

令和5年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬水質試料 (揮発性有機化合物の分析)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

目 次

- 1. 主な外れ値の原因 ・ ・ ・ ・ ・ 3
- 2. 要因別の解析 ・ ・ ・ ・ ・ 5
- 3. 総括評価 ・ 今後の課題 ・ ・ ・ ・ ・ 15

1. 主な外れ値の原因

主な外れ値の原因

○各項目共通

- 桁の記入ミスや報告単位の誤り
 - mg/Lで回答するところをμg/Lで回答。
- 不適切な検量線
 - 「内標準物質の面積が標準液とサンプルに乖離がある」、「直線性のよくない検量線」「検量線の範囲外での定量」「ある1点を外して作成した検量線」など。
- 検量線用標準液の揮発
 - 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。

2.要因別の解析

要因別の解析(本編99、100頁)

○要因別の解析

- 参加機関が提出した各条件から、分析精度に影響した要因を検討。詳細項目を横断して多重比較検定結果を整理した結果、下記項目について室間精度CVに有意差が見られた。

要因	項目
国際的な認証等の取得-1. ISO 9001～9003	全て
国際的な認証等の取得-2. ISO/IEC 17025(ガイド25)	ジクロロメタンを除く4項目
分析(主)担当者以外の分析結果の確認	1,4-ジオキサンを除く4項目
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
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
GCカラム内径	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
GCカラム膜厚	テトラクロロエチレンを除く4項目
キャリアーガス種類	テトラクロロエチレン及びベンゼンを除く3項目
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

要因別の解析

○分析に使用した精製水の種類

- 室間精度CV: ベンゼン及び1,4-ジオキサンを除く3項目について蒸留水の水準で大きく、ミネラルウォーターの水準で小さい。
- 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。ただし、ミネラルウォーターと超純水の比較では室間精度CVに有意差は見られなかった。

(例:ジクロロメタン)

分析に使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ミネラルウォーター	182	0.00674	0.000979	14.5
2. 蒸留水	7	0.00610	0.00190	31.2
3. イオン交換水	1	0.00612	—	—
4. 超純水	106	0.00671	0.00109	16.3
5. その他	6	0.00570	0.00146	25.6

(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

要因別の解析

○ヘッドスペース条件-ループ方式-ループ体積(mL)

- 室間精度CV: 1 mL以上2 mL未満 の水準で小さい。
- ループ体積が大きいと、繰り返し分析の精度は下がる傾向にある。
注入している体積に応じたループ体積の選択が必要。

○GCカラム

- 室間精度CV: 内径 → 0.25 mm 、膜厚 → 1~1.5 μ m の水準で小さい。
- カラムの内径、膜厚は、MSの感度、測定対象ピークの分離状態等から選定すること。

