

令和 5 年度
環境測定分析統一精度管理調査結果
(本編)

令和 6 年 3 月

環境省水・大気環境局環境管理課

目 次

第1章 調査の概要	1
1. 調査の目的等	1
2. 調査試料及び対象項目の概要.....	1
(1) 基本精度管理調査.....	1
(2) 高等精度管理調査.....	2
(3) 調査の経過.....	2
(4) 手順	3
3. 分析の概要	3
(1) 試料及び分析対象項目.....	3
(2) 試料の調製方法等.....	3
(3) 分析方法	5
(4) 測定回数	7
(5) 分析結果等の回答方法.....	7
4. 参加機関数と回答機関数.....	7
5. 外れ値等に関する調査.....	8
6. その他	8
第2章 調査結果の概要.....	9
1. 統計結果	9
(1) はじめに	9
(2) 外れ値等の棄却	10
(3) 統計量	11
(4) ヒストグラム.....	13
(5) 解析結果	16
2. 分析項目毎の結果.....	23
2. 1 共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）	23
(1) COD	23
(2) 全窒素	31
(3) 亜硝酸性窒素.....	42
(4) 硝酸性窒素.....	48
2. 2 共通試料2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）	54
(1) ふっ素	54
(2) 砒素	62
(3) 共通試料2（土壌試料）のまとめ.....	68
2. 3 共通試料3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）	71

(1) ジクロロメタン.....	71
(2) テトラクロロエチレン.....	80
(3) ベンゼン	85
(4) シス-1,2-ジクロロエチレン.....	90
(5) 1,4-ジオキサン.....	93
(6) 参照項目	96
(7) 共通試料3（模擬水質試料）のまとめ.....	99

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となっている。

加えて、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ホームページ、説明会や報告書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、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。

提出された結果は、環境測定分析等の専門家からなる調査部会・検討会において、前処理条件や測定機器の使用条件等との関係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する。
 - 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。
 - ③ 調査部会が分析手法の改善すべき点を提案する。
- 等を指摘している。

調査結果については、「調査結果報告書」をとりまとめて参加機関等に配布するとともに、「調査結果説明会」及び「ブロック会議」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 (<https://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. 調査試料及び対象項目の概要

調査試料については、環境測定分析検討会が策定した「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（令和3年2月19日）」において、「調査計画」として「基本精度管理調査」と「高等精度管理調査」に区分している。基本精度管理調査は分析の頻度が高い一般項目等を中心とした試料を優先的に実施し、高等精度管理調査は、環境省において、公定法の策定等を目的として試料を選定し実施する。なお、分析項目は詳細項目と参照項目に分類され、詳細項目は分析結果のほか分析条件やクロマトグラム等の提出も求めて調査・詳細な解析を行い、参照項目とは、分析結果のみの提出を求めている項目である。本年度試料の概略を下記に示す。

（1）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として、本年度は以下の2試料とした。

- ① 共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）

化学的酸素要求量（COD）、全窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の4項目を調査対象とした。

試料の調製は、ラクトースー水和物、グリシン、亜硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、500 mL ガラス製瓶に約 400 mL を入れ、配布用の模擬水質試料とした。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。各参加機関は配布試料を水で 10 倍希釈し、測定用試料とした。

共通試料 1（模擬水質試料：一般項目等）の分析方法については、環境庁告示第 59 号（最終改定令和 5 年）に定める方法とした。なお、今回の調査では、硝酸性窒素について JIS K 0102-2(2022) 15.4 還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度分析法に定める方法を選択することも可とした。

② 共通試料 2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）

ふっ素、砒素の2項目を調査対象とした。

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100メッシュのふるいを通過した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約160 g 入れた。参加機関へは瓶を各 1 本送付した。

共通試料 2（溶出試験）：一般項目等の分析方法については、環境庁告示第46号（最終改定令和 2 年）に定める方法とした。なお、今回の調査では、ふっ素について JIS K0102(2019 追補) 34.1.1 備考1.（小型蒸留装置を用いる蒸留操作）に定める方法を選択することも可とした。

（2）高等精度管理調査

高等精度管理調査については、以下の1試料とした。

- ・ 共通試料 3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）

模擬水質試料中の下記の9項目を対象項目とした。

詳細項目（5項目）：ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,4-ジオキサン

参照項目（4項目）：トリクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素。

揮発性有機化合物の所定量をミネラルウォーターに溶かし、100 mL ガラス製瓶に約 121 mL を入れ、配布用の模擬水質試料とした。

共通試料 3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）の分析方法については、環境庁告示第 10 号（最終改定令和 3 年）又は環境庁告示第 59 号に定める方法とした。なお、今回の調査では、測定に用いるキャリアーガス、ページガス、加圧ガスについて、ヘリウム以外の代替ガス（水素、窒素）を使用することも可とした。また、代替ガスによる一斉分析の際の感度確認等も調査目的とするため、1,4-ジオキサンの分析方法については、環境庁告示第 59 号付表 8 第 1（活性炭抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法）を原則として不可とした。

（3）調査の経過

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| ・ 調査計画の立案 | 令和 5 年 4 月 |
| ・ 実施方法の検討 | 令和 5 年 4 月 |
| ・ 試料調製及び関係文書・用紙（実施要領等）の作成 | 令和 5 年 5 ～ 8 月 |
| ・ 調査への参加機関募集 | 令和 5 年 5 月 29 日～6 月 26 日 |
| ・ 共通試料及び実施要領等の送付 | 令和 5 年 8 月 22 日 |

- | | |
|---------------------------|------------------|
| ・分析結果報告の提出期限（括弧内は用紙による期限） | 令和5年9月29日（9月22日） |
| ・調査結果の考察 | 令和5年10月～令和6年2月 |
| ・外れ値に関するアンケート調査 | 令和5年11月7日～11月17日 |
| ・調査結果（中間報告）の公表 | 令和5年12月27日 |
| ・調査結果のとりまとめ | 令和5年12月～令和6年2月 |
| ・調査結果報告書の公表 | 令和6年3月 |

（4）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）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。
- ・調査結果を取りまとめ、参加機関に報告書を送付する。
- ・調査結果は、翌年度に調査結果説明会を実施しフィードバックを行い、地方公共団体については、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）試料及び分析対象項目

1）基本精度管理調査

a. 模擬水質試料（一般項目等分析用）

試料中の化学的酸素要求量(COD)、全窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の4項目を測定対象とした。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

b. 土壌試料（溶出試験）（一般項目等分析用）

試料中のふっ素、砒素の2項目を測定対象とした。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

2）高等精度管理調査

a. 模擬水質試料（揮発性有機化合物用）

試料中のジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、シス-1,2-ジクロロエチレン並びに1,4-ジオキサンを詳細項目とし、トリクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン並びに四塩化炭素を参照項目として測定対象とした（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）。参加機関は最低1項目以上を選択し、分析を行う。

（2）試料の調製方法等

表 1-3-2(1)に共通試料の調製及び添加濃度を示す。また、共通試料の調製方法等について以下に示す。

1）共通試料1（模擬水質試料：一般項目等）

ラクトース水和水、グリシン、亜硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化し、500 mL ガラス製瓶に約 400 mL を入れ、配布用の模擬水質試料

とした。各参加機関は配布試料を水で 10 倍希釈し、測定用試料とする。

2) 共通試料 2 (溶出試験) (土壌試料：一般項目等)

土壌の処理施設において土壌を採取し、30℃を超えない温度で風乾し夾雑物を除去した。その後、100 メッシュのふるいを通した部分を集め、さらに混合・均質化して、ポリエチレン製の瓶に約 160 g 入れ、測定用試料とした。

3) 共通試料 3 (模擬水質試料：揮発性有機化合物)

揮発性有機化合物の所定量をミネラルウォーターに溶かし、100 mL ガラス製瓶に約 121 mL を入れ、配布用の模擬水質試料とした。

表 1-3-2(1) 共通試料の調製及び添加濃度等

区分		分析対象物質等	添加濃度等	備考
共通 試料 1	模擬水質 試料	ラクトースー水和物 グリシン	10.0 mg/L 2.00 mg/L	10 倍希釈後 の濃度を示 す。
		亜硝酸ナトリウム 硝酸カリウム	0.490 mg/L 7.20 mg/L	
共通 試料 2	土壌試料	ふっ素 砒素	含まれている濃度	
共通 試料 3	模擬水質 試料	ジクロロメタン テトラクロロエチレン ベンゼン シス-1,2-ジクロロエチレン 1,4-ジオキサン	含まれている濃度	詳細項目
		トリクロロエチレン トランス-1,2-ジクロロエチレン 1,2-ジクロロエタン 四塩化炭素		参照項目

4) 共通試料の均質性

各共通試料について、作製ロットの若い順から一定の間隔で 5 個の試料瓶を抽出して、それぞれ分析対象項目を分析することにより、試料間のばらつき（試料間精度 CV%）について確認を行った。

共通試料 1 では COD(0.402%)、全窒素(0.583%)、亜硝酸性窒素(0.579%)、硝酸性窒素(0.592%)、であった。

共通試料 2 ではふっ素(2.65%)、砒素(1.14%)であった。

共通試料 3 ではジクロロメタン(1.12%)、テトラクロロエチレン(2.56%)、ベンゼン(2.97%)、シス-1,2-ジクロロエチレン(0.907%)、1,4-ジオキサン(0.367%)、トリクロロエチレン(1.65%)、トランス-1,2-ジクロロエチレン(1.65%)、1,2-ジクロロエタン(0.677%)、四塩化炭素(2.37%)であった。

全ての共通試料について、調査結果平均値と試料配布直後に事務局が行った均質性試験結果はほぼ一致していた。また、1 か月後の安定性試験結果（共通試料 2 は粉体試料であるため、安定性試験は行っていない。）においても、全ての項目において濃度減少はなかった。

以上のことから、瓶詰後の試料は均質であり、作製ロットによる濃度差はなく、1 か月間の安定性にも問題はなかった。

各共通試料の均質性確認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（模擬水質試料：一般項目等）の分析方法については、環境庁告示第59号（最終改定令和5年）に定める方法とした。なお、今回の調査では、硝酸性窒素について JIS K 0102-2(2022) 15.4 還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度分析法に定める方法を選択することも可とした。

共通試料2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）の分析方法については、環境庁告示第46号（最終改定令和2年）に定める方法とした。なお、今回の調査では、ふっ素について JIS K0102(2019 追補) 34.1.1 備考1.（小型蒸留装置を用いる蒸留操作）に定める方法を選択することも可とした。

共通試料3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）については、環境庁告示第10号（最終改定令和3年）又は環境庁告示第59号に定める方法とした。なお、今回の調査では、測定に用いるキャリアーガス、ページガス、加圧ガスについて、ヘリウム以外の代替ガス（水素、窒素）を使用することも可とした。また、代替ガスによる一斉分析の際の感度確認等も調査目的とするため、1,4-ジオキサンの分析方法については、環境庁告示第59号付表8第1（活性炭抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法）を原則として不可とした。

以上を本年度調査の「推奨方法」としてあり、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（模擬水質試料：一般項目等）に関する分析方法の概要

分析方法	COD	全窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素
滴定法（COD _{Mn} ）	○			
紫外線吸光光度法		○		
硫酸ヒドラジニウム還元法		○		
銅・カドミウムカラム還元法		○		
ナフチルエチレンジアミン吸光光度法			○	
還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法				○
銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法				○
イオンクロマトグラフ法			○	○
流れ分析法		○	○	○
還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度分析法				○1

○：環境庁告示第59号に定める方法

○1：JIS K 0102-2(2022) 15.4に定める方法

表1-3-3(2) 共通試料2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）に関する分析法の概要

分析方法	ふっ素	砒素
ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法	○	
イオンクロマトグラフ法	○	
流れ分析法	○	
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		○
ICP質量分析法		○

○：環境庁告示第46号に定める方法

（ふっ素についてはJIS K0102(2019 追補) 34.1.1 備考1.（小型蒸留装置を用いる蒸留操作）に定める方法を選択することも可とした）

表 1-3-3 (3) 共通試料 3 (模擬水質試料：揮発性有機化合物) に関する分析方法の概要

分析方法 (詳細項目)	ジクロロメタン シス-1, 2-ジクロロ エチレン ベンゼン	テトラクロロエチ レン	1, 4-ジオキサン
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法	○1, 2	○1, 2	○1, 2
ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法	○1, 2	○1, 2	○1, 2
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法		○1, 2	
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ(水素炎イオン化検出器)法	○1, 2		
ヘッドスペースーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法		○1, 2	
溶媒抽出ーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法		○1, 2	

分析方法 (参照項目)	トランス-1, 2-ジク ロロエチレン	トリクロロエチレ ン 四塩化炭素	1, 2-ジクロロエタ ン
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法	○1	○1, 2	○1, 2
ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法	○1	○1, 2	○1, 2
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法	○1	○1, 2	○1, 2
ハージ・トラップーガスクロマトグラフ(水素炎イオン化検出器)法			○1, 2
ヘッドスペースーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法		○1, 2	
溶媒抽出ーガスクロマトグラフ(電子捕獲検出器)法		○1, 2	

(注) 今回の調査では、キャリアーガスとして水素、窒素の使用も可とした

○1：環境庁告示第 10 号に規定する方法

○2：環境庁告示第 59 号に規定する方法

表 1-3-3 (4) 各項目の基準値等

項目	基準値等	分析方法	備考
共通試料 1 (模擬水質試料) COD 全窒素 亜硝酸性窒素 硝酸性窒素	湖沼：1～8 mg/L 海域：2 ～8 mg/L 湖沼：0.1～1 mg/L 海域：0.2 ～1 mg/L 10 mg/L (亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の合計)	環境庁告示第 59 号に定める方法	
共通試料 2 (土壌試料 (溶出試験)) ふっ素 砒素	0.8 mg/L 0.01 mg/L	環境庁告示第 46 号に定める方法	
共通試料 3 (模擬水質試料) ジクロロメタン テトラクロロエチレン ベンゼン シス-1, 2-ジクロロエチレン 1, 4-ジオキサン トリクロロエチレン トランス-1, 2-ジクロロエチレン 1, 2-ジクロロエタン 四塩化炭素	0.02 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.01 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.01 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.04 mg/L (地下水ではトランス-1, 2-ジクロロエチレンとの合計、公共用水域ではシス-1, 2-ジクロロエチレンのみの値) 0.05 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.01 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.04 mg/L (地下水ではシス-1, 2-ジクロロエチレンとの合計、公共用水域ではトランス-1, 2-ジクロロエチレンのみの値) 0.004 mg/L (地下水及び公共用水域) 0.002 mg/L (地下水及び公共用水域)	環境庁告示第 10 号に規定する方法又は環境庁告示第 59 号に規定する方法	

（４）測定回数

基本精度管理調査（共通試料１及び共通試料２）については、分析試料のはかり採りから測定までの一連の操作を行う回数（以下「測定回数」という。）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。

高度精度管理調査（共通試料３）については、測定回数を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、原則エクセルファイルに入力して、ホームページにアップロードすることとした。ホームページへのアップロードが難しい場合のみ、用紙に記入して郵送等による回答も可とした。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（都道府県及び市）、民間機関、大学、独立行政法人等である。あらかじめ本調査への参加の意志を対象機関に確認し、共通試料を送付した機関（参加機関）は５３０機関であった。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５２１、回収率は９８．３％であった。表１-４(１)では参加機関数に合わせてＺ-スコアの記載を希望した機関数を併記した。

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 (Ｚ-スコア記載希望数（内数）)	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	72 (70)	72	100
	市	61 (61)	61	100
民間機関		397 (378)	388	97.7
合計		530 (509)	521	98.3

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）

		共通試料１（模擬水質 試料：一般項目等）			共通試料２（土壌試料 （溶出試験）：一般項目等）			共通試料３（模擬水質試 料：揮発性有機化合物）		
区分		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	
				用紙での 回答数			用紙での 回答数			用紙での 回答数
公的 機関	都道府県	72	72	2	26	26	0	47	47	0
	市	58	58	0	10	10	0	47	47	0
民間機関		359	352	3	272	269	0	267	262	0
合計		489	482	5	308	305	0	361	356	0

5. 外れ値等に関する調査

極端な分析結果（外れ値等）を示した参加機関及び測定項目を対象として、その原因又は想定される原因を調査するために、アンケート調査を実施した。

極端な分析結果としては、「Grubbs の検定による外れ値（棄却限界の下限を下回る値、上限を超える値）」及び「ND 等」とした。また、3回の室内併行測定を行っている共通試料1及び共通試料2については、室内精度 CV（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 CV（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状況は、表 1-5(1)のとおりである。

表 1-5(1) 外れ値等に関するアンケート調査の実施状況

試料	項目	アンケート送付数	回収数(回収率%)
共通試料 1 (模擬水質試料)	COD	15	11 (73%)
	全窒素	24	21 (88%)
	亜硝酸性窒素	37	34 (92%)
	硝酸性窒素	35	31 (89%)
	計	111	97 (87%)
共通試料 2 (土壌試料(溶出試験))	ふっ素	15	13 (87%)
	砒素	12	12 (100%)
	計	27	25 (93%)
共通試料 3 (模擬水質試料)	ジクロロメタン	14	12 (86%)
	テトラクロロエチレン	12	11 (92%)
	ベンゼン	11	10 (91%)
	シス-1,2-ジクロロエチレン	14	13 (93%)
	1,4-ジオキサン	17	14 (82%)
	計	68	60 (88%)

*：基本精度管理調査（共通試料1及び共通試料2）において、結果（併行測定回数）を2回以下（「n≠3」）で報告し外れ値となった機関には、アンケートは行わない。

6. その他

本調査は、環境省の請負業務として一般財団法人日本環境衛生センターが実施した。

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である。

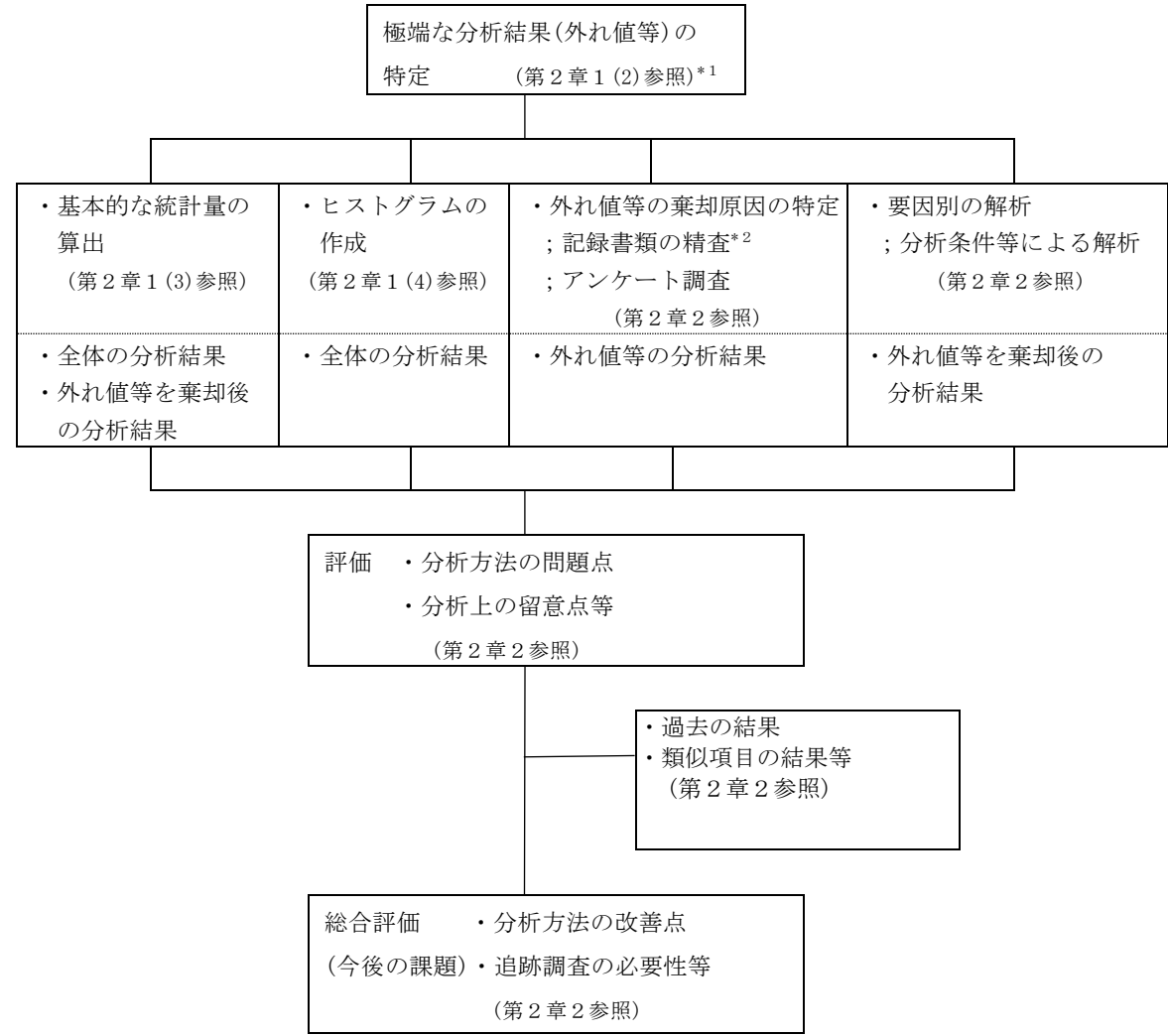
第2章 調査結果の概要

1. 統計結果

(1) はじめに

1) 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。以降の集計・解析においては、クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答も含めた。

2) 解析方法の概要
すべての分析項目とも、以下のフローに従って解析を行った。



参加機関のなかで掲載を希望する機関については、参加機関に配布する令和5年度環境測定分析統一精度管理調査結果(資料編)にZ-スコアを掲載する。

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

分析結果については、以下のいずれかの条件に合致するものは解析対象外又は外れ値として棄却した。

①結果の欄に「ND」^(注1)、「〇〇以下」又は「0 (ゼロ)」と示されているもの(「ND 等」)。

②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)」)。

上記に加え、共通試料1及び共通試料2については、室内の併行測定回数を3回としており、以下のいずれかの条件に合致するものは解析対象外又は外れ値として棄却した。

③結果(併行測定回数)が2回以下のもの(「 $n \neq 3$ 」)。

④3回の室内精度 CV (変動係数) が大きく、前述の棄却した後の室間精度 CV (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值及び上限値を示し、室内精度 CV ではその上限値を示す)。共通試料1については表 2-1-2(1)～(2)、共通試料2については表 2-1-2(3)～(4)、共通試料3については表 2-1-2(5)～(6)に示す。表中の棄却率は、棄却率=(棄却数÷回答数)×100 で表す。

(注1)「ND」は、「検出されない」を示す。

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

(注3)室内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(共通試料1：模擬水質試料)

分析項目	回答数*1	棄却数*1					棄却率 %*3
		N≠3	ND 等	Grubbs	室内精度*2	計	
COD	451	0	0	13	3(1)	15	3.3
全窒素	406	0	0	13	12(1)	24	5.9
亜硝酸性窒素	407	0	1	25	12(1)	37	9.1
硝酸性窒素	402	0	0	25	14(4)	35	8.7

*1:回答数及び棄却数には解析対象外とした ND 等を含む

*2: () 内は Grubbs の検定においても棄却された数を示す

*3:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

表 2-1-2(2) 棄却限界値(共通試料1：模擬水質試料)

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)
COD	5.85	7.83	3.75	6.84
全窒素	1.29	1.69	3.49	1.49
亜硝酸性窒素	0.0875	0.115	3.59	0.102
硝酸性窒素	0.904	1.08	2.36	0.994

表 2-1-2(3) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 2：土壌試料（溶出試験））

分析項目	回答数*1	棄却数*1					棄却率 %*3
		N≠3	ND 等	Grubbs	室内精度*2	計	
ふっ素	272	1	0	10	9(4)	16	5.9
砒素	283	1	1	7	5(1)	13	4.6

*1: 回答数及び棄却数には解析対象外とした N≠3 及び ND 等を含む

*2: () 内は Grubbs の検定においても棄却された数を示す

*3: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(4) 棄却限界値（共通試料 2：土壌試料（溶出試験））

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/kg)
ふっ素	0.338	0.615	7.86	0.477
砒素	0.00138	0.00393	12.9	0.00266

表 2-1-2(5) 外れ値等により棄却した回答数（共通試料 3：模擬水質試料）

分析項目	回答数 *1	棄却数*1			棄却率 %*2
		ND 等	Grubbs	計	
ジクロロメタン	317	0	14	14	4.4
テトラクロロエチレン	324	1	11	12	3.7
ベンゼン	324	0	11	11	3.4
シス-1,2-ジクロロエチレン	322	0	14	14	4.4
1,4-ジオキサン	287	1	16	17	5.9
トリクロロエチレン	311	0	11	11	3.5
トランス-1,2-ジクロロエチレン	300	0	17	17	5.7
1,2-ジクロロエタン	306	1	11	12	3.9
四塩化炭素	302	2	8	10	3.3

*1: 回答数及び棄却数には解析対象外とした ND 等を含む

*2: 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100

表 2-1-2(6) 棄却限界値（共通試料 3：模擬水質試料）

分析項目	Grubbs の検定		(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
ジクロロメタン	0.00273	0.0107	0.00670
テトラクロロエチレン	0.000431	0.00272	0.00158
ベンゼン	0.000858	0.00407	0.00247
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.00511	0.0216	0.0133
1,4-ジオキサン	0.0114	0.0267	0.0190
トリクロロエチレン	0.000898	0.00381	0.00236
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.00416	0.0183	0.0112
1,2-ジクロロエタン	0.000773	0.00241	0.00159
四塩化炭素	0.000151	0.00177	0.000958

(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。

共通試料 1 については表 2-1-3(1)に、共通試料 2 については表 2-1-3(2)に、共通試料 3 に

については表 2-1-3(3)に示す。

各分析項目とも、統計量として平均値、室間精度 CV、最小値、最大値、中央値、及び添加値（添加濃度）を示す。「室間精度 CV」は、試験所間のばらつきの程度であり、分析結果（複数回を分析している場合には平均値）の標準偏差（SD）、変動係数（CV%）を算出した。

共通試料 1 及び共通試料 2 については、3 回の室内併行測定を行っており、室内精度も併記する。「室内精度」は、試験所内のばらつきの程度であり、分散分析を行って SD、CV%を算出した。統計量としては、室内精度（標準偏差及び変動係数）、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。

棄却は、Grubbs の検定の棄却によるものとした。共通試料 1 及び共通試料 2 については、統計的外れ値（室内精度）による棄却も行った。

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。また共通試料 1 及び共通試料 2 については、実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないものも除いた。

表 2-1-3(1) 平均値及び精度等（共通試料 1：模擬水質試料）＊

分析項目	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)	添加濃度 (mg/L)	環境基準値 (mg/L)
			SD(mg/L)	CV%					
COD	436	6.84	0.257	3.75	5.87	7.78	6.85	—	湖沼：1～8 海域：2～8
全窒素	382	1.49	0.0520	3.49	1.32	1.67	1.49	1.47	湖沼：0.1～1 海域：0.2～1
亜硝酸性窒素	370	0.102	0.00364	3.59	0.0879	0.115	0.101	0.100	10（亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の合計）
硝酸性窒素	367	0.994	0.0235	2.36	0.925	1.07	0.995	1.00	

＊：Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

（室内精度等）＊1

分析項目	室内測定回数	回答数	室内精度＊2		室内精度 CV%		
			SD(mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
COD	3	436	0.0748	1.09	0	3.65	0.684
全窒素	3	382	0.0162	1.09	0	3.52	0.690
亜硝酸性窒素	3	370	0.000920	0.907	0	3.63	0.552
硝酸性窒素	3	367	0.00610	0.614	0	2.24	0.248

＊1:Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

＊2:分散分析の結果を示す

表 2-1-3(2) 平均値及び精度等（共通試料 2：土壌試料）＊

分析項目	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)	溶出濃度 基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%				
ふっ素	256	0.477	0.0375	7.86	0.357	0.582	0.484	0.8
砒素	270	0.00266	0.000343	12.9	0.00159	0.00379	0.00268	0.01

＊：Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるもの及び測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないものは含まない。

(室内精度等) *1

分析項目	室内測定回数	回答数	室内精度*2		室内精度 CV%		
			SD(mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
ふっ素	3	256	0.0109	2.28	0.110	7.09	1.29
砒素	3	270	0.0000679	2.55	0	12.6	1.43

*1:Grubbs の検定及び統計的外れ値（室内精度）棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるもの及び測定回数が基本精度管理調査として実施要領に定められた併行測定回数の 3 回に満たないものは含まない。

*2:分散分析の結果を示す

表 2-1-3(3) 平均値及び精度等（共通試料 3：模擬水質試料）*

分析項目	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)	基準値等 (mg/L)
			SD(mg/L)	CV%				
ジクロロメタン	303	0.00670	0.00107	15.9	0.00315	0.0106	0.00658	0.02
テトラクロロエチレン	312	0.00158	0.000307	19.5	0.000745	0.00272	0.00155	0.01
ベンゼン	313	0.00247	0.000431	17.5	0.00118	0.00394	0.00245	0.01
シス-1,2-ジクロロエチレン	308	0.0133	0.00221	16.6	0.00651	0.0215	0.0131	0.04
1,4-ジオキサン	270	0.0190	0.00206	10.8	0.0134	0.0265	0.0191	0.05
トリクロロエチレン	300	0.00236	0.000392	16.6	0.00108	0.00376	0.00235	0.01
トランス-1,2-ジクロロエチレン	283	0.0112	0.00190	17.0	0.00490	0.0181	0.0109	0.04
1,2-ジクロロエタン	294	0.00159	0.000220	13.8	0.000823	0.00228	0.00158	0.004
四塩化炭素	292	0.000958	0.000217	22.7	0.000211	0.00174	0.000946	0.002

*:Grubbs の検定による棄却後のもの。分析結果が「ND 等」であるものは含まない。

(4) ヒストグラム

分析項目別に分析結果に関するヒストグラムを作成し、共通試料 1 については図 2-1-4(1)に、共通試料 2 については図 2-1-4(2)に、共通試料 3 については図 2-1-4(3)に示した。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した。

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し、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）を示した。

なお、ヒストグラムの作成にあたっては、分析結果のうち「ND 等」（前記（2）参照）を除いた。共通試料 1 及び共通試料 2 については、「n≠3」のもの（前記（2）参照）も除いた。

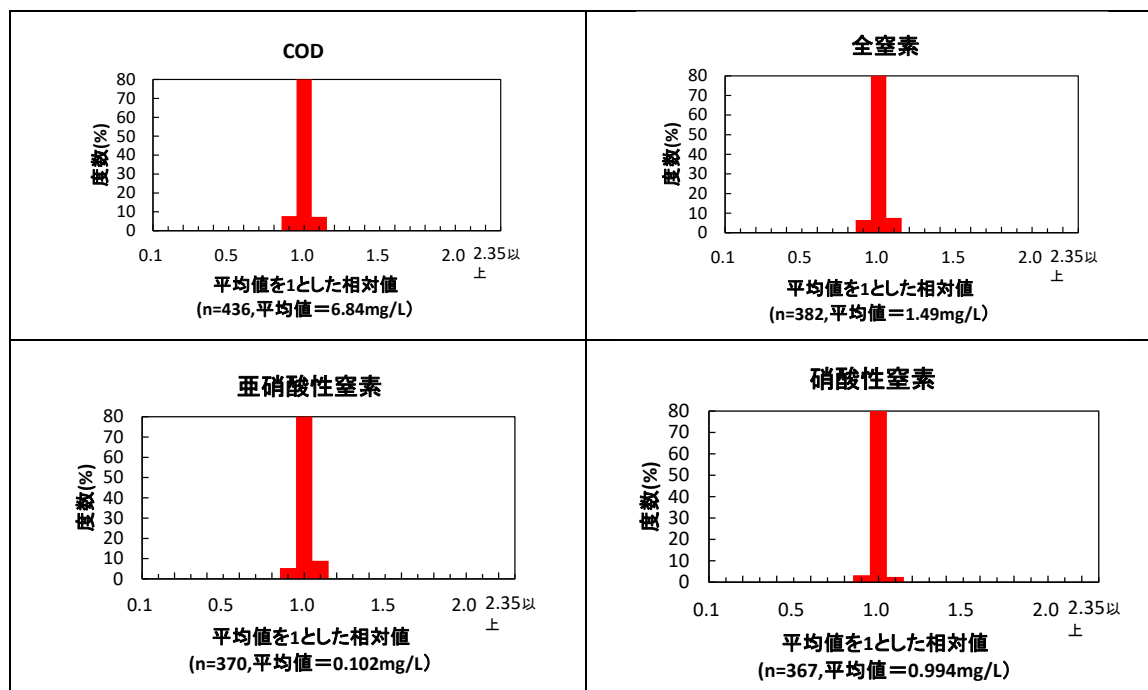


図 2-1-4(1) 共通試料 1（模擬水質試料：一般項目等）に関するヒストグラム

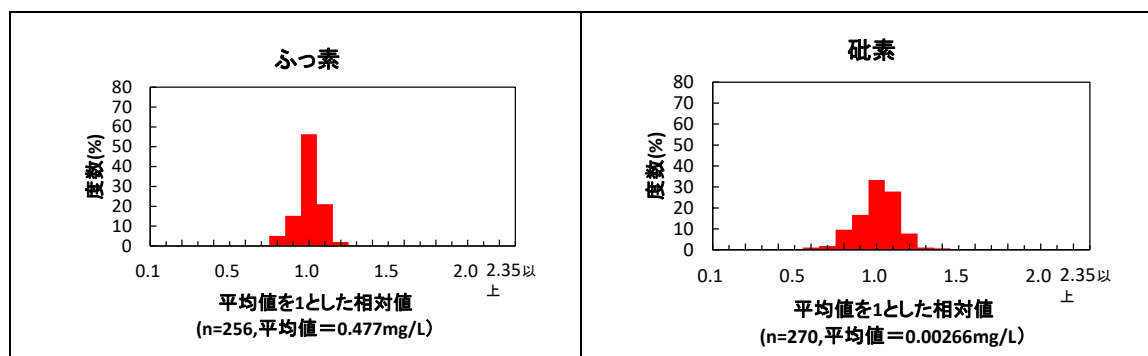


図 2-1-4(2) 共通試料 2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）に関するヒストグラム

