなった。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された機関へのアンケート調査や添付された生データ等から推定された棄却原因は、検出下限未満では、マトリックスの影響が考えられ、空試験値が大きいことも原因と思われた。小さな値では、マトリックスの影響を取り除く操作を行わなかったこと（3 回答）、前処理時のロス等（2 回答）が疑われた。前述した通り ICP 質量分析法での 4 回答は計算・報告時の間違いと思われた。大きな値では、汚染、回答時の転記ミス、20 倍希釈前の値を報告したもの及び計算間違いなどが疑われた。大きな室内精度による外れ値では、波長選択、装置不良、汚染等が疑われた。

表 2-2-1-2(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ND	ICP 発光分光分析法	回答なし	同時に分析されたとと思われる Cd も ND となっているが計算過程がわからないため、詳細は不明。超音波ネブライザーを使って内標準法で定量されているが、バックグラウンドの強度が大きく十分な感度が取れていない。マトリックスの影響が大きい場合は分離濃縮も検討して頂きたい。
B	ND	ICP 発光分光分析法	定量下限値未満であったため	添付資料がなく詳細は不明だが、内標準法で定量されているものの空試験指示値が試料指示値の半分であり、十分な感度が取れていなかったものと思われる。マトリックスからの分離濃縮操作を行うことを検討して頂きたい。
C	ND	ICP 発光分光分析法	回答なし	溶媒抽出等の分離濃縮操作なしの絶対検量線法で測定されており、十分な感度が取れていない。溶媒抽出等によるマトリックスからの分離濃縮を検討して頂きたい。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
D	Grubbs 小	電気加熱原子吸光法	回答なし	溶媒抽出等の分離操作なしの絶対検量線法で定量されており、モディファイアーも添加していないためと思われ、同時に分析された Cd でも小さな値で外れ値になっている。電気加熱原子吸光法は感度は高いが、マトリックスの影響を受けやすいので、影響を除く何らかの操作を行って頂きたい。
E	Grubbs 小	電気加熱原子吸光法	回答なし	設定値の 1/3 程度の値になっており、固相抽出時のロス等が疑われる。また、外れ値にはなっていないが室内精度も 10%を越えており、標準液の添加量を等間隔にして点数を増やす等を検討されると良い。
F	Grubbs 小	ICP 質量分析法	回答なし	添付資料からは計算過程がわからないため詳細は不明だが、前処理で 10 倍希釈されており、同時に分析されたと思われる Cd 等も同様に一桁小さい値で外れ値となっていることから、計算間違いの可能性が高い。
G	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	回答なし	前処理時に分離操作なしで 10 倍濃縮され、同時に分析された Cd も平均値の半分程度の値で外れ値になっていることから濃縮時のロスが考えられる。また、測定時に 10 倍希釈して、内標準法で定量されているがマトリックス濃度が高い場合、内標準法だけでは影響を除けない可能性が高くなるため、感度が不足する場合は溶媒抽出等マトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
H	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	回答なし	定量方法等の報告がないため詳細は不明だが、添付資料からは絶対検量線法で定量されたと思われ、同様に定量された Cd も小さい値で外れ値になっていることから、マトリックスの影響と思われる。マトリックス濃度が高い場合は、分離濃縮を検討して頂きたい。
I	Grubbs 小	ICP 質量分析法	分析結果をパソコンに入力する際の転記ミス (1/10 の値を入力)。添付したチャートの計算濃度や紙ベースの報告書への下書きはあっている。	添付資料を確認すると、一桁大きい結果となっており、回答の通り入力時の間違いと思われる。非常にもったいないので確認を確実に行って頂きたい。
J	Grubbs 小	ICP 質量分析法	回答なし	設定値より一桁小さい値で外れ値になっているが、添付資料を確認すると、設定値に近い結果が得られるため、報告時に一桁間違っただけと思われる。同時に分析されている Cd 等は適切に報告されており、非常にもったいないので確認を確実に行って頂きたい。
K	Grubbs 小	ICP 質量分析法	ホームページでの報告時、「0.015」と入力するところを「0.0015」と入力ミスした。また、最終入力の確認は行っている	添付資料を確認すると、一桁大きい結果となっており、回答の通り入力時の間違いと思われる。同時に分析されている Cd 等は適切に報告されており、非常にもったいないので確認を確実に行って頂きたい。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			が、確認が漏れた可能性がある。	
L	Grubbs 小	電気加熱原子吸光法	回答なし	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されており、添付資料を見ても原因は不明だが、空試験の指示値が高いのが気になる。空試験へのコンタミネーションの検討や、試料の希釈倍率を変える、添加する標準の量を変える等を試して検討されると良いと思う。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
M	Grubbs 大	電気加熱原子吸光法	ドラフトチャンバー内の汚染	Pd モディファイアーを添加し、標準添加法で定量されているが、添付資料の内容が確認できず原因は不明。回答の内容が疑われるが、試料の希釈倍率、添加する標準の量、検量線の曲がり等を検討されると良いと思う。また、必要に応じてマトリックスからの分離操作も検討して頂きたい。
N	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	回答なし	2 回目の値の報告値入力の際に小数点をつけていなかったため、4 桁大きい数字が入力されており大きな値で外れ値になっている。非常にもったいないので正確な報告を行って頂きたい。
O	Grubbs 大	電気加熱原子吸光法	大きな原因は 20 倍希釈する前の値に換算してしまい、チェックでも気付かず報告した。小さな原因は原子吸光買い替え直後で、古い原子吸光の検量線濃度で新しい原子吸光で検量線を測ったため、感度が変わり検量線が曲がったため。	添付資料からは計算過程がわからないため詳細は不明だが、回答の通り報告値を 1/20 にしても大きな値で外れ値になる。検量線の曲がりもあるが、溶媒抽出等の分離操作なしの絶対検量線法で定量されており、モディファイアーも添加していないためと思われる。電気加熱原子吸光法は感度は高いが、マトリックスの影響を受けやすいので、影響を除く何らかの操作を行って頂きたい。
P	Grubbs 大	ICP 質量分析法	回答なし	添付資料がなく詳細は不明だが、同時に定量されたと思われる Cd も同様に設定値の約 2 倍の値で外れ値になっており、計算間違いの可能性がある。また、内標準に Y を使っていることも考えられる。
Q	室内大	電気加熱原子吸光法	全行程を確認した結果、原因の可能性として残ったのが「ドラフト内における酸分解時のコンタミ」又は「ピペット・ビーカー等の器具の汚れによるコンタミ」であった。	1、2 回目の値がやや低く、3 回目の値がやや高くなり、大きな室内精度で外れ値になっている。回答の通りと思われるが、固相抽出時のロスやコンタミネーションについても検討されると良い。
R	室内大	電気加熱原子吸光法	ランプが消耗していた。	1、2 回目の値が設定値と比べ明らかに低い値で大きな室内精度で外れ値になっている。ばらつきが大きいのは回答の原因も考えられる

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				が、全般に低い値になっており、溶媒抽出等の分離操作なしの絶対検量線法で定量し、モディファイアーを添加していないことも原因と思われる。
S	室内大	ICP 発光分光分析法	測定波長の選択が適切でなかった。	3 回目の値が低く大きな室内精度になっている。前処理で 2 倍濃縮して内標準法により定量されているが、内標準元素の指示値に差はない。216.9 nm の値が報告されているが、同時に測定されている 220.3 nm の方が 3 回のばらつきは小さいように見えるため、回答の通り波長の選択が一因と思われる。また、マトリックスが多い試料の濃縮に際しては、分離を含む濃縮も検討して頂きたい。
T	室内大	フレーム原子吸光法	回答なし	3 回の測定が非常にばらついており大きな室内精度で外れ値になっている。溶媒抽出により 10 倍に濃縮し絶対検量線法で定量されているが、添付資料がなく、報告された試料の指示値がマイナスになっており詳細は不明。溶媒抽出時のロスやコンタミネーション、分析装置の調整不足等が考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO、MLAP、環境省受注資格等の取得の有無による差は、何らかの認証・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 CV が小さくなることが期待される。今回は、平均値には差がないものの、いずれの資格についても取得有りの場合、無しに比べて、室間精度 CV 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) 担当者の経験度及び結果の確認

分析担当者の経験年数や試料数の実績で、室間精度 CV に若干の違いが見られたが、重金属類の分析経験では、5 回答を除き水質中の重金属類分析の経験があり、全体的には経験の有無による大きな違いは見られなかった。結果の確認については、分析担当者以外の確認の有無による明確な違いは見られなかったが、前述したとおり、計算間違いや報告時の記載違いにより外れ値として棄却される例もあることから、確認を確実に行っていただければと思う。

3) 室内精度 CV

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 CV 2%、実試料等で全体の室間精度 CV 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 CV が大きくなる傾向があった。今回は、模擬試料で全体の室間精度 CV が小さかったため、室内精度 CV 2%未満に比べ、2%以上で室間精度 CV が大きくなる傾向が見られた。

4) 分析に要した日数・分析開始日

分析に要した日数は、7 割以上が 7 日未満で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。前処理で溶媒抽出等を行ったとしても、数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。また、分析開始日による違いは見られなかった。

5) 使用した水

配付試料の希釈に使用した水及び測定に使用した水の両方とも、超純水が 8 割程度使われていた。蒸留水の平均値が若干小さくなっているが、電気加熱原子吸光法や ICP 発光分光分析法の比

率が半数以上であったことが原因と思われ、水質による違いではないと思われた。

6) 試料の前処理

前処理では、硝酸煮沸（163 回答）及び硝酸分解（123 回答）の硝酸のみを用いる方法が多く行われていたが、今回は模擬試料ということもあり、前処理なしも含め、前処理方法による違いは見られなかった。

マトリックスからの分離操作としては、溶媒抽出が 39 回答及び固相抽出が 14 回答（「その他」の回答のうち 1 回答は自作のチューブによる固相抽出のため固相抽出に含めた）、その他で La 共沈分離が 1 回答あったが、イオン交換カラムによる回答はなかった。今回最も多く使用されている ICP 質量分析法では分離操作はほとんど行われていないため、全体的には、分離操作の有無による違いは明確にならなかったが、ICP 発光分光分析法内で比較すると、何らかの分離操作を行った場合（35 回答）と分離操作を行わない場合（65 回答、無回答を含む）で、平均値には違いがないものの、室間精度 CV は分離操作を行った場合 9.72%、行わない場合 17.2%と違いが見られた。定量方法の違いもあるため、明確にならない部分もあるが、マトリックス濃度に比べ、試料中の目的元素の含有量が少なく、十分な感度が得られない場合は、何らかの分離操作を行ってほしい。特に、試料の濃縮が必要な場合は、マトリックスからの分離操作を含む濃縮を検討してほしい。

溶媒抽出に用いられた溶媒は酢酸ブチル（29 回答）が最も多く、MIBK、キシレン、DIBK、クロロホルムが使われていたが、酢酸ブチル以外の回答が少なく違いは明らかにならなかった。溶媒抽出時のキレートは、ほぼ DDTC（29 回答）で他は APDC+HMA+HMDC が 2 回答のみであった。

固相抽出の平均値は 0.0135 mg/L で設定値と比べやや小さい。固相抽出の樹脂はほぼイミノニ酢酸（13 回答）で、他はポリアミノポリカルボン酸が 1 回答のみで、4 メーカーの、十種近いカートリッジ、ディスクが使われており、メーカーや種類による違いは見いだせなかった。また、各回答数が少ないが、分析法による違いも見られなかった。原因は不明だが、抽出時のロスも考えられるので注意してほしい。

7) 分析方法

ICP 質量分析法が 219 回答と 6 割以上で、次いで ICP 発光分光分析法が 100 回答で、2 つの原子吸光法は合わせても 1 割強程度であった。平均値はフレイム原子吸光法及び ICP 質量分析法はほぼ設定値と同じだが、電気加熱原子吸光法及び ICP 発光分光分析法はやや小さい値になっている。室間精度 CV はフレイム原子吸光法 8.84%、ICP 質量分析法 7.79%に比べ、電気加熱原子吸光法は 15.4%、ICP 発光分光分析法は 15.0%と大きくなった。電気加熱原子吸光法はこれまでも室間精度 CV は比較的大きくなる傾向であったが、ICP 発光分光分析法は前述したマトリックスからの分離の有無による違いや、定量方法による違いもあり全体的な室間精度 CV はやや大きくなっている。

8) フレイム原子吸光法

全て（14 回答）絶対検量線法で定量されており、10 回答で溶媒抽出が行われていた（固相抽出はなし）。回答数が少ないため明確には言いにくいだが、溶媒抽出等有りの場合の平均値は 0.0153 mg/L で無しの場合の 0.0142 mg/L に比べ大きな値になっている。波長は 11 回答が 283.3 nm で、217.0 nm が 2 回答あった。バックグラウンド補正は全回答で行われていた。

9) 電気加熱原子吸光法

絶対検量線法が 16 回答（平均値 0.0139 mg/L、室間精度 CV 18.9%）、標準添加法が 15 回答（平均値 0.0142 mg/L、室間精度 CV 11.5%）で、平均値に差はないものの、室間精度 CV は標準添加法が小さくなった。3 回答（無回答を含む）を除きモディファイアーの添加が報告されており、絶対検量線法でも、モディファイアーの添加により一定の分析はできていた。溶媒抽出等を行ったのは 5 回答あったが、回答数が少ないこともあり効果は明らかにならなかった。フレイム原子吸光法では全て溶媒抽出だったが、電子加熱原子吸光法では溶媒抽出 3 回答、固相抽出 2 回答だった。モディファイアーはパラジウムが 22 回答、パラジウム+マグネシウムが 6 回答で、平均値に違いはなかったが、室間精度はパラジウムが 16.2%に対しパラジウム+マグネシウムは 11.8%と小さくなっていた。波長は報告されたものは 1 回答（217.0 nm）を除き 283.3 nm で、バックグラウンド補正も 3 回答（無回答を含む）を除いて行われており、補正方法による違いは見られな

った。

10) ICP 発光分光分析法

絶対検量線法 (26 回答、平均値 0.0122 mg/L、室間精度 CV 17.5%)、標準添加法 (3 回答、平均値 0.0160 mg/L、室間精度 CV 5.66%) 及び内標準法 (71 回答、平均値 0.0144 mg/L、室間精度 CV 11.9%) が使われており、絶対検量線法は明らかに平均値が小さく、室間精度 CV は大きくなっていった。絶対検量線法はマトリックス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マトリックスからの分離操作の効果が大きく現れていたが、今回は溶媒抽出等無しの場合 (15 回答、平均値 0.0112 mg/L、室間精度 CV 14.7%) と比べ、有りの場合 (11 回答、平均値 0.0136 mg/L、室間精度 CV 14.7%) で室間精度 CV は変わらなかったものの、平均値は設定値に近づいている。ただ、溶媒抽出等有りの場合でも、平均値は設定値より小さく、回答数が少ないこともあり理由は解明できなかった。内標準法では、溶媒抽出等有りの場合 (24 回答、平均値 0.0144 mg/L、室間精度 CV 6.34%) と無しの場合 (47 回答、平均値 0.0143 mg/L、室間精度 CV 14.0%) で平均値は変わらないものの、室間精度 CV は大きく改善されており、マトリックスからの分離効果が明らかであった。内標準物質はイットリウムが最も多く (60 回答)、他にイッテルビウム (6 回答)、インジウム (3 回答) などが使われていたが、ほとんどがイットリウムのため差は明らかにならなかった。

測定波長はほとんど 220.3 nm (94 回答) で、他に 217.0 nm (2 回答) などが報告されていた。バックグラウンド補正は 4 回答を除き行われていたが、基本的にバックグラウンド補正は必須と考えてほしい。

11) ICP 質量分析法

大部分が内標準法 (207 回答、平均値 0.0148 mg/L、室間精度 CV 7.71%) で行われていたが、絶対検量線法 (5 回答、平均値 0.0141 mg/L、室間精度 CV 7.84%) 及び標準添加法 (6 回答、平均値 0.0153 mg/L、室間精度 CV 9.72%) も使われていた。標準添加法では 5 回答が内標準も用いており、回答数が少なく評価は難しいが、平均値 0.0152 mg/L、室間精度 CV 10.8% であった。マトリックスからの分離は溶媒抽出 2 回答、固相抽出 2 回答が行われていたが、効果ははっきりしなかった。内標準物質はタリウムが 148 回答と最も多く、他にビスマス (23 回答)、インジウム (21 回答)、イットリウム (10 回答)、ロジウム (4 回答)、イッテルビウム (3 回答) 及びレニウム (2 回答) などが使われていた。内標準法の結果のみで回答数の多いものについて比較すると、タリウム (145 回答、平均値 0.0149 mg/L、室間精度 CV 5.55%) と、ビスマス (22 回答、平均値 0.0151 mg/L、室間精度 CV 4.89%) には違いがなかったが、インジウム (20 回答、平均値 0.0142 mg/L、室間精度 CV 8.46%) は平均値がやや小さく、室間精度 CV がやや大きくなり、イットリウム (9 回答、平均値 0.0132 mg/L、室間精度 CV 14.9%) は明らかに平均値が小さく、室間精度 CV が大きかった。イットリウムは ICP 発光分光分析法で主に使われるため、ICP 質量分析法でも使われることがあるが、鉛の定量には不適切であることが明確になっている。

コリジョン・リアクションセルによる補正は、行ったのが 185 回答で、ヘリウム (152 回答)、水素 (27 回答) 及びヘリウムと水素の混合 (3 回答) などが使われていたが、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。ガス流量は 8 割以上が 4~6 mL/分程度であった。測定した質量数は、ほとんどが 208 (210 回答) で、他に 205 (3 回答)、207 (2 回答) などが使われていた。

12) 検量線

検量線最高濃度と試料の指示値の比は 8 割以上が 0.25 以下であったが、0.25 以上 0.5 未満に比べ平均値はやや小さく、室間精度 CV はやや大きい。ICP 質量分析法が多く用いられており、検量線の直線性が良いため、全体的な差は大きくはなかったが、今回最も多かった、比が 0.25 未満というのは不適切である。検量線の間隔では、例えば最大濃度の次がその 1/10 といった場合、検量線の低濃度域の点数をいくら増やしても、ブランクとの 2 点検量線と変わらない。極端な場合は外れ値の原因にもなるので、良好な精度管理のためには、検量線の濃度の間隔も含め、適切な濃度範囲で定量を行ってほしい。

13) 検出下限値

装置検出下限値 (IDL) は、最大で 1 mg/L の値が報告されていたが、IDL 値を回答した 318 回答の 3/4 以上 (244 回答) が今回の設定値 0.015 mg/L の 1/10 の 0.0015 mg/L 未満であった。全体的には 0.0005 mg/L 未満に比べ、0.0005 mg/L 以上で平均値が小さく、室間精度 CV が大きくなる傾向があり、0.0015 mg/L を境界にしても、未満 (244 回答、平均値 0.0147 mg/L、室間精度 CV 9.62%) と以上 (74 回答、平均値 0.0139 mg/L、室間精度 CV 13.7%) で同様の傾向であった。IDL の算出方法は、2つの原子吸光法では、JIS K 0102 (12 回答)、JIS K 0121 (10 回答) 及び 3σ から計算 (10 回答) が同程度であった。ICP 発光分光分析法では、3σ から計算 (36 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (9 回答) や JIS K 0116 (9 回答) で、ICP 質量分析法も同様で、3σ から計算 (94 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (44 回答) や JIS K 0133 (34 回答) であった。

分析法検出下限値 (MDL) も IDL と同様の傾向で、最大で 1 mg/L の値が報告され、MDL 値を回答した 311 回答の 7 割以上 (221 回答) が今回の設定値 0.015 mg/L の 1/10 の 0.0015 mg/L であった。全体的には 0.0005 mg/L 未満に比べ、0.0005 mg/L 以上で平均値がやや小さく、室間精度 CV が大きくなる傾向があり、0.0015 mg/L を境界にしても、未満 (221 回答、平均値 0.0147 mg/L、室間精度 CV 8.97%) と以上 (90 回答、平均値 0.0141 mg/L、室間精度 CV 13.7%) で同様の傾向であった。MDL の算出方法は、2つの原子吸光法では、JIS K 0102 が 15 回答と IDL の場合に比べて多くなり、JIS K 0121 が 5 回答と少なくなった (3σ から計算が 10 回答)。ICP 発光分光分析法では、IDL 同様、3σ から計算 (32 回答) が最も多く、次いで JIS K 0102 (15 回答) や JIS K 0116 (8 回答) であったが、ICP 質量分析法は、3σ から計算が 75 回答と少なくなり、JIS K 0102 が 65 回答と増えていた (JIS K 0133 は 21 回答)。MDL でも 3σ から計算が最も多いものの、IDL に比べ JIS K 0102 を使う割合が多くなっていた。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中の鉛を対象とした調査は、平成 17 年度 (模擬水質)、平成 25 年度 (模擬水質) に行われている。鉛の濃度は前 2 回より 5~7 割ほど増え、マトリックス濃度は平成 25 年度 (海水の 1/10 で塩化ナトリウム等の塩類が概ね 3440 mg/L) とほぼ同等で平成 17 年度 (塩化ナトリウム 15 mg/L) の 200 倍であったが、室間精度 CV はこれまでで最も小さくなった。Grubbs の検定での棄却率及び全体的な棄却率とも平成 25 年度より少なくなっており、特に大きな室内精度での棄却数は半減している。Grubbs の検定での限界値は、今回は下限値に対して上限値が 3 倍を越えていたのに対し、今回は 2.5 倍程度で、棄却されない値の幅が狭くなったにもかかわらず棄却数は減少しており、精度の向上が確認された。分析方法は、平成 25 年度と比べ、電気加熱原子吸光法が 20 回答近く少なくなり、その分 ICP 質量分析法が増えていた。

表2-2-1-2(2) 過去の結果 (外れ値等棄却後) との比較

実施年度 (平成)	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		調製濃度 (mg/L)
				SD	CV %	
17	模擬水質	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096
25	模擬水質	363	0.00866	0.00109	12.6	0.0088
30	模擬排水	364	0.0145	0.00162	11.2	0.015

(d) 総括評価・今後の課題

鉛濃度が比較的低いところでの調査で、マトリックスも高い濃度であるにもかかわらず、室間精度 CV が 11.2%程度と小さく、Grubbs の検定での限界値も、上限値が下限値の 2.5 倍程度になっており、全体として良い結果であった。分析に際して、マトリックスの影響をどう取り除くかという課題はこれまでと同様であったと思うが、感度の高い ICP 質量分析法が増えたこと、ICP 発光分光分析法でも内標準法により一定の精度で定量できたことが全体の精度の向上につながったと思われる。ICP 発光分光分析法は全体の室間精度 CV は大きかったが、マトリックスからの分離操作を行い、内標準法で定量することで室間精度 CV を小さくできていた。分析方法の感度が高く

希釈のみでマトリックスの影響を除ける場合を除き、マトリックスからの分離操作は常に念頭に置いておいてほしい。今回から、検出下限値については、装置（IDL）及び分析法（MDL）に分けて、計算方法と共に報告していただくようにした。初回と言うことで選択肢の設定等が不十分であり迷惑をおかけしたが、全回答数の9割近くから回答があった。分析に際して、下限値を把握することは非常に重要であるため、下限値の算出方法も含め、今後さらに検討・解析していく必要があると思われる。計算ミス、記載ミスについては今回も見られた。配布した溶液を20倍に希釈して分析試料とすることによる20倍の値の報告は、幸い1回答のみであったが、ホームページへの入力時に桁を間違えたといった例があり、特にICP質量分析法で小さい値で外れ値になったものは全て計算ないし記載ミスという残念な結果であった。正確に分析されているにもかかわらず、こうしたミスにより台無しにしてしまうのは非常にもったいないので、確認を確実に行ってほしい。

(3) ひ素

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体的な傾向

模擬排水試料中のひ素の回答数は 373 であり、同じ試料中のカドミウムや鉛より若干少なかった(大きな差はなかった)。外れ値の回答数は 22(棄却率 5.90%)であった。外れ値のうち検出下限未満の回答はなかった。Grubbs の検定による外れ値が 20 回答(小さい値 14、大きい値 6)、大きな室内精度 CV による外れ値が 2 回答であった。棄却後の 351 回答の平均値は 0.0802 mg/L、中央値 0.0801 mg/L(範囲 0.0617~0.100 mg/L)であり、平均値・中央値とも調製濃度(設定値) 0.0800 mg/L と概略一致し、また室間精度 CV は 7.23%であり、全体的には良好な結果であった。

分析方法は排水基準に規定する検定方法(JIS K 0102 に規定されている方法)である。このうち ICP 質量分析法(ICP-MS 法)が 195 回答(棄却前の回答、52.3%)、次いで水素化物発生原子吸光法(HG-AAS 法)が 107 回答(28.7%)、水素化物発生 ICP 発光分光分析法(HG-ICP-MS 分析法)が 67 回答(18.0%)の適用が多く、これらの 3 法で 99%となっていた(ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法(DDTC-Ag-ABS 法)は 2 回答と少なく、その他の方法は 2 回答であった)。なお、外れ値等を棄却後の 3 法の平均値は、ICP-MS 法が 0.0811 mg/L、HG-AAS 法が 0.0791 mg/L、HG-ICP-AES 法が 0.0790 mg/L であり、ICP-MS 法の平均値は HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法よりも大きい値であった(ICP-MS 法と HG-AAS 法の間には有意に差が認められた)。

なお、ひ素は基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果が報告され、上記のように室内精度が大きい 2 回答を外れ値等とした。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精度 CV を算出したところ、1.58%と良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定による外れ値 20 回答、室内精度が大きかった外れ値 2 回答(Grubbs の検定の 1 回答は室内精度が大きかったが、室内精度が大きかった回答数に含めていない)の計 22 へのアンケート結果の概要等を表 1 に示す(分析方法別の外れ値の内訳は、ICP-MS 法が 3、HG-AAS 法が 13、HG-ICP-AES 法が 5、DDTC-Ag-ABS 法が 1 となっている)。なお、アンケートの回答数は 15(69.2%)であった。

外れ値の原因としては、計算間違い又は報告間違いによると思われるものが多く、8 回答であった。その他の原因は各種あり、標準液濃度の差異(標準液調製による間違い)と思われる大きい値の外れ値、空試験値が大ききこの値の引きすぎたと思われる小さい値の外れ値、空試験値が大きくなり室内精度が大きくなったと思われる外れ値、水素化物発生条件の違いと思われる小さい値の外れ値、前処理が不適切のために小さい値となった外れ値等であった。

以上の外れ値の原因のうち、計算間違い、報告間違い以外はほとんどが推定したものであった。原因を特定(推定)できず不明としたもの及び原因を推定したものについては、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-1-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原・理由
A	Grubbs小	HG-AAS	不明	分析条件から計算すると平均値程度の値となり、計算間違いと考えられる(前処理後の溶液の一部分で予備還元しており、この操作を計算に含めていない可能性がある)。
B	Grubbs小	HG-AAS	(回答なし)	空試験が大きき(試料の30%程度)、この値を差し引いたために低値になったと考えられる(ただし、添付資料では、空試験が大きくなった原因はわからなかった)。なお、前処理(酸による煮沸)は、水素化物発生法として有機物分解(通常試料)に対しては不十分な処理である。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原・理由
C	Grubbs大	HG-AAS	・濃度計算に設定した標準液濃度が調整した濃度と異なっていた。(誤0、2、5、10、20、40⇒正0、1、2、5、10、20ppb) ・ブランク測定結果を差し引いていなかった。	添付資料からは確認できないが、アンケートのような標準液濃度の間違いが考えられる。
D	Grubbs小	HG-AAS	20倍希釈の試料を記入するように要領にはあったが、定量範囲を超過していたためその10倍の20倍希釈試料を測定したが、×10を行わなかったため、結果として1/10の値となった。	添付資料からは確認できないが、アンケートのとおり計算間違いと考えられる。
E	Grubbs小	HG-AAS	吸光度の安定前に測定を開始したため。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。
F	Grubbs小	HG-AAS	前処理後にろ過操作を行わなかったことが原因ではないかと考えられる。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。なお、前処理後のろ過は、水質試料では通常必要ない操作と考えられる。
G	Grubbs小	HG-AAS	前処理の温度・加熱時間。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。
H	Grubbs小	HG-AAS	1サンプルだけ高く出ているのでそれが汚染したと思われる。	添付資料から詳細はわからないが、アンケートのように汚染の可能性も考えられる。なお、予備還元は通常必要な操作であり、実施する必要性が考えられる。
I	室内精度大	HG-AAS	(回答なし)	添付資料からは、原因不明である。
J	Grubbs小	HG-AAS	前処理が不十分であったためピークが高くなったと思われる。	添付資料からは、原因不明である。
K	Grubbs大	HG-AAS	光学系の不安定。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。
L	Grubbs小	HG-AAS	(回答なし)	分析条件から計算間違いが考えられる(試料2mL、前処理・予備還元後20 mLにしており、この操作を計算に含めていない可能性がある)。
M	Grubbs小	HG-AAS	試料を20倍希釈し、その測定値を1/20倍した値を報告値としたと推測。	分析条件等から確認は難しいが、アンケートのとおり、計算間違いも考えられる。
N	Grubbs小	HG-AAS	(回答なし)	分析条件から計算間違いが考えられる(料25mL、前処理・予備還元後20 mLにしており、この操作での計算間違いの可能性はある)
O	Grubbs大	HG-ICP-AES	(回答なし)	添付資料からは、原因不明である。
P	Grubbs大	HG-ICP-AES	検量線がうまく引けていない。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定され、原因は不明である。な

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原・理由
				お、検量線(～0.01 μg/mL)の点数は若干少ないが、直線性等はよい。
Q	Grubbs大	HG-ICP-AES	通常とは異なる希釈をしたが、その希釈率を乗じる計算をしなかったため。	添付資料から詳細はわからないが、アンケートのように計算間違いの可能性も考えられる。
R	室内精度大	HG-ICP-AES	前処理の温度の差や水素化物発生時の条件によると思われる。	添付資料から詳細はわからないが、アンケートのように水素化物発生時の条件によることも考えられる。なお、前処理は塩酸による煮沸であり、有機物を含む試料の水素化物発生法には適していない(前処理での塩酸の消費が大きいと水素化物発生時の塩酸濃度が小さくなった可能性は考えられる)。
S	Grubbs小	HG-ICP-AES	ホームページで報告する際の転記間違いによるも(桁間違い)。	添付資料からは確認できないが、アンケートのとおりと考えられる。
T	室内精度大	HG-ICP-AES	(回答なし)	分析条件から計算間違いが考えられる(試料5 mL、前処理後50 mLとしており、この操作を計算に含めていない可能性がある)。
U	Grubbs大	ICP-MS	(回答なし)	添付資料からは、原因不明である。なお、前処理は行っていない(ただし、ICP/MS法での前処理の必要性は、今回の試料ではわからなかったが)。
V	Grubbs小	ICP-MS	(回答なし)	試料の吸光度が0.0005と小さく、ほとんど発色していない。標準液の発色があることから、前処理が適切でなかった可能性がある(ただし、前処理の詳細は不明である)。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 91、平均値 0.0804 mg/L、室間精度 CV 7.63%、民間機関は回答数 260、平均値 0.0801 mg/L、室間精度 CV 7.10%であり、公的機関と民間機関の違いはみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