要因別の解析

○GC条件-キャリアーガス

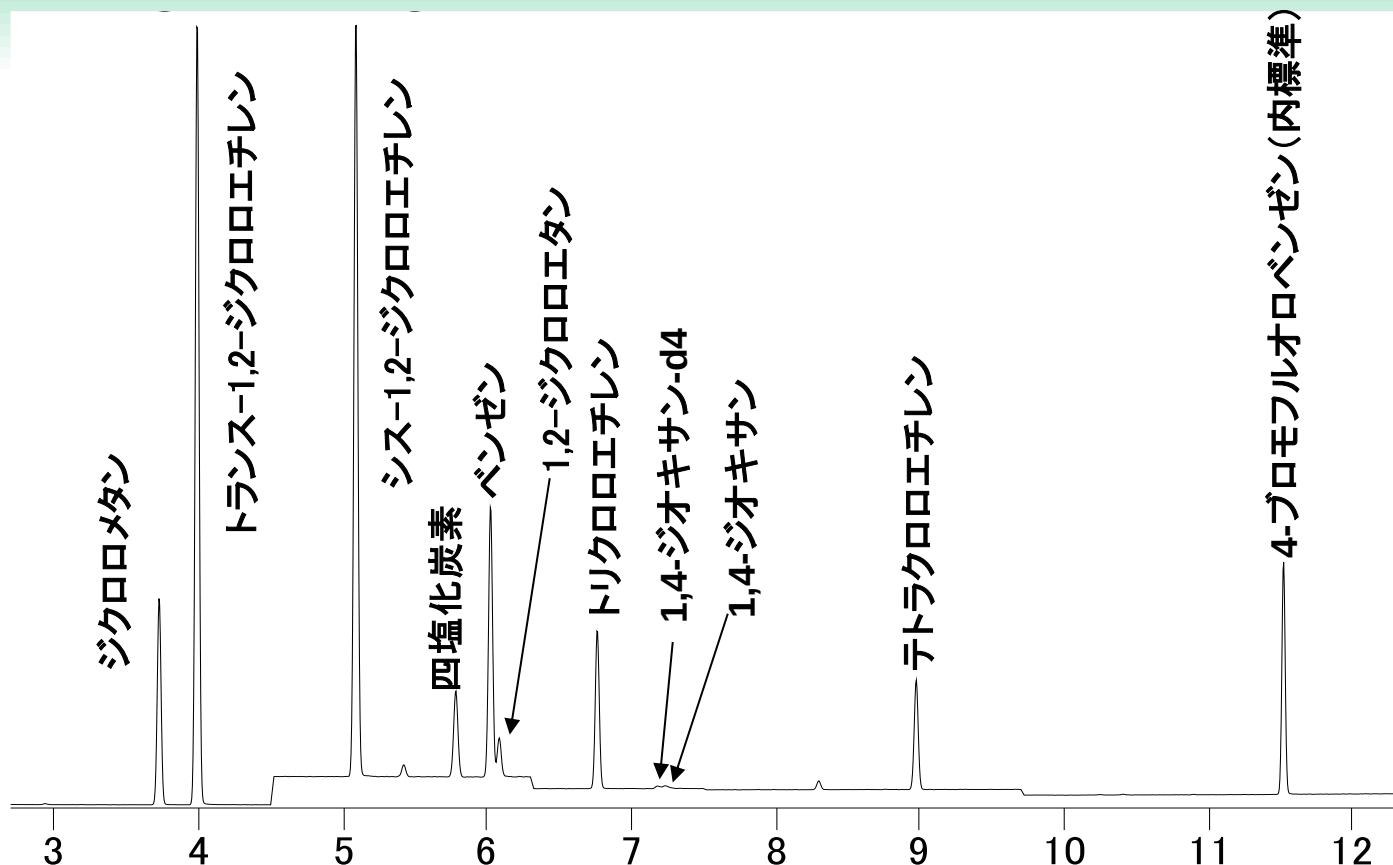
- ・ 室間精度CV: テトラクロロエチレン及びベンゼンを除く3項目について水素を使用した水準で小さい。
- キャリヤーガスにヘリウム代替ガスを使用した場合に精度の悪化は認められない。特に水素は室間精度CVが小さい。回答数が少ないため、引き続き代替ガスの調査結果を蓄積していく必要がある。

(例: シス-1,2-ジクロロエチレン)

GC条件-キャリアーガス条件-種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 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