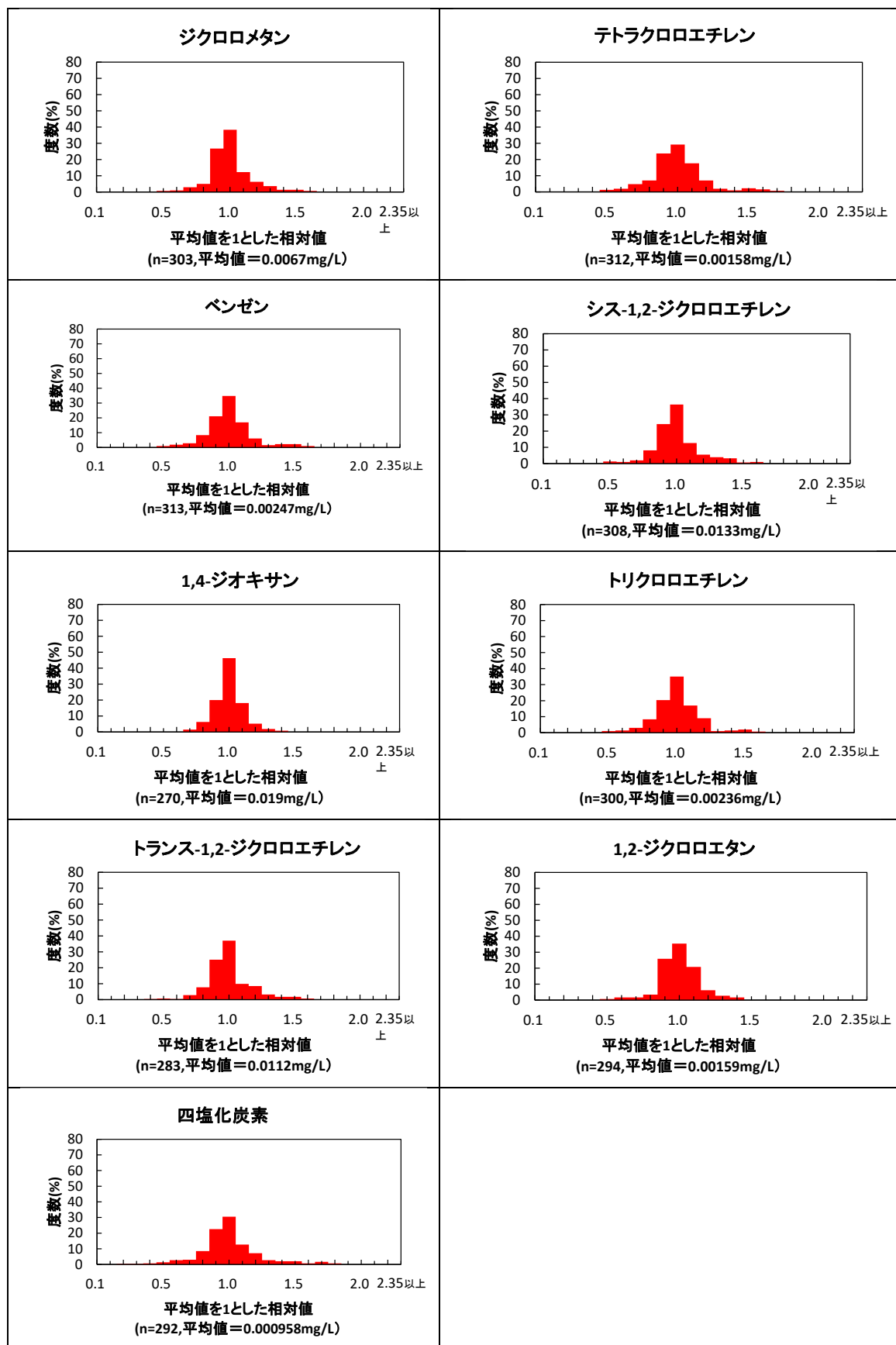


図 2-1-4(3) 共通試料 3 (模擬水質試料：揮発性有機化合物) に関するヒストグラム

(5) 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した。

結果は試料別に (a) ～ (c) に分け、それぞれを項目別とした。(a) 共通試料 1 は表 2-1-5(1-1)～(4-2)、(b) 共通試料 2 は表 2-1-5 (5-1) ～ (6-2)、(c) 共通試料 3 は表 2-1-5(7-1)～(12-6)に示した。

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）を示した。

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、平均値及び室内精度（標準偏差:SD、変動係数:CV%）を示した。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)、解析結果の表下に検定の結果を示した。

(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した。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 の方法を適用した。

(a) 共通試料 1（模擬水質試料：一般項目等）

表 2-1-5(1-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：COD）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. 滴定法（手動）	412	0	0	2	10	3(1)	14
2. 滴定法（自動）	39	0	0	0	1	0(0)	1

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(1-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬水質）：COD）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 滴定法（手動）	398	6.84	0.258	3.77
2. 滴定法（自動）	38	6.84	0.248	3.63

(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(2-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：全窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. 紫外線吸光光度法	239	0	0	1	7	10(1)	17
2. 硫酸ヒドラジニウム還元法	0	0	0	0	0	0(0)	0
3. 銅・カドミウムカラム還元法	5	0	0	0	0	0(0)	0
4. 流れ分析法	156	0	0	2	0	2(0)	4
5. その他	6	0	0	3	0	0(0)	3

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(2-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬水質）：全窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 紫外線吸光光度法	222	1.50	0.0543	3.63
2. 硫酸ヒドラジニウム還元法	0	—	—	—
3. 銅・カドミウムカラム還元法	5	1.47	0.0670	4.55
4. 流れ分析法	152	1.48	0.0451	3.04
5. その他	3	1.47	0.133	9.01

（注）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
精度の違い：1 と 5、4 と 5

表 2-1-5(3-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：亜硝酸性窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値		
1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	57	0	0	0	0	2(0)	2
2. イオンクロマトグラフ法	253	0	1	2	22	8(1)	32
3. 流れ分析法	96	0	0	1	0	2(0)	3
4. その他	1	0	0	0	0	0(0)	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(3-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬水質）：亜硝酸性窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	55	0.103	0.00306	2.99
2. イオンクロマトグラフ法	221	0.102	0.00395	3.89
3. 流れ分析法	93	0.101	0.00304	3.01
4. その他	1	0.0997	—	—

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
平均値の差：1 と 3 精度の違い：2 と 3

2-1-5(4-1) 分析方法別回答数（共通試料 1（模擬水質）：硝酸性窒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい 値	大きい 値		
1. 還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法	11	0	0	2	2	6(3)	7
2. 銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	12	0	0	0	2	2(1)	3
3. イオンクロマトグラフ法	277	0	0	4	13	5(0)	22
4. 流れ分析法	101	0	0	1	0	1(0)	2
5. 還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度法	0	0	0	0	0	0(0)	0

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(4-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 1（模擬水質）：硝酸性窒素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. 還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法	4	0.986	0.00959	0.973
2. 銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	9	0.982	0.0226	2.30
3. イオンクロマトグラフ法	255	0.993	0.0237	2.39
4. 流れ分析法	99	0.998	0.0229	2.30
5. 還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度法	0	－	－	－

（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%）。

（b） 共通試料 2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）

表 2-1-5(5-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（土壌（溶出試験））：ふっ素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法	92	0	0	4	2	8(3)	11
2. イオンクロマトグラフ法	40	0	0	1	3	1(1)	4
3. 流れ分析法	140	1	0	0	0	0(0)	1

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(5-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（土壌（溶出試験））：ふっ素）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室内精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法	81	0.457	0.0441	9.64
2. イオンクロマトグラフ法	36	0.494	0.0357	7.22
3. 流れ分析法	139	0.485	0.0280	5.78

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

平均値の差：1 と 2、1 と 3 精度の違い：1 と 3

表 2-1-5(6-1) 分析方法別回答数（共通試料 2（土壌）：砒素）

分析方法	回答数	n≠3	ND 等	Grubbs		室内精度 大きい値 *	計
				小さい値	大きい値		
1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	1	0	0	0	0	0(0)	0
2. 水素化物発生原子吸光法	52	0	0	1	1	1(0)	3
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	47	1	1	2	0	2(1)	5
4. ICP 質量分析法	183	0	0	0	3	2(0)	5

*: () 内は Grubbs の検定での棄却数を示す。

表 2-1-5(6-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 2（土壌（溶出試験））：砒素）

分析方法	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度法	1	0.00267	—	—
2. 水素化物発生原子吸光法	49	0.00244	0.000418	17.2
3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法	42	0.00238	0.000267	11.3
4. ICP 質量分析法	178	0.00278	0.000259	9.30

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。

平均値の差：2 と 4、3 と 4 精度の違い：2 と 3、2 と 4

（c）共通試料 3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）

表 2-1-5(7-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：ジクロロメタン）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	53	0	0	3	3
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	263	0	0	11	11

表 2-1-5(7-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：ジクロロメタン）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	50	0.00675	0.000900	13.3
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	252	0.00668	0.00109	16.4

（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(8-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：テトラクロロエチレン）

分析方法	回答数	ND 等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	56	0	0	2	2
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	266	1	0	9	10

表 2-1-5(8-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：テトラクロロエチレン）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	54	0.00165	0.000341	20.6
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	256	0.00156	0.000295	18.9

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

平均値の差：1 と 2

表 2-1-5(9-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：ベンゼン）

分析方法	回答数	ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	56	0	0	3	3
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	265	0	0	8	8

表 2-1-5(9-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：ベンゼン）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	53	0.00246	0.000335	13.6
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	257	0.00247	0.000442	17.9

（注）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
精度の違い：1 と 2

表 2-1-5(10-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：シス-1,2-ジクロロエチレン）

分析方法	回答数	ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	55	0	0	3	3
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	263	0	1	9	10

表 2-1-5(10-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：シス-1,2-ジクロロエチレン）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	52	0.0133	0.00186	14.0
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	253	0.0134	0.00227	17.0

（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(11-1) 分析方法別回答数（共通試料 3（模擬水質試料）：1,4-ジオキサン）

分析方法	回答数	ND等	Grubbs		計
			小さい値	大きい値	
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	51	0	3	3	6
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	233	1	6	4	11

表 2-1-5(11-2) 分析方法に関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：1,4-ジオキサン）

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)	45	0.0194	0.00172	8.87
2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)	222	0.0190	0.00208	11.0

（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(12-1) キャリヤーガスに関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：ジクロロメタン）

キャリヤーガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ヘリウム	283	0.00669	0.00106	15.8
2. 水素	10	0.00637	0.000358	5.63
3. 窒素	6	0.00723	0.00174	24.0

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

精度の違い：1 と 2、2 と 3

表 2-1-5(12-2) キャリヤーガスに関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：テトラクロロエチレン）

キャリヤーガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ヘリウム	286	0.00157	0.000308	19.6
2. 水素	12	0.00164	0.000246	15.0
3. 窒素	7	0.00162	0.000284	17.5

（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(12-3) キャリヤーガスに関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：ベンゼン）

キャリヤーガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ヘリウム	289	0.00246	0.000429	17.4
2. 水素	11	0.00240	0.000245	10.2
3. 窒素	6	0.00261	0.000440	16.9

（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(12-4) キャリヤーガスに関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：シス-1,2-ジクロロエチレン）

キャリヤーガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD (mg/L)	CV%
1. ヘリウム	283	0.0133	0.00221	16.6
2. 水素	12	0.0126	0.000661	5.26
3. 窒素	6	0.0140	0.00304	21.7

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

精度の違い：1 と 2、2 と 3

表 2-1-5(12-5) キャリヤーガスに関する解析結果（共通試料 3（模擬水質試料）：1,4-ジオキサン）

キャリヤーガス	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			SD(mg/L)	CV%
1. ヘリウム	248	0.0190	0.00199	10.5
2. 水素	12	0.0196	0.00128	6.52
3. 窒素	4	0.0206	0.00461	22.4

（注）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率 5%）。
精度の違い：1 と 2、2 と 3

表 2-1-5(12-6) キャリヤーガス別・参加機関の MDL の平均値 (mg/L)

キャリヤーガス	ジクロロメタン	テトラクロロエチレン	ベンゼン	シス-1,2-ジクロロエチレン	1,4-ジオキサン
1. ヘリウム	0.00028	0.00017	0.00022	0.00035	0.0022
2. 水素	0.00064	0.00026	0.00028	0.00066	0.0023
3. 窒素	0.00026	0.00017	0.00021	0.00021	0.0058
基準値	0.02	0.01	0.01	0.04	0.05

2. 分析項目毎の結果

2. 1 共通試料 1 (模擬水質試料：一般項目等)

(1) COD

(a) 全体的な傾向

回答数は 451 であり、全分析項目中で最も多かった。

COD の分析結果は、すべてが 3 回の室内測定の結果であり、その中には「ND 等」の検出不足による結果はなかった。Grubbs の検定による外れ値 (5.85~7.78 mg/L の範囲外の値) は 13 回答であった (小さい値 2 回答、大きい値 11 回答であった)。また、3 回の室内精度が大きいことによる外れ値は 2 回答であった (室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 3 回答であったが、そのうち 1 回答は Grubbs の方法による外れ値であった)。これら 15 回答の外れ値等を除くと、回答数 436、平均値 6.84 mg/L、室内精度 CV は 3.75% であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム (図 2-1-4(1) 参照) は分布幅の狭い形であり、平均値付近 (平均値の 0.95~1.05 倍) の分析結果が全体の 80% を超え、良好な結果であった。

分析操作としては、多くの回答 (91.3%) は手分析であり、自動分析 (試料採取から滴定まで自動、また滴定値が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定) は少なかった。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内測定の結果) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内精度を算出し、CV で表すと 1.09% と小さな値であり、室内精度も良好であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs の検定で棄却された 13 回答 (小さい値 2 回答、大きい値 11 回答)、室内精度が大きかった 2 回答 (室内精度が大きいことによる外れ値は 3 回答であったが、そのうち 1 回答は Grubbs の検定による外れ値)、これらの回答へのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-1(1) に示す。なお、アンケートの回収は 11 件 (回収率 73%) であった。

Grubbs の検定で大きい値とした外れ値について、その原因は記載間違い又は計算間違いが 7 回答と最も多く、それらは 10 倍程度の大きい値となっていた (10 倍希釈した試料中の濃度を記載すべきところ、希釈前の 10 倍の結果の報告等であった)。また、他の大きい値であった 3 回答については、試料量の適量 100 mL よりも少ないこと (試料量 25 mL 等) が原因と考えられた (後記 (c) 8) に示すように、COD の値は試料量が適量よりも少ないと大きい値となる傾向がある)。残りの 1 回答は、不適切な操作はみられず (いずれも標準的な操作であり)、外れ値の原因ははっきりしなかった。

次に、Grubbs の検定で小さい値とした外れ値 2 回答については、いずれも棄却下限値を少し下回る程度の外れ値であり、外れ値となっていない結果に近い値であった。これらの回答では、不適切な操作はみられず (いずれも標準的な操作であり)、外れ値の原因ははっきりしなかった。

室内測定でのばらつきの大きい外れ値 2 回答については、不適切な操作はみられず (標準的な操作であり)、外れ値の原因ははっきりしなかった。なお、3 回の結果が大きく異なった 1 回答 (室内精度 CV 26.7%) があり、このような場合では報告前に再分析が望まれる。

以上の外れ値の原因では推定したものもあり、この原因を推定したものや原因を特定 (推定) できず不明としたものについては、これらの外れ値等の該当の機関では必要に応じて再検討等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-1-1(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 小	1	終点の判定が経験頼みのため、なかなか精度が上がりにくい。	標準的な操作であり、低値の原因は不明である。なお、Grubbs の下限値を少し下回る外れ値(外れ値となっていない結果に近い値)である。
B	Grubbs 小	1	回答無し	標準的な操作であり、低値の原因は不明である。なお、Grubbs の下限値を少し下回る外れ値(外れ値となっていない結果に近い値)である。
C	Grubbs 大	1	不明	計算間違いと考えられる。報告されている計算式では報告値の 1/10(平均値程度)の値が算出される。
D	Grubbs 大	1	回答無し	計算式が合っていることから、10 倍希釈試料中の濃度でなく、希釈前の試料の濃度(10 倍値)を記載したと考えられる。
E	Grubbs 大	2	10 倍希釈を行っているとは勘違いをし、そのまま原液を分析してしまった。	アンケートのとおりと考えられる。
F	Grubbs 大	1	試料到着から3週間以上測定を行っていなかった。CODMn が 11 mg/L 以下であったが、100 mL で測定を行っていなかった。	アンケートのとおり、試料量 80 mL(適量の 100 mL)と少なかったため、少し大きい値になったと考えられる。なお、試料到着から 3 週間以上測定していない場合には小さい値が想定され、このことは大きい値の原因ではないと考えられる。
G	Grubbs 大	1	回答無し	計算式が合っていることから、10 倍希釈試料中の濃度でなく、希釈前の試料の濃度(10 倍値)を記載したと考えられる。
H	Grubbs 大	1	器具の洗浄不足、フラスコの内壁の荒れによるプラスの誤差の可能性が考えられる。	標準的な操作であり、高値の原因は不明である。なお、Grubbs の上限値を少し超える外れ値となっている(外れ値でない結果に近い値である)。
I	Grubbs 大	1	不明	10 倍希釈試料中の濃度でなく、希釈前の試料の濃度を記載したと考えられる(記載間違い)。また、希釈は規定の 10 倍でなく、8.33 倍(12 mL とり 100 mL とする)であったが、10 倍として計算したと思われる(計算間違い)。
J	Grubbs 大	1	回答無し	計算式が合っていることから、10 倍希釈試料中の濃度でなく、希釈前の試料の濃度(10 倍値)を記載したと考えられる。
K	Grubbs 大	1	不明	試料量 25 mL と適量(100 mL)より少なかったため、大きい値になったと考えられる。
L	Grubbs 大	1	希釈倍率を計算式に含めるのを忘れていた。	アンケートのとおりと考えられる。
M	Grubbs 大 室内精度大	1	使用する超純水装置の UV 機能が不十分の可能性あり(対応として「別の超純水装置を使用して空試験を3回実施し、空試験値及びその再現性を確認する」としている)。	滴定量から想定すると試料量が少なかったと思われ、また空試験値が 1.0 mL と比較的大きいため、結果は大きくなり、ばらつきも若干大きくなったと考えられる。なお、アンケートのとおり使用する水は重要であるが、水がばらつきの原因であることの確認は分析条件等からは難しい。
N	室内精度大	1	不明	標準的な操作であり(空試験値も適当であり)、室内のばらつきは若干大きい、その原因は分析条件等からは不明である。
O	室内精度大	1	試薬添加用の分注器の取り扱いによるものと思われる。	標準的な操作であり、室内のばらつきが大きい原因は分析条件等からは不明である(分析操作、特に試料の滴定値等が 1 回分しかなく(平均値の報告であり)原因を調べることは難しい)。なお、1 回目の結果が 2、3 回に比べて大きく低値であり(CV26.7%)、このような場合には報告前に再分析が望まれる。

*:1. 滴定法(手動)、2. 滴定法(自動)

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分

分析機関区分については、棄却後の平均値は公的機関(都道府県・市) 6.85 mg/L、民間機関 6.84 mg/L、室間精度 CV は公的 3.99%、民間 3.67%であり、ほとんど違いはみられなかつ

た。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

国際的な認証等（ISO 9000 シリーズ、ISO 17025、MLAP 等）の取得に関しては、室間精度 CV について ISO 9000 シリーズ認証のある・なしでわずかに違いがみられたが、全体的には平均値、室間精度 CV とも違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの回答（85.7%）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 とも確認のあり・なしによる違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度（経験年数、年間の分析試料数）

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも 5 水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV とともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、8 月 22～27 日がほとんどであり（96.2%）、それ以降は少なかった。平均値、室間精度 CV とも受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については 2 日未満が多く 81.7%であり、2 日以上は 18.3%と少なかった。平均値では日数間に差はみられず、室間精度 CV では一部水準間に違いがみられたが、全体的には平均値及び室間精度 CV とともに日数間による一定の傾向はみられなかった。

6) 使用した水

使用した水は、超純水が最も使用され、次に蒸留水、イオン交換水の順に多かった。他には、RO（逆浸透水）があった。

分析結果との関係については、超純水、蒸留水、イオン交換水を比較すると、平均値、室間精度 CV とも違いはみられなかった。

7) 分析方法

分析方法は JIS K 0102 の 17 の滴定法であり、この方法は試料を硫酸酸性とした後に過マンガン酸カリウムを加えて、沸騰水浴中で 30 分間反応させる。この反応で消費した過マンガン酸の量を滴定法で求めて、分析結果は相当する酸素量(mgO/L)で表すものである。

分析操作としては、多くの回答（91.3%）は手分析であったが、一部（8.7%）は自動分析（試料採取から滴定まで自動、また滴定値が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定）が行われていた。平均値（手分析 6.84 mg/L、自動分析 6.84 mg/L）、室間精度 CV（手分析 3.77%、自動分析 3.63%）とも方法による違いはみられなかった。

8) 試料量

JIS K 0102 の滴定法では、COD 値が 11 mg/L 以上であれば過マンガン酸カリウムの残留量が 4.5～6.5 mL になるように試料量を調整して分取する必要がある、通常は予備試験を行って試料の COD 値を確認する（この値が 11 mg/L 以下の場合は、試料量は最大の 100 mL とする）。今回では、予備試験を行えば COD 値は平均値 6.84 mg/L 程度であることが明らかとなり、試料

量は最大量（100 mL）を分取して使用することとなる。

大部分の回答（97.9%）は適切な試料量の 100 mL であり、100 mL 未満した回答は 90 mL（回答数 1）、80 mL（2）、75 mL（1）、70 mL（1）、50 mL（1）、10 mL（3）と全体でも回答数 9 と少なかった。

試料量「100 mL」では平均値は 6.84 mg/L であったが、それよりも少ない試料量「50 mL～90 mL」では平均値は 7.03 mg/L と大きい値となっていた。このように COD 分析では、試料量が適量よりも少ないと大きい値となる傾向があるため、適切な試料量の確認は重要である（前記（b）2）のように、試料量が少なく、大きい値の外れ値になった例もみられる）。なお、更に少ない試料量「10 mL」における平均値は 6.52 mg/L となり、「100 mL」の結果と差がみられていない（これは試料量 10 mL は、記載間違い（10 倍希釈する前の量を記載）等と考えられ、実際は（実質的には）100 mL で測定したものと想定される）。

9) 予備試験（試料分取量、銀塩の添加量）

予備試験としては、COD の概略値（試料分取量）、塩化物イオンの定性的な測定又は塩化物イオンの定量的な測定があり、これらの予備試験のうちいずれかを実施した回答は 86.9%と多かった。

COD の概略値（試料分取量）に関する予備試験は 84.9%の実施であった。今回の試料量は最大量の 100 mL であったためか、過去の実施率（90%以上）より若干少なかった。なお、実施の有無による平均値の差はみられなかった。

塩化物イオンの測定に関する予備試験は、定性では 35.6%の実施、定量では 45.2%の実施、であった。定性、定量のいずれの測定とも、その実施の有無による平均値の差はみられなかった。

10) 銀塩の使用

・使用した銀塩の種類

COD 分析では、塩化物イオンのマスキングが必要であり、そのために銀塩を使用する。その種類としては、多くの回答（80.8%）では硝酸銀溶液（200 g/L）の使用であった。他に、硝酸銀の粉末（5.8%の回答）や硫酸銀の粉末（5.1%）、濃度の異なった硝酸銀溶液（500 g/L）（6.7%）等が使用されていた。

銀塩の種類と分析結果の関係については、室間精度 CV の違いはみられなかった。しかし、平均値については、硫酸銀粉末 7.16 mg/L に対して、硝酸銀 6.83 mg/L（硝酸銀溶液（200 g/L）6.82 mg/L、硝酸銀の粉末 6.85 mg/L、硝酸銀溶液（500 g/L）6.92 mg/L）であり、硫酸銀粉末を添加した場合硝酸銀溶液や硝酸銀粉末に比べて平均値が大きかった。このような銀の種類による COD 値の傾向は、過去の結果（例えば、平成 29、26、23、21、令和 2、3 年度）においてもみられ、いずれも硫酸銀粉末の使用では平均値が大きくなっていた。

ヒストグラム（図 2-2-1-1(1)）をみても、硝酸銀溶液及び粉末では、平均値の 0.95～1.05 倍の階級を中心として（0.95～1.05 倍の度数は大きく）、0.95 倍より小さい値と 1.05 倍より大きい値の両方に少し分布している。しかし、硫酸銀粉末では、平均値の 0.95～1.05 倍の階級は最大度数になっているが、0.95 倍より小さい値はほとんどなく、1.05 倍より大きい値に偏っている。なお、硝酸銀溶液及び粉末の平均値 6.83 mg/L、硫酸銀粉末 7.16 mg/L であり、その差は 0.33 mg/L（約 5%）であった。この差は統計的に有意になっており、数値的には過去よりも若干大きな差となっていた（令和 3 年度では平均値の差は約 2%、2 年度は約 4%であった）。

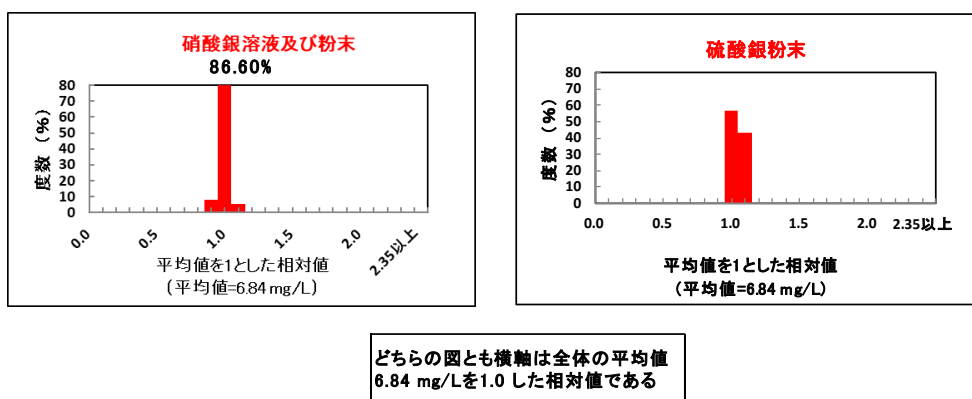


図 2-2-1-1 (1) 使用した銀塩の種類別のヒストグラム

・銀塩の使用量（添加量）

今年度の試料中には、塩化物イオンに起因する物質の添加がなかったため、塩化物イオンは含まれていない。したがって、この試料のCOD分析では通常に使用する量は、例えば硝酸銀溶液(200 g/L)では5 mL（硝酸銀の粉末1 g 相当量）、硫酸銀の粉末では1 g で十分である。したがって、硝酸銀溶液(200 g/L)では5 mL の回答がほとんど（約92%）であり、それよりも少ない量の回答（1、2 mL が多い）が約3%、多い量の回答（10 mL が多い）が約5%となっていた。ただし、この硝酸銀溶液(200 g/L)の添加量による分析結果への影響はみられなかった（硝酸銀粉末についても、同様であった）。

次に、硫酸銀の粉末でも1 g が多く（22 回答のうち18）、1 g を超える回答（1～2 g が3回答、2 g を超えるが1回答）は少なかった。このように全体の回答数も少なく、また1 g を超える過剰な硫酸銀粉末の添加の回答割合も少ないため、添加量と分析結果との関係はわからなかった。

・銀塩を添加後の攪拌

銀塩添加後の攪拌方法としては、手動が多く（69.1%）、次がマグネチックスタラー（29.3%）であり、その他（振とう機等）は少なかった。添加した銀塩の種類別にみると、硝酸銀（硝酸銀溶液又は硝酸銀粉末）では手動が多く（例えば、硝酸銀溶液(200 g/L)では手動76.1%、マグネチックスタラー23.4%、振とう 0.6%）、硫酸銀粉末では硝酸銀よりも手動は少なくなっていた（手動58.3%、マグネチックスタラー29.2%、振とう12.5%）。

銀塩の種類別に攪拌方法と分析結果との関係を調べると、攪拌方法間に平均値及び室間精度 CV の違いはみられなかった（攪拌回数についても、分析結果との関係はみられなかった）。

11) 水浴中の温度（最初、15 分後、30 分後）

水浴中の温度は分析結果を左右することが多く、管理は重要である。温度は終始 95～100℃程度を維持している回答がほとんどであった。水浴中の温度と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに、一定の傾向はみられなかった。

12) 過マンガン酸カリウム溶液の種類

過マンガン酸カリウム溶液（標準原液又は標準液）の種類としては、市販品の溶液の購

入、試薬から自家調製の2種類がある。市販品を購入とした回答は全体の82.3%であり、自家調製よりも多かった。分析結果との関係については、両者間に平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

13) 試料の滴定量

今回の試料では、COD 値が 11 mg/L 以下（平均値 6.84 mg/L）であり、前記「8) 試料の分取量」で示したように、試料量は最大の 100 mL として測定する。試料の COD 値が 6.84 mg/L、試料量を 100 mL として、空試験値を考慮しないで滴定値を試算すると 3.4 mL となる。

滴定値の回答の多くは「3～4 mL」（75.9%の回答）であり、次に滴定値「4～5 mL」（21.1%）となっており、他の水準の回答はほとんどなかった。分析結果としては、平均値に差はみられなかったが、室間精度 CV は滴定値「3～4 mL」は他の水準（「4～5 mL」等）に比べて CV%は小さい傾向がみられた。

14) 空試験の滴定量

空試験の滴定値（滴定量）については、0～1.65 mL の範囲であり、すべての回答は 2 mL 以下であった。回答の一番多い水準は「0.2～0.4 mL」（43.0%）であり、「0.8 mL 以上」（13.9%）は少なかった。

「0.2 mL 未満」、「0.2～0.4 mL」、「0.4～0.6 mL」、「0.6～0.8 mL」、「0.8 mL 以上」の5水準として、分析結果を解析したところ、空試験の値と分析結果との関係については、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向はみられなかった。このことは、空試験の滴定値の最大が 1.65 mL であり、不適切と考えられるような大きな空試験値がなかったためと考えられる。

15) 試料の保存状況

試料の保存状況として、保存しなかった（直ちに分析した）回答が 6.7%であり、多く（93.3%）は冷暗所に保存していた。保存状況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。

試料の保存温度については、4 回答を除くと 10℃未満であり、ほとんどは 0～10℃の冷所としていた。そのうち 4～5℃が多かった。分析結果との関係については、一部水準間に平均値の差（「4℃未満」と「5～6℃」）がみられたが、平均値、室間精度 CV とともに一定の傾向はみられなかった。

（d）過去の結果との比較

今回の調査結果を平成 21、23、26、29、令和 2、3 年度に行った結果と比較し、表 2-2-1-1(2)に示す。試料としては、環境水を想定した試料と排水を想定した試料があり、環境水では濃度 10 mg/L 以下となっているが、排水を想定した試料では濃度 100 mg/L を超えている。また、試料中の主な COD 源（有機物質）としては、年度によりラクトース又はグルコースと異なっている。このように各年度では、想定している試料の COD 濃度や COD 源とする有機物質は異なっているが、外れ値を除くと室間精度 CV は 3.6～6.1%であり、いずれも良好な結果となっている。なお、今年度の試料には塩化物イオンは含まなかった（これまででは塩化物イオン（塩化ナトリウム又は塩化アンモニウム）を共存したが、塩化物イオンの影響はみられないと考えられた）。

（参考）今回と同様のラクトースを添加した試料について、分析結果から COD 濃度（B）とラクトース水和物濃度（A）の比を算出し、表 2-2-1-1(3)に B/A 値として示す。過去の結果では、この値は 0.66 程度とい

れの試料とも概略同じ値であり、またグルシンは COD 値への寄与（酸化）はほとんどないとされていることから、COD 値への寄与はラクトース（及び亜硝酸ナトリウム）が主であるが、亜硝酸ナトリウム（亜硝酸塩は 100%酸化）は COD 濃度に対して無視できる濃度程度であり、ラクトースが主と考えられた。

今年度の B/A 値は 0.68 であり、これまでよりも若干大きい値となっており、このことは今年度試料において亜硝酸ナトリウムの寄与が過去よりも大きいことが影響していると考えられる（例えば、亜硝酸ナトリウムとラクトースの濃度比は、今年度 0.049、令和 2、3 年度では 0.020 である）。

なお、ラクトースの理論的酸素要求量(ThOD)を用いて、今年度の試料中のラクトースの酸化率を試算すると約 65%となる（亜硝酸ナトリウムは濃度 0.49 mg/L、ThOD0.11 mg/L であり、亜硝酸塩の酸化率 100%として、ラクトースの酸化率を試算している）。

表2-2-1-1(2) 最近のCODの調査（外れ値等を棄却後の結果）

区分	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		想定して いる試料	試料中の 主なCOD源
			SD(mg/L)	CV %		
H21年度	454	133	7.83	5.5	排水	ラクトース
H23年度	421	225	13.6	6.1	排水	グルコース
H26年度	453	8.27	0.344	4.2	環境水	ラクトース
H29年度	437	200	10.6	5.3	排水	グルコース
R02年度	435	166	6.33	3.8	排水	ラクトース
R03年度	429	165	5.85	3.6	排水	ラクトース
R05年度	436	6.84	0.257	3.8	環境水	ラクトース

