

平成15年度環境測定分析統一精度管理調査 結果説明会

調査結果概要 (主に調査方法)

平成16年7月14日	仙台
平成16年7月20日	東京
平成16年7月26日	大阪
平成16年8月 4日	岡山
平成16年8月 9日	福岡

調査対象

基本精度管理調査

- ・模擬排ガス吸収液試料(SO_x 分析用)・・・共通試料1 - 1
 SO_x
- ・模擬排ガス吸収液試料(NO_x 分析用)・・・共通試料1 - 2
 NO_x

調査対象

高等精度管理調査

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)・・・共通試料2
揮発性有機化合物:ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン
- ・底質試料(内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用)・・・共通試料3
フタル酸ジエチルヘキシル
- ・土壌試料1(重金属類分析用)・・・共通試料4 - 1
鉛

調査対象

- ・土壌試料2 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)・・・共通試料4－2
 - ダイオキシン類及びコプラナーPCB
 - ダイオキシン類異性体:2,3,7,8-位塩素置換異性体(17異性体)
 - PCDD7項目、PCDF10項目
 - ダイオキシン類同族体:四塩素化物から八塩素化物の各同族体とそれらの総和
 - コプラナー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(毒性等価係数)を乗じて算出
 - TEFはWHO/IPCS(1997)による
- ・土壌試料3 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)・・・共通試料4－3
 - 項目は、土壌試料2と同様

調査対象

項目	主な選択理由
排ガス吸収液試料：SOx及びNOx	・大気汚染防止法の排出基準項目 ・排出基準を設定
大気試料：揮発性有機化合物	・昨年度調査結果を踏まえた追跡調査 ・大気環境基準項目 ・環境基準を設定
底質試料：フタル酸ジエチルヘキシル	・環境水等からの検出頻度が高い ・外因性内分泌攪乱化学物質調査の項目
土壌試料：鉛	・土壌汚染対策法における特定有害物質 ・土壌含有量基準を設定
：ダイオキシン類及びポリブタ-PCB	・土壌環境基準項目 ・環境基準を設定

追跡調査

高等精度管理調査：原則として、2か年の調査
分析方法の限定等を行って調査する

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)
揮発性有機化合物
：ベンゼン、トリクロロエチレン、
テトラクロロエチレン、ジクロロメタン

試料

基本精度管理調査

- ・模擬排ガス吸収液試料(SO_x 、 NO_x 分析用)

試料ガス(排ガス)中の分析対象項目の濃度を想定

SO_x : 感度の良くない分析方法での定量下限値程度
(SO_x として200ppm程度)

NO_x : 排出基準値程度(NO_x として250ppm程度)

他の物質として添加した HCl : 排出基準値程度

(HCl として700mg/m³程度)

試料

基本精度管理調査

- ・ SO_x 分析用

試料ガス20リットルを過酸化水素水(1+9)の吸収液100mlに吸収

→ 水で250ml定容としたものを想定

吸収液試料は、硫酸イオンを含む過酸化水素水の水溶液

SO_2 としては51.4mg/l

- ・ NO_x 分析用

試料ガス200mlを0.005mmol/l硫酸吸収液20mlに吸収

→ 水で100mlとしたものを想定

吸収液試料は、硝酸イオンと亜硝酸イオンを含む硫酸酸性の水溶液

NO_2 としては0.985mg/l

試料

高等精度管理調査

- ・模擬大気試料(揮発性有機化合物分析用)

分析対象項目を含む人工空気ベースのガス
(塩化ビニル等の分析対象項目以外の5物質を含めている)

参加機関より送付された洗浄・減圧済みのキャニスターに充てん

分析試料中の濃度は、対象項目が安定性を確認した濃度以上
(0.2ppb程度以上)

試料

共通試料（模擬試料）の調製及び設定濃度

区分		分析対象項目等	共通試料濃度(添加量)	分析試料中の濃度等
共通試料1-1	模擬排ガス吸収液試料1	S O x : Na ₂ SO ₄	77mg-SO ₄ /l	S O ₂ としては51.4mg/l
		(KNO ₃) (NaNO ₂) (NaCl) (H ₂ O ₂)	10mg-N/l 2mg-N/l 50mg-Cl/l (1+25)	
共通試料1-2 ★	模擬排ガス吸収液試料2	N O x : KNO ₃ NaNO ₂	2.2mg-N/l 0.8mg-N/l	N O ₂ としては0.985mg/l ★ Nとしては0.30mgN/l ★ (共通試料中では、N O ₂ としては9.85mg/l、Nとしては3.0mg/l)
		(NaCl) (H ₂ SO ₄)	14mg-Cl/l 0.01mol/l	
共通試料2	模擬大気試料	揮発性有機化合物 ベンゼン トリクロロエチレン テトラクロロエチレン ジクロロメタン	0.308 ppb 0.220 ppb 0.272 ppb 0.435 ppb	1.00 μg/m ³ に相当 1.20 μg/m ³ に相当 1.88 μg/m ³ に相当 1.54 μg/m ³ に相当
		(塩化ビニル) (1,3-ブタジエン) (アクリロニトリル) (クロロホルム) (1,2-ジクロロエタン) (酸素) ** (窒素) **	0.201 ppb 0.203 ppb 0.201 ppb 0.200 ppb 0.203 ppb 21 %	0.523 μg/m ³ に相当 0.457 μg/m ³ に相当 0.444 μg/m ³ に相当 0.993 μg/m ³ に相当 0.836 μg/m ³ に相当