クロマトグラム等の例



GC測定条件

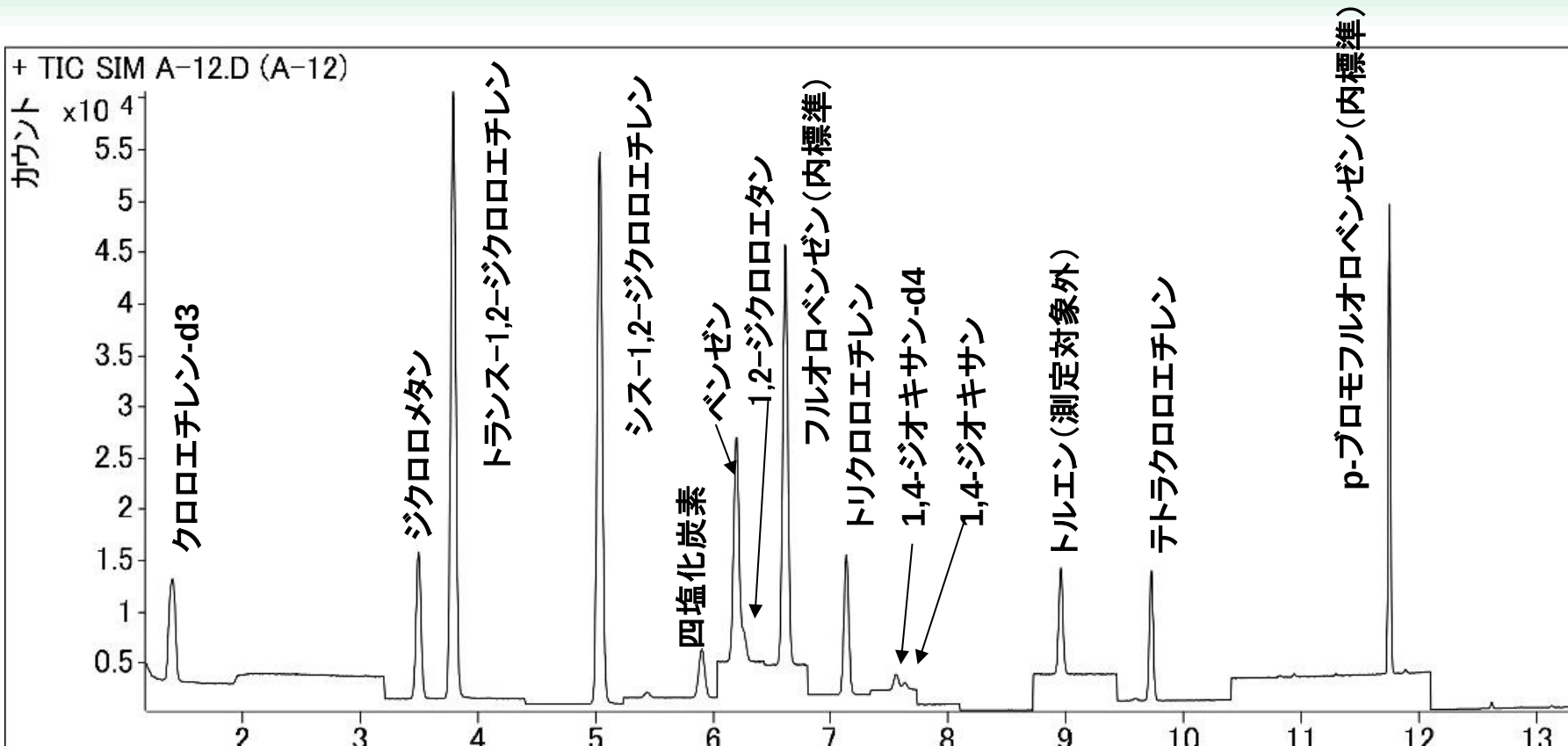
キャリアーガス: **ヘリウム** 流量: 1 mL/min

カラム: CP7410 (0.20 mm × 25 m, 1.12 μm)

昇温条件: 40°C (2min) - 10°C/min - 120°C - 20°C/min - 210°C (3.5min)

注入法: スプリット (注入口温度 150°C)