表2-2-1-1(3) 最近のCODの調査（ラクトースを主としたCODの調査）

区分	試料中の濃度 (mg/L)			COD平均値 (mg/L) : B	B/A
	ラクトース水和物 : A	その他の主な有機物等濃度			
H21年度	200	グリシン 塩化ナトリウム	108 3000	133	0.655
H26年度	12.5	グリシン 塩化ナトリウム	1.0 150	8.27	0.662
R02年度	250	グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム	50 4.9 45.8	166	0.664
R03年度	前年度 (R02年度) と同じ			165	0.660
R05年度	10.0	グリシン 亜硝酸ナトリウム	2.00 0.490	6.84	0.684

（e）総括評価・今後の課題

回答数は 451 であり、全分析項目中で最も多かった。分析結果については、統計的な外れ値等として棄却されたのは 15 回答（Grubbs の検定による外れ値は 13 回答、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 2 回答）であった。これらの 15 回答を棄却後の平均値は 6.84 mg/L、室間精度 CV は 3.75%であり、全体としては良好な結果であった。

外れ値の原因としては、単純な間違い（記載間違い又は計算間違い）が多くみられたが、分析実施上の問題としては、試料量が適量よりも少ないために大きい値となった例がみられた。試料量は COD 分析での基本的な事項であり、分析結果とともに分析条件等を確認する必要性が考えられる。

分析条件として、試料量（試料の分取量）、銀塩の使用（塩化物イオンのマスキング方法）、試料の滴定値、空試験の滴定値等を取りあげ、分析結果との関係を解析したところ、

試料量、塩化物イオンのマス킹方法、試料の滴定値については、分析結果への影響がみられた。ただし、空試験の滴定値については、極端な空試験値がなく（最大が 1.65 mL 程度）であり、分析結果への影響はみられなかった。

試料量と試料の滴定量は密接な関係にあり、一般的には試料量が多い（滴定値が多くなる）と分析結果は小さな値となり、試料量が少ない（滴定値が少なくなる）と分析結果は大きな値となる傾向がある。今回では試料量の適量は 100 mL（最大量）であり、これよりも少ないと分析結果は大きな値となる傾向がみられ、また上記のように大きな値の外れ値になる例もみられた。一般的には適切な試料量を取り、適切な滴定値とすることが必要であり、そのためには予備試験を実施して適切な試料量とすることが重要である。

塩化物イオンのマス킹方法（添加する銀塩の種類、添加量）については、添加する銀塩の種類による影響はこれまでの結果と同様であり、硝酸銀と硫酸銀で平均値に違いがみられ、硫酸銀の添加で COD が高値となる傾向であった。

なお、これまでの調査では、試料中の主な COD 源である有機化合物は糖類のグルコース又はラクトースの 2 種類であり、また共存させている塩化物イオンも COD 値に対して多量でなく、良好な結果が得られている。今後、他の各種の有機化合物とした試料や、海水程度のような塩類（塩化物イオン等）を含む試料を用いた調査を実施して精度確認するのがよいと考えられる。

(2) 全窒素

(a) 全体的な傾向

回答数は 406 であり、COD よりも若干少なかった。全窒素の分析結果は、すべてが 3 回の室内測定の結果であり、その中には「ND 等」の検出不足による結果はなかった。Grubbs の検定による外れ値 (1.29~1.69 mg/L の範囲外の値) は 13 回答であった (小さい値 6 回答、大きい値 7 回答であった)。また、3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 11 回答であった (室内精度が大きいことによる外れ値は 12 回答であったが、そのうち 1 回答は Grubbs の検定による外れ値であった)。これら 24 回答の外れ値を除くと、回答数 382、平均値 1.49 mg/L、室内精度 CV は 3.49% であり、ばらつきは非常に小さく、ヒストグラム (図 2-2-1-2(1) 参照) は分布幅の狭い形であり (平均値付近の分析結果が多く、平均値の 0.95~1.05 倍の分析結果が全体の 80% を超えている)、良好な結果であった。

分析方法別の回答数は、紫外吸光光度法を用いたのが 239 (58.9%) と最も多く、次に流れ分析法が 156 (38.4%) であり、ほとんどがこの 2 方法であった。なお、銅・カドミウムカラム還元法は 5 (1.2%) と回答は少なく、硫酸ヒドラジニウム還元法の回答はなかった。これら方法による外れ値等については、Grubbs の検定による外れ値、室内精度 CV が大きいことによる外れ値とも、流れ分析法に比べて紫外吸光光度法の方が多くみられる傾向であった。その他の分析方法としては、銅・カドミウムカラム還元後に流れ分析とする方法 (2 回答) と熱分解法 (4) の 2 方法であり、合わせて 6 (1.5%) であった。その他方法による外れ値については、回答の半数が Grubbs の検定による外れ値 (すべてが小さい値) となっていた。

なお、基本精度管理調査 (3 回の室内測定の結果) であり、上記のように室内精度 CV が大きいと外れ値としている。外れ値等を除いて作成した一元配置の分散分析から室内精度を算出し、CV で表すと 1.09% と小さな値であり、室内精度も良好であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbs 検定で棄却された 13 回答 (小さい値 6 回答、大きい値 7 回答)、室内精度 CV が大きかった 11 回答、これらへのアンケート結果の概要等を表 2-2-1-2(1) に示す。なお、アンケートの回収は 21 件 (回収率 87.5%) であった。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 6 件のうち 3 件は、環境基準に係る測定方法に含まれない方法 (熱分解法) であった。これらでは「検量線の極端な低濃度域での定量 (例えば最高濃度の 1/20 での定量) である」、「検量線が 1 点と少ない」等となっており、原因のひとつとして不適切な検量線が考えられ (今回調査では大部分の回答が検量線の最高濃度の 1/10 以上での定量、検量線の点数は 4 以上であり)、適切な検量線による適切な定量が望まれる。次に小さい値の 1 回答は、記載間違い (一桁小さい値を記載) とした単純な間違いであった。残りの 2 件は、Grubbs の検定での棄却下限値を少し下回る程度の外れ値であり (外れ値となっていない結果に近い値であり)、不適切な操作はみられず (いずれも標準的な操作であり)、外れ値の原因ははっきりしなかった。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 7 件では、その原因が記載間違い又は計算間違いとした単純な間違い 3 件であった。残りの 4 件は、Grubbs の方法での棄却上限値を少し上回る程度の外れ値であり、外れ値となっていない結果に近い値であった。しかし、そのうちの 3 件は空試験値が大きく (空試験応答値と試料応答値の比が 0.1 を超える、今回調査では空試験応答値と試料応答値の比が 0.1 を超える回答は少なかった)、1 件は不適切な操作はみられず (標準的な操作であり) 外れ値の原因ははっきりしなかった。

室内測定でのばらつきが大きいため棄却された 11 件のうち 5 件については、空試験値が大

きく（空試験応答値と試料応答値の比が0.1を超える）、このことが3回の分析結果のばらつきの原因のひとつと考えられた。次に2回答は、不適切な検量線での定量（直線性のよくない検量線、点数の少ない検量線での定量）であった。残りの3件は、不適切な操作はみられず（標準的な操作であり）、外れ値の原因ははっきりしなかった。

以上の外れ値等の原因では推定したものもあり、この原因を推定したものや原因を特定（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検討等を行って、原因の確認作業をすることが望まれる。

表 2-2-1-2(1)棄却されたデータの個別の原因・理由（全室素）

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 小	4	分析値を入力した者が誤って応答値を入力していた。	計算式が合っていることから、アンケートのとおりであり、1/10 程度の値になったと考えられる。
B	Grubbs 小	4	回答無し	標準的な操作であり、低値の原因は不明である。なお、Grubbs の下限値を少し下回る外れ値(外れ値となっていない結果に近い値)である。
C	Grubbs 小	5	不明(今後の対応として「水質環境基準告示に定められていない熱分解法での測定だったので、他の分析方法の検討も含めて今後調査」としている)。	検量線の低濃度域での定量(最高濃度の 1/20 程度での定量)であり、原因として不適切な検量線が考えられる(適切な検量線による適切な定量が望まれる)。なお、熱分解法は 4 回答と少なく、そのうち 3 回答が小さい値の外れ値となり、いずれも不適切な検量線、不適切な定量となっていた。
D	Grubbs 小	5	検量線範囲が不適當であった。	検量線の低濃度域での定量(最高濃度の 1/100 程度での定量)であり、分析条件等をみる限り原因はアンケートのとおりで、不適切な検量線及び定量が考えられる(適切な検量線による定量が望まれる)。
E	Grubbs 小	5	検量線の精度不足(対応として、「検量線の点数を増やす」としている)。	検量線の点数が少なく(1 点)、検量線の低濃度域での定量(最高濃度の 1/10 程度での定量)であり、原因としてはアンケートのとおりで、不適切な検量線が考えられる(適切な検量線による適切な定量が望まれる)。
F	Grubbs 小	1	標準液濃度の差異(対応として「標準液の再調整と測定」としている)。	標準的な操作であり、低値の原因は不明である。
G	Grubbs 大	1	希釈誤差、もしくはデュラン瓶の締め具合による有機物分解の偏りなど。	標準的な操作であり、高値の原因は不明である。
H	Grubbs 大	1	濃度算出に使用した計算式に、ペルオキシ二硫酸カリウム溶液を添加後に 100 mL に希釈した場合のものを誤って使用していた。また、平時よりもブランク値が高い値であった。	約 2 倍の値となっており、アンケートのとおりと考えられる。
I	Grubbs 大	1	分解瓶の汚染残り。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は 0.5 程度)、汚染が原因と考えられる(アンケートのように、大きい汚染源としては分解瓶の可能性も考えられる)。
J	Grubbs 大	1	実施要領には「配布試料を 10 倍希釈した試験用試料の濃度を報告する」とあり、10 倍希釈して分析したが、無希釈として計算(10 倍希釈した試料用濃度に希釈率 10 倍を乗じて濃度を計算)してしまった。実施要領の分析結果の表示をよく読んでいなかったことが原因。	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
K	Grubbs 大	1	使用している分光光度計について分析当時、吸光度にふらつきが見られ、高く検出された可能性がある。また前処理に使用する分解瓶の洗浄不足。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.2程度)、汚染が原因と考えられる(アンケートのように、大きい汚染源としては分解瓶が考えられる)。なお、3回の分析結果のばらつきは小さく、吸光度のふらつきは添付資料等からは確認できなかった。
L	Grubbs 大	1	不明	10倍希釈試料中の濃度でなく、希釈前の試料の濃度を記載したと考えられる。なお、希釈は規定の10倍でなく、8.33倍(12 mL とり 100 mL とする)であったが、10倍として計算している。
M	Grubbs 大 室内精度大	1	分解ビン(ビン)の密閉度に不完全なものがあったのではないかと推測される。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.15程度)、3回の結果のばらつき、平均値も若干大きくなったと考えられる。なお、分解瓶の密閉性がよくないと小さい値になる可能性が大きいと考えられる。
N	室内精度大	1	操作ブランクにおける吸光度値が存在することから、実験器具や前処理操作中の汚染影響が考えられた。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.2程度)、3回の結果のばらつきの原因は汚染と考えられる(アンケートのような器具や操作中での汚染の可能性が考えられる)。
O	室内精度大	4	希釈時に使用したピペット(ピペット用安全スポイト)からのコンタミネーションが原因と考えられる。ピペットの材質は天然ゴムで、経年劣化から表面に粉が付着していた。確認のためピペット表面の粉末2 mgを100 mLのメスフラスコに超純水で定容し、分析を実施したところ、全窒素0.03 mg/Lであった。希釈後の共通試料1の測定値が0.3 mg/Lであることから、ピペット表面の粉末の混入によって結果がばらついたと推測される。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.3程度)、3回の結果のばらつきの原因は汚染と考えられる(アンケートのようなピペットの汚染の可能性はある)。
P	室内精度大	1	不明	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.2程度)、3回の結果のばらつきの原因は汚染と考えられる。
Q	室内精度大	1	・分解瓶のメスアップ、比色管への分取はそれぞれの目盛りを基準に行ったこと。 ・薬品類の添加にマイクロピペットを用いたが、先端に空気が入り薬品類の添加量にばらつきが生じたこと。 ・分解瓶や比色管の洗浄が不十分で汚れが付着していたこと。	空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.15程度)、3回の結果のばらつきの原因は汚染と考えられる(アンケートのような分解瓶や比色管の汚染の可能性が考えられるが、分取操作等による原因への関わりは小さいと思われる)。
R	室内精度大	1	分光光度計の光源ランプの劣化。	分析実施上の留意点等(メモ)として「検量線は簡易的に2点で実施するよう、空試験をゼロ点補正して実施した」と示されており、点数を増やした適切な検量線による定量が望まれる。なお、アンケートのような原因も考えられるが、添付資料等からは確認できなかった。
S	室内精度大	1	汚染(空試験値が大きい)。	アンケートのとおり、空試験値が大きく(空試験応答値/試料応答値は0.12程度)、3回の結果のばらつきの原因は汚染と考えられる。
T	室内精度大	1	汚染(今後の対応として「器具は中性洗剤で超音波洗浄をおこなっているが、中性洗剤の濃度、超音波洗浄の時間などを調整し、コンタミの可能性を排除していきたい」としている)。	標準的な操作であり、室内のばらつきの原因は不明である。

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因・理由
U	室内精度大	4	回答無し	分析実施上の留意点等(メモ)として「検量線の精度をもっと上げる」と示されてとおり、検量線(4点)の直線性はよくなかった(3点は直線から離れていた)。この不適切な検量線が原因で3回の結果にばらついたと考えられる。
V	室内精度大	1	精度の低いガラス体積計の使用。	標準的な操作であるが、空試験値が大きい(空試験応答値/試料応答値は0.12程度)。空試験の大きさが原因で3回の結果にばらついたとも考えられる。
W	室内精度大	1	回答無し	標準的な操作であり、室内のばらつきの原因は不明である。
X	室内精度大	1	汚染(分解瓶の消耗による汚れの付着)。	標準的な操作であり、室内のばらつきの原因は不明である。なお、空試験は大きくないこと(空試験応答値/試料応答値は0.1以下)から、汚染が原因の可能性は小さいと考えられる。

*: 1. 紫外線吸光度法、2. 硫酸ヒドラジニウム還元法、3. 銅・カドミウムカラム還元法、4. 流れ分析法、5. その他

(c) 要因別の解析

1) 分析機関区分

分析機関区分については、棄却後の平均値は公的機関(都道府県・市) 1.49 mg/L、民間機関 1.49 mg/L と同じであり、室間精度 CV は公的 3.19%、民間 3.58% もほとんど違いがみられなかった。

2) 分析機関の国際的な認証等の取得

国際的な認証等(ISO 9000 シリーズ、ISO 17025、MLAP 等)の取得に関しては、いずれの認証等とも有無に関して平均値、室間精度 CV に違いはなかった。

3) 分析担当者以外の分析結果の確認

分析担当者以外の分析結果の確認は多くの回答(82.4%)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 とともに確認のあり・なしによる違いはみられなかった。

4) 分析者の経験度(経験年数、年間の分析試料数)

分析者の経験年数、年間の分析試料数については、いずれも5水準として検定したところ、平均値及び室間精度 CV とともに水準間に一定の傾向はみられなかった。

5) 試料の受取日及び分析に要した日数

試料の受取日については、8月22~27日がほとんどであり(97.1%)、それ以降は少なかった。平均値、室間精度 CV とともに受取日との間に一定の傾向はみられなかった。

分析日数については2日未満が多く79.1%であり、2日以上は20.9%と少なかった。平均値、室間精度 CV とともに分析日数との間に一定の傾向はみられなかった。

6) 使用した水

使用した水は、超純水が最も使用され、次に蒸留水、イオン交換水の順に多かった。他には、RO(逆浸透水)があった。

分析結果と水の種類との関係については、平均値、室間精度 CV とともに違いはみられなかった。

7) 試料の保存状況

試料の保存状況として、保存しなかった（直ちに分析した）回答は 2.6%であり、多くは冷暗所に保存していた。保存状況と分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV との違いはみられなかった。

試料の保存温度については、5 回答を除くと 10℃未満であり、ほとんどは 0～10℃の冷所とされていた。保存温度と分析結果の関係については、平均値、室間精度 CV との違いはみられなかった。

8) 分析方法

分析方法別の回答数は、紫外線吸光光度法 222 (58.1%)、流れ分析法 152 (39.8%) と多く、銅・カドミウムカラム還元法の回答は 5 (1.3%) 及びその他の方法は 3 (0.8%) と少なく、硫酸ヒドラジニウム還元法の回答はなかった。紫外線吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元法及び流れ分析法の 3 方法については、平均値は 1.47～1.50 mg/L で添加濃度 1.47 mg/L とほとんど差がなく、室間精度 CV も 3.04～4.55%と違いはなかった（図 2-2-1-2(1)のように、3 方法とも平均値付近（平均値の 0.95～1.05 倍）に 80%以上の回答があり、狭い分布となっている）。その他の方法の回答数は少ないが、図 2-2-1-2(1)に示すように全体的に低値の分析結果であり、前記（a）で示したように回答の半数（3 回答）は小さい値の外れ値となっていた。

以上のように適用されていた分析方法は、環境基準に係る測定方法では紫外線吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元法及び流れ分析法の3法と、その他の方法であった。これらの方法の詳細として、各種の分析操作（各種要因）と分析結果との関連等を調べ、下記の9)～12)に示す。

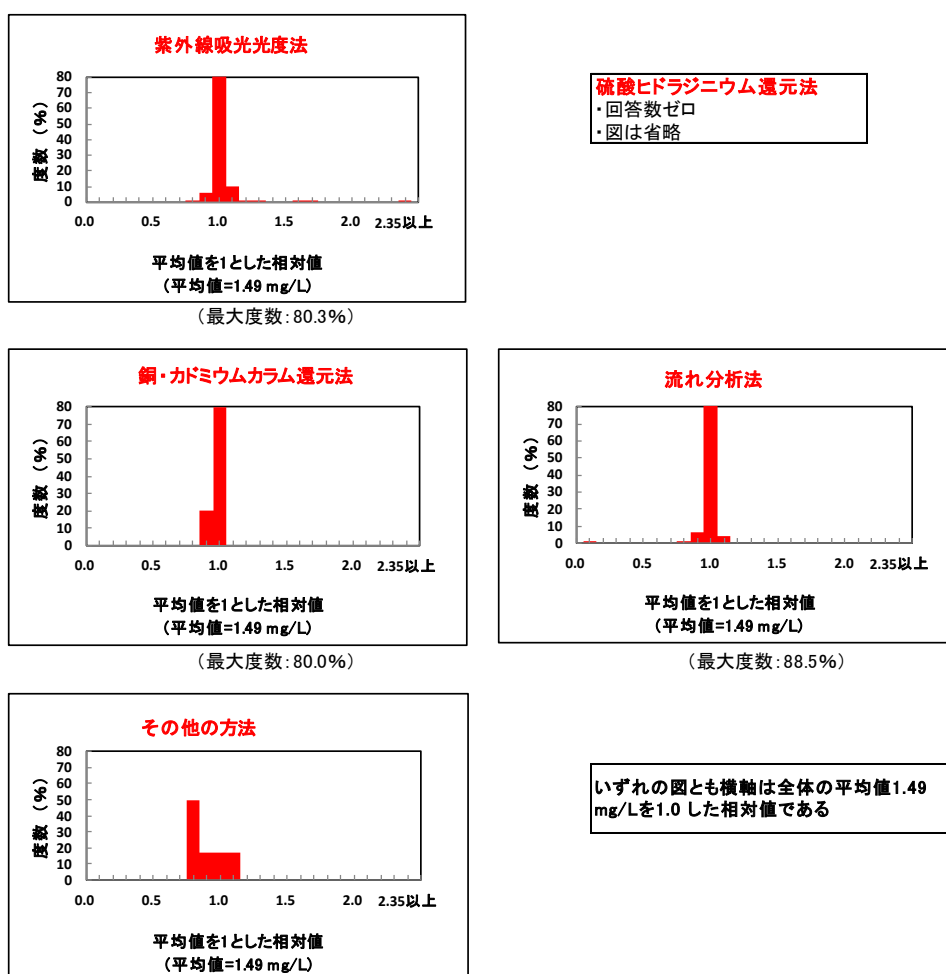


図 2-2-1-2(1) 分析方法別のヒストグラム

9) 紫外線吸光光度法

この方法は、試料にペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液を加え、高圧蒸気滅菌器中で有機物等を加熱分解して窒素化合物を硝酸イオンとした後、この溶液中の硝酸イオンを紫外線の吸光度で測定する

① ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解

試料中には窒素化合物としては、亜硝酸イオン、硝酸イオンの他に、有機窒素化合物（グリシン）を含んでおり、ペルオキシ二硫酸カリウムによる酸化（有機物等の分解）は必要である。

・試料量

この方法では、通常（試料中の窒素が高濃度でなければ）試料 50 mL を分解瓶（容量 100 mL 程度のもの）にとり、ペルオキシ二硫酸カリウムのアルカリ性溶液 10 mL を加えて高圧蒸気滅菌器中で加熱分解する。このとおりに試料量 50 mL とした回答は約 3/4 と多かったが、少ない量（10～40 mL 程度）とした回答もみられた。少ない量とした回答のほとんどは、容量 50 mL 程度の小容量の分解瓶の使用であったが、試料とペルオキシ二硫酸カリウム溶液量の比は 50 : 10 であり（試料の希釈はしておらず）、通常の操作と実質的には変わらなかった。試料量と分析結果との関係については、平均値及び室間精度 CV とも違いがみられなかった。

なお、本法（紫外線吸光光度法）に対して、今回の試料中の窒素濃度（添加濃度 1.47

mg/L) では試料の希釈は必要なく、上記のように希釈した回答はほとんどなかったと考えられる。

- ・ 分解法

分解瓶としては、耐熱・耐圧ガラス製の使用が 77.4%と多く、四フッ化エチレン樹脂製は 22.9%であり、その他（ポリプロピレン等）は数例であった。平均値及び室間精度 CV とともに分解瓶による違いみられなかった。

分解温度はすべて 120℃であった。

分解時間はほとんどが 30 分であり、それ以外（例えば 35、40 分）は数例であった。

- ② 吸光光度法

通常は①の分解液 25 mL とり、塩酸(1+16)5 mL を加えて酸性とした後、220 nm で吸光度を測定する。

- ・ 分解液の分取

前記①の試料量を 50 mL としている場合、分解液の分取量は大部分が 25 mL としており、この回答が大部分であった。平均値及び室間精度 CV とともに、分解液の分取量による違いはみられなかった。

- ・ 塩酸

試料量 50 mL、分解液の分取量 25 mL では、塩酸(1+16)5 mL の添加とした回答が多くみられた。試料量及び分取量の違い等により、異なる塩酸濃度・量とした回答（例えば、塩酸(1+10)10 mL、塩酸(1+16)2 mL 等）もみられた。平均値及び室間精度 CV とともに、添加した塩酸の濃度や量による違いはみられなかった。

- ・ 吸光度測定

測定波長については、すべてが 220 nm の回答であった。

- ③ 参考（定量下限値）

報告されていた検出下限値としては、回答数 204、0.0003～1.46 mg/L と広い範囲の回答であり、中央値 0.05 mg/L であった（数値としては、0.05、0.1、0.2 mg/L とした回答が多くみられた）。定量下限値を検出下限値（中央値）の 3 倍として試算すると、定量下限値は 0.15 mg/L 程度となる。JIS K 0102 による本法の定量下限値は 0.1 程度であり、調査結果と概略一致している。

10) 銅・カドミウムカラム還元法

この方法は、前記 9) 紫外線吸光光度法と同様にペルオキソ二硫酸カリウム分解して窒素化合物を硝酸イオンとした後、この溶液中の硝酸イオンを銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法で測定する。銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は、銅・カドミウムカラムによって硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、亜硝酸イオンをナフチルエチレンジアミン吸光光度法で測定する。

この方法の回答は少ないため、以下では操作の概略程度として示す。

- ① ペルオキソ二硫酸カリウムによる分解

この分解法は紫外線吸光光度法と同様であり、前記 9) ①を参照。

- ② 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

- ・ 還元用の溶液の調製と還元

分解液の分取は 5、10、60 mL と 3 種の回答があり、還元用の溶液としてはほとんどが 100 mL としていた。

- ・ 吸光度測定

ナフチルエチレンジアミン吸光光度法による吸光度測定の前記 9) の波長については、550 nm の 1 回答を除くと 540 nm の回答であった。

・還元率の確認

銅・カドミウムカラムの硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元率の確認については、確認していた回答はすべてが還元率 99%以上であった。

③ 参考（定量下限値）

報告されていた検出下限値としては、回答数 4、平均値 0.01 mg/L、範囲 0.01～0.04 mg/L であり、前記 9) 紫外線吸光光度法よりも低濃度の測定が可能となっている。

11) 流れ分析法

環境基準に規定する流れ分析法（JIS K 0102 に規定されている方法）としては、全窒素の流れ分析法「JIS K 0170-3 の 6.3.3（酸化分解・カドミウム還元吸光光度 FIA 法）、6.3.5（酸化分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法）、6.3.2（酸化分解・紫外検出 FIA 法）及び 6.3.4（酸化分解・紫外検出 CFA 法）」の 4 方法である。

① 分析法

すべての流れ分析法とも、酸化分解（ペルオキシ二硫酸カリウム分解）する方法で前記 9) 及び 10) と原理は同様であり、また測定方法も前記 9) 又は 10) と原理を同様とした紫外線吸光光度法又は銅・カドミウムカラム還元法となっている。

回答数としては、カドミウム還元吸光光度法 133、紫外検出法 21 とカドミウム還元法が多く、CFA 法（連続流れ分析法）142、FIA 法（フローインジェクション分析法）12 と CFA 法が多かった。したがって、これらの組み合わせとしては、酸化分解・カドミウム還元吸光光度 CFA 法が多く、回答数 123（80.0%）であった。

分析結果との関係については、平均値は方法間に違いはみられなかったが、室間精度 CV はカドミウム還元吸光光度 CFA 法と紫外検出 CFA 法間に違いがみられた（紫外検出法の室間精度 CV は若干大きかった）。

② 波長

吸光度測定については、紫外検出法ではほとんどが 220 nm であった。

カドミウム還元吸光光度法では 550 nm、540 nm のふたつの適用であり、550 nm が約 3/4 と多い適用であった。なお、平均値、室間精度 CV とも、波長間に違いはみられなかった。

③ 還元率、酸化分解率及び繰り返し性の確認

・還元率の確認

カドミウム還元吸光光度法を適用する場合には、事前に硝酸性窒素標準液を用いて還元率の確認が必要である。この確認の実施は 35.3%（回答数 47）であり、確認されていない回答が多くみられた。確認された結果では、すべてが適切とされる還元率（90%以上）であり、大部分は 95%以上であった。なお、この確認の還元率による分析結果（平均値及び室間精度 CV）に与える影響はみられなかった。

・分解率の確認

流れ分析法では事前に尿素体窒素等を用いて、分解率の確認が必要である。この確認の実施は 26.3%（回答数 35）であり、確認されていない回答が多くみられた。確認された結果をみると、すべてが適切とされる分解率 85%以上になっており、大部分は 95%以上であった。なお、この確認の分解率による分析結果（平均値及び室間精度 CV）に与える影響はみられなかった。

・繰り返し性の確認

流れ分析法では検量線用の標準液を用いて繰り返し測定し、繰り返し性の確認が必要である。この確認の実施は48.1%（回答数64）であり、前記の還元率や分解率よりも実施率は多かった。確認方法としては、5回以上の繰り返し性（CV%）がCV10%以下であることを確認する。

確認における繰り返し回数については、2～10回の範囲内にあり、5回以上（多くは5～7回とした回答）が多かったが、2～4回（多くは3回）の回答も3割程度みられた。分析結果との関係としては、繰り返し回数が少ないと室間精度CV%が一部水準間で大きくなっていたが、平均値、室間精度CVとも一定の傾向はみられなかった。

繰り返し性の結果については、CVとして0～5.8%の範囲内といずれもCV10%以下であった（2%未満がほとんどであった）。なお、この繰り返し性（CV%）による分析結果（平均値及び室間精度CV）に与える影響はみられなかった。

④ 参考（定量下限値）

報告されていた検出下限値としては、回答数140、中央値0.025 mg/L、0～0.8 mg/Lと広い範囲の回答であった（数値としては、0.05 mg/Lとした回答が多かった）。定量下限値を検出下限値（中央値）の3倍として試算すると、定量下限値は0.075 mg/L程度となる。この下限値は、9)紫外線吸光光度法よりも若干低濃度になっている。

12) その他の方法

前記9)～11)の環境基準に規定する分析方法以外の方法としては、「銅・カドミウムカラム還元後に流れ分析とする方法」と「熱分解法」のふたつの適用であった。

① 銅・カドミウムカラム還元後に流れ分析とする方法

この方法は前記「10」銅・カドミウムカラム還元法」と原理は同様であり、10)の分解後に11)の流れ分析法を適用した方法であった。回答数は2と少なかったが、分析結果はいずれも平均値付近（平均値の0.95～1.05倍）であり、前記9)～11)の分析方法の結果と変わらないと考えられた。

② 熱分解法

回答数は4であり、平均値は1.23 mg/L（範囲1.18～1.32 mg/L）と添加濃度1.47 mg/L（全体の平均値1.49 mg/L）よりも低値であった。前記（a）で示したように3回答が小さい値の外れ値となっていた（注）。外れ値でなかった1回答の検量線は0.5～4 mg/L（1桁）とダイナミックレンジは狭く、最高濃度の0.3程度での定量となっていたが、外れ値の検量線は2桁程度と広いダイナミックレンジであり、最高濃度の0.1程度以下と低濃度域での定量となっていた。ここでの分析操作は測定時の指示値等から加熱分解-化学発光と想定され、前記9)～11)の吸光度測定よりも広いレンジの検量線作成は可能と思われるが、調査結果をみる限りでは試料濃度に合った適切な検量線と適切な定量を行うことが必要と考えられる。

（注）過去の調査（令和2、平成26、21年度）でも熱分解法は今回と同様に回答数は少なく（平成26年度では4回答と今回と同じ、令和2と平成21年度では3回答）、添加濃度や他の方法に比べて低値（多くは1割以上低値）になっていたが、過去では外れ値でない結果が多かった（今回は外れ値が多かった）。

（d）過去の結果との比較

全窒素を対象とした調査は、平成11、平成13及び26年度に模擬水質、平成21及び令和2年度に模擬排水で行われており、今回は模擬水質として行われ、それらの結果を表2-2-1-2(2)に示す。各年度により全窒素の濃度、添加する窒素化合物（窒素の形態）は異なるが、室間精度CVはすべて10%以下と良好であった。なお、平成11及び13年度の調査ではCVが9%台であったものが、平成21年度以降では5%程度以下であり、年度によって測定精度が向上していた。

分析方法としては、過去（平成13年度調査）では銅・カドミウムカラム還元法が73回答あったが、今回は5回答と減少している。銅・カドミウムカラム還元法は紫外吸光光度法に比べ感度が高いが、操作が煩雑であることから、同じ原理で行う流れ分析法のカドミウム還元吸光光度法へ移行が進んだものと思われる。

表2-2-1-2(2)過去の結果（外れ値等棄却後の結果）との比較（全窒素）

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)	窒素の形態
				SD(mg/L)	CV%		
H11 年度	模擬水質	501	1.37	0.128	9.3	1.35	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩
H13 年度	模擬水質	491	0.415	0.0384	9.3	0.40	有機窒素、硝酸塩
H21 年度	模擬排水	401	44.6	2.20	4.9	45	有機窒素、硝酸塩
H26 年度	模擬水質	421	0.472	0.0279	5.9	0.47	有機窒素、硝酸塩
R02 年度	模擬排水	398	31.9	1.79	5.6	32.3	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩
R04 年度	模擬水質	382	1.49	0.0520	3.5	1.47	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩

（e）総括評価・今後の課題

回答数は406であり、統計的な外れ値等として棄却されたのは24回答（Grubbsの方法による外れ値は13回答、3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は11回答）であった。これらの外れ値等を棄却後の平均値は1.49 mg/L、室間精度CVは3.49%であり、全体としては良好な結果であった。

分析方法（環境基準に規定する分析方法）としては、紫外線吸光光度法が多く、次いで流れ分析法であり、ほとんどがこの2方法であった。銅・カドミウムカラム還元法は少なく、硫酸ヒドラジニウム還元法の回答はなかった。回答のあった紫外線吸光光度法、銅・カドミウムカラム還元法及び流れ分析法の3方法については、平均値、室間精度CVとも違いはみられず、いずれの方法とも良好な結果であり、また各種の分析操作（各種要因）と分析結果との関連等を調べたが分析結果に影響する要因は見出せなかった。しかし、これら3方法における外れ値をみると、「不適切な検量線（点数の少ない検量線、直線性のよくない検量線等）、不適切な定量（検量線の極端な低濃度域での定量）」、「空試験値が大きい（空試験応答値と試料応答値の比が0.1を超える）」等がその原因と推定された。外れ値でない回答のほとんどが、検量線の点数は4以上、検量線の直線性がよい（点数のほとんどが直線上にある）、検量線の最高濃度の1/10以上での定量、空試験応答値と試料応答値の比が0.1を超えていない等であり、このように適切な操作・手順等の必要性が考えられ、適切な検量線による適切な定量が望まれる。なお、「記載間違い（又は計算間違い）」とした単純な間違いもみられ、更なる内部での確認の必要性が考えられる。

環境基準に規定する分析方法以外の回答は少なかったが、そのうち熱分解法では大部分が外れ値となり、これらは上記と同様に不適切な検量線、不適切な定量であった（適切な検量線による適切な定量が望まれる）。