参加機関の資格(ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025、MLAP、環境省受注資格等)の取得の有無と分析結果の関連については、ISO/IEC 17025 に関して室間精度 CV に違いがみられたが、他では室間精度 CV、平均値とも違いはみられなかった。

3) 室内精度

室内精度 CV は 2%未満が多く(回答の 83.8%)、2～5%、5～10%と回答は少なくなっていた。室内精度 CV が悪化する(大きくなる)に従い、室間精度 CV は 6.56 から 11.4%と明らかに大きくなり、平均値は小さくなる傾向(0.0803 から 0.0730 mg/L)があった。室内精度 CV と室間精度 CV との間の関連は、例年多くの項目でも観察されるものである。室内精度 CV が悪化すると平均値がなぜ低下傾向にあるか、明確なことはわからないが、今回用いられた水素化物発生法によるヒ素分析では、適切な分析をしないと測定値が低めに偏る可能性が高いことが関係している可能性が考えられる。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関(86.7%)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 CV に違いはみられなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は2年未満、2～5年、5～10年、10年以上と回答は広く分布していたが、平均値、室間精度 CV に違いはみられなかった。

昨年度の分析試料数では、50 未満、50～100 の回答に比べて、100～500、500 以上の水準に多くの回答数が分布していた。ただし、水準間において、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数(分析開始日から終了日までの日数)は1日及び2～6日に回答が多く、7～27日、28日以上の順に回答は少なくなっていた。室間精度 CV の一部水準間(2～6日と他の水準間)に違いはみられたが、全体的には、分析に要した日数と平均値、室間精度 CV には一定の傾向はみられなかった。

7) 分析開始日

分析開始日としては8月3日以前、8月4日～10日、8月11～17日、8月18日以降と広く分布していた(8月18日以降及び8月3日以前の水準に回答が多い傾向であった)。分析開始日による平均値、室間精度 CV に有意な違いはみられなかった。

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答が77.0%と多く、イオン交換水8.9%、蒸留水10.9%、その他(大部分はRO水)3.2%であった。水の種類による平均値、室間精度 CV の違いはみられなかった。

9) 分析方法の概要

排水基準に規定する検定方法(JIS K 0102 に規定されている方法)は、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法(DDTC-Ag-ABS法)、水素化物発生原子吸光法(HG-AAS法)、水素化物発生 ICP 発光分光分析法(HG-ICP-AES法)及び ICP 質量分析法(ICP-MS法)の4法である。今回の調査で用いられた分析方法は、ICP-MS法が195回答(棄却前の回答の52.3%)、HG-AAS法が107回答(28.7%)、HG-ICP-AES法が67回答(18.0%)であり、これらの3法で99%となり、DDTC-Ag-ABS法は2回答と少なかった。その他の方法としては ICP-AES法(ランタン共沈分離後に測定)、ICP-MS法(詳細は不明)であり、各1回答であった。

適用の多かった3法での外れ値の回答数は、ICP-MS法が3回答、HG-AAS法が13回答、HG-ICP-AES法が5回答であり、棄却率でみると水素化物発生法(HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)がICP-MS法よりも多い傾向であった(なお、外れ値の多いHG-AAS法の13回答のうち、小さな値に外れた回答が10と多かった)。外れ値等を棄却後の3法の平均値は、ICP-MS法が0.0810 mg/L、HG-AAS法が0.0791 mg/L、HG-ICP-AES法が0.0795 mg/Lであり、ICP-MS法の平均値はHG-AAS法、HG-ICP-AES法よりも大きい値であった(ICP-MS法とHG-AAS法の間には有意に差が認められた)(図2-2-1-3(1)参照)。本試料中のひ素の調製濃度は0.0800 mg/Lであることを考慮すると、ICP-MS法の平均値は若干高め、水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)は若干低めと考えられた。一般的に知られているように、水素化物発生法では適切な操作(特に前処理、予備還元操作)でないと低値になる可能性、また、ICP-MS法では塩化物イオンによるスペクトル干渉の低減(あるいは補正)等が不十分のために高値になる可能性も考えられる。

上記の3法の分析方法は、水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)が前処理、予備還元、定量の各操作であり、ICP-MS法が前処理、定量の各操作となっている。これらの操作に分けて、それらの詳細として各種の分析操作(各種要因)と分析結果との関連を調べ、下記の10)以降に示す。

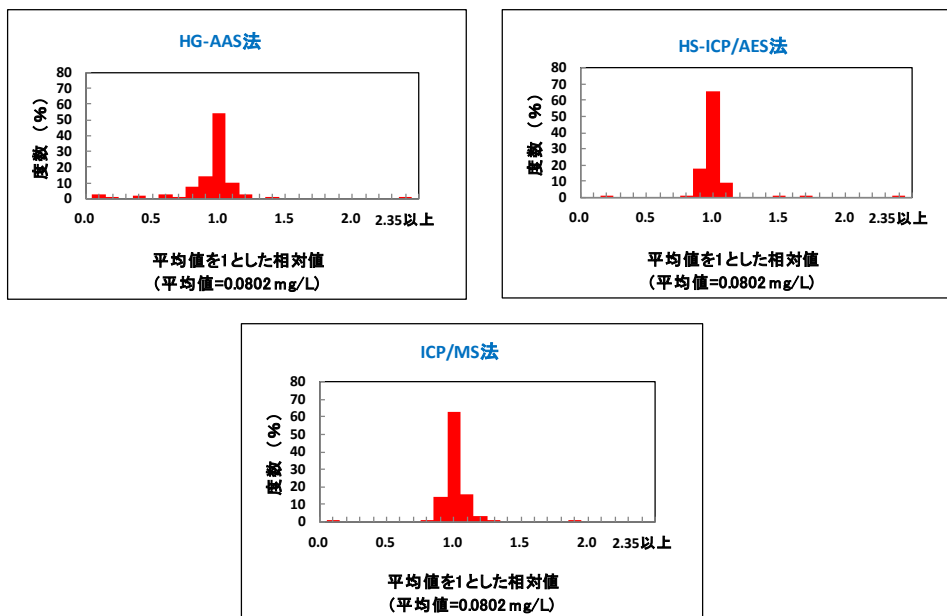


図 2-2-1-3(1) 分析方法別のヒストグラム
横軸は3法とも全体の平均値 0.0802 mg/L を1とした相対値である。

10) 前処理 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法)

水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法) によるひ素の分析方法では、試料中の有機物分解と共にひ素を無機ひ素イオンの形に変換する必要があり、そのために JIS K 0102 では試料液を硝酸・硫酸・過マンガン酸(または硝酸・硫酸・過塩素酸)等の混合酸化剤を加えて加熱し、最終的に硫酸白煙まで加熱して、ひ素を As(V)まで完全に酸化する(なお、硝酸が残存すると分解生成物の窒素酸化物によって水素化物発生が阻害されるので、十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を除去する)。過去の調査では HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法において前処理することなく予備還元操作に進む回答も多数あったが、最近では前処理をしない回答数は減少していた。しかし、HG-AAS 法、HG-ICP-AES とも各 4 回答(計 8 回答)が前処理を行わずに水素化物発生法でひ素の定量をしていた。統計的には有意ではなかったものの、HG-AAS 法、HG-ICP-AES とも前処理をした回答に比べて低値、室間精度 CV も大きな値の傾向であった。JIS K 0102 に定められており、原理的に必要な手順は順守するべきである。

前処理に使用した酸としては硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、過塩素酸が多く、それらの酸を組み合わせた硝酸・硫酸分解、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解、硝酸・硫酸・過塩素酸分解が多かった(表 2-2-1-3(2-1~2-3)参照)、ただし、いずれの前処理を行っても平均値、室間精度 CV とも特段の違いはみられなかった。なお、塩酸のみ(塩酸による煮沸)とした 9 回答(HG-AAS 法 7 回答、HG-ICP-AES 法 2 回答)がみられたが、塩酸には酸化作用がないので、水素化物発生法によるひ素分析の前処理での効果が小さいことに注意が必要である(ただし、この前処理は有機物を含まない試料には簡便でよい方法と考えられる)。

以上のように前処理による分析結果への大きな影響はみられなかったが、今回は有機物を含まず、塩化ナトリウム等の限られた共存成分を含む模擬排水の結果であり、実際の試料では適切な前処理をする(JIS K 0102 に従って分析をする)ことが望まれる。

11) 前処理 (ICP-MS 法)

原理的には HG-AAS 法や HG-ICP-AES 法のように硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム等による酸化分解は必要としないものの、ICP-MS 法で定量する場合も JIS K 0102 では前処理として試料液に酸を添加し、加熱あるいは分解することが求められている。しかし、21 回答は前処理を行っていなかった。適用していた前処理方法は、ほとんどが硝酸の使用(硝酸による煮沸又は硝酸による分解)であった(表 2-2-1-3(2-1~2-3)参照)。

結果をみると、いずれの前処理を行っても、また行わなくても、平均値、室間精度 CV とも違い

はみられなかった。ただし、いずれの前処理とも平均値は調製濃度（0.0800 mg/L）より大きな値となっていた。

表2-2-1-3(2-1) 前処理方法に関する解析（全体）

前処理	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 塩酸・煮沸	9	0.0784	0.00269	3.43
2. 硝酸・煮沸	95	0.0807	0.00513	6.36
3. 塩酸分解	0	—	—	—
4. 硝酸分解	70	0.0813	0.00564	6.95
5. 塩酸・硝酸分解	5	0.0842	0.00935	11.1
6. 硫酸・過塩素酸分解	5	0.0773	0.0109	11.1
7. 硝酸・硫酸分解	102	0.0793	0.00627	7.90
8. 硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	12	0.0804	0.00659	6.95
9. 硫酸・硝酸・過塩素酸分解	13	0.0806	0.00404	5.01
10. その他(塩酸・硝酸・硫酸、塩酸・硝酸・過マンガン酸分解等)	5	0.0808	0.00316	3.91
11. 実施しない	29	0.0798	0.00541	6.78

(注) 1と6の水準間に精度の違いが認められる(危険率5%)。

表2-2-1-3(2-2) 前処理方法に関する解析（HG-AAS法及びHG-ICP-AES法）

前処理	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 塩酸・煮沸	9	0.0784	0.00269	3.43
2. 硝酸・煮沸	1	0.0788	—	—
3. 塩酸分解	0	—	—	—
4. 硝酸分解	1	0.0794	—	—
5. 塩酸・硝酸分解	3	0.0799	0.00358	4.49
6. 硫酸・過塩素酸分解	4	0.0734	0.00777	10.6
7. 硝酸・硫酸分解	101	0.0793	0.00630	7.94
8. 硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	12	0.0804	0.00559	6.95
9. 硫酸・硝酸・過塩素酸分解	13	0.0806	0.00404	5.01
10. その他(塩酸・硝酸・硫酸、塩酸・硝酸・過マンガン酸分解等)	2	0.0783	—	—
11. 実施しない	8	0.0782	0.00684	8.80

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

表2-2-1-3(2-3) 前処理方法に関する解析 (ICP-MS法)

前処理	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 塩酸・煮沸	0	—	—	—
2. 硝酸・煮沸	94	0.0807	0.00516	6.39
3. 塩酸分解	0	—	—	—
4. 硝酸分解	69	0.0812	0.00568	6.99
5. 塩酸・硝酸分解	2	0.0907	—	—
6. 硫酸・過塩素酸分解	1	0.0927	—	—
7. 硝酸・硫酸分解	0	—	—	—
8. 硝酸・硫酸・過マンガン酸分解	0	—	—	—
9. 硫酸・硝酸・過塩素酸分解	0	—	—	—
10. その他(塩酸・硝酸・硫酸、塩酸・硝酸・過マンガン酸分解等)	3	0.0825	0.00232	2.81
11. 実施しない	21	0.0804	0.00480	5.96

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

12) 予備還元(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)

HG-AAS法、HG-ICP-AES法では、前記10)の前処理をした後、その溶液中のひ素を塩酸酸性下でよう化カリウムやアスコルビン酸の還元剤によってAs(III)まで還元し(予備還元)、その後別の還元剤(テトラヒドロホウ酸ナトリウム等を使用)によって水素化物(アルシン)を生成し、検出器に導入する。水素化物発生法に基づくひ素分析において、予備還元の重要性は近年強調されてきており、ごく少数を除くほとんどの回答が予備還元を行っていた。予備還元に関しては、最近ではJIS K 0102の改正が2013年に行われた。その内容としては、「予備還元時の試薬をよう化カリウム単独からよう化カリウムとアスコルビン酸の併用とする」、「予備還元時の塩酸濃度を2倍程度にする(約1.8 mol/Lにする)」、「予備還元時の反応時間を2倍にする(室温で約60分にする)」であった。

予備還元時の試薬については(表2-2-1-3(3)参照)、よう化カリウムとアスコルビン酸の併用が多かったが、よう化カリウム単独も20%近い回答となっている。また、ごく少数(3回答)であるが予備還元を行っていなかった。しかし、これら予備還元の有無、予備還元の試薬によるひ素濃度に関して、有意な違いは平均値、室間精度CVともみられなかった。

予備還元時の塩酸濃度については(表2-2-1-3(4)参照)、1.8 mol/L付近が多かったが、0.9 mol/L以下の回答も20%近くあった。予備還元時の反応時間と温度については(表2-2-1-3(5)参照)、室温で60分が多かった(70%程度の回答)が、60分未満の回答が10%程度あり、また加温している回答も10%近くあった。これらの予備還元時の塩酸濃度、反応時間と温度と分析結果との関係については、いずれも平均値、室間精度CVとも有意な違いはみられなかった。

以上のように予備還元による分析結果への影響はみられなかったが、今回は塩化ナトリウム等の限られた共存成分を含む模擬排水の結果であり、実際の試料では適切な予備還元をする(JIS K 0102に従って分析をする)ことが望まれる。

表2-2-1-3(3) 予備還元時の試薬に関する解析 (HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)

予備還元時の試薬	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 塩酸、よう化カリウム	27	0.0796	0.00640	8.04
2. 塩酸、よう化カリウム、アスコルビン酸	113	0.0794	0.00532	6.70
3. よう化カリウム	1	0.0858	—	—
4. よう化カリウム、アスコルビン酸	6	0.0751	0.0127	16.9
5. アスコルビン酸	1	0.0769	—	—
6. その他(硫酸、よう化ナトリウム、チオ尿素等を使用)	4	0.0744	0.00442	5.94
7. なし(不明を含む)	3	0.0799	0.00416	5.20

(注) 2と4の水準間に精度の違いが認められる(危険率5%)。

(注) 3~5については、塩酸を含む可能性がある。

表2-2-1-3(4) 予備還元時の塩酸濃度に関する解析 (HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)

予備還元時の塩酸濃度 (mol/L)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 0.9 未満	27	0.0804	0.00545	6.79
2. 0.9~2.7 (1.8±0.9)	108	0.0790	0.00555	7.02
3. 2.7 超える	6	0.0797	0.00631	7.91

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

表2-2-1-3(5) 予備還元時の反応時間・温度に関する解析 (HG-AAS法及びHG-ICP-AES法)

予備還元時の時間等(分)		回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD (mg/L)	CV%
室温	1. 60 未満	17	0.0816	0.00731	8.95
	2. 60	106	0.0785	0.00584	7.44
	3. 60 超	9	0.0796	0.00499	6.27
加温	1. 60 未満	11	0.0812	0.00458	5.64
	2. 60	3	0.0741	0.00282	3.80
	3. 60 超	0	—	—	—

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

13) 定量 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法)

HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法では、前記 12) の予備還元をした後、還元剤を用いて水素化物 (アルシン) を発生させて、原子吸光法又は ICP 発光分光分析法でヒ素を測定する。

還元剤としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液が使用されていた。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度は JIS に規定された 10 g/L が半数程度、10 g/L 以外の濃度としては 4~6 g/L が多かった。テトラヒドロホウ酸ナトリウム濃度と分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV に違いはみられなかった。

検出器 (原子吸光装置、ICP 発光装置) への導入方法としては、予備還元後の試料溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、塩酸溶液の 3 液を定量的に導入する方法が多かった (試料溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の 2 液の方法は少なかった)。この導入によりガス状のアルシンの発生であり、干渉する他の成分の発生は少ないために、必ずしもバックグラウンド補正の必要性はない。バックグラウンド補正を実施するかしないかで結果に差が出るとは予想されなかったが、HG-AAS 法で偏光ゼーマンによる補正をした回答に比べて、重水素ランプ補正及び補正なしとした回答が室間変動大きいという結果となった。原理的に考えても、バックグラウンド補正が室間変動と直接関連することはないと思われ、この結果の原因は不明である。なお、HG-AAS 法における原子化方法としては、約 3/4 が加熱石英セルであり、他は水素-アルゴンフレーム等の使用であったが、原子化の方法と分析結果の関係については平均値、室間精度 CV とともに違いはみられ

なかった。

定量の方法は、すべて絶対検量線法であった。

測定波長としては、HG-AAS 法ではほとんどが 194 nm (1 回答が 196) であった。HG-ICP-AES 法の波長は 194 nm (回答の 70%) 及び 189 nm (30%) であったが、ふたつの波長による平均値、室間精度 CV に違いはみられなかった。

14) 定量 (ICP-MS 法)

ICP-MS 法では、前記 11) の前処理をした後にひ素を定量する。

ひ素分析における ICP-MS 法では、塩化物イオンによるスペクトル干渉($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ によるスペクトル干渉)があり、その低減(あるいは補正)しないで測定すると高値となる。今回の試料は海水の約 1/10 の塩化ナトリウム 3000 mg/L (Cl として約 1800 mg/L) を含有しているため、塩化物イオンによるスペクトル干渉($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ による干渉)がある。その低減・補正の方法としては、「二重収束形の MS で測定する」、「コリジョン・リアクションセルを使用する」、「補正式を用いて補正する」、「ひ素を水素化物として ICP へ導入して測定する」、これらが JIS K 0102 に記載されている。

これらのスペクトル干渉の低減・補正の方法のうち、コリジョン・リアクションセルは 3 回答を除き、大部分(98.4%) で使用していた。しかし、補正式の利用は 1 回答(^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体比が一定である方法) と少なかった。二重収束形の MS を用いた測定はなく、すべての回答は四重極形の質量分析装置であり(二重収束とする回答がいくつか示されていたが、MS の型式等から四重極と思われた)。また、水素化物として導入する方法はなかったと思われた。

コリジョン・リアクションセルを使用では、ヘリウムによるコリジョンモードを採用した回答が 165 であり、水素(回答数 13) やメタン(2) によるリアクションモードを採用した回答を大きく上回っていた(他に、酸素(3)、ヘリウムと水素の混合(6)を採用した回答もあった)。ガス量については、ほとんどの回答が 4~10 mL/分と十分な量であり、使用したガスと分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。なお、コリジョン・リアクションセルを使用しなかったという 3 回答のうち 1 回答は補正式による補正を行っていた。したがって、低減・補正を行わなかったのは 2 回答であり、この回答が少ないため低減・補正した回答との違いはわからなかった。

非スペクトル干渉の補正法としてほとんどの回答(94.2%) で内標準法が用いられていた(表 2-2-1-3(6) 参照)。内標準元素としての回答は 7 元素であり(10 回答以上では 5 元素)、多い順にガリウム、イットリウム、インジウム、ロジウム、ゲルマニウムであった(表 2-2-1-3(7) 参照)。内標準物質の選択による分析結果への影響は明確ではなかったが、ロジウムを用いた場合の室間精度 CV はガリウムやイットリウムに比べて有意に大きく、平均値(0.0836 mg/L) はガリウムやイットリウムに比べて(有意ではなかったが)大きかった。ロジウムは機種によって、あるいはコリジョン・リアクションガスの選択によって、マトリックス元素に対する挙動が他の元素と異なる場合があることが知られており、過去ではそれを反映した結果がみられていた。ロジウム使用での今回の結果は大きい値である(過去と逆の結果である)が、内標準元素としてロジウムを使用するには注意が必要と考えられる。

質量数としては、ほとんどが 75 であった(他の質量数としては、91 が 3 回答、111 が 1 回答であった)。

表2-2-1-3(6) 定量方法に関する解析 (ICP-MS法)

定量方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 絶対検量線法	5	0.0807	0.00400	4.95
2. 標準添加法	6	0.0785	0.00765	9.74
3. 内標準法	180	0.0811	0.00541	6.67

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

表2-2-1-3(7) 内標準物質に関する解析 (ICP-MS法)

内標準物質	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. Y	62	0.0802	0.00425	5.30
2. In	26	0.0832	0.00579	6.96
3. Rh	12	0.0830	0.00910	11.0
4. Te	2	0.0812	-	-
5. Ga	66	0.0808	0.00560	6.93
6. Ge	10	0.0823	0.00310	3.77
7. Co	2	0.0770	-	-

(注1) 1と3、3と6の水準間に精度の違いが認められる(危険率5%)。

(注2) 表2-2-1-3(6)の定量方法(内標準法)における内標準物を示す。

(c) 過去の結果との比較

最近実施されたひ素関連の調査結果の概要は、表2-2-1-3(8)のとおりである。そのうち水質関連の調査は3回あり、それらの結果は、平成17年度の模擬水質では平均値0.00328 mg/L、室間精度CV 19.6%、平成25年度の模擬水質では平均値0.00761 mg/L、室間精度CV 12.1%、今年度(平成30年度)の模擬排水では平均値0.0802 mg/L、室間精度CV 7.2%であった。17年度と25年度の比較では、模擬水質でひ素濃度は同レベルであったが、25年度の試料の共存物質の種類及び濃度とも多かったにも関わらず、室間精度CVは19.6%から12.1%と良くなっていた(さらに、平成30年度の模擬排水では室間精度CV 7.2%と良くなっていた)。この傾向から、わが国の分析機関における水質試料中のひ素の分析技術は向上していると考えられる。

ひ素の分析方法のうち主なものは、前記のように水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)とICP-MS法の3法であり、これらの方法別の水質関連の調査の結果は表2-2-1-3(9)のとおりである。分析方法の適用に関しては、平成17(2005)年度ではICP-MS法がJIS K 0102に採用されていなかったためか、ICP-MS法による回答は10と少なかった。2009年にJIS K 0102に採用され、25(2013)年度では143、30(2018)年度では192と回答が増え、30年度では水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)の回答数を超えていた。

分析方法別の分析結果については、17年度では水素化物発生法(HG-AAS法、HG-ICP-AES法)とICP-MS法の平均値に違いはなかったが、25、30年度では違いがみられ、ICP-MS法は高めとなった(また、調製濃度よりも高めであった)。17年度の試料の共存物質(塩化物イオン)濃度は低い、25、30年度では共存物質濃度が増えたためと考えられた(塩化物イオンによるスペクトル干渉の低減(あるいは補正)が不十分の可能性が考えられた)。

表2-2-1-3(8) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較(全体)

実施年度(平成)	試料	平均値(注)	室間精度CV%	備考
16	下水汚泥の焼却残さ	16.0	32.8	底質調査方法
17	模擬水質	0.00328	19.6	NaCl 15 mg/L
18	土壌	4.27	26.2	底質調査方法
20	廃棄物(ばいじん)溶出液	0.0392	13.3	水による溶出液
24	土壌	0.817	31.2	農用地土壌
25	模擬水質	0.00761	12.1	人工海水の1/10(NaCl 2350 mg/L、その他の化合物)
	底質(海域)	6.02	17.4	H24追跡調査(農用地土壌での分析)
30	模擬排水	0.0802	7.2	NaCl 3000 mg/L

(注)水質試料はmg/L、土壌・底質試料はmg/kg

表2-2-1-3(9) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較（水質試料）

分析方法	平成17年度			平成25年度			平成30年度		
	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV %	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV %	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 CV %
1. HG-AAS法	253	0.00331	19.8	150	0.00744	13.2	94	0.0791	8.7
2. HG-ICP-AES法	95	0.00318	18.6	67	0.00746	10.6	62	0.0793	4.9
3. ICP-MS法	10	0.00334	5.6	143	0.00787	11.0	192	0.0810	6.8
備考(調製濃度)	0.0034 mg/L			0.0075 mg/L			0.0800 mg/L		
備考(告示の方法)	H17ではICP-MS法は水質環境基準や排水基準の方法でなかった								

(d) 総括評価・今後の課題

模擬排水中のひ素の結果は、外れ値の 22 回答を棄却すると、平均値 0.0802 mg/L は調製濃度 0.0800 mg/L と概略一致し、室間精度(CV) は 7.23%であり、全体的には良好であった。しかし、外れ値の原因として計算間違い（又は報告間違い）と想定される単純なミスが多くみられ、これらを回避するためには各機関で構築されている確認の体制を見直すことが望まれる。

今回は ICP-MS 法を使用してひ素を分析する回答が多くなり、HG-AAS 法(過去では一番多かった方法) の 2 倍以上、これまでの本調査で最も多い割合を占めた。ひ素の ICP-MS 法では試料に共存することの多い塩化物イオンによるスペクトル干渉 ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 等によるスペクトル干渉) が問題であったが、コリジョン・リアクションセルを用いた方法によって、ICP-MS 法によるひ素分析がより手軽になり、幅広く用いられるようになったものと考えられる。実際、今回の調査でも、ICP-MS 法を使用したほとんどの回答がコリジョン・リアクションセルを使用していた。

しかし、ICP-MS 法ではわずかながら調製濃度より高い値となり、水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法) との違いがみられ、共存する塩化物イオンからのスペクトル干渉が必ずしも確実に除去できていないことを疑わせる結果が含まれていた可能性が考えられた。今後、コリジョン・リアクションセルでは、より適切な操作が望まれる。

水素化物発生法 (HG-AAS 法、HG-ICP-AES 法) では、HG-AAS 法と HG-ICP-AES 法に違いはみられなかったが、小さい値の外れ値が多くみられ、調製濃度より若干低い値となった（このことが ICP-MS 法との違いになったと考えられた）。一般的に知られているように水素化物発生法では操作により低値になる傾向があり、適切な前処理の実施や適切な予備還元の実施等 (JIS K 0102 に従った分析) が重要と考えられる。

(4) 鉄

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は 378 であった。検出下限未満はなかったが、Grubbs 検定による外れ値は 12 回答（小さい値 4 回答、大きい回答 8 回答）であった。大きな室内精度 CV による外れ値は 4 回答であった。外れ値棄却後の 362 回答の平均値は 0.686 mg/L、室間精度 CV は 7.67% 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（0.689 mg/L）はほぼ一致しており、また設定濃度（0.700 mg/L）とも近い値となった。室内精度 CV は 1.75% で、全体的には室間精度 CV、室内精度 CV とともにまずまずの結果であった。

用いられた分析方法は、ICP 発光分光分析法が 215 回答と最も多く、続いて ICP 質量分析法が 86 回答、フレーム原子吸光法が 72 回答、電気加熱原子吸光法が 5 回答であった。ICP 発光分光分析法が全体の 56.9 % を占めており、また外れ値はそのうち 7 回答であった。フレーム原子吸光法は全体の 19.0% であったが、外れ値の数は ICP 発光分光分析法と同数であり、その割合は最も高かった。ICP 質量分析法は、外れ値が 2 回答のみであった。外れ値棄却後の平均値及び室間精度 CV を比較すると、フレーム原子吸光法と ICP 発光分光分析法の平均値（それぞれ 0.705 mg/L と 0.678 mg/L）の間に違いが認められ、またフレーム原子吸光法と ICP 質量分析法（それぞれ室間精度 CV 8.02 % と 5.63%）、ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法（それぞれ室間精度 CV 8.08 % と 5.63 %）の間に精度の違いが認められた。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-2-1-4(1) に示した。378 回答のうち、外れ値となったのは 16 回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが 7 回答ともっとも多かった。その他の原因として考えられたのは、標準液の調製ミスが疑われるのが 4 回答、装置の調整不十分と思われるものが 2 回答、バックグラウンドの高さが原因と思われるものが 1 回答、ICP 発光分光分析法における不適切な内標準の選択によるものと思われるものが 1 回答、試料の汚染が疑われるものが 1 回答であった。

表 2-2-1-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	フレーム原子吸光法	共存物質の影響の低減対策を行わなかったため。	他の機関の分析結果より、フレーム原子吸光法においては共存物質の影響はそれほどないと考えられる。室内精度に問題がなかったことから、検量線作成用標準液の調製ミスが疑われる。
B	Grubbs 大	フレーム原子吸光法	20 倍希釈する前の濃度に換算して、チェックでも換算に築かず報告したため	アンケートの回答の通り、報告ミスが理由であると考えられる。
C	Grubbs 大	フレーム原子吸光法	入力ミスにより、1 つの報告値が 719 mg/L と認識され、外れ値と計算された。「0.719」と入力するところを「0719」と入力した。	アンケートの回答の通り、報告書への入力ミスが原因である。
D	Grubbs 大	フレーム原子吸光法	普段と違う濃度範囲で検量線を作成していたので、検量線の吸光度がいつもより低くなっていたのに気付かなかった。	一連の分析で得られた Mn の値には問題がないので、検量線作成用標準液の調製ミスが疑われる。
E	室内大	フレーム	—	一連の分析で得られた Mn の値には問題がない

