

**平成21年度
環境測定分析統一精度管理調査結果
概要**

(平成22年度ブロック会議資料)

調査対象試料・項目

基本精度管理調査

- ・模擬排水試料・・・**共通試料1**
(COD、全窒素、硝酸性窒素分析用)

ラクトース水和物、グリシン、硝酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム及び塩化ナトリウムを水に溶かして、調製する。
500mlポリエチレン製の瓶に約500mL入れる。
参加機関へは瓶を1個送付

試料中の濃度(調製濃度)は、排水基準値程度を目途とする。

硝酸性窒素に関する排水基準としては、「アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物」であり、「アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計量」としての基準である。

調査対象試料・項目

基本精度管理調査

- ・廃棄物(ばいじん)試料・・・共通試料2
(溶出試験:重金属類分析用) H20の追跡調査
 - 溶出試験 鉛(Pb)
 - 銅(Cu)
 - カルシウム(Ca)

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取
50 において乾燥
夾雑物を除去
100メッシュのふるいを通過した部分を集める
混合・均質化(Vブレンダー)
500mlポリエチレン製の瓶に約160g入れる。
参加機関へは瓶を1個送付

追跡調査

・追跡調査 昨年度(20年度)に引き続き実施

試料	項目	追跡調査の概要
廃棄物 (ばいじん)	溶出試験 : 重金属類	・昨年度は、溶出液試料(溶液の試料)として実施している。
		・今年度は、検液の作成(溶出操作等)も含めた調査とする。

調査対象試料・項目

高等精度管理調査

・ばいじん試料(ダイオキシン類分析用)・・・**共通試料3**

H20の追跡調査

PCDDs及びPCDFs異性体:2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)

PCDDs及びPCDFs同族体

DL-PCB異性体:ノンオルト4項目、モノオルト8項目

TEQ(毒性当量):異性体の分析結果にTEFを乗じて算出

TEFはWHO/IPCS(2006)による

廃棄物焼却施設においてばいじんを採取

50 において乾燥

夾雑物を除去

100メッシュのふるいを通した部分を集める

混合・均質化(Vブレンダー)

100mlガラス製の瓶に約50g入れる

参加機関へは瓶を1個送付

追跡調査

・追跡調査 昨年度(20年度)に引き続き実施

試料	項目	追跡調査の概要
廃棄物(ばいじん)	ダイオキシン類	・昨年度よりも低濃度である。(注)

(注)昨年度の参加機関の平均値は1.11ng-TEQ/gであり、室間精度(CV)は9.0%と良好な結果であった。

参加機関の平均値は、0.325ng-TEQ/gであり、昨年度の約1/3の濃度であった。

高等精度管理調査 **調査対象試料・項目**

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)・・・**共通試料4**
詳細項目(ベンゼン、1,3-ブタジエン、トリメチルベンゼン類
及びジクロロジフルオロメタン(CFC12)) 4項目
参照項目(トリクロロエチレン等) 38項目

・試料ガスの調製フロー

- 1.質量比混合法により中間原料ガス1(1,3-ブタジエン等)を調製
- 2.質量比混合法により液体混合原料(ベンゼン等)を調製
- 3.質量比混合法により1.と2.を用いて中間原料ガス2を調製
- 4.中間原料ガス2をさらに質量比混合法により希釈して、
人工空気ベースの試料ガスを調製(容器47L、充填圧力10MPa)。
- 5.純水を容器容量10Lあたり50 μ L添加

・試料採取容器(キャニスター)への試料ガスの充填

- 1.参加機関より送付された試料採取容器(6L)
- 2.容器内の真空度を圧力計で確認
- 3.容器に純水を100 μ L注入
- 4.試料ガスを150kPaに充填

・調製濃度

全国における環境大気の平均的な濃度レベル程度、大気中で微量の検出となっている項目は試料ガス中での安定性等を考慮し、添加していない

参加機関数と回答機関数

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	63	62	98.4
	市	53	53	100.0
民間機関		406	399	98.3
合計		522	514	98.5

参加機関数と回答機関数

区分		共通試料 1 排水試料 (COD等)		共通試料 2 廃棄物(ばいじん)試料 (溶出試験：重金属類)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	59	59 (6)	37	36 (2)
	市	50	50 (4)	35	34 (3)
民間機関		370	364 (17)	351	338 (13)
合計		479	473 (27)	423	408 (18)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

参加機関数と回答機関数

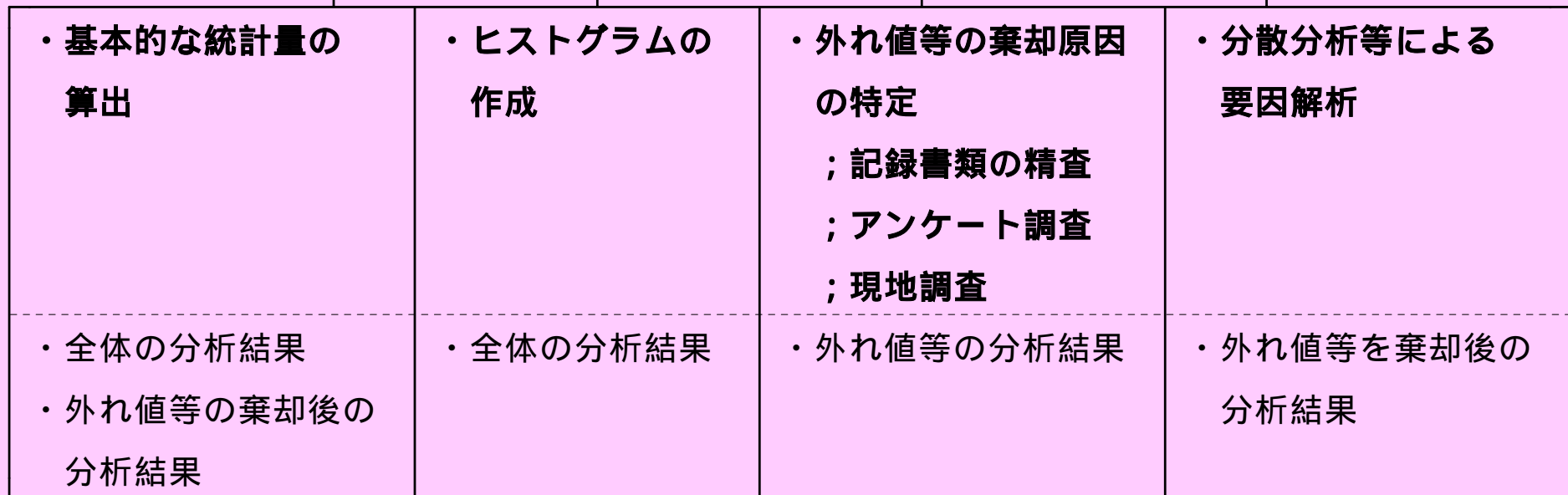
区分		共通試料 3 廃棄物(ばいじん)試料 (ダイオキシン類)		共通試料 4 大気試料 (揮発性有機化合物)	
		参加機関数	回答機関数	参加機関数	回答機関数
公的機関	都道府県	19	17 (0)	35	33 (1)
	市	3	3 (0)	15	13 (1)
民間機関		107	104 (2)	37	35 (1)
合計		129	124 (2)	87	81 (3)