注1) ★ : 共通試料1-2については、分析試料は参加機関が共通試料を水で10倍希釈して調製する。

注2) **: 共通試料2については、酸素と窒素を用いた人工空気ベースのガスである。

試料

高等精度管理調査

- ・底質試料(内分泌攪乱作用が疑われる物質分析用)

海域から採取した底質より調製
(100メッシュのふるいの通過部分)

試料中の水分： 4.2%

強熱減量：15.0%

試料

高等精度管理調査

土壌試料1 (重金属類分析用)
鉛

採取した土壌より調製
(100メッシュのふるいの通過部分)

試料中の水分: 9.4%
強熱減量: 21.2%

試料

高等精度管理調査(つづき)

- ・ 土壌試料2 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)
- ・ 土壌試料3 (ダイオキシン類及びコプラナーPCB分析用)

採取した土壌より調製

(100メッシュのふるいの通過部分)

A～Dの4種類を用意し、参加機関へはランダムに2種類を配布

試料中の水分及び強熱減量

試料	水分(%)	強熱減量(%)
試料 A	7 . 4	2 4 . 2
試料 B	7 . 6	2 3 . 7
試料 C	7 . 8	2 2 . 7
試料 D	7 . 6	2 2 . 5

測定回数

基本精度管理調査と高等精度管理調査

基本精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が規定されている測定項目に関する調査
測定回数3回(同量の試料を3個採り併行測定)

高等精度管理調査

基準値、公的な分析方法等が確立されていない(または規定されて間もない)または高度な分析技術を要する等測定項目に関する調査
原則として測定回数1回(2回以上の測定を行った場合には平均値。3回以上の測定を行った場合には標準偏差(室内測定精度)も併記)

結果として参加機関数は、基本精度管理調査 > 高等精度管理調査

分析結果の回答方法

ホームページに記入して作成

ホームページに記入が難しい場合
→ 記入用紙に記入して作成

参加機関数と回答機関数

調査結果の回収状況

区分		参加機関数	回答機関数	回収率(%)
公的機関	都道府県	5 3	5 3	1 0 0 . 0
	市	4 5	4 4	9 7 . 8
民間機関		3 9 5	3 8 7 (3 8 8)	9 8 . 0 (9 8 . 2)
合計		4 9 3	4 8 4 (4 8 5)	9 8 . 2 (9 8 . 4)

(注) 以降の集計・解析等の対象となっている回答数を示す。

ただし、()内は遅着のために集計・解析等の対象となっていない回答を含めている。

参加機関数と回答機関数

試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料1-1 (排ガス吸収液試料)		共通試料1-2		共通試料2 (大気試料)		共通試料3 (底質試料)	
		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	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	2 4	2 3 (8)	2 4	2 0 (8)	3 5	3 4 (1)	1 6	1 4 (1)
	市	1 8	1 5 (5)	1 8	1 5 (5)	1 5	1 5 (3)	1 2	8 (3)
民間機関		2 7 9	2 6 1 (5 2)	2 7 9	2 5 4 (5 3)	7 3	6 2 (1 1)	1 1 6	6 6 (1 3)
合計		3 2 1	2 9 9 (6 5)	3 2 1	2 8 9 (6 6)	1 2 3	1 1 1 (1 5)	1 4 4	8 8 (1 7)

(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

試料別の調査結果の回収状況

区分		共通試料4-1 (土壌試料:鉛)		共通試料4-2 (土壌試料:ダ イオキシ ン類及びコ プ ラー-PCB)		共通試料4-3		備考
		参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	参加 機関数	回答 機関数	
公的機関	都道府県	4 4	4 3 (8)	2 5	2 5 (2)	2 5	2 5 (2)	共通試料4-2、4-3には、A～Dの4種類の土壌試料がある。種類別の回収状況（内訳）は、次の表に示す。
	市	3 7	3 6 (9)	7	7 (2)	7	7 (2)	
民間機関		3 5 1	3 3 1 (6 5)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	1 4 3	1 4 3 (2 8)	
合計		4 3 2	4 1 0 (8 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	1 7 5	1 7 5 (3 2)	

