

環境測定分析における留意点 及び精度管理について

(平成27年度ブロック会議資料)

はじめに

○分析結果に影響する要因(分析条件等)、分析実施上の問題点等について、下記の結果等のうち、主なものを紹介しています。

1. 要因別の解析結果 (外れ値等を棄却後の分析結果が対象)
2. 外れ値等の原因 (外れ値等が対象)
3. 参加機関からのコメント等

○試料・項目順に

- I. 水質試料1 (一般項目の分析)
- II. 水質試料2 (ノニルフェノール等の分析)
- III. 大気試料 (揮発性有機化合物の分析)

となっています。

目次

I. 水質試料1

(一般項目の分析)

II. 水質試料2

(ノニルフェノール等の分析)

III. 大気試料

(揮発性有機化合物の分析)

I. 水質試料1

(一般項目の分析)

1. COD
2. 全窒素
3. 全磷
4. TOC
5. pH

1. COD

分析方法別回答数(COD)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. 滴定法	462	0	0	0	6	4	10
2. その他 吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
合計	463	0	0	0	6	4	10

外れ値の原因(COD)

外れ値 10回答

○大きな値 6回答

3回答

計算間違い(共通試料中の濃度とした)

1回答

試料量が30mLと少ないために大きい値

* 参加機関の平均値が8.27mg/L

……試料の分取量の適量は100mL

2回答

原因は不明であった

○室内測定でのばらつきの大きい 4回答

すべて原因は不明であった

試料量に関する解析(COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

試料量(mL)	回答数	平均値(mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 100	428	8.25	0.324	3.9
2. 75~100	17	8.59	0.476	5.5
3. 50~75	3	9.25	0.415	4.5
4. 25~50	0	—	—	—
5. 25未満	4	8.22	0.159	1.9

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

平均値: 1と2、1と3、2と3、3と5

試料量が少ないと大きい値

* 参加機関の平均値が8.27mg/L

……試料の分取量の適量は100mL

銀塩の種類に関する解析(COD)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

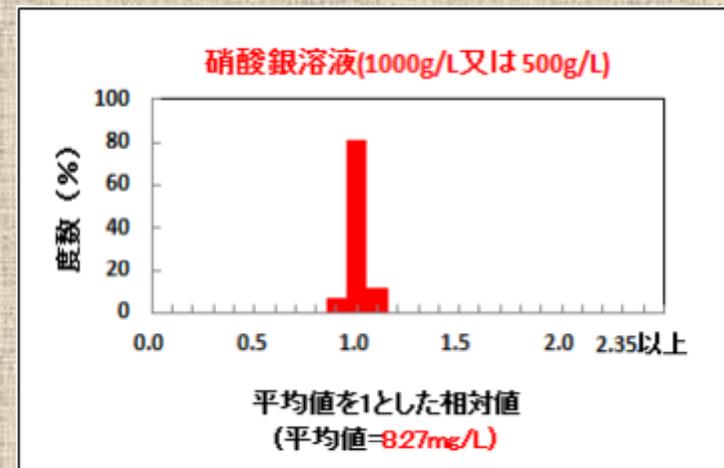
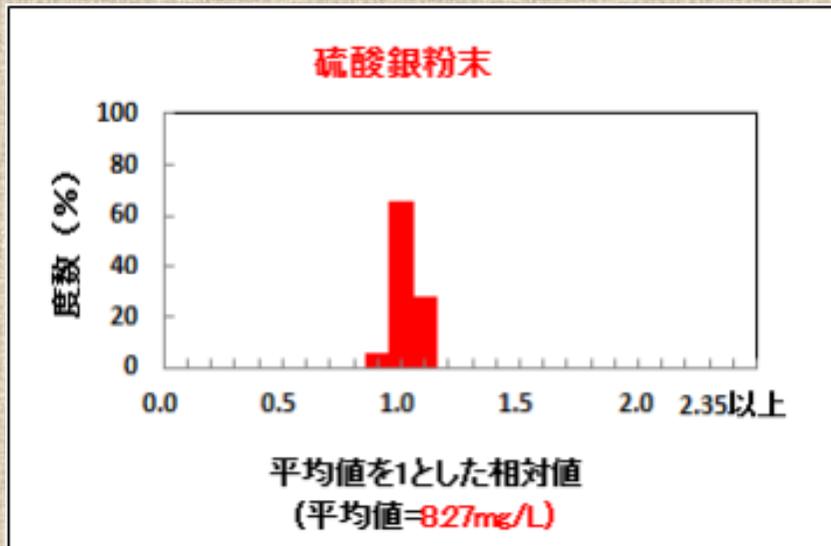
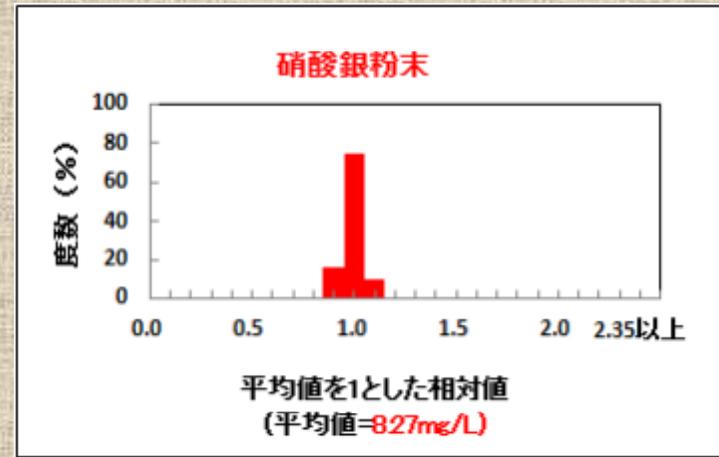
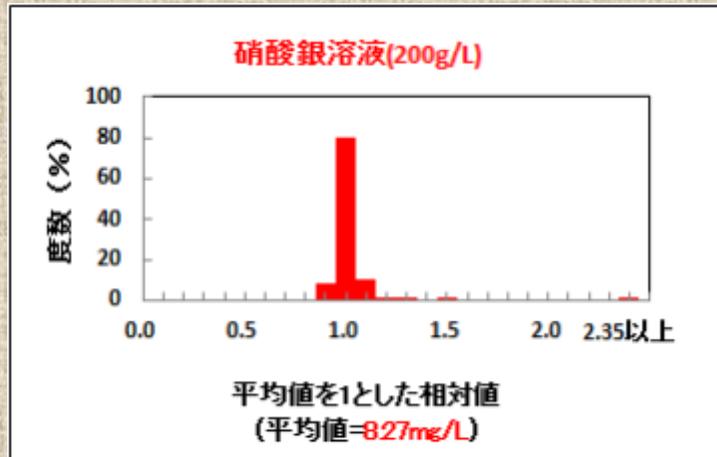
銀塩の種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	335	8.25	0.342	4.1
2. 硝酸銀	41	8.24	0.340	4.1
3. 硫酸銀	31	8.48	0.280	3.3
4. その他 硝酸銀溶液(1000又は500g/L)	43	8.33	0.368	4.4
6. 上記1と2の併用	2	8.10	—	—

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

平均値: 1と3、2と3

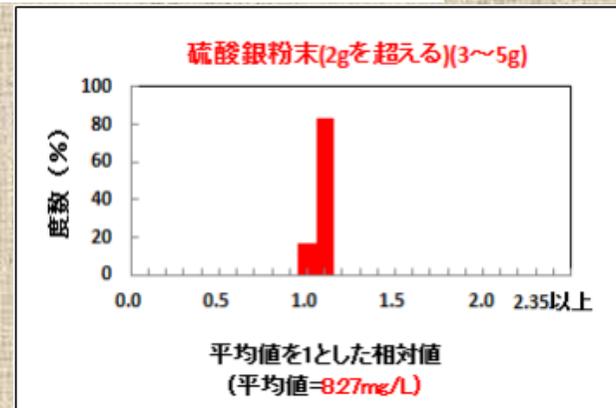
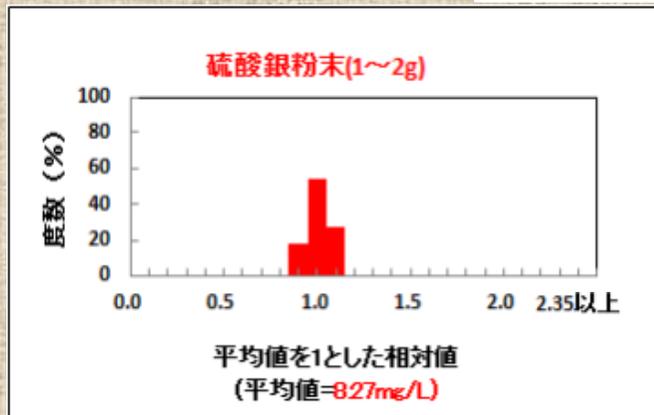
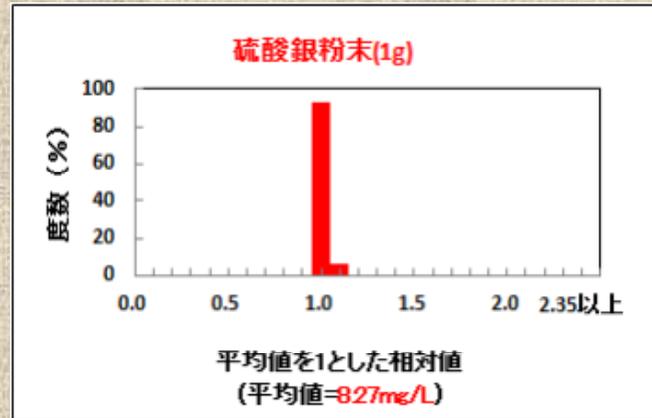
硫酸銀は、硝酸銀よりも平均値は大きい

銀塩の種類に関する解析(COD)



硫酸銀の添加量に関する解析(COD)

硫酸銀1g未満
回答なし



○硫酸銀の添加量と平均値

- ・「1 g」……平均値8.36 mg/L(回答数15)
- ・「1~2 g」 8.55 mg/L(10)
- ・「2 gを超える」 8.69 mg/L(6)

○硫酸銀粉末の添加量が多くなると平均値は大きくなる

○「1 g」と「2 gを超える」の平均値は有意な差である

分析実施上の留意点等(COD)

参加機関の主なコメント等

○汚染

例:使用器具からの汚染に留意した
洗淨(酸洗淨、蒸留水洗淨、超純水洗淨等)した

○試料

(試料)

例:速やかに分析を行うようにした
試料分取を正確に行った

(予備試験)

例:・事前に塩化物イオン測定し、硝酸銀のおおよその添加量を決めた
塩化物イオン濃度の指標として、試料の電気伝導率を確認した

○塩化物イオンのマスキング

例:硝酸銀添加(量)に留意した
硝酸銀を添加後十分に攪拌した
銀塩が不足しないように留意した

分析実施上の留意点等(COD)

参加機関の主なコメント等

○加熱

(温度)

例:水浴中の温度に留意した。水浴中の温度を100℃に保った
沸騰水浴中の温度が下がらないように気を付けた

(時間)

例:加熱時間に留意した
30分間正確に加熱した

○滴定

例:終点の見極めに留意した
滴定する時の温度に注意した

2. 全窒素

分析方法別回答数(全窒素)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. 紫外吸光光度法	299	0	0	5	10	11 (4)	26
2. 硫酸ピロリウム還元法	0	0	0	0	0	0	0
3. 銅・カリウム還元法	8	0	0	0	2	0	2
4. 流れ分析法	107	0	0	2	1	0	3
5. その他 熱分解法	4	0	0	0	0	0	0
6 一部分が流れ分析	3	0	0	0	0	0	0
合計	421	0	0	7	13	11 (4)	31

(注1) 「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルカリ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルカリ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(全窒素)

○外れ値等 31回答

- ・Grubbs小さい値 7回答
大きい値 13回答
- ・室内変動大きい値11回答(15回答、うち4回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解時等の汚染 8回答
(すべて紫外吸光光度法)
- ・不適切な操作(不適切な検量線や計量器の使用など) 7回答
- ・計算間違い 8回答(うち4回答は共通試料中の濃度としたもの)
- ・不明 8回答

分析方法に関する解析(全窒素)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 紫外吸光光度法	273	0.474	0.0274	5.8
2. 硫酸ヒドrazウム還元法	0	-	-	-
3. 銅・カドミウム還元法	6	0.462	0.0269	5.8
4. 流れ分析法	104	0.469	0.0260	5.5
5. その他 熱分解法	4	0.406	0.0266	6.5
6 一部分が流れ分析	3	0.477	0.0373	7.8