(注1) 回答方法にはホームページ、用紙があり、()内は用紙による回答数を示す。

(注2) 複数の分析方法等により複数の分析結果を報告し、ひとつがホームページによる報告であった場合には、ホームページによる回答としている(ホームページへは、ひとつの回答を可能としている)。

分析結果の解析方法

極端な分析結果(外れ値等)
の特定



評価

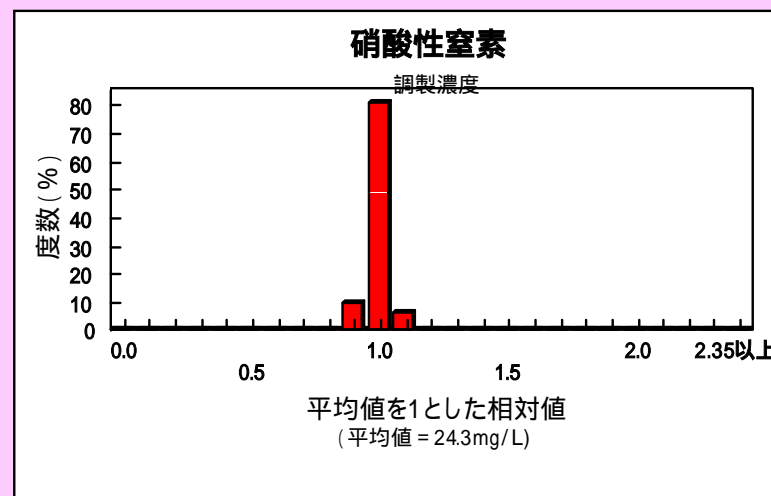
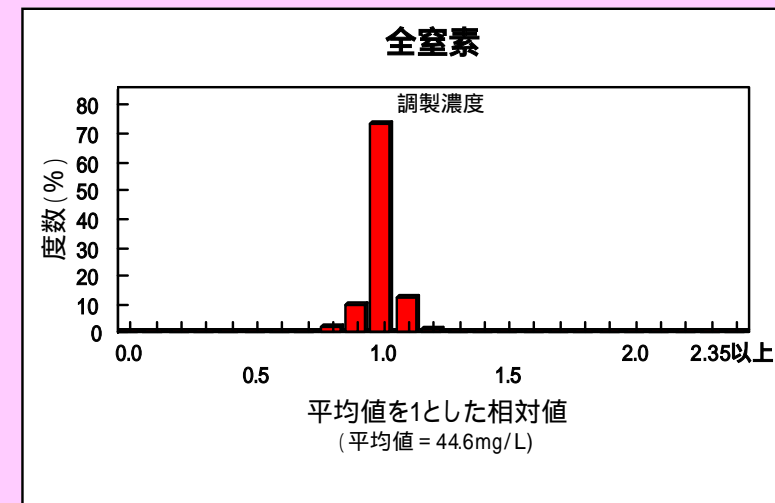
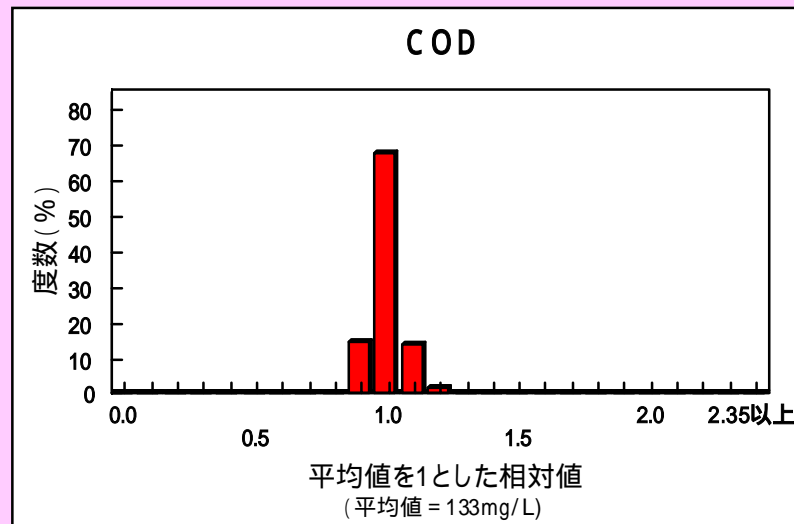
- ・ 分析方法の問題点
- ・ 分析上の留意点等

模擬排水試料・共通試料 1

項目	区分	回答機 関数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 C V %			
C O D	全体	459	5	133 mg/L	5.5 %	- mg/L	0.011	-
	公的	103	0	133 mg/L	6.5 %		0.000	-
全窒素	全体	401	11	44.6 mg/L	4.9 %	45 mg/L	0.027	0.99
	公的	80	3	44.5 mg/L	4.9 %		0.038	0.99
硝酸性窒 素	全体	400	12	24.3 mg/L	3.9 %	25 mg/L	0.030	0.97
	公的	83	2	24.2 mg/L	4.9 %		0.024	0.97

平均値は設定値に近く、室間精度CVは5%前後と小さい。
平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

模擬排水試料・・ヒストグラム



模擬排水試料・・・主な注意点等

共通

計算間違い、記載間違い等をしない

COD

試料量を適切にとる

試料量(10mL)が多い : 小さい値

試料量(5mL)が少ない : 大きい値

(銀の使用が多くばらつきが大きい)

* 平均値が133mg/L・・・試料の分取量7mL程度

滴定値4.5mLとして、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 133 = 6.8$ (約7mL)