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
		原子吸光法		いので、試料の調製は適切であったと考えられる。結果 3 は設定値に近く、結果 1, 2 が低値であったことから、装置の調整が不十分であったことが原因の一つであると疑われる。
F	Grubbs 大	フレイム原子吸光法	標準液の調整に原因があったのではないかと思われる。	一連の分析で得られた Cd, Pb, Mn の値には問題がないので、アンケートの回答通り、検量線作成用 Fe 標準液の調製ミスが疑われる。
G	Grubbs 小	フレイム原子吸光法	試料を 20 倍希釈し、その測定値を 1/20 倍した値を報告値としたと推測	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
H	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	今回は ICP-OES を使用して分析した。ネブライザーの不調により指示値が不安定な状態となっていた。	Fe の発光強度が非常に小さいことから、アンケートの回答の通りネブライザーの不調などにより試料導入が適切に行われていなかったことが疑われる。報告値が高い値となった理由については不明であるが、同時に測定したと思われる Mn の値も高いことから、検量線作成用標準液の調製ミスが疑われる。
I	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	濃度の希釈倍率を倍の値で計算し算出してしまったため、半分の濃度になったと推測される。	報告値が調製値の約半分であり、また同時に測定している Mn も同様の結果となっていることから、アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
J	室内大	ICP 発光分光分析法	測定前の機器の校正・ネブライザーのメンテナンス不足が原因と考えられる。	同時測定していると思われる Mn の室内精度は適切であるため、試料導入系には問題ないと思われる。発光強度の測定においてバックグラウンド補正を実施しておらず、S/B 比が小さいことがばらつきの一因となっていることも考えられる。
K	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	チューブやコネクタが劣化しており検量線の作成やサンプルの測定に影響を与えた。	内標準法で定量分析法を実施しており、内標準として使用した In 303.936 nm の信号強度が試料においてブランクに対して 0.63~0.66 に減感していた。このような条件では内標準による補正が十分に機能しないので、内標準の感度低下が 0.8 程度となるように試料を希釈するなどの対策が必要である。また、In の 303.936 nm は中性原子線であり、Fe のイオン線に対しては適切な内標準ではなく、今回は過補正による高濃度が観測されたと考えられる。Fe を分析する際の内標準元素としては、Y や Yb 等のイオン線を使用の方が適切である。
L	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	分析方法のミス(前処理を固相抽出で行ったが、カラムに吸着しなかったのではないか。)	室間精度と、標準液を用いた添加回収試験の結果には問題がみられなかったので、固相抽出の操作には問題がなかったと推察される(回収率が悪い場合には室間精度も悪くなる)。報告値が設定値の約 0.05 倍であることから、計算ミスが疑われる
M	室内大	ICP 発光分光分析法	CV%を計算したところ 7.08%で 7.68%を超えていない。(事務局)	同時測定していると考えられる Cd と Mn の室内精度に問題はないので、3 試料の内の 1 つで汚染があったと推察される。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			注:本調査では自由度を n-1 で計算している。)	
N	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	回答なし。	報告値が設定値の約 1000 倍であり、単位を間違えたか報告書の入力ミスであると考えられる。
0	Grubbs 小	ICP 質量分析法	回答なし。	報告値が設定値の約 0.1 倍であり、計算ミスが疑われる。
P	室内大	ICP 質量分析法	直前のサンプル濃度が高く、メモリー効果があったため。	1 回目の測定において内標準の信号強度が非常に大きく、補正により結果 1 が結果 2 及び 3 と比較して低値となっていたために室内精度が大きくなっていた。He モードで測定した元素 (Cd、Pb、As、Mn) には問題がなかったため、H ₂ モードへの移行の際に試料導入又はセルガスの切り替えの問題があったと推察される。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値となった回答は、公的機関で 86 回答のうち 5 回答 (棄却率 5.8 %)、民間機関で 289 回答のうち 8 回答 (棄却率 2.8 %) であり、公的機関の方が若干棄却率が大きかった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関 (0.687 mg/L) と民間機関 (0.686 mg/L) とほぼ一致しており、室間精度 CV も同程度であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

いずれの水準においても平均値に違いは認められなかったが、室間精度 CV については、ISO/IEC 17025 (有 : 5.73 %、無 : 8.17%) と MLAP (有 : 5.30 %、無 : 8.02 %) の水準において、いずれも認証等の取得有で室間精度 CV が小さい結果となった。

3) 分析全体－分析者の経験度

分析種担当者の経験年数及び分析主担当者の実績 (昨年度の試料数) が平均値及び室間精度 CV に及ぼす影響に差は認められなかった。

4) 分析全体－その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の分析経験、分析に要した日数については、明確な影響を認められなかった。室内精度 CV については、2%未満、2%以上 5%未満、5%以上 10%未満、10%以上の 4 水準について比較したところ、2%未満の水準で室間精度 CV が最も小さく (7.06%)、また 5%以上 10%未満の水準 (9.95%) との間に差が認められた。分析開始日についても、水準間において室間精度 CV に差が認められたものの、明確な理由は不明である。

5) 分析方法等－分析方法

フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法について結果を比較すると、平均値については ICP 発光分析法 (0.678 mg/L) とフレーム原子吸光法 (0.705 mg/L) の水準間で違いが認められた。ICP 発光分光分析法の平均値は、電気加熱原子吸光法と ICP 質量分析法の平均値 (それぞれ 0.691 mg/L 及び 0.691 mg/L) と比較してもやや低値であった。室間精度 CV については、フレーム原子吸光法 (8.02%) 及び ICP 発光分光分析法 (8.08%) と、ICP 質量分析法 (5.63%) の水準間でそれぞれ差が認められた。

6) 分析方法等－使用した水

配布した試料を希釈した水と、測定に使用した水については明確な影響は認められなかった。

ただし、蒸留水を使用した水準において室間精度 CV が他の水準（イオン交換水、超純水）と比較してやや大きい値となった。

7) 前処理－試料量、前処理、前処理後の溶液量

分析用試料の分取量（試料量）について、50 mL 未満、50 mL 以上 100 mL 未満、100 mL 以上 500 mL 未満、500 mL 以上の 4 水準で検定を行った。平均値には有意な差が認められなかったが、100 mL 以上 500 mL 未満の水準において、50 mL 未満と 50 mL 以上 100 mL 未満の水準と比較して室間精度 CV が悪い結果となった。

前処理（酸処理法）及び前処理後の定容量については明確な影響は認められなかった。

8) 溶媒抽出等

溶媒抽出法及び固相抽出法については、明確な影響は認められなかった。

9) 原子吸光法の分析条件

フレーム原子吸光法が 65 回答、電気加熱原子吸光法が 5 回答で、平均値（室間精度 CV）はそれぞれ 0.705 mg/L (8.02%) 及び 0.691 mg/L (5.50%) であった。分析条件が与える影響については明確な影響は認められなかった。

10) ICP 発光分光分析法の分析条件

ICP 発光分光分析法の回答数は 208 回答と分析方法別で最も多く、平均値及び室間精度 CV はそれぞれ 0.678 mg/L, 8.08% であった。

試験溶液の希釈倍率について、1 未満、1 以上 5 未満、5 以上 10 未満、10 以上の 4 水準で検定を行ったところ、平均値において 1 未満の水準（0.597 mg/L）と他の水準間で差が認められ、明らかに低値となった。

他の分析条件については明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法の分析条件

ICP 質量分析法の回答数は 84 回答と ICP 発光分光分析法に次いで多く、平均値及び室間精度 CV はそれぞれ 0.691 mg/L, 5.63% であった。分析条件が与える影響については明確な影響は認められなかった。平均値は調製値（0.700 mg/L）とほぼ一致しており、また室間精度 CV も良好であった。

12) 検量線の作成等

定量方法について、絶対検量線法（121 回答）、標準添加法（7 回答）、内標準法（232 回答）の 3 水準で解析を実施したところ、絶対検量線法の水準において室間精度 CV が 10.1% と非常に大きく、他の水準（標準添加法：2.26%、内標準法：5.79%）と差が認められた。また、有意な差は認められなかったものの、絶対検量線法の平均値（0.679 mg/L）は、標準添加法（0.697 mg/L）及び内標準法（0.691 mg/L）と比較して低値となった。

検量線の点数については、3 未満、3 以上 5 未満、5 以上 10 未満、10 以上の 4 水準で解析したところ、3 未満の水準の平均値（0.578 mg/L）が、それぞれ 3 以上 5 未満（0.686 mg/L）及び 5 以上 10 未満（0.688 mg/L）の水準と比較して有意に低値となった。

検量線最高濃度との比について、0.25 未満、0.25 以上 0.5 未満、0.5 以上 1 未満、1 以上の 4 水準で解析した結果、1 以上の水準において、他の水準と比較して有意に室間精度 CV が悪い結果（13.6%）となった。

他の条件については、明確な影響は認められなかった。

13) IDL 及び MDL

IDL（装置検出下限値）について、0.0005 mg/L 未満、0.0005 mg/L 以上 0.001 mg/L 未満、0.001 mg/L 以上 0.005 mg/L 未満、0.005 mg/L 以上の 4 水準で解析したところ、0.0005 mg/L 以上 0.001 mg/L 未満の水準で他の水準と比較して室間精度 CV が小さい値となった。

MDL（方法検出下限値）については、0.0005 mg/L 未満、0.0005 mg/L 以上 0.001 mg/L 未満、0.001

mg/L 以上 0.005 mg/L 未満、0.005 mg/L 以上の 4 水準で解析したところ、0.005 mg/L 以上の水準で他の水準と比較して室間精度 CV が大きい値となった。

IDL 及び MDL の算出方法については、明確な影響は認められなかった。

14) 試料の保存状況

試料の保存時間について、24 時間未満、24 時間以上 72 時間未満、72 時間以上 504 時間未満、504 時間以上の 4 水準で解析を行った。24 時間未満の平均値 (0.671 mg/L) と 24 時間以上 72 時間未満 (0.707 mg/L) に違いが認められたが、明確な理由は不明である。

保存方法と保存温度には明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中の鉄の分析は近年実施されていない。統一精度管理調査における鉄の分析は、昭和 61 年に道路堆積物を使用して実施されたのみである。前処理法 (硝酸—過塩素酸—フッ化水素酸分解) 及び分析方法 (原子吸光法及び吸光光度法) が今回の模擬排水試料と大きく異なるため、結果の比較は行わなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

今回の鉄の調査においては、排水基準告示で定められたフレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法に加えて、近年の装置の適用範囲の拡大を考慮して ICP 質量分析法も使用可能とした。その結果、ICP 質量分析法による回答数が 378 回答中 86 回答と 2 割以上を占めており、排水分析においても ICP 質量分析法の需要が今後益々高まっていくと考えられる。

分析法別に平均値を比較すると、ICP 発光分光分析法の平均値が他の分析法と比較して低値となっていた。今回の模擬排水試料は共存成分として塩化ナトリウムを 3000 mg/L 含んでおり、ICP 発光分光分析法における非スペクトル干渉が大きな問題となる。低希釈倍率で分析した場合、絶対検量線法で低値となるのはもちろんであるが、内標準法を適用する場合にも適切な内標準元素を選択しないと補正が十分機能しないので注意が必要である。ただし、内標準の選択の際には、中性原子線・イオン線の違いや、イオン化エネルギー/励起エネルギーの類似性など、非常に複雑な検討が必要となる。内標準法による補正が困難な場合には、溶媒抽出法や固相抽出法等の化学分離による共存成分の除去や、標準添加法の適用が有効である。

原子吸光法や ICP 質量分析法については、今回の調査で特段の課題はみられなかった。ICP 質量分析による鉄の分析で問題となる ArO や CaO のスペクトル干渉については、コリジョン・リアクションセルで CaO の干渉が完全に除去できないことが懸念されている。今回の模擬排水試料はカルシウムが高濃度で含まれないために問題とならなかったが、今後この課題を解決するにはカルシウムを共存成分として高濃度に含む模擬試料を使用した調査が必要となるであろう。

最後に、棄却された回答のほとんどは、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であった。また、日常的な装置の点検やバリデーション (検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認) を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

(5) マンガン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は395で、全項目中で最も多かった。検出下限未満はなかったが、Grubbsの検定による外れ値は13回答（小さい値9回答、大きい回答4回答）であった。大きな室内精度CVによる外れ値は1回答あった。外れ値等棄却後の381回答の平均値は0.487 mg/L、室間精度CVは6.47%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（0.490 mg/L）はほぼ一致しており、また設定濃度（0.500 mg/L）とも近い値となった。また、室内精度CVは1.37%であり、全体的には室間精度CV、室内精度CVともまずまずの結果であった。

用いられた分析方法は、ICP発光分光分析法が196回答と最も多く、続いてICP質量分析法が130回答、フレイム原子吸光法が67回答、電気加熱原子吸光法が2回答で、その他が1回答であった。ICP発光分光分析法が全体の49.6%を占めており、また外れ値はそのうち8回答（棄却率4.1%）であった。フレイム原子吸光法とICP質量分析法の外れ値はそれぞれ3回答であったが、棄却率はそれぞれ4.5%、2.3%であり、ICP質量分析法の棄却率が最も小さかった。外れ値棄却後の平均値及び室間精度CVを分析法毎に比較すると、平均値についてはフレイム原子吸光法とICP発光分光分析法（それぞれ0.496 mg/Lと0.480 mg/L）、ICP発光分光分析法とICP質量分析法（それぞれ0.480 mg/Lと0.494 mg/L）の間に違いが認められた。また精度についてはフレイム原子吸光法とICP質量分析法（それぞれ室間精度CV 6.83%と5.05%）、ICP発光分光分析法とICP質量分析法（それぞれ室間精度CV 6.99%と5.05%）の間に違いが認められた。

2) 個別機関外れ値等の評価

棄却された回答へのアンケート調査の概要を表2-2-1-5(1)に示した。395回答のうち、外れ値となったのは14回答で、計算ミスや報告書の記入ミスが疑われるものが7回答ともっとも多く、ICP発光分光分析法における絶対検量線法の適用により低値となったと思われるものが3回答、ICP発光分光分析法における不適切な内標準の選択によるものと思われるものが1回答、標準液の調製ミスが疑われるのが1回答、装置の調整不十分と思われるものが1回答、試料の汚染が疑われるものが1回答であった。

表2-2-1-5(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	フレイム原子吸光法	20倍希釈する前の濃度に換算した値を報告。チェックでも気付かずに報告したため。	アンケートの回答の通り、報告ミスが原因であると考えられる。
B	Grubbs 小	フレイム原子吸光法	フレイム法で鉄とマンガンの測定時にマンガンは検量線の範囲を外れたため、2.5倍希釈(8 mL→20 mL)を行ったが、鉄と同じく希釈なしで計算してしまった。	アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
C	Grubbs 小	フレイム原子吸光法	試料を20倍希釈し、その測定値を1/20した値を報告値としたと推測	添付資料がないために確認できないが、報告値が調製値の約0.05倍であることから、計算ミスが疑われる。
D	Grubbs 大	ICP発光分光分析法	今回はICP-OESを使用して分析した。ネブライザーの不調	Mnの発光強度が非常に小さいことから、アンケートの回答の通りネブライザーの不調などにより試料導入が適切に行われていなかった

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			により指示値が不安定な状態となっていた。	ことが疑われる。報告値が高い値となった理由については不明であるが、同時に測定したと思われる Fe の値も高いところから、検量線作成用標準液の調製ミスが疑われる。
E	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	濃度の希釈倍率を倍の値で計算し算出してしまったため、半分の濃度になったと推測される。	報告値が調製値の約 0.5 倍であり、また同時に測定している Fe も同様の結果となっていることから、アンケートの回答の通り、計算ミスが原因であると考えられる。
F	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	(回答なし)	内標準法で定量分析法を実施しており、内標準として使用した In 303.936 nm の信号強度が試料においてブランクに対して 0.59~0.60 に減感していた。このような条件では内標準による補正が十分に機能しないので、内標準の感度低下が 0.8 程度となるように試料を希釈するなどの対策が必要である。また、In の 303.936 nm は中性原子線であり、Mn のイオン線に対しては適切な内標準ではなく、今回は過補正による高濃度が観測されたと考えられる。Fe を分析する際の内標準元素としては、Y や Yb 等のイオン線を使用する方が適切である。
G	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	(回答なし)	定量法として絶対検量線法を用いており、共存成分による非スペクトル干渉の影響により発光強度が減感して低値となったと考えられる。
H	Grubbs 大	ICP 発光分光分析法	機器が安定せず測定したため	添付資料がないために確認できないが、経時的に信号強度が小さくなっているために、アンケートの回答の通り機器の安定前に測定を開始した可能性がある。
I	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	(回答なし)	定量法として絶対検量線法を用いており、共存成分による非スペクトル干渉の影響により発光強度が減感して低値となったと考えられる。
J	Grubbs 小	ICP 発光分光分析法	ネブライザーの劣化	定量法として絶対検量線法を用いており、共存成分による非スペクトル干渉の影響により発光強度が減感して低値となったと考えられる。 アンケートの回答にあるネブライザーの劣化も否定できないが、全体として感度が低下するために試料のみ低濃度となる原因とは考えにくい。
K	室内大	ICP 発光分光分析法	具体的には不明	詳細は不明であるが、同時分析している Fe の信号強度がばらついていないことから、Mn の汚染が疑われる。
L	Grubbs 小	ICP 質量分析法	(回答なし)	報告値が設定値の約 0.1 倍であり、計算ミスが疑われる。
M	Grubbs 小	ICP 質量分析法	結果入力の際に 1/10 の数値を入力してしまった。	報告値が設定値の約 0.1 倍であり、アンケートの回答の通り、報告ミスが原因であると考えられる。
N	Grubbs 小	ICP 質量	検量線の取り方を	添付資料がないために確認できないが、検量

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
		分析法	誤ったため、サンプル実測値が検量線の設定範囲内に入っていなかったため。	線の範囲には入っていると思われる。報告値が設定値の約 0.5 倍であり、他の元素の結果から推察すると、検量線濃度の入力ミスや計算ミスが疑われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析全体－分析機関区分

外れ値となった回答は、公的機関で 99 回答のうち 3 回答（棄却率 3.0 %）、民間機関で 296 回答のうち 11 回答（棄却率 3.7 %）であり、民間機関の棄却率がわずかに高かった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（0.494 mg/L）と民間機関（0.485 mg/L）とほぼ一致しており、室間精度 CV も同程度であった。

2) 分析全体－国際的な認証値等の取得

いずれの水準においても平均値や室間精度 CV に違いは認められなかったが、室間精度 CV についてはいずれも認証等の取得有でやや小さくなる傾向がみられた。

3) 分析全体－分析者の経験度

分析種担当者の経験年数及び分析主担当者の実績（昨年度の試料数）が平均値及び室間精度 CV に及ぼす影響に差は認められなかった。

4) 分析全体－その他

分析担当者以外の分析結果の確認、分析担当者の分析経験については、明確な影響は認められなかった。

室内精度 CV については、2%未満、2%以上 5%未満、5%以上 10%未満、10%以上の 4 水準について比較したところ、2%未満の水準で室間精度 CV が最も小さく（6.14%）、また 2%以上 5%未満の水準（8.67%）との間に差が認められた。

分析に要した日数については、28 日以上水準において室間精度 CV が 8.05%と最も大きく、7 日以上 28 日未満の水準（5.37%）と差が認められた。

分析開始日については 8 月 3 日以前、8 月 4 日～8 月 10 日、8 月 11 日～8 月 17 日、8 月 18 日以降の 4 水準で比較したところ、8 月 11 日～8 月 17 日と 8 月 18 日以降の水準で室間精度 CV が大きく、それぞれ 8 月 3 日以前及び 8 月 4 日～8 月 10 日の水準と差が認められた。

5) 分析方法等－分析方法

フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法について結果を比較すると、平均値について ICP 発光分光分析法（0.480 mg/L）とフレーム原子吸光法（0.496 mg/L）の水準間および ICP 発光分光分析法（0.480 mg/L）と ICP 質量分析法（0.494 mg/L）ので違いが認められた。ICP 発光分光分析法の平均値は、電気加熱原子吸光法の平均値（それぞれ 0.491 mg/L）と比較してもやや低値であった。室間精度 CV については、フレーム原子吸光法（6.83%）及び ICP 発光分光分析法（6.99%）と、ICP 質量分析法（5.05%）の水準間でそれぞれ差が認められた。

6) 分析方法等－使用した水

配布した試料を希釈した水と、測定に使用した水については平均値に対しては明確な影響は認められなかった。室間精度 CV は水の種類によって違いが認められたが、明確な理由は不明である。

7) 前処理－試料量、前処理、前処理後の溶液量

前処理後の定容量について、50 mL 未満、50 mL 以上 100 mL 未満、100 mL 以上 500 mL 未満、500 mL 以上の 4 水準で検定を行った。平均値には有意な差が認められなかったが、100 mL 以上

500 mL 未満の水準において、50 mL 未満及び 50 mL 以上 100 mL 未満の水準と比較して室間精度 CV が良い結果となった。

分析用試料の分取量及び前処理（酸処理法）については、明確な影響は認められなかった。

8) 溶媒抽出等

溶媒抽出法及び固相抽出法については、明確な影響は認められなかった。

9) 原子吸光法の分析条件

フレーム原子吸光法が 64 回答、電気加熱原子吸光法が 2 回答で、平均値（室間精度 CV）はそれぞれ 0.496 mg/L (6.83%) 及び 0.491 mg/L (—) であった。分析条件が与える影響については明確な影響は認められなかった。

10) ICP 発光分光分析法の分析条件

ICP 発光分光分析法の回答数は 188 回答と分析方法別で最も多く、平均値及び室間精度 CV はそれぞれ 0.480 mg/L、6.99% であった。

試験溶液の希釈倍率について、1 未満、1 以上 5 未満、5 以上 10 未満、10 以上の 4 水準で検定を行ったところ、平均値はそれぞれ 0.448 mg/L、0.476 mg/L、0.498 mg/L、0.492 mg/L であった。調製値 (0.500 mg/L) 及び他の分析法の平均値から、希釈率が 5 未満の場合に分析値が低値となったと考えられる。

測光方式について、室間精度 CV において横方向 (67 回答 : 7.86%) と軸方向 (120 回答 : 6.43%) の水準間で差が認められた。また、検出部についても、室間精度 CV において光電子増倍管 (45 回答 : 9.16%) と半導体検出器 (126 回答 : 6.34%) 及びその他 (13 回答 : 4.38%) の水準間で差が認められた。これは、半導体検出器を装備した装置が軸方向測光方式を採用しており、一般的に横方向測光を採用している光電子増倍管を装備した装置よりも高感度測定が可能であることが原因であると考えられる。

他の分析条件については明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法の分析条件

ICP 質量分析法の回答数は 127 回答と ICP 発光分光分析法に次いで多く、平均値及び室間精度 CV はそれぞれ 0.494 mg/L、5.05 % であった。分析条件が与える影響については明確な影響は認められなかった。平均値は調製値 (0.500 mg/L) とほぼ一致しており、また室間精度 CV は分析方法の中で最も良好であった。

12) 検量線の作成等

定量方法について、絶対検量線法 (114 回答)、標準添加法 (6 回答)、内標準法 (260 回答) の 3 水準間で解析を実施した。絶対検量線法の平均値及び室間精度 CV (0.477 mg/L 及び 9.06%) は、内標準法 (0.492 mg/L 及び 4.81%) と水準間で差が認められた。また有意な差は認められなかったものの、標準添加法 (0.495 mg/L 及び 3.49%) と比較しても、絶対検量線法で得られた結果は低値で室間精度 CV が悪かった。

内標準法を適用する場合の使用する内標準の違いにより、いくつかの水準間で室間精度 CV 違いが認められた。ICP 発光分光分析法においては、In を使用した場合にその室間精度 CV が Y よりも有意に大きく、また平均値 (0.525 mg/L) が調製値 (0.500 mg/L) よりも高値となった。ICP 質量分析法においては、Ga と Co を使用した場合に室間精度 CV が比較的良好であったが、その原因については不明である。

検量線の点数については、3 未満、3 以上 5 未満、5 以上 10 未満、10 以上の 4 水準で解析したところ、10 未満の水準の平均値 (0.484 mg/L) が、他の水準と比較して低値であり、5 以上 10 未満の水準とは有意な差が認められた。室間精度 CV については、5 以上 10 未満の水準において、他の水準と比較して有意に良い結果 (3.56%) となった。

検量線最高濃度との比について、0.25 未満、0.25 以上 0.5 未満、0.5 以上 1 未満、1 以上の 4 水準で解析した結果、0.5 以上 1 未満の水準において、他の水準と比較して有意に室間精度 CV が良い結果 (3.10%) となった。

他の条件については、明確な影響は認められなかった。

13) IDL 及び MDL

MDL (方法検出下限値) については、0.0005 mg/L 未満、0.0005 mg/L 以上 0.001 mg/L 未満、0.001 mg/L 以上 0.005 mg/L 未満、0.005 mg/L 以上の 4 水準で解析したところ、0.005 mg/L 以上の水準で、0.0005 mg/L 未満及び 0.001 mg/L 以上 0.005 mg/L 未満の 2 水準と比較して室間精度 CV が大きい値となった。

IDL、IDL 算出方法並びに MDL 算出方法については、明確な影響は認められなかった。

14) 試料の保存状況

試料の保存時間について、24 時間未満、24 時間以上 72 時間未満、72 時間以上 504 時間未満、504 時間以上の 4 水準で解析を行った。室間精度 CV において、24 時間以上 72 時間未満の水準と他の 3 水準に違いが認められたが、明確な理由は不明である。

保存方法と保存温度には明確な影響は認められなかった。

(c) 過去の結果との比較

水質試料中のマンガンの分析は近年実施されていない。昭和 52 年度に模擬河川水・模擬海水・模擬工場排水を、昭和 56 年、57 年、60 年にばいじんを、昭和 58 年に下水汚泥を、平成 7 年に工場跡地土壌を使用して実施されているが、前処理法や分析方法が今回の模擬排水試料と大きく異なるため、結果の比較は行わなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

今回のマンガンの調査について、分析法別に平均値を比較すると、鉛や鉄と同様に ICP 発光分光分析法の平均値が他の分析法と比較して低値となっていた。今回の模擬排水試料は共存成分として塩化ナトリウムを 3000 mg/L 含んでおり、ICP 発光分光分析法における非スペクトル干渉が大きな問題となる。低希釈倍率で分析した場合、絶対検量線法で低値となるのはもちろんであるが、内標準法を適用する場合にも適切な内標準元素を選択しないと補正が十分機能しないので注意が必要である。ただし、内標準の選択の際には、中性原子線・イオン線の違いや、イオン化エネルギー／励起エネルギーの類似性など、非常に複雑な検討が必要となる。内標準法による補正が困難な場合には、溶媒抽出法等の化学分離による共存成分の除去や、標準添加法の適用が有効である。

最後に、棄却された回答のほとんどは、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であった。また、日常的な装置の点検やバリデーション（検量線の傾き、検量線の直線性、装置検出下限値等の確認）を実施すれば防げられると思われるケースも散見された。改めて指摘するまでもないが、分析目的に合致した分析法と前処理法を適切に選択し、最適化された分析条件を一定にしたうえで、得られた測定値について生データを含めて慎重に確認することが非常に重要である。

(6) 総水銀

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は356で、外れ値は23回答で棄却率6.4%であった。Grubbsの検定による外れ値は22回答(小さい値5回答、大きい値17回答)、大きな室内精度CVによる外れ値は1回答であった(この回答の参加機関はGrubbsの検定による大きい値の1回答の機関でもあった)。検出下限未満はなかった。外れ値等棄却後の平均値は0.00110 mg/Lと設定濃度とほぼ一致し、室間精度CVは8.74%であった。また、ヒストグラムの分布を図2-2-1-6(1)に示す。1.0(平均値の相対値)を中心に相対値0.65~1.35の範囲にやや広く分布した。

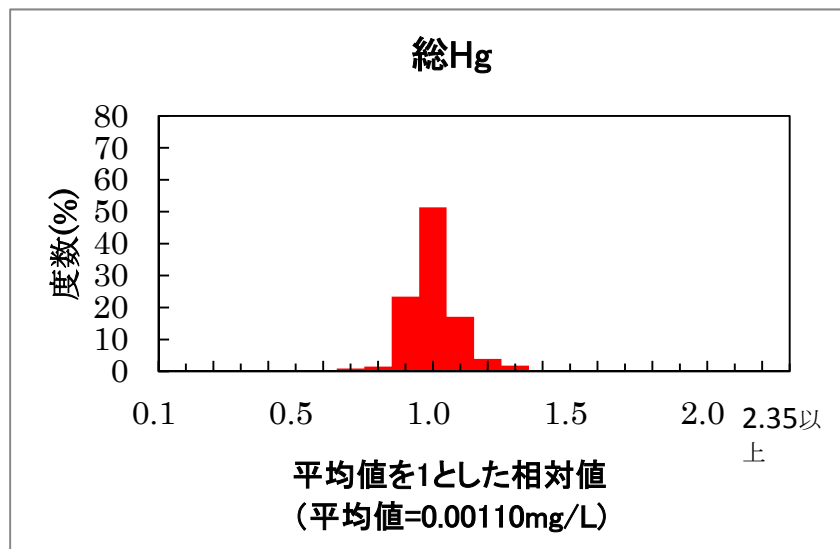


図 2-2-1-6(1) 総水銀分析値のヒストグラム

2) 個別機関外れ値等の評価

外れ値 23 回答へのアンケート結果を表 2-2-1-6(1)に示す。Grubbs の検定で棄却された大きい値の回答が最も多く 17 回答であった。主な原因は、前処理時の希釈倍率や水銀測定時の分取量比など計算の誤り、検量線の下限濃度近傍または方法定量下限以下での定量、前処理時の塩化ヒドロキシルアンモニウムによる遊離塩素の還元処理や酸化分解処理の不足、および測定装置の不備と思われる。Grubbs の検定で棄却された小さい値の回答は 5 回答で、主な原因は、希釈倍率の計算の誤り、検量線の下限濃度近傍または方法定量下限近傍での定量と思われる。大きな室内精度 CV の回答は 1 回答で、測定装置の不備と思われる。

表 2-2-1-6(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	分析値が高かったことを考えると、遊離塩素の還元が不十分であった可能性がある。	回答からは遊離塩素の還元が不十分であった可能性があると思われる。また、データからは検量線の下限濃度近傍で定量を行っている点も原因の可能性があると思われる。
B	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しのため原因は推定できないが、データからは検量線の上限濃度を越えた定量を行っていることが原因の可能性があると思われる。
C	Grubbs 小	還元気化原子吸光法	希釈倍率の間違い	回答によると希釈倍率の誤りとのことだが、データからは希釈倍率(分析用試料は前処理によって 8 倍希釈と推定)を用いて修正した場合、