また、流れ分析法については、試料中の有機物等の分解から吸光度の測定までを装置内で一連の操作として行うため、標準液等を用いた還元率の確認、分解率の確認及び繰り返し性（CV）の確認が必要とされている。しかし、いずれの確認とも実施率は半数以下であり、す

すべての機関での実施が望まれる。

なお、これまでの調査では、試料中の窒素源としては亜硝酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機窒素（グリシン等）を添加した水溶液（主として淡水を想定した試料）であり、良好な結果が得られている。今後は、海水を想定した試料（塩化物イオン、臭化物イオン等の多くの塩類を含む試料）を用いた調査や実際の環境水や排水を用いた調査を実施して精度確認するのがよいと考えられる。

(3) 亜硝酸性窒素

(a) 全体的な傾向

回答数は 407 であった。「ND 等」は 1 回答であった。分析回数 3 回未満は 0 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 25 回答（小さい値 3 回答、大きい値 22 回答）であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 11 回答であった。

なお、分析機関の種別ごとの棄却率は、公的機関 11.7%（都道府県 3.8%、市 20.0%）、民間機関 8.2%、全体で 9.1%であった。

外れ値等棄却後の 370 回答の平均値は 0.102 mg/L、室間精度 CV は 3.59%であった。回答のヒストグラムは 1.0（平均値の相対値 0.95～1.05）に 85.7%の回答が集中する鋭い山を描いていた。

外れ値等棄却後の分析法は、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が 55 回答、イオンクロマトグラフ法が 221 回答、流れ分析法が 93 回答、その他が 1 回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却された 37 回答へのアンケート結果を表 2-2-1-3(1)に示す。

Grubbs の大きい値で棄却した回答は最も多く 22 回答であった。次いで、室内精度 CV による棄却は 11 回答、Grubbs の小さい値による棄却は 3 回答であった。棄却数を分析方法別にみるとイオンクロマトグラフ法が最も多く 32 回答、次いで流れ分析法が 3 回答、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が 2 回答であった。

「ND 等」として棄却された 1 回答は、イオンクロマトグラフ法であったが、チャートでは亜硝酸性窒素のピークは確認できなかった。亜硝酸イオンは酸化還元により硝酸イオンやアンモニウムイオンに変化しやすいことから、測定までに何らかの要因で亜硝酸性窒素が消失した可能性が考えられた。

Grubbs の検定で小さい値として棄却された 3 回答については、不適切な検量線の範囲や標準液の調製ミスが考えられた。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 22 回答については、最も多かったのは亜硝酸イオンから硝酸イオンへの換算を行わなかった計算ミスによるもので 9 回答、次いで、検量線の下限值付近で定量していたなど検量線の範囲が不適切であったものが 8 回答、その他ベースラインの引き方（3 回答）、転記ミス（2 回答）、標準液の調製ミス（1 回答）、不明（4 回答）であり、複数要因で棄却されたと思われるものも 5 回答あった。

室内精度 CV が大きいとため棄却された 11 回答については、いずれも室内精度 CV は 10%以内におさまっており、機器の調整不足も原因の一つではあったが、室間精度が向上したことが一番の原因と考えられた。

表 2-2-1-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	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	ND 等	2	取り掛かりが遅かった可能性が有る	添付されたチャートでは、ピークらしきものが確認できず、亜硝酸性窒素が消失した可能性がある。試料の保存方法（10℃以上で 2 週間。途中開封あり。）も原因の一つと考えられる。
B	Grubbs 小	2	不明	検量線の濃度範囲が広く、低濃度側で定量しているため、低値になったと思われる。
C	Grubbs 小	2	標準液の調整ミス	回答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 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
D	Grubbs 小	3	検量線により外れ値となってしまうことが考えられる	検量線は直線性があり、定量範囲も適切と考えられることから、標準液の調製ミスも考えられる。
E	Grubbs 大	2	未知試料の濃度に対し検量線の濃度範囲を広く取りすぎており（最高濃度が未知試料の 100 倍程度）、高濃度域における誤差の影響を低濃度域（未知試料の濃度域）で大きく受けた。	回答のとおりと考えられる。
F	Grubbs 大	2	亜硝酸イオンから亜硝酸性窒素を算出している係数が誤っていた。	分析結果報告書に記載された換算係数は誤っていたが、計算値に大きな影響を及ぼすものではなかった。検量線の濃度範囲が広く、低濃度側で定量しているため、低値になったと思われる。
G	Grubbs 大	2	模擬水質試料の希釈液を作る際に、希釈液が均一な濃度ではなかった可能性がある。	検量線の設定範囲も問題なく、計算に誤りもなかった。同時測定を行っている硝酸性窒素は外れ値ではないことから、希釈時の混合ミスも考えにくい。標準液の調製ミスも考えられるが、原因は不明である。
H	Grubbs 大	2	亜硝酸イオン濃度から亜硝酸性窒素濃度への換算を失念しておりました。	回答のとおりと考えられる。
I	Grubbs 大	2	イオンクロマトグラフィで算出したイオン濃度に「14/46」を乗じるのを失念していた。	回答のとおりと考えられる。
J	Grubbs 大	2	空試験値が大きい。（オートサンプラー内の汚染の可能性）	空試験値そのものの検出値は大きいと言えるほどではなかった。また、定量範囲も不適切とはいえず、原因は不明である。
K	Grubbs 大	2	社内のバックデータ上の数字を報告ファイルへの転記時に記載ミスをしていた	添付書類に記載された測定値は問題ないため、回答のとおりと可能性が考えられる。
L	Grubbs 大	2	指定された 10 倍希釈は算出に入れずに報告しなければいけなかったが、誤って 10 倍してしまった。	装置に予め希釈率を入力しており、出力値をそのまま回答したことが原因と考えられる。
M	Grubbs 大	2	亜硝酸イオンの測定値に対して、窒素換算係数をかけていなかった。 結果を入力する際に、クロマトを見ながら行っていたため、イオンの値をそのまま入力してしまった。	回答のとおりと考えられる。
N	Grubbs 大	2	亜硝酸性窒素ではなく、亜硝酸イオンの濃度を報告してしまった。	回答のとおり亜硝酸性窒素への換算がされていなかったのも原因の一つだが、換算しても Grubbs の検定による上限値を超えていた。検量線の濃度範囲が広く、低濃度側で定量しているため、高値になったと思われる。
O	Grubbs 大	2	硝酸の濃度を報告してしまった。	分析結果報告書と添付書類から、亜硝酸イオン濃度を報告したものと考えられ、再計算したところほぼ平均値となった。
P	Grubbs 大	2	分析者が 10 倍希釈後の値ではなく、希釈前の値を報告していた。確認者の確認が不十分であった。	分析者以外の確認がなく、回答のとおりと考えられる。
Q	Grubbs 大	2	・クロマトグラフのベースライン処理が適切でなかった。 ・検量点が低濃度域重視で、高濃度域の検量点が不足していた。	回答のとおりと考えられる。
R	Grubbs 大	2	亜硝酸直前にある別のピークの影響で面積の切り方によって測定値に大きく影響する。 また検量線範囲が広いと、誤差が大きくなった。	回答のとおりと考えられる。特に今回のような低濃度域は、直前にあるピークの影響を大きく受けるため、定量値が大きくなった可能性がある。

機関	分析結果	分析方法 *	アンケート調査での 該当機関の回答	分析条件などから推測された 外れ値の原因・理由
S	Grubbs 大	2	検量線が低濃度に十分対応できていなかったから。 検量線範囲を日常の分析濃度範囲(定量下限値 0.1)である 0.1~10 の 5 点で行ったが、これは今回の精度管理の平均値濃度の 0.102 mg/L の 100 倍であり、検量線範囲が広すぎたといえる。仮に、0.1~2 までの 3 点検量線で濃度計算させた場合、0.103 mg/L となり、付与された濃度と合致する。	回答のとおりと考えられる。
T	Grubbs 大	2	回答無し	添付資料から原因はわからなかった。
U	Grubbs 大	2	ピークの切り方に問題があった。	添付されたチャートでは、ピークの切り方に大きな問題があるようには見受けられず、原因は不明である。
V	Grubbs 大	2	回答無し	添付資料から原因はわからなかった。
W	Grubbs 大	2	不明	亜硝酸イオンの値を報告していたと思われ、再計算すると平均値とほぼ同値となった。なお、検量線は試料濃度より高い範囲で作成されており、適切ではなかった。
X	Grubbs 大	2	回答無し	亜硝酸イオンの値を報告していたと思われ、チャートから再計算すると平均値とほぼ同値となった。
Y	Grubbs 大	2	得られた濃度に換算係数の乗じ忘れ。	回答のとおり亜硝酸性窒素への換算がされていなかったのも原因の一つだが、換算しても Grubbs の検定による上限値を超えていた。この原因として、混合標準液を使用により隣接ピークとの重なりによって高濃度側の検量線の面積値が小さくなり、結果として試料の値が大きくなった可能性と考えられる。
Z	Grubbs 大 室内精度大	2	不適切な検量線	回答のとおり、検量線の範囲を広くとりすぎ、不適切な検量線により定量したため高値になったと考えられる。なお、室内精度が大きかった原因は添付資料からはわからなかった。
AA	室内精度大	2	不明	添付資料から原因はわからなかった。
AB	室内精度大	2	データ解析に誤りがあった。修正後の室内併行測定精度(室内変動)は室間精度 CV% より小さい値だった。	添付資料では確認できなかったが、再解析により室内精度が小さくなったのであれば、回答のとおりと考えられる。
AC	室内精度大	2	メスフラスコを振る操作が不十分であったため、試料溶液の濃度勾配が生じたと思われる。	同時測定したとみられる硝酸性窒素の数値のバラツキと異なる傾向を示しており、原因は混合ミスだけとは考えにくい。MDL 算出用の標準液の面積値も同程度の誤差が見られることから、装置の調整不足も考えられる。
AD	室内精度大	2	測定開始直後にポンプの圧力が低下していることから、オートサンプラーのニードルがうまくバイアル瓶に刺さらず、試料が十分に採取できていなかった可能性がある。	回答通りの可能性はあるが、添付資料からは原因はわからなかった。
AE	室内精度大	1	不明	添付資料からは原因はわからなかった。
AF	室内精度大	1	不明	検量線データがないため再計算できなかったが、実施要領に統計解析上有効数字 3 桁で報告するよう記載してあるにもかかわらず、有効数字 2 桁で報告したことも原因の一つと考えられる。
AG	室内精度大	2	カラムの老朽化により室内変動が大きくなった。	回答のとおりである可能性もあるが、添付資料からは原因はわからなかった。
AH	室内精度大	3	装置由来に起因する部分だと考えられる。	チャートがないため確認できないが、回答が原因である可能性が高いと考えられる。
AI	室内精度大	3	不明	チャートがないため確認できないが、装置に由来している可能性が高いと考えられる。

機関	分析結果	分析方法 *	アンケート調査での 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
AJ	室内精度大	2	ベースラインの取り方	回答のとおりと考えられる。
AK	室内精度大	2	IC オートサンプラーの繰り返しが悪い？ 同時測定している、硝酸に比べ濃度が低い ため、ピークの波形処理が影響している？	添付資料からは原因はわからなかった。

*:1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、2. イオンクロマトグラフ法、3. 流れ分析法、4. その他

(c) 要因別の解析

1) 分析機関の国際的な認証等の取得 (ISO9001～9003・ISO/IEC17025 等)

平均値の差は水準間で見られなかった。室間精度 CV は、ISO/IEC17025 の資格において有資格の方が無資格より小さかった。

2) 分析主担当者の実績(年間の分析試料数)

平均値の差は水準間で見られなかったが、室間精度 CV は、年間の分析試料数が 50 未満の水準が、200 以上の水準と比べ大きかった。

3) 分析主担当者の経験年数、分析担当者以外の分析結果の確認

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。

4) 試料の保存及び分析までの日数

分析開始までの保存日数、分析に要した日数、保存方法で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。また、保存温度で平均値の差の違いは水準間に見られなかった。

5) 分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く 221 回答、次いで、流れ分析法が 93 回答、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は 55 回答、その他が 1 回答であった。平均値の差は、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 (0.103 mg/L) とイオンクロマトグラフ法 (0.101 mg/L) の間に、室間精度 CV の違いは、イオンクロマトグラフ法 (3.89%) と流れ分析法 (3.01%) の間に見られた。

6) 分析に使用した水

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。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。

7) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

希釈試料の分取量、酸化性物質の存在の確認、測定波長については、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が、発色試薬の種類では、室間精度 CV の違いが見られた。酸化性物質の確認は 20%の回答で行っており、未知試料への対応として正しいと思われる。

8) イオンクロマトグラフ法

希釈試料をそのまま測定した回答が多く、希釈率、機器 (メーカー、サプレッサー方式、

サプレッサー用再生液、検出器)、移動相、機器設定(流量、カラム温度)による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。試料注入量については、20 μ L~50 μ L の水準の回答が多く、20 μ L 未満の水準は、200 μ L 以上の水準と比較して室間精度 CV が大きかった。

9) 流れ分析法

試料注入量については、室間精度 CV は 0.2 mL 以上 0.5 mL 未満の水準が非常に小さく、0.2 mL 未満、1 mL 以上 2 mL 未満及び 2 mL 以上の水準との間で精度の違いがみられ、また、測定方法では塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色 FIA 法と塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色 CFA 法の間で精度の違いがみられた。さらに今回は、測定装置メーカーにより、平均値の差と室間精度 CV の違いがみられた。希釈率、繰り返し回数、繰り返し性 CV%、測定波長については、平均値の差及び室間精度 CV の違いは見られなかった。

10) 標準液(標準液メーカー、使用時の濃度保証)

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が、保証期間超過が 13 回答(公的機関 8 回答、民間機関 5 回答)あり、標準液の管理体制を見直すべきと思われた。

11) 検量線

定量方法はすべて絶対検量線法であった。検量線作成点数では、10 点以上の水準と 4 点以上 6 点以下、7 点以上 9 点以下の水準で平均値の差が、4 点未満の水準と 4 点以上 6 点以下、7 点以上 9 点以下の水準で室間精度 CV の違いがみられた。今回、イオンクロマト法で検量線の下限值付近での定量により外れ値となり棄却された回答が目立ったが、検量線点数を多く、範囲を広くとりすぎたことが大きな要因であった。このことは、試料応答値/検量線最高濃度応答値の室間精度 CV が 0.1 未満の水準で大きく、0.2 以上 0.5 未満または 0.5 以上 1 未満の水準と精度の違いがみられたことからいえる。また、試料応答値/検量線最高濃度応答値が 1 以上の水準のうち、明らかに検量線を外挿している回答は 3 回答あった。

検量線については、未知試料に対して適切な範囲と点数で作成することが重要であり、今回外れ値とはならなかったものの、試料応答値/検量線最高濃度応答値が 0.1 未満の水準に分類された回答においては、定量時の検量線の範囲等の見直しを行ってほしい。

なお、空試験応答値/試料応答値については、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。

また、分析法検出下限(MDL)は 0.05 mg/L 以上 0.1 mg/L 未満の水準で他の水準と比べて平均値の差がみられたが、その原因は不明である。

(d) 過去の結果との比較

亜硝酸性窒素の過去の結果との比較を表 2-2-1-3(2)に示す。水質試料中の亜硝酸性窒素の分析は、平成 10 年度(硝酸性窒素との合算値として解析)及び平成 11 年度に模擬水質、令和 2 年度に模擬排水について実施している。

分析法別の回答数(407 回答)では、前回の調査(411 回答)よりイオンクロマトグラフ法が 241 回答(棄却後 226 回答)から 253 回答(同 221 回答)に、流れ分析法は 91 回答(同 87 回答)から 96 回答(同 93 回答)に増加、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は 77 回答(同 75 回答)から 57 回答(同 55 回答)に減少しており、機器分析へのシフトが見られた。

棄却数は、イオンクロマトグラフ法において、前回の 14 回答(棄却回答の 66.6%)から 32

回答（同 86.5%）に増加していた。その原因の一つとして、イオンクロマトグラフ法では比較的広い定量範囲を設定できることから、前回の 1/10 の濃度となった今回はより高濃度側の標準液の影響を受けやすかったことが考えられる。実際、イオンクロマトグラフ法では、検量線の低濃度側で定量していた回答が多かった。

また、室間精度 CV は前回より小さくなったため、室内精度で棄却された回答数も増加（6 回答→12 回答）した。

表 2-2-1-3(2) 過去の結果との比較(外れ値等を棄却後の結果：H10 は硝酸性窒素との合算値として解析)

実施 年度	試料	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV%
H10	模擬水質	348	0.792	0.0452	5.7
H11	模擬水質	451	0.0505	0.00361	7.1
R02	模擬排水	390	0.998	0.0408	4.09
R05	模擬水質	370	0.102	0.00364	3.59

(e) 総括評価・今後の課題

今回は模擬水質試料として低濃度に設定されたが、室間精度 CV は前回の排水試料より小さくなった。このことは、亜硝酸性窒素分析の分析精度が向上したことを示しているが、その反面、外れ値として棄却されたデータが多くなっている。

分析方法別の回答では、前回の調査よりイオンクロマトグラフ法や流れ分析法が増え、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が減っていた。機器分析の普及により、分析者の実績や経験年数が平均値や室間精度 CV に与える影響は小さくなっているが、イオンクロマトグラフ法では、検量線の設定範囲やベースラインの引き方などが原因で外れ値の棄却率が前回の 6.2%から 12.6%に倍増していた。機器分析は操作が簡便ではあるが、試料に合わせた解析が行われていないという課題が見られた。

今回の棄却原因のうち、最も多かったのがイオン態から窒素態への換算忘れや配布した原液濃度の報告など、人為的なミスであり、複数の担当者が実施要領を含めて確認すれば防げたものであった。次いで、検量線濃度の設定範囲を高濃度側へ広くとりすぎ、最低濃度付近で定量を行ったことであった。特に、外れ値として棄却された全 37 回答のうち試料応答値/検量線最高濃度応答値が 0.1 未満であった 17 回答（その原因が検量線に寄らないものも含む。）はすべてイオンクロマトグラフ法であり、このような定量範囲を広くとることができる機器分析法では検量線濃度の設定範囲に注意が必要であることが示された。その他外れ値の原因として、機器の調整不足などがみられた。

なお、外れ値アンケート調査で該当機関が回答した外れ値等の原因が、分析条件などから推測された外れ値の原因・理由と異なっている回答もあり、外れ値として棄却された際の原因究明も課題の一つと考えられた。

(4) 硝酸性窒素

(a) 全体的な傾向

回答数は 402 であった。外れ値等で棄却した回答数は 35 回答で棄却率 8.7%であった。棄却した回答の内訳は、「ND 等」は 0 回答、分析回数 3 回未満は 0 回答、Grubbs の検定による外れ値は 25 回答（小さい値 7 回答、大きい値 18 回答）であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 10 回答であった。外れ値等棄却後の 367 回答の平均値は 0.994 mg/L と添加濃度 1.00 mg/L に極めて近く、室間精度 CV も 2.36%と非常に小さいものであった。また、回答のヒストグラムもほとんどの回答(度数 94)が 1.0 (平均値の相対値)を中心に相対値 0.9～1.1 の極めて狭い範囲にほぼ対等に分布していた。外れ値棄却後の分析法は、イオンクロマトグラフ法が 255 回答と最も多く、次いで、流れ分析法が 99 回答、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法が 9 回答、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法が 4 回答であった。また、JIS K 0102 の 2019 年の改正から本規格として採用されている還元蒸留-サリチル酸-インドフェノール青吸光光度分析法については今回の調査で選択可能としていたが 0 回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却された 35 回答へのアンケート結果を表 2-2-1-4(1)に示す。Grubbs の検定で小さい値として棄却されたのは 7 回答で、大きい値として棄却されたのは 18 回答、室内精度 CV が大きい原因で棄却されたのは 10 回答であった。各分析方法に共通する棄却原因としては、検量線の問題で、定量を上限値を超えた範囲や下限値に近い範囲で行っていることや、直線性が低いことがあった。また、測定装置の不良や器具の汚染による空試験値が高いことなどもあった。この他に各分析方法に特有な棄却原因の主なものとしては、イオンクロマトグラフ法については、濃度を硝酸イオン単位で計算して Grubbs の検定で大きい値として棄却されていた。流れ分析法については、測定間隔が短すぎて検出ピークがベースラインに下がりきらず、次のピークに重なるなどして精度が大きく棄却された。還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法は、室内精度で棄却された原因としては、蒸留操作などの手分析操作の再現性が不十分であった可能性があると思われる。また、Grubbs の検定で小さい値および大きい値により棄却された回答もあったが、アンケート調査の回答がほとんど無く、分析方法由来の原因は特定できないが、小さい値の場合は還元処理の不足および生成したアンモニアの蒸留留出の不足、大きい場合は器具の汚染が無いかな等を確認してほしい。

表 2-2-1-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 小	3	計算シート上で硝酸イオンから硝酸性窒素を算出している係数が誤っていた。	報告データからは計算の係数の誤りではなく、検量線の直線性が低いと思われる。
B	Grubbs 小	3	標準液の調整ミス	回答以外に、濃度計算が硝酸イオン単位の可能性もあるため確認してほしい。
C	Grubbs 小	3	イオンクロマトのカラムの劣化。(今年度より灰の溶出試験のサンプルを前年度の 3 倍のペースで打ち込んでおり、想定していた以上にカラムの劣化が進んでいると考える)	回答以外に、検量線の上限値を超えた定量を行っているので避けた方がよい。
D	Grubbs 小	1	回答無し	回答は無いが、還元処理率の還元蒸留-留出液量が少ないので影響が無いかな確認してほしい。

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
E	Grubbs 小	4	回答無し	回答は無いため原因の特定は難しいが、亜硝酸性窒素の値も低値であることから、試料の希釈、検量線用標準液の濃度、測定装置の性能等を確認してほしい。
F	Grubbs 小	3	回答無し	回答は無いが、検量線の下限值付近での定量を行っているので、影響が無いか確認してほしい。
G	Grubbs 小 室内精度大	1	感度不足	空試験値が大きい点、検量線の下限值に近い範囲での定量、により影響が無いか確認してほしい。
H	Grubbs 大	3	標準試料測定時に対して精度管理試料測定時では感度が 13%大きくなっていた。測定当日にサプレッサー交換をしたため、安定化不足と考えられる。	回答以外に、検量線の上限值付近での定量を行っているので、影響が無いか確認してほしい。
I	Grubbs 大	3	硝酸イオン濃度から硝酸性窒素濃度への換算を失念しておりました。	回答の通りと思われるが、そのほかに検量線の下限值付近での定量を行っているので、影響が無いか確認してほしい。
J	Grubbs 大	3	イオンクロマトグラフィで算出したイオン濃度に「14/62」を乗じるのを失念していた。	回答の通りと思われる。
K	Grubbs 大	3	カラム劣化によりピークがテーリングしており、標準試料の硫酸イオンと硝酸イオンのピークが少し重なってしまっていた。	回答以外に、検量線の下限值に近い範囲で定量を行っているので影響が無いか確認してほしい。
L	Grubbs 大	3	指定された 10 倍希釈は算出に入れずに報告しなければいけなかったが、誤って 10 倍してしまった。	回答の通りと思われる。
M	Grubbs 大	3	硝酸イオンの測定値に対して、窒素換算係数をかけていなかった。結果を入力する際に、クロマトを見ながら行っていたため、イオンの値をそのまま入力してしまった。	回答の通りと思われる。
N	Grubbs 大	3	硝酸性窒素ではなく、硝酸イオンの濃度を報告してしまった。	回答の通りと思われる。
O	Grubbs 大	3	亜硝酸の濃度を報告してしまった。	報告データからは硝酸濃度と思われるが、濃度が硝酸イオン単位で報告しているように思われる。
P	Grubbs 大	3	分析者が 10 倍希釈後の値ではなく、希釈前の値を報告していた。確認者の確認が不十分であった。	回答の通りと思われる。
Q	Grubbs 大	2	銅・カドミウムカラム及び周囲からの汚染	回答のような汚染のため、空試験値が高いと思われる。
R	Grubbs 大	3	回答無し	回答は無いが、検量線の下限值に近い範囲での定量し、また、検量線が直線ではなく二次曲線で計算しているので影響が無いか確認してほしい。
S	Grubbs 大	3	回答無し	回答が無く、報告データからは原因の特定は難しい。念のために標準液の調製濃度を確認してほしい。
T	Grubbs 大	3	回答無し	回答は無いが、濃度計算が硝酸イオン単位の可能性もあるため確認してほしい。
U	Grubbs 大	不明	回答無し	回答は無く、報告データもほとんど無いため原因の特定が困難である。
V	Grubbs 大	3	得られた濃度に換算係数の乗じ忘れ。	回答の通りと思われる。
W	Grubbs 大 室内精度大	1	使用器具の汚染。	回答以外として、検量線の上限值付近で定量しているので影響が無いか確認してほしい。

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
X	Grubbs 大室内精度大	2	亜硝酸態窒素の結果は外れ値となっていないこと、硝酸態窒素の希釈無しでの結果（参考値）では外れ値とはならないと考えられることから、希釈の操作に問題があるのではないかと推測した。	回答の希釈操作が原因の可能性があると思われる。
Y	Grubbs 大室内精度大	1	回答無し	回答は無いが、希釈試料の分取量が少ない点、蒸留等の器具の汚染、蒸留の留出液量が少ない点、検量線の下限值に近い範囲での定量、により影響が無いかわ確認してほしい。
Z	室内精度大	3	回答無し	回答は無いので原因の特定は難しいが、ドリフトが生じているので低減した方がよい。
AA	室内精度大	3	ベースラインの引き方	回答以外としては、イオンクロマトグラフ分析において希釈により測定濃度が低い点、ベースラインの変動による影響を受けやすくなっているように思われる。
AB	室内精度大	3	測定開始直後にポンプの圧力が低下していることから、オートサンプラーのニードルがうまくバイアル瓶に刺さらず、試料が十分に採取できていなかった可能性がある。	回答の通りと思われる。送液ポンプの流量が不安定となっているように思われる。
AC	室内精度大	2	回答無し	回答が無いが、1 回目の値が低く前処理が不十分の可能性があるとと思われる。
AD	室内精度大	3	回答無し	回答が無く、チャート等の詳細データが少ないため原因特定ができなかった。
AE	室内精度大	1	回答無し	回答が無いが、空試験値がやや大きい点、検量線の下限值に近い範囲での定量、検量線の直線性がやや低い点、希釈試料の分取量が少ない点、により影響が無いかわ確認してほしい。
AF	室内精度大	4	試料の希釈操作におけるばらつき、及び、測定装置におけるばらつきが原因として考えられたが、具体的な原因の特定には至らなかった。	回答のような前処理または測定操作のばらつきが原因と思われるので、個々の操作を確認してほしい。また、測定チャートからは注入間隔の時間が短くベースラインに下がり切れない場合も見られたので影響が無いかわ確認してほしい。
AG	室内精度大	1	次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えた後に純水でメスアップし蓋をして振り混ぜるが、純水を入れるまでの時間や、入れてから振り混ぜるまでの時間、また振り混ぜる時間に差があり、そのため発色に影響が出たのではないかと考えられる。	回答のような攪拌含めた手分析操作の条件や時間は一定にした方がよいと思われる。
AH	室内精度大	3	インジェクションポートの詰まりがあり、注入量が安定していなかったと思われる。	回答の通りと思われるが、送液ポンプの流量や圧力の安定性も確認してほしい。
AI	室内精度大	1	流出速度を考慮していなかった。	回答のような前処理操作のばらつきが原因と思われる。

*:1. 還元蒸留-インドフェノール青吸光度法、2. 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法、3. イオンクロマトグラフ法、4. 流れ分析法、5. 還元蒸留-サリチル酸-インドフェノール青吸光度法

(c) 要因別の解析

1) 分析機関、分析機関の国際的な認証等の取得

分析機関は偏り及び室間精度に関する検定は行っていないが、棄却後における平均値および室間精度 CV は水準間で大きな差は見られなかった。また、分析機関の国際的な認証等の取得の有無や種類についても、偏り(平均値の差)および室間精度の違いは水準間に見られなかった。

2) 分析担当者

実績(年間の分析試料数)は、平均値が 50 未満の水準が 50 以上の水準よりもわずかに小さく、ある程度の実績があった方が良いと思われる。一方、経験年数、担当者以外の分析結果の確認は、偏りおよび室間精度の違いは水準間で見られなかった。

3) 分析方法

偏りおよび室間精度の違いは水準間で見られなかった。イオンクロマトグラフ法と流れ分析法が回答数の 69%と 27%で合計 96%と回答数のほとんどを占めた。

4) 分析に使用した水、保存温度、保存方法

平均値および室間精度は水準間で大きな差は見られなかった。分析に使用した水は超純水が最も回答が多かった。今回の試料条件では保存の温度は大きな影響が無かったが、高温での保存や長期保存での損失や化学形態変化が生じる可能性があるため早期の分析が望ましい。

5) 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法および銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

ほとんどの分析条件(希釈試料の分取量、蒸留条件、還元条件、フェノールとの発色条件、還元後の留出液の分取量等)が特定の条件の水準に偏っており、平均値の偏り及び室間精度の違いは明らかにできなかった。

6) イオンクロマトグラフ法

試料の希釈倍率は今回の濃度が低いためか 10 倍未満がほとんどであり、また、試料注入量は 20 μ L 以上がほとんどで、サプレッサーは有がほとんどであった。試料注入量が 20 μ L 未満やサプレッサー無は平均値がごくわずかに低かったが、今回の試料条件における定量では大きな問題にはならなかったと思われる。また、他の分析条件(サプレッサー用再生液の種類、検出器の種類、移動相の種類、流量、カラム温度)は、偏りおよび室間精度の違いは水準間では見られなかった。

7) 流れ分析法

測定方法はカドミウム還元・塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色 CFA 法がほとんどで回答の 92%を占め、方法の種類による偏りおよび室間精度の大きな違いは見られなかった。還元効率については、回答数のほとんど(93%)が 95%以上を維持されていた。また、平均値の偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。繰り返し回数については 3 回以上確保し、繰り返し性も良好で、平均値の偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。

8) 検量線

定量方法は絶対検量線法のみであった。空試験応答値/試料応答値は、回答の 92%が 0.1 未満であり、試料応答値/検量線最高濃度応答値は回答の 84%が 0.2 以上の 1 未満と、定量に適した条件の回答が多かった。これらの項目では平均値の偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。分析法検出下限値(MDL)は、0.1 mg/L 以上であると平均値がごくわずかだが低かった。今回の試料条件では大きな問題とはならないが、十分低い条件で定量した方がよい。

(d) 過去の結果との比較

過去の結果との比較を表 2-2-1-4(2) に示す。今年度は 1 mg/L レベルの低濃度条件の模擬水質試料を用いた調査であるが、平成 10 年度、平成 11 年度にも同様な濃度レベルの模擬水質試料を用いた調査が行われた。また、平成 21 年度、令和 2 年度には 10 mg/L レベルの高濃度条件の模擬排水試料を用いて調査が行われた。なお、平成 10 年度の結果は亜硝酸性窒素と合算した調査であり、また、添加した硝酸性窒素が亜硝酸性窒素に調査期間中に変化した可能性があるとの報告もあるため、以後の比較からは除外した。今年度は低濃度条件にもかかわらず室間精度は最も小さく、かつ平均値も添加濃度に極めて近い非常に良好な結果が得られた。これは、試料条件と分析操作性の向上が原因と思われる。試料条件については、表 2-2-1-4(3) で示すように亜硝酸性窒素濃度が 1/10 濃度で、アンモニア性窒素が添加無しなど、測定妨害となりうる共存窒素物質の濃度が低いことが良好な結果に寄与していると思われる。また、分析操作性の向上については、表 2-2-1-4(4) で示すように、前処理操作が不要で分析自動化が進んでいるイオンクロマトグラフ法や流れ分析法の普及が平成 11 年から令和 2 年にかけて進み、今年度もこの二つの分析方法の回答率が 90%を超えて占めているためと思われる。また、表 2-2-1-4(5) に示すように、この二つの分析方法の棄却率は、前処理を必要とし手分析である還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法や銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法と比較して極めて低く、分析操作性の向上が良好な結果に寄与していると考えられる。また、これらの二つの手分析法を個別に見ていくと、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は、今年度のような定量しやすい試料条件でも前処理を行う必要がある分、非常に小さな室間精度の結果の中では外れ値となり棄却率が増大したと考えられる。一方、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法もこのような増大傾向が見られるが、試料条件問わず各年度の棄却率は 20%を超えており、複雑な操作性が寄与していると思われる。

表2-2-1-4(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後の結果）

実施 年度	試料	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV%
H10	模擬水質	348	0.792	0.0452	5.7
H11	模擬水質	471	0.500	0.0423	8.5
H21	模擬排水	388	24.3	0.956	3.9
R02	模擬排水	380	9.95	0.278	2.79
R05	模擬水質	367	0.994	0.0235	2.36

表2-2-1-4(3) 過去の結果との比較（添加濃度と棄却率）

実施 年度	試料	硝酸性窒素	亜硝酸性窒素	アンモニア性 窒素	全窒素	棄却率
H11	模擬水質	0.5	0.05	0.6	1.35	7%
H21	模擬排水	25	添加無し	添加無し	45	3%
R02	模擬排水	10	1	12	32.3	6%
R05	模擬水質	1	0.1	添加無し	1.47	9%

表2-2-1-4(4) 過去の結果との比較（分析方法の回答数率）

実施年度	試料	還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法	銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法	その他(還元蒸留中和滴定法、ブルシン吸光光度法、還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度法など)
H11	模擬水質	14%	23%	53%	4%	5%
H21	模擬排水	3%	17%	76%	4%	1%
R02	模擬排水	3%	3%	69%	24%	0%
R05	模擬水質	3%	3%	69%	25%	0%