(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値：1と5、3と5、4と5、5と6

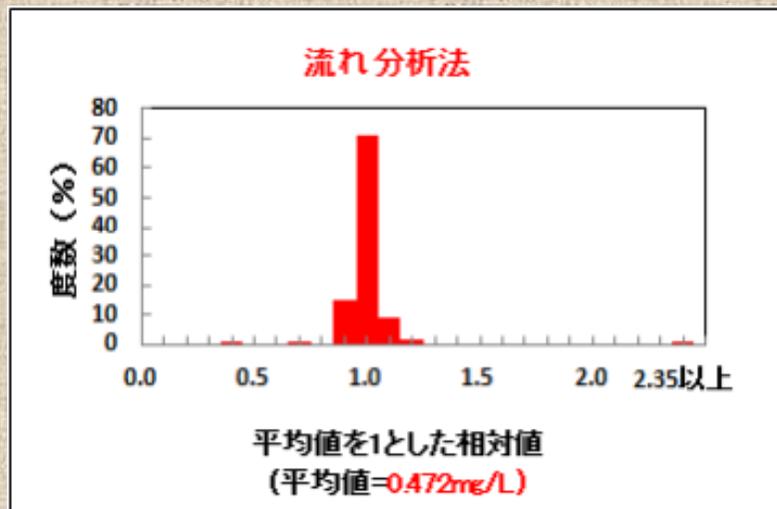
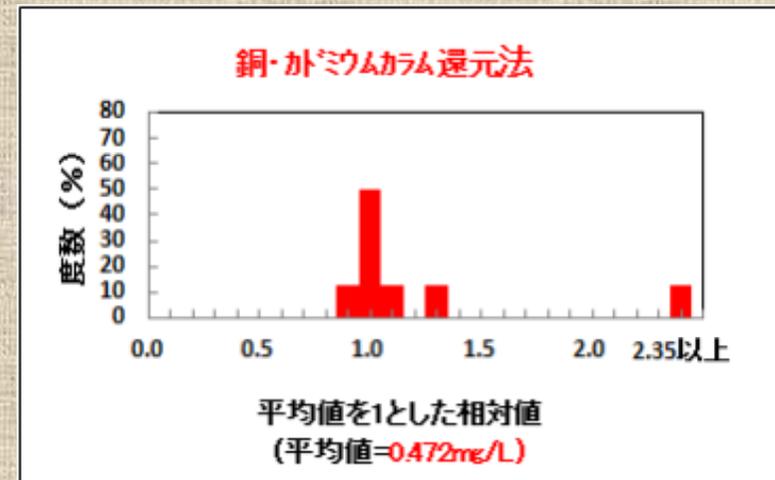
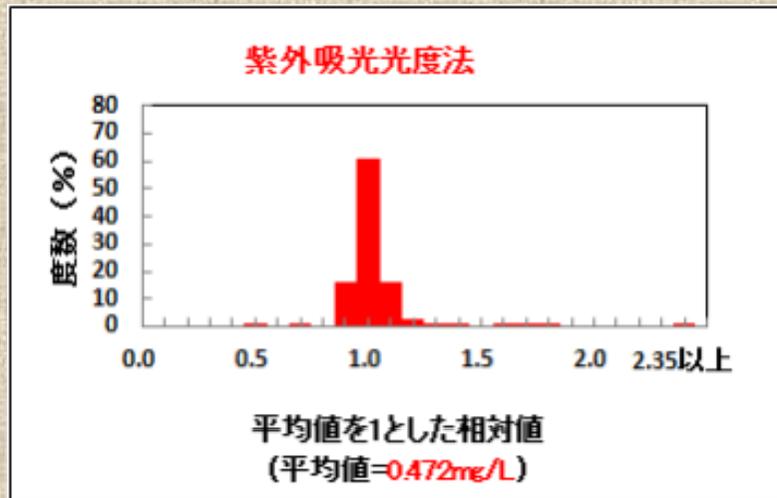
1.紫外吸光光度法と4.流れ分析法では
違いはみられない

(注2)「熱分解法」は、熱分解法、酸化分解-化学発光法等である。

「一部分が流れ分析」は、ペルチニ硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルチニ硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」又は「3」の中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

分析方法に関する解析(全窒素)



分析方法に関する解析(全窒素)

(流れ分析法)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法	2	0.439	—	—
2. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元 吸光光度FIA法	2	0.463	—	—
3. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法	20	0.478	0.0245	5.1
4. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元 吸光光度CFA法	79	0.466	0.0244	5.2
5. その他	2	0.515	—	—

(注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

(注2) 「その他」の詳細は不明である (波長550nmで測定している)。

3と4はどちらもCFA法であり、結果に違いはみられない。

4のペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度法の回答が多い

分解瓶に関する解析(全窒素)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

(紫外吸光度法、硫酸ドラジウム還元法、銅-カドミウム還元法)

分解瓶	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 四ふっ化エチレン樹脂製	68	0.467	0.0240	5.1
2. 耐熱・耐圧ガラス製	198	0.476	0.0280	5.9
3. その他	7	0.467	0.0150	3.2

(注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: 1と2

(注2) 「その他」については、耐熱ガラス製の瓶、ガラス製アンプル、ポリプロピレン製、PFAである。

ガラス製の瓶では、四ふっ化エチレン樹脂製の瓶よりも、平均値が大きい

空試験と試料の指示値に関する解析(全窒素)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
紫外吸光光度法				
1. 0.1未満	74	0.475	0.0287	6.0
2. 0.1以上0.3未満	182	0.474	0.0254	5.3
3. 0.3以上 1 未満	13	0.462	0.0429	9.3
4. 1 以上	0	-	-	-
銅・カドミウム還元法 省略				
流れ分析法 省略				

(注1) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる
(危険率5%)

精度：紫外吸光光度法2と3

(注2) 検定については、同じ分析方法内の水準間で行っている。

空試験値の割合が大きくなると、室間精度が悪くなる

分析実施上の留意点等(全窒素)

参加機関の主なコメント等

○紫外吸光度法

- ・ 汚染に留意した
(器具、試験室、特に器具)
- ・ 吸光度が低い(濃度が低い)ことに留意した
(50mmセルの使用等)
- ・ 空試験の指示値が高かった

○流れ分析法

- ・ 測定機器を安定させることに注意した

3. 全磷

分析方法別回答数(全燐)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. ℘ 材キリ二硫酸カリウム分解法	301	0	1	5	7	8(3)	21
2. 硝酸-過塩素酸分解法	7	0	0	0	1	0	1
3. 硝酸-硫酸分解法	11	0	0	1	1	2(1)	4
4. 流れ分析法	100	0	0	1	1	1	3
5. その他 一部分が流れ分析	6	0	1	0	0	1	2
合計	425	0	2	7	10	12(4)	31

(注1) 「一部分が流れ分析」は、「1」の℘材キリ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

℘材キリ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(全燐)

○外れ値等 31回答

- ・Grubbs小さい値 7回答
大きい値 10回答
- ・室内変動大きい値12回答(16回答、うち4回答はGrubbs)
- ・ND等 2回答

○原因(想定される原因)

- ・Grubbs
計算間違い 11回答(共通試料中の濃度としたものを含む)
汚染 1回答
共通試料をそのまま測定 1回答
マイナスの空試験値で計算 1回答
その他は不明
- ・室内変動大きい
検出下限値付近であった 5回答
装置のドリフト等 2回答
1桁での報告 1回答
その他は不明

分析方法に関する解析(全燐)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	280	0.0709	0.00352	5.0
2. 硝酸-過塩素酸分解法	6	0.0731	0.00545	7.5
3. 硝酸-硫酸分解法	7	0.0694	0.00622	9.0
4. 流れ分析法	97	0.0698	0.00437	6.3
5. その他 一部分が流れ分析	4	0.0723	0.00586	8.1

(注1) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)。

精度: 1と4

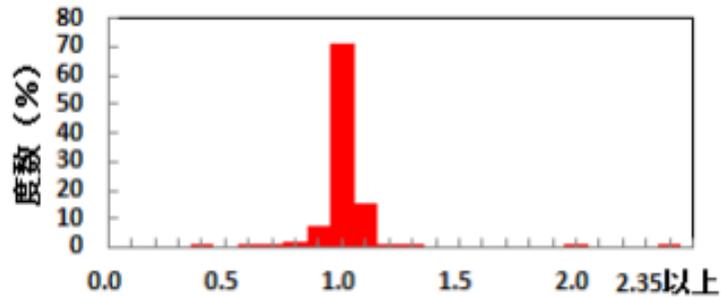
(注2) 「一部分が流れ分析」は、「1」のペルオキシ二硫酸カリウム分解による処理後、「4」の流れ分析法による。

ペルオキシ二硫酸カリウム分解による処理と流れ分析の組み合わせとわかる場合には「一部分が流れ分析」に区分したが、「4」の方法に「一部分が流れ分析」が含まれる可能性がある。また、「1」中にも、「一部分が流れ分析」であるものが含まれている可能性がある。

1.ペルオキシ二硫酸カリウム分解法と4.流れ分析法では、平均値は違いがみられないしかし、室間精度はペルオキシ二硫酸カリウム分解法の方がよい

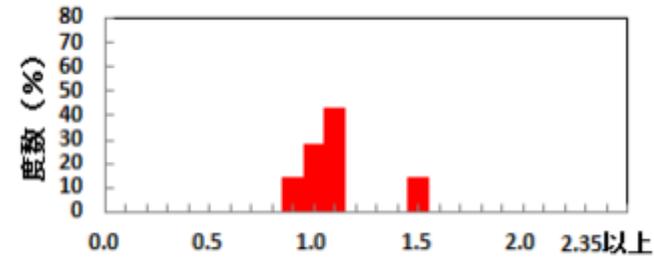
分析方法に関する解析(全燐)

ペルオキシ二硫酸加ウム分解法



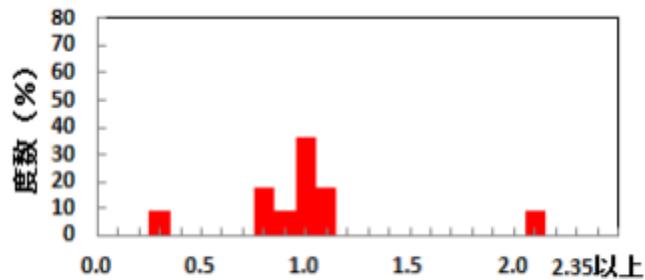
平均値を1とした相対値
(平均値=0.0707mg/L)

硝酸-過塩素酸分解法



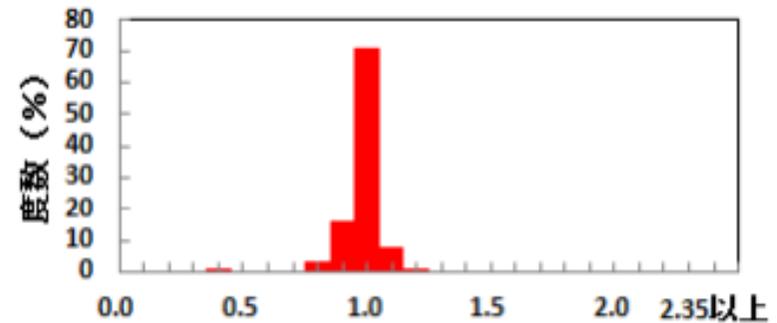
平均値を1とした相対値
(平均値=0.0707mg/L)

硝酸-硫酸分解法



平均値を1とした相対値
(平均値=0.0707mg/L)

流れ分析法



平均値を1とした相対値
(平均値=0.0707mg/L)

分析方法に関する解析(全燐)

(流れ分析法)

方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 酸化分解前処理モリブデン青発色FIA法	2	0.0617	—	—
2. 酸化分解前処理モリブデン青発色CFA法	91	0.0700	0.00433	6.2
3. その他	4	0.0692	0.00157	2.3

(注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

(注2) 「その他」については、JIS K0102の46.3.4に準拠した方法である。

回答の大部分は、CFA法である

溶媒抽出と吸収セルに関する解析(全燐)

(ペルキニウム硫酸カリウム分解法)

溶媒抽出と吸収セル	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 溶媒抽出を実施しない				
1.1 セル長10mm	81	0.0709	0.00328	4.6
1.2 セル長50mm	187	0.0708	0.00365	5.1
1.3 セル長20mm又は30mm	2	0.0704	—	—
1.4 セル長100mm	5	0.0720	0.00202	2.8
2. 溶媒抽出を実施する				
2.1 セル長10mm	5	0.0745	0.00269	3.6
2.2 セル長50mm	0	—	—	—

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

平均値0.0707mg/Lと低濃度であり、感度上昇のために、長光路セルの使用が多い。
溶媒抽出は多くない。
ただし、結果には影響していない。

分析実施上の留意点等(全燐)

参加機関の主なコメント等

○ペルオキシニ硫酸カリウム分解法

- ・ 汚染に留意した
(器具、試験室)
- ・ 濃度が低いことに留意した
(50mmセルの使用等)

○流れ分析法

- ・ 試料のpHを確認した

4. TOC

分析方法別回答数(TOC)

JIS K 0102による分類

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. JIS K 0102の 22.1 燃焼酸化-赤外線分析法	107	0	0	1	6	3(1)	10
2. JIS K 0102の 22.2 燃焼酸化-赤外線自動計測法	176	0	0	0	2	0	2
3. その他	15	0	0	1	2	0	3
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15