クロマトグラム等の例



GC測定条件

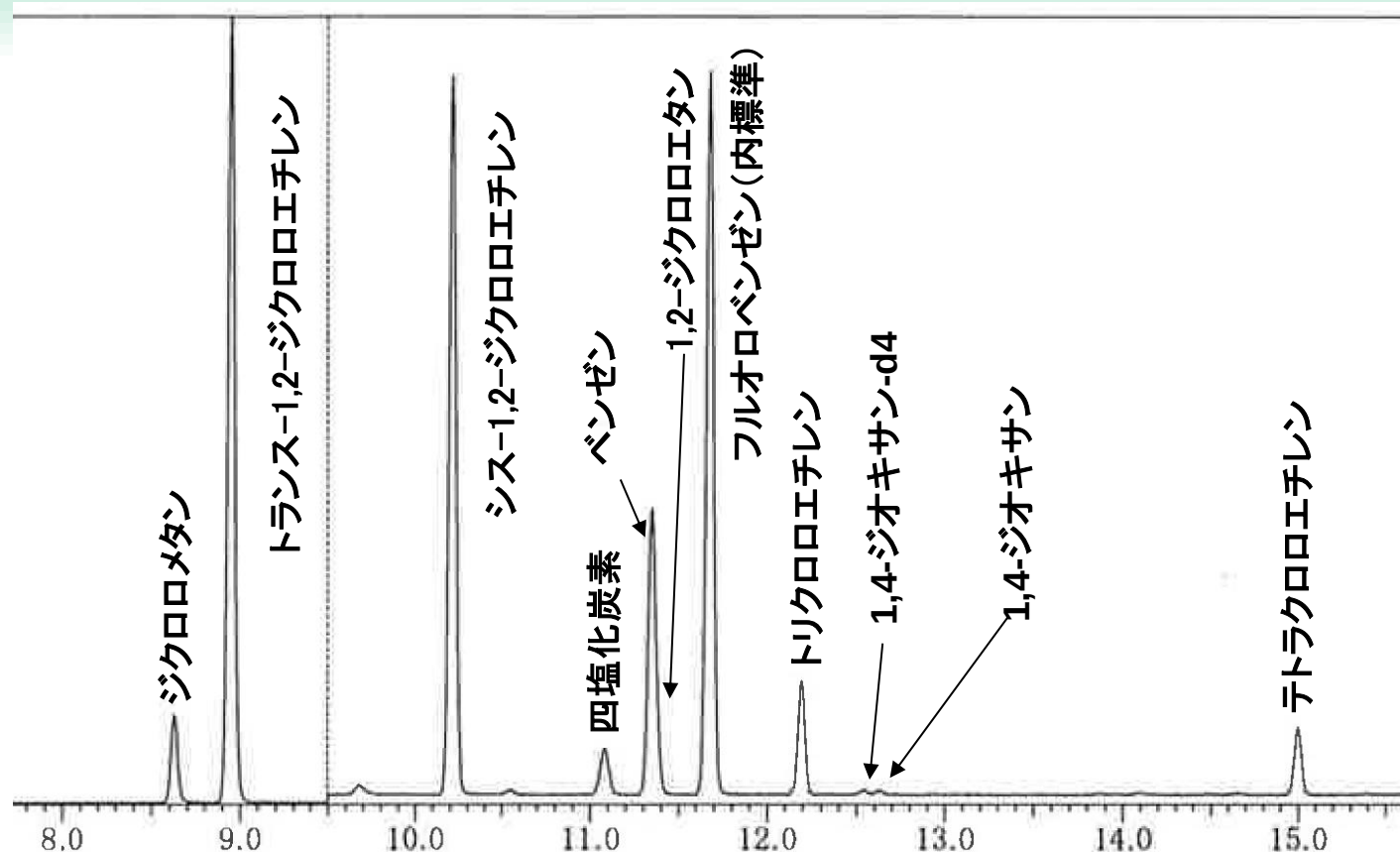
キャリアーガス: **水素** 流量: 0.75 mL/min

カラム: CP7410 (0.20 mm $\times$ 25 m, 1.12 μ m)

昇温条件: 40°C (1min) - 5°C/min - 65°C - 10°C/min - 100°C - 30°C/min - 200°C (2min)

注入法: パルスドスプリット (注入口温度 150°C)

クロマトグラム等の例



GC測定条件

キャリアーガス: 窒素 流量: 1.25 mL/min

カラム: 624系 (0.32 mm × 60 m, 1.8 μm)

昇温条件: 40°C (1min) - 10°C/min - 120°C - 5°C/min - 140°C - 10°C/min - 200°C

注入法: スプリット (注入口温度 150 ~ 200°C)

要因別の解析

○検量線の点数

- 室間精度CV: ジクロロメタン及びテトラクロロエチレンを除く3項目において、4点未満の水準で大きく、ジクロロメタン及びテトラクロロエチレンにおいても有意差は無いが同様の傾向が見られる。

➤ JIS K 0125では、検量線の点数は4～6段階としている。

(例:1,4-ジオキサン)

検量線作成点数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	14	0.0194	0.00318	16.4
2. 4以上6以下	222	0.0191	0.00199	10.4
3. 7以上9以下	24	0.0191	0.00143	7.47
4. 10以上	3	0.0174	0.00227	13.0

(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、1と3

過去の結果との比較

○過去の結果との比較(外れ値棄却後の結果)

- 今年度調査結果と、結果の調査結果との比較
- 各項目共に室間精度CVに大きな変化はなく、分析精度の大きな悪化、改善は見られなかった。

(例:1,4-ジオキサン)

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD	CV%
H28年度	模擬水質	263	0.0251	0.00289	11.5
H29年度	模擬水質	219	0.00978	0.00121	12.3
R05年度	模擬水質	270	0.0190	0.00206	10.8

3. 総括評価・今後の課題

総括評価・今後の課題(本編100頁)

○環境省がまとめた令和3年度の井戸の概況調査結果

VOCsの環境基準値を超過した井戸の数は、以下の通り。

- ・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)2本(超過率0.1%)
- ・トリクロロエチレン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%)

- 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。

総括評価・今後の課題(本編100頁)