（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

試料別の調査結果の回収状況（共通試料４、５の内訳）

区分		土壌試料：ダイキシン類及びポリブタ-PCB							
		試料 A		試料 B		試料 C		試料 D	
		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	参加 機関数	回答 機関数
公的機関	都道府県	12	12	12	12	14	14	12	12
	市	3	3	2	2	4	4	5	5
民間機関		72	72	74	74	70	70	70	70
合計		87	87	88	88	88	88	87	87

分析結果の解析方法

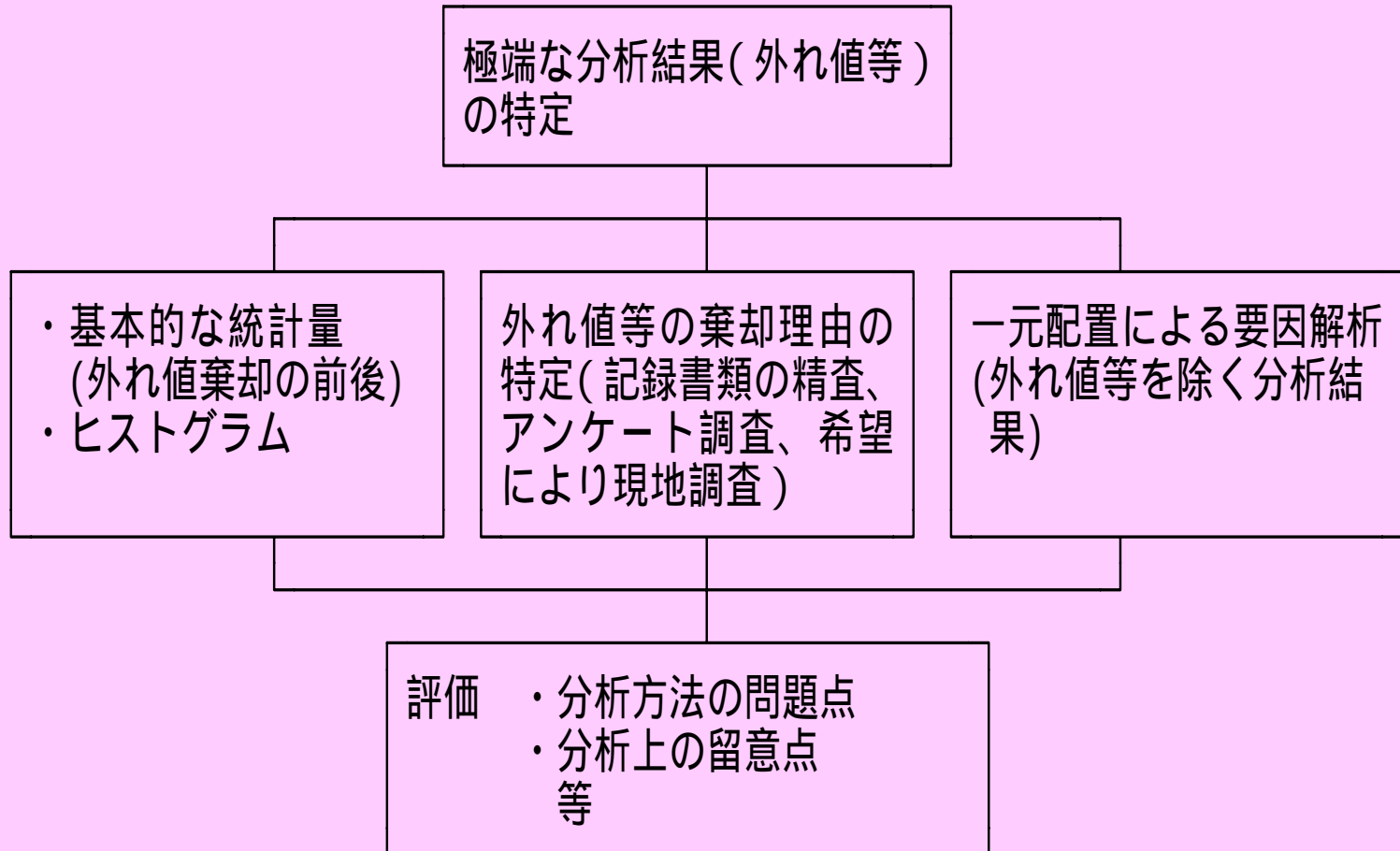
共通解析:すべての分析項目に対する解析

詳細解析(高度解析)

要因間の相互作用等による誤差を左右する原因を追及するために高度解析

大気試料中の4項目について解析

分析結果の解析方法：共通解析



分析結果の解析方法：共通解析

(1) 極端な分析結果(外れ値等)の特定

「ND等」で示されているもの

「Grubbsの方法」により両側確率5%で棄却されるもの(統計的外れ値)