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
				分析値は逆に高値となるため、他の希釈倍率なども含めて全てのデータの見直しが必要と思われる。
D	Grubbs 小	還元気化原子吸光法	測定濃度は希釈値であったが、試料濃度に換算する事を失念していた。	回答にあるように希釈倍率の誤り、また、検量線の下限濃度近傍での定量も原因の可能性があるとと思われる。
E	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しで推定が難しいが、データからは前処理を行っておらず、共存の塩素など正の測定干渉の可能性もあると思われる。
F	Grubbs 小	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しで推定が難しいが、データからは希釈倍率の補正が正確に行われていない可能性があるようにも思われる。
G	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	配布試料を 20 倍希釈した後の測定結果として計算すべきところを、原液濃度として計算してしまった。(本来の測定値より 20 倍高い値で報告してしまった。)	回答から希釈倍率の計算の誤りと考えられる。
H	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しで、提供データからも原因は推定できなかった。
I	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しで推定は難しいが、データからは、計算式に誤りがある可能性があると思われる。
J	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しで推定困難であるが、データからは定量下限近傍での定量が原因の可能性があるとと思われる。
K	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答無しのため推定困難であるが、データからは MDL 値の報告が無いが、もし IDL 値が MDL 値と同等とすると、定量下限近傍での定量が原因の可能性があるとと思われる。
L	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	転記ミス	回答からは転記ミスの可能性もあるが、データからは、検量線の下限濃度未満での定量、硫酸、過マンガン酸、ペルオキシに硫酸塩の無添加の影響も原因の可能性があるとと思われる。
M	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答や数値データからは推定できないが、原子吸光測定時の検出ピークがブロードで検出面積が正確に計算されているかなどを確認する必要があると思われる。
N	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	<ul style="list-style-type: none"> 標準液の調製方法に問題があり (L-システインが添加されていない)、調製濃度に誤差が生じた。 ポンプ部品の劣 	回答からは標準液の調製と装置状態の不備によるものとのことだが、提供データからは推定できなかった。分析時に確認・調整していただくしかないと思われる。また、測定用の試料分取量が少ないため、分取時の誤差が無いかは確認した方が良いと思われる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
			化により試薬が正常に添加されておらず、検出に誤差が生じた。	
O	Grubbs 大、室内精度大	還元気化原子吸光法	ピーク高さを読むとき、メモリーの読み間違い	回答からは、分析値および室内精度が高値である理由は、チャートの読み取り誤りとのことだが、チャートが提供されていないので判断できない。データからは、前処理の試薬添加量が少ない点と、MDL が少し高い点が分析値に影響する可能性があると思われる。
P	Grubbs 小	還元気化原子吸光法	前処理が不十分であったため、低くなったものと思われる。	回答からは前処理が不十分とのこと、データからも加熱温度が 90℃ と少し低かったことと、MDL が高い点が分析値に影響する可能性があると思われる。
Q	室内大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答からは装置の不備とのこと、データからも 2, 3 本目は良好な結果が得られていることから不備の可能性があると思われる。
R	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答が無いため推定できないが、データからは、報告値は測定した水銀絶対量とした誤りがあり、また、濃度計算を前処理後の希釈倍率の補正含めて行っていれば、外れ値とならなかった可能性があると思われる。
S	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答が無いため推定できないが、データからは、報告値は測定値を入力しておらず誤りがあると思われる。また、濃度計算を前処理後の希釈倍率を含めて行っているか確認する必要がある。その他として、前処理の加熱温度は告示法より高いため、水銀の汚染や損失が無いかを確認する必要があると思われる。
T	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	希釈倍率の計算間違い	分析値が高値である理由は不明であった。回答では希釈倍率の計算間違いとのことであるが、もし調査試料の希釈倍率ということであれば 20 倍希釈であるので、得られる分析値は 0.05mg/L と非常に高値となる。全ての濃度計算および希釈倍率について確認した方がより良いと思われる。また、データからは、前処理時の加熱温度が高く、汚染や損失の有無を確認する必要があると思われる。
U	Grubbs 小	還元気化原子吸光法	(回答なし)	回答が無く、また、データもチャートが無いため、推定が困難である。
V	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	標準液（検量線）の酸濃度を変更したこと。	分析値が高値である理由は、推定は困難である。回答からは標準液の酸濃度が試料水と異なることあり、測定影響の可能性はあるかもしれない。一方で、データからは、希釈倍率を含む濃度計算を確認する必要があると思われる。チャート紙の分析値が前処理後の定容後の試料濃度とすると、前処理時の希釈倍率で補正しても報告値や本調査の平均値から離れた値となる。その他として、MDL がやや高く定量に影響を与える可能性があると思われる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
W	Grubbs 大	還元気化原子吸光法	計算式の誤り。定容量 (20 mL) で割れば分析値は 0.0015 mg/L となる。	分析値が高値である理由は、推定は困難である。回答からは定容量 (20 mL) で割るとあるが、データからは 200 mL と違う数字が報告されている。仮に調査試料の希釈を行わず分析した場合は 0.022 mg/L 程度となると思われるが、報告値はこれより高値である。チャートデータも無いため、これ以上の原因の推測は困難である。その他に前処理の加熱にバーナーを用いているが、水銀の汚染や損失が無いか確認した方が良いと思われる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

偏り及び室間精度 CV に関する検定は行っていないが、棄却後の平均値については水準間で大きな差は見られなかった一方で、室間精度 CV については市と民間機関が、都道府県と比較してやや大きかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

偏り (平均値の差) は水準間で見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。MLAP は、有資格の方が無資格より精度 (CV 値) が小さい一方、ISO 9001~9003 および ISO/IEC 17025 は有資格の方が大きかった。また、民間機関については国際的な認証の有無によらず室間精度 CV は同等であった。

3) 分析主担当者の経験年数、分析主担当者の実績

偏り (平均値の差) は見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。2 年未満が最も大きく、次いで 5 以上 10 年未満が大きく、2 以上 5 年未満および 10 年が最も小さかった。分析主担当の実績については、100 以上 500 未満の水準が著しく高く、他の水準は低くほぼ同等であった。精度と分析主担当者の経験年数および実績との間では一定の傾向はみられなかった。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

平均値及び室間精度 CV とともに水準間の有意な差は見られなかった。

5) 廃棄物中の重金属の分析経験、土壌中の重金属の分析経験

偏り (平均値の差) は見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。廃棄物および土壌の重金属の分析経験が有る方が大きかった。室間精度 CV とこれらの経験との間では一定の傾向はみられなかった。

6) 水質中の重金属の分析経験、室内精度 CV

どちらも平均値及び室間精度 CV とともに水準間の有意な差は見られなかった。

7) 分析に要した日数及び分析開始日

偏り (平均値の差) は見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。分析に要した日数については、日数が長い方が概ね室間精度 CV が小さくなる傾向で、7 日以上は有意な差は生じなかった。また、分析開始日は 8/11 以降に大きくなる傾向があった。

8) 分析方法

分析方法は還元気化原子吸光法がほとんどで 329 回答、加熱気化原子吸光法は 3 回答、その他は 1 回答であった。

9) 配布試料を希釈した水、測定に使用した水

希釈した水の回答は、超純水が最も多く、次いで蒸留水、イオン交換水の順であった。偏り (平

均値の差)は室間精度 CV の違いは水準間で見られなかった。測定に使用した水も同様に、超純水が最も多く、次いで蒸留水、イオン交換水の順であった。偏り(平均値の差)は水準間に見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。蒸留水が最も小さく、超純水が大きかった。原因は特定できないが、今回の総水銀の設定濃度は排水基準の約 1/5 と低濃度であるため、超純水の場合は排出試験中のわずかな水銀の汚染でも分析結果に影響しやすい可能性があると思われる。

10) 試料量(分析用試料の分取量)

水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV の違いは見られた。室間精度 CV は試料の分取量が少なくなるに従い増大し、特に 100 mL 未満は増大した。環境省告示 59 号では、今回のように水銀量が 0.002 mg 未満の低濃度の場合の試料量は 200 mL 分取することになっている。しかし、実際の回答では、告示とほぼ同量レベルの 100 以上 500 mL 未満が 80 回答であった一方で、100 未満の回答は 240 回答と多かった(200 mL 未満は 262 回答)。室間精度 CV の増大原因の可能性として試料量が少ないことがあると思われる。試料量は予備試験を行うなどしておおよその水銀濃度を把握し、試料分取量を適切に調整する必要がある。

11) 準備操作(前処理)

前処理はほとんどの回答では、硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解が行われていた(回答数 289)。次に多いのは前処理無しであった(回答数 32)。水準間の偏り(平均値の差)は見られなかった。室間精度 CV は前処理無しの方が上記前処理有の方が小さかったが、これは前処理操作が省かれていたためと考えられる。また、この準備操作は、水銀およびその化合物をすべて無機水銀(II)イオンに酸化するために必須であるが、今回の試料条件では無機水銀(II)イオンがほとんどであり、大きな測定影響が生じなかったと考えられる。

12) 前処理後の溶液(定容量)、試料量(前処理後の分取量)

前処理後の溶液を定容した回答は定容無しの回答より多かった。定容した回答の中で、水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV は 100 mL 以上の定容量の水準が大きかった。その要因の一つとしては、提供試料中濃度が低いことに加えて定容による 10 倍を超える大過剰希釈による低濃度化が進んで誤差が生じやすいことが考えられる。

13) 硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量

各試薬の添加量については、水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV の差がみられた。しかし、室間精度 CV は、各試薬の添加量に対して単調な増減など一定の傾向とはならなかった。そこで分析用試料の分取量当たりの各試薬の添加量比率を告示法の比率と比較したところ、室間精度 CV が大きい水準においては、試薬の添加量比率が告示法よりも大きい回答数の割合が多かった。棄却後の全回答について、添加量比率が告示法よりも大きい回答率は硝酸 63%、硫酸 56%、過マンガン酸塩 41%、ペルオキシ二硫酸 53%であった。一方、硝酸添加量において、室内精度 CV が大きかった 2 以上 5 mL 未満の水準では、添加量比率が告示法よりも大きい回答率は 86%と高かった。また、硫酸添加量において、室間精度 CV が大きかった 0.5 以上 1 mL 未満の水準では、添加量比率が告示法よりも大きい回答率は 90%と高かった。さらに、ペルオキシ二硫酸カリウムの添加量においても、室間精度 CV が大きかった 0.5 以上 1 mL 未満の水準では、添加量比率が告示法よりも大きい回答率は 100%であった。以上の結果から、原因を推定するのは困難であるが、分析用試料の分取量当たりの各試薬の添加量比率が高い場合、室間精度 CV が大きくなる傾向にあると思われる。

14) 加熱方法、過マンガン酸カリウムの分解、前処理後の溶液の定容量、試料溶液の分取量

加熱方法は、水浴の回答が熱板よりやや多かった。水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV は水浴の方が大きかった。原因は特定できないが、これは試験試料水が水浴の水面より高くなるなどして加熱の不十分さによるばらつきも可能性としてあるが、その他の可能性として、前項目の硝酸添加量の試料分取量比が高い場合も多く含まれており、その影響の可能性もあると思われる。また、過マンガン酸カリウムの分解はほぼ塩化ヒドロキシルアンモニウムが用いられた。さらに、前処理後の溶液の定容量では、水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV は、回答が最も多い 100 mL 以上の水準が大きくなった。これは試料溶液の分取液また

は前処理液を希釈している場合が多く、提供試料中水銀濃度が低いことに加えて誤差が生じやすいことが考えられる。

15) 測定方式、定量方法

測定方式は、開放送気式が密閉方式よりわずかに多かった(165 と 153 回答)。水準間の偏り(平均値の差)は見られないが、室間精度 CV は開放送気式の方が大きかった。原因の可能性としては、提供試料中水銀濃度は非常に低いため、検出下限値が高い開放送気式の方がばらつきが大きくなることがあると思われる。定量方法はほとんどが絶対検量線法であった。

16) 検量線の作成、IDL、MDL

検量線の作成については、検量線の点数は偏り(平均値の差)、室間精度 CV の違いは見られなかった。試料指示値に対する検量線最高濃度指示値または BL の比が増大するにつれて室間精度 CV が大きくなった。IDL、MDL は、偏り(平均値の差)及び室間精度 CV の違いは水準間に見られなかった。MDL は、0.0005 mg/L 未満が最も多いが(177 回答)、0.0005 以上 0.001 mg/L 未満も比較的多く(99 回答)、今回の提供試料の水銀濃度条件(0.00110 mg/L)では定量に影響する場合もあると思われる。また、IDL および MDL 算出方法は、JIS 法による算出方法の方が 3σ 算出方法より室間精度 CV が小さくなる傾向が見られた。

17) 試料の保存状況-保存方法、試料の保存状況-保存時間、試料の保存状況-保存温度

試料の保存時間については、平均値について水準間で違いはみられなかった。室間精度 CV は、72 以上 504 時間の水準の回答が最も多かった。時間と室間精度 CV については一定の傾向は見られなかったが、一般には保存時間は短時間の方が精度良く測定できると思われる。また、試料の保存方法については、ほとんどの回答は 4 以上 10°C 未満の保存がであった。

(c) 過去の結果との比較

水銀を対象とした調査では、水質試料は平成 12 年度と今年度 30 年度、土壌試料は 14、18 年度、底質試料は今年度 30 年度で行われた。結果との比較を表 2-2-2 に示す。本項は水質試料であるため今年度の結果を 12 年度と比較すると室間精度 CV は小さくなった。装置性能や分析技術の向上が図られたと推測しているが、それ以外の要因として設定した水銀濃度が 12 年度よりも約 1.7 倍高いことが、ばらつきが少なくなったことも要因の一つと思われる。

一方、共存物質については測定妨害因子となりうる塩化ナトリウムが 2 倍量増えたが、精度低下への影響は見られなかった。なお、今年度の模擬排水試料の室間精度 CV は、14、18、30 年度の土壌および底質試料の室間精度 CV より小さいが、固体試料からの抽出による影響が無いと思われる。

表 2-2-1-6 (2) 過去の結果との比較

実施年度 (平成)	試料	主な水銀源	棄却	回答 数	平均値 (注)	室間精度		棄却 率 (%)
						SD(注)	CV%	
12	模擬水質(硫酸酸性水溶液)	無機水銀イオン	前	393	0.00225	0.0130	577	4.1%
			後	377	0.000682	0.000107	15.8	
14	土壌(火山灰土壌)	不明	前	328	0.618	5.90	955	6.4%
			後	307	0.0483	0.0102	21.1	
18	土壌(火山灰土壌)	不明	前	359	0.101	0.501	494	3.3%
			後	347	0.0583	0.0118	20.2	
30	底質試料	不明	前	72	0.489	0.182	37.2	9.0%
			後	65	0.489	0.056	11.5	
	模擬排水	無機水銀イオン (0.001) アルキル水銀 (0.0001)	前	356	0.0147	0.125	853	6.4%
			後	333	0.00110	0.0000959	8.74	

(注)水質試料は mg/L、土壌、底質試料は mg/kg

(d) 総括評価・今後の課題

分析方法は還元気化原子吸光法が回答数の 98.8%を占めており、環境省告示法(64 号。実態は 59 号の方法)を推奨したためと考えられる。回答数は 356 で外れ値は 23 回答で棄却率 6.4%であった。外れ値の内訳は、Grubbs の検定による外れ値は 22 回答、大きな室内精度 CV による外れ値は 1 回答であった(この回答の参加機関は Grubbs の検定による大きい値の 1 回答と同じ機関)。棄却された主な原因は、前処理時の希釈倍率などの計算の誤り、検量線範囲や高値の定量下限の問題、前処理の還元や酸化分解処理の不十分さ、測定装置の不備であった。

外れ値等棄却後の回答については、平均値は設定濃度とほぼ一致したが、室間精度 CV は 8.74%とわずかに大きかった。主な原因として、分析用試料の分取量が告示法よりも少ない場合はばらつきが大きく、また、回答数が多かったためと思われる。環境省告示 64 号(本号は環境省告示 59 号の分析方法を引用)では、今回のように水銀量が 0.002 mg 未満の低濃度の場合の試料量は 200 mL 分取することになっているが、200 mL 未満の回答は約 78%、100 mL 未満の回答は 240 回答と回答の約 72%を占めた。分析試料量が少ないと原子吸光の測定・装置条件によっては定量下限値が高くなることもあるため、定量に十分な分析用試料量を使用する必要がある。この他には、分析試料量に対する硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、またはペルオキシ二硫酸カリウムの添加量の比が告示法より大きい回答はばらつきが大きい傾向が見られた。一方、共存する塩化物イオン由来の遊離塩素による分析の影響は、前処理の還元処理がほとんどの機関で実施されていたためほとんど見られなかった。また、提供された試料は、水銀の化学形態がほとんど無機水銀で、共存有機物も少なく、また、妨害する着色もなかったため、酸化分解処理や塩化ヒドロキシルアミン添加による処理終了など前処理操作には厳密さは要求されず、実際、結果にも大きな影響はなかったと思われる。

以上の調査から、総水銀の正確な分析のためには、最初に分析手順の確認とそれに応じた希釈倍率なども含む計算方法を確認する必要がある。また、操作や器具による汚染の抑制、測定装置の整備、定量に適した検量線範囲、定量下限値、分析用試料量、前処理時の添加試薬量や加熱温度も注意を払う必要がある。

(7) アルキル水銀

アルキル水銀の排水基準は「検出されないこと」とされ、「0.0005 mg/L」の定量限界が定められている。このため、アルキル水銀については定量限界未満の試料を作製・配布し、本調査を実施した。101の分析機関から報告があり、その内79機関から、定量限界未満との回答があり、これは正しい回答であることから、外れ値は算出せず、詳細な統計的解析は行わなかった。一方で21の分析機関からは、定量限界未満の測定値の報告もあったため、参考として記載している。

(8) 全燐

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体的な傾向

模擬排水試料中の全燐の回答数は 363 であり、同じ試料中のカドミウムや鉛より若干少なかった（大きな差はなかった）。外れ値の回答数は 18（棄却率 4.96%）であった。外れ値のうち検出下限未満はなかった。Grubbs の検定による外れ値が 15 回答（小さい値 10、大きい値 5）、室内精度が大きかったものが 3 回答であった。外れ値を棄却した後の 345 回答の平均値は 4.91 mg/L、中央値 4.94 mg/L（範囲 4.27～5.63 mg/L）であり、平均値・中央値とも調製濃度（設定値）5.00 mg/L と概略一致し、室内精度 CV は 4.24% であり、全体的には良好な結果であった。

分析方法は排水基準に規定する検定方法（JIS K 0102 に規定されている方法）であり、適用されていた方法はペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 238 回答（棄却前の回答、65.6%）、次いで流れ分析法が 100 回答（27.5%）、硝酸-過塩素酸分解法が 17 回答（4.7%）、硝酸-硫酸分解法が 5 回答（1.4%）であり、これらの 4 法で 99.2% であった（その他の方法としては、一部を流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 3 回答であった）。なお、外れ値等を棄却後の 4 法の平均値は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 4.98 mg/L、流れ分析法が 4.74 mg/L、硝酸-過塩素酸分解法が 4.86 mg/L、硝酸-硫酸分解法が 4.91 mg/L であり、流れ分析法の平均値は小さい値であった（ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と流れ分析法の間には有意に差が認められた）。

全燐は基本精度管理調査として 3 回の室内併行測定の結果が報告され、上記のように室内精度が大きい 3 回答を外れ値等とした。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精度 CV を算出したところ、1.11% と良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbs の検定での外れ値 15 回答、室内精度 CV が大きかったものが 3 回答（Grubbs の検定で小さい値の 4 回答、大きい値の 2 回答も室内精度は大きかったが、室内精度 CV が大きかった回答数に含めていない）の計 18 回答へのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-8(1) に示す（分析方法別の外れ値の内訳は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 11、流れ分析法が 4、硝酸-過塩素酸分解法が 2、硝酸-硫酸分解法が 1 となっている）。なお、アンケートの回答数は 12（66.7%）であった。

外れ値の原因としては、計算間違い又は報告間違いによると思われるものが 7 回答と多く、標準液濃度の差異（標準液調製による間違い）と思われるもの 2 回答あり、これらは小さい値又は大きい値の外れ値であった。機器の変動が原因と思われるもの 2 回答については（いずれも流れ分析法であり）、室内精度 CV が大きくなっていった。その他の原因として、不適切な検量線（極端に高濃度までの検量線）によるもの、発色試薬の不良と思われるものが各 1 回答あり、これらは小さい値の外れ値であった。また、空試験値が大きい、不適切な器具を使用と思われるものが各 1 回答あり、いずれも室内精度 CV が大きい外れ値であった。なお、残りの 3 回答については、外れ値の原因を特定（推定）できなかった。

以上の外れ値の原因うち、計算間違い及び報告間違い以外は推定したものが多かった。この原因を推定したものと原因を特定（推定）できず不明としたものについては、これらの外れ値の該当の機関では必要に応じて再分析等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-1-8(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	標準液調製の不具合。	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定されることから、アンケートのように標準液濃度の差異の可能性は考えられる。
B	Grubbs 小	ペルオキシ二硫酸カリウム	標準液作成時、予定濃度の 2 倍濃い母液から作成して	添付資料からは不適切な操作や計算間違いはないと想定されることから、アンケートのとおりと考えられる。

機 関	分析結果	分析方法	アンケート調査で の当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理 由
		分解法	しまったため。	
C	Grubbs 小	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	(回答なし)	全体的に標準的な操作であり、吸光度は 0.26 程度と他の機関と概略同じ値となっ ている。計算方法の詳細はわからないが、1 桁 小さい値(分析結果)であり、計算間違い等が 考えられる。
D	Grubbs 小	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	試料が酸性である ことに留意せず中 和処理を行わずに 分析したこと。	検量線は、最大 P として 50 μ g と多量とり、 吸光度 1.633 まで作成している。このよう な大きい吸光度のために直線性のない検量線 となり、低値の結果になったと考えられる。
E	室内精度 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	分解瓶の汚染・吸 着。	空試験値は試料の 1/10 程度と大きく、この ことがばらつきの原因と考えられる(アンケ ートのように、分解瓶の汚染等は試料や空試 験値に影響する)。
F	室内精度 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	メスシリンダーの 目盛りを読み間違 えた。今後はメス フラスコで定容す る。	添付資料からは原因不明である。アンケート のように試料の希釈には、全量フラスコ(メ スフラスコ)を使用する。
G	Grubbs 大 室内精度 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	(回答なし)	添付資料はなく、原因は不明である。
H	Grubbs 小 室内精度 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	(回答なし)	添付資料はなく、原因は不明である。
I	Grubbs 小 室内大 変動	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	(回答なし)	標準的な操作であったが、吸光度は 0.01 程 度とほとんど発色していない。その原因とし ては、モリブデン青法での発色試薬の異常等 が考えられる。
J	Grubbs 大 室内精度 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	希釈による計算間 違い。	分析条件から計算すると 1/2 倍程度(平均値 程度)の値となり、アンケートのとおり希釈 による計算間違いと考えられる(20 倍と 10 倍の希釈間違いと思われる)。
K	Grubbs 大	ペルオキ ソ二硫酸 カリウム 分解法	(回答なし)	分析条件から計算すると平均値程度)の値と なり、計算間違いと考えられる。
L	Grubbs 小	硝酸-過 塩素酸分 解法	結果の報告間違 い。	分析条件から計算すると 2 倍程度(平均値程 度)の値となり、計算間違いと考えられる(試 料 50 mL、100 mL 定容とした操作が計算に含 まれていないと思われる)。
M	Grubbs 小 室内精度 大	硝酸-過 塩素酸分 解法	(回答なし)	添付資料はなく、原因は不明である。
N	Grubbs 大	硝酸-硫 酸分解法	20 倍希釈をベース とすると、希 釈前の値で算出し ていた。	標準的な操作であり、アンケートのとおり計 算間違いと考えられる。

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
0	Grubbs 小室内精度大	流れ分析法	今回の分析はオートアナライザーで行ったが、後日、送液用のパーツである TP リサンプルの不具合により、吸光部に一定の送液が行われていないことが判明した。	3回の室内精度 CV は 15% 近くと大きかったことから、機器の不都合等が原因と思われる（変動が大きいことを確認し、再分析しなかったことが原因ともいえる）。
P	Grubbs 小	流れ分析法	検量線に入れるために 200 倍希釈を行ったが、資料のなかでは 20 倍希釈で測定を行った結果を記述するようであった。結果記入の際にその 10 倍分の希釈の差を計算に入れなかったため、本来の値よりも 1/10 の値になってしまった。	添付資料からは確認できないが、アンケートのとおり計算間違いと考えられる。
Q	室内精度大	流れ分析法	ベースラインの変動。	3回の室内精度 CV は 4.5% 程度と若干大きかったが、検量線の直線性等は良く、試料の測定がばらついた（3 回目が若干大きい値）原因は不明である。なお、添付資料からベースラインの変動は確認できるが、3 回の変動の程度は不明である。
R	Grubbs 小	流れ分析法	試料を 20 倍希釈し、その測定値を 1/20 下値を報告値としたと推測。	添付資料からは確認できないが、アンケートのとおりと考えられる。

(b) 要因別の解析

1) 分析機関区分

公的機関は回答数 88、平均値 4.88 mg/L、室間精度 CV 4.55%、民間機関は回答数 257、平均値 4.91 mg/L、室間精度 CV 4.12% であり、公的機関と民間機関の違いはみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

参加機関の資格（ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025、MLAP、環境省受注資格等）の取得の有無と分析結果の関連については、室間精度 CV、平均値とも違いはみられなかった。

3) 室内精度 CV

室内精度 CV は 5% 未満であり、0～2%、2～5% の水準に分けると、室内精度 CV の悪化に従い、室間精度 CV も 3.96% から 5.95% と明らかに悪化し、平均値は小さくなり（4.92 から 4.79 mg/L）、いずれも有意な違いとなっていた。室内精度 CV と室間精度 CV との間の関連は、例年多くの項目でも観察されるものである。室内精度 CV が悪化すると全燐回答の平均値がなぜ低下傾向にあるか、明確なことはわからないが、適切な分析をしないと測定値が低めに偏る可能性が高い（特に

流れ分析法) ことが関係している可能性が考えられる。

4) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの機関 (88.1%) 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 CV に違いはみられなかった。

5) 担当者の経験度

経験年数は 2 年未満、2~5 年、5~10 年、10 年以上に広く分布していた。経験年数と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV に違いはみられなかった。

昨年度の分析試料数では、50 未満、50~100 の回答に比べて、100~500、500 以上に多くの回答数が分布していた。一部水準間に平均値の違いはみられたが、昨年度の分析試料数と平均値、室間精度 CV の間には一定の傾向はみられなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数 (分析開始日から終了日までの日数) は 1 日及び 2~6 日の回答が多く、7~27 日、28 日以上と順に回答は少なくなっていた。一部水準間に平均値の違いはみられたが、分析に要した日数と平均値、室間精度 CV の間には一定の傾向はみられなかった。

7) 分析開始日

分析開始日としては 8 月 3 日以前、8 月 4 日~10 日、8 月 11~17 日、8 月 18 日以降と広く分布していた (8 月 18 日以降及び 8 月 3 日以前の回答が多い傾向であった)。分析開始日と平均値、室間精度 CV に違いはみられなかった。

8) 使用した水

使用した水としては、超純水の回答 58.8%が多く、イオン交換水 11.6%、蒸留水 24.3%、その他 (大部分は RO 水) 5.3%であった。水の種類による平均値、室間精度 CV の違いはみられなかった。

9) 分析方法の概要

分析方法は排水基準に規定する検定方法 (JIS K 0102 に規定されている方法) は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法、流れ分析法の 4 方法である。今回の調査で用いられた分析方法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 238 回答 (棄却前の回答、65.6%)、次いで流れ分析法が 100 回答 (27.5%)、硝酸-過塩素酸分解法が 17 回答 (4.7%)、硝酸-硫酸分解法が 5 回答 (1.4%) であり、これらの 4 法で 99.2%であった。その他の方法としては、一部の操作を流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 3 回答であった。

分析方法別の 4 法での外れ値の回答数は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が 11、流れ分析法が 4、硝酸-過塩素酸分解法が 2、硝酸-硫酸分解法が 1 であり、適用の多い分析方法に外れ値も多い傾向であった。外れ値等を棄却後の 4 法の結果は (図 2-2-1-8(1)参照)、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法 (平均値 4.98 mg/L、室間精度 CV 3.54%)、流れ分析法 (4.74 mg/L、4.02%)、硝酸-過塩素酸分解法 (4.86 mg/L、3.47%)、硝酸-硫酸分解法 (4.91 mg/L、4.60%) であった。平均値については、流れ分析法は低値 (調製濃度 5.00 mg/L と比べても低値) であり、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法との間に有意に差が認められた (ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法の 3 法については平均値に差はみられず、調製濃度との一致性も良かった)。なお、室間精度 CV については、4 法で違いはみられなかった。

以上の 4 法について、その詳細として各種の分析操作 (各種要因) と分析結果との関連を調べ、分析方法別に下記の 10) 以降に示す。

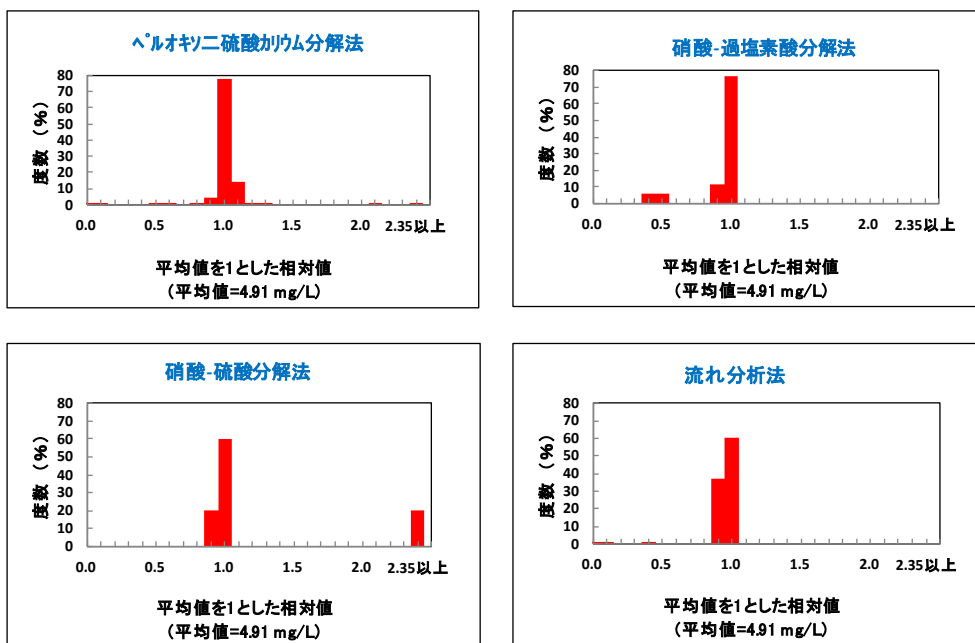


図 2-2-1-8(1) 分析方法別のヒストグラム

横軸は 4 法とも全体の平均値 4.91 mg/L を 1 とした相対値である。

10) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法

ペルオキシ二硫酸カリウム分解法では、試料にペルオキシ二硫酸カリウムを加え、高圧蒸気滅菌器中で有機物等を加熱分解した後、この溶液中のリン酸イオンをモリブデン青吸光度法で測定する。

・試料量

この方法では、通常（試料中のリンが高濃度でなければ）試料 50 mL を分解瓶にとり、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液 10 mL を加えて加熱分解する。このとおりに試料量 50 mL とした回答は 76.0% と多かったが、少ない量（2~40 mL、中でも 5~10 mL 程度が多い）や水で希釈した試料 50 mL とした回答もみられた。この試料量が平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。なお、モリブデン青吸光度法に対して、試料中のリン濃度（調製濃度 5.00 mg/L）では試料量を少なくしても測定可能であったため、少ない量とした回答がみられたと考えられる。

・分解法

分解瓶は四フッ化エチレン樹脂製が 7.7%、耐熱・耐圧ガラス製が 92.7%であり、多くはガラス製の分解瓶を使用していた。分解瓶の種類が平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。分解温度はほとんどが 120℃（他は 121℃）であった。分解時間は 30 分間が 98.7%、それ以外は 1.3%（45 分、60 分と 20 分）であった。