表2-2-1-4(5) 過去の結果との比較（主な分析方法の棄却率）

実施年度	試料	還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法	銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	イオンクロマトグラフ法	流れ分析法
H11	模擬水質	21%	3%	0%	*
H21	模擬排水	0%	3%	3%	0%
R02	模擬排水	23%	9%	6%	4%
R05	模擬水質	64%	25%	8%	2%

*H11は報告書データの一部が入手不可のため計算は除外した。

（e）総括評価・今後の課題

今年度の添加濃度は低濃度であるものの測定妨害となる共存物質濃度も低いため、室間精度も非常に小さく、平均値も添加濃度に非常に近い結果が得られたと思われる。また、分析方法についても、前処理が不要、操作が簡便で自動化も可能であるイオンクロマトグラフ法と流れ分析法の利用率が90%を超えていることも寄与していると思われる。棄却後のデータでは、これらの2つの方法と前処理有り・手分析の還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法および銅・カドミウムカラム還元－ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の間では、平均値の偏り及び室間精度の違いは水準間に見られなかった。

一方、これらの2つの手分析法の棄却率は極めて高く、分析方法の操作の複雑さや管理すべき器具や試薬の種類が多い面が原因と思われる。特に還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法は、アンモニア性窒素の蒸留除去と還元回収の複数段の蒸留留出操作を含み、かつ別方法による亜硝酸窒素の分析も行う差分法となるため、操作の一つでも管理を誤ると誤差が生じやすい手法となっているため注意を払う必要がある。

一方、イオンクロマトグラフ法や流れ分析法は万能ではなく、外れ値の原因は、硝酸換算による濃度計算や装置の整備不良等、過去の調査と同様な原因が引き続き散見された。また、各分析方法にも共通するが検量線の不適切な濃度範囲での定量(例:検量線の直線性が低い、下限値付近での定量)も見られた。このようにすべての分析方法でヒューマンエラーに起因する影響が顕著となっているので、エラーを低減して分析性能を十分に発揮できるように留意してほしい。また、模擬水質試料の条件では十分に良好な結果が得られているため、今後の調査の試料条件については、環境基準に対応した水質分析技術の確保と向上のために他窒素物質等の測定妨害物質が共存する模擬排水試料の条件が望ましいと考える。

2. 2 共通試料2（土壌試料（溶出試験）：一般項目等）

（1）ふっ素

（a）全体的な傾向

回答数は272であった。「ND等」は0回答であった。分析回数3回未満は1回答であった。Grubbsの検定による外れ値は10回答（小さい値5回答、大きい値5回答）であった。3回の室内精度CVが大きいことによる外れ値は9回答であり、そのうち4回答はGrubbsの検定においても棄却された。

外れ値等棄却後の256回答の平均値は0.477 mg/L、室間精度CVは7.86%であった。回答のヒストグラムは平均値がピークにはなるが左右が非対称であり、平均値の1つ上の級の回答数が平均値の1つ下の級の回答数の1.4倍であった。分析方法別の回答数の内訳（図2-2-2-1(1)）を調べると、全体の平均値の1つ上の級の回答はイオンクロマトグラフ法と流れ分析法で多く、平均値の1つ下の級の回答はランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で多かった。

外れ値棄却後の分析法は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が81回答、イオンクロマトグラフ法が36回答、流れ分析法が139回答であった。

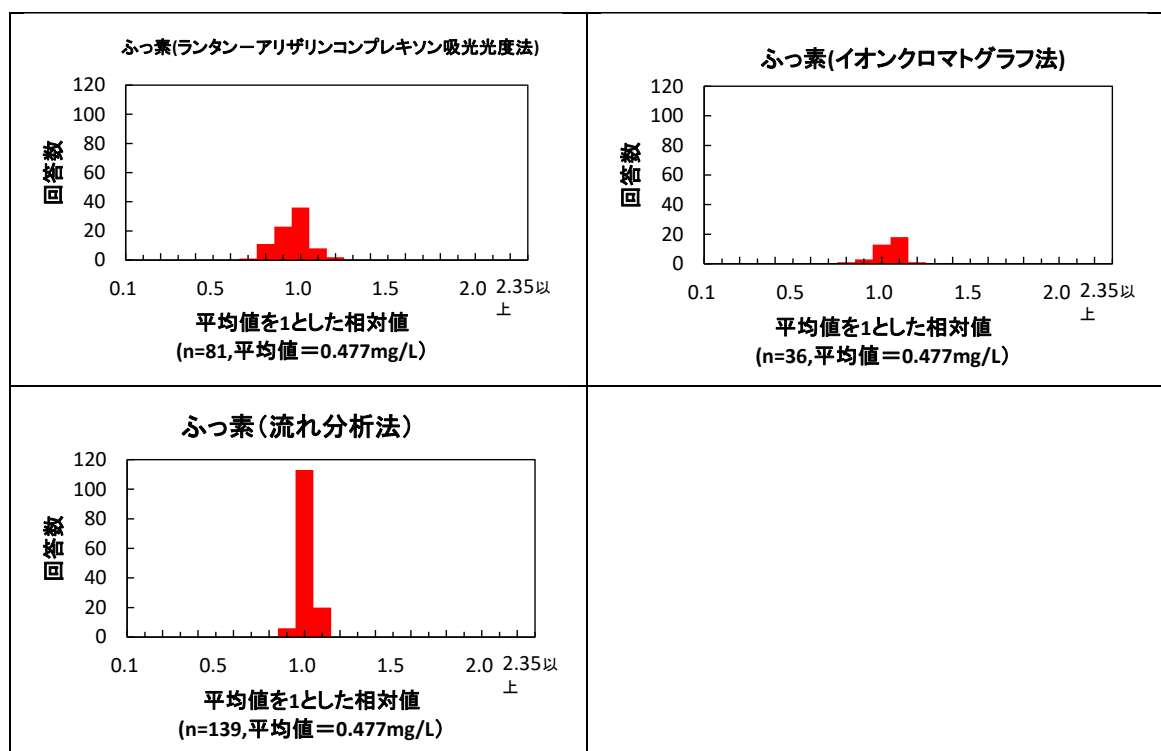


図 2-2-2-1(1) 分析機器別にパターン分けしたヒストグラム

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で小さい値として棄却された5回答の内訳は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が4回答、イオンクロマトグラフ法が1回答であり、流れ分析法はなかった。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法のうち1回答は検量線範囲が広すぎたこと、2回答は蒸留操作に不備があったこと、イオンクロマトグラフ法の1回答は空試験値が高かったことが外れ値の原因と推察された。その他1回答は報告書に記載された計算過程にも分析条件にも大きな誤りはなく、外れ値の原因の特定はできなかった。なお、外れ値の原因が

特定できなかった回答は、分析条件として報告されなかった項目（温度、流速など）において、蒸留操作に不適切な点があった可能性がある。

Grubbs の検定で大きい値として棄却された 5 回答の内訳は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 2 回答、イオンクロマトグラフ法が 3 回答であり、流れ分析法はなかった。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の 2 回答は検量線範囲が広すぎたこと、イオンクロマトグラフ法のうち、2 回答はベースラインの設定が不適切なためにピーク面積を過大評価したこと、1 回答は蒸留を実施していないという点で前処理が不適切であったことが、外れ値の原因と推察された。

室内精度 CV が大きいため棄却された 9 回答の内訳は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が 8 回答、イオンクロマトグラフ法が 1 回答であり、流れ分析法はなかった。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法のうち 2 回答は室内精度 CV が 9%未満であり、外れ値判定上限の 7.86%をわずかに超えたが許容できる範囲であった。5 回答は、蒸留条件が一定していなかった可能性があり、1 回答は検量線範囲が広すぎたために精度が悪くなったと推察された。イオンクロマトグラフ法の 1 回答は空試験値が高かったために精度が悪くなったと推察された。

表2-2-2-1(1) 棄却された結果の個別棄却原因の一覧

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs小	1	溶出が十分にできていない可能性がある。	土壌抽出は問題なし。検量線は問題なし。蒸留については詳細不明のため判断不可。
B	Grubbs小	1	蒸留分離における回収率の低下を十分に検証できていなかった。	土壌抽出は問題なし。蒸留の回収率低下対策ができていなかったとの回答のとおり可能性もあるが、試料応答値に対して検量線範囲が広すぎた可能性がある。
C	Grubbs小	1	蒸留時の温度管理が不十分であったため	土壌抽出は問題なし。検量線は問題なし。蒸留については、回答のとおり温度管理が不十分であったために外れ値となったと考えられる。
D	室内精度大	2	空試験値が数値に影響を与える値であった。空試験補正を行ったため平均値よりも小さい値を報告した。これ以外に定量値に影響を与える原因があるのか、現段階では不明。	土壌抽出は問題なし。蒸留については詳細不明のため判断不可。空試験値が試料応答値の半分以上と高かったために、室内精度CVが大きくなった可能性がある。
E	Grubbs小 室内精度大	1	蒸留操作の時、水蒸気発生フラスコと蒸留フラスコの間にあるトラップを破損してしまい、直結して蒸留操作を継続してしまったため、低い濃度となったと考えられる。	土壌抽出は問題なし。検量線は問題なし。蒸留については回答のとおり損失があったために過小評価になり、かつ室内精度CVが大きくなったと考えられる。
F	Grubbs小	1	回答無し	土壌抽出は問題なし。蒸留については詳細不明のため判断不可。試料の応答値が検量線最低濃度の半分であり、検量線範囲が広すぎた可能性がある。
G	室内精度大	1	期間内に原因を特定できませんでした。今後再検査を行い、原因を究明します。	土壌抽出は問題なし。蒸留については詳細不明のため判断不可。試料応答値に対して検量線範囲が広すぎた可能性がある。

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での該当機関の回答	分析条件などから推測された外れ値の原因・理由
H	Grubbs大	2	回答無し	土壌抽出は問題なし。蒸留実施なしで分析したことは不適切である。チャートの提出がないため詳しい原因は判断不可。
I	Grubbs大	2	空試験値による補正を行っていないかった。	空試験値を報告していないため、補正を行った場合の値を再計算できなかったが、空試験値による補正を行わなければ過大評価になると考えられる。
J	Grubbs大	2	チャート等の読み間違い。バックグラウンド位置が不適切。	回答のとおり、チャートを見ると、Fのピークのあと、ベースラインが下がりきっていない部分の面積を含めているため、過大評価したと推定される。
K	Grubbs大	1	蒸留の際にリークしていたことが考えられる	土壌抽出は問題なし。検量線は問題なし。蒸留については、回答のとおりリークがあったために室内精度CVが大きくなった可能性がある。
L	Grubbs大	1	蒸留塔の経年劣化がひどくて補修が追いつかず、時に接続不良や蒸気漏れが起きることがあるため、1試料ずつ蒸留するとばらつきが生じてしまう。ガスバーナーを使っているため手動による火力調整なので、これもばらつきの原因と思われる。	土壌抽出は問題なし。平均値の上下にばらついているため、蒸留中に大きな損失があったというだけでなく、蒸留の条件が不適切なために共存成分との分離が不十分で、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に正の誤差を与える成分が共存した可能性がある。
M	室内精度大	1	蒸留操作による損失だと推測します。温度コントロールなどの不調、蒸留装置のガラス器具の接続不良などが考えられます。値がばらついたのですが、再分析する試料が足りず、そのまま報告しました。	この回答は、土壌抽出を1回だけ実施し、その抽出液を3回に分取して測定しているため、室内精度CVが大きい原因は、蒸留または定量過程である。検量線は問題なし。蒸留については回答のとおり、温度コントロールの不調や接続部の漏れなどにより、3回の分析で回収率が異なったために室内精度CVが大きくなったと考えられる。
N	室内精度大	1	最初に溶出液作成方法を間違え、土壌試料を無駄にした。残りの土壌試料ではふっ素の3回並行測定を行うに十分な溶出液を調製できず、三回測定の内一回分については、誤った手順で作成した溶出液を使った。（溶出液調製時、誤った部分→振とう方向について：水平で行うべきところを鉛直。混合比について：体積を混合後の溶液全体の占める体積と思い違い。）	この回答は、土壌抽出を1回だけ実施し、その抽出液を3回に分取して測定しているため、室内精度CVが大きい原因は、蒸留または定量過程である。蒸留については詳細不明のため判断不可。室内精度CVは8.79%であり、外れ値判定の7.86%を超えたが、許容できる範囲と考えられる。
0	室内精度大	1	溶出液の作成にばらつきがある可能性がある。（試料の偏りの可能性含む）溶出液の繰り返し分析では問題なかった。	溶出液の繰り返し分析ではばらつきに問題はなかったとのことなので、蒸留および検量線は問題ないと考えられる。室内精度CVは7.93%であり、外れ値判定の7.86%をわずかに超えたが、許容できる範囲と考えられる。

*:1. ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法、2. イオンクロマトグラフ法、3. 流れ分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析全体—国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003、ISO/IEC 17025(ガイド 25)、MLAP いずれかの認証を取得している機関からの回答が、いずれの場合も平均値が若干高く、室間精度 CV が小さい傾向にあり、ほとんどで有意差が認められた。しかし、全体の平均値との差の大きさは同程度であって、どちらか一方が全体の平均値に近いということはなかった。品質マネジメントシステムを構築している機関と、そうでない機関に差は認められなかった。

2) 分析全体－分析主担当者の経験年数と年間分析試料数

分析主担当者の経験年数が 1 年未満の場合、1 年以上 2 年未満の場合と比べて平均値が有意に低かった。しかし、全体の平均値との差の大きさは同程度であって、どちらか一方が全体の平均値に近いということはなかった。分析主担当者の前年度の年間分析試料数が 500 以上の場合、50 未満の場合よりも、有意に平均値が高く、室間精度 CV が小さかった。また、年間分析試料数が 500 以上の場合の方が 50 未満の場合よりも全体の平均値に近かった。

3) 分析全体－その他

分析主担当者以外の分析結果の確認の有無、試料受取日、検液作成開始までの試料保存日数について、明確な影響は認められなかった。

4) 検液の調製－振とう回数

土壌試料を水で抽出する際の 1 分間当りの振とう回数が 100 以上 180 未満の場合、180 以上 200 未満や 200 以上 220 未満の場合より平均値が低くなり、全体の平均値から遠くなった。環境庁告示第 46 号付表に定められた毎分約 200 回より振とう回数が大幅に少ない場合、過小評価になることがわかった。

5) 検液の調製－フィルター1枚当たりのろ過に要した時間

1 枚当たり 10 分未満の場合、1 枚当たり 10 分以上 20 分未満の場合より、平均値が有意に高くなり、全体の平均値に近くなった。1 枚当たり 20 分以上 30 分未満の場合、統計的に有意ではなかったが、1 枚当たり 10 分以上 20 分未満の場合より高く、1 枚当たり 10 分未満の場合と同程度であった。環境庁告示第 46 号付表では、「ろ過時間が 30 分以内の場合にはろ紙の交換は行わず、30 分を超える場合にはおおむね 30 分ごとにろ紙を交換する。」と定められている。今回、1 枚当たり 10 分以上 20 分未満の場合に、ほかの原因で過小評価となったことが疑われる。

6) 検液の調製－検液の保存日数と分析に要した日数

検液の保存日数が 7 日未満の場合、7 日以上 14 日未満の場合より、室間精度 CV が有意に小さくなった。また、分析に要した日数が 1 日未満の場合、1 日以上 2 日未満の場合および 7 日以上の場合より、室間精度 CV が有意に小さくなった。

7) 検液の調製－その他

検液作成日数、試料量平均、土壌試料の保存温度、抽出に使用した水の種類と量、容器の材質と体積、容器の容積と水の体積の比、土壌に水を加えてから振とう開始までの時間、容器の置き方と振とう方向、振とう開始時の気温、振とう幅、振とう終了からろ過までの放置時間、遠心分離の有無、遠心分離の重力加速度、遠心分離の時間、ろ過フィルターのメーカー、メンブランフィルターの直径と材質、ろ過に使用したフィルターの枚数、ろ過に要した

時間、検液の保存温度について、明確な影響は認められなかった。なお、ほぼすべての回答で、土壌試料は冷暗所に保存し、抽出は固液比 10、連続振とうで実施し、上澄みのろ過は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過を実施していた。

8) 分析方法

ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (81 回答、0.457 mg/L) が、イオンクロマトグラフ法 (36 回答、0.494 mg/L) および流れ分析法 (139 回答、0.485 mg/L) より平均値が有意に低かった。また、室間精度 CV は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (9.64%) が流れ分析法 (5.78%) より有意に大きかった。

9) 蒸留操作—通常の蒸留装置、小型蒸留装置、流れ分析法の蒸留

環境庁告示第 46 号別表によると、妨害物質が共存しないことを確認した場合を除き、蒸留操作により妨害物質を除くことが定められている。全 256 回答のうち、通常の蒸留装置を用いた 88 回答と小型蒸留装置を用いた 14 回答の間に、統計的に有意差はなかった。小型蒸留装置使用時の回収率 (%) が、70 以上 90 未満 (1 回答、0.448 mg/L)、90 以上 95 未満 (5 回答、0.475 mg/L)、95 以上の場合 (7 回答、0.487 mg/L) を比較すると、回収率上昇に伴い平均値も上昇したが、統計的に有意差ではなかった。ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は全 81 回答で蒸留を実施した。イオンクロマトグラフ法 36 回答のうち、蒸留を実施した 16 回答は、蒸留を実施しなかった 20 回答よりも室間精度 CV が大きかった。流れ分析法の 139 回答のうち、2 回答は前処理で蒸留を実施し、132 回答は流れ分析の中で蒸留を実施し、5 回答は蒸留を行わなかったが、平均値および精度に有意な違いは認められなかった。

10) 蒸留操作—検液分取量

蒸留するために分取する検液の量 (mL) は、50 以上 100 未満の場合に、100 以上 200 未満、200 以上 300 未満、300 以上の場合と比べて平均値が有意に高く、全体の平均値に近かった。

11) 蒸留操作—温度調節方法

温度計とヒーターのサーモスタットによる方法の方が、温度計とガスバーナーによる方法より平均値が有意に低く、全体の平均値に近かった。

12) 蒸留操作—その他

蒸留時の濃縮の有無、添加する酸の種類および白煙処理の有無、受器に入れる吸収液の種類と中和の有無、蒸留後の定容量について、明確な影響は認められなかった。

13) ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

蒸留後の留出液を分析に用いる量、ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液の調整法について、明確な影響は認められなかった。測定波長は 1 回答 (629 nm) を除いて 620 nm であった。

14) イオンクロマトグラフ法

蒸留後の留出液の希釈倍率、試料注入量、イオンクロマトグラフメーカー、サプレッサーの種類、サプレッサーの再生液、移動相の種類と流速、カラム温度について、明確な影響は認められなかった。検出器は 1 回答 (分光度) を除いて電気伝導度であった。

15) 流れ分析法

試料注入量および装置のメーカーについて、明確な影響は認められなかった。留出液の希釈倍率は1回答（2倍）を除いて1倍であった。測定波長は全回答で620 nmであった。

16) 標準液および検量線

分析法検出下限値（mg/L）が0.01以上0.02未満の場合、0.01未満、0.02以上0.05未満、0.05以上0.1未満、0.1以上の場合より室間精度CVが有意に小さかったが、平均値の差は有意でなかった。標準液のメーカー、標準液使用時の濃度保証の有無、検量線作成点数、空試験値と試料応答値の比、試料応答値と検量線最高濃度応答値の比について、明確な影響は認められなかった。定量方法は全回答で絶対検量線法であった。

（d）過去の結果との比較

過去の土壌または水のふっ素を対象とした調査と比較すると、室間精度は小さく、よい結果を得たと言える。

分析方法は、令和3年度はランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が最も多く、次いで流れ分析法が多かったのに対して、今回は流れ分析法が過半数に増えていた。イオンクロマトグラフ法と他の方法の大小関係は、令和3年度と今回では異なっていたが、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が流れ分析法より有意に低い値を示すことは、令和3年度も今回も共通の傾向であった。平成22年度、23年度、29年度でも同様に、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法が流れ分析法より有意に低い値を示した。水試料の添加濃度が示された平成22年度、29年度、令和3年度の調査では、流れ分析法が添加濃度に最も近かったため、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の回答でふっ素濃度を過小評価したと考えられた。今回の調査でも同様に、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法の回答でふっ素濃度を過小評価したと推察される。

表 2-2-2-1(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L) *	室間精度		添加 濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV%	
H09 年度	模擬水質	190	0.198	0.0153	7.7	0.20
H10 年度	模擬水質	337	0.115	0.0339	29.4	0.12
H22 年度	土壌試料 (含有試験)	259	43.3	8.61	19.9	—
H23 年度	模擬排水	365	9.42	0.576	6.1	9.95
H29 年度	模擬排水	260	8.49	0.577	6.98	9.00
R03 年度	模擬排水	332	5.72	0.443	7.75	6.00
R05 年度	土壌試料 (溶出試験)	256	0.477	0.0375	7.86	—

*: H22年度はmg/kg

表 2-2-2-1(3) 過去の結果との比較（分析方法別）

分析方法	R03年度			R05年度		
	外れ値等 棄却前回 答数	外れ値等 棄却数	外れ値棄 却後平均 値(mg/L)	外れ値等 棄却前回 答数	外れ値等 棄却数	外れ値棄 却後平均 値(mg/L)
ランタン－アリザ リンコンプレキソ ン吸光光度法	179	12	5.54	92	11	0.457
イオンクロマトグ ラフ法	40	11	5.50	40	4	0.494
流れ分析法	132	3	6.00	140	1	0.485

(e) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、配布された土壌試料を水で溶出させる操作（環告 46 号）を行い、その溶出液に含まれるふっ素を定量する操作（JISK0102 34.1 若しくは 34.4 及び環告 59 号付表 7）を行った。なお、環告 46 号では「除く」とされている JISK0102 34.1.1 備考 1.（小型蒸留装置を用いる蒸留操作）に定める方法を選択することも可とした。

溶出操作については、水の量、重量体積比、容器の容積と水の体積の比、振とう方法や時間、ろ過のフィルター孔径などが詳細に指定されており、大半の回答が指定に従っていた。今回は指定に従わない影響は明確でなかったが、溶出操作の指定を守ることは重要であるため、今後は、混合液の量 500 ml 以上、重量体積比 10%、容器の容積と水の体積の比 2 倍、振とう回数毎分約 200 回、振とう幅 4 cm 以上 5 cm 以下、遠心分離の重力加速度 3000 G、メンブランフィルターの直径 90 mm、などを守っていただきたい。

分析条件の詳細が記載されなかったため、今回はその効果を検討できなかったが、蒸留温度を $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ に保ち、留出速度を 3～5 mL/min に調節することは、回収率を安定させるために重要である。また、ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法において、試料と試薬の反応時間を十分に長くとること、検量線と試料の反応条件（温度や時間）を同じにすることは、精度の良い定量のために重要である。

流れ分析法では、蒸留操作も流れ分析の中で行うことができるため、分析条件を一定に制御できることに加えて、標準液を用いて算出した回収率を用いて試料の分析結果を補正することにより、精度よい分析が可能となっていると考えられる。

分析報告書には留意点を記載する欄があり、分析精度にかかわる様々な工夫が記載されていたので、その一部を紹介する。

蒸留について：留出温度（ 140°C 以上、 $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ ）の管理に注意した。留出速度が 3～5 mL/min になるよう調節した。器具の接合部にゆるみ等がないか確認した。ガラス器具の接続部をシールした。吸収液が常にアルカリ性であるように注意した。蒸留後の流路をよく超純水で洗浄してから次の蒸留を行った。標準溶液を用いて回収試験を行い、イオンクロマトグラフ法と比較した。蒸留操作による回収率を模擬試料から求め、補正を行った。

ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法：市販のアルフッソン溶液を添加後、1 時間放置とあるが、低濃度の検体は安定しないことが多く、1 時間より長く放置する必要があった。

イオンクロマトグラフ法について：蒸留後のふっ素のピークが後ろのピークとうまく分離

されていなかったため、波形を調節した。

流れ分析法について：アルフッソン試薬をよく混合後測定した。室温を一定に保つよう注意した。分析中の温度変化を防ぐために装置にカバーをした。試料の濃度が低かったため、検量線の範囲を変更した。1 時間以上経路に試薬を通液し、ベースラインの安定化を図った。イオンクロマトグラフにより予備試験を実施し、濃度の目安およびハロゲン化合物が含まれていないことを確認した。

これらの工夫は分析の精度向上に役立っていると考えられるため、参考にしていただきたい。

なお、空試験値や分析法検出下限値が空欄の回答があった。その中には「今回初めてふっ素の分析を実施したので方法に問題がないか判断するのが難しかった」と書き添えられた回答もあり、致し方ない場合もあったと理解できるが、空試験値や分析法検出下限値は重要な情報であるため、きちんと把握していただきたい。

(2) 砒素

(a) 全体の傾向

回答数は 283 であり、ふっ素 (272 回答) よりも若干回答数が多かった。「分析回数 3 回未満」と「ND 等」がそれぞれ 1 回答であった。Grubbs の検定による外れ値は 7 回答 (小さい値 9 回答、大きい値 5 回答) であった。3 回の室内精度 CV が大きいことによる外れ値は 5 回答で、そのうち 1 回答は Grubbs 検定においても棄却された値であった。全体の棄却率は 4.6% で、ふっ素 (5.9%) よりも若干小さい結果であった。外れ値等棄却後の 270 回答の平均値は 0.00266 mg/L、室内精度 CV は 12.9% であった。回答のヒストグラムは左右対称であり、中央値 (0.00266 mg/L) は平均値とほぼ一致していた。

外れ値等棄却後の分析法は、ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法が 1 回答、水素化物発生原子吸光法が 49 回答 (平均値 0.00244 mg/L、室内精度 CV 17.2%)、水素化物発生 ICP 発光分光分析法が 42 回答 (平均値 0.00238 mg/L、室内精度 CV 11.3%)、ICP 質量分析法が 178 回答 (平均値 0.00278 mg/L、室内精度 CV 9.3 %) だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

棄却された回答へのアンケート結果の概要を表 2-2-2-2(1) に示した。283 回答のうち、分析回数 3 回未満が 1 回答で、棄却された回答は 12 回答であった。そのうち、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、そのほか空試験値の寄与が大きいと思われるものが 2 回答、応答値や分析値の有効桁数が不適切なために室内精度が大きくなったと思われるものが 2 回答、検出下限値の設定濃度が高く不検出と報告されたものが 1 回答であった。また、2 回答は原因不明であった。

表 2-2-2-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ND	3	設定した検出下限値 (0.003 mg/L) 未満であったため、不検出とさせて頂きました。	参加機関からの提出データを確認したところ、ほぼ平均値と同様の分析値が得られており、分析は適切に実施されていたと思われる。本調査では下限値を指定していないことから、検出下限値の設定を見直す必要があったと考えられる。
B	Grubbs 小	3		空試験の応答値が試料応答値の約 8 割であり、空試験値を機械的に差し引いたことで値が低くなったと推察される。空試験の再現性を確認し、必要に応じて汚染低減の検討が望まれる。
C	Grubbs 小	2	加熱吸収セルの位置調整	提出されたデータを確認したところ、吸光度の値は小さいものの、測定に特段の問題は無かったと思われる。分析値が平均値の約半分であったことから、標準液の調製ミスや計算ミス等が疑われるが、詳細な原因は不明である
D	Grubbs 小	3		報告書の検量線最高濃度応答値からは、装置の感度は十分であると思われる。試料応答値が想定よりも小さい理由については不明である。
	室内精度大			試料応答値の一つが他と比べて非常に小さいことが室内精度の悪い原因であると考えられるがその理由は不明である。
E	Grubbs 大	4	加熱分解時の蒸発により、検液が濃縮されたことを考慮に入れていなかった。	分析結果は全体の平均値の二倍程度であり、前処理法で用いた硝酸煮沸による蒸発濃縮では説明できないと思われる。計算ミス等の別の原因が疑われる。

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
F	Grubbs 大	2	業務多忙な時期と重なり、通常より結果の確認をする人数が少なかった。	分析結果は平均値の約 10 倍であり、計算ミスや報告書への転記ミスが疑われる。
G	Grubbs 大	4	mg/mL で報告すべきところを、μg/L として報告したため	アンケートの回答の通り、報告値の単位の間違いが原因であると考えられる。
H	Grubbs 大	4	分析結果報告書 Excel への転記時に桁の入力を誤った。	アンケートの回答の通り、報告書への転記の際に一桁大きい値を入力したことが原因であると考えられる。
H	室内精度大	4		ふっ素の分析値にも砒素と同様なばらつきが確認されており、検液の調製において問題があったことが疑われるが、詳細は不明である。
J	室内精度大	2	試料の吸光度が作成した検量線の低濃度領域に位置していたため、測定値にばらつきが出やすい状態であった。	分析値を有効数字一桁で報告したために（それぞれ 0.003, 0.002, 0.002 mg/L）、平均値を算出した際にばらつきが大きくなったと考えられる。
K	室内精度大	4	遠心分離機の遠沈管による汚染が想定される。BL 溶液は遠心分離を実施していない。	遠沈管の使用履歴が不明であるが、一般的に市販されている未使用の遠沈管からの汚染とは考えにくい。アンケートの回答通りであるとすれば遠沈管の再使用のための洗浄が不十分であったことが疑われる。
L	室内精度大	3	容器からの汚染？	分析結果一つが他の二つの結果や全体の平均値よりも大きい値であった。アンケートの回答の汚染の影響も可能性としては考えられるが、詳細は不明である。報告値が 2 桁で報告されていることも原因の一つであると考えられる。

※: 1. ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法、2. 水素化物発生原子吸光法、3. 水素化物発生 ICP 発光分光分析法、4. ICP 質量分析法

(c) 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 30 回答のうち 3 回答（棄却率 10.0 %）、民間機関で 251 回答のうち 8 回答（棄却率 3.2%）であり、公的機関の棄却率が高い傾向であった。外れ値棄却後の平均値は、公的機関（0.00266 mg/L）と民間機関（0.00266 mg/kg）と一致しており、室内精度 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

いくつかの水準間で平均値や室内精度 CV に違いは認められたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

3) 分析全体－分析担当者の経験度など

分析担当者の経験年数、実績、分析（主）担当者以外の分析結果の確認のうち、実績（年間の分析試料数）が多い水準で室内精度 CV が小さくなる傾向が見受けられたが、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

4) 分析全体－分析方法等

試料受取日、検液作成開始までの試料保存日数、検液作成日数、保存方法、保存温度、検液作成から分析開始までの検液保存日数、分析開始から終了までの日数については、明確な影響は認められなかった。

5) 分析全体－溶出操作等

溶出操作に係る要因のうち、試料量平均、分析に使用した水、水の使用量平均、試料量／水の使用量、容器の材質・体積、土壌試料に水を加えてから溶出操作までの放置時間、振とう終了からろ過等までの放置時間、容器の置き方／振とう方向、振とう回数・幅・時間・方法、遠心分離の実施の有無・重力加速度・時間、ろ過の実施の有無、メンブランフィルターのメーカー・直径・材質、ろ過方法、使用したフィルターの枚数、ろ過に要した時間については、明確な影響を認められなかった。

振とう開始時の気温について、「20℃以上 25℃未満」、「25℃以上 30℃未満」、「30℃以上」の水準で比較したところ、平均値はそれぞれ 0.00255 mg/L、0.00273 mg/L、0.00282mg/L と気温が高いほど平均値が高い傾向にあり、「20℃以上 25℃未満」と「25℃以上 30℃未満」の水準間では有意差が認められた。

6) 分析方法等－分析法

水素化物発生原子吸光法（49 回答）と水素化物発生 ICP 発光分光分析法（42 回答）の平均値（0.00244 mg/L 及び 0.00238 mg/L）と比較して、ICP 質量分析法（178 回答）の平均値（0.00278 mg/L）が有意に高い値となった。精度については、水素化物発生原子吸光法の室間精度 CV が、水素化物発生 ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法と比較して有意に大きい値であった。ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法を使用した 1 回答の報告値は 0.00267 mg/L と全体の平均値と同程度であった。

7) 準備操作（前処理）

前処理操作の要因（酸分解法）について、全体では水準間の平均値に有意差が認められたが、分析方法別に解析した場合には水準間での平均値に差は認められなかった。前処理操作ではなく、分析方法の違いを反映していると考えられる。

そのほかの要因についても、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

8) 水素化物の予備還元等

水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法で用いられる水素化物の予備還元操作の要因については、分析結果に対する明確な影響は認められなかった。

9) 水素化物発生原子吸光法

いくつかの要因について、平均値や室間精度 CV に違いがみられたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

10) 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

いくつかの要因について、平均値や室間精度 CV に違いがみられたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

11) ICP 質量分析法

いくつかの要因について、平均値や室間精度 CV に違いがみられたが、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

12) 標準物質・標準原液

標準物質の調製方法、メーカー、トレーサビリティ、濃度保証、調製・購入からの経過月、検量線標準液－調製からの経過日の要因については、分析値に対する明確な影響は認められなかった。

13) 定量方法等

定量方法の要因について、「絶対検量線」と「内標準法」の水準間に平均値、精度とも有意差が見られたが、これは前者が水素化物発生法、後者が ICP 質量分析法で用いられる定量方法であることから、分析方法の違いを反映していると考えられる。

試料応答値/検量線最高濃度応答値の要因について、「0.5 以上 1 未満」の水準の室内精度 CV が他の水準と比較して良好な傾向があり、「0.1 以上 0.2 未満」の水準とは室内精度 CV 有意に差が確認された。

空試験値応答値/対象物質応答値の要因について、「0.01 未満」、「0.01 以上 0.02 未満」、「0.02 以上 0.05 未満」、「0.05 以上 0.1 未満」、「0.1 以上」の水準で比較したところ、応答値の比が大きいほど平均値が小さい値となる傾向があり、実際に「0.01 未満」と「0.05 以上 0.1 未満」及び「0.1 以上」の水準間と、「0.01 以上 0.02 未満」と「0.1 以上」の水準間に有意差が確認された。