(注)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

原理による分類

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1 燃焼酸化-赤外線分析法	283	0	0	1	8	3(1)	12
2 燃焼酸化-熱伝導度	1	0	0	0	0	0	0
3 高温湿式-赤外線	3	0	0	0	0	0	0
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	4	0	0	0	1	0	1
5 触媒酸化-赤外線	6	0	0	1	1	0	2
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	0	0	0	0	0	0
合計	298	0	0	2	10	3(1)	15

(注1)4の「紫外線-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

(注2)室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(TOC)

○外れ値等 15回答

- ・Grubbs小さい値 2回答
大きい値 10回答
- ・室内変動大きい値 3回答(4回答、うち1回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・Grubbs大きい値
 - 検量線の範囲外で測定 3回答
 - 燃焼管の汚染等(装置の整備不足) 2回答
 - 計算間違い 4回答
 - 空試験値を差引なし、水中のTOC考慮なし
 - 希釈倍率の間違い、共通試料中の濃度で表示
 - その他は不明
- ・Grubbs小さい値
 - 検量線の範囲外で測定 1回答
 - その他は不明
- ・室内変動大きい値
 - TCからTIC法での低濃度による誤差 2回答
 - その他は不明

分析方法に関する解析(TOC)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

(JIS K 0102による分類)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1. 燃烧酸化-赤外線分析法	97	5.23	0.232	4.4
2. 燃烧酸化-赤外線自動計測法	174	5.21	0.209	4.0
3. その他	12	5.39	0.286	5.3

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

平均値: 1と3、2と3

(原理による区分)

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
			S. D. (mg/L)	CV %
1 燃烧酸化-赤外線分析法	271	5.22	0.217	4.2
2 燃烧酸化-熱伝導度	1	5.23	-	-
3 高温湿式-赤外線	3	5.19	0.0265	0.5
4 紫外線-ガス透過膜式導電率	3	5.55	0.284	5.1
5 触媒酸化-赤外線	4	5.36	0.362	6.8
6 紫外線照射・湿式酸化- ガス透過膜式導電率	1	5.74	-	-

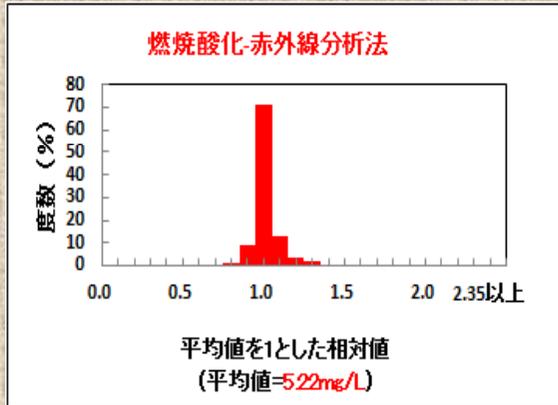
(注1)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値: 1と4

(注2)4の「紫外線酸化-ガス透過膜式導電率測定法」には、紫外線酸化後の定量方法が不明な1回答を含む。

「その他の方法」は、回答数は少ないが、平均値が大きい

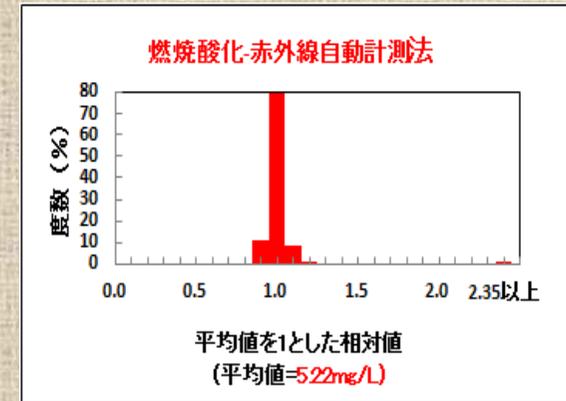
分析方法に関する解析(TOC)



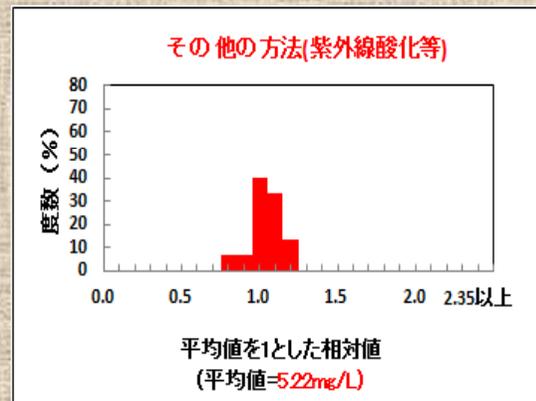
←TC-TIC法

TOC法
(自動)

←燃烧酸化-赤外線分析法→



その他の方法



分析実施上の留意点等(TOC)

参加機関の主なコメント等

- 汚染
器具類からの汚染について留意した（例：使用器具の洗浄を徹底）
- 試料
時間を置かずに直ちに分析した
- 測定
空試験の低減(管理)に留意した

5. pH

分析方法別回答数(pH)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. ガラス電極法	447	0	0	4	2	3(1)	9
2. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	447	0	0	4	2	3	9

(注) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因(pH)

○外れ値等 9回答

- ・Grubbs小さい値 4回答
大きい値 2回答
- ・室内変動大きい値 3回答(4回答、うち1回答はGrubbs)

○原因(想定される原因)

- ・記載間違い 3回答
- ・その他は不明が多い

pH計(増幅・指示部の表示方式)に関する解析(pH)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

増幅・指示部の指示方式	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. アナログ式	5	8.42	0.0774	0.92
2. デジタル式	413	8.33	0.0595	0.71
3. 両方を用いるもの (アナログ式、デジタル式)	17	8.33	0.0589	0.71
4. その他	0	-	-	-

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

平均値: 1と2、1と3

アナログとデジタルで平均値に違いがみられる

pH計(検定)に関する解析(pH)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

(検出部の検定)

検出部の検定	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 検定済みであり、検定有効期間内である	426	8.33	0.0601	0.72
2. 検定済みであるが、検定有効期間を超えている	1	8.31	-	-
3. 検定を受けていない	9	8.38	0.0516	0.62
4. その他	0	-	-	-

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

(危険率5%)。

平均値: 1と3

pH計の検定の有無で平均値に違いがみられるが、大きな違いではない

(増幅・指示部の検定)

増幅・指示部の検定	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 検定済みであり、検定有効期間内である	427	8.33	0.0601	0.72
2. 検定済みであるが、検定有効期間を超えている	2	8.36	-	-
3. 検定を受けていない	6	8.39	0.0540	0.64
4. その他	0	-	-	-

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

(危険率5%)。

平均値: 1と3

温度（標準液）に関する解析（pH）

外れ値等を棄却後の解析（分析結果に影響のあった要因の例）

例：ゼロ校正（標準液の温度）

標準液の温度（℃）	回答数	平均値	室間精度	
			S. D.	CV %
1. 12.5未満	1	8.44	—	—
2. 12.5～17.5	3	8.36	0.0360	0.43
3. 17.5～22.5	108	8.35	0.0625	0.75
4. 22.5～27.5	295	8.33	0.0579	0.69
5. 27.5～32.5	11	8.29	0.0369	0.44
6. 32.5以上	0	—	—	—

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

平均値：3と4、3と5

校正に使用した標準液の温度が低いとpHは高くなる傾向である

スパン校正の標準液の温度でも、同様な傾向である（表は省略）
試料の温度でも、その傾向がみられる（表は省略）

分析実施上の留意点等(pH)

参加機関の主なコメント等

○汚染

電極が汚染されていないことの確認した
電極をよく洗浄した
試験に使用するビーカーをよく洗浄した

○試料

開封後直ちに(試料到着後直ちに)測定するようにした
試料を室温に戻してから測定した
標準液と試料の温度を(できるだけ)そろえるよう留意した
標準液と試料の温度管理に注意した
標準液と試料の温度を25°C(20°C)に調整した

○pH計

電極内部液を新しいものに入れ替えてから測定を行った

○校正

校正は3点(例えばpH4、pH7、pH9)の3点校正を実施した

○測定

指示値が安定してから測定を行った

Ⅱ. 水質試料2 (ノニルフェノール等の分析)

1. アルキルフェノール類
2. LAS

1. アルキルフェノール類

- ・ノニルフェノール
- ・4-t-オクチルフェノール

1. 1 分析方法別回答数

ノニルフェノール

分析方法	回答数	棄却された回答数			
		ND等	Grubbs		計
			小さな値	大きな値	
1. 固相抽出-GC/MS	96	0	0	2	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	0	0	0
3. その他	0	0	0	0	0
合計	109	0	0	2	2

4-tert-オクチルフェノール

1. 固相抽出-GC/MS	59	0	1	1	2
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0	1	0	1
3. その他	0	0	0	0	0
合計	72	0	2	1	3

1.2 分析方法別の解析

○分析方法

ノニルフェノール

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 固相抽出-GC/MS	94	0.296	0.0487	16.5
2. 溶媒抽出-GC/MS	13	0.275	0.0570	20.8
3. その他	0	-	-	-

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)。
4-t-オクチルフェノールも違いはみられない (表は省略)。

○クリーンアップ

ノニルフェノール

溶媒	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. フロリシ [®] ルカラム	3	0.292	0.0467	16.0
2. シリカゲ [®] ルカラム	14	0.299	0.0661	22.1
3. その他 (シリカゲ [®] ルカ-トリッシ [®])	1	0.373	-	-
4. 行わない	86	0.291	0.0474	16.3

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)。
4-t-オクチルフェノールも違いはみられない (表は省略)。

1.3 異性体組成比の測定方法

ノニルフェノール

標準原液 異性体組成比の測定方法			回答 数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	空間精度	
					S.D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 購入	1.1	GC/FID測定	59	0.291	0.0483	16.6
	1.2	GC/MS測定	6	0.307	0.0492	16.0
	1.3	文献値	0	-	-	-
	1.4	メーカー仕様	2	0.274	-	-
	1.5	その他（測定せず）	0	-	-	-
2. 自作	2.1	GC/FID測定	33	0.303	0.0524	17.3
	2.2	GC/MS測定	4	0.247	0.0383	15.5
	2.3	文献値	0	-	-	-
	2.4	メーカー仕様	0	-	-	-
	2.5	その他（測定せず）	0	-	-	-
全体	1	GC/FID測定	92	0.295	0.0499	16.9
	2	GC/MS測定	10	0.283	0.0531	18.7
	3	文献値	0	-	-	-
	4	メーカー仕様	2	0.274	-	-
	5	その他（測定せず）	0	-	-	-

(注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間にみられない（危険率5%）。

(注2) 検定は購入、自作及び全体内の水準間で行っている。

大部分がGC/FID(公定法)である

標準原液のメーカー別の解析でも、違いがみられていない（表は省略）。

4-t-オクチルフェノールもメーカー別の解析では、違いはみられない（表は省略）。

1. 4 異性体の分析結果

ノニルフェノール

低濃度の異性体は、番号8、10、12

CV%大きい異性体は、番号12

番号	棄却数			ピーク 重なり有	平均値 (μ g/L)	室間精度 (CV%)
	ND等	Grubbs	計			
1	1	1	2	4	0.0164	26.0
2	1	3	4	14	0.0350	23.0
3	0	3	3	26	0.0486	20.7
4	1	4	5	31	0.0202	24.7
5	2	4	6	17	0.0211	23.7
6	2	2	4	19	0.0203	28.1
7	1	2	3	12	0.0174	26.7
8	1	5	6	14	0.0115	25.5
9	1	2	3	14	0.0227	25.2
10	1	3	4	21	0.0121	30.4
11	1	4	5	7	0.0356	22.0
12	5	9	14	20	0.00823	39.5
13	2	4	6	26	0.0196	21.9

1.5 ピークの重なりと対処方法

違いはみられない

ピークの重なりと対処方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1 重なりなし (未記入を含む)	53	0.292	0.0520	17.8
2 重なりあり 対処なし	7	0.267	0.0561	21.0
重なりあり 対処あり (対処方法)				
3 ピーク分割、ベースラインで対処	40	0.298	0.0489	16.4
4 定量用の質量数を変更	3	0.293	0.0206	7.0
5 ひとつのピークとする 又はピークを按分する	2	0.321	—	—
6 その他 (MS/MSで対応)	2	0.304	—	—

(注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)。

(注2) ひとつのピークの重なりも「重なりあり」、ひとつのピークに対処も「対処あり」としている。

1.6 空試験

ノニルフェノールは空試験大きいと低値で、CV%大きい
4-*t*-オクチルフェノールの空試験値は小さい
ノニルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 0.1未満	82	0.300	0.0461	15.4
2. 0.1以上0.3未満	22	0.276	0.0572	20.7
3. 0.3以上1.0未満	2	0.247	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