・モリブデン青吸光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

加熱分解後の溶液中のリン酸イオンは、モリブデン青吸光度法により測定する。モリブデン青吸光度法では、発色させた溶液（モリブデン青）の吸光度を測定する場合、感度を上昇させる操作（溶媒抽出、長光路セルの使用）後に吸光度を測定することがある。溶媒抽出して吸光度を測定した回答 19.0%であり、多くは（81.0%）は溶媒抽出せずに測定していた。また、吸収セルについては、セル長 10 mm が 89.2%であり、長光路セルの使用は 50 mm が 10.0%及びその他（20 mm 等）が 0.8%であった。分析結果との関係については、溶媒抽出の有無、吸収セルの種類とも、平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。なお、試料中のリン濃度（調製濃度 5.00 mg/L）は十分であり、感度を上昇させる操作（溶媒抽出、長光路セルの使用）を実施している割合が小さかったと考えられる。吸光度測定の波長については、880 nm が回答の 90.6%、710 nm が 9.4%であった。波長が平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。

11) 硝酸-過塩素酸分解法

硝酸-過塩素酸分解法では、試料に硝酸と過塩素酸を加えて有機物等を加熱分解した後、この溶液中のリン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する。

- ・ 試料量

試料量は 4~100 mL の回答であり、その中でも 20~50 mL が多かった。この試料量が平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。

- ・ 分解法

硝酸の使用量は 2.5~20 mL の範囲内（半数近くは 5 mL）であり、過塩素酸の使用量は 1~5 mL の範囲内（半数近くは 5 mL）であった。この酸の使用量が平均値及び室間精度 CV に与える影響はみられなかった。

- ・ モリブデン青吸光光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

すべての回答とも、溶媒抽出をせず、10 mm の吸収セルを用いて吸光度を測定していた。吸光度測定のための波長は 880 nm の回答が多く、他は 3 回答（710 nm）であった。なお、この硝酸-過塩素酸分解法による外れ値は 2 回答あり、これらの外れ値はいずれも 710 nm で測定していた。

12) 硝酸-硫酸分解法

硝酸-硫酸分解法では、試料に硝酸と硫酸を加えて有機物等を加熱分解した後、この溶液中のリン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する。

この方法の回答数は少ないため、一般的な適用例（多くの適用例）を主に示す。

- ・ 試料量

試料量は 2.5~150 mL と広い範囲での回答であった。

- ・ 分解法

硝酸の使用量は 2.0~11 mL の範囲、硫酸酸の使用量は 0.5~2.0 mL の範囲での回答であった。

- ・ モリブデン青吸光光度法（溶媒抽出、吸収セル、波長）

すべての回答とも、溶媒抽出せず、10 mm の吸収セルを用いて吸光度を測定していた。波長については、710 nm の 1 回答を除き、880 nm で測定した回答であった。

13) 流れ分析法

流れ分析法は、前記「10) ペルオキシ二硫酸カリウム分解法」と同様な原理で酸化分解後、この溶液中のリン酸イオンをモリブデン青吸光光度法で測定する一連の操作を流れ分析により行う。排水基準に規定する検定方法（JIS K 0102 に規定されている方法）としては、全燐の流れ分析法（JIS K 0170-4 {流れ分析法による水質試験方法—第 4 部：リン酸イオン及び全りん}）のうち、7.3.3「酸化分解前処理モリブデン青発色 FIA 法」又は 7.3.5「酸化分解前処理モリブデン青発色 CFA 法」の 2 法となっている。

- ・ 分析法

多くの回答（89.9%）は上記の CFA 法（連続流れ分析法）であり、FIA 法（フローインジェクション分析法）は 8.1% と少なかった。その他とした回答は 2 あり、いずれも CFA 法であったが、これらの詳細はわからなかった。CFA 法と FIA 法間に、平均値、室間精度 CV との違いはみられなかった。

- ・ 波長

吸光度については、800 nm で測定した回答が 66.0% と多く、残りの 34.0% は 880 nm であった。平均値、室間精度 CV と、ふたつの波長間に違いはみられなかった。

- ・ 加水分解及び酸化分解率の確認

流れ分析法では無機の燐化合物（二リン酸カリウム）、または有機の燐化合物（ピリドキサー 5-リン酸一水和物、フェニルリン酸二水素ナトリウム）等の物質を用いて、ペルオキシ二硫酸カリウムによる加水分解及び酸化分解率が 90% 以上であることを確認することが望まれる。確認の実施は約 1/9（回答数 11）と少なく、多くは確認されていなかった。確認に使用されていた物質としては、二リン酸カリウムが 6 回答、ピリドキサー 5-リン酸一水和物が 5 回答、フェニルリン酸二水素ナトリウムが 2 回答であり、他に三リン酸五ナトリウム（無機物質）、ATP（有機物質）が各 1 回答であった（複数の物質を用いた確認があるため各物質の回答の合計は全体の回答

数 11 と一致しない)。このように各種の物質があつたが、加水分解及び酸化分解率は 93～110% であり、すべてが 90%以上となつていた。なお、この確認の有無による全燐の分析結果（平均値及び室間精度 CV）に与える影響はみられなかつた。

表2-2-1-8(2) 加水分解及び酸化分解率の確認に関する解析（流れ分析法）

確認の実施	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. する	11	4.76	0.150	3.17
2. しない	86	4.75	0.197	4.15

(注) 偏り（平均値の差）、精度の違いはみられない（危険率5%）

・繰り返し性の確認

流れ分析法では標準液を用いて繰り返し測定し、繰り返し性が CV10%以下であることを確認することが望まれる。

この確認は約 1/3（回答数 34）で行われていた。確認における繰り返し回数は 2～10 回（5 回が多い）であり、繰り返し性の結果は CV として 0～3%の範囲内（1%未満が多い、最大値は 2.6%）であった。なお、この確認の有無による全燐の分析結果（平均値及び室間精度 CV）に与える影響はみられなかつた。また、繰り返し性（CV）も、全燐の分析結果に与える影響はみられなかつた。

表2-2-1-8(3) 繰り返し性の確認に関する解析（流れ分析法）

確認の実施 繰り返し性 CV%	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		
			SD (mg/L)	CV%	
1. する	1.1 1 未満	19	4.81	0.161	3.34
	1.2 1～2	7	4.79	0.189	3.96
	1.3 2 以上	5	4.77	0.217	4.56
	全体	34	4.80	0.176	3.66
2. しない	63	4.72	0.198	4.19	

(注1) 1.1～1.3にはCV%の記入のないものがあるため、回答数の合計と全体の回答数34と一致していない。

(注2) 偏り（平均値の差）、精度の違いはみられない（危険率5%）。

(c) 過去の結果との比較

最近実施された全燐関連の調査結果の概要は、表 2-2-1-8(4)のとおりである。そのうち水質関連の調査は 3 回あり、それらの結果は、平成 13 年度の模擬水質では平均値 0.150 mg/L、室間精度 CV 6.4%、平成 26 年度の模擬水質では平均値 0.0707 mg/L、室間精度 CV 5.5%、今年度（平成 30 年度）の模擬排水では平均値 4.91 mg/L、室間精度 CV 4.2%であった。年度により試料中の燐濃度レベルや、共存物質の種類及び濃度に違いはあつたが、室間精度 CV は 4.2～6.4%と同程度であった。

水質試料中の全燐の分析方法としては（表 2-2-1-8(5)参照）、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法、流れ分析法の 4 法がある。このうち流れ分析法（ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様の原理とする方法）については、13 年度の回答数は 9(2.1%)と少なかつたが、26 年度は 97(28.5%)、30 年度は 96(28.1%)と増加した（水質関連の分析方法として流れ分析法が平成 26 年度に追加されたことにより、平成 26、30 年度は増加したと思われる）。4 法の分析結果については、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法及び硝酸-硫酸分解法の 3 法は平均値に大きな違いはなく、調製濃度との一致性も良かったが、流れ分析法は 3 法よりも低値（調製濃度と比べても低値）となる傾向であつた。なお、室間精度 CV については、4 法で大きな違いはみられなかつた。

表 2-2-1-8(4) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較（全体）

実施年度 (平成)	試料	回答 数	平均値 (注)	室間精度 CV%	備考 (磷を含む試薬及び主な共存物質)
13	模擬水質	478	0.150	6.4	トリポリリン酸ナトリウム、塩化ナトリウム30 mg/L
18	土壌	324	1.52	6.8	—
26	模擬水質	394	0.0707	5.5	リン酸水素カリウム、トリポリリン酸ナトリウム 、塩化ナトリウム150 mg/L
30	模擬排水	345	4.91	4.2	トリポリリン酸ナトリウム、塩化ナトリウム3000 mg/L

(注)水質試料はmg/L、土壌試料はmg/kg

表2-2-1-8(5) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較（水質試料）

分析方法	H13			H26			H30			
	回 答 数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %	回 答 数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %	回 答 数	平均値 mg/L	室間 精度 CV %	
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	427	0.150	6.2	230	0.0709	5.0	227	4.98	3.5	
2. 硝酸-過塩素酸分解法	27	0.152	7.9	6	0.0731	7.5	15	4.86	3.5	
3. 硝酸-硫酸分解法	15	0.150	6.6	7	0.0694	9.0	4	4.91	4.6	
4. 流れ分析法	9	0.141	9.8	97	0.0698	6.3	96	4.74	4.0	
備考	調製濃度 mg/L			0.15			0.072			5.0
	告示の方法			H19では流れ分析法は水質環境基準や排水基準の方法では なかった						

(d) 総括評価・今後の課題

今回の模擬排水中の全磷の結果は、外れ値の18回答を棄却すると、平均値4.91 mg/Lは調製濃度5.00 mg/Lと概略一致し、室間精度CVは4.24%であり、全体的には良好であった。しかし、外れ値の原因として計算違い（又は報告間違い）、標準液濃度の差異や極端な高濃度での検量線等と想定されるミスがみられ、これらを回避するためには各機関で構築されている確認の体制を見直すことが望まれる。

分析方法としては、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法が多く、次いで流れ分析法、硝酸-過塩素酸分解法、硝酸-硫酸分解法であり、これらの4法で99.2%であった（他は一部を流れ分析としたペルオキシ二硫酸カリウム分解法であった）。4法を比較すると、室間精度CVに違いはみられなかったが、平均値に違いがあった。ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、硝酸-過塩素酸分解法及び硝酸-硫酸分解法の3法の平均値は違いなく、調製濃度との一致性も良かったが、流れ分析法は低値（調製濃度と比べても低値）となる傾向であった。

流れ分析法は、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と同様の原理とするもので、試料中の有機物分解の操作から吸光度の測定を装置内で一連の操作として行うために自動分析が可能であり、標準液等を用いた分解率（回収率）の確認や繰り返し性（CV）の確認が必要とされている。今回の調査では、これらの確認の有無は分析結果に影響していなかったが、確認の実施率は悪かった。流れ分析法の低値の改善にも、これらの確認の実施は重要であり、すべての機関での定期的な実施が望まれる。

2. 2 模擬大気試料

(1) 1,2-ジクロロエタン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

1,2-ジクロロエタンの回答数は72であり、そのうち1回答が外れ値として棄却された（棄却率1.39%）。棄却された回答の内訳は、検出下限未満はなく、Grubbsの検定による外れ値は回答が1であった（大きい値）。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.0751 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値は0.252 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。報告値の分布を図2-1-3のヒストグラムに示すが、0.95～1.05の水準の度数が約30%と報告値は平均値付近にまとまっており、対称性も良好であった。

外れ値を除いた71回答の平均値は0.164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、設定値（0.158 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の104%であった。また、室間精度CVは16.5%であり、良好な結果であった。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、最も小さい値が56.1%、最も大きい値が138%となった。

2) 個別機関外れ値等の評価

今回の調査で棄却された1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(1)に示す。

表 2-2-2-1(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	容器採取-GC/MS 法	濃度算出に用いる表計算ソフトに入力した計算式の間違い。	分析値は設定値の 5.7 倍。他の項目の分析値も設定値の 3.6～8.9 倍であり、原因は調査項目全般に影響するものと考えられた。指示値から濃度を計算したところ、0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い値であった。計算ミスや転記ミスと推定。

当該機関の1,2-ジクロロエタンの分析値は、設定値の5.7倍であった。他の項目の分析値も設定値の3.6～8.9倍であり、いずれもGrubbsの検定によって大きい値として棄却されていたことから、原因は調査項目全体に影響するものと考えられた。報告書に記載された指示値から濃度を計算したところ、0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と設定値に近い値であり、正しく計算されていれば外れ値にならないことが分かった。このことから、計算ミスや転記ミスの可能性が高いと推定されたが、クロマトグラム等資料の提出がなかったためより詳細な推定はできなかった。アンケート調査では、当該機関は濃度算出に用いる表計算ソフトに入力した計算式の間違いであると回答した。

(b) 要因別の解析

今回の1,2-ジクロロエタンの調査結果について、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) 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の関係について解析した。分析結果の確認があったとする回答数は52、無かったとする回答数は19であった。平均値、室間精度CVに違いは見られなかったが、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。

2) 分析主担当者の経験（経験年数、実績、分析経験の有無）に関する解析

分析主担当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水準に区分して比較した。平均値、室間精度CVともに水準間に違いは見られなかった。

分析主担当者が昨年度分析した試料数を、50検体未満、50検体以上100検体未満、100検体以

上 500 検体未満、500 検体以上の 4 水準に区分して比較した。平均値、室間精度 CV とともに水準間に違いは見られなかった。

分析担当者の揮発性有機化合物分析の経験の有無と結果との関係について解析した。環境水・地下水・土壌等としての分析経験があるとした回答数は 29、無いとした回答数は 42 であった。また、有害大気汚染物質としての分析経験はほとんどの機関で経験があると回答した（回答数 70）。経験の有無で、平均値や室間精度 CV に違いは見られなかった。

3) 分析に要した日数に関する解析

分析に要した日数について、1 日以内、2～5 日、6～10 日、11 日以上の 4 水準に区分して比較した。8 割以上の回答が 1 日以内、または 2～5 日の水準に含まれており、試料の分析は到着後速やかに行われていたと言える。平均値、室間精度 CV に特定の傾向は見られなかった。

4) 室内測定回数及び室内精度 CV に関する解析

室内測定回数について、5 回が 28 回答と最も多く、次いで 3 回が 22 回答、1 回が 11 回答の順であった。平均値に水準間で違いはなかった。室間精度 CV は 2、5 回の水準で小さいように見えたが、有意ではなかった。

室内精度 CV と分析結果との関係について、室内精度 CV が 2%未満、2～5%、5～10%、10%以上の 4 水準に区分して比較した。ほとんどの回答が 2%未満、2～5%の水準にふくまれていた。室間精度 CV は 5～10%の水準で大きいように見えたが、回答数が少ないためか有意差はなかった。

5) 希釈率に関する解析

試料の希釈率について、1 倍（希釈なし）、1～1.5 倍、1.5～2 倍、2 倍以上の 4 水準に区分して比較した。1 倍（希釈なし）の水準が 50 回答と最も多く、次いで 1～1.5 倍の水準が 13 回答、2 倍以上の水準が 6 回答であった。

6) 試料濃縮装置に関する解析

試料濃縮装置のメーカーは、A 社が 40 回答、B 社が 25 回答、C 社が 2 回答、その他のメーカーが 4 回答あった。水準間で平均値、室間精度 CV に違いは見られなかった。

7) 試料量に関する解析

試料量について、400 mL 未満、400 mL、400 mL 超の 3 水準に区分して比較した。400 mL の水準が 35 回答と最も多く、次いで 400 mL 未満が 28 回答、400 mL 超が 8 回答であった。平均値に違いは見られなかった。室間精度 CV は 400 mL の水準で大きいように見えたが、有意差はなかった。

8) 除湿方式に関する解析

除湿方式は、モイスタチャーコントロールシステムが 35 回答、マイクロパーミアンドトラップが 15 回答、コールドトラップデハイドレーションが 17 回答、その他が 4 回答であった。除湿方式による平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

9) クライオフォーカス部の脱着温度（実測値）に関する解析

クライオフォーカス部の脱着温度（実測値）について、0℃未満、0～100℃、100～200℃、200℃以上の 4 つの水準に区分して比較した。200℃以上の水準が 33 回答と最も多く、次いで 0～100℃が 12 回答、100～200℃が 9 回答であった。200℃以上の水準で室間精度 CV が大きいように見えたが、有意差はなかった。

10) GC 及び MS のメーカーに関する解析

GC のメーカーは、B 社が 38 回答、A 社が 29 回答と多かった。メーカー間で平均値、室間精度 CV に違いは見られなかった。

MS のメーカーは、B 社が 30 回答、A 社が 29 回答とほぼ同数であり、D 社が 12 回答であった。メーカー間で平均値、室間精度 CV に違いは見られなかった。

11) GC カラム (型式、内径、長さ、膜厚) に関する解析

GC カラムの型式について、Aquatic が 27 回答、Aquatic 2 が 10 回答と Aquatic 系 (液相: 25% ジフェニル-75%ジメチルポリシロキサン) カラムの使用が多く、DB-1 (液相: 100%ジメチルポリシロキサン) が 9 回答、RTX 624 (液相: 6%シアノプロピルフェニル-94%ジメチルポリシロキサン) が 5 回答であった。カラムの型式による平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

GC カラムの内径について、0.25 mm が 54 回答、0.32 mm が 17 回答であった。内径による平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

GC カラムの長さについて、ほとんどの機関が 60 m のカラムを使用していた (69 回答)。

GC カラムの膜厚について、1 μm が 39 回答、1.4 μm が 25 回答であり、ほとんどの機関がいずれかの膜厚のカラムを使用していた。膜厚による平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

12) MS 装置 (型式、イオン検出法) に関する解析

MS 装置型式について、全ての機関が四重極型と回答していた。

イオン検出法について、SIM 法が 57 回答、マスクロマトグラム法が 5 回答、SRM (MRM) が 1 回答、その他が 5 回答あった。四重極型の MS 装置は SRM (MRM) 測定に対応しておらず、少なくとも 1 機関はタンデム (MS/MS) 型かイオントラップ型の MS 装置を使用していたと考えられる。イオン検出法による平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

13) GC/MS 法の定量用質量数

GC/MS 法での定量用質量数について、ほとんどの機関が m/z 62 を選択していた (68 回答)。

14) 標準原ガス (購入、メーカー、保存月数) に関する解析

標準原ガスは全ての機関で購入しており、自作した機関はなかった。

標準原ガスメーカーは、C 社が 47 回答と最多であり、次いで B 社が 16 回答、A 社が 7 回答であった。メーカーによる平均値、室間精度 CV の違いは見られなかった。

標準原ガス保存月数について、3 ヶ月以内、3~6 ヶ月、6~9 ヶ月、9~12 ヶ月、12~24 ヶ月、24 ヶ月超の 6 水準に区分して結果を比較した。24 ヶ月超の水準を除いて水準毎の回答数は 11~15 であり、保存期間に関して特段傾向は無いようであった。平均値、室間精度 CV に特定の傾向は見られなかった。

15) 標準ガス (調製方法、保存) に関する解析

標準ガスの調製方法に関する設問では、圧希釈が 32 回答と最多であり、次いで容量比混合と圧希釈の併用が 14 回答、容量比混合が 13 回答、流量比混合と圧希釈の併用が 6 回答、流量比混合が 4 回答であった。流量比混合は平均値が低く容量比混合及び圧希釈の 2 水準との間に有意な差がみられた。室間精度 CV には有意差はなかった。

標準ガスの保存について、調製後 1 ヶ月未満が 54 回答と多く、次いで 1 ヶ月以上が 15 回答であった。また使用時調製が 2 回答あった。平均値、室間精度 CV に違いは見られなかった。

16) 内標準原ガス (購入、メーカー、保存月数) に関する解析

内標準原ガスについて、購入が 57 回答、自作が 9 回答であった。自作の場合に平均値が低く、室間精度 CV が小さく、有意な差が見られた。

内標準原ガスメーカーは、C 社が 35 回答と最多であり、次いで A 社が 12 回答、B 社が 11 回答であった。B 社と C 社の両量水準間に室間精度 CV の有意な違いが見られた。

内標準原ガス保存月数について、3 ヶ月以内、3~6 ヶ月、6~9 ヶ月、9~12 ヶ月、12~24 ヶ月、24 ヶ月超の 6 水準に区分して結果を比較した。

17) 内標準ガスの保存に関する解析

内標準ガスの保存について、使用時調製が 42 回答、調製後 1 ヶ月未満が 20 回答、1 ヶ月以上が 9 回答であり、標準ガスの保存期間と比べて内標準ガスの保存期間は短い傾向にあった。平均値、室間精度 CV に違いは見られなかった。

18) 定量方法に関する解析

定量方法について、内標準法が 60 回答、絶対検量線法が 8 回答であり、ほとんどの機関で内標準法を採用していた。絶対検量線法を採用した水準で室間精度 CV がやや大きいようにも見えたが有意差はなかった。

19) 使用した内標準物質に関する解析

使用した内標準物質について、トルエン- d_8 が 50 回答と最も多く、次いでフルオロベンゼンが 8 回答であった。フルオロベンゼンを使用した水準で平均値がやや低く、室間精度 CV がやや小さいように見えたが有意差はなかった。

20) 空試験と試料の指示値の比に関する解析

空試験指示値の試料指示値に対する比について、0.1 未満、0.1~0.30、0.30~1.0、1.0 以上の 4 水準に区分して結果を比較した。ほとんどの機関で 0.1 未満であり (66 回答)、空試験は十分に低く実験雰囲気等や標準ガスの汚染は十分低減されていると考えられた。

21) 試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比に関する解析

試料指示値の最高濃度の標準ガス指示値に対する比について、0.1 未満、0.1~0.30、0.30~1.0、1.0 以上の 4 水準に区分して結果を比較した。0.1 未満の水準が 41 回答と多く、次いで 0.1~0.3 の水準が 14 回答、0.3~1.0 の水準が 12 回答であった。指示値の比が大きくなるのに従い平均値が小さくなり、室間精度が改善する傾向が見られたが、有意差はなかった。検量線法での定量では検量線の中央付近で定量するのが理想であり、今回は 0.1 未満の領域で定量していた機関が多かったことから、検量線範囲の適切な設定 (より低濃度側に設定) が望ましい。

22) 試料と標準ガスの最低濃度の指示値の比に関する解析

試料指示値の最高濃度の標準ガス指示値に対する比について、0.1 未満、0.1 以上~0.30 未満、0.30 以上~1.0 未満、1.0 以上の 4 水準に区分して結果を比較した。0.1 未満の水準、及び 0.1 以上~0.3 未満の水準がそれぞれ 0 回答、0.3 以上~1.0 未満の水準が 5 回答、1.0 以上の水準が 58 回答であった。指示値の比が大きくなるのに従い平均値が小さくなり、室間精度が改善する傾向が見られたが、有意差はなかった。

23) その他

分析上の留意点・注意点に関するコメントから、代表的なものを以下の通りまとめた。

- ・汚染に関して：実験雰囲気からの汚染に注意した。標準ガス調製時の汚染に注意した。
- ・前処理に関して：試料量や濃縮率を調査項目の濃度に合わせて変更した。検量線作成に使用するガスタイトシリンジの温度変化が無いよう注意した。
- ・機器分析に関して：低濃度と高濃度の検量線を作成し、試料の濃度に応じて使い分けた。内標準物質を調査項目毎に使い分けた。内標準ガスの濃度設定が適切であったか気になった。
- ・その他：試料の到着から報告までの期間が短い。報告書への記入に際して不明な点が多いので実施要領で説明して欲しい。

(c) 過去の結果との比較

1,2-ジクロロエタンは平成 21、22、26 年に模擬大気試料として本調査の対象項目となっている (平成 21、26 年度は参照項目)。これら過去の調査結果について、表 2-2-2-1(2)にまとめた。

表2-2-2-1(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

調査年度 (平成)	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%	設定濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均値の 設定濃度比
21	模擬大気	62	0.233	20.1	0.206	1.13
22	模擬大気	74	0.242	19.0	0.226	1.07
26	模擬大気	59	0.174	13.7	0.169	1.03
30	模擬大気	71	0.164	16.5	0.158	1.04

過去の調査での外れ値棄却後の回答数は 59～74 と今回の調査と同程度の規模であった。平成 21、22 年度の調査では平均値は設定濃度より 1 割程度高い値であり、室間精度 CV は 19.0～20.1% であった。平成 26 年度の調査では平均値は設定濃度により近い値となり、室間精度 CV も大幅に小さくなった。今回の調査を平成 26 年度の調査と比較すると、室間精度 CV は若干大きかったが平均値の設定濃度比は同程度であり、引き続き良好な結果であると言える。

(d) 総括評価・今後の課題

1,2-ジクロロエタンの回答数は72であり、外れ値棄却後の71回答の平均値は $0.164 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （設定値の104%）、室間精度CVは16.5%であった。1,2-ジクロロエタンは平成21、22、26年度調査の対象項目とされており、平成26年度調査ではそれ以前の調査結果と比較して室間精度CVが著しく改善された。今回の調査でも引き続き良好な結果が得られており、容器採取-GC/MS法による分析では精度良く分析できていることが示された。

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、「標準ガスの調整方法」、「内標準ガスの購入」、「内標準ガスの購入メーカー」といった要因に平均値または室間精度CVに有意差が見られた。平成22年度調査では、平均値または室間精度CVに有意差が見られた要因として「経験年数」「分析に要した日数」「室内精度CV」及び「試料量」の4つが選択されたが、今回の調査ではこれらの要因による結果への影響は確認できなかった。これは、平成22年度調査より全体の室間精度CVが改善されたことにより、影響が確認できなくなった可能性がある。また、有意ではなかったものの一部の水準間に違いが確認された要因としては、「室内測定回数」、「室内精度CV」、「試料量」、「クライオフォーカス部の脱着温度」、「定量方法」、「使用した内標準物質」、「試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比」があった。このうち、「室内精度CV」と「試料量」は平成22年度調査で結果に影響した要因であり、依然として分析精度に影響を与える要因であることが示唆された。

その他注意すべき点として、「分析担当者以外の者による分析結果の確認」が約4分の1の機関で実施されていなかった。計算ミス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。

(2) ベンゼン

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

ベンゼンの回答数は公的機関が 43、民間機関が 29 の計 72 回答であり、そのうち外れ値は 1 回答のみであった。検出下限未満はなく、棄却理由は Grubbs の検定による大きい値であった。Grubbs の検定による棄却限界値は下限値が $0.501 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値が $1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。

棄却後の 71 回答の平均値は $0.824 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、設定値 ($0.812 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の 101.5% に相当する値となった。また、CV として表した室間精度 CV は 12.0% であり、いずれも良好な結果であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、Grubbs 検定により 1 回答が外れ値(大きい値)と判定された。この機関 A のデータについて、添付された報告書資料等から個別に棄却原因を推定した結果及びこの機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査に記載された自己点検結果を表 2-2-2-2(1) に示した。

表 2-2-2-2(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	容器採取 -GC/MS 法	表計算ソフトに入力した計算式の間違い	計算の間違い

Grubbs の検定で棄却された 1 回答は、表計算ソフトに入力した計算式が誤っていたことが原因である。当該機関では、分析担当者以外の者が分析結果を確認するなど、品質管理システムが整備されていないことが原因の一つとしてあげられる。

(b) 要因別の解析

今回の有害大気試料(揮発性有機化合物)を用いたベンゼ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 1 回答は公的分析機関(市)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 $0.815 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.836 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、外れ値棄却後の全体の平均値 $0.824 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とほぼ一致した。また、外れ値棄却後の室間精度 CV は公的分析機関 11.2%、民間分析機関 13.1% であり、分析機関の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

分析機関の国際的な認証等の有無による平均値の有意な差異は、環境省受注資格にみられた。一方、室間精度 CV は有意な差異が見られなかった。

3) 分析結果の確認

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 CV の有意な差異はみられなかった。

4) 分析主担当者の経験年数

分析主担当者の経験年数が 2 年未満(25 回答)、2 年以上 5 年未満(22 回答)、5 年以上 10 年未満(9 回答)及び 10 年以上(15 回答)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 CV に有意な差異はみられなかった。

5) 分析主担当者の実績(昨年度の試料数)

分析主担当者の昨年度の分析試料数が 50 検体未満(29 回答)、50 検体以上 100 検体未満(19 回答)、100 検体以上 500 検体未満(20 回答)及び 500 検体以上(3 回答)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 CV に有意な差異はみられなかった。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数を 1 日以内 (5 回答)、2~5 日 (55 回答)、6~10 日 (8 回答) 及び 11 日以上 (3 回答) 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 CV に有意な差異はみられなかった。

7) 室内測定回数

室内測定回数を 1 回、2 回、3 回、4 回及び 5 回の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

8) 室内精度 CV

室内精度 CV を 2%未満、2%以上 5%未満及び 5%以上 10%未満の 3 つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

9) 模擬大気試料受領後の希釈率

希釈率を 1 倍 (希釈なし)、1 倍超 1.5 倍未満、1.5 倍以上 2 倍未満および 2 倍以上の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

10) 試料採取容器濃縮装置のメーカー

試料濃縮装置のメーカーを A 社、B 社、C 社およびその他の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

11) 試料量

試料量を 400 mL 未満、400 mL、400 mL 超の 3 つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

12) 除湿方式による解析

試料濃縮時の除湿方式をモイスタチャーコントロールシステム、マイクロパーミアントラップ、コールドトラップデハイドレーションおよびその他の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

13) クライオフォーカス部の実測温度による解析

クライオフォーカス部の実測温度を 0°C 未満、0°C 以上 100°C 未満、100°C 以上 200°C 未満、200°C 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 CV に有意な差異はみられなかった。

14) GC のメーカー

GC のメーカーを A 社、B 社、C 社 および D 社の 4 つの水準に区分して比較した結果、平均値に有意な差異はみられなかった。室間精度 CV では、A 社と B 社に有意な差異がみられた。

15) MS のメーカー

MS のメーカーを A 社、B 社、D 社及び F 社の 5 つの水準に区分して比較した結果、室間精度 CV で A 社と F 社に有意な差異はみられた。

16) MS の装置型式

いずれの分析機関も、ベンゼンの測定に四重極型の MS を用いており、MS の装置型式による要因別の解析は行えなかった。

17) GC カラム (型式)

GC カラムの型式を Aquatic、Aquatic 2、DB624、RTX 624、DB-1、DB-5 およびその他の 7 つの

水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

18) GC カラム (内径)

GC カラムの内径について、0.25 mm 及び 0.32 mm の 2 つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

19) GC カラム (長さ)

GC カラムの長さについて、30 m 及び 60 m の 2 つの水準間の平均値を比較した結果、前者は $0.955 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、後者は $0.820 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、前者の方がわずかに高い値を示した。しかし、前者の回答数が少ない (2 回答) ため、統計的な検定を行うことはできなかった。

20) GC カラム (膜厚)

GC カラムの膜厚を 0.25 μm 、1.0 μm 、1.4 μm および 1.8 μm 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 CV に有意な差異はみられなかった。

21) GC 昇温条件 (昇温回数)