(2) 基本的な統計量の算出

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

(平均値、室間精度(標準偏差、変動係数)、最小値、最大値、中央値等)

(3) ヒストグラムの作成

分析結果に関するヒストグラム

(横軸は外れ値棄却後の平均値を1.0とした相対値、

縦軸は相対度数(%))

分析結果の解析方法：共通解析

- (4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析
記録書類(分析条件、クロマトグラム、検量線等)の精査
アンケート調査(原因不明の場合希望により現地調査)
- (5) 要因別の解析・評価結果の概要
外れ値等を棄却後の分析結果に関する一元配置の分散分析による要因解析
(平均値の差の検定及び精度の違いの検定)
解析において取り上げる要因
 - 分析機関の客観情報に関すること(分析機関区分、国際認証取得状況)
 - 分析者の経験に関すること(昨年度分析の検体数、経験年数等)
 - 室内測定精度、室内測定回数に関すること
 - 分析手法に関すること(試料分取量、測定方法、その他測定条件)

分析結果の解析方法：共通解析

(4) 極端な分析結果 (外れ値等) の棄却原因の解析

記録書類 (分析条件、クロマトグラム、検量線等) の精査

クロマトグラム及び検量線等の添付がない回答数

報告書	分析項目	回答数
[1] 排ガス吸収液試料	S O x	5 5
[2] 排ガス吸収液試料	N O x	5 9
[3] 大気試料	揮発性有機化合物	1 6
[4] 底質試料	フタル酸ジ ^o エチルヘキシル	7
[5] 土壌試料	鉛	6 3
[6] 土壌試料	ダイオキシン類及びコ ^o ラナ-PCB	1 0
[7] 土壌試料	ダイオキシン類及びコ ^o ラナ-PCB	1 0

分析結果の解析方法：共通解析

（４）極端な分析結果（外れ値等）の棄却原因の解析

アンケート調査の実施状況

試料と項目		アンケート数	回収数(回収率)
排ガス吸 収液試料	S O x	14	10
	N O x	51	33
	計	65	43 (66.2)
大気試料	ベンゼン	1	0
	トリクロロエチレン	0	0
	テトラクロロエチレン	0	0
	ジクロロメタン	1	0
	計	2	0 (0.0)
底質試料	フタル酸ジエチルヘキシル	7	6 (85.7)
土壌試料	鉛	19	11 (57.9)
土壌試料	ダイオキシン類及びコプラ-PCB	67	50 (74.6)