(注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる
(危険率5%)。

平均値: 1と2

(注2) 指示値については、各異性体の合計として計算している。

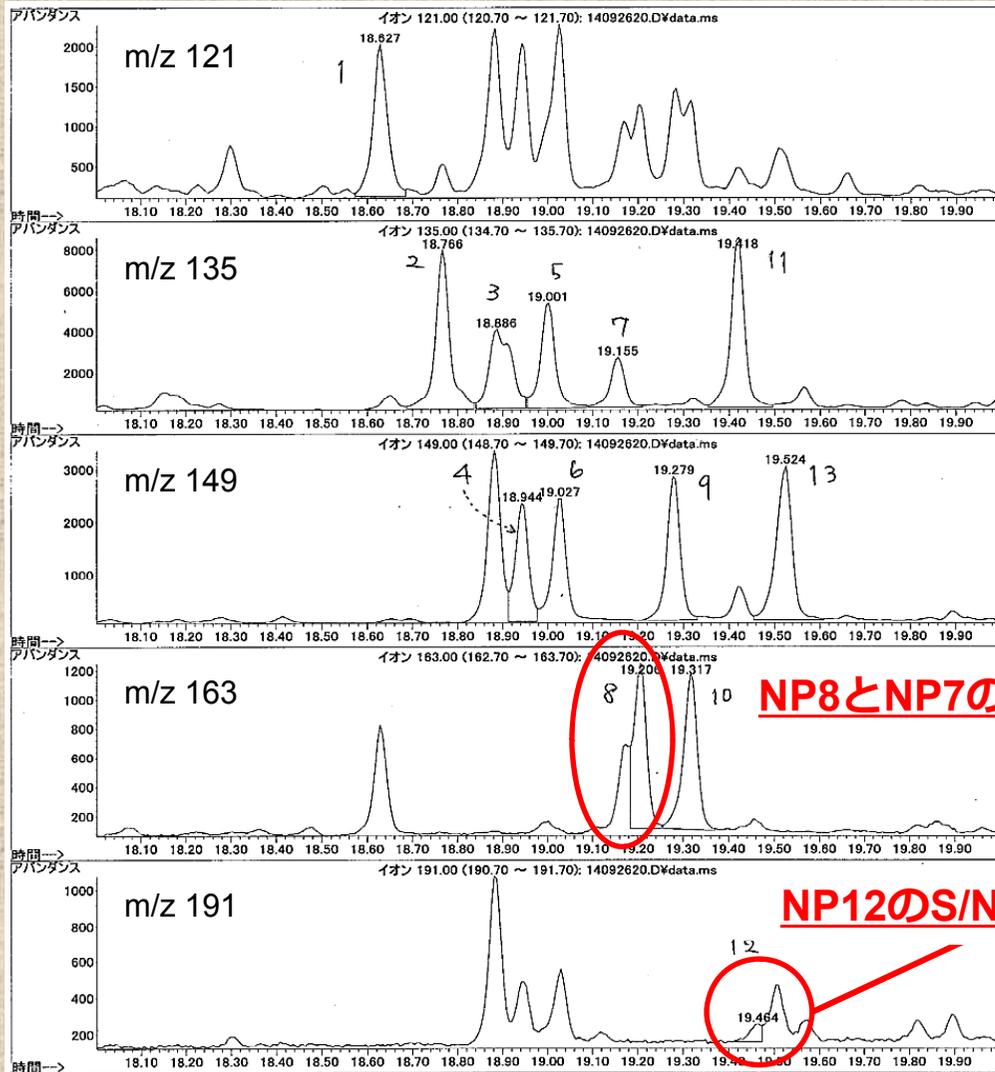
4-*t*-オクチルフェノール

指示値の比 (空試験/試料)	回答 数	平均値 (μ g/L)	室間精度	
			S. D. (μ g/L)	CV %
1. 0.1未満	66	0.132	0.0155	11.7
2. 0.1以上0.3未満	2	0.122	-	-
3. 0.3以上1.0未満	0	-	-	-
4. 1.0以上	0	-	-	-

1.7 クロマトグラム等の例1

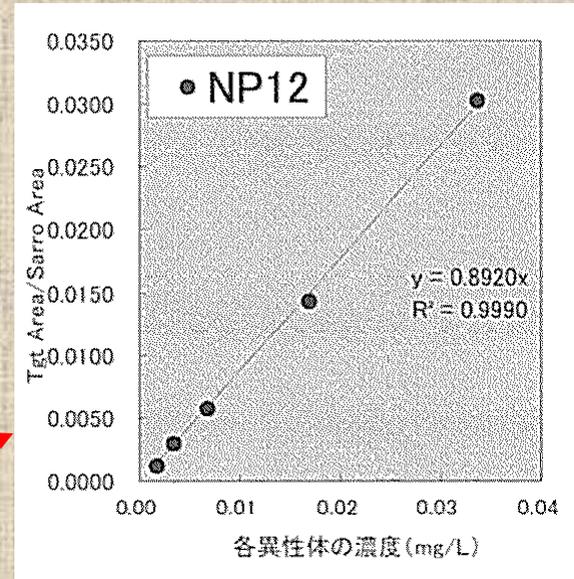
良い例

精度管理試料



- ピークの形状が良いこと(テーリング、リーディング、割れない)
- ピーク分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比が良いこと

カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 昇温条件 : 50℃(1分)–8℃/分–300℃(1分)
 注入量 : 1 μL、注入口温度 : 250℃ (パルスド
 スプリットレス)



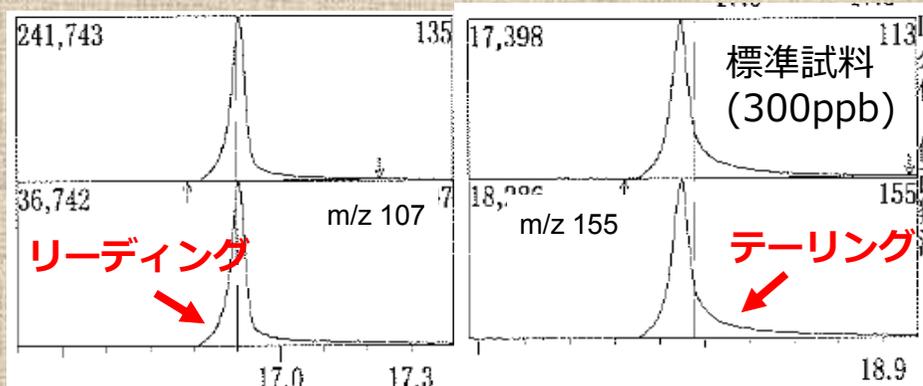
NP8とNP7の分離

NP12のS/N比

NP12の検量線

クロマトグラム等の例2

リーディング、テーリング



4-t-オクチルフェノール

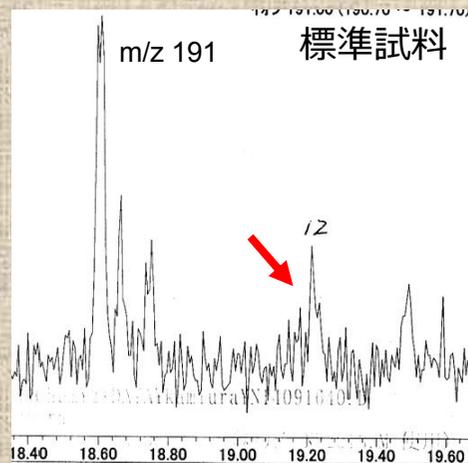
サロゲート

外れ値ではない

カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 昇温条件 : 50℃(1分) - 8℃/分 - 280℃ (5分)
 注入量 : 2 μL、注入口温度 : 250℃ (スプリットレス)

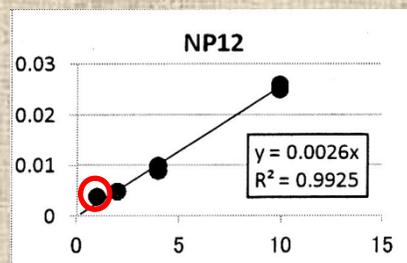
- リーディングの原因として、試料負荷量が大きい、注入口の不具合が疑われる

S/Nが悪い(感度不足)



NP12

NP外れ値(Grubbs大)
 →棄却原因は単位間違い

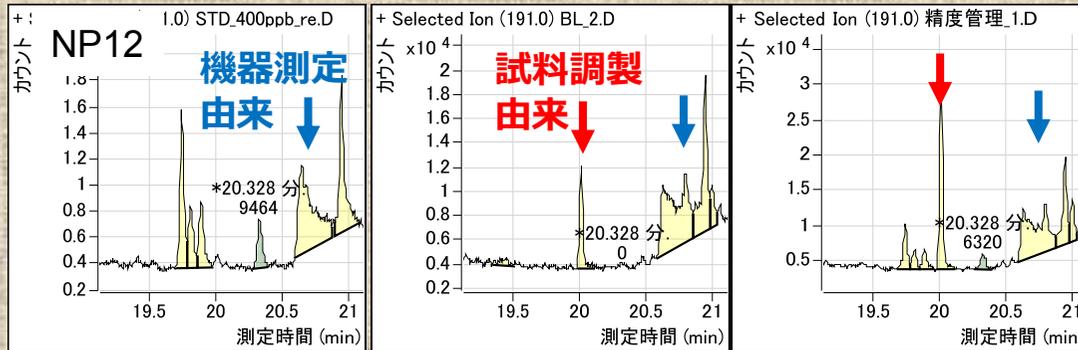


カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 昇温条件 : 50℃(1分) - 8℃/分 - 210℃(0分) - 20℃/分 - 320℃ (1分)
 注入量 : 1 μL、注入口温度 : 290℃ (スプリットレス)

- 目標検出下限値が得られるよう、装置を適切に調整する

クロマトグラム等の例3

妨害ピークがある



標準試料(400ppb)

ブランク試料

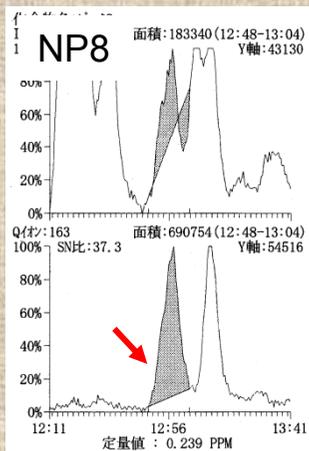
精度管理試料

外れ値ではない

カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 昇温条件 : 60°C(1分) - 10°C/分 - 280°C (0分)
 注入量 : 2 μL、注入温度 : 250°C (スプリットレス)

- 試料調製時の汚染、装置の汚染が疑われる

ピーク分離が悪い



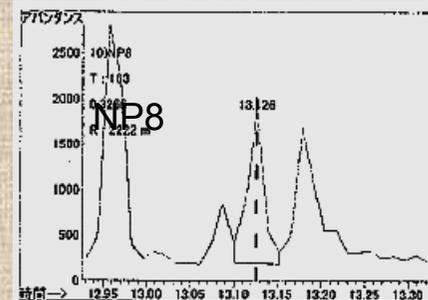
外れ値ではない

精度管理試料

- カラムの汚染、劣化が疑われる → カラムの注入側を切断するか、新品と交換する

カラム : HP5 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 昇温条件 : 100°C(1分) - 20°C/分 - 150°C(0分) - 2°C/分 - 180°C(0分) - 25°C/分 - 300°C (0分)
 注入量 : 3 μL、注入温度 : 300°C (スプリットレス)

ピーク当たりのデータ点数が少ない



外れ値ではない

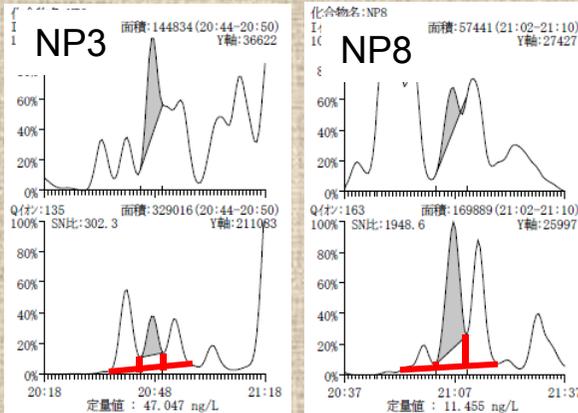
精度管理試料

- ピーク当たりのデータ点数が10点以上になるよう、モニター時間を設定する

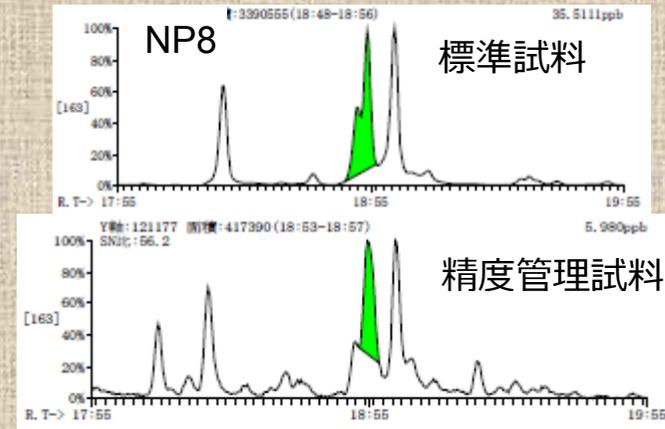
クロマトグラム等の例4

積分、検量線等の例

積分のベースラインの設定が良くない

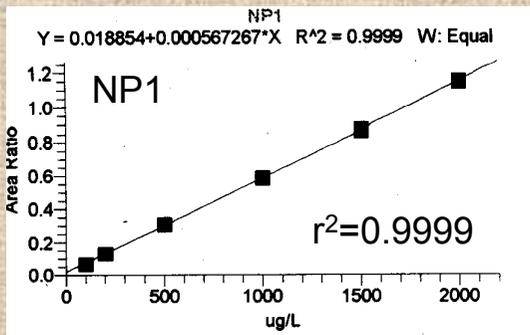


標準試料と未知試料で積分方法が異なる

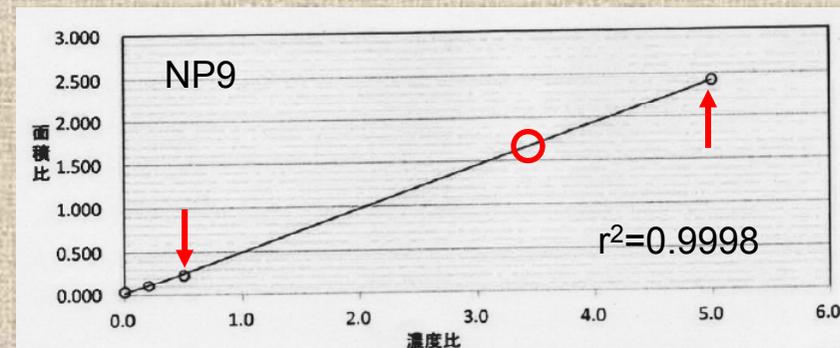


- 積分方法(ベースラインの始点・終点、ピーク分割方法)に注意
- 定量用イオンと確認用イオンでピーク位置が同じことを確認
- 自動積分任せにせず、自ら確認する

濃度点数、間隔、直線性が適当



濃度間隔の設定が適当でない



検量線は濃度点数を多く、間隔を適当に設定し、設定範囲内で定量する(外挿しない)