添加する銀塩による影響

硝酸銀溶液に比べて硫酸銀の添加はCODが大きな値となる傾向がある。原因は不明である。

全窒素

紫外吸光光度法での空試験値の補正を行う

硝酸性窒素

硝酸性・亜硝酸性イオンの値を窒素濃度に変換する。

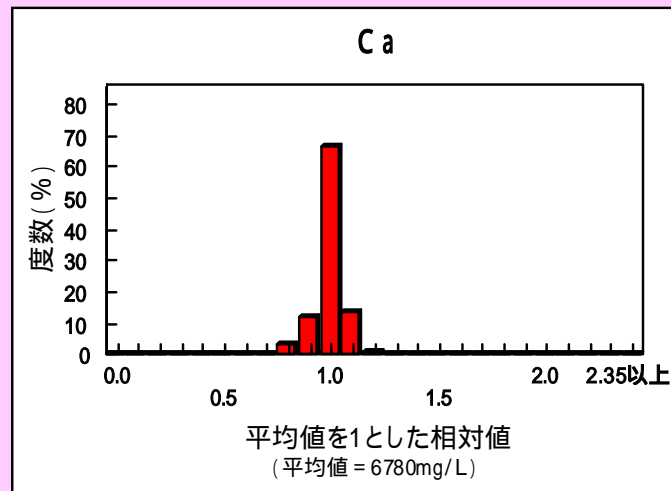
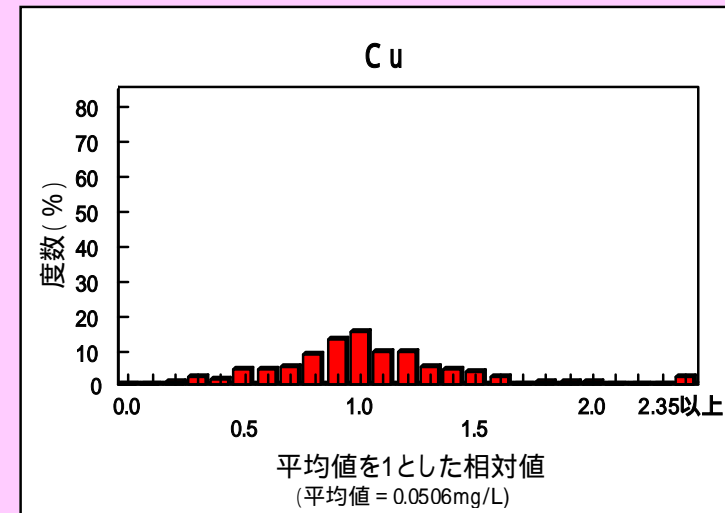
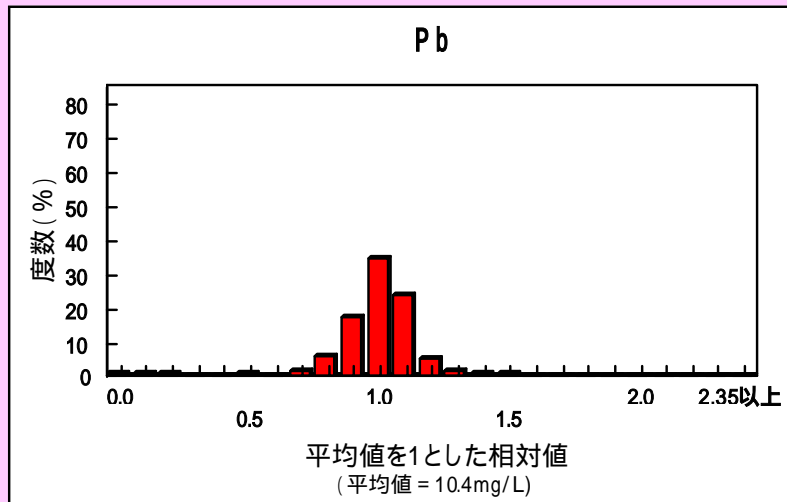
廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験による重金属類)・・・ 共通試料2

項目	区分	回答機 関数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 C V %			
鉛	全体	389	15	10.4 mg/L	14.3 %	-	0.039	-
	公的	69	2	10.4 mg/L	14.0 %	-	0.029	-
銅	全体	329	16	0.0506 mg/L	37.8 %	-	0.049	-
	公的	47	3	0.0562 mg/L	31.8 %	-	0.064	-
カルシウム	全体	334	10	6780 mg/L	6.5 %	-	0.030	-
	公的	36	5	6760 mg/L	7.9 %	-	0.139	-

濃度の高いカルシウム、鉛については、室間精度C Vは良好であるが、低濃度の銅では室間精度C Vが悪くなる。

鉛及び銅に関しては、平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験による重金属類) …ヒストグラム



廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験による重金属類)

…主な注意点等

共通

計算間違い、記載間違い等をしない

鉛、銅

溶出液の作成において、規定されているGFP(孔径1 μ m)を使用する(セルロースろ紙は低値となる)

マトリックスの影響を取り除く操作(溶媒抽出等)を行う。

銅(平均値0.0506mg/L)は低濃度であり、濃縮操作(溶媒抽出等)を行う(分析方法により不検出の結果があった)。

…AAS及びICP/AES

カルシウム

精度が良く、特になし

廃棄物(ばいじん)試料(溶出試験による重金属類)

・・昨年度結果との比較

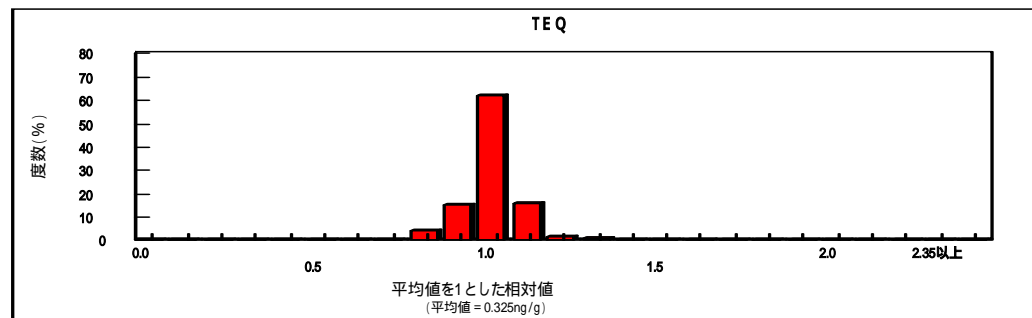
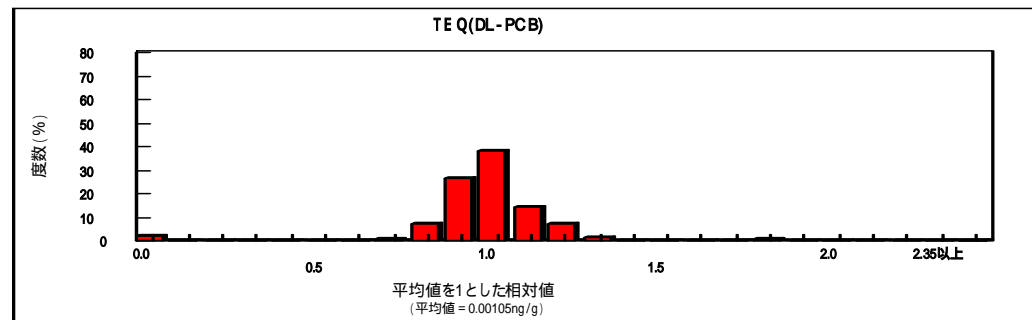
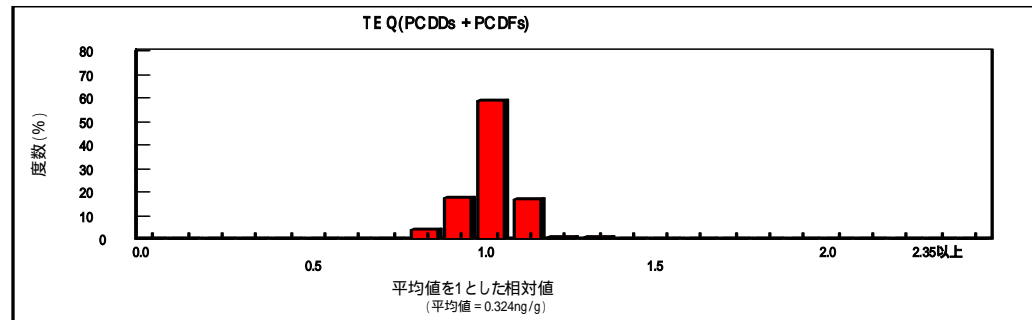
年度	分析項目	棄却	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
					S.D. (mg/L)	CV %			
20	鉛 (溶出液)	前	419	12.1	1.95	16.1	0.0305	22.3	12.5
		後	406	12.3	1.24	10.0	8.01	16.3	12.5
21	溶出試験 : 鉛	前	389	10.2	2.26	22.2	0.0690	18.7	10.5
		後	374	10.4	1.49	14.3	4.90	15.6	10.5
20	カドミウム (溶出液)	前	407	0.0653	0.567	868	0.00182	11.5	0.0373
		後	396	0.0364	0.00673	18.5	0.0109	0.0587	0.0374
21	溶出試験 : 銅	前	320	0.0544	0.0329	60.5	0.00221	0.330	0.0502
		後	313	0.0506	0.0188	37.1	0.00221	0.119	0.0498
20	カルシウム (溶出液)	前	336	5620	658	11.7	5.92	9210	5630
		後	322	5620	249	4.4	4700	6550	5620
21	溶出試験 : カルシウム	前	334	6740	1120	16.6	0.00696	17300	6830
		後	324	6780	441	6.5	5250	8230	6840
20	砒素 (溶出液)	前	352	0.116	1.41	1220	0.00227	26.5	0.0399
		後	327	0.0392	0.00520	13.3	0.0200	0.0566	0.0399