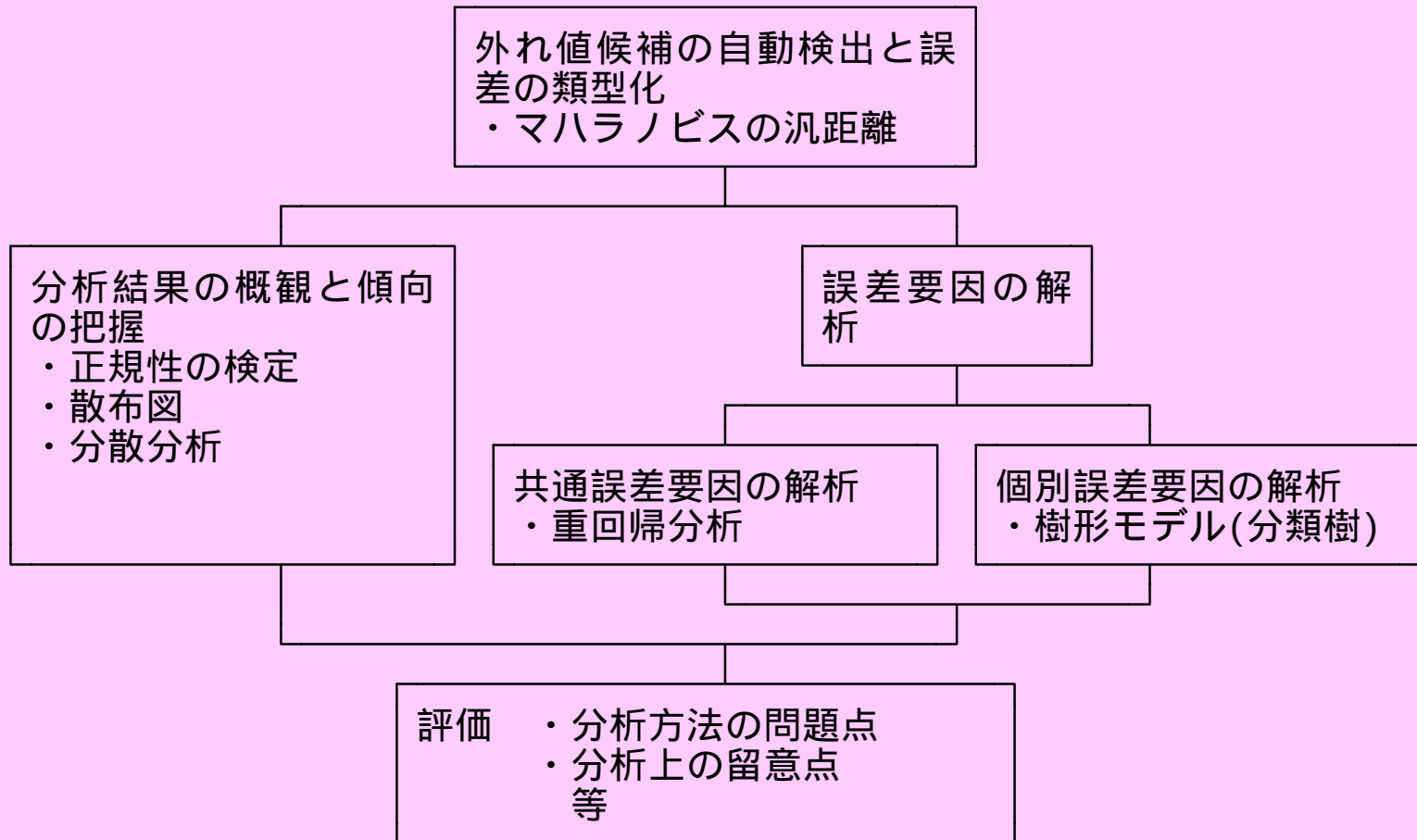
分析結果の解析方法：共通解析

(4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析

アンケート調査により原因不明であり、希望により現地調査
聞き取り及び施設等の観察

希望機関なし

分析結果の解析方法: 詳細解析 (高度解析)



分析結果の解析方法：詳細解析