1. 8 参加機関からの主なコメント

[汚染]

- ・ブランクを低くするため、器具等はすべて水、アセトン、ジクロロメタン洗浄した
- ・使用する水は超純水を使用し、使用する器具類は使用直前に洗浄(有機溶媒又は超純水)を行った
- ・ガラス器具類は200℃で2時間加熱した

[前処理]

- ・前処理操作での塩酸によるpH3.5調整が難しいことが問題と感じた
- ・固相カートリッジを十分乾燥した
- ・固相コンディショニングをアセトン、メタノール、純水で20mLで実施した
- ・パーズ濃縮時、乾固しないように留意した
- ・固相抽出カラムからの溶出をアセトンを使用すると水が溶出液に含有され回収率に影響を及ぼしていた

[測定] 多くはノニルフェノールの例

- ・ノニルフェノールはインサートやカラムに吸着しやすいため、ノニルフェノール専用のインサート及びカラムを使用し、夾雑物の少ないサンプルについてはPEGを添加して測定を行った
- ・以前使用していた液相は妨害ピークと定量ピークの分離が難しかったため、使用する液相の見直しを行った
- ・機器分析する際にはカラムや注入口を良好な状態に保ち、各異性体を分離して分析できるよう留意した
- ・サロゲート回収率を高めるために、試料水にメタノールを5%になるよう添加した
- ・検量線溶液の調製では標準物質やサロゲート物質、内標準物質の調製溶液の溶媒種類がアセトンとジクロロメタンで混合されるが、混合割合は検量線濃度によって変わり、GC/MS測定結果への影響があるように感じた

参加機関からの主なコメント

[異性体の測定]

- ・異性体12は現行方法では、感度が他の異性体と比べ劣る
- ・異性体組成比既知の標準物質がない
- ・異性体3,5,7,9,12等はカラムによっては更に分離し、異性体3や7などは定量イオンと確認イオンが別の物質である
- ・異性体3の定量質量数135で分離が悪いため、107に変更した
- ・ノニルフェノール異性体13番の確認イオン(107-77)に夾雑イオンのピークが重なったため、確認イオンを135-77に変更した
- ・一部の異性体において、ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられた
- ・市販の標準品を用い、ノニルフェノールの各異性体の組成比を、GC/FIDを用いて求める際、ピークの分離が不十分となる異性体が見受けられた
- ・市販品の絶対純度について確認方法を定めるべきと考えられる
- ・ターゲットイオンのピークトップとQ1イオンのピークトップの位置がずれているように見受けられる異性体があった
- ・市販の標準品を用いて、ノニルフェノールの各異性体の組成比をGC/FIDで求める際に、ピークの重なりが不十分となる異性体があった
- ・含有割合を明確にした共通の標準液を供給して欲しい

2. LAS

2. 1 分析方法別回答数

分析項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			ND等	Grubbs		計
				小さな値	大きな値	
LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	3	5
	2. その他	0	0	0	0	0
C10-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
	2. その他	0	0	0	0	0
C11-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	2	2	4
	2. その他	0	0	0	0	0
C12-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	2	5
	2. その他	0	0	0	0	0
C13-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	3	3	6
	2. その他	0	0	0	0	0
C14-LAS	1. 固相抽出-LC/MS/MS	105	0	1	1	2
	2. その他	0	0	0	0	0

2.2 LC移動相の種類

「1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニリル」と
「2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニリル」に違いがみられる

LAS : 調製濃度 : 3.95 $\mu\text{g/L}$

移動相	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室内精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニリル	92	3.77	0.389	10.3
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニリル	6	4.16	0.287	6.9
3.ギ酸・ギ酸アンモニウム水溶液/メノール	1	3.68	—	—
4.酢酸アンモニウム水溶液/メノール	0	—	—	—
5.その他	1	3.99	—	—

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

平均値 : 1と2

LC移動相の種類

「1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル」と

「2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル」に違いがみられる

C10-LAS：調製濃度：0.55 μ g/L

移動相	回答数	平均値 (μ g/L)	空間精度	
			S.D. (μ g/L)	CV %
1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	93	0.563	0.0626	11.1
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	6	0.617	0.0447	7.2

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値：1と2

C11-LAS：調製濃度：1.3 μ g/L

1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	93	1.27	0.145	11.4
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	6	1.39	0.0706	5.1

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

C12-LAS：調製濃度：1.2 μ g/L

1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	92	1.15	0.138	12.0
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	6	1.24	0.101	8.1

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

C13-LAS：調製濃度：0.50 μ g/L

1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	91	0.474	0.0635	13.4
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	6	0.521	0.0504	9.7

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

C14-LAS：調製濃度：0.40 μ g/L

1.キ`酸・キ`酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	96	0.327	0.0641	19.6
2.酢酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル	6	0.389	0.0703	18.1

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値：1と2

2.3 LCグラジエント

違いがみられる
行わないとCV値が大きくなる

LAS : 調製濃度 : 3.95 $\mu\text{g/L}$

グラジエント	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 行う	30	3.80	0.303	8.0
2. 行わない	70	3.79	0.425	11.2

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

精度 : 1と2

LCグラジエント

一部の同族体で空間精度の違いがみられる

C10-LAS : 調製濃度 : $0.55 \mu\text{g/L}$

グラジエント	回答数	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	空間精度	
			S. D. ($\mu\text{g/L}$)	CV %
1. 行う	30	0.567	0.0698	12.3
2. 行わない	71	0.566	0.0598	10.6

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

C11-LAS : 調製濃度 : $1.3 \mu\text{g/L}$

1. 行う	30	1.28	0.122	9.6
2. 行わない	71	1.28	0.158	11.9

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

C12-LAS : 調製濃度 : $1.2 \mu\text{g/L}$

1. 行う	30	1.14	0.103	9.1
2. 行わない	70	1.16	0.152	13.1

(注) 偏り (平均値の差) はみられないが、精度の違いは下記の水準間に認められる (危険率5%)。 精度 : 1と2

C13-LAS : 調製濃度 : $0.50 \mu\text{g/L}$

1. 行う	30	0.472	0.0503	10.7
2. 行わない	69	0.478	0.0687	14.4

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

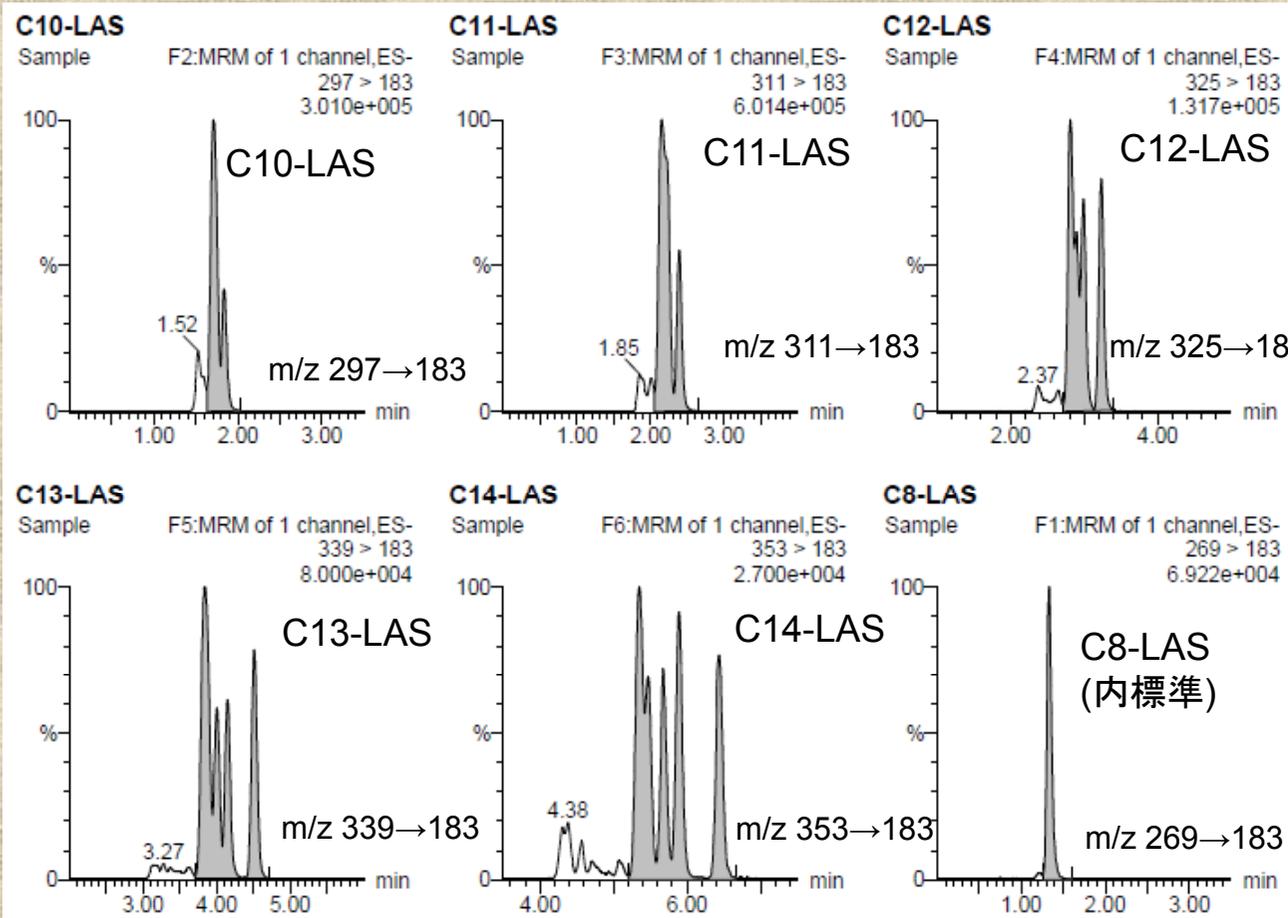
C14-LAS : 調製濃度 : $0.40 \mu\text{g/L}$

1. 行う	30	0.326	0.0539	16.6
2. 行わない	73	0.333	0.0699	21.0

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

2.4 クロマトグラム等の例1

良い例1



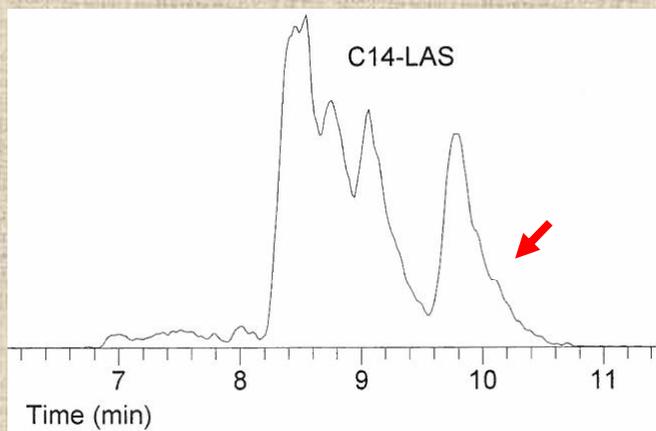
- ピークの形状が良いこと (リーディング、テーリングがない)
- ピーク分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

精度管理試料

カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 1.8 μ m)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (不明)
グラジエント: なし、移動相流速: 0.4mL/分