GC のカラム温度の昇温条件について、昇温プログラムの段数を 1 回 (段)、2 回 (段)、3 回 (段) 及び 4 回 (段) 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 CV に有意な差異はみられなかった。

22) パージガスの種類

いずれの分析機関も、ベンゼンの測定にパージガスとしてヘリウムを用いており、パージガスの種類による要因別の解析は行えなかった。

23) 流量制御の種類

キャリアガスの流量制御の方式について、流量 (線速度) 一定モード及び圧力一定モードの 2 つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

24) イオン検出法

MS のイオン検出法を SIM 法、マスクロマトグラム法、SRM (MRM) 法及びその他の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

25) GC/MS 法の定量用質量数

いずれの分析機関も、ベンゼンの定量に m/z 78 のイオンを用いており、GC/MS 法の定量イオンの質量数による要因別の解析は行えなかった。

26) 標準ガス調製方法

標準ガスの調製方法について、容量比混合、圧希釈、流量比混合、容量比混合と圧希釈、及び流量比混合と圧希釈の 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 CV に有意な差異はみられなかった。

27) 標準原ガスの購入

標準原ガスについて、購入及び自作の 2 つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

28) 標準原ガスのメーカー

標準原ガスのメーカーについて、A 社、B 社、C 社及びその他の 4 つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

29) 標準原ガスの保存月数

標準原ガスの保存月数について、3 ヶ月以内、3 ヶ月～6 ヶ月、6 ヶ月～9 ヶ月、9 ヶ月～12 ヶ

月、12ヶ月～24ヶ月及び24ヶ月を超えるの6つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

30) 標準ガスの保存

標準ガスの保存期間について、使用時調製、調製後一ヶ月未満及び調製後一ヶ月以上の3つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

31) 内標準原ガスの購入

内標準原ガスについて、購入及び自作の2つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

32) 内標準原ガスのメーカー

内標準原ガスのメーカーについて、A社、B社、C社及びその他の4つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

33) 内標準原ガスの保存月数

内標準原ガスの保存月数について、3ヶ月以内、3ヶ月～6ヶ月、6ヶ月～9ヶ月、9ヶ月～12ヶ月、12ヶ月～24ヶ月及び24ヶ月を超えるの6つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

34) 内標準ガスの保存

内標準ガスの保存期間について、使用時調製、調製後一ヶ月未満及び調製後一ヶ月以上の3つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

35) 定量方法による解析

定量方法について、絶対検量線法、標準添加法、内標準法及びその他の4つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

36) 使用した内標準物質

内標準物質について、トルエン- d_8 、フルオロベンゼン及びその他の3つの水準間の平均値及び室間精度 CV を比較した結果、いずれも有意な差異は認められなかった。

37) 空試験と試料の指示値の比

空試験と試料の指示値の比について、0.1未満および0.1以上0.30未満の2つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

38) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比について、0.1未満、0.1以上0.30未満及び0.30以上1.0未満の3つの水準に区分して比較した結果、平均値において「0.1未満」と「0.1以上0.30未満」の2つの水準の間で有意な差異がみられた。

39) 試料と標準ガスの最低濃度の指示値の比

試料と標準ガスの最低濃度の指示値の比について、0.1未満、0.1以上0.30未満及び0.30以上1.0未満の3つの水準に区分して比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意な差異はみられなかった。

(c) 過去の結果との比較

模擬大気試料中のベンゼンについては、これまで平成9年度、14年度、15年度、17年度、18年度、21年度、22年度及び平成26年度の計8回にわたって調査を実施している。配付した試料の形態が異なる平成9年度（活性炭吸着物として配付）以外の調査結果を、今回の結果とあわせて表2-2-2-2(2)に示した。過年度の結果と比較すると、今回の調査は平均値と調製濃度の比及び

室間精度 CV のいずれの指標についても最も良好な結果であった。

表2-2-2-2(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度 (平成)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV %	平均値と調製濃度の比 (%)
14	99	43.0	25.0	103
15	108	1.02	16.7	102
17	93	0.809	17.2	104
18	95	1.13	15.3	102
21	74	1.85	12.7	103
22	73	1.12	13.8	98.2
26	73	0.802	13.8	96.8
30	71	0.824	12.0	102

(d) 総括評価・今後の課題

今回の模擬大気試料中のベンゼンの調査は、全回答数が 72、棄却後の回答数が 71、棄却率は 1.4%であった。棄却された 1 回答は、表計算ソフトを用いて計算を行う際にその計算式が間違っていたことが原因であり、分析担当者以外の者が分析結果を確認するなど、品質管理システムを整えることによって改善が可能であると考えられる。また、分析担当者自身による確認操作、例えば検量線作成に用いた標準試料の測定値を用いて実際に定量操作を行い、その結果が設定濃度と相違ないことを確認するなど、表計算ソフトに入力した計算式が正しいことを確認するための手順を採り入れることも、このような人為的な誤謬を防ぐ上で有用であろう。

今回の調査では、棄却後の室間精度 CV が 12.0%、棄却後の平均値と調製濃度の比が 101.5%であり、参加機関から送付されたキャニスターに人工空気ベースまたは窒素ガスベースの模擬大気試料を充てんして配付した 8 回の調査のうちで、最も良好な結果となった。その理由としては、70%の分析機関（71 回答のうちの 50 回答）が希釈操作を行うことなく GC/MS に導入していること、すなわち前処理操作を伴わないことが一因であると考えられる。ただし、希釈を実施している残りの 21 機関についても室間精度 CV に有意な差異が認められないことから、少なくともベンゼンに関しては、容器（キャニスター）採取ーガスクロマトグラフ質量分析法は良好な精度を担保できる分析法として分析機関で運用されていると言えよう。

(3) トルエン

(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

回答数は 70 であり、そのうち 2 回答が外れ値として棄却された (棄却率 2.86%)。棄却理由は Grubbs の検定による大きい値であり、検出下限未満はなかった。Grubbs の検定による棄却限界値は下限値が $3.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値が $8.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

棄却された 2 回答を除いた 68 回答の報告値を用いて解析した平均値は $5.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度 CV は 14.0% となった。外れ値棄却後の平均値は、調製濃度 (設定値 $5.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に対して 100% であった。また、Grubbs の検定で棄却された回答以外の報告値は、外れ値棄却後の平均値に対して最も小さな値で 57.2%、最も大きな値で 134% であった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査で Grubbs の検定により外れ値と判定された 2 回答について、当該分析機関に対して行った棄却原因に関するアンケート調査への回答及び添付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(1) に示す。

表 2-2-2-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A (179)	Grubbs 大	容器採取 -GC/MS 法	分析機器の調整不足。GC/MS の感度変動が大きく、測定値にばらつきがあったことによると考えられる。	検量点における内標準物質 (トルエン- d_8) のピーク面積値のばらつきが大きく (CV%≒32%)、かつトルエンを含めた模擬大気試料の詳細項目全体のピーク形状が良くなかったため、アンケート回答のとおり機器の調整不足が疑われた。また、添付資料を基にフルオロベンゼン (ピーク面積値の CV%≒16%) を内標準物質として定量すると、平均値よりやや高いものの外れ値とはならなかったこと、同時分析した他の項目は、テトラクロロエチレンを除いて外れ値となっていないことから、トルエン- d_8 の変動が特異的に大きかったと考えられるが、原因は特定できなかった。
B (228)	Grubbs 大	容器採取 -GC/MS 法	表計算ソフトに入力した計算式の間違い。	報告書に記載された指示値を用いて濃度を概算した結果は平均値付近であり、アンケート回答のとおり計算間違いによると推定される。その他の要因については、クロマトグラム等の添付がなかったため不明である。

(b) 要因別の解析

今回の模擬大気試料を用いたトルエンの調査で得られた結果について、測定結果に影響を与えると考えられる操作上の要因に関する解析及び評価を行った結果を以下に述べる。

1) 分析機関区分

外れ値となった 2 回答はいずれも公的機関であった。外れ値を棄却した後の公的機関の平均値と民間機関の平均値はそれぞれ $5.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $5.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、外れ値棄却後の室間精度 CV は、公的機関 13.8% 及び民間機関 14.3% であり、平均値、室間精度 CV のいずれも大きな差はなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO9001~9003、ISO /IEC 17025、MLAP 及び QMS の 4 種類について比較したところ、認証等取得の有無による平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。なお、QMS については、有と無

で室間精度 CV がそれぞれ 9.78% (回答数 3)、14.1% (回答数 65) であり、若干の差が見られた。

3) 分析結果の確認

分析担当者以外の確認の有無による平均値及び室間精度 CV の有意差はなかったものの、ミスを防ぐためには複数人で確認を行うことが望ましい。

4) 分析主担当者の経験年数

分析主担当者の分析業務経験年数を 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 CV に有意差は認められず、特定の傾向も見られなかった。

5) 分析主担当者の実績 (昨年度の試料数)

分析主担当者が昨年度に分析した試料数を 50 未満 (回答数 27)、50 以上 100 未満 (回答数 18)、100 以上 500 未満 (回答数 20) 及び 500 以上 (回答数 3) の 4 つの水準に区分して比較した。その結果、各水準間で平均値に有意差は見られなかったが、室間精度 CV については試料数 100 以上 500 未満と 500 以上の間で室間精度 CV に有意差が見られた。室間精度 CV は、試料数 50 未満、50 以上 100 未満及び 100 以上 500 未満の室間精度 CV がそれぞれ 14.0%、11.6%及び 16.0% と近い値であった一方、試料数 500 以上では 1.06 と非常に小さかった。試料数 500 以上の水準は回答数が 3 と少なく、特定の傾向を示しているとは言えない。

6) 分析に要した日数

分析に要した日数について、1 日以内、2~5 日、6~10 日及び 11 日以上の 4 水準に区分して結果を比較した。1 日以内及び 11 日以上における室間精度 CV がそれぞれ 24.3%、19.4%と全体の室間精度 CV (14.0%) と比較してやや高かったものの、水準間で平均値、室間精度 CV ともに有意差は見られなかった。

7) 室内測定回数

室内測定回数は、5 回 (26 回答)、3 回 (20 回答)、2 回 (11 回答)、1 回 (9 回答)、4 回 (2 回答) の順で多かった。回答数が 2 以下であった測定回数 4 回を除いた各水準間で検定を行った結果、平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。

8) 室内精度 CV

室内精度 CV は、2%未満が回答数 59 のうち 51 回答と最も多く、全回答の 86.4%を占めていた。次いで 2%以上 5%未満が 7 回答、5%以上 10%未満が 1 回答、10%以上の回答はなかった。このうち、室内精度 2%未満と 2%以上 5%未満について検定した結果、平均値に有意差はなかったが、室間精度 CV は 2%未満では 12.4%、2%以上 5%未満では 23.2%と倍近い差があり、水準間で有意差が認められた。

9) 希釈率

希釈率については、1 倍 (希釈なし) との回答が 44 と最も多く、次いで 1 倍以上 1.5 倍未満 (14 回答)、2 倍以上 (8 回答)、1.5 倍以上 2 倍未満 (2 回答) の順に多かった。回答数 1 であった 1.5 倍以上 2 倍未満を除く 3 水準について検定を行った結果は、いずれの水準間も平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

10) 試料採取容器濃縮装置のメーカー

各区分における回答数は A 社 42 回答、B 社 22 回答、C 社 2 回答及びその他 1 回答であり、A 社及び B 社間で平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。

11) 試料量

各区分における回答数は 400mL 未満が 28 回答、400mL が 32 回答、400 超が 8 回答であった。400mL と 400mL 超の間に室間精度 CV に有意差がみられた。

12) 除湿方式

除湿方式はモイスタチャーコントロールシステム (35 回答)、コールドトラップデハイドレーション (17 回答)、マイクロパーミアントラップ (12 回答) の順に多く、その他が 4 回答あった。4 水準すべてについて検定した結果、いずれの水準間も平均値に有意差はなかった。室間精度 CV については、モイスタチャーコントロールシステムとコールドトラップデハイドレーションはそれぞれ 12.2%及び12.8%、マイクロパーミアントラップ及びその他はそれぞれ 18.3%及び19.5%であり、差があるように見えたが、検定の結果各水準間に有意差は見られなかった。

13) クライオフォーカス部の脱着温度

クライオフォーカス部の脱着温度は、200℃以上が 34 回答と最も多く、0℃以上100℃未満が 20 回答、100℃以上 200℃未満が 9 回答、0℃未満が 5 回答であった。0℃未満において平均値がやや低く、室間精度 CV がやや高い傾向が見られたが、各水準間で平均値、室間精度 CV に統計的有意差は認められなかった。

14) GC のメーカー

回答を A~F 社及びその他に区分して集計した結果、A 社が 29 回答、B 社が 35 回答、C 社が 2 回答 D 社が 1 回答あり、E 社、F 社及びその他の回答はなかった。このうち、A 社、B 社のみについて比較検定を行ったが、両水準間で平均値及び室間精度 CV の差は見られなかった。

15) MS のメーカー

A~F 社及びその他に区分したところ、A 社が 25 回答、B 社が 28 回答、C 社及び D 社がそれぞれ 1 回答、F 社が 13 回答であり、その他については回答がなかった。A、B 及び F 社について検定した結果、平均値及び室間精度 CV における水準間の有意な差はなかった。

16) MS の装置型式

64 回答すべてが四重極型と回答していたが、イオン検出法のうち SRM (MRM) が 1 回答あったことから、64 回答のうち 1 回答はタンデム型であった可能性がある。

17) GC カラム (型式)

GC カラムの型式については、AQUATIC が 27 回答と最も多く、次いでその他のカラムが 14 回答、AQUATIC2 が 10 回答、DB-1 が 9 回答、Rtx-624 が 5 回答、DB-624 及び DB-5 が各 1 回答であった。その他のカラムについては、9 種類の型式が回答されており、室間精度 CV が 21.1%と高めであった。AQUATIC とその他のカラムの間で室間精度 CV に有意差が認められたが、特定の傾向を示すものではなかったと考えられる。また、各水準間で平均値の有意差は見られなかった。

18) GC カラム (内径)

19) GC カラム (長さ)

20) GC カラム (膜厚)

カラムサイズに関しては、内径：0.25 mm (51 回答) または 0.32 mm (17 回答)、長さ：60 m (66 回答) または 30 m (2 回答)、膜厚：1 μ m (38 回答)、1.4 μ m (23 回答)、1.8 μ m (5 回答)、0.25 μ m (2 回答) であった。長さ、内径、膜厚の違いにより、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

21) GC 昇温条件 (昇温回数)

GC 昇温回数は、2 回 (18 回答)、3 回 (19 回答)、1 回及び 4 回 (各 1 回答) であり、昇温回数 2 回と 3 回で検定を行った結果、平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。

22) パージガスの種類

パージガスは 68 回答すべてがヘリウムと回答していた。

23) 流量制御の種類

流量制御は流量（線速度）一定モードが 42 回答、圧力一定モードが 25 回答であり、両者の間に平均値、室間精度 CV の有意差は見られなかった。

24) イオン検出法

回答数 64 のうち、SIM 法が 54 回答を占めていた。次いでマスキロマトグラム法が 6 回答、SRM (MRM) 法が 1 回答、その他が 3 回答 (SIM/SCAN1 回答、SCAN2 回答) であった。このうち、SRM (MRM) 法を除く 3 水準間で比較を行った結果、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

25) GC/MS 法の定量用質量

91 が回答数 61 と最も多く、その他は 92 (2 回答)、65 (3 回答) 及び 78 (1 回答) であった。91 と 65 で検定を行った結果、両者の平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。

26) 標準ガス調製方法

標準ガス調製方法は、圧希釈法が最も多く (32 回答)、次いで容量比混合法 (13 回答)、容量比混合法と圧希釈法 (12 回答)、流量比混合と圧希釈法 (5 回答)、流量比混合 (4 回答) の順であった。5 水準のうち、「流量比混合と圧希釈法」における室間精度 CV が 22.1%と他の水準(11.2 ~17.2%)より高い値を示した。各水準間で室間精度 CV に有意差はなかったが、平均値については、流量比混合操作を含む 2 水準で平均値が低い傾向が見られ、容量比混合 (平均値 $6.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と流量比混合 (平均値 $4.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、容量比混合と「流量比混合と圧希釈 (平均値 $4.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$)」及び「容量比混合と圧希釈 (平均値 $5.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$)」と「流量比混合と圧希釈」において、水準間に有意差が認められた。

27) 標準原ガスの購入

28) 検量原ガスのメーカー

標準原ガスは、68 回答すべてが購入であり、自作しているとの回答はなかった。メーカーは C 社 (45 回答) が最も多く、次いで B 社 (16 回答)、A 社 (6 回答) の順で、その他は 1 回答であった。メーカーについての解析では、各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。

29) 標準原ガスの保存月数

標準原ガスの保存期間について、3 月以内、3 ~ 6 月、6 ~ 9 月、9 ~12 月未満、12 ~24 月未満及び 24 を超える月数の 6 水準に区分して比較した。回答数はそれぞれ 10、15、10、13、11 及び 9 であり、特定の水準への偏りはなかった。室間精度 CV はそれぞれ 9.1%、8.7%、20.1%、13.2%、15.6%、及び 17.8%であり、保存月数が 6 カ月以上で室間精度 CV が大きくなる傾向があるようにも見えたが、検定の結果、水準間で平均値及び室間精度 CV に有意な差は見られなかった。

30) 標準ガスの保存

標準ガスの保存期間は、調製後 1 カ月未満との回答が 54 と最も多く、調製後 1 カ月以上が 14 回答、使用時調製は 2 回答であった。調製後 1 カ月未満及び 1 カ月以上を比較した結果、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

31) 内標準原ガスの購入

内標準原ガスは、購入が 54 回答、自作は 9 回答であった。両者の平均値に有意差はなかったが、室間精度 CV については購入の方が統計的に有意に低かった。

32) 内標準原ガスのメーカー

内標準原ガスのメーカーは、C 社 (32 回答) が最も多く、次いで A 社 (12 回答)、B 社 (11 回答) の順で、その他は 2 回答あった。いずれの水準間も、平均値、室間精度 CV とともに有意差は見られなかった。

33) 内標準原ガスの保存月数

内標準原ガスの保存期間を、3 月以内、3 ～ 6 月、6 ～ 9 月、9 ～12 月未満、12 ～24 月未満及び 24 を超える月数の 6 水準に区分して比較した。検定の結果、各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意差はなかった。また、保存期間が長くなると室間精度 CV が大きくなるといった傾向は見られなかった。

34) 内標準ガスの保存

内標準ガスの保存期間は、調製後 1 カ月以上が最も多く (45 回答)、次いで使用時調製 (13 回答)、調製後 1 カ月未満 (10 回答) の順であり、標準原ガスとは回答数が異なる傾向であった。いずれの水準間も、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

35) 定量方法

定量方法は内標準法が 56 回答と最も多く、次いで絶対検量線法 (9 回答)、標準添加法 (2 回答)、その他 (1 回答) の順であった。絶対検量線法と内標準法を比較した結果、平均値に偏りは見られなかった。室間精度 CV は絶対検量線法 17.8%に対して内標準法は 13.2%であり、絶対検量線法の方がややばらつきが大きかったが、統計的有意差はなかった。

36) 使用した内標準物質

トルエンについては、安定同位体標識物質であるトルエン- d_8 を内標準物質として使用した回答が 48 と最も多かった。他はフルオロベンゼン 7 回答、その他が 6 回答であった。各水準間で平均値及び室間精度 CV に有意な違いは見られなかった。なお、回答が「その他」であったものについては、すべて複数の内標準物質を使用し、物質により選択している旨のコメントがあった。

37) 空試験と試料の指示値の比

空試験値と試料の指示値の比については、0.1 未満との回答が 62 で、全回答数 64 の 96.9%を占めていた。他には 0.1 以上 0.3 未満との回答が 2 回答あったが、一方の水準において回答数が 2 以下であったため統計的な比較を行わなかった。トルエンは空試験において検出頻度が高い項目であるため、試料容器の適切な洗浄、室内空気による汚染防止等に注意する必要がある。

38) 試料と標準液の最高濃度の指示値の比

試料と標準液の最高濃度の指示値の比は、0.1 未満、0.1 以上 0.30 未満、0.30 以上 1.0 未満、1.0 以上の 4 水準に区分した。63 回答のうち、比が 1.0 未満との回答数がほとんどであったが、1.0 以上との回答が 4 回答あった。平均値は 0.1 未満及び 1.0 以上でやや低い値となっていた。精確な値を得るためには、検量線作成に当たっては、試料濃度をカバーする濃度範囲とし、かつ必要以上に範囲を広く取らないことに留意する必要がある。検定の結果、0.30 以上 1.0 未満と 1.0 以上の間で平均値に有意な差が見られた。室間精度 CV については、水準間での有意差はなかった。

39) 試料と標準液の最低濃度の指示値の比

試料と標準液の最低濃度の指示値の比は、5 未満、5 以上 50 未満、50 以上 100 未満、100 以上の 4 水準に区分した。5 未満が 38 回答、5 以上 50 未満が 25 回答だった。いずれの水準間も、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

40) その他

留意点等に関しては、標準ガス調製時にコンタミしないよう留意した、トルエンが検量線範囲を超えたため、濃縮量を変更して測定した、試料を希釈して再測定した、検量線を低濃度域、高濃度域の 2 つに分けて作成した、内標準物質を複数添加し、物質毎に使い分けた、試料配布から返送までの期間が短くスケジュールがタイトだった、再測定になった際対応が困難等のコメントがあった。

(c) 過去の結果との比較

トルエンは、これまでに平成 21 年度、22 年度及び 26 年度に模擬大気試料における調査対象項

目となっており、平成 21 年度及び平成 22 年度は参照項目、平成 26 年度は詳細項目として調査を実施した。外れ値棄却後の過去の調査結果を今回の結果と併せて表 2-2-2-3(2)に示したが、いずれも平均値と調製濃度はよく一致しており、室間精度 CV は 10%台と良好であった。また、過去の調査における配布試料は人工空気ベース、今回の配布試料は窒素ベースで調製したものであったが、室間精度 CV 及び平均値と調製濃度の比の値に目立った変化は見られなかった。なお、平成 21 年度及び 22 年度調査時点ではトルエンは優先取組物質ではなかったが、優先取組物質になってから実施された平成 26 年度調査では回答数が約 2 倍程度となっており、今回の回答数も平成 26 年度と同程度であった。

表 2-2-2-3(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度 (平成)	試料	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%	平均値と調製 濃度の比(%)	備考
21	人工空気	37	15.0	11.4	-*	非優先取組物 質（実施当時）
22	人工空気	36	5.64	11.4	105	
26	人工空気	72	5.87	16.5	100	優先取組物質
30	窒素	68	5.76	14.0	100	

(注)*:調製濃度は不明(試料ガス調製時の汚染が考えられた)

(d) 総括評価・今後の課題

今回の模擬大気試料中トルエンの外れ値棄却後の平均値は、設定値に対して 100%、室間精度 CV は 14.0%と良好で、過去の調査結果と同程度の値であった。また、今回の調製試料は窒素ガスベースであったが、人工空気ベースであった過去の調査結果とほぼ同等の結果が得られた。本分析法が試料の一定量を GC-MS に導入するのみで、抽出や濃縮等、手作業による前処理操作をほぼ要しないことが精確度を高くしている一因であると考えられる。本法における唯一の前処理操作と言える試料の希釈を行っていた回答数は、全回答数の約 1/3 の 25 回答に止まっていた。一方、検量線範囲に収めるため試料量を変更した旨のコメントが複数あった。

結果に影響を及ぼすと予想される各要因について多重比較検定を行った結果、各水準間で平均値または精度に有意な差が見られたのは、「分析主担当者の実績(昨年度の試料数)」、「室内測定精度(CV%)」、「GC カラム(型式)」、「標準ガスの調製方法」、「内標準原ガスの購入」及び「試料と標準液の最高濃度の指示値の比」の 6 要因であった。

本分析法は、キャニスター内の試料の一定量を GC/MS に導入するのみというシンプルな方法であるため、精度が概ね良好である一方、装置状態の維持及び条件設定が結果に及ぼす影響が大きいと考えられる。また、標準ガスの調製や希釈操作等の手作業については、経験を積んでいくしかない。精確な定量値を得るためには、測定原理を理解した上でのカラムや濃縮部を含めた分析機器の適切な調整、試料濃度に応じた検量線の作成(濃度範囲、間隔)、キャニスターの適切な洗浄・管理、標準ガスの調製方法、測定から結果報告までのプロセスの複数による確認等に留意し、継続して実行していくことが望ましい。

(4) 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外れ値棄却後の平均値は0.399 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、設定値（調製濃度）である0.414 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に近似した結果となった。また、室間精度CVも14.7%と良好であった。

回答数は全体で73であった。このうち、Grubbsの検定による外れ値は1回答（大きな値）であった。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.207 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、上限値が0.590 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

すべての機関は、「ベンゼン等による大気汚染に係る環境基準について」（平成9年環境庁告示第4号）に定める方法又は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（平成23年3月環境省水・大気環境局大気環境課）に定める「容器（キャニスター）採取—ガスクロマトグラフ質量分析法」により分析を行った。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

今回の調査では、1回答がGrubbsの検定により外れ値として棄却された。この機関Aに対して行った棄却原因に関するアンケート結果の概要を表2-2-2-4(1)に示した。同機関からの回答では対応・改善点として、以下が挙げられている。

- ・表計算ソフトの入力式の修正
- ・複数人での計算の確認

表 2-2-2-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での該当機関の対応	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	容器採取-GC/MS法	表計算ソフトに入力した計算式の間違い。	データを基におおよその計算をしたところ、回答の通り計算式の間違いである可能性が高かった。

(b) 要因別の解析

今回のトリクロロエチレンの調査で得られた結果に関し、測定結果に影響を与えられられる様々な操作上等の要因について、解析・評価を行った結果を以下に示す。

1) 分析機関区分

棄却された値は公的機関（回答数45）で1回答、民間機関（回答数28）で0回答であった。棄却後の平均値は公的機関（0.393 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と民間機関（0.408 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）で、有意差は見られず、室間精度CVは公的機関（14.1%）の方が民間機関（15.5%）よりもやや小さかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

ISO 9001~9003、ISO 17025、MLAP、環境省受注資格、マネジメントシステムの構築の有無について、室間精度CVの比較を行った。マネジメントシステムの構築の有（39.4%）と無（13.5%）で、有意差が見られた。

3) 分析担当者以外の結果確認

分析担当者以外の結果確認は、約70%の回答が実施していた。結果の確認の有無により、平均値及び室間精度CVに有意差は見られなかった。

4) 担当者の経験度

2年未満、2年以上5年未満、5年以上10年未満、10年以上の水準に区分して比較した。各水準間の比較において、平均値及び室間精度CVに有意差は見られなかった。また、年間の分析試料数を50検体未満、50検体以上100検体未満、100検体以上500検体未満、500検体以上の水準に区分して比較した結果でも、平均値及び室間精度CVに有意差は見られなかった。

5) 分析に要した日数

1日以内、2日以上5日以内、6日以上10日以内、11日以上の水準に区分して比較を行った。平均値及び室間精度 CV に、水準間の有意差は見られなかった。

6) 室内測定回数

室内測定回数を、1回、2回、3回、4回、5回の5つの水準で比較した。平均値及び室間精度 CV に、水準間の有意差は見られなかった。

7) 分析方法

容器採取-ガスクロマトグラフ質量分析法(容器採取-GC/MS)のみを対象としていたため、分析方法別の解析は行っていない。

8) 試料の希釈操作

「希釈しない」、「圧希釈」、「その他の希釈」の3水準で比較した。73回答のうち、6回答が2倍以上の希釈を行っていた。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

9) 除湿方式

除湿方式について、「モイスターコントロールシステム」、「マイクロパーミアントラップ」、「コールドトラップデハイドレーション」、「その他」の4水準で比較を行った。73回答のうち、モイスターコントロールシステムが36回答、マイクロパーミアントラップが15回答、コールドトラップデハイドレーションが17回答、その他(マルチモジュール、加熱パーミアントラップ、加圧加湿パーミアントラップ)が4回答、未記入が1回答であった。4水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

10) クライオフォーカス部の実測値温度

0°C未満、0°C以上100°C未満、100°C以上200°C未満、200°C以上の4水準で比較を行った。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

11) パージガスの種類(試料の濃縮)

パージガスの種類を、窒素、ヘリウム、その他の3水準に区分して比較した。73回答のうち、窒素が17回答、ヘリウムが56回答であり、その他の回答はなかった。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

12) 質量分析装置の型式

四重極が69回答、単収束が1回答であり、回答なしが2であった。

13) GC/MS イオン検出法

「SIM法」、「マスキング法」、「SRM(MRM)」、「その他」の4水準で比較を行った。「SIM法」が58回答、「マスキング法」と「その他」(SIM/SCAN又はSCAN)がそれぞれ5回答、「SRM(MRM)」が1回答であった。「SIM法」と「その他」、「マスキング法」と「その他」のそれぞれの水準間で有意な差が見られた。調製濃度(設定値)が0.414 µg/m³であることを考えると、SIM法による測定がもっとも近い値となった。

14) GC/MS法の定量用質量数

定量用の質量数を、130、95、132の3水準に区分して比較した。73回答のうち、130が64回答、95が5回答、132が2回答、また不明が1回答であった。130と95の水準間で、室間精度 CV に有意差がみられた。

15) 標準ガスの調製方法

「容量比混合」、「圧希釈」、「流量比混合」、「容量比混合と圧希釈」、「流量比混合と圧希釈」の5水準で比較した。「容量比混合」が14回答、「圧希釈」が32回答、「流量比混合」が4回答、「容量比混合と圧希釈」が14回答、「流量比混合と圧希釈」が6回答、「不明」が2回答であった。水

準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

16) 標準原ガス購入経過時間

標準原ガス購入経過時間を、3ヶ月以内、3ヶ月超～6ヶ月以内、6ヶ月超～9ヶ月以内、9ヶ月超～12ヶ月以内、12ヶ月超～24ヶ月以内、24ヶ月超の6水準に区分して比較した。73回答のうち、54回答は標準原ガス購入経過時間が1年以内であった。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

17) 標準ガス経過月

標準ガス経過月を、「使用時調製」、「調製後1ヶ月未満」、「調製後1ヶ月以上」の水準で比較した。使用時調製が2回答、調製後1ヶ月未満が55回答、調製後1ヶ月以上が15回答、不明が2回答であった。

18) 内標ガス購入経過時間

内標ガス購入経過時間を、3ヶ月以内、3ヶ月超～6ヶ月以内、6ヶ月超～9ヶ月以内、9ヶ月超～12ヶ月以内、12ヶ月超～24ヶ月以内、24ヶ月超の6水準に区分して比較した。66回答のうち、45回答は標準原ガス購入経過時間が1年以内であった。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