(1) 外れ値候補の自動検出と誤差の類型化

1) 外れ値候補の自動検出

マハラノビスの汎距離を用いてGrubbsの方法を多次元に拡張し、高い相関関係のある複数軸から見た場合に初めて発見される外れ値の候補を検出する。

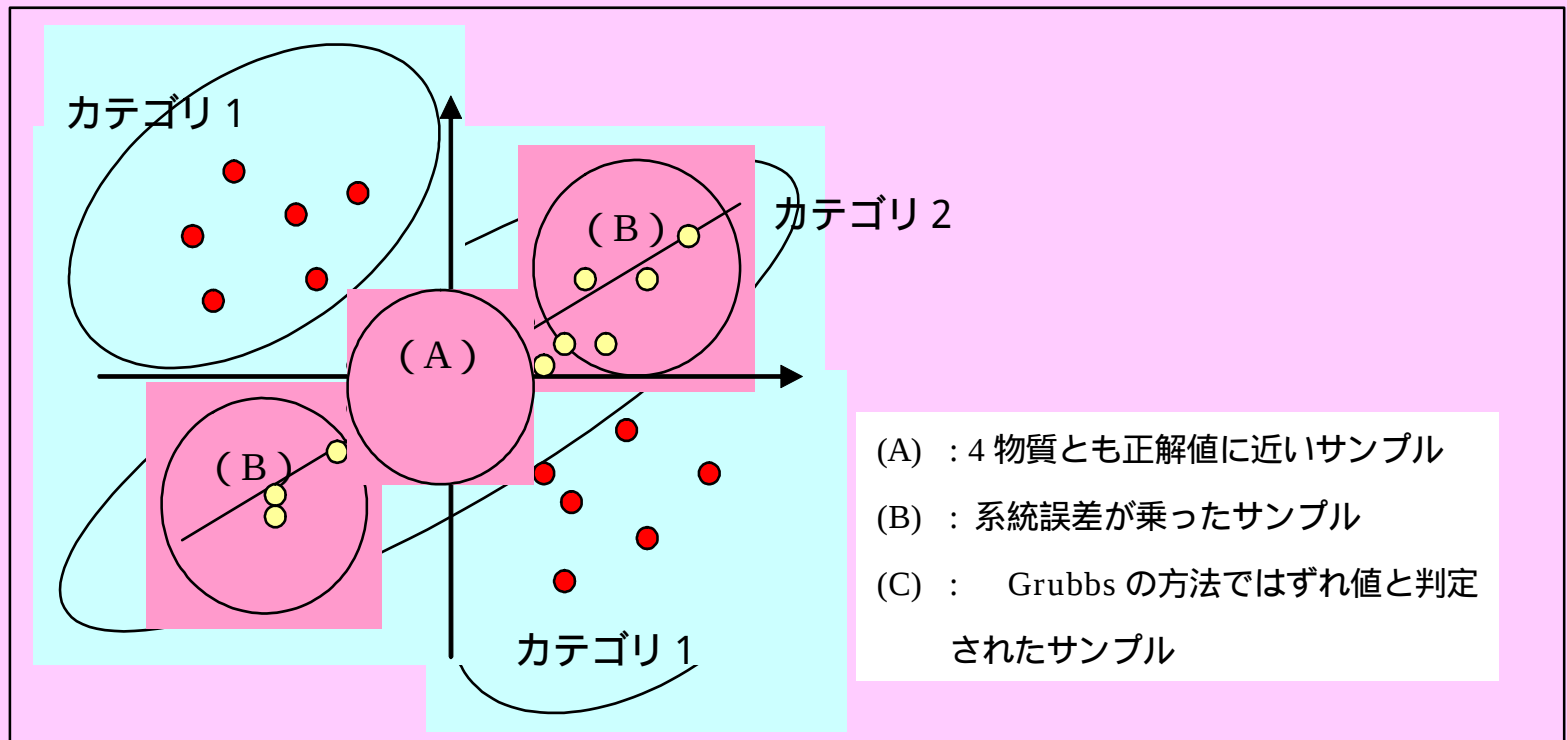
その方法は、大気試料の4項目の分析結果を用いて、4次元でマハラノビスの汎距離を計算し、距離が4以上のものを外れ値として検出する。