分析法検出下限値 (MDL) の要因については、「0.0002 未満」の水準の平均値が他の水準よりも高い傾向にあったが、これは ICP 質量分析法を使用した回答がほとんどであると推察され、分析方法の違いを反映しているものと考えられる。

検量線作成点数、試料応答値/検量線最高濃度応答値の要因については、明確な影響は認められなかった。

(d) 過去の結果との比較

砒素の調査は過去にも土壌、廃棄物等の含有量試験でもしばしば実施されているが、ここでは水溶出液を使用した平成 20 年度（廃棄物（ばいじん）溶出液試料）と本年度（土壌試料）の結果について比較を行った。平成 20 年度の調査においては、ばいじん溶出液に砒素を 0.040 mg/L となるように添加した試料であり、夾雑物質としてカルシウムや塩化物イオンを高濃度に含んでいると考えられる。一方、本年度の試料は土壌水溶出液であり、砒素の平均値が 0.00266 mg/L と一桁以上低濃度であり、夾雑物質も低濃度であると考えられる。平成 20 年度と本年度調査の結果を比較すると、全体的には室間精度 CV は同等の値であったが、砒素が低濃度のために水素化物発生原子吸光法の室間精度 CV が若干大きい値であった。

平成 20 年度と本年度では分析方法の割合に大きな違いがあり、水素化物発生原子吸光法の割合が平成 20 年度の 68%から 18%に大幅に減少していた。一方で、平成 20 年度には 8.6%であった ICP 質量分析法の割合が本年度には 66%に増加しており、水素化物発生原子吸光から ICP 質量分析法への転換が大きく進んでいることが確認された。なお、水素化物発生 ICP 発光分析法の割合は平成 20 年度及び本年度でそれぞれ 22%と 16%でほぼ横ばいであり、継続的に利用されていると思われる。

分析方法別の平均値を比較すると、平成 20 年度と本年度のいずれも水素化物発生法と比較して ICP 質量分析法の値が若干高い傾向が認められた。ICP 質量分析法で値が大きくなる原因としては、スペクトル干渉の低減が不十分であることが一因として挙げられる。ただし、本年度試料はスペクトル干渉の原因となるカルシウム、塩化物イオン、ネオジム、サマリウムが低濃度であるため、スペクトル干渉の寄与は小さいと考えられる。一方で、水素化物発生法で低値となる要因としては、有機砒素の無機化が不十分であることと予備還元操作におけ

る夾雑物質の影響が考えられる。平成 20 年度では無機砒素の溶液を溶出液に添加しているため、有機砒素の影響はないものと考えられる。一方で、本年度試料の土壤水溶出液はばいじんと比較して夾雑物質の濃度は低く、予備還元操作に影響を与えることはほとんどないと考えられる。本年度試料で溶出した砒素の化学形態が不明であり有機砒素の影響が評価できないため、今後は化学形態も含めた慎重な検討が必要となると思われる。

表 2-2-2-3(2) 過去の結果との比較（外れ値等棄却後）

分析法	平成 20 年度			令和 5 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%
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	3	0.0360	11.0	1	0.00267	—
水素化物発生原子吸光法	223	0.0391	14.2	49	0.00244	17.2
水素化物発生 ICP 発光分光分析法	72	0.0389	11.3	42	0.00238	11.3
ICP 質量分析法	28	0.0409	9.5	178	0.00278	9.30
ICP 発光分光分析法	1	0.0413	—			

(e) 総括評価・今後の課題

今回の砒素の調査については、ヒストグラムは左右対称であり、中央値 (0.00268 mg/L) は平均値 (0.00266 mg/L) とほぼ一致していた、また、室間精度 CV も 12.9%であり、全体としてはおおむね良好な結果であった。

水素化物発生原子吸光法と水素化物発生 ICP 発光分光分析法の共通の留意点として、有機砒素化合物の無機化のための酸分解処理と、水素化物発生のための予備還元操作が挙げられる。今回の調査においては、前処理操作（酸分解法）は分析値に影響を与えておらず、なおかつ前処理操作なしでも分析値に違いが認められなかったことから、有機砒素化合物の影響は問題とならなかったと推察される。ただし、試料中に難分解性の有機砒素化合物が含まれている場合には、酸分解法の違いが分析値に影響を与えることが危惧されるために、適切な前処理操作の実施が必要となる。予備還元操作についても、本年度の試料では適切に実施されていたと思われる。

ICP 質量分析法における砒素の分析においては、多原子イオン干渉が最も大きな問題となる。一般的な環境試料の分析においては、塩化アルゴン及び塩化カルシウムの塩化物イオンに起因する多原子イオン干渉と、ネオジウムとサマリウムの二価イオン干渉が主な干渉となる。塩化アルゴンと塩化カルシウムの多原子イオン干渉は、コリジョン・リアクションセルの適切な利用によりほとんど問題とならないが、二価イオン干渉についてはコリジョン・リアクションガスにヘリウム及び水素を使用した際にそれぞれ課題があるために注意が必要となる。ただし、本年度の土壤水溶出液試料は、カルシウム、塩素、ネオジウム、サマリウムのいずれもそれほど高濃度ではないために、分析結果にほとんど影響がなかったと考えられる。

棄却された回答の多くは、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ケースも散見された。さらに、雰囲気からの汚染防止や使用器具等の洗浄の徹底等により、空試験値レベルの低減にも留意いただき

たい。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。

（３）共通試料２（土壌試料）のまとめ

（ａ）調査結果の概説

本年度の調査は、土壌溶出液の成分分析の精度向上を図ることを目的として実施されたものである。共通試料２では、「環境庁告示第 46 号」に定める方法により、試料中に含有される成分濃度が適当であったふっ素、砒素の 2 項目について調査を実施した。

回答数は、ふっ素が 272 回答、砒素が 283 回答であり、項目による回答数に違いはほとんどなかった。棄却率はそれぞれ 5.9%（16 回答）、4.6%（13 回答）であり、ふっ素の棄却率が若干大きい結果であった。また、外れ値棄却後のヒストグラムと室間精度 CV には大きな問題がなかったことから、全体としては良好な結果が得られたと考えられる。

（ｂ）検液の作成について

本年度の調査は、「環境庁告示第 46 号」に規定された土壌溶出液を分析対象としているため、検液の作成が分析結果に影響を与えると考えられる。抽出力が小さい水を用いるために、抽出条件が不適切であると分析対象成分の抽出が不十分となり、分析結果に影響を与えると考えられる。実際に、砒素において溶出開始時の気温が高いほど平均値が有意に高くなる結果となり、同様の傾向がふっ素でも確認された。また、ふっ素において振とう回数 100 rpm 以上 200 rpm 未満の水準の平均値が他の水準よりも有意に低くなり、同様の傾向が砒素でもみられた。溶出後のろ過操作が不適切であると、分析精度が悪化する恐れがある。溶出操作の前後での放置時間が長い場合や、メンブランフィルターによるろ過の際に目詰まり等が起こった場合には分析値が低値となる恐れがあるために、速やかにろ過を実施していただきたい。

今回の調査では、告示で指定された方法以外の操作を実施している回答が散見された。本調査では、篩い分け・混合により微細化・均質化された試料を用い、更に陰イオンとして溶液中で安定なふっ素と砒素を分析対象としたために、検液の作成条件の違いが分析結果に与える影響は小さかったと思われる。ただし、実試料の分析においては作成条件の違いが分析値に大きな影響を与えると考えられるので、必ず告示で指定された条件で溶出操作を実施していただきたい。

（ｃ）ふっ素

ふっ素の分析において、分析値に大きな影響を与える要因は蒸留操作であると考えられる。環境庁告示第 46 号別表では、妨害物質が共存しないことを確認した場合を除き蒸留操作により妨害物質を除くことが定められているが、妨害物質が共存しないことを確認することは現実的な対応では無いと考えられるため、事実上蒸留操作は必須である。また、ふっ化物イオン以外の形態のふっ素化合物が存在すると分析値が低値となることから、蒸留操作が不可欠である。ただし、今回の調査では蒸留操作の有無が分析値に与える影響は認められなかったことから、溶出されたふっ素の化学形態はそのほとんどがふっ化物イオンであったと考えられる。

ふっ素の分析法として近年利用が進んでいる流れ分析法は、蒸留操作から分析まで一連の操作を自動で実施する方法であり、令和 3 年度の調査と比較してその利用割合が増加していた。分析法別の棄却率（0.7%）は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法（12%）及びイオンクロマトグラフ法（10%）と比較して非常に小さく、実用分析法として信頼性が高い分析法といえる。

ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法は、蒸留操作から分析までの操作を分析者が実施することから、操作条件や分析者の熟練度が分析値に影響する恐れがあるため、ば

らつきが大きくなったと考えられる。さらに、分析法別の平均値は、イオンクロマトグラフ法（36 回答、0.494 mg/L）及び流れ分析法（139 回答、0.485 mg/L）と比較して有意に低い値（81 回答、0.457 mg/L）であり、これは過去の調査とも同様の傾向であった。

イオンクロマトグラフ法は、測定条件の最適化や分析データの適切な解析を実施すればばらつきの小さい分析法であると考えられるため、蒸留操作の良否が分析値に影響を与えると考えられる。ただし、今回の調査でイオンクロマトグラフ法を使用した 36 回答の内、20 回答が蒸留操作を実施していなかった。信頼性の高い分析値を得るために、イオンクロマトグラフ法の前処理操作として必ず蒸留操作を実施していただきたい。

（d）砒素

砒素の分析法は水素化物発生法を利用する分析法とそれ以外に大別され、本調査で用いられた分析方法においては、前者が水素化物発生原子吸光法及び水素化物発生 ICP 発光分光分析法、後者が ICP 質量分析法である。

水素化物発生法を利用する分析法においては、検液中の砒素化合物をすべて無機砒素化合物（As(V)）にする酸分解処理と、測定装置に水素化物（水素化砒素；AsH₃）を導入するための予備還元操作が重要となる。難分解性の有機砒素化合物を含む試料の場合は酸分解処理により分析値が異なる恐れがあるが、本年度の調査試料では酸分解処理の違いによる分析値への影響が確認できず、さらに分解操作なしでも分析値に違いは見られなかった。また、予備還元操作の影響も確認できなかった。

ICP 質量分析法の大きな課題は非スペクトル干渉とスペクトル干渉であり、それぞれの注意点についてまとめる。非スペクトル干渉は夾雑成分による信号強度の変動であり、一般的には内標準法を用いて補正を行うため内標準物質の選択が重要となる。本調査では、イットリウム Y、ガリウム Ga、インジウム In、ロジウム Rh、ゲルマニウム Ge、テルル Te、タリウム Tl が使用されていた。ICP 質量分析法における内標準は、一般的には分析目的元素と m/z の近いものを使用するために、タリウム (m/z 205) の使用は推奨できない。また、コリジョン・リアクションガスに水素を使用した場合、ゲルマニウムとロジウムの使用は避けるべきである。これは、⁷⁴Ge¹H の生成により ⁷⁵As のバックグラウンドが上昇することと、ロジウムが水素ガスと反応して極端に信号強度が低下するためである。そのほかの注意点としては、テルルは非常に感度が悪い元素のために、測定溶液中で 1 mg/L 程度となるように添加することが望ましい。スペクトル干渉に関しては、本調査の測定対象である土壤溶出液中の砒素の測定 (m/z 75) においては、⁴⁰Ar³⁵Cl⁺及び⁴⁰Ca³⁵Cl⁺の多原子イオン干渉と、ネオジム ¹⁵⁰Nd²⁺及びサマリウム ¹⁵⁰Sm²⁺の二価イオン干渉が問題となる。ただし、カルシウム及び塩素の濃度が 30 mg/L 程度、ネオジム及びサマリウムの濃度が 0.1 µg/L と低濃度であるため、これらの多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルであると考えられる。参考までに、コリジョン・リアクションセルにおいてヘリウムガスを使用すると ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺及び⁴⁰Ca³⁵Cl⁺の多原子イオン干渉はほとんど問題とならないレベルまで低減できるが、二価イオン干渉の除去は原理的に不可能である。一方で、水素ガスを用いると二価イオン干渉は完全に除去可能であるが、⁴⁰Ar³⁵Cl⁺及び⁴⁰Ca³⁵Cl⁺の多原子イオン干渉は若干除去効果が小さく、さらに水素ガスを使用すると砒素の感度が極端に低下するために、その使用には注意が必要である。

（e）総括

本年度調査における共通試料 2 は、土壤試料の水溶出液を分析対象として、ふっ素と砒素の 2 項目の分析を行った。本年度の調査結果は、特に砒素の濃度が極低濃度であったにもかかわ

らず、棄却率が5～6%程度、室間精度 CV が10%程度であり、非常に良好な結果が得られた。これは、100 メッシュのふるいを通過した部分のみを混合・均質化して調製されたものであることと、分析対象成分が陰イオンとして安定な溶存態として存在しているためであると考えられる。実際試料は様々な粒度の土壌で構成されており、また測定対象成分は偏在していると考えられる。さらに、中性付近の抽出液では、特に重金属等の溶存状態が不安定な成分は溶出条件によりその濃度が大きく影響を受けると考えられる。本調査においても、公定分析法で指定された方法と異なる条件で検液の作成を実施している機関が散見されたが、実試料の溶出試験において正しい評価が困難となる恐れがあるので、必ず規定の方法で検査を実施するように注意されたい。

2. 3 共通試料3（模擬水質試料：揮発性有機化合物）

（1）ジクロロメタン

（a）全体の傾向

回答数は317であった。「ND等」は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値は14回答（小さい値0回答、大きい値14回答）であった。Grubbsの検定による棄却限界値は、下限値が0.0027 mg/L、上限値は0.0107 mg/Lであった。棄却された回答のうち、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析方法（PT-GC/MS）による分析が3回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析方法（HS-GC/MS）による分析が11回答であった。棄却率はPT-GC/MSが5.7%、HS-GC/MSが4.2%であり、分析方法と棄却回答数との間に特定の傾向は見られなかった。報告値の分布を図2-1-4(3)のヒストグラムに示すが、0.95～1.15の級の度数が約65%と報告値はほぼ平均値付近に集まっていた。

外れ値等棄却後の303回答の平均値は0.00670 mg/L、室間精度CVは15.9%であった。

（b）外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定での棄却された14回答は、すべて大きい値として棄却された。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2-2-3-1(1)に示す。

外れ値の原因として最も多かったのは単位の違い（mg/Lで回答するところμg/Lで回答した）であり、外れ値の50%を占めた（7回答）。その他、標準原液の濃度間違いが1回答あり、ケアレスミスや確認不足が原因とされたものが外れ値の原因の約6割を占めた。

その他の棄却原因として、標準液の濃度低下や検量線の不備、内標準物質（IS）が精度良く添加されていないことによる補正不良が推定された。

表2-2-3-1(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析 方法*	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	Grubbs 大	1	当該分析時に標準液メーカーを変更したため、標準原液濃度が従前の1/10であることの確認不足による検量線濃度の計算間違い。	アンケートの回答どおり、標準原液濃度の確認不足による計算間違いが原因と推定される。
B	Grubbs 大	2	標準液の段階希釈作成時の不手際により、標準液が揮発したことで濃度が低下し、検量線の傾きが小さくなったため。	ジクロロメタン以外に cis-1,2-ジクロロエチレンも外れ値を出しており、その他の物質も棄却はされていないものの高めの結果であることから、検量線用標準液の濃度低下が原因と推定される。標準液の保存日数は2日未満と短く冷凍保存していることから保存時の揮散は考えにくい。保存時と調製時の温度の違いによる容量変化または調製時の揮散が原因と推定される。
C	Grubbs 大	1	分析結果報告書の濃度単位の確認が不十分だったため。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.0058 mg/L と平均値に近い値となった。アンケートの回答どおり、報告時の単位間違いが原因と推定される。

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
D	Grubbs 大	1	未記入	試料の IS 面積値が検量線用標準液の IS 面積値の 8 割弱と低かったことが最も大きな原因と推定される。その他の原因として、検量線の寄与率が 0.96 と低く、各濃度の乖離率も大きいことから検量線の不備、さらに検量線の範囲を超えた高濃度域で定量を行っていたことなども外れ値の原因と推定される。 IS としてフルオロベンゼン使用との報告であったが、添付資料から p-プロモフルオロベンゼンで補正していることがわかった。フルオロベンゼンで再定量を行ったが、結果は変わらなかった。また、空試験試料には IS が添加されておらず、ブランク値が算出できない状態である。再度分析手順の見直しを行う必要がある。
E	Grubbs 大	2	標準液調整後一年程度時間が経過しており、この間に VOC 類の中でも比較的沸点が低いジクロロメタンにおいては標準物質がより揮発したことにより検量線の傾きが低くなり測定値が大きい値となったと思われる。	標準液の保存期間が長いことから、アンケート回答の標準液の濃度変動も一因として考えられるが、内標準物質として使用している p-プロモフルオロベンゼンの面積値が大きくばらついているため検量線が正しく作成されていないことも大きな原因と考えられる。また、検量線の範囲を超えた高濃度域で定量していることも一因と推定できる。さらに検量線最低濃度の半分程度の面積値のブランクも検出されており、検量線用標準液および試料についてもゲタを履いている可能性がある。これら複数の原因により外れ値となったと推定される。
F	Grubbs 大	2	過去の測定データと比較して、内標に対する標準液のピークが低い傾向にあり、かつ当日の測定でサンプルに対し標準液のほうが内標のピークが大きい傾向にあったことから、濃度が高めに計算されたため。	詳細な資料が検量点の 1 点と空試験、サンプルの 3 データしか提出されていないが、このデータからもアンケート回答にあるように、標準液とサンプルの IS 面積値に乖離があることが確認できた。これが外れ値となった主原因であると考えられるが、検量線の範囲を超えた高濃度域で定量していることも一因と推定される。
G	Grubbs 大	2	報告単位の違い。 mg/L で報告すべきところ、 $\mu\text{g/L}$ で報告してしまった。 測定結果が $\mu\text{g/L}$ で表され、そのまま記載し報告してしまった。	回答のとおり報告単位の違いが原因であると推定されるが、単位が正しくても 0.00439 mg/L と平均値に対して低めの結果であった。検量線の寄与率や乖離率には問題がないが、最低濃度が 5 ng/mL と高く、試料測定結果の 4.39 ng/mL は検量線の範囲外の低濃度域で定量された値であったことも一因と推定される。
H	Grubbs 大	2	回答無し	報告書のデータから濃度を計算したところ、報告値の $1/1000$ であったため、報告単位の違いが外れ値の原因であると考えられた。しかし、単位が正しくても 0.0029 mg/L と棄却値の下限に近い低い結果であった。試料の IS 面積値と標準液の IS 面積平均値を比較すると、試料中の IS 面積値が 30% 程度大きくなっていた。また、検量点が 3 点と少なく、かつ設定濃度からの乖離も大きい。IS 添加の問題と検量線不備も外れ値の原因と推定される。
I	Grubbs 大	2	結果の報告（記載）間違い	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.072 mg/L と平均値に近い値となった。アンケートの回答どおり、報告時の単位間違いが原因と推測される。

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
J	Grubbs 大	2	結果の報告（記載）間違い。部内のチェック体制の不備。	回答のとおり報告単位の間違いが大きな原因であるが、単位が正しくても 0.0103 mg/L と平均値に対して高い結果であった。検量線の点数、寄与率、乖離率に問題はなかった。空試験のピーク面積値が検量線最低濃度の 8 割程度で検出されている。検量線を 0.05-5 µg/mL と低濃度域で作成し、試料も 20 倍希釈していることから、ブランクの影響を受けている可能性も考えられる。
K	Grubbs 大	2	回答無し	アンケートの回答および報告書への検量線情報当の添付がないことから原因の特定はできない。他の VOC 項目については外れ値ではないものの上限値に近い結果となっており、標準原液の濃度低下や検量線の不備が原因の可能性が考えられる。
L	Grubbs 大	2	マイクログラム毎リットルとしなければいけないところをナノグラム毎リットルのまま報告してしまった。	報告書のデータから濃度を計算したところ、0.062 mg/L と平均値に近い値となった。アンケートの回答どおり、報告時の単位間違いが原因と推測される。
M	Grubbs 大	2	不適切な検量線による定量	検量点は 0.1, 1, 4, 30 µg/L の 4 点で報告されているが、4 と 30 の間の 1 点を削除した形跡があった。恣意的に操作したことによる検量線の不備が外れ値の一因であると推測される。
N	Grubbs 大	2	検量点の見誤り。 1, 4-ジオキサンを除く物質の検量線を「0.2・2・20・50ppb」で作成。 50ppb が理論値に近く、20ppb が 35ppb 程度を指していたため、20ppb を外して算出した。 中間報告を受けて、50ppb を外し 20ppb を採用した状態で計算した結果、平均値近くの結果が得られた。	アンケート回答および報告書から、検量線の不備であることが推定される。

*:1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

（c）要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003 を取得している回答について、取得していない回答と比較して室間精度 CV が小さい傾向が認められた。他の認証（ISO/IEC 17025（ガイド 25）、MLAP）を取得している回答および国際的な認証は取得していないが、回答内で品質マネジメントシステムを構築している回答と取得していない回答においては室間精度 CV に有意差は見られず、平均値についてはいずれかの認証を取得している回答と取得していない回答の間に有意差は認められなかった。

2) 分析主担当者の経験度

分析主担当者の経験年数により平均値の差は認められなかったが、10 年以上の経験がある分析者の室間精度 CV が、1 年未満および 1 年以上 2 年未満の分析者と比較し、有意に小さい結果であった。分析主担当者の実績（昨年度の試料数）についても経験年数と同様、平均値に差は認められなかったが、年間 500 試料以上の分析を行った者と、50 未満および 50 以上 100 未満の分析経験者との室間精度 CV を比較すると、500 以上の水準で有意に小さく、良好な結果を報告していた。

3) 分析主担当者以外の分析結果の確認

分析主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。分析結果の確認が無かったとする回答数は 44 であり、約 15%の回答で確認が行われていなかった。平均値に有意差は認められなかったが、室間精度 CV については確認を行っている回答が有意に小さかった。外れ値を出した 14 回答のうち、分析結果の確認がなかった回答は 3 回答（約 21%）と全体に対する比率よりも高かった。ケアレスミスを減らすためにも分析担当者以外の者による結果の確認があることが望ましい。

4) 試料の保存状況（保存方法および保存温度）

試料受領後、冷暗所で保存した場合と保存せずに直ちに分析を行った場合の結果を比較すると、平均値に差は認められなかったが、直ちに分析を行った場合の室間精度 CV が有意に小さい結果となった。保存した場合の設定温度については、4℃未満、4℃以上 5℃未満、5℃以上 6℃未満、6℃以上 10℃未満、10℃以上の水準で比較したが、平均値および室間精度 CV に有意差は認められなかった。

5) 分析全体（その他）

VOC 分析の経験等（試料種：環境水・地下水・排水試料、土壌試料、大気試料）の有無、試料受取日、分析開始日、分析開始までの試料保存日数、分析日数について、明確な影響は認められなかった。

6) 分析方法

ページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法（PT-GC/MS）が 53 回答、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）が 263 回答であった。外れ値棄却後のデータについて両方で結果の比較を行ったが、平均値、室間精度 CV ともに有意差は認められなかった。分析方法別にヒストグラム（図 2-2-3-1(1)）を作成して比較すると、両法ともに平均値の階級の回答が最も多く、一つ下の階級の回答が次いで多い傾向を示した。

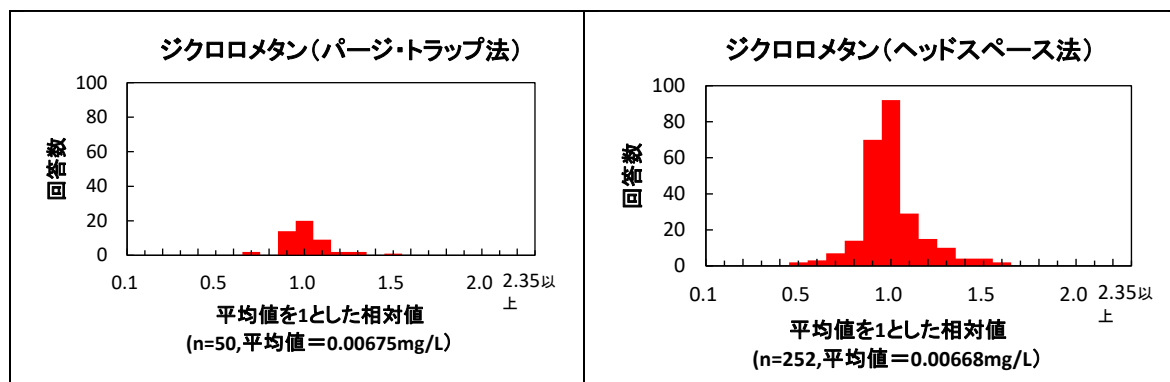


図 2-2-3-1(1) 分析方法別のヒストグラム

7) 分析に使用した水

ミネラルウォーターを使用した回答が 182 と最も多く、次いで超純水の 106 回答、蒸留水が 7 回答、イオン交換水が 1 回答、その他（詳細不明）が 6 回答であった。平均値に有意差は認められなかったが、ミネラルウォーターを使用した回答は蒸留水を使用した回答よりも室間精度 CV が有意に小さかった。

8) パージ・トラップ装置（メーカー、製造年）

パージ・トラップ装置のメーカーによる平均値および室間精度 CV に違いは見られなかったが、製造年については 2020 年以降製造のものが 2010－2014 年製および 2015－2019 年製の水準と比較して室間精度 CV が小さかった。2010－2014 年製は 22.3%、2015－2019 年製は 13.6%、2020 年製以降は 7.14%と新しくなるにつれて精度がよくなる傾向が見られた。

9) パージ・トラップ条件

パージ・トラップ条件について分析精度に関わる要因として検定したのは、パージ管に導入した試料量、パージ管の容積、加熱温度、パージガスの種類、パージガス流量、パージ時間、トラップ管の充填剤の種類、ドライパージガスの種類、ドライパージガス流量、ドライパージ時間、トラップ管の脱着温度及び時間、クライオフォーカスの実施の有無、クライオフォーカスを行った場合の脱着温度および時間、パージ・トラップ部から GC へ試料導入する際のスプリット実施の有無、スプリットを行った場合のスプリット比についてである。

各パラメータに水準を設け、平均値および室間精度 CV の比較を行った結果、平均値に有意差が認められた条件はなかったが、室間精度 CV についていくつかの条件で有意差が認められた。

パージ管容積については、5 mL が 34 回答と最も多く、次いで 25 mL が 11 回答であった。多くの回答（5 mL:31 回答、25 mL:9 回答）がパージ管の最大容積の試料を導入していた。パージ管の容積および試料導入量による室間精度 CV の差は見られなかった。

パージ管の温度は、40℃未満が 14 回答、40℃以上 60℃未満が 19 回答、60℃以上が 15 回答であった。各水準の回答数の偏りは小さかったが、40℃未満の水準の室間精度 CV が 40℃以上の 2 つの水準に比べて有意に大きく、ばらつきが大きい結果となった。パージガス流量については 20 mL/min 以上 50 mL/min で設定している回答が最も多い 36 回答であった。次いで 100 mL/min 以上の回答が 8 回答あったが、この 2 水準の間では 20 mL/min 以上 50 mL/min の場合の室間精度 CV が小さく良好な結果となった。この傾向はドライパージガス流量にも見られ、20 mL/min 以上 50 mL/min で設定している 32 回答の室間精度 CV は、100 mL/min 以上で設定している 13 回答の室間精度 CV と比較して有意に良好な結果であった。

パージガスは 9 回答がヘリウムを 41 回答が窒素を使用していた。また、ドライガスはヘリウムが 10 回答、窒素が 40 回答であった。平成 29 年度の調査では、パージガスについて、ヘリウムが 39 回答、窒素が 13 回答、ドライガスについてはヘリウムが 40 回答、窒素が 10 回答であったが、ヘリウムの入手が困難になった影響で窒素使用に切り替えた回答が多かった。パージガス、ドライガスともにガスの種類による平均値および室間精度 CV に特定の傾向は見られなかった。

クライオフォーカスについては使用しないとの回答が 48 回答中 44 回答（約 92%）で、前回（平成 29 年度）調査と同様の結果であった。クライオフォーカスの有無による分析精度の差は認められなかった。パージ・トラップ部から GC へ導入する際のスプリット設定については 41 回答（約 87%）が行っていた。スプリット比は 10 未満が 19 回答と最も多く、次いで 20 以上 50 未満が 8 回答、100 以上が 6 回答、10 以上 20 未満と 50 以上 100 未満が各 3 回答であった。10 以上 20 未満のスプリット比の室間精度 CV が 34.7%と大きく、他の水準（6.88～10.2%）に対し、ばらつきが大きい結果となった。

10) ヘッドスペース装置（メーカー、製造年）

ヘッドスペース装置のメーカーによる平均値および室間精度 CV に違いは見られなかった。

製造年について、2004 年以前の機種を使用している回答が 9 回答あったが、2020 年以降製造のものと同様の平均値、室間精度 CV で分析できており、ページ・トラップ装置で見られた新しいほど精度がよいという傾向は認められなかった。

11) ヘッドスペース条件

ヘッドスペース条件について分析精度に関わる要因として検定したのは、試料量、試験液の希釈倍率、バイアル容積、塩析操作の有無、塩化ナトリウムの添加量、平衡化温度、平衡化時間、GC への導入方法、各導入方法のパラメータである。各パラメータに水準を設け、平均値および室間精度 CV の比較を行った結果、平均値に有意差が認められた条件はなかったが、室間精度 CV についていくつかの条件で有意差が認められた。

ヘッドスペース法には GC への導入方法が複数あるが、本調査ではループ方式が 140 回答と最も多く、次いで圧力バランス方式が 44 回答、トラップ方式が 40 回答、ループ+圧力バランス方式が 11 回答、シリンジ使用が 9 回答であった。その他と回答した 3 回答については具体的な方法は不明である。GC への導入方法について平均値および室間精度 CV に差は認められなかった。各導入方法について、分析精度に関わる要因としてループ体積や各方式の注入時間、トラップ管の充填剤の種類やトラップ回数などについて検定を行ったところ、ループ方式のループ体積のみに有意差が認められた。5 mL 以上のループを使用した場合の室間精度 CV が 31.3%と、5 mL 未満の各水準の 2 倍程度のばらつきが見られた。

ヘッドスペース部から GC へ導入する際のスプリット設定については 133 回答（約 72%）が行っており、平成 29 年度調査時の約 43%（111/257 回答）から大きく増加していた。

12) GC 条件（装置メーカー）

GC のメーカー別の回答数は、A 社 140 回答、B 社 150 回答、C 社 5 回答、D 社 5 回答であった。メーカー間で平均値、室間精度 CV に違いはなかった。

13) GC 条件（カラムの種類、内径、長さ、膜厚）

カラムの違いによる平均値の差は見られなかったが、一部の条件で室間精度 CV に違いが見られた。使用カラムは 624 系が 131 回答と最も多く、次いで AQUATIC が 89 回答、CP7410 が 52 回答、VOCOL が 10 回答、CB-1301 が 5 回答、5MS 系が 4 回答であった。カラム内径は 0.32 mm が 129 回答、0.25 mm が 92 回答、0.2 mm が 63 回答、0.18 mm が 15 回答の順で、スプリット注入で試料負荷量を減らしていても太いカラムを使用している回答が多かった。カラム長さは 60 m が 203 回答と最も多かったが、25 m が 63 回答、30 m が 17 回答、20 m が 15 回答と短いカラムを使用する回答が増えているようであった。624 系カラムについて、他のカラムと比較して室間精度 CV がやや大きい傾向が見られた。また、0.32 mm のカラム、膜厚 1.8 μ m のカラムで他よりも室間精度 CV がやや小さい傾向が見られた。カラムの種類は分離やピーク形状に、カラム長さは分離に、内径は試料負荷量に影響する。また膜厚は試料負荷量も考慮して選定しなければならない。

14) GC 条件（温度条件、注入方法、キャリアガス条件）

注入方法はスプリット注入が 206 回答と最も多く、次いでダイレクト注入の 37 回答、パルススプリット注入の 32 回答、スプリットレス注入の 18 回答で、約 8 割がスプリット注入であった。平成 29 年度の調査時と比較してスプリット注入の割合が増えていた。スプリットレス注入の室間精度 CV がやや良好な傾向が見られた。カラムオーブンの初期温度、最終温度の

水準で室間精度 CV に差は見られなかった。キャリアガスの種類はヘリウムが 283 回答と圧倒的に多く、水素が 10 回答、窒素が 6 回答であった。ヘリウムの供給不足に対応し始めた回答が出てきており、室間精度 CV は水素キャリアが有意に良好な結果であった。

15) MS 条件（装置メーカー、装置形式、イオン検出法、定量用質量数）

MS のメーカー別の回答数は、A 社 148 回答、B 社 101 回答、C 社 42 回答、その他 9 回答であった。四重極型が 294 回答と圧倒的に多く、次いでタンデム型が 3 回答、イオントラップ型が 2 回答であった。四重極型を使用する回答が多いため、イオン検出法は SIM が 287 回答と圧倒的に多かった。定量質量数は m/z 84 が 229 回答、 m/z 49 が 61 回答、 m/z 86 が 5 回答であった。装置メーカーや装置形式、イオン検出法、定量用質量数の違いによる平均値および室間精度 CV の差異は認められなかった。

16) 標準原液

すべての回答で混合標準原液を購入していた。標準原液のメーカーは A 社が 170 回答、B 社が 101 回答、C 社が 28 回答であった。使用メーカーによる平均値および室間精度 CV に差異は見られなかった。