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類:TEQ)・・・ 共通試料3

項目	区分	回答機 関数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 CV %			
PCDDs +PCDFs	全体	123	1	0.324 ng/g	7.1 %	-	0.008	-
	公的	19	0	0.324 ng/g	7.7 %	-	0.000	-
DL-PCB	全体	123	4	0.00105ng/g	12.2 %	-	0.033	-
	公的	19	1	0.00106ng/g	12.4 %	-	0.053	-
Total	全体	123	1	0.325 ng/g	7.1 %	-	0.008	-
	公的	19	0	0.324 ng/g	7.5 %	-	0.000	-

PCDDs&PCDFsについては、室間精度CVは良好である。DL-PCBについては、低濃度のためか、CV10%を超えている。平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。

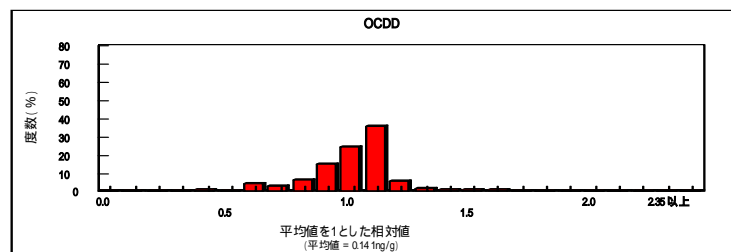
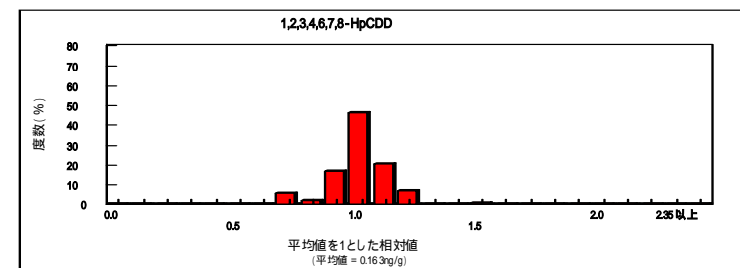
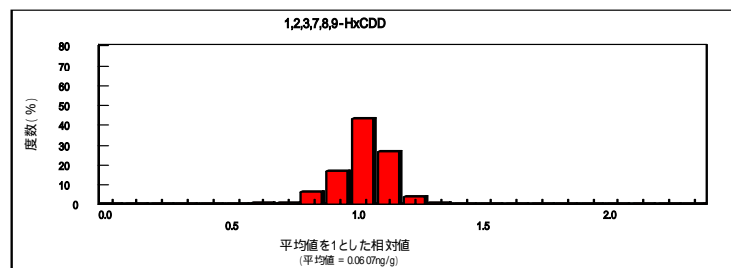
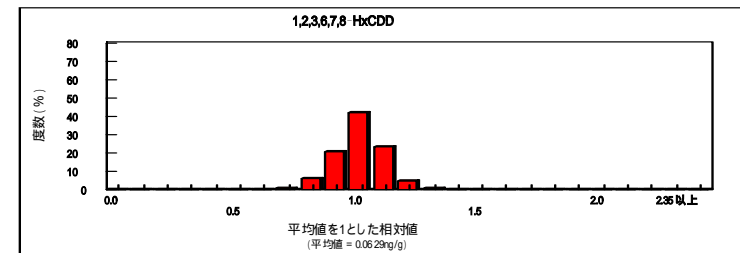
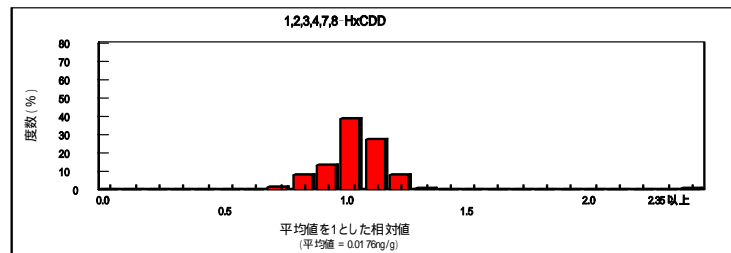
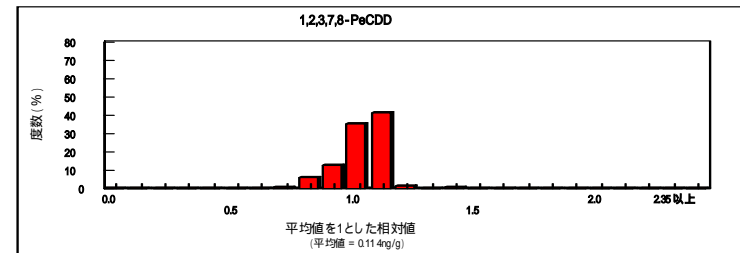
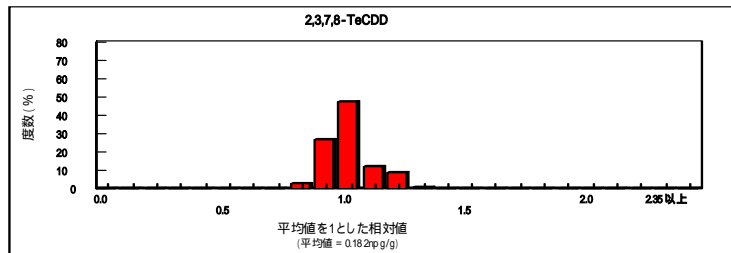
廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)・・・ ヒストグラムの例(TEQ)