○測定項目の物理化学的特性と室間精度CV

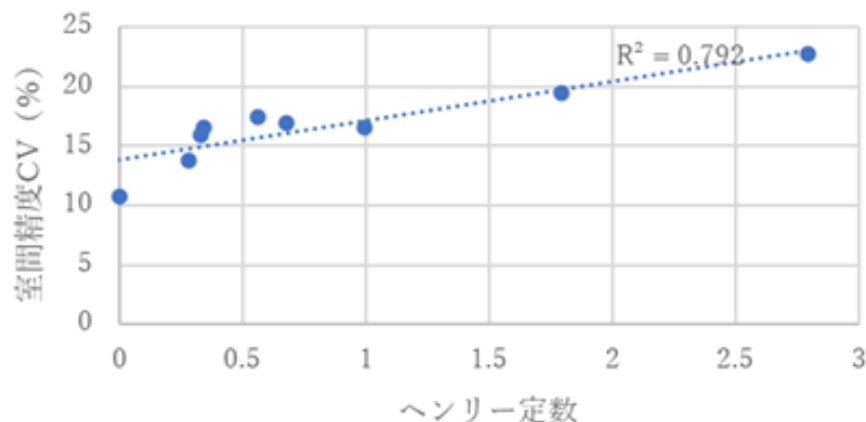
物質	分子量	水溶解度 (mg/L)	蒸気圧 (kPa)	ヘンリー定数 (kPa・m ³ /mol)	ヘンリー定数/ 分子量 ^{0.5}	室間精度 CV(%)
ジクロロメタン	84.93	13000	58.0	0.329	0.0357	15.9
テトラクロロエチレン	165.83	206	2.47	1.79	0.139	19.5
ベンゼン	78.12	1790	12.6	0.562	0.0636	17.5
シス-1,2-ジクロロエチレン	96.94	3500	28.7	0.341	0.0347	16.6
1,4-ジオキサン	88.11	1000000	5.08	0.000486	0.0000518	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

総括評価・今後の課題(本編101頁)

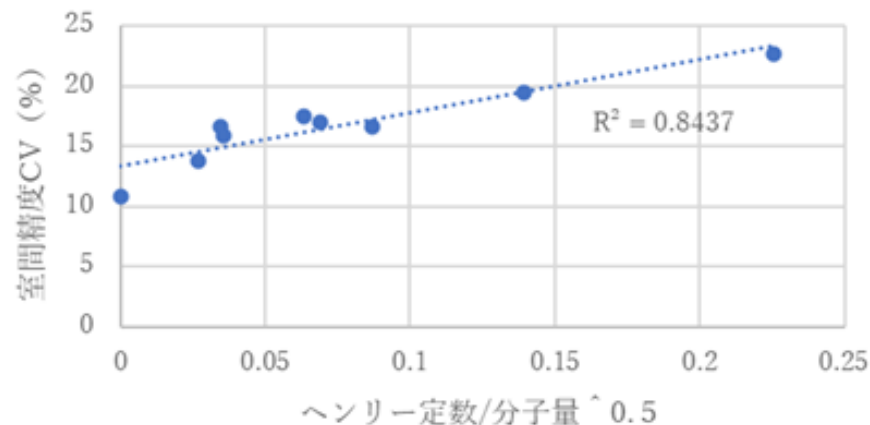
○測定項目の物理化学的特性と室間精度CV

- 室間精度CV値と水溶解度の対数値
 - 負の相関関係(r^2 値0.64)が認められた。
- 室間精度CV値とヘンリー一定数及びヘンリー一定数/分子量の平方根
 - 正の相関関係が認められた。

ヘンリー一定数と室間精度CVの関係



ヘンリー一定数^{0.5}と室間精度CVの関係



総括評価・今後の課題(本編101頁)

○測定操作について

- 測定操作の際に試料が空気にさらされ、揮散が分析精度を悪化させている可能性が示唆。
- 揮散する工程として、下記の操作があげられる。
 - 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
- VOCsの揮散を最小にするには、
 - 実験室の温度管理に配慮。
 - 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
※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。
 - 添加後バイアルキャップをできるだけ素早く閉め、バイアルキャップを閉めたら隙間がないことを確認。

総括評価・今後の課題(本編101頁)

○外れ値について

- Grubbs検定で外れ値となった回答の多くは単位の間違い等のケアレスミス(この傾向は従前の高等精度管理調査結果と同様)。
 - 分析者以外の分析結果の確認がないケースも見られた。
 - 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。
- 外れ値のデータを精査すると検量線の不備が散見。
揮発性有機化合物標準の取扱いは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。
 - しかし、それ以外にも下記のケースが見られた。
 - ・ JISで定められている検量点数未満。
 - ・ 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かかわらず、再作成せずに定量。
 - ・ 乖離が大きい点を恣意的に外した検量線を使用。
 - ・ 検量線の濃度範囲外で定量。

総括評価・今後の課題(本編101頁)

○検量線について

- 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。
- 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。
- 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。

総括評価・今後の課題(本編102頁)

○GC測定条件:代替ガスを使用した機関の特徴

- キャピラリーカラム
水素キャリアーガス
25 m(内径0.2 mm)又は20 m(内径0.18 mm)がほとんど。
窒素キャリアーガス
60 mカラム(内径0.25 mm又は0.32 mm)がほとんど。
- スプリット比
水素キャリアーガス : 10~300と幅広い数値。
窒素キャリアーガス : 3~15と低め。
- パージ・トラップ分析のパージガスに窒素ガスを用いる場合、パージガス流量を多く、パ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。