17) 標準液の保存状況

標準原液の保存方法は、冷蔵保存が 182 回答、冷凍保存が 117 回答であった。

検量線標準溶液の保存については、冷凍保存が 116 回答、保存せず直ちに分析するとの回答が 113 回答、冷蔵保存が 69 回答であった。保存日数は、2 日未満が 139 回答、20 日以上が 50 回答、2 日以上 5 日未満が 29 回答、5 日以上 10 日未満が 20 回答、10 日以上 20 日未満が 12 回答であった。10 日以上 20 日未満保存した水準において、保存期間が 2 日未満の水準と比較して平均値が有意に高い結果となった。また、保存しないで調製後直ちに分析を行っている水準および保存日数が 2 日未満の水準の室間精度 CV が小さい結果であった。

18) 定量方法

内標準法が 288 回答、次いで絶対検量線法が 12 回答であった。定量方法による平均値および室間精度 CV の差異は見られなかった。

19) 内標準物質

内標準物質の使用の有無で平均値および室間精度 CV に差異は見られなかったが、内標準物質の種類については、フルオロベンゼンを使用した水準（185 回答）と 4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準（101 回答）との間で平均値に有意差が見られた。フルオロベンゼンを使用した水準の平均値は 0.00657 mg/L、4-ブロモフルオロベンゼンを使用した水準の平均値は 0.00689 mg/L と外れ値を除いた全体の平均値（0.00670 mg/L）を挟んで高低に分かれる結果であった。本調査結果ではこれらの水準間で室間精度 CV に差異は見られなかったが、平成 28 年度、平成 29 年度の精度管理調査結果においては、4-ブロモフルオロベンゼンを内標準物質として用いた水準の結果が高めに、また室間精度 CV もやや大きいとの結果が出ており、ジクロロメタン分析の内標準物質はフルオロベンゼンの方が適当であると考えられる。

20) 検量線作成点数

JIS K 0125 では、検量線の点数は 4~6 段階としている。本調査では、JIS 通りの 4 以上

6 以下が 216 回答と最も多く、次いで 7 以上 9 以下が 68 回答、4 未満が 12 回答、10 以上が 2 回答であった。各水準間に室間精度 CV の差異は見られなかったが、4 未満の水準で平均値が低い傾向が見られた。

21) 空試験応答値と試料応答値の比

全回答の約 75%を占める 214 回答が 0.01 未満であった。残りの 25%がそれ以上であるが、0.05 以上 0.1 未満の水準（6 回答）において、平均値が高い結果であり、0.05 以上の水準では室間精度 CV が大きい傾向が見られた。平成 29 年度調査時に見られた、「応答値の比が大きくなるほど平均値が小さくなり、室間精度 CV が大きくなる傾向」は本年度調査では見られなかったが、応答比が 0.05 未満の水準では平均値および室間精度 CV が良好な結果であったことから、ジクロロメタンの精確な分析には、空試験値の低減が非常に重要であると考えられた。

22) 試料応答値と検量線最高濃度応答値の比

0.2 以上 0.5 未満（127 回答）および 0.5 以上 1 未満（103 回答）が全回答の約 8 割を占めたが、検量線最高濃度を超えて定量を行ったことを意味する 1 以上が 3 回答あった。その他 0.1 未満の水準が 17 回答、0.1 以上 0.2 未満の水準が 45 回答であった。これらの水準を比較すると最も応答比の低い水準と応答比の高い水準において、他の水準よりも若干平均値が高い結果となった。

23) 分析法検出下限値（MDL）

ジクロロメタンの水質汚濁に係る環境基準値および地下水の水質汚濁に係る環境基準値は 0.02 mg/L であるが、その 1/100 以下を MDL とする回答が最も多く 156 回答であった。一方で 1/10 を満たしていない 0.002 以上との回答が 15 であった。平均値や室間精度 CV に顕著な差は見られなかった。

（d）過去の結果との比較

今年度調査結果と、過去に実施した模擬水質試料等のジクロロメタンの調査結果を比較したものを表 2-2-3-1(2)に示した。濃度レベルは異なるが同じ模擬水質試料を用いた平成 28、29 年度とは室間精度 CV がほぼ同じ値となっており、分析精度に大きな違いはないと考えられる。

表 2-2-3-1(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 06 年度	模擬河川水	299	0.0105	0.00309	29.4
H 07 年度	模擬排水	372	0.112	0.0325	29
H 28 年度	模擬水質	303	0.0121	0.0019	15.7
H 29 年度	模擬水質	352	0.00195	0.000297	15.2
R 05 年度	模擬水質	303	0.00670	0.00107	15.9

（e）総括評価・今後の課題

ヘリウムガスの入手が困難な状態が続いたため、ページ・トラップのページガスを窒素ガスに、GC/MS のキャリアーガスを水素や窒素に変更する動きが見られた。特にページガスにつ

いては、平成 29 年度調査時には窒素ガスの比率が 25%であったが今年度調査では 80%まで上昇していた。パージガスの違いによる結果への影響は見られず、窒素ガスへの代替は問題無いものと考えられた。GC/MS のキャリアガスについては、水素ガスを使用している回答はまだ 10 回答と少数ではあったが、室間精度 CV が有意に低く良好な結果が得られており、ジクロロメタン分析に関しては、ヘリウムからの代替が問題無く行える可能性が示唆された。引き続き、水素キャリアでの調査結果を集積していく必要があると考える。

(2) テトラクロロエチレン

(a) 全体の傾向

回答数は324であった。そのうち、「ND等」は1回答、Grubbsの検定による外れ値は11回答（小さい値0回答、大きい値11回答）であった。

外れ値等棄却後の312回答の平均値は0.00158 mg/L、室間精度CVは19.5%であった。室間精度CVは四塩化炭素（22.7%）に次いで大きく、回答のヒストグラムは左右対称の山型の分布であったが、分布の幅が広い形状をしていた。水中からの揮発性はヘンリー定数と相関が高いことが報告されており、ヘンリー定数が小さい化合物ほど、水中からの揮発性が高いことを示す。テトラクロロエチレンのヘンリー定数（1.79 kPa・m³/mol(24℃)）は、四塩化炭素のヘンリー定数（2.80 kPa・m³/mol(25℃)）に次いで大きい値であることから、分析中の揮発の影響が大きく、そのため室間精度CVが他の揮発性有機化合物と比べて大きい値になったものと考えられる。

外れ値等棄却後の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法が54回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法が256回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

「ND等」として棄却された1回答は、テトラクロロエチレンの環境基準である0.01 mg/Lを検出下限に設定しており、本調査における配布試料中の濃度はそれを下回ったためNDとして報告した。

Grubbsの検定で大きい値として棄却された11回答については、報告単位の間違いが6回答あり、いずれもμg/Lの単位で報告したことが主な棄却原因であった。報告単位の間違い以外にも、棄却された回答の全てがGrubbsの検定で大きい値として棄却されており、その多くがテトラクロロエチレンだけでなく、他の揮発性有機化合物も平均値と比べて高い濃度を回答していることから、検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発により配布試料中の揮発性有機化合物の濃度が高い値として定量されたことが原因の一つとして考えられる。

上述のように、テトラクロロエチレンは今年度の調査項目の中でも特に水中からの揮発性が高い化合物であることから、配布試料だけでなく、検量線用標準液の揮発にも留意して分析を行う必要がある。

表 2-2-3-2(1) 棄却された回答の個別の原因・理由

機関	分析結果	分析方法*	アンケート調査での当該機関の回答	分析条件等から推測された外れ値の原因・理由
A	ND	2	当機関の検出下限未満のデータであったためNDと報告した。	-
B	Grubbs 大	1	当該分析時に標準液メーカーを変更したため、標準原液濃度が従前の1/10であることの確認不足による検量線濃度の計算間違い。	回答の通り標準原液濃度が1/10であれば、分析値は報告値の1/10の0.00256 mg/Lとなり、Grubbs 検定の棄却上限値0.00272 mg/Lを下回ったため外れ値とならない。ただし、それでも平均値よりも相当高い値であることから、他にも原因があると考えられる。
C	Grubbs 大	1	分析結果報告書の濃度単位の確認が不十分だったため。	当該機関の回答の通り、μg/Lの単位で報告したものと思われる。

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
D	Grubbs 大	2	添加濃度 0.004 mg/L で分析結果 0.0032 mg/L で高すぎて外れ値。他の分析値も全体的に平均値より高く、添加濃度に近い値であることから※2の揮発が少なかったのではないかと推察します。特に改善予定はありません。	配布試料の均質性確認においても、試料の配布時点で既に全回答の平均値と同程度の濃度まで揮発による濃度減少が確認されていることから、当該機関のみが揮発の影響が小さかったことにより添加濃度に近い値になったことは考えにくい。添付資料には標準試料のクロマトや検量線がなかったため、外れ値の原因を推測することは困難だが、標準試料の調製ミスおよび保存中あるいは調製中の揮発などの要因が考えられる。
E	Grubbs 大	2	過去の測定データと比較して、内標に対する標準液のピークが低い傾向にあり、かつ当日の測定でサンプルに対し標準液のほうが内標のピークが大きい傾向にあったことから、濃度が高めに計算されたため。	検量線用標準液と配布試料は同一日に測定することから、過去のデータと比較して内標の強度の増減があったとしても、配布試料および検量線用標準液の測定中に大幅な感度変動が起こらなければ定量には影響を与えないと考えられる。他の揮発性有機化合物の濃度も高めの報告値となっていることから、検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発により配布試料中の濃度が高めに算出されたこと等の原因が考えられる。
F	Grubbs 大	2	報告単位の違い。 mg/L で報告すべきところ、 $\mu\text{g/L}$ で報告してしまった。 測定結果が $\mu\text{g/L}$ で表され、そのまま記載し報告してしまった。	当該機関の回答の通り、 $\mu\text{g/L}$ の単位で報告したものと思われる。
G	Grubbs 大	2	回答無し	$\mu\text{g/L}$ の単位で報告したものと思われるため、実際の分析値は 0.00057 mg/L となる。全回答の平均値よりは低い値だが、単位間違いがなければ Grubbs 検定の棄却下限値 0.000431 mg/L を上回るため外れ値とならなかった。
H	Grubbs 大	2	記載間違い	当該機関の回答の通り、 $\mu\text{g/L}$ の単位で報告したものと思われる。
I	Grubbs 大	2	サンプル到着から測定日まで、日数が経過していた（冷蔵保管はしていません）	回答は 0.003 mg/L と全回答の平均値よりも高い値であるため、測定日まで日数が経過したことによる影響は考えにくい。他の揮発性有機化合物の濃度も高めの値を回答していることから、検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発により配布試料中の濃度が高い値として定量されたこと等の原因が考えられる。
J	Grubbs 大	2	記載間違い。部内のチェック体制の不備	当該機関の回答の通り、 $\mu\text{g/L}$ の単位で報告したものと思われるが、そのことを考慮しても報告値は 0.003 mg/L となり、Grubbs 検定の棄却上限値 0.00272 mg/L を上回るため外れ値となる。共通試料の面積比は、0.002 mg/L の検量線用標準液の面積比よりも大きいことから、記載ミスに加えて、検量線用標準液の調製ミスおよび保存中あるいは調製中の揮発などの要因が考えられる。
K	Grubbs 大	2	回答無し	添付資料ではテトラクロロエチレンの検量線が大きく曲がっており、さらに内標準物質を使用していないために正確な定量ができなかったのではないかと考えられる。
L	Grubbs 大	2	マイクログラム毎リットルとしなければいけないところをナノグラム毎リットルのまま報告してしまった。	当該機関の回答の通り、報告単位の違いが原因と思われる。

*:1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003 および ISO/IEC 17025(ガイド 25)の取得の有無によって、平均値の差は見られないものの、室間精度 CV に違いが見られ、認証を取得している方で室間精度 CV が小さい値であった。MLAP 等の他の認証の取得の有無による平均値および室間精度 CV には違いは見られなかったものの、いずれも認証を取得している方で室間精度 CV が小さい傾向が見られた。

2) 経験年数・実績等

経験年数による平均値の差および精度の違いは見られなかったが、実績（年間の分析試料数）が多いほど室間精度 CV が小さくなる傾向が見られ、「50 以上 100 未満」と比べて、「200 以上 500 未満」および「500 以上」では室間精度 CV に違い見られた。また、担当者以外の分析結果の確認の有無によっても室間精度 CV に違いが見られ、「有り」の方が「無し」と比べて室間精度 CV が小さい傾向が見られた。

VOC 分析の経験の有無の比較では、環境水・地下水・排水試料中の VOC 分析の経験「有り」の方が全回答の平均値に近く、また土壌試料中の VOC 分析の経験「有り」の方が全回答の平均値に近く、室間精度 CV も小さい結果となった。一方、大気試料中の VOC 分析の経験の有無による平均値の差および精度の違いは見られなかった。

3) 試料の保存・分析開始日等

試料の保存状態（保存方法）、分析開始日および分析開始までの試料保存日数は、いずれの水準間でも平均値の差および精度の違いは見られなかった。試料の保存状況（保存温度）では、水準間で室間精度 CV に違いが見られたが、一定の傾向は見られなかった。試料受取日については、「8/22 から 8/27 まで」の水準の方が、「8/28 から 9/17 まで」の水準と比べて室間精度 CV が小さい結果となった。ただし、「8/28 から 9/17 まで」の水準は 3 回答のみであり、受取日による影響であると特定するには回答数が少ないと考えられる。

また、分析開始日および分析開始までの試料保存日数は、水準間で平均値の差および精度の違いは見られなかった。一方、分析日数が「7 以上」の水準は、「1 以上 2 未満」の水準と比べて平均値が低く、有意差は見られなかったものの室間精度 CV も大きい傾向が見られた。

4) 分析方法

ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法とヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法で精度の違いは見られなかったが、平均値に差が見られ、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法の方が平均値が高い値となった。

5) 分析に使用した水

各水準間に平均値の差は見られなかったが、「ミネラルウォーター」と「蒸留水」で精度の違いが見られた。揮発性有機化合物の分析では、使用する水のブランク低減のために、蒸留水や超純水ではなく、ミネラルウォーターを用いる回答が多いが、今回の結果ではミネラルウォーターが最も室間精度 CV が小さい結果となった。ただし、ミネラルウォーターと超純水を比較した場合には室間精度 CV に有意差は見られなかった。

6) 分析条件

ページ・トラップ条件、ヘッドスペース条件、GC 条件および MS 条件の各水準間において、

平均値の差および室間精度 CV の違いに特筆すべき傾向は見られなかった。

7) 標準液

標準液は全ての回答が混合標準液であり、個別標準液を使用した回答はなかった。また、標準原液のメーカーによる平均値の差および室間精度 CV の違いは見られなかった。標準原液および検量線標準液の保存方法として「冷凍保存」の方が「冷蔵保存」よりも室間精度 CV が小さい結果となった一方で、保存日数による平均値の差および室間精度 CV の違いは見られなかった。

8) 定量方法・内標準物質

内標準物質の使用の有無による平均値の差および室間精度 CV の違いは見られなかったが、内標準物質を使用した方が、使用しない場合（絶対検量線法）と比べて室間精度 CV が小さい傾向が見られた。

9) その他

検量線作成点数および空試験応答値/試料応答値はいずれの水準間でも平均値の差および室間精度の違いは見られず、試料応答値/検量線最高濃度応答値は一定の傾向は見られなかった。一方、分析法検出下限値(MDL) (mg/L) が「0.0001 未満」の水準は、「0.0001 以上 0.0002 未満」および「0.001 以上」の水準と比べて平均値の差は見られなかったが精度に違いがみられ、MDL が低い方が室間精度 CV も小さい傾向が見られた。

(d) 過去の結果との比較

今回の調査結果と、過去に実施した模擬水質試料等のテトラクロロエチレンの調査結果を比較したものを表 2-2-3-2(2)に示す。過去に 4 回の調査が行われており、今回の調査結果は平成 29 年度に実施した模擬水質試料の調査とほぼ同じ平均値となっている。室間精度 CV は、平成 29 年度の調査と比べるとやや大きな値であるが、それ以前に実施した模擬排水試料と比べると、今回の調査の方が低濃度であるにも関わらず室間精度 CV は同等である。

これらのことから、過去の調査時から現在までの間に分析精度は大きな違いはないと考えられる。

表 2-2-3-2(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 02 年度	模擬排水	283	0.147	0.0248	16.9
H 06 年度	模擬河川水	369	0.00490	0.00169	34.5
H 07 年度	模擬排水	412	0.0351	0.00899	25.6
H 29 年度	模擬水質	281	0.00156	0.000237	15.2
R 05 年度	模擬水質	312	0.00158	0.000307	19.5

(e) 総括評価・今後の課題

テトラクロロエチレンは、参照項目の四塩化炭素を除いて、今回の調査項目の中では最も水中からの揮発性が高い化合物であることから、分析中の揮発に特に留意する必要がある。これは、試料だけでなく、使用する標準原液や調製した検量線用標準液についても同様であ

り、Grubbs の検定で外れ値となった回答の全てが大きい値として棄却されたことから、検量線用標準液の保存中あるいは調製中の揮発により配布試料中の揮発性有機化合物の濃度が高い値として定量されたことが外れ値となった原因の一つとして考えられる。要因別の解析において、国際的な認証の取得や、他の試料中の VOC 分析の経験および実績の有無によって平均値や室間精度 CV に違いが見られたことから、標準原液、検量線用標準液および試料の保存中や分析中の揮発を防ぐためのノウハウの蓄積が分析精度に現れているものと考えられる。具体的には、標準原液および検量線用標準液の保存方法および分析日数については要因別の解析で有意差が見られたことから、標準原液および検量線用標準液は冷蔵保存ではなく冷凍保存を行うこと、分析日数をできるだけ短くすることは重要なポイントと考えられる。これらに加え、試料のバイアル瓶への分取や検量線用標準液の調製時には使用する器具・溶媒等を冷却して試験操作を行うことも推奨したい。また、分析条件と分析精度との間に特筆すべき傾向は見られなかったが、分析法検出下限値 (MDL) が低い方が精度が良好であったことから、機器のメンテナンスおよび最適な分析条件を設定し、定量下限を低い値に保つことも重要と考えられる。

過去の結果との比較においては、分析精度に大きな違い・改善は見られなかったが、上記のポイントを押さえた上で分析経験を積むことで、分析精度をより向上させることは可能と考えられる。

(3) ベンゼン

(a) 全体の傾向

回答数は324で、Grubbsの検定による外れ値は11回答（小さい値0回答、大きい11回答）であった。また、「ND等」は0回答であった。

外れ値等棄却後の313回答の平均値は0.00247 mg/L、室間精度CVは17.5%であり、回答のヒストグラムは、平均値をピークとして、高濃度側にわずかに裾野が広がった（尖度1.98、歪度0.51）山形の形状を示した。

外れ値等棄却後の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法が53回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法が257回答であった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で棄却された11回答については、いずれも大きい値として棄却されており、その内の6回答は報告単位の間違いが主な原因であると推定された。その他に、標準原液の濃度を誤認して検量線を作成したものが1回答、検量線の直線性あるいは濃度範囲に問題があると推定されるものが1回答あった。残りの3回答については、外れ値の直接的な原因は不明であるが、内標準物質のピーク面積に若干大きな変動がみられることから、装置の安定性等に問題がある可能性が考えられる。

表 2-2-3-3(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	分析結果	分析法*	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	1	標準液のメーカーを変更したことにより、標準原液濃度が従前の1/10となっていた。その確認を怠ったため、検量線濃度の計算を間違えた。	当該機関の回答通り、計算間違いによるものと考えられる。
B	Grubbs 大	1	分析結果報告書の濃度単位の確認が不十分だった。	当該機関の回答通り、単位の間違いによるものと考えられる。
C	Grubbs 大	1	回答無し	外れ値となった直接の原因ではないが、以下のように内標準物質のピーク面積の変動が大きいように思われる。 分析時刻 フルオロベンゼン ピーク面積 18:27 8760989 19:08 9034742 19:48 8240305 20:28 9512837 22:29 7426243
D	Grubbs 大	2	回答無し	外れ値となった直接の原因ではないが、以下のように内標準物質のピーク面積の変動が若干大きいように思われる。 検量線濃度 フルオロベンゼン ピーク面積 0 178437 0.2 170047 1 161436 5 155308 10 159795
E	Grubbs 大	2	内標に対する標準液のピークが低い傾向にあり、かつ当日の測定でサンプルに対し標準液のほうが内標のピークが大きい傾向にあったことから、濃度が高めに計算されたため。	外れ値となった直接の原因ではないが、以下のように内標準物質のピーク面積の変動が大きいように思われる。 分析時刻 フルオロベンゼン ピーク面積 19:16 3192748 21:23 3590261 22:47 2729655

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
F	Grubbs 大	2	単位の間違い。	当該機関の回答通り、単位の間違いによるものと考えられる。
G	Grubbs 大	2	回答無し	単位の間違いによるものと推測される。 0.00109 mg/L と記入されていれば、Grubbs の検定の棄却下限値 (0.000858 mg/L) を上回っていた。
H	Grubbs 大	2	記載の間違い	当該機関の回答通り、単位の間違いによるものと考えられる。
I	Grubbs 大	2	記載の間違い (部内のチェック体制の不備)	当該機関の回答通り単位の間違いであり、0.00401 mg/L と正しく記入されていれば、Grubbs の検定の棄却上限値 (0.00407 mg/L) を下回っていた。
J	Grubbs 大	2	単位の間違い。Mg/L とすべきところを ng/L のまま報告した。	当該機関の回答通り、単位の間違いによるものと考えられる。
K	Grubbs 大	2	検量点の見誤り。0.2、2、20 および 50 ppb で検量線を作成。20 ppb を除外した検量線で濃度を算出したため、大きな値となった。0.2、2 および 20 ppb で作成した検量線を用いると平均値付近の結果となった。	検量線の直線性が低い。その原因として、当該機関では「標準液を分取するマイクロシリンジの不具合」をあげている。 20 ppb と 50 ppb のいずれかを採用するというのは適切な対応ではない。良好な直線性が得られる濃度範囲を把握した上で、4 点ないしはそれ以上の濃度で検量線を作成することが望まれる。

*:1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

ISO 9001～9003 取得の有無および ISO/IEC 17025 (ガイド 25) 取得の有無について、いずれも平均値に有意差はみられないが、室間精度 CV に有意差がみられ、認証を取得している方が取得していない方よりも室間精度 CV が小さい値であった。

一方、MLAP 取得の有無および QMS 構築の有無では、いずれも、平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

2) 経験年数・実績等

経験年数および実績 (年間の分析試料数) の差異については、いずれも、平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

一方、分析 (主) 担当者以外による分析結果確認の有無では、平均値に有意差はみられなかったが、室間精度 CV には有意差がみられ、分析結果の「確認有り」の方が「確認無し」よりも室間精度 CV が小さい値であった。また、土壌試料および大気試料中の VOC 分析については、経験の有無で平均値および室間精度 CV の有意差はみられなかった。

3) 試料の保存状況等

試料の保存については、冷暗所で保存した場合と保存せずに直ちに分析した場合で、平均値に有意差がみられ、「保存しない (直ちに分析)」の水準の方が「冷暗所に保存」の水準よりも大きい値であった。一方、試料の保存温度については、「4℃未満」、「4℃以上 5℃未満」、「5℃以上 6℃未満」、「6℃以上 10℃未満」および「10℃以上」の水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。また、試料受取日および分析開始までの試料保存日数では、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差は見られなかった。

分析開始日については、「8/22 から 8/27 まで」と、「8/28 から 9/3 まで」、「9/4 から 9/10 まで」および「9/18 以降」の 3 つの水準の間で平均値に有意差がみられ、「8/22 から 8/27 ま

で」の水準の方が大きい値であった。また、分析日数でも水準間で平均値に有意差がみられ、「7日以上」の方が「1日未満」および「1日以上2日未満」の水準よりも小さい値であった。

4) 分析方法

「ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)」と「ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられ、PT-GC/MSの方がHS-GC/MSよりも小さい値であった（それぞれ、室間精度 CV 13.6%、17.9%）。

5) ページ・トラップ条件

ページ管容積が「5 mL」、「10 mL」「20 mL」および「25 mL」の4つの水準では、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「5 mL」と「25 mL」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられ、「25 mL」の方が小さい値であった（それぞれ、室間精度 CV 15.6%、8.76%）。なお、ページ管に導入した試料量については、水準間の室間精度 CV に有意差はみられていないが、「4 または 5 mL」と「25 mL」の水準間で同様の傾向がみられた（それぞれ、室間精度 CV 13.9%、9.18%）。

また、ページ管温度が「40℃未満」、「40℃以上 60℃未満」および「60℃以上」の3つの水準について、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「40℃未満」と「60℃以上」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられ、ページ管温度が低い方が小さい値であった（それぞれ、室間精度 CV 8.24%、16.9%）。

一方、クライオフォーカスを「使用する」および「使用しない」の水準間で、室間精度 CV には有意差はみられなかったが、平均値に有意差がみられ、「使用しない」方が平均値が小さい値であった。

その他に、装置のメーカー、装置の製造年、ページガスの種類、ページガス流量、ページ時間、トラップ管充填剤、ドライページガスの種類、ドライページガス流量、ドライページ時間、トラップ管脱着温度、トラップ管脱着時間、GC カラム導入時のスプリットの有無およびスプリット比の各項目について解析を行ったが、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

6) ヘッドスペース条件

ループ方式装置のループ体積で、「1 mL 未満」、「1 mL 以上 2 mL 未満」、「2 mL 以上 5 mL 未満」および「5 mL 以上」の4つの水準について、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「1 mL 以上 2 mL 未満」と「5 mL 以上」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられ、「1 mL 以上 2 mL 未満」の方が小さい値であった（それぞれ、室間精度 CV 16.3%、35.9%）。

また、圧力バランス方式装置の注入時間では、「0.2 min 未満」、「0.2 min 以上 0.5 min 未満」、「0.5 min 以上 1 min 未満」、「1 min 以上 2 min 未満」、「2 min 以上」の5つの水準について、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「0.2 min 以上 0.5 min 未満」と「1 min 以上 2 min 未満」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられ、「0.2 min 以上 0.5 min 未満」の方が小さい値であった（それぞれ、室間精度 CV 9.59%、20.0%）。

その他に、試料量、試験液の希釈倍率、バイアル容積、塩析操作、塩化ナトリウムの添加量、装置のメーカー、装置の製造年、平衡化温度、平衡化時間、GC への導入方法、トラップ方式のトラップ管充填剤、ループ体積、注入時間およびトラップ方式-トラップ回数、スプリットの有無、スプリット比、1回のページ流量およびページ時間の各項目について解析を行ったが、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

7) GC 条件

GC カラム 「624 系」、「AQUATIC (1 または 2)」、「CP7410」、「VOCOL」、「DB-1301」、「5MS 系」および「その他」の 8 つの水準では、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「624 系」と「AQUATIC」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられた。

また、内径が「0.18 mm」、「0.2 mm」、「0.25 mm」および「0.32 mm」の GC カラムでは、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「0.25 mm」と「0.32 mm」の水準間で室間精度 CV に有意差がみられた。

膜厚が「0.25 μm 」、「1 および 1.12 μm 」、「1.4 および 1.5 μm 」、「1.8 μm 」および「3 μm 」の GC カラムでは、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「1 および 1.12 μm 」と「1.8 μm 」の水準間、「1.4 および 1.5 μm 」と「1.8 μm 」の水準間で、室間精度 CV に有意差がみられた。

その他に GC 装置のメーカー、GC カラムの長さ、初期温度、最終温度、注入口温度、注入方法、キャリアーガスの制御モード、キャリアーガスの種類の各項目について解析を行ったが、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

8) MS 条件

「SIM」、「MC」および「その他」の 3 つのイオン検出法では、いずれの水準間でも平均値に有意差はみられなかったが、「SIM」と「MC」の水準間、ならびに「MC」と「その他」の水準間で、室間精度 CV に有意差がみられた。

その他に、MS 装置のメーカー、装置型式および定量用質量数の各項目について解析を行ったが、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

9) 標準液

すべての回答が混合標準液であった。標準原液のメーカー、標準原液の保存方法および検量線標準液の保存方法については、いずれも、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。また、検量線標準液の保存日数が「2 日未満」、「2 日以上 5 日未満」、「5 日以上 10 日未満」、「10 日以上 20 日未満」および「20 日以上」の 5 つの水準では、「5 日以上 10 日未満」と「20 日以上」の水準間で平均値に有意差がみられたが、保存日数と平均値の間に一貫した傾向は認められなかった。

10) 定量方法

内標準物質使用の有無、内標準物質の種類、空試験応答値/試料応答値および試料応答値/検量線最高濃度応答値について、水準間で平均値および室間精度 CV に有意差はみられなかった。

一方、検量線の作成点数が「4 未満」と「4 以上 6 以下」の水準間、および「4 未満」と「7 以上 9 以下」の水準間で、室間精度 CV に有意差がみられ、「4 未満」の水準がもっとも大きな値であった。

また、分析法検出下限値 (MDL) については、「0.0001 mg/L 未満」と「0.0001 mg/L 以上 0.0002 mg/L 未満」の水準間で、室間精度 CV に有意差がみられた。

(d) 過去の結果との比較

表 2-2-3-2(2) は、ベンゼンについて、今回の調査結果と過去の調査結果を比較したものである。室間精度 CV の比較では、今回の結果 (17.5%) は、平成 29 年度に実施した模擬水質試料の結果 (13.5%) よりもやや大きな値であるが、分析精度はほぼ同等であると考えられる。

表 2-2-3-3(2) 過去の結果との比較 (外れ値棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 29 年度	模擬水質	288	0.00173	0.000233	13.5
R 05 年度	模擬水質	313	0.00247	0.000431	17.5

(e) 総括評価・今後の課題

今回の調査では、Grubbs の検定で 11 回答が大きい値として棄却され、その棄却率は 3.4% (11/324) であった。棄却された回答のうち、報告単位の違い、あるいは標準原液濃度の誤認が原因と考えられるものが 7 回答であった。残りの 4 回答のうちの 1 回答は、検量線の直線性が悪いことが主な原因であるが、要因別の解析に記したように 4 点以上の濃度で検量線を作成することに加え、良好な直線性が得られる濃度範囲を日頃から把握しておくことが重要であると考えられる。特に、上あるいは下に凸の検量線が得られる場合には、MS の感度調節などを行うことで、あらかじめ適切な定量範囲を設定しておくことが良い。3 回答については直接的な棄却原因を明らかにすることはできなかったが、内標準物質のピーク面積が短時間に大きく変動していることから、装置の安定性等に問題がある可能性が考えられる。これに関しても、日頃から検出感度の変動に注意を払うことによって、より一層の精度向上を達成できるものと考えられる。

(4) シス-1,2-ジクロロエチレン

(a) 全体の傾向

回答数は322であった。「ND等」は0回答であった。Grubbsの検定による外れ値は14回答(小さい値2回答、大きい値12回答)であった。

外れ値等棄却後の308回答の平均値は0.0133 mg/L、室間精度CVは16.6%であった。回答のヒストグラムは裾野が広がったもののほぼ正規分布を示し、良好な結果であった。

外れ値等棄却後の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法が52回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法が253回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

Grubbsの検定で小さい値として棄却された2回答については、測定上のミスというよりはケアレスミスであり、分析担当者及び管理者(チェック者)の不注意によるものである。

Grubbsの検定で大きい値として棄却された12回答については、単位の間違いが6回答であり、標準溶液・検量線に関する確認不足が5回答、測定条件の検討不足が1回答であった。JIS等の公定法だけでなく、分析機関で定めているSOPを守って測定することは非常に重要であり、分析機関における精度管理指針を持ち、常に精度管理を行いつつ分析を行う必要がある。

単位の間違い、標準溶液の濃度の間違いなどはケアレスミスであり、SOPに基づいた測定担当者ベースの確認が求められる。また、複数人のチェックを行う場合には、検量線やBLレベルなど日常的な管理項目を確認することが重要である。

表 2-2-3-4(1) 棄却されたデータの個別の原因・理由

機関	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 小	2	分析結果表への入力桁間違い	提出された書類では試料量が1 mLであったのに対し、計算は10 mLで行っていた。計算の確認不十分である
B	Grubbs 小	不明	ベンゼンを報告するつもりが、間違えて1,2-ジクロロエチレンの欄に値を入れてしまいました。	当該機関の推察の通りである。入力場所の間違いと考えられる。
C	Grubbs 大	1	当該分析時に標準液メーカーを変更したため、標準原液濃度が従前の1/10であることの確認不足による検量線濃度の計算間違い。	当該機関の推察の通りである。標準原液の濃度確認が不十分であったと考えられる。
D	Grubbs 大	2	標準液の段階希釈作成時の不手際により、標準液が揮発したことで濃度が低下し、検量線の傾きが小さくなったため。	日常的な精度管理としての検量線の傾きの違いに気が付かなかったと考えられる。内標準物質との比率などをチェック項目とすると良い。
E	Grubbs 大	1	分析結果報告書の濃度単位の確認が不十分だったため。	単位の間違いであり、当該機関の推察の通りである。
F	Grubbs 大	1		各検量線用標準液における濃度に対する面積比(Area/conc)がバラついていることから、標準溶液に問題があると考えられる。標準溶液の調製方法、保管方法、検量線のデータ検証方法など検討する必要があると考えられる。
G	Grubbs 大	2	過去の測定データと比較して、内標に対する標準液のピークが低い傾向にあり、かつ当日の測定でサンプルに対し標準液のほうが内標のピークが大きい傾向にあったことから、濃度が高めに計算されたため。	当該機関の推察の通りである。