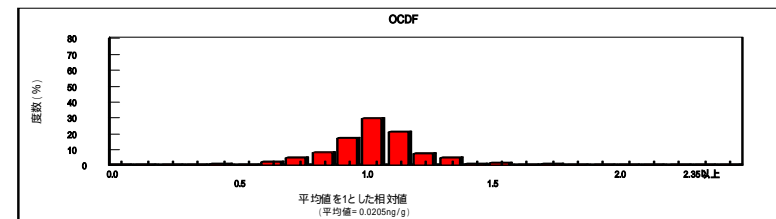
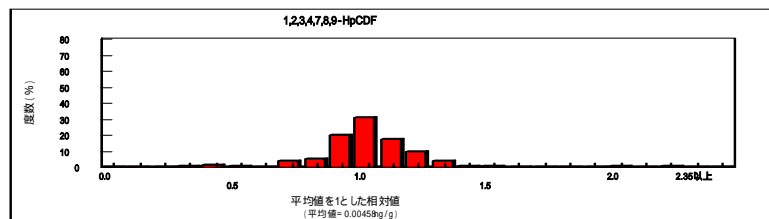
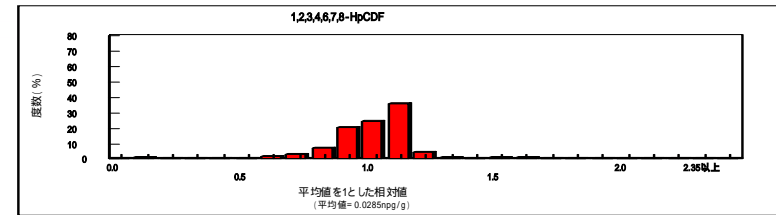
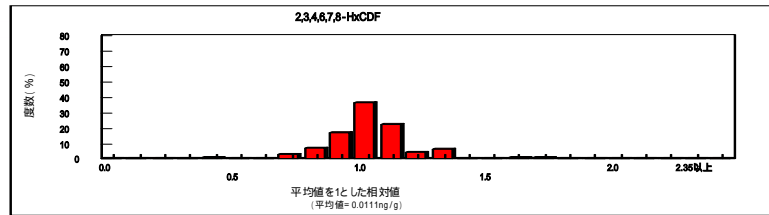
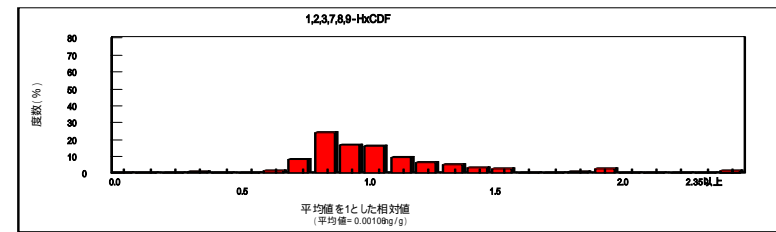
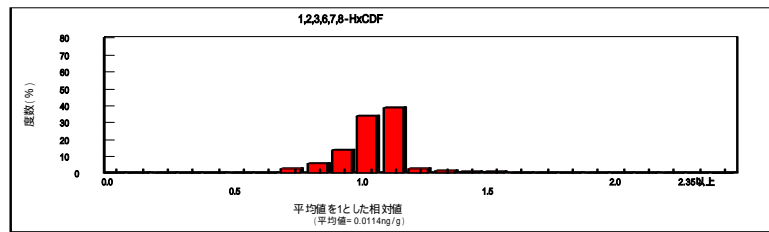
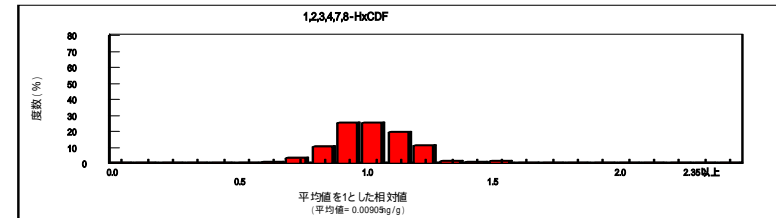
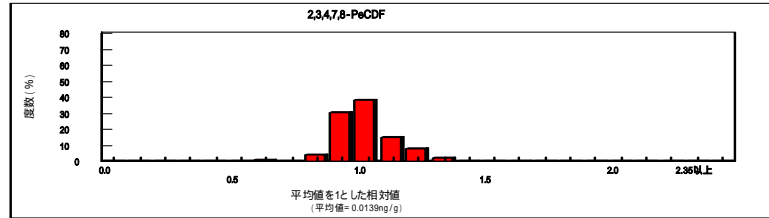
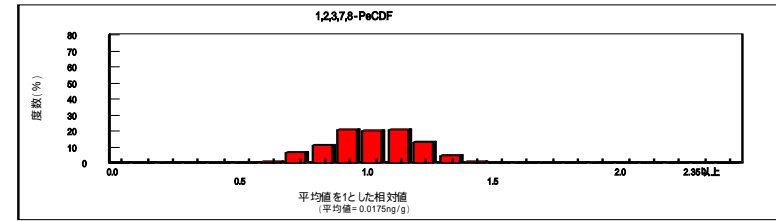
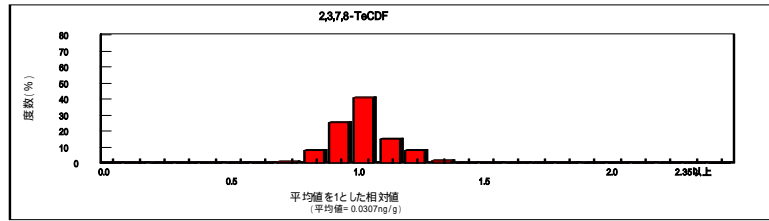
公定法による抽出)

ヒストグラムの例 (PCDDs 異性体)

(公定法による抽出)