(注1)マハラノビスの汎距離は、4項目の平均からの相対距離を、各項目の分散を考慮して求めたものである。

分析結果の解析方法：詳細解析

2) 誤差の類型化

算出したマハラノビスの汎距離を用いて誤差の類型化を行い、以下のように分析結果を3つに分類する。



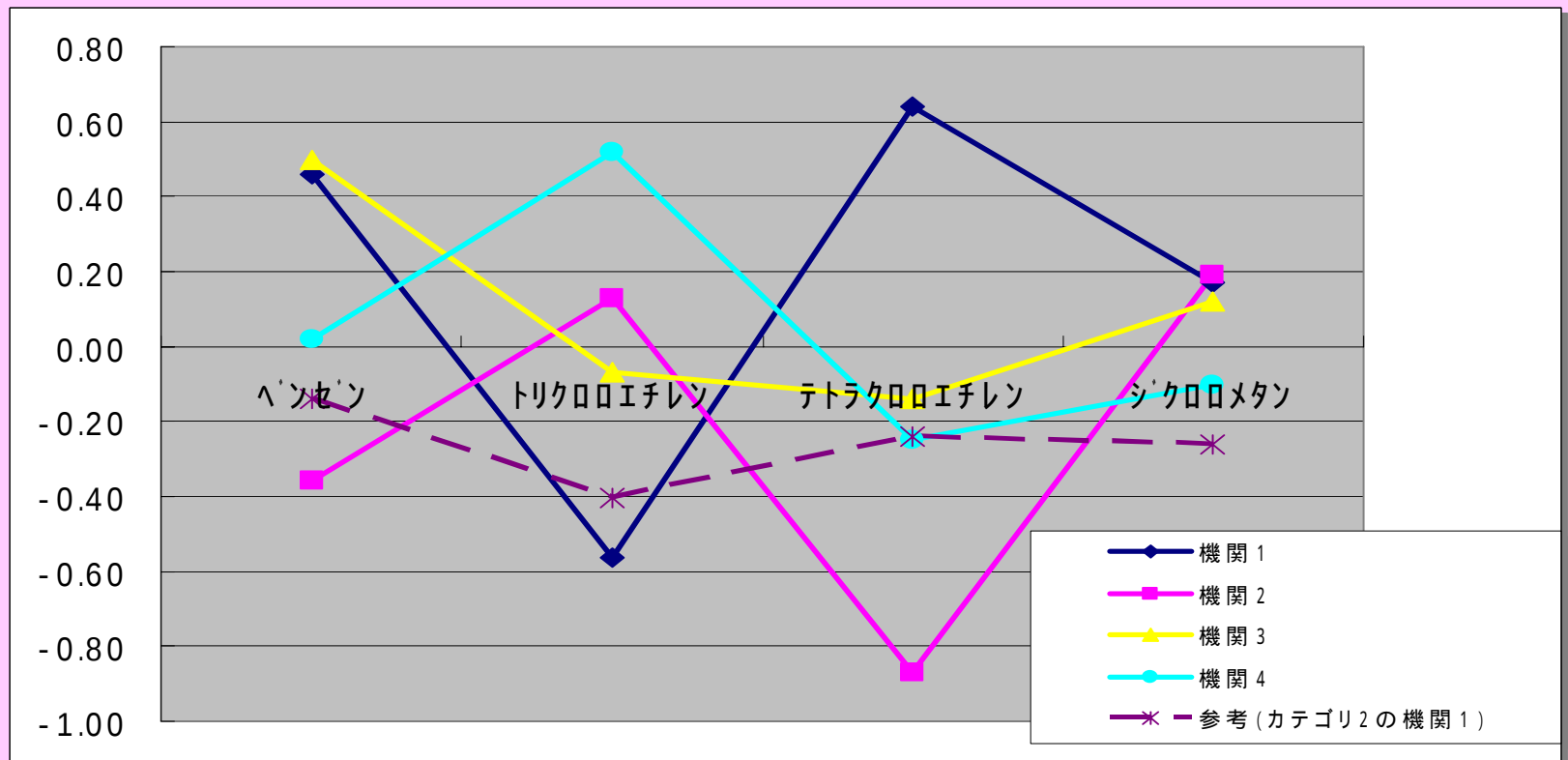
分析結果の解析結果：詳細解析

誤差の類型化

類型	マハラビ ^ス の汎距離		分析結果の概要	回答数	
カテゴリ0	4以上		外れ値候補	4	
カテゴリ1	2～4		一部の項目が個別の誤差を含むと想定される	28	
カテゴリ2	2未満	(A)0～0.75 (B)0.75～2	4項目とも平均値に近い 共通の誤差を含むと想定される	13 57	70

分析結果の解析結果：詳細解析

カテゴリ0 (外れ値候補) の4つの分析結果
すべての結果とも、項目により偏りが異なる
→ 個々の項目での偏り
(4項目に共通な要因ではない)



分析結果の解析結果：詳細解析

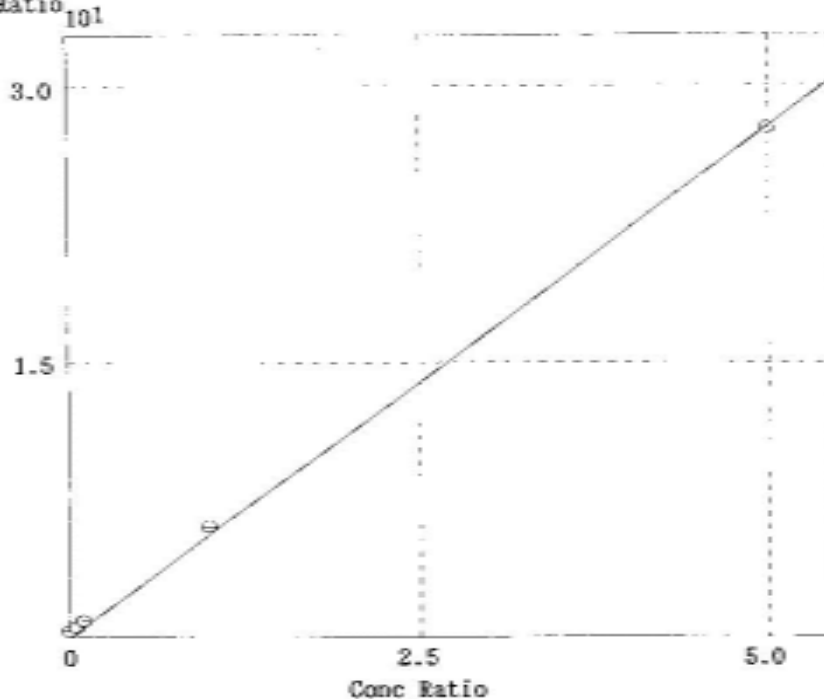
カテゴリ0 (外れ値候補) の4つの分析結果の例 (ベンゼン)