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因・理由
H	Grubbs 大	2	報告単位の間違い。mg/L で報告すべきところ、 μ g/L で報告してしまった。測定結果が μ g/L で表され、そのまま記載し報告してしまった。	当該機関の推察の通りである。
I	Grubbs 大	2	回答無し	報告値が大きく異なる点から単位の間違い、他の VOC でも同様の外れ値が認められることから希釈あるいは標準溶液の濃度設定の間違いが考えられる
J	Grubbs 大	2		単位の間違いであると考えられる。
K	Grubbs 大	2	1, ヘッドスペースのサンプルループが 1 mL であったため注入量が少なかった。 2, 試料量が 10 mL であり少なかった。 3, 塩化ナトリウム量が 2g であり、少なかった。	当該機関の回答のうち、塩化ナトリウム添加量が少なかったことに関しては、感度不足につながった可能性があるが、大きな定量結果には直接つながらない。ヘッドスペース条件のサンプルループの容積 1 mL 以上 2 mL 未満、試料量 10 mL は、本調査の最も一般的な条件だった。検量線が曲線になっていることから分析装置に汚れや活性点ができていることが考えられる。
L	Grubbs 大	2	部内のチェック体制の不備	単位の間違いであり、チェック体制の不備があると考えられる。
M	Grubbs 大	2	マイクログラム毎リットルとしなければいけないところをナノグラム毎リットルのまま報告してしまった。	当該機関の推察の通りであり、単位の間違いである。
N	Grubbs 大	2	検量点の見誤り。 1, 4-ジオキサンを除く物質の検量線を「 $0.2 \cdot 2 \cdot 20 \cdot 50\text{ppb}$ 」で作成。50ppb の結果が理論値に近く、20ppb が 35ppb 程度を指していたため、20ppb を外して算出した。 中間報告を受けて、50ppb を外し 20ppb を採用した状態で計算した結果、平均値近くの結果が得られた。 実際は、50ppb がズレていた事に気づかず計算させた。	当該機関の考察のように検量線の作成ミスと考えられる。自身で指摘しているように 50ppb の測定での異常だが、濃度の変化、標準溶液のバイアルに添加した液量のミス、検出器の設定ミス(マルチプライヤーの電圧設定)などを確認し、測定条件を見直す必要がある。

*:1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 分析方法

「パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)」と「ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)」で両者の結果に有意差は認められず、同等の結果が得られていると考えられる。

2) パージ・トラップ条件

パージ・トラップにおいてドライパージ条件におけるガスの種類で測定値に有意差が認められ、ヘリウムで平均値が若干低めの結果(0.0122 mg/L)となった。また、クライオフォーカスの使用の有無においても使用した場合に平均値が有意に低い結果(0.0115 mg/L)となった。

3) ヘッドスペース条件

ヘッドスペース法では導入方法では圧力バランス方式で他の方式より平均値が有意に高い結果(0.0142 mg/L)となった。

4) GC 条件

キャリアーガスは、ヘリウムが最も多く 283 回答、水素ガスが 12 回答、窒素ガスが 6 回答

であった。この3種類のガスで平均値に有意差は認められないものの、水素ガスが最も室間精度 CV が小さい結果であった。

(d) 過去の結果との比較

表 2-2-3-4(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 29 年度	模擬水質	338	0.00449	0.000626	13.9
R 05 年度	模擬水質	308	0.0133	0.00221	16.6

過去には1回の調査が行われているが、今回の調査の方が約3倍高濃度であったが、室間精度 CV は若干大きな値となった。水試料中の VOC はページ・トラップ法でもヘッドスペース法でも自動化が進んでおり、人の差が出にくい測定であると考えられる。当該項目は、日常的に測定している項目の1つであると考えられることから、多くの分析機関では問題なく測定されていたと考えられる。

(e) 総括評価・今後の課題

結果のヒストグラムは正規分布を示し、概ね良好な結果が得られたと考えられる。また、ヘッドスペース法とページ・トラップ法と2つの測定方法でも有意差が認められなかったことやその他の条件でも有意差が認められないことから、JIS に準拠した方法で速やかに測定することが重要であると考えられる。また、ヘリウム不足の問題に対し、キャリアーガスの種類では測定値に影響を与えないものの、水素ガスで室間精度 CV が小さい結果が得られた。しかし、本調査では水素ガスの回答数が5%以下であったことから、さらなるデータの蓄積が必要である。

また、検量線や単位に関するケアレスミスが少なからず認められた。実際の依頼分析等でこのような初歩的なミスは大きな問題となる。参加機関の測定担当者は日常業務と同様のチェックを行い、報告をすることが望まれる。今後の課題は、室間精度 CV が16.6%とやや大きいと感じられることから、JIS 等の公定法に従った分析条件を遵守することや、各機関で内部精度管理を充実させ、正常に分析できる状態を確認することが重要である。

(5) 1,4-ジオキサン

(a) 全体の傾向

回答数は287であった。「ND等」は1回答であった。Grubbsの検定による外れ値は16回答(小さい値9回答、大きい値7回答)であった。

外れ値等棄却後の270回答の平均値は0.0190 mg/L、室間精度CVは10.8%であった。回答のヒストグラムは、若干広がりはあるものの正規分布を示し、全体として概ね良好な結果が得られたと考えられる。

外れ値等棄却後の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法が45回答、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法が222回答だった。

(b) 外れ値等の棄却原因の解析

「ND等」として棄却された1回答は、1,4-ジオキサンの環境基準である0.05 mg/Lを報告下限値に設定しており、本調査における配布試料中の濃度はそれを下回ったためNDとして報告した。Grubbsの検定で小さい値として棄却された9回答については、標準溶液或いは内標準物質の添加量などに問題が多く認められた。

Grubbsの検定で大きい値として棄却された7回答については、単位の違い、標準液の濃度の違い(混合標準液の場合、1,4-ジオキサンは他の物質と比べて10倍濃度が高いことがある)が認められた。

単位や標準溶液の濃度の違いについては、最も初歩的な間違いであり、実際の計量の現場ではあってはならないことである。標準原液の濃度や希釈した標準液については単位も含め、ボトルなどに明記し、計算式では単位も含め明示することが必要である。

また、検量線の不具合や測定条件の不具合については、担当者自身によるチェックが不十分であり、クロマトをよく見ていないこと等が考えられる。

表 2-2-3-5(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	ND	2	設定していた報告下限値(定量下限値)を下回ったため。	当該機関の推察の通り。
B	Grubbs 小	1		検量線、ピーク強度、BLのレベルなど特に問題は見出せなかった。標準液の濃度が設定値からずれた可能性が考えられる。
C	Grubbs 小	2		ISを使用していないこと、標準の濃度にずれが生じていることが要因であり、そのほかに塩析を行っていないことが考えられる(塩析は感度向上のため)。
D	Grubbs 小	2	GC-MSの機器の設定のところで内標準物質の濃度を変更した際、その変更を機器の設定に反映するのを失念していた為。	標準溶液の測定時に感度係数(RF)をチェックすることが推奨される。
E	Grubbs 小	2	検量線用のスタンダードの濃度が1,4-ジオキサンのみ他項目の10倍で作成しているにもかかわらず、他項目と同じ検量線濃度で計算していた。	当該機関の推察の通り、標準溶液の濃度が間違っていることが主要因であると考えられる。
F	Grubbs 小	1	検量線範囲が不適当であった	当該機関の推察の通り、定量範囲と検量線の範囲が対応していないことが原因であると考えられる。

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
G	Grubbs 小	2	1, ヘッドスペースのサンプルループが 1 mL であったため注入量が少なかった。 2, 試料量が 10 mL であり少なかった。 3, 塩化ナトリウム量が 2 g であり、少なかった。	主要因として、測定値が検量線の範囲から外れている点と装置の汚れ（メンテナンス不足）が挙げられる。その他に、当該機関が推察しているように、塩析が不十分であり、規格から外れていることも考えられる。
H	Grubbs 小	1	測定後のクロマトグラムを確認していなかったため、波形処理が適切に行われていないのを見落としていた。	検量線や標準液の再現性の測定、BL レベル、試料量を変えた測定など特に問題は見出せなかった。当該機関が推察しているように波形処理に問題があったと考えられる。
I	Grubbs 小	2	回答無し	情報が少ないので的外れかもしれないが、結果から標準液の濃度を確認する必要があると考えられる。
J	Grubbs 小	2	1, 4-ジオキサンは、感度向上のため水酸化ナトリウムを添加しているが、今回は添加しなかった。	STD 系列と IS の濃度が離れすぎることが原因の 1 つと考えられる。また、水酸化ナトリウムの影響を確認すべきである。
K	Grubbs 大	1	当該分析時に標準液メーカーを変更したため、標準原液濃度が従前の 1/10 であることの確認不足による検量線濃度の計算間違い。	当該機関の推察の通りであると考えられる。
L	Grubbs 大	1	分析結果報告書の濃度単位の確認が不十分だったため。	当該機関の推察の通り、単位の間違いであると考えられる。
M	Grubbs 大	1		試料の強度が検量線検量線の範囲を超過していることが原因であると考えられる。
N	Grubbs 大	2	回答無し	単位の間違い、内標準の面積が安定していない(添加時のばらつきか?)及び不適切な検量線(ゼロを通す検量線を採用)が原因であると考えられる。
O	Grubbs 大	2		単位の間違いが考えられる。
P	Grubbs 大	2	部内のチェック体制の不備	単位の間違いが考えられる。
Q	Grubbs 大	2	回答無し	単位の間違い、及び MS の感度のばらつき、高い BL レベルなどが原因であると考えられる。

*:1. パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、2. ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

(c) 要因別の解析

1) 国際的な認証等の取得

国際的な認証を取得している回答では有意に室間精度 CV が小さかった。

2) 分析開始日

回答数は少なかったものの分析開始日が遅くなると室間精度 CV が大きくなった。

3) 分析方法

「パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS)」と「ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS)」で両者の結果に有意差は認められず、同等の結果が得られていると考えられる。

4) ヘッドスペース条件

ヘッドスペースで塩析を実施した方の平均値が有意に高くなった。

5) GC 条件

分析カラムは 624 系カラムが VOCOL 系カラムより平均値が有意に高くなった。

注入口温度で 50℃未満では 200 以上 250℃未満よりも平均値が有意に高くなった。また、150 から 200℃未満で最も室間精度 CV が小さくなった。

キャリアーガスでは窒素が最も室間精度 CV が大きくなった。

6) 定量方法

内標準物質を使用しないと室間精度 CV が大きくなること、1,4-ジオキサン- d_8 の内標準が最も室間精度 CV が小さくなること、検量線は作成点数が多い方が室間精度 CV は小さくなること、などが認められた。

(d) 過去の結果との比較

表 2-2-3-5(2) 過去の結果との比較（外れ値棄却後）

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 28 年度	模擬水質	263	0.0251	0.00289	11.5
H 29 年度	模擬水質	219	0.00978	0.00121	12.3
R 05 年度	模擬水質	270	0.0190	0.00206	10.8

今回は過去 2 回と比べると、濃度もほぼ同レベルであり、マトリックスも複雑ではなかったことから、室間精度 CV もほぼ同レベルであった。

(e) 総括評価・今後の課題

1,4-ジオキサンは他の物質と比べ標準原液中濃度が 10 倍高いものが多いこともあり、単純な標準液の濃度の間違いや単位の違いが多くみられた。VOC 測定では自動化が進んでおり、検量線の濃度、試料量、添加する内標準の量(濃度)等が分析機関の設定するパラメータとして測定のポイントとなる。通常の測定では検量線の作成、ブランク試料の測定、既知濃度試料の測定などの後に実際の試料測定になると考えられる。ここで重要なのは検量線の直線性ととも傾きや切片などにも着目することである。良好な状態と異なる点があれば、原因を追求し、改善すべきである。チェック体制の不備ではあるが、担当者が測定については普段と変わらない状況であることを確認すべきである。内部精度管理に関するチェックリストや試料量などの正確な記録が求められる。

(6) 参照項目

(a) 全体的な傾向

回答数は、トランス-1,2-ジクロロエチレンの 300 回答からトリクロロエチレンの 311 回答の間であり、詳細項目に比べて 10 回答程度少なかった。参照項目及び詳細項目は、標準液の調製に全ての調査対象項目が含まれる市販の混合標準原液を使用できること、ヘッドスペース-GC/MS あるいはパージ・トラップ-GC/MS により一斉分析が可能であることが、回答数を詳細項目と同程度に保つことができた要因と思われる。

外れ値等と判定された事例のうち検出下限値未満 (ND) は、1,2-ジクロロエタンで 1 回答、四塩化炭素で 2 回答あった。これらの機関が提出したクロマトグラムおよび検量線データを解析したところ、前者は、混合標準試料に含まれていた 1,2-ジクロロプロパンの (CH_3Cl) 脱離フラグメントイオンを 1,2-ジクロロエタンのものと誤同定したと推察された。ちなみに VOCs の分析に汎用されている無極性から微極性の GC キャピラリーカラムを使った分析における 1,2-ジクロロエタンの溶出位置は、ベンゼンの前後である。公表されている分析例と自分のデータとを比較すれば誤同定を回避できたと考えられる。四塩化炭素を ND とした回答の一つは、1,1,1-トリクロロエタンの分子イオンを四塩化炭素の 1 塩素原子脱離フラグメントイオンと誤同定したと推察された。もう一方の回答は、定量値が検量線の範囲外 (最小濃度より低い) の濃度になったために ND と報告したと推察された。

Grubbs の検定による外れ値は、トリクロロエチレンで 11 回答 (小さい値 0 回答、大きい値 11 回答)、トランス-1,2-ジクロロエチレンで 17 回答 (小さい値 4 回答、大きい値 13 回答)、1,2-ジクロロエタンで 11 回答 (小さい値 0 回答、大きい値 11 回答)、四塩化炭素で 8 回答 (小さい値 0 回答、大きい値 8 回答) だった。

Grubbs の検定で外れ値と判定されたのべ 19 回答のうち 8 回答は測定した全詳細項目又は 1,4-ジオキサンを除く 3 項目及び全参照項目について同濃度側の外れ値であった。これらの 8 回答では、測定項目に共通する要因により外れ値と判定されたと考えられた。例えば、単位記載ミス、濃度計算ミス、検量線作成用標準試料調製ミスが考えられる。全ての項目ではなかったが複数の詳細項目又は参照項目で外れ値を報告した回答は 5 回答あった。これらの中の 4 回答においては、外れ値となった大小方向が同じだった。これら 4 回答で外れ値となった原因としては、検量線の正確度の問題が考えられたが、確認はできなかった。残りの 1 回答は、テトラクロロエチレンで大きい値、トランス-1,2-ジクロロエチレンで小さい値となっていた。当該機関が提出したクロマトグラムからは (検量線データ不提出)、原因を推測することができなかった。参照項目の中の 1 項目のみで外れ値を報告した回答は 6 回答あった。これらの機関が提出したクロマトグラム及び検量線を解析したところ、複数回答で報告濃度の計算ミスあるいはデータ転載ミスが認められた。また、1 回答では、外れ値と判定されなかった詳細項目及び参照項目の報告値が Grubbs 検定の上限値に近かったことから、標準試料調製における誤りが疑われた。

Grubbs の検定で棄却する上限値と下限値との比は、トリクロロエチレンが 4.2、トランス-1,2-ジクロロエチレンが 4.4、1,2-ジクロロエタンが 3.1 だったのに対して四塩化炭素が 12 だった。四塩化炭素で比が大きかった要因としては、四塩化炭素の配布試料中の濃度が最小だったことが影響した可能性がある。加えて、四塩化炭素が他の参照項目に比べてヘンリー定数が大きく、ヘッドスペースサンプラーもしくはパージ・トラップサンプラーに供試する試料調製中に揮発しやすい物理化学的性状があることも影響した可能性が考えられた。

室間精度 CV は、最小が 1,2-ジクロロエタンの 13.8%、最大が四塩化炭素の 22.7%だった。

この結果は、Grubbs の検定結果の棄却上限値と下限値の比について述べた解析が適用できる。

(b) 過去の結果との比較

参照項目について統一分析精度管理調査でこれまでに実施した結果を下表にまとめて示す。
なお四塩化炭素の調査はこれまで実施されたことがない。

表 2-2-3-6(1) 過去の結果との比較 (トリクロロエチレン) (外れ値等棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 02 年度	模擬排水	283	0.745	0.117	15.8
H 06 年度	模擬河川水	365	0.0132	0.00380	28.9
H 28 年度	模擬水質	313	0.00602	0.000918	15.3
H 29 年度	模擬水質	283	0.00181	0.000253	14.0
R 05 年度	模擬水質	300	0.00236	0.000392	16.6

表 2-2-3-6(2) 過去の結果との比較 (トランス-1,2-ジクロロエチレン) (外れ値等棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 29 年度	模擬水質	326	0.00836	0.00125	14.9
R 05 年度	模擬水質	283	0.0112	0.00190	17.0

表 2-2-3-6(3) 過去の結果との比較 (1,2-ジクロロエタン) (外れ値等棄却後)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H 29 年度	模擬水質	341	0.00190	0.000251	13.2
R 05 年度	模擬水質	294	0.00159	0.000220	13.8

回答数は減少した。室間精度 CV%は、平均値が近かった平成 29 年度とほぼ同じだった。

(c) 要因別の解析

分析項目に共通して、回答数の 8 割強がヘッドスペース-GC/MS 法を 2 割弱がページ・トラップ-GC/MS 法を採用していた。これらの分析法と分析精度との関係については、

1,2-ジクロロエタンでヘッドスペース-GC/MS 法の室間精度 CV がページ・トラップ-GC/MS 法に比べて有意に大きかった。

キャリアーガスに関しては、分析項目に共通してヘリウムガスを使用した回答が約 92%、水素ガスを使用した回答が 5~6%、窒素ガスを使用した回答が 2~3%あった。キャリアーガスと分析精度との関係については、トランス-1,2-ジクロロエチレンで窒素ガスを使用した回答の室間精度 CV%がヘリウムガスを使用した回答と水素ガスを使用した回答に比べて有意に大きかった。1,2-ジクロロエタンでは、窒素ガスを使用した回答の平均値がヘリウムガスを使用した回答及び水素ガスを使用した回答のそれらに比べて有意に大きく、水素ガスを使用した回答の室間精度 CV が、ヘリウムガスを使用した回答及び窒素ガスを使用した回答のそれらに比べて有意に小さかった。

測定項目毎に、分析法別、キャリアーガスの種類別に報告値の大小を調べた。その一例を

下図に示す。

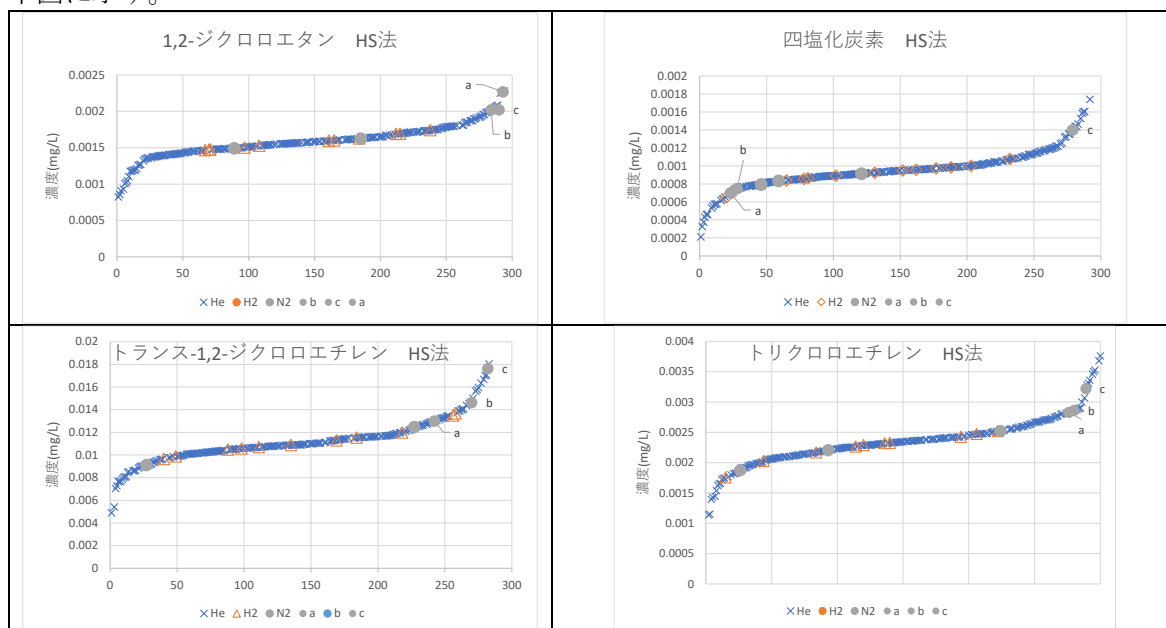


図 2-2-3-6(1) 種類の異なるキャリアガスを用いてヘッドスペース GC/MS 法により測定した機関の測定結果(外れ値を除く) 凡例 a, b, c は参加機関名で全て窒素ガスを使用していた

図から分かるように窒素キャリアガスを用いてヘッドスペース GC/MS 法により測定した 3 回答の結果が各水準の平均値又は室間精度 CV の有意差検定結果に影響していた。すなわち、これらの回答が比較的高い結果を報告した 1,2-ジクロロエタンとトランス-1,2-ジクロロエチレンについては、キャリアガスの水準間で平均値又は室間精度 CV に有意差が認められ、平均的な値を報告したトリクロロエチレンと四塩化炭素については有意差が認められなかった。

1,2-ジクロロエタンについての 3 回答の報告値は、キャリアガスに無関係に分析方法で設けた水準間の認められた室間精度 CV の有意差にも反映されたと推察された。

窒素キャリアガスを用いてヘッドスペース GC/MS 法により 1,2-ジクロロエタン及びトランス-1,2-ジクロロエチレンを分析し比較的高い結果を報告した 3 回答が提出したクロマトグラム及び検量線を解析したが、高い定量値に繋がった要因を見つけることはできなかった。

(d) 総括評価・今後の課題

検出下限未満 (ND) を報告した回答においては、イオンクロマトグラムピーク同定手順の見直し、試料濃度をカバーする検量線濃度範囲の確保が求められる。Grubbs の検定で外れ値を報告した機関に対しては、計算ミスやデータの書き写しのミスをなくすために分析手順全体を見直して、標準作業書 (SOPs) を改訂する必要があるだろう。外れ値を報告した回答を除けば、参照項目に関して前回の調査以降も分析精度を維持できていると考えられる。ただし、試料濃度が低かった四塩化炭素の室間精度 CV は比較的大きかったことから、再精度管理調査が望まれる。

(7) 共通試料3 (模擬水質試料) のまとめ

(a) 全体的な傾向

詳細項目の回答数は、1,4-ジオキサンが最小の287回答、テトラクロロエチレンとベンゼンが同数で最大の324回答であった。参照項目では、トランス-1,2-ジクロロエチレンが最小の300回答、トリクロロエチレンが最大の311回答であった。1,4-ジオキサンの分析に使用された標準原液は、混合標準原液が217回答、個別標準原液が64回答だったのに対して、他の詳細項目では全回答が混合標準原液だった。1,4-ジオキサンの回答数が比較的少なかった原因は、他項目とは別に標準液を調製する必要があると判断し、他項目との一斉分析を見送った機関があった可能性がある。

参加機関から提出された報告書の中には、ヘリウムガスを用意できなかったために調査に参加しなかったとの記述が見られた。ヘリウムガスの入手が困難な現状にあっても、水質中揮発性有機化合物分析精度管理に対する分析機関の関心が維持されていると考えられる。

外れ値等となった回答数は、最小が四塩化炭素の8から最大が17の1,4-ジオキサンとトランス-1,2-ジクロロエチレンで、棄却率は3.3~5.9%だった。Grubbs 検定の棄却上限値と下限値の比は、最小が1,4-ジオキサンの2.3、最大が四塩化炭素の12であった。

室間精度 CV は、最小が1,4-ジオキサンの10.8%、最大が四塩化炭素の22.7%だった。水中の四塩化炭素分析については、本調査ではじめての実施であり、室間精度 CV を大きくする要因が内包されている可能性があるため、今後、追跡調査等で確認が必要と思われる。

(b) 過去の結果との比較

室間精度 CV については、同じ模擬水質試料を用いた平成29年度の調査結果と比較してジクロロメタン (外れ値を除いた回答の平均値の比 (本調査/平成29年度) : 3.4)、1,4-ジオキサン (3.0)、トランス-1,2-ジクロロエチレン (1.3)、1,2-ジクロロエタン (0.83) で室間精度 CV に違いが認められなかった。

テトラクロロエチレン (1.0)、ベンゼン (1.4)、シス-1,2-ジクロロエチレン (3) では、室間精度 CV が若干上昇していた。

(c) 要因別の解析

参加機関が提出したラボ体制、試料の取り扱い条件、前処理条件、機器分析条件、標準液の調製条件をそれぞれ水準分けし、平均値と室間精度 CV%の有意差を検定し、分析精度に影響した要因を検討した。詳細項目を横断して多重比較検定結果を整理した結果、以下の傾向が認められた。

1. 分析にかかる認証の取得：室間精度 CV は「無し」 > 「有り」
2. 分析担当者以外による分析結果の確認 (1,4-ジオキサンを除く4項目)
：室間精度 CV は「無し」 > 「有り」
3. 分析に使用した精製水の種類 (ベンゼン及び1,4-ジオキサンを除く3項目)
：室間精度 CV は「蒸留水」 > 「ミネラルウォーター」
4. ループ方式のヘッドスペースサンプラーの容積 (1,4-ジオキサンを除く4項目)
：室間精度 CV は「5 mL 以上」 > 「5 mL 未満」
5. GC カラムの内径 (テトラクロロエチレン及び1,4-ジオキサンを除く3項目)
：室間精度 CV は「0.32 mm」 > 「0.32 mm 未満」
6. GC カラム液相の膜厚 (テトラクロロエチレンを除く4項目)
：室間精度 CV は「1.8 μ m」 > 「1 及び 1.12 μ m」

7-1. キャリヤーガスの種類

：室間精度 CV は「ヘリウムガス」 > 「水素ガス」

7-2. キャリヤーガスの種類（テトラクロロエチレン及びベンゼンを除く 3 項目）

：室間精度 CV は「窒素ガス」 > 「水素ガス」

8-1. 検量点数（ジクロロメタン及びテトラクロロエチレンを除く 3 項目）

：室間精度 CV は「4 点未満」 > 「4～6 点」 及び 「7～9 点」

8-2. 検量点数（ジクロロメタン及びテトラクロロエチレン）

：有意差は認められなかったが、「4 点未満」の水準の室間精度 CV% が大きい傾向があった。

本調査では、ヘリウムガスの代替ガスとして水素ガス又は窒素ガスを使用することの分析精度への影響を調べることを調査目的の一つに設定していた。GC キャリヤーガスの種類についての多重比較検定結果は上述のとおりである。ページ・トラップ法にけるページガス及びドライページガスについての回答は次のとおりだった。両ガスに窒素ガスを使用した回答がヘリウムガスを使用した回答の約 4 倍多かった。多重比較検定結果では、測定対象項目毎に共通する平均値及び室間精度 CV の有意差は認められなかった。まとめると、GC キャリヤーガスに水素ガスまたは窒素ガスを用いることによる分析精度の悪化は認められなかった。さらに、ページ・トラップ法のページガス及びドライページガスとして窒素ガスを用いることについても、分析精度の悪化は認められなかった。

（d）総括評価・今後の課題

環境省がまとめた令和 3 年度の井戸の概況調査結果において VOCs の環境基準値を超過した井戸は、クロロエチレンで 4 本（超過率 0.2%）、1,2-ジクロロエチレン（シス・トランス体）で 2 本（超過率 0.1%）、トリクロロエチレンで 2 本（超過率 0.1%）、テトラクロロエチレンで 2 本（超過率 0.1%）であった。このことから、環境調査により VOCs の濃度の時間的及び空間的变化を把握するためのモニタリングには、今回の調査試料より低い濃度での分析精度の確認がモニタリングデータ解析の一助になると考えられる。

測定項目の物理化学的特性、室間精度 CV を表 2-2-3-7(1) にまとめて示す。

表 2-2-3-7(1) 測定項目の物理化学的特性、室間精度 CV

物質	分子量	水溶解度 (mg/L)	蒸気圧 (kPa)	ヘンリー定数 (kPa・m ³ /mol)	ヘンリー定数/ 分子量 ^{0.5}	室間精度 CV (%)
ジクロロメタン	84.93	13000	58.0	0.329	0.0357	15.9
テトラクロロエチレン	165.83	206	2.47	1.79	0.139	19.5
ベンゼン	78.12	1790	12.6	0.562	0.0636	17.5
シス-1,2-ジクロロエチレン	96.94	3500	28.7	0.341	0.0347	16.6
1,4-ジオキサン	88.11	1000000	5.08	0.000486	0.0000518	10.8
トリクロロエチレン	131.39	1280	9.2	0.998	0.0871	16.6
トランス-1,2-ジクロロエチレン	96.94	6300	44.8	0.682	0.0693	17.0
1,2-ジクロロエタン	112.99	2800	7.11	0.286	0.0269	13.8
四塩化炭素	153.82	793	15.3	2.80	0.225	22.7

測定項目間の本調査室間精度 CV の値と水溶解度の対数値との間には負の相関関係 (r^2 値 0.64) が認められた。一方蒸気圧との間には相関関係は認められなかった (室間精度の r^2 値 0.0014)。ヘンリー定数及びヘンリー定数/分子量の平方根との間には、正の相関関係が認められた。

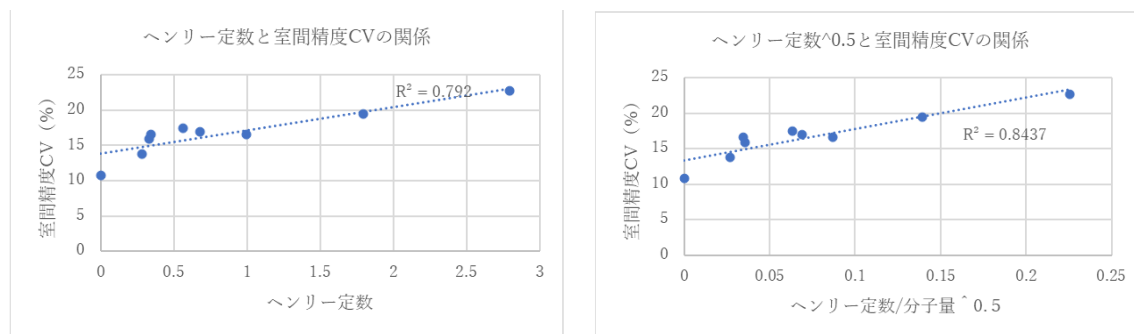


図 2-2-3-7(1) ヘンリー定数及びヘンリー定数/分子量の平方根と室間精度 CV の関係

測定操作において試料が空気にさらされる工程での揮散が分析精度を悪化させている可能性が示唆される。揮散する工程としては、配布試料のバイアルへの分注、濃度系列標準液 (/メタノール) の精製水への添加、試料を入れたバイアルへの内標準液 (/メタノール) 添加があげられる。これらの工程で VOCs の揮散を最小にするには、実験室の温度管理に配慮すること、バイアルに採った配布試料及び精製水に添加する標準液や内標準液溶媒であるメタノールの比重 (0.791 g/mL、25 °C) が水に比べて小さいのでシリンジニードルの先をバイアルの底の近くまで入れて素早く添加すること (ゆっくり添加すると、メタノールと一緒に VOCs がシリンジニードルから出した位置から上昇して液の表面に広がりやすい)、添加したらバイアルキャップをできるだけ素早く閉めること、バイアルキャップを閉めたら隙間がないことを確認することがポイントになる。

Grubbs の検定で外れ値となった回答の多くは単位の違い等のケアレスミスであり、この傾向は従前の高等精度管理調査結果と同様であった。分析者以外の分析結果の確認がないケースも見られたことから、SOPs の項目に” 分析担当者以外の者が報告書の単位を確認する”を加えることを推奨したい。また、外れ値のデータを精査すると検量線の不備が散見された。揮発性有機化合物標準の取り扱い温度管理やマイクロシリンジでの添加の手技など技術を要する部分もあるが、それ以外にも JIS で定められている検量点数未満のものや、各濃度段階の設定濃度と検量線から算出した実測濃度の乖離が大きいにも関わらず、再作成せずに定量しているケース、乖離が大きい点を恣意的に外した検量線を使用しているケースも見られた。検量線の濃度範囲外で定量しているケースもあった。濃度既知の標準液を使用して検量線を作成し、そこから濃度未知試料を定量する分析方法であるため、指標となる検量線が精確に作成できなければ正しい定量を行うことはできない。検量線の濃度範囲や点数等を適切に設定し、その中央付近で定量を行うことが望ましい。また、検量線濃度の調製に誤りがないか確認するため、JCSS 標準原液を用いた濃度チェックを行うなどの工夫も重要と考える。

詳細項目の中で物理的性質から揮発性が高いテトラクロロエチレンについては標準原液、検量線用標準液を冷凍保管することで室間精度 CV が小さかったことから、冷凍保管が精度向上に有効なことが示唆された。最新の研究において、ページ・トラップ-GC/MS 分析用検量線用標準液の調製や試料のバイアル瓶への分取に使用する器具・溶媒等を冷却して行うことの

有効性が指摘されているので、同様の操作をヘッドスペース-GC/MS 分析に適用することの有効性についての検討が待たれる。

本調査において、代替ガスを使用した機関では、以下のような特徴が認められた。GC カラムについては、全体的には長さ 60 m が 7 割、長さ 25 m が 2 割を占めていたが、窒素キャリアガスでは 60 m カラム（内径 0.25 mm 又は 0.32 mm）、水素キャリアガスでは 25 m（内径 0.2 mm）又は 20 m（内径 0.18 mm）のカラムを採用した機関がほとんどであった。一方、スプリット比では、10～300 と幅広い数値が採用された水素ガスに対して、窒素ガスでは 3～15 と低めであった。また、ページ・トラップ分析で、ページガスに窒素ガスを用いる場合は、ページガス流量を多く、ページ時間を長くする傾向が認められた。

水中 VOCs 分析に代替ガスを用いる場合の適正条件の情報を集積し、分析機関に周知していくことが重要と考えられる。