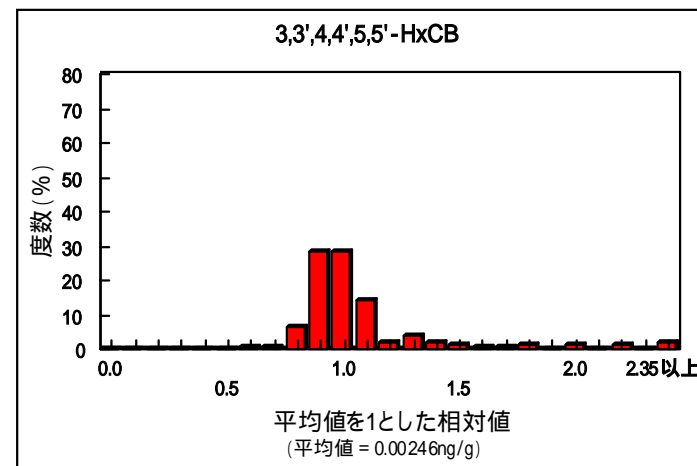
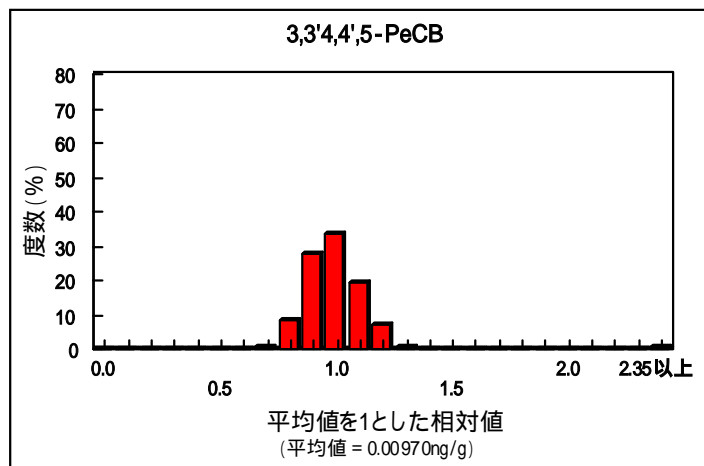
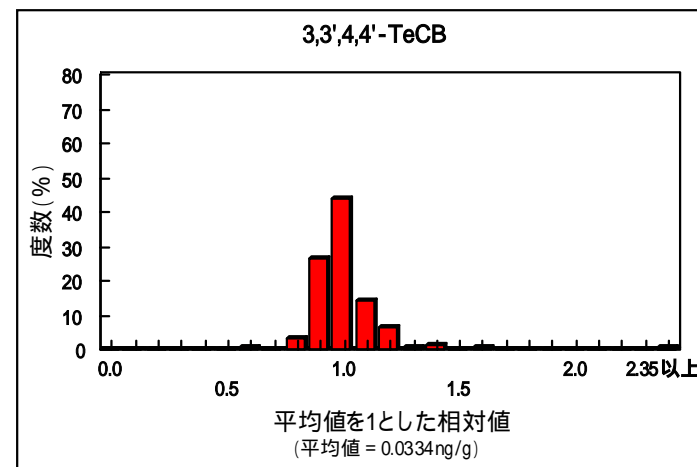
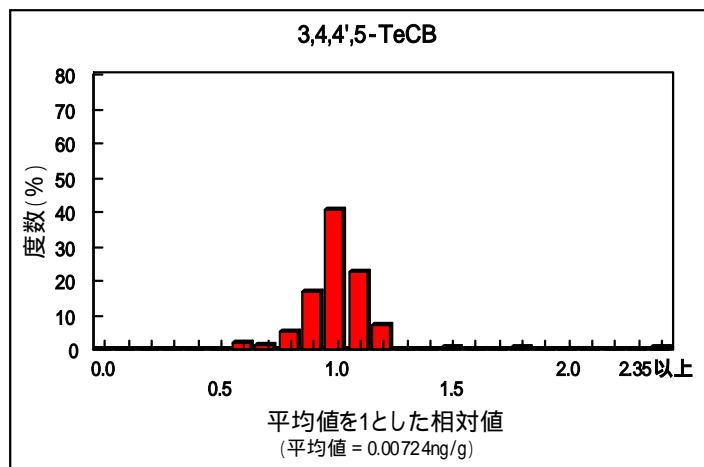


ヒストグラムの例 (PCDFs 異性体) (公定法による抽出)



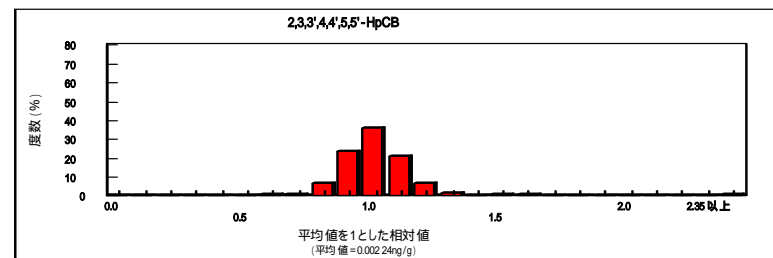
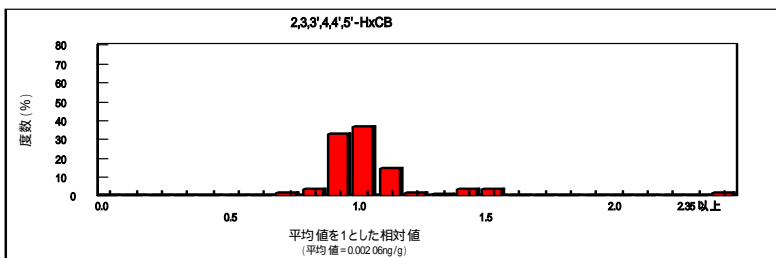
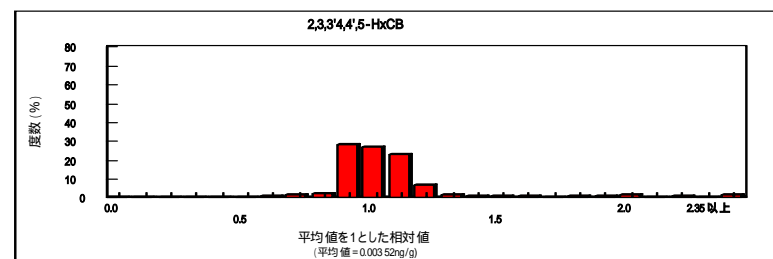
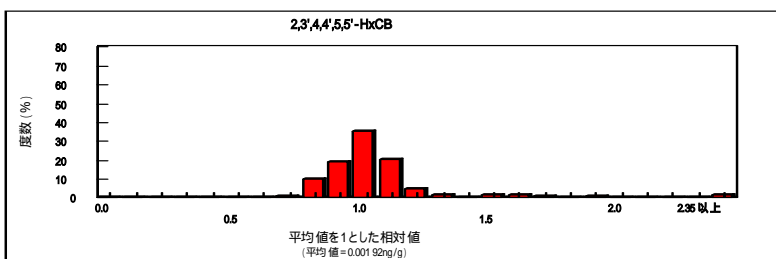
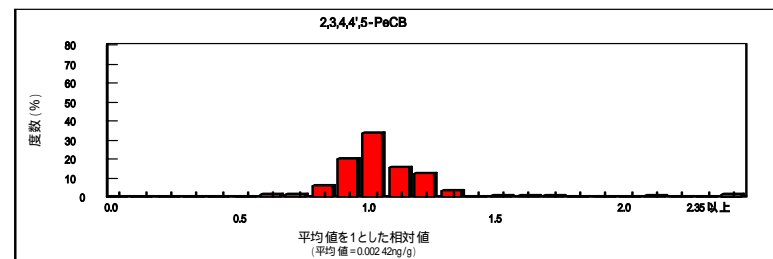
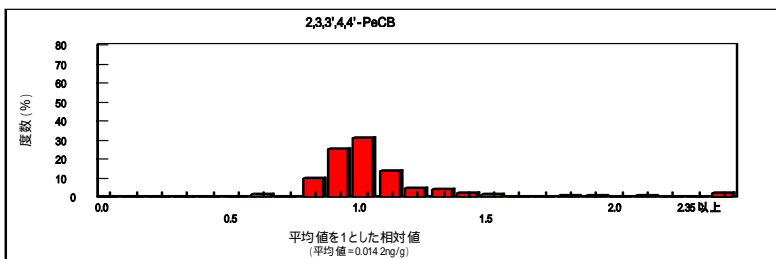
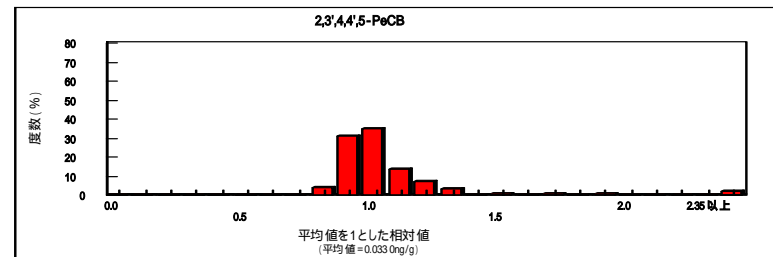
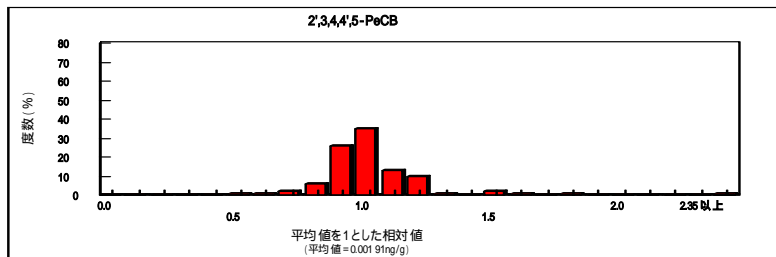
ヒストグラムの例 (DL-PCB: ノンオルト)