検量線の点の取り方が濃度の低い方に偏よる

検量線の上限値の $1/10 \sim 1/20$ 付近のところで定量

→ 試料の濃度にあった適正な濃度範囲で正確な検量線の作成でない

ID # 20 質量数 : 78.00 成分名 : Benzene
面積比 = 5.55723 * 濃度比 寄与率 = 0.999943
Area Ratio



濃度比

0.000
0.050
0.100
1.000
5.000

面積比

0.335
0.546
0.896
5.980
27.692

分析結果の解析結果：詳細解析

(2) 分析結果の概観と傾向の把握

1) 正規性の検定

2) 散布図

分析条件等(説明変数)と分析結果の関係

→ 目視による明確な相関関係はみられない

3) 分散分析

説明変数ごとの分散分析の結果

分析項目ごとにみると平均値に影響を与えている要因は抽出されているが、

4項目に共通して影響を与える要因はみられない

分析結果の解析結果: 詳細解析

(3) 誤差要因の解析

1) 重回帰分析

重回帰分析において変数選択を行った結果

表中のt値

→ 重相関係数の値が小さく回帰の当てはまりがよくない
はっきりした要因の抽出ができたとはいえない

→ 分析結果を高くする要因

: 「昇温回数」、「注入口温度」、「検量線: 作成点数」、「トラップ管加熱温度」

→ 分析結果を低くする要因

: 「希釈操作の有無: 無」、「注入方式: スプリットレス」、「内標準物質: 添加量」

回帰係数の検定

	回帰係数	標準誤差	t値	P-値
トラップ管加熱温度	1.51E-03	6.71E-04	2.250	2.52%
希釈操作の有無: 無	-0.148	0.087	-1.703	8.97%
昇温回数	0.282	0.074	3.828	0.02%
注入口温度	2.56E-03	8.12E-04	3.150	0.18%
注入方式: スプリット	0.181	0.103	1.757	7.99%
注入方式: スプリットレ	-0.295	0.101	-2.910	0.39%
内標準物質: 添加量	-9.92E-05	6.18E-05	-1.604	11.0%
検量線: 作成点数	0.089	0.036	2.481	1.37%
定数項	-1.840	0.401	-4.593	0.00%

重相関係数	0.393
決定係数	0.155
自由度調整済み決定係数	0.131
分散分析による危険率	7.3E-06%
AIC	608.7

分析結果の解析結果：詳細解析

2) 樹形モデル(分類樹)

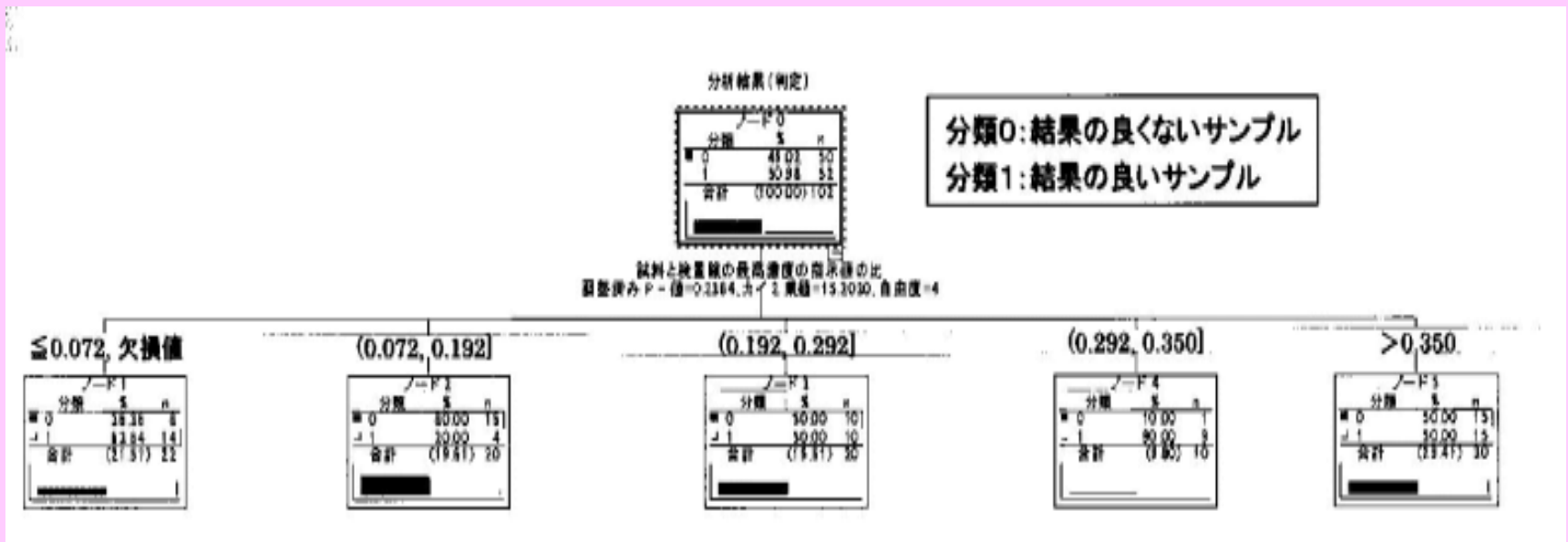
「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.192以下の場合」

→ 分析誤差が大きくなる傾向

「試料と検量線の最高濃度の指示値の比が0.292以上の場合」

→ 分析誤差が小さくなる傾向

誤差が大きくなる → 検量線の作成範囲で低濃度付近で定量している



解析結果の評価等

共通解析の結果

- (1) 極端な分析結果(外れ値等)
- (2) 基本的な統計量の算出
- (3) ヒストグラムの作成
- (4) 極端な分析結果(外れ値等)の棄却原因の解析(記録書類の精査、アンケート調査、現地調査)
- (5) 要因別の解析・評価結果の概要

詳細解析(高度解析)の結果……ここで説明

- (1) 外れ値候補の自動検出と誤差の類型化
- (2) 分析結果の概観と傾向の把握
- (3) 誤差要因の解析

解析結果の要約、評価

本編第2章(調査結果の概要)に項目別に記載

詳細な解析結果

資料編第1部(調査結果)に項目別に記載