クロマトグラム等の例

テーリングする



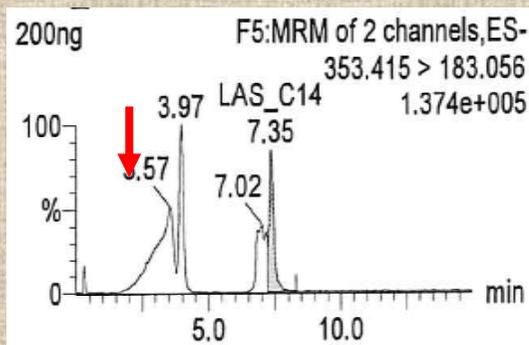
外れ値ではない

精度管理試料

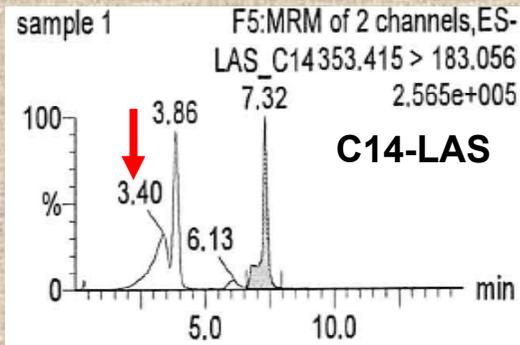
- カラムの劣化、移動相の初期組成がLASに不適であること等が疑われる

カラム: ODS (2.1mm × 150mm, 3.5μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (35:65)
グラジエント: なし, 移動相流速: 0.18mL/分

妨害ピークがある



標準試料(200ng)



精度管理試料

C14-LAS外れ値(Grubbs大)

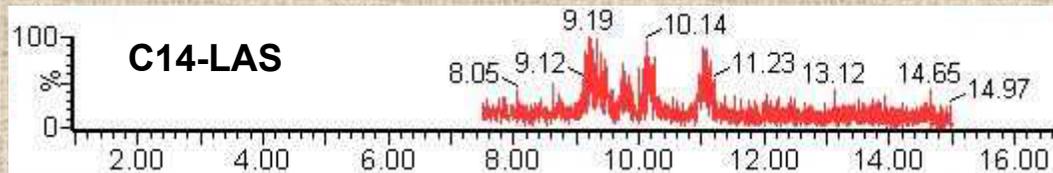
原因は標準試料と未知試料でピークの積分方法が異なるため

- 標準試料にも妨害ピークがあるため、装置または移動相の汚染が疑われる

カラム: ODS (2.1mm × 50mm, 1.7μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル (不明)
グラジエント: なし, 移動相流速: 0.4mL/分

クロマトグラム等の例

S/N比が良くない、感度が良くない



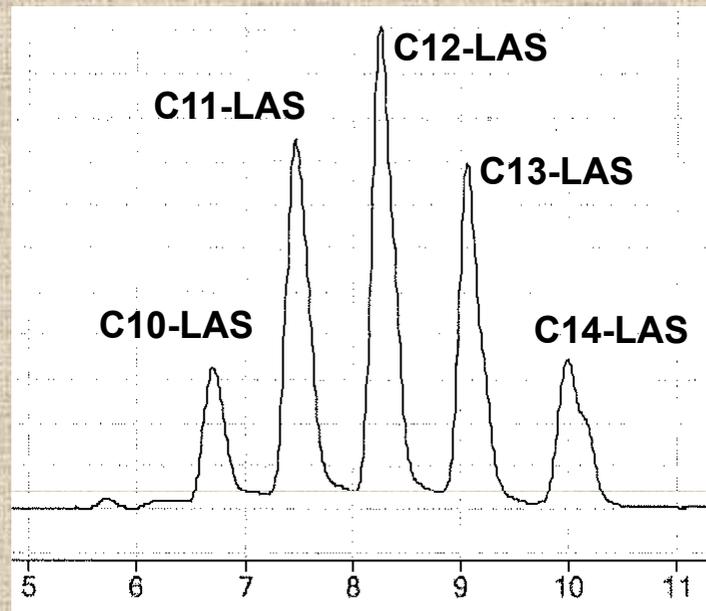
外れ値ではない

精度管理試料

カラム: ODS (2.1mm × 100mm, 1.7μm)
移動相: A(ギ酸・ギ酸アンモニウム), B(アセトニトリル)
グラジエント: A/B=35/65 → A/B=1/99, 移動相流速: 0.15mL/分

- 十分な感度, S/N比が得られるよう、装置を調整する

ピークが分離せずに溶出



外れ値ではない

精度管理試料

内径の大きいカラムを使用したため、本来分離するピークが分離せずに溶出 → 必ずしも悪いことではない

カラム: ODS (4.6mm × 100mm, 3.5μm)
移動相: ギ酸・ギ酸アンモニウム / アセトニトリル(不明)
グラジエント: なし, 移動相流速: 0.2mL/分

2.5 参加機関からの主なコメント

[汚染]

- ・試料の汚染を防ぐため、蒸留水、アセトン、メタノールで器具を洗浄した
- ・ブランク低減のため、器具類は使用前後に超音波処理を行い、その後アセトンとメタノールによる洗浄を行った
- ・分析に用いたガラス器具は、アセトン、メタノール、超純水の順番でよく洗浄し、操作ブランク値の低減化を心掛けた
- ・器具類は洗剤を用いて洗浄していないものを使用した
- ・空試験からC11-LAS、C12-LAS、C13-LASが検出されるが、取り除くことができなかった
- ・空試験ですべての測定対象物質が検出された。固相抽出カートリッジや試薬に由来すると考えられ、様々なメーカーのものを検討し低減することはできたが、ゼロにすることはできなかった
- ・固相抽出カートリッジはジクロロメタン、メタノール、水の順に洗浄、コンディショニングを行った

参加機関からの主なコメント

[前処理]

- ・環境水で加圧による固相抽出を行う場合、「水質環境基準告示」に定める速度20 mL/分ではカートリッジが目詰まりを起こす可能性があるため10 mL/分で行っている
- ・C14-LASの回収率が悪い
- ・C14-LASは水溶液中で吸着性がみられるため、試料調製後、速やかに分析(通水)した
- ・固相カートリッジのコンディショニングをしっかり行う
- ・濃縮に使用する窒素の純度に注意する
- ・窒素ガスでの固相カラムの乾燥をしっかり行う

参加機関からの主なコメント

[測定]

- ・試料の検出下限について、試料の繰り返し測定の結果から算出したため、水質環境基準告示で示す定量下限値の0.1 µg/Lを超える値になった
- ・公定法での内標準物質の濃度では、感度が低く、内標準物質濃度の検討が必要と考えられた
- ・ノニルフェノールと異なり、異性体を分離定量する必要がない本項目にあっては、分離カラムは異性体が分離しないC8カラムを用いた方が有効であると思われる
- ・C8-LASの保持と他のLASの保持が大きく異なるので内部標準としての使用は適切ではない
- ・C8-LASピークの付近に妨害ピークが検出されることが多く、測定値への影響が懸念される
- ・公定法どおりのLC移動相比率で測定したが、C8をはじめとして、保持が弱く、再現性が低いように感じた
- ・添加する内標準物質の量はもう少し多い方が安定した値がでると思う

Ⅲ. 大気試料 (揮発性有機化合物の分析)

1. 詳細項目
2. 参照項目
3. クロマトグラム等の例
4. 参加機関からの主なコメント等

1. 詳細項目

1. 1 分析方法別回答数

項目	分析方法	回答数	棄却された回答数			
			ND等	Grubbs		計
				小さい値	大きな値	
ベンゼン	1. GC/MS	74	0	1	0	1
	2. その他	0	-	-	-	0
塩化メチル	1. GC/MS	72	0	2	3	5
	2. その他	0	-	-	-	0
トルエン	1. GC/MS	73	0	1	0	1
	2. その他	0	-	-	-	0

1.2 定量方法

(ベンゼン)

調製濃度 : $0.828 \mu\text{g}/\text{m}^3$

定量方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
GC/MS				
1. 絶対検量線	6	0.715	0.0685	9.6
2. 標準添加	1	1.01	-	-
3. 内標準	64	0.804	0.106	13.1
4. 上記1と2の併用	1	1.06	-	-

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値 : 1と3

(塩化メチル)

調製濃度 : $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$

GC/MS				
1. 絶対検量線	6	0.917	0.0778	8.5
3. 内標準	59	1.10	0.116	10.6

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値 : 1と3

(トルエン)

調製濃度 : $5.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$

GC/MS				
1. 絶対検量線	6	4.96	0.415	8.4
3. 内標準	64	5.89	0.897	15.2

(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。 平均値 : 1と3

絶対検量線法と内標準法に違いがみられる
絶対検量線法の平均値は小さい

2. 参照項目

2.1 室間精度等(優先取組物質)

詳細項目の結果と大きく変わらない

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質)									
トリクロロエチレン	前	60	0.429	0.0854	19.9	0.134	0.610	0.436	
	後	59	0.434	0.0768	17.7	0.208	0.610	0.436	0.443
テトラクロロエチレン	前	60	0.229	0.0671	29.4	0.0746	0.481	0.215	
	後	57	0.217	0.0451	20.8	0.0746	0.358	0.212	0.214
ジクロロメタン	前	62	1.77	0.306	17.3	0.754	2.45	1.78	
	後	61	1.78	0.279	15.7	1.00	2.45	1.78	1.80
アクリロニトリル	前	58	0.126	0.0284	22.5	0.0491	0.211	0.121	
	後	58	0.126	0.0284	22.5	0.0491	0.211	0.121	0.113
塩化ビニルモノマー	前	56	0.0505	0.00911	18.1	0.0269	0.0852	0.0509	
	後	55	0.0498	0.00786	15.8	0.0269	0.0651	0.0505	0.055
クロホルム	前	60	0.199	0.0323	16.2	0.0811	0.252	0.206	
	後	58	0.203	0.0240	11.8	0.0128	0.252	0.206	0.204
1,2-ジクロロエタン	前	60	0.172	0.0275	16.0	0.0659	0.248	0.173	
	後	59	0.174	0.0239	13.7	0.104	0.248	0.173	0.169
1,3-ブタジエン	前	61	0.147	0.0428	29.1	0.0530	0.387	0.144	
	後	60	0.143	0.0296	20.6	0.0530	0.234	0.144	0.164

空間精度等(優先取り組み物質以外1)

項目により結果は異なる

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：有害大気汚染物質)									
エチルベンゼン	前	32	1.40	0.493	35.1	0.830	3.53	1.35	
	後	31	1.33	0.308	23.1	0.830	2.21	1.35	1.35
塩化アリル	前	1	0.0273						0
キシレン類	前	30	1.38	0.619	44.9	0.634	4.28	1.31	
	後	29	1.28	0.294	23.0	0.634	1.83	1.30	1.35
クロロベンゼン	前	5	0.0230	0.0175	76.2	0.00495	0.0480	0.0210	0
四塩化炭素	前	30	0.403	0.0774	19.2	0.236	0.659	0.398	
	後	29	0.394	0.0614	15.6	0.236	0.495	0.396	0.390
1,2-ジクロロエチレン	前	1	0.0101						0
1,1-ジクロロエチレン	前	2	0.00800						0
1,2-ジクロロプロパン	前	2	0.0250						0

空間精度等(優先取り組み物質以外2)

項目により結果は異なる

添加しなかった項目の空間精度CVは大きい

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S.D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：有害大気汚染物質)									
o-シクロロベンゼン	前	9	0.192	0.416	217	0.00580	1.29	0.0303	0
p-シクロロベンゼン	前後	24	1.61	1.37	84.9	0.638	7.25	1.26	1.25
スチレン	前後	28	0.190	0.149	78.5	0.0774	0.885	0.156	0.134
1,1,2,2-テトラクロロエタン	前	5	0.0337	0.0168	49.8	0.0137	0.0575	0.0365	0
1,1,2-トリクロロエタン	前	3	0.0208	0.0159	76.8	0.00906	0.0389	0.0143	0
1,2,4-トリクロロベンゼン	前	14	0.162	0.0152	93.7	0.0319	0.525	0.0991	0
二臭化エチレン	前	3	0.0395	0.0155	39.1	0.0246	0.0555	0.0385	0
フロモホルム	前	0							0
フロモメタン	前	9	0.0383	0.0499	130	0.0119	0.169	0.0199	0

空間精度等(優先取り組み物質以外3)

項目により結果は異なる

添加しなかった項目の空間精度CVは大きい

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：：PRTR法の第一種指定化学物質等)									
クロロタン	前	7	0.0177	0.0111	62.9	0.00105	0.0315	0.0209	0
HCFC142 b	前	12	0.0953	0.0234	24.6	0.0745	0.167	0.0894	0.088
	後	11	0.0888	0.00664	7.5	0.0745	0.100	0.0880	
HCFC22	前	13	0.758	0.0591	7.8	0.676	0.848	0.762	0.752
	後	13	0.758	0.0591	7.8	0.676	0.848	0.762	
CFC12	前	25	1.58	0.174	11.0	1.28	2.03	1.59	1.56
	後	25	1.58	0.174	11.0	1.28	2.03	1.59	
CFC114	前	6	0.0242	0.0146	60.2	0.0110	0.0455	0.0168	0
HCFC123	前	0							0
HCFC141 b	前	11	0.111	0.00848	7.6	0.0984	0.130	0.111	0.102
	後	11	0.111	0.00848	7.6	0.0984	0.130	0.111	
1,3-ジクロロプロパン	前	3	0.0349	0.0235	67.3	0.0145	0.0606	0.0296	0