(公定法による抽出)



ヒストグラムの例 (DL-PCB:モノオルト)

(公定法による抽出)



廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)

…主な注意点等

抽出・クリーンアップ

大きい値の原因 : 試料量の不足(定量下限値の設定が大きくなる)、クリーンアップが不十分、器具からの汚染 等

小さい値の原因 : 試料量不足による感度不足、ブランク値を差し引いた影響、カラムからの溶出不足 等

GC/MS測定操作

大きい値の外れ値の原因 : ピークの分離不良、クロスコンタミ(直前にPCB濃度の高い試料の影響) 等

小さい値の外れ値の原因 : 感度不足 等

同定・計算

ピーク面積の取り方 : 共存物質の影響でピーク面積の取り方が過小 等

転記ミス : 桁数を間違えるケース 等

平均値TEQ 0.325ng/gは昨年度の平均値TEQ1.11ng/gの1/3程度、低濃度となったためか、外れ値の機関数36(昨年度19)多い。特に、DL-PCBに関するものが多い。また、感度不足も多い。

* DL-PCBのTEQは昨年度0.0239ng/g、今年度0.00123ng/g(昨年度の1/20程度)

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)

・主な留意点等

異性体濃度に関する解析

分析項目		回答数	
		単独で定量	重なっている異性体あり
PCDFs	1,2,3,7,8-PeCDF	43	75
	2,3,4,7,8-PeCDF	112	2
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	44	74
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	112	2
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	104	10
DL-PCB ノンオルト	3,3',4,4',5-PeCB	113	1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	113	2
DL-PCB モノオルト	2,3',4,4',5-PeCB	112	3
	2,3,3',4,4'-PeCB	110	4
	2,3,4,4',5-PeCB	110	4

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)

・主な留意点等

異性体濃度に関する解析

対象項目	重なる異性体	使用GCカラムによる分析結果の違い
1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,4,8-PeCDF	今回の調査結果では、単独定量できるカラムと比較して大きい値となる
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,9-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,6,8,9-HxCDF 1,2,3,4,6,9-HxCDF	今回の調査結果では、平均値は違いはみられなかったが、重なっている場合はばらつきが大きくなる(単独定量の場合CV11.7%、重なっている場合17.1%)
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	今回の調査結果では、結果は違いはみられなかった
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	3,3',4,5,5'-PeCB (#127)	

廃棄物(ばいじん)試料(ダイオキシン類)

過去の結果との比較

TEQの結果(ばいじん試料)

年度	試料	項目	棄却 回数	平均値(中央値) ng/g	室間精度 CV%		
10	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前後	61	25.9 (26)	22.7	
				61	25.9 (26)	22.7	
13	ばいじん 試料	PCDDs & PCDFs	前後	153	73.7 (74)	12.5	
				148	74.1 (74)	9.0	
		DL-PCB	前後	153	0.463(0.44)	67.1	
				151	0.467(0.44)	12.9	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	153	74.2 (75)	12.3	
				148	74.5 (75)	9.0	
14	ばいじん 試料 A	PCDDs & PCDFs	前後	77	0.0278 (0.031)	32.4	
				77	0.0278 (0.031)	32.4	
		DL-PCB	前後	77	0.000861(0.00079)	86.4	
				74	0.000758(0.00079)	19.6	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	77	0.0288(0.031)	32.3	
				77	0.0288(0.031)	32.3	
		ばいじん 試料 B	PCDDs & PCDFs	前後	81	0.0207 (0.021)	31.9
					79	0.0200 (0.021)	24.1
	DL-PCB		前後	81	0.000546(0.00048)	57.1	
				75	0.000486(0.00048)	12.9	
	PCDDs & PCDFs + DL-PCB		前後	81	0.0214(0.022)	32.2	
				79	0.0206(0.021)	23.8	
	ばいじん 試料 C	PCDDs & PCDFs	前後	83	0.0144 (0.015)	28.5	
				83	0.0144 (0.015)	28.5	
		DL-PCB	前後	83	0.000346(0.00034)	31.4	
				80	0.000347(0.00034)	20.3	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	83	0.0147(0.015)	28.0	
				83	0.0147(0.015)	28.0	
	ばいじん 試料 D	PCDDs & PCDFs	前後	73	0.0137 (0.013)	33.4	
				70	0.0129 (0.013)	20.2	
		DL-PCB	前後	73	0.000348(0.00028)	119	
				66	0.000284(0.00028)	18.0	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	73	0.0140(0.013)	33.3	
				70	0.0133(0.013)	20.2	
20	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前後	127	1.66 (1.1)	385	
				123	1.09 (1.1)	8.9	
		DL-PCB	前後	127	0.0324 (0.024)	295	
				123	0.0239 (0.024)	9.9	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	127	1.69 (1.1)	387	
				123	1.11 (1.1)	9.0	
21	ばいじん 試料 (公定法に よる抽出)	PCDDs & PCDFs	前後	123	0.325 (0.33)	7.5	
				122	0.324 (0.33)	7.1	
		DL-PCB	前後	123	0.00103 (0.0010)	21.1	
				119	0.00128 (0.0010)	12.2	
		PCDDs & PCDFs + DL-PCB	前後	123	0.326 (0.33)	7.4	
				122	0.325 (0.33)	7.1	