19) 内標の種類

トルエン- d_8 、フルオロベンゼン、クロロベンゼン- d_5 、その他の4水準で比較した。トルエン- d_8 が51回答、フルオロベンゼンが8回答、その他（トルエン- d_8 、フルオロベンゼン、クロロベンゼン- d_5 の混合等）が7回答であった。水準間で、平均値及び室間精度 CV に有意差は見られなかった。

20) 定量方法

絶対検量線法、標準添加法、内標準法、その他の4水準で比較を行った。72回答のうち、絶対検量線法が8回答、標準添加法が2回答、内標準法が61回答、その他が1回答であった。絶対検量線法と内標準法の水準間で室間精度 CV に有意差が見られた。

21) その他

留意点等については、「物質によっては検量線の範囲を超過するため、試料量や注入量を変更した」、「内標準物質を分析対象物質によって変えた」、「試料中の各物質の濃度が異なるため、濃縮倍率を変えた」、「スケジュールがタイトである」、「標準ガス調製時にコンタミに留意した」などのコメントが複数記載されていた。

(c) 過去の結果との比較

トリクロロエチレンは、平成9年度、14年度、15年度、21年度、22年度、26年度に模擬大気試料として調査対象項目となっている。試料の配布形態は、9年度は活性炭吸着物を配布しており、14年度以降はキャニスターに窒素ベース又は人工空気ベースの模擬大気試料を充填して配布している。試料の配布形態が異なる9年度を除いた過去の結果を、今回の結果と合わせて表2-2-2-4(2)に示した。

表 2-2-2-4(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度 (平成)	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%	平均値と調製濃度の比 (%)
14	99	119	23.5	98.3
15	109	1.13	17.4	94.2
21	70	1.79	18.1	—*
22	67	1.22	16.3	—*
26	59	0.434	17.7	98.0
30	72	0.399	14.7	96.4

(注) *試料ガス調製時の汚染が考えられたため、試料中の濃度は不明であった。

今回の結果を過去と比較すると、室間精度 CV はこれまでの中で一番良く、平均値と調製濃度もよく一致していた。(なお、21 年度、22 年度、26 年度は参照項目として実施された)

(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、回答数が 73、外れ値として棄却された回答は 1 であった。棄却後の平均値は $0.399 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、設定値の $0.414 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近似した結果となった。また室間精度 CV は、14.7%であった。平成 14 年度は、設定濃度が高かったために希釈操作が必要となり、室間精度 CV が悪くなったと報告されている。今回の調査では、過去の結果と比較して設定値が低く、多くの回答で希釈は行っていなかった（73 回答中 51 回答）ため、平成 15 年度以降と同様に室間精度 CV が良好であったと考えられる。

今回、結果が外れ値となった回答の原因は、計算式の間違いであった。結果の要因別解析において、「分析担当者以外の結果確認」では約 30%の回答が確認を実施していなかったことから、今回は外れ値とならなかった回答においても、単位間違いや計算ミスを防ぐためにも、各々において確認体制の確立をすることが必要である。

(5) 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

今回の調査における72回答のうち、検出下限未満はなく、Grubbsの検定による外れ値は2回答(大きい値)であった。棄却後は回答数70、平均値 1.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度CV 12.8%となり、平均値は設定濃度1.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と概ね一致し、室間精度CVも概ね良好であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

今回の調査では、Grubbsの検定による外れ値が2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(1)に示す。

外れ値となった2回答のうち、1回答は表計算ソフトに入力した計算式の間違いとアンケートで回答しており、実際に模擬大気試料の全項目で設定値の数倍の値を報告していることから、濃度計算時に何らかの間違いがあったと推定される。もう1回答は検量線のガス濃度が設定よりも低かったことをアンケート調査で回答した、3回の測定結果を1.94、192、1.93と回答しており、2回目の測定結果の転記ミスと考えられる。

したがって、今回外れ値となった2回答はいずれも分析操作上の問題ではなく、分析結果の計算時あるいは記入時のミスと考えられる。

表 2-2-2-5(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	容器採取 -GC/MS 法	表計算ソフトに入力した計算式の間違い	模擬大気試料の全項目で設定値の数倍の値となっていることから、濃度計算の間違いと推定される
B	Grubbs 大	容器採取 -GC/MS 法	不適切な検量線 検量線のガス濃度が設定よりも低いと考えられる。	3回の測定結果が1.94、192、1.93であることから、2回目の測定結果の転記ミスと考えられる。

(b) 要因別の解析

外れ値2回答を除いた70回答を対象に、分析に関する様々な要因と結果との解析・評価を行った。結果の詳細については資料編を参照して頂きたい。

1) 分析機関区分に関する解析

都道府県、市、公的機関全体、民間、全体の5つに区分して平均値と室間精度CVを算出した。分析機関区分で、棄却後の結果に大きな違いはみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得に関する解析

認証の種類としてISO9001~9003、ISO/IEC 17025、MLAP、QMSのみの4水準で比較した結果、平均値の差は見られなかったが、室間精度CVの違いがQMSのみに認められた(危険率5%)。

3) 分析結果の確認

分析結果の確認の有無で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは見られなかった。

4) 分析主担当者の経験年数

2年未満から10年以上までの4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

5) 分析主担当者の実績(昨年度の試料数)

50検体未満から500検体以上までの4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

6) 分析に要した日数

1日以内から11日以上までの4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。全69回答のうち52回答（約75%）が2～5日で分析を実施した。

7) 室内測定回数

1回から5回までの5水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

8) 室内精度CV

2%未満から10%以上の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。最も回答数が多かったのは2%未満の水準であり、44回答であった。

9) 模擬大気試料受領後の希釈率

1倍（希釈なし）、1倍以上1.5倍未満、1.5倍以上2倍未満、2倍以上の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

10) 試料採取容器濃縮装置のメーカー

4社の装置で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

11) 試料量

400 mL未満、400 mL、400 mL超で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

12) 除湿方式による解析

4社の装置で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

13) クライオフォーカス部の実測値温度に関する解析

0未満から200以上の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

14) GCのメーカー

4社の装置で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

15) MSのメーカー

3社の装置で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

16) MS装置型式

全67回答が四重極型であった。

17) GCカラム（型式）

6種のカラムとその他の7水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

18) GCカラム（内径）

内径0.25 mmと0.32 mmのカラムで比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは見られなかった。

19) GCカラム（長さ）

長さ30 mと60 mのカラムで比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは見られなかった。

20) GCカラム (膜厚)

膜厚を4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

21) GC昇温条件 (昇温回数)

1回から4回までの4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

22) パージガスの種類

窒素とヘリウムで比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは見られなかった。

23) 流量制御の種類

流量 (線速度) 一定モードと圧力一定モードで比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは見られなかった。

24) イオン検出法

SIM法、マスクロマトグラム法等の4手法で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

25) GC/MS法の定量用質量数

m/z 84、49、88の3水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

26) 標準ガスの調製方法

容量比混合、圧希釈等の5水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

27) 標準原ガスの購入

全69回答が購入であり、自作と回答した機関はなかった。

28) 標準原ガスのメーカー

メーカー3社とその他の4水準で比較した結果、平均値の差はB社とC社の間で水準間で有意な差がみられた。室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

29) 標準原ガスの保存月数

3ヶ月以内から24ヶ月超までの6水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

30) 標準ガスの保存

使用時調製、調製後一ヶ月未満、一ヶ月以上の3水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

31) 内標準原ガスの購入

64回答のうち購入が56回答、自作が8回答あった。平均値の差および室間精度CVの違いは両者に見られなかった。

32) 内標準原ガスのメーカー

メーカー3社とその他の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

33) 内標準原ガスの保存月数

3ヶ月以内から24ヶ月超までの6水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

34) 内標準ガスの保存

使用時調製、調製後一ヶ月未満、一ヶ月以上の3水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

35) 定量方法に関する解析

絶対検量線法、標準添加法、内標準法、その他の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

36) 使用した内標準物質

トルエン- d_8 、フルオロベンゼン、その他の3水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

37) 空試験と試料の指示値の比

全64回答のうち、63回答が0.1未満であり、1回答が0.1以上0.3未満であった。0.1未満の平均値は $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.1以上0.3未満は $2.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、0.1未満の方が設定値 $1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ により近い値であった。

38) 試料と標準ガスの最高濃度の指示値の比

0.1未満、0.1以上0.3未満、0.3以上1未満、1以上の4水準で比較した結果、平均値において「0.1以上0.3未満」と「1以上」の間で有意な差が認められた。室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。試料と標準液の最高濃度の指示値の比が1以上である場合は、試料中の測定対象物質の濃度が検量線の上限を超えていることを意味しており、分析上望ましいことではないことから、分析方法の是正が必要と考えられる。

39) 試料と標準ガスの最低濃度の指示値の比

5未満、5以上50未満、50以上100未満、100以上の4水準で比較した結果、平均値の差および室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

(c) 過去の結果との比較

ジクロロメタンは平成6、7、28、29年度に模擬水質試料、平成14、15、17、18、21、22、26年度に模擬大気試料として本調査の対象項目になっている。このうち、模擬大気試料の調査結果について、表2-2-2-5(2)にまとめた。

設定値が高濃度であった平成14年度の調査を除き、いずれの年度の調査も平均値は設定値と概ね一致しているが、室間精度CVは調査を重ねる毎に改善される傾向がみられ、今年度の調査が最も良好な結果であった。

表 2-2-2-5(2) 過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

実施年度 (平成)	回答数	棄却数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	設定値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%
14	101	1	69.2	63.2	29.5
15	107	1	1.56	1.54	17.1
17	94	1	1.04	1.05	23.4
18	94	3	1.34	1.34	19.1
21	68	1	2.20	2.12	13.0
22	64	3	1.42	1.41	15.1
26	62	1	1.78	1.80	15.7
30	72	2	1.83	1.77	12.8

(d) 総括評価・今後の課題

今回のジクロロメタンの調査では、全72回答のうち、検出下限未満は0回答であり、Grubbsの検定による外れ値は2回答（いずれも大きい値）であった。

外れ値を除くと、回答数70、平均値 $1.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、室間精度CV 12.8%となり、平均値は設定濃度 $1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と概ね一致し、室間精度CVも概ね良好であった。

また、今回外れ値となった2回答はいずれも分析操作上の問題ではなく、分析結果の計算時あるいは記入時のミスと考えられた。

ジクロロメタンは過去に何度も模擬大気試料として本調査の対象項目になっている。そこで、過去の調査結果（平成14、15、17、18、21、22、26年度）と今年度の調査結果を比較したところ、設定値が高濃度であった平成14年度の調査を除き、いずれの年度の調査も平均値は設定値と概ね一致しているが、室間精度CVは調査を重ねる毎に改善される傾向がみられ、今年度の調査が最も良好な結果であった。このことから、参加機関の検査技術は年々、向上していることが伺える。

(6) 参照項目

(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

今回の調査では、参照項目として7物質を選定し、そのすべてを模擬大気試料に添加して配布した。模擬大気試料全体で72の回答があり、そのうち参照項目についての回答数は項目別に36～62であった。

参照項目全体の傾向としては、ND等による棄却は塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロエタンについて合計3回答あり、他の5項目ではND等による外れ値はなかった。また、Grubbsの検定による外れ値は、参照項目全体で14回答あり、全7項目でそれぞれ1～3回答が棄却された。なお、複数項目の棄却があった回答のうち、棄却されたすべての値がGrubbsの検定による大きな値であった1回答については、詳細項目の外れ値アンケートに対し、当該分析機関からは、表計算ソフトへの計算式の入力間違いであったとの回答を得ている。

棄却後の平均値は、設定濃度に対して93.6～98.7%であった。塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロプロパンを除いた5物質の室間精度CVは、17.0～19.6%であったのに対し、調製濃度が低かった塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロプロパンの室間精度CVがそれぞれ26.6%及び26.4%であり、他の物質よりもやや悪い傾向にあった。

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

(i) 優先取組物質

模擬大気試料72回答のうち、参照項目の優先取組物質であるテトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンを分析した回答数は59～62であった。このうち、塩化ビニルモノマーにおいて、検出下限未満が2回答あった。テトラクロロエチレン及び1,3-ブタジエンについては、検出下限未満はなかった。

Grubbsの検定では、テトラクロロエチレンが3回答、塩化ビニルモノマーが2回答、1,3-ブタジエンが1回答棄却され、いずれも大きな値としての棄却であった。

テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンの棄却後の平均値は、設定濃度に対してそれぞれ97.0%、93.6%及び95.2%であった。テトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンの室間精度CVはそれぞれ18.8%、26.6%及び17.5%であり、塩化ビニルモノマーが他の2物質よりやや悪かった。

ヒストグラムを見ると、テトラクロロエチレン及び1,3-ブタジエンについては、前回の平成26年度調査結果に比べて平均値から極端に離れた回答が減少したが、塩化ビニルモノマーに関しては、前回よりも広がりが大きくなっていた。

(ii) 優先取組物質以外(有害大気汚染物質・PRTR法第1種指定化学物質)

模擬大気試料全体での72回答のうち、優先取組物質以外の有害大気汚染物質である四塩化炭素、1,2-ジクロロプロパン及び1,1,2-トリクロロエタンを分析した回答はそれぞれ43、36及び37であり、優先取組物質3物質と比較して少なかった。また、PRTR法の第一種指定化学物質である1,1,1-トリクロロエタンについては、39の回答があり、優先取組物質以外の有害大気汚染物質3物質と同程度であった。検出下限未満は、1,2-ジクロロプロパンにおいて3回答あったが、他の3物質については検出下限未満の回答はなかった。

Grubbsの検定では、四塩化炭素1回答、1,2-ジクロロプロパン3回答、1,1,2-トリクロロエタン2回答、1,1,1-トリクロロエタン2回答が外れ値と判断された。このうち、1,2-ジクロロプロパンのうち1回答が小さな値として棄却され、その他はすべて大きな値と判断された。

棄却後の平均値は、設定濃度に対して95.2～98.7%であり良好であった。室間精度CVは17.0～26.4%であり、設定濃度が低かった1,2-ジクロロプロパンの室間精度CVが他項目より劣る傾向があった。

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

参照項目に対する回答のうち、検出下限未満であった回答及びGrubbs検定の結果棄却された回答について、個別の原因・理由を推測した結果を表2-2-2-6(1)～表2-2-2-6(3)に示す。推測さ

れた主な棄却原因は、計算間違い、不適切な検量線、標準ガスの調製、装置の調整不足であった。

表 2-2-2-6(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由（有害大気汚染物質・優先取組物質）

機関	棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	塩化ビニルモノマー	ND	添付のクロマトグラムと検量線から濃度を計算すると、切片が高いためマイナスの値になった。同時分析した他の項目の検量線も切片が高く、かつ定量値は、外れ値ではないものの棄却後平均値の 45～93%、平均 73%と概して低い値であった。標準ガスの調製手順や装置状態の確認が必要と考えられる。
B	塩化ビニルモノマー	Grubbs 大	試料のピーク面積値が検量線の最小濃度よりも小さく、検量線の濃度範囲を外れていた。また、原点強制通過にて検量線を作成しており、かつ低濃度域での検量点実測値に対して検量線が下方にシフトしていたため、濃度が高く算出されたと推測される。なお、模擬大気試料の他の対象物質にも、外れ値とはなっていないものの同様の理由で高めの値を示していたと思われるものがいくつかあった。また、保持時間の短い塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン及びジクロロメタンのピーク形状が悪く、装置状態や測定条件の再確認が必要と考えられた。
C	塩化ビニルモノマー	ND	報告書に記載されていた定量値は、棄却後平均値の 1.1 倍程度で外れ値とはならず、室内精度も 3.5%であり良好であった。しかし、定量下限値が $0.101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったため、不検出となった。
D	テトラクロロエチレン	Grubbs 大	添付されたクロマトグラムのピーク形状及び検量線の直線性に問題はなかった。参照項目のため提出された情報が断片的で、原因を特定できなかった。
E	テトラクロロエチレン	Grubbs 大	クロマトグラム等の添付がなかったため解析できなかったが、報告書記載のコメント及びトルエンの外れ値アンケート回答から、装置の調整不足が疑われる。
F	テトラクロロエチレン 塩化ビニルモノマー 1,3-ブタジエン	Grubbs 大	詳細項目における報告資料等から計算間違いと推察されたが、添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。

表 2-2-2-6(2) 棄却されたデータの個別の原因・理由（有害大気汚染物質・優先取組物質以外）

機関	棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	1,2-ジクロロプロパン	Grubbs 大	定量下限値 $0.092 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が棄却上限値を超えており、定量値=外れ値となっていた。また、測定回数3回のうち1回のみ定量値が得られていた。試料における1,2-ジクロロプロパンのクロマトグラムが添付されていなかったため、原因を特定することができなかった。なお、検量線は原点を強制通過させており、低濃度域での検量点において実測値に対して検量線が下方にシフトしていたため、定量値が高めに算出されていたと考えられた。
B	1,2-ジクロロプロパン	ND	報告書に記載があった定量値は、棄却後平均値の0.93倍程度で外れ値とはならず、室内精度も2.3%であり良好であった。しかし、定量下限値を高く設定していた($0.822 \mu\text{g}/\text{m}^3$)ため不検出となった。
C	1,2-ジクロロプロパン	ND	添付のクロマトグラムではピークは検出されていたが、検量線最低濃度(3ppt)よりも面積値が小さかった。調製濃度から勘案するとピーク面積(比)が小さすぎることで、また検量線の切片が高いことから、標準ガスの調製、装置状態に原因がある可能性がある。
	1,1,2-トリクロロエタン	Grubbs 小	添付資料の情報を基に濃度を概算すると、棄却後平均値付近となり、外れ値とはならなかった。定量値をppbから $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に換算する際の計算式の誤りによると推測される。加えて、模擬大気試料の対象物質全体で検量線の切片が高いため、標準ガスの調製方法や測定条件、装置状態の再確認が必要と思われる。
D	1,2-ジクロロプロパン	ND	添付のクロマトグラムを確認したところ、ピークは検出されていたものの、検量線の最低濃度よりも試料の応答値が低かった。ピーク面積値から濃度を概算するには情報が少なく、原因を特定できなかった。
E	四塩化炭素 1,2-ジクロロプロパン 1,1,2-トリクロロエタン	Grubbs 大	詳細項目における報告資料等から計算間違いと推察されたが、クロマトグラム等の添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。
F	1,2-ジクロロプロパン	Grubbs 大	定量イオンと確認イオンの比が標準ガスでは0.71、試料では0.22となっており大きく異なっていた。試料の確認イオンのクロマトグラムが表示スケールの関係で読み取れず、定量イオンとのピーク形状の比較はできなかったが、1,2-ジクロロプロパンの定量イオンに何らかの妨害物質が重なっていたため、高い値を示したと推察された。

表 2-2-2-6(3) 棄却されたデータの個別の原因・理由 (PRTR 法の第一種指定化学物質)

機関	棄却された物質	分析結果	添付資料などから推測された外れ値の原因・理由
A	1, 1, 1-トリクロロエタン	Grubbs 大	添付資料の情報を基に濃度を概算すると、平均値よりやや低い値となり、外れ値とはならなかった。定量値を ppb から $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に換算する際の計算式の誤りによると推測される。加えて、模擬大気試料の対象物質全体で検量線の切片が高いため、標準ガスの調製方法や測定条件、装置状態の再確認が必要と思われる。
B	1, 1, 1-トリクロロエタン	Grubbs 大	詳細項目における報告資料等から計算間違いと推察されたが、添付資料がなく、その他の要因についての追跡ができなかった。

(b) 過去の結果との比較

今回調査対象とした参照項目 7 項目は、いずれも過去に調査を実施した実績があるが、1, 1, 1-トリクロロエタン及び 1, 1, 2-トリクロロエタンについては、今回初めて試料に添加した。過去の調査結果を今回の調査結果と併せて表 2-2-2-6(4) に示す。過去の調査において、試料に添加しなかった回の結果を除いた全体的な傾向は以下のとおりであった。

- ・調製濃度は、平成 26 年度調査と同レベルであった。
- ・室間精度 CV については、過去の調査と同程度であり、ほとんどの項目で 20% 程度またはそれ以下であった。1, 2-ジクロロプロパンの室間精度 CV は平成 22 年度よりもやや大きくなっているが、設定濃度が約 1/3 であったことが一因と考えられる。一方、塩化ビニルモノマーについては、設定濃度及び回答数はほぼ平成 26 年度調査と同一であったが、室間精度 CV が若干大きくなっていた。
- ・平均値と設定値(調製濃度)との比(%)については、室間精度 CV の値に関わらず、ほぼすべての項目で 90~110% 以内であった。

表 2-2-2-6(4) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較(参照項目)

	年度	試料	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度 CV%	調製濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	平均値と調製濃度の比(%)
四塩化炭素	H21	人工空気	36	0.697	23.8	0.64	109
	H22	人工空気	49	0.321	25	-*	-
	H26	人工空気	29	0.394	15.6	0.39	101
	H30	窒素	42	0.570	19.6	0.599	95.2
1,1,1-トリクロロエタン	H21	人工空気	3	0.0152	75.2	0**	-
	H22	人工空気	3	0.0726	142.6	0**	-
	H26	人工空気	4	0.0193	65.9	0**	-
	H30	窒素	37	0.257	17.0	0.262	98.1
1,2-ジクロロプロパン	H21	人工空気	3	0.0	94.9	0**	-
	H22	人工空気	27	0.149	16.7	0.141	106
	H26	人工空気	2	0.025	-	0**	-
	H30	窒素	31	0.0452	26.4	0.0471	96.0
1,1,2-トリクロロエタン	H21	人工空気	2	0.0128	-	0**	-
	H22	人工空気	12	0.0398	204	0**	-
	H26	人工空気	3	0.0208	76.8	0**	-
	H30	窒素	35	0.463	17.8	0.469	98.7
テトラクロロエチレン	H14	窒素	96	185	21.4	175	106
	H15	人工空気	110	1.88	16.2	1.88	100
	H21	人工空気	64	0.361	17.9	0.345	105
	H22	人工空気	63	0.309	22.3	0.276	112
	H26	人工空気	57	0.217	20.8	0.214	101
	H30	窒素	58	0.197	18.8	0.203	97.0
塩化ビニルモノマー	H17	人工空気	92	0.151	15.5	0.143	106
	H18	人工空気	88	0.190	16.1	0.190	100
	H21	人工空気	63	0.1	15.8	0.104	102
	H22	人工空気	60	0.0847	18.7	0.078	109
	H26	人工空気	55	0.0498	15.8	0.055	90.5
	H30	窒素	56	0.0452	26.6	0.048	93.6
1,3-ブタジエン	H17	人工空気	86	0.257	12.4	0.268	95.9
	H18	人工空気	90	0.213	18.9	0.218	97.7
	H21	人工空気	74	0.241	14.0	0.248	97.2
	H22	人工空気	61	0.111	17.0	0.113	98.2
	H26	人工空気	60	0.143	20.6	0.164	87.2
	H30	窒素	61	0.140	17.5	0.147	95.2

*平成 22 年度の四塩化炭素については、試料ガス調製時の問題か(原因は明確でないが)、分析結果との違いがみられているため、調製濃度(設定値)は「-」としている。

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

(c) 総括評価・今後の課題

参照項目の回答数は、優先取組物質であるテトラクロロエチレン、塩化ビニルモノマー及び1,3-ブタジエンが60~62であり、詳細項目には及ばないものの比較的多かった。一方、優先取組物質以外の4物質については、36~43回答とやや少なかった。この傾向は、これまでの調査とほぼ同

様であった。

検出下限未満は、他の項目よりも設定濃度が低かった塩化ビニルモノマーで2回答、1,2-ジクロロプロパンで3回答あった。検出下限未満のため両者が棄却となった1回答については、検出下限値が一般環境大気濃度レベルよりも高く設定されていたことが原因であった。

Grubbs の検定で外れ値と判定された回答は、項目別に1~3回答であり、原因としては、計算間違い、妨害ピークのオーバーラップ、分析機器の調整不足等が考えられた。

外れ値棄却後の参照項目の平均値は、設定値に対して93.6~98.7%、室間精度 CV は、17.0~26.6%であり、概ね良好であった。

過去の調査結果との比較では、設定値に対する外れ値棄却後の平均値の設定濃度に対する比率に大きな変化はなかった。室間精度 CV については、塩化ビニルモノマー及び1,2-ジクロロプロパンが平成26年度調査結果よりやや大きくなっていったが、他の項目については過去の調査結果と同等であった。

今回の模擬大気試料は、平成14年度調査以来16年ぶりに窒素ガスベースで作製された。平均値と調製濃度との比及び室間精度 CV の変化に特定の傾向は見いだせず、過去の調査結果と比較して大きな変化はなかった。

本分析法は、複雑な前処理操作がなく、キャニスター中の試料ガスの一定量を GC/MS に導入するだけの操作であることが、精度が良好な一因であると考えられる。また、本法における唯一の前処理操作といえる希釈操作を約2/3の機関が行っていなかったため、さらに精度が向上したと推察される。精確さを保つため、標準ガスの適切な調製、試料濃度に応じた検量線の濃度範囲と間隔の設定、分離カラム、濃縮部を含めた分析装置の管理と動作確認、キャニスターのブランク管理と回収試験の実施、分析から結果報告までのプロセス確認等を継続して実施し、併せて計算ミスや転記ミスを防ぐ精度管理体制を整備・運用することが望まれる。

(7) 模擬大気試料のまとめ

容器捕集-GC/MS 法による有害大気汚染物質測定の高精度管理調査は、平成14年度以降本年度を含めて8回実施されている。全対象物質は、30種にのぼる。

参加機関数は、調査対象物質の種類と調査年度によって違いがある。優先取組物質を対象にした平成18年度までの3回の調査には約100機関が参加したが、平成21年度以降は約60機関に減少している。フロン類の参加機関数は、種類により約30機関から約10機関のちがいがみられる。フロン類以外の有害物質に該当する可能性がある物質の調査には、平成21年度は30~40機関が参加し、その後の3回の調査において徐々に減少する傾向にあったが、本年度対象の4物質については、約40機関に回復した。

こうした参加機関数の推移からは、優先取組物質の分析精度管理に対するニーズが比較的高いこと、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質については初めて調査するケースと4,5年ぶりに対象とするケースで調査ニーズが高くなることが示唆される。

今回配布した模擬大気試料は、詳細項目、参照項目を含めた物質間の濃度差が、これまでの調査に比べて最も大きかったことが特徴として上げられる。具体の体積/体積濃度(単位 ppt)での濃度幅は平成14年度:2.0倍 平成15年度:2.0倍,平成17年度:5.4倍,平成18年度:5.2倍,平成21年度:98倍,平成22年度:47倍,平成26年度:73倍,平成30年度:150倍であった。このために、本年度の参加機関は、それぞれが作成した検量濃度範囲内で定量するために工夫が必要だったと推測される。本年度の参加機関が分析に当たり留意したポイントとして報告した内容によると、最高濃度の1500pptのトルエンを分析するために配布試料を希釈した機関が2機関、濃縮量を少なくした機関が9機関あった。反対に比較的低濃度だった1,2-ジクロロプロパン(38ppt、対象物質の中で最小濃度だったのは参照項目の1,2-ジクロロプロパン[10ppt])の濃縮量を増やしたと回答した機関はなかった。他には、低濃度項目用と高濃度項目用検量線を用いた機関が2機関あった。いずれかの方法を採用した機関が他にも存在した可能性があるが、報告からは読み取れなかった。

詳細項目5物質の定量に用いた検量線の濃度範囲の分布は、各物質の設定濃度をよく反映しており、例えば、設定濃度が低かった1,2-ジクロロエタンの応答値と検量線の最高濃度の標準ガスの応答値との比が0.1未満だった機関が60%以上あった。定量に用いた検量線の濃度範囲に関して特筆すべき点として、配布試料濃度が500pptより高かったトルエンとジクロロメタンの定量

に検量線の高濃度側に外挿して定量した機関が複数あったことがあげられる。低濃度側で外挿して定量した機関については解析していない。ただし、これら5物質について、定量に用いた検量線の濃度範囲(試料の応答値/最高濃度の応答値の比)について設けた水準間で偏り(平均値の差)及び精度の有意差(危険率5%)はみられなかった。測定対象物質間で濃度差が2桁あるような大気試料の低温濃縮-GC/MS分析方法として、濃縮量の調整が作業量を自動化できる点で優れているといえる。ただし、物質によって濃縮量を変えて定量する場合には、低温濃縮装置-GC/MSの性能評価の段階で濃縮量と応答値との間に比例関係が成立することを確認しておく必要がある。加えて、結果を報告する前に定量計算式に標準ガスと模擬大気試料の濃縮量の項が正しく配置されていることを確認する必要がある。

8回の全調査において外れ値を報告した機関の割合(棄却率)は0~16%で、同一の物質であっても、調査年度によって違いがあった。本年度の棄却率に関して特筆すべき点は見つからなかった。物質の種類と調査年度によって設定濃度が異なるうえに参加機関数の数も異なるので、棄却率を指標として、物質の種類と分析法上あるいはデータ処理上の問題点の多少の関連性を導出できなかったが、本年度の結果から分析あるいはデータ処理上の問題点が依然解消されていないことが窺われる。

各調査の室間精度CVを、30種の対象物質を624系のキャピラリーカラムを用いて測定した場合の溶出順に以下の図に示す。

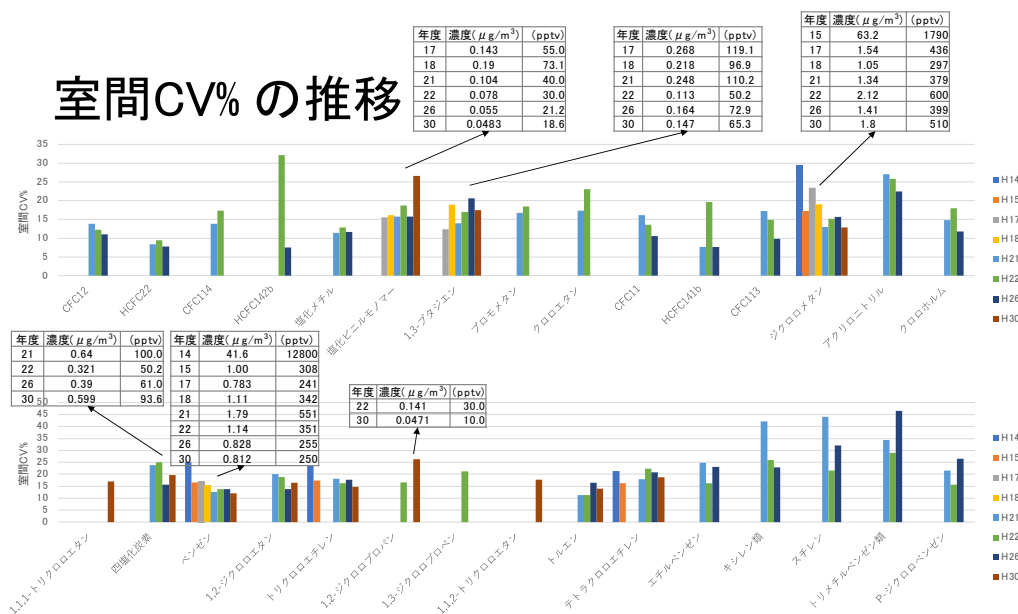


図 2-2-2-7(1) 室間精度 CV の推移

塩化ビニルモノマーの室間精度 CV は、これまでに実施された5回の調査では20%を下回っていたが、本年度の調査では25%を超えていた。一般に測定濃度が高いと繰り返し精度が向上する傾向があるが、本年度の設定濃度は、平成26年度とほとんど同じだったことから、参加機関の自主的な分析操作の見直しを期待したい。1,2-ジクロロプロパンについては、今回が2回目の調査であり、両者の室間精度 CV には差がみられた。全調査の結果からは、アクリロニトリル、四塩化炭素、スチレン、トリメチルベンゼン類は、その前後に溶出する化合物に比べて相対的に室間精度 CV が大きいことから(20%超)、室間精度 CV を悪化させる分析上の問題点の存在が疑われる。