空間精度等(優先取り組み物質以外4)

項目により結果は異なる

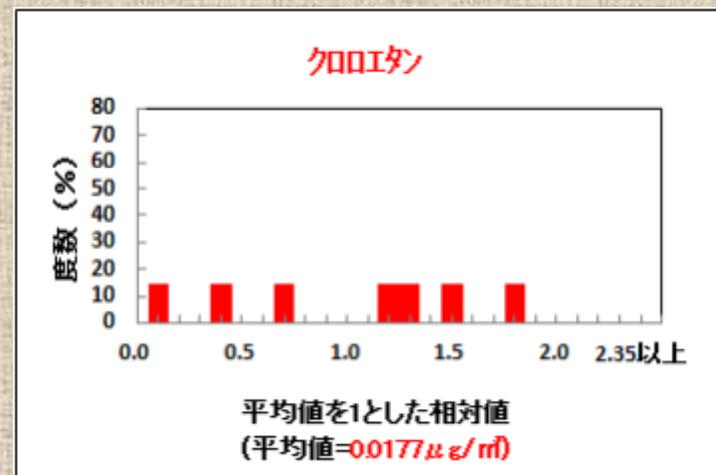
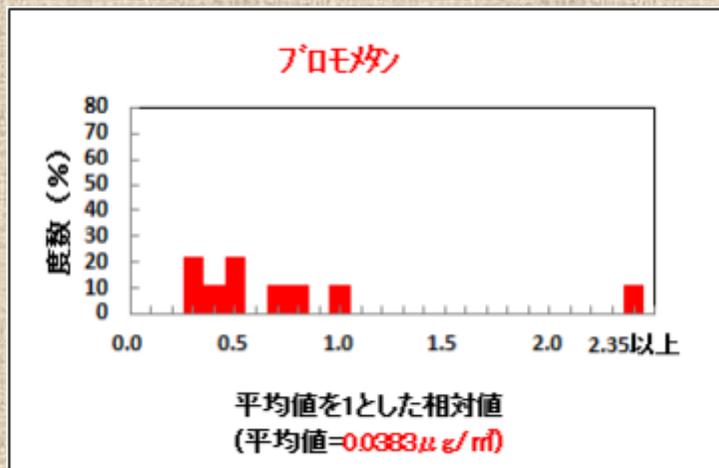
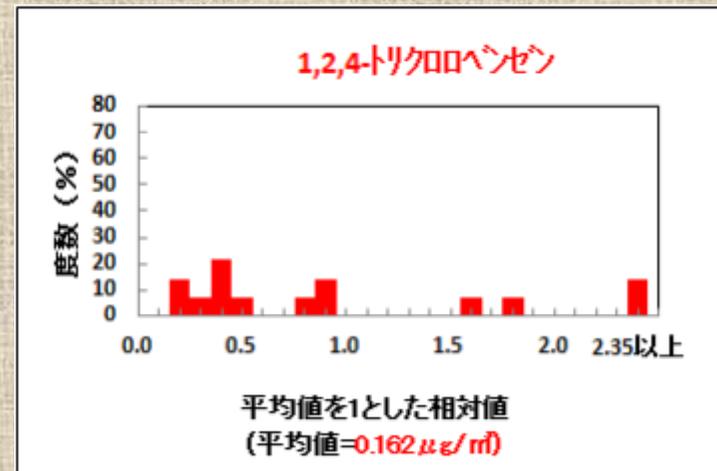
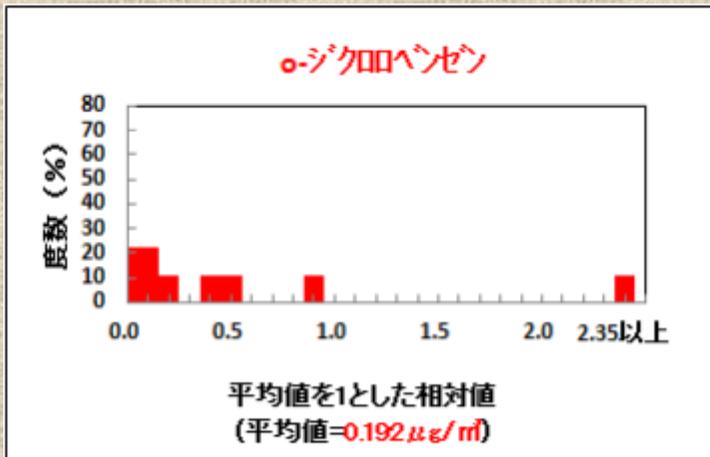
添加しなかった項目の空間精度CVは大きい

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	空間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
(参照項目：優先取組物質以外：：PRTR法の第一種指定化学物質等)									
HCFC225 ca	前	0							0
HCFC225 cb	前	0							0
CFC113	前	23	0.563	0.0550	9.8	0.469	0.686	0.566	
	後	23	0.563	0.0550	9.8	0.469	0.686	0.566	0.561
CFC11	前	26	1.17	0.123	10.6	0.946	1.41	1.19	
	後	26	1.17	0.123	10.6	0.946	1.41	1.19	1.17
1,1,1-トリクロロエタン	前	4	0.0193	0.0127	65.9	0.0102	0.0376	0.0148	0
トリメチルベンゼン類	前	20	1.21	0.904	74.5	0.0199	4.49	1.00	
	後	19	1.04	0.485	46.6	0.0199	2.34	0.980	1.02
1,1-ジクロロエタン	前	3	0.00722	0.00216	29.9	0.00520	0.00950	0.00697	0

ND等

添加しなかった項目のうち、検出された結果が
1/2程度以上の項目

……ばらばらの結果である

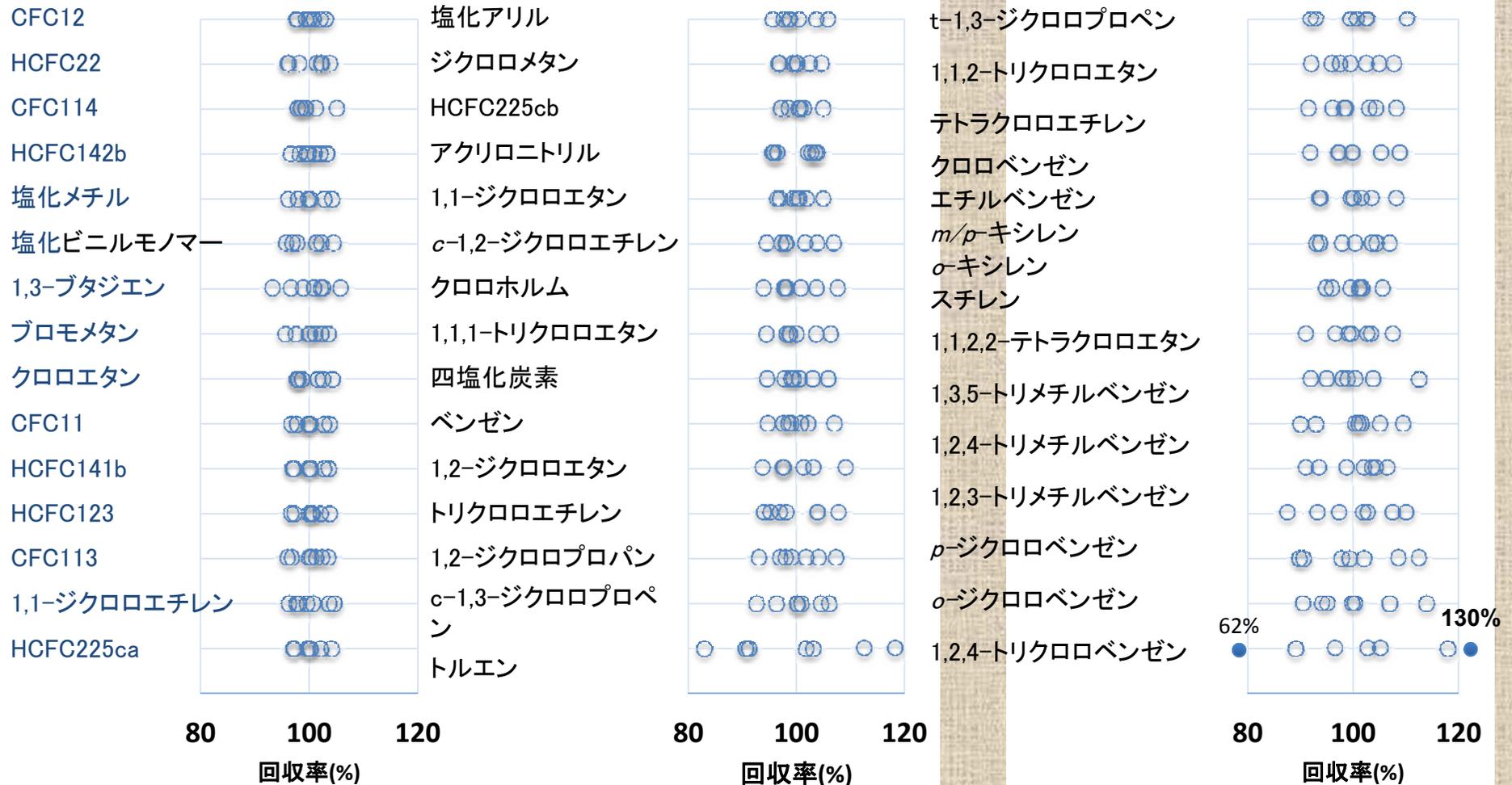


2.2 空間精度の比較

参照項目を含めた結果

区分	空間精度CV (外れ値等を除く)	該当する項目 (<u> </u> は優先取組物質)	
()は項目数		詳細項目	参照項目
追加 した 項目 (23)	10%未満 (4)	—	HCFC142b、HCFC22、HCFC141b、CFC113
	10~20% (3+8=11)	<u>ベンゼン</u> 、 <u>塩化メチル</u> 、 <u>トルエン</u>	<u>トリクロロエチレン</u> 、 <u>ジクロロメタン</u> 、 <u>塩化ビニルモノマー</u> 、 <u>クロロホルム</u> 、 <u>1,2-ジクロロエタン</u> 、 <u>四塩化炭素</u> 、CFC12、CFC11
	20~30% (6)	—	<u>テトラクロロエチレン</u> 、 <u>アクリロニトリル</u> 、 <u>1,3-ブタジエン</u> 、 <u>イソペンゼン</u> 、 キシレン類、 <u>p-ジクロロベンゼン</u>
	30~40% (1)	—	スチレン
	40%以上 (1)	—	トリメチルベンゼン類
追加しなかった項目 (20)		—	塩化アシル、 <u>クロロベンゼン</u> 、 <u>1,2-ジクロロエチレン</u> 、 <u>1,1-ジクロロエチレン</u> <u>1,2-ジクロロプロパン</u> 、 <u>o-ジクロロベンゼン</u> 、 <u>1,1,2,2-テトラクロロエタン</u> <u>1,1,2-トリクロロエタン</u> 、 <u>1,2,4-トリクロロベンゼン</u> 、 <u>二臭化エチレン</u> 、 <u>ブromoホルム</u> 、 <u>ブromoメタン</u> 、 <u>クロロエタン</u> 、CFC114、HCFC123、 <u>1,3-ジクロロプロパン</u> 、HCFC225ca、HCFC225cb、 <u>1,1,1-トリクロロエタン</u> 、 <u>1,1-ジクロロエタン</u>