模擬大気試料(揮発性有機化合物)・・

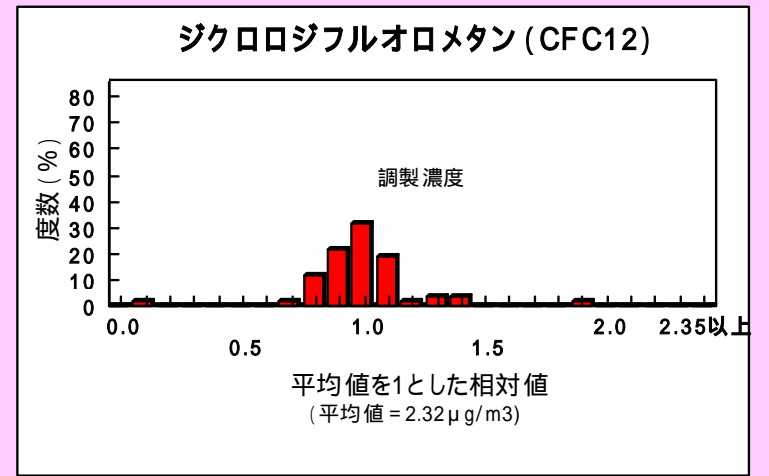
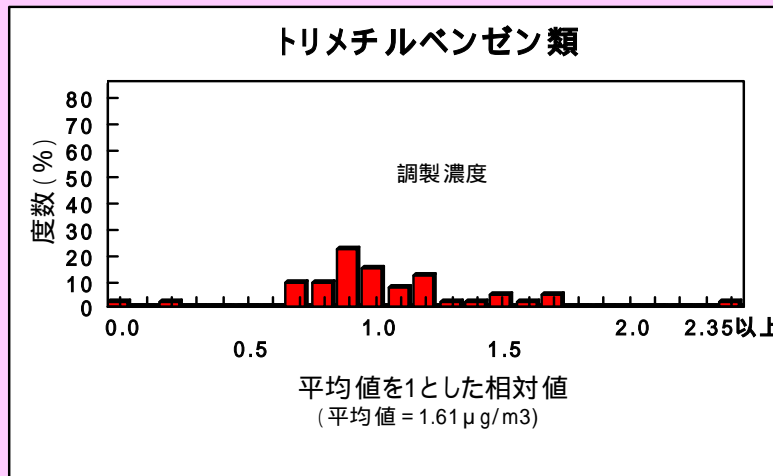
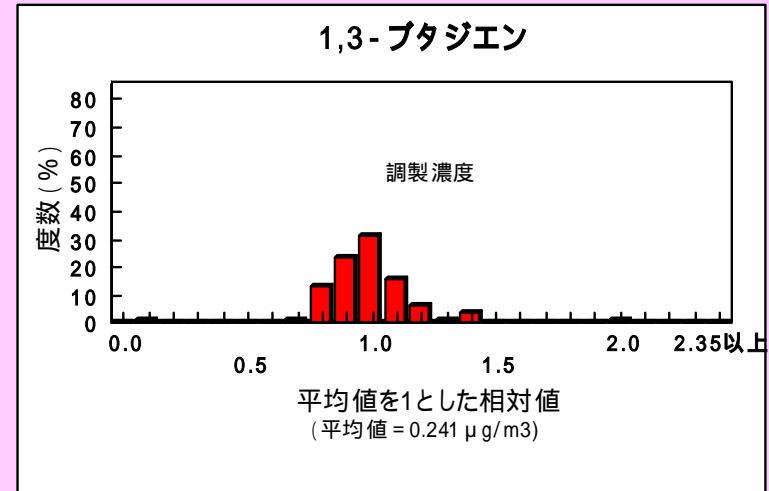
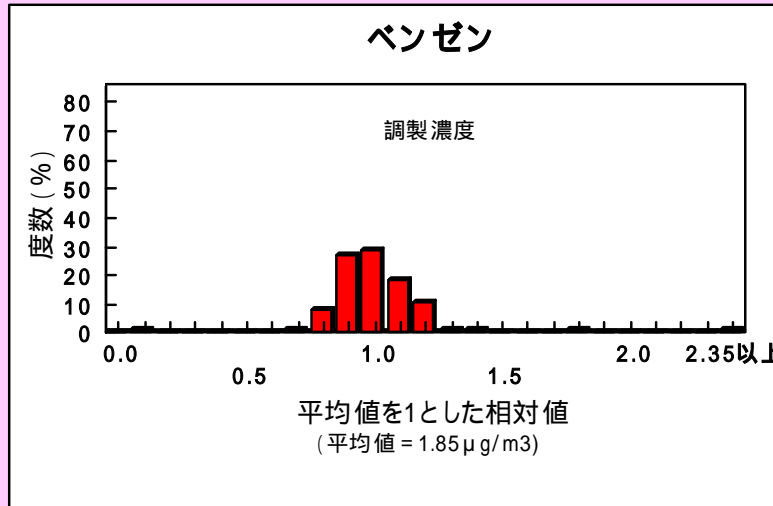
共通試料4

(詳細項目)

項目	区分	回答機 関数 A	外れ 値 B	外れ値を除く		調製濃度 (設定値) D	外れ値の 割合 B/A	平均値/ 設定値 C/D
				平均値 C	室間精度 C V %			
ベンゼン	全体	77	3	1.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.7 %	1.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.039	1.03
	公的	46	1	1.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12.3 %			
1,3-ブタジエン	全体	76	2	0.241 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	14.0 %	0.248 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.026	0.97
	公的	44	1	0.243 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.6 %			
トリメチルベンゼン類	全体	42	2	1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	34.3 %	1.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.048	0.98
	公的	31	2	1.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	33.9 %			
CFC12	全体	51	2	2.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.8 %	2.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.039	1.00
	公的	36	1	2.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15.1 %			

いずれの項目とも、平均値と調製濃度の一致性は良い。室間精度については、トリメチルベンゼン類を除き、CV10%台と良好である。平均値、室間精度、外れ値の割合とも、公的(地方公共団体)と全体との違いはほとんどない。公的機関の参加割合が他の試料・項目に比べて、非常に大きい。

模擬大気試料(揮発性有機化合物)・ヒストグラム (詳細項目)



模擬大気試料(揮発性有機化合物)

参照項目(添加した項目) ・ ・ 室間精度等

室間精度(CV) (外れ値を除く)	該当する項目 (___は優先取組物質)
20 % 未満	<p>トクロロフルン、ジクロロフルン、ジクロロメタン、塩化メタン、クロロメタン、塩化ベンゼン、クロロベンゼン、HCl、クロロジフルオロメタン(HCFC22)、ジクロロジフルオロメタン(CFC114)、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC141b)、トクロロフルオロメタン(CFC113)、トクロロフルオロメタン(CFC11)、ブチルメタン(臭化メタン)</p> <p>ベンゼン、1,3-ブタジエン、ジクロロジフルオロメタン(CFC12)</p>
20~30 %	<p>アセトン、1,2-ジクロロエタン、メタベンゼン、四塩化炭素</p> <p>p-ジクロロベンゼン</p>
30~40 %	- トリメチルベンゼン類
40 % 以上	トルエン類(注2)、メタン

は詳細項目の結果

模擬大気試料(揮発性有機化合物)

・・ND等

参照項目(添加していない項目)

分析項目	回答数	ND等
(有害大気汚染物質:優先取組物質以外)		
クロロベンゼン	29	24
1,1-ジクロロエタン	30	29
1,2-ジクロロエチレン	19	18
1,1-ジクロロエチレン	29	27
1,2-ジクロロプロパン	29	26
o-ジクロロベンゼン	27	22
1,1,2,2-テトラクロロエタン	25	21
1,1,1-トリクロロエタン	31	28
1,1,2-トリクロロエタン	29	27
1,2,4-トリクロロベンゼン	23	21
二臭化エチレン	13	12
n-ヘキサン	4	0

模擬大気試料(揮発性有機化合物) …ND等

参照項目(添加していない項目)

分析項目	回答数	ND等
(有害大気汚染物質以外)		
HCFC142b	12	11
HCFC123	11	9
1,3-ジクロロプロパン	25	21
HCFC225ca	11	9
HCFC225cb	11	10