前回の調査の後、低温濃縮装置に濃縮方式が異なるモデルが加わったので、本調査では、装置の型式、脱水方法の聞き取り項目を変更した。また、有害大気汚染物質の常時監視が始まって20年が経過し、監視を始めた時期に購入したキャニスターの性能の劣化が心配されるようになってきているので、今回キャニスターの回収試験についての回答項目を追加した。

装置の型式、脱水方法に関しては、分析結果に偏り(平均値の差)及び室間精度 CV に有意差は認められなかった。この結果を本年度対象外の物質に敷衍できるかどうかを引き続き調査

する必要があると考える。

キャニスターの回収率については、設問に誤りがあったために、意図した解析を行うことができなかった。室間精度 CV の解析のところで記述したキシレン、スチレン、トリメチルベンゼン類の比較的高い室間精度 CV がこれら物質のキャニスターからの低回収率が関係している可能性が疑われるが、本年度はこれら物質を調査対象としていない。

一方、有害大気汚染物質の一部はオキシダント生成能をもつことから、オキシダント及び PM2.5 の発生源としての環境モニタリングも社会的に求められている。二重結合を化学構造の中に有する 1, 3-ブタジエンやシス-, トランス-1, 3-ジクロロプロペン、トリメチルベンゼン類は相対的に高いオキシダント生成能を有する。これらの物質はキャニスターからの回収率が低くなりやすいことが知られており、キャニスターからの回収率と分析精度の関連性を調べる調査に対するのニーズは、高いと予想される。加えて、環境省がこれまでに作成した容器捕集-GC/MS 法による一斉分析法のマニュアルでは、キャニスターの回収試験方法が規定されていない。そこで、前述のような調査を行う際には、普及している回収試験方法の中身を明らかにすることも期待される。

2. 3 底質試料

(1) PCB

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

分析試料は、海域において底質を採取し、約50℃において乾燥して調製したものであり、ふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化し、100 mLのガラス製の瓶に約60 gを入れたものとして、国立研究開発法人産業技術総合研究所（以下、「産総研」という。）より入手した試料を、参加機関には共通試料3として配布した。乾燥減量としては3%前後の底質である。

分析方法としては、「底質調査方法」（平成24年8月、環境省水・大気環境局）又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成10年10月、環境庁水質保全局水質管理課）に定める方法により分析する。具体的には、前処理（抽出、クリーンアップ）操作、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)又はガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による測定操作となっている。

前処理（抽出操作、クリーンアップ操作）及び測定操作の内容は、「底質調査方法」又は「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」で若干異なる部分もあり、それぞれの方法の概要を表2-2-3-1(1)に示す。

前処理については、抽出操作は事前にアルカリ分解を行った後、ヘキサンによるPCBの抽出を行う。次のクリーンアップ操作は、硫酸処理を行った後、シリカゲルカラムによる処理を行う。その後、必要に応じて、還元銅等を用いて硫黄処理等を行う。

測定操作については、＜パックドカラムーガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ法(GC/ECD)＞、＜キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ四重極型質量分析法(GC/QMS)＞又は＜キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法(GC/HRMS)＞を行う。なお、ガスクロマトグラフ法(GC/ECD)については、パックドカラム、キャピラリーカラムとも係数法により定量する。

表2-2-3-1(1) PCBの分析方法（推奨方法）

分析方法	前処理		測定方法
	抽出操作	クリーンアップ操作（注） （ ）内の処理必要に応じて行う	
底質調査方法	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (硫黄処理) (アセトニトリル・ヘキサン分配)	パックドカラム-GC/ECD
			キャピラリーカラム-GC/ECD
			キャピラリーカラム-GC/QMS
外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル	アルカリ分解 ヘキサン抽出	硫酸処理 シリカゲルカラムによる処理 (HPLCによる処理) (硫黄処理)	キャピラリーカラム-GC/HRMS
			キャピラリーカラム-GC/HRMS

（注）底質の前処理（クリーンアップ操作）については、「底質調査方法」（平成24年8月）、「底質調査方法」（平成13年8月）、「底質調査方法」（昭和63年9月）、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルにより若干の異なる部分があり、表には全ての操作を示している。

回答数は総PCBで134であり、カドミウム等の基本精度管理調査の項目に比べて少なかった。分析方法別の回答数は表2-2-3-1(2-1)～(2-3)のとおりである。

抽出操作については、大部分(90.3%)は推奨方法のアルカリ分解ーヘキサン抽出であった。他に、トルエンによるソックスレー抽出などがあり、このトルエンによるソックスレー抽出は、ダイオキシン類分析で実施されている方法と同様である。

表 2-2-3-1(2-1) 分析方法別回答数 (抽出操作 : PCB)

分析方法 (抽出操作)	回答数
1. アルカリ分解-ヘキサン抽出	121
2. ソックスレー抽出	7
3. 高速溶媒抽出	3
4. アセトン・ヘキサン振とう抽出	2
5. その他	1
合計	134

クリーンアップ操作については、83.6%が硫酸処理、71.6%がシリカゲルカラムによる処理を行うという回答であった。硫黄処理 (多層シリカゲル含む)、多層カラム (硫酸シリカゲル含む) がそれらについて多く、他にフロリジル、アルミナ等を組み合わせてクリーンアップが行われている。

表 2-2-3-1(2-2) 分析方法別回答数 (クリーンアップ操作 : PCB)

分析方法 (クリーンアップ操作)	回答数
1. 硫酸処理	112
2. シリカゲルカラム	96
3. 硫黄処理 (多層シリカゲルカラム含む)	33
4. 多層カラム (硫酸シリカゲルカラム含む)	25
5. フロリジルカラム	10
6. アルミナカラム	6
7. アセトニトリル・ヘキサン分配	2
8. KOH 水溶液洗浄	2
9. 固相抽出	2
10. GPC	1
11. 不明	1
合計	-

測定方法については、パックドカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) 61.9%、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ法 (GC/ECD) 32.1%であり、これら二方法で90%以上となっていた。キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ四重極型質量分析法 (GC/QMS) は1.5%、キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能型質量分析法 (GC/HRMS) は4.5%と若干であった。

表 2-2-3-1(2-3) 分析方法別回答数 (測定操作)

分析方法 (測定操作)	回答数
1. パックドカラム-GC/ECD	83
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	43
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	6
合計	134

PCBの分析結果 (参加機関の平均値) は検出下限未満は無く、Grubbsの検定による外れ値は3回答 (大きい値)、平均値の0.1132倍以下の値による外れ値は9回答であった。外れ値を除くと、回答数122、平均値84.5 μ g/kg、室間精度CVは43.2%であった。

2) 個別機関の外れ値等の評価

Grubbsの検定による外れ値3回答 (大きい値) のうち、アルカリ分解処理を行っていない機関が1つあった。また、大きい値の3回答と極端に小さい値 (平均値の0.113倍以下) が9回答の大半がシリンジスパイクの添加はなかった。しかしながら、推測される外れ値等の原因としては、

計算間違い・入力間違いの単純な間違いによるものと考えられる。

表2-2-3-1(3) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測 された外れ値の原因・理 由
A	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	標準液「高さ」の入力 欄に面積値を入力し た。「高さ」を入力し 再計算した。	計算間違い・入力間違 い。 アンケートのとおり。
B	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	共存物質の影響と予 測。抽出作業及び精製 工程が原因と考えて いる。	共存物質の影響は、試料 チャートに2つの大き なピークが見られるが、 これは外れ値が小の原 因ではない。不明。
C	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/ECD	単位の違い (mg/kg の値で報告)。地震に よる混乱で確認作業 を省いた。	計算間違い・入力間違 い。 アンケートのとおり。
D	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	不注意、通常と異なる 単位による。余裕を持 って他の人も入れて 確認する。	計算間違い・入力間違 い。 アンケートのとおり。
E	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	(回答なし)	計算間違い・入力間違 い。
F	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	単位の違い (mg/kg の値で報告)。受け入 れから報告までのチ ェック体制の見直し。	計算間違い・入力間違 い。 アンケートのとおり。
G	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラムGC/ECD	単位の違い (mg/kg の値で報告)。チェッ ク体制強化。	計算間違い・入力間違 い。 アンケートのとおり。
H	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・キャピラリーカラムGC/ECD	(回答なし)	不明。
I	平均値の 0.113倍以 下 (小さい 値)	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、シリカゲルカラム ・パックドカラム-GC/ECD	(回答なし)	チャートのピークが小 さい。より適正な高さ のピークで測定して欲 しい。
J	Grubbs大	・アルカリ分解-ヘキサン抽出 ・硫酸処理、 ・キャピラリーカラム-GC/ECD	(回答なし)	硫酸処理のあとのカラ ムクロマトを行ってい ないので、クリーンア ップ処理不足と考えら れるが、mg/kgで報告 していた。
K	Grubbs大	・トルエンによるソックスレー 抽出 ・シリカゲルカラム ・キャピラリーカラム-GC/HRMS	(回答なし)	硫酸処理を行っていな いのが、 GC/HRMS使用のため大 きく外れることはない

機関	分析結果	分析方法 ・抽出・クリーンアップ ・測定	アンケート調査での 当該機関の回答	添付資料などから推測 された外れ値の原因・理由
				思われる。原因不明。
L	Grubbs大	・パックドカラム-GC/ECD	GC/ECDの感度不足、直前に産廃試料を多く測定し、ECD洗浄前に本試料を測定したため。ECD洗浄、交換を行う。	分析機器の調整不良、感度不足。 アンケートのとおりと考えられるが、抽出、クリーンアップの情報が無いので、判断できない。

(b) 要因別の解析

分析結果の解析結果については、PCBの合計値を対象とし、同族体（1～10塩素化物）は実施していない。

分析方法（測定操作）別の解析結果は、表 2-2-3-1(4)のとおりであり、室間精度 CV は測定操作により大きく異なる結果であった。キャピラリーカラム-GC/HRMS による室間精度 CV は小さく、測定値にバラツキがないことを示していた。さらに、すべての要因について分析方法（測定操作）別に解析し、測定操作別の結果及び全体の結果として示すこととする。

表 2-2-3-1(4) 分析方法（測定操作）による解析（PCB）

分析方法（測定操作）	回答数	平均値 (μ g/kg)	室間精度	
			SD (μ g/kg)	CV%
1. パックドカラム-GC/ECD	76	88.1	39.5	44.8
2. キャピラリーカラム-GC/ECD	39	76.9	32.7	42.5
3. キャピラリーカラム-GC/QMS	2	94.5	—	—
4. キャピラリーカラム-GC/HRMS	5	85.8	7.85	9.15
	122	84.5	36.5	43.2

取り上げている要因は、次のとおりである。

- ・分析機関区分
- ・国際的な認証等の取得
- ・昨年度の試料数(前処理担当者)
- ・昨年度の試料数(測定担当者)
- ・経験年数(前処理担当者)
- ・経験年数(測定担当者)
- ・分析に要した日数
- ・試料量
- ・室内分析回数
- ・分析方法(抽出操作)
- ・分析方法(クリーンアップ操作)
- ・サロゲート及びシリンジスパイクの使用
- ・標準物質の種類
- ・定量方法
- ・分析カラムの液相

なお、以下の要因別解析結果では、測定操作により<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/QMS>及び<キャピラリーカラム-GC/HRMS>の4つに分類し、また、分類せず、すべての測定操作をまとめたものを<全体>とした。

1) 分析機関区分

公的機関（都道府県及び市）と民間機関に区分して比較した。公的機関では、＜パックドカラム-GC/ECD＞及び＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞のECDを使用した回答がそれぞれ6、6（ECD全体で12）と多く、＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞及び＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞のMSによる回答がそれぞれ1、2と少なかった。民間機関においても、ECDを使用した回答126と大部分を占め、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞のMSによる回答は4と少なく、＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞のMSによる回答は1と更に少なかった。

2) 国際的な認証等の取得

＜パックドカラム-GC/ECD＞及び＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞のECDを使用した回答では、ISO/IEC 17025、MLAP及び環境省受注資格などの認証を有している機関は、有していない機関に比べて少なかった。＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞のMSによる回答では、MLAP及び環境省受注資格を有している機関がやや多かった。環境省受注資格有無の項目以外では、資格の無い回答のほうが、平均値が高かった。

3) 昨年度の試料数

分析者（前処理担当者と測定担当者）の経験度として、前年度に分析を実施したPCBの試料数を区分して平均値及び室間精度CVを比較した。平成24年度では、PCBの試料数では、50以上100未満の水準の平均値が、50未満の水準に対して有意に低くなっていたが、本年度では、測定操作別及び＜全体＞において、平均値、室間精度CVともに一定の傾向は認められなかった。

4) 経験年数

分析者（前処理担当者と測定担当者）の経験度として、これまでの経験年数を区分して平均値及び室間精度CVを比較した。平成24年度では、前処理担当者の経験年数（年）が5以上10未満の水準の室間精度CVが、2未満に対して有意に小さくなっていたが、本年度では、測定操作別及び＜全体＞において、平均値、室間精度CVともに一定の傾向は認められなかった。

5) 分析に要した日数

＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞を使用した回答で、分析に要した日数が7～27日の水準の室間精度CVが、1日の水準に対して有意に大きくなっていた。このことは、分析作業は速やかに行ったほうが良いと言えよう。しかし、＜全体＞においては、分析に要した日数と分析結果との関係については、平均値、室間精度CVともに傾向は認められなかった。

6) 試料量

試料量2 g未満、2 g以上5 g未満、5 g以上10 g未満、10 g以上20 g未満、20 g以上の水準に分け、分析結果を解析したところ、＜全体＞において試料量の増加に従って、室間精度CVがやや大きくなる傾向にあるが、統計的な有意差は認められなかった。測定操作別及び＜全体＞において、平均値について一定の傾向は認められなかった。

7) 室内分析回数

測定操作別及び＜全体＞において、室内分析回数と分析結果との関係については、平均値、室間精度CVともに一定の傾向は認められなかった。

8) 分析方法（抽出操作）

＜パックドカラム-GC/ECD＞、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞、＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞での抽出操作は主に「アルカリ分解-ヘキサン抽出」であり、他の水準は回答数が少なく統計的な有意差は見られなかった。＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞では各水準それぞれに回答があったが、回答数が少なく有意差は見られなかった。＜全体＞においては、「ソックスレー抽出（トルエン等）」の室間精度CVが「アルカリ分解-ヘキサン抽出」に対してやや小さくなっている。

9) 分析方法（クリーンアップ操作）

＜パックドカラム-GC/ECD＞において、シリカゲルカラム処理を行ったほうが、平均値がやや高く、行わなかったものはやや低かった。理由は不明である。硫黄処理（多層カラム含む）は処理を行っている方の室間精度CVが小さかった。多層カラム（硫酸シリカゲルカラム含む）は処理を行った方の室間精度CVが小さかったが、統計的な有意差は認められなかった。

＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞において、多層カラム（硫酸シリカゲルカラム含む）は処理を行った方の室間精度CVが小さかったが、統計的な有意差は認められなかった。

＜全体＞においては、多層カラム（硫酸シリカゲルカラム含む）と硫黄処理（多層カラム含む）は、いずれも処理を行っている方の室間精度が小さかった。

10) サロゲート及びシリンジスパイクに関する解析

測定操作別では有意差は見られなかったが、＜全体＞において、サロゲート及びシリンジスパイクはいずれも使用する方の室間精度CVが小さかった。サロゲート有の場合、20.6%(11 回答)、無の場合45.0%(107 回答)、また、シリンジスパイク有の場合、21.5%(15 回答)、無の場合46.2%(103 回答)であった。

11) 標準物質の種類

＜パックドカラム-GC/ECD＞、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞では主にKC-300～KC-600の混合物を使用し、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞では1～10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用していた。＜全体＞において、KC-300～KC-600の混合物を使用するより、1～10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物を使用する方の室間精度CVが小さかった。この有意差は測定操作の室間精度CVを反映していると考えられる。

12) 定量方法

＜パックドカラム-GC/ECD＞、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞では絶対検量線法（正確には係数法であるが）を使用し、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞では内標準法を使用していた。＜全体＞において、絶対検量線法よりも、内標準法あるいはサロゲートを用いた内標準法を使用した方が、室間精度CVが小さくなる傾向にあり、有意差がみられた。この有意差も、上記11)と同様に測定操作の室間精度CVを反映していると考えられる。

13) 分析カラムの液相

＜パックドカラム-GC/ECD＞でのカラムは、不明等を除き、OV-1又はOV-17であり、約5：2の割合でOV-1が多く使用されていた。平均値、室間精度CVとも、カラム間に有意差はみられなかった。

＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞では、DB5、Rtx5等の各種のカラムが使用されており、平均値、室間精度CVとも、カラム間に有意差はみられなかった。

＜キャピラリーカラム-GC/QMS＞は、全体で2回答であり、DB5とHT8-PCBを使用していた。

＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞では、HT8-PCBが4回答、HT-8が1回答であった。平均値、室間精度CVとも、カラム間に有意差はみられなかった。

（c）過去の結果（外れ値等棄却後）との比較

PCBの調査の始まりは、昭和59年度に実施された海域底質の乾燥試料からであり、平成22、24年度と継続されている。昭和59年度の結果と比較すると、昭和59年度の＜パックドカラム-GC/ECD＞での室間精度CVは、クリーンアップ操作により多少の違いは見られるが43.4～52.2%の範囲にあった。平成22年度の調査においても、同じ＜パックドカラム-GC/ECD＞を用いた場合の室間精度CVは43.7%で、昭和59年の結果と同等の室間精度CVである。本年度の調査においても、同じ＜パックドカラム-GC/ECD＞を用いた場合の室間精度CVは44.8%で、昭和59年の結果と同等の室間精度CVであった。

しかし、平成22年度の調査では、＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞が用いられるようになっており、その室間精度CVは28.3%と小さくなった。さらに、＜キャピラリーカラム-GC/HRMS＞が適用されると、室間精度CVは17.3%（ひとつの外れ値を除くと11.8%）にまで小さくなった。本年度の調査においては、同じ＜キャピラリーカラム-GC/ECD＞を用いた場合の室間精度CVは42.5%で、平成22年度の調査より劣る結果であった。

本年度の調査における<キャピラリーカラム-GC/HRM>の室間精度CVは9.15%であり、今までで格段に小さかった。

表 2-2-3-1(5) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較

実施年度 (平成)	分析方法		測定	回答 数	平均値 (μ g/kg)	室間 精度 CV%
	前処理					
	抽出	クリーンアップ				
59 (昭和)	アルカリ 分解-へ キサン抽 出	シリカゲルクロマト	パックドカラム -GC/ECD (係数法)	43	101	52.2
		アセトニトリル・ヘ キサン分配-シリカゲ ルクロマト		4	75.6	46.5
		硫酸処理-シリカゲ ルクロマト		10	97.3	43.4
		全体		57	98.6	50.5
		シリカゲルクロマト	パックドカラム -GC/ECD (パターン合 わせ法)	1	98.7	-
22	多くはアル カリ分 解-へキ サン抽出	多くは「硫酸処理-シ リカゲルクロマト」ま たは「シリカゲルクロ マト」	パックドカラム -GC/ECD (係数法)	92	140	43.7
			キャピラリーカラム -GC/ECD (係数法)	46	134	28.3
			キャピラリーカラム -GC/QMS	2	136	-
	多くはソ ックスレ ー抽出	多くは「硫酸処理-多 層シリカゲルクロマ ト」または「多層シリ カゲルクロマト」	キャピラリーカラム -GC/HRMS	15	154	17.3
			全体	155	140	37.5
24	多くは アルカリ 分解-へ キサン抽 出	多くは「硫酸処理-シ リカゲルクロマト」ま たは「シリカゲルクロ マト」	パックドカラム -GC/ECD (係数法)	97	123	45.9
			キャピラリーカラム -GC/ECD (係数法)	53	115	40.9
			キャピラリーカラム -GC/QMS	2	109	-
	多くは ソックス レー抽出	多くは「硫酸処理-多 層シリカゲルクロマ ト」または「多層シリ カゲルクロマト」	キャピラリーカラム -GC/HRMS	9	136	13.6
			全体	161	121	42.8
30	多くは アルカリ 分解-へ キサン抽 出	多くは「硫酸処理-シ リカゲルクロマト」ま たは「シリカゲルクロ マト」	パックドカラム -GC/ECD (係数法)	76	88.1	44.8
			キャピラリーカラム -GC/ECD (係数法)			
			キャピラリーカラム -GC/QMS	2	94.5	-
	多くは ソックス レー抽出	多くは「硫酸処理-多 層シリカゲルクロマ ト」または「多層シリ カゲルクロマト」	キャピラリーカラム -GC/HRMS	5	85.8	9.15
			全体			43.2

表 2-2-3-1(6) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較(模擬試料:有機溶媒の試料)

実施年度 (昭和)	分析方法	回答 数	平均値 mg/L	室間精度 CV%	平均値と調 製濃度の比	調製濃度 mg/L
50	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	33	0.87	17	0.87	1.0
	パックドカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	76	0.9	13	0.90	
51	パックドカラム-GC/ECD (係数法)	67	0.577	12	0.96	0.60
	パックドカラム-GC/ECD (パターン合わせ法)	54	0.562	11	0.94	

(d) 総括評価・今後の課題

回答数としては134であり、測定操作別には<パックドカラム-GC/ECD>が61.9%、<キャピラリーカラム-GC/ECD>が32.1%であり、この2つGC/ECDによる測定が、全体で90%以上となっていた。<キャピラリーカラム-GC/HRMS>は4.5%、<キャピラリーカラム-GC/QMS>は1.5%であり、GC/MSは全体で約6%と少なかった。

PCBの分析結果としては、検出下限未満は無く、Grubbsの検定による外れ値は3回答(いずれも大きい値)、平均値の0.1132倍以下の値による外れ値は9回答であった。外れ値を除くと、回答数122、平均値84.5 μg/kg、室間精度CVは43.2%であった。

クリーンアップ操作については、83.6%が硫酸処理、71.6%がシリカゲルカラムによる処理を行うという回答であった。硫黄処理(多層シリカゲル含む)、多層カラム(硫酸シリカゲル含む)がそれらについて多く、他にフロリジル、アルミナ等を組み合わせてクリーンアップが行われている。

測定操作別の結果としては、<パックドカラム-GC/ECD>での室間精度CV(44.8%)は、昭和59年~平成24年の室間精度CV(43.7~50.5%)と同様の値であり、過去の結果を通じて室間精度CVに大きな変化はなかった。<キャピラリーカラム-GC/ECD>での室間精度CV(42.5%)は<パックドカラム-GC/ECD>と同等の室間精度CVであった。<キャピラリーカラム-GC/HRMS>での室間精度CV(9.15%)は良好な結果であった。測定操作別の平均値に有意差はなかった。<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>においては、室間における回収率のばらつきが、室間精度CVの大きさとなって現れたと考えられる。

要因別の解析では、上記の測定操作(<パックドカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/ECD>、<キャピラリーカラム-GC/HRMS>)の他に、分析に要した日数、抽出操作、クリーンアップ操作、スパイク(サロゲート及びシリンジスパイク)添加の有無、標準物質の種類(KC-300~KC-600の混合物、1~10塩素化物を各ひとつ以上含む混合物)、定量方法(絶対検量線法、内標準法)により、室間精度CVに違いがみられた。しかし、これらの違いは、上記に示した測定操作を反映した結果と考えられる。

また、外れ値等となった結果については、「記入間違い」、「計算間違い」が主であった。これらは分析結果の確定作業を慎重に行うことによって、回避することができる。具体的には、確認体制等の内部精度管理を整えることにより、間違い等に気づき、大部分の改善は可能になると考えられる。

(2) 総水銀

(a) 外れ値等の棄却原因の解析

1) 全体の傾向

回答数は72で、公的機関8、民間機関64であった。外れ値はGrubbsの検定による小さい値が4回答、大きい値が3回答であった。分析方法は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法が最も多く43回答、硝酸・過マンガン酸カリウム分解法が24回答、その他が5回答であった。また、外れ値により棄却した回答数を分析方法別で見ると、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法は5回答あり、内訳は小さい値の回答は3および大きい値の回答は2回答であった。硝酸・過マンガン酸カリウム分解法は2回答で、内訳は小さい値および大きい値の回答は各々1回答であった。

外れ値等棄却後の平均値は0.489 mg/kgであった。ヒストグラムの分布を図2-2-3-2(1)に示す。1.0(平均値の相対値)を中心に相対値0.75~1.35の範囲にやや広く、低値側の度数が高値側よりわずかに多かった。

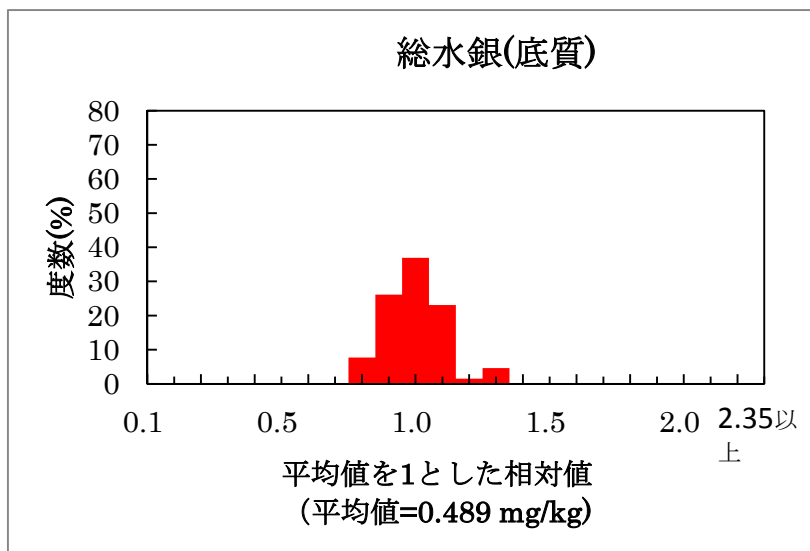


図 2-2-3-2(1) 総水銀(底質)分析値のヒストグラム

2) 個別機関の棄却原因に関する解析・評価

外れ値はすべて Grubbs の検定で棄却されたものであった。主な棄却原因は、乾燥減量値の誤り、高い定量下限値、原子吸光測定条件の不備であった。例えば、乾燥減量値の誤りについては、乾燥残量値の取り違い、減量測定の際の誤り、減量値の報告無しが見られた。また、原子吸光測定条件の不備については、原子吸光の検出ピークのベースラインが乱れて誤差が生じた可能性がある。提供データから推測すると、測定試料量が底質試料の方が検量線よりも少なくなったことが原因の可能性の一つと思われる。また、原子吸光の測定指示値の有効数字桁が1桁しかなく精度が悪くなった回答もあった。

(b) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較

水銀を対象とした調査では、今年度は底質試料を用いて行われたが、14、18年度は土壌試料を、12年度と今年度30年度に水質試料が用いられて行われた。結果との比較を表2-2-3-2(1)に示す。今年度の底質試料と過去の土壌試料の結果を比較すると室間精度 CV は小さくなった。要因として装置性能や分析技術の向上も考えられるが、水銀濃度が14、18年度よりも約8~10倍高いことによりばらつきが少なくなったことも考えられる。また、今年度の底質試料の室間精度 CV は、同年度の模擬排水試料の室間精度 CV より大きい。

これは固体試料からの水銀抽出操作が含まれるため室間精度 CV への影響が大きくなるためと思われる。

表 2-2-3-2(1) 過去の結果(外れ値等棄却後)との比較

実施年度 (平成)	試料	主な水銀源	棄却	回答 数	平均値 (注)	室間精度		棄却 率 (%)
						SD(注)	CV%	
12	模擬水質(硫酸 酸性水溶液)	無機水銀イ オン	前	393	0.00225	0.0130	577.1	4.1%
			後	377	0.000682	0.000107	15.8	
14	土壌(火山灰土 壌)	不明	前	328	0.618	5.90	954.8	6.4%
			後	307	0.0483	0.0102	21.1	
18	土壌(火山灰土 壌)	不明	前	359	0.101	0.501	494	3.3%
			後	347	0.0583	0.0118	20.2	
30	底質試料	不明	前	72	0.489	0.182	37.2	9.0%
			後	65	0.489	0.056	11.5	
	模擬排水	無機水銀イ オン(0.001) アルキル水 銀(0.0001)	前	356	0.0147	0.125	853	6.4%
			後	333	0.00110	0.0000959	8.74	

(注)水質試料は mg/L、土壌、底質試料は mg/kg

(c) 総括評価・今後の課題

今回は参照項目として調査したため、過去の調査と比較して回答数は少なかった。分析方法は、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解法が最も多く、次に硝酸・過マンガン酸カリウム分解法が多かった。外れ値はすべて Grubbs の検定で棄却されたもので、主な棄却原因は、乾燥減量値の誤り、高い定量下限値、原子吸光測定条件の不備であった。分析時の注意点は、水試料の総水銀分析と同様に、分析手順の確認とそれに応じた希釈倍率なども含む計算方法を確認する必要がある。また、操作や器具による汚染の抑制、測定装置の整備、定量に適した検量線範囲、定量下限値、分析用試料量、前処理時の添加試薬量や加熱温度も注意・確認する必要がある。この他には、固体試料特有の乾燥減量値による補正計算も、残量値との取り違えや乾燥減量測定の際にも注意する必要がある。

過去の調査と比較すると、今年度の底質試料の室間精度 CV は過去の土壌試料よりも小さくなったが、装置性能および分析技術の向上以外で、水銀濃度が 14、18 年度よりも約 8~10 倍高いことによりばらつきが少なくなった可能性も考えられる。なお、今年度の底質試料の室間精度 CV は、同年度の模擬排水試料の室間精度 CV より大きいのが、これは固体試料からの抽出のばらつきの影響が大きいためと思われる。

(3) アルキル水銀

分析方法は GC/ECD 法のみであり、また検出数が少なかったことから、分析方法別の平均値及び室間精度 CV の確認は行わなかった。