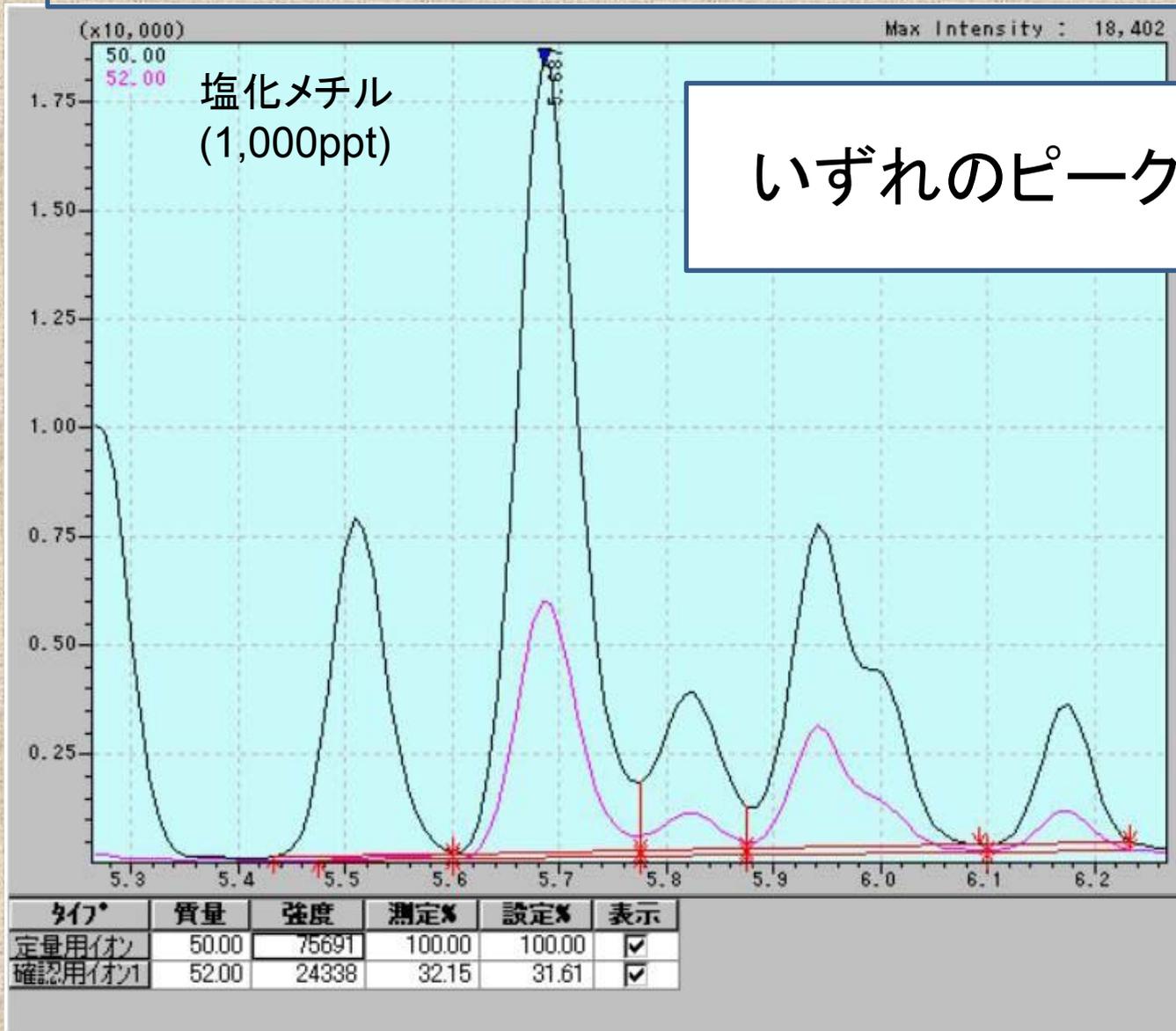
シリコ缶からの回収試験結果例 (検討員による例)



n=7; 添加濃度: 170pptv; 上から下、左から右へ624系キャピラリーカラムからの溶出順に配置
 溶出順序が遅い高沸点成分の回収率がばらつく傾向が認められる

3. クロマトグラム等の例

クロマトグラムの良くない例

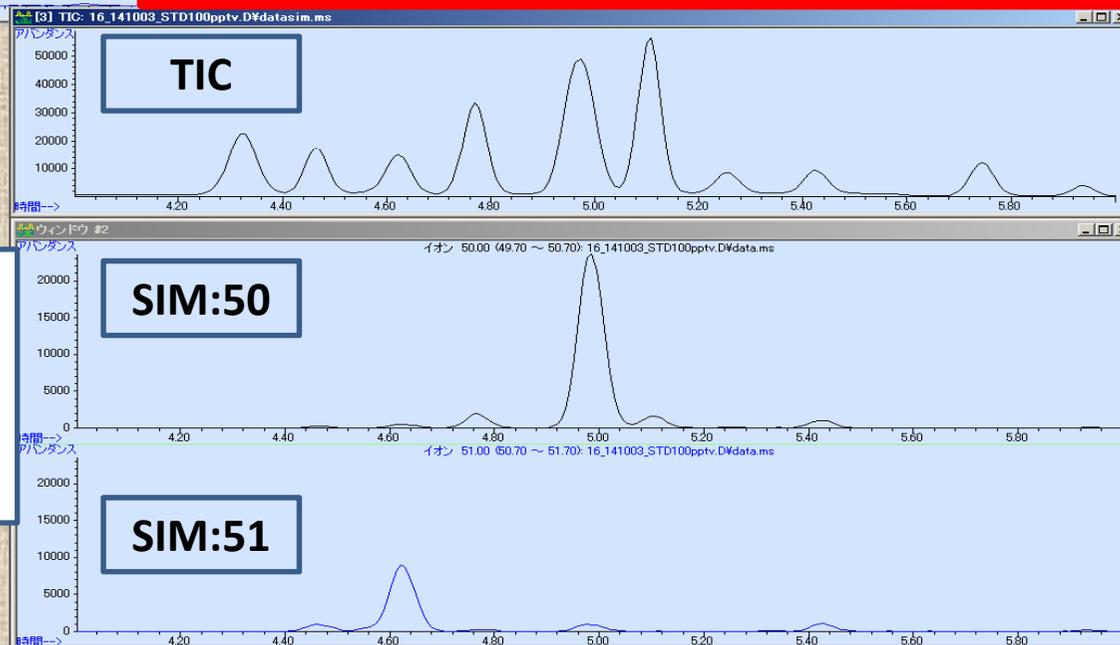
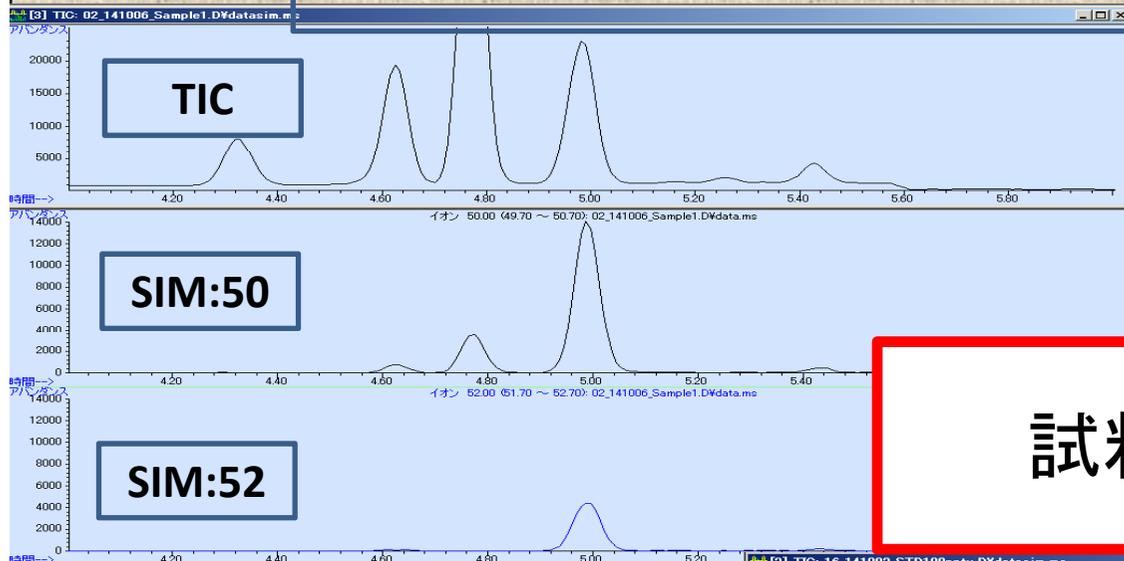


クロマトグラムの良くない例

大気試料 塩化メチル

試料と標準でSIM相違

標準 塩化メチル
(100ppt)



装置ブランクと試料のTIC例

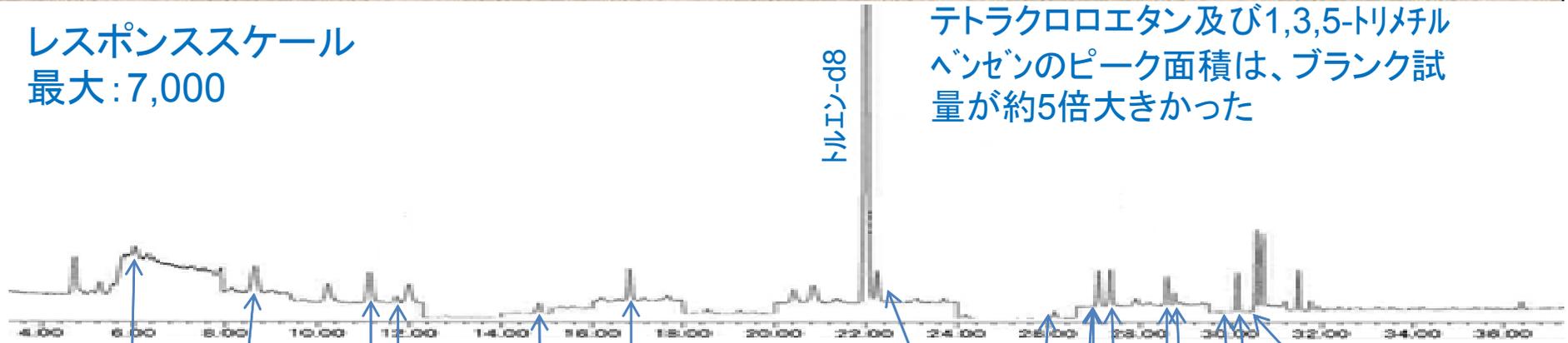
(検討員による例)

装置ブランク(上)

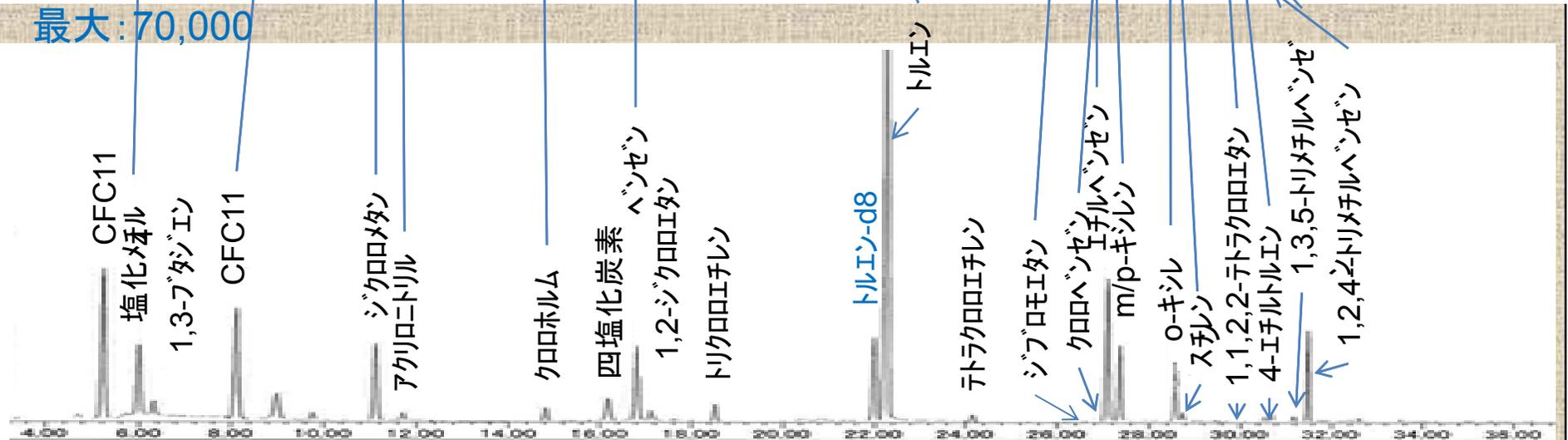
試料(下)

レスポンススケール
最大:7,000

ジブロモエタン(二臭化エチレン)、1,1,2,2-テトラクロロエタン及び1,3,5-トリメチルベンゼンのピーク面積は、ブランク試量が約5倍大きかった



最大:70,000



4. 参加機関からの主なコメント等

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント等

[汚染]

- 採取容器の洗浄、測定室内雰囲気、装置等焼き出し、ブランク管理など、汚染防止に留意する。
- ベンゼンの空試験値が通常時よりも高かった
- 通常時よりトルエンの空試験の測定値が高めであった

[機器性能]

- キャニスターからの回収試験を行い、80%以上、できれば90%以上の回収率のキャニスターを使用する

[試料]

- 試料中の各物質の濃度が異なるため、濃縮量を変えたり、検量線を調製したりするなど、測定を工夫する必要があった
- トルエンについては、通常では検量線濃度範囲を超えたため、試料量を少なくした

分析実施上の留意点等

参加機関のコメント等

[測定]

- 検量線の直線性を考慮して、標準ガスの濃度範囲を設定する
- 内標準物質をリテンションタイムで使い分けた
- 塩化メチルのみ内標準物質としてペンタン-d12を使用した
- 優先取組物質についてバリデーションしたメソッドで多成分同時測定しているため、高沸点物質の精度が悪い
- 50 mL以下の濃縮量で測定する場合は、一般的な濃縮量(100~400 mL)で測定する時よりも濃縮速度を遅くして濃縮量の精度を向上させる
- 配付した試料のように水分含量がほぼ飽和している試料を、500 mL以上濃縮する場合は、水分量が精確度を悪化させないことを確認する
- 標準ガス試料、検体測定中のGC/MS感度変化が認められる場合は、内標準を使って補正する